Aplicações



Primeiros MEV

O primeiro MEV moderno foi construído pelo Dr. McMullan nos laboratórios de engenharia da Cambridge University em 1951.



Primeiros MEV

1953- McMullan's Ph.D. Thesis

- 1957- KCA Smith
 - O.C. Wells
 - T.E. Everhart
 - RFM Thornley
 - Criaram equipamento comercial
- 1962 Criação da Cambridge Instruments



Figure 1-14 The first commercial scanning electron microscope, the Stereoscan MK1, made by Cambridge Instruments. (*Photograph courtesy of Cambridge Instruments*)

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)



Figure 1-15 A digital scanning electron microscope, the AMRAY 1830I. (Photograph courtesy of AMRAY)





Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O MEV consiste basicamente de:

- a) Coluna ótica (lentes e aberturas)
- b) Câmara de amostra
- c) Sistema de vácuo

(bomba de alto vácuo e bomba mecânica)

- d) Controle eletrônico
- e) Sistemas de geração de imagens



Figure 2.1. Schematic drawing showing the electron column, the deflection system, and the electron detectors.

COLUNAS E ESQUEMAS DE RAIOS DOS MICROSCÓPIOS ELETRÔNICOS

Figure 2-1. A

schematic representation of an SEM. The electron column accelerates and focuses a beam of electrons onto the sample surface. Interactions between the sample and the beam electrons cause a variety off signal emissions. The signals are detected and reconstructed into a virtual image displayed on a CRT.







DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO CANHÃO DE ELÉTRONS TERMIÔNICO



Figure 2.4. Schematic diagram of the conventional self-biased thermionic (triode) electron gun (adapted from Hall, 1966).

Sistema de geração do feixe de elétrons



2. ÓTICA ELETRÔNICA

PARTES DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA:



Figure 2.1. Schematic drawing showing the electron column, the deflection system, and the electron detectors.

2.1. Canhões de Elétrons

2.1.1. Emissão Eletrônica Termiônica

Sendo E_w a barreira de energia que separa os elétrons ligados dos elétrons livres em um material e J_c a densidade de corrente catódica obtida por um emissor termiônico; A equação de Richardson é expressa por:

 $J_c = A_c T^2 \exp(-E_w/kT)$ $A_c = 120 \text{ A/cm}^2 \text{K}^2$ é uma constante para todos os emissores termiônicos, onde T(K) é a temperatura do emissor, $E_w(eV)$ é a barreira de energia do material do filamento e k=8,6 x 10⁻⁵ eV/K é a constante de Boltzmann.

Para tungstênio, W:

 $T=2700 \text{ K e } E_w = 4,5 \text{ eV}$

e temos $J_c = 3.4 \text{ A/cm}^2$.

 $[A/cm^2]$



Figure 2.3. Energy model for electron emission from tungsten metal with no electric field applied (adapted from Kittel, 1966).

Interface



Figure 2.5. Saturation of a tungsten hairpin electron gun. Operating point is the level of heating current for which no further increase in beam current can be obtained. Usually a false peak is observed even with a well-aligned gun. A misaligned gun exhibits a maximum emission with increased filament heating current.

DEFINIÇÕES:

feixe de elétrons : elétrons em qualquer ponto da coluna, fora do canhão de elétrons sonda de elétrons : feixe de elétrons em foco na superfície da amostra

- d_p: probe size, tamanho da sonda de elétrons
- i_p: probe current, corrente da sonda de elétrons, é a corrente do feixe quando chega na amostra, após interagir com as lentes do sistema
- α_p : probe angle, ângulo de convergência da sonda de elétrons
- E_w: barreira de energia separando os elétrons ligados e os elétrons livres
- E_F: energia de Fermi
- E : energia total necessária para libertar os elétrons de um material
- J_c: densidade de corrente catódica
- i_e : emission current, corrente de emissão
- i_f: filament current, corrente de aquecimento do filamento
- i_b : beam current, corrente de feixe, porção da corrente eletrônica que deixa o canhão através do buraco do anodo



Figure 2.2. (a) Diagram showing backscattered and secondary-electron emission and Everhart-Thornley (E-T) detector. (b) Diagram showing the point where the electron beam meets the specimen. The three major electron-beam

parameters are defined: electron probe diameter d_p , electron probe current i_p , and electron probe convergence α_p .

INTENSIDADE DO FEIXE DE ELÉTRONS

Uma corrente elétrica <u>i</u> é definida como a quantidade de carga elétrica <u>dq</u> que atravessa uma secção de um condutor por unidade de tempo <u>dt</u> (Física 3):

$$i = \frac{dq}{dt}$$

Supondo que temos um número N de elétrons em um feixe de elétrons, carga um com carga $q = -e = -1,6 \ge 10^{-19}$ C. A corrente elétrica do feixe será dada por $i = \frac{dq}{dt} = \frac{Ne}{dt}$

Sabendo-se que em nosso MEV a corrente do feixe é de cerca de 480 pA = 480x10⁻¹² A, podemos encontrar que:

$$i = 480x10^{-12} A = 480x10^{-12} \frac{C}{s} = \frac{N(1, 6x10^{-19} C/eletron)}{dt}$$
$$\frac{N}{dt} = 300x10^7 \ eletrons/s = 3x10^9 \ eletrons/s$$

c) Efeito da Voltagem de Bias (CONT.):



COMPARAÇÃO ENTRE AS VÁRIAS FONTES DE ELÉTRONS

Source	Brightness	Lifetime	Source size	Energy spread ΔE	Beam current Stability	Ref- erences
Tungsten				,		
hairpin	$10^5 \mathrm{A/cm^2 sr}$	40–100 h	30100 μm	1–3 eV	1%	a,b
LaB	- 10 ⁶	200-1000	5–50 µm	1-2	1%	b,c
Field Emission						
Cold	10 ⁸	>1000	<5 nm	0.3	5%	d,e
Thermal	10 ⁸	>1000	<5 nm	.1	5%	e
Schottky	10^{8}	>1000	1530 nm	0.3 - 1.0	2%	e

Table	2.1.	Comparison	of Electron	Sources	at 20 kV
		Companioon	or choolon	0001000	

^a Haine and Cosslett (1961).

^b Troyon (1987).

Broers (1974).

^d Crewe *et al.* (1971).

^e Tuggle et al. (1985).

TABLE V					
Electron	Gun	Characteristics	at	100	keV.

Characteristic	W-Hairpin	LaB_6	Cold Field Emission
Filament Temperature (K)	2700	2000	300
$J_c (A/cm^2)$	1.75	100	104
$d_{p}(\mu m)$	30	5	0.5
$i_{b}(\mu A)$	100	200	20
$\alpha_{\rm c}$ (rad)	10^{-2}	10^{-2}	10-4
β (A/cm ² × sr)	$2.5 imes10^{5}$	1×10^7	2×10^{8}
Filament Life (hr)	30	500	1000
Vacuum (torr)	10-5	10^{-7}	10-10

2.1.3. TIPOS DE CANHÕES DE ELÉTRONS

a) Filamento de Tungstênio (W-hairpin)



b) <u>Hexaboreto de Lantâneo (LaB₆)</u>





Figure 2.10. Schematic diagram of a directly heated LaB_6 emitter that directly replaces a tungsten filament assembly.

c) Field-Emission Guns (FE)

E_F for ZrO/W (100)

> E_F for W (100) &

W(310)

FE

2 nm

3

5

4

FTF

0 1



Figure 2.13. Energy-level diagram for cold field emission (FE), thermal field emission (TF), and Schottky emission (SE). Electrons tunnel through the narrow barriers in the FE and TF cases. For the SE case, the sharp tip covers the barrier and the zirconium oxide coating reduces the work function so that electrons can escape over the barrier (adapted from Tuggle *et al.*, 1985).

