

Capítulo 7

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo

Ruth Hinrichs*^{1,2}, Marcos A. Z. Vasconcellos**²

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

*ruth.hinrichs@ufrgs.br,**marcos@if.ufrgs.br

Resumo

Para análise de gemas, que em geral são amostras eletricamente isolantes e não podem ser alteradas para sua observação, é conveniente utilizar um microscópio eletrônico de varredura (MEV) que tenha capacidade de manter uma condição de baixo vácuo na câmara da amostra. Nesta configuração é possível evitar o carregamento da superfície da amostra e obter micrografias com contraste composicional e de topografia. Na configuração descrita neste capítulo foram adquiridas imagens de gemas de opala e de ametista lapidados, fragmentos clivados de gipsita e calcita, e de um fragmento do meteorito Putinga. Apesar de isolantes, todas as amostras puderam ser observadas sem metalização no MEV de baixo vácuo, utilizando um detector convencional de elétrons retro-espalhados.

Palavras chave: Microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo, amostras isolantes, gemas

1 | Introdução à técnica

A seguir serão descritas as particularidades do microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixo vácuo e suas aplicações na aquisição de imagens de amostras isolantes que não possam ser metalizadas. Apenas as partes principais que constituem um MEV convencional e as diferenças com o MEV de “baixo vácuo” (ou de “pressão variável”) serão discutidas. Para descrições detalhadas do MEV e da técnica de aquisição de imagens deve-se consultar a bibliografia especializada [1, 2].

No MEV convencional os elétrons para a análise da amostra são extraídos de uma fonte, acelerados por uma diferença de potencial e focalizados por um campo magnético, de modo que um feixe de diâmetro nanométrico atinja a amostra, que se encontra na câmara em vácuo. Os elétrons do feixe são denominados de elétrons primários e podem ser controlados para realizar uma varredura sobre regiões selecionadas da superfície da amostra.

A interação dos elétrons do feixe com a amostra possui duas componentes: i) o espalhamento elástico pelos núcleos dos átomos; ii) o espalhamento inelástico pela eletrosfera dos átomos da amostra. Os dois mecanismos combinados determinam o volume de interação dos elétrons primários na matéria, onde vários efeitos físicos podem ocorrer.

O espalhamento elástico dá origem aos elétrons retro-espalhados, que têm energias semelhantes aos elétrons primários (portanto milhares de eV). Estes elétrons carregam informações sobre o número atômico médio da região amostrada e são utilizados para formar imagens BEI (do inglês *backscattered electron image*). Outro efeito é a geração de elétrons secundários, que têm baixa energia (em torno de 5 eV). Estes são utilizados para obter imagens contendo informações topográficas e permitem obter alta magnificação (imagens SEI, do inglês *secondary electron image*). Efeitos adicionais, como a geração de raios X no espalhamento inelástico e a emissão de luz, serão tratados nos capítulos 8 (Microanálise) e 12 (Cátodoluminescência), respectivamente.

A imagem no MEV é gerada quando o feixe de elétrons percorre pontos individuais da amostra linha por linha, varrendo uma dada área. Simultaneamente com esta varredura ocorre a construção de uma imagem

digital, onde o tom de cinza associado a cada píxel é determinado pela intensidade do sinal registrado pelo detector (de elétrons secundários ou retro-espalhados) em cada ponto da amostra. Em um arquivo de imagem construído com 8 bits por píxel é possível registrar 256 tons de cinza diferentes (0 = preto e 255 = branco).

Para evidenciar sua natureza digital, a figura 1 mostra dois recortes de uma micrografia. Na figura 1a se percebe apenas a falta de nitidez provocada pelo baixo número de píxeis na imagem. O detalhe ampliado na figura 1b mostra os píxeis individualmente com diferentes tons de cinza. Cada um desses píxeis foi adquirido individualmente, linha por linha, e o tom de cinza corresponde ao número de elétrons detectados: quanto mais elétrons, mais claro o píxel na micrografia.

