

# TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU'NUN ENDÜSTRİYEL UYGULAMA ALANLARI VE KALİBRASYONU

**A. Tayfun GÜR**

*Arçelik A.Ş., Araştırma Geliştirme  
Merkezi, Ölçme ve Kalibrasyon Lab.*

**A. Soner AKKURT**

*Arçelik A.Ş., Araştırma Geliştirme  
Malzeme Lab.*

## 1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknolojilerde araştırmacılar mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) veya altındaki seviyelerde oluşan olayları gözleme analiz etme ve doğru olarak açıklamak durumundadır. Ayırım gücü olarak tanımlanan, iki noktayı birbirinden ayırdedebilme yeteneği, çeşitli optik sistemler için farklıdır. İnsan gücünün ayırım gücü, ancak aralarında 2.5 cm mesafe olan iki noktayı 100 metreden ayrı ayrı görmeye yetecek kadardır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarını merceklerle değiştirerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan cihazlar geliştirilmiştir. Işık mikroskobu, görüntü elde etmek için yararlandığı ışığın büyük olan dalga boyundan ötürü yaklaşık 2000 büyütme ile sınırlıdır. Halbuki görüntü elde etmek için ışık yerine oldukça küçük dalga boyuna sahip elektronların kullanıldığı taramalı elektron mikroskopunda (SEM- Scanning Electron Microscope) günümüzde 300000 büyütmenin üstüne çıkılmaktadır. Bu cihazlara enerji dağılım analizörü (EDS- Energy Dispersive Spectrometer) takılarak elementel mikroanaliz yeteneği de kazandırılmıştır.

Yüksek ayırım gücü, odak derinliği ve analizi birleştirmiş özelliği, SEM'i, araştırmalarda geniş ölçüde kullanılan bir cihaz haline getirmiştir. Diğer yöntemlerle çok uzun zaman alabilecek ayrıntılı veri toplama ve bu veri üzerinde yapılan istatistiksel işlemler artık mikro işlemcilerle otomatik olarak ve çok kısa zamanda tamamlanabilmektedir. Böylece incelenen malzemenin özellikleri daha kesin ve ayrıntılı olarak ortaya çıkmaktadır.

