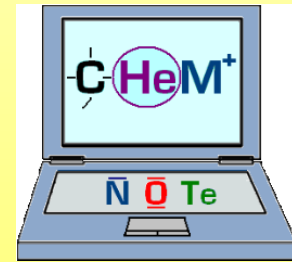


Metody spektrální

- **Základní pojmy
a metody prvkové analýzy**



**Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti**

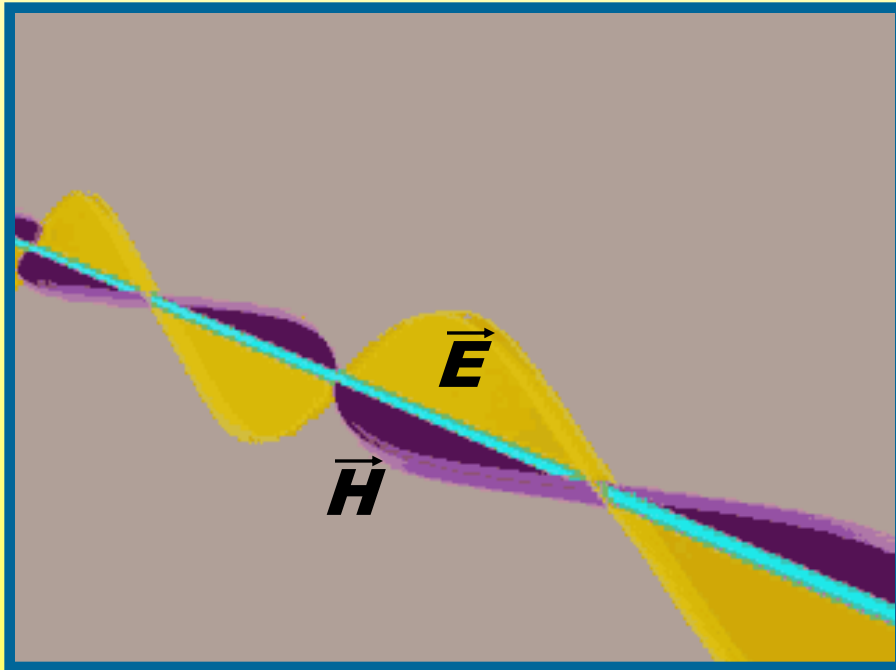
Spektrální analýza

elektromagnetické záření

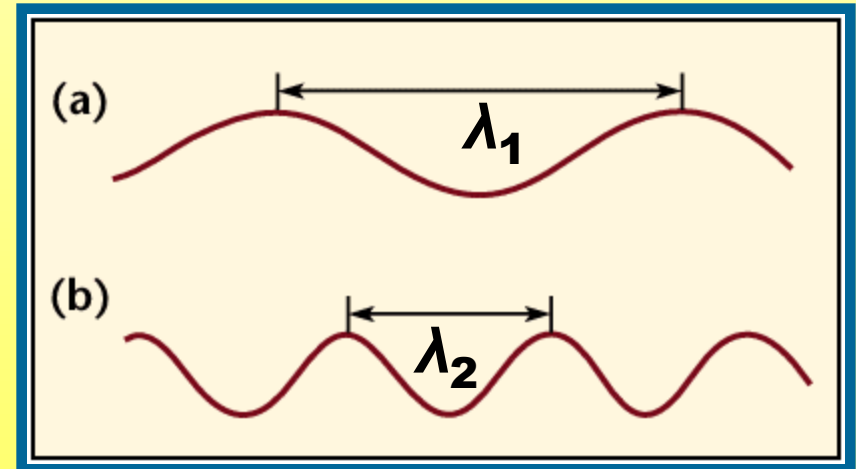
- ↳ vlnový model x částicový model
- ↳ elektrická a magnetická složka
 - ↳ vlnová délka, frekvence, vlnočet
 - ↳ rychlost šíření - ve vakuu, v homogenním prostředí
 - ↳ intenzita (zářivý tok, intenzita ozařování detektoru)
- ↳ foton - částice s nulovou KLIDOVOU hmotností
 - ↳ energie fotonu

Spektrální analýza

- elektromagnetické vlnění - základní pojmy
- šířící se vlna – kmity v prostoru a čase



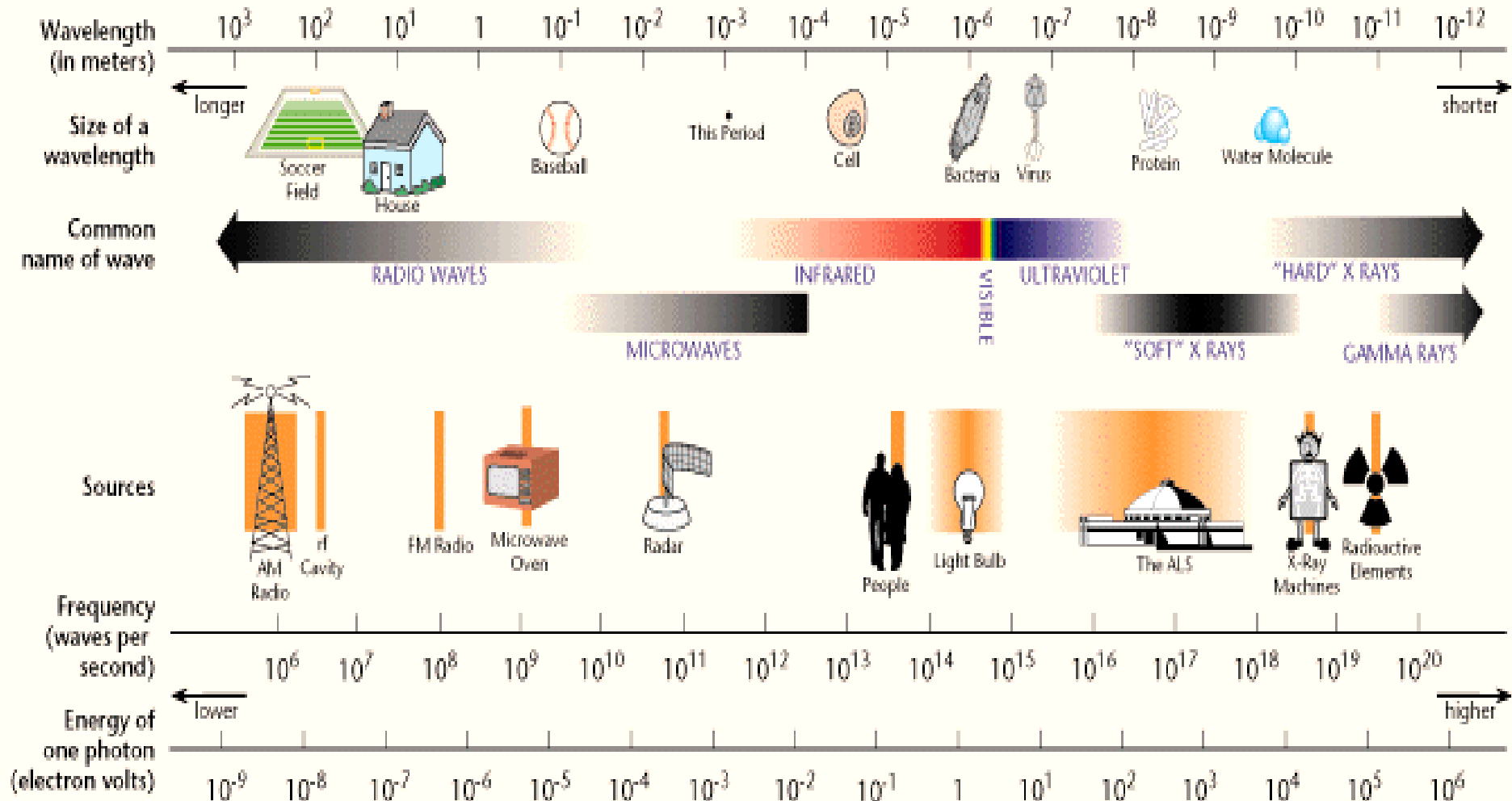
vlnová délka, vlnočet



elektrická a magnetická složka

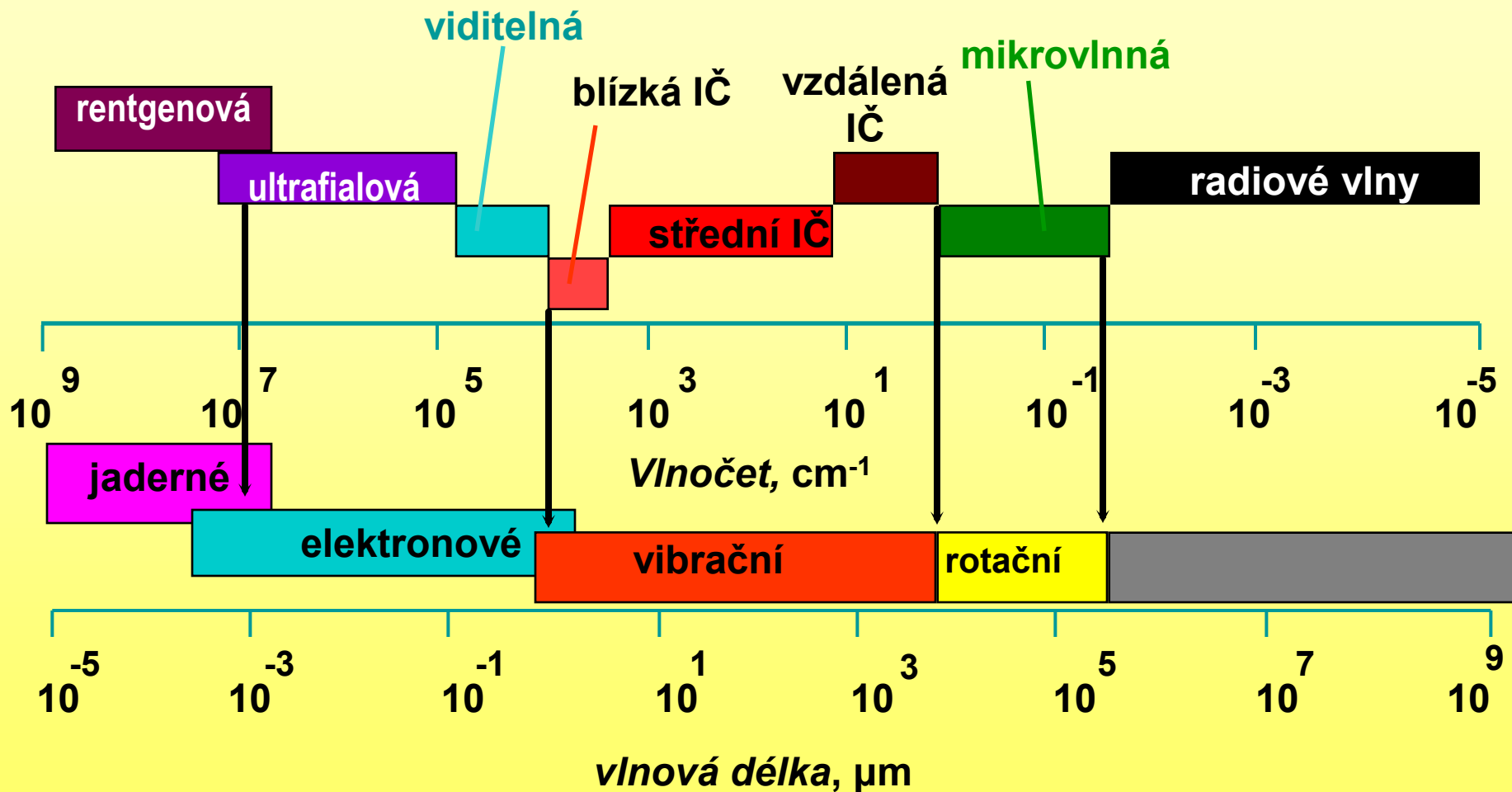
Spektrální analýza

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



Spektrální analýza

Elektromagnetické spektrum



Spektrální analýza

EMISE ZÁŘENÍ

- **elektromagnetické záření**
- **EMISE, ABSORPCE, ROZPTYL a další**
 - ↳ **ODRAZ (reflexe)** - na fázovém rozhraní
 - ↳ **LOM (refrakce)** - na fázovém rozhraní
 - ↳ efekt různé vlnové délky (rychlosti šíření)
 - ↳ indexy lomu - „míra zpomalení“
 - ↳ **OHYB (difrakce)** - na úzkém otvoru, hraně
 - ↳ NA SOUSTAVĚ ŠTĚRBIN -
transparentní mřížce
 - ↳ **INTERFERENCE** - fázově posunuté vlny

Spektrální analýza

EMISE ZÁŘENÍ

- **přechod excitované částice do nižšího energetického stavu**
 - ↳ **NUTNÁ PODMÍNKA** - excitovaný stav
 - ↳ **NUTNÁ ZNALOST** - popis stavů
- **SYMBOLIKA PRO POPIS STAVŮ**
- **GENEROVÁNÍ EXCITOVANÝCH STAVŮ**
 - ↳ **ZPŮSOBY EXCITACE**

Spektrální analýza

Stavy
n-elektronového
systému

EMISE ZÁŘENÍ - atomová

- **SYMBOLIKA PRO POPIS STAVŮ**

- **atomy - více-elektronové systémy**

- ↳ hlavní kvantové číslo **n** - 1 (K), 2 (L), 3 (M) ...

- ↳ vedlejší kvantové číslo **L** - S (0), P (1), D (2) ...

- ↳ celkové spinové číslo **S** - 0, 1/2, 1, 3/2 ...

- ↳ vnitřní kvantové číslo **J** - lineární kombinace **L** a **S**
 - vždy kladné číslo
 - obecně od **L+S** do **L-S**

Spektrální analýza

EMISE ZÁŘENÍ - atomová

- **SYMBOLIKA PRO POPIS STAVŮ**

- **atomy - víceelektronové systémy**

↳ zápis stavu - $n^{2S+1}L_J$

↳ příklady - základní stav Na - $3^2S_{1/2}$ (1 valenční e^-)

$$(J = 0 + 1/2 = 1/2)$$

- excitované stavy Na - $3^2P_{1/2}$, $3^2P_{3/2}$

$$(J = 1 - 1/2 ; 1 + 1/2)$$

- základní stav Mg - 3^1S_0 (2 valenční e^-)

- excitovaný stav Mg - 3^1P_1 ,

- 3^3P_0 , 3^3P_1 , 3^3P_2

Spektrální analýza

EMISE ZÁŘENÍ - UV a viditelná oblast

- **POČTY ČAR a VÝBĚROVÁ PRAVIDLA**
- **Li 30 čar, Mg 173, Cr 2277, Fe 4757, Cs 5755**
 - roste s počtem valenčních elektronů
 - násobná struktura spekter - multiplicita - spin + orbital
 - hyperjemná struktura - působení jádra
- **dovolené změny kvantových čísel**
 - $\Delta n =$ libovolné celé číslo
 - $\Delta L = \pm 1$
 - $\Delta J = \pm 1$ nebo 0

Spektrální analýza

EMISE ZÁŘENÍ - atomová

- **SPECIFICITA ČAR** pro DANÝ PRVEK
 - POSLEDNÍ ČÁRY
 - Ag 328,1 nm, 520,9 nm; Cu 324,8 nm, 327,4 nm;
 - Zn 334,5 nm; Cd 340,3 nm
 - K 344,7 nm; Hg 253,7 nm
- ČÁRA CHYBÍ - vyloučení prvku
- JEDNA ČÁRA NESTAČÍ PRO DŮKAZ

Spektrální analýza

EMISE ZÁŘENÍ - atomová

- **INTENZITA ČAR a VÝBĚROVÁ PRAVIDLA**
 - rezonanční čáry - nejintenzivnější
(dovolené, do základního stavu)
 - čáry dovolených přechodů
 - čáry zakázaných přechodů - slabé

Spektrální analýza

EMISE ZÁŘENÍ

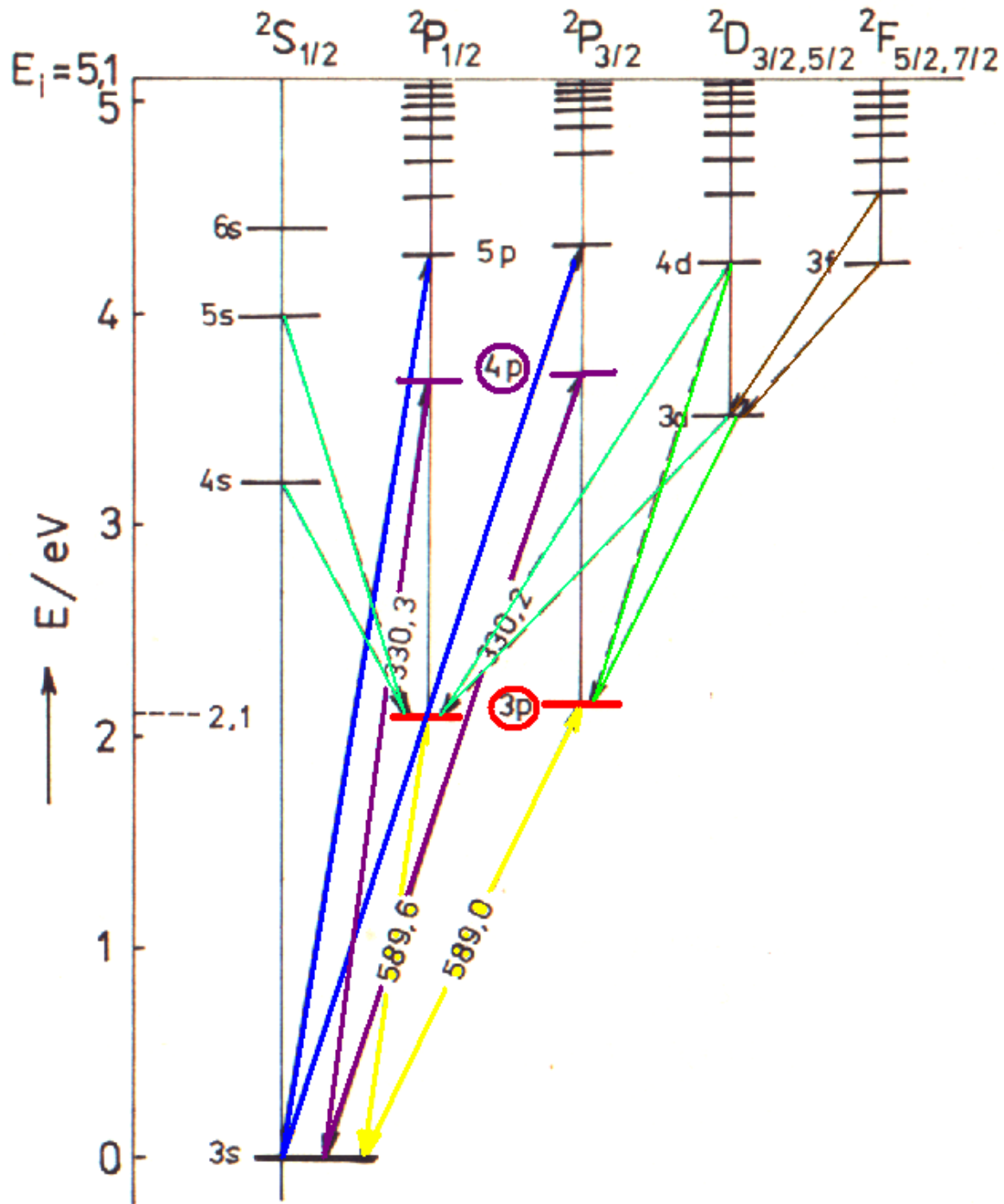
- INTENZITA ČAR a POPULACE STAVŮ
 - teplota v excitačním zdroji
 - počty excitovaných atomů do jednotlivých stavů
 - ↳ Boltzmannovo rozdělení

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{kT}\right]$$

EMISE ZÁŘENÍ

- příklad sodík

<http://chemistry.bd.psu.edu/jircitano/periodic4.html>



Atomová emisní spektrometrie

Excitační teploty

- **alkalické kovy – okolo 2000 K**
- **základní rezonanční čára Zn -
cca 8000 K**
- **prostředí nad 3000 K – plazma**
 - **ionizace a excitace iontů**
 - **EMISE IONTŮ**
 - srážková výměna energie mezi částicemi

Atomová emisní spektrometrie

Excitační zdroj

- **PLAMEN**
 - propan + vzduch 2200 K
 - acetylen + vzduch 2500 K
 - acetylen + oxid dusný 3000 K

- čáry nad cca 350 nm, riziko neúplné atomizace (molekulové interference)