2.2. LENTES ELETROMAGNÉTICAS

Os elétrons, de carga –e, sentirão uma força \vec{F} que é proporcional à sua velocidade \vec{v} e à densidade de fluxo magnético \vec{B} local, através da equação:

$$\vec{F} = -e(\vec{v} \times \vec{B})$$

em coordenadas cilíndricas, teremos F_r , F_{θ} e F_z .



COMPARAÇÃO ENTRE AS FONTES DE ELÉTRONS







2.4. MEDIDAS DOS PARÂMETROS DOS MICROSCÓPIOS

2.4.1. Corrente de sonda de elétrons ip: Utilização do Faraday cup







2.4.3. Ângulo de convergência do feixe α_p : Utilização do ítem 2.4.2 em dois pontos com z distintos e utilizando-se a equação $\alpha_p = \frac{d_f - d_i}{2z}$.



Figure 2.27. Schematic drawing of the cross-section of the electron beam. The convergence α_p of the probe can be calculated by measuring the beam diameter at two well-separated points along the optic axis.

INTERAÇÕES DO FEIXE DE ELÉTRONS COM A AMOSTRA

Figure 2-2. The interactions of beam electrons and sample atoms generate a variety of signals. The most commonly used signals are secondary electrons, backscattered electrons, and characteristic X-rays.



Figure 2-5. Each type of signal originates within a specific volume of interaction. The size of the volume limits the spatial resolution of the signal. Secondary electrons have the smallest volume, followed by backscattered electrons, and X-rays.





Figure 3.53. Schematic illustration of the electron-beam interaction in a copper-10% cobalt alloy, showing the electron interaction volume, the backscattered-electron sampling depth, the secondary-electron sampling depth, and the x-ray generation range for Cu $K\alpha$, Cu $L\alpha$, and Co $K\alpha$; $E_0 = 20$ keV.

3. INTERAÇÕES ELÉTRONS-MATÉRIA

3.1. ESPALHAMENTO ELETRÔNICO



Figure 3.1. Schematic illustration of scattering processes that occur when an energetic electron of energy E_0 interacts with an atom: (a) Elastic scattering, in which the energy E_I after scattering equals E_0 . (b) Inelastic scattering, in which E_I is less than E_0 . Note that the elastic scattering angle $\phi_e \gg \phi_i$.

3.2. ESPALHAMENTO ELÁSTICO

A Seção de Choque para espalhamento elástico excedendo o ângulo ϕ_o pode ser descrita pela expressão de Rutherford:

$$Q(>\phi_0) = 1.62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \cot g^2 \left(\frac{\phi_0}{2}\right) \qquad [\text{em eventos/e}^- (\text{átomos/cm}^2)]$$

onde Z é o numero atômico do átomo espalhador e E é a energia do elétron (keV).

		I	Energy (keV) ·	. ∉
Element	10	20	30	40	50
<u> </u>	5.5	22	49	89	140
Al	1.8	7.4	17	29	46
Fe	0.3	1.3	2.9	5.2	8.2
Δα	0.15	0.6	1.3	2.3	3.6
Dh	0.08	0.34	0.76	1.4	2.1
U	0.05	0.19	0.42	0.75	1.2

Table 3.1 Elastic Mean Free Path in Nanometers (Scattering Angle $>2^{\circ}$)

3.2.1 SINAIS GERADOS PELO ESPALHAMENTO ELÁSTICO (ELÉTRONS RETROESPALHADOS)

O efeito mais importante gerado pelo Espalhamento Elástico é a geração de <u>Elétrons Retroespalhados</u> (*Backscattered Electrons*).

A fração do feixe incidente que é retroespalhada pode ser encontrada pelo Coeficiente de Retroespalhamento η, definido como:

 $\eta = \frac{n_{BSE}}{n_B} = \frac{i_{BSE}}{i_B}$

onde n_B é o número de elétrons no feixe incidente e n_{BSE} é o número de elétrons retroespalhados.

a) Dependência do Número Atômico



Figure 3.13. Backscattered-electron coefficient η as a function of atomic number at $E_0 = 20 \text{ keV}$ (data of Heinrich, 1966a).



Figure 3.15. Backscattered-electron coefficient as a function of atomic number plotted for a range of beam energies from 5 keV to 49 keV [data of Bishop (1966) and Heinrich (1966a)].

O coeficiente de retroespalhamento y pode ser escrito como (Reuter, 1972):

$$\eta = -0.0254 + 0.016 Z - 1.86x10^{-4} Z^2 + 8.3x10^{-7} Z^3$$

Em misturas de elementos em fases que são homogêneas em escala atômica (por exemplo as soluções sólidas), o coeficiente de retroespalhamento segue a regra das misturas baseada na concentração em peso C_i dos constituintes individuais:

$$\eta = \sum_{i} C_{i} \eta_{i}$$

onde i denota cada constituinte e η_i é o coeficiente do elemento puro.

b) Dependência da Energia do Feixe

A dependência de η com a energia E do feixe de elétrons é dada por (Joy, 1991):

$$\eta(Z, E) = E^m C$$

onde

m = 0,1382 -
$$\frac{0,9211}{Z^{1/2}}$$

C = 0,1904 - 0,2235 (ln Z) + 0,1292 (ln Z)² - 0,01491 (ln Z)³

c) Dependência do Ângulo de Inclinação (tilt)

A dependência de η com o ângulo de *tilt* é dada por (Arnal *et al.*, 1969):



Figure 3.17. Backscattered-electron coefficient as a function of tilt as calculated for several elements by Monte Carlo electron-trajectory simulation (20 keV).

3.3. ESPALHAMENTO INELÁSTICO

O Espalhamento Inelástico pode levar à:

- <u>Excitação de Elétrons Secundários</u> com uma distribuição contínua de energia: gerados pela transferência de energia para elétrons ligados que ficam "livres" e podem sair do material com energia < 10 eV (elétrons secundários lentos);
- <u>Geração de Continuum de Raios-X (Bremsstrahlung)</u>: devido à desaceleração dos elétrons no campo Coulombiano dos átomos do material analisado. Forma uma distribuição contínua de energia;
- 3. Geração de Raios-X Característicos;
- 4. <u>Geração de Radiação de Catodoluminescência</u>: emissão de ultravioleta, luz visível ou radiação infravermelha;
- 5. <u>Ionização das camadas mais internas dos átomos</u>: que pode gerar raios-X ou elétrons Auger com energias características;
- 6. <u>Excitação de Fônons</u>: que são oscilações da rede cristalina com E < 1 eV (gera calor);
- 7. Excitação de Plásmons: excitações no "mar" de elétrons livres.

