

# PŘÍMÁ ANALÝZA PEVNÝCH LÁTEK

---

Vítězslav Otruba

# Přednosti přímé analýzy pevných látek 1

- Odpadá rozklad vzorků, úspora času a chemikálií
- Odstraní se problémy s rozkladem chemicky rezistentních vzorků (silikáty, speciální keramika a slitiny.....)
- Nehrozí vytěkání analytu
- Eliminace chyb vzniklých nedokonalým převodem vzorku do roztoku – jiné složení fází (vměstky v oceli, grafit a karbidy v litině, fáze na hranicích zrn...)

## Přednosti přímé analýzy pevných látek 2

- Odpadá riziko znečištění vzorků pomocnými chemikáliemi
- Neporuší se struktura vzorku – možnost lokální analýzy, sestavení koncentrační mapy povrchu vzorku
- Možnost hloubkového profilování – analýzy povrchových vrstev o tloušťkách nm – mm
- Analýza povrchových vrstev v atomárních tloušťkách – důležité pro povrchové vlastnosti materiálů (heterogenní katalýza, adheze, sorpce, koroze.....)

# Nevýhody přímé analýzy pevných látek

- Specifické požadavky na úpravu vzorků před analýzou:
  - broušení a leštění
  - požadavek na reprezentativní složení povrchové vrstvy (např. XRF)
  - homogenizace vzorku např. mletím s následným lisováním, suspendováním, tavením
- Je nutná podrobná znalost analytických vlastností použité analytické metody, např. analytická hloubka, vliv změny budících podmínek na analytický signál, spektrální i nespektrální interference.....
- Výrazný může být i vliv struktury vzorku (krystalografie) a fázového složení na analytický signál (např. u kvantometrie)

# Standardizace

- Kalibrační standardy musí být obdobného chemického složení a fyzikálních vlastností jako vzorek:
  - použití komerčně dodávaných standardů – velmi drahé. Běžně se používá v XRF a optické jiskrové spektrometrii (kvantometrie)
  - laboratorní příprava slitin a tavených perel (silikáty) pro kalibraci
  - příprava povrchových vrstev elektrolyticky, katodovým napařováním, iontovou implantací, kondenzací z nízkotlakého plazmatu a pod.

# ANALYTICKÉ TECHNIKY

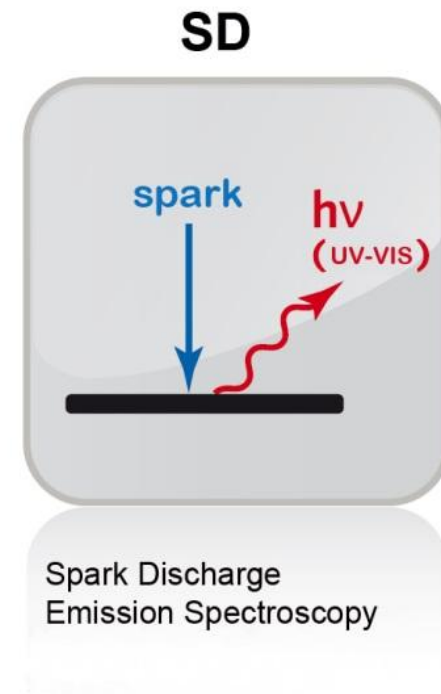
---

# Emisní spektrometrie UV-VIS (OES)

- Oblouková a jiskrová spektrografie
- Kvantometrie
- Doutnavý výboj
  - Grimmova výbojka
  - Dutá katoda
- ICP (Indukčně vázané plazma)
  - s laserovou ablací
  - s jiskrovou ablací
  - s elektrojiskrovou ablací
- LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy)

# Kvantometrie

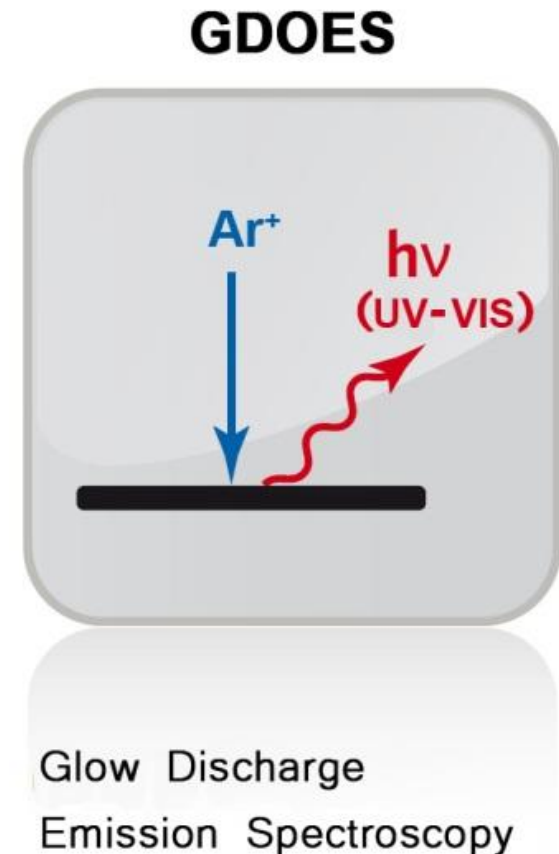
- Typické aplikace: metalurgie, hutní provoz, automatické analyzátoary
- Stanovované prvky: H-U
- Meze detekce: 100 – 0,1 ppm
- Mapování: ne
- Laterální rozlišení:  $\geq 1$  mm





# Grimmova výbojka (GD-OES)

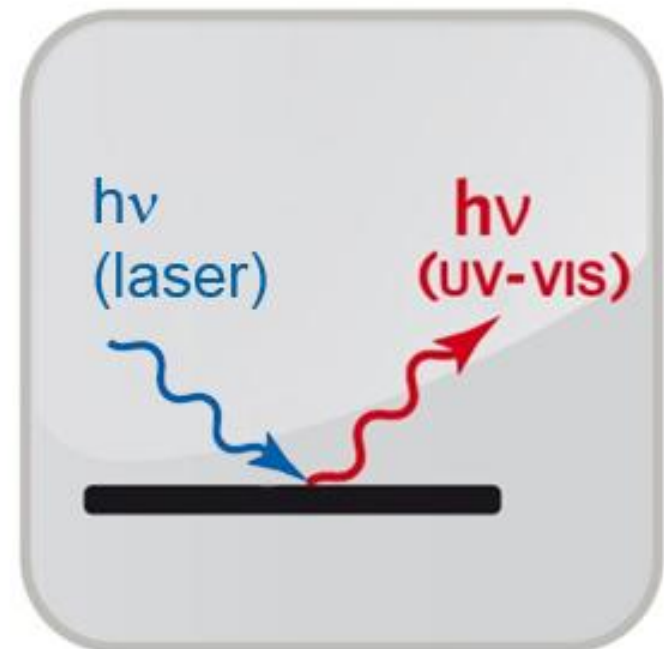
- Aplikace: materiálová analýza makrokomponent i stopových koncentrací, hloubkové profilování
- Stanovované prvky: Li-U
- Vysoká přesnost stanovení makrokomponent
- Koncentrační rozsah: 1 ppm – 100%
- Mapování: hloubkové profilování 0,1-100  $\mu\text{m}$
- Laterální rozlišení: 5 – 15 mm



# LIBS - Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

- Identifikace materiálů (sledování části spektra, fingerprint), monitoring, dálková měření
- Stanovované prvky Li-U, meze detekce 0,01-1%
- Mapování prvkového rozložení – ano
- Laterální rozlišení: 50  $\mu\text{m}$

