



CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

*National Research Council of Italy*

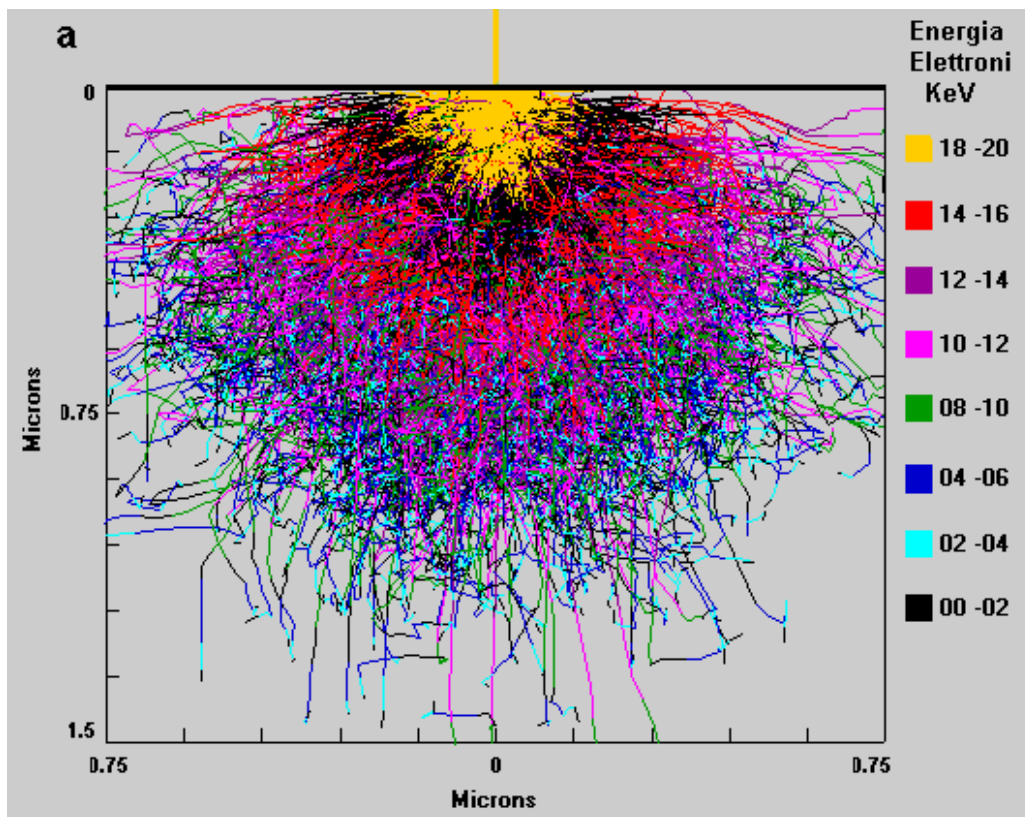
ISTITUTO DI GEOSCIENZE E GEORISORSE

*Institute of Geosciences and Earth Resources*

35137 PADOVA (Italy) – C.so Garibaldi, 37

## Laboratorio Microsonda Elettronica

(A.M. Fioretti & R. Carampin)



Elaborazione grafica con il metodo Montecarlo del percorso degli elettroni all'interno della materia

## INTRODUZIONE

La microsonda elettronica è uno strumento mediante il quale è possibile effettuare analisi chimiche qualitative (individuazione elementi presenti) e quantitative (dosaggio degli elementi presenti) su volumi estremamente ridotti (dell'ordine di pochi micron<sup>3</sup>) di campioni solidi opportunamente preparati. La microsonda elettronica può analizzare tutti gli elementi, a partire dal Carbonio, con una precisione che è del 1% per gli elementi maggiori e del 3-5% per quelli minori e con un limite di rivelabilità di circa 200 ppm.

La microsonda è uno strumento comunemente utilizzato nell'analisi di materiali geologici (minerali, vetri) ma le cui applicazioni spaziano in ambiti assai vasti: dalla metallurgia alla medicina ai beni culturali.

Fatta salva la preparazione del campione (vedi oltre) l'analisi si può considerare NON distruttiva, in quanto lascia inalterato il campione.

La prima microsonda fu introdotta nel mercato nel 1956 a seguito degli studi, iniziati nel 1949, dal francese Raymond Castaing, che dimostrò la proporzionalità tra quantità di radiazioni emesse e il numero di atomi presenti in un volume di materia e formulò principi teorici e le procedure di correzione necessarie ad ottenere i dati quantitativi.

L'analisi in microsonda sfrutta i raggi X caratteristici (fotoni) che ogni elemento emette quando viene bombardato con elettroni di adeguata energia: Nell'analisi in microsonda l'energia ionizzante è costituita da un fascio di elettroni accelerato e collimato sul campione con energia tipica dell'ordine di 10 - 30 keV ed una intensità di corrente in analisi che varia tra 2 e 100 nA. I fotoni emessi sono radiazioni di natura elettromagnetica (compresi tra ultravioletto ed i raggi  $\gamma$  con  $\lambda$  da 0.1 a 100 Å) caratterizzate da una lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) che viene espressa in Å, e da una energia (E) inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda che viene espressa in volt (eV). Attraverso la misura dell'intensità di queste emissioni, e tenendo presente sia i fenomeni legati alle interazioni degli elettroni incidenti, sia quelli legati alle interazioni dei raggi X con la materia, è possibile risalire alla concentrazione degli elementi emettenti.

## LA MICROSONDA ELETTRONICA

Da quanto premesso possiamo sintetizzare dicendo che per effettuare un'analisi in microsonda elettronica è necessario:

- produrre elettroni;
- accelerarli a costituire un fascio che deve essere focalizzato sul punto del campione che si vuole analizzare inducendo, per ciascuno degli elementi presenti, la produzione di radiazioni X caratteristiche;
- analizzare la radiazione emessa dal campione disperdendola nelle sue componenti con diverse lunghezza d'onda ed energia;
- misurare l'intensità di ciascuna delle diverse radiazioni emesse. Comparando quest'ultima con l'intensità della radiazione X emessa da uno standard di composizione nota, si può risalire alla concentrazione dell'elemento nel campione.