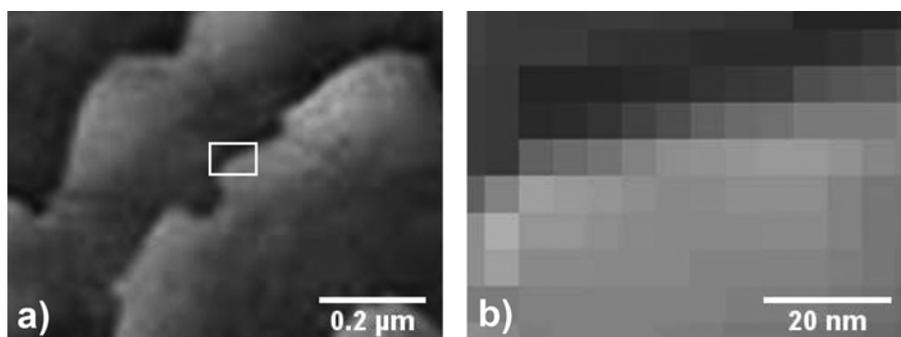


Figura 1

a) Aumento de uma imagem digital obtida no MEV. O detalhe (retângulo branco) está magnificado em b), mostrando que cada píxel em tons de cinza corresponde a um número maior (claro) ou menor (escuro) de elétrons gerados nesta localização da amostra.

Dois aspectos merecem atenção no uso do MEV convencional:

- I) o equipamento necessita de baixa pressão (“alto vácuo”), não apenas na região de geração do feixe e da coluna, mas também na câmara da amostra;
- II) amostras isolantes sofrem acúmulo de cargas (carregamento). Apenas amostras eletricamente condutoras conseguem escoar a carga elétrica depositada pelo feixe para o aterramento do porta-amostras. Quando se analisa amostras isolantes, a carga acumulada na amostra gera campos elétricos intensos, que podem deteriorar

a qualidade das imagens formadas. A principal abordagem para superar esta dificuldade é a deposição de uma camada muito fina (de 1 a 20 nm) de um material condutor (ouro, platina, paládio ou carbono) sobre a superfície da amostra isolante (metalização).

O uso de MEVs capazes de manter a câmara da amostra com pressão mais alta do que a região de extração do feixe é a solução mais adequada para análise de gemas lapidadas, em que a metalização não é conveniente. A neutralização da superfície neste caso é obtida pelos íons positivos, provenientes das colisões dos elétrons do feixe primário com as moléculas de gás presente na câmara. Estes íons são atraídos para os locais em que se acumulou carga negativa, neutralizando-a e permitindo a obtenção de imagens de boa qualidade.

Existem muitos modelos de MEV capazes de operar em “baixo vácuo”, recebendo nomes como LVSEM (do inglês *low vacuum scanning electron microscope*), VPSEM (*variable pressure scanning electron microscope*) ou ESEM (*environmental scanning electron microscope*). Os dois primeiros operam com pressões abaixo de 100 Pa na câmara, enquanto que o ESEM é capaz de operar em pressões mais altas, inclusive na presença de água líquida (acima de 1000 Pa). Pressões entre 10 Pa e 100 Pa são suficientemente altas para a análise de gemas e foram utilizadas nos procedimentos descritos a seguir.

2 | Instrumentação necessária para observação em baixo vácuo

De forma muito simplificada pode-se descrever o MEV como uma coluna que gera um feixe de elétrons e o impacta sobre uma amostra localizada em uma câmara, em que detectores permitem a observação de diferentes efeitos físicos gerados na interação do feixe com a amostra. Em um MEV operado no modo convencional toda configuração é mantida em alto vácuo, para que as moléculas do gás não interfiram na trajetória dos elétrons e para minimizar efeitos de contaminação da fonte de elétrons. O MEV de baixo vácuo pode ser operado em alto vácuo, mas também permite manter apenas a câmara em pressão mais alta. Na figura 2a está um diagrama da coluna e da câmara de um MEV de baixo vácuo

(contendo uma abertura de pressão diferencial entre a coluna e a câmara). Na figura 2b uma fotografia de um MEV de baixo vácuo, indicando na parte inferior a localização das diversas bombas de vácuo e dos controladores de pressão, que permitem estabelecer diferentes condições de pressão na coluna e na câmara.

