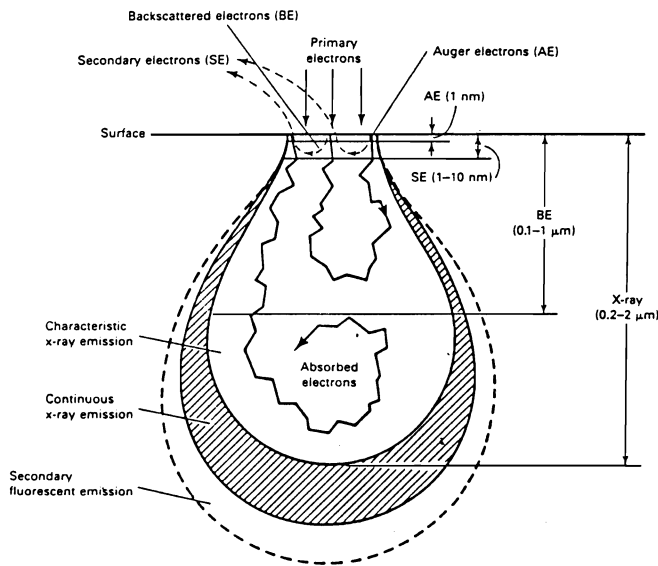




Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

ผศ.ดร.ประสงค์ ศรีเจริญชัย
ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) คงเป็นที่รู้จักกันดี สำหรับผู้เกี่ยวข้องว่าเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ให้ภาพที่มีความลึกได้ สามารถขยายได้เป็นหมื่นเท่า(กำลังขยายสูงสุดอาจได้ถึง 200,000 เท่า) ชิ้นงานที่จะดูต้องเป็นวัสดุที่เป็นของแข็งจำพวกเซรามิก โลหะ โพลีเมอร์ และแม้แต่งานทางด้านชีววิทยาก็ได้ อย่างไรก็ตาม กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน จำเป็นต้องทำงานภายใต้สภาพของสุญญากาศ (โดยทั่วไปคือ 10^{-4} Torr) ชิ้นงานต้องนำไฟฟ้าได้ (อาจเคลือบชิ้นงานด้วยธาตุที่ทำให้นำไฟฟ้าได้หรือใช้ Volt, Acc.V.ต่ำ) ขนาดชิ้นงานถูกจำกัดให้ใหญ่เท่าที่จะนำใส่เข้าไปในห้อง (chamber) ชิ้นงานได้เท่านั้น



รูปที่ 1 Types of electron-beam-excited electrons and radiation used in SEM and the depth of the region below the specimen surface from which information is obtained.

ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนนั้น ลำอิเล็กตรอนจะตกกระทบชิ้นงานแล้วให้สัญญาณต่างๆ ออกมาหลายชนิด ดังรูปที่ 1. ภาพ SEM ที่เราดูจากจอภาพนั้นเป็นภาพที่ได้มาจาก Secondary electron สำหรับกล้องบางกล้องที่ติดตั้ง detector ของ backscatter electron อยู่ด้วยก็สามารถให้ภาพจาก backscatter electron ได้ นอกจากนี้ก็ยังมี characteristic X-ray ออกมาจากชิ้นงาน หากเรามี detector สำหรับตรวจวัด X-ray ชนิดนี้แล้ว เราก็จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง ทั้งนี้เพราะว่าธาตุแต่ละธาตุจะให้ characteristic X-ray ของตัวมันเองแตกต่างกันออกไป อย่างไรก็ตามการตรวจวัด X-ray ที่ออกมาจากชิ้นงานนั้นเราสามารถตรวจวัดจากพลังงาน หรือความยาวคลื่นของ X-ray ก็ได้ แต่ละวิธีก็มีข้อดี-ข้อเสีย และเครื่องมือที่จะตรวจวัดแตกต่างกันออกไป ผู้เขียนจะขอเสนอเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุที่ตรวจวัดจากพลังงานของ X-ray ก่อน ซึ่งเครื่องมือนี้ชื่อเรียกกันว่า Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

ต้นกำเนิดของสัญญาณ X-ray

อิเล็กตรอนซึ่งวิ่งกระเจิงอย่าง inelastic ภายในปริมาตร การ excite ของชิ้นงานให้พลังงานบางส่วนแก่อะตอมหลายอะตอม เพื่อกลับคืนสู่สภาพ ground อะตอมปล่อย quantum เฉพาะของพลังงาน ถ้าอะตอมที่ถูก excite ขับอิเล็กตรอนของ shell ชั้นในออกมาอิเล็กตรอนของ shell ชั้นนอกเติมลงช่องว่างนั้นและปล่อย X-ray ที่มีพลังงานเท่ากับ ความแตกต่างระหว่าง shell อิเล็กตรอนทั้ง 2 อิเล็กตรอน K-shell อยู่ใกล้กับนิวเคลียสที่สุดจึงเกาะแน่นกว่าของ L-shell, M- หรือ N-shell ซึ่งอยู่ห่างออกไปจากนิวเคลียสตามลำดับ ด้วยเหตุนี้ อิเล็กตรอน K-shell จึงแข็งแรงกว่า L-shell

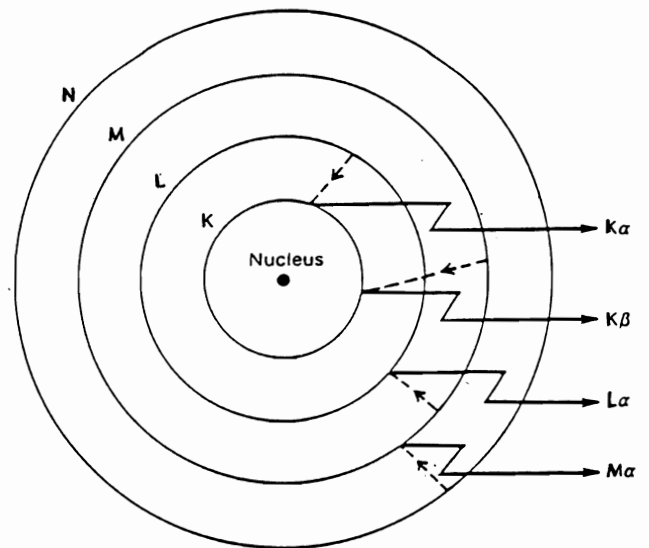
ที่แข็งแกร่งกว่า M-shell จาก shell ที่กำหนดด้วยแ่งเป็น α หรือ β ได้เช่น $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, เป็นต้น และยังแบ่งย่อย ออกเป็น $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ เป็นต้น เพื่อความสะดวกในการพิจารณาพลังงานต่างๆ ของอิเล็กตรอนใน shell หนึ่งๆ

ความน่าจะเป็นที่จะเกิดการเปลี่ยนข้าม shell บ่งถึงความเข้มของการปล่อยออกมาและความน่าจะเป็นนั้นเพิ่มขึ้นเมื่อระยะระหว่าง shell ลดลง $K\alpha$ X-ray เกิดจาก L-shell มาหา K-shell และมีอัตราการปล่อยออกมาสูงที่สุด จึงเกิด peak ที่เด่นกว่าการเปลี่ยนข้าม shell อื่น (รูปที่ 2) $K\beta$ X-ray เกิดจาก M-shell มาหา K-shell เพราะระยะระหว่าง shell เหล่านี้มากกว่าและความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนข้าม shell นี้ จะน้อยกว่าการเปลี่ยนจาก L- ไปหา K-shell peak ของ K X-ray ต่ำกว่าของ $K\alpha$ X-ray $K\beta$ X-ray มีพลังงานสูงกว่า $K\alpha$ X-ray เพราะความแตกต่างของพลังงานระหว่าง K-shell และ M-shell มีมากกว่าระหว่าง K-กับ L-shell จึงพอจะกล่าวได้ว่า จะไม่ตรวจพบ $K\beta$ X-ray นอกจากว่ามี $K\alpha$ X-ray อยู่ด้วย

เส้น L เกิดจากการเปลี่ยนระหว่าง shell ที่ไกลกว่าจากนิวเคลียส $L\alpha$ X-ray เกิดจาก M-ไปหา L-shell และเส้น $L\beta$ เกิดจาก N-ไปหา L-shell ทั้ง 2 เส้นนี้มีพลังงานและความเข้มน้อยกว่า K X-ray และมักจะถูกตรวจพบสำหรับ Fe และธาตุที่หนักกว่า (เส้น $L\alpha$ ของ Fe อยู่ที่ 0.704 keV) ใช้เส้น L ในการ

identify ธาตุที่หนักกว่า Zr ซึ่งมี atomic number 40 (เช่น Mo, Ag, Cd และ Sn) เส้น K ของธาตุที่หนักกว่าไม่ถูก excite ระหว่างการวิเคราะห์ปกติทั่วไป

shell สุดท้ายที่สนใจใน SEM คือ M-shell เส้น $M\alpha$ เกิดจาก N- ไปหา M-shell พวกนี้เป็น X-ray ที่แข็งแกร่งน้อยที่สุด และถูกตรวจจับจากธาตุที่หนักกว่าแลนทานัม (atomic number 57) ธาตุที่ identify ด้วย M-shell คือ Ta, W, Pt, Au, Hg, Pb และ Bi รูปที่ 3 แสดงพลังงานสัมพันธ์ของ KLM X-ray เป็นฟังก์ชันของ atomic number



K shell

$K\alpha$ X-rays are the most intense X-rays and originate from L-shell \rightarrow K-shell transitions

$K\beta$ X-rays are the most energetic X-rays and originate from M-shell \rightarrow K-shell transitions

L shell

$L\alpha$ X-rays originate from M-shell \rightarrow L-shell transitions

M shell

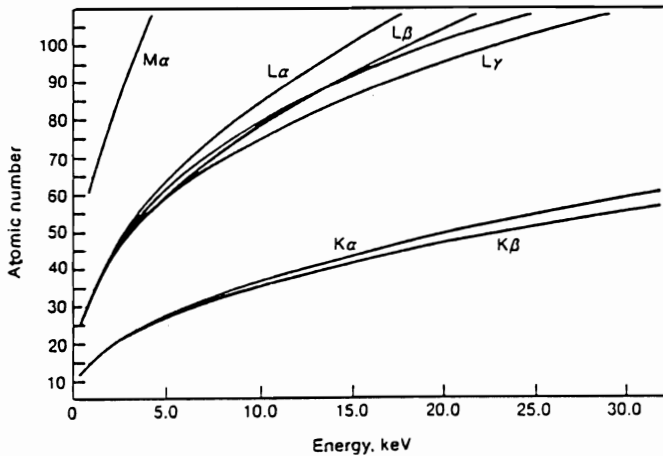
$M\alpha$ X-ray originate from N-shell \rightarrow M-shell transitions

Energy levels : $M < L < K\alpha < K\beta$; intensity levels : $K\alpha > K\beta > L > M$

รูปที่ 2 the origin of X-rays as shown in the Bohr model of the atom

สำหรับธาตุที่กำหนดอาจประเมินความเข้มสัมพันธ์ของเส้นที่ต่างกันโดยใช้ตารางต่อไปนี้ ซึ่งมีเส้น $K\alpha_1=100$

เส้น K	เส้น L	เส้น M
$K\alpha_1 = 100$	$L\alpha_1 = 100$	$M\alpha_{1,2} = 100$
$K\alpha_2 = 50$	$L\alpha_2 = 10$	$M\beta = 60$
$K\alpha_{1,2} = 150$	$L\beta_1 = 50$	
$K\beta_1 = 15-30$	$L\beta_2 = 20$	
$K\beta_2 = 1-10$	$L\gamma_1 = 1-10$	



รูปที่ 3 The relation between atomic number and characteristic X-ray lines. (Courtesy of Dr. Nicholas Barbi and PGT)

shell ที่กำหนดจะถูก excite ต่อเมื่อเกิน binding energy ของอิเล็กตรอน กล่าวคือ Acc V ต้องมากกว่า binding energy ของอิเล็กตรอน ส่วน critical excitation-edge energy หรือ absorption-edge energy คือ พลังงานที่น้อยที่สุดที่จำเป็นสำหรับการ excite ของ shell ที่กำหนดและเขียนว่า K_{ab} , L_{ab} และ M_{ab}

ตามหลักแล้ว Acc V นั้นควรจะเกิน critical excitation energy ด้วยแฟคเตอร์ 1.5-3.0 เพราะ Acc V สูงสุดของเครื่อง SEM โดยทั่วไปคือ 30 keV พลังงานสูงสุดที่ตรวจจับได้ใน EDS อยู่ในช่วง 10-20 keV พลังงานที่น้อยที่สุดที่ตรวจจับได้อยู่ประมาณ 0.7 keV

โดยสรุปแล้วเครื่องวิเคราะห์ EDS สามารถวิเคราะห์ X-ray ในช่วง 0.7-20 keV ยกเว้นธาตุที่มี atomic number (Z) ต่ำมาก (<10) ทุกธาตุจะปล่อยอย่างน้อยที่สุด 1 X-ray ภายในช่วงพลังงานนี้ แม้จะไม่สามารถ excite หรือตรวจจับ characteristic X-ray ทั้งหมดของธาตุที่กำหนดได้ แต่โดยทั่วไป identify ธาตุธาตุหนึ่งโดยเส้นที่ตรวจจับได้

ในรูปที่ 4 แสดงตัวอย่างของสเปกตรัมของ Fe (atomic number 26) และ Pb (atomic number 82)

characteristic lines	ธาตุ, keV	
	Fe	Pb
$M\alpha$	---	2.346
$M\beta$	---	2.443
$L\alpha_1$	0.704	10.549
$L\alpha_2$	---	10.448
$L\beta_1$	0.717	12.611
$L\beta_2$	---	12.620
$L\gamma_1$	---	14.762
$K\alpha_1$	6.403	74.957
$K\alpha_2$	7.507	72.794
$K\beta_1$	---	84.922
$K\beta_2$	---	87.343

ถ้าแต่ละชิ้นงานถูกฉายด้วยอิเล็กตรอน ที่ 30 keV เส้น K และ L ทุกเส้นของ Fe จะถูก excite แต่ของ Pb เฉพาะ M และ L จะถูก excite เส้น K จะไม่ถูก excite เพราะ binding energy ของ shell เหล่านี้มีอยู่มากกว่าขีดจำกัดของพลังงานของ SEM การ identify แต่ละธาตุจากการมี peak ที่ characteristic energy ในตารางข้างบน สังเกตว่าการแยกแยะของเครื่องวิเคราะห์ที่ไม่สามารถแยกแยะ peak ที่อยู่ใกล้กันมาก เช่น Fe $L\alpha_1$ กับ $L\beta_1$ รวมกันเป็น peak เดียวที่ 0.711 keV ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของทั้ง 2 peak

นอกเหนือจาก characteristic X-ray ชิ้นงานที่ฉายด้วยอิเล็กตรอนจะให้ noncharacteristic X-ray ด้วย พวก noncharacteristic X-ray นี้แสดงออกเป็น background ในสนามอิเล็กตรอนของอะตอม รูปร่างของ background เป็นเส้น curve ที่ไม่สมมาตร คือสูงที่สุดที่พลังงานต่ำ (ประมาณ 1-2.5 keV) และค่อยๆ ลดลงมาที่พลังงานสูงกว่า ความเข้มของมันจึงมีอิทธิพลสูงที่ X-ray พลังงานต่ำ เรื่องนี้เป็นจริงทั้งกับชิ้นงานที่มี Z ต่ำและ Z สูง เนื่องจาก peak ที่พลังงานต่ำอยู่บนยอดที่ระดับความเข้มของ background ที่มีอยู่ก่อนแล้ว จึงอาจปรากฏว่ามีความเข้มสูง ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณจะลบ

background ออกจาก peak และวิเคราะห์ความเข้มที่แท้จริงของมัน ปกติมักจะต้องกด background ไว้และปรับสัญญาณ characteristic X-ray