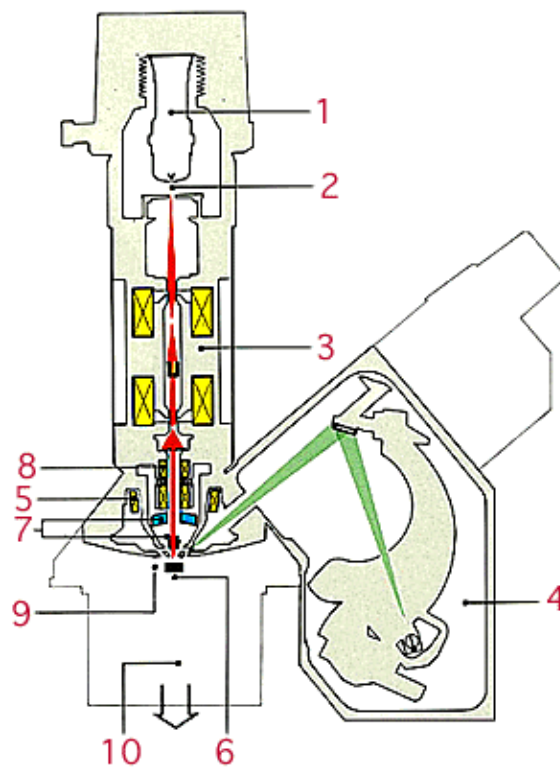


Fig. 2. Principali parti componenti una microsonda elettronica. 1. Cannone elettronico, 2. Anodo, 3. Colonna elettronica e regolatore della corrente del fascio (beam current), 4. spettrometro WDS (Wavelength Dispersive System) verticale, 5. lenti di focalizzazione del fascio sul campione, 6. camera di alloggiamento del campione, 7. microscopio ottico coassiale a luce trasmessa e riflessa, 8. bobine di scansione del fascio, 9. Apertura per l'inserimento del campione, 10. sistema del vuoto.

## Come e' fatta una Microsonda?

Una microsonda elettronica (Fig.2) si può suddividere nelle seguenti parti fondamentali:

● **Cannone elettronico (1, 2)**, è costituito (Fig.1) da un filamento di tungsteno da un cilindro di Wehnelt e da un anodo, posti sotto alto vuoto ( $10^{-5}$  mbar).

L'insieme costituisce una sorgente di elettroni molto stabile. Il filamento è di tungsteno, ha la forma di una forcina per concentrare l'emissione nella punta e viene riscaldato ad una temperatura di circa  $2700^{\circ}\text{C}$  producendo, per effetto termoionico, una nube di elettroni attorno al filamento.

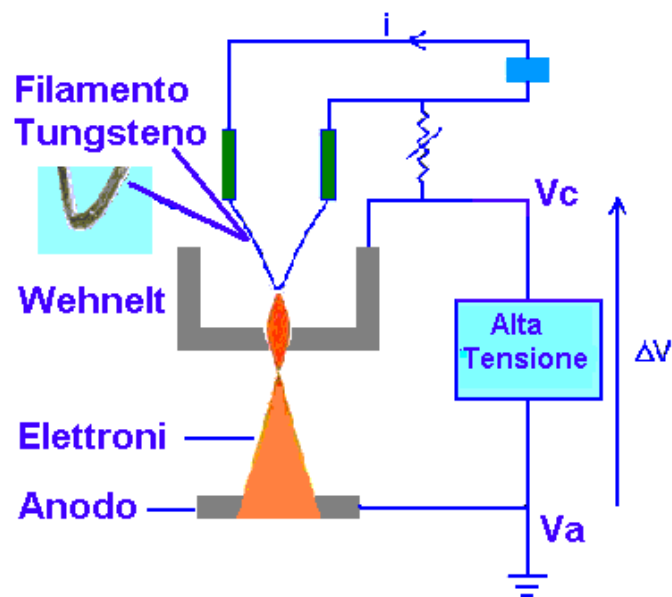


Fig. 1. Particolare del cannone elettronico la sorgente di emissione degli elettroni

Il Wehnelt polarizzato negativamente agisce come una lente elettrostatica e permette la focalizzazione della nuvola di elettroni. Applicando una differenza di potenziale positiva molto alta ( $> 10\text{kV}$ ) tra anodo e Wehnelt, gli elettroni vengono strappati ed accelerati verso l'anodo. L'anodo è forato così che il fascio di elettroni, accelerato a velocità paragonabile a quella della luce, lo può attraversare, l'energia del fascio corrisponde alla differenza di potenziale posta sul catodo.

● **Colonna elettronica (3, 5)**: é composta da una serie di "lenti elettromagnetiche", da diaframmi e dalla bobina di scansione. Le lenti ed i diaframmi permettono di ottenere la centratura e focalizzazione del fascio sotto forma di "spot", la bobina permette la scansione del fascio. Il diametro dello spot può essere variato da 1 a 50 micron. Inoltre è presente un complesso sistema per

stabilizzare e misurare la corrente d'analisi che a seconda delle necessità analitiche varia da 2 a 100 nA.

● **Sistema del vuoto:** necessario per porre il corpo principale della strumentazione sotto alto vuoto  $10^{-5} - 10^{-6}$  mbar e gli spettrometri sotto vuoto primario  $10^{-1}$  mbar.

● **Sistema di rilevazione:** e' costituito dagli spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda WDS (4) o di energia EDS per analisi qualitativa e quantitativa. Fanno parte del sistema di rivelazione anche i detectors di elettroni secondari (SE secondary electrons), retrodiffusi (BSE backscattering electrons) e di raggi X.

● **Microscopio ottico in luce trasmessa e riflessa (7):** è necessario per localizzare il sito da analizzare e per regolare accuratamente la posizione di messa a fuoco del campione che viene fatta coincidere con la "focalizzazione" sul cerchio di Rowland.

● **Sistema Hardware-Software:** fondamentale per il controllo dello strumento e per la gestione analitica.

## INTERAZIONE ELETTRONI - MATERIA

Quando il fascio di elettroni colpisce la materia, alcuni elettroni la attraversano senza interagire (si parla di elettroni "trasmessi"), altri, invece, collidono con le nuvole di elettroni degli atomi che costituiscono la materia. Le collisioni (fig.3) vengono interpretate in termini di diffusione elastica con conservazione dell'energia e cambio di traiettoria e di diffusione anelastica con cessione di energia.