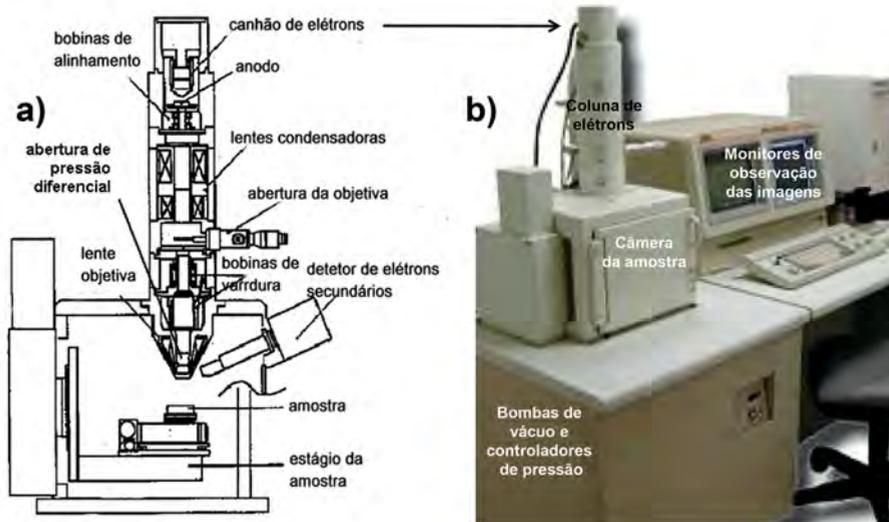


Figura 2

a) Diagrama da coluna e da câmara de um MEV. Neste esquema está indicada a abertura de pressão diferencial, que caracteriza um MEV capaz de operar em baixo vácuo; b) fotografia de um MEV de baixo vácuo, com indicação de seus principais componentes.

A parte central do MEV é a coluna, que consiste de um canhão de elétrons para gerar e acelerar o feixe de elétrons e de lentes eletromagnéticas para focalizar este feixe e com ele percorrer (varrer) a superfície da amostra. O canhão de elétrons consiste de um filamento, um dispositivo de extração de elétrons (“Wehnelt”) e uma região de alta voltagem, em que os elétrons são acelerados. A voltagem usual de trabalho é de 15-20 kV, mas pode ser variada entre 1-30 kV. As lentes eletromagnéticas e as aberturas na coluna controlam a intensidade e o diâmetro do feixe, permitindo sua focalização na superfície da amostra. Um conjunto adicional de lentes faz a varredura do feixe sobre a região da amostra que está sendo visualizada nos monitores.

Dentro da câmara a amostra é fixada sobre um estágio, que permite seu posicionamento lateral e vertical com precisão micrométrica, além de possibilitar sua rotação e inclinação. Na câmara também se encontram os detectores. Os mais usuais são o detector de elétrons secundários (do tipo “Everhardt-Thornley”, ou E-T), que só pode ser utilizado em alto vácuo, e o detector de elétrons retroespalhados (de estado sólido), utilizável tanto em alto como em baixo vácuo.

O conjunto de bombas de vácuo, lentes eletromagnéticas, alta tensão, lentes de varredura, posicionamento do porta-amostras e dos detectores é acoplado a um computador que gerencia as placas eletrônicas dedicadas ao controle das partes integrantes do MEV.

Em um MEV de alto vácuo as pressões no canhão, na coluna e na câmara são mantidas em torno de 10^{-3} a 10^{-5} Pa. Esta condição é necessária no canhão de elétrons, para evitar o faiscamento e prevenir a oxidação do filamento. Na parte intermediária da coluna o alto vácuo é conveniente para permitir a obtenção de um feixe de elétrons muito fino, que permita observar detalhes submicrométricos na amostra. Para preservar o pequeno diâmetro do feixe é preciso que os elétrons não sofram espalhamentos em moléculas de gás enquanto estão sendo focalizados e controlados. A câmara está diretamente acoplada à coluna, e a pressão em todo conjunto se estabiliza em um valor baixo.