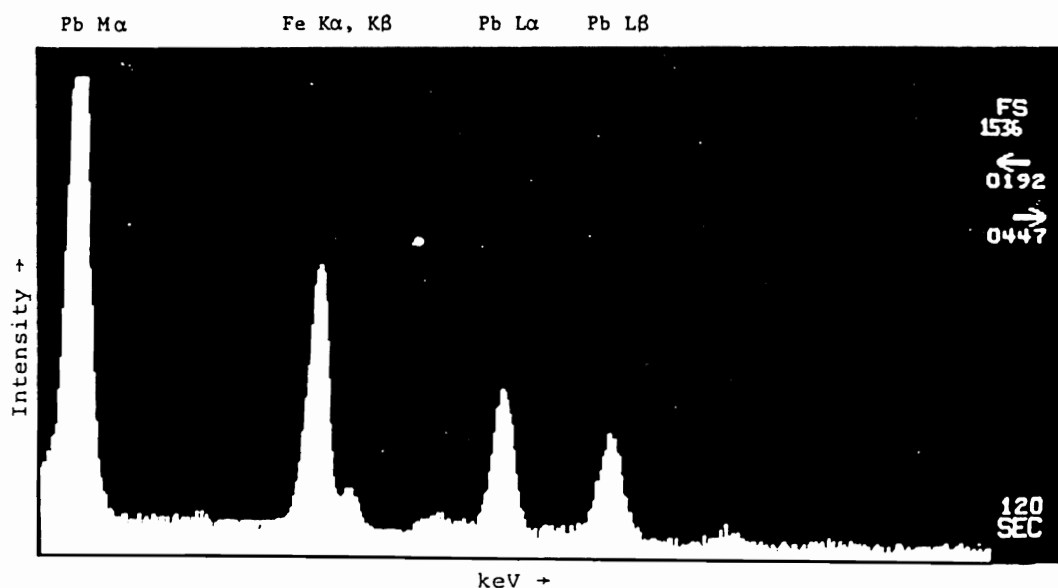
Absorption Effect

การปล่อย X-ray ออกมา ได้รับอิทธิพลจาก atomic number (Z) ของชิ้นงาน และจาก self-absorption ของ X-ray ทั้งโดยอะตอมที่ปล่อยมันออกมาหรือโดยอะตอมอื่นซึ่งถูก excite ด้วยปฏิกิริยากับ X-ray ที่ถูกปล่อยออกมาเพื่อสร้าง X-ray fluorescence ปัจจัยเหล่านี้สัมพันธ์กับปริมาณการ excite X-ray กำเนิดจากที่ใดก็ได้ในปริมาตร การ excite ได้สัญญาณ X-ray เป็นกลุ่มก้อน (bulk) ซึ่งเกิดจากบริเวณที่ห่างจากผิวชิ้นงานเป็นระยะทางไกล simulate วิธีโคจรของ primary beam electron และวิถีโคจร+จุดกำเนิดของ X-ray ที่ถูกปล่อยออกมาได้ด้วยการคำนวณ Monte Carlo รูปที่ 5 แสดงตัวแทนของ Monte Carlo ของอิทธิพลของน้ำหนักอะตอม Acc V และการเอียงต่อวิถีโคจรของอิเล็กตรอน primary beam และ secondary X-ray ภายในชิ้นงาน การพล็อตนี้ยืนยันว่า

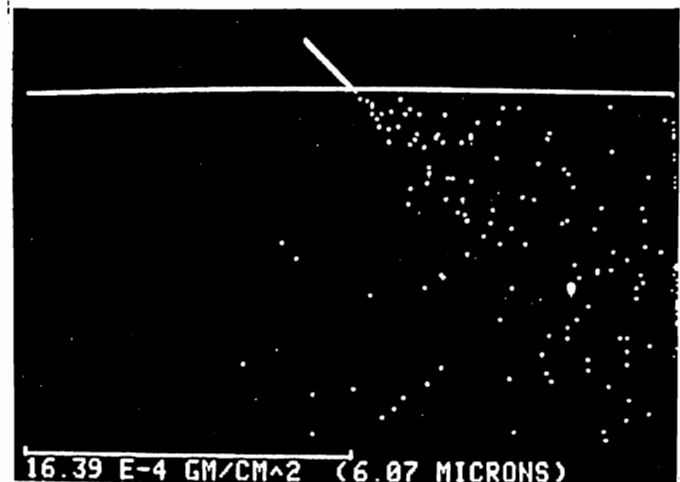
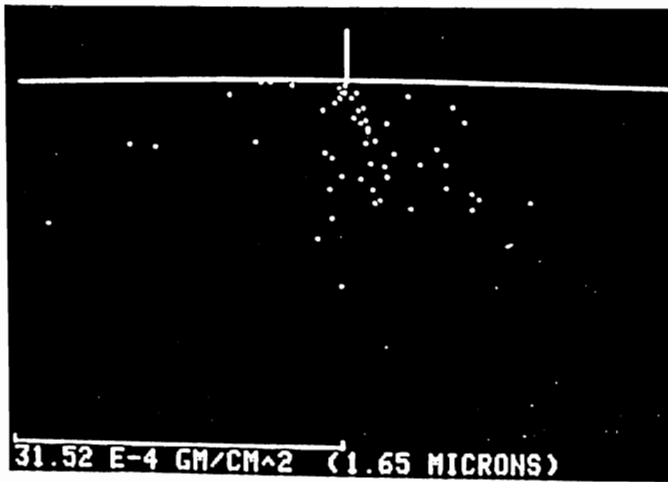
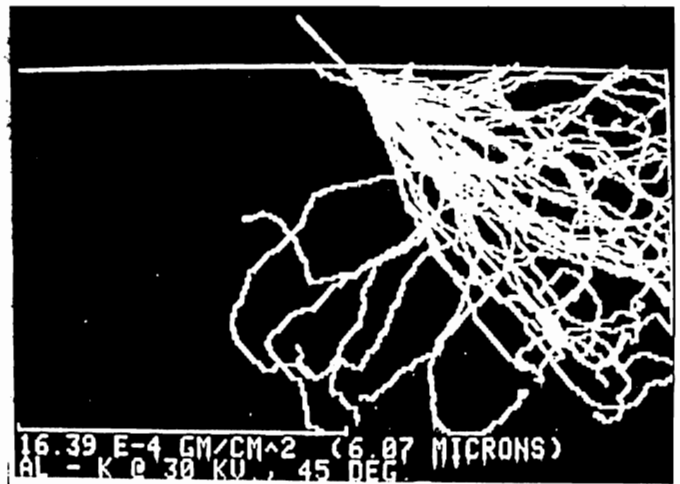
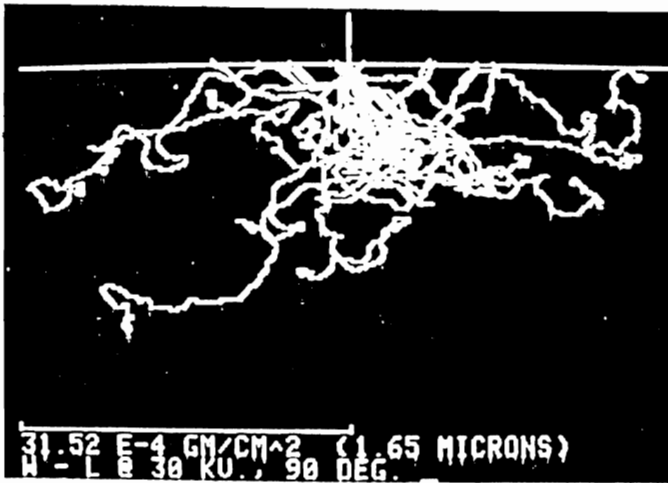
1. ปริมาณการ excite ในชิ้นงานที่มี Z ต่ำมากกว่าในชิ้นงานที่มี Z สูง
2. เมื่อ Acc V เพิ่มขึ้น ทั้งความลึกของการแทรกซึมและขนาดของปริมาตรการ excite เพิ่มขึ้นและ
3. มุมของการตกกระทบ กำหนดตำแหน่งสัมพันธ์ของปริมาตรการ excite มากกว่าผิวชิ้นงานมาก (กล่าวคือการเอียงชิ้นงานไม่เปลี่ยนตำแหน่งสัมพันธ์ของปริมาตรการ excite แต่ส่งเสริมการนับทางสถิติ)

อิทธิพลของการดูดซับบนพื้นฐาน ของระดับพลังงานของ X-ray สำหรับเนื้อพื้นของชิ้นงานที่กำหนดคือ เมื่อระดับพลังงานเพิ่มขึ้น การดูดซับลดลง เมื่อแรงดันลดลง การดูดซับเพิ่มขึ้นจนเป็น peak ที่ K absorption edge(K_{ab}) ที่พลังงาน K_{ab} นี้ X-ray มีพลังงานพอที่จะ ionize อะตอมอื่นๆ ที่ต่ำกว่า K_{ab} พลังงานของ X-ray อยู่ต่ำกว่า binding energy ของอิเล็กตรอน และการดูดซับลดลงอีกครั้ง การดูดซับมีอิทธิพลต่อ EDS มากในเทอมของ fluorescent yield ซึ่งถูกจำกัดความว่าเป็นจำนวน X-ray ซึ่งหนีจากชิ้นงานและ X-ray fluorescence ที่ถูกจำกัดความว่า การปล่อยออกมา secondary ที่เกิดจากการ excite พวก X-ray พลังงานต่ำกว่า X-ray ที่มีพลังงานสูงกว่า

fluorescent yield (ω) คือปฏิกิริยาที่ก่อให้เกิดการปล่อย X-ray ออกจากชิ้นงาน เมื่อ X-ray ถูกดูดซับอีกครั้งโดยอะตอม อะตอมจะปล่อย auger electron ที่มีพลังงานเฉพาะออกจาก shell ชั้นนอกจำนวน auger electron และ X-ray ที่ถูกปล่อยออกมาแปรผกผันกับ atomic number คือ ω เพิ่มขึ้นตาม Z และสำหรับธาตุที่กำหนด fluorescent คือ $K > L > M$ ขณะที่ yield ของ auger electron เพิ่มขึ้นตามการลดลงของ atomic number (รูปที่ 6) ความสัมพันธ์ส่วนกลับระหว่างปริมาณของ X-ray ที่ปล่อยออกมากับ auger electron บอกเป็นนัยว่า auger electron มีประโยชน์มากกับการวิเคราะห์ธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำมาก ขณะที่ EDS เหมาะสำหรับธาตุที่หนักกว่า (และรวมทั้ง) Na

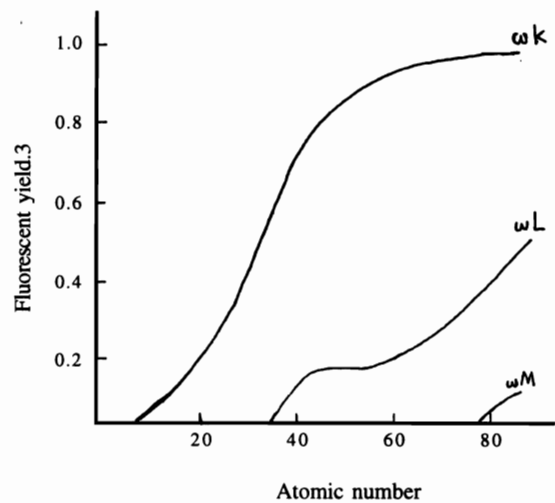


รูปที่ 4 The characteristic spectra of lead and iron.



รูปที่ 5 Monte Carlo projections of the trajectory of incident electrons (top) and emitted X-rays (bottom). Left, the projections for tungsten; right, aluminum. Note the effect of specimen tilt on the location of the excitation volume.

X-ray บางอันจะถูกดูดซับด้วยอะตอมอื่นๆ ในชิ้นงานเพราะ X-ray กำเนิดจากภายในชิ้นงานที่ลึกมาก self-absorption นี้ก่อให้เกิด secondary emission (หรือ X-ray fluorescence) ที่ถูกจำกัดความเป็นการ excite ของ shell ที่พลังงานต่ำกว่าจาก X-ray ที่พลังงานสูงกว่า นี้ทำให้เกิดการเสริม peak ที่พลังงานต่ำด้วย peak ที่พลังงานสูงกว่า ตัวอย่างเช่นถ้าวิเคราะห์โลหะผสม Fe-Ni เส้น Ni K α (K α 1 7.477 ke V, K α 2 7.460 ke V) และเส้น Ni K β (K β 1 8.264, K β 2 8.328 keV) ช่วยเสริมความเข้มของเส้น Fe ถ้า X-ray ของ Ni ที่มีพลังงานสูงกระทบอะตอมของ Fe และ binding energy ของอิเล็กตรอนของ Fe K-shell มีน้อยกว่าอะตอมของ Fe ปล่อยอิเล็กตรอนและระหว่างการกลับคืนสู่ ground potential จะปล่อย X-ray ของ K ออกมา ปรากฏการณ์ absorption-fluorescence นี้ต้องได้รับแก้ไขให้ถูกต้องเมื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณ มีการพัฒนาโปรแกรมของการปรับแก้การปรับแก้ ZAF โดย Z=atomic number, A = absorption และ F = fluorescence คือชื่อของการปรับแก้



รูปที่ 6 The fluorescent yield as a function of atomic number. (Courtesy of Dr. Nicholas Barbi and PGT)

โดยสรุปการดูดซับ 2 ชนิด มีอิทธิพลกับ fluorescent yield (การปล่อยออกมา) ของ X-ray

(1) self-absorption ของ X-ray โดยอะตอมซึ่งให้ auger electron เกิดขึ้นกว้างขวางที่สุดกับวัสดุที่มี Z สูง

(2) absorption ของ X-ray โดยอะตอมที่ไม่ใช่อะตอมที่ปล่อย X-ray สามารถทำให้เกิด secondary emission ของ X-ray ที่มีพลังงานต่ำกว่า ซึ่งเป็นการเสริมหรือลดความเข้มของ peak สิ่งเหล่านี้สำคัญเมื่อชิ้นงานมีธาตุหลายธาตุ แต่ไม่ค่อยสำคัญเมื่อวิเคราะห์ธาตุบริสุทธิ์และทั้ง 2 สิ่งต้องผ่านการปรับแก้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การตรวจจับ

เครื่องมือ

หัวใจของเครื่องวิเคราะห์ EDS คือ Li-drifted Si diode (สารกึ่งตัวนำหรือ solid-state detector) ซึ่งตรวจจับ X-ray ด้านหน้าของ diode คลุมด้วยฟิล์มบางของทอง ส่วนตัว housing ของเครื่องตรวจจับเรียกว่า end cap ท่างจากหน้าของ diode มี Be window บางมาก (หนา ~ 7.5 ไมครอน) ซึ่งป้องกันผลึก Si(Li) จากความเสียหายทางกล ตัว window มี atomic number ต่ำพอ (4) จะให้ X-ray ผ่านได้เกือบทั้งหมดยกเว้นพวกที่มีพลังงานต่ำ เครื่องตรวจจับที่เป็น windowless ก็มีใช้สำหรับตรวจจับธาตุเบา

pulse pile-up เป็น dead time ชนิดหนึ่ง เป็นความน่าจะเป็นที่ X-ray 2 หรือมากกว่าจะเข้าไปในเครื่องตรวจจับเกือบจะพร้อมกันก่อให้เกิดการซ้อน (overlap) ของทั้ง 2 สัญญาณเหตุการณ์นี้แสดงออกเป็นความบิดเบี้ยวจากความสมมาตรของ peak หรือเกิดการรวม peak กันขึ้น โดยเป็นพลังงานรวมกันของ 2 peak เครื่องวิเคราะห์ส่วนใหญ่สามารถกำจัด pulse pile-up และผู้วิเคราะห์สามารถลดความน่าจะเป็นของเหตุการณ์นี้โดย

