

Analýza drahých kovů pomocí energeticky disperzní spektroskopie

Samuel Ďurčák

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

Ústav bezpečnostního inženýrství

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Samuel Ďurčák
Osobní číslo: A22675
Studijní program: B1032A020001 Bezpečnostní technologie, systémy a management
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Analýza drahých kovů pomocí energiově disperzní spektroskopie
Téma práce anglicky: Analysis of Precious Metals Using Energy Dispersive Spectroscopy

Zásady pro vypracování

- Popište základní funkční principy skenovací elektronové mikroskopie.
- Popište základní funkční principy energiově disperzivní spektroskopie.
- Popište metody používané pro analýzu drahých kovů.
- Proveďte spektrální analýzu pomocí energiově disperzivní spektroskopie na vybraném vzorku vyrobeném ze slitin drahých kovů.
- Porovnejte naměřené spektrum s referenčním vzorkem.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER, DUB, Petr, ed. Fyzika. 2., přeprac. vyd. Brno: VUTUM, c2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 9788021441231.
2. REVERE, Alan. Professional jewelry making: a contemporary guide to traditional jewelry techniques. Brunswick, Maine: Brynmorgen Press, 2011.
3. SEDLÁČEK, Vladimír. Neželezné kovy: hutnické výrobky a jejich použití. Řada hutnické literatury. Praha: SNTL, 1957.
4. GOLDSTEIN, Joseph. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3rd ed. New York: Springer, 2003, xix, 690 s., [6] s. obr. příl. ISBN 0306472929.
5. REIMER, Ludwig. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. Second completely revised and updated edition. Berlin: Springer, [2010], xiv, 527 s. Springer series in optical sciences. ISBN 9783642083723.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Tomáš Martínek, Ph.D.**
Ústav elektroniky a měření

Datum zadání bakalářské práce: **11. prosince 2024**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. června 2025**

doc. Ing. Jiří Vojtěšek, Ph.D. v.r.
děkan



Ing. Jan Valouch, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 11. prosince 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci – nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá; neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Tato práca sa zaoberá analýzou drahých kovov pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie a energetickej disperznej spektroskopie. Najskôr sú opísané základne funkčné princípy skenovacej elektrónovej mikroskopie, vrátane interakcie elektrónového zväzku so vzorkou a detekcia sekundárnych a späťne odrazených elektrónov. Následne sú vysvetlene princípy energetickej disperznej spektroskopie, ktorá umožňuje prvkovú analýzu materiálov na základe detekcie charakteristického röntgenového žiarenia. Následne sú popísané metódy využívane pri analýze drahých kovov a ich uplatnenie, výhody a nevýhody. V rámci praktickej časti sa vykonáva analýza vybraných zliatin a výrobkov z nich. Namerané spektrum sa následne porovnáva z referenčnou vzorkou, čím je overená pravosť zliatiny alebo výrobku.

Kľúčové slová: Analýza, SEM, EDS, drahé kovy, falzifikáty,

ABSTRACT

This work deals with the analysis of precious metals using scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy. First, the basic functional principles of scanning electron microscopy are described, including the interaction of the electron beam with the sample and the detection of secondary and backscattered electrons. Subsequently, the principles of energy-dispersive spectroscopy are explained, which enables elemental analysis of materials based on the detection of characteristic X-ray radiation. Furthermore, methods used in the analysis of precious metals are described, along with their applications, advantages, and disadvantages. In the practical part, an analysis of selected alloys and products made from them is carried out. The measured spectrum is then compared with a reference sample, verifying the authenticity of the alloy or product.

Keywords: Analysis, SEM, EDS, precious metals, counterfeits

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 SKENOVACIA ELEKTRÓNOVA MIKROSKOPIA.....	13
1.1 ČO JE TO SEM	13
1.2 PRINCÍP FUNGOVANIA	13
1.2.1 Elektrónový zväzok.....	13
1.2.2 Interakcia vzorku a elektrónu.....	13
1.2.3 Generované signály	14
1.2.4 Tvorba obrazu	14
1.3 KĽÚČOVÉ KOMPONENTY SEM	16
1.3.1 Elektrónový kanón	16
1.3.2 Elektromagnetické cievky	18
1.3.3 Vákuový systém	20
1.3.4 Detektory	22
1.3.5 Vzorka a jeho príprava pre SEM.....	24
1.4 VYUŽITIE SKENOVACEJ ELEKTRÓNOVEJ MIKROSKOPIE.....	26
1.4.1 Analýza povrchovej štruktúry	27
1.4.2 Forenzná analýza.....	27
1.4.3 Využitie skenovacej elektrónovej mikroskopie v bezpečnostných technológiách, analýze defektov a vedeckom výskume.....	28
1.4.4 Analýza prvkového zloženia.	33
2 ENERGETICKÝ DISPERZNÝ SPEKTROSKOPIA	34
2.1 ČO JE TO EDS.....	34
2.2 PRINCÍP ČINNOSTI.....	34
2.2.1 Fyzikálny princíp EDS	34
2.2.2 Zber a detekcia röntgenového žiarenia	34
2.2.3 Výsledné spektrum a identifikácia prvku.....	35
2.3 PRAKTICKÉ VYUŽITIA EDS	35
2.3.1 EDS v forenznnej analýze	35
2.3.2 EDS v bezpečnostných technológiách	36
2.3.3 EDS pri overovaní pravosti a analýze drahých kovov	37
3 METÓDY POUŽÍVANÉ PRE ANALÝZU DRAHÝCH KOVOV	39
3.1 GRAVIMETRICKÉ METÓDY	39
3.1.1 Zhnutie	40
3.2 SPEKTROSKOPICKÉ METÓDY.....	40
3.2.1 Optická emisná spektroskopia (ICP-OES).....	40
3.2.2 Atómovo absorpčná spektroskopia (AAS).....	40
3.2.3 Röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF).....	41
3.2.4 Zhnutie	41

3.3	ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY	41
3.3.1	Zhrnutie	42
3.4	POROVNÁVANIE Z METÓDOU SEM/EDS	42
II	PRAKTICKÁ ČÁST	44
4	ÚVODNÁ ČASŤ PRAKTICKEJ ČASTI.....	45
5	MERANIE VZORKU	46
5.1	KALIBRÁCIA PRÍSTROJU.....	46
5.2	PRIEBEH MERANIA	48
5.3	VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV	50
5.4	POROVNANIE S DEKLAROVANOU RÝDZOSŤOU	50
	ZÁVĚR.....	51
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
	SEZNAM OBRÁZKŮ	56
	SEZNAM TABULEK.....	58
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	59

ÚVOD

Moderné analytické techniky zohrávajú dôležitú úlohu nie len v laboratórnej praxi, ale aj v bezpečnosti a forenznej analýze. Medzi efektívne nástroje určené pre detailné skúmanie zloženia materiálov patrí aj skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) v kombinácii s energeticky disperznou spektroskopie (EDS). Tieto metódy umožňujú vizualizovať mikroštruktúru materiálu a súčasne zistiť ich chemické zloženie na lokálnej úrovni bez významného poškodenia vzorku. V oblasti bezpečnosti nachádza SEM/EDS široké uplatnenie pri overovaní pravosti drahých kovov, identifikácii podozrivých materiálov, detekcii stopových častíc výbušnín alebo analýze strelného prachu. Vďaka schopnosti analyzovať materiály s vysokým rozlíšením a určiť ich elementárne zloženie bez deštrukcie objektu je táto metóda vhodná na skúmanie cenných a historicky významných predmetov, ktorých integrita musí zostať zachovaná. Teoretická časť tejto práce sa zameriava na systematický opis princípu činnosti metód SEM/EDS, jej výhod a tak isto jej limitácií, porovnanie s alternatívnymi analytickými metódami, ako sú atómová absorpčná spektroskopia (AAS), indukčne viazaná plazmová optická emisná spektroskopia (ICP-OES), gravimetria, röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF) a vybranými elektrochemickými technikami. Zohľadnené sú tiež príklady praktického využitia metódy SEM/EDS v oblastiach forenznej analýzy a charakterizácie materiálových porúch. V praktickej časti práce bola realizovaná overovacia analýza na systéme ZEISS EVO MA15 SEM s detektorom Bruker XFlash 630M. Cieľom bolo najskôr overiť funkčnosť systému za použitia kalibrácie na štandarde METALS EDS/WDS STANDARD EM-Tec RXS-36M a následne analyzovať vzorku strieborného šperku s puncovou značkou 925 MTV. Meranie bolo vykonané v jednom bode na čistenom povrchu vzorky s cieľom overiť deklarovanú rýdzosť a posúdiť vhodnosť použitia metódy SEM/EDS pre tento typ analýzy.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 SKENOVACIA ELEKTRÓNOVA MIKROSKOPIA

Prvá kapitola teoretickej časti tejto bakalárskej práce sa bude zaoberať základnými funkčnými princípmi skenovacej elektrónovej mikroskopie. A to princípom fungovania, kľúčovými komponentami pre správne fungovanie a následne využitím v bezpečnosti.

1.1 Čo je to SEM

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM). Je nedeštruktívna a takisto kľúčová metóda skúmania vzorkou na mikroskopickej až manometrickej úrovni. Tato metóda využíva namiesto fotónov (viditeľného svetla), ako je to u klasických optických mikroskopov, zväzok elektrónov na zobrazenie a následnú analýzu vzorku. Metóda ponuka vysoké rozlíšenie a možnosť chemickej analýzy, čo z nej činí jeden z najdôležitejších nástrojov v materiálovej vede, bio technike, priemyslovej kontrole kvality ale pre nás hlavne forenzných vedách. [1][2][3]

1.2 Princíp fungovania

V tejto časti sa zameriam na princíp fungovania skenovacej elektrónovej mikroskopie. Zaoberať sa budem elektrónovými zväzkami, interakciou vzorku z elektrónmi, generovaním signálu ale aj tvorbou obrazu .

1.2.1 Elektrónový zväzok

Elektróny sú urýchl'ovane vysokým napätím (od 1 a 30 keV) a tým tvoria vysoko energetické zväzky. Tieto zväzky sú následne zaostrene pomocou elektromagnetických cievok na veľmi malý bod na povrchu vzorku. Priemer tohoto zväzku je v radoch jednotiek až desiatok nanometrov. [1][2]

1.2.2 Interakcia vzorku a elektrónu.

Pri dopadu elektrónového zväzku na skúmanú vzorku dochádza ku interakcii medzi elektrónmi a atómami vzorku. Následne interakcie sa rozdeľujú na dva rôzne rozptyly. A to na elasticky a neelasticky rozptyl. [1]

- **Elasticky rozptyl.** elektróny zmenia smer pohybu ale nemenia energetickú hodnotu. Tento proces produkuje naspäť odrazene elektróny.[2]

- **Neelasticky rozptyl.** elektróny predajú časť svojej energie atómu vzorku. Tieto procesy následne spôsobujú rôzne generovane signály (excitácia sekundárnych elektrónov, emisia röntgenového žiarenia).[2]

1.2.3 Generovane signály

Pri dopadu elektrónového zväzku na meranú vzorku vzniká mnoho typov generovaných signálov, ktoré sme následne schopný zaznamenať. Tieto signály sú nasledovne:

1. **Sekundárne elektróny (SE).** Elektróny ktoré sa uvoľňujú z povrchových vrstiev atómu vzorku (do hĺbky cca 10 nm). Tento signál nám poskytuje informácie o povrchu vzorku, to sú jeho tvar, štruktúra a hrúbka. Tieto signály sú slabé a z toho dôvodu musia byť detektory umiestnene blízko skúmaného vzorku. [2]
2. **Naspäť odrazene elektróny (BSE).** Jedná sa o elektróny ktoré boli odrazene pri elastických zrážkach. Ich intenzita závisí na atómovom čísle prvku v analyzovanom vzorku (vyššie atómové číslo znamená vyššiu intenzitu signálu). Tieto signály nám umožňujú rozlíšiť oblasti meraného vzorku s rôznymi chemickými zloženiami. [1][2]
3. **Röntgenové žiarenie (EDS).** Keď elektróny dopadnú na atómy vzorku, môžu vyraziť vnútorne elektróny z jeho orbitálu. Pri návratu elektrónu na nižšiu elektrónovú hladinu je emitované charakteristické röntgenové žiarenie. Toto žiarenie je následne analyzované za pomoci energetickej disperznej spektroskopie (EDS), ktorá nám poskytuje podrobné informácie o prvkovom zložení meraného vzorku. Pri práci z EDS je však potrebné rozlišovať dva typy vznikajúceho signálu. A to charakteristické (rtx), ktoré nesie informáciu o prítomnosti prvkov vo vzorke, a brzdné (rtg), ktoré vzniká pri spomaľovaní elektrónov v poli atómových jadier vzorky a tým spôsobuje šum. [2][3]

1.2.4 Tvorba obrazu

Detektory zachytávajú generovane signály a následne ich prevádzajú na obraz. Každý typ signálu si vyžaduje iný typ detektoru.

