



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA – EMC
LABORATORIO DE MATERIAIS – LABMAT
LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ANÁLISE DE IMAGENS – LCMAI



Prof^a. Ana Maria Maliska

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE

1. Introdução	
1.1. Preliminares	03
1.2. Introdução	03
1.3. Escopo do Trabalho	05
2. Princípios Básicos de Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura	06
2.1. Introdução	06
2.2. Breve Histórico	07
2.3. Componentes do MEV	08
2.4. Coluna Óptico-eletrônica	09
2.4.1. Canhão de Elétrons	09
2.4.2. Características da Fonte	12
2.5. Sistema de Lentes	16
2.6. Demagnificação do Feixe Eletrônico	19
2.7. Aberrações das Lentes	21
2.8. Varredura do Feixe de Elétrons	24
3. Formação, Processamento e Interpretação da Imagem	27
3.1. Introdução	27
3.2. Interações Elétrons-amostra	27
3.3. Origem dos Sinais	31
3.4. Imagem por Elétrons Secundários	36
3.4.1. Distribuição de energia	36
3.4.2. Dependência dos Elétrons Secundários com a composição da amostra e a energia dos e_p	37
3.4.3. Profundidade de escape dos elétrons secundários	37
3.4.4. Resolução espacial	40
3.4.5. Detecção dos elétrons secundários	41
3.4.6. Mecanismos de contraste	43
3.5. Imagem por Elétrons Retroespalhados	47
3.5.1. Distribuição de energia	48
3.5.2. Profundidade de Escape	48
3.5.3. Resolução Espacial	48
3.5.4. Detecção dos Elétrons Retroespalhados	48
3.5.5. Mecanismos de Contraste	49
4. Microanálise por Energia Dispersiva	51
4.1. Introdução	51
4.2. Breve Histórico	51

4.3. Origem dos Sinais	53
4.3.1. Radiação Contínua	53
4.3.2. Radiação Característica	54
4.3.3. Energia Crítica de Ionização	57
4.3.4. Energia dos Raios-X Característicos	57
4.3.5. Elétrons Auger	59
4.4. Características da Radiação de Raios-X	60
4.4.1. Resolução Espacial	61
4.4.2. Direcionalidade do Sinal	62
4.4.3. Profundidade de Excitação	63
4.4.4. Absorção do Raio-X	63
4.4.5. Fluorescência do Raio-X	64
4.5. Espectrômetro de Energia Dispersiva	65
4.5.1. Processamento do Sinal	66
4.5.2. Eficiência do Detector	67
4.5.3. Eficiência da Geometria do Detector	69
4.5.4. Ângulo de Saída (take-off angle)	69
4.5.5. Resolução do Detector	70
4.5.6. Relação entre Altura do Pico e Background	71
4.6. Artefatos no Processo de Detecção do Espectro	71
4.6.1. Picos de Escape	71
4.6.2. Absorções Laterais	72
4.6.3. Pico de fluorescência interna do Silício	73
4.6.4. Picos Somados (Sum Peaks)	73
4.6.5. Radiações Perdidas (Stray Radition)	73
4.6.6. Aquecimento do Detector	74
4.7. Análise Qualitativa	74
4.7.1. Guia para Análise Qualitativa por Energia Dispersiva	80
4.8. Análise Quantitativa	82
4.8.1. Procedimento para Análise Quantitativa	83
4.8.2. Fatores de Correção na Quantificação dos Elementos	84
4.8.3. Origem dos Efeitos na Matriz	85
4.8.4. Efeito do Número Atômico	86
4.8.5. Profundidade de formação dos Raios-X	88
4.8.6. Fatores ZAF na microanálise	89
4.8.7. Efeito da absorção dos Raios-X	90
4.8.8. Fluorescência dos Raios-X	95
4.8.9. Tipos de Correção de matriz	96
4.8.10. Requisitos para a Análise Química	97

CAPÍTULO UM

INTRODUÇÃO

1.1. PRELIMINARES

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante pois permite:

- entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a *Microscopia Ótica e Eletrônica*. No caso da microscopia ótica, o contraste da imagem é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura.

Uma das limitações da microscopia ótica é o aumento máximo conseguido que fica em torno de 2 000 vezes. Como conseqüência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados através desta técnica. Nesta era de intenso avanço tecnológico, cada vez mais os cientistas têm a necessidade de observar, analisar e explicar corretamente os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica ou submicrométrica. A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superior ao da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 900 000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes. No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma

série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação a de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).

1.2. ESCOPO DO TRABALHO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de transmitir aos usuários da microscopia eletrônica de varredura os princípios básicos de funcionamento desta técnica e sua aplicação para a caracterização de materiais. É muito importante que as pessoas que usam esta técnica na análise de seus trabalhos não a utilizem como uma “caixa preta”, mas conheçam seus recursos e também de suas limitações. Com este objetivo no capítulo dois será apresentado a fundamentação teórica e os princípios básicos de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Apesar da imagem gerada no microscópio ser bastante clara de ser entendida é preciso que se tenha noção que existem muitos parâmetros que podem ser variados para melhorar a qualidade desta imagem. No capítulo três deste trabalho são apresentados os processos básicos de formação e obtenção das imagens, com enfoque nas imagens geradas pelos elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

Neste trabalho será dado ênfase também à microanálise química por energia dispersiva (EDX), já que esta técnica se encontra extremamente correlacionada com a microscopia eletrônica de varredura, sendo muito usada para a determinação dos elementos presentes em volumes micrométricos. Devido a sua potencialidade e versatilidade de uso, atualmente a maioria dos microscópios eletrônicos de varredura possuem acoplado um espectrometro por energia dispersiva. Os principais fenômenos que regem esta técnica e os princípios básicos da análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos são obtidos no capítulo 3.

CAPÍTULO DOIS

PRINCÍPIOS BÁSICOS DE FUNCIONAMENTO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

2.1. INTRODUÇÃO

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å) - atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å) - enquanto que no ótico é de 0,5 µm. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A observação e análise de fratura teve um grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura.

Neste capítulo serão apresentados os diversos componentes do MEV e os seus princípios básicos de funcionamento. É muito importante que se entenda as funções desses componentes para que se possa ajustar adequadamente os diversos parâmetros

(voltagem, diâmetro do feixe) e obter um bom sinal de elétrons secundários, elétrons retroespalhados ou raios-X.

2.2. BREVE HISTÓRICO

Historicamente, a microscopia eletrônica de varredura teve seu início com o trabalho de M. Knoll (1935), descrevendo a concepção do MEV [1]. Em 1938 von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. Neste caso as amostras não podiam ser amostras espessas, pois se tratava de um microscópio de transmissão, e o tempo para obter uma foto era de cerca de 20 min. O aumento máximo conseguido foi de 8 000x, com resolução aproximada de 50 nm.

O primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi construído em 1942 nos laboratórios da RCA usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem [2]. No entanto, a resolução conseguida neste caso foi de apenas 1 μm , o que era muito ruim já que com o microscópio ótico era possível obter resolução de 0,5 μm . Melhoramentos foram feitos para reduzir o diâmetro do feixe de elétrons e melhorar a parte eletrônica, principalmente a relação sinal-ruído através do uso de elétron-multiplicadora. Com estas modificações se conseguiu obter imagem com resolução de 50 nm (500 \AA). A substituição das lentes eletrostáticas por lentes eletromagnéticas permitiu melhorar ainda mais a resolução passando para 25 nm.

Modificações foram sendo introduzidas através de melhoras nos detectores, como por exemplo, a introdução do cintilador que converte os elétrons em sinal de luz, e a sua captação por uma fotomultiplicadora. Em 1965 foi então construído o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Desde então, muitos avanços têm sido feito, principalmente em relação as fontes de elétrons, a parte eletrônica e computacional. A substituição do sistema analógico pelo digital permite que as imagens sejam armazenadas e processadas facilmente. O advento dos microcomputadores e o desenvolvimento de programas específicos para operação e análise dos resultados facilitou ainda mais a utilização do MEV.

2.3. COMPONENTES DO MEV

O MEV, conforme pode ser visto na Fig. 2.1, consiste basicamente da coluna otico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação¹), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

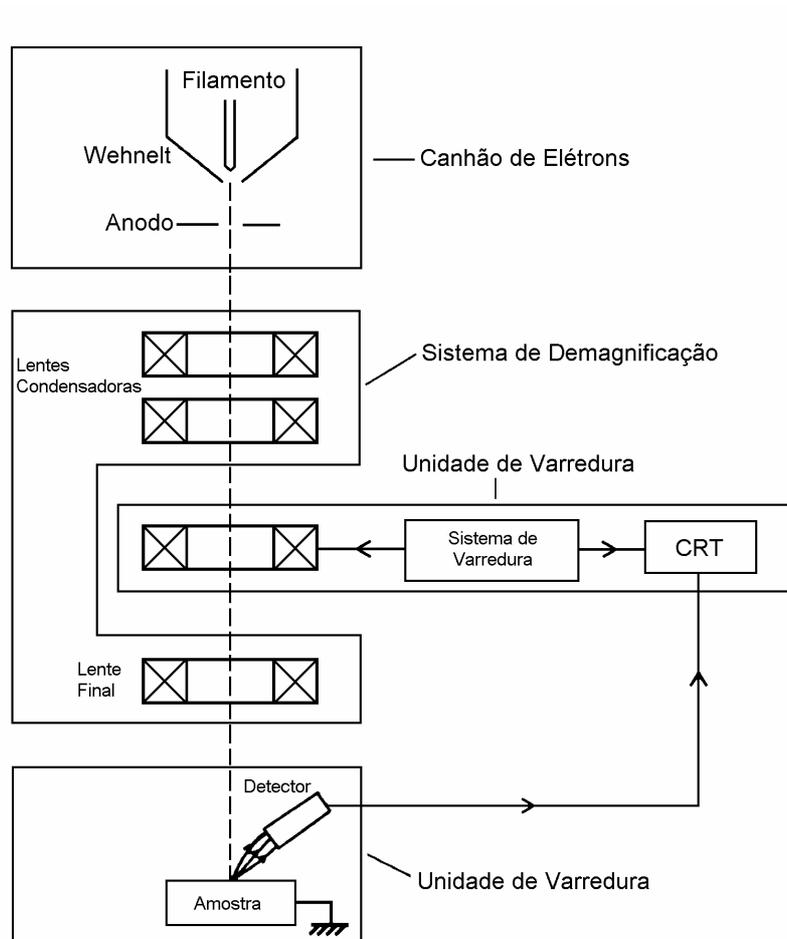


Figura 2.1. Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura [3].

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

¹ A palavra *demagnificação* está sendo usada neste texto como sinônimo de redução do diâmetro do feixe eletrônico

2.4. COLUNA OPTICO-ELETRÔNICA

Na coluna ótico-eletrônica ficam localizados o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

2.4.1. Canhão de Elétrons

O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cuja finalidade é a produção dos elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna. Este feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para que ao atingir a amostra possa produzir um bom sinal. O diâmetro do feixe produzido diretamente pelo canhão de elétrons é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos e por isso precisa ser reduzido pelas condensadoras (lentes eletromagnéticas). A maioria dos MEV é capaz de produzir um feixe de elétrons que ao atingir a amostra tenha um diâmetro da ordem de 10 nm (100 Å) e que ainda possua corrente suficiente para formar uma imagem com boa resolução.

Vários tipos de canhão de elétrons são usados nos microscópios variando assim a quantidade de corrente que as mesmas podem produzir, o tamanho da fonte, a estabilidade do feixe produzido e o tempo de vida da fonte. O modelo mais usado é formado por três componentes (tipo triodo): um filamento de tungstênio, que serve como cátodo, o cilindro de Wehnelt e o ânodo, conforme pode ser visto na Fig. 2.2. O microscópio eletrônico Philips-XL30, instalado no Labmat/EMC possui este é tipo de canhão.

O filamento de tungstênio tem seu funcionamento baseado no efeito termoiônico de emissão dos elétrons. A emissão termoiônica dos elétrons pelo filamento ocorre quando é fornecido calor suficiente ao mesmo e os elétrons podem ultrapassar a barreira de energia para escapar do material. Para reduzir o efeito de evaporação do filamento, que é comum a elevadas temperaturas, procura-se usar como filamento um material que precise de baixa energia para emitir elétrons. No caso do tungstênio é possível obter

uma boa emissão de elétrons, ou seja, produzir um feixe eletrônico com alta densidade de corrente, em temperatura bem abaixo da temperatura de fusão do tungstênio. A temperatura de emissão do tungstênio é de 2427 °C e a de fusão é de 3410 °C, ocasionando uma baixa evaporação deste filamento e conseqüentemente um maior tempo de vida. A duração de um filamento de tungstênio é da ordem de 60 h, podendo variar dependendo da saturação.

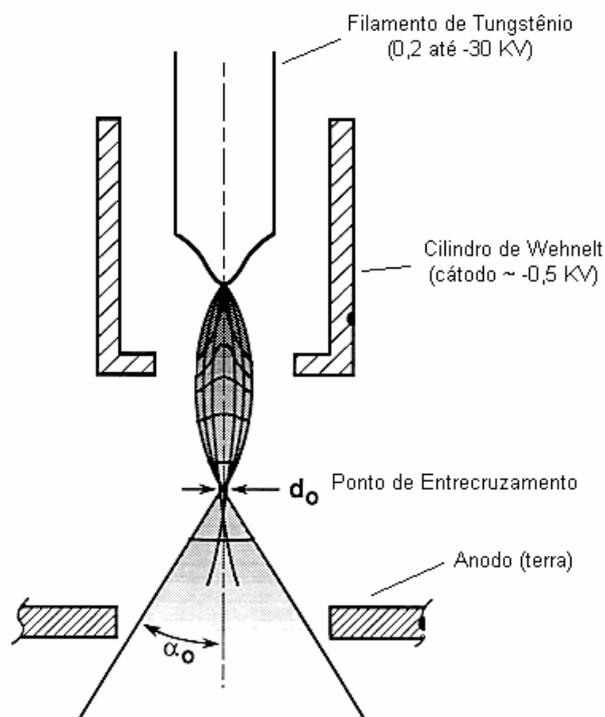


Figura 2.2. Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo triodo [2].

O filamento de tungstênio é aquecido resistivamente pela fonte, cuja voltagem, na maioria dos casos, varia entre 200 V e 30 KV. Durante a operação o filamento é mantido num potencial altamente negativo, pela fonte de alta voltagem, e os elétrons são emitidos pelo filamento aquecido em todas as direções. Envolvendo o filamento há o cilindro de Wehnelt ou grade catódica. Essa grade catódica funciona como um eletrodo adicional de controle e é polarizada negativamente por cerca de 500 V, através de uma resistência variável, em relação ao filamento. O cilindro de Wehnelt atua no sentido de focar os elétrons emitidos pelo filamento para dentro do canhão e controlar a

quantidade de elétrons emitidos pelo filamento, (Fig. 2.2). Abaixo do conjunto filamento/cilindro de Wehnelt se encontra um outro componente polar, o ânodo.

O filamento ao ser aquecido pela passagem da corrente elétrica (corrente de saturação) a uma temperatura de 2700 K (2427 °C) começa a emitir elétrons. Esses elétrons são repelidos pela polarização negativa da grade catódica, passando pelo orifício central existente na grade catódica e são então acelerados para dentro da coluna do MEV, devido a diferença de potencial (ΔV) entre a voltagem aplicada no filamento e o ânodo (terra). Para entender isso, é bom lembrar que entre o filamento e o ânodo há uma superfície equipotencial que atua no sentido de acelerar o feixe de elétrons primários do cátodo (maior potencial) para o ânodo (menor potencial). O furo no ânodo permite que somente uma fração dos elétrons emitidos continuem em direção ao interior da coluna. Em cada lente eletromagnética e abertura existente ao longo da coluna o diâmetro do feixe de elétrons se torna menor, e, conseqüentemente, a corrente do feixe fica algumas ordens de grandeza menor quando atinge a amostra. No caso do filamento de tungstênio a corrente de emissão que dentro do canhão (no “*crossover*”) é de 100 μA ao atingir a amostra é da ordem de 1 pA - 1 μA . De fato, a corrente do feixe que atinge a amostra seria a mesma corrente do “*crossover*” se a maioria dos elétrons não fosse interceptada pelas aberturas na coluna, especialmente pelo ânodo.

Efetivamente, o cilindro de Wehnelt e o ânodo funcionam como um sistema de lentes eletrostáticas. O resultado é a produção de um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro focalizado num ponto chamado de entrecruzamento (“*crossover*”), próximo ao orifício do ânodo. O ponto de entrecruzamento é o primeiro foco e é uma imagem da área de emissão do filamento, cujo tamanho depende do valor da tensão aplicada na grade. Aumentando a tensão, as linhas equipotenciais se afastam do filamento até um momento em que cessa a emissão. Portanto, para se obter uma corrente de feixe satisfatória, a área da emissão deve ser grande. Dependendo das distâncias filamento-grade catódica e grade catódica-ânodo, a imagem do primeiro foco pode ser feita menor que a área de emissão, permitindo assim a produção de um fino feixe de elétrons primários. Na realidade é o ponto de entrecruzamento, e não o filamento, que é usado como a fonte de elétrons para as lentes eletromagnéticas.

É importante que a imagem do primeiro foco seja menor possível porque a função das lentes condensadoras é a de tornar o feixe eletrônico divergente quando se afasta do canhão, em um feixe o mais fino possível, monocromático e focado na superfície da amostra. O diâmetro do “*crossover*” é o ponto de partida para a colimação e focagem do feixe eletrônico sobre a amostra. Se o diâmetro do “*crossover*” for grande, pode haver perda de resolução ou as lentes magnéticas serão muito solicitadas para colimarem e assim não haver perda de desempenho da coluna.

Observa-se do exposto acima que a resolução de um MEV não depende apenas da tensão de aceleração utilizada, mas também do desempenho das lentes condensadoras e do número de elétrons que se consegue tirar do filamento, mantendo a área de emissão a menor possível.

2.4.2. Características das Fontes

Para que uma fonte de elétrons seja considerada uma boa fonte, alguns parâmetros de desempenho devem ser considerados: densidade de corrente, brilho, tempo de vida, tamanho e estabilidade da fonte. O feixe eletrônico é frequentemente caracterizado pela densidade de corrente, expressa como:

$$J_b = (\text{corrente}/\text{área}) = i_b / \pi (d/2)^2 \quad (2.1)$$

e que pode ser medida em qualquer ponto da coluna. O valor de J_b varia ao passar por cada lente eletromagnética e pelas aberturas devido ao espalhamento angular (divergência) e interceptação do feixe. A medida da densidade de corrente não leva em conta a divergência do feixe eletrônico. Portanto esta grandeza não caracteriza de forma adequada o desempenho da fonte. Não adianta uma fonte produzir uma quantidade muito grande de elétrons se os mesmos são perdidos ao serem colimados pelas lentes eletromagnéticas, devido a grande divergência do feixe de elétrons. A divergência do feixe está diretamente relacionada com a área de emissão do filamento e com o tamanho do “*crossover*”. Quanto menor estas áreas, menos divergente será o feixe. O brilho (β) é o parâmetro mais adequado para caracterizar o desempenho de uma fonte. O brilho leva em conta tanto a densidade de corrente, como a divergência do feixe de elétrons e é expresso pela equação:

$$\beta = \text{corrente} / [(\text{área}) (\text{ângulo sólido})] = 4 i_b / \pi^2 d^2 \alpha^2 \quad (2.2)$$

medida em $A/cm^2 sr$, e onde i_b é a corrente do feixe em qualquer ponto da coluna, fora do canhão, d é o diâmetro do feixe neste ponto e α é o ângulo de divergência (ou convergência) do feixe. Estes parâmetros estão representados na Fig. 2.2.

O brilho do feixe eletrônico é uma grandeza muito importante para avaliar o desempenho de uma fonte, de tal maneira que mesmo valores aproximados são válidos. Um importante resultado é que o brilho do feixe de elétrons aumenta com a voltagem e diminui com o aumento da temperatura do filamento.

O filamento de tungstênio vem sendo a fonte mais utilizada nos últimos 50 anos pela maioria dos microscópios eletrônicos, apesar da existência de outras fontes emissoras; como o Hexaboreto de Lantânio (LaB_6), o Field Emission Gun (FEG), (Fig. 2.3) e que apresentam brilho mais intenso. Isto é consequência do seu baixo custo aliado ao seu bom desempenho. Em aplicações onde o alto brilho da fonte não é muito necessário, como para médios aumentos (na faixa de 10 000x e que são os aumentos normalmente usados para a análise de materiais), e onde se deseja um feixe bastante estável (caso da microanálise), o filamento de tungstênio pode ser considerado como a melhor opção de fonte.

Uma fonte típica de tungstênio é um filamento com cerca de 100 μm de diâmetro dobrado na forma de V, conforme pode ser visto na Fig. 2.3.a. Sob condições normais de operação a área de emissão de elétrons pelo filamento é de cerca de 100 μm x 150 μm e o tamanho da fonte no “*crossover*” fica entre 30 a 100 μm . Devido a este grande tamanho do “*crossover*” é necessário que o mesmo sofra uma grande redução no seu diâmetro pelas lentes eletromagnéticas para que o MEV tenha uma boa resolução. O brilho de uma fonte de tungstênio com o diâmetro do feixe no entrecruzamento, d_o , de 30 a 100 μm e α_o de 3×10^{-3} a 8×10^{-3} é em torno de $9,2 \times 10^4 A/cm^2sr$ a 20 KV. Aumentando a voltagem do filamento para 30 KV o brilho aumenta para cerca de $1,5 \times 10^5 A/cm^2sr$.

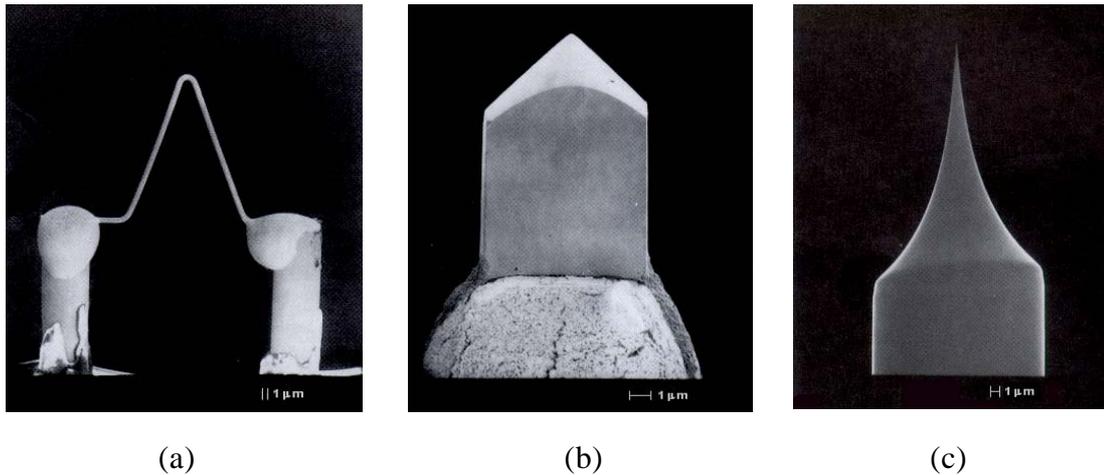


Figura 2.3. Micrografia eletrônica de um filamento de W (a), LaB₆ (b) e FEG (c) [1].

A boa estabilidade, na ordem de 1%, das fontes termoiônicas (W e LaB₆) é outro parâmetro muito importante a ser considerado principalmente no caso do uso de microanálise. A durabilidade de um filamento de tungstênio, quando sob razoável vácuo, da ordem de 10^{-3} Pa (10^{-5} Torr), é de 30 a 100 h. Os parâmetros discutidos acima são apresentados na Tab. 2.1, onde são comparados com outras fontes.

Uma maneira de melhorar o brilho da fonte é mudar o material da fonte (LaB₆) ou mudar o mecanismo de emissão (FEG) aumentando em uma ou mais ordens de grandeza. Das fontes de alto brilho, a fonte termoiônica de LaB₆ é a mais comum. Esta fonte oferece cerca de 5 a 10 vezes mais brilho que a fonte de tungstênio e um tempo de vida muito maior, conforme pode ser visto na tabela 2.1. No caso da fonte de LaB₆ a energia necessária para que ocorra emissão termoiônica dos elétrons é aproximadamente metade da energia necessária para o caso do filamento de tungstênio. O valor típico da densidade de corrente de operação do LaB₆ é de 40 A/cm^2 a 1800 K ($1527 \text{ }^\circ\text{C}$). No caso do filamento de tungstênio é de $3,4 \text{ A/cm}^2$ quando aquecido a uma temperatura de 2700 K ($2427 \text{ }^\circ\text{C}$). Uma fonte de LaB₆ é geralmente de maior custo operacional do que uma fonte de tungstênio. O vácuo necessário para sua operação é bem mais elevado, menor do que 10^{-5} Pa (10^{-7} Torr), necessitando do uso de bombas turbomoleculares. O custo de uma fonte de LaB₆ é cerca de 10 vezes maior que uma fonte de tungstênio. Entretanto o aumento significativo da corrente do filamento e o grande tempo de vida destas fontes ($\geq 1000 \text{ h}$) justificam o seu emprego.

Tabela 2.1. Comparação de várias fontes a 20 kV [1].