3.3.1. SINAIS GERADOS PELO ESPALHAMENTO INELÁSTICO

3.3.1.1. ELÉTRONS SECUNDÁRIOS

O Coeficiente de Geração de Elétrons Secundários Total δ é dado por:

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_B} = \frac{i_{SE}}{i_B}$$

onde n_{SE} é o número de elétrons secundários emitidos pela amostra quando bombardeada por n_B elétrons do feixe; i denota as correntes de feixe equivalentes.

a) Distribuição de Energia



Figure 3.25. (a) Complete energy distribution of electrons emitted from a target, including backscattered electrons (regions I and II) and secondary electrons (region III). Note that the width of region III is exaggerated. (b) Secondary-electron energy distribution as measured (points) and as calculated (lines) with different assumptions on secondary propagation (Koshikawa and Shimizu, 1974).

b) Dependência da Composição da Amostra



Figure 3.26. Comparison of backscattered-electron and secondary-electron coefficients as a function of atomic number, $E_0 = 30 \text{ keV}$ [data of Wittry (1966) and Heinrich (1966a)].

c) Dependência da Energia do Feixe

Table 3.6.	Secondary-Electron	Coefficients	As a	a Function	of
Incident Ene	rgy ^a				

Element	5 keV	20 keV	50 keV
Al	0.40	0.10	0.05
Au	0.70	0.20	0.10

^a Reimer and Tollkamp (1980).

Material	E_2 (keV)	Reference
Kapton	0.4	Joy (1988)
Electron resist	0.55-0.70	Joy (1987)
Nylon	1.18	Joy (1988)
5% PB7/Nylon	1.40	Krause et al. (1982, 1987)
Acetal	1.65	Vaz (1986)
PVC	1.65	Vaz (1986)
Teflon	1.82	Vaz and Krause, (1986)
Glass passivation	2.0	Joy (1987)
GaAs	2.6	Joy (1987)
Quartz	3.0	Joy (1987)
Alumina	4.2	Jov (1988)







Figure 3.30. Schematic illustration of the origin of two sources of secondary electrons in the sample. Incident beam electrons (B) generate secondary electrons (SE_I) upon entering the sample. Backscattered electrons (BSE) generate secondary electrons (SE_I) while leaving the sample. λ is the mean free path for secondary electrons.

O Coeficiente de Geração de Elétrons Secundários Total δ_T devido ao feixe incidente (δ_I , SE_I) e aos elétrons retroespalhados (δ_{II} , SE_I) é dado por:

$$\delta_{\rm T} = \delta_{\rm I} + \delta_{\rm II} \eta$$

onde $3 \leq \frac{\delta_{II}}{\delta_{I}} \leq 4$.

<u>IMPORTANTE</u>: Os Elétrons Retroespalhados (SE_{II}) são mais eficientes para geração de elétrons secundários que o feixe incidente (SE_I).

Figure 2-6. Secondary electron (left) and backscattered electron (right) images of gold on carbon. Gold is a heavy element, providing great atomic number contrast with the carbon background. This type of sample tends to minimize the differences in SE and BSE resolution.

Figure 2-7. Secondary electron (left) and backscattered electron (right) images of toner particles. A light element matrix, such as this, emphasizes the resolution differences.

20 LV 500000 850 MES_NUCE.TEP 92:50"15 16524







TENOSEDL.TIF SITETO LOTSE

14.1V 30820 2028 051



93112110 1114

TONOSED1.737



3.3.1.2. <u>RAIOS-X</u>

Os Raios-X podem ser produzidos por dois processos distintos:

1) O Bremsstrahlung, ou processo de radiação de raios-X contínua;

2) O processo de ionização das camadas internas, que pode levar à emissão de raios-X característicos.

Na descrição de raios-X é conveniente relacionar sua energia E (keV) e seu comprimento de onda associado λ (nm) através da relação:

 $\lambda = \frac{h c}{e E} = \frac{1,2398}{E}$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e *e* é a carga eletrônica.

a) PRODUÇÃO DO CONTINUUM DE RAIOS-X



Figure 3.31. Schematic illustration of the origin of the x-ray continuum, resulting from deceleration of the beam electrons in the Coulombic field of the atoms.



Figure 3.33. Schematic illustration of the process of inner-shell ionization and subsequent de-excitation by electron transitions. The difference in energy between the shells is expressed either by the ejection of an energetic electron with characteristic energy (Auger process) or by the emission of a characteristic x ray.





Table 3.10. Critical IonizationEnergies for Platinum

Shell	Critical ionization energy (keV)
K	78.39
L_1	13.88
L_{II}	13.27
$L_{\mu I}$	11.56
M	3.296
M _{II}	3.026
M _{III}	2.645
M _{IV}	2.202
$M_{\rm V}$	2.122

Table 3.11. Weights of Lines

Family	Family Approximate intrafmily weights	
K	$K\alpha = 1 \ K\beta = 0.1$	
L	$L\alpha = 1 \ L\beta_1 = 0.7 \ L\beta_2 = 0.2 \ L\gamma_1 = 0.08 \ L\gamma_2 = 0.03 L\gamma_3 = 0.03 \ Ll = 0.04 \ L\eta = 0.01$	
М	$M\alpha = 1 \ M\beta = 0.6 \ M\zeta = 0.06 \ M\gamma = 0.05 \ M_{\rm H}N_{\rm IV} = 0.01$	



Figure 3.37. Comprehensive energy-level diagram showing all electron transitions which give rise to K, L, and M x rays (Woldseth, 1973).



158.93 66 162.50 67 164.93 68 (145) 62 150.40 63 151.96 64 157.25 65 138.91 58 140.12 59 144.24 61 140.91 60 57 Sm Er HO GO EU La Ce O **CRYSTAL STRUCTURES** EUROPIUM GADOLINIUM HOLMIUM ERBIUM SAMARIUM TERBIUM PRASEODYMIUN NEODYMIUM PROMETHIUM LANTHANUM CERIUM DYSPROSIUM 41.534 5.845 1.137 42.992 6.056 1.190 44.476 6.272 3 1.245 45.997 6.494 1.299 47.534 6.719 1.353 49.100 6.947 3 1.409 33.441 4.650 0.833 34.717 4.839 0.882 40.118 5.635 1.085 36.031 5.033 0.929 37.358 5.229 0.978 38.725 5.432 1.032 \otimes \otimes \otimes \otimes 0 \otimes \otimes \otimes \otimes Ø Cubic, face centered (244) 95 232.04 91 231.04 92 238.03 93 (243) 96 (247) 97 (247) 98 (251) 99 (252) 100 227.03 90 237.05 94 89 Cubic, body centered Bk Fm A P ND ES m Cm AC a Cubic URANIUM BERKELIUM CALIFORNIUM EINSTEINIUM PLUTONIUM PROTACTINIUM FERMIUM AMERICIUM CURIUM THORIUM ACTINIUM NEPTUNIUM 105.970 14.615 4 3.437 Orthorhombic 103.320 14.275 3.348 100.800 13.941 3.260 98.434 13.612 3.171 95.886 13.288 3.083 88.495 12.650 2.911 13.382 12.967 \bigotimes D 0 14.961 15.309 15.661 16.018 Hexagonal) Monoclinic **Tetragonal** L α energy between 10-20 keV K α energy between 0-10 keV L α energy between 0-10 keV Elements not detected using B Rhombohedral **EDS X-ray Microanalysis**