- ELEKTRICKÝ OBLOUK -

4000 - 8000 K

- VYSOKONAPĚŤOVÁ JISKRA -

řádově 10^4 K, krátkodobě až 40000 K

Atomová emisní spektrometrie

Excitační zdroj

- **INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA** -

plasmová pochodeň 6000 - 11000 K

/obtížně excitovatelné prvky – P, Si, U .../

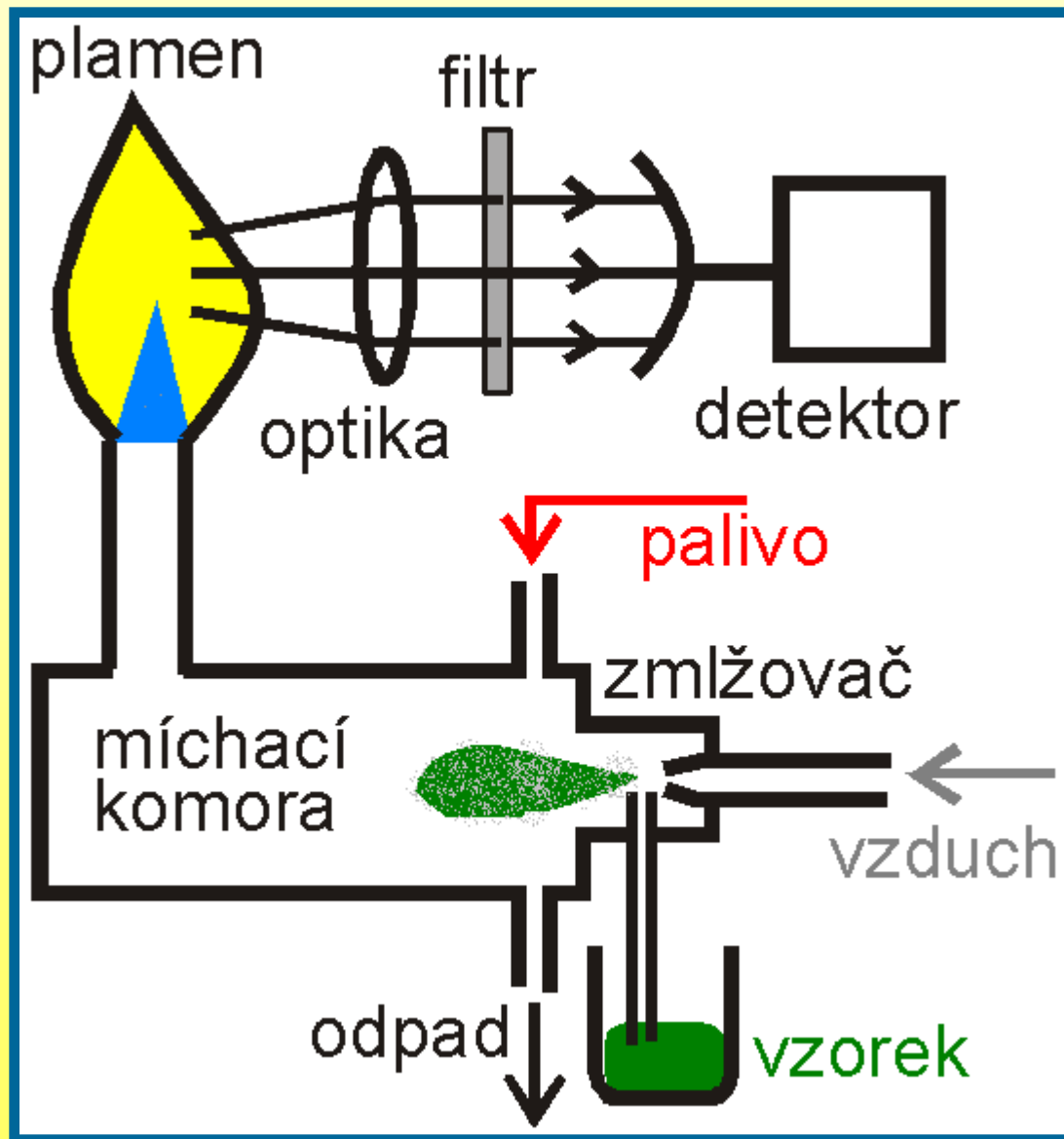
- **LASEROVÁ EXCITACE**

- laserem indukované plazma

- **EXCITACE V MIKROVLNNÉ KAVITĚ**

- mikrovlnně indukované plazma

Atomová emisní spektrometrie



Excitační zdroj

- **PLAMEN**

- *nízká teplota*

- laminární hořák

- turbulentní hořák

- pro alkalické kovy

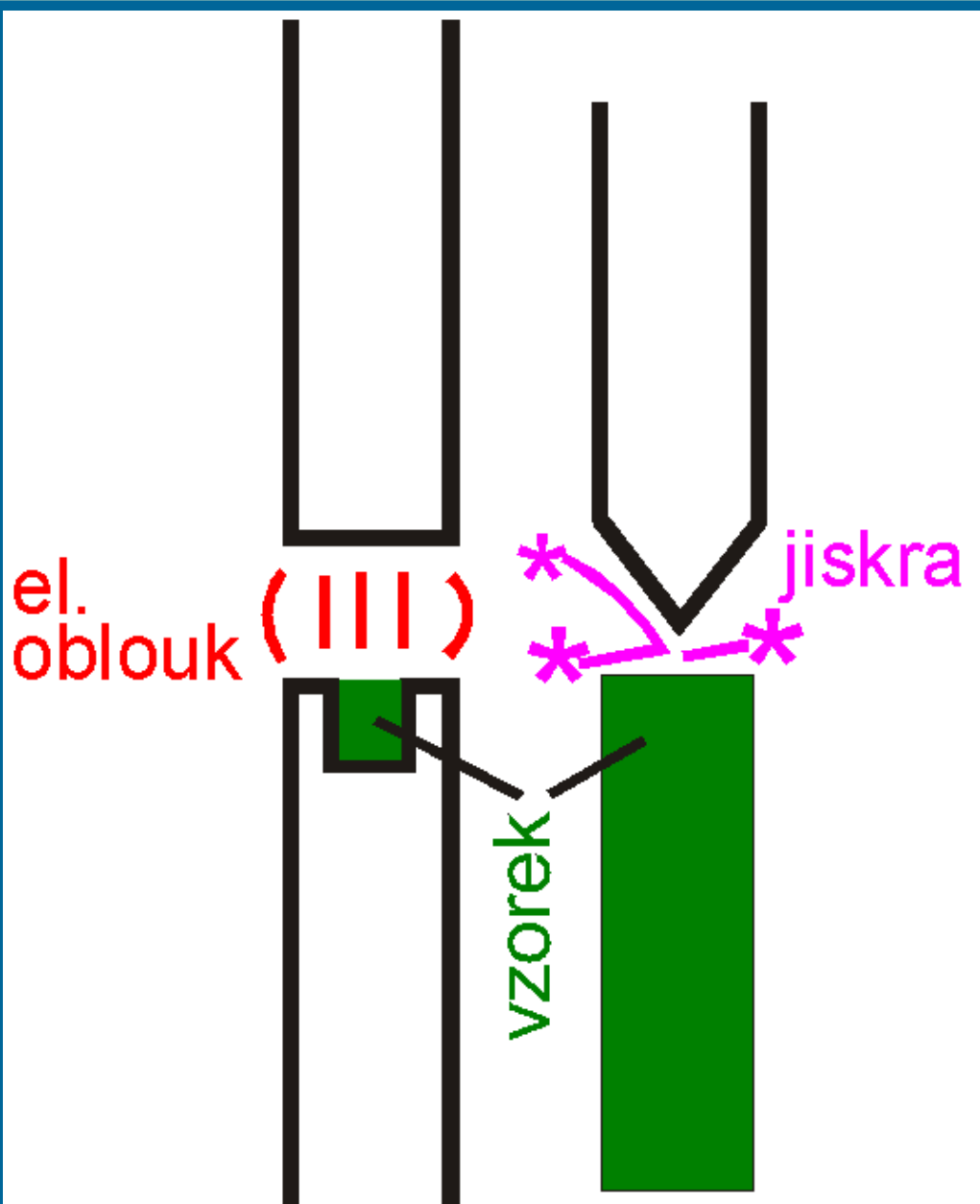
- pro kovy alkalických zemin

Atomová emisní spektrometrie

Excitační zdroj - PLAMEN



Atomová emisní spektrometrie



Excitační zdroj

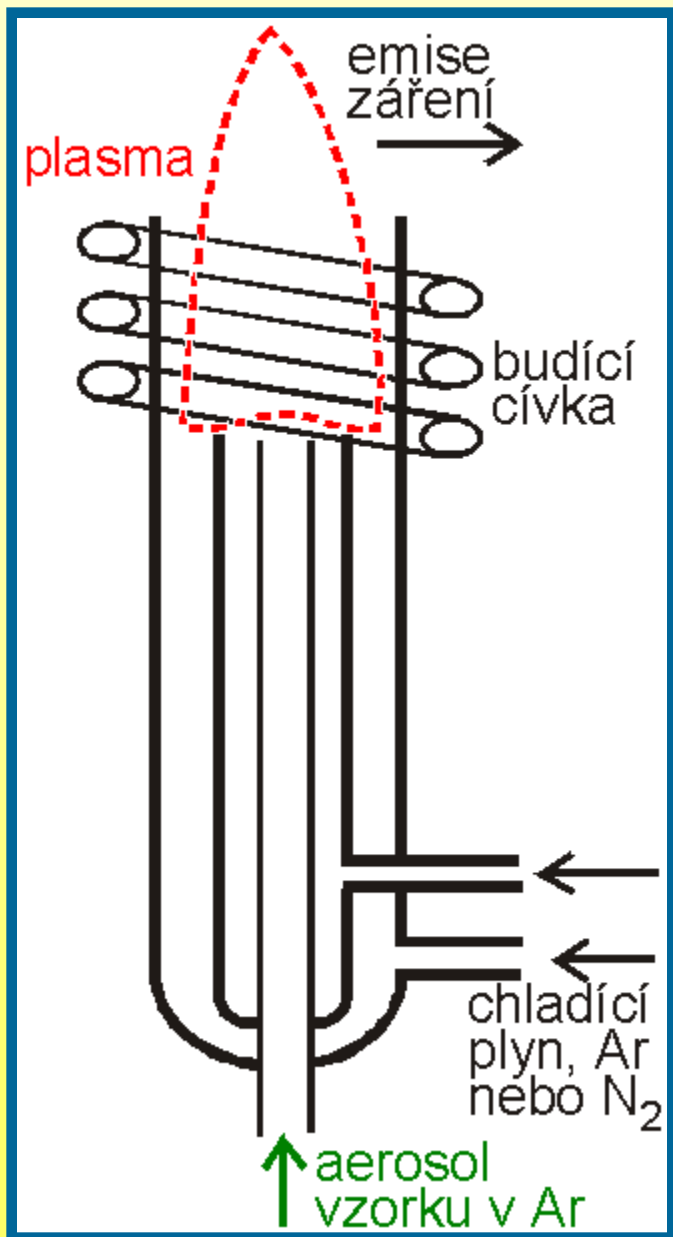
- ELEKTRICKÝ OBLOUK

- grafitové či kovové elektrody
- stejnoseměrný a střídavý

- JISKRA

- kovové elektrody
- z pracovní se odpaří malé množství vzorku

Atomová emisní spektrometrie



Excitační zdroj - ICP

- PLAZMOVÁ HLAVICE

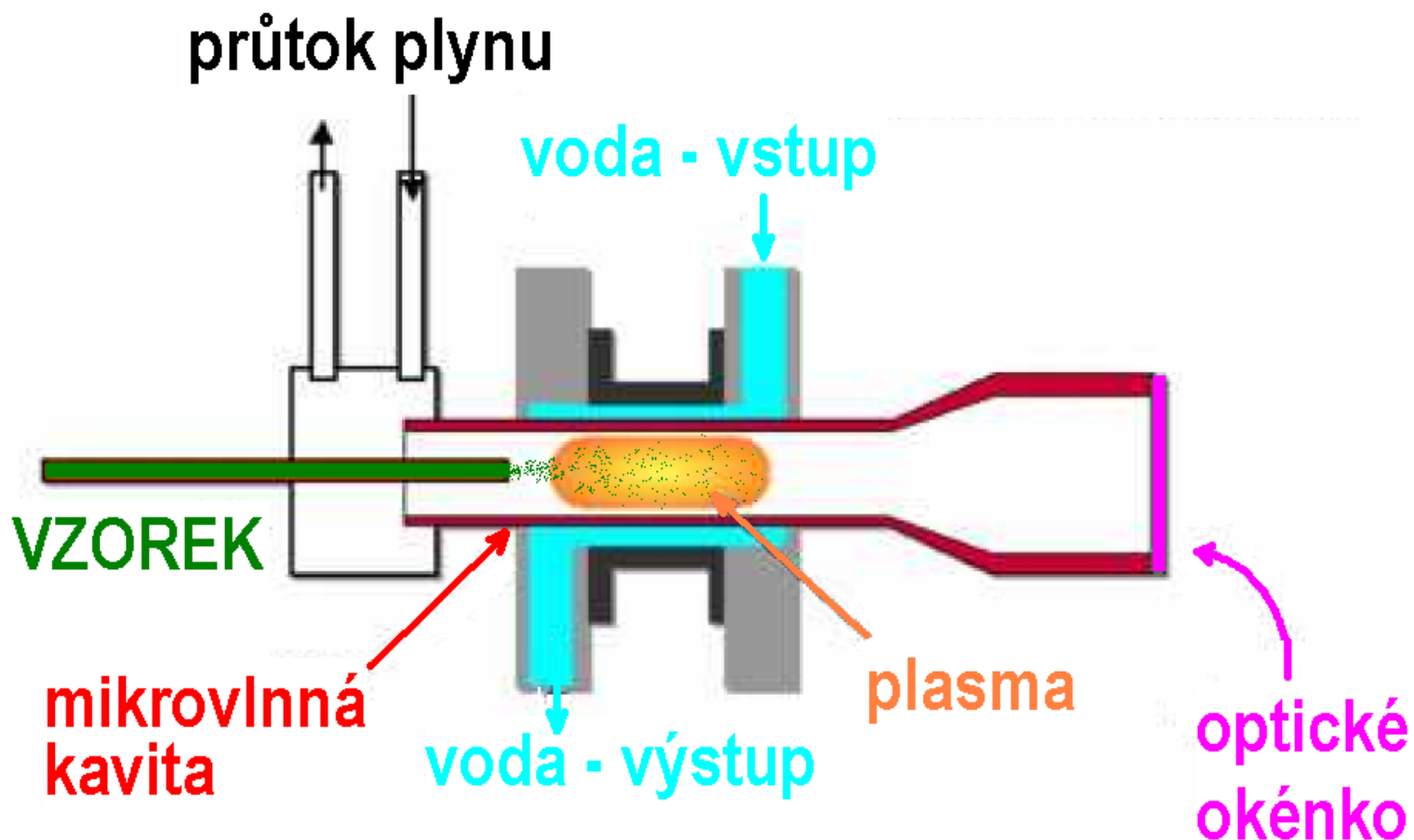


indukčně vázané plazma

- argonové kationty a elektrony tvoří jeho podstatu

Atomová emisní spektrometrie

MIKROVLNNÝ PLASMOVÝ ZDROJ



Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **SPEKTROMETRY a SPEKTROGRAFY**
- **spektrograf - plošný záznam spektra**
 - ↳ **mnohokanálová detekce záření**
 - ↳ **fotografická deska, diodové pole, CCD**
- **spektrometr - fotoelektrický detektor**
 - ↳ **jednokanálová detekce**

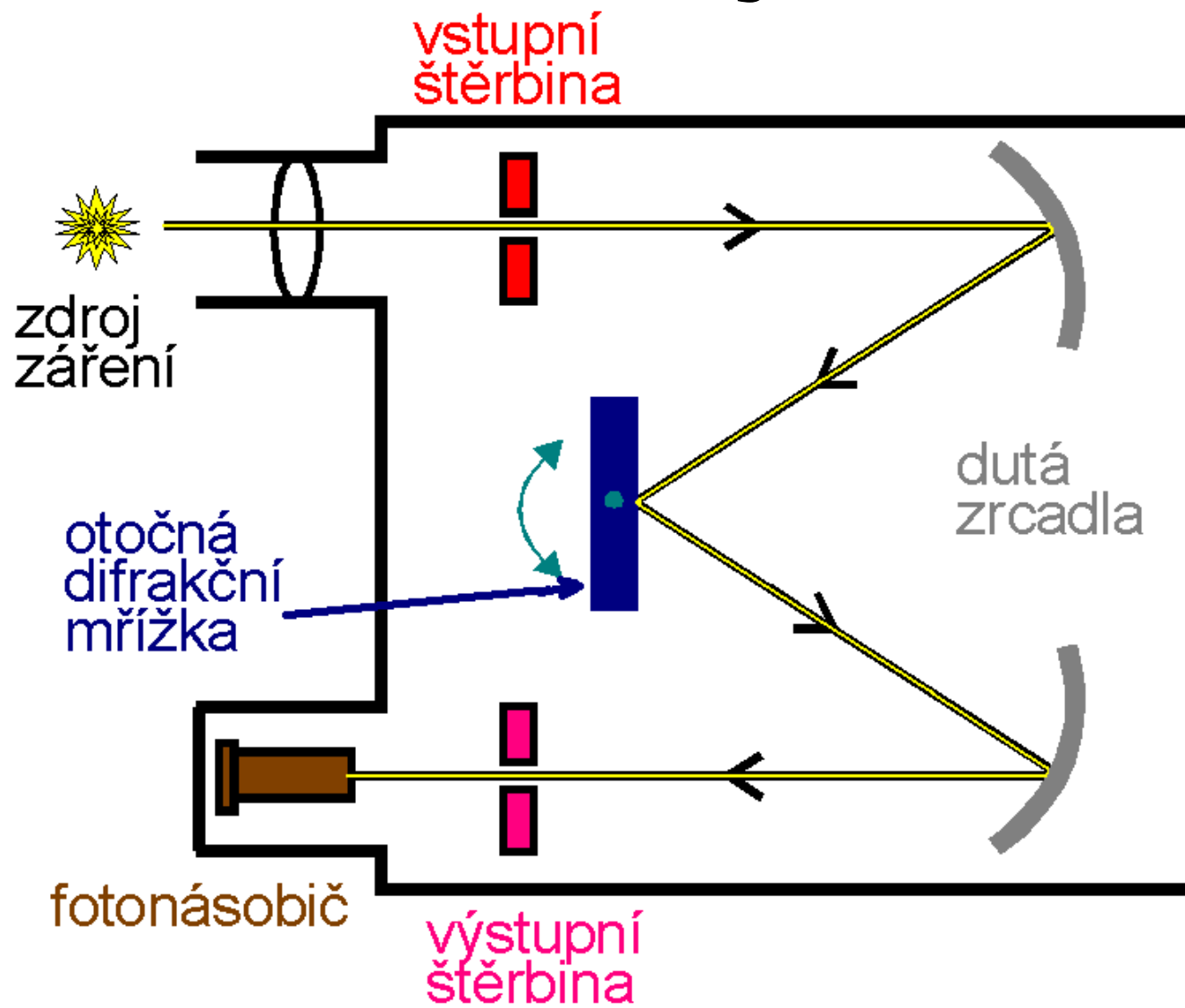
Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **ROZKLAD** EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ
- monochromátor - izolace úzkého spektrálního intervalu z polychromatického záření
 - ↳ vstupní štěrbina
 - ↳ **DISPERZNÍ PRVEK** (mřížka, hranol)
 - ↳ výstupní štěrbina
 - ↳ zaostřovací optika

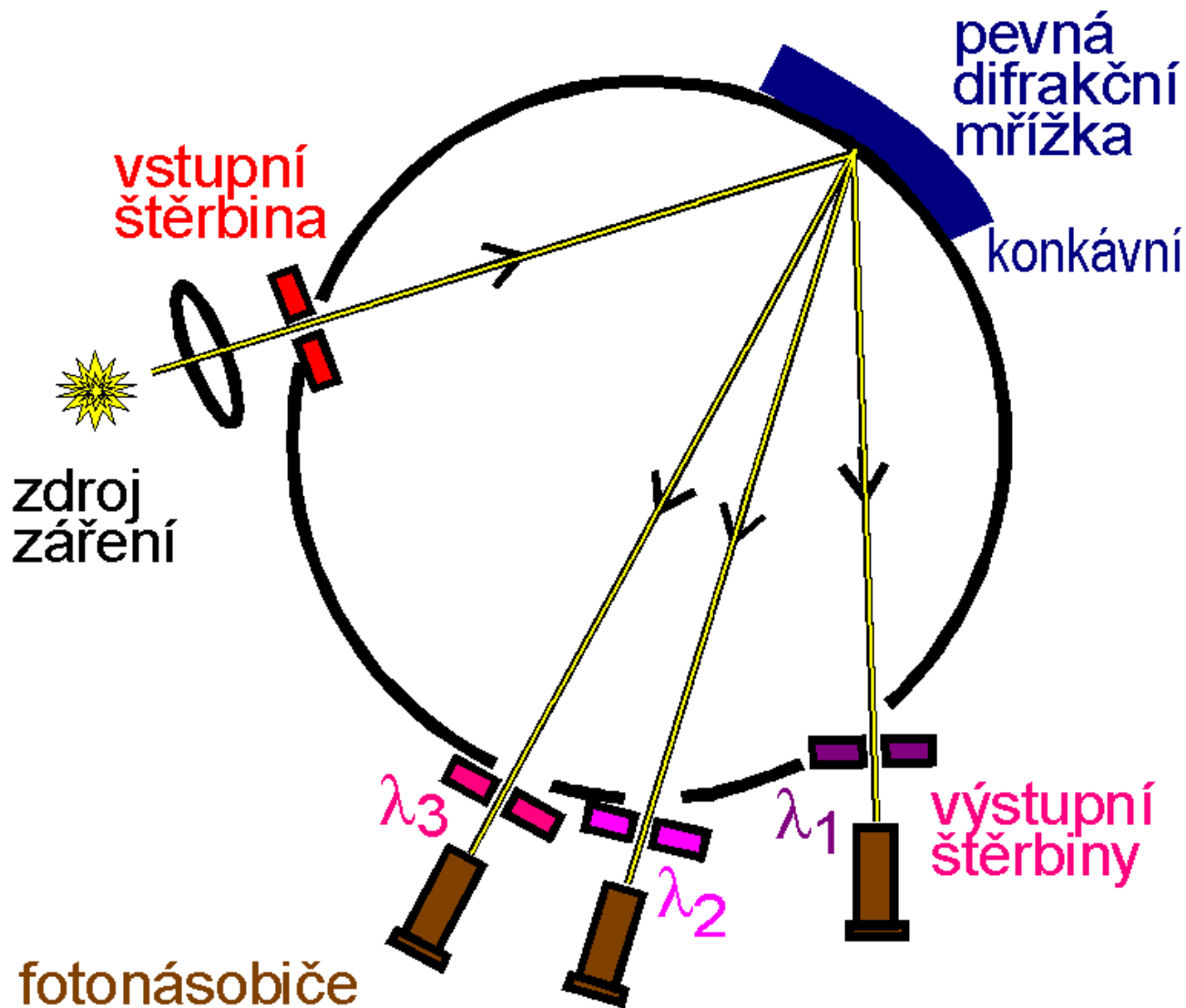
Atomová emisní spektrometrie

monochromátor - jednoduchý



Atomová emisní spektrometrie

Paschenova-Rungeova montáž s více detektory



Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **DETEKCE ZÁŘENÍ**
 - **FOTOGRAFICKÁ**
 - ↳ fotografická deska
 - ↳ film
 - **FOTOELEKTRICKÁ**
 - ↳ převod optického signálu na elektrický

Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

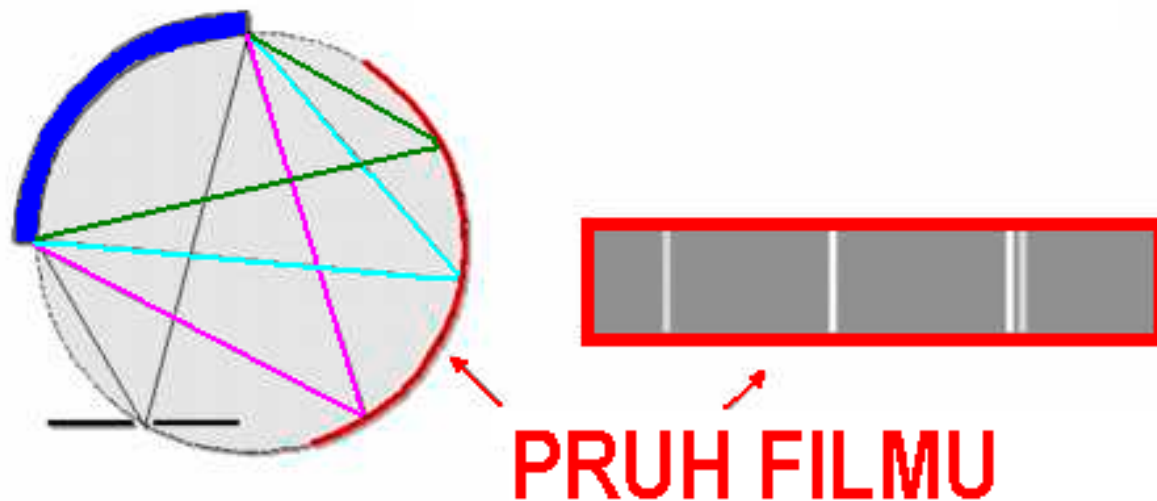
- **FOTOGRAFICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ**
 - doba expozice
 - citlivost v UV i viditelné oblasti
 - stabilní záznam
 - denzitometrické vyhodnocení míry zčernání

Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- FOTOGRAFICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ

FOTOGRAFICKÁ DETEKCE



Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **FOTOELEKTRICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ**
 - fotonka
 - fotoelektrický násobič (fotonásobič)
 - hradlový (selenový) článek
 - fotodiody, CCD detektory

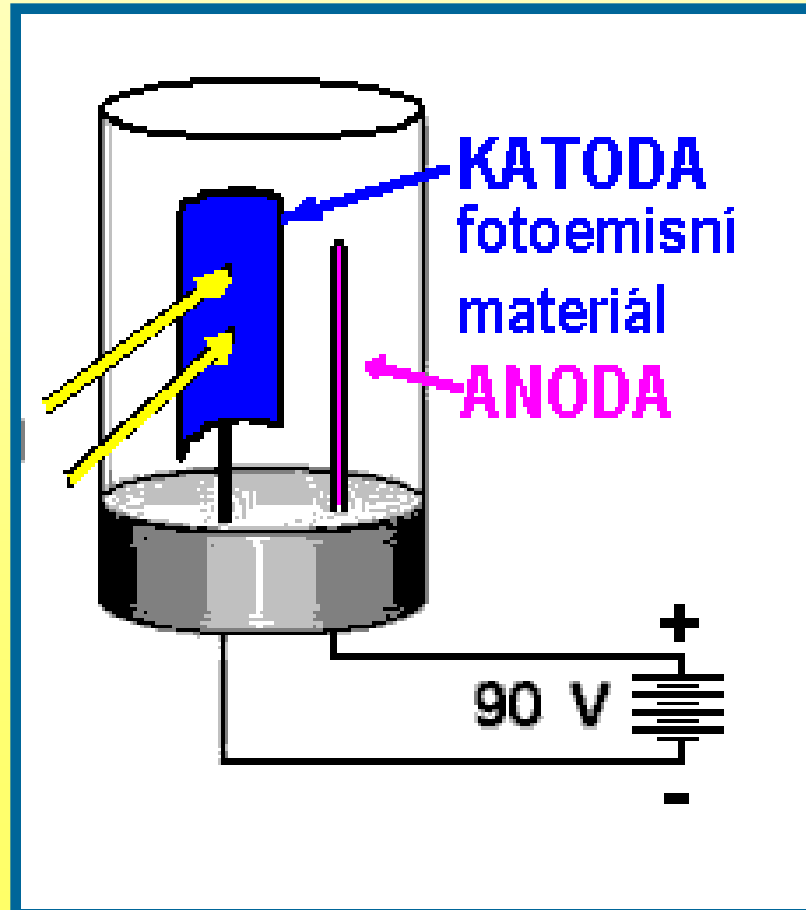
Atomová emisní spektrometrie

- FOTOELEKTRICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ**
 - fotonásobič (PM)**
 - integrátor, A/D převodník**
 - vícekanálové - až 60 PM**
 - rychlá analýza**
- CCD detektory - tisíce kanálů**