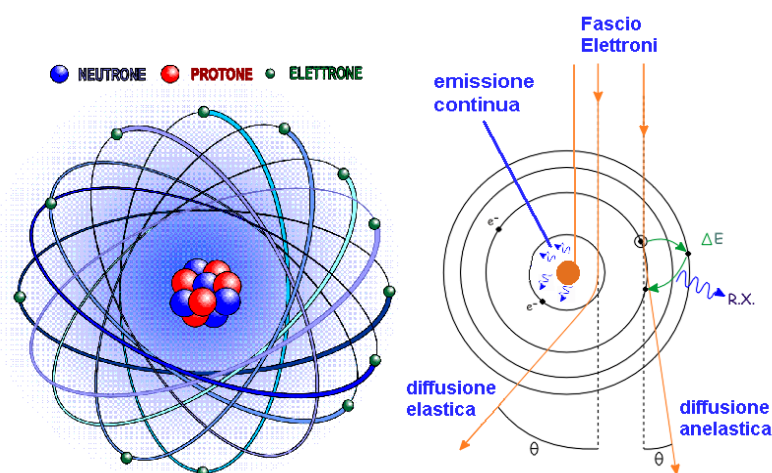
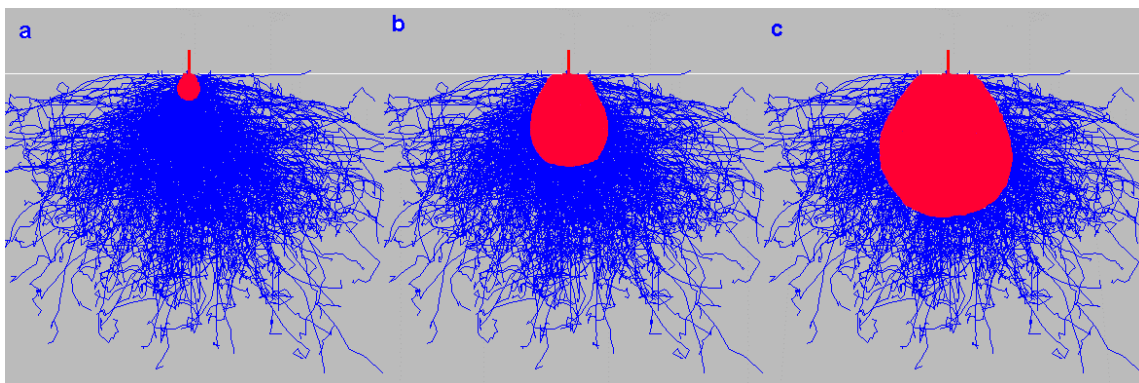


Fig. 3. Collisioni del fascio con la nuvola di elettroni, con conseguente emissione di RX radiazione caratteristica (spettro caratteristico) e radiazione continua (spettro continuo).

Le interazioni elastiche generano le deviazioni più significative delle traiettorie degli elettroni e provocano la diffusione del fascio all'interno della materia in tutte le direzioni. Le interazioni anelastiche, sono la fonte delle emissioni X e contribuiscono alla perdita di energia del fascio a seguito dei diversi processi di eccitazione con atomi incontrati. Attraverso il metodo di calcolo Monte-Carlo (Fig. 4) è possibile simulare il percorso degli elettroni all'interno della materia e la distribuzione in profondità delle emissioni generate.

Il fascio penetra nella materia in funzione della propria energia e della densità del campione. Si instaurano complessi fenomeni competitivi che danno luogo a svariate tipologie di emissioni, sullo studio delle quali sono state sviluppate differenti tecniche analitiche. Si genera una zona di emissione chiamata "pera di diffusione" la cui profondità (fig. 4) aumenta all'aumentare della tensione di accelerazione del fascio e al diminuire del numero atomico medio del campione bombardato.



**Fig. 4. Simulazione con il metodo Monte-Carlo della diffusione degli elettroni nella materia (zona blu) e delle zone di emissione (rosso) per elettroni secondari (a), retrodiffusi (b) e raggi x. (c).**

Per poter produrre un numero sufficiente di radiazioni X, tali da poter essere misurare con attendibilità statistica, l'energia del fascio deve essere circa 3 volte superiore all'energia dei fotoni che si desidera produrre-misurare. E' stato stimato che in un campione di Carbonio bombardato a 50 keV il 34 % degli elettroni non è deviato, 11 % subisce urti elastici e il 55 % subisce urti anelastici.

L'impatto degli elettroni primari sulla superficie del campione provoca vari fenomeni (tra parentesi sono indicate le relative tecniche analitiche):

- penetrazione degli elettroni primari con produzione di calore;
- emissione di elettroni Auger di energia 10-100 eV (AES);
- emissione di fotoni luce CL (Catodoluminescenza);

- emissione di elettroni secondari di energia 1-10 eV (*SEM*);
- riflessione di parte degli elettroni primari (elettroni retrodiffusi o backscattered electrons) di energia sino a 10 KeV (*SEM*);
- emissione di raggi x caratteristici che costituisce lo spettro caratteristico (*EPMA*);
- emissione di raggi x in spettro continuo, o radiazione di bremsstrahlung o frenamento. Queste radiazioni, costituiscono lo spettro continuo, sono conseguenza delle collisioni del fascio di elettroni con il nucleo dell'atomo, lo spettro contiene tutte le energie da zero sino all'energia del fascio incidente ;
- elettroni trasmessi (*TEM*).

**Assorbimento di elettroni primari:** a causa dell'impatto l'energia cinetica degli elettroni si trasforma in calore, si ha anche un danneggiamento del campione. Per diminuire quest'ultimo fenomeno e per evitare che il campione si carichi elettrostaticamente, la superficie da analizzare viene resa conduttiva ovvero viene "metallizzata" mediante la deposizione di un sottile strato di materiale conduttivo (vedi oltre). In questo modo gli elettroni in eccesso vengono costantemente rimossi dalla superficie del campione e portati "a terra".

**Elettroni Auger:** emissioni superficiali (5-75 Å) di debole energia: sono frutto dell'interazione dei fotoni emessi dal campione con gli orbitali più esterni (fig.5), in questo caso l'emissione X viene assorbita con conseguente emissione di e<sup>-</sup> Auger. Gli e<sup>-</sup> Auger forniscono informazioni compositive e sul legame chimico degli atomi eccitati.

**Emissione di luce:** emissioni di debole energia con  $\lambda$  compresa tra UV e IR . Queste emissioni luminose permettono di caratterizzare particolari categorie di materiali, è possibile risalire alla locazione e concentrazione di elementi attivatori di determinate frazioni monocromatiche.

**Elettroni secondari (SE):** un elettrone secondario è prodotto da un urto anelastico di un elettrone del fascio con un elettrone di un atomo del campione. Gli elettroni eccitati che, qualora dotati di sufficiente energia, raggiungono la superficie, costituiscono gli elettroni secondari. Gli elettroni secondari hanno a bassa energia (da 0 a 50 eV), sebbene siano emessi anche in profondità data la loro bassa energia fuoriescono solo in superficie (profondità di circa 10 Å). Permettono una ottima risoluzione e sono fondamentali per lo studio della morfologia.