Em um MEV de baixo vácuo a câmara de amostras fica em pressão mais alta, o canhão e a coluna são mantidos em alto vácuo. Como as duas regiões são conectadas para permitir a passagem do feixe de elétrons, o gás vaza da câmara para a coluna através da abertura de vácuo diferencial e precisa ser removido com uma bomba de vácuo adicional, que bombeia a região logo acima da abertura, estabelecendo um gradiente de pressão. Esta configuração do sistema de vácuo é parte integrante do MEV e não pode ser adaptada retroativamente em um MEV convencional. Porém o MEV de baixo vácuo pode ser operado na condição de alto vácuo como um MEV convencional.

Quando se pretende observar amostras isolantes num MEV de baixo vácuo, pode-se aumentar a pressão paulatinamente, interrompendo o processo no momento em que a imagem não apresenta mais efeitos de carregamento. Quando esta condição é alcançada, o número de íons gerados é suficiente para compensar as cargas trazidas pelo feixe. Para a

observação das amostras minerais apresentadas neste capítulo, foi utilizada uma pressão de aproximadamente 10 Pa (0,1 mbar), suficientemente alta para permitir a obtenção de imagens com o detector de elétrons retro-espalhados, que funciona normalmente em baixo vácuo.

Um efeito indesejado do gás na câmara é o espalhamento de parte dos elétrons do feixe, alterando sua trajetória para outros pontos da amostra. Este efeito é ilustrado na figura 3, que mostra o feixe de elétrons (cinza escuro) em alto vácuo (figura 3a) e em baixo vácuo, com gás residual presente na câmara (figura 3b). Em alto vácuo o feixe é bem focalizado, mas em baixo vácuo, algumas trajetórias de elétrons, depois do espalhamento com moléculas e íons, saem do cone de focalização. A superposição dos espalhamentos resulta em um cone emborcado (cinza claro), denominado *skirt* (significa “saia” em inglês). Em condições de vácuo como as utilizadas nos exemplos deste livro (~10 Pa) só uma fração pequena dos elétrons é espalhada para fora do feixe. Quanto mais alta a pressão, mais aumenta o efeito *skirt*, tanto em intensidade como em diâmetro. Para compensar a redução do contraste (da relação sinal-ruído) e tornar o desempenho do detector em baixo vácuo comparável com o desempenho em alto vácuo, é conveniente utilizar uma corrente de feixe mais alta.

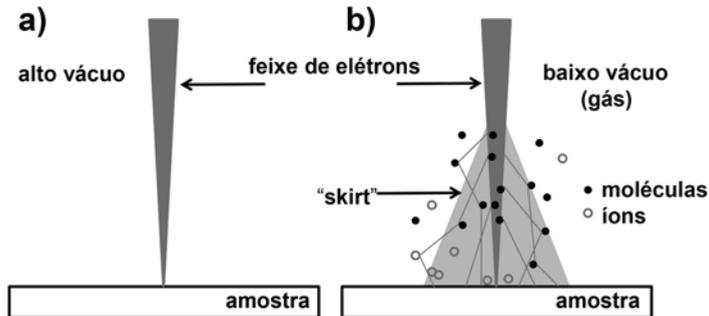


Figura 3

Feixe focalizado de elétrons em a) alto vácuo e b) baixo vácuo, onde ocorre a formação de íons que irão neutralizar superfície da amostra e o “efeito *skirt*”, devido ao espalhamento dos elétrons primários pelas moléculas do gás.