Atomová emisní spektrometrie

FOTOELEKTRICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ

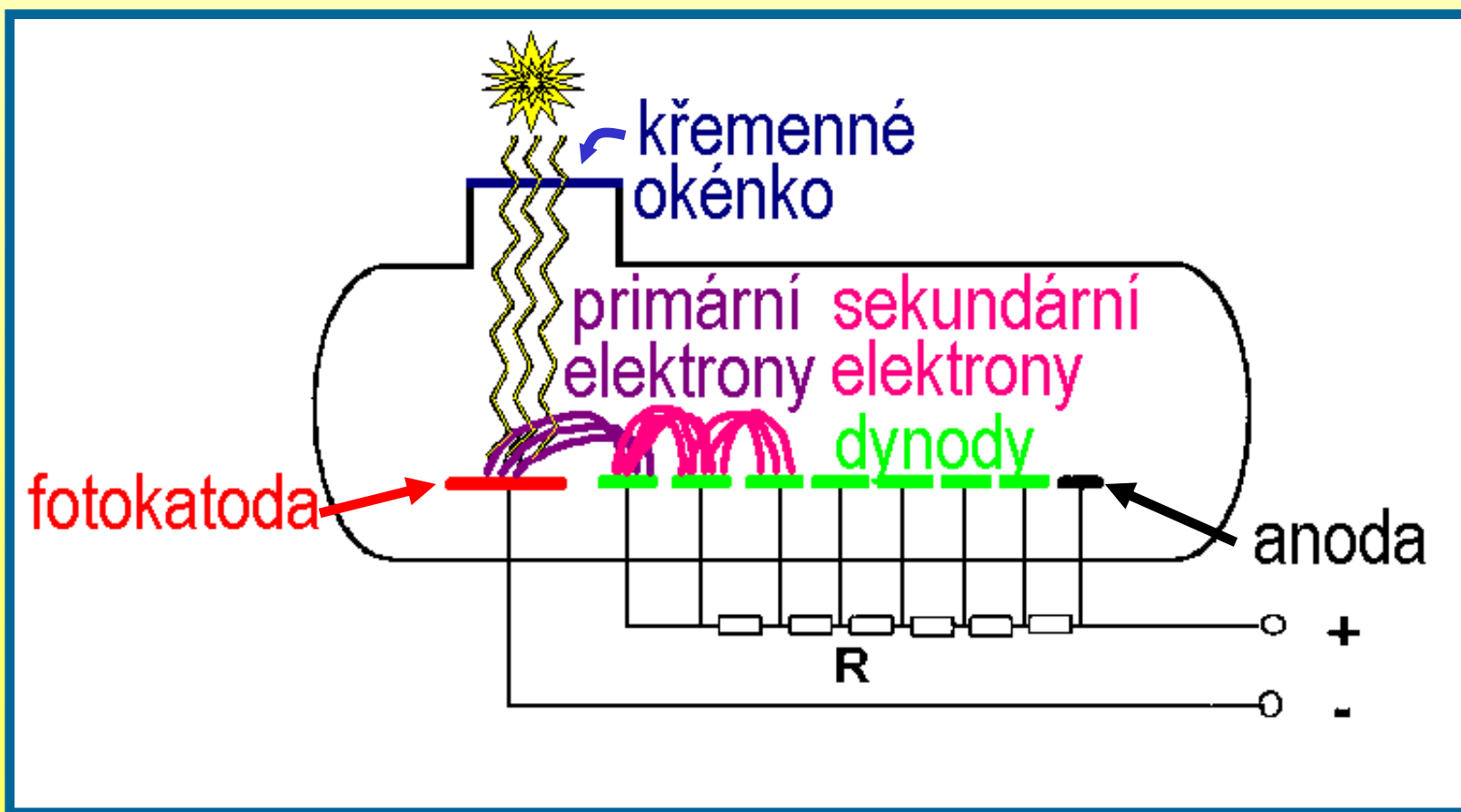
- fotonka



Atomová emisní spektrometrie

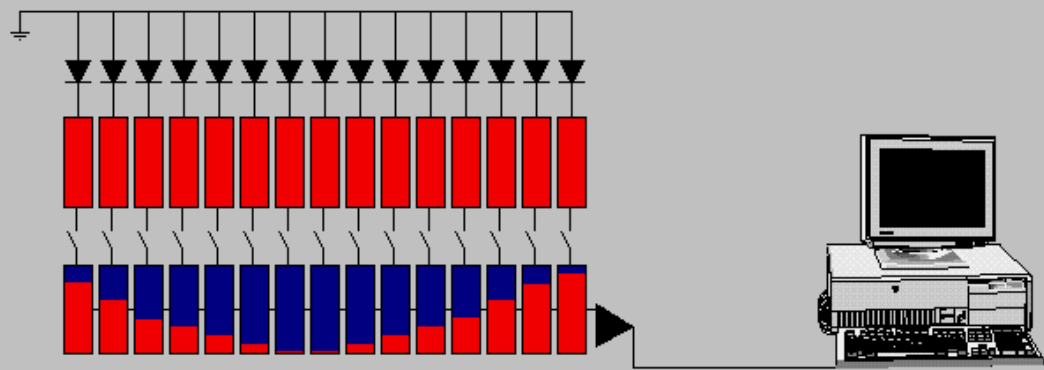
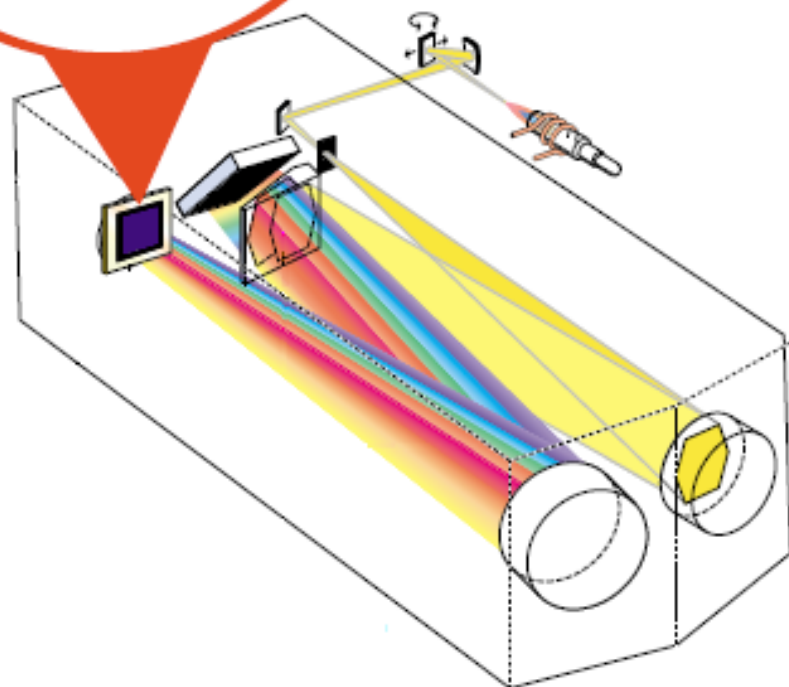
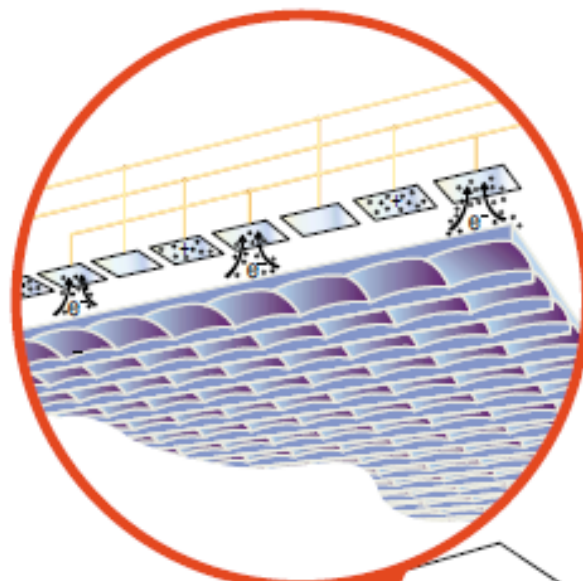
FOTOELEKTRICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ

- fotoelektrický násobič (fotonásobič)



Atomová emisní spektrometrie

**SPEKTROGRAF
SE CCD
DETEKTOREM**



Atomová emisní spektrometrie

PŘÍSTROJE

- **PLAMENOVÉ FOTOMETRY** - alkalické kovy, kovy alkalických zemin
 - ↳ málo čar - jednoduchá konstrukce
 - ↳ použití interferenčních filtrů, hradlového článku či fotonky
- **SPEKTROGRAFY**
 - ↳ excitace - oblouk či jiskra
 - ↳ fotografická deska v zobrazovací rovině disperzní optiky, CCD-detektorové pole

Atomová emisní spektrometrie

PŘÍSTROJE

- **SIMULTÁNNÍ PŘÍSTROJE - KVANTOMETRY**
 - ↳ sledování čar omezeného počtu prvků
 - ↳ Rowlandův kruh - řada vyhodnocovacích kanálů (pro jednotlivé vlnové délky) s fotonásobiči
- **SEKVENČNÍ PŘÍSTROJE**
 - ↳ plasmový zdroj
 - ↳ dvojitý monochromátor
 - ↳ fotoelektrická detekce

Atomová emisní spektrometrie

ICP- AES spektrometr



Atomová emisní spektrometrie

ATOMOVÝ EMISNÍ spektrometr - Paschen-Runge

polychromátor

- 60 kanálů

- jiskrový



Atomová emisní spektrometrie

ATOMOVÝ EMISNÍ spektrometr - CCD detekce



- 8000 detektorů

- 170 - 410 nm

- jiskrový

**ANALÝZA
SLITIN**

Atomová emisní spektrometrie

Kvantitativní spektrometrie

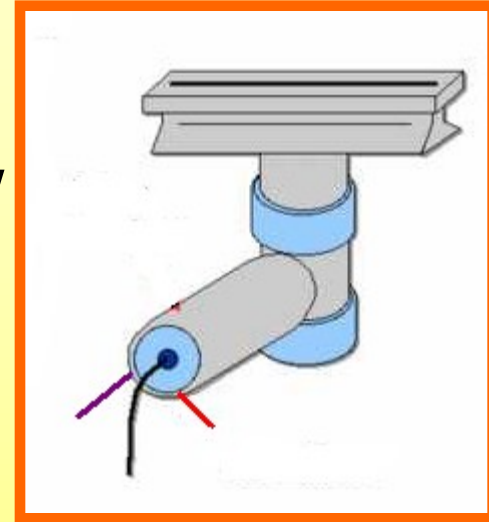
ATOMOVÁ EMISNÍ spektrometrie

- problém referenčního signálu
 - signál standardu
 - standard vnitřní
 - standard vnější
- analýza referenčních materiálů
 - ověřené referenční materiály (CRM)
- přenositelnost dat

Atomová ABSORPČNÍ spektrometrie

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

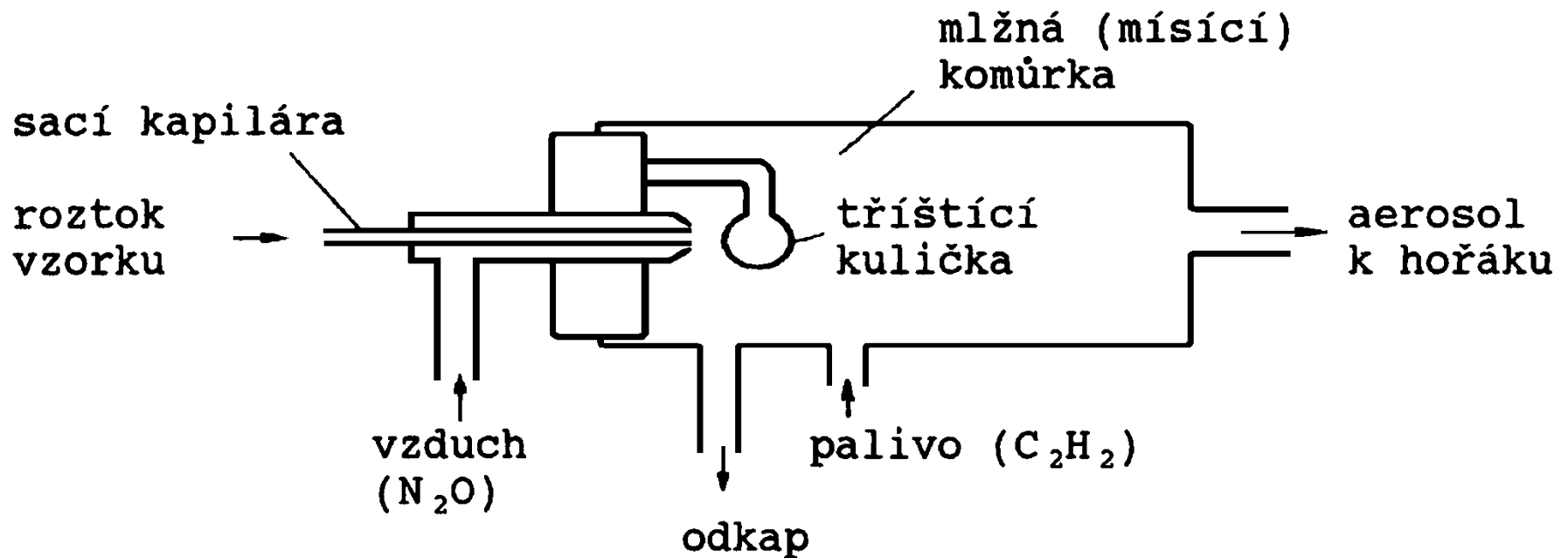
- absorpce neutrálními izolovanými atomy
 - čárové spektrum
 - v základním elektronovém stavu
- nutná atomizace - **ATOMIZÁTOR**
 - plamenová (podobnost k plamenové emisní spektrometrii)
 - ŠTĚRBINOVÝ HOŘÁK - optická délka - **5 - 10 cm**
 - **HYDRIDOVÁ TECHNIKA** - předchozí redukce prvků pomocí NaBH_4 v kyselém prostředí (As, Bi, Ge, Pb, Sn)
 - bezplamenová - elektrotermická („ETA“)
 - Hg – studené páry – redukce na kovovou rtuť



Atomová ABSORPČNÍ spektrometrie

nutná atomizace - ATOMIZÁTOR

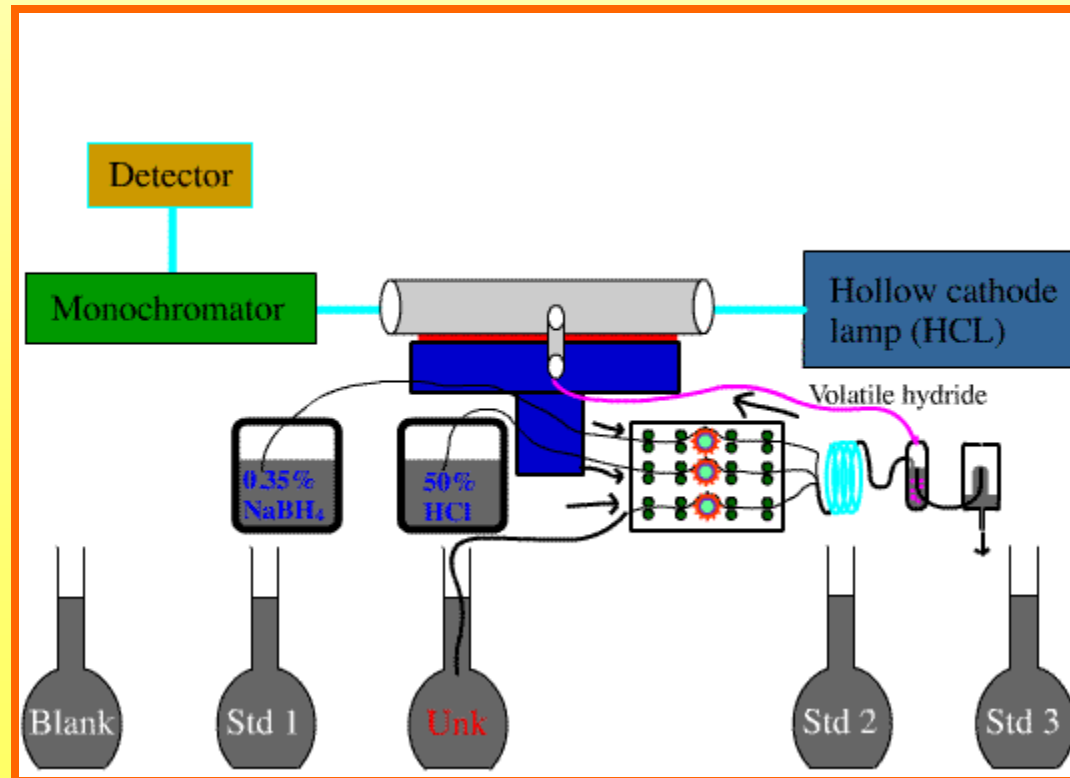
- plamenová - ZMLŽENÍ VZORKU



Atomová ABSORPČNÍ spektrometrie

nutná atomizace –HYDRIDOVÁ TECHNIKA

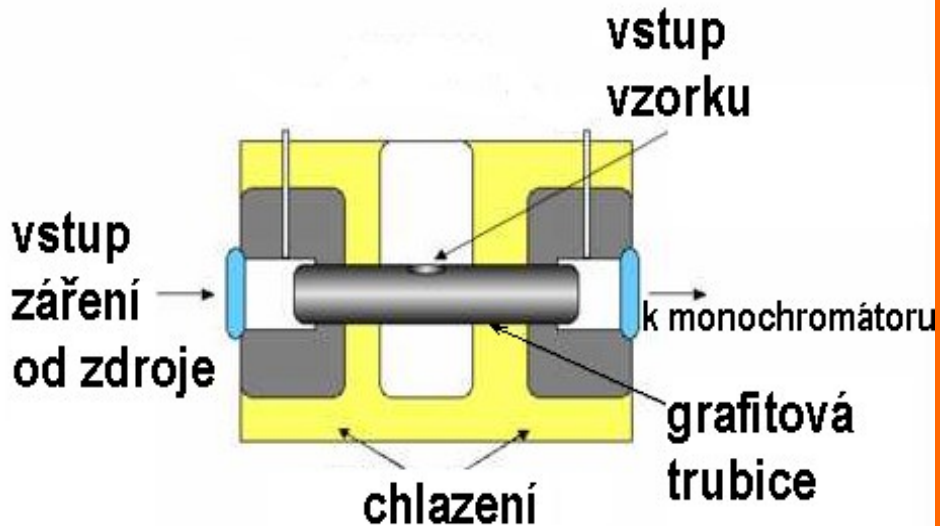
- absorpční prostředí získáno tepelným rozkladem plynů
- As, Sb, Bi, Se, Te, Sn, Pb – redukce NaBH_4
- těkavé hydridy proudem inertního plynu vedeny do vyhřívané křemenné trubice – tam absorpce záření



Atomová ABSORPČNÍ spektrometrie

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- bezplamenová - elektrotermická („ETA“) atomizace
- ohřev vzorku v pícce - grafitové (wolframové, tantalové)
- inertní atmosféra



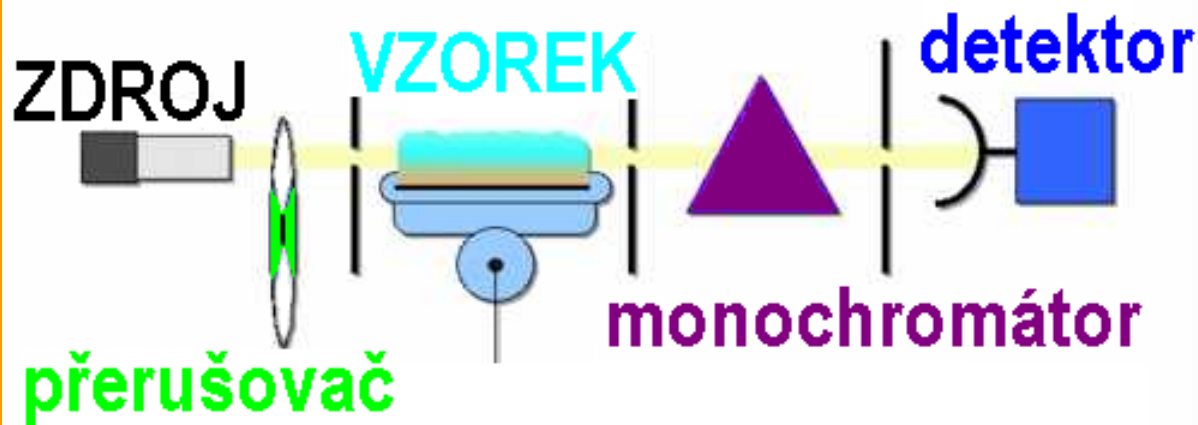
- tři fáze

- odstranění rozpouštědla (120°C)
- zpopelnění (500°C)
- atomizace ($2000 - 3300^{\circ}\text{C}$)

Atomová ABSORPČNÍ spektrometrie

ATOMOVÝ ABSORPČNÍ spektrometr

JEDNOPAPRSKOVÝ ATOMOVÝ ABSORPČNÍ SPEKTROMETR



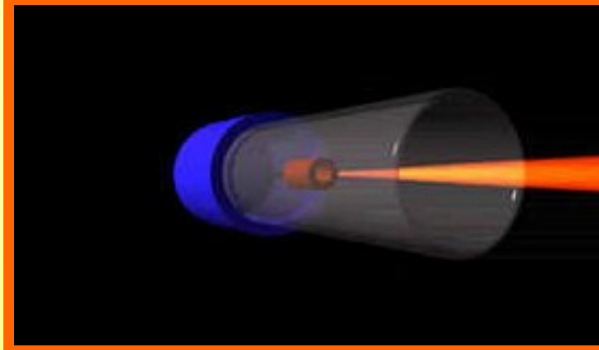
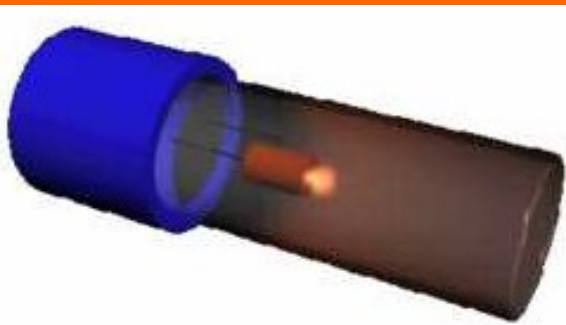
propan/vzduch
acetylen/vzduch
acetylen/N₂O

frekvenčně
modulovaný
signál ze zdroje

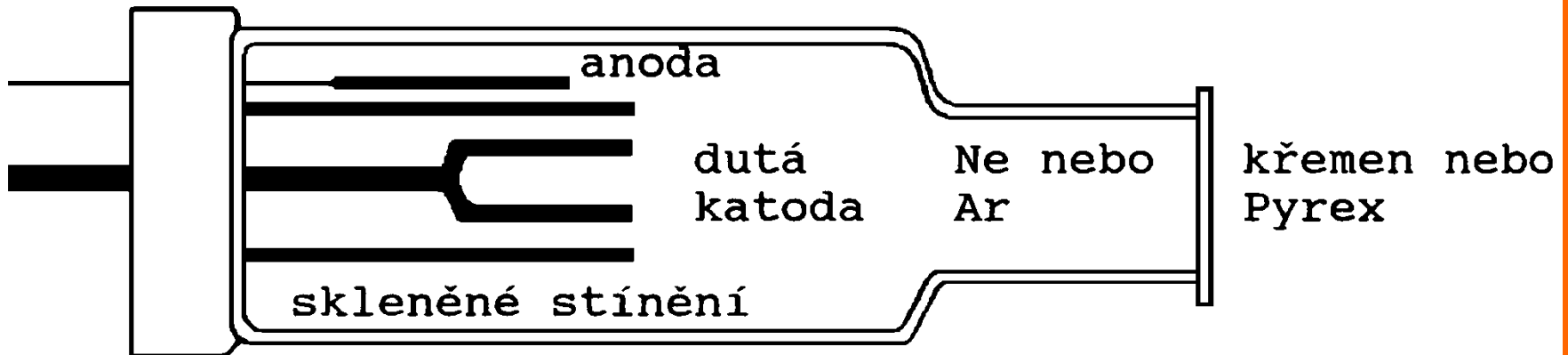
Atomová ABSORPČNÍ spektrometrie

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- ZDROJ ZÁŘENÍ - výbojka s dutou katodou



(hollow cathode - HC)
pro více než 60 prvků



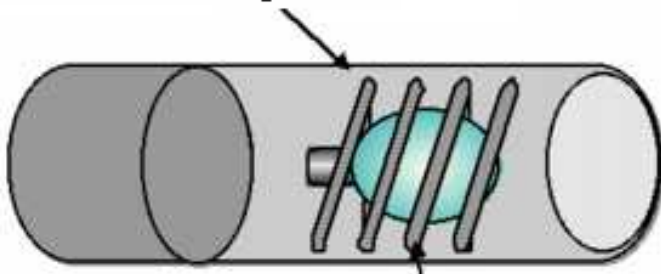
Atomová ABSORPČNÍ spektrometrie

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- ZDROJ ZÁŘENÍ - bezelektrodová výbojka - EDL

BEZELEKTRODOVÁ VÝBOJKA

generátor radiofrekvenčního či mikrovlnného pole



zatavená sůl kovu

- miligramová množství těkavých solí
- vhodné pro těkavé prvky As, Se, Te

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- záznam absorbance během rozprašování do plamene**
- záznam absorbance během celého „ETA“ cyklu**

INTERFERENCE

- spektrální - překryv absorpce analytu signály interferentů**
- chemické - chemické procesy během atomizace**

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

STANOVENÍ PRVKŮ V ANORG. I ORG. MATRICÍCH

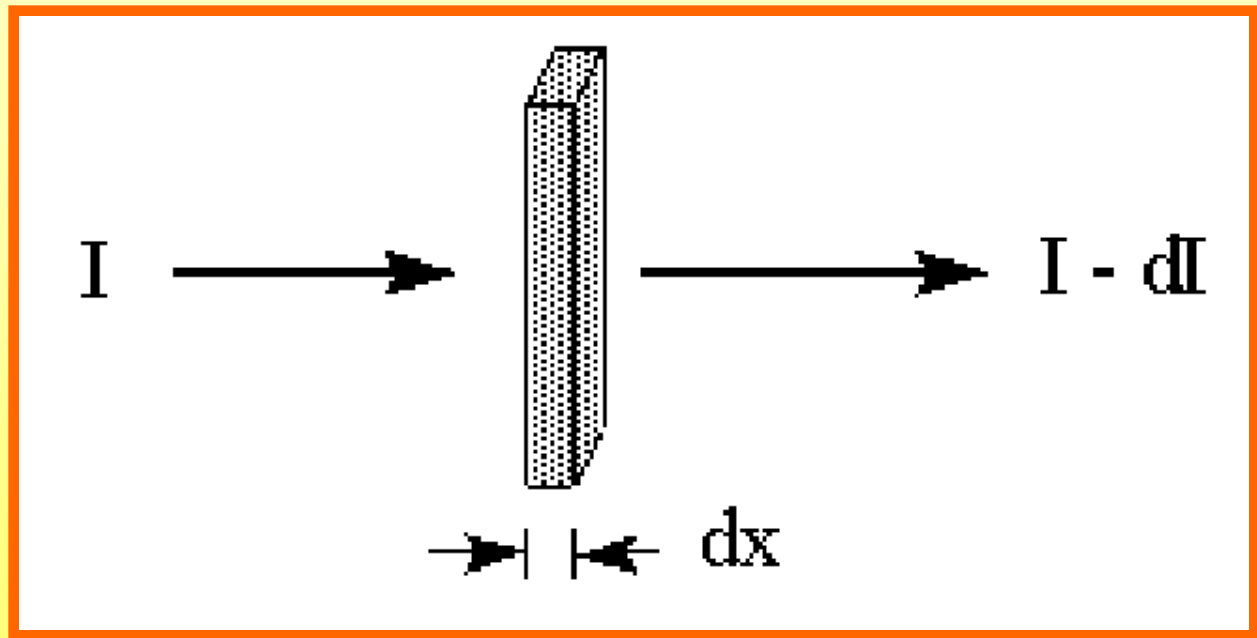


Kvantitativní spektrometrie - vztah k tloušťce vrstvy

Bouguer (1729), Lambert (1760)

$$-dI = k I dx$$

$$-\frac{dI}{I} = k dx$$



$$-\frac{dI}{I} = k dx$$

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = k b$$

Kvantitativní spektrometrie

- vztah ke koncentraci

Beer (1852) - vyjádření vztahu pro k

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = k b$$

napierovský
absorpční koeficient

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \left(\frac{k}{2.303}\right)b$$

$$\left(\frac{k}{2.303}\right) = a$$

dekadický absorpční
koeficient

$$a = \varepsilon c$$

(dekadický) molární
absorpční koeficient

$$k = \kappa c$$

napierovský molární
absorpční koeficient

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = A$$

$$A = \varepsilon b c$$

Kvantitativní spektrometrie

SPEKTRÁLNÍ VELIČINA – pro absorpční metody

- ABSORBANCE

DŮLEŽITÉ FAKTORY

- vlnová délka vstupního záření

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} b c$$

- eliminace jiných optických jevů - rozptyl, odraz, lom, fluorescence ...