**Elettroni Retrodiffusi o di Backscattered (BSE):** sono elettroni che si formano per urti elastici di elettroni del fascio con il campione. Sono elettroni di più alta energia ( $> 50$  eV) emessi più in profondità e la loro intensità è legata principalmente al peso degli atomi presenti nel materiale colpito. Essi forniscono pertanto informazioni sulla composizione del campione.

**Raggi X caratteristici:** quando il fascio incidente ha energia sufficiente avviene la produzione di radiazioni elettromagnetiche caratteristiche degli elementi presenti a causa della ionizzazione di gusci elettronici degli atomi. La ionizzazione dei gusci interni si verifica per l'allontanamento di un elettrone da uno o più degli orbitali K, L, M, N che circondano l'atomo. Gli elettroni che occupano gli orbitali più esterni, riempiono le vacanze creatasi emettendo, nel passaggio dal guscio esterno a maggior energia a quello più interno a minore energia, un fotone di lunghezza d'onda caratteristica per ciascun elemento e con energia pari alla differenza di energia degli orbitali interessati.

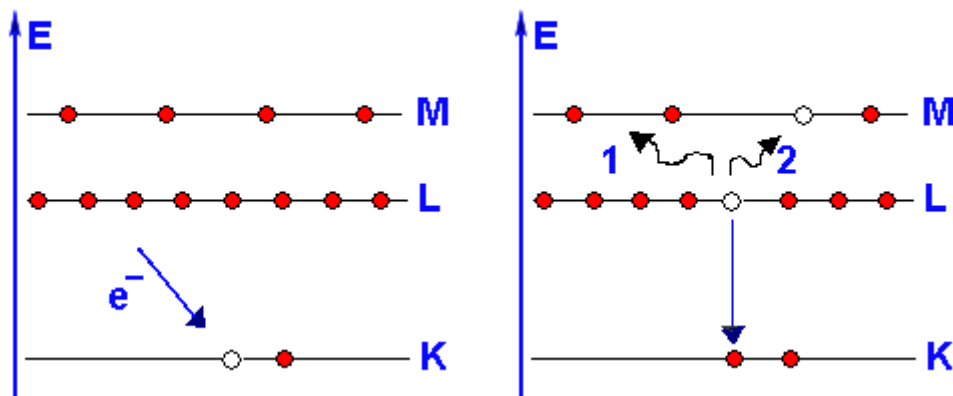


Fig. 5. Schematizzazione del fenomeno di produzione di radiazioni X: l'elettrone  $e^-$  del fascio collide con l'elettrone dell'orbitale K, avviene una transizione di un elettrone da L a K con conseguente emissione di un fotone X ( $K\alpha$ ) che nel caso 1 fuoriesce dall'atomo e nel caso 2 collide con un elettrone dell'orbitale M generando  $e^-$  Auger.

Ogni radiazione viene indicata con due lettere, la prima identifica l'orbitale che cede l'elettrone, la seconda, in caratteri greci ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), riporta lo stato di provenienza dell'elettrone. Il numero posto alla base della lettera greca indica il sottolivello di transizione. Ad esempio  $K\alpha$  e  $K\beta$  indicano rispettivamente salti quantici da L a K e da M a K. Essendo gli orbitali esterni maggiormente energetici ne consegue che  $K\beta$  ha maggior energia della  $K\alpha$ , però essa è di minor intensità



e, a parità di energia del fascio elettronico, esiste minor probabilità di una transizione L - K rispetto a quella M - K.

**Elettroni trasmessi:** sono elettroni che attraversano il campione, sono utili per studi strutturali.

## SISTEMI DI RILEVAZIONE

I raggi X, una volta prodotti, devono poter essere separati secondo la loro lunghezza d'onda – energia e ne deve essere misurata l'intensità. La tecnica analitica che permette di separare ed analizzare le diverse radiazioni presenti nello spettro di emissione è la spettrometria dei raggi X. Uno spettrometro è uno strumento costituito da un rivelatore capace di separare le radiazioni caratteristiche, e da un contatore che misura l'intensità delle stesse. Esistono due tipi di spettrometro:

- spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda **WDS** (Wavelength Dispersive System), le radiazioni emesse dal campione sono separate ed analizzate in funzione della loro lunghezza d'onda
- spettrometro a dispersione di energia **EDS** (Energy Dispersive System), le radiazioni sono analizzate sulla base della loro energia.

### Spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda (WDS)

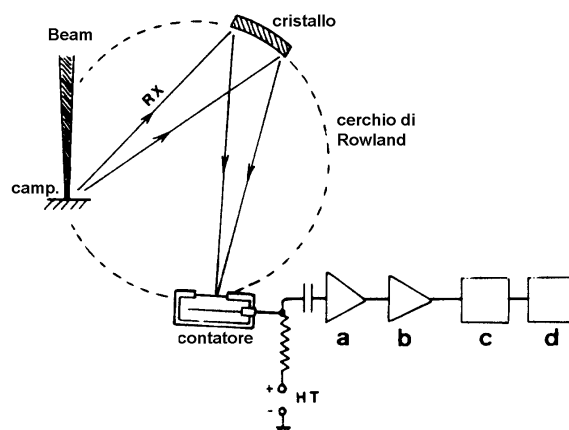
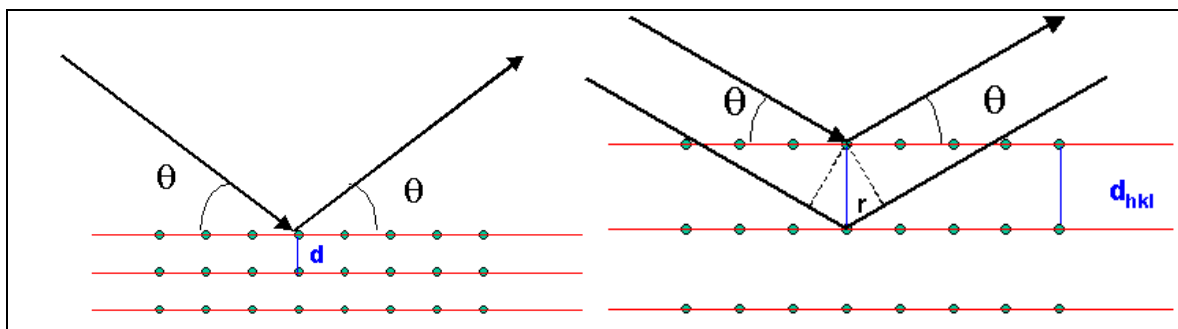


Fig. 6. Schematizzazione del sistema di misura con spettrometro WDS a dispersione di lunghezza d'onda: la radiazione x prodotta dal campione viene diffratta dal cristallo monocromatore e focalizzata sul contatore. Campione, cristallo monocromatore e contatore giacciono sul cerchio di focalizzazione, o cerchio di Rowland. a, b, c rappresentano la catena di conteggio costituita da preamplificatore, amplificatore e analizzatore monocanale, d è il computer a cui viene inviato il segnale.