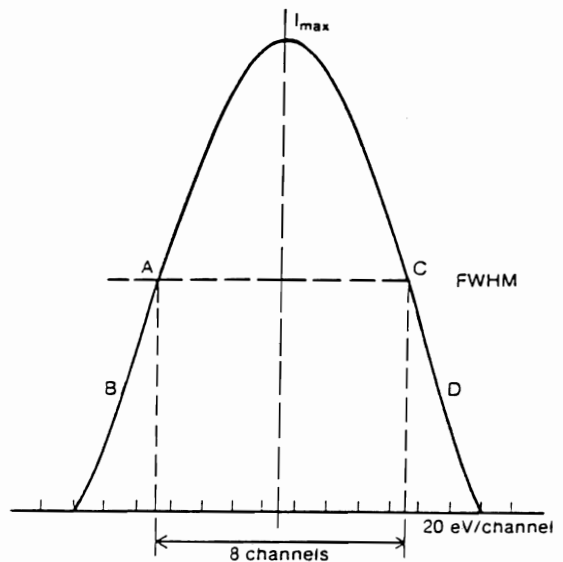
ให้มี count rate ปานกลาง

Data acquisition เป็นเหตุการณ์ตามเวลาจริง (real-time event) และเมื่อแต่ละ pulse เข้ามาจะแยกแยะตามระดับพลังงาน และเข้ามาในช่วงซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานนั้น แกนนอกของการแสดงสเปกตรัมเป็นสเกลของช่องหรือพลังงาน (keV) และแกนตั้งเป็น count จำนวน count ที่แต่ละระดับพลังงานเป็นสัดส่วนกับส่วนผสมของชิ้นงาน จำนวน count ที่สำคัญถูกสะสมเพื่อความละเอียดแม่นยำทางสถิติ identify peak หลักโดยหาความสัมพันธ์ของพลังงานของมันกับตาราง characteristic energy แล้ว identify peak รอง เก็บข้อมูลสำหรับวิเคราะห์เชิงปริมาณ

Spectrometer resolution

Spectrometer resolution เป็นฟังก์ชันของจำนวนช่องที่ peak หนึ่งครอบคลุม (ความกว้างของ peak) ในหนึ่งสเปกตรัม resolution ของเครื่องวิเคราะห์ที่แสดงออกเป็น Full Width at Half Maximum (FWHM) **รูปที่ 7**

เครื่องวิเคราะห์สามารถให้ FWHM ประมาณ 140 eV กล่าวคือ สามารถแยกเป็น 2 peak ด้วยขนาดต่ำสุด 140 eV 2 peak ที่มีความแตกต่างของพลังงานน้อยกว่า 140 eV จะฟอร์มเป็น peak เดียว ซึ่งพลังงานของมันเป็นค่าเฉลี่ยของพลังงานทั้ง 2 peak ด้วยเหตุผลนี้เครื่องวิเคราะห์ทั่วไปจะรวมเส้น $L\alpha_1$ กับ $L\alpha_2$ เป็น peak เดียวของ $L\alpha$ และเช่นเดียวกัน $K\alpha_1$ กับ $K\alpha_2$ ก็อาจรวมเป็น peak เดียว เช่น Fe มี $K\alpha_1$ 6.403 keV และ $K\alpha_2$ 6.390 keV รวมเป็น peak $K\alpha$ ที่ 6.40 keV



รูปที่ 7 The full width at half maximum (FWHM)

การซ้อนกันของ peak (peak overlap) มีผลต่อทั้งการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ Characteristic X-ray ของธาตุบางธาตุซ้อนกันและเป็นปัญหาใหญ่ ถ้าบริเวณที่สนใจของสเปกตรัมมี peak ที่อยู่ใกล้กันหลายอัน เช่น พิจารณาการวิเคราะห์ super alloy ที่มี Co เป็นธาตุหลักชื่อ Haynes 25 (**รูปที่ 8**) ซึ่งมีส่วนผสมและ peak ของ X-ray ดังนี้

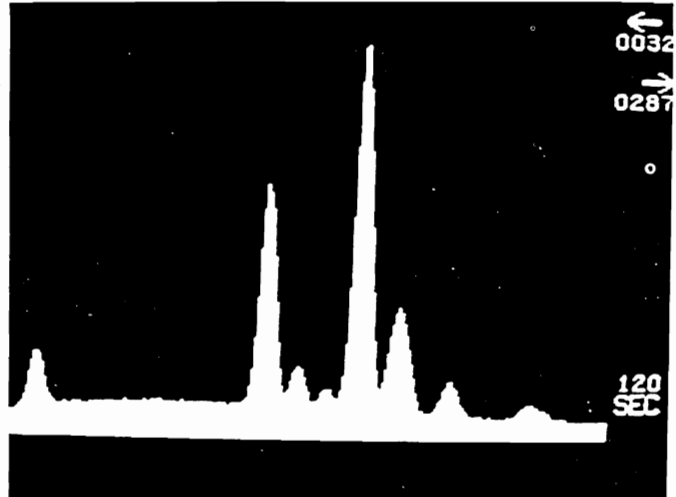
peak ที่สำคัญ, KeV

ธาตุ, %	M	L α	L β	K α	K β
Cr, 20.13	---	---	---	5.4	5.9
Mn, 1.34	---	---	---	5.9	6.5
Fe, 2.18	---	---	---	6.4	7.06
Co, 51.31	---	---	---	6.9	7.7
Ni, 9.95	---	---	---	7.5	8.3
W, 14.75	1.8	8.4	9.8	---	---

ในสภาพเช่นนี้ K α ของ Mn จะถูกซ่อนโดย peak ของ Cr K β และ K β ของ Mn ถูกซ่อนโดย peak ของ Fe K α ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ต้องเปรียบเทียบความสูงของ peak และหาว่ามี Mn อยู่ จากอัตราส่วนที่แน่นอนของ K α ต่อ K β แต่ถ้าปริมาณ Mn มีน้อยมาก ก็ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ให้สังเกตว่าในสเปกตรัมนี้ Co, Ni, W ก็มี peak ที่ซ่อนกันอยู่ แต่อาจ identify ได้จาก characteristic X-ray อื่น และโดยเทียบความสูงสัมพัทธ์ของ peak อื่นๆ แต่ถ้าเป็นชิ้นงานไม่รู้ชื่ออะไรเลย นักวิเคราะห์ควรระมัดระวังว่าอยู่ในโลหะผสมโคบอลต์แบบไหน แต่ไม่สามารถระบุชัดว่าเป็น Haynes 25 นอกจากวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีวิเคราะห์ อื่นๆ ด้วย (เช่น atomic absorption)

เครื่อง EDS มีประสิทธิภาพที่สุดกับการวิเคราะห์ X-ray ที่มีพลังงานระหว่าง ~ 0.7 keV กับ 15.0 keV resolution ของเครื่องที่ต่ำกว่า ~ 0.7 keV แล้งจากการดูดซับของ X-ray ใน Be window วิเคราะห์ธาตุที่มี atomic number ต่ำกว่า Na(11) ไม่ได้ peak ของ Na K α อยู่ที่ 1.041 keV ระหว่าง ~ 0.8 กับ 1.0 keV จะเห็นเส้น L ของธาตุที่มีน้ำหนักปานกลาง (เช่น Fe, Cu, Zn) เครื่องตรวจจับแบบ windowless จะจัดการดูดซับโดย Be จึงสามารถให้ peak ที่พลังงานต่ำมาจาก C (atomic number, K α 0.282 keV) ถึง Al (atomic number 13, K α 1.48 keV)

เกินจาก 15 keV resolution ของเครื่องจะลดลง เพราะ X-ray มีพลังงานพอที่จะผ่านเครื่องตรวจจับ Si(Li) อย่างสมบูรณ์ ให้จำไว้ว่าเส้นที่มีพลังงานสูงทั้งหลายนี้จะไม่ถูก excite เพราะ Acc V ของ SEM ต่ำกว่า binding energy ของ shell อิเล็กตรอนเหล่านี้จะไม่ทำการวิเคราะห์ช่วงพลังงานที่สูงกว่านี้เพราะเป็นขีดจำกัดของ EDS ธาตุจำนวนมากในตารางปรีออดิคจะให้อย่างน้อยที่สุด 1X-ray ที่วิเคราะห์ได้ในช่วงระหว่าง 0.8 กับ 15 keV ซึ่งเป็นช่วงกว้างมากของชิ้นงานชนิดต่างๆ แต่มันก็จะจำกัดการศึกษาสารประกอบอินทรีย์



รูปที่ 8 Characteristic X-ray spectrum of Haynes-25.

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

การวิเคราะห์ นอกจากถูกควบคุมด้วยประสิทธิภาพ และ resolution ของสเปกตรัมแล้ว ยังถูกควบคุมด้วย พารา-มิเตอร์การทำงานของ SEM ซึ่งจะกล่าวต่อไปนี้อีกด้วย

Spatial resolution

Spatial resolution ของการวิเคราะห์ EDS หมายถึงขนาดสัดส่วนด้านข้างของปริมาตรที่เป็นแหล่ง X-ray อยู่ สัมพันธ์ระหว่าง Spatial resolution กับ resolution ของสเปกตรัมซึ่งเป็นพารามิเตอร์เฉพาะที่บอกถึง resolution ของเครื่องวิเคราะห์ ความลึกของข่าวสารครอบคลุมปริมาตรได้ผิวชิ้นงานมากและกลุ่มก้อน (bulk) ของ X-ray กำเนิดจากโซนที่ลึกและกว้างของปริมาตรการ excite ความกว้างของปริมาตรการ excite ของ X-ray เทียบเท่า Spatial resolution กล่าวคือ การกระจายด้านข้างของลำอิเล็กตรอน ทำให้ Spatial resolution ของ X-ray, แย่กว่าของภาพ SEM (~60 Å) มาก

แม้ว่าอาจจะเลย Spatial resolution เมื่อศึกษาส่วนผสมรวมของชิ้นงาน แต่จะสำคัญเมื่อวิเคราะห์เพียงบางแห่งของชิ้นงาน เช่น inclusion เล็กบริเวณที่ต้องการดูบนจอ (ให้จุด (dot) ของลำอิเล็กตรอนอยู่บนตำแหน่งที่ต้องการ) และวิเคราะห์หาสเปกตรัมมา แม้ว่าวิเคราะห์เป็นกลุ่มก้อน ที่กำลังขยายต่ำ แต่เมื่อขยายภาพโตขึ้นเพื่อแยกแยะโครงสร้างละเอียด ปริมาตรการ excite จะเปลี่ยนไป แต่จะยังคงกำเนิดจากได้ผิวชิ้นงานเป็นหลัก ในชิ้นงานที่มี inclusion ขยายภาพ

จนได้ภาพที่ต้องการแต่เป็นผิดพลาดโดยสิ้นเชิงที่จะสันนิษฐานว่า สเปกตรัมที่ได้บอกเฉพาะส่วนผสมของ inclusion ถ้าความลึกของการแทรกซึมของอิเล็กตรอนจาก primary beam มากกว่าความลึกของ inclusion ถ้าอิเล็กตรอนจะผ่านทะลุ inclusion และ excite เนื้อพื้นที่อยู่ข้างล่างซึ่งให้สัญญาณ X-ray ด้วย ดังนั้นจึงต้องการภาพ BSE ซึ่งอยู่ใกล้กับปริมาตรของ X-ray มากกว่า และบนพื้นฐานอันนี้จะเลือกสื่อที่ลดความลึกการแทรกซึมของอิเล็กตรอน primary beam *ด้วยเหตุนี้ พวกผงหรือเม็ดจึงติดอยู่บนแทปคาร์บอนมากกว่า stub อะลูมิเนียม เพราะอะลูมิเนียมถูก excite และให้ X-ray ออกมาขณะที่คาร์บอนอยู่เกินขีดจำกัดของ Be window

*[ถ้าเพียงต้องการการวิเคราะห์เชิงคุณภาพอย่างหยาบๆ ควรวิเคราะห์กลุ่มก้อน (bulk) และให้เปรียบเทียบสเปกตรัมกับสเปกตรัมของ inclusion ถ้า inclusion มี Si เป็นหลัก ความสูงของ peak ของ Si จะแตกต่างกันมาก ถ้าพารามิเตอร์การทำงานอื่นๆ เหมือนกันหมด]

อาจปรับปรุง spatial resolution ของ X-ray โดยการวิเคราะห์ส่วนที่บางๆ มากกว่าเป็นกลุ่มก้อนและโดยการลด AccV กับ spot size ในส่วนที่บางๆ การกระจายด้านข้างของลำอิเล็กตรอนลดลงต่ำสุด เพราะสัดส่วนของชิ้นงานเล็ก การลด AccV ได้ผลดี ถ้ายังคงอยู่เหนือ critical excitation-edge energy ให้ทำการวิเคราะห์ที่ Acc V 2 อันเพื่อให้เกินพลังงานที่น้อยที่สุด การลด spot size ก็ได้ผลดีแต่เฉพาะจุดที่ความลึกการแทรกซึมถูกกำหนดด้วย Acc V เท่านั้น การลด Acc V หรือ spot size เป็นวิธีเดียวในการปรับปรุง spatial resolution การวิเคราะห์ส่วนบางๆ เป็นเทคนิคที่ได้ผลที่สุดแต่เตรียมลักษณะนี้ก็ขึ้นงานทุกชิ้นไม่ได้ ดังนั้นผู้วิเคราะห์ควรทดลองเงื่อนไขการทำงานต่างๆ ก่อนสรุปเกี่ยวกับชิ้นงานที่ไม่รู้อะไรเลย (unknown)

spot size และ Acc V ก็มีอิทธิพลโดยตรงต่ออัตราการนับ X-ray (count rate) เมื่อ Acc V ต่ำเกินไป characteristic X-ray จะไม่ปล่อยออกมา เมื่อแรงดันสูงเกินไปจะเกิดผลตามที่กล่าวไปแล้ว spot ที่ใหญ่กว่าเพิ่ม count rate และกลับกันคือที่เล็กกว่าลด count rate spot size ที่ใหญ่เกินไปลด resolution โดยเพิ่มระดับ noise ในสเปกตรัม ดังนั้นสำหรับชิ้นงานหนึ่ง ผู้วิเคราะห์ควรปรับ spot size จนได้ count rate ที่ดี spot size ที่ได้ผลอาจเพิ่มขึ้นได้โดยใช้รูเปิดที่ใหญ่ ปกติการวิเคราะห์ EDS ใช้รูเปิดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 150-200 ไมครอน

ถ้า Acc V และ/หรือ spot size ไม่ได้ผลที่สุด (optimum) สำหรับชิ้นงานหนึ่ง อาจพบ peak 2 ชนิดคือ sum peak ถ้า count rate สูงเกินไป กับ escape peak เมื่อ Acc V ต่ำเกินไป sum peak เกิดขึ้นเมื่อ 2 X-ray เข้ามา