Com os parâmetros utilizados neste trabalho (10 Pa, distância percorrida pelo feixe de 18 mm, aceleração de 20 kV) podemos estimar que o raio do *skirt* é de ~50 micrômetros [3]. Porém ~85% dos elétrons permanecem no feixe focalizado, fração suficientemente alta para garantir que a resolução da imagem (definida pelo diâmetro do feixe) não seja muito alterada [4]. Entretanto, os elétrons da região do *skirt* reduzem a capacidade de diferenciar pequenos contrastes na imagem. O efeito é pequeno em 10 Pa, mas se torna mais perceptível com o aumento da pressão utilizada.

Para exemplificar a utilização de um MEV de baixo vácuo para obtenção de micrografias BEI de uma gema lapidada, na figura 4 estão mostradas imagens de uma opala sintética lapidada em *cabochon*. Na fotografia (figura 4a) a opala apresenta o jogo de cores característico da opala nobre. Na micrografia BEI (figura 4b) o contraste topográfico da curvatura do *cabochon* é predominante e se percebe pouco contraste composicional. Um lineamento sutilmente mais claro está magnificado na figura 4c, onde se reconhece regiões de número atômico mais alto (mais claras), devido à presença do elemento zircônio (detectado com análise dos raios X característicos por EDS, ver capítulo 8), ausente na região mais escura, que é composta apenas de óxido de silício. Vale notar que esta contaminação com Zr da opala sintética não parece estar relacionada com o jogo de cores.

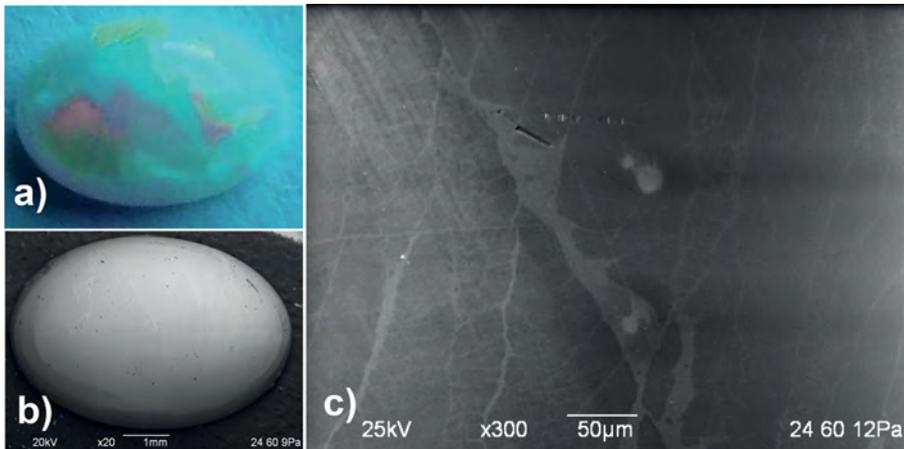


Figura 4

a) Fotografia de uma opala nobre sintética lapidada em cabochon com jogo de cores; b) micrografia BEI na mesma escala; c) micrografia BEI em magnificação maior, indicando um lineamento claro devido à presença de contaminação com o elemento zircônio.

Existem alternativas para evitar a metalização de amostras como, por exemplo, utilizar uma voltagem baixa, de maneira que o número de elétrons incidentes e o número de elétrons emitidos da amostra sejam equalizados. Esta técnica, porém, demanda uma sequência de passos bastante demorada para alcançar a neutralidade elétrica e exige regulagens específicas para cada tipo de amostra [5]. Outra abordagem que dispensa a metalização, como a inclinação da amostra para aumentar a emissão de elétrons secundários, provoca uma distorção da imagem. A utilização de baixo vácuo é comparativamente mais simples e fornece excelentes resultados, como está exemplificado a seguir nas amostras de origem nos garimpos de opala, ágata e quartzo do RS ou do meteorito Putinga.

3 | Exemplos de aplicação

3.1 | Amostras utilizadas

As amostras utilizadas para exemplificar o uso do MEV de baixo vácuo foram um fragmento do meteorito Putinga embutido em resina (para facilidade do manuseio no polimento), polido e sem metalização, uma ametista (de Quaraí, RS) lapidada com facetas, e fragmentos clivados de calcita e gipsita sem preparação alguma, fixados no porta-amostras com fita adesiva dupla face de carbono.