Lo spettrometro WDS (fig.6), più comunemente conosciuto come “spettrometro di Bragg”, è costituito da un dispositivo meccanico di precisione (goniometro) sul quale sono installati con possibilità di movimento un cristallo “monocromatore” (fig. 7) in grado di separare le radiazioni x in base alla loro lunghezza d’onda, ed un rivelatore (contatore) che misura l’intensità delle radiazioni diffratte dal cristallo.



**Fig. 7. Schema semplificato di un cristallo monocromatore. In base alla legge di Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) e radiazioni emesse dal campione sono diffratte dal cristallo monocromatore secondo angoli diversi a seconda della loro lunghezza d’onda ( $\lambda$ ). ( $\theta$  è l’angolo di diffrazione,  $d$  è la distanza dei piani reticolari del cristallo,  $n$  è l’ordine di diffrazione).**

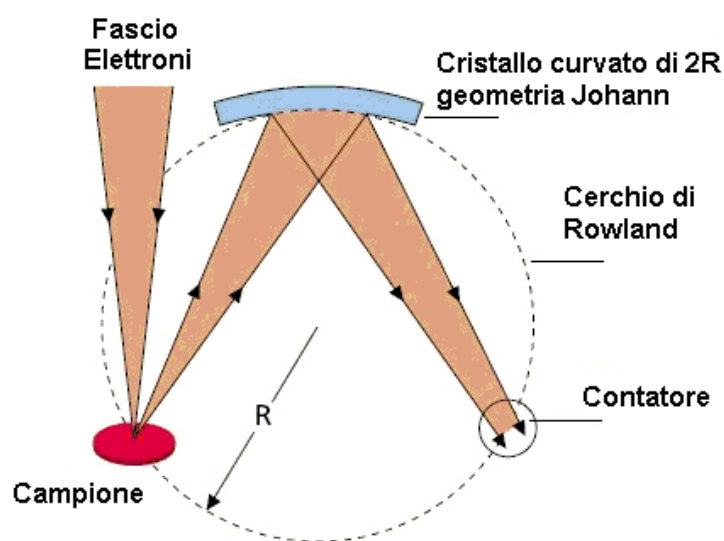
Questi componenti giacciono lungo un cerchio di focalizzazione o cerchio di Rowland (Fig. 6). Il contatore trasforma i fotoni X diffratti dal cristallo monocromatore in impulsi elettrici i quali dopo essere stati amplificati e opportunamente selezionati vengono trasmessi all’elaboratore. Variando il valore di  $d$  (tab.1), (impiegando pertanto diversi cristalli monocromatori), è possibile esplorare un ampio campo delle emissioni X. La scelta dei cristalli è fondamentale per bilanciare il carico analitico dei vari spettrometri e per perseguire l’obbiettivo di risolvere opportunamente le emissioni degli elementi presenti ottenendo la migliore efficienza di riflessione (rapporto tra intensità incidente e intensità diffratta).

Cristallo	Formula	(hkl)	2d(Å)	$\lambda$ (Å)
LIF	Fluoruro di Litio	200	4.027	0.84 - 3.3
QUARZO	SiO <sub>2</sub>	1011	6.686	1.39 - 5.48
PET (1)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	002	8.74	1.82 - 7.16
MICA	K <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>20</sub> (F,OH) <sub>4</sub>	002	19.84	4.13 - 16.25
TAP (2)	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> TI	1011	25.75	5.36 - 21.1
ODPB (3)	(C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb		100	22 - 82
PC1 PC2 (4)				>20

**Tab.1. Caratteristiche dei principali cristalli analizzatori impiegati in microanalisi: (1) Pentaeritriolo, (2) Ftalato acido di Tallio, (3) Stearato di Piombo, (4) cristalli sintetici di nuova generazione per la misura di elementi leggeri (F, O, B).**

A questo scopo va ricordato che al diminuire della distanza interplanare ( $d$ ) si ha un aumento dei valori angolari di diffrazione e una diminuzione dell'efficienza di conteggio. Impiegando cristalli a piccola  $d$  (PET, LIF), fondamentali per l'analisi delle emissioni più energetiche, è possibile risolvere dettagliatamente le radiazioni, eliminando eventuali fenomeni di interferenza al picco che rivestono particolare importanza nella misura degli elementi maggiori. I cristalli ad elevata  $d$  (TAP, ODPB, PC1, PC2), presentano un miglior potere di riflessione, sono particolarmente indicati per la misura degli elementi leggeri e delle emissioni poco energetiche, ma non sono in grado di risolvere eventuali problemi di interferenze al picco.

Nell'analisi WDS è fondamentale la messa a fuoco del punto da analizzare. Questa operazione consiste nel porre su un cerchio ideale detto "cerchio di Rowland" fig., cristallo, rilevatore e campione per rispettare la focalizzazione dello spettrometro.



**Fig.8** Esempio della geometria dello spettrometro "focalizzante" con cristallo curvato secondo il metodo di Johann.

La messa a fuoco, cioè la regolazione della posizione in altezza del campione, è funzione del potere risolutivo del cristallo da cui dipende l'accuratezza e precisione delle misure. In analisi gli effetti negativi di queste variazioni di altezza del campione (fig. 9) aumentano all'aumentare della distanza interplanare del cristallo (impiegando il LIF rispetto al PET o il PET rispetto al TAP è possibile minimizzare questi effetti).

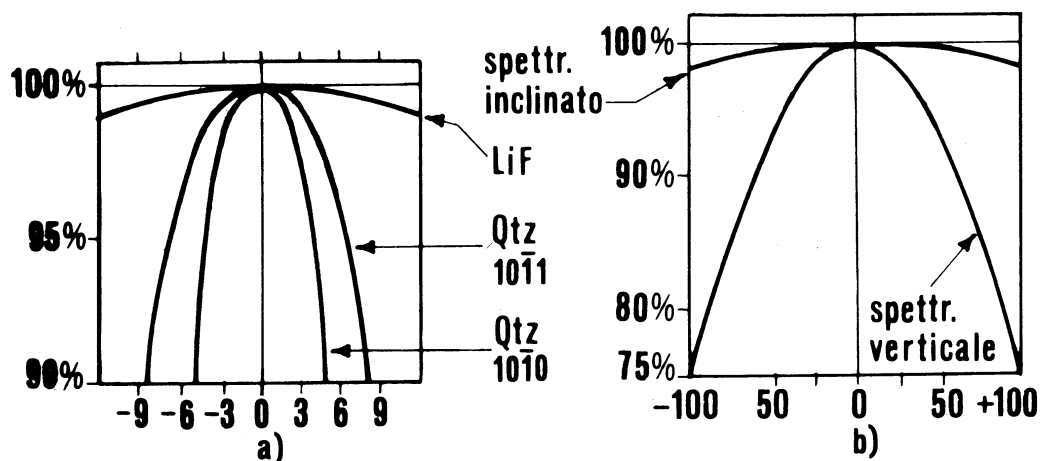


Fig. 9. Variazione dell'intensità misurata in funzione delle variazioni in altezza del campione espresse in micron: a) radiazione  $\text{Cu};k\alpha$  misurata con spettrometro verticale impiegando differenti cristalli, b) confronto tra spettrometro verticale e spettrometro orizzontale.