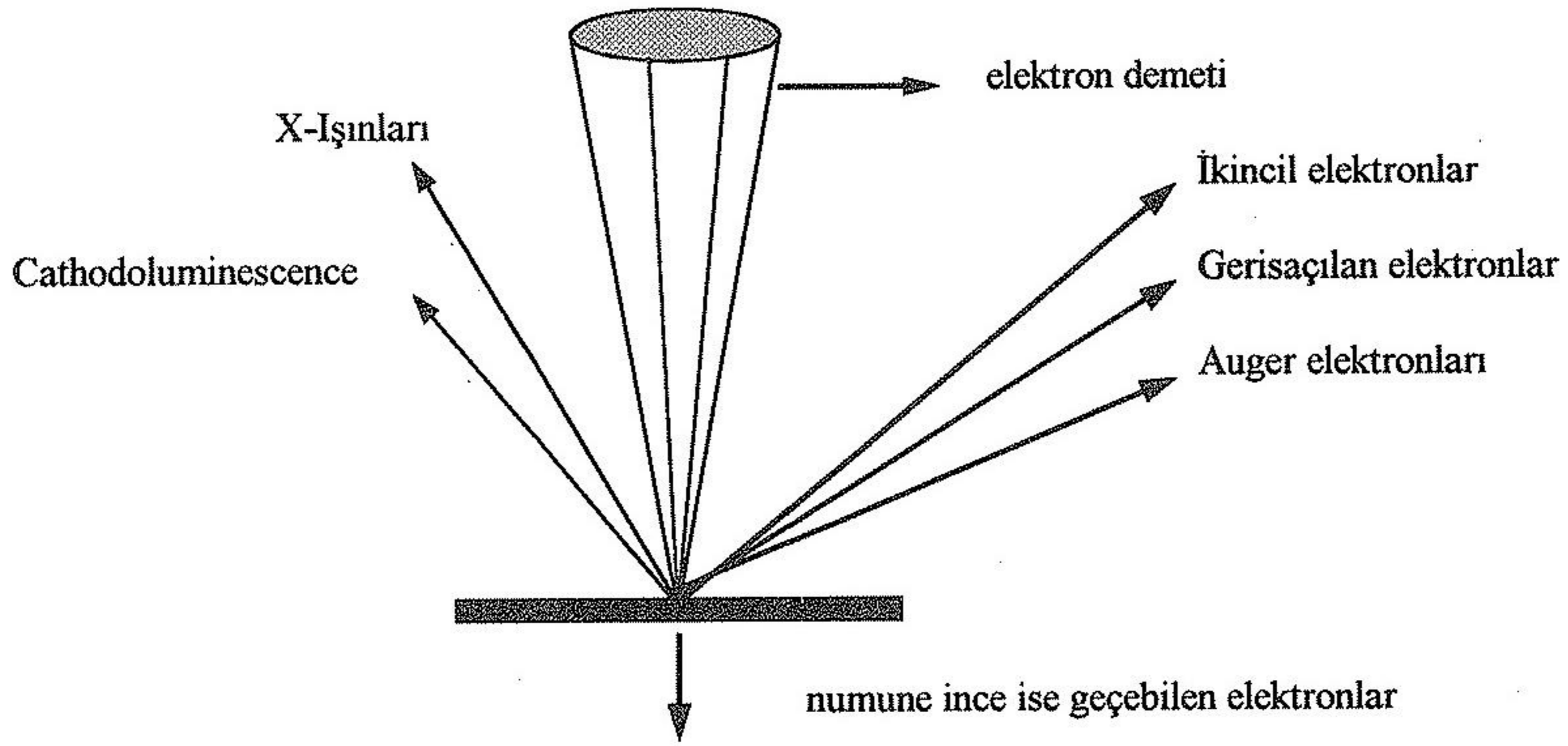
Bu nedenlerle, SEM ve EDS'in endüstriyel uygulamalarda kullanımı giderek artmaktadır. Bu çalışmada, Arçelik A.Ş. Araştırma Geliştirme Merkezi, Malzeme ile Ölçme ve Kalibrasyon Laboratuvarının bilgi ve deneyim birikimlerinden yararlanılarak, bu cihazların endüstriyel uygulamaları ve kalibrasyonları hakkında bilgiler verilmiştir.

## 2. SEM VE EDS'İN ÇALIŞMA PRENSİPLERİ

### 2.1. SEM

SEM, katı nesnelere mikroyapısal karakteristiklerinin analiz ve muayenesi için mevcut olan en çok yönlü cihazlardan birisidir. SEM'i yararlı kılan en önemli özelliklerden biri de elde edilen yüksek ayırım gücüdür. Burada 2.5 nm ( $25 \text{ \AA}$ ) yani 15-20 atomluk iki ayrı detayı ayırdedebilme imkanı vardır. Diğer önemli bir özelliği ise geniş odak derinliğinin sonucu olarak numune yüzeyinin üç boyutlu görüntüsünün elde edilebilmesidir. Işık mikroskopuna göre 10-100 kat daha fazla odak derinliği elde edilir. Dolayısıyla bu, numune hakkında çok fazla bilgi verecektir.

SEM'in vakum edilmiş ortamında elektron tabancası odasında üretilen elektronların numunenin yüzeyine çarpmasıyla numunede bulunan elementlere özgü birtakım sinyaller üretilir (Şekil 1). Prensip, bütün bu sinyaller şekil, bileşim, kristal yapısı, elektronik yapı, dahili elektrik ve manyetik alanlar gibi numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ortaya çıkarılmasında kullanılırlar. Örneğin, ikincil ve gerisacılan elektronlar SEM görüntüleri elde edilminde kullanılırken karakteristik X-ışınları elementel analizde kullanılmaktadır. Bu sinyaller, voltaj ve demet akımını kontrol eden kondensör ve odak eden objektif lenslerden hemen sonra bulunan dedektörler tarafından toplanır ve elektrik sinyallerine çevrilirler.