1. **Detektor sekundárnych elektrónov (SE).** Poskytuje obraz topografie povrchu. Toto zobrazenie je vhodné pre analýzu drobných detailov a povrchových štruktúr meraného vzorku.[2]

2. **Detektory naspät' odrazených elektrónov (BSE).** Umožňuje nám zobrazit' a rozlíšiť oblasti z rôznymi chemickými zložkami na základe atómového čísla.[2]
3. **EDS detektor.** Využíva röntgenové žiarenie ku analýze zlozenia vzorku. [2]

1.3 Kľúčové komponenty SEM

Skenovací elektrónový mikroskop sa skladá z mnohých podstatných komponentov. V tejto časti sa na tieto komponenty zameriame bližšie keďže je podstatne poznať ako SEM funguje pred tým ako sa bude využívať.

1.3.1 Elektrónový kanón

Elektrónový kanón slúži ku generovaniu elektrónových zväzkov. Kvalita týchto zväzkov má priami vplyv na rozlíšenie obrazu, kontrast ale aj na schopnosť zobrazenia jemných detailov na vzorku. [2]

Princíp fungovania elektrónového kanónu. Elektrónový kanón využíva fyzikálne procesy na uvoľnenie elektrónov z materiálu katódy a ich následne urýchlenie na vysoké energetické úrovne (väčšinou medzi 1-30 keV) pomocou elektrického poľa. Elektróny sú následne zaostrene do zväzkov, ktoré sú následne vysielane na meranú vzorku.[1]

1. **Generácia elektrónov.** Katóda umiestnená v kanóne uvoľňuje elektróny buď zahrievaním (termoemisíou), a vplyvom elektrického poľa (Field Emission).[2] Elektróny sú následne priťahované ku anóde, kde získavajú vysokú energetickú hodnotu vďaka aplikovanému elektrickému napätiu. [1]
2. **Kontrola zväzkov.** Elektróny opúšťajú kanón ako divergujúci zväzok ktorý je následne pomocou clôn a elektromagnetických cievok nasmerovaný a zaoštrovaný na meranú vzorku. [2]

Typy elektrónových kanónov

- **Termoemisný.** Elektróny sú generované za pomoci nahrievania katódy na vysokú teplotu. Najčastejšie používané materiály katódy sú : volfrámové vlákno, (odolné, lacné, poskytuje dostatočný prúd elektrónov, ale má obmedzené rozlíšenie z dôvodu väčšieho priemeru vysielaného elektrónového zväzku, typicky 10-20 nm). [1][4] Alternatívou je Hexaborid lanthanitý (LaB_6), ktorý produkuje stabilnejší a jasnejší elektrónový zväzok s menším priemerom (približne 3-5 nm) pri nižšej pracovnej teplote, okolo 1800K[2].
- **Field Emission (FEM).** Elektróny sú emitované z veľmi malého hrotu katódy vplyvom silného elektrického poľa (typicky medzi 10^7 - 10^8 V/cm).[1] FEM kanón má viacej typov a to: **Studene emisné pole** (emisíu prebieha pri pokojovej teplote bez nutnosti zahrievania ale vyžaduje extrémne vysokú

úroveň vákua (10^{-9} Pa) pre stabilný prenos) a **Zahrievane emisne pole (Schottkyho emisie)** (katóda je ahriata (cca 1800 K), čo stabilizuje emisiu a zlepšuje výkon). **Výhody** tejto metódy : sú vyšší jas (10-100x vyšší než termoemisnej), menší priemer zväzku (1-5 nm) a veľmi vysoká stabilita a koherencia elektrónového zväzku. **Nevýhody** sú väčšia kúpna cena a vyžaduje veľmi dobre vákuum. Tento spôsob sa využíva pri meraniach vyžadujúce veľmi vysoké rozlíšenie, ako je analýza nano-častíc, bio-vzorkou alebo ultra-tenkých vlákien. [1][2]

Parametre elektrónového kanónu:

1. **Jas elektrónového zväzku.** Vyšší jas znamená viacej elektrónov sústredených v malom priestore, čo následne zlepšuje kontrast a kvalitu obrazu. FEM kanóny poskytujú podstatne vyšší jas než termoemisne. [1][2]
2. **Koherencia zväzku.** Koherencia zaisťuje ostrejší obraz a presnejšiu analýzu. [2]
3. **Životnosť katódy.** Volfrámové vlákno ma najkratšiu životnosť zo všetkých ostatných vlákien z dôvodu rýchleho opotrebovaniu materiálu pri vysokej teplote. [1]
4. **Vákuové požiadavky.** Termoemisne môžu pracovať v relatívne horšom vákuu (10^{-5} Pa), nerozdeľ od FEM ktoré na svoje správne fungovanie vyžaduje ultravysoké úrovne vákua (10^{-9} Pa). [2]

Vývoj a moderne trendy

- **Hybridne systémy.** Kombinujú výhody termoemisie a FEM čo nám umožňuje prepínanie medzi rôznymi režimami generovania zväzku podľa nasej potreby. [1]
- **Automatické.** Moderne SEM zahrnujú automatické monitorovanie a kalibráciu kanónu vďaka čomu je zaistene konzistentne kvalitný zväzok počas dlhých meraní. [2]

1.3.2 Elektromagnetické cievky

Elektromagnetické cievky slúžia na zaostrenie elektrónového zväzku na povrch meraného vzorku. Tak isto vďaka elektromagnetickým cievkám sme schopný meniť veľkosť dopadového bodu a tým následne ovplyvniť aj rozlíšenie obrazu. [2]

Princíp fungovania elektromagnetických cievok:

- **Magnetické pole.** Elektromagnetické cievky vytvárajú magnetické pole pomocou elektrického prúdu, ktorý preteká cievkami vo vnútri cievky. Elektróny ktoré majú záporný náboj, sú ovplyvnene silami Lorentzovho zákona, čo spôsobuje, že sa pohybujú po dráhe smerom k ohnisku. [1][2]
- **Zaostrovanie zväzku.** cievky koncentrujú rozptýlený elektrónový zväzok do úzkeho zväzku s rozmerom jednotiek až desiatok nanometrov. Meniteľný elektrický pud v cievkach cievky umožňuje úpravu intenzity magnetického poľa a tým meniť veľkosť bodu dopadu a tak isto ohniskovú vzdialenosť. [1]
- **Korekcia aberácií.** Moderné cievky zahrnujú korekčné systémy, ktoré eliminujú sférické a chromatické aberácie, ktoré môžu zapôsobit' rozmazanie alebo zakreslenie obrazu. Vďaka tomu sme schopný mať kvalitný obraz aj pri veľmi veľkom zväčšení. [1][2]

Typy elektromagnetických cievok

- **Kondenzačne cievky.** Jedna sa o prvú sadu elektromagnetických cievok v SEM, ktorá predbežne zaostruje elektrónový zväzok a následne znižuje jeho rozptyl. Tento dej nastáva vďaka ovplyvňovaniu jasú zväzku a ovplyvňovaniu veľkosti prúdu na vzorku, čo je dôležité pre optimalizáciu kontrastu a rozlíšenie obrazu. [2]
- **Objektívna cievka.** Jedna sa o hlavnú cievku, ktorá finálne zaostruje zväzok na meranú vzorku. Majú takisto zásadný vplyv na rozlíšenie a kvalitu obrazu. Tak isto nám umožňuje veľmi jemne upravovať ohniskovú vzdialenosť počas skenovania. [2]
- **Stigmatory.** Jedna sa o pomocné elektromagnetické prvky, ktoré nám umožňujú korigovanie astigmatizmu zväzku. Zaisťujú, že elektrónový zväzok má dokonale kruhový tvar, čo je pre nás nezbite pre ostré a presné zobrazenie. [2]

Vplyv na rozlíšenie obrazu

- Veľkosť bodu elektrónového zväzku priamo ovplyvňuje rozlíšenie obrazu.
 - **Menší bod.** Vysoké rozlíšenie, vhodné pre detailnú analýzu makroštruktúry. [2][3]
 - **Väčší bod.** Nižšie rozlíšenie, ale vyššia intenzita signálu, čo je vhodné pokiaľ máme vzorky z nižším kontrastom alebo chemickou analýzou. [2][3]
- Moderne elektromagnetické cievky umožňujú zmenu veľkosti v reálnom čase, čo zaisťuje flexibilitu medzi vysokým rozlíšením a rýchlosťou skenovania. [2][3]

Obmedzenie a výzvy

- **Sférické a chromatické aberácie.** Sférická aberácia spôsobuje, že elektrónový zväzok nie je zaostrený do jedného bodu, čo vedie ku horšiemu rozlíšeniu. Naopak chromatická aberácia vzniká vďaka rozdielu v energiách elektrónov, ktoré sa rôzne lomu v cievke. Vďaka týmto chybám sú korekčné systémy potrebné pre elimináciu týchto efektov. [2]
- **Citlivosť na vonkajšie vplyvy.** Elektromagnetické cievky sú citlivé na zmeny teploty a magnetických poli v okolí, čo následne môže zapôsobiť nestabilitu obrazu. [2]

Pokročilé technológie v moderných SEM

- **Korekcia aberácií.** Nove korekčné systémy dokážu minimalizovať aberácie na takmer nulovú úroveň, vďaka čomu sme schopní zobrazovať na anomálnej úrovni. [1][2]
- **Automatické zaostrovanie.** Pokročilé softvéri integrované v SEM nám umožňujú automatické nastavovanie cievok pre optimálnu kvalitu obrazu. [1][2]
- **Variabilne cievky.** Moderne SEM môže mať cievky z variabilnou geometriou, ktoré umožňujú prepínať medzi rôznymi režimami skenovania. [1][2]

1.3.3 Vákuový systém

Vákuum je kľúčovou súčasťou SEM, pretože zabraňuje rozptylu o molekuly vzduchu, vďaka čomu sme schopný udržiavať elektrónový zväzok zaostrený a takisto energeticky konštantný. Tak isto znižujeme pravdepodobnosť že sa nám kontaminuje meraná vzorka časticami ktoré sa môžu nachádzať v atmosfére. V poslednej rade nám umožňuje správnu detekciu signálov, ktoré vznikajú pri požadovaných interakciách elektrónového zväzku so vzorkou. [1][2]

Typy vákuových systémov v SEM

1. **Vysoko-vákuové systémy (High Vacuum).** Tieto systémy pracujú typicky pri tlaku okolo 10^{-6} až 10^{-7} Pa. A preto sú tieto systémy vhodné pre vzorky ktoré sú stabilne a nevyparujú sa pri nízkom tlaku, preto sa hlavne používa pre pevne a suché materiály ako sú kovy, polovodiče alebo minerály. [1]
2. **Nízko-vákuové systémy (Low Vacuum).** Tieto systémy pracujú pri tlaku okolo len 10^{-1} až 10^{-3} Pa. Tento spôsob je pre nás vhodný pokiaľ naša meraná vzorka je biologického pôvodu alebo obsahuje vlhkosť, bez nutnosti jej dehydratácie alebo pokovovania. Pokiaľ by sme mali problém z detekciou z dôvodu nevodivých vzorkou, tak do komory môžeme pridať špeciálne plyny ako sú vodná para alebo dusík, čo nám zredukuje nabíjanie. [1]
3. **Systémy s variabilným tlakom (Variable Pressure SEM, VP-SEM).** Jedná sa o flexibilne systémy, ktoré nám umožňujú prechádzať medzi vysokým a nízkym vákuom v závislosti na požiadavkách experiment. Tento spôsob je ideálny pre analýzu vzorkou, ktoré by mohli byť poškodené alebo poškodiť fungovanie mikroskopu sa bežného vákua. Jedná sa o vlhké alebo mastné vzorky. [1]

Technologické prvky vákuových systémov

1. **Vákuová komora.** Komora v ktorej sa nachádza elektrónový kanón, vzorka a detektory. Tato komora musí byť počas celého merania neustále vzduchotesne uzavretá, a to aby udržala požadované vákuum. [2]
2. **Čerpací systém.** Kombinácia rôznych čerpadiel nám umožňuje zaistiť vytvorenie a udržanie vákua. Máme viac typov čerpadiel, a to :

- a. **Rotačné čerpadla (rotary pumps).** Tieto čerpadlá odstraňujú vzduch na úrovni približne od 10^{-1} až po 10^{-3} Pa. [2]
 - b. **Turbo molekulárne čerpadlá.** Umožňujú nám dosiahnutie vysokého tlaku a to od 10^{-6} až po 10^{-7} Pa. [2]
 - c. **Iónové čerpadlá.** Používa sa pre dosiahnutie ultravysokého vákua ($<10^{-8}$ Pa). [2]
3. **Udržiavanie vákua.** Celý systém obsahuje vákuové senzory, za pomoci ktorých sa monitoruje tlak v komore, a spätné ventily, ktoré zabráňujú vniknutiu vzduchu aj po zlyhaní čerpadlá. Takisto moderne SEM sú vybavené automatickými systémami kontroly vákua, čo nám zjednodušuje ich používanie. [2]

Výhody nízkotlakových systémov.