Fonte	Brilho (A/cm ² sr)	Tempo de vida (h)	Tamanho da Fonte (no crossover)	Estabilidade da corrente do feixe
Tungstênio	10 ³	40 – 100	30 - 100 mm	1%
LaB ₆	10 ⁶	200 - 1 000	5 - 50 mm	1%
FEG	10 ⁸	> 10 000	< 5 nm	5%

As fontes de elétrons descritas anteriormente são fontes termoiônicas cuja desvantagem é o menor brilho e a evaporação da fonte. A fonte de emissão eletrostática (Field Emission Electron Guns) é normalmente um monocristal de tungstênio na forma de um fio com uma ponta extremamente fina (Fig. 2.3.c). Como a ponta do filamento é muito fina, cerca de 100 nm ou menos, o campo elétrico fica extremamente alto. Como resultado tem-se uma grande emissão de elétrons e conseqüente uma elevada densidade de corrente, cerca de 10⁵ A/cm², quando comparada com a do filamento de tungstênio que é de 3 A/cm². Como a área do primeiro foco (fonte virtual) é de aproximadamente 10 nm a demagnificação (redução) do feixe de elétrons não precisa ser tão intensa podendo se obter uma resolução de 1 a 2 nm. As fontes de emissão eletrostáticas podem ser aquecidas ou não, sendo que as fontes frias necessitam de vácuo mais elevado (<10⁻¹⁰ Torr) do que as aquecidas (<10⁻⁹ Torr).

As fontes de emissão eletrostáticas produzem excelentes imagens, como resultado da maior corrente e do menor tamanho do feixe eletrônico. Entretanto, devido a menor estabilidade do feixe eletrônico, quando comparado as fontes termoiônicas (Tabela 2.1) torna essas fontes não adequada para o uso em micronálise. Aliada ainda a necessidade de elevado vácuo, fazem com que essas fontes sejam pouco empregadas.

2.5. SISTEMA DE LENTES

O objetivo do sistema de lentes do MEV, situado logo abaixo do canhão de elétrons, é o de demagnificar a imagem do “*crossover*” ($d_0 \sim 10-50 \mu\text{m}$ no caso das fontes termoiônicas) para um tamanho final de $1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ ao atingir a amostra. Isto representa uma demagnificação da ordem de 10 000 vezes. No caso do sistema de emissão eletrostáticas, como o tamanho da fonte já é pequeno, essa redução é da ordem de 10-100 vezes.

Os elétrons podem ser focados pela ação de um campo eletrostático ou de um campo magnético. A primeira focagem dos elétrons dentro do canhão e que resultou no “*crossover*” é realizada pela ação de um campo eletrostático. As demais lentes dentro da coluna, na grande maioria dos microscópios, são lentes eletromagnéticas. Nos trabalhos iniciais de construção do MEV foram utilizadas lentes condensadoras eletrostáticas e que mais tarde foram substituídas pelas lentes eletromagnéticas. Essas lentes são as mais usadas pois apresentam menor coeficiente de aberração. Mesmo com a focagem magnética, as lentes eletrônicas são bem menos eficiente do que as lentes de vidro para focar a luz. Algumas aberrações que podem ser corrigidas com as lentes de vidro não é possível com as lentes eletrônicas.

Fazem parte do sistema de lentes três condensadoras, sendo a última chamada de objetiva. As duas primeiras condensadoras atuam no sentido de colimar o feixe de elétrons primários o máximo possível, demagnificando a imagem do “*crossover*”, enquanto que a objetiva atua no sentido de reduzir aberrações esféricas. Normalmente as lentes condensadoras e a objetiva são controladas automática e simultaneamente.

A lente eletromagnética consiste num cilindro de ferro com um furo central através do qual passa o eixo ótico eletrônico do microscópio. No interior do cilindro, e envolvendo o eixo ótico existem muitas bobinas de cobre (Fig. 2.4) através da qual circula uma corrente quando a lente está em operação. Esta configuração cria um campo magnético homogêneo no centro do cilindro com o campo magnético na direção norte - sul.

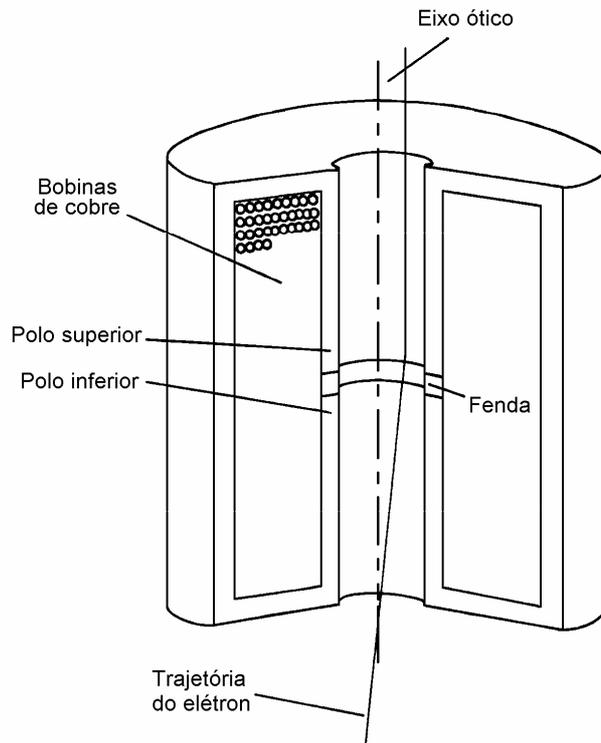


Figura 2.4. Diagrama esquemático de uma lente eletromagnética [3].

Na parte central da lente existe uma fenda no cilindro de Fe (Fig. 2.4) de tal modo a modificar o campo magnético e desviar os elétrons do feixe que se encontram fora do eixo ótico. O grau de deflexão dos elétrons com mesma energia será maior para aqueles que se encontram mais distante do eixo ótico.

A deflexão do feixe de elétrons irá depender também da energia dos elétrons do feixe e da intensidade do campo magnético. Quanto menor a energia dos elétrons, maior será a deflexão do feixe e quanto maior a intensidade da corrente nas bobinas de cobre, mais intenso será o campo magnético e maior será a deflexão do feixe de elétrons.

O campo magnético dentro da fenda tem duas componentes: uma ao longo da direção do eixo ótico e outra perpendicular ao mesmo. Esta última é que causa o movimento em espiral dos elétrons a medida que os mesmos atravessam a coluna. Quanto mais intenso for o campo magnético, mais intenso será este movimento. É este efeito em espiral do movimento dos elétrons que causa a rotação da imagem quando a corrente na

lente final é alterada, por exemplo, quando se refoca a amostra que tenha sido mudada para uma diferente altura.

Quando se altera a altura da amostra em análise, ou seja, quando se desloca o eixo Z, a superfície da amostra perde foco. Esse movimento altera a distância de trabalho (working distance - WD), que é a distância entre a superfície da amostra e a parte inferior da lente objetiva. Neste caso a focagem é feita ajustando a corrente na lente objetiva, para obter a distância focal correta para a mostra em análise.

A distância focal f diminui com o aumento da corrente nas bobinas, tornando a lente mais intensa. A distância focal também é dependente da voltagem de aceleração do feixe eletrônico, pois a velocidade dos elétrons aumenta com o aumento da voltagem do feixe (alto KV). Todos os microscópios modernos automaticamente variam a corrente das lentes em função do aumento da voltagem do feixe compensando assim a mudança na distância focal.

Lentes Condensadoras

A maioria dos microscópios é equipado com duas lentes condensadoras, cuja função é demagnificar o feixe eletrônico. Conforme descrito anteriormente, quanto maior a corrente que flui pelas condensadoras, menor o tamanho final do feixe eletrônico e conseqüentemente menor a corrente do feixe que atinge a amostra. As condensadoras são normalmente refrigeradas ao ar, pois são lentes mais fracas e o calor por elas gerado devido a passagem de corrente é facilmente dissipado.

Lente Objetiva

A última lente da coluna é a objetiva, cujo principal papel é focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico (eixo Z) da coluna. Como a lente objetiva é a lente mais potente do MEV, com uma intensa corrente fluindo através de suas bobinas, ela normalmente precisa ser refrigerada. Esta lente normalmente contém as bobinas defletoras, as bobinas de correção do astigmatismo e a abertura final.

2.6. DEMAGNIFICAÇÃO DO FEIXE ELETRÔNICO

A demagnificação de um feixe eletrônico é similar a demagnificação de um feixe de luz. A equação que descreve a distância focal é a mesma que a usada na ótica:

$$1/f = 1/p + 1/q \quad (2.3)$$

onde p é a distância do objeto ao centro da lente e q é a distância do centro da lente a imagem, conforme mostrado na Fig. 2.5. Observe que a distância focal é a distância do centro da lente até um ponto onde um raio paralelo ao eixo cruza o eixo pela ação da lente.

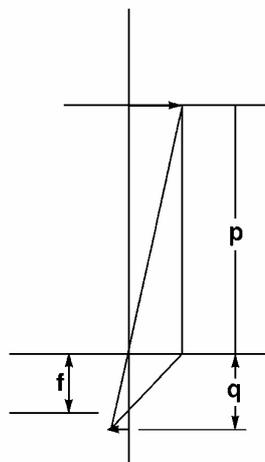


Figura 2.5. Esquema da trajetória do raio para determinação de f .

A Fig. 2.6. mostra o esquema de controle dos parâmetros do microscópio para o caso de um MEV com duas lentes. É claro que os desvios do feixe causados pelas lentes estão mostrados de maneira exagerada, o ângulo α típico é da ordem de 0,001 a 0,02 radianos ($0,05 - 1^\circ$). O “*crossover*” do canhão eletrônico, de diâmetro d_0 e ângulo de divergência α_0 , ao atravessar a primeira condensadora é reduzido para um diâmetro d_1 com um aumento do ângulo de divergência para α_1 . Nos microscópios de varredura antes da primeira condensadora existe uma abertura cujo papel é bloquear os elétrons que saem do “*crossover*” muito espalhados (com grande α_0).

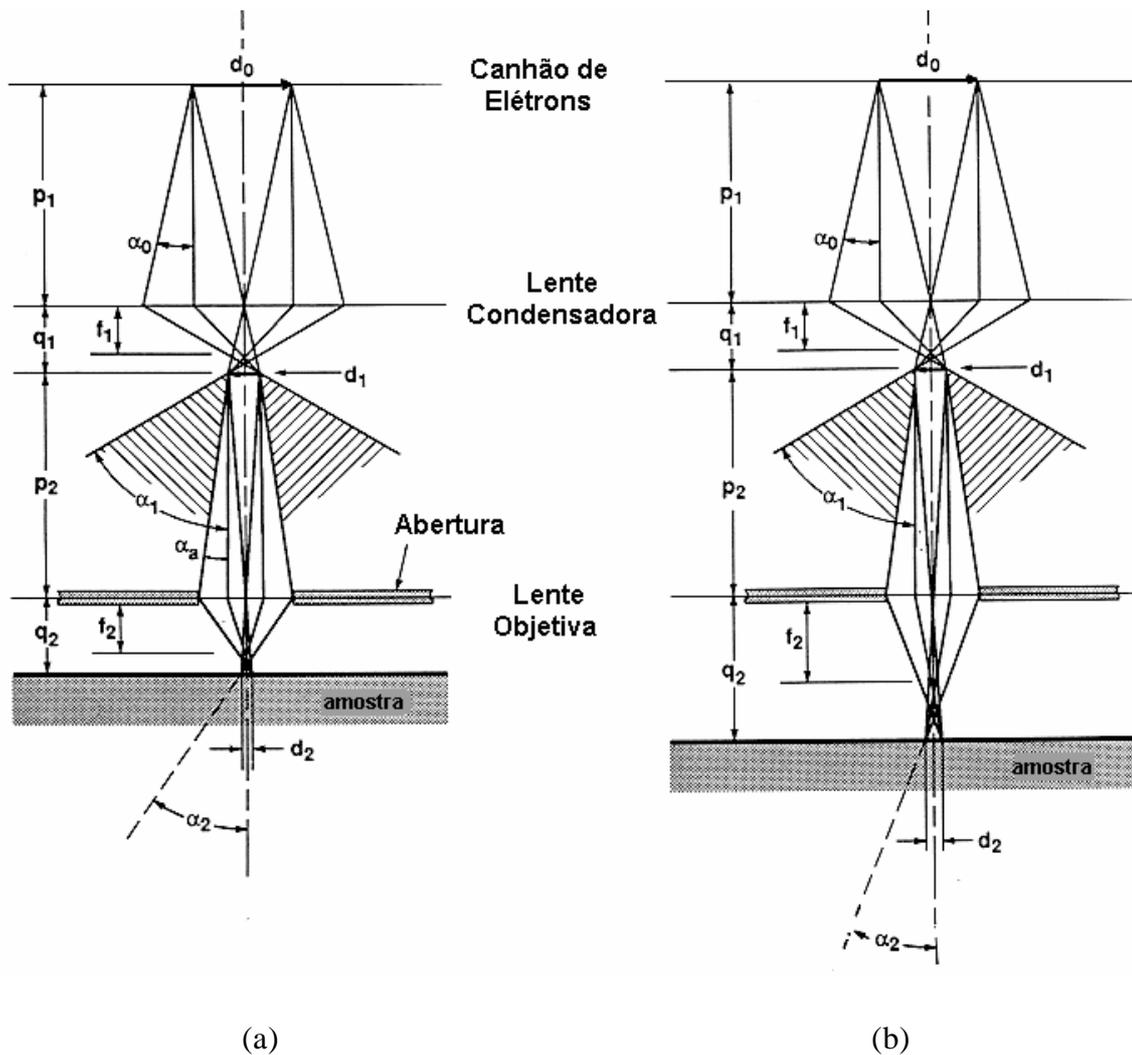


Figura 2.6. Ótica geométrica da demagnificação do feixe eletrônico para uma coluna com duas lentes: uma condensadora e uma objetiva. Em (a) com pequena distância de trabalho e em (b) com grande distância de trabalho [1].

Observa-se na Fig. 2.6 que a distância p_1 do *crossover* até a depressão central da lente é constante, enquanto que a distância q_1 entre a lente condensadora e o próximo ponto de entrecruzamento do feixe é variável variando a corrente na lente condensadora. A medida que a corrente nas bobinas da lente aumenta a distância focal f_1 diminui. Como visto anteriormente, também a medida que a corrente nas bobinas da lente aumenta a demagnificação do feixe será maior, reduzindo o tamanho do diâmetro do feixe d_1 e aumentando o ângulo de divergência α_1 dos elétrons no ponto de entrecruzamento abaixo da lente condensadora.

Efeito do tamanho da abertura final

A abertura final, com diâmetro de 50 a 300 μm , é colocada na última lente (objetiva), conforme pode ser visto na Fig. 2.6.a. Esta abertura diminui o ângulo de divergência α_1 dos elétrons da condensadora para um ângulo α_o dos elétrons que entram na objetiva. O ângulo final de divergência α_2 do feixe eletrônico é que irá determinar a profundidade de foco e que está relacionado com o tamanho da abertura final. Pequenos ângulos α_2 causam maior profundidade de foco.

Efeito da distância de trabalho

A lente objetiva pode focar o feixe final em diferentes alturas, conforme pode ser visto na Fig. 2.6. Em ambos os esquemas da Fig. 2.6 a intensidade das lentes condensadoras é igual, causando uma mesma redução do feixe. O tamanho das aberturas também é igual, de tal maneira que α_a é o mesmo, em ambos os casos. Para que o feixe final possa ser focado a uma distância maior da objetiva, aumentando a distância de trabalho, a corrente na lente objetiva deve ser diminuída, aumentando a distância focal f_2 da lente. O ângulo de convergência α_2 , neste caso, diminui e como consequência tem-se um aumento na profundidade de foco.

Observando a Fig. 2.6 fica fácil de entender o que ocorre quando uma distância de trabalho é selecionada fixando a corrente na objetiva e se move a amostra verticalmente ao longo do eixo z até que a amostra alcance o foco.

2.7. ABERRAÇÕES DAS LENTES

Como resultado da deflexão não ideal da lente magnética, erros óticos na formação do feixe são introduzidos. Esses erros são conhecidos como aberrações e causam uma defasagem dos raios eletrônicos no foco. Como resultado a imagem fica desfocada. As três principais aberrações das lente eletromagnéticas são: astigmatismo, aberração esférica e aberração cromática.

Astigmatismo

Resultado do campo magnético não simétrico de maneira que a lente atua de maneira diferente nas diferentes direções do feixe eletrônico. Esta não simetria do campo é resultado da não homogeneidade do material usado na lente, assimetria das bobinas, mínima sujeira na abertura, carregamento das regiões vizinhas ao eixo ótico ou mesmo do próprio carregamento da amostra. Por exemplo, se devido a esta não simetria a lente apresentar uma forma elíptica ao invés de circular, dois elétrons que divergem de um mesmo ponto serão focados em pontos diferentes, como duas linhas separadas ao invés de um ponto, Fig. 2.7. O astigmatismo causa um alargamento final do feixe para um tamanho d_a , mesmo que a lente esteja livre de todas as outras aberrações.

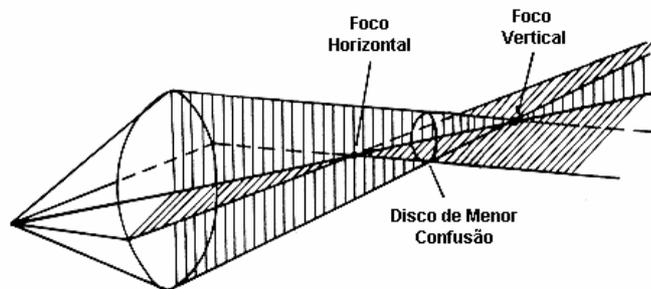


Figura 2.7. Diagrama esquemático mostrando a origem do astigmatismo [3].

O astigmatismo fica evidenciado para aumentos relativamente grandes, da ordem de 10.000 x ou maior. O efeito do astigmatismo é detectado quando ao se focar a imagem e a mesma for levemente desfocada acima ou abaixo da distância focal correta, a imagem fica esticada em direções perpendiculares. Esse estiramento da imagem desaparece no ponto correto do foco, mas a imagem fica nublada, como se continuasse desfocada. A correção do astigmatismo é feita pelo uso de oito bobinas, divididas em dois grupos de quatro. A aplicação de um leve campo magnético suplementar, na direção correta, fazem a lente aparecer simétrica em relação ao feixe eletrônico. Na Fig. 2.7 observa-se que um ponto ao ser focado aparece como duas linhas na imagem e que ao se corrigir o astigmatismo com o uso das bobinas, as duas linhas são forçadas para um mesmo foco de tamanho d_o . Se os parâmetros do MEV estirem corretos e não for possível corrigir o astigmatismo da imagem, é necessário então limpar as aberturas e/ou o tubo da coluna e alinhar a coluna.

Aberração Esférica

A aberração esférica ocorre quando a trajetória dos elétrons que estão mais distantes do centro do eixo óptico é muito mais defletida pelo campo magnético do que a trajetória dos elétrons próximos ao centro, Fig. 2.8.a. Neste caso, a deflexão do feixe eletrônico irá originar vários focos cuja posição depende da distância do centro do eixo óptico. A menor imagem do ponto P ocorre I' e I'' e é conhecida como disco esférico de mínima distorção.

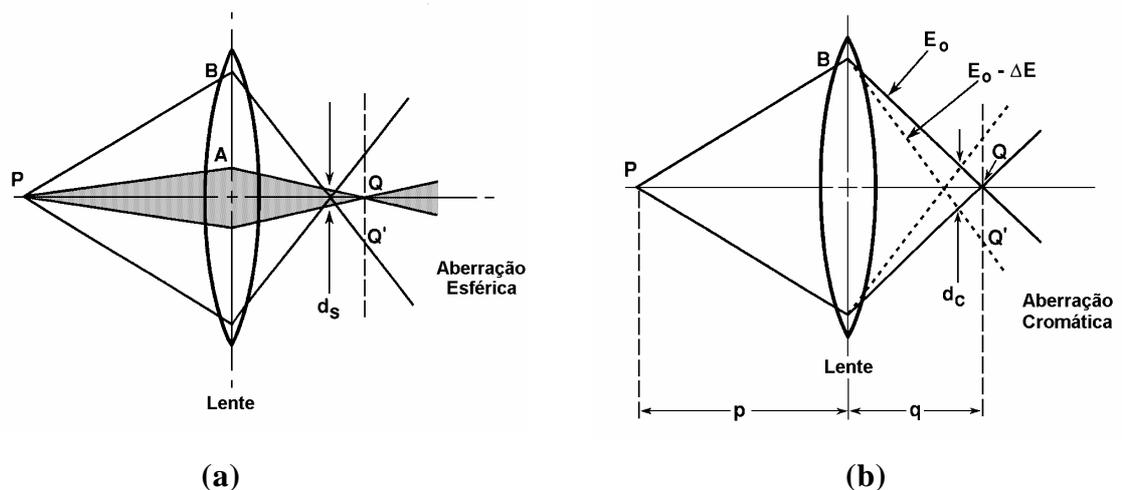


Figura 2.8. Diagrama esquemático mostrando aberração esférica (a) e cromática (b) [2].

A aberração esférica do feixe eletrônico não pode ser removida como no caso da ótica pela combinação de uma lente positiva e uma negativa. No caso do feixe de elétrons a única maneira é diminuir a divergência do feixe pelo uso de uma abertura menor na objetiva. Infelizmente isto irá causar uma diminuição na corrente do feixe.

Aberração Cromática

A aberração esférica ocorre como resultado da variação de energia dos elétrons do feixe primário. A deflexão da trajetória dos elétrons depende não somente da sua posição mas também da sua energia. Desta maneira elétrons que estejam posicionados a uma mesma distância do centro do eixo eletrônico, serão focados em pontos diferentes dependendo dos valores de suas energias.

A Fig. 2.8 mostra que para dois elétrons de mesma trajetória PB mas com diferentes energias, por exemplo E_0 e $E_0 - \Delta E$, os mesmos serão focados em diferentes pontos no

plano da imagem (respectivamente Q e Q'). Esta aberração faz com que a imagem do ponto P seja aumentada para $2QQ'$. A menor imagem do ponto P é o disco esférico d_C .

2.8. VARREDURA DO FEIXE DE ELÉTRONS

Nas seções anteriores foi visto a formação do crossover pelo canhão eletrônico e a demagnificação e focagem do feixe de elétrons na superfície da amostra. O resultado é a incidência sobre a amostra de um feixe estacionário. Este feixe é então defletido sobre a amostra por um par de bobinas eletromagnéticas situadas numa depressão dentro da objetiva, acima da abertura final. O feixe é defletido sobre a amostra na direção x e y , conforme pode ser visto na Fig. 2.9.

A varredura do feixe de elétrons pelas bobinas defletoras é também acompanhado pela deflexão de sua imagem no vídeo. O aumento da varredura da imagem é simplesmente a relação entre o tamanho da imagem no vídeo pelo tamanho da área varrida na amostra. Como o tamanho da imagem do vídeo não varia, as bobinas de deflexão é que serão as responsáveis pelo aumento da amostra. Quanto maior o aumento, menor a região varrida e menor a deflexão do feixe.

É muito importante do fato de se poder variar o aumento da imagem somente variando a área varrida sem ter que modificar outros parâmetros do MEV. Uma consequência é a possibilidade do operador selecionar um aumento maior do que o desejado para a imagem, podendo então focar adequadamente o feixe na amostra e com isso obter uma correta focagem.

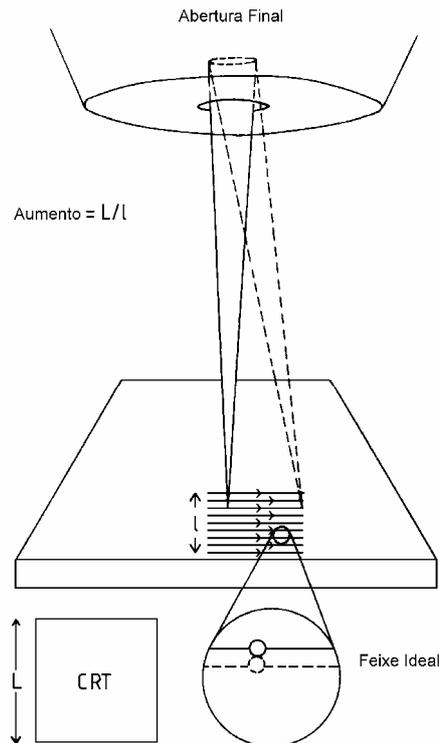


Figura 2.9. Esquema da varredura do feixe de elétrons [3].

Conforme pode ser observado na Fig. 2.9, o tamanho do feixe considerado ideal, para um determinado aumento, é aquele cujas bordas do feixe tocam levemente a linha anteriormente varrida. Se o diâmetro do feixe é muito grande, ocorre uma sobreposição das linhas varridas e o resultado é uma imagem fora de foco.

A outra situação é quando o diâmetro do feixe é muito pequeno. Neste caso ao reduzir o diâmetro do feixe pelo ajuste da corrente nas lentes condensadoras, conforme visto anteriormente, o número de elétrons no feixe, e, conseqüentemente, o número de elétrons que irão interagir com a amostra é também reduzido. Isto significa que para obter o mesmo brilho na imagem, como seria com o feixe ideal, o sinal reduzido precisa ser amplificado, resultando em aumento de ruído eletrônico. Outra conseqüência do tamanho do feixe muito pequeno é que algumas áreas da amostra, onde as bordas do feixe não se encontram não serão varridas pelo feixe de elétrons.

Quando a voltagem de aceleração do feixe primário é diminuída, o circuito eletrônico automaticamente compensa a corrente das lentes de tal maneira a acomodar esses elétrons

menos energéticos e manter as mesmas condições de demagnificação do feixe e de foco como as que se tinha para elevada voltagem. Entretanto esse elétrons menos energéticos são mais sujeitos a aberrações óticas (aberrações cromáticas) e mais sensíveis a pequenas variações do campo magnético.

Resumindo; as correntes nas lentes condensadoras, o material da amostra e a voltagem aplicada influenciam efetivamente no tamanho do diâmetro do feixe selecionado. De tal maneira que o procedimento mais correto para selecionar o diâmetro ideal do feixe para uma determinada condição é através da experiência. Isto normalmente é feito selecionando o aumento que se deseja da imagem e gradualmente ir reduzindo o diâmetro do feixe até que depois de ajustado a correção do astigmatismo e refocada novamente é obtida uma imagem bem nítida.