ในเครื่องตรวจจับพร้อมกัน และพลังงานรวมกันฟอร์มเป็น peak เดียวที่ค่าบวกกัน เช่น peak $K\alpha$ ของอลูมิเนียมอยู่ที่ 1.487 ke V sum peak ของ Al อยู่ที่ประมาณ $2(1.487) = 2.974$ ke V หรือต่ำกว่าเล็กน้อยเป็น sum peak ที่ count rate สูงผิดปกติ อาจขจัด sum peak โดยการลด spot size และ/หรือ Acc V อาจเห็น escape peak เมื่อวิเคราะห์ธาตุที่หนักกว่า S (atomic number 16) characteristic X-ray ที่ปล่อยออกมาโดย S และธาตุที่หนักกว่ามีพลังงานพอที่จะ excite เส้น $SiK\alpha$ (1.74 keV) ในเครื่องตรวจจับ Si(Li) escape peak แสดงเป็น peak น้อยกว่า 1.74 keV จากเส้นปกติเช่น escape peak จากการ excite ของ Fe $K\alpha$ อาจเกิดที่ 6.403-1.74 = 4.663 keV escape peak มักจะมีความเข้มน้อยกว่า peak ที่ก่อการ excite หลีกเลี่ยง escape peak โดยเพิ่ม Acc V

โดยสรุป ผู้วิเคราะห์ควรแปรเปลี่ยนเงื่อนไขการใช้งานต่างๆ กับชิ้นงานหนึ่งๆ การประเมินอิทธิพลของเงื่อนไขต่างๆ ไม่ต้องใช้เวลามากและเลือกชุดที่ได้ผลที่สุดได้เร็ว ผู้วิเคราะห์ไม่ควรจะเลือก Acc V สูงสุดอย่างง่าย ใช้แรงดันสูงกับการวิเคราะห์พวกน้ำหนักอะตอมสูง (เช่น Pb) ใช้แรงดันต่ำกว่ากับพวกที่น้ำหนักอะตอมต่ำ (เช่น โลหะอะลูมิเนียมผสม)

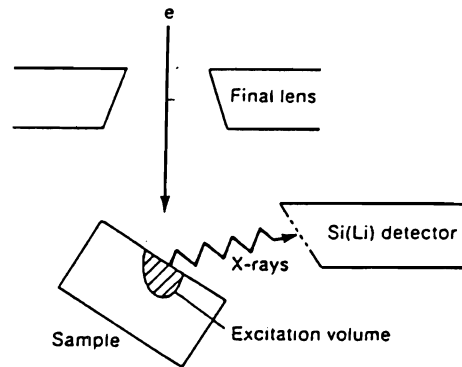
การพิจารณาทางเรขาคณิต

เรขาคณิตของลำอิเล็กตรอน-ชิ้นงาน-เครื่องตรวจจับก็มีอิทธิพลกับการวิเคราะห์ จากการที่ X-ray มีพลังงานค่อนข้างต่ำมักจะให้ชิ้นงานอยู่ใกล้กับเครื่องตรวจจับ เครื่องตรวจจับ X-ray ส่วนใหญ่ติดตั้งอยู่กับตัว support ที่เคลื่อนที่ได้ทำให้ปรับเข้าใกล้ชิ้นงานได้ นอกจากนี้ควรปรับ WD ด้วยการควบคุมแกน Z จนระยะของชิ้นงานกับเครื่องตรวจจับสั้น เมื่อดูโลหะหรือชิ้นงานที่ให้ BSE มากให้สังเกตว่า BSE อาจกระทบขอบเลนส์ตัวสุดท้ายจนได้ peak ของ Fe ออกมา BSE อาจมาจากภายในผิวของ chamber ชิ้นงาน และให้ X-ray ที่ไม่ได้กำเนิดจากชิ้นงานเช่นเดียวกับการใช้พวกคาร์บอนแทน stub อะลูมิเนียมเพื่อลดความผิดพลาดของ peak ของ Al ในชิ้นงานที่มี Al อยู่ด้วยมุม (ความเอียง) ของชิ้นงานก็มีอิทธิพลต่อการวิเคราะห์ พารามิเตอร์สำคัญที่ควรจำไว้คือปริมาตรการ excite ที่เกิดระหว่างการฉายรังสีเป็นไปตามทางของรังสี ที่ตกกระทบและไม่ขึ้นกับผิวชิ้นงาน กำหนดให้ชิ้นงานมีค่า Z ต่ำ รูปทรงของปริมาตรการ excite จะเป็นกึ่งทรงกลมไม่สมมาตรเทียบกับผิวชิ้นงาน (ดูรูปที่ 9) พารามิเตอร์สำคัญมากเมื่อวิเคราะห์ปริมาตรเล็กๆ (microvolume) เช่นเมื่อ identify พวก inclusion ภายในรูเล็กๆ (microvoid) ในชิ้นงานที่แตกแบบ dimple ควรให้มุมเอียงต่างๆ เพื่อให้แน่ใจว่าสัญญาณ X-ray

กำเนิดจาก inclusion ไม่ใช่จากโลหะพื้นรอบๆ มัน

พารามิเตอร์ทางเรขาคณิตอีก 2 อันคือ solid angle กับ take-off angle ก็มีอิทธิพลต่อการวิเคราะห์ EDS solid angle (Ω) เป็นมุม 3 มิติของชิ้นงาน ที่อยู่ตรงกันข้ามกับเครื่องตรวจจับ ส่วน take-off angle (Ψ) คือมุมระหว่างผิวชิ้นงานและแนวเส้นตรงไปหาใจกลางเครื่องตรวจจับ รูปที่ 10 identify มุมเหล่านี้เทียบกับชิ้นงานและเครื่องตรวจจับ

เมื่อ X-ray ถูกปล่อยออกมาทุกทิศทางระหว่างการฉายรังสี มีเพียงส่วนน้อยที่ถูกตรวจจับได้จริงและส่วนน้อยนั้นถูกกำหนดโดย solid angle นิกภาพชิ้นงานเป็นทรงกลม มีรัศมีเท่ากับระยะระหว่างชิ้นงานและเครื่องตรวจจับ เครื่องตรวจจับครอบคลุมเพียงส่วนน้อยของทรงกลมนั้น ถ้าอิเล็กทรอนิกส์กรวยกำเนิดจากชิ้นงานเข้าไปในเครื่องตรวจจับ มุมของกรวยนั้นคือ solid angle ค่ามุมนี้มากทำให้ตรวจจับจำนวน X-ray ได้มาก และทำได้โดยใช้ WD น้อย take-off angle ถูกกำหนดเป็นมุมระหว่างผิวชิ้นงานกับแนวเส้นตรงไปหาใจกลางของเครื่องตรวจจับ take-off angle สูง ทำให้รับจำนวน X-ray ที่หนีจากชิ้นงานมาก ขณะที่มุมต่ำก่อให้เกิดการดูดซับ X-ray จากชิ้นงาน ดังนั้น take-off angle ควร $> 30^\circ$ เพื่อให้ได้จำนวน X-ray ที่ออกจากชิ้นงานสูงสุด

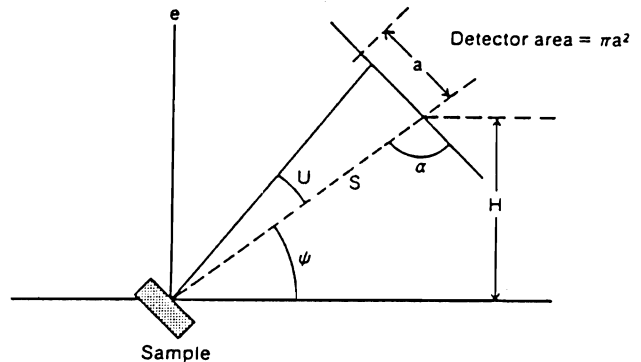


รูปที่ 9 The effect of specimen tilt on the location of the excitation volume.

Data display

ข้อมูล X-ray แสดงออกเป็นสเปกตรัม, การกวาดเป็นเส้นตรง(line scan) หรือ แผนที่ (X-ray map) แต่ละ peak จะถูก identify โดยวางตำแหน่งของ cursor ที่ใจกลาง peak เปรียบเทียบพลังงานนั้นกับตารางพลังงาน characteristic X-ray เลือกตัวที่ใกล้ที่สุดแล้วอ่านธาตุที่เกี่ยวข้อง เมื่อ identify peak ที่ความเข้มสูงสุดแล้ว อ่าน peak ที่ต่ำกว่าจากตาราง เช่น ถ้า peak สูงอยู่ที่ 6.40 keV อ่านได้ว่า เป็น $K\alpha$ ของ Fe ตารางจะบอกว่า peak ของ $K\beta$ อยู่ที่ 7.05 keV ก็อาจ identify peak นี้บนสเปกตรัมได้ แต่จะตรวจไม่พบ peak ของ $K\beta$ ถ้าไม่มี peak ของ $K\alpha$ ที่ความเข้มมากกว่าอยู่ด้วย peak ที่เหลือทั้งหมดก็ identify ได้ในลักษณะเดียวกัน

ถ้าระดับพลังงานของ peak ที่ได้เบี่ยงเบนมากกว่า 2-3 eV จากตารางมาตรฐาน หมายความว่าระบบไม่เข้าที่ (out of calibration) ควรเตรียมมาตรฐานการ calibrate อย่างง่าย ๆ โดยใช้ Al ($K\alpha$ 1.49 keV) กับแทป Cu ($K\alpha$ 8.04 keV) บน stub เพราะระยะที่แตกต่างของ peak ทั้ง 2 นี้ calibrate ได้ เมื่อสเปกตรัมใหม่มีกึ่งกลางของ peak ของ Al ที่ 1.49 keV และ peak ของ Cu ที่ 8.04 keV ควร calibrate เป็นประจำและปรับเมื่อจำเป็น



$$U = \arctan a/s$$

$$a = \text{detector radius}$$

$$S = \text{distance from sample to detector}$$

$$H = \text{vertical distance from sample to center line of detector}$$

$$\text{Solid angle } \Omega = 2\pi (1 - \cos\mu) \sin a \approx \pi a^2/s^2 \sin a$$

$$\text{Take-off angle } \Psi = \arcsin H/S$$

รูปที่ 10 Geometry of the take-off angle (Ψ) and solid angle (Ω). (courtesy of Dr. Nicholas Barbi and PGT)

การกวาดเป็นเส้นตรง (line scan หรือ line profile) และ X-ray map เชื่อมโยงการแสดงผลสเปกตรัมกับภาพ SEM โดยป้อนข้อมูล X-ray เข้าไปในกล้องจุลทรรศน์แบบกวาด แสดงความเข้มของ X-ray เช่นถ้าดูภาคตัดขวางของการเคลื่อนหลายชั้น (แต่ละชั้นประกอบด้วยธาตุที่ต่างกัน) ในโหมดของ line scan จะแสดงการกระจายของธาตุเป็นการหักเหในแนวตั้งของเส้นการกวาด (line scan) ให้แสดง line scan ทั้งหมดพร้อมกันของแต่ละชั้น / ธาตุ ได้ทำให้สามารถดูธาตุผสมระหว่างชั้นเคลือบได้

X-ray หรือ dot map ก็สร้างขึ้นมาจากข้อมูล X-ray ของธาตุที่ต้องการเข้าไปใน SEM แหล่ง X-ray จะแสดงออกเป็นกลุ่มของจุดที่สว่างมากติดกับพื้นดำที่ซึ่งไม่มีธาตุนั้นอยู่ dot map มีประโยชน์อย่างมากในการแยกแยะ inclusion ที่มีส่วนผสมต่างกัน และ mapping บริเวณที่เกิดการกัดกร่อน

แนะนำว่าให้บันทึกภาพ SEM อย่างน้อย 1 ภาพและตำแหน่งที่วิเคราะห์ลงบนภาพ บันทึกทั้งภาพ SE และ BSE ได้ยิ่งดีและความสัมพันธ์กับข้อมูล X-ray ด้วย เป็น package ที่สมบูรณ์กว่าการมีสเปกตรัมอย่างเดียว

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ เป็นไปได้เพราะความเข้มของรังสีที่ปล่อยออกมาเป็นสัดส่วนตรงกับความเข้มข้นของธาตุนั้น การมีชิ้นงานมาตรฐานอ้างอิงกับข้อมูลส่วนผสมที่ละเอียดมาก สามารถ calibrate โปรแกรมเชิงปริมาณและหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มที่เห็นกับความเข้มข้นที่รู้ หาข้อมูล X-ray เชิงปริมาณกับชิ้นงาน แล้วเปรียบเทียบกับชิ้นงานมาตรฐานจนได้ค่าใกล้เคียง อย่างไรก็ตามนักวิเคราะห์มักจะวิเคราะห์ปริมาณโดยไม่มีชิ้นงานมาตรฐาน ในสภาพเช่นนี้ มีโปรแกรมที่เรียกว่า standardless แต่จะไม่ละเอียดแม่นยำเท่ากับใช้ชิ้นงานมาตรฐานอ้างอิง

นักวิเคราะห์ต้องเข้าใจว่า ผลของการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพียงแต่ดีเท่าข้อมูลดิบ ซึ่งมีสมมติฐานว่าได้เลือกเงื่อนไขการทำงานของ SEM และ EDS ที่ได้ผลดีที่สุด (optimum) เงื่อนไขเหล่านี้กำหนดให้มี count rate ดีที่สุดเป็นฟังก์ชันของชนิดชิ้นงาน, น้ำหนักอะตอมเฉลี่ย, Acc V, spot size, การเอียงชิ้นงาน, take-off angle, WD, กำลังขยายและอื่นๆ ที่กล่าวมาข้างต้นเมื่อจะเปรียบเทียบกับชิ้นงานมาตรฐานกับชิ้นงานที่ไม่รู้จัก ควรให้เงื่อนไขการทำงานเหมือนกันหมดเพื่อลดอิทธิพลของธรรมชาติทางสถิติของ X-ray แนะนำให้ผู้วิเคราะห์หาชุดของเงื่อนไขการทำงานสำหรับชิ้นงานชนิดต่าง ๆ

ชนิดต่างๆ (เช่น ชิ้นงานขัดผิวดิน, พาก particle ฯลฯ) แม้ว่าเงื่อนไขเหล่านี้จะไม่สมบูรณ์สำหรับชิ้นงานทุกชนิด แต่จะนำทางให้ได้และไม่ต้องคำนวณใหม่ อย่างเช่น take-off angle สำหรับการวิเคราะห์ใหม่ทุกครั้งข้อมูลดิบและที่วิเคราะห์มาควรเก็บไว้พร้อมพารามิเตอร์การทำงานด้วย

การควบคุมสเปกตรัม

เมื่อได้สเปกตรัม characteristic peak จะสะสม count เช่นเดียวกับ พวกที่เป็น background ระดับของ noise อาจสูงจนกลบปิด peak ที่ต่ำ เพื่อช่วยให้สเปกตรัมชัดขึ้น ให้ทำ smooth ซึ่งไม่ช่วยปรับปรุงข้อมูลเชิงปริมาณ แต่ปรับปรุงการตีความสเปกตรัมเชิงคุณภาพ การทำ smoothing เหมาะที่สุดสำหรับการ identify เส้น X-ray ที่อยู่ใกล้กันภายในช่วง 2-4 keV และการแสดงให้ใจกลาง peak ในเส้น 2 เส้นซ้อนกันให้เห็นชัด เช่น $L\alpha$ ของ Ag (2.98 keV) กับ $L\beta$ (~3.2 keV) ปกติครอบคลุมช่องจำนวนมากกับ 2 peak ที่แตกต่างกันแต่ซ้อนกัน ผู้วิเคราะห์อาจ smooth สเปกตรัมและหาว่าใจกลาง peak ของ $L\alpha$ กับ $L\beta$ มีลักษณะเฉพาะตัวของมัน