- eliminace saturačního efektu

- směs analytů

$$(A_{\lambda})_i = (\varepsilon_{\lambda})_i b c_i$$

$$A = \sum_{i=1}^N (A_{\lambda})_i$$

Kvantitativní spektrometrie

ABSORPČNÍ METODY

- efekty ovlivňující hodnotu
molárního absorpčního koeficientu $(\epsilon_{\lambda})_i$

DŮLEŽITÉ FAKTORY

- závislost na vlnové délce vstupního záření
- chemické reakce analytu
- mezimolekulové interakce s rozpouštědlem
- mezimolekulové interakce s jinými analyty
- vliv teploty na stabilitu analytu

Kvantitativní spektrometrie

ABSORPČNÍ METODY

- ABSORBANCE - neměříme před a za vzorkem,
ale SE VZORKEM a BEZ VZORKU
- jednopaprskové a dvoupaprskové uspořádání
- KOREKCE POZADÍ - vlivy matrice, další vlivy

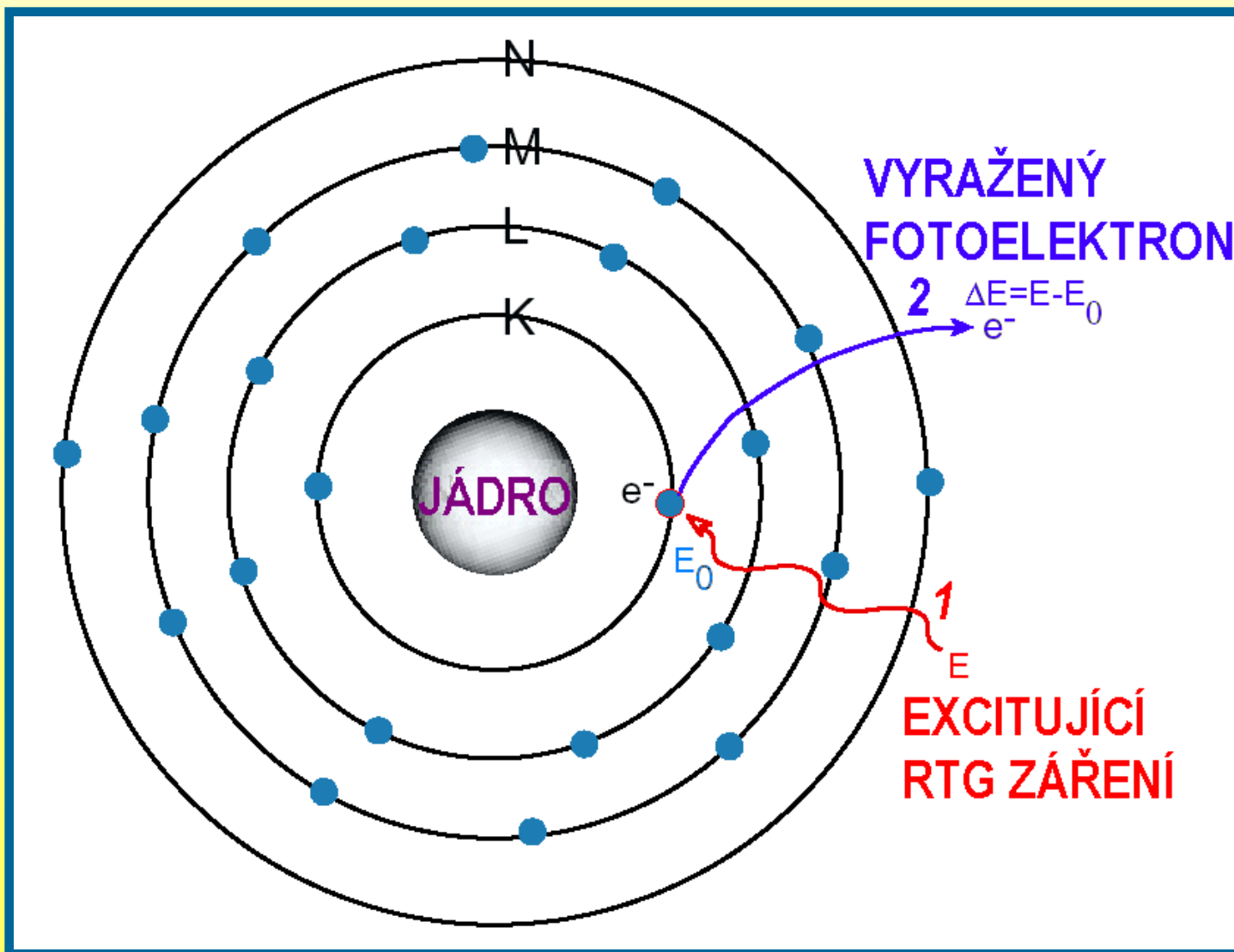
Rentgenová fluorescenční analýza

RTG záření - 0,01 až 10 nm

- **absorpce** - sama o sobě analyticky nevýznamná
- **difrakce** - strukturní analýza
- **sekundární emise - fluorescence** - prvková analýza
 - ↳ X-ray fluorescence - **XRF**

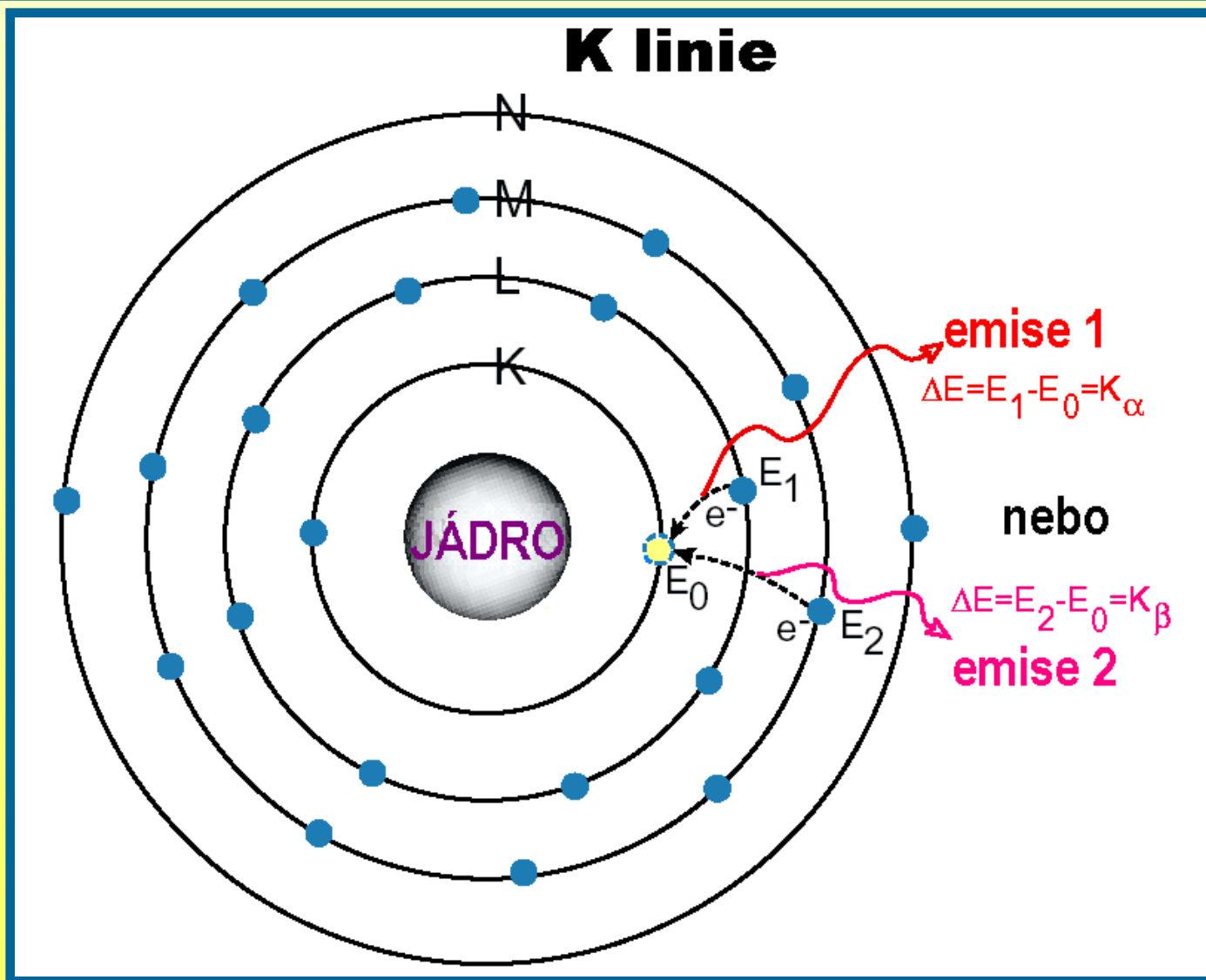
XRF

PODSTATA JEVU - 1) VZNIK VAKANCE



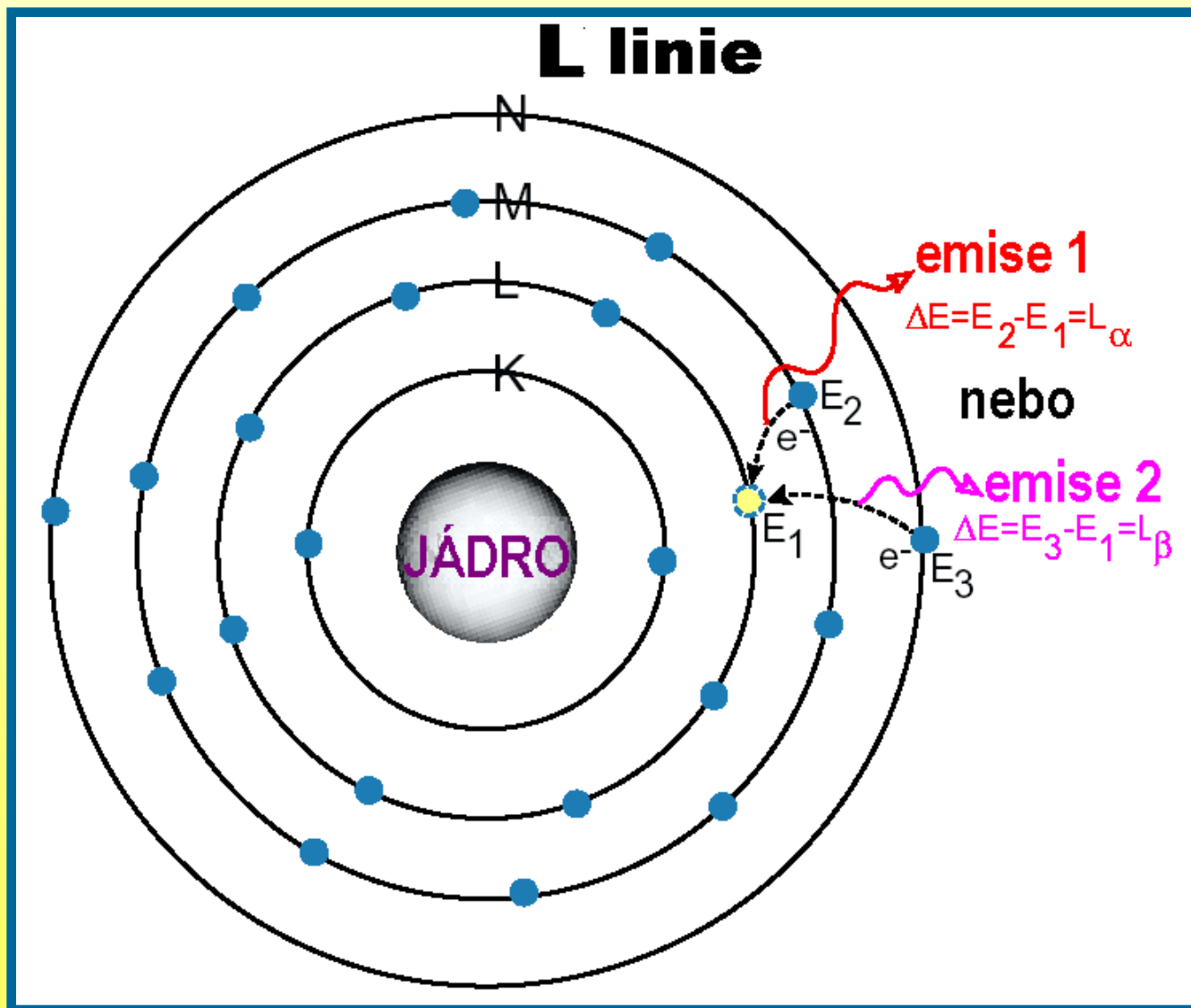
XRF

PODSTATA JEVU - 2) ZAPLNĚNÍ VAKANCE



XRF

PODSTATA JEVU - 2') ZAPLNĚNÍ VAKANCE



XRF

Instrumentace

Zpracování emitovaného záření

- **DISPERZNÍ** PŘÍSTROJE

↳ VZOREK - KOLIMÁTOR - MONOCHROMÁTOR -
- KOLIMÁTOR - DETEKTOR

↳ *místo interferencí na mřížce interference na
krystalových plochách*

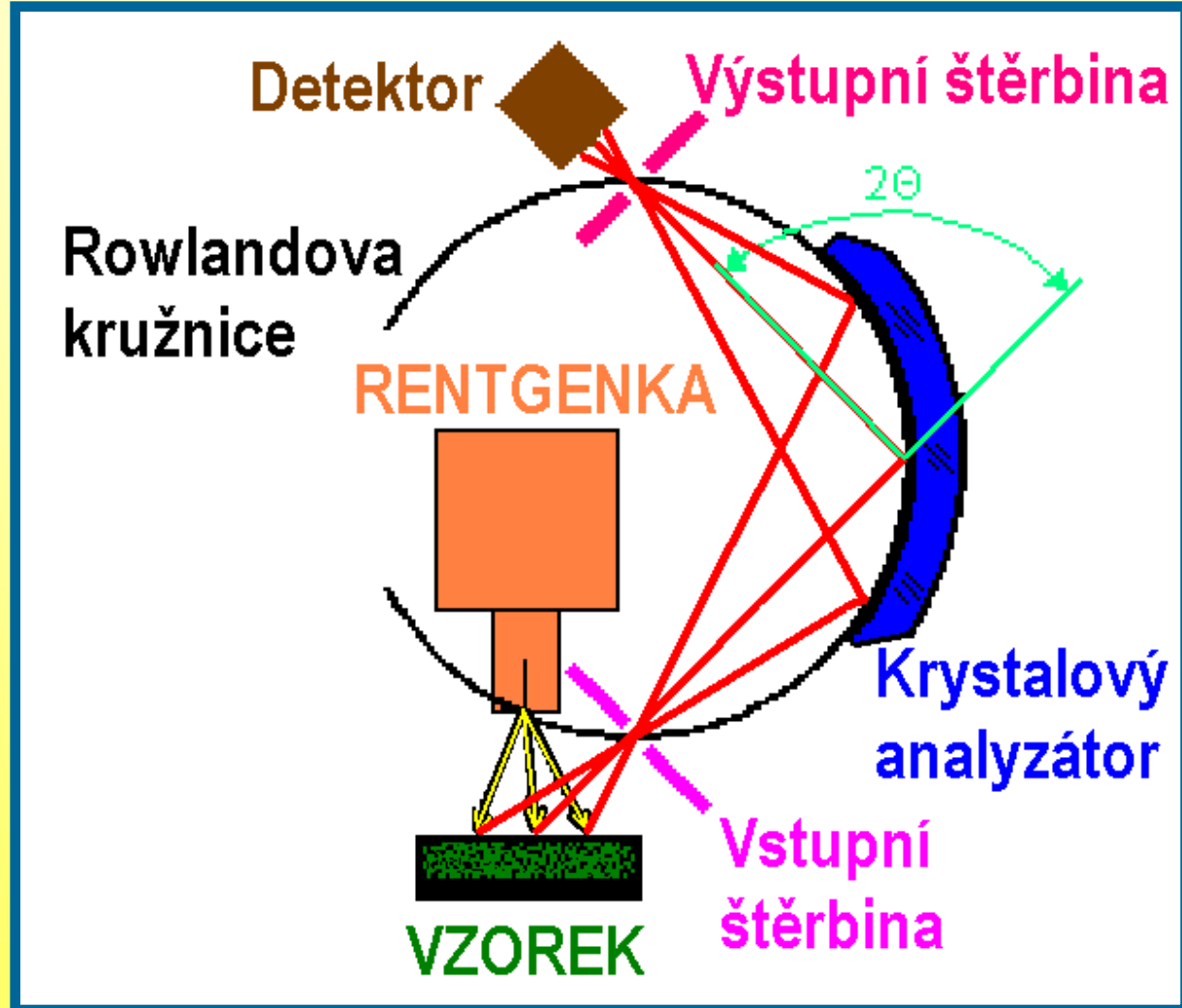
- **NEDISPERZNÍ** PŘÍSTROJE

↳ chybí MONOCHROMÁTOR

↳ zpracování signálu - mnohakanálový
analýzátor

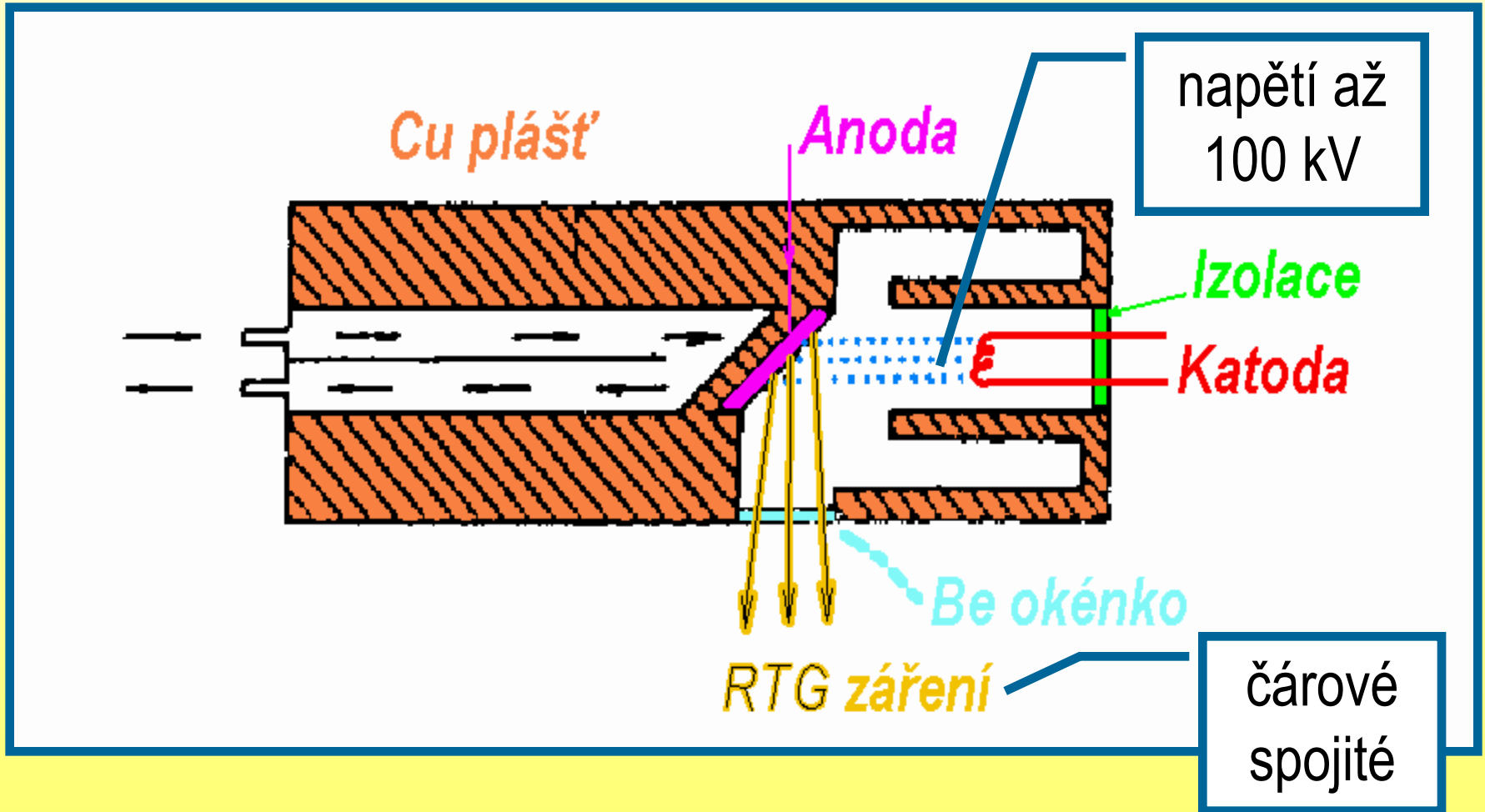
XRF

Instrumentace



XRF

Instrumentace



Zdroj budícího záření - RENTGENKA

- radionuklidy (mobilní př.)