**Şekil 1.** Elektron demetinin numune yüzeyine çarparak numuneyle etkileşime girmesi sonucu numunede üretilen bazı sinyallerin tipleri.

## 2.2. EDS

EDS hem taramalı (SEM) hem de geçirgen elektron mikroskoplarına (TEM) takılabilir. EDS'de ilgilenilen sinyaller, SEM'de elektron bombardımanı sonucu numuneden elde edilen ve her elemente özgü olan x-ışınları sinyalleridir. Karakteristik x-ışınlarının analizi ile çap olarak birkaç mikrometre kadar küçük hacimlerden hem kalitatif hem de kantitatif bilgi % 1-2 hassasiyetle sağlanır.

Elektron bombardımanı sonucu numuneden üretilen çeşitli enerjilerdeki karakteristik x-ışınları, EDS dedektörü ucundaki ince bir berilyum (veya Norvar) pencereden geçerek litium aşılantılı p-i-n tipi silisyum kristali ulaşır. Bu x-ışınları silisyum kristale çarptıklarında başlangıçta enerjileriyle orantılı olarak değişik enerjili yük atımlara (pulse) dönüştürülürler. Bu yükleri bir öngüçlendirici amplifiye ve entegre eder. Daha sonra bu yükler Pulse Processor tarafından filtre ve entegre edilerek potansiyel (voltaj) basamaklarına çevrilirler ve bir analog-dijital dönüştürücüye gönderilmeye hazır hale getirilirler. Bu dönüştürücüde yük darbeleri enerji ve sayımlarına göre sınırlandırılır ve enerji aralığındaki darbe sayısı belirlenir. X-ışınları için depolama alanları (veya kanallar) içeren bir hafızada voltaj değerlerine göre depolanan darbeler her alandaki x-ışını sayım değerine göre Spektral Görüntüleyici vasıtasıyla bir CRT veya yazıcıda görüntülenirler.

## 3. SEM VE EDS'İN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

SEM ve EDS cihazlarının Arçelik'te çok uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların bir kısmı aşağıda sıralanmıştır.

- Metal ve metal kaplama yüzeylerin incelenmesi: ana metal analizi, kaplama kalınlıklarının belirlenmesi, kaplamayı oluşturan elementlerin cinsi ve miktarı.
- Fosfat ve kromat kaplı sac yüzeylerin incelenmesi: fosfat tanelerinin boyutları, şekli ve dağılım karakteristiklerinin tayini.
- Poliüretan köpük hücre yapılarının incelenmesi: hücre boyutlarının ve anizotropisinin belirlenmesi.
- Hasar analizleri.
- Plastik ve boya malzemelerinde kullanılan katkı maddelerinin cins ve miktarlarının belirlenmesi.
- Çamaşır makinasında yıkanan tekstil ürünlerinin yıkama öncesi ve sonrası yapılarındaki değişikliklerin saptanması.
- Çok katlı ince folyolarda bu katların oluşum şekli-sıralaması ve kalınlıklarının bulunması.

- Plastik malzemelerde oksijen, deterjan çözünmesi ve yaşlandırma testleri sonucunda oluşan değişimlerin belirlenmesi.

#### 4.EDS'İN KALİBRASYONU VE BELİRSİZLİK HESAPLARI

Enerji dağılım spektrometresi ile değişik enerjilerde kaç adet X-ışını fotonunun algılandığı sayılır. Çok kanallı analizörlerde yapılan sayım işleminde her kanal belli enerji sınırları arasındaki X-ışını fotonu sayısını gösterir. Çok kanallı analizörlerde kanal sayısı 2'nin üstleri şeklinde artırılır veya azaltılabilir. Genellikle kullanılan kanal sayıları 512, 1024, 2048, veya 4096 olabilir. Kanal sayısı yalnızca daha iyi ayırım gücü gerektiği zaman artırılır. Enerji dağılım sistemlerinde kanal numaraları yerine doğrudan enerji kalibrasyonu kullanıldığından, kullanıcının genellikle kanal numaralarıyla ilgilenmesi gerekmez. Ancak analiz programları yazılması, değiştirilmesi ve veri transferi gereken durumlarda kanal numaraları, enerji kalibrasyonu ve kanalların bellekteki adresleri arasındaki ilişkinin çok iyi bilinmesi gerekir.