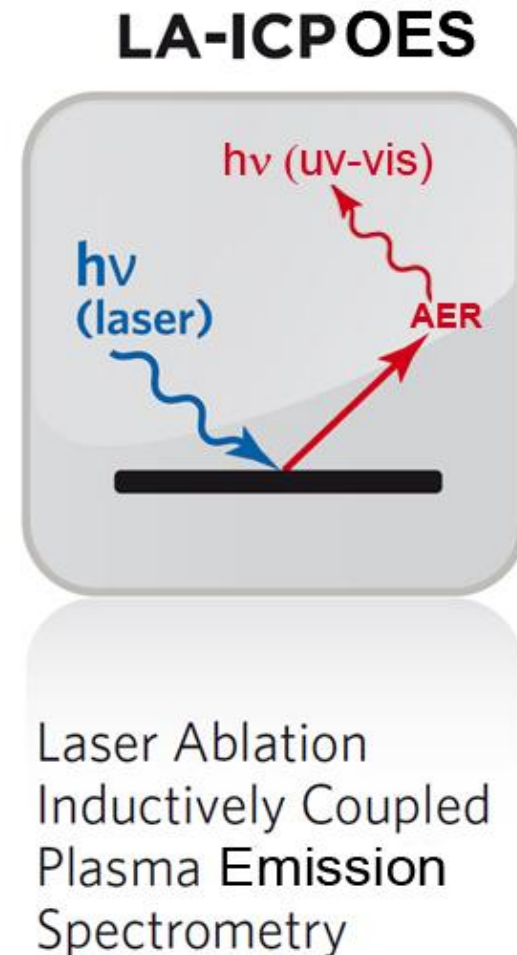
## LIBS OES



Laser-Induced Breakdown  
Emission Spectroscopy

# Laserová ablace – ICP OES

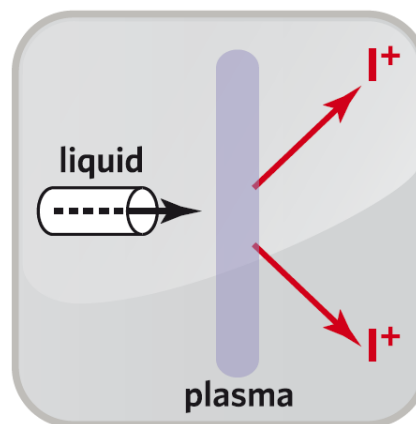
- Aplikace: materiálová analýza, stopová a prvková analýza, distribuce prvků
- Stanovované prvky: Li-U
- Koncentrační rozsah: 10 ppm – 100%
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení: 5  $\mu\text{m}$



# ICP OES, ICP MS

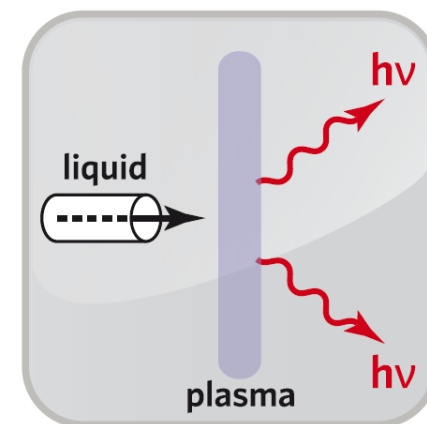
- Aplikace: materiálová analýza, nutné převést do roztoku
- Stanovované prvky: Li-U
- Koncentrační rozsah: 1 ppm – 100%
- Mapování: ne
- Laterální rozlišení: ne

## ICP-MS



Inductively Coupled  
Plasma Mass  
Spectroscopy

## ICP-OES



Inductively Coupled  
Plasma Optical  
Emission Spectroscopy

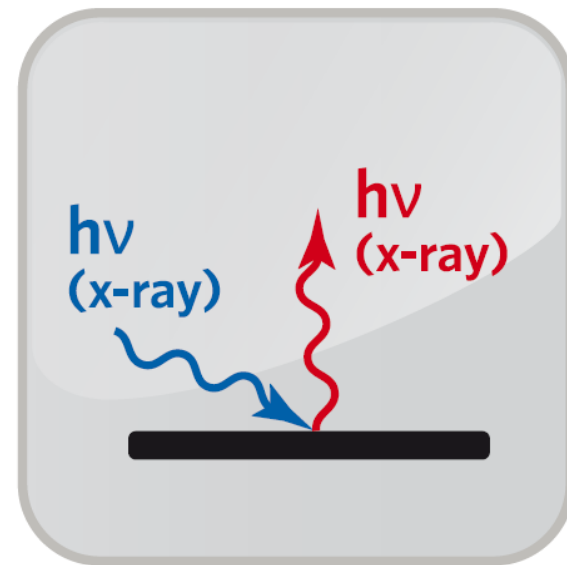
# Rentgenspektrální analýza

- RTG fluorescenční spektrometrie
  - vlnově disperzní
  - energodisperzní
- RTG spektrometrie primárního záření
  - elektronová mikrosonda
  - rastrovací elektronový mikroskop
  - RTG spektrometrie s buzením ionty - PIXE

# RTG fluorescenční spektrometrie

- Aplikace: materiálová analýza, analýza tenkých vrstev,
- Stanovované prvky: (Be) F – U,
- Koncentrační rozsah: 10 ppm – 100%
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení: 10  $\mu\text{m}$

## TXRF, XRF



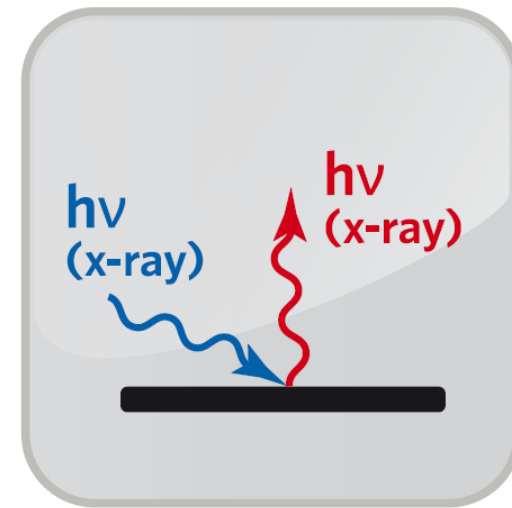
Total Reflection X-ray  
Fluorescence

X-ray Fluorescence

# RTG fluorescence s totální reflexí

- Aplikace: kontaminace povrchů, polovodičové materiály, stopová analýza včetně povrchů
- Stanovované prvky: S-U
- Koncentrační rozsah:  $10^9 - 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení: ~10 mm

## TXRF, XRF

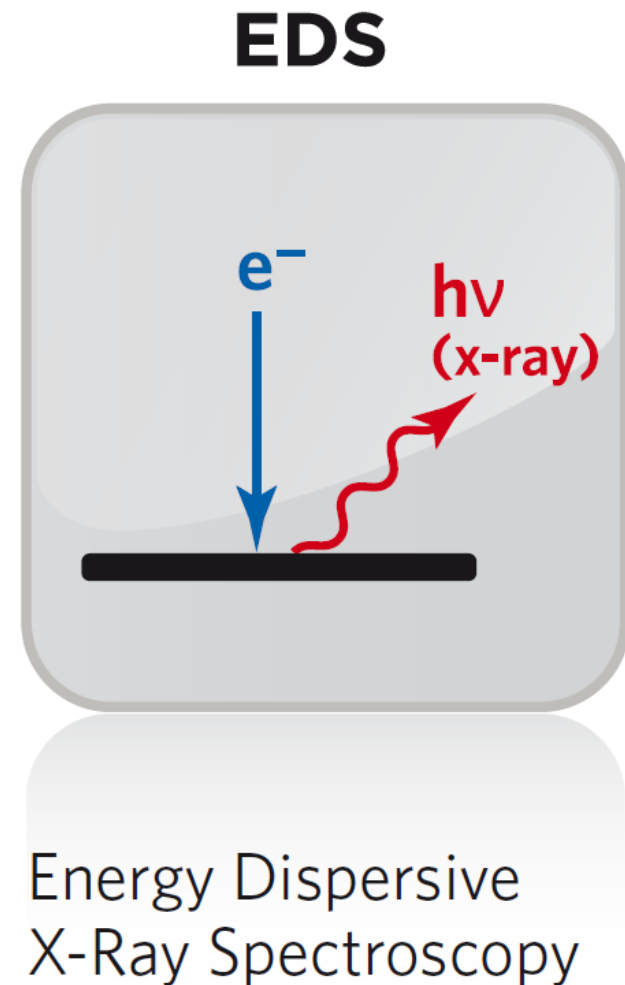


Total Reflection X-ray  
Fluorescence

X-ray Fluorescence

# Skenovací elektronová mikroskopie s energodisperzní RTG - EDS

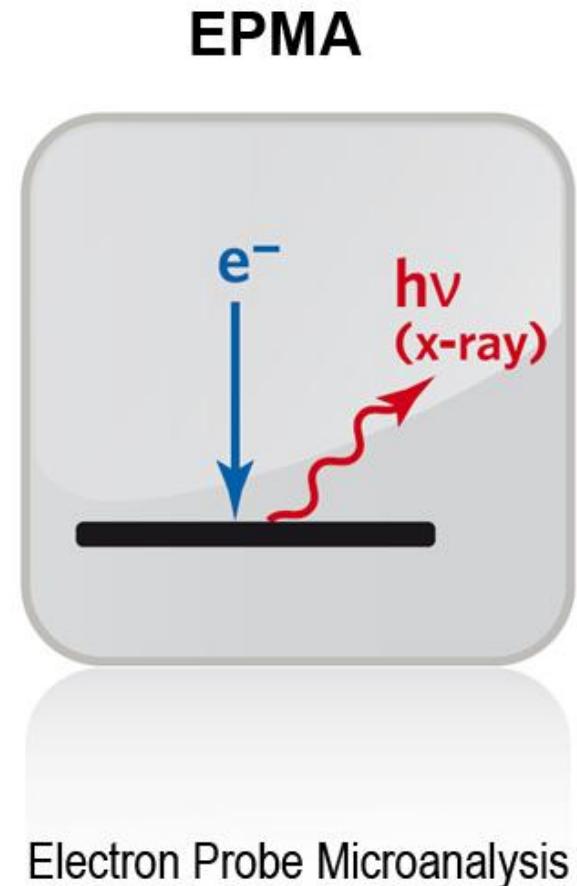
- Aplikace: mapování, prvková analýza
- Stanovované prvky: Be-U
- Mez detekce: 0,1 %
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení: 100 nm