- **Zachovanie vzorku.** Vďaka použitiu nízkeho tlaku nemusíme biologické alebo vlhké vzorky dehydrovať, čím sa znižuje riziko ich poškodenia. [1][3]
- **Analýza nevodivých vzorkou.** Eliminuje nabíjanie vzorku, čo môže byť problém u elektrických materiálov, ako sú napríklad polyméry, keramika alebo biologické tkanivo. [1][3]
- **Flexibilita.** Umožňuje nám štúdium širokej škaly materiálov, hlavne tých, ktoré by sme neboli schopní analyzovať vo vysoko-vákuových systémoch. [1][3]

Obmedzenie vákuových systémov

- **Komplexita.** Tieto systémy vyžadujú náročnú údržbu a takisto pravidelne čistenie, aby sa zabránilo ich kontaminácii. [2]
- **Citlivosť na vzorky.** Niektoré vzorky, ako sú napríklad vzorky s vysokým obsahom vody alebo biologické vzorky, môžu vyparovať plyny, čo môže následne poškodiť stabilitu vákua. [2]
- **Náklady.** Nízko-vákuové a variabilne tlakové systémy majú z dôvodu vyššej komplexity ako vysoko-vákuové systémy aj vyššiu cenu. [2]

Význam vákua v moderných SEM. Vákuum nám umožňuje pracovať pri rôznych tlakových úrovniach čo významne rozširuje možnosť aplikácie SEM. Využitie je napríklad pri analýze biologických vzorkou (tkanivo, bunky) kde sme schopný vďaka nízkemu vákuu zachovať prirodzenú štruktúru vzorku, zatiaľ čo priemyselná aplikácia (napríklad analýza nevodivých polymérov) ťaží z eliminácie problémov z nabíjaním. [1][2]

1.3.4 Detektory

Detektory v SEM hrajú kľúčovú rolu pri zachytávaní signálov ktoré sú generované po reakcii elektrónového zväzku z meranou vzorkou. Každý typ detektoru je špecializovaný na zachytenie konkrétneho typu signálu, čo nám následne umožňuje získavať informácie o topografii, zložení ale aj o chemických vlastnostiach meraného vzorku.

Detektory sekundárnych elektrónov (SE). Jedná sa o detektor navrhnutý tak, aby zachytával sekundárne elektróny, ktoré vznikajú pri neelastickej zrážke primárnych elektrónov (elektróny z elektrónového zväzku) s atómami na povrchu vzorku. [2]

- **Princíp činnosti.** Sekundárne elektróny majú nízku energiu (obvykle pod 50 eV), čo znamená, že pochádzajú z povrchovej vrstvy vzorku (do hĺbky približne 10 nm). Tieto elektróny poskytujú detailne informácie ohľadom topológie povrchu vzorku, vrátane jemných detailov, ako je drsnosť povrchu, tvar alebo jeho morfológia. [2]
- **Vlastnosti.** Sekundárne signály sú veľmi slabé, a z toho dôvodu sa detektor SE musí nachádzať blízko vzorku. Tak isto pre detektor SE je podstatný uhol dopadu elektrónového zväzku, vďaka čomu zvýrazňujeme topografické detaily. [2]
- **Použitie.** Využitie SE je v detailnom zobrazení povrchových štruktúr, ako sú pory, trhliny, ale tak isto nano-štruktúry. Takisto sa využíva pri analýze biologických vzorkou alebo materiálov s jemnou morfológiou. [2]

Detektory naspäť odrazených elektrónov (BSE). Detektory BSE slúžia ku zachyteniu naspäť odrazených elektrónov, ktoré vznikajú pri elastickej zrážkach medzi primárnymi elektrónmi a atómovými jadrami meraného vzorku. [1][2]

- **Princíp činnosti.** Naspäť odrazené elektróny majú vyššiu energiu než sekundárne elektróny, a to z dôvodu že pri elastickej zrážke elektróny nestrácajú významne množstvo svojej kinetickej energie. Intenzita signálu závisí na

atómovom čísle prvku v vzorku, pretože oblasť z vyšším atómovým číslom generuje silnejší signál, čo je známe ako konštanta atómového čísla. [1][2]

- **Vlastnosti.**

- **Umiestnenie detektoru.** Detektor BSE je často umiestnený nad vzorkou, aby efektívne zachytil elektróny, ktoré sú odrazené naspäť. [2]
- **Informácie o zložení.** Detektor BSE je schopný nám poskytnúť informácie o zložení vzorku na základe rozdielov v atómovom čísle. [1]

- **Využitie.**

- **Chemická analýza.** Používa sa na zobrazenie chemického zloženia vzorku alebo detekciu impulzu a fázy s rôznymi atómovými číslami. [1]
- **Materiálový výskum.** Štúdium metalurgických vzorkou, zliatin, minerálov alebo kompozitných materiálov. [1]

EDS systém (energeticky disperzná spektroskopia).

EDS je metóda chemickej analýzy, ktorá využíva detekciu charakteristického röntgenového žiarenia emitovaného vzorkou pri excitácii elektrónovým zväzkom.

- **Princíp činnosti.** Cely tento spôsob merania sa odvíja od fyzikálneho deju nazývaného excitácia. Tento dej vzniká nasledovne. Elektróny z elektrónového zväzku môžu vyraziť elektróny z vnútorných orbitálov atómu vzorku. Následne pri návrate elektrónu na nižšiu energetickú hladinu je emitované charakteristické röntgenové žiarenie, ktorého energia je špecifická pre každý prvok. Následne detektor EDS meria energiu a intenzitu tohto žiarenia, čo následne umožňuje identifikáciu a kvantifikáciu prvku prítomných v vzorku. [1][2][3]
- **Vlastnosti.** Tato metóda nám umožňuje nielen kvantitatívnu ale aj kvalitatívnu analýzu prvku vo vzorku (od berýlia až po urán). Na druhu stranu si tato metóda vyžaduje dobre vákuum a stabilný elektrónový zväzok. Priestorové rozlíšenie tejto metódy je ovplyvnené veľkosťou interakčnej oblasti. [1][2]
- **Použitie.** EDS má mnoho využití ako sú: **Identifikácia prvkov** kde sme schopný určiť prítomnosť chemických prvkov v vzorku a ich rozloženie. Ďalšie využitie je **materiálová analýza** ktorá sa zaoberá štúdiom koróznych

produktov, kontaminácii, nečistôt alebo makroštruktúr v materiáloch. Tak isto sa da využiť na **biologické vzorky** kde môžeme sledovať chemické zloženie bio materiálu alebo sledovať interakciu stopových prvkov. [1][2][3]

Ďalšie typy detektorov

1. **Detektor katódoluminiscencie (CL).** Tento detektor zachycuje svetlo emitované vzorkou pri interakcii s elektrónovým zväzkom. Toto sa ďalej využíva pri štúdiu kryštálových defektov, minerálov a organických materiálov. [1][2]
2. **Detektor absorpcie prúdu (EBIC).** Tento detektor meria elektrický prúd generovaný v vzorku pri excitácii elektrónovým zväzkom. Následne využitie je pri analýze polovodičových zariadení, defektov alebo účinnosti solárnych článkov. [1][2]
3. **Detektor transmisných elektrónov (STEM).** Tento detektor kombinuje vlastnosti SEM a TEM, čo nám umožňuje zobrazovanie veľmi tenkých vzorkou pri vysokom rozlíšení. Toto sa následne využíva pri štúdiu nano-štruktúr, bio-materiálu alebo elektronických zariadení. [1][2]

1.3.5 Vzorka a jeho príprava pre SEM

Požiadavky na vzorky. Vzorky analyzované za pomoci SEM musia splňovať špecifické fyzikálne a chemické požiadavky.

1. **Pevnosť.** Všetky vzorky ktoré chceme merať musia byť dostatočne pevne na to, aby odolali vákuu vo vnútri mikroskopu a nebolí následne deformované z dôvodu pôsobenia elektrónového zväzku. [1]
2. **Vodivosť.** Elektrónový zväzok integruje s povrchom vzorku a generuje sekundárne elektróny, ktoré sú následne detegované pre tvorbu obrazu. Pokiaľ vzorka nie je vodivá, dochádza ku akumulácii náboja, čo môže viesť ku skresleniu obrazu a zníženiu jeho kvality. Nevodivé vzorky sa dajú riešiť potretím tenkou vrstvou vodivého materiálu, najčastejšie pomocou PVD (Physical Vapor Deposition), na to sa používa napríklad uhlík alebo platina. [1][2]
3. **Vákuum.** Vzorky musia byť kompatibilné s vákuom ktorý sa nachádza v komore meracieho prostredia v SEM. Prchavé alebo vlhké materiály je treba

upraviť tak, aby nedochádzalo k odparovaniu alebo kontaminácii mikroskopu.
[1]

Príprava vzorku.

1. **Sušenie.** Pokiaľ meraná vzorka obsahuje vodu, to sú napríklad biologické materiály, tak je nutne vzorku poriadne vysušiť, aby sa zabránilo sublimácii vody v vákuu. Na to sa využívajú metódy ako **chemické sušenie** (napríklad pomocou etanolu alebo acetónu) alebo **kritické bodové sušenie** (používa sa pri krehkých vzorkou ako sú tkane alebo polyméri). [1][2]
2. **Rezanie.** Vzorky ktoré majú väčší rozmer je treba narezat' na menšie časti vhodné pre SEM (väčšinou od niekoľko milimetrov až po centimetre). Na to sa využívajú diamantové nože, ultrazvukové rezačky alebo laserové systémy z dôvodu minimálneho poškodenia štruktúry vzorku. [1][3]
3. **Leštenie.** Pre dosiahnutie hladkého a rovného povrch sa používa brúsny papier alebo pasty z rôznou zrnitosťou. Pri metalografických vzorkách sa na konci leštenia využíva jemná diamantová leštiaca suspenzia alebo elektrolytické metódy. [2]
4. **Nanášanie vodivej vrstvy.** Pokiaľ nie sú vzorky vodivé, je nutne najprv naniesť tenkú vrstvu vodivého materiálu, aby bolo možné vykonať pozorovanie v SEM bez akumulácie náboja na povrchu vzorky. Na tento účel sa často využíva metóda fyzickej depozície z plynnej fázy (PVD), pri ktorej sa za zníženého tlaku v špeciálnej vákuovej komore odparí materiál, ako je uhlík alebo platina, a následne sa v tenkej vrstve usadzuje na povrch vzorky.. Hrúbka týchto vrstiev obvykle nepresahuje niekoľko desiatok nanometrov, aby nedošlo ku zakrytiu jemných štruktúr meraného vzorku.[1][2]
5. **Montáž vzorku.** Vzorky sú umiestnené na držiak a následne pripevnene pomocou vodivého lepidla, pásky alebo svoriek, aby bol zaistený elektrický kontakt s mikroskopom. V prípade že vzorka má nepravidelný tvar, sa používajú špeciálne adaptéry alebo kapsy strieborného lepidla. [3]

Špecifická príprava pre rôzne typy vzorkou.