วิธีอื่นอีกวิธีในการแยกแยะ peak ที่ซ้อนกันคือ spectrum stripping เช่น superalloy Haynes 25 ที่แสดงการซ้อนของธาตุหลายธาตุ ที่แรงที่สุดคือ Cr $K\beta$ กลบ Mn $K\alpha$ และ Fe $K\alpha$ กลบ Mn $K\beta$ เพื่อแยกแยะ Mn $K\alpha$ ลบสเปกตรัมมาตรฐานของ Cr บริสุทธิ์ จากสเปกตรัมของ Haynes 25 เพื่อเผย Mn $K\alpha$ ออกมา ถ้าต้องการก็เผย Mn $K\beta$ โดยลบสเปกตรัมของ Fe บริสุทธิ์ออกได้ การลบออก (stripping) มีประโยชน์มากเมื่อเส้นเฉพาะตัวหลายเส้นถูกซ้อนด้วย peak ที่ความเข้มสูงกว่า และการลบออกให้ความละเอียดกว่า smoothing

จากการที่ peak ของ characteristic X-ray สร้าง background ที่ซับซ้อน การหาความเข้มแท้จริงต้องลบ background ก่อนคำนวณข้อมูล ใน EDS การลบ background ขึ้นกับการกำหนดความกว้างของ peak และความถี่ของการลบออก หลังจากลบ background ข้อมูลจะเป็นความเข้มซึ่งจะถูกวิเคราะห์และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นตามวิธีการปรับแก้เนื้อพื้นให้ถูกต้อง

การปรับแก้เนื้อพื้น (matrix) ให้ถูกต้อง

การเปลี่ยนค่าความเข้มของ peak เป็นความเข้มข้นมีหลายวิธี ซึ่งล้วนแต่เป็นการคำนวณที่ยากในทางคณิตศาสตร์ ปกติมักจะคำนวณ K-แฟคเตอร์ ซึ่งเป็นอัตราส่วนของความ

เข้มของ X-ray ของตัวไม่รู้ค่ากับของตัวมาตรฐาน กับการปรับแก้การดูดซับ, fluorescence และ atomic number กับการชดเชยของ peak และการลบ background ก่อนคำนวณข้อมูลจริง ความสัมพันธ์ของแฟคเตอร์เหล่านี้คือ $C = kZAF$ โดย k เป็นอัตราส่วนของความเข้ม, Z เป็น atomic number, A เป็น absorption และ F เป็น fluorescence โปรแกรมการปรับแก้เรียกว่า ZAF correction โดยพื้นฐานเปลี่ยนข้อมูลดิบของสเปกตรัมเป็นความเข้มแท้ของเนื้อพื้น โดยใช้หรือไม่ใช้มาตรฐานอ้างอิง

การเตรียมชิ้นงาน

Metallographic mount ชิ้นงานขัดเงาเป็นชิ้นงานที่ดีที่สุด และได้ความละเอียดแม่นยำที่สุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ แม้ว่า metallography มักจะใช้เฉพาะกับโลหะ แต่พลาสติก เซรามิก และชิ้นงานชนิดต่างๆ อาจเตรียมด้วยวิธีเดียวกันได้

ควรขัดละเอียดกับชิ้นงานจนเป็นเงา การขัดครั้งสุดท้ายควรใช้ผงเพชรมากกว่าอะลูมิเนียม เพื่อหลีกเลี่ยง contamination ควรล้างชิ้นงานขัดเงาในน้ำกลั่นตามด้วยการทำความสะอาดด้วยสารละลายอินทรีย์ในอ่าง ultrasonic cleaning นำชิ้นงานวางบนแท่นวางชิ้นงานของเครื่อง SEM เนื่องจากตัวกลางที่ยึดชิ้นงานนำไฟฟ้าไม่ดี จึงทาชิ้นงานกับตัวจับชิ้นงานด้วยสิ่งที่นำไฟฟ้าหรือเทปโลหะ ระวังอย่าให้มีสเปกตรัมของพวกนี้ออกมาด้วย อย่าใช้สิ่งที่มีส่วนผสมเหมือนกับของชิ้นงานถ้ามี peak ออกมาด้วยให้วิเคราะห์บริเวณอื่น

เมื่อดูขอบชิ้นงาน เป็นการยากที่จะเลี่ยงการ excite ตัวกลางยึดชิ้นงาน อาจลบสเปกตรัมของตัวกลางออกจากสเปกตรัมของชิ้นงาน อีกข้อหนึ่งคือวางชิ้นงานให้ผิวที่สนใจขนานกับแกนนอน ถ้าชิ้นงานไม่นำไฟฟ้า อาจเกิด charging อย่างแรงทั้งกับ SEM และ EDS อาจลด charging ให้น้อยที่สุดโดยการให้กลายเป็นไอมาเกาะเป็นฟิล์มบางๆ ของคาร์บอนตลอดผิวชิ้นงาน คาร์บอนนำไฟฟ้าได้ดีปานกลางและมีน้ำหนักอะตอมต่ำ characteristic X-ray จะผ่านฟิล์มคาร์บอนโดยไม่สูญเสียพลังงานอย่าเคลือบด้วยฟิล์มโลหะเมื่อวิเคราะห์ EDS เพราะฟิล์มโลหะดูดซับ X-ray ที่มีพลังงานต่ำ จะลดความเข้มของ characteristic peak และยังให้เส้น characteristic ของตัวเองออกมาด้วย

พวกผงวิเคราะห์เชิงคุณภาพของผงที่เป็นเนื้อเดียว หลวมๆ โดยติดอยู่บนคาร์บอน การวิเคราะห์เชิงปริมาณจะอัดผงให้แน่น ผงที่อัดแล้วต้องเป็นเนื้อเดียวสม่ำเสมอและผิวเรียบ ใช้ผงอัดมากกว่า particle แยกๆ กันเพราะคำนวณ take-off angle ของ X-ray ได้แน่นอน

particle การชดเชยกันของ particle อาจก่อให้เกิด secondary fluorescent ที่ไม่ควรวินเคราะห์เฉพาะแต่ละ particle อาจเคลือบคาร์บอนได้

ชิ้นงานหยาบ กรณีที่วิเคราะห์เชิงปริมาณกับผิวหยาบ (เช่น ผิวหน้าที่แตกหัก fracture surface) ผู้วิเคราะห์ควรบอกผลที่มีความแม่นยำน้อยกว่าปกติ เพราะไม่รู้ Take-off angle กับภาพที่เห็น ควรจะเปลี่ยนมุมเอียงของชิ้นงานและ Acc V แล้วประเมินค่าข้อมูล 2 ชุด ผิวชิ้นงานต้องสะอาดปราศจากการปนเปื้อน ซึ่งอาจเป็นไฮโดรคาร์บอนและฝุ่น

Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS)

โครงสร้างอะตอมของผลึกมีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ แต่ขนาดของอะตอมมีขนาดเล็กละเอียดมากจนไม่สามารถมองเห็นด้วยกล้องจุลทรรศน์ จึงทำให้มีการศึกษาโครงสร้างอะตอมโดยอาศัยการหักเห (diffraction) ของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Bragg (Bragg's law) ที่กล่าวไว้ว่าพื้นผิว (plane) ของอะตอมภายในผลึกทำตัวคล้ายกับกระจ่างสะท้อนรังสีเอ็กซ์ โดยทำให้รังสีเอ็กซ์บางส่วนที่ตกกระทบบนพื้นผิวหนึ่งของผลึกสะท้อนออกมาเป็นมุมเท่ากับมุมที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบกับพื้นผิวนั้น ดังรูปที่ 11 ส่วนรังสีเอ็กซ์ส่วนอื่นๆ อาจจะทะลุผ่านผลึกหรือถูกดูดกลืนหรือกระจัดกระจายตัวไป

การหักเหของรังสีเอ็กซ์เป็นไปตามสูตร

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

โดยที่ค่า

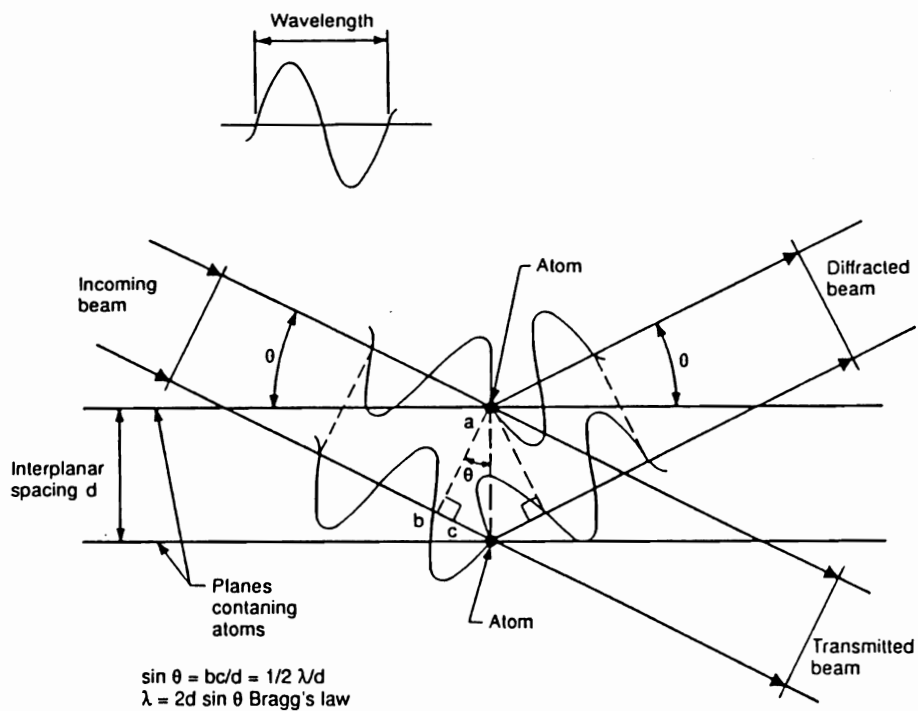
n = ตัวเลขจำนวนเต็ม

d = ระยะห่างระหว่างพื้นผิว

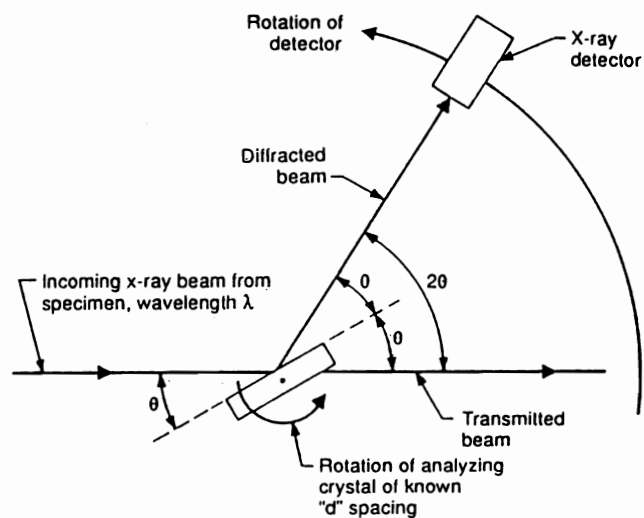
λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

θ = มุมตกกระทบที่รังสีเอ็กซ์กระทำกับพื้นผิว

หากผลึกที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบเป็นผลึกของสารที่เรารู้ค่าระยะห่างระหว่างพื้นผิว(d) และเราปรับให้ผลึกหมุนทำมุมตกกระทบ (θ) ของรังสีเอ็กซ์ถูกหักเหไปเป็นมุม 2θ เข้าหาเครื่องตรวจจับอยู่เสมอ ดังรูปที่ 12 เราจึงสามารถวัดความเข้ม (intensity) ของรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเฉพาะค่าหนึ่งได้ ความเข้มที่วัดได้ที่มีความยาวคลื่นนี้ นำมาพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มกับมุม 2θ โดยใช้สูตรที่ (1) ได้ รูปที่ 13 แสดงตัวอย่างสเปกตรัมที่ได้จากชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมที่มี 19.4% Cr, 9.5% Ni, 1.5% Mo, 1.4% W และ 1.0% Mn โดยใช้ผลึกหักเหเป็น LiF ที่ออร์รังสีเอ็กซ์มี Pt เป็นเป้าที่ 50 kV, 30 mA

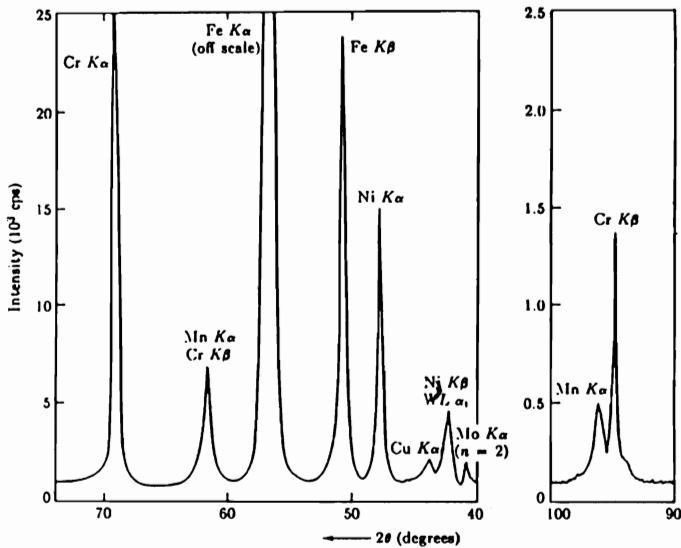


รูปที่ 11 Simplified derivation of Bragg's law of x-ray or electron diffraction. If angle θ is such that the distance bc is $1/2$ the wavelength λ , then Bragg's law is satisfied, and constructive interference occurs along the direction of angle θ , causing diffraction.

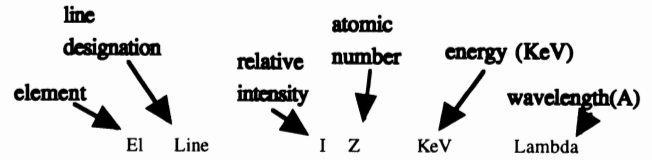


รูปที่ 12 Schematic illustration of a diffractometer used to analyze the spectrum from an x-ray beam.

