



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Základní části spektrometrů (pro atomovou spektrometrii valenčních elektronů)

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

(c) David MILDE, 2022

1



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Dělení metod atomové spektrometrie

- Atomová spektrometrie valenčních elektronů – UV a Vis (+ blízká IR) oblast elektromagnetického záření ⇒ stejný princip některých částí spektrometrů, zejména:
  - selektory záření (disperzní prvky),
  - detektory.
- Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů – Roentgenovo záření ⇒ odlišné zdroje záření, disperzní prvky i detektory od spektrometrie v UV a Vis oblasti!
- Atomová (anorganická) hmotnostní spektrometrie – vysokoteplotní zdroje iontů+ hmotnostní analyzátoary a detektory stejné jako u organické MS.
- Metody analýzy povrchů – specifická (a velmi nákladná) instrumentace.

2



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Selektory záření

- Typy selektorů záření:
  - nedisperzní systémy – optické filtry a interferometry,
  - disperzní systémy – v UV/Vis oblasti disperzní prvky: hranoly, odrazné mřížky.
- Hodnocení kvality disperzních prvků:
  - Úhlová disperze – velikost úhlu, který svírají 2 paprsky lišící se o  $d\lambda$  (obvykle 1 nm).
  - Reciproká lineární disperze  $d\lambda/dx$  – určuje spektrální interval  $d\lambda$ , který dopadá do roviny výstupní štěrbinou  $dx$ .
  - Rozlišovací schopnost monochromátoru  $R$  – minimální vzdálenost dvou ještě rozlišených čar při dané vlnové délce:

$$R = \lambda / d\lambda$$

- Optická propustnost – tok záření procházející výstupní štěrbinou – je úměrná čtverci geometrické šířky štěrbin.

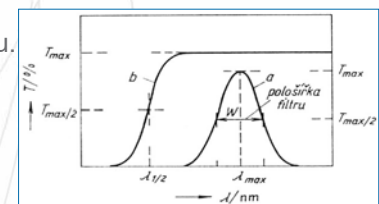
3



Univerzita Palackého  
v Olomouci

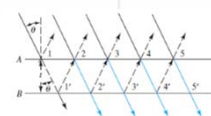
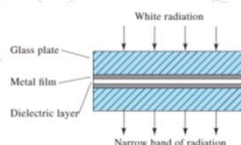
## Selektory záření – nedisperzní systémy

- **FILTRY:**
  - Blokují nebo absorbují záření vlnových délek kromě vybraného pásu.
  - Absorpční filtry: propouští pásy 30-250 nm s nízkým zářivým tokem.
  - Jde zejména o barevná skla.
  - Dva typy: pásové a hranové.
- **INTERFEROMETRY (interferenční filtry):**
  - Propouští pás 5-20 nm s vyšším zářivým tokem.
  - Fabryho-Perotův interferometr využívá mnohonásobné interference záření na částečně propustných odrazných plochách separovaných vzduchovou mezerou o délce mm až cm. Tuto délku lze měnit posunem jednoho zrcadla.



Princip hranového (b) a pásového filtru (a)

Schéma interferenčního filtru  
(Fabryho-Perotův interferometr)



4

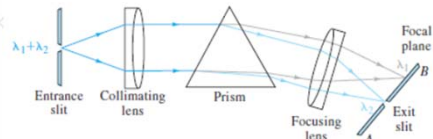


Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Selektory záření – disperzní systémy

- Monochromátor: zařízení izolující z polychromatického záření úzký pás  $\lambda$ .
- Polychromátor: zařízení izolující větší počet úzkých pásů  $\lambda$ .
- Monochromátor se skládá ze: vstupní štěrbin, disperzního prvku, výstupní štěrbin a zaostřovací pomocné optiky (čočky, zrcadla).
- **Disperzní prvek** – nejdůležitější část mono/polychromátoru, v současných přístrojích se nejčastěji používají odrazné mřížky, ojedinelé hranoly.
  - **MŘÍŽKA**: rozklad je důsledkem odrazu a/nebo difrakce (= ohybu) záření a interference odražených či ohnutých paprsků.
  - **HRANOL**: rozklad záření v důsledku různého indexu lomu záření o různých  $\lambda$ .