Como visto anteriormente, a quantidade de ruído eletrônico irá aumentar a medida que se reduz o tamanho do feixe. Este ruído pode ser eletronicamente retirado da imagem ao selecionar uma varredura mais lenta. Geralmente quanto menor a velocidade de varredura, maior será a redução do ruído eletrônico.

CAPÍTULO TRÊS

FORMAÇÃO, PROCESSAMENTO E INTERPRETAÇÃO DA IMAGEM

3.1. INTRODUÇÃO

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra.

Para que o analista possa entender e fazer uso das ricas informações provenientes destas radiações na forma de imagem ou da microanálise, é necessário que o mesmo entenda os fenômenos físicos que ocorrem nestas interações.

Neste capítulo serão apresentadas as noções básicas das complexas interações elétron-amostra com a finalidade de fornecer as informações necessárias para a interpretação das imagens fornecidas pelo MEV. É muito importante observar que apesar do grande controle dos parâmetros do feixe eletrônico antes de atingir a amostra, assim que os elétrons penetram na mesma, o processo de espalhamento é que irá controlar as informações obtidas. Por isso é muito importante saber qual o volume da amostra em que ocorrem estas interações.

3.2. INTERAÇÕES ELÉTRONS-AMOSTRA

O elétron do feixe eletrônico ao atingir a superfície da amostra irá interagir com os átomos da amostra. Como consequência da presença do potencial atômico e nuclear da amostra este elétron sofrerá modificação na sua velocidade inicial. Esta variação da velocidade pode ser somente na direção ou pode ocorrer tanto na direção quanto no módulo (magnitude). As interações nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que

ocorra variação na sua energia cinética são ditas interações elásticas. Aquelas em que há transferência de energia do elétron primário (e_p) para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas.

Se o elétron penetra no átomo de maneira a alcançar o núcleo, o potencial columbiano do núcleo carregado positivamente irá influenciar na velocidade do elétron. Classicamente, este mecanismo de interação é conhecido como espalhamento Rutherford e o desvio do elétron da sua trajetória inicial pode ser calculado com boa precisão. A força que atua sobre o elétron ao se aproximar do núcleo é a força de Coulomb, portanto diretamente proporcional a carga do núcleo, ou seja, ao número atômico Z . É importante observar que o movimento do núcleo é muito pouco afetado pelo movimento do elétron devido a sua grande massa, cerca de 1830 vezes a massa do elétron. Na interação entre o elétron e o núcleo existe conservação do momento e energia, sendo portanto uma interação do tipo elástica.

Entretanto, para uma correta interpretação é necessário também levar em conta a presença dos elétrons do próprio átomo. O elétron do feixe ao penetrar no átomo irá interagir também com os elétrons ao redor do átomo resultando principalmente em espalhamento inelástico do elétron e transferência de energia para o átomo. Como resultado destas interações, elétrons das várias camadas do átomo poderão ser liberados e/ou excitados. A maioria dos elétrons das camadas externas do átomo sofrem este tipo de interações inelásticas pois estes elétrons requerem pouca energia para serem removidos. Estes elétrons irão se mover pelo material e também poderão sofrer interações inelásticas. Além disso, o átomo excitado, aquele do qual foi retirado um elétron, poderá captar um elétron que esteja se movendo na amostra, resultante de outras excitações ou elétrons provenientes do aterramento da amostra. Estes elétrons são elétrons pouco energéticos e somente aqueles que se encontram muito próximos da superfície e que possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira superficial é que conseguem escapar do material.

A profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material a qual influencia tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico. Em particular o espalhamento inelástico, que causa a redução da velocidade, é mais intenso para materiais com elevado Z do que para materiais com baixo Z . Isso significa que apesar do espalhamento elástico aumentar para materiais com elevado Z , a profundidade de

penetração é menor do que para baixo número atômico. Com base em modelos de probabilidade de ocorrência de espalhamentos elásticos e inelásticos, foi criada a simulação de Monte-Carlo, onde são definidos os ângulos de espalhamento e transferência de energia [1-4]. Através desta simulação as direções aleatórias dos elétrons no interior da amostra são calculadas e estatisticamente os caminhos mais prováveis obtidos, resultando numa boa aproximação do volume de interações. Alguns desses tipos de simulação são mostrados na Fig. 3.1 para o C, Fe, Ag e Au.

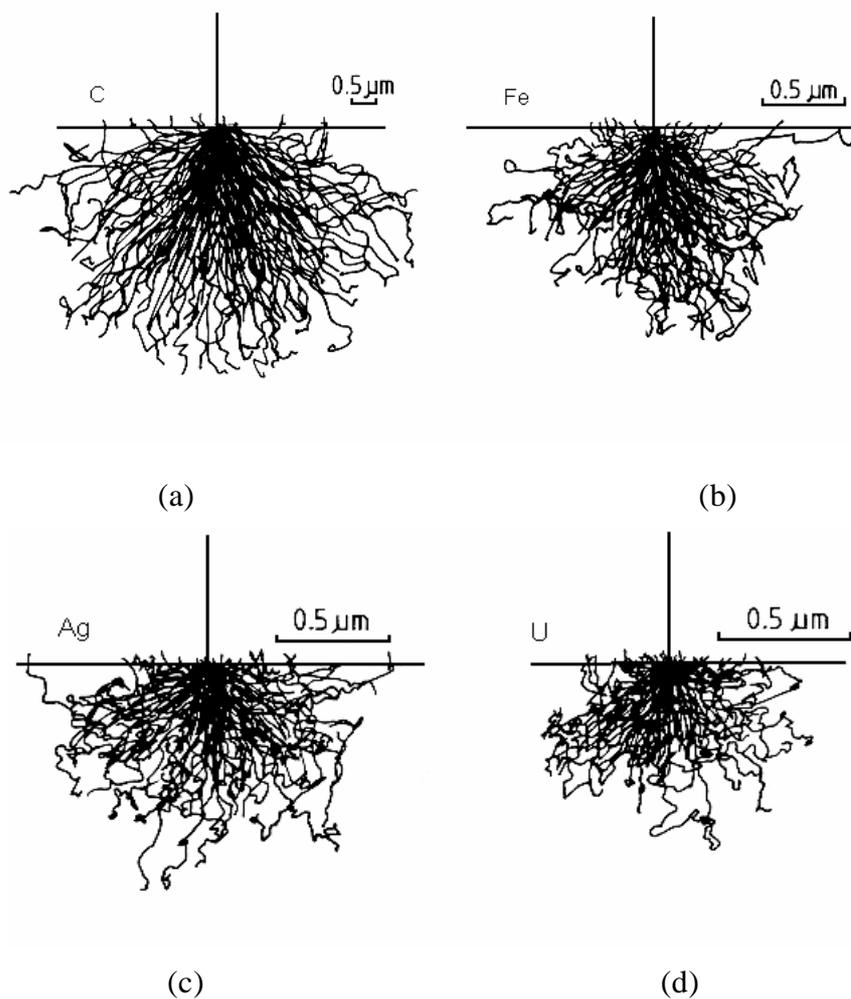


Figura 3.1. Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de amostra de Carbono (a), Ferro (b), Prata (c) e Ouro (d) com o feixe de elétrons primários de 20 KeV [3].

Analisando os aumentos destas figuras, observa-se que existe uma grande influência no valor de Z do material com o volume de interação. Neste caso, onde a energia do feixe

de elétrons primários é de 20 KeV, a profundidade de penetração para o caso do carbono é de 3 μm e para a prata é de 0,7 μm .

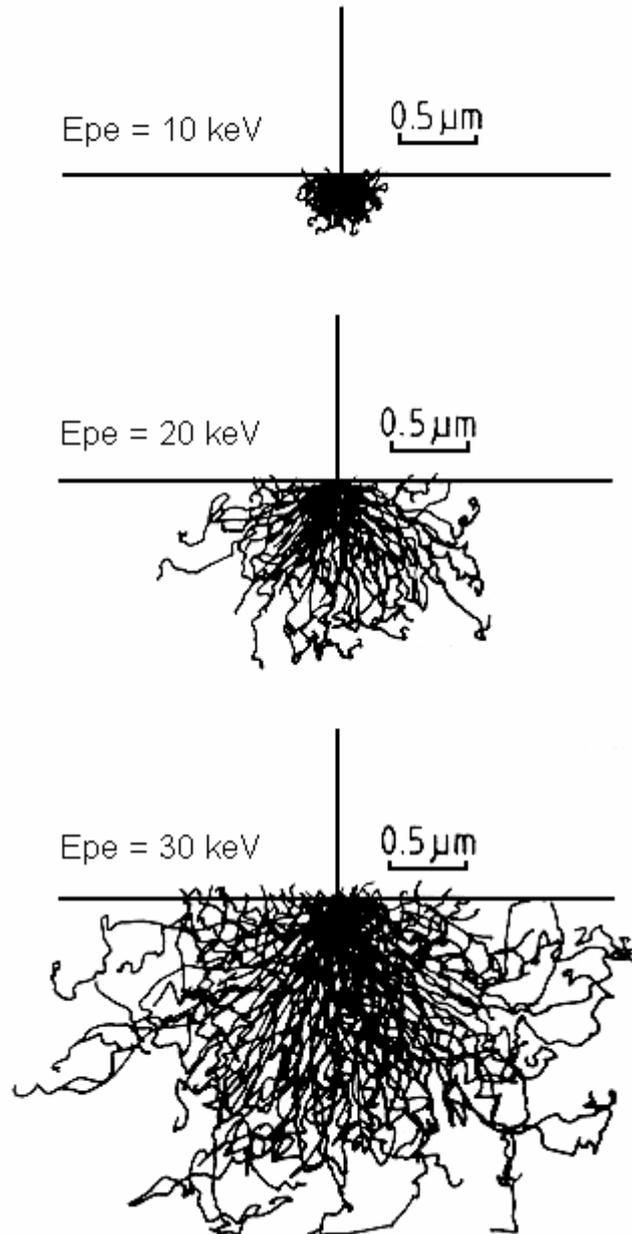


Figura 3.2. Simulação de Monte Carlo do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário [3].

A influência da energia inicial do feixe de elétrons primários pode ser observada na Fig.3.2 para o caso do ferro. Como pode ser visto nestas figuras a profundidade de penetração aumenta com o aumento da energia do feixe primário. Um bom conhecimento acerca da região de interação é muito importante quando se trabalha com materiais não homogêneos, como é o caso de camadas, filmes finos, inclusões em metais.

A forma do volume de interação também é influenciada pela estrutura interna do material. Por exemplo, num material com estrutura cristalina, os elétrons penetram por determinados canais preferenciais, sem muita perda de sua energia interna. Se a direção destes canais for a mesma dos elétrons primários, haverá um aumento na profundidade de penetração.

3.3. ORIGEM DOS SINAIS

Como foi discutido na seção anterior, o elétron perde energia no seu caminho através do material. Esta energia é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra.

Como resultado das interações elásticas e inelásticas o elétron pode se tornar um elétron retroespalhado (ERE), com energia máxima igual a energia do elétron primário (neste caso ocorreu somente uma única colisão). Tem-se também a ocorrência de ionização, com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Os elétrons produzidos deixam o material com uma energia média de 2 a 5 eV. Esses elétrons são chamados de elétrons secundários e são provenientes de uma região de muito pouca profundidade, cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para o carbono. É importante observar que os elétrons retroespalhados produzidos em regiões mais profundas na amostra, também têm energia suficiente para originar elétrons secundários quando estão voltando para a superfície. Isto significa que os elétrons secundários (ES) podem também ser gerados fora do volume de interação do elétron primário. Esta produção de elétrons secundários pode inclusive ocorrer fora da amostra. Por exemplo, quando um elétron retroespalhado (ERE)

atinge a parede da câmara da amostra ou a parte inferior da coluna. Estes efeitos estão representados esquematicamente na Fig. 3.3.

O resultado da ionização do átomo pela interação do elétron primário, é a presença do vazio numa das camadas. Uma das maneiras do átomo perder o excesso de energia é através da sua transferência para um elétron de outra camada, resultando na formação de um elétron com energia característica do material. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV e são chamados de elétrons Auger.

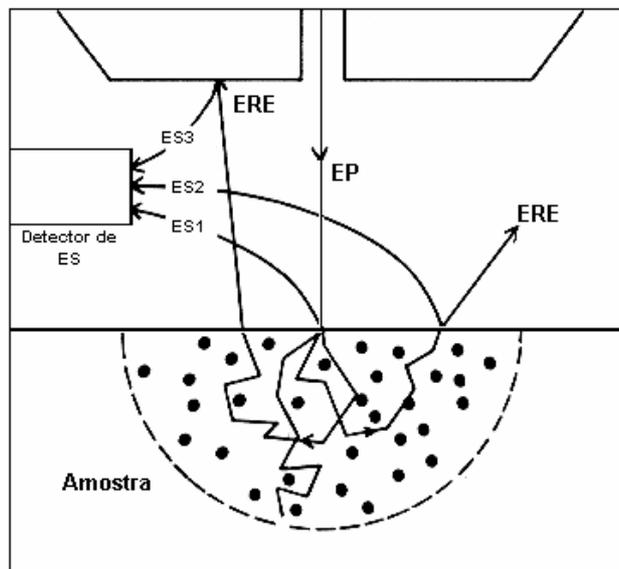


Figura 3.3. Esquema da produção dos elétrons secundários e retroespalhados [3].

O espectro de todos os elétrons provenientes da amostra quando a mesma é irradiada por um feixe com energia E_p é mostrado na Fig. 3.4. Os elétrons secundários possuem energia inferior a 50 eV e os elétrons retroespalhados energia superior a esta.

O elevado pico em torno dos elétrons primários é devido ao espalhamento Rutherford e este processo aumenta com o aumento do número atômico Z . Portanto, os elétrons retroespalhados emitidos pela amostra refletem o valor médio de Z do material: este é o mais importante mecanismo de contraste dos ERE e que será visto na seção 3.4.

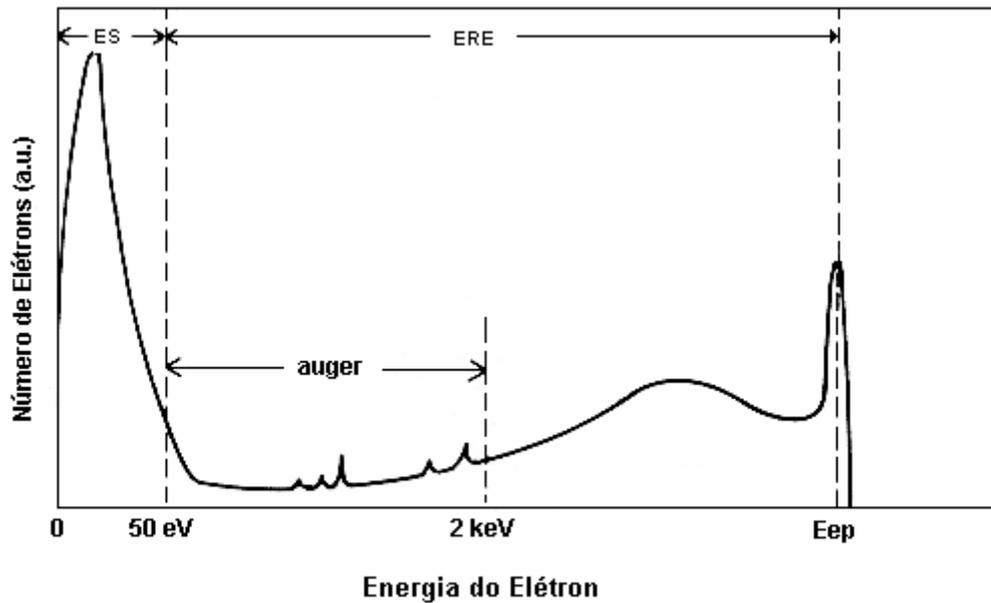


Figura 3.4. Espectro dos elétrons que deixam a amostra [3].

Uma outra maneira do átomo preencher a vacância em uma de suas camadas é através da captura de um elétron de uma camada de maior energia. Este elétron salta para uma camada de menor energia e a diferença na energia é emitida na forma de um quantum de raio-X. Como os níveis de energia de um átomo são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da mecânica quântica, a energia dos raios-X é característica de cada átomo.

Os raios-X são produzidos em qualquer região pelos elétrons primários e têm suficiente energia para remover um elétron de uma camada interna de outro átomo. No seu trajeto em direção a superfície o quanta de raio-X pode ser capturado por um outro átomo, e que por sua vez pode originar um outro raio-X, normalmente com menor energia. Este fenômeno é conhecido como fluorescência, influenciando na posição na qual os raios-X são emitidos e diminuindo também a quantidade de raios-X que seriam originalmente produzidos.

Se um elétron do feixe primário interage com o núcleo, de maneira que o mesmo é retroespalhado, existe uma força intensa movendo o elétron (partícula carregada). Como resultado desta interação uma onda eletromagnética é originada durante esta desaceleração.

O resultado é a geração de raio-X com energia ou comprimento de onda variando de 0 até o valor da radiação característica. Como resultado da emissão de raios-X existem sempre cargas se movendo e esta radiação de desaceleração (Bremsstrahlung) é conhecida como raios-X contínuos.

A energia entregue à amostra pelo feixe de elétrons também pode ser liberada da amostra na forma de luz (fótons). O fóton de luz é originado em transições eletrônicas de baixa energia, isto é, transições da banda de condução para a banda de valência ou pela desexcitação de átomos ou moléculas. Neste processo de emissão de luz, que é chamado de catodoluminescência, os elétrons da camada externa são envolvidos. A capacidade de um material emitir ou não luz como resultado de um bombardeamento eletrônico, irá depender da sua estrutura e da sua transparência em relação ao comprimento de onda envolvido. Minerais e materiais semicondutores são materiais que apresentam boa luminescência e neste caso a intensidade luminescente depende fortemente do tipo e da concentração dos dopantes [5].

Se as amostras forem muito finas, os elétrons serão capazes de atravessar o material, emergindo com energia inferior e com um leve desvio em relação a direção do feixe incidente (difração). Esses elétrons que emergem da amostra com trajetória dependente da difração sofrida e com energia que traz informações da amostra, são analisados pela Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

No caso da Microscopia Eletrônica de Varredura as amostras são espessas o suficiente para se assumir que o feixe eletrônico é totalmente desacelerado na amostra. A quantidade de elétrons secundários que deixam a amostra i_{ES} está relacionado com o número total de elétrons que chegam na amostra (elétrons primários i_{EP}) pelo coeficiente de emissão de emissão de elétrons secundários δ :

$$\delta = i_{ES} / i_{EP} \quad (3.1)$$

Da mesma maneira para os elétrons retroespalhados (ERE)

$$\eta = i_{ERE} / i_{EP} \quad (3.2)$$

De tal maneira que o número total de elétrons que deixa a amostra é dado por:

$$i_{ES} + i_{ERE} = \sigma \cdot i_{EP} = \sigma \cdot i_{EP} \quad (3.3)$$

Se $\sigma = 1$ não ocorrerá o carregamento da amostra pois para cada elétron que atinge a amostra um elétron deixará a mesma. Os valores de δ e η dependem da alta tensão (voltagem do feixe) selecionada e do tipo de material, isto é, do valor de Z da amostra. Se $\eta \neq 1$ existe um fluxo de elétrons deixando ou penetrando na amostra. Na MEV o carregamento da amostra é compensado pelo aterramento da amostra. Esta corrente de compensação é chamada de corrente da amostra (CA). O balanço da corrente é dado então por:

$$i_{EP} = (i_{ES} + i_{ERE}) + i_{CA} \quad (3.4)$$

ou

$$i_{CA} = (1 - \sigma) \cdot i_{EP} \quad (3.5)$$

Um esquema destas correntes de compensação é mostrado na Fig. 3.5.

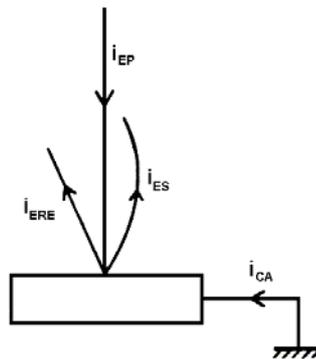


Figura 3.5. Balanço da corrente total em uma espécie irradiada por um feixe de elétrons.

Como $(i_{ES} + i_{ERE})$ pode ser igual ou maior que i_{EP} a corrente da amostra pode ser positiva ou negativa, dependendo do valor de σ . A varredura do feixe de elétrons resulta

numa dependência da corrente com o tempo ($i_{ES} + i_{ERE}$) e como i_{EP} é constante, a variação de i_{CA} são complementares as de $i_{ES} + i_{ERE}$. Portanto a imagem feita com o sinal de CA é o complemento do sinal de ES + ERE.

No caso de i_{CA} for forçada a ser zero, ou por ter desconectado a amostra ou por ser uma amostra não condutora, existirá um fluxo de cargas para dentro ou para fora da amostra. Como resultado ocorrerá um acúmulo de cargas positivas ou negativas com um efeito negativo sobre a imagem da amostra. Por esta razão uma camada condutora, isto é, um metal é depositado sobre a superfície da amostra, conforme será visto na próxima seção.

3.4. IMAGEM POR ELÉTRONS SECUNDÁRIOS

Elétrons secundários (ES) são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Por definição os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários. Portanto, os elétrons secundários são definidos somente com base na sua energia cinética. Dentro desta faixa de energia é claro que sempre existirá alguns elétrons retroespalhados que perderam quase toda a sua energia, mas como a sua contribuição é muito pequena eles podem ser efetivamente ignorados.

De todos os sinais que podem ser usados para análise de amostras no MEV o sinal de elétrons secundários é o mais usado e por isso nesta seção serão discutidas as principais características deste tipo de sinal.

3.4.1. Distribuição de energia

Devido a grande diferença entre a energia dos elétrons primários (elétrons do feixe eletrônico) e a dos elétrons da amostra, somente uma pequena quantidade de energia cinética pode ser transferida para os elétrons secundários. Enquanto que para os elétrons

secundários com energia de até metade da energia dos elétrons primários, o número desses elétrons rápidos é muito pequeno quando comparado com os elétrons secundários pouco energéticos.

A grande maioria dos elétrons secundários possuem energia entre 2 e 5 eV, sendo que cerca de 90% dos elétrons secundários emitidos pela amostra possuem energia inferior a 10 eV. A posição exata do pico varia para os diferentes materiais. Para o detector mais usado a posição exata do pico não afeta o sinal coletado, como será visto mais adiante.

3.4.2. Dependência dos ES com a composição da amostra e a energia dos e_p

O coeficiente de emissão dos elétrons secundários δ é praticamente insensível com a variação do Z dos elementos, mas aumenta com a diminuição da energia do feixe incidente, conforme pode ser visto na tabela 3.1 para o caso do Al e Au. Este comportamento ocorre porque os elétrons secundários escapam da amostra de uma região muito superficial, na ordem de nm, de tal maneira que todos os elétrons originados em regiões mais profundas são perdidos na amostra. Quando a energia do feixe de e_p é reduzida em torno de 3 keV, o mesmo penetra tão pouco que uma quantidade muito maior de e_s é produzida numa região bem superficial.

Tabela 3.1. Coeficiente de emissão dos elétrons secundários em função da energia do feixe [4].

Elemento	5 keV	20 keV	50 keV
Al	0,40	0,10	0,05
Au	0,70	0,20	0,10

3.4.3. Profundidade de escape dos elétrons secundários

Uma das características dos elétrons secundários é a sua baixa profundidade de escape, resultado direto da baixa energia com que são produzidos. Os elétrons secundários e_s são produzidos durante todo o caminho do elétron primário e_p pela amostra, como

conseqüência das interações inelásticas, mas somente aqueles que se encontram próximos a superfície é que tem energia suficiente para escapar da amostra.

Os e_s que são produzidos mais para o interior da amostra no seu caminho até a superfície devido ao espalhamento inelástico perdem muita energia. Quando este elétron secundário alcançar a superfície é necessário que o mesmo possua energia suficiente para transpor a barreira de potencial superficial (função trabalho), que requer energia da ordem de alguns elétron-volts.

Como conseqüência desta forte atenuação dos elétrons secundários devido ao espalhamento inelástico, a probabilidade de escape diminui exponencialmente com a profundidade:

$$p \sim \exp \frac{-z}{\lambda} \quad (3.6)$$

onde p é a probabilidade de escape, z é a profundidade onde foi gerado o elétron secundário e λ é o caminho livre médio do elétron secundário.

Portanto, as interações elétron-amostra produzem elétrons secundários em todo o volume de interação mas somente aqueles que são gerados bem próximos a superfície é que escaparão da amostra e irão contribuir para o sinal. Esta profundidade é de cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para os materiais isolantes. O coeficiente de emissão é mais baixo para os metais, porque a formação de e_s ocorre principalmente devido as interações inelásticas entre o e_p e elétrons da camada de condução, que no caso dos metais são muito abundantes, diminuindo então o livre caminho médio. No caso dos isolantes a quantidade destes elétrons é muito reduzida, o que causa um aumento do livre caminho médio.

Como foi visto anteriormente, a probabilidade de um e_s escapar da amostra diminui muito com a profundidade, por exemplo, para um feixe incidente com energia de 10 a 30 keV, a probabilidade de escape dos elétrons secundários é cerca de 1/100 da do elétrons retroespalhados. Isto leva a pensar que os e_s contém informações provenientes somente da região bem superficial da amostra, o que não é verdade.

Os ES são formados em todo o volume de interação do feixe eletrônico com a amostra, mas somente aqueles gerados numa distância em que possa haver escape é que trarão informações para o microscopista. Basicamente, os elétrons secundários são gerados pelos elétrons do feixe primário, a medida que o mesmo vai penetrando na amostra, e também pelos elétrons retroespalhados quando estes vão deixando a amostra, conforme foi visto na Fig. 3.3.

Esta maneira diferente de gerar os elétrons secundários faz com que os mesmos possam ser classificados em dois tipos conforme se encontra esquematizado na Fig. 3.6.