Gli spettrometri (sino a un numero max.5) sono normalmente installati verticalmente con un angolo di inclinazione o "Take-off" di 40 gradi (corrisponde all'angolazione con cui entrano le radiazioni). Talora, per particolari necessità analitiche come la misura di superfici scabre possono essere installati orizzontalmente, in questo caso occupano molto spazio e limitano il numero di spettrometri da installare.

Generalmente vengono impiegati contatori proporzionali a flusso continuo di gas (miscela Argon 90%, Metano 10%). La finestra attraverso la quale i fotoni entrano nel contatore deve essere costituita da materiale con basso coefficiente d'assorbimento (Mica o Berillio). Lo spettrometro deve operare in ambienti a temperatura costante per assicurare nel tempo il medesimo comportamento del monocromatore e del rivelatore, e deve essere sottoposto ad un vuoto di circa  $10^{-1}$  atm. per evitare l'assorbimento delle radiazioni meno energetiche da parte dei gas. Oscillazioni di temperatura possono provocare variazioni della distanza interplanare dei cristalli; queste variazioni differiscono da cristallo a cristallo poiché sono legate ai coefficienti di espansione termica dei cristalli.

### Spettrometro a dispersione di energia EDS

Lo spettrometro a dispersione di energia EDS (fig. 9) è costituito da un rivelatore allo stato solido che trasforma l'energia dei fotoni X emessi dal campione in impulsi elettrici, dall'elettronica di conteggio, e dall'analizzatore multicanale (MCA).

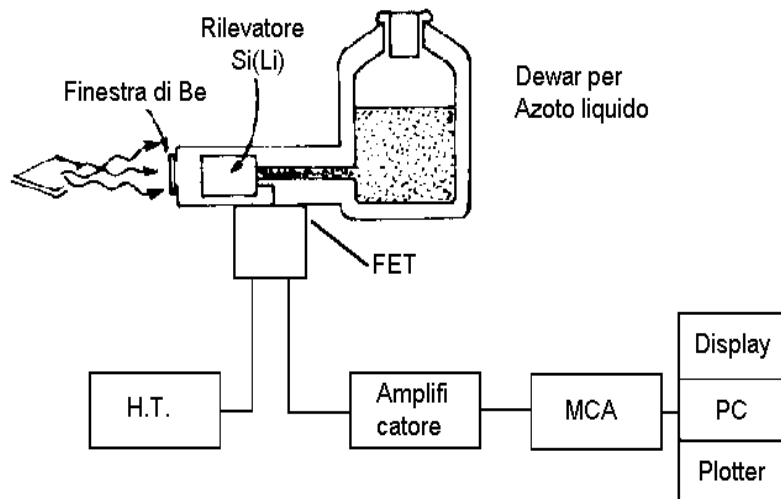


Fig. 9. Schematizzazione di uno spettrometro a dispersione di energia EDS

Il rivelatore maggiormente impiegato è un cristallo semiconduttore (fig. 10) di Si(Li) drogato in superficie con Litio per favorire la resistività e sottoposto ad una tensione di circa 1000 V tra le facce estreme.

In questo caso la ionizzazione (fig.9) avviene in un solido, il fotone emesso dal campione dissipa la propria energia generando un numero finito di coppie elettrone-lacuna che producono una scarica di corrente è proporzionale all'energia del fotone incidente. La scarica elettrica prodotta nel rivelatore viene amplificata a basso rumore e ad alto guadagno da un transistor ad effetto di campo (FET) collegato al rivelatore e raffreddato con azoto liquido. Il segnale viene quindi opportunamente amplificato e filtrato.

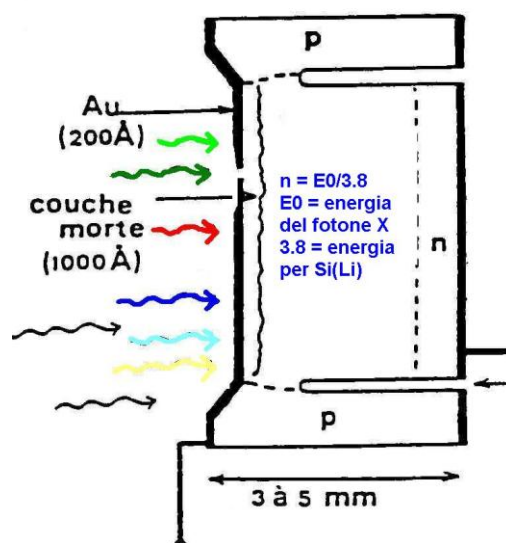


Fig. 10. Particolare di un rivelatore Si (Li) allo stato solido

Successivamente gli impulsi sono selezionati e registrati nell'analizzatore multicanale (MCA). Generalmente vengono impiegati MCA a 1024 canali, ad ogni canale corrisponde un determinato intervallo di energia. Gli impulsi registrati nei diversi canali vengono simultaneamente trasferiti ad un monitor per comporre lo spettro di emissione ed eventualmente elaborati per risalire all'analisi quantitativa. Il cristallo rilevatore è raffreddato in Azoto liquido per evitare che gli ioni  $\text{Li}^+$  depositati in superficie si diffondano nel reticolo cristallino del Si. Qualora il cristallo fosse posto in tensione a temperatura ambiente si causerebbero danni irrimediabili.

Lo spettrometro EDS non è soggetto ad alcun movimento meccanico, riesce a vedere in modo quasi simultaneo tutte le emissioni prodotte dal campione, in un minuto è possibile acquisire uno spettro di emissione operazione che richiede come minimo 15 minuti con lo spettrometro WDS. Inoltre può operare con correnti d'analisi più basse ( $10^{-9}$  -  $10^{-11}$  A). Gli effetti legati alla focalizzazione del campione e alla presenza di superfici scabre sono in parte minimizzati. L'aspetto più limitante dell'impiego del sistema EDS in analisi quantitativa consiste nella bassa risoluzione spettrale ( $> 150$  eV) a cui è direttamente connessa la capacità di risolvere emissioni vicine e nel separare il Picco dal Fondo (spettro caratteristico - spettro continuo).