Bunsenovo uspořádání s hranolem  
 $\lambda_1 > \lambda_2$



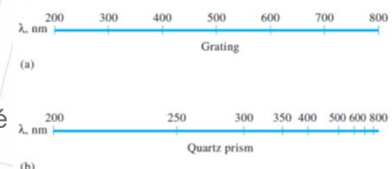
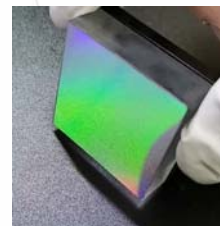
5



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Selektory záření – odrazná mřížka

- Způsob výroby:
  - replikování matricové mřížky (vyrobené rytím diamantem do vhodného leštěného povrchu): odlévání do pryskyřice a pokovení vrypů (Al, Au, Pt),
  - holograficky: sklo pokrytém fotocitlivou vrstvou se ozařuje lasery a dochází ke vzniku vrypů.
- Počet vrypů v UV/Vis: 1200-2400 vrypů na 1 mm,
- Tvar:
  - rovinná mřížka – nutná fokusace záření konkávními zrcadly,
  - konkávní mřížka – díky tvaru fokusuje záření sama bez pomocné optiky.
- Výroba mřížek je dnes levnější a mají lineární disperzi vlnových délek v ohniskové vzdálenosti.



Porovnání disperze  
(a) mřížky  
(b) hranolu

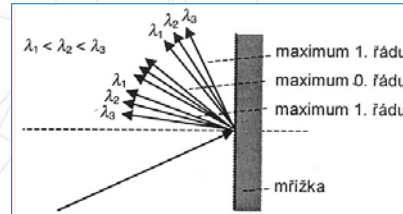
6



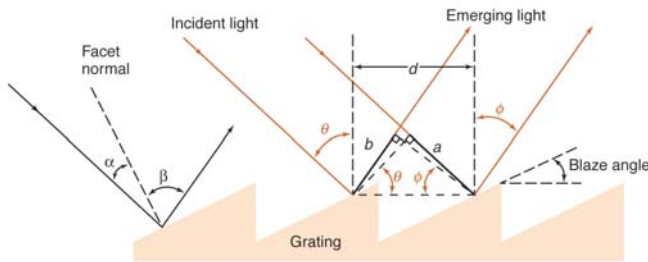
Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Selektory záření – odrazná mřížka

- Dva konstrukčně odlišné typy:
  - *echellete*
  - *echelle*
- Rozklad záření na mřížce typu *echellete*



Spektrum získané mřížkou se skládá z několika se překrývajících řádů. Pro úhel  $\beta$  (tj. 0. řád) se objeví interference pro  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ , ..., což odpovídá 1., 2., 3., ... řádu spektra.



**Rovnice mřížky:  $n\lambda = d(\sin\alpha - \sin\beta)$**   
 n ... řád difrakce (u echellete mřížek n = 1-3)

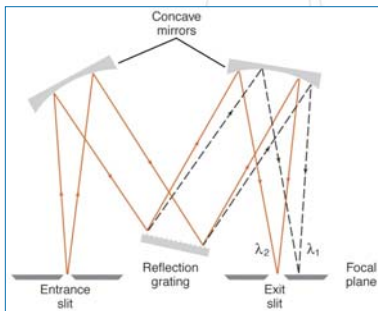
7



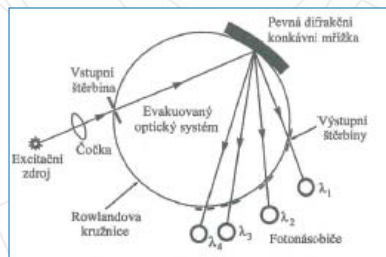
Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Selektory záření – odrazná mřížka

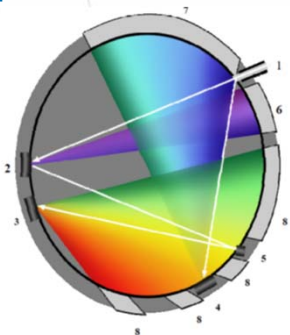
- Uspořádání monochromátorů a polychromátorů s mřížkou typu *echellete*:
  - Rovinná otočná mřížka – pouze sekvenční snímání spektra
  - Konkávní mřížka – sekvenční i simultánní snímání spektra