1. **Biologické vzorky.** Na prípravu biologických vzorkou sa využíva viacero metód ktoré riešia rôzne problémy z týmto typom vzorku. A to sú **fixácia**, biologické materiály sa faxujú chemickými látkami pre zachovanie štruktúry, následne **potieranie**, typicky sa používa zlato alebo zlato-paládium z dôvodu zaisteniu vodivosti, a následne **sušenie**, ktoré je dôležité pre minimalizáciu deformácii. [1][2]
2. **Nanoštruktúry a jemne materiály.** Tieto vzorky vyžadujú minimálnu manipuláciu, aby neprišlo ku zničeniu ich štruktúry. Nanášanie vrstvy je preto prevádzane s extrémnou opatrnosťou a presnosťou.[3]
3. **Pórovité a mäkké materiály.** Pri takýchto vzorkách je potrebné pred analýzou impregnácia polymérom alebo epoxidovou živicom, aby sa zaistila stabilita vzorku počas merania. [2]

Význam správnej prípravy vzorku. Správna príprava vzorku ma zásadný vplyv na kvalitu výsledného obrazu a presnosť analýzy. Nedostatočne pripravené vzorky môžu viesť ku: nízkej kvalite obrazu, nesprávnym výsledkom pri chemickej alebo morfolologickej analýze alebo poškodeniu vzorku počas merania. Moderne SEM sú vybavené technológiami, ktoré umožňujú zobrazovanie aj menej pripravených vzorkou (napríklad režim z nízkym vákuom), ale optimálna príprava zostava aj najďalej kľúčovým krokom pre presnú a spoľahlivú analýzu. [1][2][3]

1.4 Využitie skenovacej elektrónovej mikroskopie

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) sa stala kľúčovým nástrojom v širokej škále aplikácií, kde je potreba detailná analýza povrchu štruktúry, chemického zloženia alebo identifikácie defektu. Vďaka schopnosti zobrazovať povrch z veľmi vysokým rozlíšením a analyzovať mikroskopické stopy hra SEM zásadnú rolu v oblastiach, ako je materiálový výskum, forenzná veda, bezpečnostné technológie alebo vývoj nanomateriálu. Nás aktuálne v tejto práci najviac zaujíma význam SEM v bezpečnostných a forezných aplikáciách, kde sa využíva nie len na analýzu stopových dôkazov, detekciu výbušnín ale aj na detekciu falzifikátov. Tato technológia tak prepojuje vedecky výskum s praktickou aplikáciou v riešení bezpečnosti a presnej analýze v kritických situáciách. [1][2]

1.4.1 Analýza povrchovej štruktúry

SEM umožňuje detailne zobrazenie povrchových štruktúr z rozlíšením až na úroveň nanometrov. Tato schopnosť je kľúčová pre analýzu makroštruktúr rôznych materiálov, kde hra rolu napríklad pri hodnotení povrchových vlastností.

Kľúčové aplikácie

- **Štúdium porozity.** SEM sa používa ku analýze pórovitých materiálov, ako sú napríklad membrány, katalyzátory alebo keramické štruktúry. Meranie veľkosti a rozloženia pórov napomáha pre optimalizáciu ich funkčnosti v ich aplikáciách, ako je filtrácia alebo energetické úložisko. [1][2]
- **Hodnotenie zrnitosti.** Zrnitosť povrchu ovplyvňuje mnoho mechanických a fyzikálnych vlastností používaného materiálu ako sú jeho pevnosť, tvrdosť alebo priľnavosť povrchových vrstiev. Vďaka SEM sme schopný častice ovplyvňujúce tie vlastnosti merať. [1]
- **Detekcia prasklín a chýb.** SEM je schopne odhaliť drobné povrchové praskliny, ktoré môžu byť dôsledkom mechanického namáhania, tepelnej rozťažnosti alebo chemickej korózie. Tato analýza je podstatná pre odhalenie životnosti materiálu a komponentov.[2]
- **Analýza povrchových vrstiev.** SEM poskytuje detailné informácie o hrúbke a štruktúre ochranných náterov alebo vrstiev. Toto je podstatné pri kontrole materiálov používaných napríklad v elektronike alebo automobilovom priemysle. [1]

Význam pre priemysel a vedu. Detailná analýza povrchu ktorú nám poskytuje SEM, nám umožňuje zlepšovať procesy, ako je napríklad výroba, návrh materiálov ale tak isto aj vývoj nových technológií. Tieto informácie sú podstatné pre optimalizáciu vlastností materiálov, detekciu chýb a zaistenie kvality produktov.[1][2]

1.4.2 Forenzná analýza

SEM je neoceniteľným nástrojom v oblasti forenzných vied, a to hlavne vďaka jeho schopnosti zobrazovať a analyzovať mikroskopické stopy a dôkazy.

Aplikácia v forenzných vedách.

- **Analýza častíc strelného prachu (GSR – Gunshot Residue).** Samotný SEM umožňuje presne zobrazenie morfológie častíc strelného prachu, zatiaľ čo EDS analýza poskytuje informácie o chemickom zložení (ma príklad olovo, báryum, antimón). Toto nám ďalej napomáha určiť zdroj streľby. Napríklad nám pomáha identifikovať strelca alebo naopak vylúčiť podozrivého na základe zvyškov strelného prachu. [1]
- **Vlákná a textílie.** Za pomoci SEM sme schopný detailne skúmať štruktúru vlákien, textílii a vláknitých materiálov, čo ďalej napomáha pri určovaní pôvodu látok. Napríklad pri identifikácii vlákien nájdených na mieste činu a následne porovnanie z textilom podozrivého. [1][2]
- **Mikrofragmenty.** Analýza drobných častíc, ako sú sklo, farba, kovy alebo úlomky plastu. Využitie je napríklad pri zaistení pôvodu sklenených črepín alebo vrstiev farbi na automobile pri vyšetrovaní autonehody. [1][2]
- **Identifikácia výbušnín a stopových chemikálii.** Za pomoci SEM sme tak isto schopný analyzovať častice výbušnín alebo stopy chemikálii, čo je podstatne pri vyšetrovaní teroristických útokov, alebo pri priemyselných nehodách. Tak isto sa využíva pri detekcii zvyškov po trinitrotoluénu (TNT) na oblečení podozrivého. [1][2]

1.4.3 Využitie skenovacej elektrónovej mikroskopie v bezpečnostných technológiách, analýze defektov a vedeckom výskume

SEM hra významnú úlohu medzi analytickými metódami v súčasnosti. Využíva sa v širokom spektre technických, bezpečnostných a vedecko-výskumných disciplínach. Vďaka schopnosti zobrazenia povrchovej morfológie v extrémne vysokom rozlíšení, možnosti analýzy prvkového zloženia prostredníctvom EDS a schopnosti kombinácie s ďalšími metódami, ako sú TEM, XRD, predstavuje SEM nenahraditeľný nástroj pri riešení problémov súvisiacich s materiálovým výskumom, bezpečnostnými technológiami a aj analýzou defektov.

V oblasti bezpečnostných technológií zohráva SEM kľúčovú úlohu pri prevencii rizík, detekcii hrozieb a ochrane kritických infraštruktúr. Využíva sa najmä na detailnú analýzu

stopových částic, povrchových vrstiev a mikroštruktúr, ktoré môžu byť nositeľom potencionálnych bezpečnostných hrozieb.

Letiska a hraničné kontroly. SEM je veľmi účinný nástroj pre analýzu stopových částic, ktoré môžu mať spojitosť z ilegálnou aktivitou alebo teroristickými hrozbami.

- **Detekcia výbušnín.** SEM/EDS umožňuje analýzu chemického zloženia částic, čo je kľúčové pre detekciu výbušnín, ako sú TNT, RDX alebo PETN. [1][2]
- **Identifikácia kontrabandu.** SEM/EDS umožňuje presnú analýzu povrchových vlastností a prvkového zloženia podozrivých látok, ako sú drogy alebo iné nelegálne materiály. Táto metóda je využívaná ku rýchlej detekcii a identifikácii na letiskách alebo hraničných prechodoch. [1]

SEM je jedným z najdôležitejších nástrojov pre analýzu defektov v materiály. Vďaka vysokému rozlíšeniu a schopnosti detailného zobrazenia povrchovej morfológie umožňuje SEM presne odhalenie a charakterizovanie chýb, ktoré môžu ovplyvniť mechanické, chemické ale aj fyzikálne vlastnosti materiálu

Zabezpečenie infraštruktúry. SEM prispieva ku ochrane a údržbe kritickej infraštruktúry analýzou materiálových vlastností a detekcii chýb, ktoré môžu viesť ku ohrozeniu bezpečnosti.

- **Analýza povrchových vrstiev.** Povrchové vrstvy, ako sú ochranné nátery alebo antikoročné povlaky, sú kľúčové pre dlhodobú odolnosť elektrární, mostov ale aj mnoho ďalších štruktúr. SEM nám poskytuje detailne informácie o ich stave, prítomnosti defektov alebo ich homogénosti. [3]
- **Detekcia prasklín a degradácie.** SEM umožňuje detekciu a charakterizáciu mikrotrhlín alebo iných chýb spôsobenými ako mechanickým tak chemickým namáhaním. Tieto informácie sú ďalej podstatné pre predikciu životnosti materiálu a následnému zabráneniu zlyhania. [1]
- **Monitorovanie agresívneho prostredia.** SEM má využitie pri štúdiu extrémneho vplyvu prostredia, ako je vysoká teplota, vlhkosť alebo slaná voda, na povrchové štruktúry a vlastnosti materiálu. Napríklad má využitie pri analýze degradácie tepelne odolných náterov na turbínových lopatkách v elektrárnach. [2][3]

Ďalšie aplikácie v bezpečnostných technológiách.

- **Detekcia biologických hrozieb.** SEM nachádza svoje využitie aj pri identifikácii mikroorganizmov, ako sú baktérie alebo vírusy., takto môžeme zabrániť napríklad pri bio teroristických incidentoch. Napríklad analýza vzorku obsahujúcich antraxové spory. [1]
- **Kybernetická bezpečnosť.** Použitie SEM pri štúdiu mikroskopických štruktúr na hardvéry, napríklad identifikácia falšovaných alebo upravených elektronických súčiastok. Môže sa jednať napríklad o čipy používané v bezpečnostných systémoch. [1]

Aplikácia v priemysle

- **Letecky priemysel.** SEM je široko používaný pre analýzu zlyhaní kľúčových komponentov, ako sú napríklad lopatky turbín alebo nosne časti lietadiel. Porozumenie príčinám trhlín alebo únavového poškodenia umožňuje navrhovať odolnejší materiál a optimalizovať prevádzkové podmienky. [1][2]
- **Automobilový priemysel.** SEM nám pomáha identifikovať výrobné vady alebo problémy, ktoré vedú ku následnému zlyhaniu súčiastok počas používania. Tu sa jedna napríklad o lomové vady v kovových komponentoch alebo degradácie plastov. Napríklad pri analýze príčin prasklín v ojniciach alebo chyb v plastových krytoch svetlometov. [2]
- **Strojárstvo a výroba.** Jedna sa prevažne o štúdium defektov v materiáloch, ako sú napríklad zliatinové výrobky kde môžu vzniknúť pory alebo nedokonale zvary, alebo problémy z povrchovou úpravou, kde sa jedna o vady ako napríklad zle galvanické pokovanie. Môžeme využiť napríklad pri identifikácii príčin povrchových chýb na tenkovrstevných kovových povlakoch.[1]
- **Výskum a vývoj.** SEM je nepostrádateľnou výpomocou pri skúmaní nových materiálov, ako sú rôzne kompozity alebo nanoštruktúrne povlaky, a ich odolnosť voči defektom a degradáciám. [3]

Skenovací elektrónový mikroskop (SEM) hra zásadnú rolu takisto aj v vedeckom výskume a vývoji, hlavne vďaka schopnosti zobrazovať nanoštruktúry, analyzovať prvkové zloženie a skúmať fyzikálne vlastnosti na nie len mikroúrovni ale aj na nanoúrovni. Tato technológia si vďaka tomu nachádza uplatnenie v mnoho oboroch, ako sú napríklad nanotechnológie, biotechnológie, elektronika ale aj energetika.