Whan Results Count! Thermo NORAN

ATOMIC 10.816 12.011 WEIGHT NITROGEN CARBON CRYSTAL STRUCTURE 0.392(Ti) 28.09 15 26.98 14 COMMON OXIDATION STATE SILICON PHOSPHORUS .740(Rb,Sr,Ta,W) 487(Br) 2.013(Zr) 69.72 32 72.59 33 55.85 27 58.93 28 58.70 29 63.55 30 65.38 31 AS Ga e 0-0 G COBALT GALLIUM COPPER GERMANIUM NICKEL IRON ZINC 6.403 (Mn) 0.705 (F) 10.542 1.282 6,929 0.776 8.046 2 8.637 1.012 (Na) 2 9.250 1.098 9.885 7.477 \Box D Ø 102.91 46 114.82 50 118.69 51 101.07 45 106.40 47 112.41 49 107.87 48 Sn Ru Rh P In C ANTIMONY PALLADIUM RUTHENIUM CADMIUM RHODIUM INDIUM TIN SILVER 23.175 3.133(K) 22.166 24.209 25.272 26.359 3.604 21.180 20.217 2.696 \otimes D D \Box Ø 200.59 81 204.37 82 207.20 83 196.97 80 190.20 77 192.22 78 195.09 79 Pb Bi Pt r Hg Au S IRIDIUM BISMUTH OSMIUM GOLD THALLIUM PLATINUM LEAD MERCURY 70.806 9.987 3 2.195 1 2.346 (S, Mo) 2 2.423 72.869 10.267 2.271 \otimes D \otimes \bigcirc \bigcirc D 4 2.122 9.174 4 2.050



-0.5 μm



Figure 3.7. Monte Carlo electrontrajectory simulation of the beam interaction in iron, $E_0 = 20 \text{ keV}$, tilt = 0°. (a) Plot of five trajectories, showing random variations. (b) Plot of 100 trajectories projected on a plane perpendicular to the surface, giving a visual impression of the interaction volume.





Figure 3.8. Monte Carlo electron-trajectory simulations of the interaction volume in iron as a function of beam energy: (a) 10 keV, (b) 20 keV, (c) 30 keV.

INFLUÊNCIA DO ÂNGULO DE INCLINAÇÃO DO FEIXE (TILT ANGLE)



Figure 3.10. Monte Carlo electron-trajectory simulations of the interaction volume in iron at $E_0 = 20 \text{ keV}$ for various tilts: (a) 0° tilt, (b) 45° tilt, (c) 60° tilt.

4. PRINCÍPIOS DE FORMAÇÃO DE IMAGENS

4.1. O PROCESSO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM NO MEV

4.1.1. O MECANISMO DE VARREDURA



Figure 4.1. Schematic illustration of the scanning system of the SEM. Abbreviations: FA, final aperture; SD, solid-state backscattered-electron detector; EDS, energy-dispersive x-ray spectrometer; WDS, wavelength-dispersive x-ray spectrometer; CRTs, cathode ray tubes, and E-T, Everhart-Thornley secondary/backscattered-electron detector, consisting of F, Faraday cage; S, scintillator; LG, light guide; and PM, photomultiplier. Successive beam positions are indicated by the numbered rays of a scanning sequence.

4.1.2. A CONSTRUÇÃO DAS IMAGENS (MAPEAMENTO)



Figure 4.3. The principle of image display by area scanning. A correspondence is established between a set of locations on the specimen and one on the CRT. Magnification = L/l.

> Figure 4.4. The principle of intensity modulation used to display the magnitude of the signal produced by electronspecimen interaction at the locations scanned in Fig. 4.3. Black represents low intensity; stippled, intermediate intensity; white, high intensity.



Specimen





Figure 4.5. Shape correspondence between the scanned field on the specimen and the display on the CRT. In a perfect scan system, the shapes of objects in the plane of the scan in the microscope are transferred without distortion to the CRT display.

4.1.3. MAGNIFICAÇÃO

O Fator de Magnificação Efetiva M entre o espaço da amostra e o espaço do Tubo de Raios Catódicos (TRC), ou *Cathode Ray Tube* (CRT), é dado pela razão de comprimentos das varreduras em cada espaço:

 $M = \frac{L_{CRT}}{L_{amostra}}$

onde L mede o comprimento da varredura.

A Magnificação de uma região é obtida diminuindo-se a área varrida pelas Bobinas de Varredura, seguindo-se aproximadamente as dimensões:

Magnification	Area on sample
10X	$(1 \text{ cm})^2$
100X	$(1 \text{ mm})^2$
1,000X	$(100 \mu m)^2$
10,000X	$(10 \mu m)^2$
100,000X	$(1 \mu m)^2$
1,000,000X	$(100 \text{ nm})^2$

10 cm.

A Magnificação deve ser CALIBRADA em cada microscópio e periodicamente.

Desde que a Magnificação depende somente da excitação das Bobinas de Varredura e não da excitação da Lente Objetiva, as mudanças de alta para baixa magnificação, e vice-versa, não alteram o FOCO das regiões observadas.



Figure 4.6. Magnification series of a fracture surface of high-purity iron, illustrating the rapid surveying capability of the SEM. The images are recorded at constant objective-lens strength and working distance. Note that focus is maintained throughout the series and there is no image rotation.

4.2. PROFUNDIDADE DE FOCO (PROFUNDIDADE DE CAMPO)

A Profundidade de Foco D define a região da amostra (alturas e profundidades) que estarão em foco devido ao cruzamento dos raios de elétrons que passaram pela coluna do microscópio. Definamos alguns parâmetros:





Para calcular a Profundidade de Foco D deve-se saber em qual distância acima e abaixo do plano de foco ótimo o feixe de elétrons alargou-se até um tamanho que diminua a qualidade da imagem.

O critério de profundidade de foco depende de onde o feixe de elétrons começa a atingir pixels adjacentes. Pela figura acima, a distância vertical D/2 necessária para alargar o feixe de um tamanho mínimo r_0 para um raio r é dado por:

tan $\alpha = \frac{r}{D/2}$ Para ângulos de convergência α pequenos, tan $\alpha \approx \alpha$ e temos $D/2 \approx r/\alpha$

$$D/2 \approx r/\alpha$$

 $D \approx 2r/\alpha$

Considere que r é igual ao tamanho de pixel da imagem.

Em um Tubo de Raios Catódicos de alta resolução com *spot size* da ordem de 0,1 mm (100 μ m), pode-se notar que a ausência de foco acontece quando dois pixels estão totalmente sobrepostos. O tamanho de pixel na amostra é dado por 0,1/M mm, onde M é a magnificação. Substituindo esta expressão nas expressões acima para D/2 leva a:

D ≈	$\frac{0,2}{\alpha M}$ mr	n
-----	---------------------------	---

Table 4.3.	Depth	of Focus	(Field)	in µm
------------	-------	----------	---------	-------

	<i>α</i> (rad)			
Magnification	5×10^{-3}	1×10^{-2}	3×10^{-2}	
10X	4,000	2,000	670	
50X	800	400	133	
100X	400	200	67	
500X	80	40	13	
1.000X	40	20	6.7	
10.000X	4	2	0.67	
100,000X	0.4	0.2	0.067	

4.3. DETECTORES DE ELÉTRONS

CARACTERÍSTICAS:



Figure 4.17. General characteristics of detectors. The position of the detector relative to the beam and the specimen is described by the take-off angle, ψ . The size of the detector is given by the solid angle Ω , which is equal to the area of the detector divided by the square of the radial distance to the beam impact point, $\Omega = A/r^2$.