**Uspořádání Czerny-Turner**  
 $\lambda_1 > \lambda_2$



**Uspořádání Paschen-Runge**  
s fotonásobiči



**Uspořádání Paschen-Runge**  
s CCD detektory  
 1 – vstupní štěrbinu  
 2, 3, 4, 5 – mřížky  
 6, 7, 8 – detektory

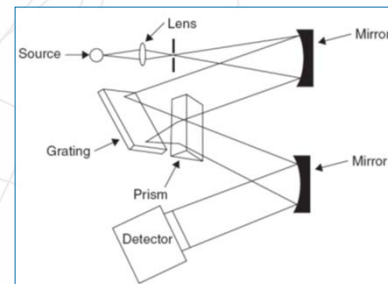
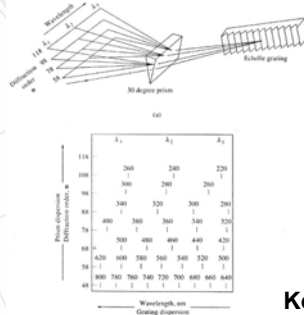
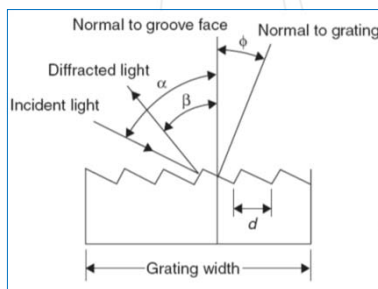
8



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Selektory záření – odrazná mřížka

- *Echelle* mřížka: má 8-80 schodovitě uspořádaných vrypů na 1 mm, pracuje ve 40.-120. řádu spektra. Má o řád lepší rozlišení než *echelle*te mřížka, k rozkladu záření dochází na úzkých plochách vrypů pod vysokými úhly.
- Spektra vysokých řádů překrývají, mřížka je proto doplněna hranolem, který rozkládá záření v rovině kolmé na rovinu, ve které rozkládá mřížka.



Konstrukce spektrometru s *echelle* mřížkou

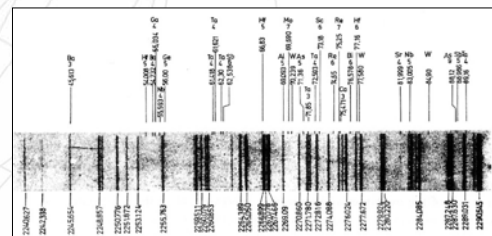
9



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Detektory záření

- **DETEKTOR:** propuštěné či emitované záření zaznamená a převede na měřitelnou veličinu.
- Detekovaná odezva se zpracovává v **procesoru signálu**, kde se elektrický signál podle potřeby zesílí a provedou se s ním potřebné operace, např. derivace či integrace.
- Detektory v UV/Vis oblasti záření:
  - fotografická detekce (dnes už historie),
  - fotoelektrická detekce – převod záření na  $I$  nebo  $U$ .



### - Fotografická detekce:

- Celé spektrum je snímáno na foto citlivou desku nebo film, které se chemickou cestou vyvolá a následně vyhodnotí.
- Výhody: nízká cena, simultánní záznam, trvale k dispozici, možnost dlouhé expozice.
- Nevýhody: časová náročnost, použitelnost pouze pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu, rozdílná citlivost pro různé  $\lambda$  (UV a Vis).

10





Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Fotoelektrické detektory záření

- Zahrnují: fotonky, fotonásobiče, fotodiody, polovodičové detektory a CTD.
- Princip:
  - Vnější fotoelektrický jev = emise elektronu z povrchu kovu nebo polovodiče do prostoru – fotonka a fotonásobič.
  - Vnitřní fotoelektrický jev = uvolněné elektrony zůstávají v materiálu jako vodivostní elektrony – fotodiody, diodová pole, CTD.
- **FOTONKA:**
  - evakuovaná nádobka,
  - fotocitlivá katoda (př.:  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{AgOCs}$ ,  $\text{SbNaK}$ ),
  - anoda,
  - vložené napětí ( $\sim 20$  V),
  - vzniká fotoelektrický proud,
  - pro vysoké zářivé toky 100-900 nm.

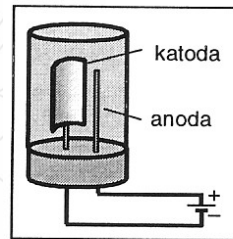


Schéma fotonky



11



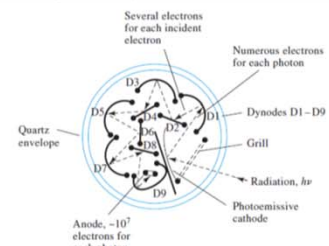
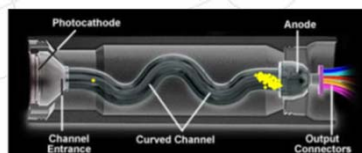
Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Fotoelektrické detektory záření

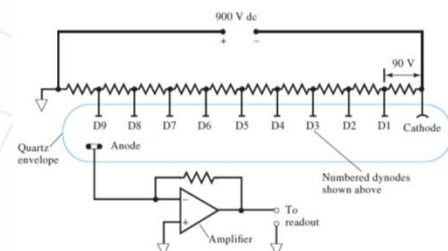
- **FOTONÁSOCIČ (klasická konstrukce):**
  - fotocitlivá katoda, dynody (8-14) a anoda v evakuované nádobce,
  - odlišné napětí na každé dynodě,
  - pro nízké zářivé toky 100-1100 nm,
  - zesílení: z 1 fotonu  $10^5$ - $10^7$  elektronů.
- **Kanálový fotonásobič:**
  - semitransparentní fotokatoda na vstupním okénku,
  - kontinuální dynoda s potenciálovým spádem až 3000 V,
  - velmi vysoké zesílení (až  $10^9$  elektronů z 1 fotonu),
  - nižší temný proud než u klasického fotonásobiče.