Aplikácia v rôznych vedeckých oblastiach.

- 1. Nanotechnológie a materiálový výskum.** SEM nám umožňuje detailnú analýzu nanoštruktúr, ako sú uhlíkové nanotrúbice, grafém alebo nanočastice kovov. Takéto materiály nachádzajú využitie v vysokej skale aplikácií od senzorov až po energetické úložiska
 - a. Štúdium morfológie a veľkosti častíc.** SEM poskytuje presne informácie o veľkosti, tvare a distribúcii častíc. Využitie je napríklad pri vývoji nanomateriálov pre katalyzátory v automobilovom priemysle. [1]
 - b. Charakterizácia tenkých vrstiev.** SEM je kľúčový nástroj pre hodnotenie povrchovej uniformity, hrúbky a defektov v tenko vrstvových materiáloch. Toto sa využíva pri analýze solárnych článkov s vrstvami na bazy kremeňa. [2]
- 2. Bio technické a biomedicínske aplikácie.** SEM sa využíva pri štúdiu biologických vzoriek ako sú bunky, tkane alebo bio kompatibilne materiály.
 - a. Analýza povrchovej interakcie bio materiálu.** Pomocou SEM sme schopní študovať interakcie medzi bio materiálmi a odolným prostredím. Toto je využiteľne napríklad pri výskume povrchových vlastností implantátov, ktoré ovplyvňujú bunečnú adhéziu. [3]
 - b. Štúdium nanočastíc pre lekárske aplikácie.** SEM nám umožňuje analýzu nanočastíc pre cielený transport liečiv. Toto sa využíva napríklad pri hodnotení distribúcií a povrchových vlastností nanočastíc zlata používaných pri fototermálnej terapii. [1]
- 3. Elektronika a polovodičové materiály.** SEM sa využíva vďaka tomu že nám poskytuje detailne zobrazenie makroštruktúr a defektov v polovodičových materiáloch, čo je kľúčové pri ich vývoji a optimalizácii.
 - a. Vývoj nových polovodičových súčiastok.** Analýza povrchu a vnútorných defektov umožňuje zlepšovanie výkonu a spoľahlivosť čipov. Využitie tohto je napríklad pri štúdiu epitaxných vrstiev používaných v tranzistoroch a LED. [2]

- b. Charakterizácia internácii.** Pokiaľ skombinujeme SEM z EDS, tak tuto kombináciu môžeme následne použiť pri skúmaní rozhraní medzi rôznymi vrstvami polovodičových štruktúr. Napríklad pri hodnotení rozhraní medzi oxidom kameňitým a kremíkom v mikroprocesoroch. [1]
- 4. Energetické technológie.** SEM sa využíva pri štúdiu materiálov pre ukladanie energie a výrobu obnoviteľných zdrojov.
 - a. Analýza materiálov pre batérie.** Štúdium elektródy a separátoru v lítium-iónových batériách. Zisťujeme tým aj napríklad degradáciu katódových materiálov. [3]
 - b. Solárne technológie.** SEM pomáha pri vývoji a analýze fotovoltaiických článkov, napríklad pri hodnotení efektivity povrchových textúr alebo štúdií antireflexných vrstiev na bázy nanoštruktúr. [2]

Kombinácia s ďalšími metódami

Pre hlbšie pochopenie príčin defektov a detailnú charakterizáciu materiálov sa SEM často kombinuje s inými analytickými metódami. EDS umožňuje prvkovú analýzu chybných oblastí, zatiaľ čo XRD slúži na určenie fázového zloženia materiálov a identifikáciu štruktúrnych zmien. Takáto integrácia analytických prístupov poskytuje komplexné hodnotenie materiálových vlastností, príčin defektov a podporuje efektívny návrh nápravných opatrení[1][2] Aj keď SEM je kľúčový nástroj pri vývoji pokročilých materiálov a analýze ich porúch, tak sa musí často kombinovať s ďalšími technológiami , ako je Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) alebo atómová silová mikroskopia (AFM), čo umožňuje komplexnejšiu charakterizáciu nanoštruktúr a materiálov. Taktiež kombinácia s EDS navyše umožňuje chemickú analýzu nanomateriálov, čo je kľúčové pre pochopenie ich vlastností a funkcie. [1]

Zhrnutie. SEM je nenahradiateľný nástroj v oblastiach, kde je požadovaná vysoká presnosť, spoľahlivosť a detailnú analýzu štruktúrnych vlastností materiálov. Jej využitie

v bezpečnostných technológiách pomáha chrániť verejnosť, zaisťovať bezpečnosť kritických infraštruktúr a podporovať efektívne riadenie rizík v rôznych priemyselných a bezpečnostných odvetviach. SEM umožňuje nielen odhalenie a popis defektov, ale aj zaistenie ich prevencie. Vďaka tejto technológii môžu byť materiály a výrobné procesy optimalizované, vďaka čomu sa zvyšuje ich kvalita, bezpečnosť a životnosť. Skenovacia elektrónová mikroskopia zároveň prináša nové možnosti pre skúmanie materiálov na atómovej úrovni, čím podporuje inovácie v rôznych priemyslových odvetviach. Vďaka svojej univerzálnosti a presnosti hra SEM zásadnú rolu pri hľadaní nových technológií a materiálových riešeniach.

1.4.4 Analýza prvkového zloženia.

Za pomoci SEM/EDS sa da zisťovať prítomnosť a koncentrácia prvkov v vzorkách. Napríklad kontrola zliatin, drahých kovov alebo kontaminantov v materiáloch. [1] Tejto časti sa budeme podrobnejšie venovať v druhej časti teoretickej časti tejto práce.

2 ENERGETICKY DISPERZNÁ SPEKTROSKOPIA

Ďalšia kapitola teoretickej časti tejto bakalárskej práce sa bude podrobnejšie zaoberať základnými funkčnými princípmi energiovo disperznej spektroskopie. A to princípom fungovania, kľúčovými komponentami pre správne fungovanie a následne využitím v bezpečnosti.

2.1 Čo je to EDS

Energeticky disperzná spektroskopia, skráteno EDS, je analytická technika využívaná na kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu prvkového zloženia materiálov. Metóda je založená na detekcii charakteristického röntgenového žiarenia emitovaného atómami vo vzorke po ich excitácii primárnym elektrónovým lúčom v rámci elektrónovej mikroskopie, najčastejšie v spojení so skenovacíu (SEM) alebo transmisnou elektrónovou mikroskopiou (TEM). V našom prípade budeme vyžívať SEM. [1][2]

2.2 Princíp činnosti.

2.2.1 Fyzikálni princíp EDS

Keď vysoko energetický elektrónový zväzok dopadne na atómy vzorky, elektróny z vnútorných vrstiev atómového obalu (najčastejšie K alebo L vrstvy) budú excitované a následne uvoľnené. Tento stav je energeticky nestabilný a preto uvoľnené miesto bude následne zaplnené elektrónom z vyššej energetickej vrstvy. Pri prechode elektrónu na nižšiu hladinu sa uvoľňuje prebytočná energia vo forme charakteristického röntgenového fotónu. [4]

2.2.2 Zber a detekcia röntgenového žiarenia

Vyžarované röntgenové fotóny sú zachytávané polovodičovým detektorom, zvyčajne kremíkovým detektorom (Si(Li)) alebo moderným SSD – Silicon Drift Detector). Dopadajúce fotóny ionizujú detektorov materiál a vďaka tomu detektor konvertuje energiu röntgenového fotónu na elektrický signál, ktorého veľkosť je priamo úmerná energii dopadajúceho žiarenia. Následne je tento signál spracovaný pomocou multikanálového analyzátoru, ktorý zostaví spektrum, kde je energia fotónu (v keV) vykreslené na ose X a ich intenzita (počet zachytení) na ose Y. [5]

2.2.3 Výsledne spektrum a identifikácia prvku

Výsledkom merania je energetický disperzné spektrum, ktoré obsahuje vrcholy zodpovedajúce špecifickým energiám charakteristického röntgenového žiarenia jednotlivých prvků v vzorku. Následná identifikácia jednotlivých prvků sa vypracuje na základe známych hodnôt energie röntgenových čiar, pri čom intenzita vrcholu je úmerná koncentrácii prvku v vzorku. [4][5]

2.3 Praktické využitia EDS

Energeticky disperzná spektroskopia patrí medzi kľúčové analytické techniky využívané v materiálovej analýze, forenzných vedách a v samotnej bezpečnosti. Vďaka svojej schopnosti rýchlo a nedeštruktívne identifikovať chemické zloženie vzoriek na mikro- až nanoúrovni nachádza široké uplatnenie pri kontrole kvality, odhaľovaní falzifikátov a vyšetrovaní trestných činov. Kombinácia EDS so skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) umožňuje zároveň získať detailné informácie o morfológii vzorky a jej elementárnom zložení.

2.3.1 EDS v forenznej analýze

EDS v kombinácii so SEM je dnes štandardnou metódou napríklad pri analýze strelného prachu (GSR). Pri GSR sme vďaka SEM schopný zachytávať jednotlivé častice, ktorých sme schopný následne stanoviť ich konkrétne zloženie vďaka použitia EDS. Charakteristické sú kombinácie olova, antimónu a bária pochádzajúce z nábojníc. [6]

Takéto trojprvkové častice sa označujú ako vysoko vypovedajúce o výstrele. Významným prínosom SEM/EDS je poskytovanie súčasne morfológiu a elementárne zloženie každej častice, čo je oproti bežným hromadným metódam ako sú napríklad AAS, NAA, ICP-OES/MS, ktoré vyžadujú rozpustenie vzorky, zásadne zlepšenie. [7][8]

Navyše EDS/SEM analýza GSR je nedeštruktívna, vzorka sa nepoškodzuje a zachovávajú sa aj pomery jednotlivých častíc na podklade. [8]

Okrem detekcie GSR tak EDS umožňuje detailne rozlíšiť častice od rôznych zdrojov, napríklad od častíc z auto brzdenia či iných environmentálnych pozorovateľov.

Strelný prach (GSR): Analýza GSR sa robí odoberaním náterov z dvoch strán nepriehľadného podkladu, ktoré sa potom skenujú v SEM. Systém rozpoznáva vysoko kontrastné mikročastice s EDS následne vyhodnocuje ich prvky. Častice obsahujúce Pb, Sb,

Ba sa považujú za charakteristické pre GSR a zásadne posilňujú zaver o streľbe. Tato metóda je v dnešnej dobe používaná ako hlavná metóda na spoznávanie GSR a nahradila metódy známe ako farbiace testy (napr. Griessová reakcia), ktoré boli často falošné pozitívne. [9][10]

Výbušné zvyšky: Tieto metódy analýzy sa využívajú pri analýze explozívnych látok. Pri výbuchu sa vytvarujú častice kovových zlúčenín alebo minerálnych oxidantov. Ich morfológia a chemické zloženie (napr. prítomnosť dusičnanov, chloridov či kovov) môže identifikovať SEM/EDS ako doplnková metóda ku mikroskopii. Podľa odporúčaní OSAC/ASTM po optickom skúmaní by mal byť materiál naďalej skúmaný pomocou kombinácie SEM a EDS. Táto kombinácia umožňuje jednoznačné potvrdenie prítomnosti charakteristických aniónov či katiónov výbušných komponentov. [9]

Mikrozostatky a materiály zo scény: Na mieste činu sa nachádza mnoho úlomkov ako sú sklo, farby, kúsky latky alebo chemické zvyšky. EDS je veľmi efektívne pri identifikácii neznámych materiálov za pomoci jeho elementárneho odtlačku. Ako napríklad častice skla, ktoré majú špecifickú silikátovú kompozíciu, alebo farby ktoré obsahujú ťažké pigmenty. Vďaka tomu je možno spojiť fragment s konkrétnym predmetom alebo lokalitou jeho pôvodu. [10]

EDS poskytuje jedinečný prehľad vďaka kombinácii vizuálneho obrazu mikroštruktúry a rýchlej elementárnej analýzy. Tak isto tato metóda je citlivá na široké spektrum prvkov, hlavne ťažších, a tak isto je tu možnosť aj jej následnej automatizácie. Na rozdiel od iných používaných metód, ako sú röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF) alebo hromadná analýza (ICP, NAA), dokáže EDS priamo a cielene skúmať pod mikroskopom jednotlivé úlomky, vďaka čomu máme vo forenznej analýze spoľahlivejšie rozhodovanie.[7][8]

2.3.2 EDS v bezpečnostných technológiách

V oblasti kritickej infraštruktúry a bezpečnostných komponentov sa EDS využíva na detekciu nežiaducich vplyvov alebo aj detailnú analýzu materiálov. Hlavné využitia sú pri odhaľovaní agresívne korózných prostredí alebo znečistenia.