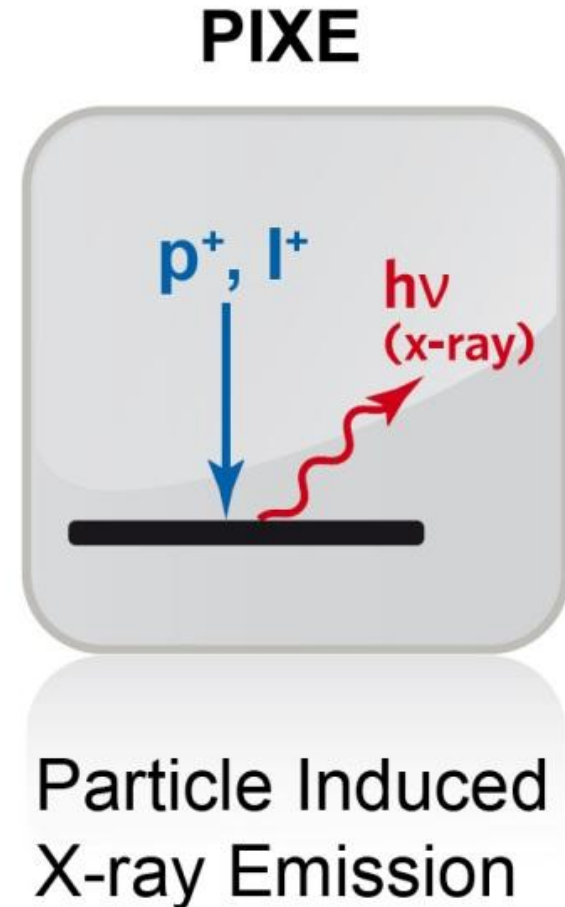
# Elektronová mikrosonda

- Aplikace: Mapování, prvková analýza
- Stanovované prvky: Be-U
- Mez detekce:  $\geq 10$  ppm
- Objem analyzovaného vzorku:  $\sim 1 \mu\text{m}^3$
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení:  $0,3 \mu\text{m}$



# Protonová (iontová) mikrosonda

- Aplikace: stopová analýza, mikroobjemy vzorků
- Stanovované prvky: Na-U na vzduchu, B-U ve vakuu
- Meze detekce:  $\geq 1$  ppm,  $10^{-13}$ g
- Laterální rozlišení:  $< 1 \mu\text{m}$



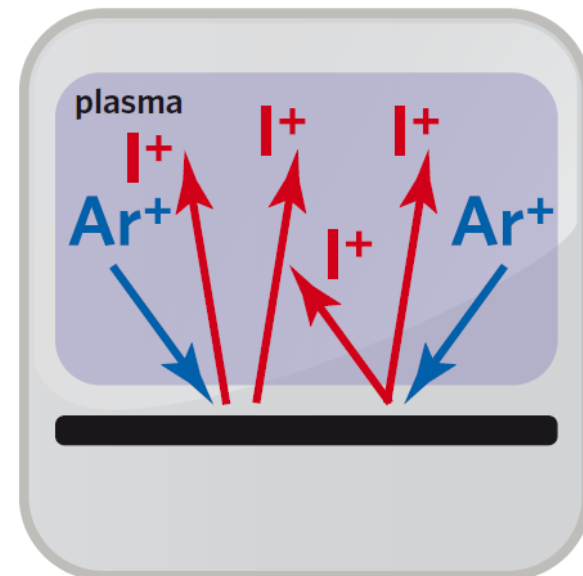
# Hmotnostní spektrometrie

- Jiskrový zdroj s analyzátozem s dvojí fokusací
- Laserová ablace ve spojení s ICP-MS
- Grimmova výbojka + MS
- LAMMA, Maldi aj.
- Odprašování + ionizace protony a ionty
- SIMS

# Grimmova výbojka (GD-MS)

- Aplikace: materiálová analýza makrokomponent i ultrastopových koncentrací, hloubkové profilování
- Stanovované prvky: Li-U
- Koncentrační rozsah: 10 ppt – 100%
- Mapování: hloubkové profilování 0,01-100  $\mu\text{m}$
- Laterální rozlišení: 5 – 15 mm

## GDMS

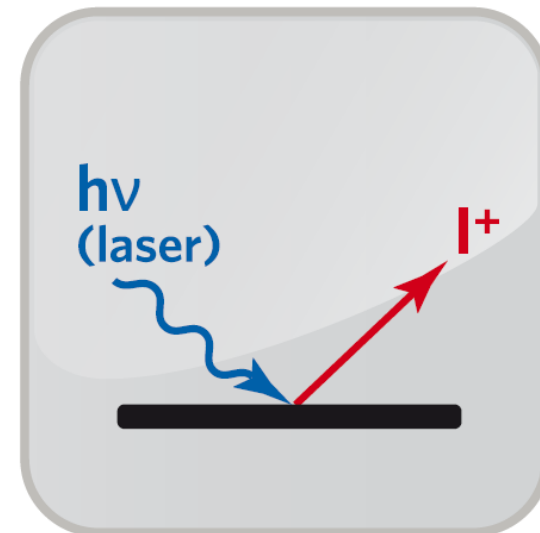


Glow Discharge  
Mass Spectrometry

# Laserová ablace + ICP MS

- Aplikace: bulk analýza, stopová a ultrastopová prvková analýza, mapování
- Stanovované prvky: Li-U
- Meze detekce: 10 ppb
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení: 5  $\mu\text{m}$

## LA-ICPMS

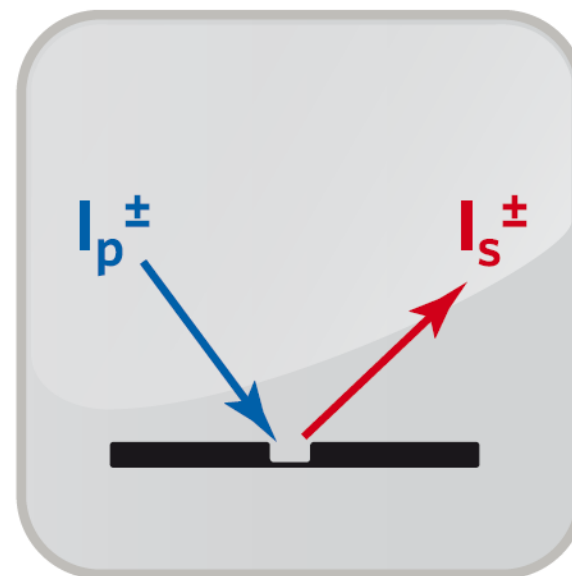


Laser Ablation  
Inductively Coupled  
Plasma Mass  
Spectrometry

# Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů

- Aplikace: hloubkové profily dopantů a nečistot, povrchová analýza, bulk a mikroanalýza
- Stanovované prvky: H-U
- Meze detekce:  $10^{12}$ - $10^{16}$  at/cm<sup>3</sup>
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení:  $\geq 20\mu\text{m}$  pro hloubkové profilování, 1-5  $\mu\text{m}$  pro mapování