Kullanıcı tarafından bilinmesi gereken en önemli husus spektrumun kalibrasyonudur. Elektronik devrelerde sıcaklık, nem, titreşim ve elektromagnetik alan gibi ortam şartlarından dolayı zamanla bazı ayar kaymaları olabilir. Bu durum analog sayısal çeviri için de geçerlidir. Kalibrasyon veya doğrulama işlemi hem sıfır ayarlarını ve hemde kazanç ayarlarını içerdiğinden bir tek pike göre yapılmamalıdır. Spektrum kalibrasyonu iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşamada spektrumun ayırım gücüne bakılır. Bunun için  $K\alpha$  spektrum değeri çok iyi bilinen ve safsızlık değeri %99.999 olan bir Mangan (Mn) numunesine ihtiyaç vardır. İkinci aşamada ise kanal numarasına bakılır. Bunu için ise  $K\alpha$  spektrum değeri çok iyi bilinen ve safsızlık değeri %99.999 olan Bakır (Cu) numunesine ihtiyaç vardır.

#### 4.1 AYIRIM GÜCÜ'NÜN KALİBRASYONU / DOĞRULANMASI

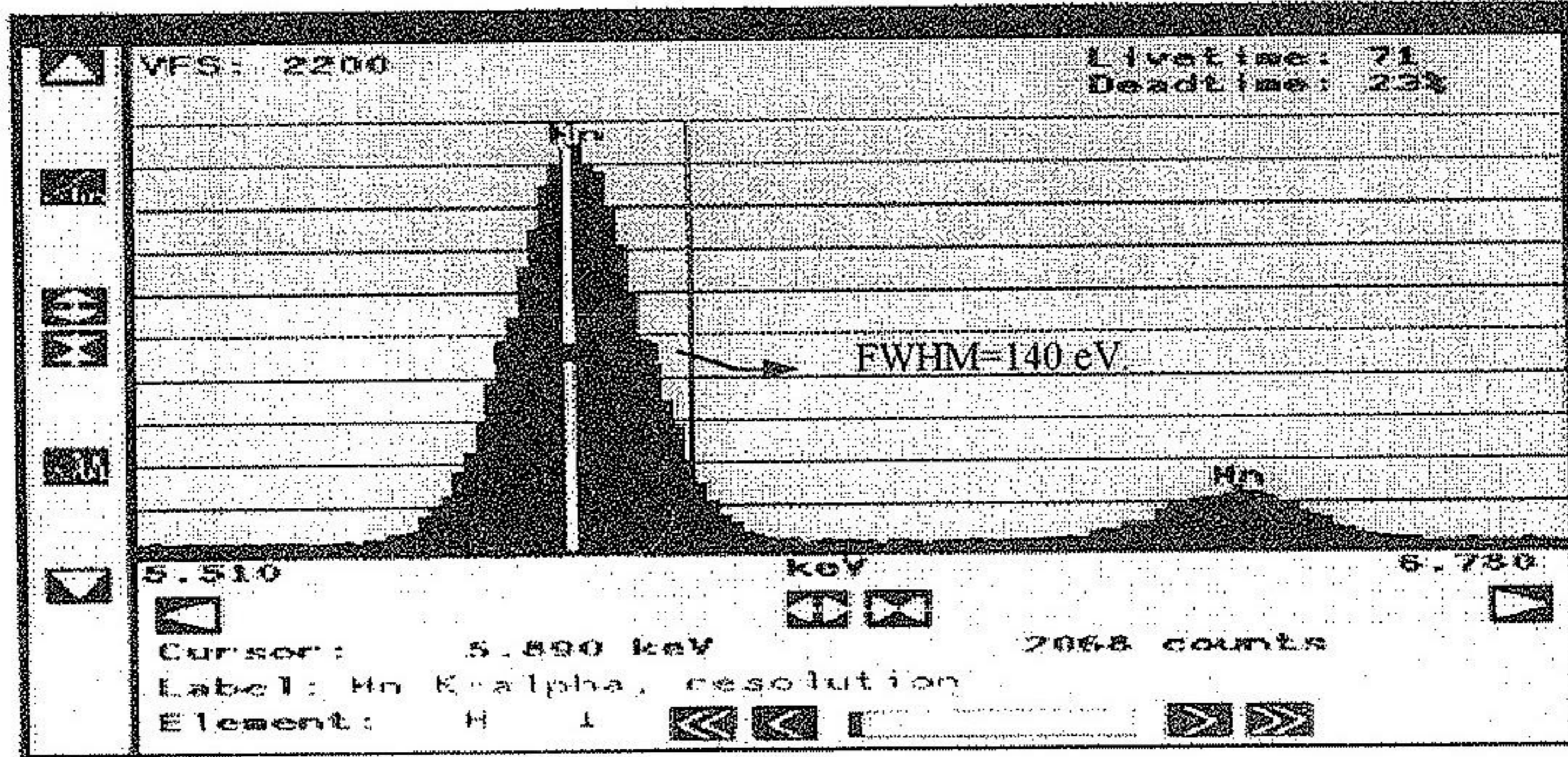
Ayırım gücü iki noktayı birbirinden ayırdedebilme yeteneğidir. Algılayıcı üzerine düşen X-ışını enerjisinin tam ölçülebilmesi için bir enerjinin tamamı ile elektron boşluk çiftleri oluşturulmakta, geri kalan kısmı ise ölçülemeyen diğer dönüşümlerde harcanmaktadır. Örneğin ısı oluşumu, tüm çekirdek yapıyı kapsayan dönüşümler gibi. Dolayısıyla enerji ölçümü belirli bir hata oranı ile mümkün olmaktadır. Aynı enerjide X-ışınları algılayıcı üzerine düştüğünde, bunların ölçülen enerjileri tipik bir Gaussian (Normal) dağılım vermektedir. Spektrum ayırma gücü ise elde edilen piklerin yarı yükseklikteki tam genişliği (Full Width Half Maximum / FWHM) dağılımı gösteren önemli bir parametredir ve aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$FWHM_{Mn\alpha} = \sqrt{N^2 + S^2} \text{ eV.}$$