Vzorkový prostor

- držák transparentní pro RTG záření
 - materiály z lehkých prvků
 - hliník, polyethylen
- úprava (forma) vzorků - roztoky
 - tablety s boraxem, či „voskem“
 - (lisovaný) prášek
 - ploché válečky slitin

XRF Instrumentace

Krystalový analyzátor

- difrakce RTG záření na krystalu
- dráhové rozdíly při odrazech na jednotlivých krystalových rovinách
- interference fázově posunutých paprsků
- materiály

vzdálenost krystalových ploch

- topaz ($\lambda \approx 0,267 - 0,024$ nm)	0,1356 nm
- LiF ($\lambda \approx 0,397 - 0,035$ nm)	0,2014 nm
- NaCl ($\lambda \approx 0,555 - 0,049$ nm)	0,2820 nm
- EDDT ($\lambda \approx 0,867 - 0,077$ nm)	0,4404 nm

Detektory

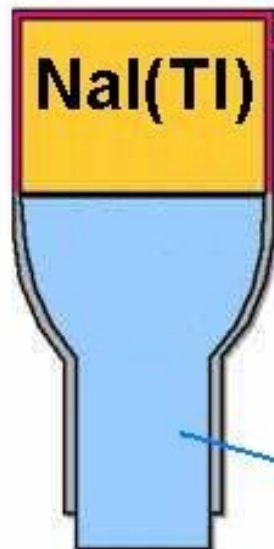
- trubice plněné inertním plynem (Ar)
 - ionizace plynu RTG zářením
 - proporcionální detektor
 - Geigerova trubice
- polovodičové detektory
 - tvorba páru „elektron-díra“
 - v polovodičích - Si(Li), Ge(Li)
 - chlazené kapalným dusíkem

XRF Instrumentace

Detektory

- scintilační detektor Na(Tl)I, stilben, terphenyl

SCINTILAČNÍ DETEKTOR



HLINÍKOVÝ KRYT

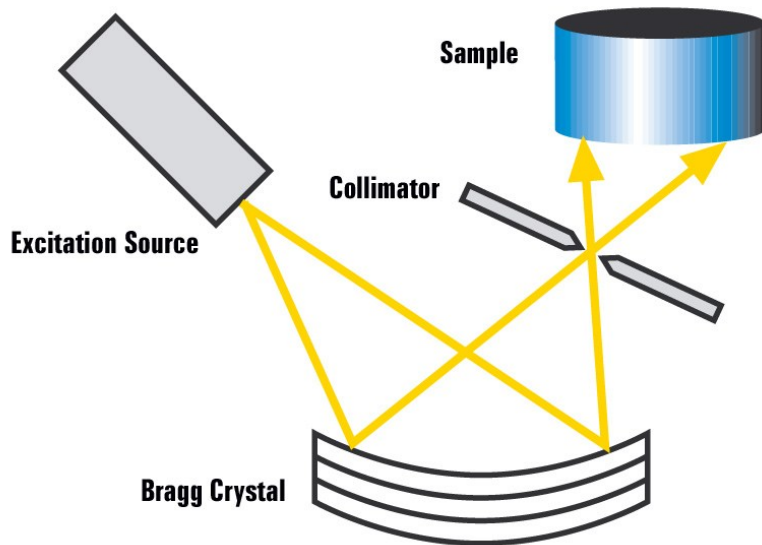
ochrana krystalu před
vlhkostí a kontaminací

vnitřní povrch reflexní
- omezení ztrát
scintilačního záření

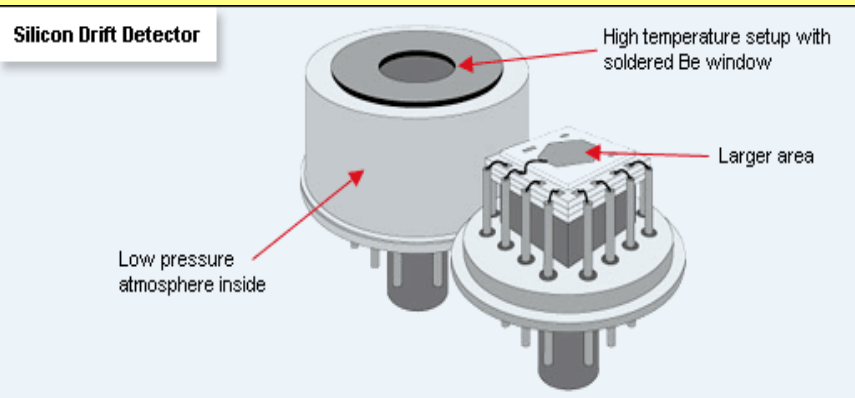
FOTONÁSOCIČ

XRF Instrumentace

„Energio-disperzní“ instrumentace



- Uzavřený, kompaktní optický systém se zakřiveným krystalem má největší podíl na dosažených úrovních citlivostí pro prvky jako jsou Na, Mg, Al, Si, P, S a Cl.
- Optický systém může být evakuován nebo proplachován He pro dosažení lepších detekčních limitů na lehkých prvcích.

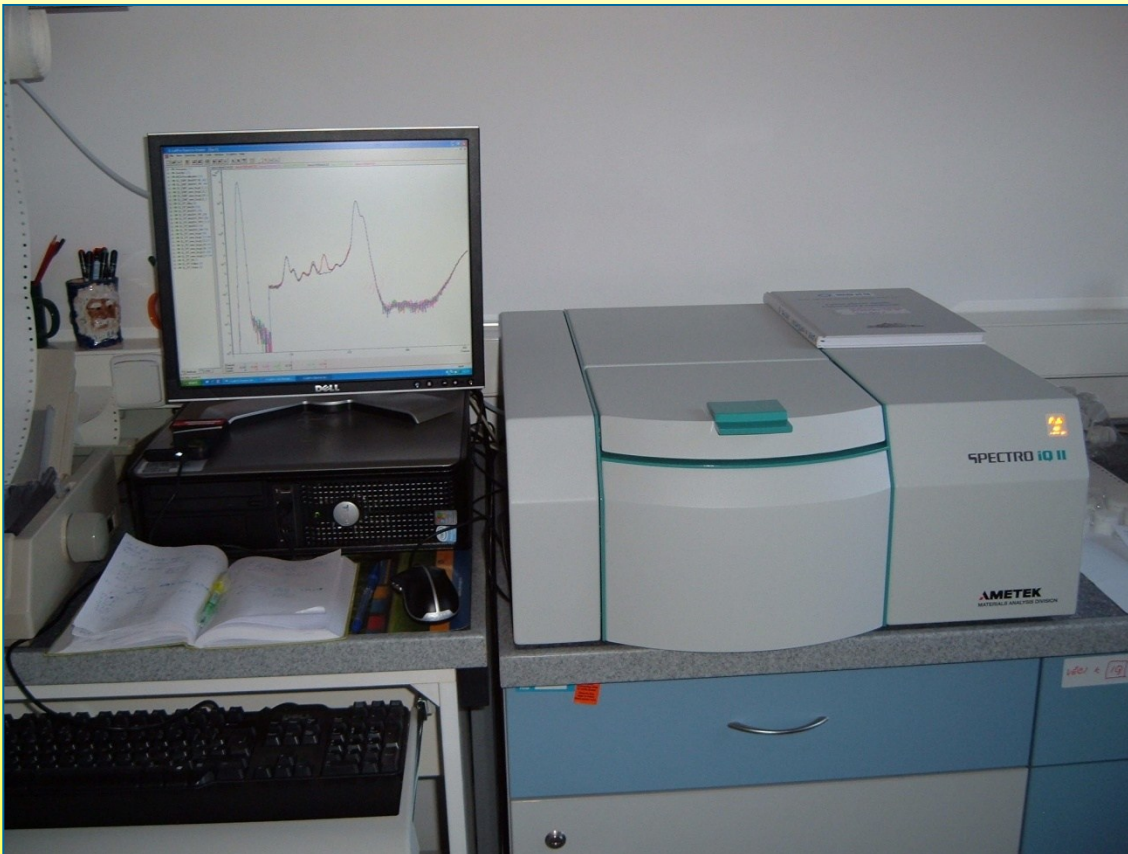


XRF Instrumentace

- Energo-disperzní RTG fluorescenční spektrometr SPECTRO iQ II (SPECTRO Analytical Instruments, SRN)

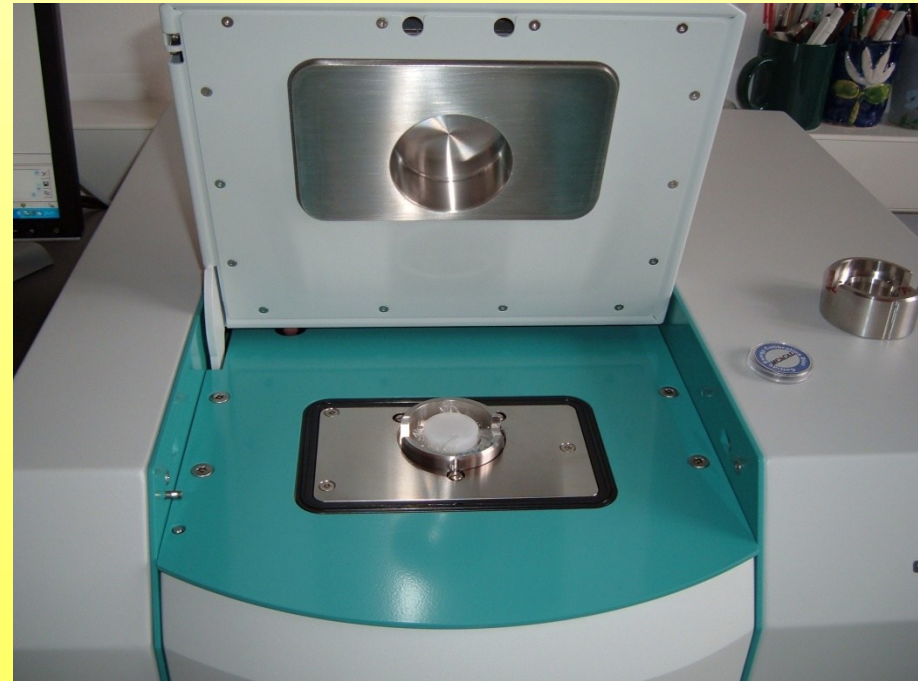
Nízkovýkonová
50W rentgenka
s Pd anodou

He proplach



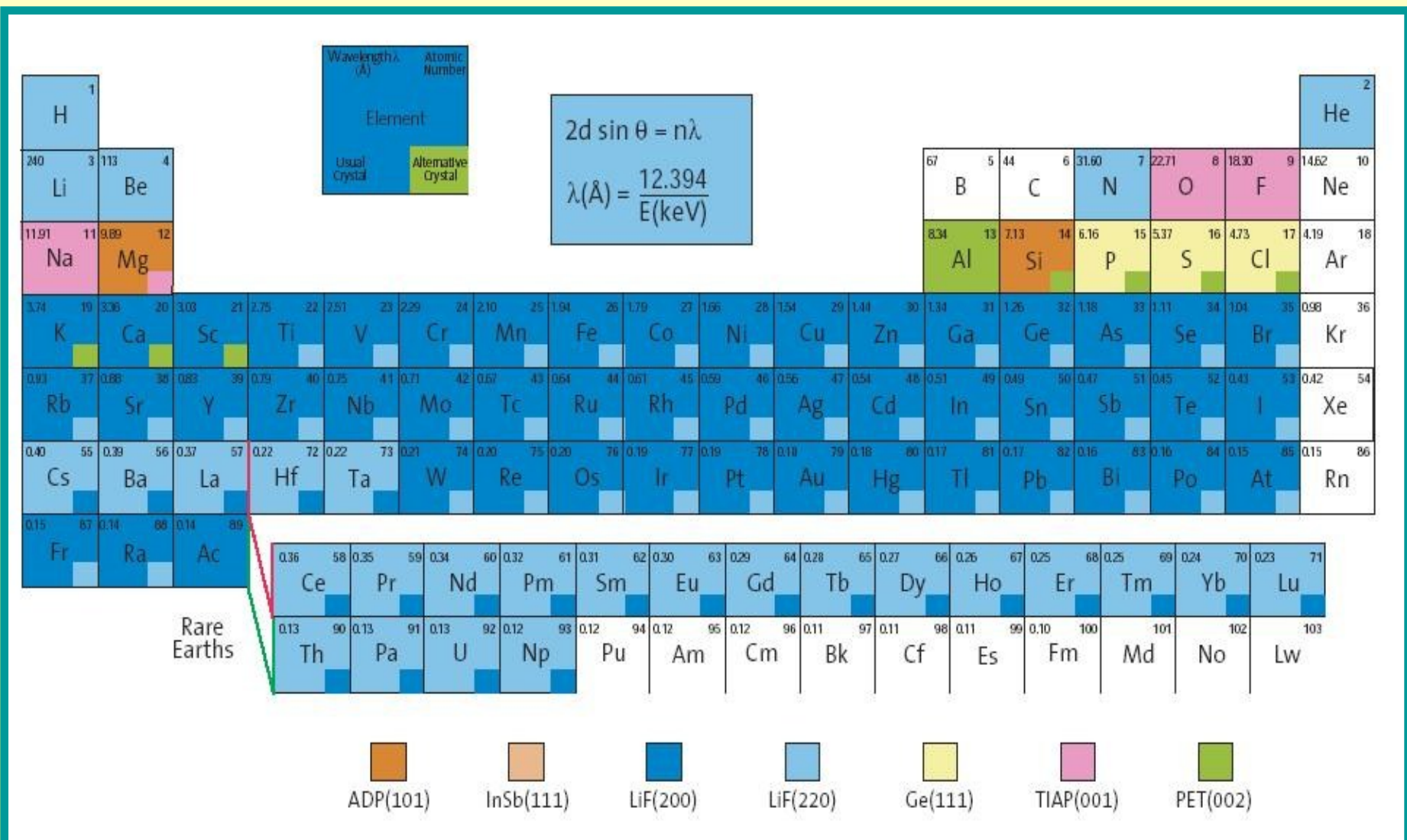
XRF Instrumentace

- Energo-disperzní RTG fluorescenční spektrometr SPECTRO iQ II (SPECTRO Analytical Instruments, SRN)