- ES_I - são aqueles gerados quando o e_p interage numa região menor que 5λ . São os elétrons de alta resolução.
- ES_{II} - A medida que o e_p se espalha pela amostra irá gerar e_s devido as colisões inelásticas. Quando este elétron retroespalhado se aproxima da superfície a uma distância de 5λ , os elétrons secundários gerados nesta região irão escapar da amostra na forma de ES_{II} . Os ES_{II} são de baixa resolução e trazem informações do elétron retroespalhado.

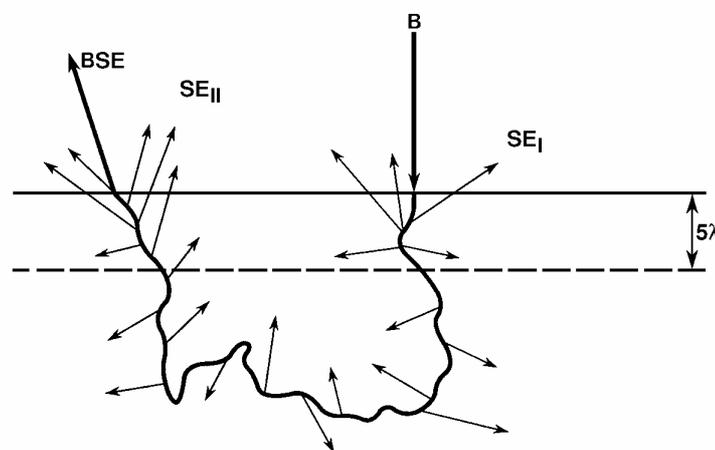


Figura 3.6. Esquema da formação dos elétrons secundários [2].

Quando o feixe de elétrons é de baixa energia $< 5 \text{ keV}$, a quantidade de e_p que irão atingir a amostra diminui e a quantidade de elétrons retroespalhados provenientes de regiões mais profundas da amostra também diminui, enquanto que os elétrons secundários que escapam da amostra são independentes da energia dos elétrons primários. Para um

feixe primário com energia no “*crossover*” igual a E_2 , onde $\eta + \delta = 1$, a profundidade de escape dos elétrons primários e dos elétrons secundários é aproximadamente igual. Com a diminuição da energia do feixe de primário tem-se um aumento de δ (coeficiente de emissão dos elétrons primários), significando um aumento da fração de energia consumida do feixe de elétrons primários na produção dos elétrons secundários que irão escapar da amostra.

3.4.4. Resolução espacial

Na microscopia eletrônica de varredura sinal que fornece a imagem de maior resolução e a dos elétrons secundários. Isto é resultado da profundidade de onde são originados o sinais, ou seja, do volume de interação, discutido na seção anterior. O volume de interação pode ser descrito como tendo a forma de uma pêra (ou de uma gota), conforme pode ser visto na Fig. 3.7.

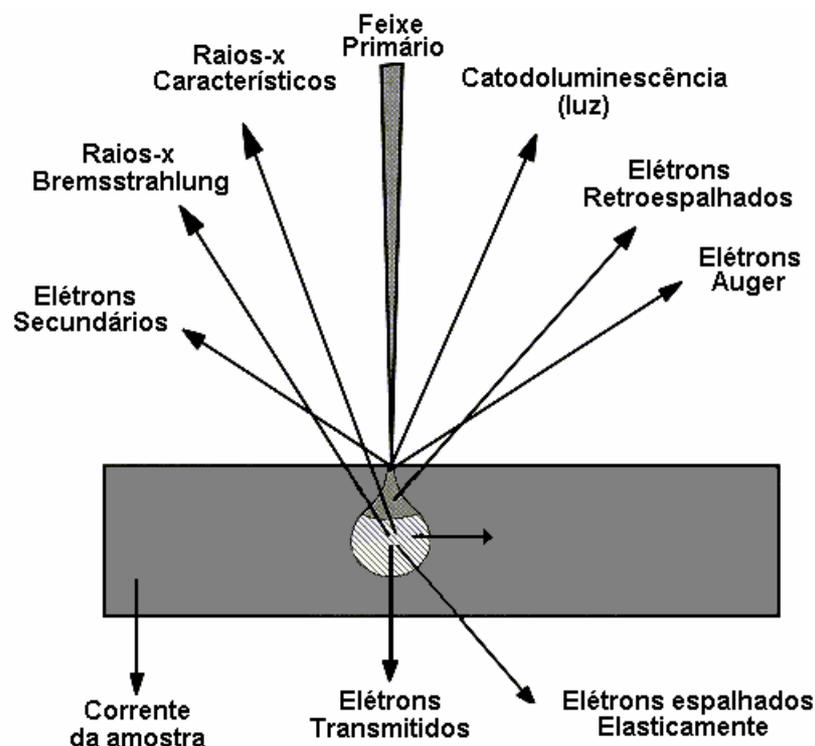


Figura 3.7. Volume de interação e origem de alguns sinais [3].

Para os sinais provenientes da região mais superficial da amostra a resolução é maior pois o sinal vem de uma área cuja seção transversal se aproxima do diâmetro do feixe. Portanto, reduzindo o diâmetro do feixe eletrônico, irá resultar num sinal de elétrons secundários com melhor resolução (maiores aumentos), considerando que outros fatores como a relação sinal/ruído não sejam problemas.

Conforme visto no capítulo anterior, considerando a formação e colimação do feixe através da coluna ótica, para que se possa obter um feixe de elétrons com o mínimo diâmetro e com brilho, é necessário que se tenha uma elevada voltagem de aceleração do feixe primário, e é sob estas condições que as imagens de elevada resolução são obtidas no MEV. Entretanto, como resultado do processo de detecção dos elétrons secundários, o sinal detectado contém também elétrons retroespalhados que irão influenciar na resolução espacial. Esta influência será maior quanto maior for a voltagem do feixe. Sob essas circunstâncias a redução do kV , entre 20 - 25 kV, pode ser benéfica pois irá diminuir o volume de interação.

3.4.5. Detecção dos elétrons secundários

O detector mais usado na microscopia eletrônica de varredura é o detector do tipo Everhart-Thornley (ET). O detector é formado pelo cintilador, tubo de luz e a fotomultiplicadora. O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade com potencial de +300 eV. Os elétrons secundários, que possuem energia inferior a 50 eV, são atraídos por esta grade carregada positivamente. Este sistema permite coletar com muita eficiência os elétrons secundários provenientes da amostra, sua trajetória sendo inclusive defletida em direção ao detector, Fig. 3.8.

Uma pequena fração de elétrons retroespalhados também atinge o detector. Todos os elétrons que penetram no detector são acelerados em direção ao cintilador por uma voltagem de +10 kV aplicada a um filme de alumínio depositado sobre o cintilador. Esse potencial deve ser alto para permitir que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons de luz quando atingirem o cintilador. Esses fótons , através de um guia de luz, são conduzidos a uma fotomultiplicadora onde são transformados num sinal elétrico. Através de uma janela ótica montada na parede da câmara de amostras permite que a luz

gerada pelo cintilador seja captada pela fotomultiplicadora que se encontra fora da câmara. Com esta montagem a fotomultiplicadora não precisa estar sob o vácuo do microscópio e deixando também mais espaço livre na câmara para manipulação da amostra e de outros detetores. A luz ao atingir a fotomultiplicadora cria um cascata de elétrons gerando um sinal que é amplificado até 10^8 vezes. Este sistema permite uma grande amplificação do sinal (ES) as custas de muito pouco ruído, desde que o cintilador seja eficiente.

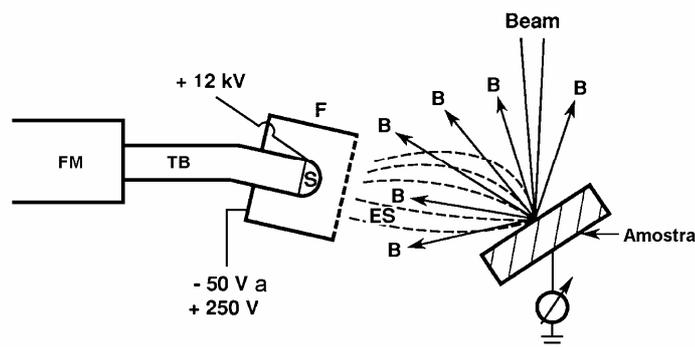


Figura 3.8. Esquema da captação de ES e ERE pelo detetor Evert-Thornley, onde FM é a fotomultiplicadora e TB é o tubo de luz [2].

A polarização da grade na frente do detetor pode ser alterada continuamente de um valor máximo de +300 volts, onde os ES são coletados, até aproximadamente -200 volts, onde os ES são repelidos totalmente. Neste caso somente os ERE, que são emitidos com alta energia, é que poderão ser captados pelo detetor, já que este potencial praticamente não afeta sua trajetória. No entanto, a utilização desse detector para ERE não produz uma imagem com bom contraste porque o sinal recebido é muito fraco. Isso está relacionado com a trajetória dos ERE e com a posição do detector localizado normalmente na parte lateral da câmara, a aproximadamente 90° com o feixe de EP. Este sinal de ERE sempre estará presente independente da polarização da grade, mas quando esta for positiva os mesmos serão altamente mascarados pela grande quantidade de elétrons secundários.

O detector de ES é bastante eficiente sem ser obstrutivo e as imagens de ES são aparentemente fáceis de interpretar. É basicamente por esta razão que a imagem de elétrons secundários é a mais comumente usada na microscopia eletrônica de varredura.

3.4.6. Mecanismos de contraste

A imagem observada no MEV é o resultado da variação de contraste que ocorre quando um feixe de elétrons primários varre a superfície da amostra em análise ponto a ponto. De maneira geral, as variações de contraste ponto a ponto ocorrem devido a variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector. As informações contidas numa imagem só podem ser corretamente interpretadas se o mecanismo que originou este contraste for corretamente entendido. Por esta razão, a seguir serão explicados os mais importantes mecanismos de contraste associados com as imagens de elétrons secundários.

Influência da topografia - contraste de orientação

Este tipo de contraste é mais facilmente entendido analisando uma amostra de superfície rugosa, como a esquematizada na Fig. 3.9. Os elétrons que são emitidos do ponto A não sofrem obstrução no seu caminho em direção ao detector, sendo praticamente todos captados e de grande contribuição para o sinal. Já os elétrons emitidos no ponto B tem seu caminho obstruído em direção ao detector, podendo ser reabsorvido pela amostra. O resultado é que as regiões que estão direcionadas para o detector aparecem mais claras do que aquelas que se encontram escondidas.

Estas regiões que se encontram ocultas ao detector poderão estar sendo bombardeadas pelos EP e conseqüentemente emitindo ES. Esses ES podem ser coletados pelo detector graças ao campo elétrico aplicado na grade do detector que deforma a trajetória do ES. Mas mesmo neste caso a intensidade do sinal é diminuída.

Influência da inclinação da superfície

A intensidade de ES que atingem o detector varia com a inclinação da amostra em relação ao feixe de EP. Ao inclinar-se a superfície da amostra a emissão de ES aumenta segundo a relação:

$$emissão \propto \frac{1}{\cos \phi} \quad (3.7)$$

onde ϕ é o ângulo entre o feixe de EP e a normal a superfície da amostra. A medida que ϕ aumenta, a emissão aumenta proporcionalmente. Em outras palavras, o número de elétrons secundários gerados por elétron primário incidente, aumenta a medida que a amostra é inclinada, aumentando o contraste.

Fisicamente o que ocorre é que os EP têm um maior número de interação próximo a superfície, aumentando assim a probabilidade de aumentar a produção de ES. Pequenas rugosidades e detalhes na superfície podem tornar-se visíveis aumentando-se a inclinação da amostra. Os ângulos de inclinação mais indicados para os detectores de ES ficam na faixa de 30 a 45°.

Influência das arestas (bordas)

Existe um aumento da intensidade do sinal nas bordas de certas amostras. A causa deste efeito está ilustrado na Fig. 3.9. Quando o feixe eletrônico atinge a amostra no ponto A, somente os ES gerados a poucos nanômetros da superfície é que são capazes de escapar da amostra e contribuir para o sinal. Quando os elétrons atingem o material na posição B, maior quantidade de ES são gerados, porque neste caso os elétrons saíram de uma região maior do volume de interação.

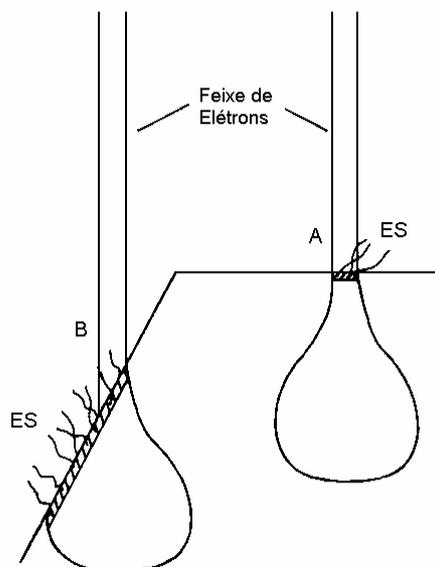


Figura 3.9. Ilustração do efeito das bordas na formação do elétrons secundários [3].

O efeito das bordas é muito importante sobre o contraste da amostra quando o grau de aspereza da amostra é da mesma ordem ou menor que o volume de interação. Como o volume de interação é maior para materiais de baixo número atômico, nestas amostras este tipo de contraste é muito importante. A redução na voltagem de aceleração do feixe irá produzir um menor volume de interação e conseqüentemente menor efeito do contraste de arestas.

Contraste de composição

Dependendo do mecanismo de formação, os elétrons secundários podem ser divididos em 3 tipos: ES_I , ES_{II} e ES_{III} . Conforme foi visto na seção 3.4.3 os ES_I são produzidos diretamente pelos elétrons primários do feixe quando estes estão penetrando na amostra e os do tipo ES_{II} são resultantes da interação dos elétrons retroespalhados quando da sua saída da amostra [2,3].

Foi mencionado anteriormente que o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados está relacionado com o número atômico do material. Como os ES do tipo II são gerados pelos elétrons retroespalhados eles também irão conter informações sobre a composição química da amostra e informações de uma profundidade associada com estes elétrons altamente energéticos.

Somente os ES do tipo I é que contém as informações da superfície. Nos materiais de baixo número atômico estes sinais são a maior proporção dos ES total que deixam a amostra. A medida que o número atômico aumenta a proporção do tipo I para o tipo II cai consideravelmente. Por exemplo em amostras de carbono a contribuição do tipo I para o sinal de ES é de aproximadamente 87% caindo para cerca de 50% no caso do cobre.

O terceiro tipo de sinal de elétrons secundários ES_{III} se origina dos elétrons retroespalhados emitidos pela amostra a partir da interação com partes do microscópio, tais como a base da lente objetiva e as paredes da câmara. Assim como acontece com os elétrons secundários do tipo II a quantidade do tipo III produzida também está diretamente relacionada com o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados, mas neste caso a

emissão também depende da geometria da câmara e da lente final bem como do material usado para a sua construção.

Contraste de voltagem e carregamento

Na configuração normal de um Microscópio Eletrônico de Varredura a amostra se encontra aterrada e a grade do detector de elétrons secundários, no modo “*standard*”, em um potencial positivo em relação ao terra, normalmente 300 volts. Se uma amostra condutora for colocada no suporte existirá então um gradiente de potencial entre a grade do detector e a superfície da amostra.

Como consequência deste gradiente, qualquer elétron que deixa a superfície da amostra será atraído em direção ao coletor pelo gradiente de potencial existente. A intensidade desta força de atração e, conseqüentemente a eficiência do coletor em captar os elétrons secundários será maior para as regiões da superfície que se encontram mais próximas ao detector. É por isso que para baixos aumentos ($M < 50$), isto é, grande região da amostra, um gradiente de brilho pode ser observado na imagem de elétrons secundários.

Este mecanismo de contraste será alterado caso a amostra apresente regiões com diferentes potenciais. Por exemplo, uma região com potencial positivo irá provocar uma redução na força de atração exercida pela grade do detector de tal maneira que esta região irá aparecer mais escura na imagem do que as regiões que se encontram com potencial zero (aterradas). Da mesma maneira, aquelas regiões que se encontram com potencial negativo irão aparecer mais claras. Este mecanismo de contraste é chamado de contraste por voltagem e é bastante útil para a indústria de semicondutores.

Um outro tipo de contraste por voltagem, e que no caso não é bem vindo, é o fenômeno de carregamento, que nos casos mais amenos pode introduzir artefatos na imagem, e nos piores casos pode produzir distorções e instabilidade tão severas que não é possível obter a imagem. O carregamento normalmente ocorre em amostras não condutoras e que não foram recobertas por um material condutor. Durante a obtenção da imagem regiões não condutoras da superfície vão gradualmente acumulando cargas negativas a medida que o feixe vai varrendo a superfície. Esta grande quantidade de cargas negativas

irá afetar a eficiência do detector de elétrons primários produzindo uma região escura em torno destas áreas muito carregadas.

A maneira mais eficiente e mais usada para evitar o carregamento da amostra é através do depósito de uma fina camada de um material condutor (Au, Pd, C). Uma outra maneira de obter imagem de amostras pouco condutoras sem que se tenha que recobrir a amostra, é através do uso de baixa voltagem de aceleração no feixe de elétrons primários. Isto se torna possível porque o coeficiente de emissão dos elétrons secundários depende da voltagem do feixe. Para a maioria dos materiais, o uso de voltagem entre 1 a 3 kV não produz carregamento na amostra. Nos microscópios mais antigos não era possível trabalhar com voltagens tão baixas, mas com as inovações introduzidas no canhão e na coluna, é possível obter resolução de até 25 nm em tais condições.

Atualmente, com o advento do microscópio ambiental cuja câmara não precisa ficar sob vácuo, é possível trabalhar com voltagens elevadas sem que ocorra o carregamento da amostra. No microscópio ambiental é usado um gás na câmara da amostra, normalmente vapor d'água, e que se torna ionizado como consequência da interação com os elétrons do feixe, os elétrons retroespalhado e os elétrons secundários. Os ions positivos gerados neste processo são atraídos para as regiões da superfície da amostra onde as cargas se encontram acumuladas, anulando o campo local e eliminando o carregamento.

Outros tipos de contraste, como o cristalográfico e o magnético, existem, mas sua contribuição para o contraste da imagem é muito fraca quando comparada com os anteriores.

3.5. IMAGEM POR ELÉTRONS RETROESPALHADOS

O sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Os elétrons retroespalhados produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV. As principais características do sinal de ERE serão discutidas nesta seção.

3.5.1. Distribuição de energia

Os elétrons retroespalhados por definição possuem energia varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados com energia próxima a dos elétrons primários são aqueles que sofreram espalhamento elástico e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE.

3.5.2. Profundidade de escape

Conforme mencionado na seção anterior, os elétrons retroespalhados de alta energia são aqueles que resultam de uma simples colisão elástica, sendo, portanto, oriundos da camada mais superficial da amostra. Logo, se somente os elétrons retroespalhados de alta energia forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas quando comparadas com a profundidade de penetração de penetração do feixe.

3.5.3. Resolução espacial

O sinal de ERE resultante das interações que ocorreram mais para o interior da amostra, ERE com baixa energia, são provenientes da região do volume de interação com maior diâmetro do que o diâmetro do feixe primário. Portanto a resolução da imagem gerada por esses elétrons é pior do que a resolução da imagem correspondente dos ES.

Deixando de lado os parâmetros do microscópio (isto é, diâmetro do feixe, alta voltagem), a resolução também irá depender do material da amostra. Quanto maior o Z do material, menor o volume de interação, e conseqüentemente maior a resolução.

3.5.4. Detecção dos elétrons retroespalhados

Basicamente existem dois tipos de detectores de ERE: os de estado sólido e os à base de cintilador. O detector de cintilador tem um princípio de funcionamento semelhante aos detectores Evehart-Thornley, isto é, consistem de uma tela fluorescente, um tubo de luz e uma fotomultiplicadora.

Para o detectore de estado sólido não é necessário o uso da grade coletora pois estes elétrons são elétrons de elevada energia. Os detectores de estado sólido consistem de uma

junção P-N que fica entre a lente final e a amostra, portanto na posição da trajetória dos ERE para aumentar a eficiência da coleta. Esses elétrons ao penetrarem no detector, geram pares elétron-buraco e gerando um fluxo de corrente, que é amplificado e tratado de forma adequada para produzir a imagem.

3.5.5. Mecanismos de contraste

O mecanismo de contraste mais importante dos ERE é o contraste de composição, pois o coeficiente de emissão η dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico.

Em 1966, Heinrich [3,4] mostrou que o coeficiente η aumenta com o número atômico da amostra bombardeada, conforme pode ser visto na Fig. 3.10. O mesmo não acontece com os ES, isto é, esta dependência não ocorre.

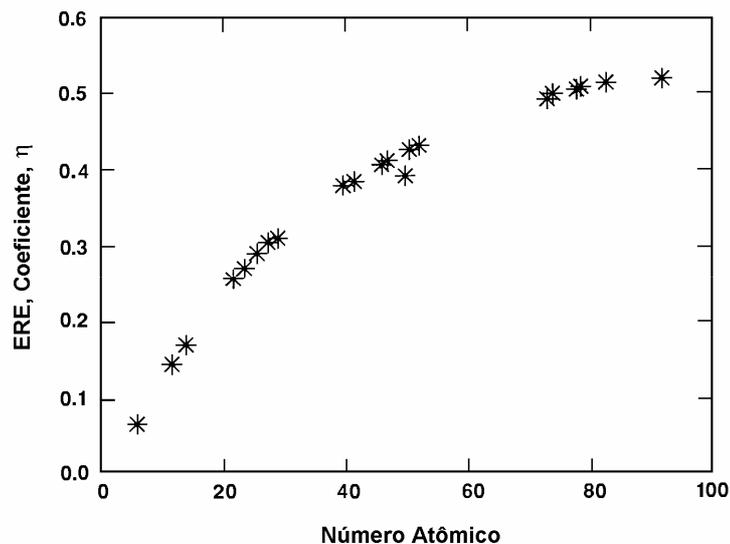


Figura 3.10. Variação do coeficiente de emissão com o número atômico[4].

Analisando os resultados da Fig. 3.10, podemos concluir que:

1. Existe um crescente aumento do coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados (η) com a composição do material, sendo a base para o mecanismo de contraste do número atômico, também chamado contraste de composição.

2. A inclinação da curva $\eta \times Z$ diminui para grandes Z (acima de 50), de tal maneira que o mecanismo de contraste por composição dos ERE é mais elevado para materiais com baixo Z .

3. Examinando mais detalhe a curva observa-se que para elementos adjacentes o crescimento de η com Z não é bem definido, de tal maneira que neste caso o contraste por número atômico não é evidente.

O contraste resultante deste mecanismo permite que se distinga numa imagem regiões com diferente composição.

O sinal de ERE também contém informações sobre a topografia da amostra, pois o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados depende do ângulo de incidência do feixe de elétrons primários com a superfície da amostra. Em alguns casos a imagem de ERE consiste de contraste de composição e contraste topográfico. Já o contraste cristalográfico tem pouca influência na imagem de ERE.

CAPÍTULO QUATRO

MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA

4.1. INTRODUÇÃO

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1%. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, 140 eV para a raia $K\alpha$ do Mn, quando comparada com os espectrometros por comprimento de onda, 5-10 eV, esta técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos.

Uma outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia ótica ou eletrônica com informações microcomposicional detalhada.

Neste capítulo serão apresentadas as noções básicas da microanálise, especificamente sobre a microanálise por energia dispersiva, tendo em vista que é este tipo de detector que se encontra acoplado ao MEV instalado no Labmat/EMC/UFSC.

4.2. BREVE HISTÓRICO

Em 1913 Moseley observou que a frequência de emissão dos raios-X característicos é função do número atômico dos elementos presentes na amostra. Esta descoberta deu origem a técnica de análise espectroquímica, na qual os elementos presentes numa amostra podem ser identificados através do espectro de raios-X emitido pela amostra. No entanto a

área analisada era muito grande ($>1 \text{ mm}^2$). A idéia da microanálise eletrônica, na qual um feixe de elétrons era usado para excitar uma pequena área ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) e que incluía o uso do microscópio ótico para focar a área, foi primeiramente patenteado na década de 40 (Marton, 1941; Hillier, 1947). Mas foi somente em 1949 que R. Castaing, sob a supervisão de Guinier, descreveu e construiu o primeiro aparelho chamado de microsonda eletrônica ou microanálise eletrônica [1,2]. Em sua tese de doutorado Castaing demonstrou a possibilidade de se realizar a análise química qualitativa e quantitativa de uma região localizada.

Durante o início da década de 50 vários equipamentos foram desenvolvidos em laboratórios da Europa e Estados Unidos. Em 1956 foi construído a primeira microsonda comercial pela CAMECA na França, baseado no modelo construído por Castaing. Os elétrons produzidos pelo canhão de elétrons são reduzidos por lentes formando um feixe eletrônico com diâmetro de aproximadamente 0,1 a 1 μm . Faziam parte do instrumento um microscópio ótico, para focar com precisão a região a ser analisada, e espectrometros, para analisar a intensidade da radiação emitida.

Em 1956, Cosslet e Duncumb, projetaram e construíram a primeira microsonda de varredura nos laboratórios Cavendish em Cambridge. Ao contrário das microsondas anteriores, cujo feixe era estático, o feixe poderia ser varrido sobre a amostra, como é feito com os microscópios de varredura. Apesar do conceito da análise química localizada ser um grande incentivo para o uso da microanálise, somente com a introdução da varredura é que a microanálise realmente começou a ser bastante utilizada e tem se popularizado cada vez mais com o uso dos espectrometros por energia dispersiva.