Burada N, elde edilen pikin gürültüsünü, S ise istatistiki saçılımı ifade etmektedir. Bu değeri hesaplayabilmemiz için diğer enerjilerinde formüle ilave edilmesi gerekir. İlave edilen diğer enerjiler ile formül aşağıdaki gibi olur.

$$FWHM_{Mn\alpha} = \sqrt{R^2 + 2.623E - 15460} \text{ eV.}$$

Bu formüldeki R algılayıcının ayırma gücü için Mn  $K\alpha$ 'nın eV. cinsinden enerjisini; E ise X-ışınları enerjisini ifade etmektedir. Mn  $K\alpha$  değerinin ayırım gücü yaklaşık olarak **140 ± 5 eV.** dur. Teorik olarak hesaplanan bu değer uygulamada da doğrulanması gerekmektedir. Bunun için standart Mn numunesinden bir spektrum oluşturulması gerekir. Bu spektrum üzerinde yapılan sayım ile bu değer doğrulanması gerekir. Bu işlem en az on kez tekrarlanarakta spektrumun güvenilirliği belirlenmeli ve ölçüm belirsizliği aralığı tanımlanmalıdır (Şekil.2).

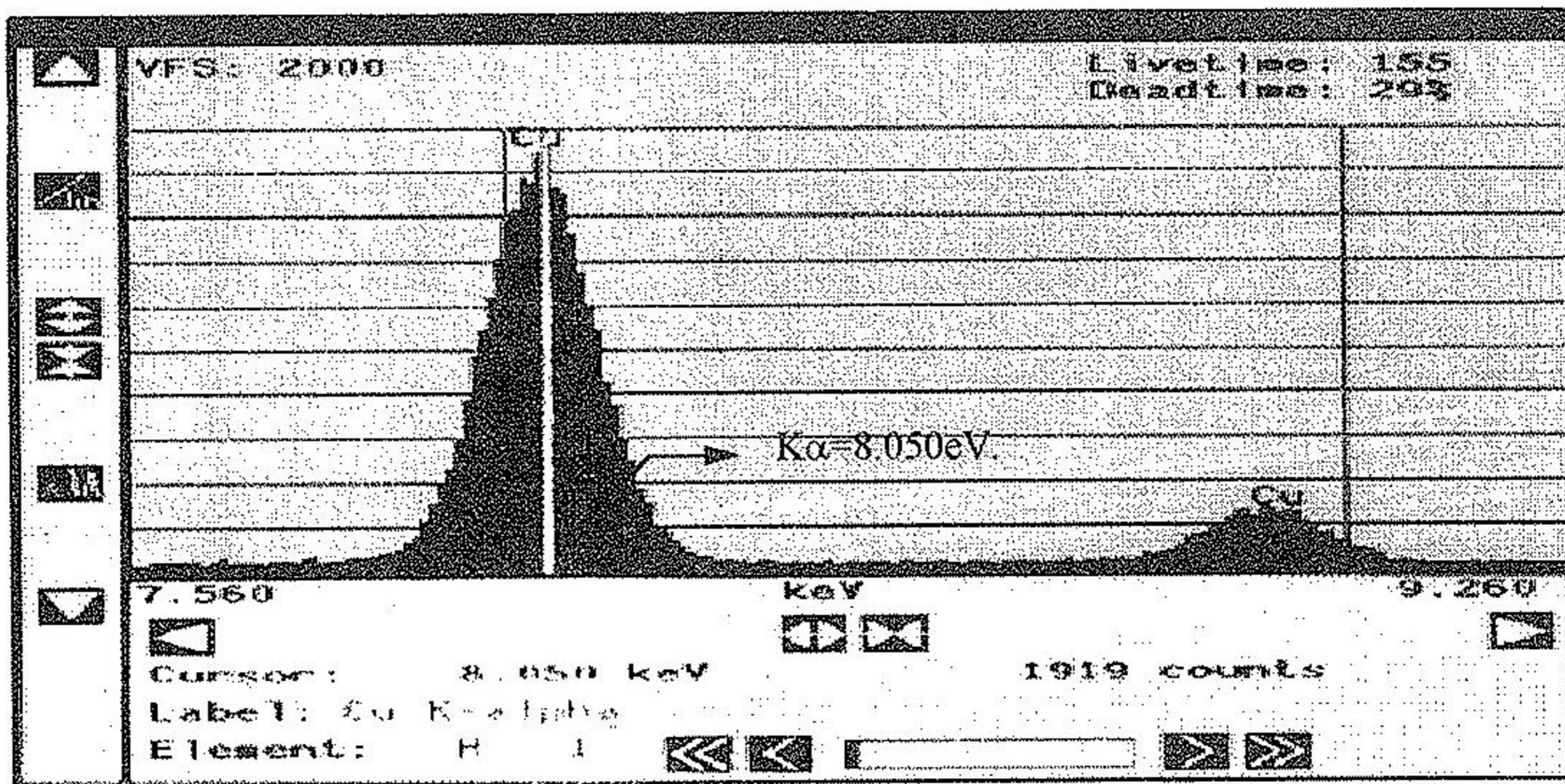


Şekil 2 Mn K spektrumunda FWHM değeri.