4.3.1. DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (DETECTOR DE EVERHART-THORNLEY)

Um elétron com energia < 50 eV colide com o material do Cintilador (plástico dopado, vidro dopado, composto cristalino de CaF₂ dopado com Eu).

A interação produz um fóton que viaja pelo Guia de Luz (LG) até um Fotomultiplicador (PM) onde é novamente convertido em um sinal elétrico que será enviado ao sistema de imagem.

Bias Negativo: Detectados somente Elétrons Retroespalhados

Bias Positivo: Detectados Elétrons Secundários e Retroespalhados



Figure 4.18. Schematic diagram of the Everhart-Thornley detector: B, backscatteredelectron trajectories; SE, secondary-electron trajectories; F, Faraday cage (bias range -50 V to +250 V); S, scintillator, with thin metallic coating; high bias (+12 kV) supply to the scintillator coating; LG, light guide; PM, photomultiplier.

CONTRASTE TOPOGRÁFICO





(a)





Line of Sight

(d) Figure 4.34. (a) Electron collection from randomly oriented surfaces. E-T detector, biased positively. Solid trajectories, backscattered electrons; broken trajectories, secondary electrons. (b) Image of an iron fracture surface with this detector condition; the detector is located at the top of the image; same field as in Fig. 4.33b. (c) Equivalent optical illumination and position of the line of sight to produce a similar image. (d) Schematic of signal as a function of beam position.

4.3.2. DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS

O detector de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons*) é basicamente um detector de estado sólido semicondutor.

Quando um elétron energético incide no semicondutor, elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para saltarem o GAP de energia e irem para a banda de condução. Estes elétrons deixam um buraco na banda de valência (produção de par elétron-buraco). Estes elétrons na banda de condução são captados pelo circuito eletrônico do detector e transformados em sinal para o sistema de imagem.

Para o silício, a energia para criar um par elétron-buraco é 3,6 eV e um elétron retroespalhado de 10 keV produziria 2800 pares que seriam lidos no sistema.



Figure 4.24. (a) Schematic diagram of a solid-state backscattered-electron detector, showing separation of electron-hole pairs by an applied external potential. (b) Typical installation of a solid-state detector on the polepiece of the objective lens.



Figure 4.23. Schematic diagram of a backscatter-to-secondary-electron conversion detector.



Figure 4.25. Response of an advanced solid-state detector with increasing electron energy (Gedcke *et al.*, 1978).

5. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

Nas seções anteriores já discutimos os tópicos: Funcionamento e componentes de um MEV; Formação de imagens por varredura de feixe; Construção das imagens em MEV; Mecanismos de contraste; Processamento de Imagens.

5.1. ARTEFATOS NAS IMAGENS DE MEV

5.1.1 CONTAMINAÇÃO

O termo CONTAMINAÇÃO descreve o fenômeno coletivo pelo qual a superfície de uma amostra sofre uma deposição de uma substância estranha ao sistema da mesma.

Em geral, as contaminações são materiais à base de carbono derivados da quebra de hidrocarbonetos.

EFEITOS: - formação de um "SCAN SQUARE"

- aumento local de contraste devido à mudança do coeficiente d de eficiência dos elétrons secundários
- diminuição do contraste geral

TÉCNICAS PARA CONTROLE DE CONTAMINAÇÃO:

- 1) Placas Anti-contaminantes: são superfícies refrigeradas com nitrogênio líquido colocadas nas vizinhanças da amostra. Pode reduzir o conteúdo de hidrocarbonetos na região de interesse;
- 2) Resfriamento da amostra: procurando reduzir a migração de moléculas de hidrocarbonetos;
- 3) Pequeno aquecimento da amostra: pode retirar os hidrocarbonetos ou diminuir o coeficientes de contato prevenindo futuras deposições;
- 4) Exposição da amostra a luz ultravioleta intensa antes da sessão de MEV pode fixar uma camada superficial de contaminantes evitando sua migração dentro da câmara

5.1.2 CARREGAMENTO ELÉTRICO

O Carregamento Elétrico da amostra é causado pela retenção de elétrons do feixe pela mesma. Isto acontece independentemente da geração de elétrons secundários e retroespalhados.

As regiões de acumulação de carga, definidas pelas suas capacidades de condução ou não de carga, agem como verdadeiros "ESPELHOS DE ELÉTRONS".

O efeito final é de maior brilho das regiões carregadas (Contraste de Voltagem).

TÉCNICAS PARA CONTROLE DE CARREGAMENTO:

A) IMAGEM

- A.1) Varredura rápida;
- A.2) Imagens por elétrons retroespalhados, que não são muito alteradas pelo carregamento devido às altas energias destes elétrons;
- A.3) Evitar imagens por elétrons secundários, que são extremamente sensíveis ao carregamento.

B) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

- B.1) Aterramento;
- B.2) Recobrimento com camada condutora (COATING);
- B.3) Microscopia em baixas voltagens de aceleração.



Figure 4.63. Charging observed during SEM imaging of an uncoated calcite crystal. (a) $E_0 = 15 \text{ keV}$; note the bright/dark regions and the scan discontinuities. (b) $E_0 = 5 \text{ keV}$; the scanned image is now stable, but the bright/dark voltage contrast dominates the true features of the image. (c) $E_0 = 1.5 \text{ keV}$; operation at the E_2 crossover point produces a stable image in which topographic contrast showing the true features of the specimen is evident. The bright area on the tilted top surface shows that not all regions of charging can be simultaneously controlled.



Figure 4.63. (Continued).

7. MEDIDAS ESPECTRAIS DE RAIOS-X

7.1. O ESPECTRÔMETRO WDS WAVELENGTH-DISPERSIVE SPECTROMETER - WDS

Uma porção dos raios-X gerados na amostra incide em um cristal analisador, que consiste de um arranjo periódico de átomos.

O cristal é posicionado e orientado tal que um certo plano cristalográfico destes átomos esteja paralelo à sua superfície.



Figure 5.1. Schematic representation of a wavelengthdispersive spectrometer and associated electronics.

Para um espaçamento *d* dos planos cristalinos do cristal e um comprimento de onda λ dos raios-X incidentes, existe um ângulo θ no qual os raios-X são fortemente espalhados formando interfêrencia construtiva (difratados).

Esta difração (picos de raios-X) segue a Lei de Bragg:

 $n\lambda = 2d sen \theta$

onde n = 1, 2, 3, ...é um inteiro que indica a ordem da reflexão.



Figure 5.2. Diffraction according to Bragg's law. Strong scattering of x rays of wavelength $n\lambda$ occurs only at angle θ . At all other angles, scattering is very weak.