## SIMS

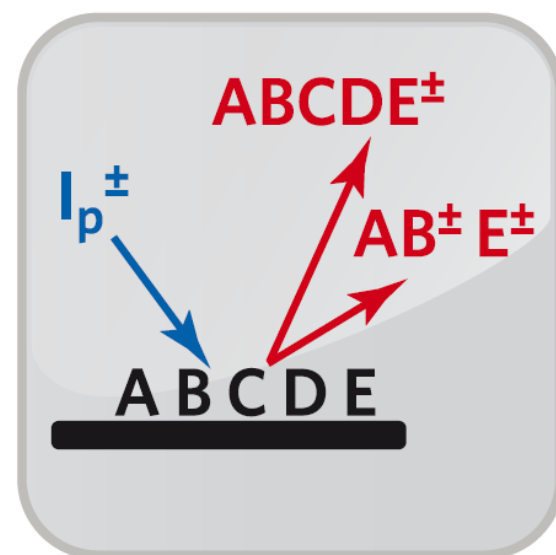


Secondary Ion Mass Spectrometry

# TOF-SIMS

- Povrchová mikroanalýza organických a anorganických materiálů, chemické mapování
- Stanovované prvky: H-U
- Meze stanovitelnosti:  $10^7$  –  $10^{10}$  at/cm<sup>2</sup>
- Laterální rozlišení:  $\geq 200$  nm

## TOF-SIMS



Time-of-Flight  
Secondary Ion Mass  
Spectrometry

# Elektronová spektrometrie

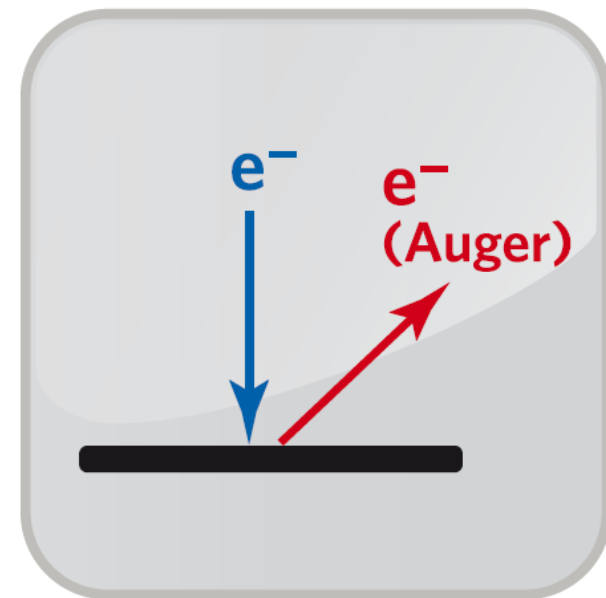
- Spektrometrie Augerový elektronů
- Fotoelektronová spektrometrie – ESCA
  - UPS – UV fotoelektronová spektrometrie
  - XPS – X-ray fotoelektronová spektrometrie
- Spektrometrie energetických ztrát elektronů



# Spektrometrie Augerových elektronů

- Aplikace: Povrchy, nanočástice, povrchové defekty, hloubkové profily
- Stanovované prvky: Li-U
- Detekční limity: 0,1 – 1 at%
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení:  $\geq 10$  nm

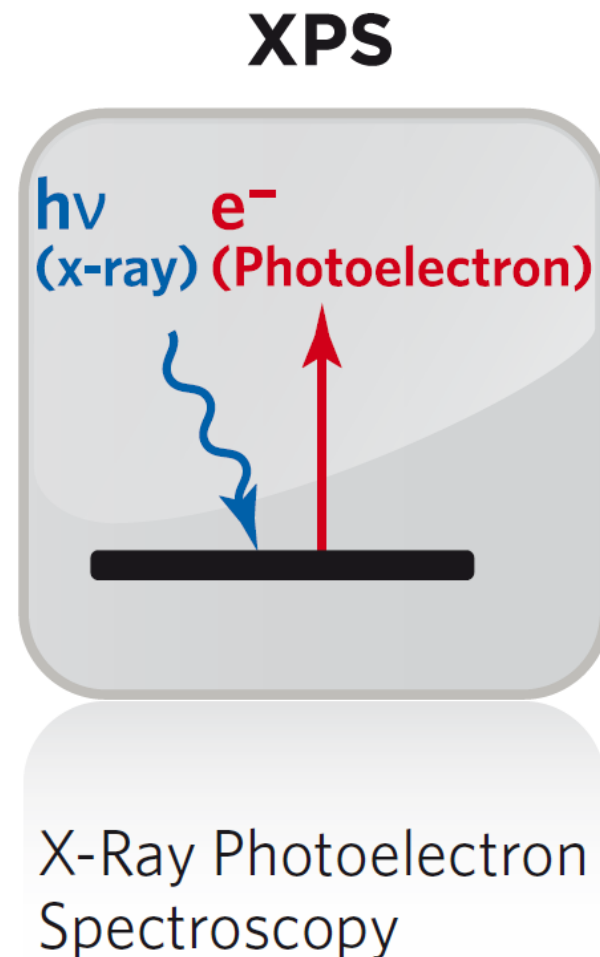
## AES, Auger



Auger Electron  
Spectroscopy

# Fotoelektronová spektrometrie (ESCA)

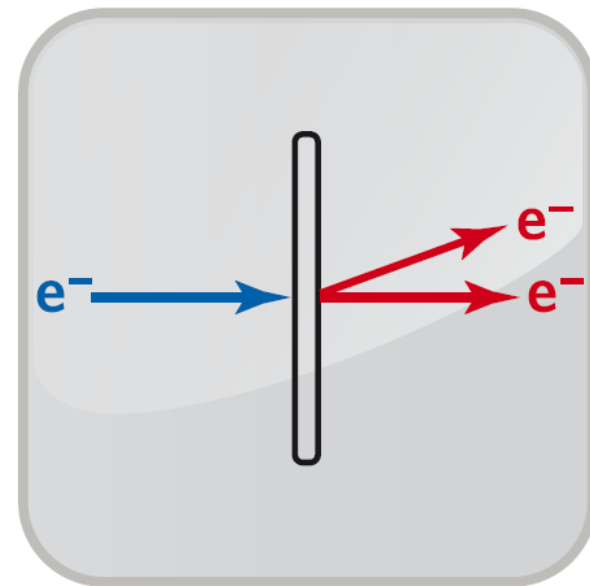
- Aplikace: povrchová analýza, hloubkové profily
- Stanovované: Li-U, chemická vazba
- Detekční limity: 0,01 – 1 at%
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení: 10  $\mu\text{m}$  – 2 mm



# Spektrometrie energetických ztrát elektronů

- Aplikace: zobrazování, prvková analýza, krystalografie, krystalové mřížky
- Stanovované prvky: B – U
- Meze detekce: 0,1 %
- Mapování: ano
- Laterální rozlišení: 0,1 nm

## TEM



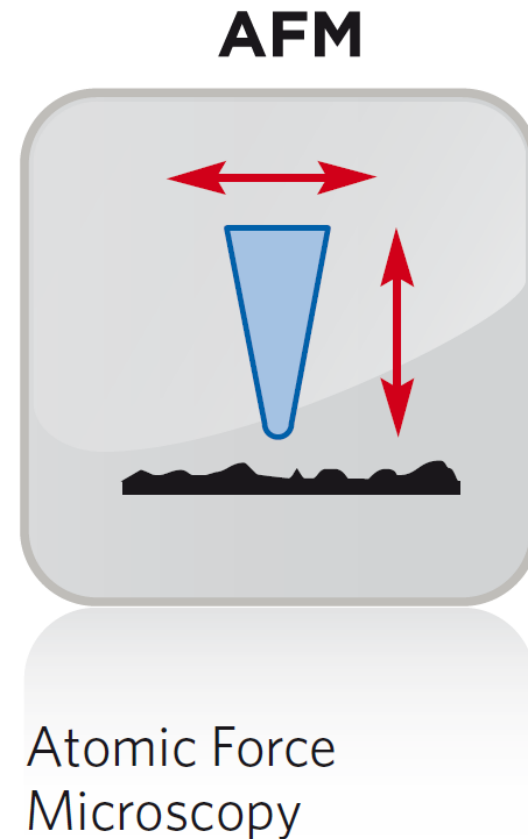
Transmission Electron  
Microscopy

# Morfologicko - strukturní analýza

- Mikroskopie atomárních sil – AFM
- Řádkovací tunelovací mikroskopie – STM
- Řádkovací elektronová mikroskopie – SEM
- Transmisní elektronová mikroskopie – TEM
- Optická mikroskopie
- Metody elektronové difrakce – LE (low-energy) ED, R (reflection) HE (high - energy) ED