### Kanálový fotonásobič

<https://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/digit/alimaging/photomultiplier/channel/index.html>



(b) Fotonásobič klasické konstrukce



12



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Fotoelektrické detektory záření

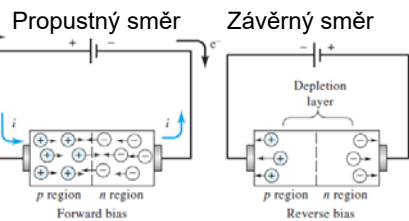
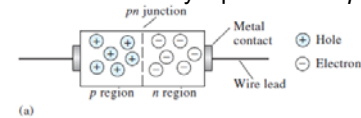
### – Polovodičové detektory (vnitřní fotoelektrický jev):

- Si fotodiody,
- plošné detektory s diodovým polem,
- CTD detektory (charge transfer device).

### – FOTODIODY:

- spojení typů  $p$  a  $n$  polovodičů k sobě vznikne  $p$ - $n$  přechod,
- polovodič typu  $n$  má nosiče záporného náboje, typ  $p$  nosiče kladného náboje,
- podle zapojení do elektrického obvodu buď proud prochází, nebo ho izoluje,
- dioda v závěrném směru je vhodným detektorem, protože dopad fotonů generuje volné nosiče nábojů v okolí  $p$ - $n$  přechodu, což umožňuje vedení proudu.

Schéma Si diody s přechodem  $p$ - $n$



Křemíková fotodioda

13



Univerzita Palackého  
v Olomouci

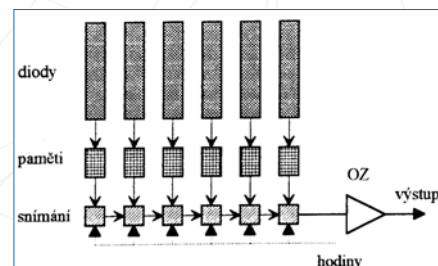
## Fotoelektrické detektory záření – DAD

### – Detektory s diodovým polem (diode-array detector, DAD):

- řádově stovky až tisíce křemíkových diod (512, 1024, 2048) vedle sebe na mikročipu s rozstupem 20-50  $\mu\text{m}$ ,

#### – PRINCIP:

- fotodiody generují proud v závislosti na ozáření,
- proud se integruje v pamětech („kapacitách“),
- postupné snímání v operačním zesilovači (OZ),
- cyklus se opakuje 10-100000 $\times$  za s,
- celé spektrum se snímá (téměř) v jediný okamžik,
- obvykle horší citlivost a nižší linearita než u fotonásobiče.



14

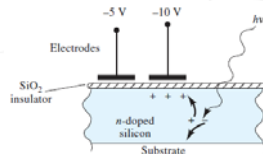


Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Fotoelektrické detektory záření – CTD

### – Plošné CTD detektory:

- obdoba fotografického filmu – integrují signál po dopadu záření,
- skládají se z pixelů: 2 elektrody + izolant ( $\text{SiO}_2$ ) + křemíkový polovodič typu  $n$ ,
- při ozáření dopovaného Si se ukládá náboj a ten se pak „měří“,
- 2 způsoby měření náboje: **CCD** (charge-coupled device) a **CID** (charge-injection device).
- **CCD**: náboj se postupně přesouvá na okraj čipu do čtecího řádku, kde je zesílen a měřen. Jde o nejdéle používaný polovodičový detektor, jehož zásadním nedostatkem je = přelévání náboje mezi jednotlivými pixely, když dojde k saturaci konkrétního pixelu.
- **CID**: měří se změna napětí při přenosu náboje z prostoru pod jednou elektrodou do prostoru pod sousední elektrodou. Moderní technologie polovodičových detektorů nezátížená „přeléváním náboje“, která umožňuje různé integrační doby pro jednotlivé  $\lambda$ .



### Schéma pixelu detektoru CCD

Kladné náboje (vakance) vzniklé dopadem fotonu jsou sbírány v prostoru pod elektrodou se záporným potenciálem.