O desenvolvimento dos espectrometros por energia dispersiva usando o detector de Si (Fitzgerald, 1968), revolucionou a microanálise e é atualmente o sistema mais encontrado nos microscópios eletrônicos de varredura para medida dos raios-X emitidos. Desde o desenvolvimento dos primeiros aparelhos de microanálise eletrônica, muitos avanços têm sido feito em relação aos materiais, principalmente usados para captar a radiação e com o advento do computador tem facilitado muito a análise dos resultados.

4.3. ORIGEM DOS SINAIS

Durante a interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra, raios-X podem ser gerados de duas maneiras:

- excitação de raios-X Bremsstrahlung ou raios-X contínuos;
- ionização de camadas internas, dando origem a emissão dos raios-X característicos.

Estas radiações dão origem a dois diferentes componentes do espectro de raios-X: um componente característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico e que forma o background.

4.3.1. Radiação Contínua

Quando um elétron com determinada energia é desacelerado pela interação com o núcleo pesado da amostra, a energia que ele perde aparece na forma de radiação como um fóton de raios-X. O elétron interage com o núcleo carregado através do campo coulombiano, transferindo quantidade de movimento para o núcleo e a desaceleração resultante causa a emissão do fóton. A massa do núcleo é tão grande que a energia que ele adquire nesta colisão com o elétron pode ser considerada desprezível.

Os elétrons do feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas colisões e em geral um elétron chegará ao repouso apenas depois de uma a várias colisões. Os raios-X assim produzidos pelos elétrons constituem o espectro contínuo. A Fig. 4.1 apresenta a forma geral do background contínuo. O espectro contínuo se estende desde o raio-X com energia zero, até o raio-X com energia igual a energia total do elétron incidente. Esta energia corresponde ao feixe de elétron que perdeu toda a sua energia num único evento.

A intensidade do background é função do número atômico (Z) e da corrente (i) do feixe. Seu valor é zero para a energia do elétron incidente E_0 e aumenta a medida que a energia diminui. Devido a absorção dos raios-X de baixa energia pelo detector, o background detectado difere do background gerado.

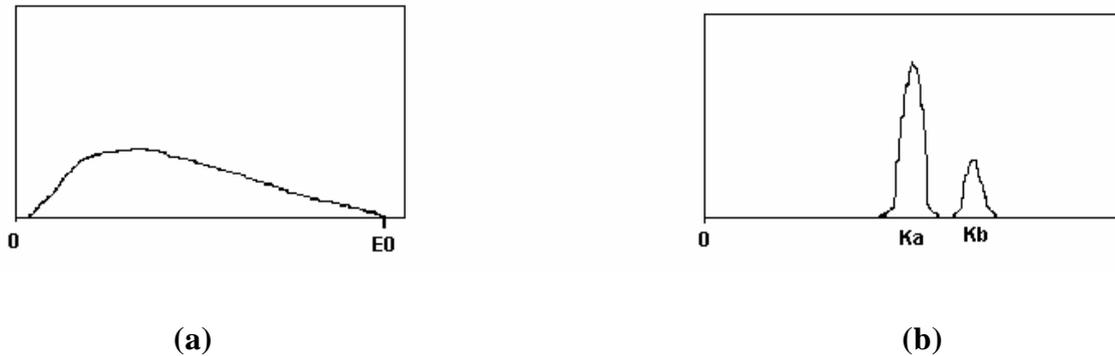


Figura 4.1. Diagrama esquemático da variação da intensidade do espectro contínuo e do espectro característico com a energia [4].

4.3.2. Radiação característica

O elétron do feixe incidente pode interagir com os elétrons de camadas mais interna causando a ejeção do mesmo e deixando uma vacância nesta camada. O átomo fica então num estado excitado (estado energético) e cuja tendência é voltar ao estado fundamental, em apenas 1 ps, através de uma série de transições permitidas dos elétrons de camada externas para preencher o vazio da camada interna.

A energia dos elétrons nas camadas externas são altamente definidas com valores característicos para cada átomo. A diferença de energia na transição de camadas mais externas para camadas mais internas, é também característica de cada átomo e pode ser liberada de duas maneiras, conforme representado na Fig. 4.2.

Processo Auger - é uma transição não radioativa onde a diferença de energia entre uma camada e outra pode ser transmitida para um elétron de camada mais externa, causando a emissão de um elétron (elétron Auger) com energia cinética específica.

Processo de raios-X característico - é uma transição radioativa onde a diferença de energia é expressa como um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica, em contraste com o processo de Bremsstrahlung.

A energia do fóton de raios-X emitido é uma função dos níveis de energia do átomo. Como o nível de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de

átomo, a energia do fóton de raio-X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie.

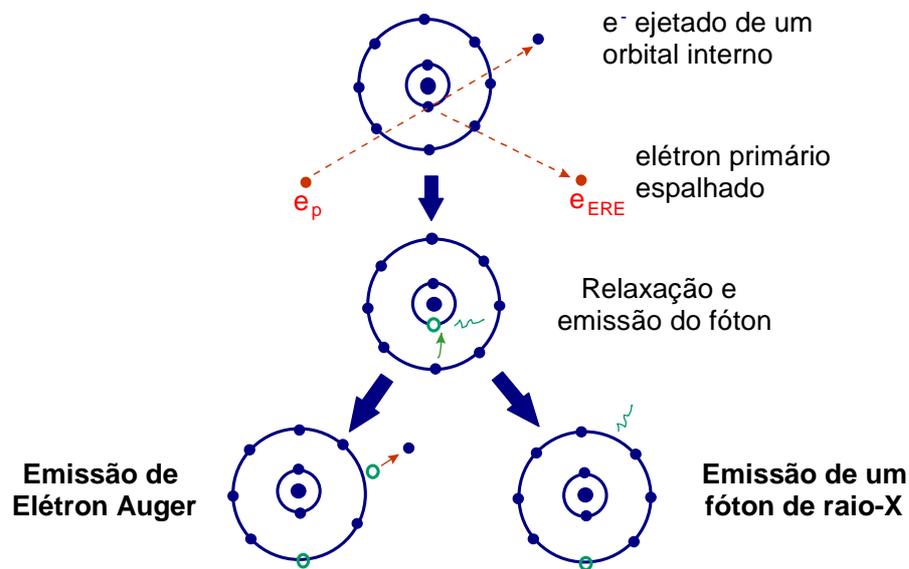


Figura 4.2. Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons [3] .

Como o espectro total de raios-X coletado é formado pela radiação característica e pela Bremsstrahlung e, como a radiação característica fornece as principais informações sobre a composição da amostra, a separação da radiação contínua é um importante procedimento para a quantificação da composição da amostra.

Níveis atômicos de energia

A quantidade de energia de cada camada varia de maneira discreta com o número atômico e mesmo quando o número atômico muda somente de uma unidade a diferença de energia entre as camadas varia significativamente.

Em cada camada os elétrons de um átomo ocupam níveis de energia específicos, conforme ilustrado na Fig. 4.3, e estes níveis de energia de cada átomo são descritos pelos números quânticos: principal n (designado por K, L, M, N, etc), orbital l (designado por s, p, d, f), spin j e magnético m .

O arranjo dos elétrons em um átomo é controlado pelo princípio de exclusão de Pauli, que impõe a restrição de que dois elétrons não podem ter o mesmo série de número quântico e conseqüentemente a mesma energia.

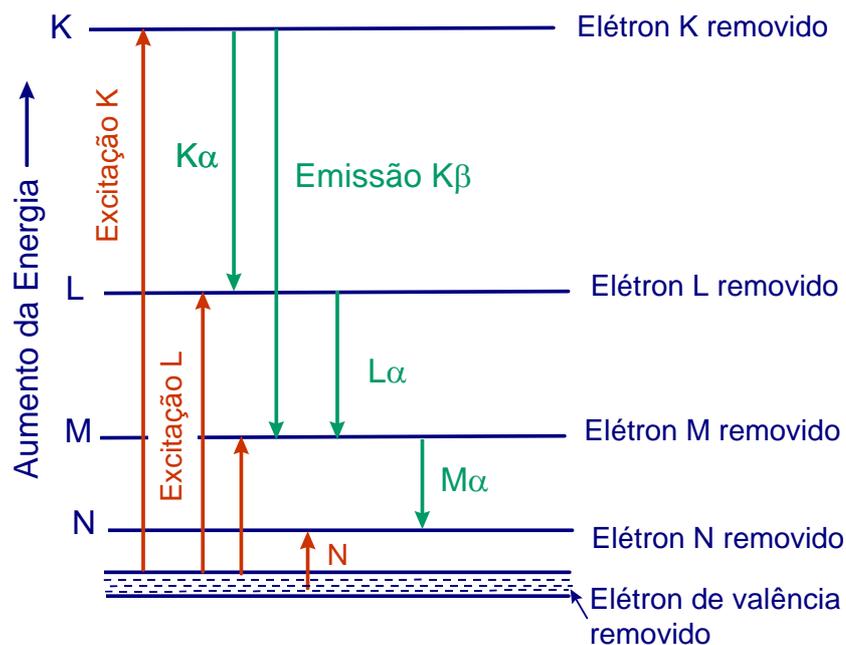


Figura 4.3. Diagrama dos níveis de energia de um átomo mostrando a excitação das camadas K, L, M e N e a formação de raios-X $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $M\alpha$ [3].

As letras gregas α , β , γ , etc, são usadas para designar a ordem da intensidade dos raios-X provenientes de uma determinada camada excitada.

4.3.3. Energia crítica de ionização

A ionização de camadas internas ocorre quando o elétron é removido de uma camada interna e ejetado do átomo. Como cada camada e subcamada interna tem sua energia bem definida, para retirar um elétron de uma determinada camada é necessário uma energia crítica de ionização, também conhecida como energia crítica de excitação ou energia de raios-X de absorção. Cada camada ou subcamada de um átomo requer uma energia mínima específica, como por exemplo o caso da platina mostrado na Tab. 4.1. A energia crítica de ionização é um parâmetro muito importante no cálculo da intensidade dos raios-X.

Tabela 4.1. Energia crítica de ionização da platina.

Camada	Energia crítica de Ionização (KeV)
K	78,39
L _I	13,88
L _{II}	13,27
L _{III}	11,56
M _I	3,296
M _{II}	3,026
M _{III}	2,645
M _{IV}	2,202
M _V	2,122

4.3.4. Energia dos raios-X característicos

A desexcitação do átomo após a ionização (retirada do elétron) é realizada através da transição dos elétrons de uma camada ou subcamada para outra. A estrutura das camadas de elementos com número atômico ≥ 11 (sódio) é suficientemente complexa de maneira

que quando ocorre a ionização da camada mais interna K, a transição para preencher esta vacância pode ocorrer a partir de mais de uma camada. Conforme mostrado na Fig. 4.3, a partir da ionização da camada K, a transição para preencher esta vacância pode ocorrer tanto da camada M quanto da camada L. Como os elétrons destas camadas externas possuem diferentes energias, os raios-X criados à partir destas duas camadas também têm energias diferentes e são designados diferentemente. A notação usada para designar as transições são as normalmente usadas na espectrometria de raios-X onde:

- as letras K, L, M, N, designam a camada em que ocorreu a ionização, de onde foi retirado o elétron,
- as letras gregas minúsculas α , β , γ , designam a camada a partir da qual saiu o e^- para preencher o vazio deixado pela ionização, sendo α a mais provável transição,
- os sub-índices 1,2,3, designam a transição entre as subcamadas.

Observando então a Fig. 4.3 tem-se que a radiação $K\alpha$ resulta da retirada de um elétron da camada K e saída de um elétron da camada L para ocupar esta posição. A radiação $K\beta$ ocorre quando um elétron da camada M se move para ocupar a posição na camada K. A radiação $K\beta$ sempre será levemente mais energética do que a $K\alpha$ e será sempre muito menos intensa.

De maneira semelhante a radiação $L\alpha$ resulta da transição de um elétron da camada M para ocupar uma vacância na camada L, enquanto que a radiação $L\beta$ significa que ocorreu a transição de um elétron da camada N para a camada L. A radiação $L\beta$ é sempre menor e levemente mais energética do que a radiação $L\alpha$. As radiações das camadas L são sempre menos energéticas do que as radiações K. Se os picos das radiações M estiverem presentes, serão sempre menos energéticos que as séries L e K.

A Fig. 4.4 mostra as possíveis transições para o caso do carbono e do sódio. No caso do átomo de carbono ($Z=6$), Fig. 4.4.a, sua estrutura só permite criar a radiação $K\alpha$. Apesar de poder ser ejetado elétron da camada L, não existe elétron na M para preencher o vazio. Portanto ocorrerá somente um pico para o carbono. Já no caso do átomo de sódio ($Z=11$) formado pelas camadas K, L e M, pode ocorrer tanto a transição $K\alpha$ (energia 1,041 keV), como a $K\beta$ (energia 1,071 keV). Entretanto, a radiação $K\beta$ são raras de acontecer (1:100 do

$K\alpha$). A radiação $L\alpha$ (0,030 KeV) também pode ocorrer, só que não pode ser medido. Energias abaixo de 0,2 KeV são difíceis de serem medidas.

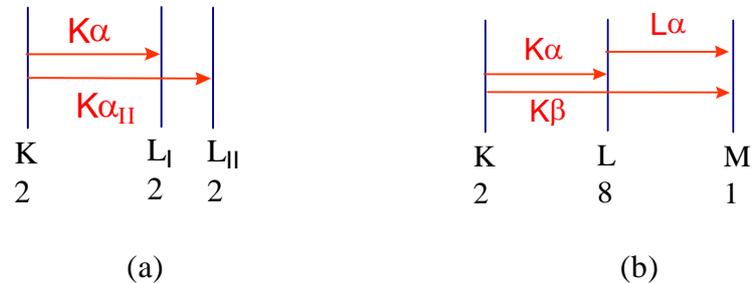


Figura 4.4. Diagrama esquemático das possíveis transições para os átomos de Na (a) e C (b).

É importante observar que a energia do raio-X característico é sempre menor que a energia crítica de ionização. Isto ocorre porque a ionização do átomo acontece pela retirada do elétron de uma camada interna do átomo, enquanto que os raios-X característicos são formados pela transição entre as camadas.

4.3.5. Elétrons Auger

Quando um átomo é ionizado pela ejeção de um elétron de uma camada interna, este átomo tende a se desexcitar pela transição de um elétron de uma camada intermediária para ocupar esta vacância. Esta transição pode produzir a emissão de um fóton de raio-X característico ou a emissão de outro elétron de uma camada mais externa que absorveu o fóton, conforme ilustrado na Fig. 4.2. Este elétron emitido é chamado de *elétron Auger*, que possui uma energia característica do átomo.

Os elétrons Auger e os raios-X característicos podem ser medidos simultaneamente e em princípio fornecem informações sobre a composição da amostra. A maior diferença entre esses sinais está na sua profundidade de emissão. Tanto o raio-X como o elétron Auger são resultantes de ionizações de camadas interna, entretanto a propagação do raio-X e do elétron Auger pela amostra é completamente diferente.

O raio-X ao se propagar pela amostra tem baixa probabilidade de sofrer espalhamento inelástico, de tal maneira que os raios-X que não são totalmente absorvidos por efeito fotoelétrico atingem a superfície sem mudança de energia. Logo, esses raios-X

fornece informações sobre o átomo de onde foram emitidos, independente da profundidade do volume de interação.

No caso do elétron Auger, a probabilidade que ocorra espalhamento inelástico com perda de energia é muito grande, de tal maneira que a medida que o mesmo se propaga pela amostra irá perdendo energia e conseqüentemente não pode ser usado para identificar o átomo de onde foi emitido. Somente elétrons Auger de uma região muito superficial (1-2 nm) com energia entre 50 eV - 1 keV podem ser ejetados da amostra sem variação de energia. Os demais (mais profundos) podem escapar da amostra, mas sua energia é tão baixa que formarão o background.

Portanto, a espectroscopia Auger fornece informações da amostra da profundidade de 1nm, independente do volume de interação. Já a espectroscopia de raios-X fornece informações de 1 µm ou mais de profundidade.

4.4. CARACTERÍSTICAS DA RADIAÇÃO DE RAIOS-X

Raios-X contínuos são formados como resultado das interações inelásticas do feixe primário na qual os elétrons são desacelerados e perdem energia sem que ocorra a ionização de átomos da amostra. A radiação contínua forma o background no espectro de energia dispersiva e é também chamado de bremsstrahlung. A intensidade da radiação contínua está relacionada com o número atômico da amostra e com a energia do feixe de elétrons. A radiação contínua também aumenta com a corrente do feixe.

A interação inelástica entre o feixe primário e os elétrons de camadas mais internas do átomo causando a ionização do mesmo (retirada do elétron do átomo) irá resultar na formação da radiação característica do átomo.

Na espectroscopia por energia dispersiva (EDS - energy-dispersive spectroscopy), os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente do baixo número atômico (baixa energia) para elevado Z (alta energia), conforme pode ser visto no espectro da Fig. 4.5.

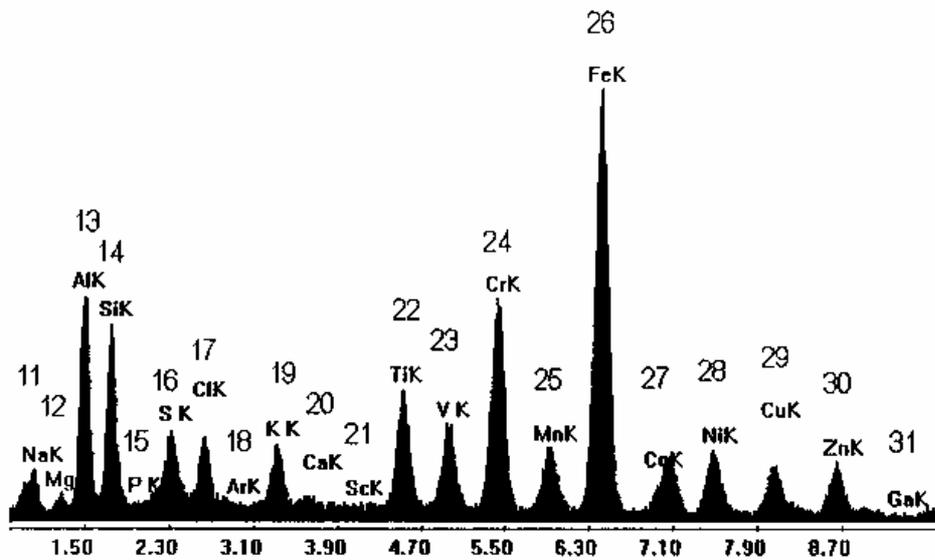


Figura 4.5. Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.

Normalmente são usados os picos de energia entre 0 e 10 keV o que permite a observação das seguintes raias:

- raias K para o Be ($Z = 4$) até o Ga ($Z = 31$),
- raias L desde o Ca ($Z = 20$) até o Au ($Z = 79$),
- raias M para o Nb ($Z = 41$) até o mais alto número atômico.

A partir das informações contidas no espectro de raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica.

4.4.1. Resolução espacial

Conforme visto no capítulo anterior, a resolução dos diversos sinais emitidos pela amostra, quando da interação do feixe de elétrons primários, é resultante do volume de interação, Fig. 3.7., sendo que a profundidade de penetração do feixe aumenta com o aumento da voltagem de aceleração do feixe primário. O volume de interação também será mais profundo quando o material for de baixa densidade, ou seja, a composição da amostra for de um baixo Z [6]. Todos três tipos de sinais analisados (ES, ERE e raios-X), são gerados em todo o volume de interação desde que o feixe de elétrons tenha energia suficiente para formá-los. Entretanto, alguns elétrons ou raios-X de baixa energia podem

ser gerados mais profundamente e não terem energia suficiente para escaparem da amostra sendo absorvidos pela mesma.

Dentre os sinais mais usados na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de ES são os que mais são absorvidos pela amostra, e só aqueles gerados bem próximos a superfície (menor que 10 nm) é que poderão ser captados pelo detector. O sinal de ERE é um sinal de maior energia podendo ser emitido da amostra de regiões mais profundas. Já o sinal de raios-X é o que provem da região mais profunda do volume de interação, apesar de ocorrer a absorção do sinal dependendo da sua energia. Por exemplo, o oxigênio é um elemento de baixa energia e só consegue escapar de regiões bem superficiais, já o ferro é um elemento de maior energia e consegue escapar de uma região mais profunda. Na análise quantitativa é possível compensar estes efeitos usando correção de absorção.

No capítulo de formação de imagens mencionado somente a profundidade de escape do feixe como a responsável pela resolução do sinal, no entanto sabe-se que a largura do volume de interação é que determina a resolução do sinal e que esta é proporcional a profundidade de emissão. É por esta razão que apesar do sinal de ES ser um sinal menos energético, ele fornece maior resolução pois provem de uma região mais superficial e portanto com menor largura do volume de interação. No caso dos raios-X que vem de uma região mais profunda, principalmente no caso dos raios-X mais energéticos, o espalhamento lateral do feixe primário torna o diâmetro deste sinal muito maior do que o do feixe primário.

4.4.2. Direcionalidade do sinal

Os sinais que emergem de uma amostra sempre possuem uma direção preferencial. Esta direcionalidade pode ser reconhecida na fotomicrografia de uma amostra com relevo quando a mesma apresenta regiões mais claras e mais escuras. As regiões mais claras resultam do contraste mais intenso das regiões que estão direcionadas para o detector e as que não estão direcionadas aparecerão escuras. Se a trajetória do sinal puder ser alterada para que se tenha uma melhor captá-lo do sinal, este fenômeno será minimizado. É o que acontece com os sinais de ES cujo detector possui uma grade positiva para atrair os elétrons secundários da amostra, mesmo aqueles que são ejetados de regiões opostas ao detector.

O sinal de raios-X é o mais influenciado pelo fenômeno do direcionamento, porque além do detector estar posicionado normalmente formando um ângulo de 35 graus com a superfície da amostra, não existe uma maneira de influenciar a trajetória dos raios-X para melhorar a eficiência do detector. Como resultado, a contagem dos raios-X será muito reduzida para uma superfície que não se encontra direcionada para o detector. É para evitar o efeito da direcionalidade que se recomenda o uso de amostras polidas para a microanálise.

4.4.3. Profundidade de excitação

Os elétrons do feixe primário, a medida que vão penetrando na amostra e interagindo com os átomos, vão perdendo sua energia. Como resultado, o elétron pode perder uma quantidade de energia de tal maneira que não poderá mais excitar a radiação característica da amostra. Isto ocorre quando a energia do elétron primário se torna menor que a energia crítica de ionização dos elementos na amostra. Cada elemento na amostra tem sua energia crítica de ionização e sua profundidade de excitação. A razão entre a energia do feixe primário e a energia de excitação do elemento é conhecida como “overvoltage”. Como regra geral a “overvoltage” deve ser maior ou igual a dois para a análise de EDS.

4.4.4. Absorção do raio-X

Os raios-X, sendo uma radiação eletromagnética, podem sofrer o fenômeno da absorção fotoelétrica ao interagir com o átomo. Isto é, o fóton de raio-X ao invés de ser emitido pelo átomo, pode ser completamente absorvido por um elétron de um orbital. Este elétron será ejetado para outra camada do átomo com energia igual a do fóton menos a energia crítica de ionização. Para que ocorra a absorção fotoelétrica pelo elétron em uma determinada camada é necessário que a energia do fóton exceda a energia de ionização do elétron. Quando a energia do fóton é levemente maior que a energia de ionização, a probabilidade de absorção é maior.

Este fenômeno de absorção fotoelétrica ocorre principalmente em amostras de baixo Z onde raios-X pouco energéticos são gerados em todo o volume de penetração do feixe primário. Esses raios-X menos energéticos formados serão facilmente absorvidos pela

amostra e poucos deles conseguirão realmente escapar da amostra, exceto aqueles que são gerados bem próximos a superfície.

A perda dessa radiação deve ser corrigida durante a análise quantitativa. A razão entre os raios-X absorvidos e os emitidos aumenta com o aumento da voltagem de aceleração. Como consequência, é preciso tomar cuidado com o limite máximo da *overvoltage* - não deve ser maior que 20 para a análise qualitativa e maior que 10 para a análise quantitativa.

4.4.5. Fluorescência de raios-X

Os raios-X característicos podem também ser produzidos por outros raios-X ou por outros elétrons de elevada energia. Neste caso, o fóton de luz é absorvido por um elétron (efeito fotoelétrico) e este elétron passa para outra camada deixando um vazio. O átomo fica então ionizado e tem-se uma subsequente desexcitação, voltando para o estado fundamental através da emissão de um fóton de raio-X ou de um elétron Auger. Este fenômeno da emissão de raio-X é conhecido *como fluorescência induzida de raios-X* ou *fluorescência de raios-X*.

No caso de uma amostra composta pelos elementos A e B em que a energia da radiação característica de A excede a energia crítica de ionização do elemento B, irá ocorrer uma fluorescência característica de B pela radiação do elemento A. O efeito da fluorescência depende do quão próximo a energia do fóton A se encontra da energia crítica de ionização de B. Por exemplo, a radiação $K\alpha$ do níquel (7,47 keV) tem energia próxima a energia crítica de ionização da radiação $K\alpha$ do ferro (7,111 keV) ocasionando a fluorescência da radiação do ferro. Neste caso o fenômeno da fluorescência ocasiona um aumento no pico do ferro no espectro e uma diminuição do pico do níquel em relação ao esperado para uma amostra contendo estes dois elementos. A correção por fluorescência fará uma compensação para este efeito removendo parte da contagem da radiação do ferro para o níquel.

Tabela 4.2. Fluorescência secundária em uma amostra contendo Mn, Fe, Co e Ni [1]

Elemento	Radiação causadora da fluorescência
Mn	Fe $K\alpha$, Co $K\alpha$, Co $K\beta$, Ni $K\alpha$, Ni $K\beta$
Fe	Co $K\beta$, Ni $K\alpha$, Ni $K\beta$
Co	Ni $K\beta$
Ni	nenhuma

A tabela 4.2. mostra o caso de uma amostra contendo os elementos manganês, ferro, cobalto e níquel. Como a energia crítica de excitação para o manganês é menor do que a radiação $K\alpha$ do cobalto e do níquel, e conseqüentemente a fluorescência do manganês irá ocorrer a partir destas radiações. As radiações $K\beta$ do ferro, cobalto e níquel também excedem a energia crítica de excitação do manganês, podendo também contribuir para a fluorescência secundária do cobalto.