3.2 | Resultados

Na figura 5 está exemplificada uma imagem BEI adquirida em baixo vácuo (7 Pa) de um fragmento do meteorito Putinga. O contraste topográfico (fraturas, rugosidades) é visível simultaneamente com o contraste composicional (tons de cinza contrastantes). Análises químicas (ver os espectros no capítulo 8) mostraram a composição associada aos diferentes tons de cinza:

- I) o mineral kamacita (1: FeNi) tem o número atômico médio mais alto da amostra e apresenta a tonalidade mais clara;
- II) a troilita (2: FeS) e a cromita (3: FeCr₂O₄) tem Z intermediário e apresentam tons de cinza claro;
- III) os silicatos piroxênio (4:(Fe,Mg)₂Si₂O₆), olivina (5:(Fe,Mg)₂SiO₄) e maskelynita (6:composição de oligoclásio com ~90% de albита NaAlSi₃O₈) mostram tons de cinza mais escuros, compatíveis com sua composição.

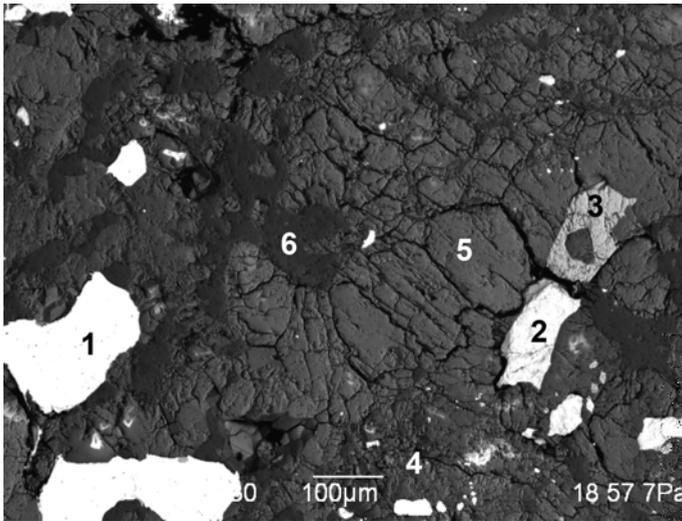


Figura 5

Micrografia BEI obtida em baixo vácuo. Os minerais indicados são 1 – Fe-Ni, 2 – troilita, 3 – cromita, 4 – piroxênio, 5 – olivina e 6 – maskelynita.

Na figura 6 está mostrado um mosaico, montado com sete micrografias BEI obtidas de outro fragmento do meteorito Putinga. Com a montagem de fotos individuais, obtidas com pequena sobreposição nas margens, é possível obter mosaicos representando a imagem completa de amostras com vários milímetros de diâmetro (neste caso 17 mm na dimensão maior). Estes mosaicos são de grande auxílio para localização eficiente de pequenos detalhes a serem analisados em magnificação maior, ou com outras técnicas, eventualmente em outros equipamentos. Podem

ser feitos também de lâminas petrográficas, sem que estas tenham que ser metalizadas. Os tons de cinza do mosaico, decorrentes do contraste de número atômico, correspondem aproximadamente aos minerais descritos na figura 5.

