

Nanomateriály a jejich charakterizace (2+0), navazující Mrg. 1 roč. ZS, CN349, Čt 9-11

1. Metody určení velikostí a tloušťek nanostrukturovaných materiálů (AAS a AES, profilometrie, FIB-SEM), separační metody (vyjma chromatografie)

25.10.

Metody určení velikostí a tloušťek nanostrukturovaných materiálů

Metody přímé – profilometrie, FIB-SEM, AFM, ...

Metody nepřímé – AAS, AES

AAS

Atomová absorpční spektrometrie neboli **atomová absorpční spektroskopie** (zkratka AAS) je spektrometrická analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku.

optická metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v rozmezí vlnových délek 190-850 nm **volnými atomy** → **čárová spektra**

Metodou lze analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky s citlivostí od setin do stovek ppm.

AAS využívá jako analytickou vlastnost absorpci záření volnými atomy sledovaného elementu. Úbytek primárního záření je mírou koncentrace volných atomů prvku, který záření absorboval. Rozdíly energií mezi jednotlivými elektronovými stavy atomu jsou charakteristické pro každý prvek.

Princip metody

Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklý aerosol je zaveden do plamene nebo grafitového atomizátoru, kde se roztok okamžitě odpaří a rozruší se chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin a vzniknou atomy stanovovaných prvků. Pro tvorbu (generaci) volných atomů se nejčastěji v AAS používá plamen, který podle druhu paliva a oxidovadla dosahuje teploty 2000 – 3150 K.

Plamenem prochází paprsek světla ze speciální výbojky, jehož fotony jsou při setkání s atomy analyzovaného prvku absorbovány a atom prvku přechází do příslušného vzbuzeného stavu. Dochází tak k úbytku intenzity procházejícího světla a tento úbytek je dán Lambert-Beerovým zákonem ve tvaru: $A = \log(I_0/I) = 2,303 \cdot k \cdot n \cdot l$, kde A je absorbance, I_0 je intenzita budícího záření, I je intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím (plamenem), n je počet atomů analyzovaného prvku v jednotce objemu a l je délka absorpční vrstvy (délka hořáku, vytvářejícího plamen), k je atomový absorpční koeficient pro danou absorpční čáru, je to konstanta úměrnosti při dané vlnové délce charakteristická pro absorbující prvek, má rozměr plochy [m^2].

Metoda AAS je jako řada analytických metod metodou srovnávací, měřenou veličinou je absorbance. Vyhodnocování výsledků provádíme metodou kalibrační křivky sestavené proměřením absorbancí srovnávacích roztoků o známé koncentraci nebo metodou standardních přídavek.

Kromě absorbance je důležitou veličinou propustnost (transmitance): $T = I/I_0$.

Pak vztah mezi A a T : $A = -\log T$

Atomová absorpční spektra nalézáme v rozpětí vlnových délek 190 – 900 nm.

Hlavní součásti běžného AA spektrometru

- zdroj záření
- atomizátor (plamen, grafitová kyveta nebo křemenná trubice)
- monochromátor
- detektor záření (např. fotonásobič)
- řídicí jednotka nebo počítač

Atomizátor

Teplota alespoň 2000 až 3000 K.

Nejjednodušejí realizovatelným prostředím k atomizaci je plamen, vzniká hořením předmíchané směsi acetylenu se vzduchem, popř. oxidem dusným ve speciálním hořáku. Jeho ústí má tvar úzké štěrbinu, pro plamen acetylen – vzduch dlouhé 10 cm a pro plamen acetylen – oxid dusný s vyšší rychlostí hoření pouze 5 cm.

Délkou štěrbinu je dána i maximálně dosažitelná tloušťka vrstvy absorpčního prostředí, kterým prochází záření z výbojky. Analyzovaný vzorek s určeným prvkem se přivádí do plamene ve formě aerosolu, tj. nepatrných kapiček analyzovaného roztoku. Zmlžování roztoku se provádí pneumatickým.

Poměrem obou plynů ve směsi se získává buď oxidační nebo redukční typ plamene. Redukční plamen je vhodný k atomizaci prvků, které tvoří termostabilní oxidy (např. Cr, Al). Složení a teplota plamene se mění s výškou. Pro každý prvek tedy existuje optimální zóna v plameni daná výškou nad ústím hořáku, kde je koncentrace volných atomů nejvyšší. Tuto výšku je třeba zjistit pokusně. Poloha hořáku je tedy nastavitelná ve vertikálním, ale i horizontálním směru.



délka štěrbinu, l

Plamen acetylen – vzduch: ($t = 2000-2300^{\circ}\text{C}$): pro snadno atomizovatelné prvky (alkalické kovy, Mg, Ca, Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe, případně Cr).

Plamen oxid dusný – acetylen má výrazně vyšší teplotu: ($t = 2800-3000^{\circ}\text{C}$): pro obtížně atomizovatelné prvky (Sr, Ba, V, Cr, Mo, Al, Si, B atd.); nebo prvky, které tvoří s matričními složkami (fosforečnany, křemičitany) termostabilní sloučeniny (Ca, Mg, Ni, Fe).