Monitorovanie infraštruktúry: EDS/SEM sa využíva analýzu povrchových nánosov a mikroprvkov na kritických objektoch a zariadeniach ako sú potrubia, mosty alebo energetické články. EDS následne vytvára elementárnu mapu pomocou ktorej sa dajú odhaliť slabé miesta.

Detekcia kontaminantov: technologické oblasti ako sú jadrové elektrárne, chemické prevádzky poprípadе letecký priemysel, vyžadujú vysokú čistotu súčiastok. Za týmto účelom sa využíva SEM v kombinácii z EDS, ktoré umožňuje odhaliť aj malé častice kontaminantov, ako sú zvyšky mazív, prachové zrnka alebo aj kovové triesky, a tak isto určiť ich pôvod. [11]

Kontrola bezpečnostných komponentov: Pre súčiastky z bezpečnostným významom, ako sú brzdové súčiastky, tlakové nádoby alebo antikorózne povlaky, sa EDS využíva pri overovaní ich chemického zloženia. Tak isto analýzou mikroskopických výbrusov alebo práškov z povrchu je možno zistiť, či materiál odpovedá určeným zliatinám, a či sa v ňom nenachádzajú nepožadované prímesi. Táto nedeštruktívna technika ma výhodu odhaľovania aj mikroskopických poškodení, ako sú praskliny spôsobené únavou materiálu ktoré sú často sprevádzané lokálnou zmenou chemického zloženia. Celkovo SEM v kombinácii z EDS významne rozširuje možnosti tradičnej metalografie a slúži ako kľúčový nástroj pre životnosť a spoľahlivosť kritickej infraštruktúry. [11]

2.3.3 EDS pri overovaní pravosti a analýze drahých kovov

Pri overovaní pravosti šperkov, mincí alebo iných výrobkov z drahých kovov poskytuje kombinácie SEM a EDS rýchlu a spoľahlivú analýzu použitých zliatin. Toto metódou je jednoduché zistiť pomer Au alebo Ag v zliatinách zlata alebo striebra. Vďaka tomu je možné odhaliť, či šperky obsahujú menej hodnotné kovy alebo či ich povrch nebol len potiahnutý tenkou vrstvou drahého kovu. [1][2] Ku tomu sa v prípade EDS jedná o nedeštruktívnu metódu, keďže vzorku ktorá sa bude merať stačí povrchovo čiastočne obrúsiť alebo analyzovať drsný lom či časť rezu. Toto stačí aby vzniklo výsledne spektrum ktoré jednoznačne vyhodnotí karátové zloženie vzorku. [3]

Analýza šperkov a zliatin: EDS umožňuje presné stanovenie rýdzosti zlata a tak isto zloženie zliatiny stoviek mikrometrov pod povrchom. Jedná sa o vzdialenosť dostačujúcu na odhalenie falzifikátov, keďže v tejto vzdialenosti je EDS schopný zachytiť prítomnosť nežiaducich prvkov, ako sú meď alebo nikel, ktoré nie sú deklarované. [1] Podobne aj pri minciach alebo investičných zliatinách sa využíva EDS na overenie prítomnosti legujúcich kovov, poprípadе či jadro zliatiny nie je tvorené z menej hodnotného kovu ukrytého pod tenkou vrstvou drahého kovu. [2]

Porovnanie z inými metódami: Aj keď sa pre rýchlu kontrolu často využíva röntgenová fluorescencia (XRF), tak EDS je schopná ponúknuť vyššie priestorové rozlíšenie

a možnosť skúmať veľmi malé oblasti či mikroštruktúru. Pokiaľ sú vzorky heterogénne, to znamená viacvrstvé plátovanie poprípadne stopové inklúzie (malé cudzie častice alebo oblasti iného zloženia v materiály), EDS je schopné ich odhaliť aj tam, kde hromadné metódy zlyhávajú. [3] V praxi tak slúži EDS hĺbková komplementárna (metóda ktorá dopĺňa inú metódu) metóda, keďže poskytuje obraz o zložení na mikroúrovni bez poškodenia vzorku. [8]

3 METÓDY POUŽÍVANÉ PRE ANALÝZU DRAHÝCH KOVŮV

Určenie obsahu výrobkov z drahých kovov, ako sú zlato alebo striebro, patrí ku podstatným úlohám nie len forenzej analýzy, ale aj, analytickej chémie v oblasti materiálového inžinierstva alebo klenotníctva. Pri metódach analýzy sa vzhľadom na ekonomickú a technologickú hodnotu skúmaných prvkov požaduje, aby analytické metódy poskytovali vysokú citlivosť a presnosť, kde naďalej sa kladie aj dôraz na otázku či metóda je deštruktívna alebo nedeštruktívna.

Moderný prístup ku problematike analýzy drahých kovov predstavuje využitie skenovacej elektrónovej mikroskopie v kombinácii s energiovo disperznou spektroskopiou, skratene SEM/EDS. Keďže táto metóda umožňuje súčasne nielen zobrazovanie povrchu meranej vzorky ale aj kvalitatívno-quantitatívne určenie jej chemického zloženia. A však tak isto má aj táto metóda určité obmedzenia oproti ostatným metódam, a to prevažne v oblasti detekčných limitov a jej presnosti pri stopovej analýze.

Z tohto dôvodu sa v tejto časti zameriame na vybrané analytické metódy. Tieto metódy sa budú hodnotiť z hľadiska analytickej presnosti, detekčných limitov, časovej náročnosti, praktických aplikácií a deštruktívnosti materiálu. Následne všetky metódy budú systematicky porovnávané s metódou SEM/EDS. Porovnanie nám poskytne komplexný prehľad využitia a vhodnosti jednotlivých metód pre rôzne analytické scenáre a umožní správny výber techniky.

3.1 Gravimetrické metódy

Gravimetrické metódy sa odvíjajú od premeny sledovaného prvku na odvážiteľný produkt a jeho následného zvaženia. Pri analýze zlata a striebra sa tradične využíva metalurgický peceovací postup (cupellation alebo fire assay). Jedná sa o postup pri ktorom sa skúmaná vzorka roztaví s prítomnosťou oloveného prútu ktorý následne oxiduje a tým oddeľuje nečistoty od zlata a striebra. Následne sa kovový zvyšok zvaží. Hmotnosť tohto zvyšku priamo koreluje z obsahom drahého kovu. [13]

Výhodou gravimetrickej metódy je jej presnosť a jej metrologická spoľahlivosť (výsledky sú vyjadrené v bežných jednotkách). [13]

Nevýhodou tejto metódy je však jej značná časová náročnosť. Vzorka sa musí rozpustiť, následne zrážať, potom filtrovať čistou vodou, sušiť a až nakoniec vážiť, čo je časovo a materiálovo náročné. Druhou nevýhodou gravimetrickej metódy je jej

deštruktívnosť. Keďže gravimetria je prakticky vždy deštruktívna a obmedzená len na jedno merané činidlo bez žiadnej ďalšej možnosti určovania viacerých prvkov naraz. [13]

V praxi sa tato metóda využíva pri overovaní rýdzosti zlata. Moderné modifikácie tejto metódy vysokú presnosť merania bez potreby štandardu (99,993%).[12]

3.1.1 Zhrnutie

Výhody: vysoká presnosť, spoľahlivosť, priamy vzťah výsledku k hmotnosti a nezávislosť od kalibračných kriviek.

Nevýhody: materiálovo a časovo náročná, potreba chemickej prípravy, jednoprvková analýza, deštruktívna, malá citlivosť na nízke koncentrácie prvku.

Praktické využitie: analýza rúd, hĺbková certifikácia a výpočet rýdzosti drahých kovov, kalibrácia iných metód analýzy (referenčne primárna metóda).

3.2 Spektroskopické metódy

Spektroskopia využíva meranie elektromagnetickej radiácie, ktorú buď vyžarujú alebo absorbujú atómy prvkov v analyzovanej vzorke. Jedná sa o viacero techník analýzy, avšak ich základný princíp meria charakteristické spektrálne línie, ktoré následne slúžia identifikáciu a kvantifikáciu prvkov.

3.2.1 Optická emisná spektroskopia (ICP-OES)

Meraná vzorka sa musí rozpustiť vo vodnom roztoku a následne sa uvádza do plazmy, kde atómy a ióny vzplanú a vyžiaria spektrálne línie. Výhodou tejto metódy je jej schopnosť merania mnohých prvkov naraz (v radoch desiatok až stoviek). Jedná sa o rýchlu a dobre automatizovanú metódu, vhodnú na analýzu rôznych kovov a zliatin z drahých kovov. Nevýhodou pri tejto metóde býva jej vysoká obstarávacia cena prístroja, možnosť interferencií medzi líniami a potreba kalibračných štandardov.[15]

3.2.2 Atómovo absorpčná spektroskopia (AAS)

Meraná vzorka sa tak isto najprv rozpusti a potom prechádza plameňom (elektricky vyhrievanou komorou), kde atómy následne excitujú. V tejto metóde je merané množstvo svetla pri vlnovej dĺžke príslušnej meraného prvku. Výhodou metódy AAS je jej veľmi nízky detekčný limit a citlivosť. Nevýhodou je nutnosť špecificky žiariacej lampy pre každý prvok a možnosť merania iba jedného prvku naraz. [16]

3.2.3 Röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF)

Meraná vzorka sa ožaruje röntgenovým lúčom, čo zapríčiní vznik dier vo vnútorných vrstvách atómov. Tieto diery sa následne zaplnia. Ten proces vytvory emisie röntgenových fotónov ktoré sú špecifické pre každý prvok. Výhodou XRF je že nevyžaduje rozpúšťanie vzorky, vďaka čomu umožňuje rýchlu a nedeštruktívnu analýzu. Tak isto umožňuje identifikáciu viacerých prvkov. Vďaka tomu sa často využíva priamo na hodnotných vzorkách ako sú šperky alebo mince. Nevýhodou tejto metódy je jej horšia citlivosť pre stopové hodnoty (pod 0,01%) a obmedzená presnosť pre kvantifikácie u ľahších prvkov. [17]

3.2.4 Zhrnutie

Výhody: spektroskopia metódy sú veľmi citlivé. ASS dosahuje citlivosť na úrovni sub-ppm. ICP-OES umožňuje analyzovať viacej drahých kovov súčasne a to z vysokou presnosťou a plno automatickým režimom. Pri XRF sa jedna o nedeštruktívnu metódu ktorá poskytuje veľkú rýchlosť pre hrubé určenie zloženia.

Nevýhody: požadovaná komplikovaná príprava (kalibrácia, rozpúšťanie), pomerne drahý prístrojový park a kvalitné štandardy. AAS a ICP-OES sú deštruktívne metódy (vzorka je po meraní znehodnotená). Tak isto sú vyžadované štandardné krivky a môžu sa vyskytnúť analytické interferencie. XRF má vysoké detekčné limity a slabé skúmanie ľahkých prvkov.