Espectrômetro WDX



Crystal Designation	Crystal Type	2d Spacing, Å	Analyzing Range, Å	Analyzing Range, eV	Element Range Kα
LIF(200)	Lithium Fluoride	4.0267	1.1436 - 3.7202	10,841 - 3,332	Ca to Ge
PET	Pentaerythritol	8.74	2.4827 - 8.0765	4,994 - 1,535	Si to Ti
ТАР	Thallium acid phthalate	25.75	7.3130 - 23.79	1,695 - 521.2	O to Si
LSM-060	W-Si	~61	~17 - ~56	~729 - ~221	C to F
LSM-080	Ni-C	~78	~22 - ~72	~564 - ~172	B to O
LSM-200	Mo-B₄C	~204	~58 - ~190	~214 - ~65	Be and B

Table 1. Common diffracting crystals used for WDX

Para maximizar o sinal no detector são usados cristais curvos nos espectrômetros, que focalizam "completamente" os raios-X.

Na figura 5.3 é mostrado o Espectrômetro de Foco Total do tipo Johansson, onde o ponto fonte de raios-X, a amostra, o cristal analisador e o detector estão colocados em um mesmo círculo de raio R, chamado de Círculo de Focalização.

Neste Círculo de Focalização, ao invés de variar-se o ângulo θ varia-se o comprimento L ao longo de uma linha. Este comprimento L é a distância do cristal até a fonte de raios-X e é diretamente proporcional ao comprimento de onda λ .

Pode-se provar que:

 $\frac{L}{2} = R \operatorname{sen} \theta$ ou $\frac{L}{2R} = \operatorname{sen} \theta$

Combinando esta expressão com a Lei de Bragg temos:

$$n\lambda = 2d \sin \theta = \frac{2dL}{2R}$$

Para reflexões de primeira ordem temos: $\lambda = \frac{d}{P} L$



Figure 5.3. (a) Fully focusing wavelength-dispersive spectrometer. R is the radius of the focusing circle, ψ is the take-off angle, and θ is the diffraction angle. (b) Movement of the focusing circle to change the diffraction angle. Note position of EDS detector at the same take-off angle.

7.1.1. OS CRISTAIS ANALISADORES

Name	2d(Å)	Lowest atomic number diffracted	Resolution	Reflectivity
α -Quartz(1011)	6.687	$K\alpha_1 15 P$ $L\alpha_1 40 Zr$	High	High
KAP(1010)	26.632	$K\alpha_1 \otimes O$ $L\alpha_1 \otimes Z$	Medium	Medium
LiF(200)	4.028	$K\alpha_1$ 19 K $L\alpha_1$ 49 In	High	High
PbSt	100.4	$K\alpha_1 5 B$	Medium	Medium
PET	8.742	$K\alpha_1$ 13 Al $L\alpha_1$ 36 Kr	Low	High
RAP	26.121	$\frac{K\alpha_1 \otimes O}{L\alpha_1 \otimes 3 \vee}$	Medium	Medium

Table 5.1. Crystals Used in Diffraction



Figure 5.5. (a) Pseudocrystal grown by Langmuir-Blodgett Technique. (b) Transmission electron micrograph of layered synthetic microstructure. (Courtesy of Ovonics.)



WDX 400/600

Microspec Spectrometers

WDX-600[®] Guaranteed X-ray Performance

Crystal	Spectral line	Wavelength nm	Elemental standard	kV, Det.type	Resolution eV	Peak Int. cps/µA	P/B	Sensitivity PPM
LSM-200	Βε Κα	11.4	Be	10, FPC	8	2.4 x104	40	335
LSM-200	Β Κα	6.76	В	10, FPC	15	9.0 x 10 ⁵	30	63
LSM-80	Β Κα	6.76	В	10, FPC	9	5.7 x104	60	180
LSM-80	Ο Κα	4.47	Viteous C	10, FPC	14	4.7 x 10 ⁵	50	68
LSM-80	ΝΚα	3.16	BN	10, FPC	16	9.5 x 10³	3	1950
LSM-80	Ο Κα	2.36	SiO2	10, FPC	17	1.1 x 10 ⁵	50	140
LSM-60	ς κα	4.47	Vitreous C	10, FPC	12	3.2 x 104	70	220
LSM-60	ΝΚα	3.16	BN	10, FPC	13	5.0 x 10³	10	1500
LSM-60	Ο Κα	2.36	SiO2	10, FPC	15	1.0 x 10 ⁵	65	130
TAP	Ο Κα	2.36	SiO ₂	10, FPC	3	5.4 x 10 ³	350	240
TAP	Al Ka	0.834	AI	20, FPC	9	2.7 x 10 ⁶	800	7
PET	Si Κα	0.7126	Si	20, FPC	2	5.4 x 10 ⁵	2600	9
PET	Τί Κα	0.2750	Ti	30, FPC/SPC	20	2.7 x10 ⁶	500	9
LiF(200)	Fe Kα	0.1937	Fe	30, FPC/SPC	25	1.0 x 10 ⁵	525	15
LiF(200)	Cu Kα	0.1542	Cu	30, FPC/SPC	40	1.1 x 10 ⁶	315	18
LiF(220)	Ου Κα	0.1542	Cu	30, FPC/SPC	35	3.0 x 10 ⁵	400	30
LiF(220)	Ge Ka	0.1255	Ge	30, FPC/SPC	48	3.7 x 10 ⁵	210	37

1. All data collected with specimen normal to the electron beam and X-ray take-off angle of 35°.

2. Sensitivities for standards were calculated using the following equation (Ziebold, 1967):

C_{DL}≥ 3.29/(t x P x P/B)^{1/2}

where t = total count time (1000 seconds)

P = peak count rate (0.1 µA specimen current)

P/B = peak to background ratio

Sensitivities (minimum detection limits) may not be attainable on all types of samples under all operating condition and are therefore not guaranteed. Matrix effects, such as absorption and fluorescence, and sample coating may adversely affect sensitivity and cannot be predicted for all samples. If you have any questions regarding minimum detection limits on specific sample types, please contact Oxford Instruments.



7.1.2. O DETECTOR DE RAIOS-X

O detector de raios-X do sistema WDS consiste em um tubo cheio de gás com um fio fino de tungstênio em seu interior mantido em um potencial de 1-3 kV.

Quando o fóton de raio-X penetra pela janela do detector, ele é absorvido por um átomo do gás que emite um fotoelétron. Este último é absorvido por outro átomo do gás produzindo outro fotoelétron, e assim por diante.

Os elétrons assim liberados são atraídos pelo fio central criando um pulso de carga. Se o tubo é cheio de gás P10 (90% argônio -10% metano), aproximadamente 28 eV é absorvido por par elétron-íon criado.

Para Mn K α , que tem uma energia de 5.895 eV, cerca de 210 elétrons são diretamente criados pela absorção de um simples fóton de raio-X.

Para aumentar a contagem de elétrons, o potencial do fio central é escolhido para o detector trabalhar na Região de Contagem Proporcional (fig. 5.8).



Figure 5.7. Schematic drawing of a gas flow proportional counter.



Figure 5.8. The effect of applied counter-tube bias on the gas amplification factor.