## **PRINCIPI DELL'ANALISI IN MICROSONDA**

Per eseguire determinazioni analitiche quantitative è necessario, in prima istanza, definire una lista degli elementi da misurare evitando di tralasciare la misura di qualche elemento, eventualmente presente, che oltre a portare a sottostime analitiche sarà fonte di una incompleta definizione dei fattori di correzione (ZAF). Conoscendo gli elementi da analizzare si predispone una metodica analitica seguendo le seguenti procedure:

- Scelta delle emissioni da misurare ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ,  $M\alpha$ )
- Scelta dei cristalli analizzatori (LIF, PET, TAP), per risolvere le emissioni
- Individuazione di eventuali interferenze sia al picco, sia al fondo
- Scelta della tensione di accelerazione e corrente d'analisi
- Scelta dei tempi di conteggio e degli intervalli di lettura del fondo
- scelta degli standards di riferimento

Raimond Castaing, nel 1951, ha dimostrato la proporzionalità, nella zona di emissione, tra l'intensità della radiazione generata e la concentrazione dell'elemento. Il numero di ionizzazioni prodotte dagli elettroni incidenti in un piccolo volume di materia ( $dV$ ) è infatti direttamente proporzionale al numero di atomi contenuti nel medesimo volume di materia.

$$I_X : C_X = I_{std} : C_{std}$$

**I** = Intensità delle radiazioni misurate      **C** = Concentrazioni

**X** = campione

**Std** = standard

Note che siano la composizione dello standard ( $C_{std}$ ) e l'intensità della radiazione da questo emessa in prefissate condizioni analitiche ( $I_{std}$ ), sarà sufficiente acquisire sperimentalmente il valore dell'intensità della radiazione emessa (nelle stesse condizioni analitiche) dal campione ignoto ( $I_x$ ) per ricavarne, almeno in prima approssimazione, la concentrazione ( $I_x/I_{std}$  è la concentrazione apparente o Kratio se normalizzata ad uno standard puro). L'intensità netta delle radiazioni (Fig. 11 ) si ottiene separando lo spettro caratteristico dallo spettro continuo, per fare questo è necessario sottrarre ai conteggi misurati al picco (P) i conteggi misurati al fondo (F).

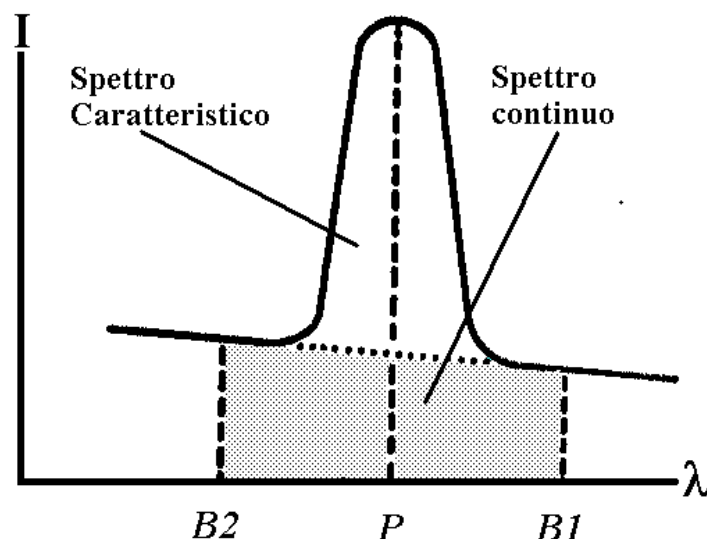


Fig. 11. Illustrazione del procedimento di misura per quantificare la radiazione caratteristica: partendo dalla misura effettuata per un tempo  $t$  al valore angolare ( $\sin \theta$ ) del picco P (spettro caratteristico) lo spettrometro si sposta, per quantificare il fondo (spettro continuo), alle due estremità B1 e B2 ad intervalli variabili e conta l'emissione per un tempo  $t$ . E' possibile per velocizzare i tempi di misura e per minimizzare eventuali fenomeni di interferenza al fondo eseguire una misura solamente ad un lato del picco e calcolare l'altra secondo uno slope.

La corretta individuazione del rapporto picco fondo è di fondamentale importanza nella misura degli elementi minori e tracce. Tale intensità (conte/s/nA) va poi riferita all'unità di tempo di acquisizione e all'unità di corrente di analisi la quale deve essere misurata ad ogni punto analisi.

La radiazione misurata dallo spettrometro è solamente il punto di partenza per potere risalire all'intensità dell'emissione generata all'interno del campione. Per risalire correttamente alla concentrazione di un elemento si deve tenere conto dei fenomeni fisici legati alla generazione della radiazione, alla retrodiffusione degli elettroni, all'assorbimento della radiazione e agli effetti connessi ai fenomeni di generazione secondaria (fluorescenza). E' quindi necessario conoscere cosa succede da quando l'elettrone incidente inizia il cammino attraverso il campione fino a quando la radiazione fuoriesce dal campione. Si risale alla concentrazione per successive approssimazioni (calcolo per successive iterazioni), partendo dalla concentrazione apparente (Kratio) e si applicando complesse correzioni in funzione dei parametri **ZAF** (fig.12) legati al numero atomico (**Z**), all'assorbimento (**A**) e alla fluorescenza secondaria (**F**).

Measures		Results			Statistics				
Pt #	2	ih2 ( 15700, 8000, 10000)			Iterations : 3				
Elt	W%	A%	Ix/Istd	Kratio	ZAF coefs			Ox%	Cat#
O	44.710	59.971			0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.0000	0.0000	1.0331	1.9901	0.9990	0.000	0.000
Mg	17.694	15.618	0.2473	0.1144	1.0154	1.5301	0.9955	29.338	0.000
Al	0.018	0.015	0.0003	0.0001	1.0529	1.5377	0.9919	0.035	0.000
Si	26.073	19.921	0.9506	0.1926	1.0289	1.3162	1.0036	55.777	0.000
Ca	0.137	0.073	0.0039	0.0012	1.0827	1.0442	0.9952	0.192	0.000
Cr	0.065	0.027	0.0009	0.0006	1.2092	1.0028	0.9643	0.095	0.000
Mn	0.310	0.121	0.0079	0.0025	1.2372	0.9996	0.9937	0.400	0.000
Fe	11.070	4.254	0.1411	0.0909	1.2204	0.9973	1.0000	14.241	0.000
Sum		100.07	100.00					100.07	0.000

Fig. 12. Tabella riassuntiva di una analisi di una fase silicatica (Ortopirosseno): W% è la concentrazione in Elemento, l'Ossigeno non è misurato ma calcolato stechiometricamente in funzione degli stati di ossidazione degli elemnti, A% è la frazione atomica, Ix/Istd e Kratio è la concentrazione apparente, ZAF sono i parametri di correzione, Ox è la percentuale in ossido.