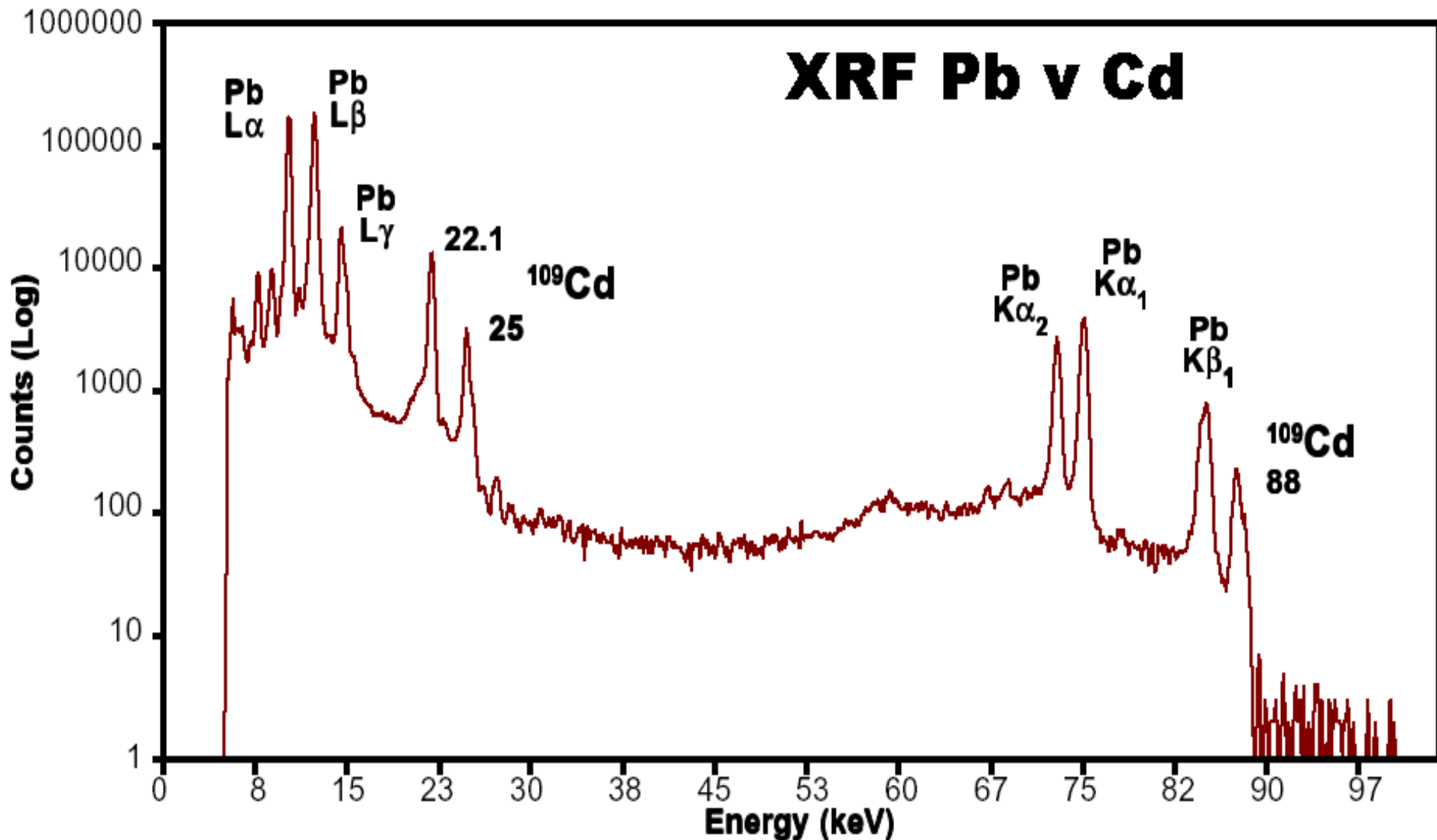
XRF - spektra a jejich interpretace

WD-XRF, ED-EXRF - 90% prvků periodické tabulky

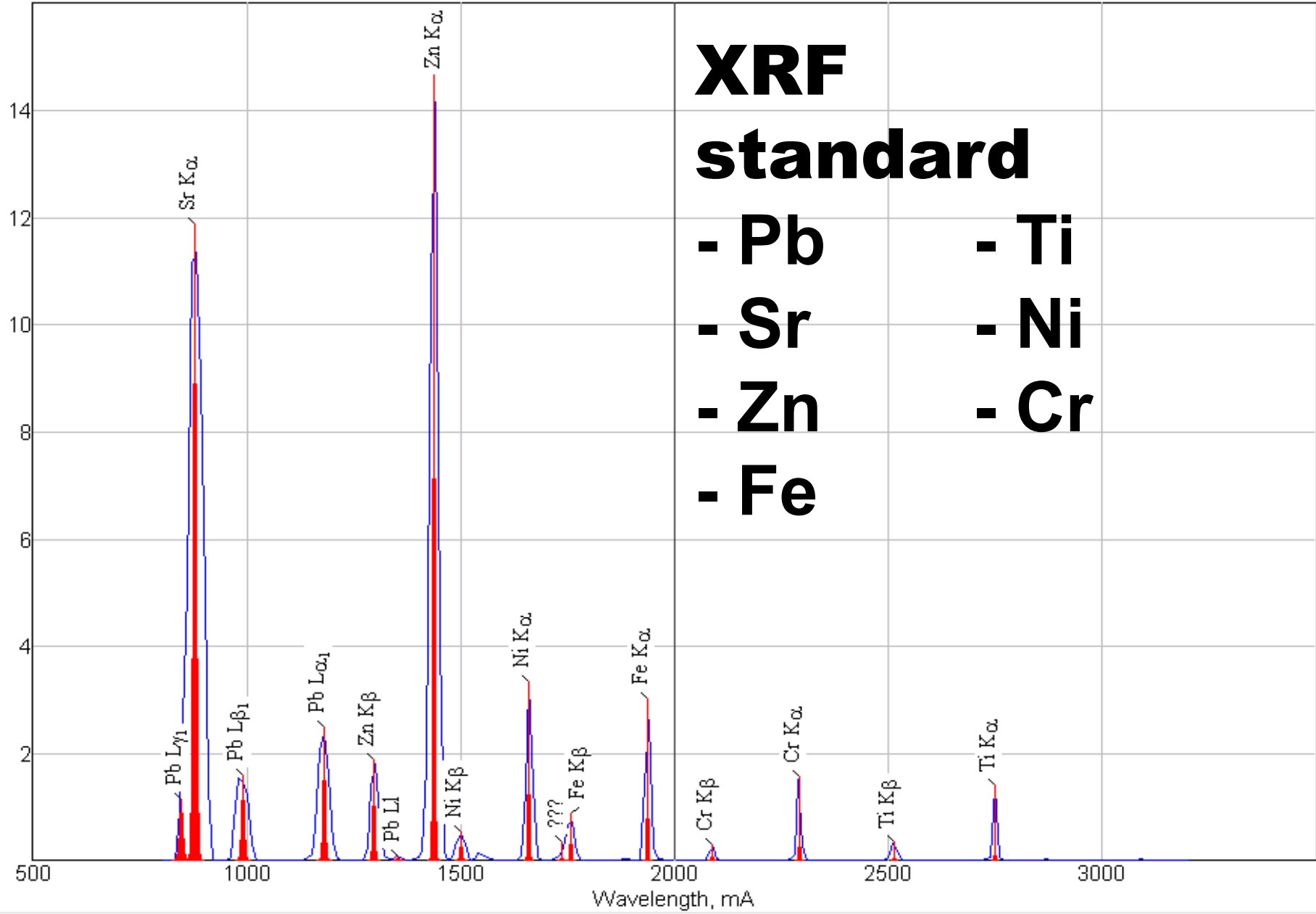


XRF - spektra a jejich interpretace

WD-XRF, ED-EXRF - 90% prvků periodické tabulky

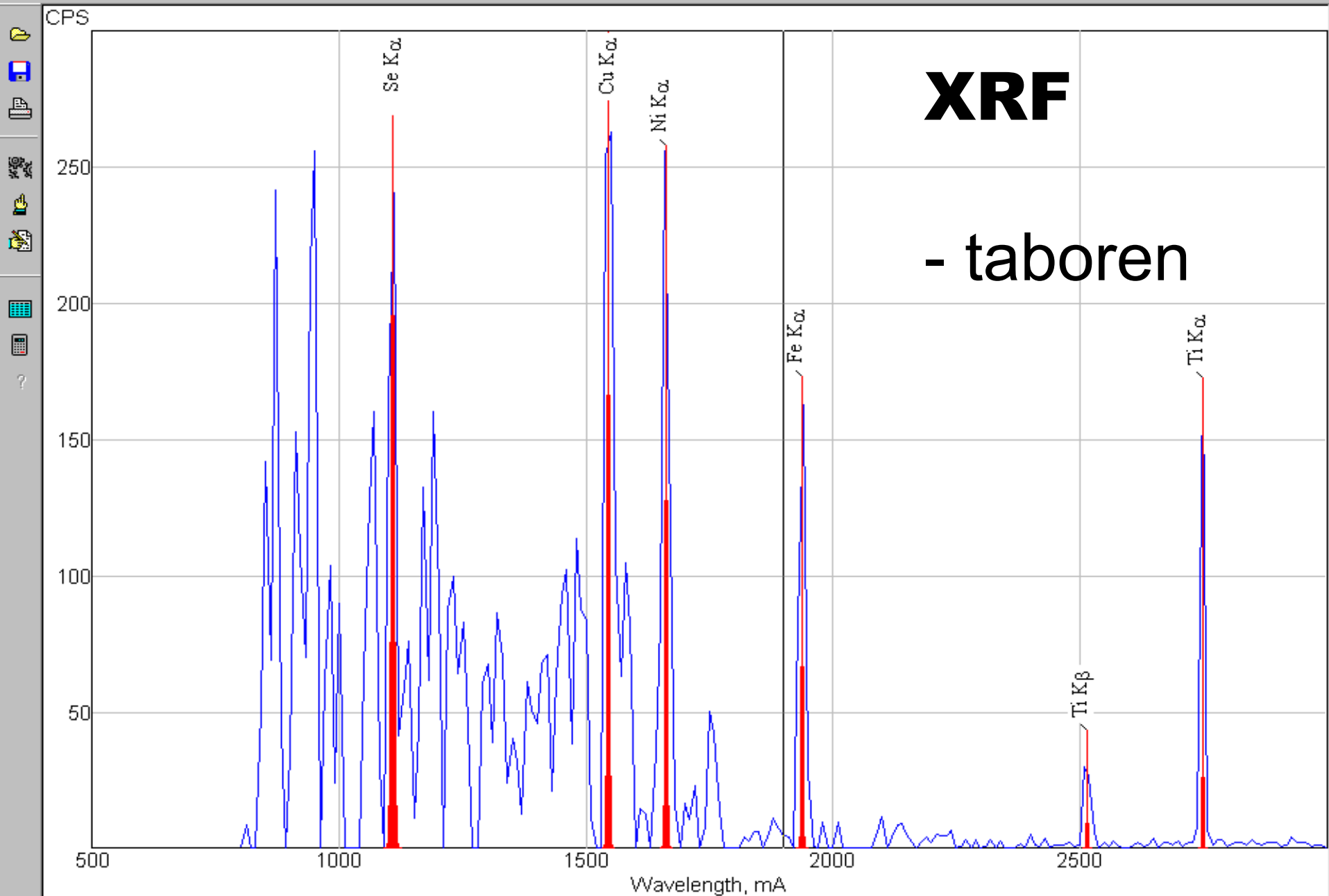


CPS*1000

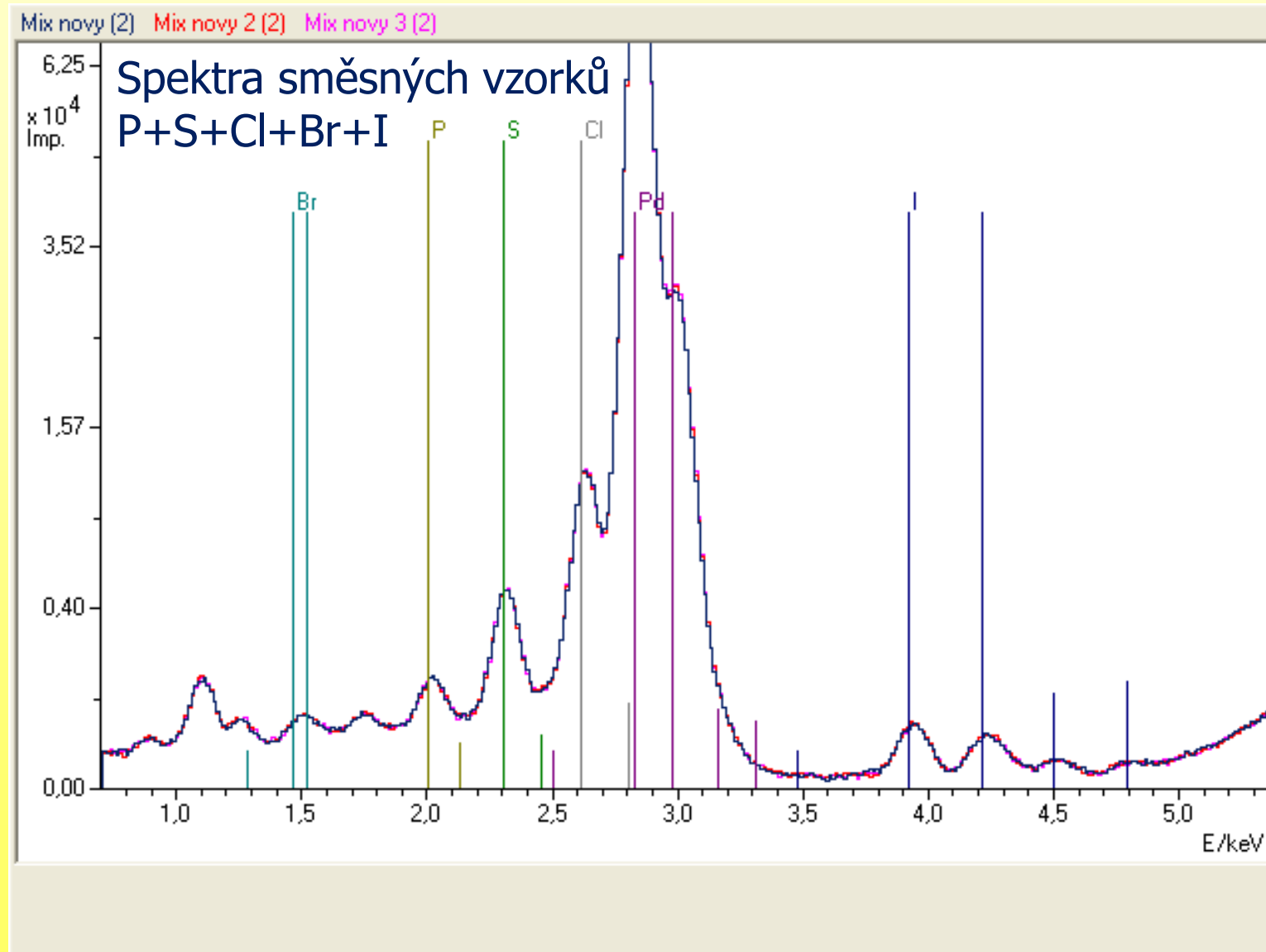


XRF
standard

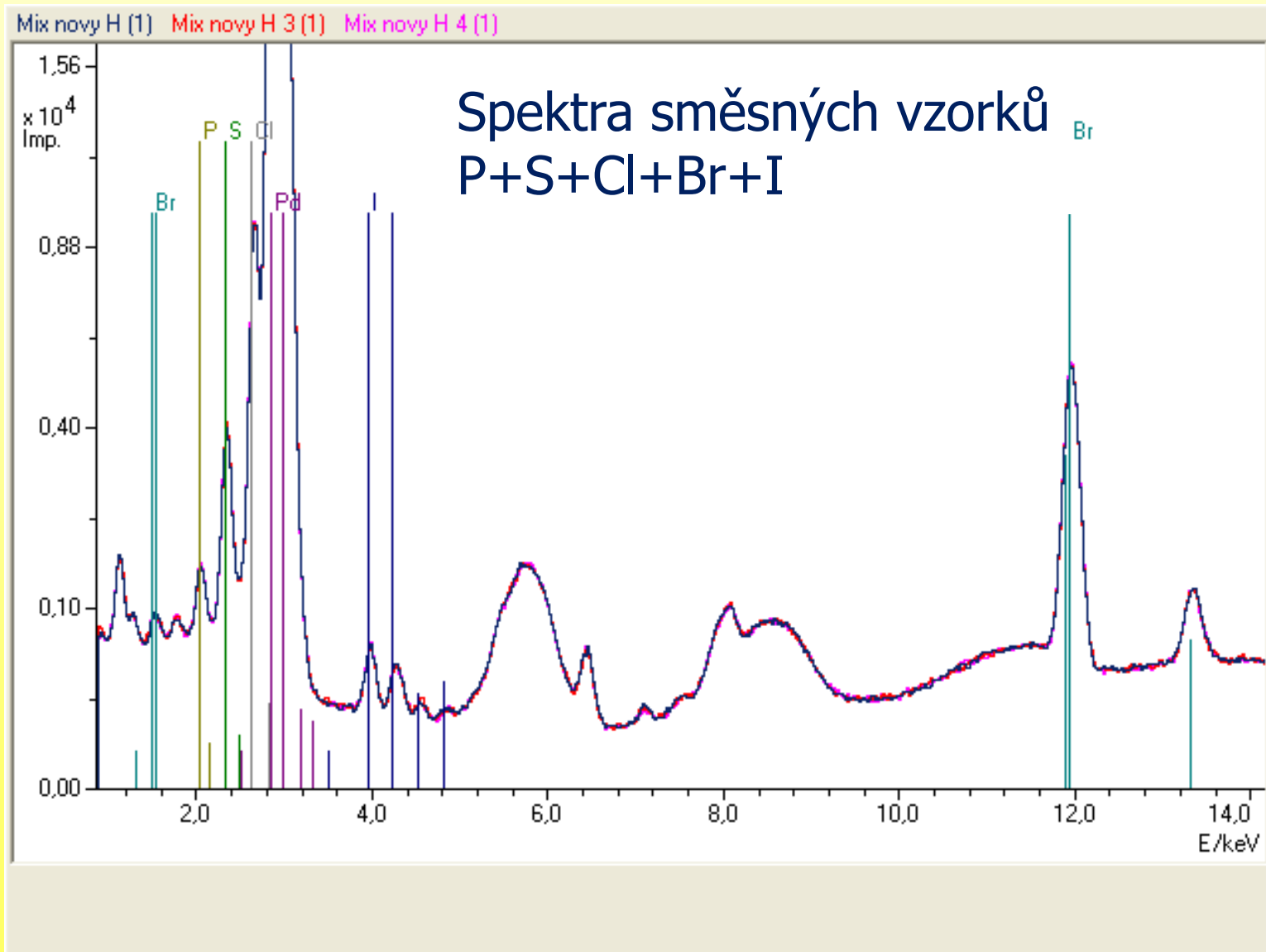
- Pb
- Sr
- Zn
- Fe
- Ti
- Ni
- Cr



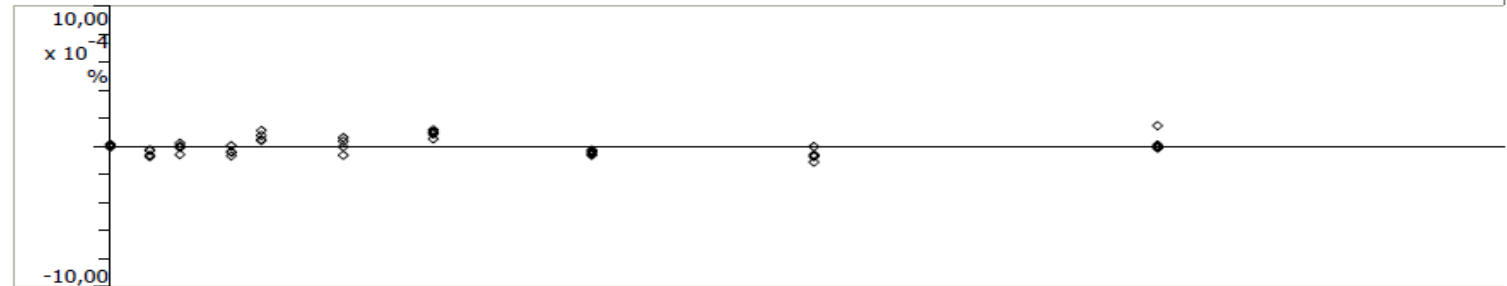
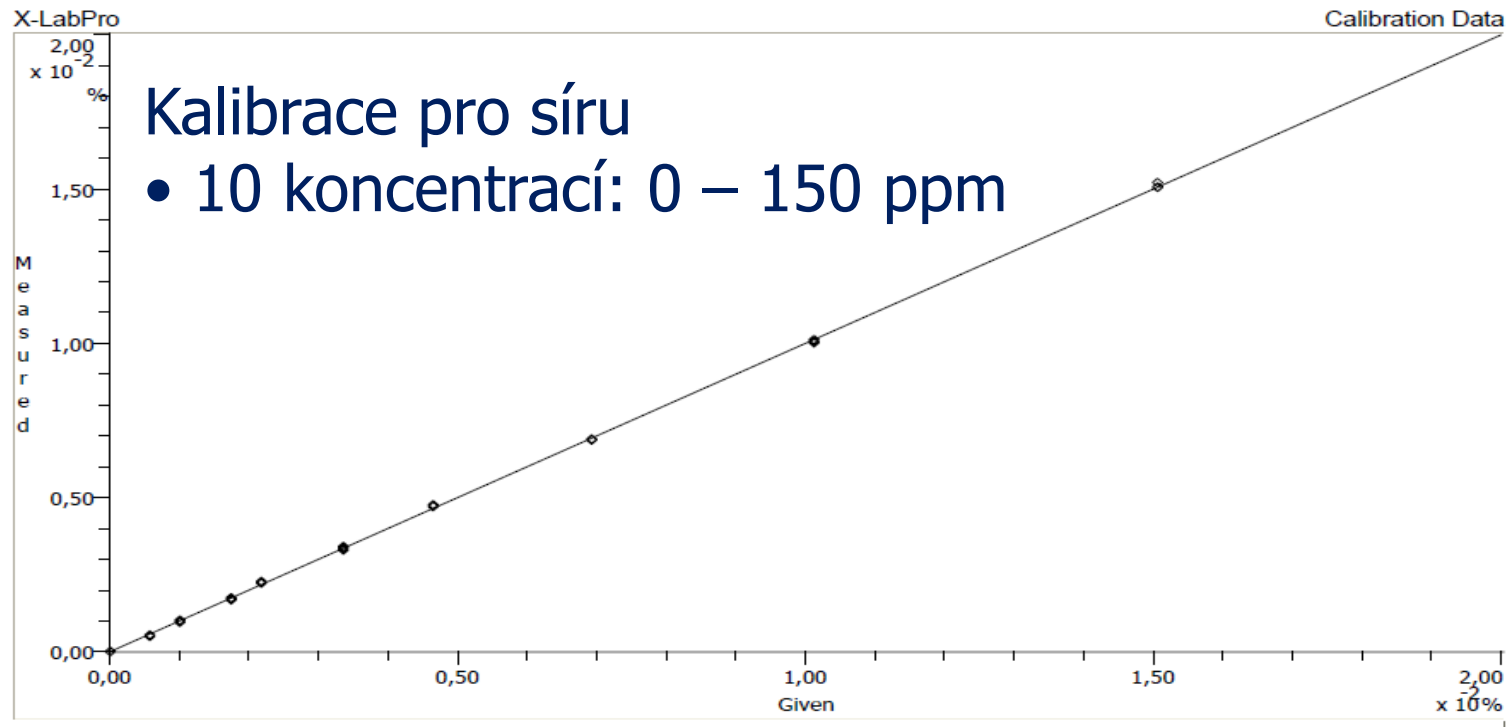
Měření vzorků



Měření vzorků



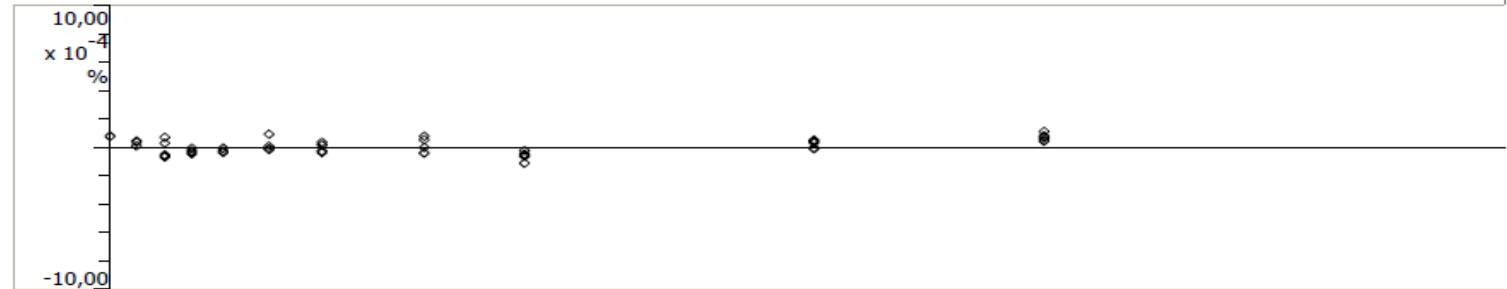
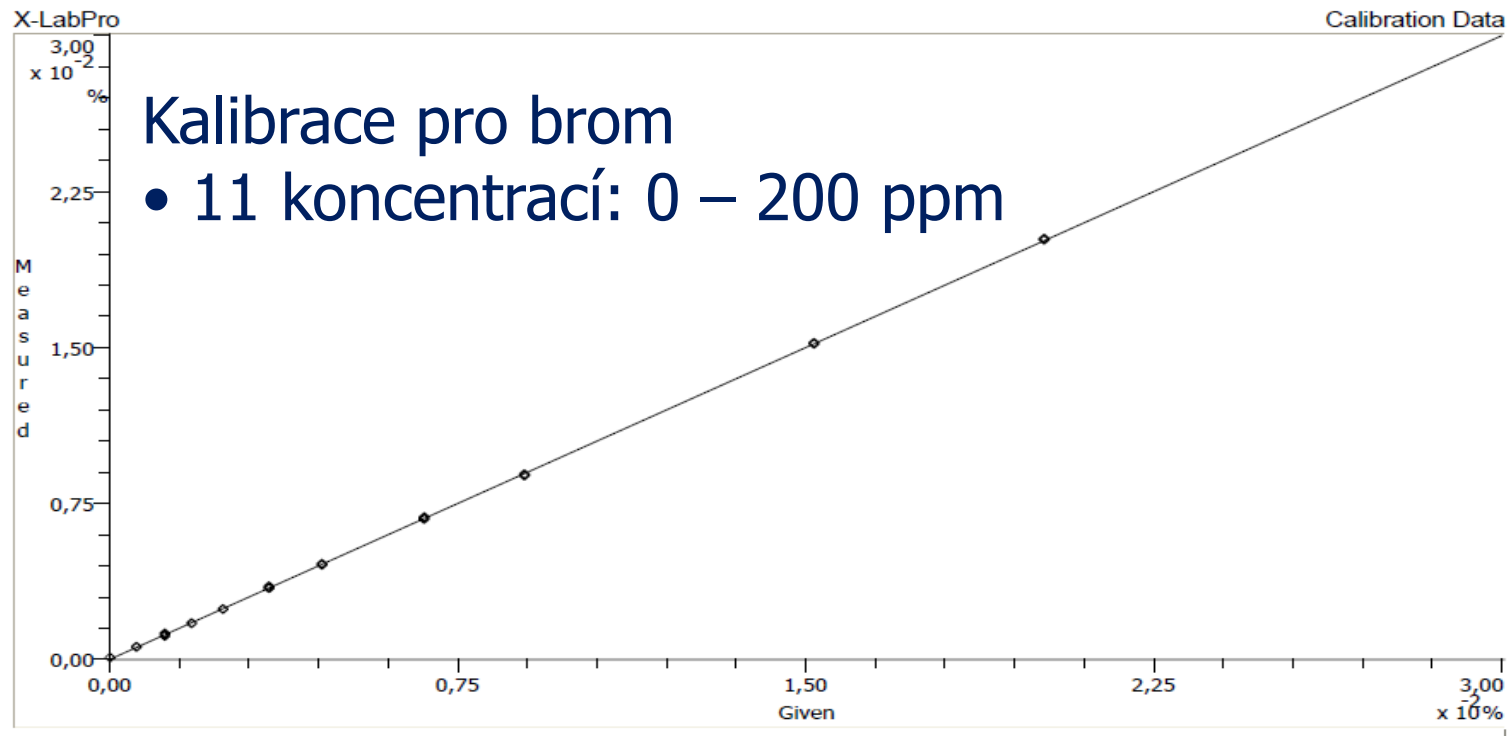
Kalibrační závislosti



Certification:
◊ N.A. ◻ Laboratory × Info + Certified

Method: SL_FP_new_bcgd_LS2
Element: Sulfur (16) Number of Standards: 49
Sample State: Liquid Correlation Coeff.: 0,999922
Created by: Deviation [µg/g]: 0,6
Description: Must use a 4µm Prolene protection foil at sample and at liquid cuvette

Kalibrační závislosti

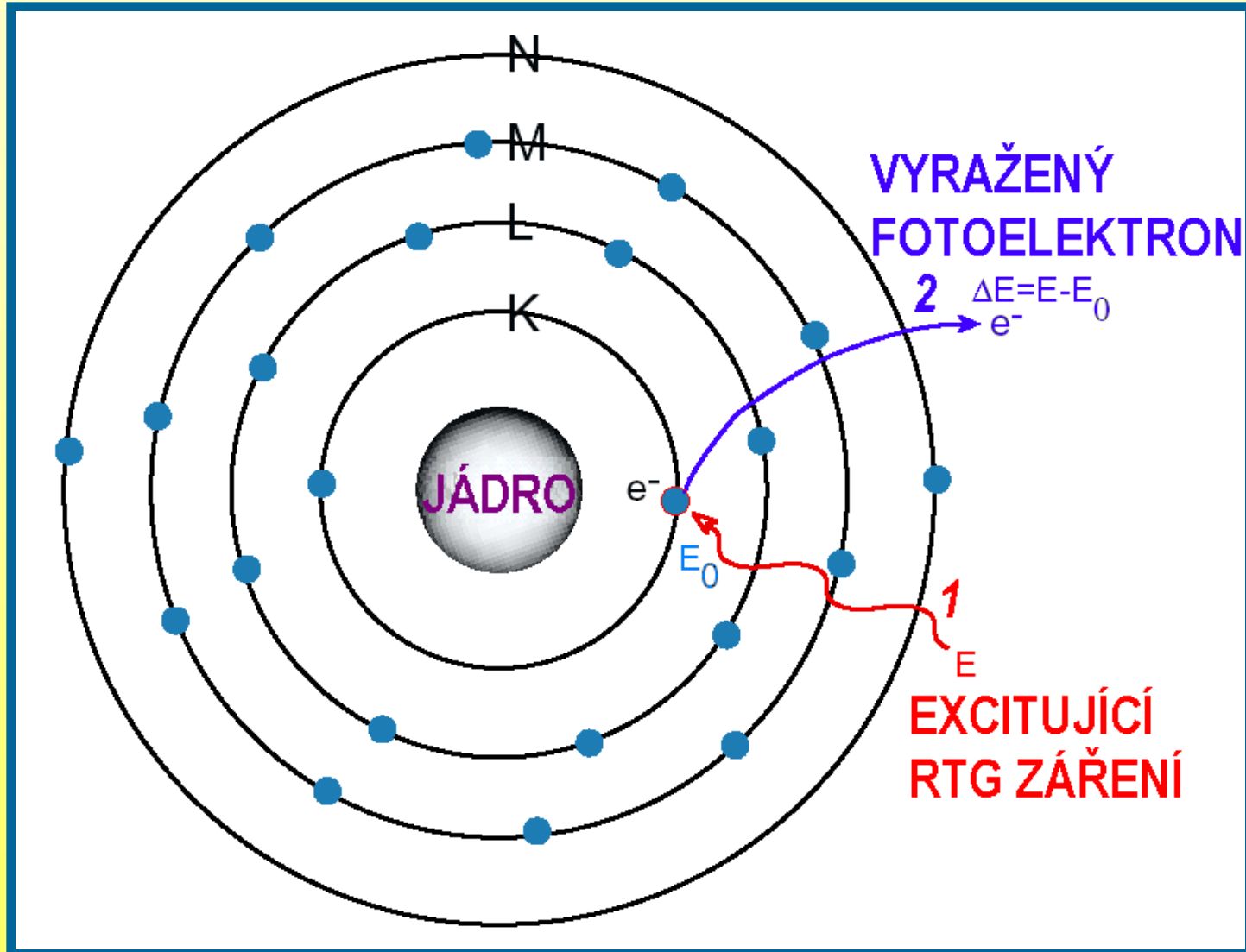


Certification:
◊ N.A. ◻ Laboratory × Info + Certified

Method: SL_FP_new_bcgd_H2
Element: Bromine (35) Number of Standards: 53
Sample State: Liquid Correlation Coeff.: 0,999974
Created by: Deviation [µg/g]: 0,5
Description: Must use a 4µm Prolene protection foil at sample and at liquid cuvette

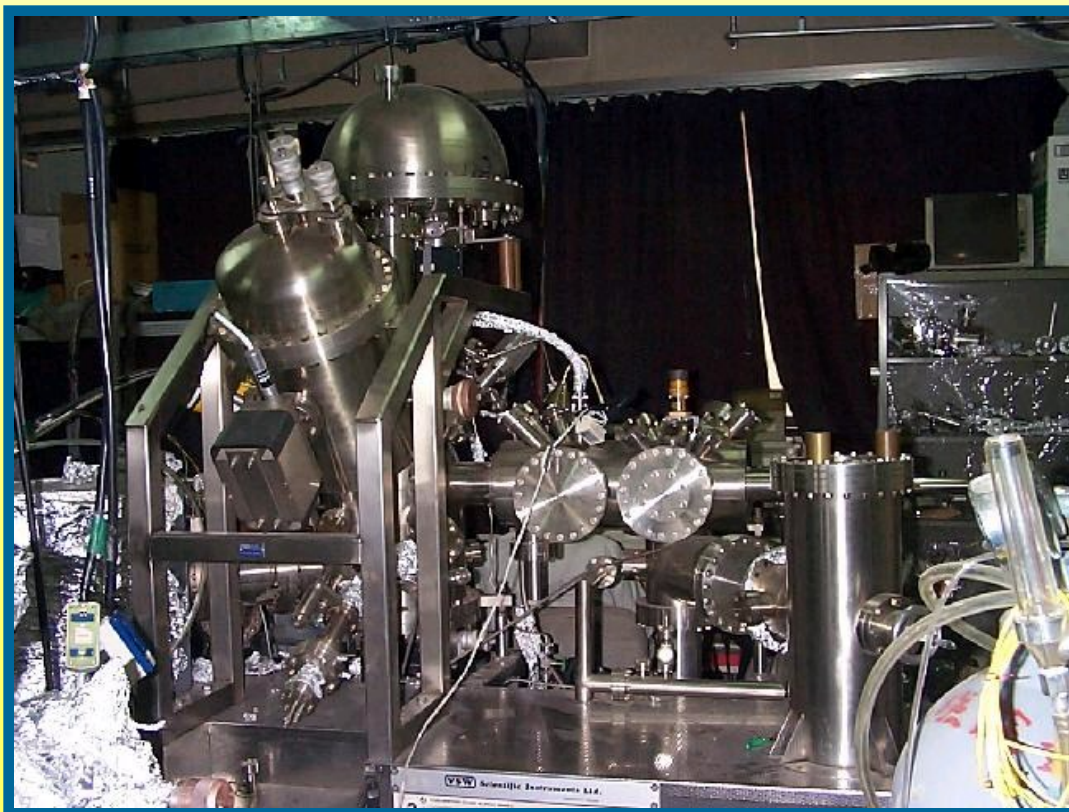
ESCA/XPS - elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

- rentgenová fotoelektronová spektroskopie



ESCA/XPS

- měření četnosti a energie fotoelektronů
- zjištění vazebné energie elektronů
- *monochromatické excitující RTG záření*