7.1.3. ELETRÔNICA DO DETECTOR DE RAIOS-X

Em média, o número de elétrons criado por fóton de raio-X entrando no detector é dado por:

$$\mathbf{n} = \left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{\varepsilon}}\right) \mathbf{A}$$

onde E é a energia do raio-X incidente, ε é a energia média absorvida por par elétroníon criado (cerca de 28 eV para argônio) e A é o fator de amplificação do gás determinado pelo potencial aplicado ao tubo contador.

A carga coletada pelo pré-amplificador é:

$$q = e n = \left(\frac{E}{\varepsilon}\right) e A$$

onde $e = 1,6.10^{-19}$ C é a carga de um elétron.

A saída do pré-amplificador é um pulso de voltagem V_p dado por:

$$V_p = \frac{q}{C} = \left(\frac{G_p e A}{\epsilon C}\right) E$$

onde C é a capacitância efetiva do pré-amplificador e G_p é um fator de ganho.

O pulso que sai do amplificador final é dado por:

$$V_a = G_a V_p = \left(\frac{G_a G_p e A}{\epsilon C}\right) E$$

onde G_a é o fator de ganho do amplificador. Usualmente V_a está no intervalo 2-10 V.



Figure 5.16. Boron $K\alpha$ scans obtained from pure boron, cubic boron nitride, and hexagonal boron nitride.



Wavelength (Å)

Energy (keV)



b

Figure 5.15. Wavelength-dispersive spectrometer scans of a nickel-base superalloy; (a) scan using a LiF crystal; (b) scan using a TAP crystal.



Figure 5.18. Co and Cr line scans across an oxidized high-temperature alloy. Straight line indicates the position of the scan on the secondary-electron image. (Top portion represents cobalt; bottom, chromium.)

7.2. O ESPECTRÔMETRO EDS ENERGY-DISPERSIVE SPECTROMETER - EDS

Em 1968, Fitzgerald, Keil e Heinrich descreveram pela primeira vez a utilização de um detector de raios-X de estado sólido feito com Si(Li).

A utilização de um semicondutor baseia-se no fato de que para levar um elétron para a banda de condução deve-se dar energia suficiente para sobrepujar o Gap de Energia do material. Com a colocação de impurezas, este Gap de Energia é modificado.

Um raio-X (h_v) que penetra no detector é primeiro absorvido por um átomo de silício e um elétron das camadas internas é ejetado com energia $h_v - E_c$, onde E_c para silício é 1,84 keV. O fotoelétron liberado cria pares elétron-buraco ao espalhar inelásticamente dentro do silício do detector. Os átomos de silício ficam no estado excitado. Cada criação de par elétron-buraco consome 3,8 eV da energia incidente.

O número ideal de cargas n criadas no detector por fóton de raio-X incidente com energia E (em eV) é dado por:

$$n = \frac{E}{\epsilon}$$

onde $\varepsilon = 3,8$ eV para silício. Por exemplo, se um raio-X de energia 5 keV penetra no detector, serão gerados cerca de 1300 elétrons, com uma carga total de 2.10⁻¹⁶ C.

Esta carga é muito pequena e deve ser feita a minimização de ruídos mantendo o detector em temperaturas próximas da do nitrogênio líquido (77 K).

Um segundo motivo para isso é que o Lítio tem uma mobilidade bastante acentuada em temperaturas ambientes sob a ação do potencial utilizado nos detectores de Si(Li).



Figure 5.19. Schematic representation of energy levels in silicon.



Figure 5.20. Schematic representation of an energy-dispersive spectrometer and its associated electronics.



Figure 5.32. EDS spectrum of a high-temperature superalloy.

The first choice in microanalysis





Tel: +44 (0) 1494 442255

Fax +44 (0) 1494 461033

USA
FRANCE
GERMANY
SCANDINAVIA
AUSTRALIA
JAPAN
SINGAPORE
CHINA

Telephone:
Telephone:</t

Oxford Instruments Microanalysis Group

oxford Web site: http://www.oxinst.co

7.3. COMPARAÇÃO ENTRE WDS E EDS

Operating characteristic	WDS Crystal diffraction	EDS Silicon, energy dispersive
Geometrical collection efficiency	Variable, <0.2%	<2%
Overall quantum efficiency	Variable, <30%	≈100% for 2–16 keV
	Detects $Z \ge 4$	Detects $Z \ge 10$ (Be window)
	ι.	Detects $Z \ge 4$ (windowless or thin- window)
Resolution	Crystal dependent (5 eV)	Energy dependent (140 eV at 5.9 keV)
Instantaneous acceptance range	\approx The spectrometer resolution	The entire useful energy range
Maximum count rate	50,000 cps on an x-ray line	Resolution-dependent, <2000 cps over full spectrum for best resolution
Minimum useful probe size	≈2000 Å	≈50 Å
Typical data-collection time	Tens of minutes	Minutes
Spectral artifacts	Rare	Major ones include: escape peaks,
		pulse pileup, electron-beam scattering, peak overlap, and window absorption effects

Table 5.2. Comparison between Types of X-Ray Spectrometers



Figure 6.14. EDS spectrum of heavy-element glass. X-ray energy 0–20.0 keV; expanded vertical scale. Identification of Pb, Ta, Ba, and Si as major constituents; identification of minor peaks for Bi, Al, and O. (Note: oxygen is a major constituent, but its low energy peak is highly absorbed in the specimen.)



Figure 6.15. WDS spectra of the same heavy-element glass as in Fig. 6.14. (a) LiF spectrum. (b) PET spectrum. (c) TAP spectrum. (d) lead sterate (OdPb) spectrum.



Spectrometer geometry

To maintain the correct geometrical relationship between specimen, crystal and detector for the full range of diffracted angles, it is necessary to maintain all three on the Rowland circle. This is accomplished by a mechanical goniometer which moves the crystal and detector such that correct diffraction conditions are maintained. If a spectrometer is mounted with the Rowland circle vertical (as is typical on dedicated microprobes), it is necessary to position the sample height very accurately to maintain diffraction geometry. This is achieved by adjusting the height of the sample and observing focus using an optical microscope. In the SEM, accurate vertical positioning is not critical because the spectrometer is mounted with the Rowland circle horizontal and inclined, and so there is no need for an optical microscope.

To analyze for a particular element it is important that the crystal and detector are positioned accurately and associated counting electronics are set up correctly. In the past this was tedious and complex to do, but automation and PC control has made WD operation very straightforward, routine and reliable.

Comparison of EDX and WDX

Using EDX, all of the energies of the characteristic X-rays incident on the detector are measured simultaneously and data acquisition is therefore very rapid across the entire spectrum. However, the resolution of an EDX detector is considerably worse than that of a WDX spectrometer.

The WDX spectrometer can acquire the high count rate of X-rays produced at high beam currents, because it measures a single wavelength at a time. This is important for trace element analysis. The resolution of the EDX detector is such that situations may arise in which overlap of adjacent peaks becomes a problem. Many of the overlaps can be handled through deconvolution of the peaks. Others, however, are more difficult, particularly if there is only a small amount of one of the overlapped elements. Examples of these more difficult overlap situations are listed in Table 2.

	Common Peak Overlaps in EDX Microanalysis
	5 Κα - Μο Lα – Ρb Μα
	Na Kα - Zn Lα
Mass	Ni Lα - La Mα
	Zr Lα - Pt Mα - P Kα - Ir Mα
	Nb Lα - Hg Mα
5.35	Si Kα - W Mα – Ta Mα - Rb Lα
3	Al Kα - Br Lα
	Υ Lα- Ος Μα
	Ο Κα - V Lα
	Mn Lα - Fe Lα - F Kα

Table 2.