Il numero di iterazioni viene definito dalla convergenza tra la concentrazione ignota e quella dello standard di riferimento. In questi ultimi anni, partendo dalla



formulazione iniziale di Castaing, sono stati messi a punto, per il calcolo dei fattori di correzione, sofisticati modelli teorici che richiedono complesse formulazioni, in modo da poter risalire con una sempre migliore accuratezza alla misura di elementi in matrice partendo da standards di riferimento puri (100 %). Questi programmi di calcolo devono conoscere informazioni inerenti all'energia del fascio alla densità del materiale e alle possibili emissioni presenti nel campione da analizzare.

## **PREPARAZIONE DEI CAMPIONI**

La preparazione dei campioni riveste un ruolo fondamentale nell'analisi in microsonda, ed è maggiormente critica nell'analisi WDS rispetto all'analisi con spettrometri EDS. I campioni da analizzare, resi di dimensioni adatte ad essere inseriti nel portacampioni, devono essere lucidati, cioè resi perfettamente piani, in modo da poter analizzare superfici prive di asperità e poi accuratamente puliti in ultrasuoni per eliminare qualsiasi traccia di elementi inquinamento. Non bisogna indurre ulteriori fenomeni di assorbimento da quando le radiazioni fuoriescono dal campione per raggiungere lo spettrometro. Le analisi eseguite su zone non perfettamente lucidate comportano anomali fenomeni di assorbimento (Fig. 12) non relazionabili alle proprietà chimico-fisiche della materia.

Il primo assorbimento, il cui effetto è talvolta di debole entità, è legato ad un differente spessore di metallizzazione rispetto a quello degli standards di riferimento. L'altro effetto, che nei casi estremi è limitante per l'analisi WDS, è direttamente collegato alla presenza di irregolarità morfologiche che sono un ostacolo al fotone emergente dal campione. E' stato calcolato che un gradino di 0.1 micron può causare un assorbimento relativo del 7% per gli elementi leggeri. A parità di gradiente morfologico e di energia del fotone questo assorbimento diminuisce all'aumentare dell'angolo di Take-off o angolo di emergenza che è l'angolo con cui lo spettrometro vede le radiazioni.

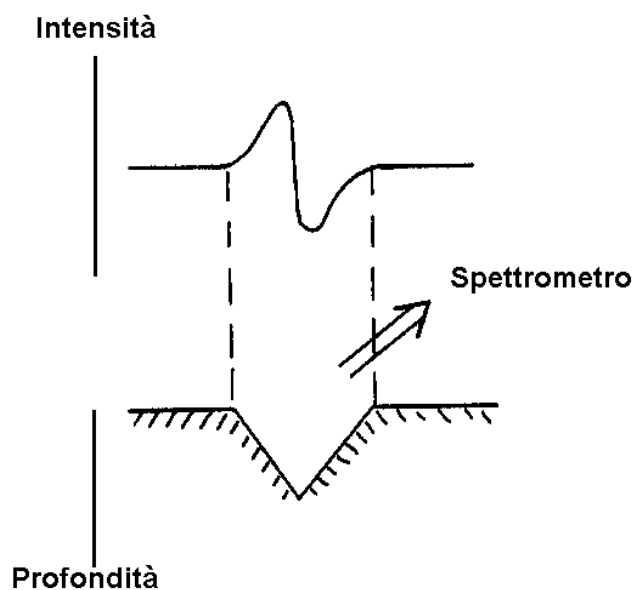


Fig. 12. Conseguenza di variazioni morfologiche sulla superficie del campione nella misura della radiazione.

## METALLIZZAZIONE

La superficie dei campioni da analizzare deve essere resa conduttiva per poter scaricare a massa il fascio di elettroni e per ridurre gli effetti legati alle cariche elettrostatiche. A questo scopo i campioni vengono metallizzati; il materiale conduttivo viene depositato sul campione, per uno spessore di circa 200 angstrom ( $\text{\AA}$ ) mediante evaporazione termica sotto alto vuoto (Fig. 13).

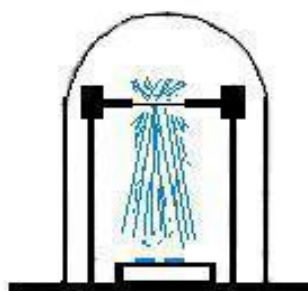


Fig. 13. Metallizzatore per evaporazione, il tutto è posto sotto alto vuoto  $10^{-5}$  bar, va fatta passare corrente tra due bastoncini di grafite si crea un arco elettrico per sublimare il carbonio sul campione.

I materiali più comunemente usati sono il carbonio, l'alluminio, il nichel e l'oro. Per analisi in campo petrografico-mineralogico si impiega carbonio, elemento

caratterizzato da un basso coefficiente di assorbimento e buon potere conduttivo, che non viene quasi mai analizzato. Nelle immagini con il microscopio elettronico per migliorare il rendimento degli elettroni secondari ed ottenere immagini di alta qualità si metallizza con oro. Inoltre è necessario pulire accuratamente le sezioni in ultrasuoni, per eliminare i residui degli abrasivi impiegati per la preparazione e per favorire pienamente l'adesione della pellicola di materiale conduttivo.

Poichè le radiazioni misurate sul campione di composizione ignota sono raffrontate con le radiazioni rilevate sullo standard di riferimento, è necessario che i campioni e gli standards di riferimento siano metallizzati nello stesso modo per evitare fenomeni differenziali di assorbimento.

### **Riferimenti bibliografici per l'approfondimento**

Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage: Ecole d'été de St-Martin-d'Hères, 11 - 16 septembre 1978, publie sous la direction de F.Mauriuce, L. Meny et R. Tixier - Orsay - Edition de Physique, 1979.

Armiraagliato A., Valdré U., 1981. Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi. C.N.R. Lamel, Bologna.

Bonissoni G., 1977. Introduzione alla spettrometria dei raggi X di Fluorescenza. Milano, Etas Libri

Reed S.J., 1975. Electron Microprobe Analysis. Cambridge University Press.