Monochromátor

Za plamenem následuje monochromátor k izolaci záření vhodné vlnové délky.

Detektor

K detekci toků záření I_0 a I se zařazuje těsně za výstupní štěrbinu monochromátoru fotonásobič s fotokatodou, jejíž citlivost je dostačující pro sledovanou oblast spektra, tj. od 190 do 900 nm.

Vzorky, které lze měřit:

vzorky:

- roztoky ve zředěných minerálních kyselinách (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl), které jsou výsledkem rozkladu nebo hydrolýzy tuhých vzorků
- zředěné biologické tekutiny
- suspenze tuhých vzorků

Pracovní techniky AAS

- plamenová AAS – pro stanovení vyšších koncentrací
- elektrotermická AAS – pro stanovení stopových a ultrastopových koncentrací
- techniky založené na generování páry
 - hydridová technika AAS – stanovení stop As, Se, Sb, Te, Sn...
 - technika studených par – stanovení Hg

Hydridová technika AAS - je generování plyných hydridů a jejich dávkování do plamene.

- zejména pro stanovení stopových množství As, Se, (Sb, Te, Sn, Ge, Bi...)
- reakcí s tetrahydridoboritanem sodným (NaBH_4) vzniká vodík s mimořádně silnými redukčními účinky a reakcí s přítomnými prvky těžkých kovů pak vzniká plyný hydrid prvku (AsH_3 nebo H_2Se)

AES

Atomová emisní spektrometrie (AES) je metoda, která využívá intenzitu světla vyzařovaného z plamene, plazmatu, oblouku pro stanovení množství k prvku ve vzorku. Vlnová délka atomové spektrální čáry dává identitu prvku, zatímco intenzita vyzařovaného světla je přímo úměrná počtu atomů daného prvku.

Princip

Prvky obsažené ve vzorku se ve vhodném budícím (excitačním) zdroji atomizují (případně zčásti ionizují) a atomy nebo ionty přecházejí do vyššího energetického stavu; při návratu na nižší energetickou hladinu částice emitují charakteristické čárové spektrum; intenzita spektrální čáry je úměrná obsahu prvku.

Budící zdroje:

- plamen
- jiskrový výboj
- obloukový výboj
- plazmový výboj
 - indukčně vázané plazma (ICP),
 - mikrovlnně indukované plazma (MIP)

Velmi podobné AAS, plameny jsou stejné (vzduch- C_2H_2 , N_2O - C_2H_2).

Aplikace: především stanovení alkalických kovů a kovů alkalických zemin, pro většinu přechodných kovů nelze použít.

Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)

- budící zdroj: indukčně vázané (argonové) plazma
- detekční limity nižší, než v plamenové AAS
- vysoké provozní náklady (velká spotřeba Ar)

Profilometrie

Mechanické profilometry slouží k přesnému měření topografie povrchu, výšky schodku, drsnosti aj.

patří mezi optické metody

může být nekontaktní i kontaktní.

Kontaktní profilometrie:

Diamantová jehla je svisle v kontaktu s vzorkem a pohybuje se přes vzorek po specifikované vzdálenosti a specifikovanou kontaktní sílu. Může změřit malé nerovnosti povrchu ze změny polohy jehly jako funkce pozice na vzorku. Tyto nerovnosti mohou být od 10 nm do 1 mm. Pozice (výška) diamantové jehly nad vzorkem se přenáší do počítače.

Výhody: přímá a přesná metoda. Nevýhody: možnost poškození grafitové jehly (IF je tvrdý vzorek) či povrchu vzorku (IF jde o měkký vzorek)

Nekontaktní profilometrie:

Zde existuje větší množství technik, např. pomocí laserového snímače, konfokálního mikroskopu, .. Laserová profilometrie využívá známý tzv. triangulační princip. Na měřený objekt je promítána tenká laserová čára. Obraz laserové čáry je snímán pod úhlem CCD kamerou. Ze snímaného obrázku je následně vyhodnocen profil objektů v průřezu, určeným laserovou čarou

Výhoda: nepoškozuje se povrch vzorku. Nevýhoda: méně přesné

FIB-SEM

SEM

Elektronový mikroskop je optický přístroj, ve kterém jsou ale fotony nahrazeny elektrony a skleněné čočky elektromagnetickými čočkami. Vlnová délka svazku elektronů je výrazně nižší než vlnová délka světla. Protože mezní rozlišovací schopnost je úměrná vlnové délce použitého záření a elektrony mají podstatně kratší vlnovou délku než má viditelné světlo, má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost.

Typy: *transmisní elektronový mikroskop (TEM)* – zobrazení vnitřní struktury vzorku pomocí prošlých elektronů (TE). Urychlovací napětí elektronů je 100-400kV. Slovo "transmisní" v názvu je odvozeno z toho, že elektrony procházejí skrz vzorek a až pak jsou detekovány. Urychlovací napětí musí být dostatečné a je nutné používat velmi tenké vzorky (10-500 nm).

rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop (SEM) – zobrazení povrchu vzorku nejčastěji pomocí sekundárních elektronů (SE) a/nebo zpětně odražených elektronů (BSE). Urychlovací napětí elektronů je nejčastěji 0,1-30kV.