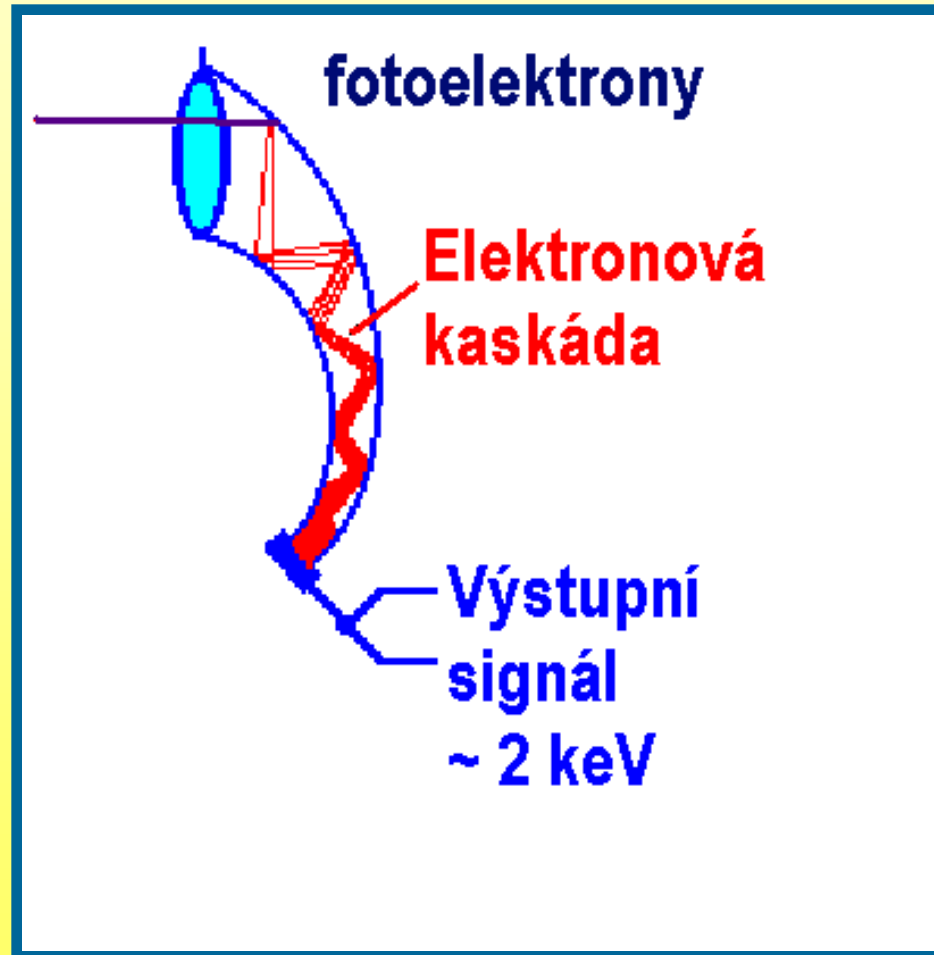
ESCA/XPS - INSTRUMENTACE

- **ZDROJ RTG ZÁŘENÍ - RTG lampa (Mg, Al)**
- **KRYSTALOVÝ MONOCHROMÁTOR**
- **FIXACE VZORKU**
- **ANALYZÁTOR ENERGIE ELEKTRONŮ**
 - **válcový kondenzátor - proměnný potenciál mezi deskami**
- **DETEKTOR - elektronový násobič**

vakuový systém (10^{-6} Pa) - vyloučení kolizí uvolněných fotoelektronů

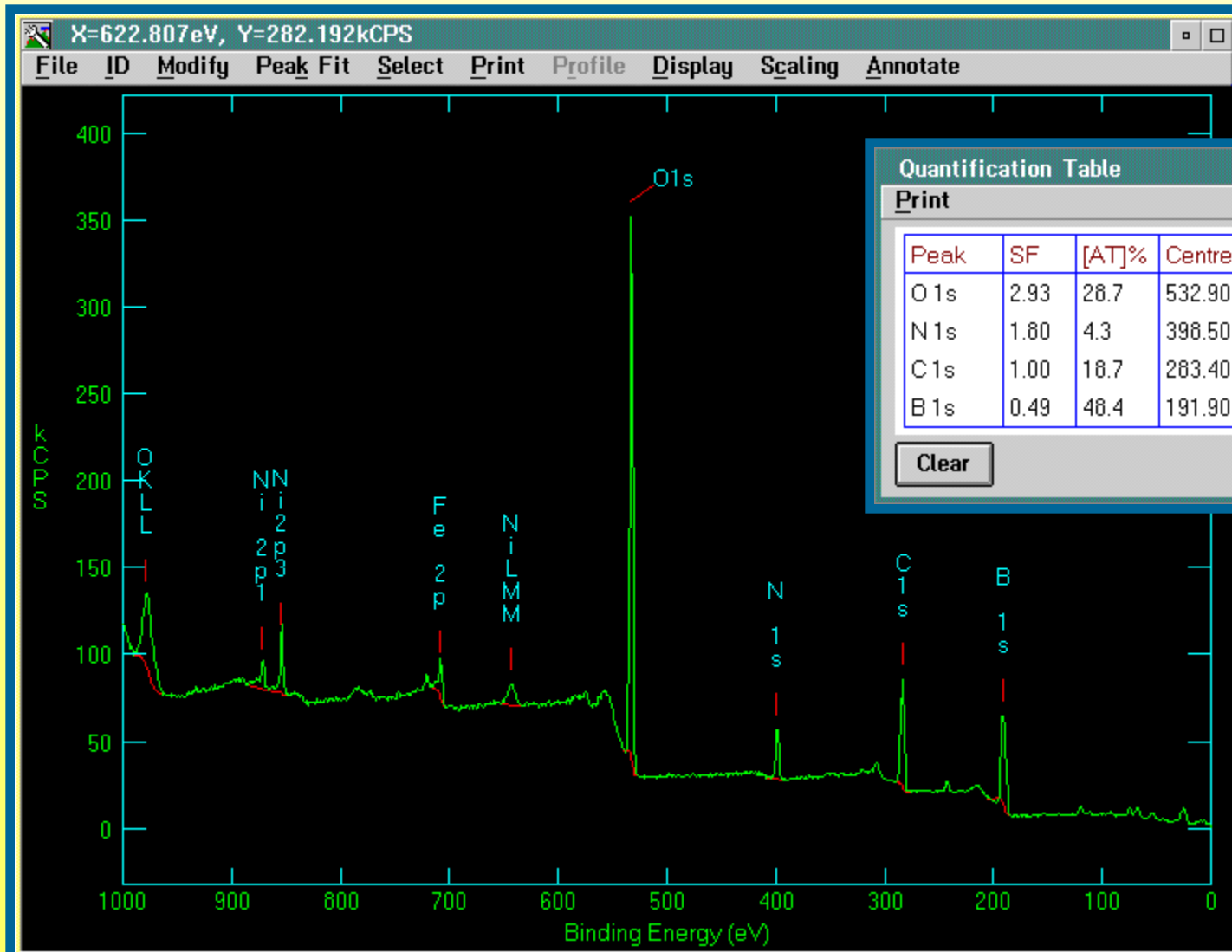
ESCA/XPS - INSTRUMENTACE

DETEKTOR - elektronový násobič



ESCA/XPS

- všechny prvky kromě H a He
- kinetické energie 250 až 1500 eV



Quantification Table

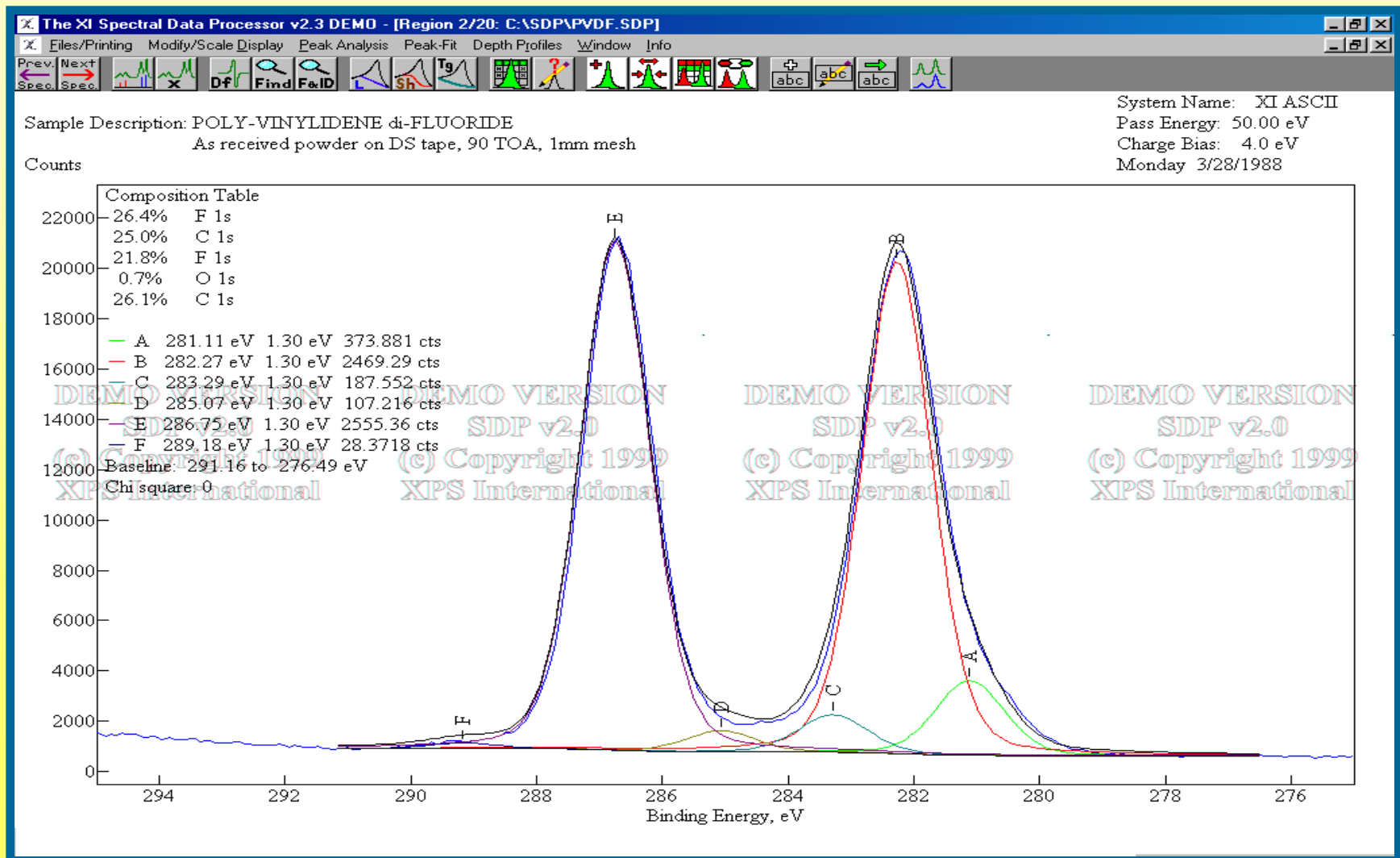
Print

Peak	SF	[AT]%	Centre	Pk Area	Norm Area
O 1s	2.93	28.7	532.90	84024.2	0.4
N 1s	1.80	4.3	398.50	7500.9	0.1
C 1s	1.00	18.7	283.40	17901.2	0.3
B 1s	0.49	48.4	191.90	22267.2	0.7

Clear

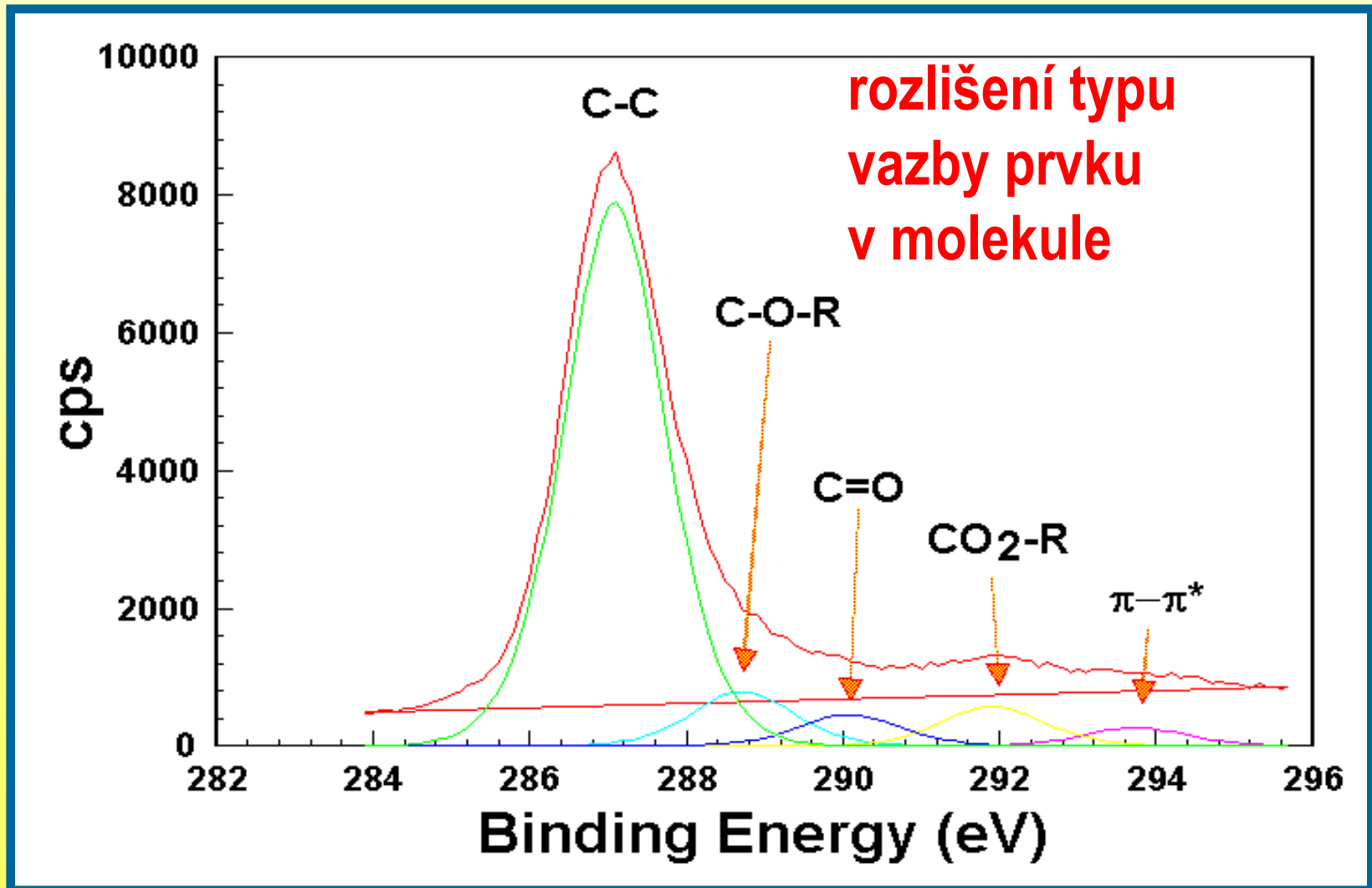
ESCA/XPS

- elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
- rentgenová fotoelektronová spektroskopie



ESCA/XPS

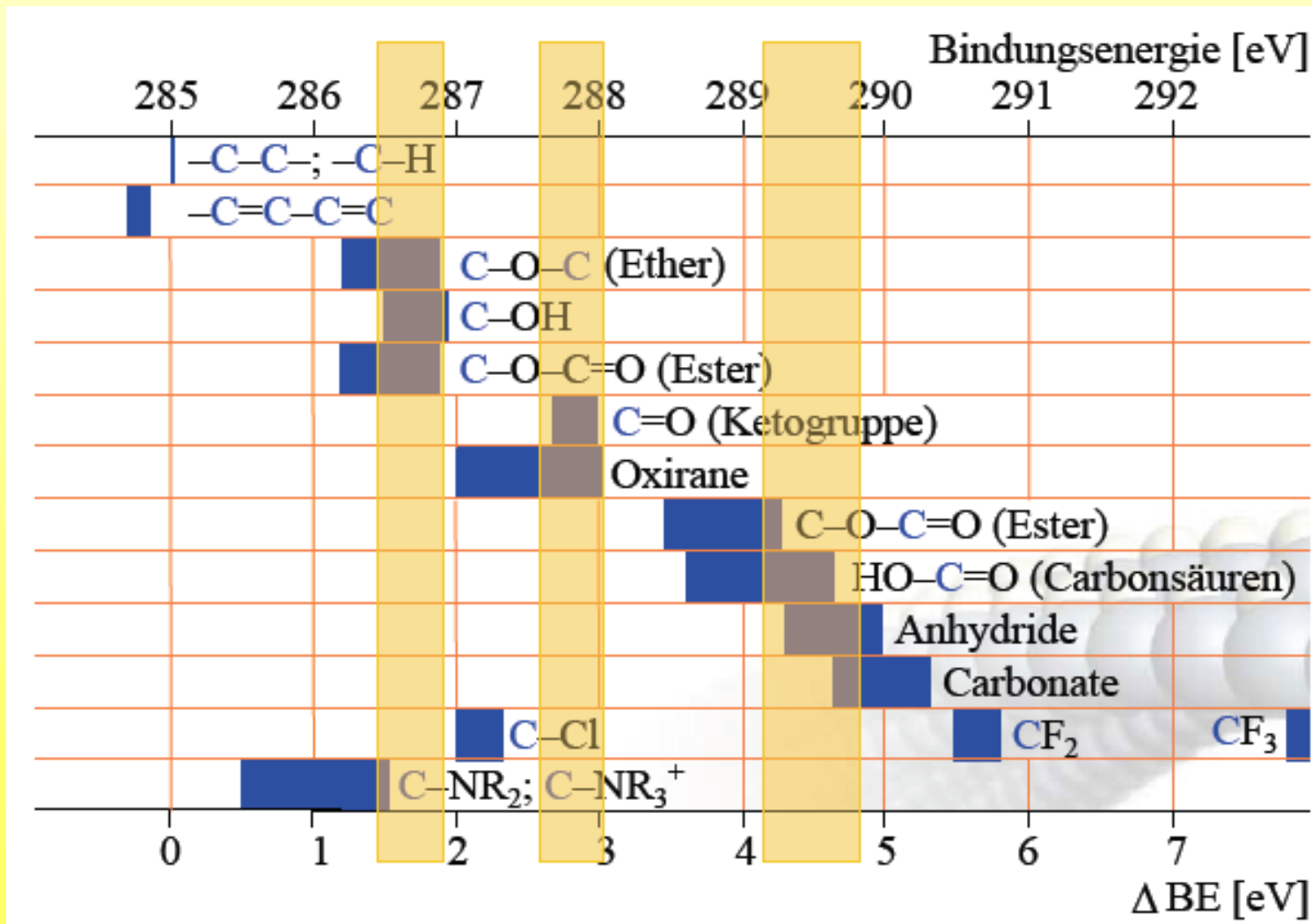
- elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
- rentgenová fotoelektronová spektroskopie



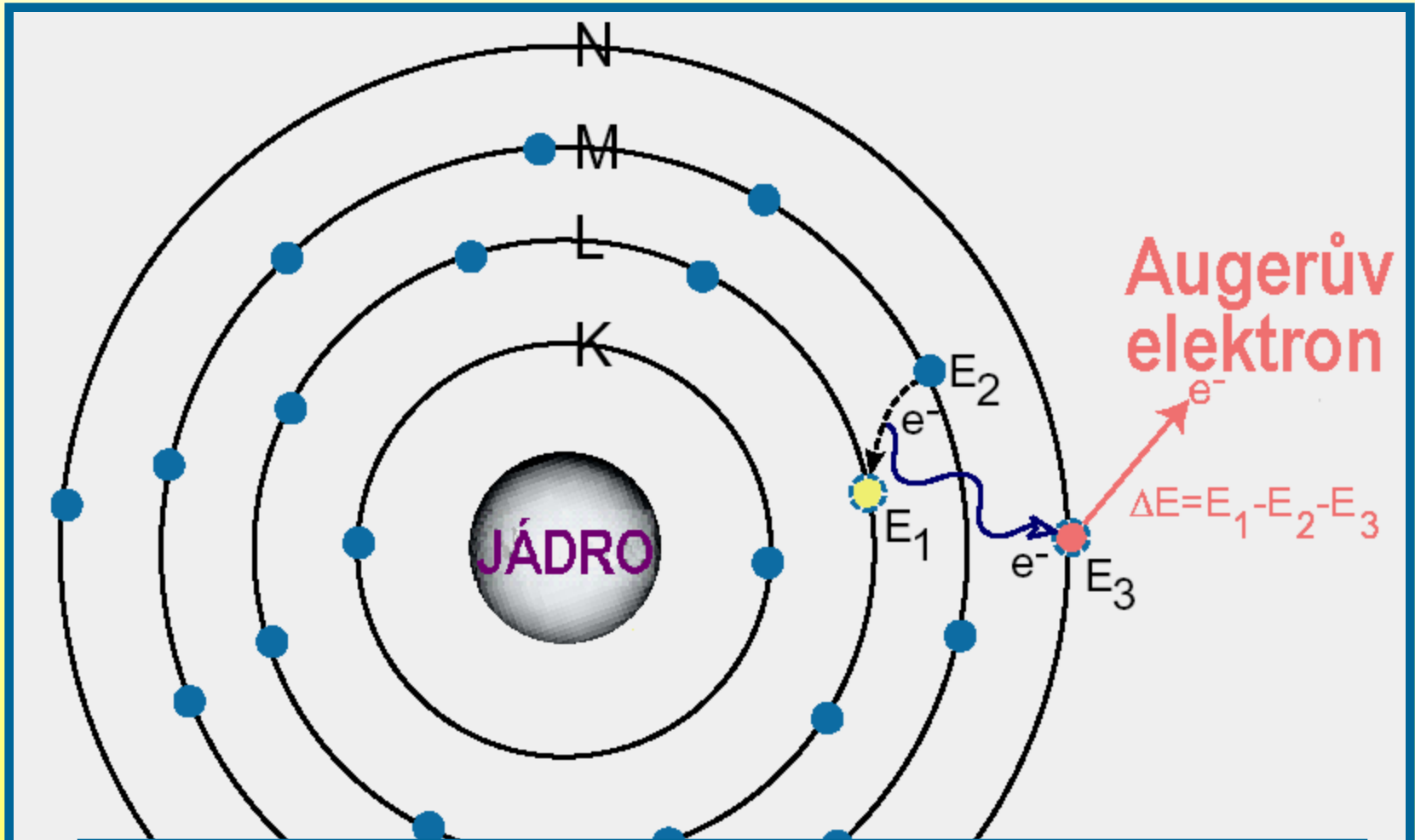
ESCA/XPS - spektra – „molekulová analýza“

rozlišení vazebného stavu

Chemické posuny



Augerova elektronová spektroskopie

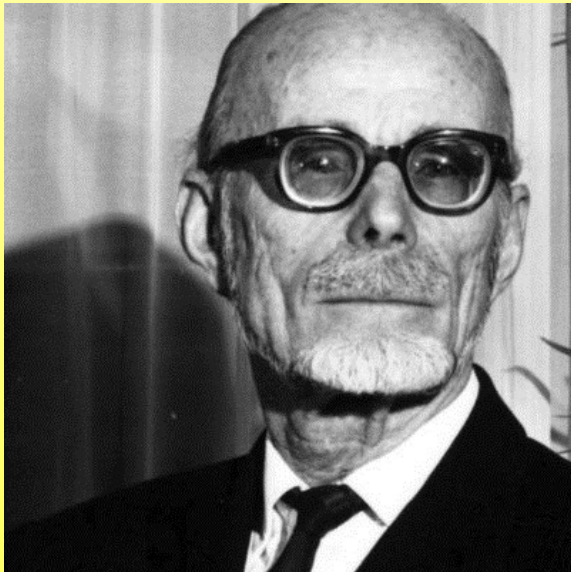


KINETICKÁ ENERGIE AUGEROVÝCH e^-

NEZÁVISÍ NA ENERGII PRIMÁRNÍHO ZDROJE

Spektroskopie Augerových elektronů – AES

- Jev Augerových elektronů objeven
 - 1923 - Lise Meitner
 - 1925 - Pierre Victor Auger



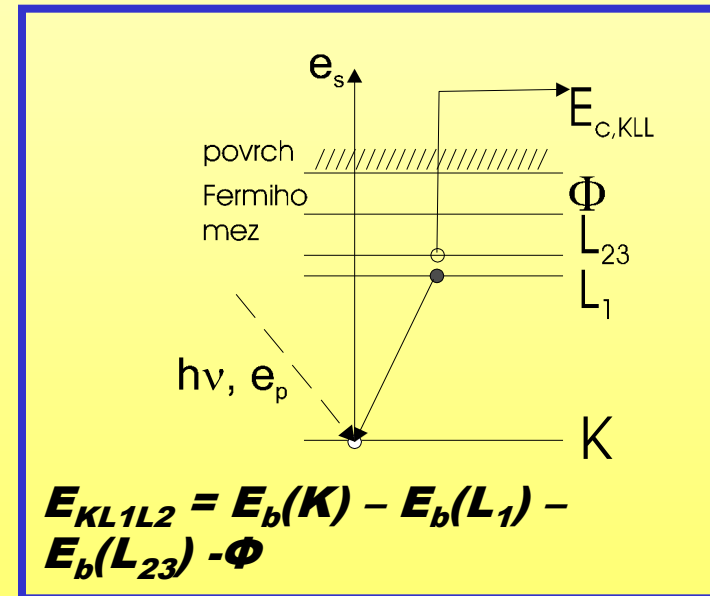
Spektroskopie Augerových elektronů – AES

AES	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	N ₁ ...
XPS	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s...