# Mikroskopie atomárních sil

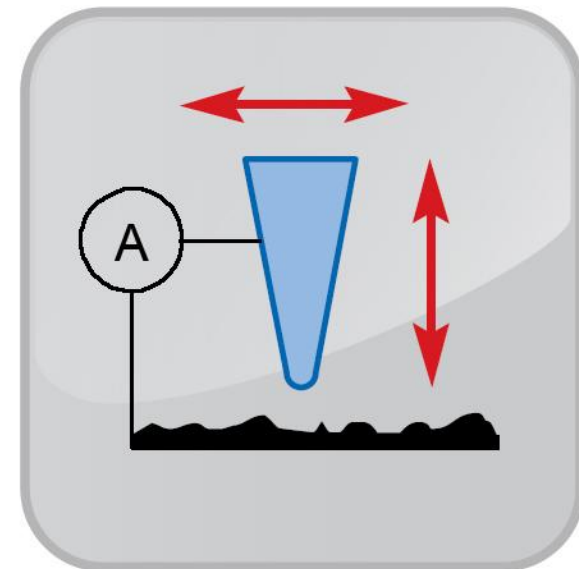
- Aplikace: 3D zobrazení povrchu, magnetické pole, velikost zrn
- Nemá prvkové rozlišení
- Mapování: ano
- Rozlišení: Laterální 1 nm, vertikální 0,1 nm



# Rastrovací tunelovací mikroskopie

- Aplikace: 3D zobrazení povrchu, velikost zrn, krystalové mřížky, elektronová struktura povrchu
- Nemá prvkové rozlišení
- Mapování: ano
- Rozlišení: Laterální 0,2 nm, vertikální 0,05 nm

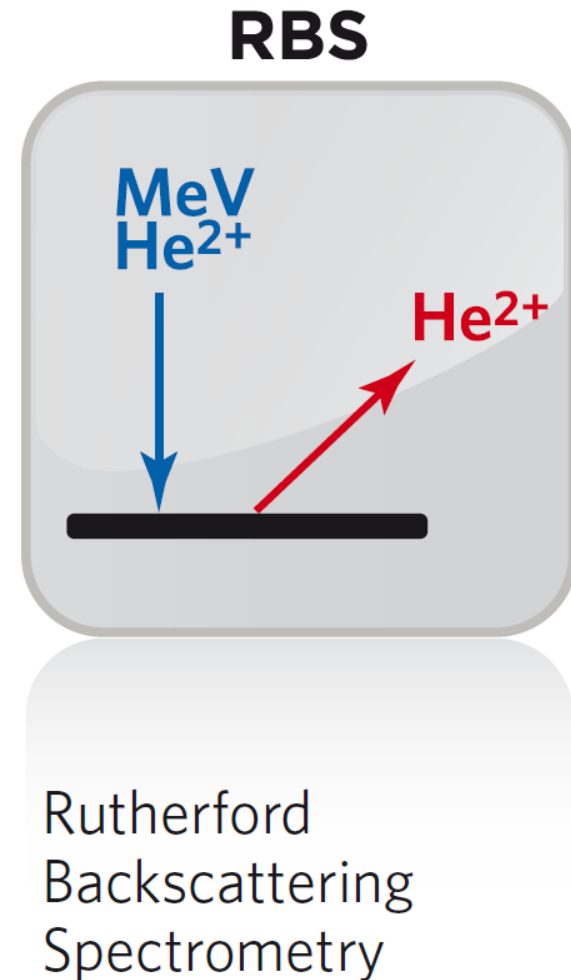
## STM



Scanning tunneling microscope

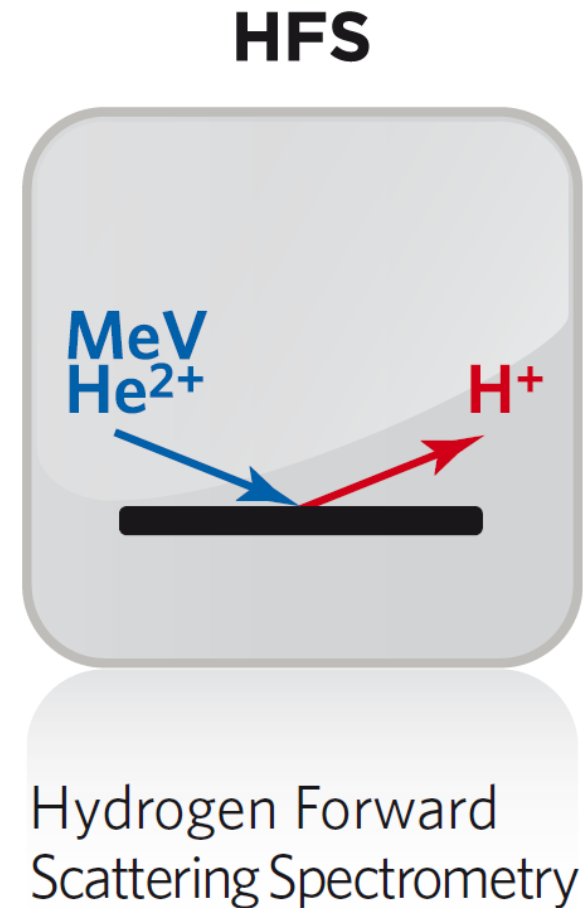
# Spektroskopie Rutherfordova zpětného odrazu

- Aplikace: tenké vrstvy  
– složení a tloušťka
- Stanovované prvky:  
B-U
- Meze detekce: 0,001-  
10 at% (závisí na Z)
- Mapování: ne
- Velikost vzorku:  $\geq 1\text{mm}$



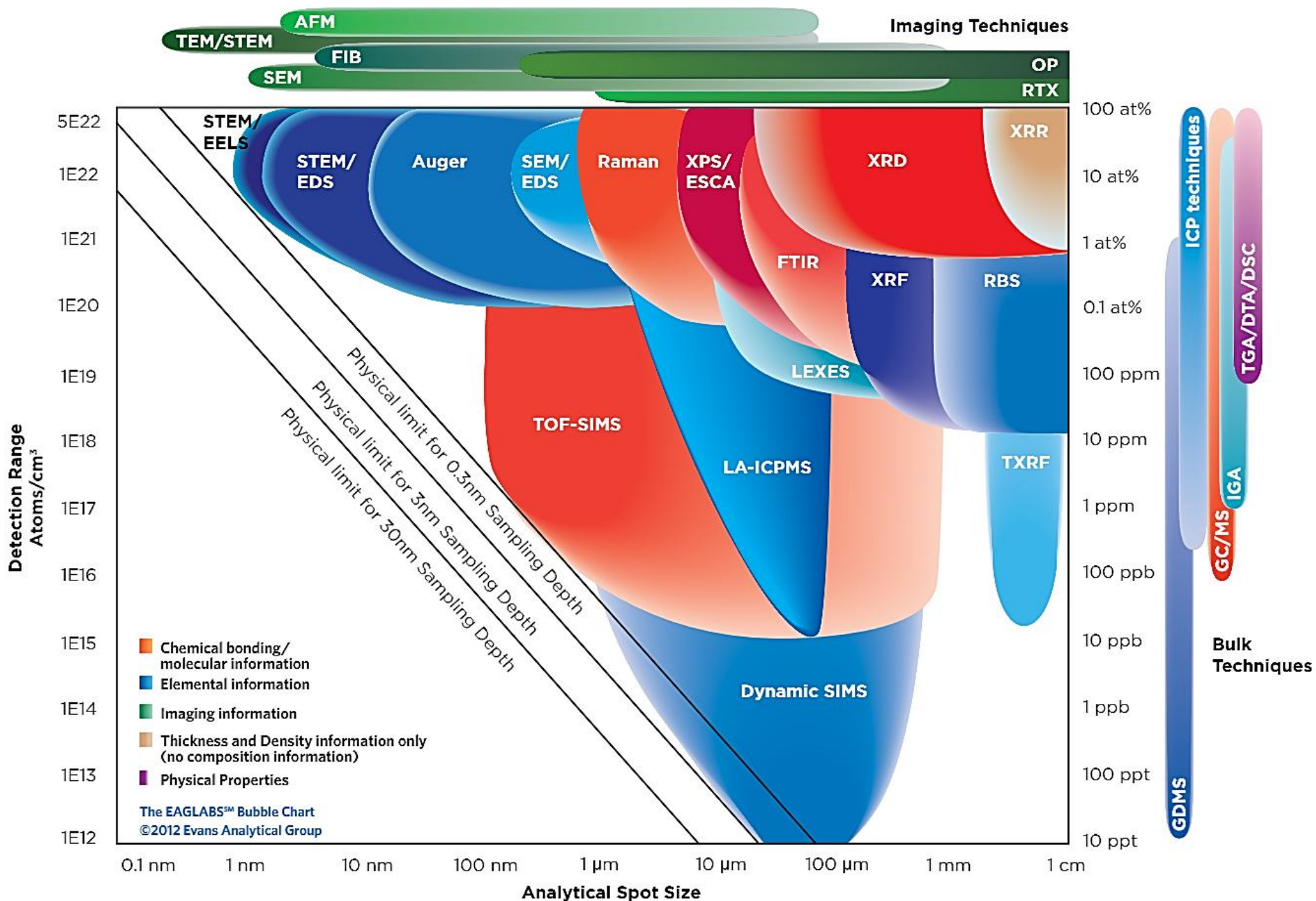
# Metody dopředu vyražených iontů ERDA - Elastic Recoil Detection Analysis