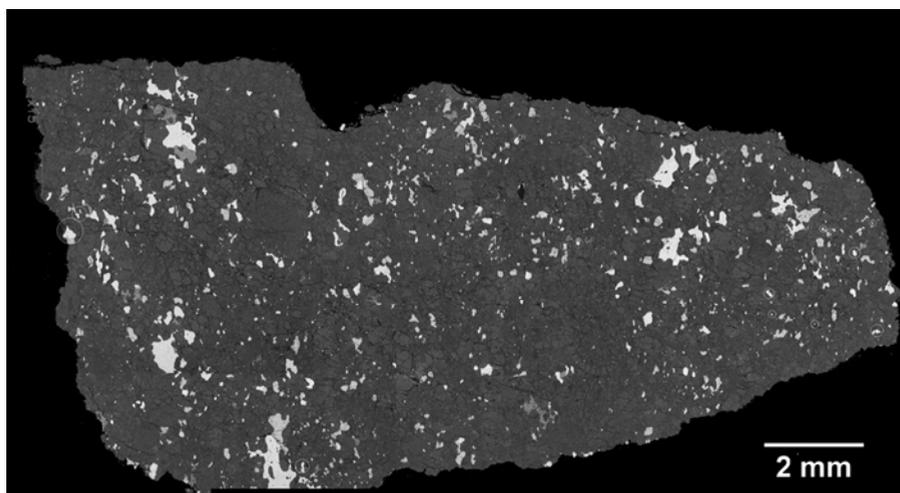


Figura 6

Mosaico de micrografias BEI de um fragmento do meteorito Putinga embutido em resina (fundo preto).

Na figura 7a está uma fotografia de uma ametista lapidada (proveniente de Quaraí, RS). Nas figuras 7b e 7c as micrografias BEI do vértice de convergência das facetadas lapidadas. Em baixa magnificação (figura 7b) o contraste predominante é topográfico, causado pela lapidação facetada da amostra. Apenas na micrografia com magnificação maior (figura 7c) são evidentes os contrastes de número atômico nas variações pontuais da composição química da amostra.

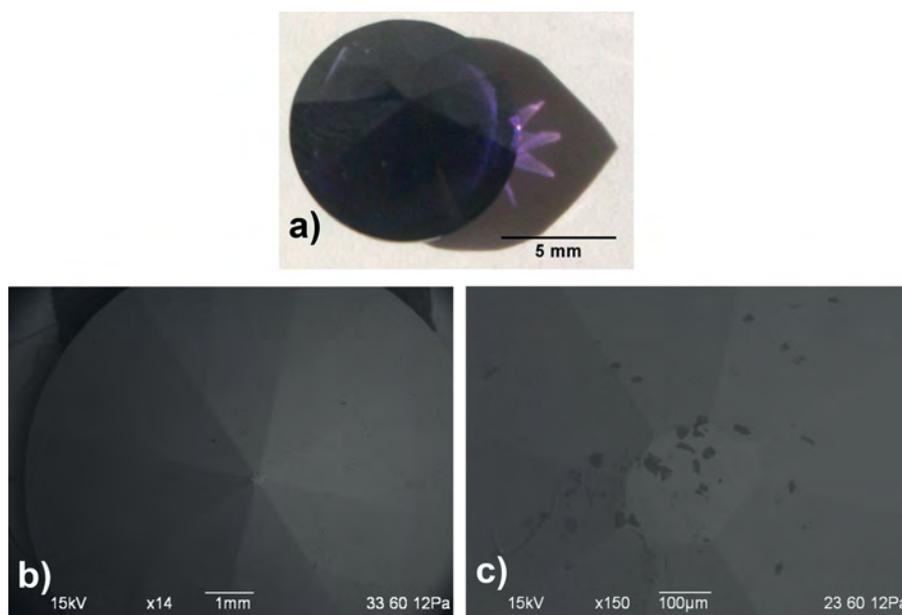


Figura 7

a) Fotografia em luz natural de uma ametista lapidada; b) micrografia BEI em baixo vácuo (15x) e c) micrografia BEI (150x), mostrando detalhes topográficos e de composição.

Nas figuras 8a e 8b estão mostrados fragmentos de gipsita e de calcita, em micrografias BEI obtidas em baixo vácuo (9 Pa). As imagens estão em baixa magnificação, evidenciando a clivagem laminar folhada da gipsita (figura 8a, gipsita com plano basal perpendicular ao plano da imagem) e a clivagem perpendicular a este plano. Nos bordos superiores à direita da figura 8b é visível a clivagem romboédrica da calcita. Na superfície paralela ao plano da imagem se distingue um lineamento de origem composicional que parece estar associado a uma geminação polissintética.