#### 4.2 KANAL NUMARASININ KALİBRASYONU /DOĞRULANMASI

Elektron ile numune etkileşim hacminden çıkan X-Işınları algılayıcı üzerine düşer. Algılayıcı ve buna bağlı öngüçlendiricide X-Işınlarının enerjisine göre bir gerilim atımı (puls) oluşur. Bu gerilim atımı ara güçlendiricide yükseltildikten ve filtrelendikten sonra ölçme ve sayma işlemini yapan çok kanallı analizöre gelir. Burada X-Işının enerjisine orantılı olan atım yüksekliği ölçülür, bellekte o enerjinin sayısı bir artırılır. Bellekte toplanan veriler spektrum adı verilen grafiklerle gösterilirler. Her bir elementin karakteristik X-Işınları değerine göre çok kanallı analizörde ilgili kanal numarasına yerleştirilir. Bu yerleşim bir normal dağılım gösterdiğinden her bir spektrum alt ve üst limitleri vardır. Örneğin, kanal numarasının kalibrasyonunda kullanacağımız Cu elementinin  $K\alpha$  pik değeri  $8.050 \pm 0.20 eV$ 'dur.

Bu işlem için Bakır(Cu) standart numunesinden yeterli sayıda bir spektrum elde edilir. Elde edilen bu spektrum değerinin çok kanallı analizördeki kanal numarasına ve alt/üst limitlerine bakılır (Şekil 3).



Şekil3. Cu elementinin X-Işınları enerjisinin  $K\alpha$  ve  $K\beta$  spektrumu.

### 4.3 SPEKTRUMUN İSTATİSTİKİ GÜVENİRLİLİĞİ VE ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİNİN İFADESİ

Elektron demeti ile uyarılan numunede X-Işınlının oluşumu rastgeledir. Belli bir zaman aralığı içinde kaç adet X-Işını fotonunun oluşacağı önceden kesin olarak bilinemez. Bu ise yapılan ölçümlere bir miktar istatistiki hatanın girmesine neden olur. Bu sayımlardan hesaplanacak analiz sonuçlarının güvenirliliği ve duyarlılığı gibi hususların saptanabilmesi içinde istatistiki hata oranı bilinmelidir.

Belli bir zaman aralığı içinde oluşan X-Işını fotonu sayısı Gaussian dağılım gösterir. Şekil 2'de gösterilen bu dağılımda x eksenini belli zaman aralığı içinde oluşan foton sayısını, y eksenini ise aynı sayıda foton oluşumunun kaç kere gözlemlendiğini vermektedir. Belli bir sayıda ki fotonun oluşma olasılığı eğrinin o sayıdaki yüksekliği ile orantılıdır. Normal dağılım eğrisinin altında kalan alan bire eşit olacak şekilde aşağıdaki formülle gösterilir.

$$P_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot N}} \exp\left(-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}\right)$$

Bu formülde N adet fotonun oluşma olasılığı  $P_N$  olarak verilmektedir. Gözlenen ortalama foton sayısı ise  $\bar{N}$  olup bu gerçek ortalamaya en yakın sayı olarak kabul edilir. Bundan sonra yapılacak bir sayımın sonucunun  $\bar{N}$  değerine ne kadar yakın olacağını saptanabilmesi için standart sapma  $\sigma$  tanımlanır.

$$\sigma = \sqrt{\bar{N}}$$

Aynı şartlar altında yeni bir foton sayımında bulunacak sayı %68 olasılıkla  $\bar{N}$  değerinden  $\pm\sigma$ , kadar farklı olacaktır. Benzer şekilde bu sayı %95 olasılıkla  $\pm 2\sigma$ , %99,7 olasılıkla  $\pm 3\sigma$  kadar farklı olacaktır. Hata oranının tamamıyla kaldırılması mümkün olmamakla birlikte sayım işini birkaç kere tekrarlayarak istatistiki duyarlılık artırılabilir. Sayımdaki relatif hata yüzdesi aşağıdaki formülde görülen şekilde değişir.

$$\text{Relatif Hata Yüzdesi} = \frac{\sqrt{\bar{N}}}{\bar{N}} \cdot 100 = \frac{100}{\sqrt{\bar{N}}}$$

Relatif hata yüzdesi toplam sayımın kare kökü ile ters orantılı olduğundan, sayı arttıkça hata azalır. Veri toplama işlemini belli bir sayıya gelinceye kadar yapıp, sonra analiz hesaplarına geçilmesi gerekir. Burada kritik olan hata oranını belirlenen sınırın altına indirmek için en az kaç fotonun sayılması gerektiğidir. Bu sayımın belirlenmesinde yukarıdaki formülden yararlanılır. Örneğin %1 hata ile sayım yapılmak isteniyorsa en az 10.000 fotonun sayılması gerektiği görülmektedir.