- Aplikace: vodík v tenkých povrchových vrstvách (obecněji atomy lehčí než projektil)
- Stanovované prvky: vodík, deuterium
- Meze detekce: 0,1 at%
- Mapování: ne
- Velikost vzorku:  $\geq 1\text{mm}$





# Analytical Resolution versus Detection Limit



# ANALÝZA POVRCHŮ

---

Specifika povrchové analýzy

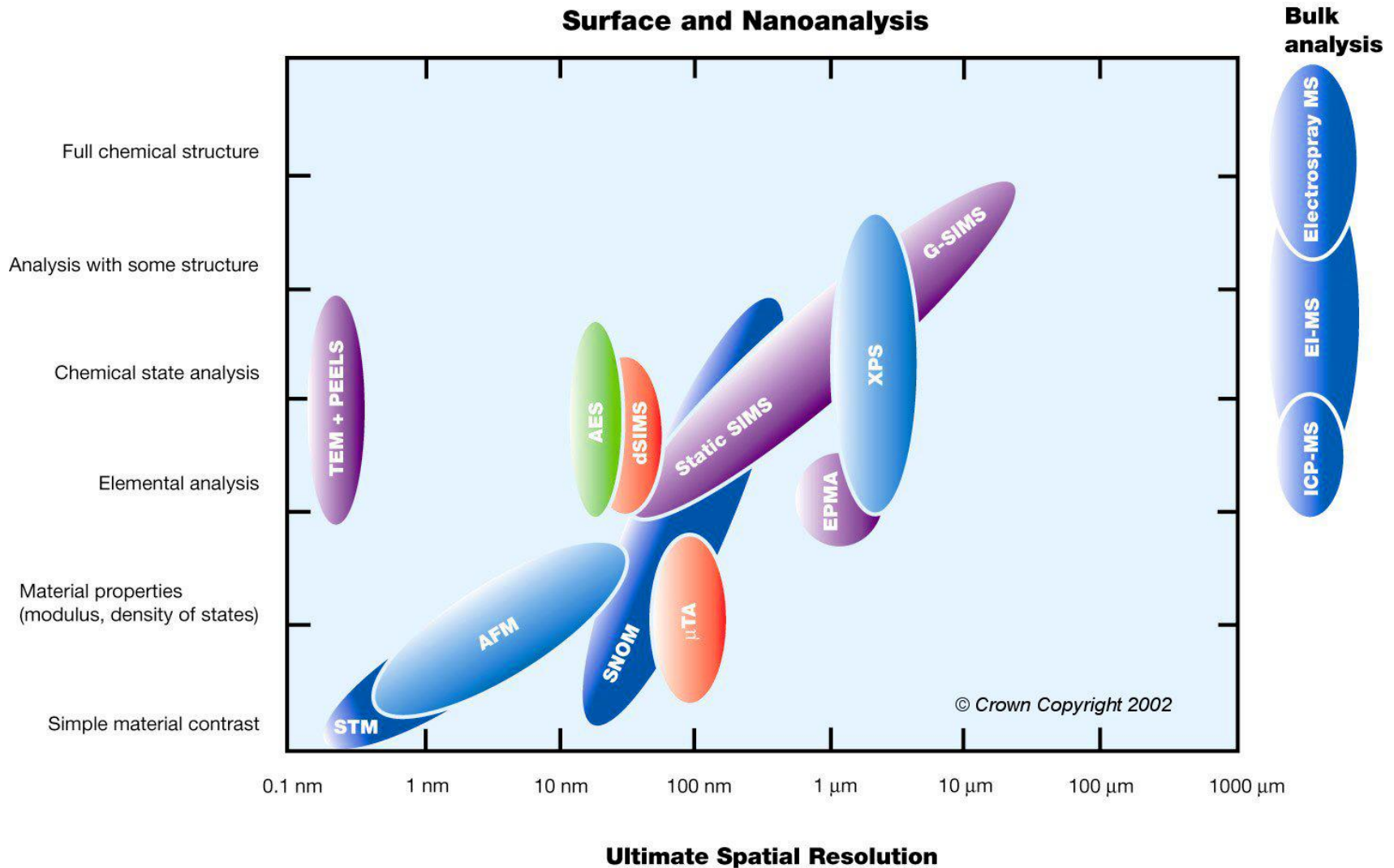
# Specifika povrchové analýzy

- Povrch
  - 1) jedna vrstva atomů – *top surface monolayer*
  - 2) 2 – 10 vrstev atomů či molekul, cca 0,5 – 3 nm
  - 3) povrchové filmy – 10 – 100 nm
- Co je analytem?
  - 1) povrch materiálu (obdobné chemické složení povrchové vrstvy a objemu materiálu)
  - 2) na povrch adherující vrstva odlišného chemického složení (deponovaná, sorbovaná, vzniklá chemickou reakcí původního „povrchu“ a „okolí“)

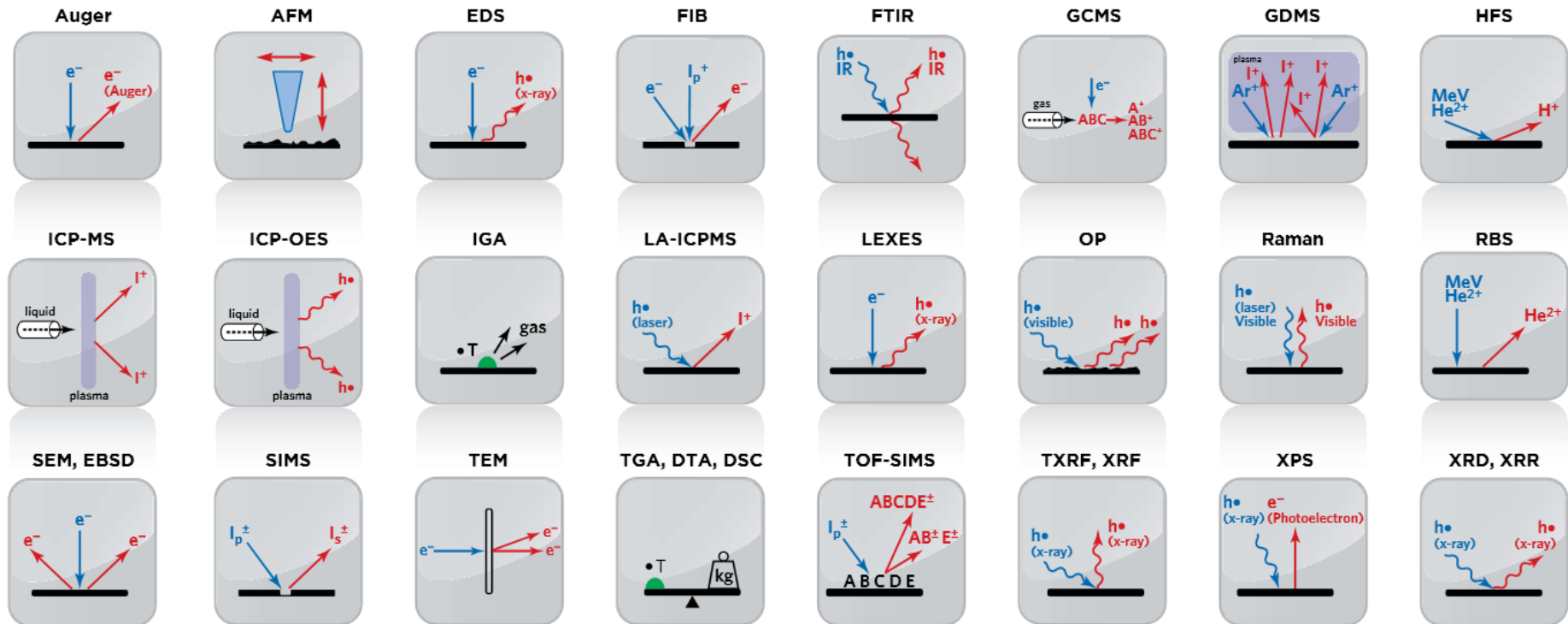
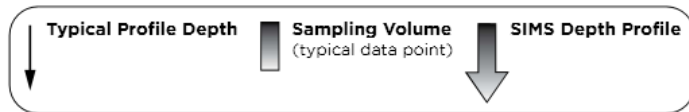
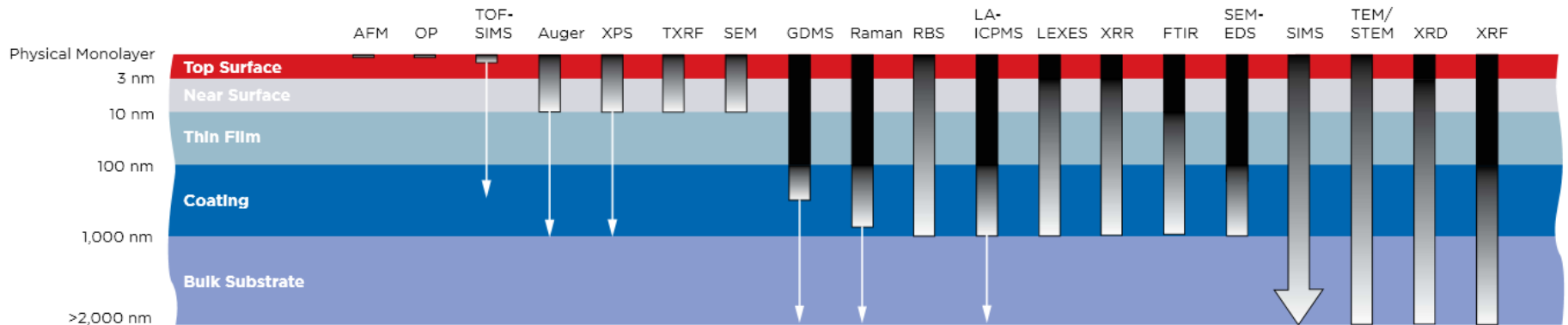
# Specifika povrchové analýzy