Praktické použitie: ICP-OES a AAS nachádza využitie v rafinérskych a zliavacích laboratóriách na kvantifikáciu Au, Ag, Pt, Pd v hmotách a roztokoch.[15] XRF sa zase využíva na rýchlu kontrolu rýdzosti šperkov, minci alebo kovových vzoriek v teréne. [17]

3.3 Elektrochemické metódy

Elektrochemické metódy na meranie využívajú kovové ióny na základe elektrických veličín ako sú prúd, náboj alebo potenciál. Typické príklady týchto metód sú voltametria a coulometria. Pri coulometrii a titračná látka (látka s presne známou koncentráciou) generuje elektrochemicky (napr. elektrolytické vytváranie) a množstvo spotrebovaného elektrického náboja priamo koreluje s hmotnosťou titrovaného kovu. Dong a Yang popísali titráciu zlata s elektro-generovanými chloro-cuprózonmi, kde pri rozklade zlata dosahovala opakovateľnosť RSD=0,04% (relatívna štandardná odchýlka).[18]

Voltametria (hlavne anodická stripping voltametria) pracuje s elektrochemickým vylúčením kovového depozitu na pracovnej elektróde a jeho následnej oxidácii pri rastúcom napätí. Následná výška prúdového signálu pri rozpustení meraného kovu je priamo úmerná jeho obsahu. Ďalšie využívané metódy voltametrie využívajú polarografiu (meranie prúdu), potenciometrické ionomeničové elektródy (v prípade Ag) alebo elektro-gravimetrické váženie usadeného kovu na elektróde. [19]

3.3.1 Zhrnutie

Výhody: vyhotov týchto metód je ich vysoká presnosť, výborná selektivita a presnosť. Coulometrické titrácie sú absolútne, množstvo vzniknutého titrača vyplýva z Faradayovho zákona, a dosahujeme veľmi nízku neistotu.[18]

Nevýhody: tieto metódy si vyžadujú buď rozpustenie alebo extrakciu meraných kovov do elektrolytu. To z týchto metód tvorí deštruktívne metódy. Tak isto sú elektroanalýzy citlivé na rušenia od prítomných iónov kvôli čomu si tieto metódy vyžadujú starostlivú reguláciu podmienok, ako sú kontrola pH, predohrev, odplynenie alebo komplexotvorné činidlá. Typicky pri týchto metódach sa stanovuje iba jeden prvok, pri čom meranie je podstatne pomalšie a požaduje častú a opakovanú kalibráciu.

Praktické použitie: elektro-chemické metódy nachádzajú svoje využitie pri stopovej analýze drahých kovov, a to napríklad pri určení Au alebo Ag v environmentálnych a biomedicínskych vzorkách, alebo v metrológii, kde sa coulometria využíva ako primárna metóda stanovenia Ag alebo Au pri certifikovaných štandardoch. Voltametriu naďalej možno využívať na stanovenie tenkých vrstiev zliatiny na povrchoch. Vďaka vysokej citlivosti sa tieto metódy v minulosti našli svoje využitie v forenzných oblastiach, napríklad pri zisťovaní stôp kovov, napríklad v strelnom prachu alebo elektro-metalurgických dôkazoch.

3.4 Porovnávanie z metódou SEM/EDS

Skenovací elektrónový mikroskop v kombinácii s energiovo disperznou spektroskopiou umožňuje mikroanalýzu pevnej vzorky. V porovnaní oproti ostatným používanými metódami ma SEM/EDS špecifické vlastnosti.

Analytická presnosť a citlivosť: SEM/EDS je vhodný hlavne na kvalitatívne poprípade na polo-quantitatívne určenie zloženia vzorky. Detekčný limit tejto metódy sa typicky pohybuje na úrovni okolo 0,1 % hmotnostného podielu prvku. [20] Tento limit je

výrazne horší ako limit pri metódach ako sú ASS, ICP-MS ale aj moderné elektrochemické metódy.[15][19] Napríklad gravimetria je schopná merať veľmi presne, konkrétne často lepšie ako 0,01% relatívnej chyby,[13] potom AAS/ICP sú schopné merať spoľahlivo na veľmi nízkych úrovniach,[16] zatiaľ čo SEM/EDS dokáže spoľahlivo detegovať len hlavné a vedľajšie prvky.[2] To znamená že metóda EDS je dostačujúca na analýzu drahých kovov keďže sú v nich koncentrácie veľmi vysoké, zato ale EDS nie je vhodné meranie stopových prvkov. Na to sú potrebné citlivejšie metódy.[19]

Deštruktívnosť/nedeštruktívnosť: pri SEM/EDS sa jedná o nedeštruktívnu metódu, keďže vzorka je meraná v pevnej forme bez potreby jej rozpustenia alebo inej chemickej úpravy.[3] To neplatí pri metódach ako sú AAS/ICP alebo gravimetria kde vzorka je znehodnotená alebo spotrebovaná. [15]Avšak vzorku je aj tak potrebné dôkladne pripraviť, a to buď brúsením alebo nalakovaním povrchu, a tak isto meranie musí prebiehať vo vákuu, čo môže byť pre niektoré materiály nevhodné.[2] Druhov nedeštruktívnou metódou je XRF. Tato metóda je tak isto schopná merať aj v atmosfére (bez potreby vákua), preto sa tato metóda častejšie navrhuje ako metóda pre cenné objekty.[17] To nám celé hovorí o tom že SEM/EDS je vhodné hlavne pre forenzné skúmanie stôp, a nie pre rutinné stanovenie rýdzosti drahých kovov v klenotoch, kde sa stále naďalej preferuje buď XRF alebo chemické metódy.[19][18]

Rozsah detekovateľných prvkov: SEM v kombinácii z EDS je schopne detegovať prvky v rozmedzí od atómového čísla 4 (Li, Be) až po 92 (U), pri čom citlivosť na veľmi ľahké prvky je nízka.[2] Metóda XRF ma podobný rozsah merateľných prvkov, ale ťažšie analyzuje prvky pod Na.[17] ICP-OES a aj ASS sú schopné merať väčšinu vrátane zlata a jemu pridružených kovov, vrátane relatívne ľahkých kovov.[15] Elektrochemické metódy sa ohraničujú na chemické formy kovových iónov schopných elektrochemickej konverzie.[19]

Praktická použiteľnosť: Gravimetria a elektro-chemické metódy vyžadujú na správne fungovanie laboratórne prostredie a odborne vyškolený personál. Takisto aj skoro všetky spektroskopické metódy, ako sú ICP-OES a AAS, sú interiérové, z výnimkou XRF ktoré sa dajú využívať prenosne a v teréne.[17] SEM/EDS je kľúčová mikroskopická technika ktorá je ideálna pre detailné forenzné analýzy, avšak nie je praktická pre rutinné stanovenie rýdzosti v klenotníctve.

II PRAKTICKÁ ČÁST

4 ÚVODNÁ ČASŤ PRAKTICKEJ ČASTI

Praktická časť tejto práce je zameraná na experimentálne overenie možnosti a limitácií metód SEM/EDS pri analýze kovových materiálov, s osobitným dôrazom na stanovenie chemického zloženia výrobkov z drahých kovov. Hlavnou úlohou je demonštrovať princíp činnosti tejto metódy na reálnej vzorke a overiť jej vhodnosť pre stanovenie kvalitatívneho zloženia príviesku zo striebra.

Na meranie bol využitý elektrónový mikroskop ZEISS EVO MA15 ktorí bol vybavený modulom na energeticky disperznú spektroskopiu Bruker Nano GmbH modle XFlash detector 630M. Použitou vzorkou bol strieborný príviesok z puncovou značkou, pričom jeho povrch bol pred analýzou ošetrový len očistením, keďže nebolo treba žiadneho iného spôsobu ošetrovania ako sú brúsenie, leštenie a ani nanášanie vodivých povlakov.

Hlavným cieľom merania bolo kvalitatívne overenie zloženia kovu a posúdenie prítomnosti pridaných ďalších prvkov, ktoré by mohli naznačovať falšovanie materiálu, podľa toho, či sa obsah materiálu zhoduje s puncovou značkou.



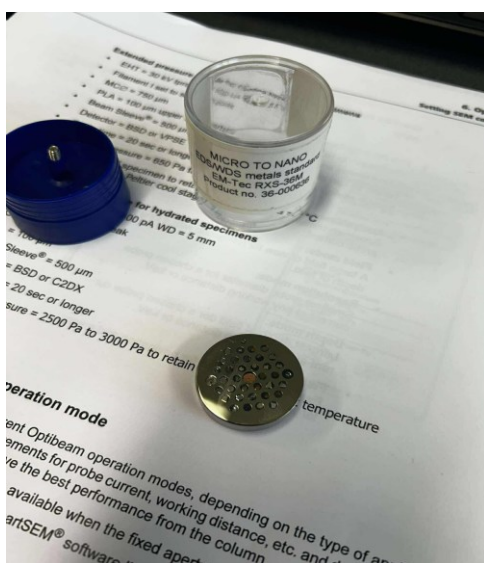
Obrázok 1 ZEISS EVO MA15 z modulom XFlash detector 630M

(zdroj: vlastní)

5 MERANIE VZORKU

5.1 Kalibrácia prístroju

Pred samotným meraním vzorky bola vykonaná kalibrácia energiovo disperzného detektora EDS s cieľom zabezpečiť presnosť a spoľahlivosť výsledkov kvalitatívnej analýzy. Na kalibráciu bol použitý certifikovaný štandard MERALS EDS/WDS STANDARD EM-Tec RXS-36M, ktorý obsahuje definované koncentrácie kovových prvkov vhodných pre SEM/EDS analýzu.



Obrázok 2 použitý kalibračný štandard

(zdroj: vlastný)

Kalibrácia prebehla na prvok ktorý bol predpokladaný v pozorovanej vzorke, čiže striebro (Ag). Po umiestnení kalibračného štandardu do komory mikroskopu ZEISS EVO MA15 a jeho následnom nadstavení (určité urýchľovacie napätie a prúd lúča) bola zaznamenaná spektrálna charakteristika požadovaného prvku. Na kalibráciu boli použité nasledujúce prevádzkové parametre:

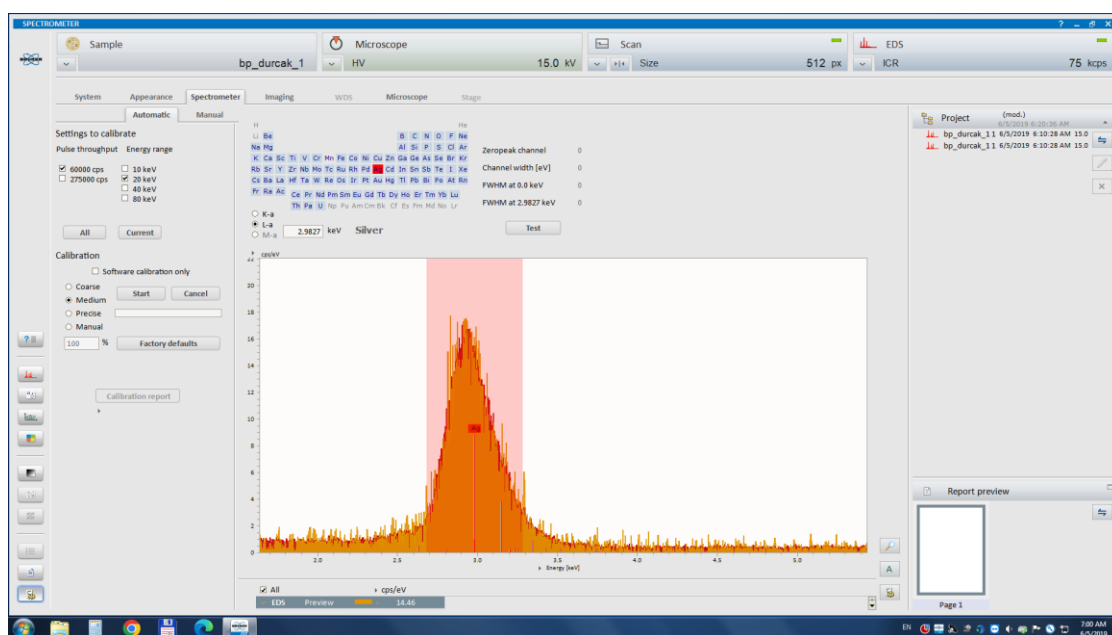
- **Urýchľovacie napätie:** 20,0kV
- **Veľkosť snímky (scan size):** 512 px
- **Vstupná rýchlosť impulzov (ICE):** 75 kcps

Tabuľka 1 hodnoty čistoty materiálu

Prvok	Čistota	Čistota v %	Zdroj
Ag	5N	99.999	Helewood Chemical Lid
Al	5N	99.999	Ventron
Au	3N	99.9	Alfa Aesar
Be	2N7	99.5	Ventron
Bi	6N	99.9999	Helewood Chemical Lid
C	3N	99.9	Sigradur-Sigro Electrographine GmbH
Cd	6N	99.9999	Helewood Chemical Lid
Cr	5N	99.999	Helewood Chemical Lid

(zdroj: <https://www.microtonano.com>)

Softvér následne automaticky porovnal namerané energie charakteristických röntgenových čiar so známymi hodnotami pre Ag a vykonal potrebnú korekciu v energetickej kalibrácii detektora. Úspešné ukončenie kalibrácie bolo potvrdené zhodou nameraných energií charakteristických čiar Ag s tabuľkovými hodnotami, čím bola zabezpečená presnosť detekcie a vyhodnocovania prvkov v následnej analýze skúmanej vzorky.