ที่กล่าวมาข้างต้นทั้งหมดเป็นหลักการพื้นฐานของเครื่องวิเคราะห์ธาตุแบบ Wavelength Dispersive Spectrometer ซึ่งสามารถแยกแยะธาตุต่างๆ ได้เช่นเดียวกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุแบบ Energy Dispersive Spectrometer ที่ได้กล่าวถึงในบทที่แล้ว โดยมีข้อดี-ข้อเสียที่แตกต่างกันซึ่งจะได้กล่าวถึงในตอนท้าย อย่างไรก็ตามทั้ง 2 วิธีต่างก็วัดจากรังสีเอ็กซ์ที่ถูกปล่อยออกมา ไม่ว่าจะเป็น $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$... **ตารางที่ 1** แสดงค่าของพลังงาน (keV) และความยาวคลื่น (\AA) ของรังสีเอ็กซ์ Cu โดยมีธาตุอื่นปนอยู่ด้วย จากตารางจะเห็นว่าขณะที่ค่าของพลังงานเพิ่มขึ้น ค่าของความยาวคลื่นกลับลดลง



รูปที่ 13 X-ray spectrum obtained by using an X-ray diffractometer (wavelength-dispersive spectrometry). The sample was stainless steel containing 19.4% Cr, 9.5% Ni, 1.5% Mo, 1.4% W, and 1.0% Mn, balance mainly Fe. A flat LiF crystal was used as the analyzer. A platinum target x-ray tube was used, operated at 50 kV and 30 mA. (Adapted from Cullity¹²; courtesy of Diano Corporation.)



line designation	atomic number	energy (KeV)	wavelength(A)
element	I Z	KeV	Lambda
Lu L ₂ -M ₂	0.1 71	8.083	1.538
Os Lt	.01 76	8.077	1.535
Ho L β ₅	.1 67	8.061	1.538
Cu K α ₁	100 29	8.046	1.541
Ir Ll	3 77	8.040	1.542
Cu K α _{1,2}	150 29	8.040	1.542
Eu L γ ₄	.1 63	8.029	1.544
Cu K α ₂	50 29	8.026	1.544
Ta L β ₄	5 69	8.024	1.545
Ho L β ₁₀	.01 67	8.005	1.548
Er L β ₃	6.68	7.938	1.562
W Ls	.01 74	7.925	1.564
Gd L γ ₆	.01 64	7.924	1.564
Ho L β _{2,15}	20 67	7.910	1.567
Er L β ₄	.1 68	7.908	1.567
Hf L α ₁	100 72	7.898	1.570
Gd L γ ₄	.1 64	7.892	1.571
Lu La	1 71	7.856	1.578
Tb L γ ₄	.1 65	7.852	1.579
Rc Lt	.01 75	7.851	1.579
Ta L β ₂	.01 73	8.941	1.386
Yb L β ₅	.1 70	8.938	1.387
Pt Ls	.01 78	8.921	1.389
Yb L β ₃ -O β _{2,3}	.01 70	8.919	1.390
Os L α ₁	100 76	8.910	1.391
Yb L β ₁₀	.01 70	8.908	1.391
Hf L β ₄	4 72	8.904	1.392
Cu K β _{1,3}	20 29	8.904	1.392
Ho L γ ₆	.01 67	8.903	1.392
Cu K β ₃	6 29	8.901	1.393

ตารางที่ 1 Section of a table listing the energies of x-ray emissions of the elements. CuK α and CuK β are noted. (Adapted from Johnson and White.¹¹)

ความสัมพันธ์ของพลังงานและความยาวคลื่นเป็นไปตามสมการ

$$E\lambda = hc \quad (2)$$

โดยที่ E = พลังงาน λ = ความยาวคลื่น
 h = ค่าคงที่ของ Planck c = ความเร็วแสง
 แสดงให้เห็นว่ารังสีเอ็กซ์ของธาตุแต่ละธาตุที่ถูกปล่อยออกมา เกิดขึ้นที่พลังงานหรือความยาวคลื่นแตกต่างกัน ไม่ว่าจะแปรเปลี่ยนค่าพลังงานหรือความยาวคลื่นก็สามารถวัดค่าความเข้มของธาตุที่มีอยู่ซึ่งในที่นี้หมายถึง $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{CuK}\alpha_2$ และ $\text{CuK}\beta$ ได้หรือกล่าวได้ว่าเราสามารถวัดหาธาตุที่ต้องการจากค่าพลังงาน หรือค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นก็ได้ หรืออีกนัยหนึ่งก็คือ เราสามารถวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธี Energy Dispersive Spectrometry หรือวิธี Wavelength

Dispersive Spectrometry ก็ได้

เครื่องมือ

การหักเหที่มีความเข้มสูงที่สุด เมื่อค่า $n = 1$ เพราะเมื่อ order สูงขึ้น ($n=2,3,4\dots$) ความเข้มมักจะอ่อนจนยากที่จะวัดให้ละเอียดแม่นยำได้ ช่วงมุมหักเห 2θ โดยทั่วไปอยู่ระหว่าง $20^\circ - 120^\circ$ เพื่อวิเคราะห์หาธาตุจาก $Z = 4$ ถึง 92 ช่วงความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 100 \AA ซึ่งทำให้ต้องมีอย่างน้อย 3 ผลึกที่มีค่า d ต่างกันผลึกที่ใช้ทั่วไปแสดงไว้ใน **ตารางที่ 2** ผลึกแต่ละชนิดทำให้ธาตุหนึ่ง ๆ หักเหที่มุมต่างกัน เช่น ถ้าใช้ผลึก $\text{LiF}(200)$ ก็อาจจะหา order แรกของ $\text{CuK}\alpha$ ได้จากสูตรที่(1) คือ

ตารางที่ 2

ผลึก	Reflection Plane	ค่า $2d \text{ (}\text{\AA}\text{)}$	ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้แยก (\AA) $2\theta = 10^\circ - 145^\circ$
topaz	(303)	2.712	0.236-2.59
lithium fluoride	LiF (220)	2.848	0.248-2.72
rock salt	NaCl (200)	5.639	0.492-5.38
quartz	(101)	6.686	0.583-6.38
quartz	(100)	8.50	0.742-8.12
penta erythritol	PET(002)	8.742	0.762-8.34
ethylenediamine d-tartrate	EDDT(020)	8.808	0.768-8.40
amm. dihydrogen phosphate	ADP(110)	10.65	0.927-10.15
gypsum	(020)	15.19	1.32-14.48
mica	(002)	19.8	1.73-18.92
potassium hydrogen phthalate	KHP(101)	26.4	2.32-25.40
lead stearate		100	8.75-95.75

ก็จะได้ $1.542 = 4.028 \sin \theta$
 $2\theta = 45.02^\circ$

หากใช้ผลึกที่เบนราบจะมีเพียงรังสีเอ็กซ์บางส่วนเท่านั้น ที่หักเหเข้ามาที่เครื่องตรวจจับ (**รูปที่ 14a**) ทำให้ระดับความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่วัดได้มีค่าต่ำมาก การใช้ผลึกโค้งทำรังสีเอ็กซ์ถูกหักเหเข้ามาที่เครื่องตรวจจับได้มากขึ้น **ดังรูปที่ 14b**

โดยผลึกมีรัศมีความโค้ง $2r$ และความเข้มจะมีค่ามากที่สุดเมื่อรัศมีความโค้งของผลึกเป็น r (**รูปที่ 14c**) เมื่อมุม θ แปรเปลี่ยนไปเพื่อให้ได้ความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไป จำเป็นต้องให้ชิ้นงาน ผลึก และเครื่องตรวจจับอยู่บนวงกลม Rowland อยู่เสมอ เพื่อให้เครื่องตรวจจับรับตรงจากผลึกและให้ผลึกทำมุม θ กับเครื่องตรวจจับเช่นเดียวกับชิ้นงานทำมุม θ กับผลึก ทำให้ต้องมีกรอกแบบที่ดี

Wavelength Dispersive Spectrometer ประกอบด้วยระบบกลไกที่มีความละเอียดแม่นยำสูง เนื่องจากต้องปรับค่ามุมระหว่างชิ้นงานและผลึกที่ทำหน้าที่หักเหกับมุมระหว่างผลึกหักเหและเครื่องตรวจจับรังสีเอ็กซ์ **รูปที่ 15** แสดงเครื่องวิเคราะห์ทั่วไปของเครื่องวิเคราะห์ธาตุแบบ WDS ในการวัดรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นต่างๆ กัน ตำแหน่งของผลึกหักเหและเครื่องตรวจจับต้องเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่อยู่กับที่ เพื่อเปลี่ยนค่ามุมดัง**รูปที่ 16** และเพื่อให้ครอบคลุมช่วงระยะของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่วัดระหว่าง 6.8 nm ของธาตุ B K α (183eV) จนถึง 0.092 nm ของธาตุ U L α (13.4keV) จำเป็นต้องมีผลึกหักเหชนิดต่างๆ หลายชนิด เครื่องวิเคราะห์แบบ WDS โดยทั่วไปมักจะมีผลึก 4 ชนิดที่เลื่อนเปลี่ยนได้ตามตารางที่ 3 แสดงผลึก 4 ชนิดที่ใช้ในเครื่อง WDS รุ่น T300-FCS ของ JEOL Ltd. ที่ใช้ประกอบกับเครื่อง SEM รุ่น JSM 540

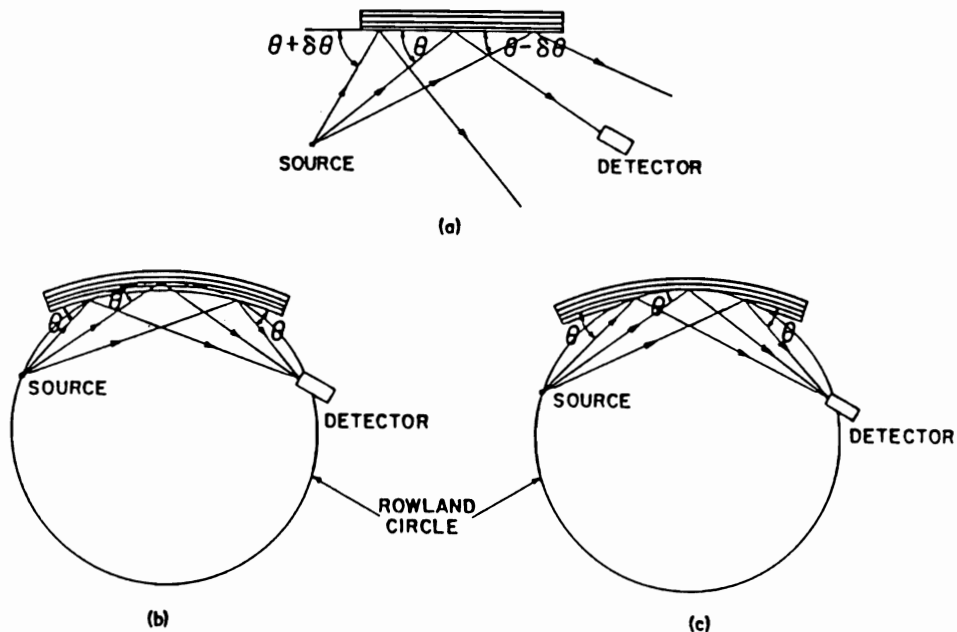
รูปที่ 15 ได้แสดงไว้ว่า เมื่อมุมตกกระทบเปลี่ยนแปลงไป จุด S, C' และ D' ยังคงอยู่บนวงกลม Rowland เสมอและระยะทาง SC' กับ CD' ก็เท่ากันเสมอ นอกจากนี้ผลึกจะถูกจัดให้มันเคลื่อนที่ตามเส้นตรง L ซึ่งทำให้มุม X-ray take-off angle เป็น 35° ดังนั้นไม่ว่าค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์จะเป็นเท่าไร ก็สามารถตรวจจับได้อย่างมีประสิทธิภาพสูง ค่าต่างๆของความยาวคลื่นแสดงออกเป็นการแปรค่าตามยาวของตำแหน่งผลึก ถ้าหาก l = ระยะทางระหว่างแหล่งรังสีเอ็กซ์กับผลึก จะได้

$$l = 2R \sin \theta \quad (3)$$

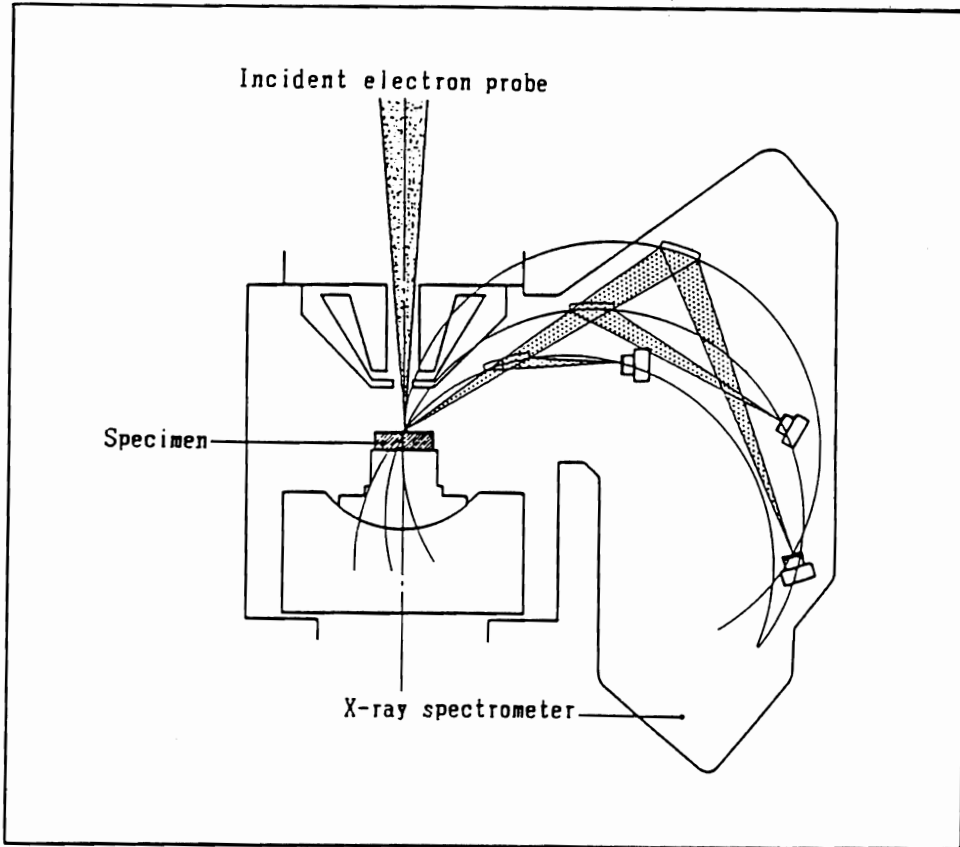
โดย R = รัศมีของวงกลม Rowland = 140 mm
จากสูตรที่ (1) กับ (3) จะได้

$$l = Rn\lambda/d \quad (4)$$

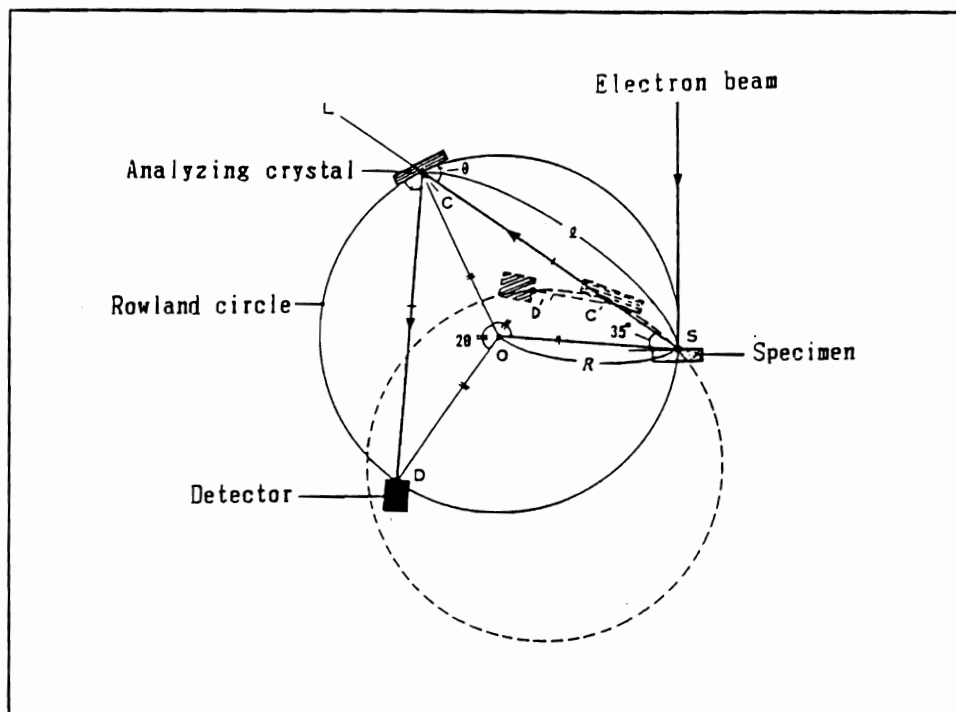
เมื่อรู้ตำแหน่ง peak ของรังสีเอ็กซ์เฉพาะที่ตรวจจับ 1 ย่อมรู้ค่าของความยาวคลื่นและวิเคราะห์ธาตุที่ต้องการทำได้



รูปที่ 14 X-ray spectrometers : (a) nonfocusing type (flat crystal); (b) partially focusing Johann (bent crystal); (c) fully focusing Johannson type (bent and ground crystal).