4.5. ESPECTRÔMETRO DE ENERGIA DISPERSIVA

O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão o sinal e que quando processadas identificam a energia dos raios-X e conseqüentemente seus elementos.

Os raios-X em sua interação com o sólido perdem sua energia dando origem a cargas elétricas, que são coletadas pelo detector de estado sólido. Uma das propriedades deste semicondutor é que o mesmo deve coletar tanto as cargas positivas como as negativas. A Fig. 4.6 mostra este processo de detecção.

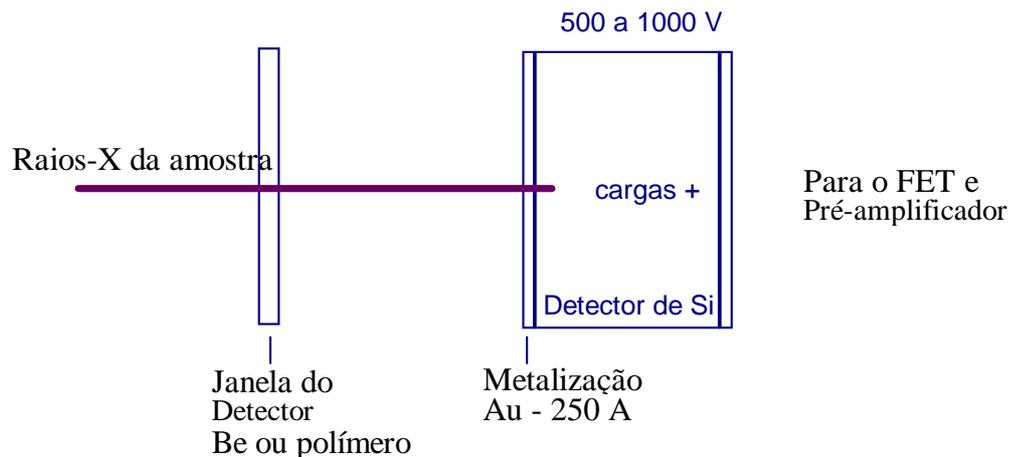


Figura 4.6. Esquema do processo de detecção dos raios-X pelo espectrometro [7].

Os tipos de materiais mais usados para os semicondutores são o silício (Si) e o germânio (Ge). O Si precisa de um raio-X com 3,8 eV de energia para produzir 1 par de carga, enquanto que Ge precisa de apenas 2,96 eV de energia do raio-X. O tipo de detector mais usado é o de Si, que é o detector usado no espectrometro EDAX do Philips XL-30, de maneira que este será o tipo de detector que será discutido neste trabalho.

No caso do detector de Si, uma radiação $K\alpha$ do oxigênio, cuja energia é de 525 eV produz $525/3,8 = 138$ pares de cargas. Uma radiação $K\alpha$ do Fe irá produzir $6400/3,8 = 1684$ pares de cargas. Logo, coletando e medindo as cargas, a energia dos raios-X podem ser determinadas. A carga é coletada eletrostaticamente para os terminais através da aplicação de uma voltagem de 500 a 1000 volts em frente ao detector.

Como o sinal é formado de cargas em movimento, qualquer ruído eletrônico deve ser minimizado. Um semicondutor produz uma corrente térmica que deve ser reduzida diminuindo a temperatura do detector. Os detectores de Si precisam ser resfriados a uma temperatura de aproximadamente $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$. No caso dos detectores de Ge o resfriamento é mais crítico pois os mesmos produzem mais corrente.

4.5.1. Processamento do Sinal

A carga de cada raio-X que penetra no detector deve ser processada e armazenada na memória de modo a formar o espectro da amostra. Basicamente o processo ocorre da seguinte maneira. A carga coletada pelo detector é amplificada por um fator de 10^{10} no pré-amplificador FET (Field Effect Transistor). Para que o ruído eletrônico seja minimizado, o

pre-amplificador é posicionado logo atrás do detector e é também resfriado com nitrogênio líquido. O preamplificador converte o sinal de carga num sinal eletrônico.

Em seguida o sinal é processado num amplificador, cuja função é amplificar o sinal para uma faixa de 0-10 volt, filtrar o sinal retirando o ruído ainda existente e detectar as radiações que se sobrepuseram uma a outra, para que não se tenha informações errôneas. Para que o sistema de análise por energia dispersiva tenha a máxima resolução possível, o amplificador principal deve ter tempo suficiente para processar o pulso. É claro que se o tempo para processar o sinal for grande, aumentam as chances de que um segundo pulso chegue ao amplificador principal sem que o primeiro tenha sido processado completamente. Para que se possa detectar os pulsos sobrepostos um segundo amplificador é colocado somente para detectar as emissões de raios-X. Este detector é chamado de canal de inspeção. Este canal de inspeção detecta quando os sinais são sobrepostos, rejeitando-os. A qualidade do sinal é então mantida, mas é introduzido um tempo morto (*dead time*), que aumenta para altas contagens. Na prática o “*dead time*” não deve exceder 50%.

O sinal processado é digitalizado usando um conversor de sinal análogo para digital. Este dispositivo mede a voltagem de cada sinal e o armazena em um multicanal. Esta armazenagem é organizada de tal maneira que cada canal representa 10 eV de energia. A partir deste espectro digitalizado, a intensidade dos raios-X de cada elemento podem ser obtidas. Um espectro é mostrado a seguir.

4.5.2. Eficiência do detector

A eficiência do detector é controlada pelo tipo e espessura das camadas presentes no detector, pelo tipo de janela (se existir), pela camada de contato de ouro e pela camada de silício. Um raio-X ao colidir com uma área ativa do detector deve ser absorvido pelo mesmo para que o sinal possa ser gerado. A absorção do raio-X por uma camada de espessura t é dada pela lei de Beer:

$$I/I_0 = e^{(\mu\rho\tau)} \quad (4.1)$$

onde: I = intensidade final

I_0 = intensidade inicial

m = coeficiente de absorção de massa

ρ = densidade

τ = espessura do Si ou Ge

Esta equação permite que a eficiência do detector seja calculada levando em conta o coeficiente de absorção da camada em frente do detector (janela de Be ou de polímero, metalização com Au) como também como a espessura do material ativo do detector (Si ou Ge).

O material da janela do detector é o fator mais importante para a sua eficiência, principalmente na detecção das radiações pouco energéticas, que é o caso dos elementos leves. As janelas de Be têm sido usadas desde o início da fabricação dos detectores. A partir do final da década de 80 começaram a ser utilizadas as janelas de polímero super-finas e nos últimos anos essas janelas têm sido amplamente utilizadas.

A espessura das janelas de Be ficam entre 7 a 12 μm , sendo que as mais finas chegam a alcançar 5 μm . Desta maneira somente raios-X de elementos com número atômico acima do Na ($Z=11$) é que conseguem ser detectados. As janelas de polímero super-finas, que é o caso da janela do detector EDAX do microscópio do Labmat/EMC, permitem detectar elementos acima do B ($Z=5$). A tabela 4.3 compara a eficiência desses dois tipos de janelas.

Tabela 4.3. Transmissão das radiações K através de várias janelas.

Tipo de janela	B	C	N	O	F
Be (8 mm)	0%	0%	0%	0%	5%
Polímero Ultra-fino	25%	85%	42%	60%	70%

As janelas super-ultra-finas (SUTW - super ultra thin window) permitirão a detecção de berílio e boro, sendo porém muito mais eficientes na detecção de elementos com Z elevado.

Se ocorrer a formação de uma camada de contaminação, tanto na janela quanto no detector, a eficiência na detecção de elementos leves será grandemente afetada. Esta camada poderá ser devido a contaminação com óleo como a formação de um depósito de gelo.

4.5.3. Eficiência da geometria do detector

A quantidade de raios-X coletados pelo detector é função do ângulo sólido que a área do detector intercepta os raios-X emitidos isotropicamente da amostra. É importante que este ângulo seja o maior possível, especialmente quando se analisa pequenas regiões da amostra. O ângulo sólido em esteroradianos é dado por:

$$\Omega = \frac{A}{d^2} \quad (6.2)$$

onde A é a área do detector (mm^2) e d é a distância do detector a amostra. Logo, o valor do ângulo sólido depende da distância da amostra ao detector e da superfície total do detector Fig. 4.7. A área dos detectores normalmente é de 10 mm^2 e a distância entre a amostra e o detector varia entre 10 e 100 mm. Os detectores EDAX possuem uma pequena distância amostra-detector (aproximadamente 20 mm) e uma grande área de detecção (10 mm^2) resultando num elevado ângulo sólido (0,026 steroradianos).

4.5.4. Ângulo de saída (Take-off angle)

Os raios-X característicos gerados na amostra podem ser modificados no seu caminho por uma série de mecanismos. Os mais importantes deles são a absorção e fluorescência que resulta tanto numa diminuição quanto num aumento de picos individuais. Esses mecanismos são bastante complexos, mas de maneira geral quanto menor a trajetória percorrida dos raios-X em direção a amostra, menor sua influência e mais fácil será a interpretação dos dados do espectro.

Uma maneira de reduzir esta absorção é posicionar o detetor num elevado ângulo em relação a superfície da amostra. Para a análise qualitativa um take-off angle de 35° é suficiente para minimizar estes efeitos.

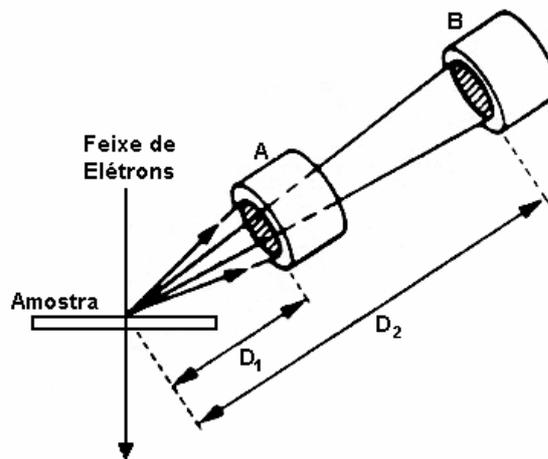


Figura 4.7. Representação esquemática do ângulo sólido de detecção dos raios-X [2].

4.5.5. Resolução do detector

A largura original do pico a meia altura (FWHM - Full Width at Half Maximum), que é da ordem de 2 eV (2,3 eV para o caso do Mn K) é deteriorada no detector de SiLi para cerca de 150 eV (novamente para o caso do Mn, que é o padrão usado para calibrar a resolução do detector). Isto ocorre porque o número de elétrons gerados por um fóton de raio-X é estatisticamente distribuído, como resultado do processo de contagem e porque existe uma incerteza do ruído no processo de amplificação do sinal.

Atualmente a resolução dos detectores é muito próxima dos valores teóricos, que seria de cerca de 100 eV, se todo o ruído fosse eliminado. Nos detectores mais antigos esta resolução era pior que 2 keV devido aos efeitos das “*dead layer*”.

Como o ruído no detector é uniforme, a FWHM dos picos de raios-X varia com a energia do raio-X da seguinte maneira:

$$\text{FWHM} = \sqrt{\frac{E}{E_{\text{ref}}}} \cdot \text{FWHM}_{\text{ref}} \quad (6.3)$$

onde E é a energia do raio-X e E_{ref} é a energia do raio-X de referência (Mn K), com os valores das energias em eV. Analisando a equação observa-se que FWHM aumenta com o aumento da energia do raio-X. Por exemplo, de cerca de 100 eV para o Al (K em 1,49 keV) para cerca de 170 eV para o Cu (K em 8,04 keV).

4.5.6. Relação entre altura do pico e background.

Uma consequência da menor resolução (maior largura) do pico, devido a baixa resolução do detector de Si, é uma redução da altura do pico acima do background. No caso da radiação Mn K tem-se uma redução de 1,5% na altura do pico. Como a FWHM aumenta com a energia, a relação altura do pico deve diminuir para picos de elevada energia.

4.6. ARTEFATOS NO PROCESSO DE DETECÇÃO DO ESPECTRO

Desvios do processo ideal de detecção resulta no aparecimento de artefatos, principalmente alargamento dos picos, distorção dos picos, picos de escape da radiação do silício, absorção das bordas (absorption edges) do ouro e do silício e pico interno de fluorescência do silício.

4.6.1. Picos de escape

Alguns dos raios-X que penetram no detector podem causar a ionização (fluorescência) do Si K. Isto pode resultar na origem de dois raios-X, um com energia do silício (1,74 keV) e outro com a energia original menos a energia do silício. Se ambos os picos permanecerem no detector, os dois picos serão somados e a escolha da energia correta será feita no analisador de multicanal. A radiação Si K, com energia de 1,74 keV, pode escapar da superfície frontal do detector. Consequentemente sua energia é perdida e é transmitido um pulso tendo uma energia igual a original menos 1,74 keV. Neste caso o pico original será reduzido da quantidade de raios-X que escaparam. A chance de que escape uma radiação Si K é pequena, mas finita, e, picos bastante intensos de um espectro tem

associado fracos mas significantes picos a 1,74 keV menor de energia, e que são chamados de picos de escape, Fig. 4.8.

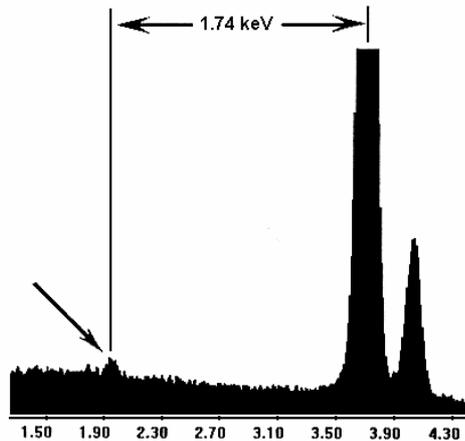


Figura 4.8. Espectro representando o pico de escape do cálcio [8].

Somente os raios-X com energias maiores que a absorção lateral (edge absorption) do silício (1,84 keV) podem causar a fluorescência do silício. De tal maneira que se pode esperar picos de escape associados com radiação K para o fósforo ou número atômico superior.

O tamanho do pico de escape em relação ao pico que o originou (normalmente não mais que 1 ou 2 %) diminuí para números atômicos elevados. Isto ocorre porque raios-X de alta energia tendem a depositar sua energia mais para o interior do detector onde se os raios-X do silício (se originados) têm maior dificuldade de escapar do detector.

4.6.2. Absorções laterais

O background do espectro pode apresentar uma queda na energia relativa a absorção lateral do silício e também pode apresentar uma outra absorção lateral no pico M do ouro. Este fenômeno decorre da passagem da radiação através da camada de ouro e da camada de silício com a absorção de raios-X contínuos.

4.6.3. Pico de fluorescência interna do Silício

A absorção fotoelétrica de raios-X pela camada do silício (Si dead layer) resulta na emissão da radiação Si K por esta camada para a parte ativa do detector. Esses raios-X que não se originaram da amostra, produzem um pico muito pequeno, mas que é reconhecido. A altura deste pico pode ser de até 0,2% em algumas amostras. Como este pico é muito pequeno, pode também ser confundido com a absorção lateral do silício.

4.6.4. Picos Somados (Sum Peaks)

Para que dois raios-X sejam detectados separadamente é necessário que o intervalo de tempo entre os sinais seja menor do que o tempo de resolução do canal, isto é, da ordem de alguns décimos de nanosegundos. Pode acontecer que dois raios-X de mesma intensidade penetrem no detector quase simultaneamente, em intervalos de tempo menores que a resolução do detector, e sejam captados como uma única radiação com o dobro da intensidade. Este fenômeno é freqüente em ligas de alumínio apresentando um “*sum peak*” (2,98 keV) que é igual a posição de outros elementos como o argônio ou a prata.

Os “*sum peaks*” são problemas típicos de elevadas contagens ou quando a fase é dominada por um único elemento. Os programas de análise do espectro normalmente possuem uma seleção para o “*sum peak*” que irá mostrar no espectro a posição do provável pico.

4.6.5. Radiações perdidas (Stray radiation)

São raios-X que se originaram em outras regiões que não aquela aonde o feixe interagiu com a amostra e podem ter sido originados por uma série de processos. A maioria ocorre como resultado da criação de raios-X devido ao choque de elétrons retroespalhados com a parte inferior da coluna, suporte e câmara da amostra, ou com outra área que não seja a região da imagem.

A quantidade desta radiação é razoável quando a superfície da amostra é rugosa ou quando a análise é realizada próxima a algum canto. Para minimizar este tipo de radiação a amostra deve ser bem polida e colocada na posição correta em relação ao detector. Outra providencia é posicionar o detector de elétrons secundários de tal maneira que o mesmo irá

atuar como um sumidouro de ERE e desta maneira a parte inferior da coluna não será atingida pelos ERE.

4.6.6. Aquecimento do detector

Os detectors atuais possuem um sensor de temperatura que o desliga quando o detector se encontram sem nitrogênio líquido. Um pouco antes do detector ficar sem nitrogênio é comum aparecer um pico assimétrico na região de baixa energia. Caso este pico apareça no espectro deve ser adicionado nitrogênio líquido no detector, sendo que o mesmo pode ainda ser usado para análise qualitativa desde que não se esteja trabalhando com picos de baixa energia. Para trabalhos onde se requer de boa resolução é necessário esperar meia hora de resfriamento.

4.7. ANÁLISE QUALITATIVA

O primeiro passo para analisar uma amostra desconhecida é a identificação dos elementos presentes, isto é a análise qualitativa. A maioria dos textos sobre microanálise coloca mais ênfase na análise quantitativa dando pouca atenção a análise qualitativa pois consideram que esta seja de fácil interpretação. É claro que os resultados da análise quantitativa ficam totalmente comprometidos se os elementos não forem identificados corretamente.

Normalmente os elementos em maior quantidade na amostra são identificados com elevada precisão, mas quando os elementos estão presentes em quantidades pequenas ou apresentam somente traços, erros de interpretação podem ocorrer em consequência das interferências, artefatos e multiplicidade das raias espectrais para cada elemento. Na microanálise química por energia dispersiva (EDS) considera-se que acima de 10% em peso um elemento esteja presente em grande quantidade, entre 1 e 10% em pequena quantidade e menor que 1% apenas traços.

O espectro consiste dos picos característicos e do contínuo (background). O “*background*” fornece a voltagem de aceleração do microscópio, no restante é um sinal inconveniente pois não fornece nenhum dado sobre os elementos presentes na amostra.

Para que se possa identificar os elementos dos diversos picos se compara a energia dos diversos picos com as energias dos elementos da tabela. Normalmente os programas de computador já fornecem os possíveis elementos para determinado pico desconhecido. O analista deve decidir qual elemento se encaixa melhor para aquela raia observando se as demais raias para aquele elemento também estão presentes.

A presença das outras raias é fundamental para a identificação do elemento e é importante que o analista tenha em mente o conceito das famílias das raias. Quando a energia do feixe excede a energia crítica de ionização para uma camada ou subcamada de um elemento, ocorrendo a sua ionização, todas as possíveis transições envolvendo aquela camada ionizada devem ocorrer produzindo uma família de picos, que se torna mais complicada a medida que a estrutura do átomo se torna mais complexa. Por exemplo, com um feixe de energia de 15 keV ou mais, todas as possíveis raias de um elemento entre 0,1 - 10 keV serão eficientemente excitadas. A presença no espectro de todas as possíveis raias de uma família aumentam a confiança de que o elemento foi identificado corretamente. Como todos os membros da família devem estar presentes a ausência de uma raia deve imediatamente levantar a suspeita de uma incorreta identificação e da presença de outro elemento.

A baixa resolução dos picos do espectro de EDS, quando comparado com os picos do WDS, origina freqüentes problemas de interferência, bem como a impossibilidade de separar certos membros das famílias que ocorrem a baixa energia (<3 keV). Para picos de elevadas energias este problema desaparece, pois a distância entre os picos aumenta a medida que aumenta a energia dos picos, que por sua vez aumenta com o número atômico.

A existência de artefatos no espectro como “*scape peaks*” e “*sum peaks*” aumentam a complexidade do espectro, principalmente quando se considera picos de baixa intensidade. Para melhorar a identificação de elementos desconhecidos é importante considerar a aparência das famílias K, L e M no espectro como função da posição de energia na faixa entre 0,7-10 keV.

Para picos localizados acima de aproximadamente 3 keV a separação dos membros de uma família de raias é grande o suficiente de tal maneira que apesar da largura do pico, é possível identificar uma ou mais raias. A aparência destes picos pode ser vista na Fig. 4.9 e 4.10. Estes espectros e os demais apresentados durante o texto foram obtidos no

espectrometro Edax acoplado ao microscópio Philips XL30 instalado no Labmat/EMC/UFSC.

A altura aproximada dos picos fornece importantes informações na identificação do elemento. Por exemplo, a família K é formada por dois picos bastante definidos $K\alpha$ e $K\beta$. Quando estes picos estão bem definidos a razão entre os picos $K\alpha$ e $K\beta$ é aproximadamente 10:1 e esta razão deve ficar bem evidenciada na identificação do elemento. Qualquer desvio desta relação deve ser observada atentamente, pois o elemento pode ter sido identificado erroneamente ou pode estar faltando algum elemento.

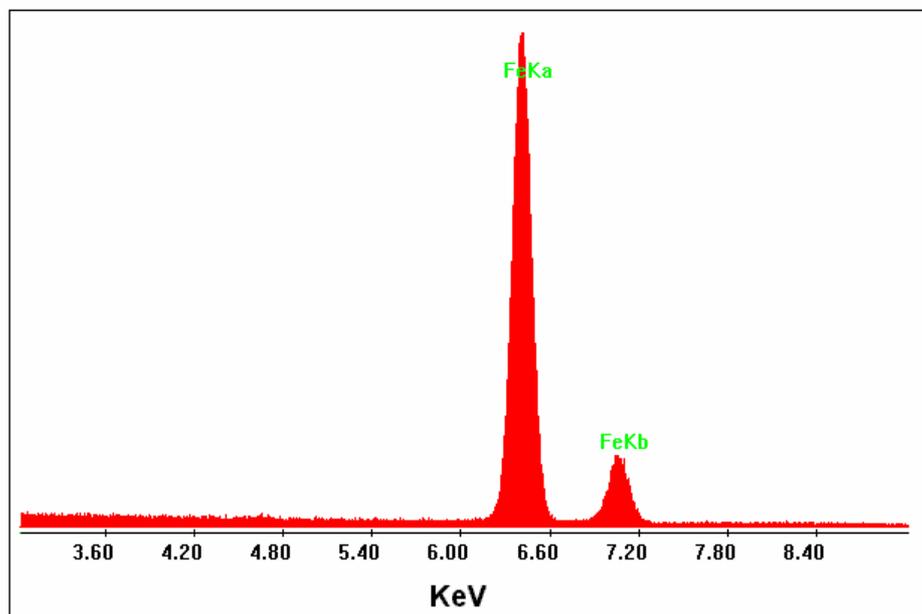


Figura 4.9. Espectro por energia dispersiva mostrando os picos da radiação $K\alpha$ e $K\beta$ do Fe.

A presença da série L no espectro de EDS é formada pelos picos $L\alpha(1)$, $L\beta_1(0,7)$, $L\beta_2(0,2)$, $L\beta_3(0,08)$, $L\beta_4(0,05)$, $L\gamma_1(0,08)$, $L\gamma_3(0,03)$, $L\eta(0,01)$ e $L\zeta(0,06)$. Os picos observáveis da série M consistem dos picos $M\alpha(1)$, $M\beta(0,6)$, $M\gamma(0,05)$, $M\zeta(0,06)$ e $M_{II}N_{IV}(0,01)$. Os valores entre parêntesis indicam as intensidades relativas aproximada, pois estas variam com o elemento e com a overvoltage.

Para radiações com energia acima de 3 keV é possível separar os picos série L, conforme pode ser observado na Fig. 4.10 para o caso do Sn. No caso de radiações com

energia abaixo de 3 keV a separação dos picos das famílias K, L ou M se torna tão pequena que não é possível definir os mesmos no espectro de EDS. A aparência destas famílias pode ser vista na Fig. 4.11 para o caso do Si K (1,74 keV) e Fe L. Observa-se que o pico K é praticamente simétrico, porque a altura relativa do pico Kb é cerca de 0,01 do pico Ka. Já as raias L e M são assimétricas devido a presença dos vários picos sem resolução próximos ao pico principal.

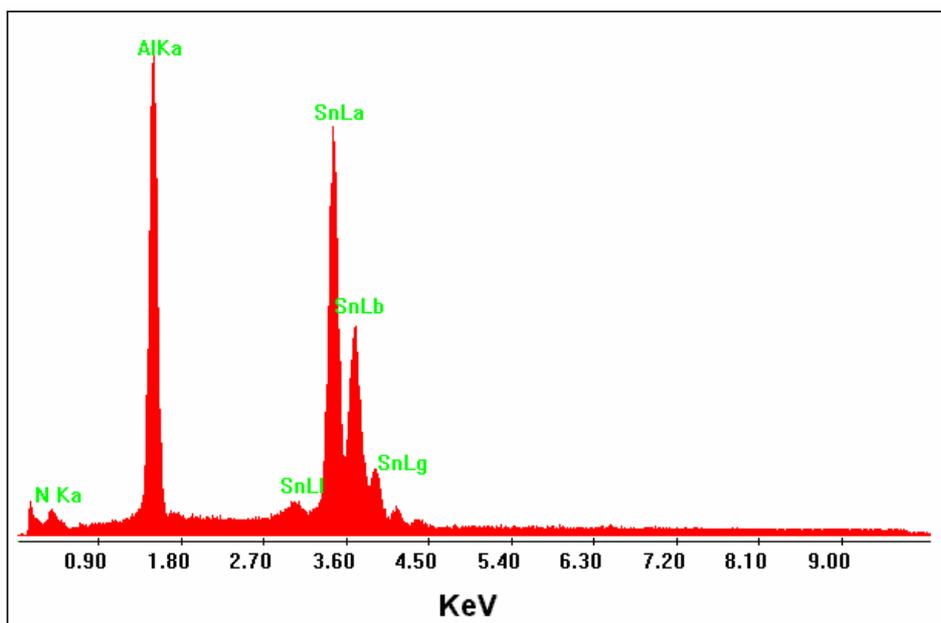


Figura 4.10. Espectro por energia dispersiva mostrando os picos $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ do Sn.