- E-AES – excitace pomocí elektronů - vyšší úroveň signálu i pozadí
- X-AES – excitace pomocí RTG fotonů - menší riziko poškození povrchu

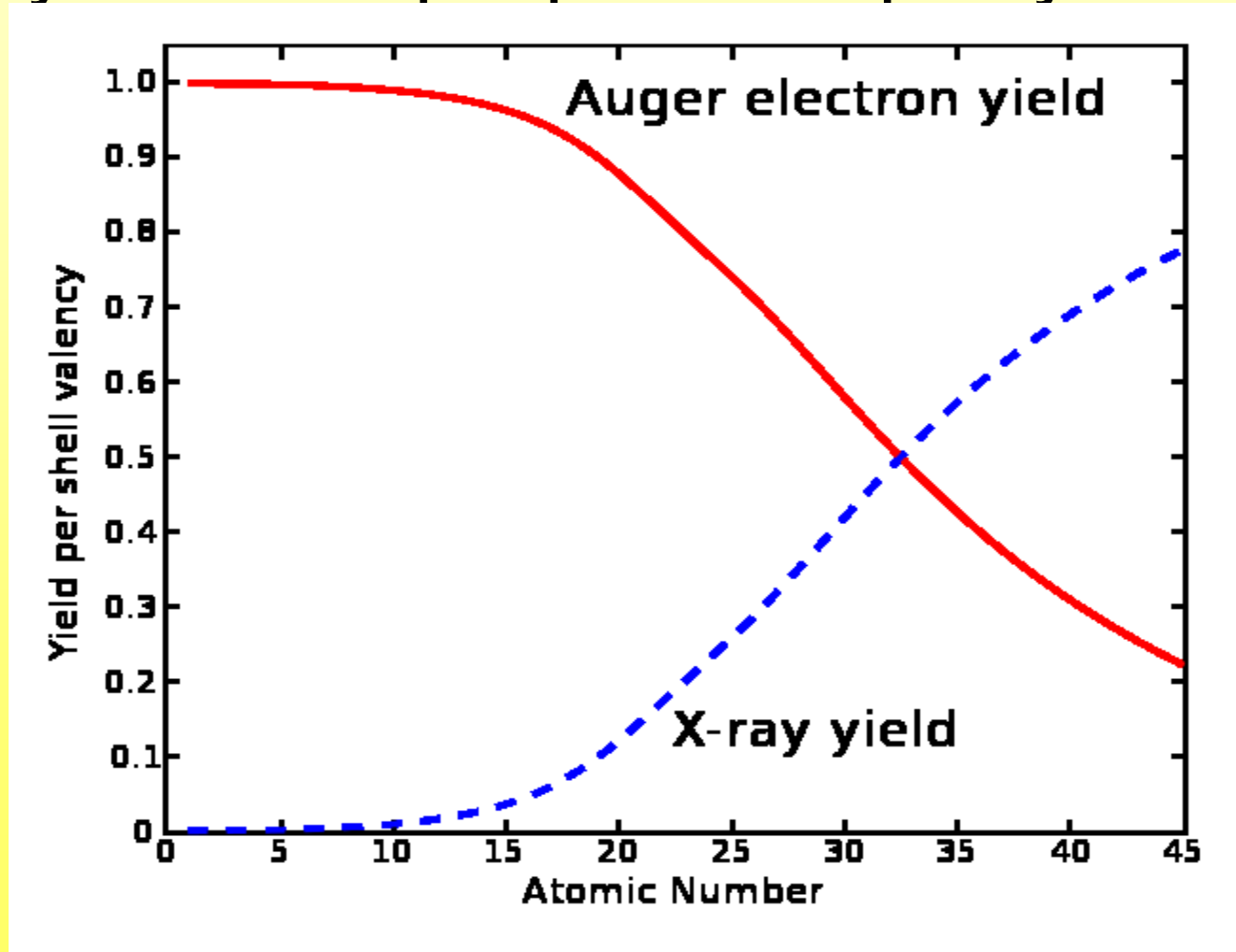
• *není nutné monochromatické záření*

- Obecně uvolnění sekundárního elektronu – celkově dvojnásobná ionizace atomu, nejčastěji uvolnění Augerova elektronu ze stejné slupky odkud byla zaplněna vakance
- Využíváno spíš pro lehčí prvky
- Augerovo spektrum je registrováno jako závislost proudu Augerových elektronů na jejich kinetické energii



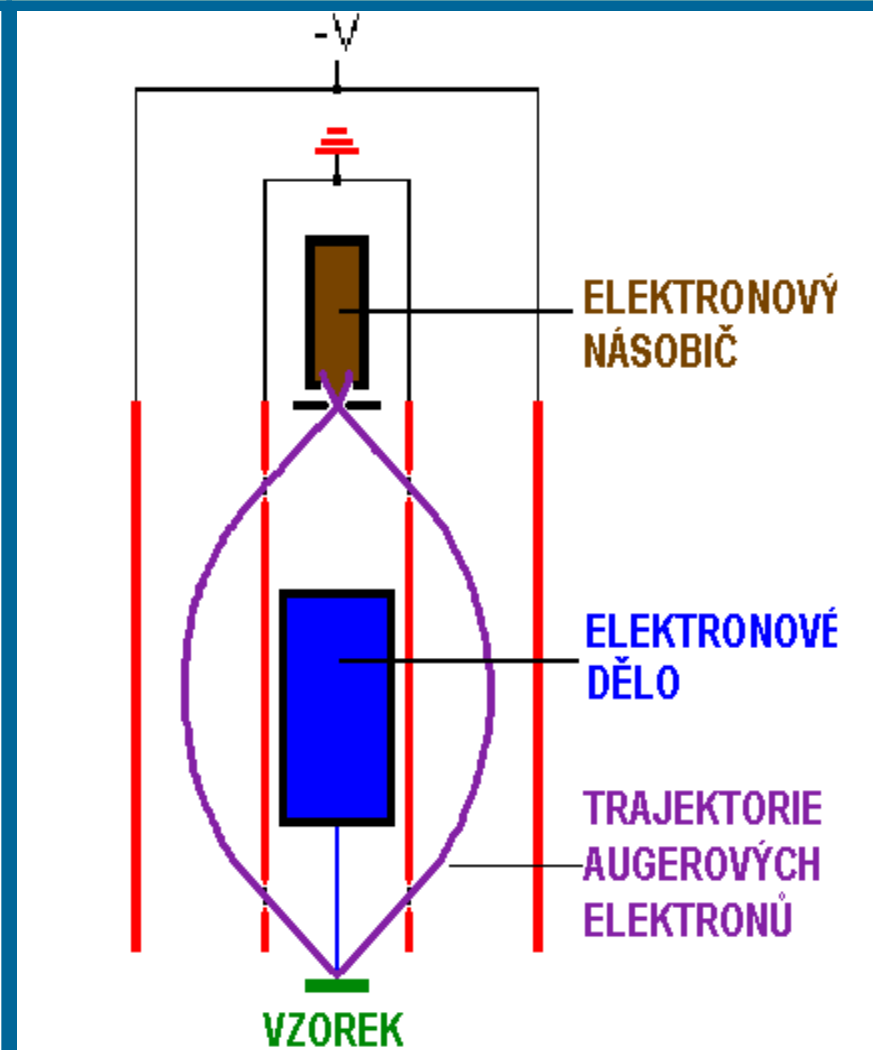
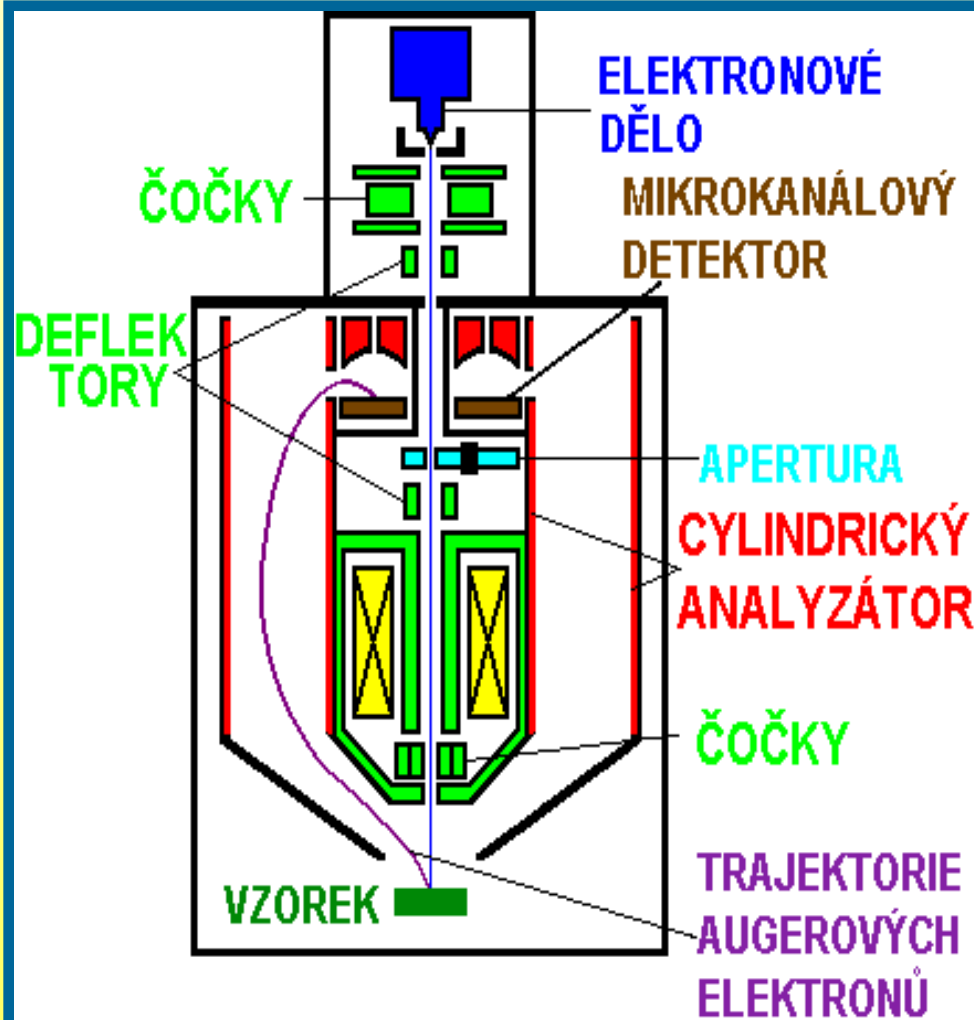
Spektroskopie Augerových elektronů – AES

- Využíváno spíš pro lehčí prvky



Augerova elektronová spektroskopie

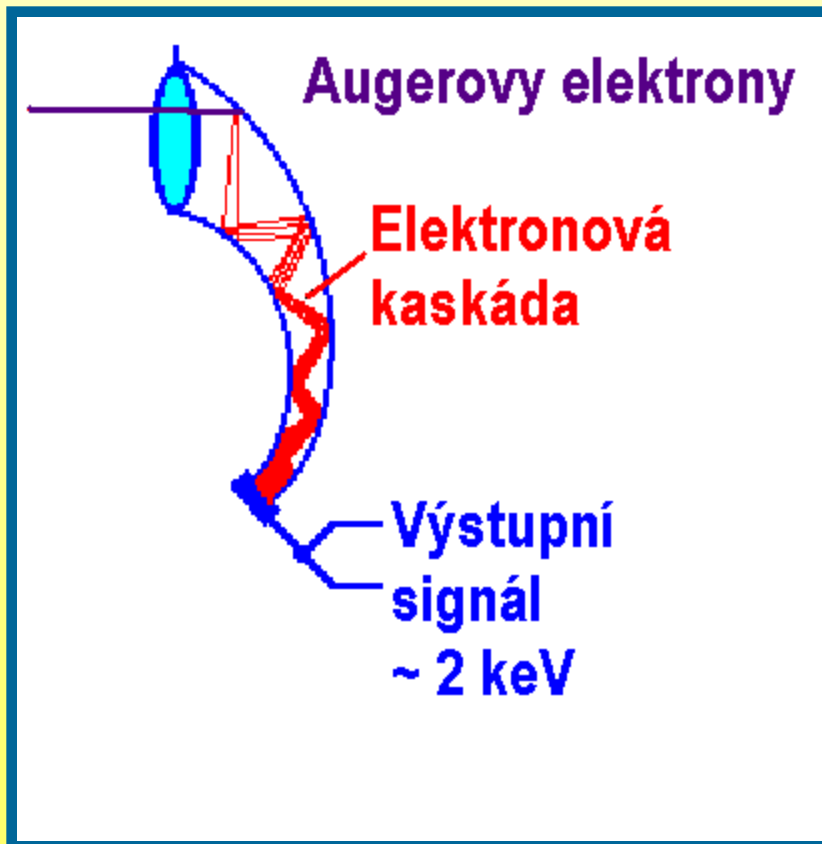
- Instrumentace**
- Augerova mikrosonda
 - analogická jako pro ESCA



Augerova elektronová spektroskopie

Instrumentace -

- detektor - elektronový násobič



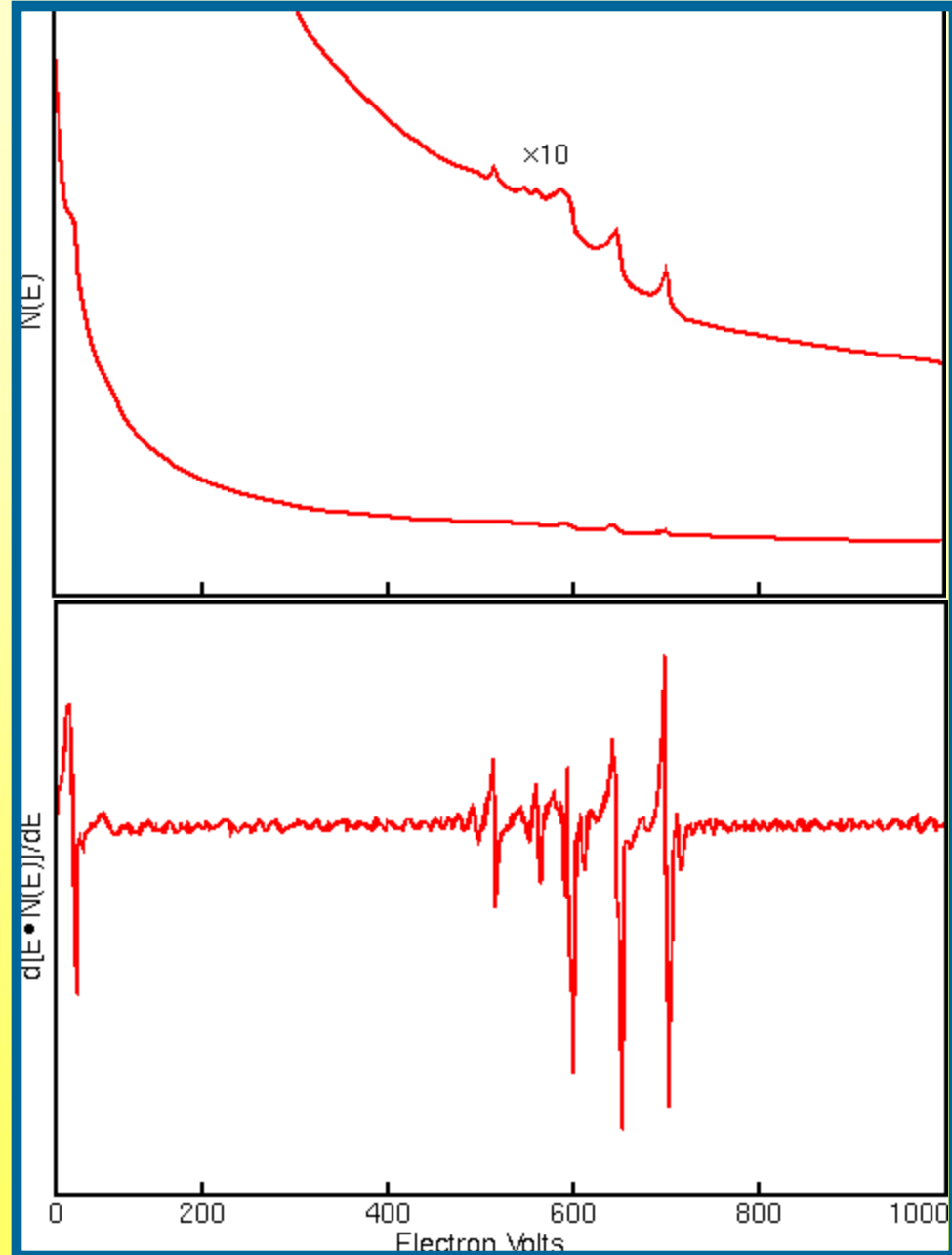
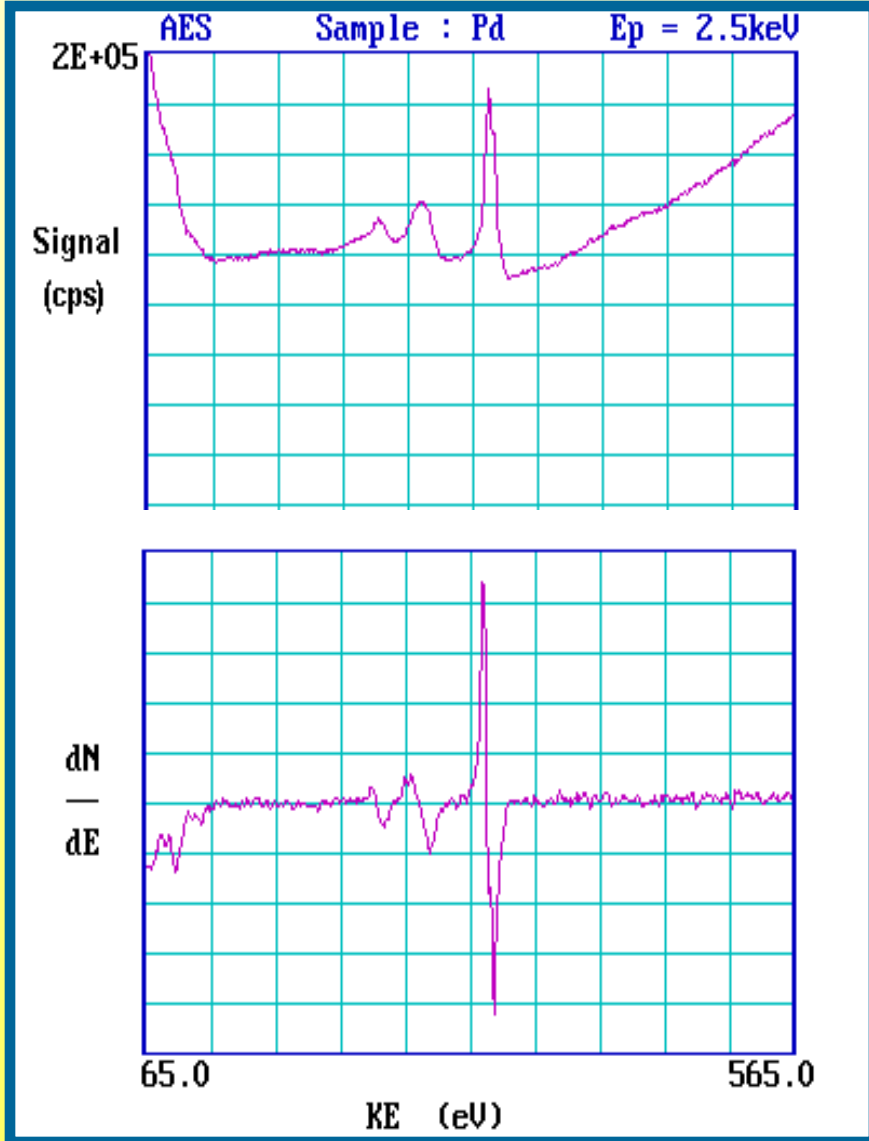
**POVRCHOVÁ ANALÝZA -
řádově do deseti nm**

**malá schopnost průniku
Augerových elektronů
(energie 20 - 1000 eV)
z materiálu**

**slabá intenzita signálu
vůči šumu**

Augerova elektronová spektroskopie

Spektra



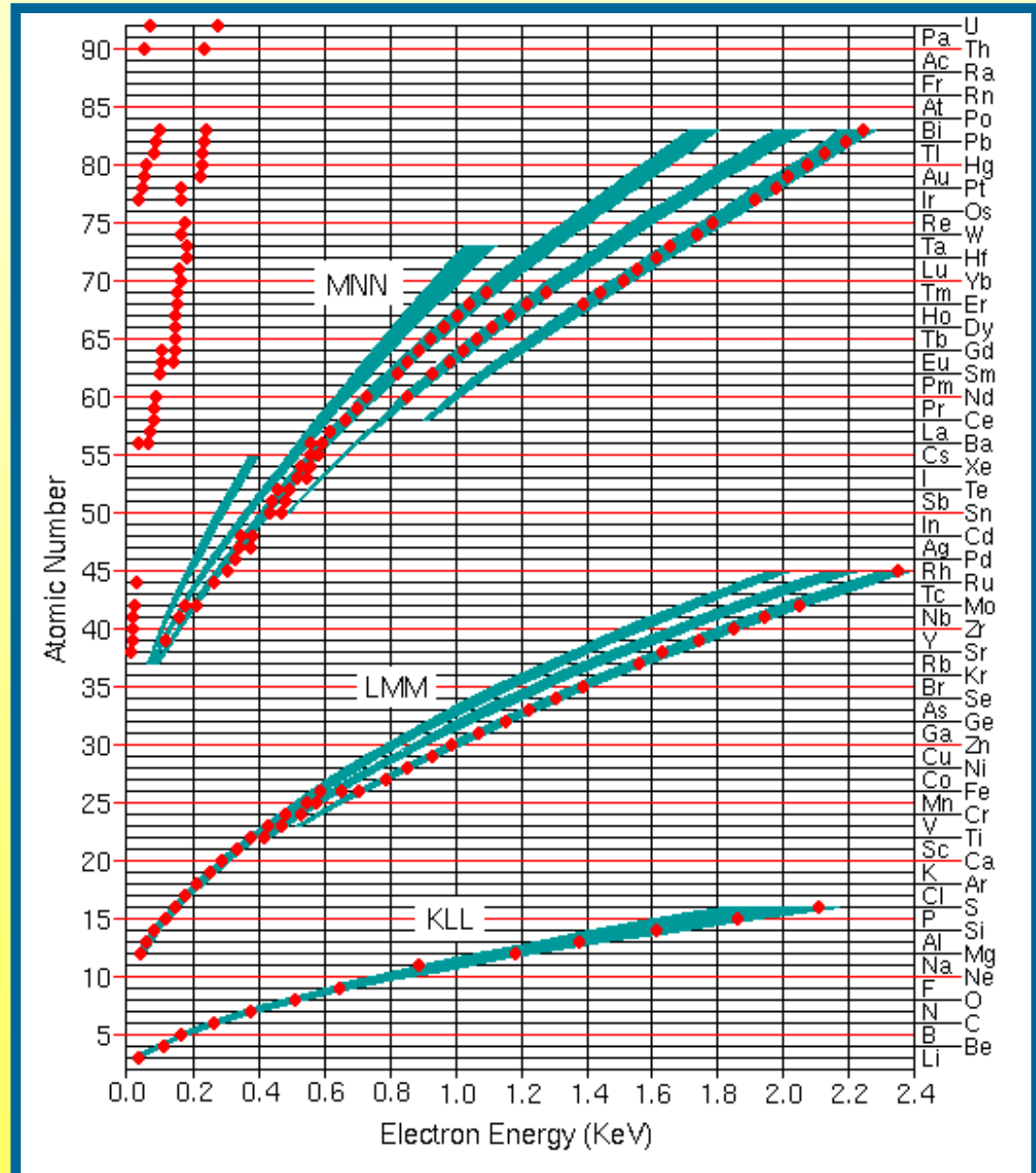
Augerova elektronová spektroskopie

Spektra

- interpretace

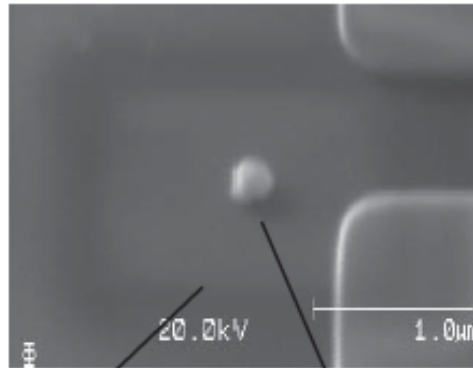
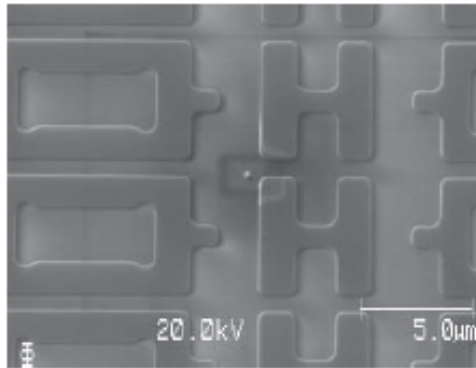
- vztah energie

Augerových
elektronů a
atomového
čísla

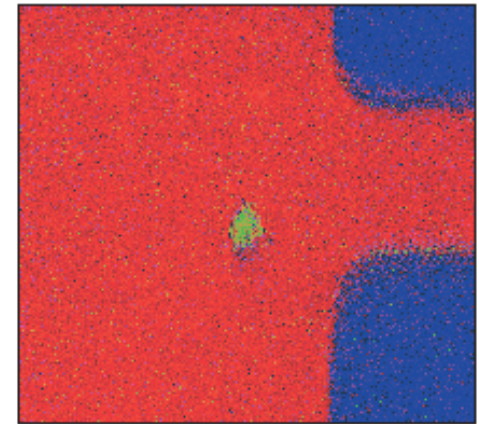


Augerova elektronová spektroskopie

- **Příklad**



Secondary electron micrograph at low magnification (left) and at high magnification (right).



AES Elemental Map: Titanium (Green), Elemental Silicon (Red) and Silicon Nitride (Blue).