Yapılacak analiz hesaplarından sonra bileşimdeki hata yüzdesini belirlemek için Ziebold aşağıdaki formülü önermiştir (1).

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right)_{\%} = \frac{233}{\sqrt{n \cdot \bar{N}}}$$

Bu formülde  $\bar{N}$  ortalama foton sayısını, n ise sayım işleminin kaç kere tekrarlandığıdır. Bu formüle göre bileşimde %1'lik bir hata ile analiz yapılması istenildiğinde 54.289 foton sayılması gerekmektedir. Bu örnekteki %1 hata, ölçülen elementin bileşimdeki yüzdesinin %1 hata ile belirlenmesidir. Bu durumda, örneğin bileşimdeki oranı %5 olan bir element  $\pm 0.05$

hata oranı içinde, bileşimdeki yüzdesi %45 olan bir başka element ise %45±0.45 hata ile belirlenecektir.

Bileşimdeki küçük farklılıkların belirlenmesi gereken durumlarda gerekli sayım şartlarını saptamak içinde bu formülden yararlanılabilir. Örneğin bileşimdeki oranı %12 olan bir elementin tane içindeki oranı ile tane sınırlarındaki oranı arasındaki farkın %0,1 den fazla olup olmadığının saptanması istenildiğinde, bu farkın algılanabilmesi için gerekli sayım bulunabilir. Bileşimin %12'sini oluşturan bir element %0,1'lik fark ( $0,1 * 100 / 12 = 0,833$ ) %0,833'lük bir hata oranını göstermektedir. Bileşimin tane içinde ve sınırında bu hassasiyetle saptanması için ise yukarıdaki formüle göre;

$$\sqrt{n \cdot \bar{N}} = \frac{233}{0.833} \quad n \cdot \bar{N} = 78.239 \text{ Sayım gereklidir.}$$

Benzer şekilde daha önce yapılmış bir ölçümle saptanabilecek en küçük bileşim farkı da belirlenebilir. Örneğin bir numuneden alınan 50.000 sayımla bir elementin %6 oranında bulunduğu hesaplanmıştır. Buradaki hata,

$$\% \text{ hata} = \frac{233}{\sqrt{50.000}} = 1,04 \quad \text{Ölçülen element \%6'yı oluşturduğuna göre;}$$

$$\text{Elementteki \%hata} = 1 * 6 / 100 = 0.06 \quad \text{yani} \quad \%6 \pm 0.06 \text{ 'dır.}$$

Yukarıdaki analizde yalnızca istatistiki dalgalanmaların yaratacağı belirsizlikler incelenmiştir. Bu tip belirsizlik A tipi belirsizliktir.. Bu tip belirsizlik kaynağına ilaveten B tipi belirsizlik kaynaklarından saydığımız algılayıcının belirsizliği ve kullanıcı hatalarında ilave etmek gerekir. Bunlar da ilave ettiğimizde toplam ölçüm belirsizliği aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\pm u = k \sqrt{(A_{tipi_1})^2 + (A_{tipi_2})^2 + \dots + (B_{tipi_1})^2 + (B_{tipi_2})^2 + \dots}$$

Bu formüldeki k sabiti güvenilirlik seviyesini göstermektedir.

## 5. KAYNAKÇA

1. Dr. Hüseyin YORUCU, Dr. Osman T. ÖZKAN, Sertaç ÖZEN, Zülal MISIRLI, Sema ONURLU., "Malzeme Biliminde Taramalı Elektron Mikroskobu'na giriş ve enerji dağılım spektrometresi" TÜBİTAK, Gebze 1986
2. Barbra L. GABRIEL., "SEM: A User's Manual for Materials Science" American Society for Metals, 1988
3. Noran Instruments., "Voyager II X-ray Quantitative Microanalysis 2100/2110 System with Digital Imaging" Reference Manual 950A119778, The Netherlands 1993