In practice it is advantageous to use the speed of EDX for an initial survey of an unknown sample because major elements will be rapidly identified. However, if trace elements are present they will not be identified, and it may be difficult to interpret complex overlaps. Following the initial ED survey, WD can be used to check for overlaps and to increase sensitivity for trace elements.

Resolution comparison between EDX and WDX

The following two examples show how the improved resolution of WDX makes peak identification easy.

MoS_2

The WD spectrum for MoS₂ has been acquired from the Microspec' spectrometer using the Theta' application of Link² ISIS². Using this application, the WD spectrum acquisition is initiated by highlighting part of the ED spectrum, and the two spectra are superimposed, illustrating the difference in resolution.



$Bi_2Pb_{0.27}Sr_{1.87}Ca_{2.11}Cu_3O_{10+x}$ superconductor

Superconducting materials are often grown as thin films and so analysis requires relatively low beam voltages so as not to penetrate the substrate. This means that L lines for lead (10.551 keV) and bismuth (10.838 keV) which are well separated in the ED spectrum, are not efficiently excited and so are unsuitable for characterizing composition. In this case, the M-lines of these constituents must be used. Since the Ma lines for Bi and Pb are not resolvable by EDX in this case (Bi Ma at 2.422 keV and Pb Ma at 2.345 keV), the use of WDX is preferred.

> The spectra in Fig. 5 illustrate this point. Again, the Theta application was used to obtain a WD spectrum overlaid on the ED spectrum (scaled to the WD spectrum). The presence of low levels of lead in the ED spectrum is masked by the Bi Ma peak. The two are clearly distinguishable in the WD spectrum.



Qualitative analysis

Using normal ED operating conditions it is not always easy to positively identify peaks due to trace elements. However, by increasing the beam current and slowly scanning over the peak position using the WD spectrometer, trace elements can be reliably identified.



Fig 6. shows the ED spectrum from an alloy containing 0.15wt% Si. The red line shows the expected peak position for Si, but it is difficult to be positive about reliable identification. In the WD spectrum, the improvement in peak to background ratio means that there is no doubt that Si is present (fig 7).



Figure 7

Quantitative analysis

Nickel-based superalloy

The nickel-based superalloy analyzed here contains Al, Ti, Cr, Co, Ta, W, Re and Mo in addition to Ni.

While the W, Ta, and Re contribute to the ED spectrum, identification by ED is complicated by the presence of the large Ni k β line at 8.264 keV, along with several other L-family lines associated with Ta, W, and Re in the spectrum. The WD spectrum, (Fig. 8) clearly shows the lines from W, Ta, and Re, all clearly separated.

Quantitative results taken on this specimen are listed in Table 3. The alloy has first been analyzed



Figure 8

using only EDX. Note that the standard deviations for Ta, W and Re are relatively high because of poor statistics and severe peak overlaps.

	ED Only		ED & WD			
analyzed wt%		std. dev. wt%	analyzed std dev wt% wt%		method	
AI	4.87	0.09	4.83	0.09	ED	
Ti	1.007	0.05	1.011	0.05	ED	
Cr	6.469	0.09	6.406	0.09	ED	
Co	9.62	0.151	9.55	0.153	ED	
Ni	59.377	0.35	58.86	0.35	ED	
Mo	0.629	0.11	0.533	0.01	WD	
Ta	7.03	0.48	7.136	0.078	WD	
W	6.393	0.55	6.585	0.077	WD	
Re	3.264	0.443	3.099	0.05	WD	

Table 3.



158.93 66 162.50 67 164.93 68 (145) 62 150.40 63 151.96 64 157.25 65 138.91 58 140.12 59 144.24 61 140.91 60 57 Sm Er HO GO EU La Ce O **CRYSTAL STRUCTURES** EUROPIUM GADOLINIUM HOLMIUM ERBIUM SAMARIUM TERBIUM PRASEODYMIUN NEODYMIUM PROMETHIUM LANTHANUM CERIUM DYSPROSIUM 41.534 5.845 1.137 42.992 6.056 1.190 44.476 6.272 3 1.245 45.997 6.494 1.299 47.534 6.719 1.353 49.100 6.947 3 1.409 33.441 4.650 0.833 34.717 4.839 0.882 40.118 5.635 1.085 36.031 5.033 0.929 37.358 5.229 0.978 38.725 5.432 1.032 \otimes \otimes \otimes \otimes 0 \otimes \otimes \otimes \otimes Ø Cubic, face centered (244) 95 232.04 91 231.04 92 238.03 93 (243) 96 (247) 97 (247) 98 (251) 99 (252) 100 227.03 90 237.05 94 89 Cubic, body centered Bk Fm A P ND ES m Cm AC a Cubic URANIUM BERKELIUM CALIFORNIUM EINSTEINIUM PLUTONIUM PROTACTINIUM FERMIUM AMERICIUM CURIUM THORIUM ACTINIUM NEPTUNIUM 105.970 14.615 4 3.437 103.320 14.275 3.348 Orthorhombic 100.800 13.941 3.260 98.434 13.612 3.171 95.886 13.288 3.083 88.495 12.650 2.911 13.382 12.967 \bigotimes D 0 14.961 15.309 15.661 16.018 Hexagonal) Monoclinic **Tetragonal** L α energy between 10-20 keV K α energy between 0-10 keV L α energy between 0-10 keV Elements not detected using B Rhombohedral **EDS X-ray Microanalysis**

Whan Results Count! Thermo NORAN

ATOMIC 10.816 12.011 WEIGHT NITROGEN CARBON CRYSTAL STRUCTURE 0.392(Ti) 28.09 15 26.98 14 COMMON OXIDATION STATE SILICON PHOSPHORUS .740(Rb,Sr,Ta,W) .487(Br) 2.013(Zr) 69.72 32 72.59 33 55.85 27 58.93 28 58.70 29 63.55 30 65.38 31 AS Ga e 0-0 G COBALT GALLIUM COPPER GERMANIUM NICKEL IRON ZINC 6.403 (Mn) 0.705 (F) 10.542 1.282 6,929 0.776 8.046 2 8.637 1.012 (Na) 2 9.250 1.098 9.885 7.477 \Box D Ø 102.91 46 114.82 50 118.69 51 101.07 45 106.40 47 112.41 49 107.87 48 Sn Ru Rh P In C ANTIMONY PALLADIUM RUTHENIUM CADMIUM RHODIUM INDIUM TIN SILVER 23.175 3.133(K) 22.166 24.209 25.272 26.359 3.604 21.180 20.217 2.696 \otimes D D \Box Ø 200.59 81 204.37 82 207.20 83 196.97 80 190.20 77 192.22 78 195.09 79 Pb Bi Pt r Hg Au S IRIDIUM BISMUTH OSMIUM GOLD THALLIUM PLATINUM LEAD MERCURY 70.806 9.987 3 2.195 1 2.346 (S, Mo) 2 2.423 72.869 10.267 2.271 \otimes D \otimes \bigcirc \bigcirc D 4 2.122 9.174 4 2.050