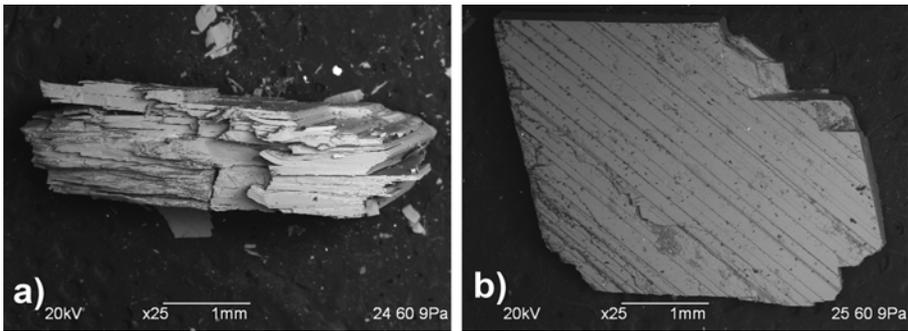


Figura 8
Micrografias BEI de fragmentos de a) gipsita e b) calcita.

Nas figuras 9a e 9b estão mostradas micrografias BEI em magnificações maiores da gipsita da figura 8a, evidenciando a capacidade do MEV em baixo vácuo de fornecer imagens com resolução de aproximadamente 1 micrômetro. A pressão de gás mantida na câmara do MEV para estas aquisições foi de 9 Pa.

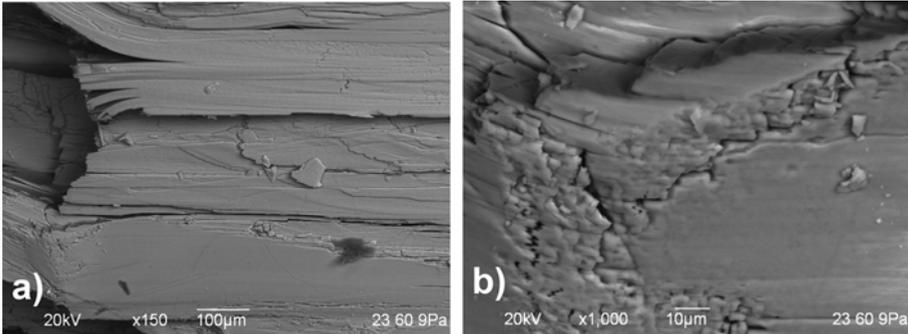


Figura 9
Micrografias BEI de gipsita em magnificação de a) 150x e b) 1000x, evidenciando a capacidade do MEV de baixo vácuo de alcançar magnificações de 1000x com resolução satisfatória.

4 | Conclusões

Os exemplos mostram a aplicabilidade da microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo para caracterização de gemas lapidadas e minerais de coleção sem a necessidade de metalização. Os contrastes de topografia e de número atômico permitem identificar variações composicionais na superfície, defeitos de lapidação ou marcações de superfície com dimensões micrométricas. Por outro lado em baixas ampliações é possível mapear amostras inteiras, permitindo a discriminação de grãos que deverão ser submetidos a um exame mais minucioso ou a outros tipos de microanálise.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da FAPERGS, FINEP, CNPq e a Fundação Alexander von Humboldt pelo apoio na aquisição dos equipamentos e no financiamento de pesquisa.

Referências bibliográficas

- [1] GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., JOY, D., LYMAN, C.H., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J.; Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis; Springer, New York, 2007.
- [2] REED, S.J.B.; Electron Microprobe Analysis, 2nd edition; Cambridge University Press, 1993.
- [3] DANILATOS, G.D.; Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy; Adv. Electron. Electr. Phys. 71: 109–249, 1988.
- [4] STOKES, D.J.; Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM); John Wiley, West Sussex, 2008.
- [5] JOY, D.C., JOY, C.S.; Low Voltage Scanning Electron Microscopy; Micron 27 (3-4): 247-263, 1996.