- Množství analytu
  - příklad kovy:  $1 \text{ cm}^2$  – cca  $10^{15}$  atomů,  $1 \text{ mm}^2$  –  $10^{13}$  atomů – cca  $10^{-11}$  mol, kontaminanty ve vrstvě (1 promile) -  $10^{10}$  atomů, (1 ppm) –  $10^7$  atomů – VELMI MÁLO ANALYTU
- Distribuce analytu
  - nerovnoměrné rozložení látek na povrchu – „chemické zobrazení povrchu“ – plošné rozlišení – jak detailní – mikro-, nano-měřítko
  - hloubkový profil
    - samotný („objemový“) materiál (vícesložkový?)
    - deponovaný materiál - monolayer, multilayer, film
- Změny povrchu před analýzou a během ní
  - požadavky metod na úpravu povrchu či na podmínky měření

# Povrchová analýza



# Typical Analysis Depths for Techniques



# Příprava čistých povrchů

- Příprava čistých povrchů ve vakuu je základním procesem jehož zvládnutí je základem mnoha technologií. Jmenujme např. přípravu substrátů pro depozici tenkých vrstev, příprava vzorků pro povrchovou analýzu, studium interakcí atomů a molekul s pevnými látkami, příprava povrchů stěn a součástí vakuových aparatur v procesu dosahování ultra (extrémně) vysokého vakua.
- Základními metodami jsou různými činiteli podmíněné desorpce povrchových atomů a molekul. Patří sem především termodesorpce a desorpce podmíněná dopadem energetických iontů - iontové odprašování (nazývané někdy iontové leptání). V některých případech může mít význam pro přípravu čistých povrchů i elektronově a fotonově stimulovaná desorpce.

# Adsorpce plynů

- Na čistém povrchu pevné látky jsou nenasycené vazby, které způsobují, že při styku povrchu s plynnou fází jsou molekuly plynu na povrchu vázány přitažlivými silami mezi atomy a molekulami, které závisí na vzdálenostech mezi nimi.
- **Fyzikální adsorpce** plynů: na povrchu vzniká van der Waalsova vazba interakcí adsorbentu s elektronovým oblakem adsorbované látky jako celku, dochází pouze k jeho polarizaci. Tato vazba je poměrně slabá, síly fyzikální adsorpce působí na velké vzdálenosti, adsorpční proces je blízký procesu kondenzace - charakteristická je adsorpce polymolekulární (adsorbát ve více vrstvách).
- Při **chemisorpci** dochází naopak k přenosu nebo sdílení elektronů mezi adsorbentem a adsorbátem. Změna elektronové konfigurace adsorbovaných molekul je značná, přitom se mohou zeslabit meziatomové síly v molekule a molekuly mohou disociovat. Vazebná energie chemisorpce je podstatně větší než při fyzikální adsorpci. Pro chemisorpci je typické, že na povrchu pevné látky vzniká jedna vrstva molekul adsorbátu.



# Tepelný ohřev - termodesorpce

- **Desorpce** je jev opačný k adsorpci, spočívá v uvolňování adsorbovaných molekul z povrchu. Jeho příčinou jsou tepelné kmity částic látky, jejichž intenzita roste s teplotou. Desorpci mohou způsobit i jiné faktory, např. elektronový, iontový bombard povrchu nebo mechanické tření.
- Existuje několik různých **modelů desorpce**. Obecnější rovnici odvodili Polanyi a Wigner:

$$r(t) = -dn/dt = n\nu_0 \exp(-E_d/kT),$$

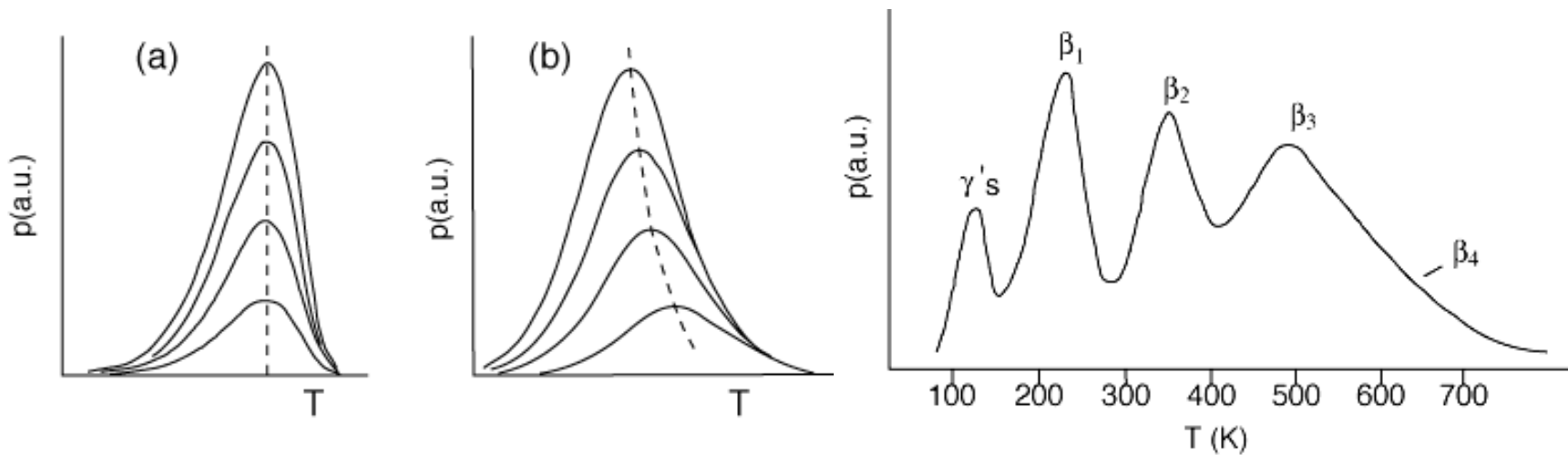
kde  $r(t)$  je desorpční rychlost, která udává počet částic uvolněných jednotkou povrchu za jednotku času,  $n$  okamžitá koncentrace adsorbovaných molekul,  $\nu_0$  počet pokusů částice o opuštění povrchu za jednotku času (řádově  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ),  $E_d$  je aktivační energie a  $l$  řád kinetiky desorpce.