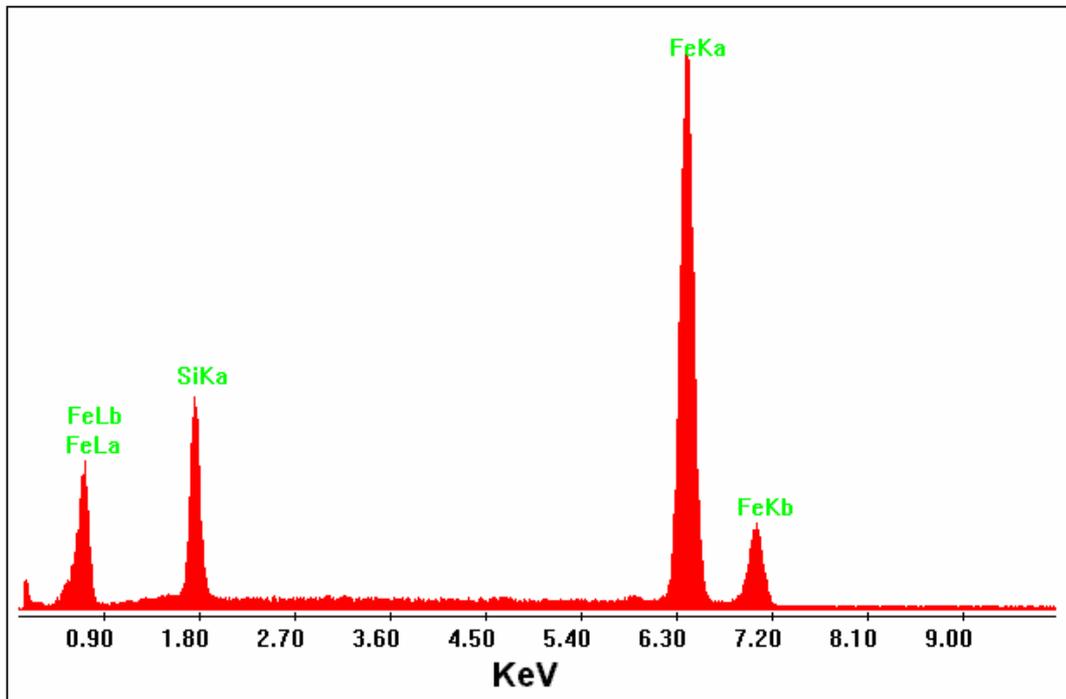


Figura 4.11. Espectro por energia dispersiva mostrando os picos da família K do silício e L do ferro.

Todas as raias para as quais a energia crítica de ionização foi excedida devem ser observadas no espectro. Isto significa que num espectro todas as raias correspondentes a um elemento devem ser observadas no espectro. Por exemplo no caso do Cu, Fig. 4.12 se foi observada a raia K de alta energia (8,04 keV) a raia L de baixa energia (0,92 keV) também deve estar presente no espectro. De maneira semelhante o mesmo ocorre quando se tem a presença de uma raia L de alta energia, por exemplo o pico L do cério (4,8 keV), os picos M de menor energia devem também estar presentes.

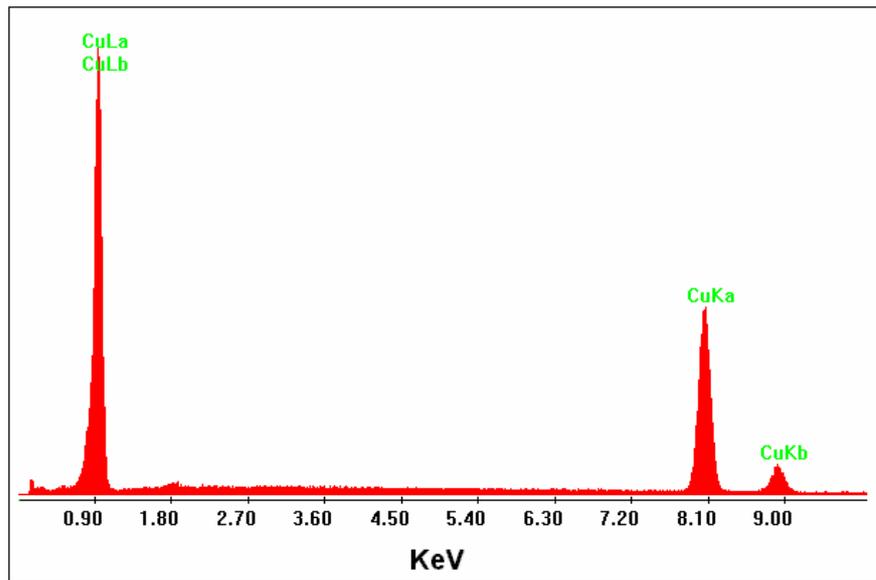


Figura 4.12. Espectro por energia dispersiva mostrando os picos das raias K e L do cobre.

Espectrometros por dispersiva com janelas super-finas ou sem janelas possibilita a leitura de picos de energia abaixo de 1 keV, onde ocorrem as raias K dos elementos leves berílio, boro, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor. A medida que a energia dos picos caem abaixo de 1 keV, a forma dos picos tendem a se desviar da forma gaussiana característica dos picos de elevada energia.

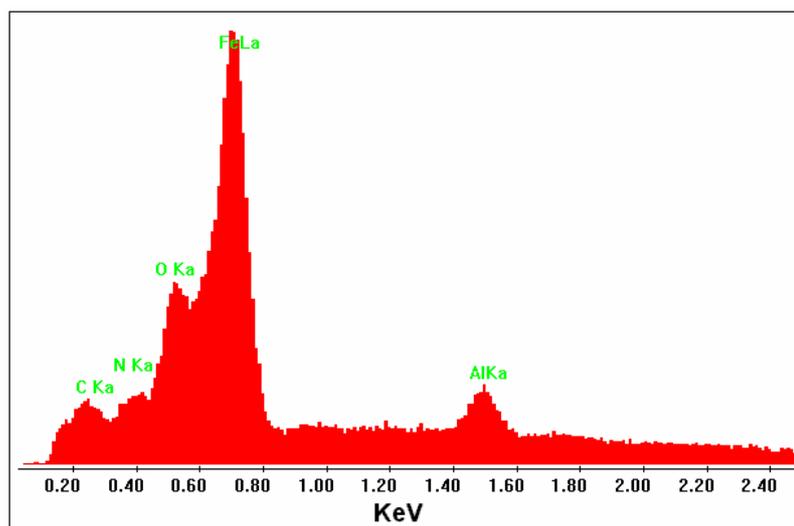


Figura 4.13. Espectros de baixa energia dos elementos carbono e oxigênio obtidos com o espectrometro EDAX com SUTW.

Uma outra importante consideração na obtenção dos espectros por energia dispersiva de elementos leves (energia abaixo de 1 keV) é o problema da interferência das raias L, M e N dos picos de elevada energia. A Fig. 4.14 mostra o espectro do óxido de Mn presente num aço. O pico O K fica confundido com o pico Mn L e Fe L. Para se ter certeza dos picos é necessário fazer a quantificação com a deconvolução, conforme será visto na seção referente a análise quantitativa.

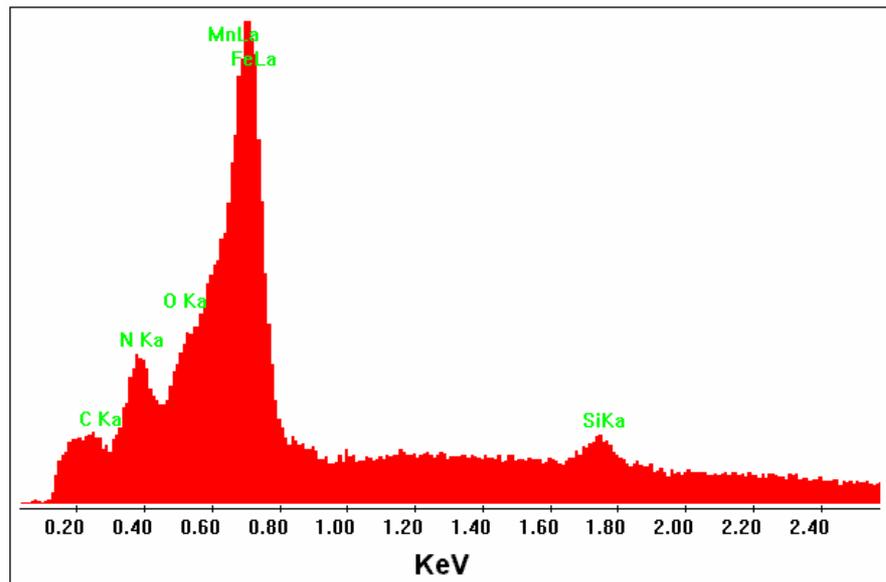


Figura 4.14. Espectro por energia dispersiva do óxido de Mn em amostra de aço.

4.7.1. Guia para a análise qualitativa por energia dispersiva

Alguns cuidados devem ser observados durante a determinação dos elementos presentes na amostra.

a - Somente os picos que são estatisticamente significantes é que devem ser considerados para análise qualitativa. Como regra considera-se que altura desses pico deva ser três vezes acima da altura do background. Para que não ocorra flutuação na contagem e obter a altura correta do pico, mais contagens devem ser acumulada para que o espectro possa desenvolver o espectro correto.

b - Normalmente para que se alcance rapidamente a contagem adequada no espectro, tem-se a tendência de querer usar alta contagem por segundo (CPS). Entretanto o EDS se

torna muito susceptível aparecendo artefatos como os *sum peaks*, a medida que a contagem é aumentada. Para que o sistema possa operar com uma boa resolução a contagem por segundo deve ser mantida em torno de 3000. Uma medida alternativa é manter o *dead time* abaixo de 30%.

c - O espectrometro de EDS deve ser calibrado frequentemente, usando as amostras de Al e Cu, para que os picos estejam ocupando suas posições corretas com menos de 10 eV fora dos valores tabulados.

d - A energia das raias dos elementos de baixo Z até elevados Z estão posicionadas entre 0,1 keV a 14 keV. Levando em conta que a *overvoltage* deve ficar em torno de 10, um feixe com 20 keV teria uma boa energia para analisar amostras com elementos de médio a elevado Z. Neste caso a voltagem seria adequada para a *avervoltage* e para evitar a absorção, que aumenta com o aumento da energia e da penetração do feixe. No entanto essa voltagem do feixe iria mascarar a presença das raias dos elementos leves, isto é elementos que produzem raias abaixo de 2 keV. Neste caso do nitrogênio cuja raia é de 0,3.. keV, a *overvoltage* é muito maior que 10, ocasionando uma maior penetração do feixe de elétrons primários e conseqüentemente elevada absorção, com 50-99% dos raios-X de baixa energia absorvidos na amostra. Neste caso, para evitar a possível perda de elementos leves o espectro deve ser repetido com energia entre 5-10 keV.

e - Uma regra básica que deve sempre ser mantida no procedimento de identificação dos elementos é que ao identificar uma raia do elemento, todas as demais raias da família devem ser identificadas, particularmente as de menor energia. Isto impede que as raias de baixa energia sejam confundidas com raias de outros elementos com menor concentração.

f - Artefatos como picos de escape e “*sum peaks*” devem ser sempre observados a medida que se vai identificando os elementos, principalmente quando se tem a presença de picos com elevada contagem.

Recomendações:

1 - Ao iniciar a identificação de um espectro, inicie sempre com os picos situados na parte final do espectro, pois é nessa região que se encontram as raias de maior energia e de melhor resolução.

2 - Determine os picos mais intensos, se corresponderem a raias Ka do elemento, então imediatamente procure a raia Kb que deve ser 10% da altura do pico Ka.

4.8. ANÁLISE QUANTITATIVA

Conforme discutido anteriormente, os raios-X emitidos da espécie bombardeada com um fino feixe de elétrons pode ser usado para identificar os elementos presentes na amostra. Com a preparação correta da amostra e o uso de programas adequados, é possível analisar quantitativamente a composição da amostra com precisão de até 1%. Nesta seção será visto de maneira sucinta os princípios básicos e as técnicas usadas na determinação da composição química da amostra em escala micrométrica.

A possibilidade de determinar a composição química a nível micrométrico é a grande vantagem da análise por energia dispersiva. Dependendo das características do feixe de elétrons e da composição química da amostra, o volume de interação possui dimensões lineares da ordem de 1 μm . Isto significa que é possível analisar um volume da ordem de 10^{-12} cm^3 . Assumindo que a densidade típica do material é da ordem de 7 g/cm^3 , é possível determinar a composição química de $7 \times 10^{-12} \text{ g}$ do material. Logo, o uso desta técnica permite determinar heterogeneidades a nível microscópico na composição química do material, possibilitando o entendimento do comportamento a nível macroscópico.

Outra característica importante da microanálise química é que a incidência do feixe de elétrons sobre a amostra não causa a destruição da mesma, de tal maneira que a mesma amostra pode se reexaminada usando a microscopia ótica ou outras técnicas. Isto é muito importante, por exemplo, quando os dados da microanálise precisam ser complementados por outras técnicas, como é o caso de medidas de microdureza.

4.8.1. Procedimento para a análise quantitativa

O procedimento geral para a análise quantitativa do material será descrito a seguir. Muitas das etapas deste procedimento pode ser realizada automaticamente com o uso de programas computacionais. Antes de querer realizar qualquer medida quantitativa, é necessário que se tenha efetuado uma análise qualitativa muito criteriosa para identificar os constituintes presentes na amostra. Por mais criteriosa que tenha sido a análise quantitativa da amostra, a mesma perde toda a sua validade se os elementos não tiverem sido avaliados adequadamente.

1. *Coletar o espectro em condições corretas e reprodutivas* - A análise quantitativa pressupõe que as medidas de um determinado elemento, tanto na amostra como no padrão (quando necessário), foram obtidos em idênticas condições do espectrometro (eficiência, take-off angle, calibração e resolução), mesma energia do feixe, mesma saturação e sob mesma coleta de radiações (tempo de coleta do espectro). Sempre que possível e importante que a voltagem do feixe deve ser escolhida de tal maneira que a overvoltage seja igual a 2,0. Usando a relação entre as intensidade (I/I_0) entre a amostra e o padrão, fatores de interferência do instrumento e de outras constantes provenientes da amostra e do padrão, serão eliminados.

2. *Coleta do espectro da amostra padrão que contenha todos os elementos presentes na amostra* - Uma amostra padrão para a microanálise é aquela que contem não somente a composição conhecida mas também a mesma composição em todos os pontos da amostra, isto é, que seja uma amostra homogênea a nível microscópico. Por exemplo, pode se ter um aço com sua composição química bem caracterizada por outros métodos químicos, mas como os aço possuem uma microestrutura muito complexa, é preciso ser muito criterioso para usá-lo como padrão. Felizmente é possível se fazer a análise quantitativa usando como padrão elementos puros. Neste caso para se quantificar todos os elementos da amostra é necessário que se tenha vários padrões cada um deles contendo um elemento da amostra.

3. *Remover a influencia do background do espectro* - O background, resultante da radiação continua, é uma fração que irá influenciar de maneira muito importante na quantificação dos elementos, principalmente naqueles elementos presentes em pouca quantidade. É necessário retirar a influência do background para que na quantificação se tenha apenas a influencia dos raios-X característicos. Os programas de análise quantitativa já contem modelos matemáticos aproximados que automaticamente removem a influencia do background.

4.8.2. Fatores de correção na quantificação dos elementos

Uma análise rápida da quantificação dos elementos tem-se a impressão que o método deve ser extremamente simples. Numa primeira aproximação a intensidade e a concentração estão linearmente relacionadas. Portanto, basta apenas determinar a relação entre a intensidade da radiação característica medida da amostra e a intensidade da radiação do padrão. Esta relação deve ser igual a razão entre a concentração da amostra e do padrão, Fig. 4.15 .

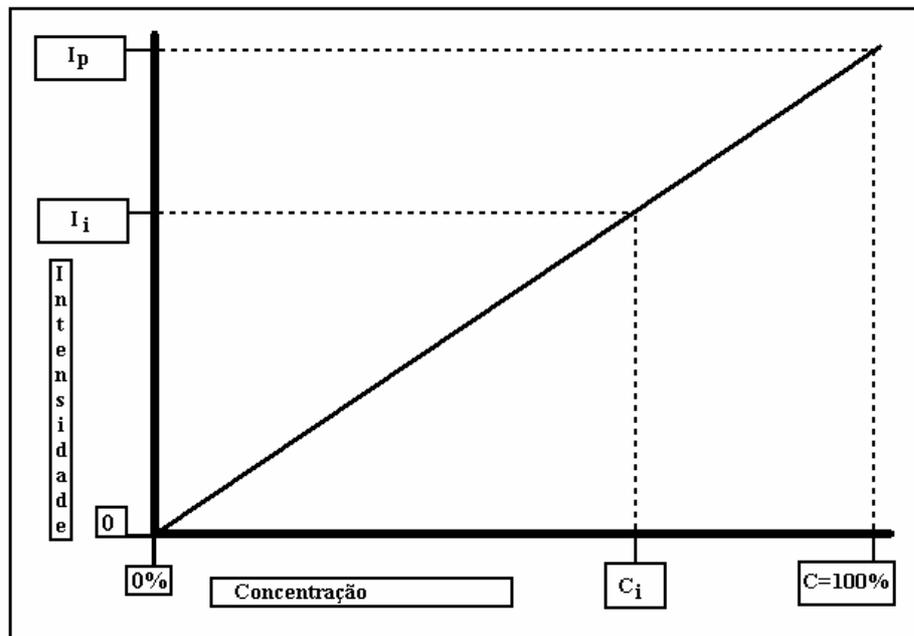


Figura 4.15 - Gráfico representando a relação entre a intensidade e a concentração [7].

Como esta relação é muito importante na microanálise eletrônica, foi definida uma quantidade chamada de relação k .

$$k = \frac{C_i}{C_P} = \frac{I_i}{I_P} \quad (6.4)$$

onde os termos C_I e C_P são respectivamente a concentração da composição em peso do elemento na amostra desconhecida e na amostra padrão. A razão entre as medidas da intensidade do desconhecido e do padrão é a medida experimental básica em que se fundamenta toda a análise quantitativa.

Esta é uma correlação aproximada e é necessário corrigi-la levando em conta alguns efeitos da matriz. Na maioria das análises químicas quantitativas, a medida das intensidade da amostra e do padrão precisam ser corrigidas devido a interferência dos elétrons retroespalhados, densidade, perda de energia, bem como a absorção da radiação pelo sólido, de maneira a chegar numa relação entre as intensidade geradas e conseqüentemente no valor da concentração. Esses efeitos são conhecidos com efeitos da matriz e os efeitos mais importantes levados em consideração são o número atômico (Z), o efeito da absorção (A) e o efeito da fluorescência (F).

4.8.3. Origem dos efeitos da Matriz

Conforme já discutido anteriormente a intensidade dos raios-X gerados para cada elemento na amostra é proporcional a concentração de cada elemento, a probabilidade da produção de raios-X, o caminho percorrido pelos elétrons e a quantidade de elétrons que permanecem na amostra. É muito difícil calcular diretamente a intensidade absoluta gerada para cada elemento presente na amostra. Entretanto o analista precisa ter como dado para o cálculo da concentração a intensidade medida. A intensidade medida é ainda mais difícil de calcular tendo em vista que pode ocorrer a absorção e fluorescência da radiação pela amostra modificando assim os valores reais da medida de intensidade.

Devem ser consideradas fatores inerentes ao instrumento, tais como, diferenças na eficiência do espectrometro em função da energia da radiação. Muitos desses fatores são dependentes do número atômico das espécies envolvidas. Portanto, amostras com mistura de elementos, os efeitos da matriz têm como origem as diferenças no processo de espalhamento elástico e inelástico na propagação da radiação através da amostra até alcançar o detector. Por razões conceituais bem como por motivos de cálculo, é conveniente dividir os efeitos da matriz em efeitos devido ao número atômico Z_i ; absorção de raios-X, A_i ; e fluorescência de raios-X, F_i .

Usando esses efeitos da matriz, a forma mais comum da correção da equação é:

$$\frac{C_i}{C_P} = [ZAF]_i \frac{I_i}{I_P} = [ZAF]_i k_i \quad (6.5)$$

onde C_i é a fração em peso do elemento i em interesse na amostra e C_P é a fração em peso de i no padrão. Esta equação deve ser aplicada separadamente para cada elemento presente na

amostra. Os efeitos de Z, A e F devem ser calculados separadamente para cada elemento presente na amostra.

4.8.4. Efeito do número atômico

Conforme visto anteriormente, os caminhos que os elétrons descrevem na amostra são bem representados pela simulação de Monte Carlo. Nesta técnica de simulação cada a cada ponto ao longo da trajetória, é levado em conta a ocorrência tanto do espalhamento elástico quanto do inelástico. A produção de raios-X, que é um processo de espalhamento inelástico, ocorre ao longo de toda a trajetória do elétron secundário desde que a energia E do elétron seja maior que a energia crítica de excitação E_c do raio-X característico de interesse.

A Fig. 4.16 mostra a simulação da posição da ocorrência de interações para o caso do Al, Ti e Cu, usando um feixe eletrônico com energia inicial de 15 keV. Cada ponto indica a formação de um raio-X e a região escura indicando que um número muito grande de raios-X foi gerado. Esta figura mostra que o volume de geração dos raios-X diminui com o aumento do número atômico (Al, $Z=13$ ao Cu, $Z=29$) para a mesma energia inicial do feixe.

A diminuição no volume de raios-X gerados ocorre devido ao aumento do espalhamento elástico com o número atômico, que desvia o elétron de sua trajetória inicial, e também devido ao aumento na energia crítica de excitação E_c , com uma diminuição na overvoltage U ($U = E_0/E_c$) com o número atômico. A diminuição de U diminui a fração da energia inicial do elétron disponível para a produção dos raios-X característicos e a faixa de energia na qual os raios-X podem ser formados.

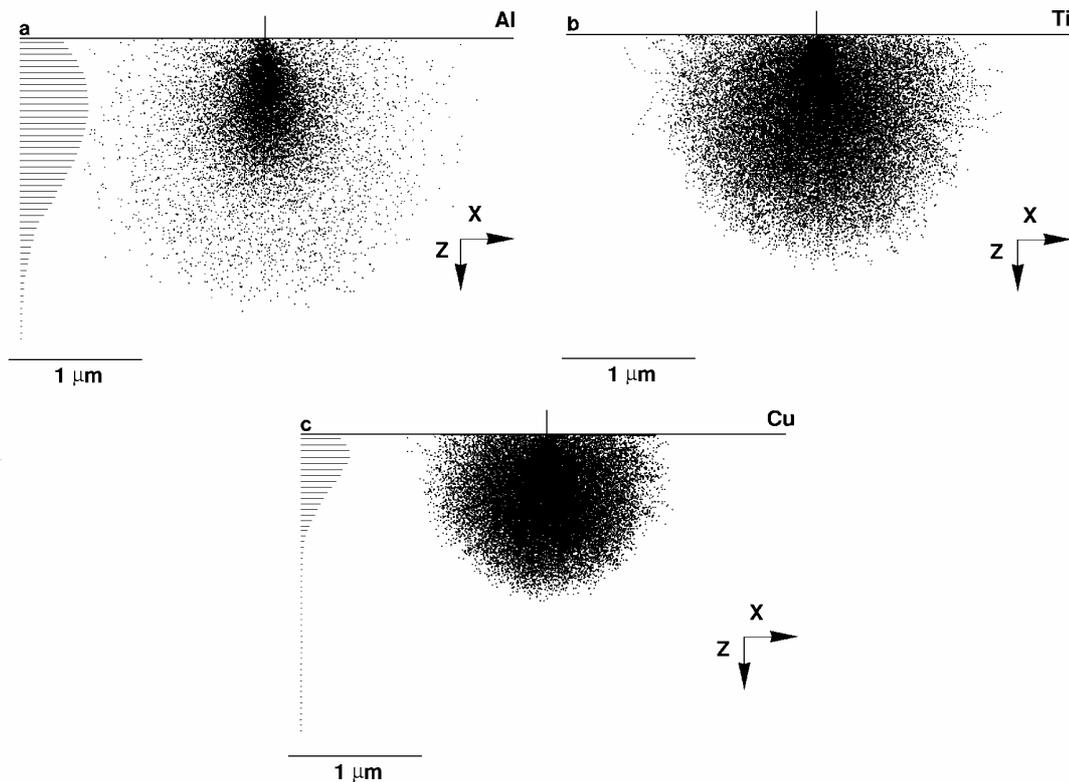


Figura 4.16. Simulação de Monte Carlo para a formação de raios-X em amostras de Al (a), Ti (b) e Cu (c), para um feixe de elétrons com 15 keV [1].

Observando a Fig. 4.16 nota-se que existe uma distribuição desigual da formação dos raios-X na profundidade z para amostras com vários números atômicos e mesma energia inicial do feixe eletrônico. Essa variação é ilustrada pelo histograma colocado a esquerda da simulação de Monte Carlo. Este histograma plota o número de raios-X gerados com a profundidade da amostra. Em geral a formação dos raios-X para a maioria das amostras é maior logo abaixo da superfície da amostra e diminui para zero quando a energia E do feixe eletrônico cai para valores inferiores a energia crítica de excitação E_c de formação do raio-X característico do elemento em questão.