Interakce elektronového paprsku s preparátem

Tenkým preparátem

část elektronů prochází beze změny

část elektronů se absorbuje, vzorek se ohřívá
transmisní elektronový mikroskop TEM

Masivním preparátem

část elektronů se absorbuje

část elektronů vyráží z povrchu jiné elektrony, tzv. sekundární elektrony
rastrovací elektronový mikroskop SEM

FIB

Focused ion beam, je podobný nástroj pro materiálový výzkum, jako SEM, jen s tím rozdílem, že SEM používá fokusovaný (soustředěný) svazek elektronů, FIB soustředěný paprsek iontů. V nových přístrojích pak bývají začleněny oba systémy, tedy elektronová i iontová komora.

Nejrozšířenější jsou systémy používající liquid-metal ion sources (LMIS), nejčastěji zdroj Ga^+ iontů, méně často pak Au nebo Ir ionty. Ga je v kontaktu s W jehlou, zahříváné Ga taje a stéká na špičku W jehly, kde opačně působící síly (povrchové napětí a elektrické pole) formuje Ga do tzv. Taylorova kužele (pojem známý i z elektrospinningu, zvláknování polymerů, tvorba nanovláken). Zakřivení tohoto kužele je velmi malé, ca 2 nm. Ohromné elektrické pole na špičce (větší než 1×10^8 V/cm) způsobuje ionizaci a emisi Ga iontů. Zdroj iontů je pak urychlen a nasměrován k povrchu vzorku elektrostatickými čočkami. Ga^+ ionty (primární ionty) dopadají velkou rychlostí na povrch, tím odprašují malé množství materiálu, které z povrchu odchází jako sekundární ionty nebo neutrální atomy. Primární svazek též produkuje sekundární elektrony. Může být použit pro odprašení vodivé vrstvy při studiu tloušťky nanosených vrstev nebo treatment povrchu substrátu.

Separáční metody

Separáční metody (dělicí metody) jsou fyzikálně-chemické metody spočívající v oddělení (separování, izolování) složek směsí na základě rozdílných fyzikálně-chemických vlastností. Jsou využívány mj. pro kvalitativní i kvantitativní (chemickou i fyzikální) analýzu. Uplatňují se při izolaci jednotlivých složek ze směsí, při čištění látek, předchází některým analytickým důkazům a stanovením a často se samy požívají jako metody kvalitativní i kvantitativní analýzy.

Krystalizace: oddělení složek směsi na základě jejich různé rozpustnosti, vylučování pevné látky z roztoku ve formě krystalů.

Volná: roztok necháme volně stát, po delší době, v závislosti na koncentraci roztoku a teplotě okolí se začnou tvořit krystalky, které jsou velké, pravidelně tvarované.

Rušená: roztok zahřejeme až do stavu nasycení, pak prudce ochladíme. Po chvíli se začnou vylučovat jemné a drobné krystalky, které jsou velmi čisté.

Sedimentace (usazování): oddělení pevných částic, které jsou rozptýlené v plynu nebo kapalině. Usazují se na základě gravitačních sil (nejdříve částice s větší hustotou).

Dekantace: je dělení pevné a kapalné fáze spočívá v opatrném odlití nebo odsátí kapaliny od usazené vrstvy pevné látky.

Filtrace: způsob dělení heterogenních směsí pomocí propustného materiálu, kterým prochází pouze jedna z obou fází.

Destilace: oddělení jednotlivých kapalných složek směsi na základě jejich rozdílné teploty varu. Ze směsi se oddělí (destiluje) nejdříve těkavější látka, tj. ta, která vře při nižší teplotě (má nižší bod varu).

Sublimace: oddělení složky, která přechází z pevného skupenství přímo do plynného (sublimuje) ze směsi. Pevná látka zahříváním převádí v páry, které na chladném místě opět kondenzují na pevnou látku, aniž by procházely stadiem kapaliny.

Extrakce (vytřepávání, vyluhování): proces oddělování složek směsi na základě jejich rozdílné rozpustnosti v určitém rozpouštědle, oddělovaná složka se na rozdíl od ostatních složek směsi v rozpouštědle rozpustí a následně se získá odpařením rozpouštědla nebo destilací, můžeme tak získat např. surový olej z olejnatých semen.

Chromatografie: metoda, při níž se dělí složky směsi na základě jejich rozdílných vlastností (např. adsorpce nebo velikosti částic) vzhledem ke dvěma nemísitelným fázím (stacionární a mobilní). Při pohybu mobilní fáze podél stacionární dochází k oddělování složek. Různé složky vzorku se více či méně ochotně poutají ke stacionární fázi. Složky, které se poutají více, se pohybují pomaleji, složky, které se poutají méně, se pohybují rychleji.

Dialýza: dělení směsi látek s rozdílnou velikostí molekul. K dělení slouží polopropustná membrána, která menší molekuly propustí, větší zadrží.

Elektroforéza: separační metoda založená na pohybu elektricky nabitých částic ve stejnosměrném elektrickém poli.