รูปที่ 15 Wavelength dispersive X-ray analysis



รูปที่ 16 Geometry of X-ray spectrometer

ตารางที่ 3

Analyzing crystal	Lattice spacing 2 d (nm)	Detection wave-length range λ (nm)	Element range		
			K	L	M
LiF	0.403	0.104 ~ 0.349	Ca ~ Se	Sb ~ Rn	
PET	0.874	0.226 ~ 0.757	Si ~ Cr	Rb ~ Pm	Hf ~ U
TAP	2.58	0.668 ~ 2.232	F ~ Si	Cr ~ Sr	La ~ Re
MYR	8.0	2.1 ~ 6.9	B ~ O	Ca ~ Cr	

WDS ส่วนใหญ่ใช้ flow proportional counter ซึ่งมี window ที่บางมาก (5 μ m) ซึ่งแก๊สจะผ่านอย่างต่อเนื่องโดยที่บริเวณ window ไม่ได้เป็นสุญญากาศสมบูรณ์ เครื่อง flow proportional counter สามารถตรวจจับรังสีได้ถึงความยาวคลื่น 10³ Å แก๊สที่ใช้ทั่วไปเป็น P-10 ซึ่งเป็นส่วนผสมของ 90 % อาร์กอนกับ 10 % มีเทน เมื่อรังสีอิเล็กซ์เข้ามาในเครื่องตรวจจับ อาร์กอนจะถูกไอออไนส์เกิดเป็นคู่ Ar⁺ -e⁻ มากมาย ลวดในเครื่องตรวจจับที่เป็นอะโนดจับกับอิเล็กตรอน ขณะที่อิเล็กตรอนที่เป็นคะโทดตรงผนังของตัวหุ้ม (housing) ทำให้ Ar⁺ เป็นกลาง ผลคือเกิด pulse ของกระแสไฟฟ้ากับทุกๆ รังสีอิเล็กซ์ที่เข้ามาในเครื่องตรวจจับ เครื่องตรวจจับมีประสิทธิภาพสูงในการตรวจจับรังสีอิเล็กซ์ที่มีพลังงานน้อยกว่า 8 keV โดยประมาณ (ความยาวคลื่นมากกว่า 0.15 nm โดยประมาณ) พวกที่มีพลังงานสูงกว่านี้จะทะลุผ่านเครื่องตรวจจับไป

Voltage pulse จากเครื่อง proportional counter เป็นสัดส่วนตรงกับพลังงานของรังสีอิเล็กซ์ที่ตกกระทบ และนำมาวิเคราะห์เพื่อเลือก pulse ของพลังงานที่สนใจหา เทคนิคนี้ช่วยในการแยกแยะองค์ประกอบที่มีความยาวคลื่นต่างกันของสเปกตรัมของรังสีอิเล็กซ์ เช่น ซิงงานที่มีทั้ง Fluorine ($\lambda K\alpha = 18.31$) และ Phosphorus ($\lambda K\alpha = 6.155$) โดยการใช้ผลึก Lead stearate มุม 2 θ ของ peak ใน order แรกของ F กับ order ที่ 3 ของ P ต่างกันเพียง 0.003° เพราะฉะนั้นการนับ F จะถูกลบด้วย P แต่พลังงานของรังสีอิเล็กซ์จาก F มีค่าเพียง 1 ใน 3 ของ P ทำให้ voltage pulse ของ F ถูกแยกแยะจากของ P ซึ่งใหญ่กว่ามาก จึงวัดความเข้มของ F

F ได้ เทคนิคของ pulse-height นี้ใช้กันกว้างขวางในการขจัด pulse ที่พลังงานต่ำ เป็นการเสริมให้อัตราส่วน P/B (peak to background) ดีขึ้น

proportional counter ใช้เวลา 1-2 μ s หลังจากที pulse เข้าไปข้างในก่อนที่จะตรวจจับ pulse ถัดไป dead time นี้อาจเพิ่มขึ้นเป็น 5-10 μ s ถ้ามีรังสีอิเล็กซ์เข้ามาใน counter ในช่วงเวลานี้ เครื่องจะไม่สามารถตรวจจับได้ที่ count rate สูง (>20,000 cps) จะมีค่าผิดพลาดจากการวัด ซึ่งต้องมีการปรับแก้ให้ถูกต้องตามสูตร

$$c(\text{time}) = \frac{c(\text{obs})}{1 - c(\text{obs}) \times d}$$

$$1 - c(\text{obs}) \times d$$

โดยที่ d = dead time

นอกจากการมี spectral resolution ที่ดีมากของ WDS แล้ว dead time ของระบบ pulse-processing ก็น้อยมากเพียง 1 μ s หรือต่ำกว่า ซึ่งทำให้ count rate อยู่ในระดับ 10⁵ cps เนื่องจากรังสีอิเล็กซ์ที่มีช่วงพลังงานแคบที่จะเข้ามายังเครื่องตรวจจับใน WDS ตามกระบวนการหักเห ทำให้วัด count rate จาก peak ที่เราสนใจหาได้ โดยที่รังสีอิเล็กซ์อื่นๆ ไม่เข้ามารบกวน count rate นี้

ข้อเสียของปรากฏการณ์การหักเหกับการโฟกัสของ WDS คือการที่ความไวของ WDS ต่อตำแหน่งในแนวตั้งของซิงงานเทียบกับเครื่อง WDS และตำแหน่งด้านข้างของลำอิเล็กตรอนเทียบกับกล้องส่องดูซิงงาน จากการที่ต้องการความแน่นอนและแม่นยำของตำแหน่งซิงงาน จึงต้องมีกล้องจุลทรรศน์ที่มี depth of focus ดันติดอยู่ด้วยเพื่อให้สามารถดูซิงงานในเวลาเดียวกันกับที่สามารถดูภาพ SEM ได้ ทำให้สะดวกต่อ

การตีความรูปร่างของภาพที่เห็นความไวของ WDS ต่อตำแหน่งด้านข้างของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจากลำอิเล็กตรอนมีผลต่อการเตรียมของการสแกนพื้นที่ (area scan) ของรังสีเอ็กซ์ การสแกนมากกว่า 50 μ s ทำให้ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ลดลง ยากต่อการตีความภาพที่ได้จากรังสีเอ็กซ์

ค่าของ n ในกฎของของ Bragg เกี่ยวพันกับ order ที่ต่างกันของการหักเหสำหรับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ค่าหนึ่ง กล่าวคือ parent peak หนึ่งก่อให้เกิดชุด (series) ของ peak จาก order การหักเหที่ปรากฏที่มุมอื่นของ WDS การเกิดขึ้นแบบทวีคูณตลอดช่วงความยาวคลื่น ทำให้การวิเคราะห์เชิงคุณภาพมีความยุ่งยากขึ้น และต้องการความระมัดระวังต่อการตีความผิดของ peak ที่มีความเข้มต่ำว่าเป็นธาตุส่วนน้อย (minor or trace element) เมื่อมันอยู่ในเส้น order ที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับ parent peak อย่างไรก็ตามรังสีที่มีพลังงานต่างกัน 2 ค่าอาจหักเหที่มุมเดียวกัน จึงสามารถแยกแยะรังสีเอ็กซ์ด้วยขนาดต่างกันของ pulse ที่เกิดขึ้นใน flow proportional counter ได้

resolution ของสเปกตรัมแบบ Wavelength-dispersive ให้รายละเอียดมากกว่าสเปกตรัมแบบ Energy-dispersive มาก สำหรับรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานต่ำ (<2 keV) สถานะทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างอาจมีผลต่อพลังงานและความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เพราะสถานะทางอิเล็กตรอนที่ต้องใช้ในการกำเนิดรังสีเอ็กซ์เคลื่อนที่ (shift) ไปเนื่องจากพันธะทางเคมี

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

พื้นฐานในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ จำเป็นต้องมีแนวคิด 2 ประการคือ

1. เข้าใจธรรมชาติของการเกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะและการตรวจจับของเครื่อง
2. มีระบบที่จะตรวจสอบอย่างระมัดระวังต่อเส้นรังสีเอ็กซ์ที่เป็นไปได้ทั้งหมดและตำแหน่งของธาตุที่เกี่ยวข้องมีการบันทึกไว้ก่อนที่จะพิจารณาธาตุตัวถัดไป เช่น เมื่อสามารถพบธาตุที่วิเคราะห์จากเส้น K ได้ ก็ควรจะหาตำแหน่งที่เป็นไปได้ของเส้น L และ M ที่พลังงานต่ำกว่าในสเปกตรัมด้วย

WDS มีความซับซ้อนจากธรรมชาติของกระบวนการวัดการหักเห ค่า n ในกฎของ Bragg ทำให้เกิด order หลายๆ order ในสเปกตรัมจาก parent peak ค่าเดียว เส้น order ที่สูงกว่าอาจปรากฏบนผลึกอื่นนอกเหนือจากผลึกของ parent peak

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของ WDS อาจจะเริ่มจากใช้ข้อมูลเบื้องต้นที่หาจากสเปกตรัมของ EDS เพื่อวิเคราะห์หาธาตุที่มีปริมาณมากในชิ้นงาน เมื่อรู้ค่าเส้น K กับ L หรือ L กับ M แล้วก็หาออกมาเป็นช่วงการสแกนความยาวคลื่น สำหรับผลึกหักเหที่มีอยู่ทั้งหมดภายในเครื่อง WDS จากนั้นกำหนดตำแหน่งของเส้นสำคัญแต่ละเส้นจาก order ที่สูงขึ้น ($n=2,3,4\dots$)

หลังจากที่กำหนดเส้นทุกเส้นของธาตุที่มีปริมาณมากแล้ว peak ที่เหลืออาจเป็นธาตุส่วนน้อย แต่ peak ที่มีความเข้มน้อยก็อาจจะเกิดจาก peak ที่มี order สูงขึ้นจากธาตุที่มีปริมาณมากก็ได้ การวิเคราะห์หาตำแหน่ง peak ของธาตุที่มีปริมาณมากจึงเป็นเรื่องสำคัญมาก เริ่มจากความยาวคลื่นที่สั้นที่สุด (พลังงานรังสีเอ็กซ์ที่สูงที่สุด) ต้องตรวจสอบ peak ที่ต้องการวิเคราะห์กับข้อมูลรังสีเอ็กซ์ให้ดี เพื่อหาธาตุที่เป็นไปได้ต่อไป

หลังจากนั้นจึงทำการวิเคราะห์หาธาตุส่วนน้อย ซึ่งควรจะย้ำความถูกต้องด้วยการหาเส้นอื่นๆ ของธาตุนั้นด้วย เนื่องจากว่า WDS ให้ resolution ที่ดีมาก จึงเป็นไปได้ที่จะพบเส้นรังสีเอ็กซ์มากกว่า 1 เส้น เพื่อหาธาตุส่วนน้อยได้ ในกรณีของธาตุที่มีปริมาณน้อยมากเข้าใกล้ขีดจำกัดของการตรวจจับ (ประมาณ 100 ppm) อาจจะมีเพียง 1 peak ต่อ 1 ธาตุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเส้น K เพราะว่าความเข้มเส้น $K\beta$ จะมีค่าเพียง 1 ใน 10 หรือน้อยกว่าค่าของเส้น $K\alpha$ การพบเพียงเส้นเดียวย่อมให้ความมั่นใจน้อยกว่าการพบมากกว่า 1 เส้น

การทำ mapping

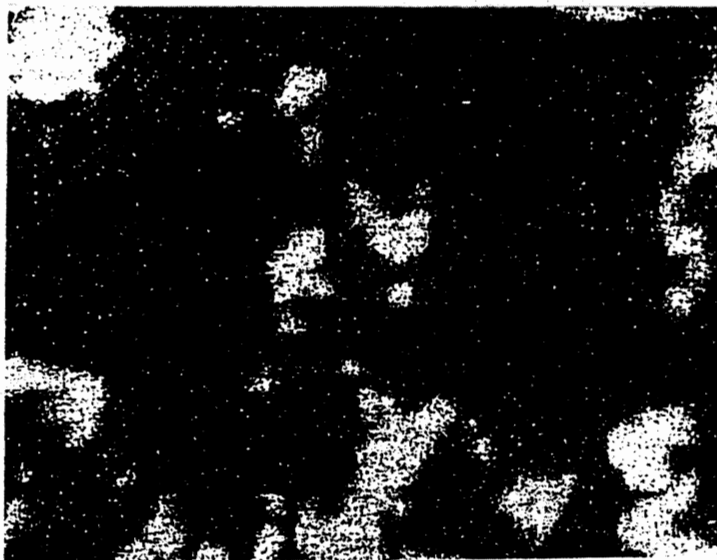
WDS สามารถทำ mapping แสดงตำแหน่งของธาตุต่างๆ ได้ดีเพราะ (1) count rate สูงของ WDS บวกกับช่วงพลังงานที่แคบมากที่เครื่องตรวจจับได้และ (2) อัตราส่วน P/B สูง ข้อ (1) นั้นทำให้ WDS ทำงานที่กระแสไฟฟ้าสูงมากได้ในกรณีของธาตุที่มีปริมาณมากและน้อยนั้น การทำงานที่กระแสสูง ทำให้สามารถนับรังสีเอ็กซ์สะสมกันได้ในเวลาอันสั้น แต่ในกรณีของธาตุที่มีปริมาณน้อยมาก ข้อ (1) และ (2) ช่วยให้ทำ mapping ต่ำขนาด 0.1 wt% ได้ถ้าใช้เวลานานพอคือ >5 ชม. รูปที่ 17 แสดงตัวอย่างของรูป X-ray mapping โดยใช้ WDS โดยแสดงบริเวณที่มีธาตุ Ca ในรูป b, Pb ในรูป c และ Zn ในรูป d

EDS ก็ใช้ทำ mapping ได้ แต่การใช้งานแบบนี้ โดยทั่วไปจะใช้ WDS EDS จะดีกว่า WDS ในการทำ mapping เมื่อใช้กำลังขยายต่ำ (800 เท่าหรือต่ำกว่า) รังสีเอ็กซ์ที่เกิดจะสูญเสียไปจากการทะลุผ่านเครื่องตรวจจับออก

ไปที่กำลังขยายต่ำกว่า 400 เท่า ส่วนที่สูญเสียไปตรงขอบที่สแกนอาจมากกว่า 2 เท่า ของบริเวณใจกลางจนทำให้ค่าที่ได้ตรงขอบผิดพลาดมากได้ (ดูรูปที่ 18)