# Termodesorpční spektroskopie

- **Termodesorpční spektroskopie** je jednou z často používaných metod povrchové analýzy. Umožňuje studovat proces adsorpce na povrchu pevné látky. Dává informace o stavu částic adsorbovaných na povrchu, o dynamice a kinetice povrchových procesů, o vazebných energiích, o reakcích, které na povrchu pevné látky probíhají.

Částice jsou na povrchu drženy vazebnými silami, k jejichž překonání je částici nutné dodat určité množství energie - desorpční energii  $E_d$ . V případě metody termodesorpční spektroskopie, která je na tomto poznatku založena, je energie dodávána ve formě tepla. Tímto způsobem získaná závislost tlaku  $p$  na čase  $t$ , resp. teplotě  $T$  se nazývá termodesorpční spektrum. Termodesorpční spektrum ve skutečnosti představuje závislost hustoty toku desorbovaných částic na čase  $t$ , resp. teplotě  $T$  povrchu vzorku.

# Termodesorpční spektrum



## **Thermal desorption curves**

for a linear heating rate:

(a) a first order process ( $n=1$ )  
and

(b) a second order process  
 $n=2$

**Thermal desorption spectrum**  
for  $H_2$  from a tungsten surface.

# Iontové odprašování (leptání)

- Dopad energetických částic o dostatečné hmotnosti může způsobit vyražení atomů nebo molekul bombardovaného povrchu. Tento proces - iontové odprašování - lze použít k odstranění materiálu povrchu v mikroskopickém měřítku. Pokud je svazek bombardujících částic dobře definován z hlediska energie a intenzity, lze proces použít ke kontrolované erozi povrchu, např. vrstvy po vrstvě.
- Iontové odprašování je používáno jako prostředku ke zjišťování hloubkových koncentračních profilů při současném odprašování a sledování složení povrchu některou z povrchově citlivých spektroskopických metod.
- Bombardující částice mohou mít podobu fokusovaného svazku monoenergetických iontů (0,5 - 15 keV) nebo iontů plazmatu (doutnavého výboje v plynu) urychlených záporným napětím na bombardovaném vzorku. V druhém případě lze dosáhnout v závislosti na tlaku a napětí relativně vysoké odprašovací rychlosti.

# Proces odprašování

- Odprašování je komplikovaný a do detailů obtížně popsatelný proces. Základem modelu popisujícího zjednodušeně odprašování je tzv. kolizní kaskáda. Dopadající ionty způsobují transport atomů ve vzorku vyvolaný přenosem jejich hybnosti, podobně jako v případě rázu více či méně pružných koulí. V typickém případě dopadu iontů argonu s energií několik keV je průměrný posun atomů terče okolo 1 nm, počítačová simulace (4 keV, Ar<sup>+</sup>- Cu.) ale ukazuje, že výjimečně dojde k přemístění i o 7 nm, přičemž dochází k posunu jak ve směru dopadu svazku, tak i ve směrech radiálních. Atomy, které v důsledku kolizní kaskády vystupují do prostoru mají velmi malou kinetickou energii (energetické rozdělení má hodnoty maxima jednotky eV), s čímž souvisí i velmi malá průměrná výstupní hloubka - méně než 1 nm.

# Odprašovací výtěžek

- Odprašování je energeticky velmi neúčinný proces, energie  $E_s$  částic vystupujících do vakua představuje pouze malou část energie primární  $E$ :  $R_s = E_s/E = 0,01 - 0,1$ . Nezanedbatelnou roli přitom hraje podíl zpětně rozptýlených primárních částic,  $R_E = E_r/E$ . Oba parametry  $R_s$  a  $R_E$  závisí na hmotnosti a energii primárních částic, hmotnosti atomů terče a úhlu dopadu  $\varphi$ .

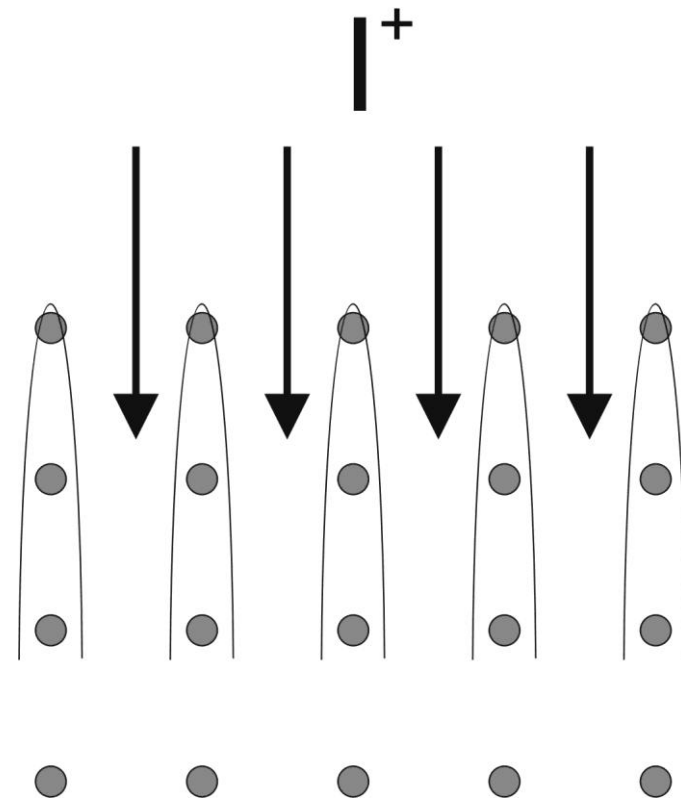
Parametr, který nejlépe vystihuje účinnost odprašování je tzv. odprašovací výtěžek  $S$  - počet sekundárních částic připadajících na jeden primární iont. Pro nízké energie (desítky eV)

$$S \approx \alpha \cdot \frac{1}{U_0}, \alpha = f\left(\frac{M_t}{M_i}\right)$$

$M_t$  a  $M_i$  jsou atomové hmotnosti atomu terče a dopadajícího iontu,  $U_0$  je povrchová vazebná energie (obvykle sublimační energie materiálu).

# Vliv struktury vzorku - krystalické

- Krystalické vzorky (zachovávající si strukturu během bombardu) se liší od amorfních (nebo amorfizovaných). To je spojeno s tzv. kanálováním (channelling effect), snadnému pronikání primárních částic do hloubi vzorku při dopadu ve směrech kolmých na nízkoindexové roviny. Povrchová vrstva „stíní“ podpovrchové atomy, které jsou umístěny v řadách rovnoběžných se směrem dopadu.



# Odprašovací výtěžek sloučenin a slitin

- V případě slitin a sloučenin pozorujeme v proudu rozprašovaných částic všechny složky jejichž relativní výskyt závisí na jejich koncentracích ve vzorku. Teoretický popis těchto závislostí doposud, vzhledem ke komplikovanosti procesu, neexistuje. Velmi zjednodušeně lze celkový odprašovací výtěžek slitin a sloučenin vyjádřit jako součet parciálních výtěžků:  $S_t = \sum S_i$ . Tuto rovnici lze upravit normalizací  $S_i$  k relativním koncentracím jednotlivých složek  $c_i$  ( $\sum c_i = 1$ ),  $Y'_i = Y_i/c_i$ :

$$Y_t = \sum c_i Y'_i$$

Je nutno ale poznamenat, že tyto rovnice mají pouze omezenou platnost, protože často parciální výtěžky jsou nelineární funkcí příslušných koncentrací, uplatňuje se například vliv chemických vazeb mezi atomy.



# Studium lomových ploch

- Studium lomových ploch patří k nejlepším metodám přípravy čistých povrchů. Vzorek ve formě tyčinky se pomocí magnetického kladiva zlomí v ultravysokém vakuu a studuje se vzniklá lomová plocha, která je velmi čista a zpravidla i bez větších krystalografických defektů. Teto metodě je podobná technika mechanického broušení a leštění. Provádí se v ultravysokém vakuu pomocí speciálních manipulátorů.
- studium lomových ploch se hodí jen pro omezený počet dostatečně křehkých kompaktních vzorků. V některých případech lze křehkost materiálu výrazně zvýšit po ochlazení kapalným dusíkem.

# Příprava vzorků - varianty

- Další metody přípravy čistých povrchů spočívají v zahřívání vzorku na vyšší teploty v ultravysokém vakuu kombinovaném s předběžnou oxidací nečistot (jako C, S apod.) na těkavé oxidy. Tato metoda je spojena s velkým rizikem difuze nečistot k povrchu.
- Jindy se postupuje tak, že vzorek připravujeme přímo ve spektrometru, případně v ultravysokovakuové komoře spojeně se spektrometrem. Takto lze připravit vzorky např. technikou kondenzace par na vhodné podložce.