Portanto, conforme ilustrado pela simulação de Monte Carlo, o número atômico da amostra afeta intensamente a distribuição dos raios-X gerados na amostra.

4.8.5. Profundidade de formação dos raios-X

Conforme visto no parágrafo anterior a formação dos raios-X varia com a profundidade e com o número atômico da amostra. Na prática é muito difícil medir ou calcular um valor absoluto para a intensidade dos raios-X gerados com a profundidade. É usado, conforme sugerido por Castaing (1951) a intensidade relativa e que varia com a profundidade $\phi(\rho z)$. O termo ρz é chamado de profundidade de massa e é o produto da densidade ρ da amostra com a profundidade z , e é normalmente dado em unidade de g/cm^2 . O uso do termo profundidade de massa mascara o efeito da profundidade da amostra quando se compara amostras de diferentes números atômicos. A curva $\phi(\rho z)$ é normalizada pela intensidade gerada numa camada padronizada tão fina que não ocorre espalhamento elástico, isto é uma camada com espessura inferior a 10 nm.

A forma geral da profundidade de distribuição dos raios-X gerados, a curva $\phi(\rho z)$ versus ρz , é mostrada na Fig. 4.17. A quantidade inicial de raios-X produzidos está relacionada com a quantidade de espalhamento elástico, a energia do feixe de elétrons, e a energia do raio-X gerado pelo elemento.

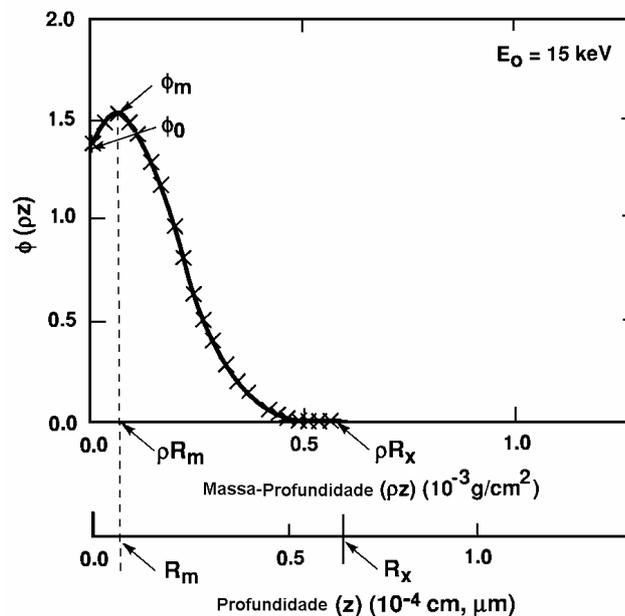


Figura 4.17. Representação esquemática da curva $\phi(\rho z)$ [3].

A medida que o feixe incidente vai penetrando através das camadas do material, o comprimento da trajetória do elétron aumenta em cada camada porque o espalhamento elástico

deflete o elétron de sua trajetória retilínea em direção ao interior da amostra necessitando de um tempo maior para cruzar a camada, e porque o retroespalhamento resulta em elétrons espalhados profundamente na amostra cruzando a camada em direção oposta. Devido a esses fatores, a produção de raios-X aumenta com a profundidade da amostra a partir da superfície, $\rho z = 0$, alcançando um pico ϕ_m a uma certa profundidade ρR_m , conforme pode ser visto na Fig. 4.17.

Depois de atingir a profundidade ρR_m , a produção de raios-X começa a diminuir com a profundidade porque o retroespalhamento dos elétrons do feixe reduz o número de elétrons disponíveis e os elétrons remanescentes perdem energia e conseqüentemente poder de ionização a medida que os mesmos vão sofrendo choques para o interior da amostra. Finalmente a produção de raios-X cai a zero quando $\rho z = \rho R_x$, onde a energia do elétron não excede mais a energia crítica de ionização E_c .

4.8.6. Fatores ZAF na microanálise

Esta seção discute cada fator Z, A e F individualmente e sua contribuição para a correção total da matriz.

Efeito do número atômico - Nos cálculos da microanálise, o efeito do número atômico Z_i é igual a relação entre o I_{ger} no padrão e o I_{ger} na amostra para cada elemento i . Usando curvas $\phi(\rho z)$ apropriadas, I_{ger} pode ser obtido para o padrão e a amostra.

Uma outra aproximação para o efeito do número atômico é considerar diretamente os dois fatores: retroespalhamento (R) e desaceleração (D) [1,7], que irão determinar a quantidade dos raios-X gerados na amostra. Dividindo o fator de desaceleração, para a amostra e o padrão, pelo fator de retroespalhamento, da amostra e do padrão, resulta no efeito do número atômico Z_i para cada elemento i na amostra.

1. Fator de retroespalhamento (R) - O processo de espalhamento elástico origina o retroespalhamento que resulta numa perda prematura de uma fração significativa de elétrons do feixe que penetraram no material, antes que toda a energia do feixe tenha sido gasta na produção de raios-X. A partir da Fig.3.10 que mostra a variação do coeficiente de retroespalhamento em função do número atômico, observa-se que este efeito é bastante intenso, particularmente se os elementos presentes na amostra desconhecida e no padrão possuírem números atômicos bem diferentes.

Por exemplo, considerando a análise do constituinte alumínio presente em pequena quantidade (~1%) no ouro em relação ao padrão de alumínio puro. No padrão de alumínio puro, o coeficiente de retroespalhamento é cerca de 15%, para uma energia do feixe de 20 keV, enquanto para o ouro é de 50%. Quando o alumínio é usado como padrão, cerca de 85% dos elétrons do feixe gastam sua energia totalmente na amostra, produzindo uma quantidade máxima de radiação Al K α . No ouro, somente 50% são parados na amostra, logo devido a este efeito, o alumínio é pouco representado na geração de raios-X na amostra quando considerado em relação ao padrão. A distribuição de energia dos elétrons retroespalhados aumenta ainda mais este efeito. Não somente existem mais elétrons retroespalhados de amostras com elevados números atômicos, mas também os elétrons retroespalhados de amostra com elevado número atômico carregam uma fração maior da energia incidente do feixe de elétrons, reduzindo a energia disponível para a ionização de camadas mais internas. Logo, o fator R representa a fração de produção máxima de raios-X gerados na amostra na correção da formulação ZAF da correção da matriz. R diminui com o aumento de Z e U.

2. Fator de desaceleração S - A quantidade de energia dissipada devido ao espalhamento inelástico também depende fortemente do número atômico. Para realização dos cálculos quantitativos é usado o fator de desaceleração da amostra. A formulação feita por Bethe para a quantidade de energia perdida mostra que a freamento diminui com o número atômico, de tal maneira que materiais com baixo número atômico retiram energia do feixe eletrônico numa distância ρz mais rapidamente do que amostras com elevado número atômico. O fator S é o segundo fator de correção do número atômico. Os efeitos de S e R agem em direções opostas de tal maneira que tendem a se anular.

É importante observar que as curvas $\phi(\rho z)$ para amostras com multielementos e padrões elementares, que podem ser usados no cálculo do efeito do número atômico, contem os fatores R e S.

4.8.7. Efeito da absorção dos raios-X

A Fig. 4.18 ilustra o efeito da variação da energia inicial do feixe de elétrons na posição onde ocorrem a formação de raios-X pela interação com a camada K para amostra de Cu com energia inicial do feixe de 10, 20 e 30 keV, usando a simulação de Monte Carlo.

Esta figura mostra que os raios-X do Cu são gerados mais profundamente na amostra e que o volume de geração dos raios-X é maior a medida que E_0 aumenta. A partir desses dados observa-se que os locais de maior ionização das camadas internas, que originam os raios-X característicos, se encontram numa região mais abaixo da superfície da amostra.

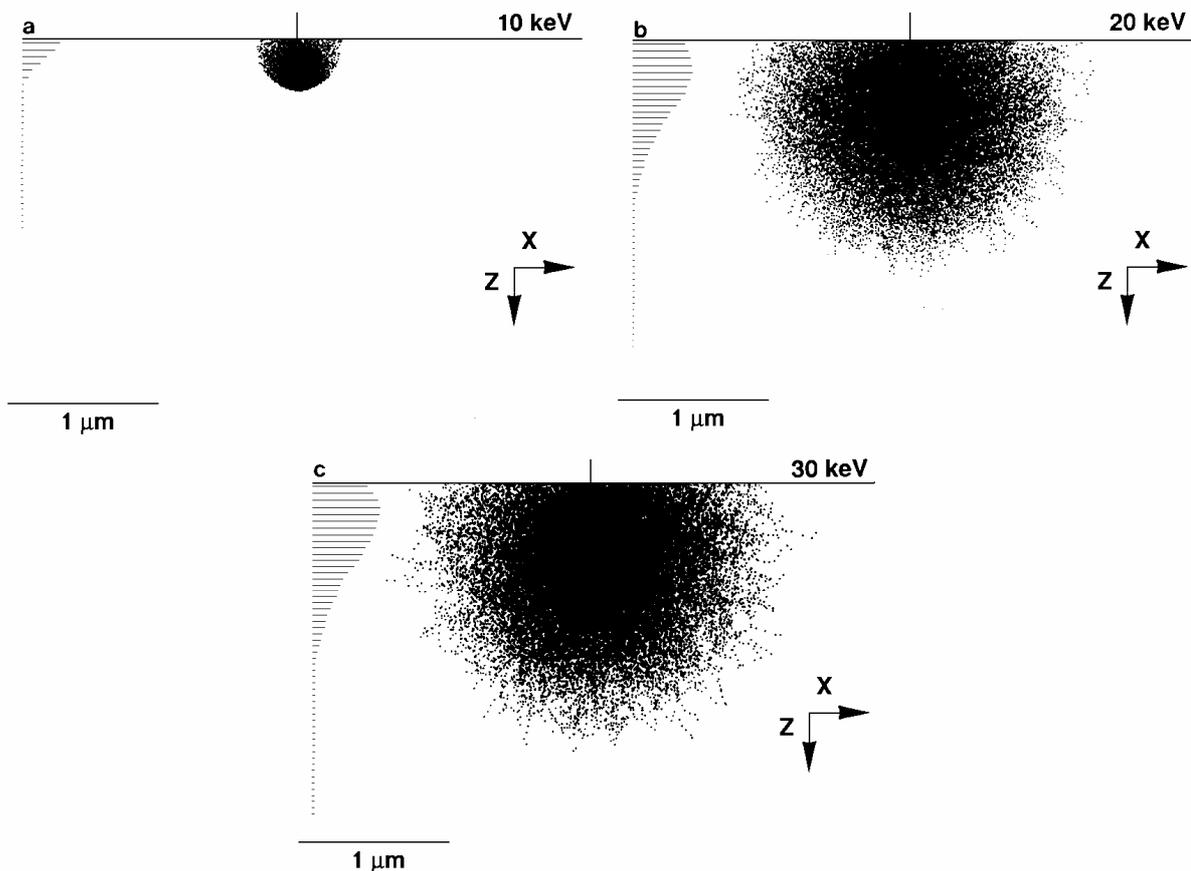


Figura 4.18. Simulação de Monte Carlo para o volume de geração de raios-X para o Cu usando 10 (a), 20 (b) e 30 keV (c) [1].

Para alcançar o detector os raios-X precisam atravessar certa quantidade de matéria, e conforme explicado na seção 4.4.4, o processo de absorção fotoelétrica diminui a energia do feixe. É importante observar que os raios-X, tanto os que são absorvidos quanto os que passam através do material com sua energia original não modificada, são ainda característicos dos átomos que o emitiram. O fenômeno da absorção tem um comportamento exponencial, de tal maneira que os raios-X gerados mais para o interior da amostra, uma fração progressivamente maior é perdida por absorção.

Para quantificar os cálculos da absorção dos raios-X, algumas aproximações são feitas, como a redução da complexa função tridimensional para um problema unidimensional, pois a trajetória de saída do raio-X em direção ao detector depende somente da profundidade. As curvas $\phi(\rho z)$, conforme discutido anteriormente, fornecem a distribuição dos raios-X gerados para o interior da amostra. A Fig. 4.19 mostra os cálculos das curvas $\phi(\rho z)$ para a radiação Cu K α no Cu puro para 10, 15 e 30 keV. As curvas se estendem mais profundamente na amostra com o aumento de E_0 . O valor de ϕ_0 também aumenta com o aumento da energia inicial do feixe de elétrons pois a energia dos elétrons retroespalhados aumenta para elevados valores de E_0 .

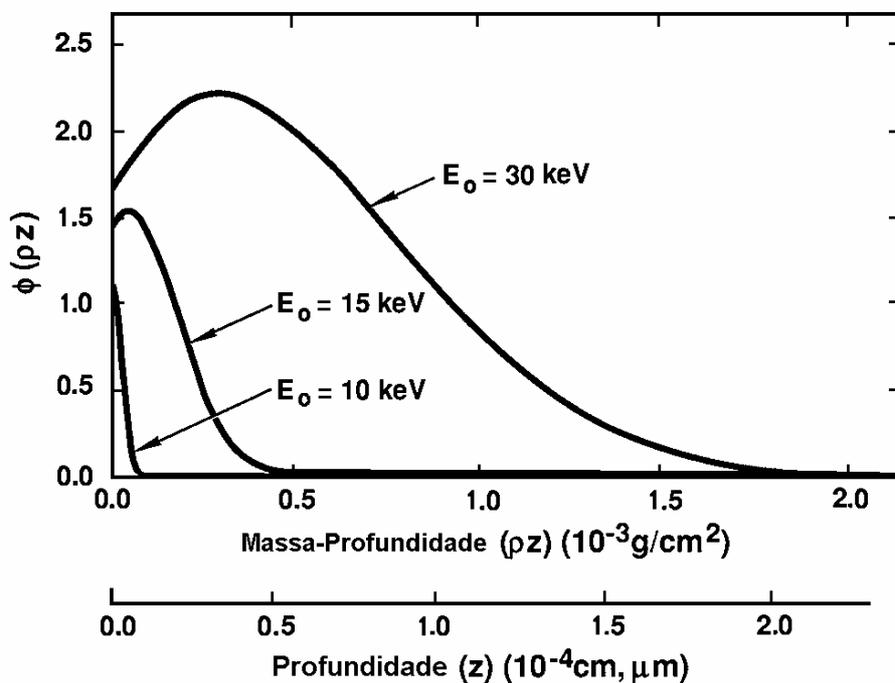


Figura 4.19. Curvas de $\phi(\rho z)$ calculadas para Cu K α em Cu a 10, 15 e 30 keV [1].

Os raios-X que escapam de qualquer profundidade da amostra podem ser determinados colocando o valor correto da distância percorrida na equação de absorção dos raios-X para a razão da intensidade do raio-X medido I e a intensidade dos raios-X gerados I_0 em alguma posição da amostra:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \rho z\right)$$

Os termos na equação da absorção são o coeficiente de absorção de massa (μ/ρ), a densidade da amostra ρ , e a distância percorrida t (PL) pelo raio-X para atravessar a amostra antes de alcançar a superfície ($z = \rho z = 0$). Neste caso I representa a intensidade dos raios-X que deixam a superfície da amostra e I_0 representa a intensidade dos raios-X gerados em determinado ponto dentro do volume de geração dos raios-X. Como o espectrometro é colocado formando um ângulo agudo com a superfície da amostra, o chamado *take-off angle*, a distância PL á partir de uma determinada profundidade z é dada por $PL = z \csc \Psi$, conforme pode ser visto na figura 4.20.

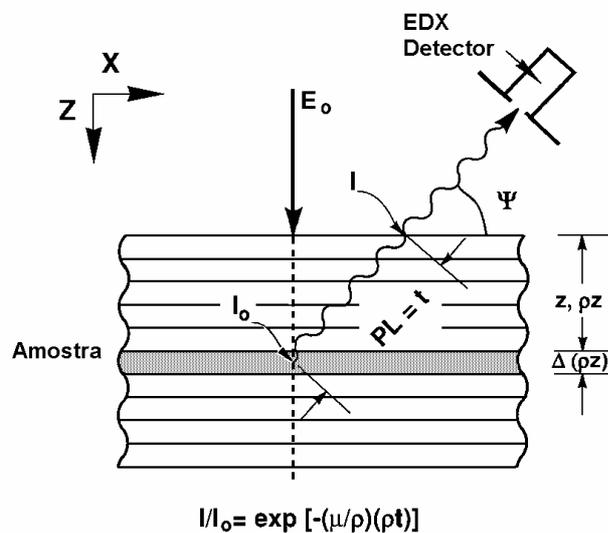


Figura 4.20. Diagrama esquemático da absorção no cálculo de $\phi(\rho z)$ emitido [7].

Quando esta correção para a absorção é aplicada para cada camada $\Delta(\rho z)$ na curva $\phi(\rho z)$, surge uma nova curva, que fornece a profundidade de distribuição dos raios-X emitidos. Um exemplo das curvas de profundidade de distribuição da geração e emissão de $Al K\alpha$ com a energia inicial do feixe de 15 keV em uma amostra de Cu com traços de Al é mostrada na Fig. 4.21. A área embaixo da curva $\phi(\rho z)$ representa a intensidade de raios-X. A diferença entre a área integrada entre as curvas geradas e as curvas emitidas $\phi(\rho z)$ representa a quantidade total de raios-X perdidos devido a absorção.

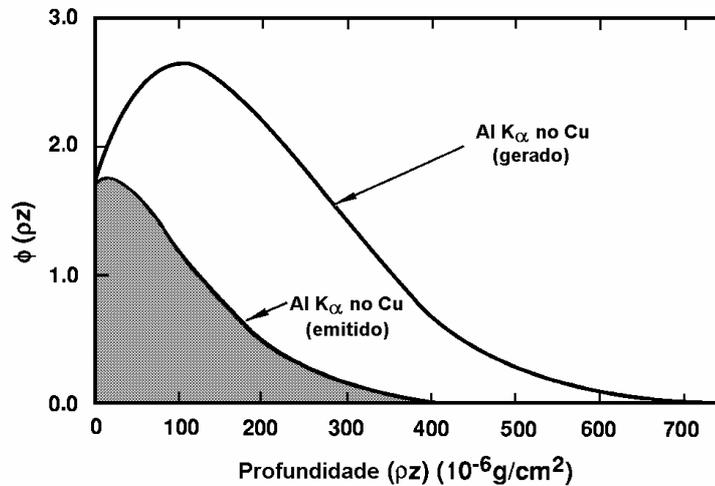


Figura 4.21. Curva calculada $\phi(\rho z)$ dos raios-X gerados e emitidos para o Al $K\alpha$ numa matriz de Cu a 20 keV [7].

A absorção de raios-X é o fator mais importante a ser considerado na quantificação da composição usando a microanálise. Para uma determinada distância percorrida pelo raio-X, o coeficiente de absorção massica μ/ρ , para cada radiação medida, controla a quantidade de absorção. O coeficiente de absorção μ/ρ varia muito de uma radiação para outra e depende dos elementos da matriz da amostra.

Por exemplo, o coeficiente de absorção de massa para a radiação $K\alpha$ do Fe numa matriz de Ni é de $90,0 \text{ cm}^2/\text{g}$, enquanto que o coeficiente de absorção da radiação $K\alpha$ do Al no Ni é de $4837,5 \text{ cm}^2/\text{g}$. Usando a equação anterior e supondo uma distância percorrida de $1 \text{ }\mu\text{m}$ numa amostra de Ni contendo pequenas quantidades de Fe e Al, a relação entre os raios-X gerados e a quantidade de raios-X emitidos I/I_0 na superfície da amostra é de 0,923 para a radiação Fe $K\alpha$, mas é de apenas 0,0135 para a radiação do Al $K\alpha$. Logo, na amostra de Ni, a radiação Al $K\alpha$ é altamente absorvida em relação a radiação Fe $K\alpha$. Esta quantidade de absorção tão elevada deve ser levada em conta quando se realiza a quantificação dos elementos.

Um problema ainda mais sério de absorção ocorre na medida de elementos leves C, N, O, etc. Por exemplo, o coeficiente de absorção massica para a radiação C $K\alpha$, numa matriz de Ni, é de $17\,270 \text{ cm}^2/\text{g}$, tão grande que na maioria das análises não é possível medir a radiação C $K\alpha$ se a distância de absorção é de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Quantidades significantes de C podem ser medidas

numa amostra de níquel se a distância de absorção for menor que 0,1 μm da superfície. Neste caso, a energia do feixe inicial de elétrons deve ser menor que 10 keV de tal maneira que a radiação C K α seja gerada próxima a superfície.

4.8.8. Fluorescência dos raios-X

A absorção fotoelétrica resulta na ionização de camadas internas, e estas ionizações podem causar também a emissão de raios-X característicos. Para que ocorra a fluorescência, a amostra deve conter átomos com energia crítica de ionização menor que a energia do raio-X característico a ser absorvido pela amostra. Neste caso a medida da intensidade dos raios-X emitidos por este segundo elemento inclui a intensidade dos raios-X gerados diretamente e a intensidade adicional daqueles gerados pelo efeito da fluorescência.

Geralmente o fenômeno da fluorescência pode ser ignorado a não ser que a energia do fóton exceda o “*edge energy*” pelo menos em 5 keV. Um exemplo de um sistema em que o efeito da fluorescência é significativo ocorre em amostras contendo Fe-Cr-Ni. Devido as energias relativas dos raios-X, a camada K do Fe sofre fluorescência pela radiação K α do Ni, e a camada K do Cr sofre fluorescência tanto pelo Fe K α quanto pelo Ni K α .

O significado da correção de fluorescência F_i pode ser melhor entendida analisando o sistema binário Fe-Ni. Neste sistema, a energia da radiação característica K α do Ni é de 7,478 keV, que é maior do que a energia de excitação da radiação Fe K, $E_c = 7,11$ keV. Conseqüentemente uma quantidade adicional da radiação Fe K α é produzida. No caso do sistema Fe-Ni o efeito do número atômico Z_{Fe} , e o efeito da absorção A_{Fe} para o Fe Ka são muito próximos a 1. No entanto a medida de intensidade da radiação K a é superior ao gerado. Esta intensidade adicional é devida ao fenômeno da fluorescência. Por exemplo, para uma amostra 10%Fe-90%Ni a quantidade de fluorescência é de 25%.

O calculo da influência da fluorescência considera a propagação da intensidade dos raios-X gerados em cada camada de $\phi(\rho z)$ com distribuição sobre um volume esférico centrado em ρz desta camada. A quantidade de absorção é calculada baseada na distância radial a partir da camada inicial e determinando a contribuição da absorção de cada camada Δz na distribuição $\phi(\rho z)$ dos raios-X induzidos. Como os raios-X percorrem maiores distâncias no material do que os elétrons, a distribuição dos raios-X induzidos $\phi(\rho z)$ ocorre numa maior profundidade, geralmente na ordem de uma magnitude ou mais do que $\phi(\rho z)$ induzido pelos elétrons.

O fator de fluorescência F_i é normalmente o fator menos importante no cálculo da composição pelo método ZAF, pois a fluorescência secundária pode não ocorrer ou a concentração dos elementos que causam a fluorescência pode ser pequena.

4.8.9. Tipos de correção de matriz

O método ZAF e o $\phi(\rho z)$ calculam correções para cada efeito de matriz descrito anteriormente. Estes métodos são os mais usados e produzem resultados bastante precisos mesmo no caso de se dispor apenas de padrões de elementos puros com padrão.

O método ZAF se baseia em dados experimentais, tais como o coeficiente de retroespalhamento e a distribuição de energia, e as descrições teóricas tais como a expressão de perda de energia de Bethe para calcular o fator de correção do número atômico Z . Os fatores de absorção de radiação A e o de fluorescência F são calculados com base nas curvas $\phi(\rho z)$ determinadas experimentalmente.

O método Phi-Rho-Z ($\phi(\rho z)$) usa como base de dados centenas de curvas experimentais $\phi(\rho z)$ para desenvolver equações generalizadas e prever a curva gerada $\phi(\rho z)$ para qualquer feixe de energia e qualquer composição da amostra. Como a área embaixo da curva $\phi(\rho z)$ é proporcional a intensidade total de raios-X gerados, incluindo os efeitos de retroespalhamento e desaceleração (stopping power), a expressão $\phi(\rho z)$ incorpora diretamente a correção do número atômico Z . O coeficiente de absorção A e fluorescência F são tratados diretamente da expressão de $\phi(\rho z)$.

4.8.10. Requisitos para a análise química

Alguns pré-requisitos precisam ser satisfeitos para que a análise possa ser obtida com precisão.

1. A espécie deve ser homogênea em todo o volume de interação incluindo a região alargada do volume devido a fluorescência do raio-X, e também todo o trajeto que o raio-X atravessa a amostra em direção ao espectrometro. Apesar da resolução espacial da técnica ser de aproximadamente 1 μm ou menos, especialmente se a fluorescência for insignificante, esta condição é difícil de ser obtida quando o feixe se posicionar numa interface entre duas fases quimicamente diferentes, como no caso da amostra ser composta de um fino filme sobre um substrato ou de conter pequenos precipitados.

2. A amostra deve ser plana, com uma superfície altamente polida, posicionada num ângulo conhecido em relação ao feixe de elétrons e ao espectrometro. Todos os métodos de análise quantitativa assumem que a diferença entre a intensidade dos picos nos espectros da amostra desconhecida e do padrão é devida unicamente a diferença na composição. Influências como irregularidades na superfície da amostra, tamanho, forma, e inclinação da superfície, podem também influenciar a interação dos elétrons e a propagação dos raios-X.

3. A superfície da amostra não deve sofrer polimento ou ataque químico, pois estes processos químicos podem retirar constituintes preferenciais da região bem externa da superfície e que não serão caracterizada na microanálise.