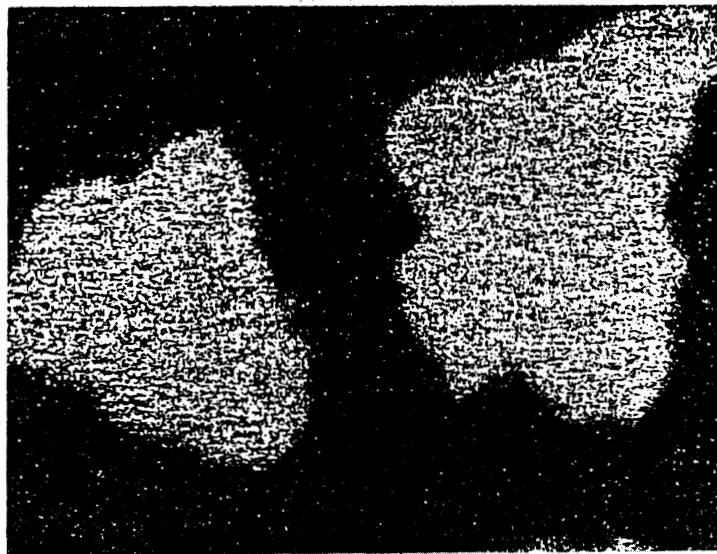
(a) Backscattered electron image



(b) Ca-K α X-ray image

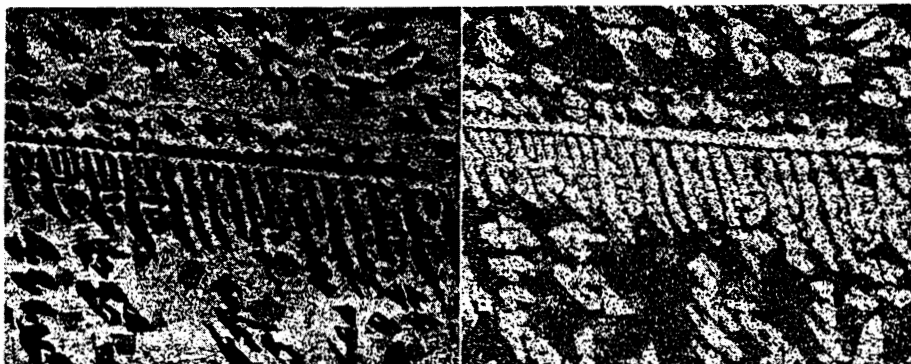


(c) Pb-L α X-ray image



(d) Zn-K α X-ray image

รูปที่ 17



รูปที่ 18 แสดงภาพ SEM (ภาพซ้าย) และภาพ mapping จากเครื่องวิเคราะห์ EDS (ภาพขวา) ที่กำลังขยายต่ำ (60 เท่า)

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การวิเคราะห์เชิงปริมาณมีความจำเป็นต้องปรับแก้ให้ถูกต้องที่เรียกว่า ZAF correction โดยมีการปรับแก้ตาม atomic number (Z) การดูดกลืน (A) และกลไกการเรืองแสง (F) เพื่อให้ค่าที่วิเคราะห์ได้เชื่อถือได้เข้าใกล้ความเป็นจริงมากที่สุด

ชิ้นงานตัวอย่างมาตรฐาน หากชิ้นงานตัวอย่างมาตรฐานมีส่วนผสมเคมีใกล้เคียงกับชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ อิทธิพลของเนื้อพื้น (matrix) ต่อความเข้มรังสีเอ็กซ์มีน้อยมาก การวิเคราะห์เชิงปริมาณ เป็นเพียงการเปรียบเทียบกันธรรมดาเท่านั้น แต่ในทางปฏิบัติชิ้นงานตัวอย่างมาตรฐานมักจะมีส่วนผสมทางเคมีแตกต่างจากชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ จำเป็นต้องมีการปรับแก้ทางคณิตศาสตร์ ความต้องการให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน และการแยกแยะส่วนผสมของชิ้นงานตัวอย่างมาตรฐาน จึงทำให้ต้องใช้ธาตุบริสุทธิ์มาทำชิ้นงานมาตรฐานสำหรับงานวิเคราะห์เชิงปริมาณ

ความละเอียดและแม่นยำ ความละเอียดหมายถึงความสามารถของการประมาณค่าส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานที่แท้จริงได้โดยมีค่าผิดพลาดน้อย ความละเอียดขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น

1. ความละเอียดของการวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์เฉพาะ
2. ดิกรีที่บริเวณผิวชิ้นงาน ที่กำลังวิเคราะห์สามารถเป็นตัวแทนในด้านส่วนผสมทางเคมีและโครงการของชิ้นงานนั้น
3. คุณภาพของชิ้นงานตัวอย่างมาตรฐานและวิธีการทำ standardization และ

4. กระบวนการวิเคราะห์ความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่วัดได้จากชิ้นงานวิเคราะห์และชิ้นงานมาตรฐาน

การวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์เฉพาะ ควรมีการปรับแก้สำหรับ background, การแทรกซ้อนของเส้น , dead time และ ความไม่แน่นอนทางสถิติอยู่ด้วย ความเป็นตัวแทนของปริมาตรของบริเวณที่วิเคราะห์ ต้องพิจารณาในแง่ของ macroscopic และ microscopic สำหรับในแง่ของ microscopic ต้องพิจารณาจุดเหล่านี้คือ

- ความเป็นไปได้ที่จะขจัดธาตุบางธาตุออกไปจากการกัดน้ำยา (etching) ในกระบวนการเตรียมผิวชิ้นงาน

- ธาตุบางธาตุอาจถูกขจัดออกภายใต้ลำอิเล็กตรอนหรือถ้าความเป็นสุญญากาศไม่ดีพอ ก็อาจกลายเป็น contaminate ที่ผิว

- การที่ผิวชิ้นงานมี C และ S อยู่ก็อาจมาจากการแตกตัวของน้ำมันใน diffusion pump เหลือค้างอยู่ในสุญญากาศ

- การแพร่ซึม (diffusion) ของธาตุบางชนิดเกิดขึ้นได้ ถ้าชิ้นงานได้รับความร้อนสูง

ความจำกัดของการตรวจจับ นอกจากรังสีเอ็กซ์เฉพาะแล้ว ชิ้นงานที่ถูกบอมบาร์ดด้วยอิเล็กตรอนยังปล่อย background spectrum ซึ่งเกิดจากการชนแบบ inelastic ของอิเล็กตรอนกับอะตอมชิ้นงาน background spectrum นี้ทำให้ตรวจจับสัญญาณอ่อนของรังสีเอ็กซ์เฉพาะได้ยาก จึงทำให้ความไวต่ำ (ความสามารถที่จะหาธาตุส่วนน้อยได้ต่ำ) สำหรับธาตุที่มี $Z > 10$ ปริมาณที่น้อยที่สุดที่สามารถตรวจจับได้อยู่ระหว่าง 10 ถึง 100 ppm ในกรณีของ WDS

spatial resolution การตีความผลการวิเคราะห์ให้ถูกต้องย่อมทำได้ยาก หากไม่สามารถประมาณปริมาตรของบริเวณที่ปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา ความลึกจากผิวชิ้นงานที่อิเล็กตรอนไม่สามารถกระตุ้นรังสีเอ็กซ์ได้ขึ้นอยู่กับแรงดันไฟฟ้าที่ใช้งาน (V_0), critical excitation voltage (V_q) ของรังสีเอ็กซ์ที่ปล่อยออกมา และความหนาแน่นของชิ้นงานซึ่งสามารถคำนวณค่าประมาณได้จากสูตร

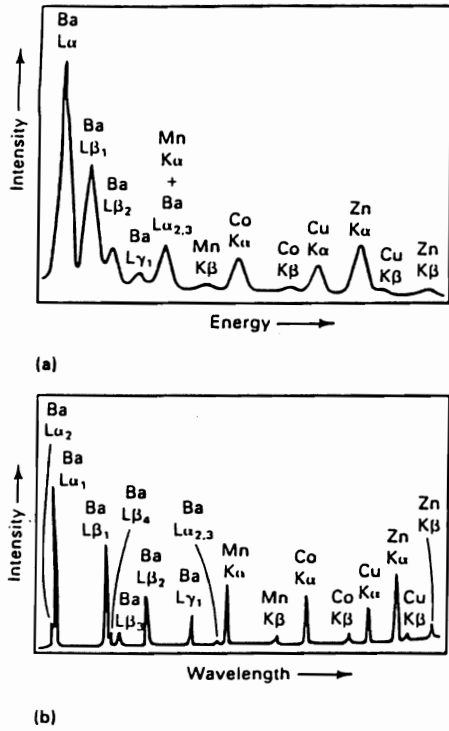
$$d = \frac{0.035}{q} (V_0^{1.65} - V_q^{1.65}) \mu\text{m} \quad (6)$$

เนื่องจากลำอิเล็กตรอนกระจัดกระจาย (scatter) ในขณะเดียวกันก็ซึมลึกเข้าไปในชิ้นงานและออกด้านข้างด้วย จึงอาจสรุปได้ว่าความกว้างของบริเวณที่ปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาใกล้เคียงกับความลึกที่ปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาด้วย

เปรียบเทียบระบบ EDS และ WDS

รูปที่ 19 แสดงสเปกตรัมของ EDS และ WDS จากแก้ว EDS จะให้สเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ทั้งหมดในเวลาเดียวกัน แสดงองค์ประกอบที่มีปริมาณมากและน้อยออกมาในขณะที่ WDS ต้องมีการสแกนตลอดช่วงความยาวคลื่นด้วยผลึกหลายตัวแปรเปลี่ยนไป เพื่อให้ครอบคลุมช่วงพลังงานเดียวกันกับที่ใช้ใน EDS จึงต้องเสียเวลามากกว่า EDS จึงดีกว่าในแง่ของการวิเคราะห์เชิงคุณภาพที่รวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวิเคราะห์ชิ้นงานที่ไม่รู้ส่วนผสมทางเคมีเลย

spatial resolution จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมของ EDS และ WDS จะเห็นได้ว่า WDS แยกแยะ peak ต่างๆ ได้ชัดเจนมากเมื่อเทียบกับของ EDS ที่แยกแยะได้ยาก เช่น peak ของ Zn $K\alpha$ กับ Cu $K\beta$ ที่ค่อนข้างคลุมเครือ หรือ peak Mn $K\alpha$ กับ Ba $L\alpha_{2,3}$ ที่แยกแยะไม่ออกเลย ดังนั้นหากวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วย EDS แล้ว WDS ก็สามารถแยกแยะได้ว่ามี peak ของธาตุส่วนน้อยซ่อนอยู่ใน peak ของธาตุที่มีปริมาณมากได้



รูปที่ 19 Energy-dispersive (a) and wavelength-dispersive (b) x-ray spectra of a multicomponent glass

ปัญหาการแทรกซ้อนแบบนี้ของรังสีเอ็กซ์ที่บริเวณ 2.30 keV นั้นเป็นเรื่องที่น่าสนใจทีเดียว เพราะบริเวณนั้นมี S $K\alpha$ (2.307 keV), Mo $L\alpha$ (2.293 keV) และ Pb $M\alpha$ (2.346 keV) กรณีของ Mo และ Pb ต่างก็มีเส้นรังสีเอ็กซ์เส้นอื่นอีกคือ Mo $K\alpha$ ที่ 17.48 keV และ Pb $L\alpha$ ที่ 10.55 keV แต่ของ S มีเพียงเส้น K เท่านั้น ดังนั้นการวิเคราะห์ดูว่ามี S ปริมาณน้อยๆ เมื่อมี Pb หรือ Mo ปริมาณมากย่อมทำได้ยากมากกับเครื่อง EDS แต่ WDS จะทำได้ง่ายกว่า

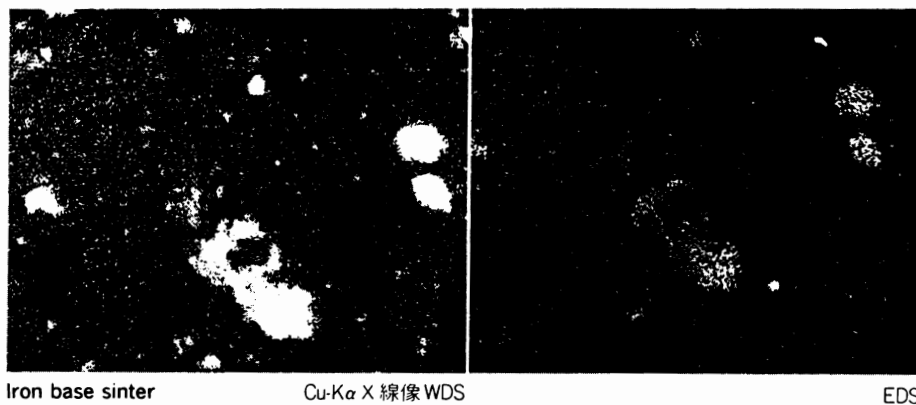
การวิเคราะห์ธาตุเบา ในการวิเคราะห์ธาตุเบา ($Z < 10$) ทั้ง EDS และ WDS ต่างก็วิเคราะห์รังสีเอ็กซ์จากธาตุเบาขนาด B ($Z=5$) ได้ แต่มักจะเลือกใช้ WDS มากกว่าเพราะธาตุหนักในชิ้นงาน ($Z > 20$) จะให้รังสีเอ็กซ์เส้น L หรือ M ที่มักจะแทรกซ้อน (interfere) กับเส้น K ของธาตุเบา

ความจำกัดของการตรวจจับ dead time ที่ยาวนานและอัตราส่วน P/B (peak to background) ที่ไม่ดีใน EDS ทำให้เกิดความจำกัดของการตรวจจับคือประมาณ 0.1 wt% ขณะที่อัตราส่วน P/B สูงและ count rate สูงของ peak ใน WDS ทำให้ความจำกัดของการตรวจจับถึง 0.01 wt% หรือต่ำกว่า ในการทำ mapping WDS ให้ภาพที่ดีกว่าในทางสถิติ เพราะอัตราส่วน P/B สูง (ดังรูปที่ 20)

การเลือกใช้ การติดตั้งทั้ง EDS และ WDS จะทำให้ใช้งานได้อย่างเหมาะสมที่สุด (optimum) แต่ถ้าต้องเลือกระหว่าง EDS และ WDS คงต้องคำนึงถึงงานที่จะวิเคราะห์ หากต้องการ ใช้งานทั่วไปที่เป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพอย่างกว้างๆ ของชิ้นงานที่ไม่รู้ส่วนผสมทางเคมีเลยกับวิเคราะห์เชิงปริมาณว่ามีธาตุที่มีปริมาณมาก และน้อยอยู่เท่าไร EDS ก็เหมาะสมกว่า แต่ถ้าหากต้องการทำ X-ray mapping วิเคราะห์ธาตุที่มีปริมาณน้อยๆ (trace) หรือแยกแยะ peak ที่แทรกซ้อนแล้วย่อมต้องใช้ WDS อย่างแน่นอน

เอกสารอ้างอิง

1. B.L.Gabriel, SEM: A User's Manual for Materials Science, ของ ASM, 1985
2. Metals Handbook Volume 10 Materials Characterization เรื่อง Scanning Electron Microscopy และ Electron Probe X-ray Microanalysis ของ ASM International, 1992
3. แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ โรงพิมพ์ ชวนพิมพ์, 2535
4. Charlie R. Brooks, Ashok Choudhury, Metallurgical Failure Analysis, McGraw-Hill, Inc., 1993
5. คู่มือการใช้เครื่อง WDS รุ่น T300-TCS ของบริษัท JEOL จำกัด
6. เอกสารของบริษัท JEOL จำกัด เครื่อง SEM รุ่น JSM-5400



Iron base sinter Cu-K α X 線像 WDS EDS

รูปที่ 20 เปรียบเทียบการทำ mapping ด้วยเครื่องวิเคราะห์ WDS และ EDS