Obrázok 3 kalibrácia

(zdroj: vlastný)

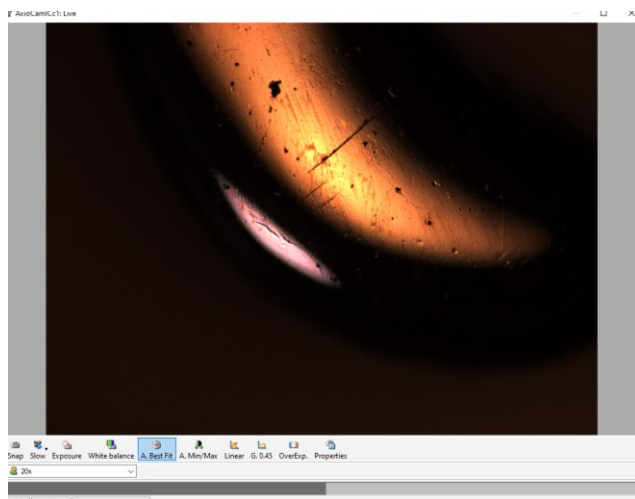
5.2 Priebeh merania

Meranie bolo realizované pomocou elektrónového mikroskopu vybaveného energio-disperzným detektorom (EDS) typu Bruker XFlash 630M. Analyzovanou vzorkou bol šperk s puncovou značkou 925 MTV (925 sterlingové striebro), to znamená že šperk obsahuje 92.5% čistého striebra a zvyšných 7,5% sú iné materiály, zvyčajne meď. Cieľom merania bolo experimentálne overiť zloženie meranej vzorky a následne posúdiť, či zistený obsah prvkov odpovedá puncovej značke.



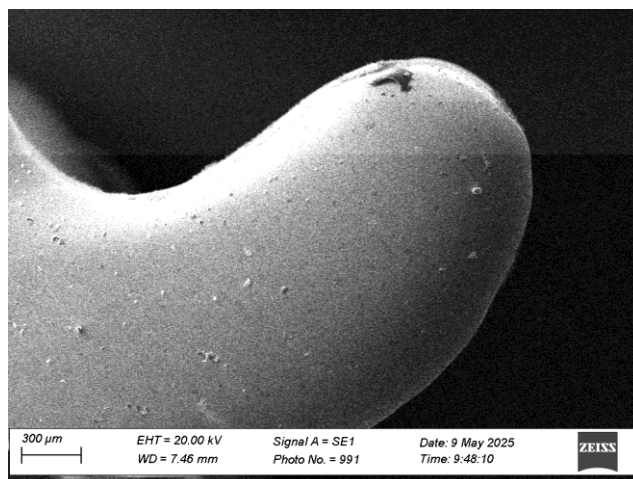
Obrázok 4 skúmaný šperk

(zdroj: vlastní)



Obrázok 5 šperk pod optickým mikroskopom

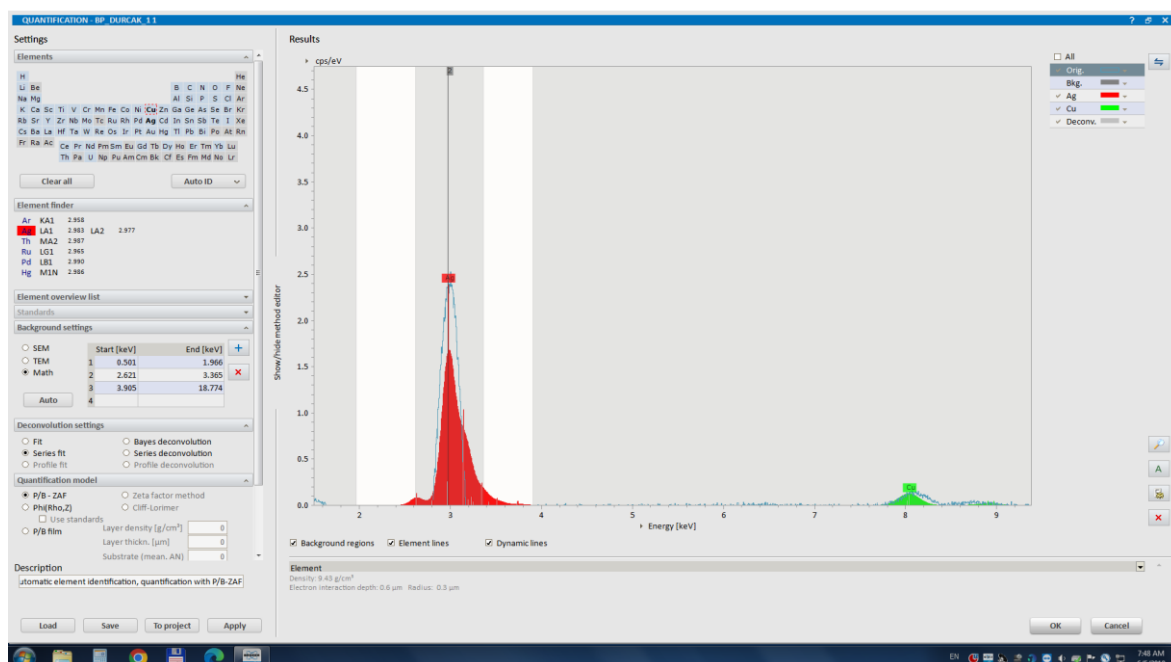
(zdroj: vlastní)



Obrázok 6 šperk pod SEM

(zdroj: vlastní)

Vzorka bola pred začatím merania mechanicky očistená od povrchových nečistôt za pomoci isopropylalkoholu a následne upevnená na nosič pomocou vodivého lepidla. Meranie bolo vykonávané pri urýchl'ovacom napätí 20,0 kV. Analýza prebiehala v jednom bode na povrchu vzorky, pri čom reálny čas meraní sa pohyboval medzi 28 sekundami až 90 sekundami.



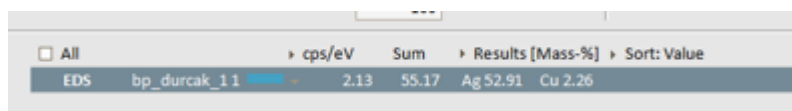
Obrázok 7 namerane vlny prvkov šperku vrátane zobrazenia tabuľkových hodnôt

(zdroj: vlastní)

5.3 Vyhodnotenie výsledkov

Počas merania bol zaznamenaný EDS spektrálny záznam z ktorého bolo možné identifikovať charakteristické intenzitné maximá jednotlivých prvkov. V spektre dominovalo maximum striebra na energiách približne 2,9 až 3,2 keV, a tak isto menší vrchol medi ktorý sa nachádza v okolí 8.0 keV.

Na základe kvalitatívnej analýzy získaného spektra bol vypočítaný hmotnostný podiel jednotlivých prvkov v analyzovanom bode. Celkový súčet detegovaných prvkov predstavoval 55,17%. pre relevantné porovnanie s deklarovanou rýdzosťou bolo potrebné sumu podielov normalizovať na 100%. Jedná sa o štandardnú praktiku pri EDS analýze keďže prvky ako C,O,N ktoré sú pod 1 keV sa nie vždy spoľahlivo kvantifikujú. Preto sa suma počíta iba z zistených kovových prvkov. Po tomto meraní boli získané hodnoty Ag 95,88% a Cu 4,12%.



		cps/eV	Sum	Results [Mass-%]	Sort: Value
EDS	bp_durcak_11	2.13	55.17	Ag 52.91	Cu 2.26

Obrázok 8 hmotnostné podiely prvkov

(zdroj: vlastní)

5.4 Porovnanie s deklarovanou rýdzosťou

Puncová značka 925 MTV označuje obsah striebra 92,5%. Po normalizácii z merania na sumu 100% vychádza podiel striebra na 95,88%, čo je hodnota zodpovedajúca, respektíve troška vyššia ako deklarovaná rýdzosť. Výsledok tým pádom naznačuje, že analyzovaná vzorka zodpovedá deklarovanej puncovej značke a obsahuje požadovaný podiel striebra. Vzniknutá odchýlka môže byť z viacerých dôvodov, a to buď krátka doba merania, nedostatočne kalibrovanie detektoru alebo nedostatočná príprava vzorky na meranie. Tak isto výsledne hodnoty nie sú úplne presne z dôvodu vykonávania merania iba v jednom bode, pre komplexné zhodnotenie materiálového zloženia by bolo vhodnejšie realizovať ďalšie bodové alebo najlepšie kompletné plošné meranie čo je ale časovo náročné a trvalo niekoľko hodín.

ZÁVĚR

Práce potvrdila, že metoda SEM/EDS představuje spolehlivý a efektivní nástroj na analýzu kovových materiálů a ich zliatin, přičemž se osvědčuje i v oblasti bezpečnosti a kriminalistiky. V teoretické části byly vysvětleny principy této metody, její schopnosti a následně i její limity, jako i možnosti využití při forenzním vyšetřování, detekci falšných drahých kovů nebo kontrola pravosti šperků a mincí. Tak i tato metoda porovnaná s dalšími moderními analytickými technikami. Vyzdvihnuta byla především schopnost nedeštruktivní analýzy s vysokou prostorovou rozlišovací schopností. Praktická část potvrdila správnou funkci systému prostřednictvím kalibrace a byla realizována analýza stříborného šperku s puncovou značkou 925 MTV. Získané výsledky prokázaly obsah stříbra ve výšce 95,88%, což potvrdilo shodu s deklarovanou rýdzoostí a správnost puncového označení. Obsah mědi ve výšce 4,12% koresponduje s běžně používanými zliatinami stříbra. Hoci bylo měření realizované jen v jednom bodě, výsledek je vzhledem na vysoký obsah stříbra a shodu so štandardom smerodajný. Pre zvýšenie reprezentatívnosti by však bolo vhodné doplniť viaceré merania alebo plošnú analýzu. Záverom možno konštatovať, že metoda SEM/EDS je vhodná pre orientačné a operatívne overenie pravosti drahých kovů, přičemž v spojení s dalšími analytickými technikami může tvořit základ komplexního materiálového posudku. Získané výsledky zároveň potvrdili správnou kalibraci a spolehlivou funkci analytického systému.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GOLDSTEIN, Joseph. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3rd ed. New York: Springer, 2003, xix, 690 s., [6] s. obr. příl. ISBN 0306472929..
- [2] REIMER, Ludwig. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. Second completely revised and updated edition. Berlin: Springer, [2010], xiv, 527 s. Springer series in optical sciences. ISBN 9783642083723.
- [3] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER, DUB, Petr, ed. Fyzika. 2., přeprac. vyd. Brno: VUTUM, c2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 9788021441231.
- [4] EGERTON, R.F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 3. New York: Springer, 2011. ISBN 978-1-4419-9583-4.
- [5] WILLIAMS, D.B. a CARTER, C.B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2. New York: Springer, 2009. ISBN 978-0-387-76500-6.
- [6] National Center for Biotechnology Information. *Implementation of Standard SEM-EDX Protocols in Gunshot Residue Analysis* [online]. 2014 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4082842/>
- [7] Applied Sciences. *Recent Advances in Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy for Materials Characterization* [online]. MDPI, 2023, vol. 15, no. 5 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2076-3417/15/5/2634>
- [8] NIST OSAC. *SEM-EDX X-ray Spectroscopy Standard Practice for Gunshot Residue Analysis* [online]. National Institute of Standards and Technology, 2020 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: <https://www.nist.gov/system/files/documents/2020/05/22/OSAC%20GSR%20SEM%20ED%20X-ray%20spec.pdf>
- [9] NIST OSAC. *Standard Practice for the Forensic Analysis of Explosives by Polarized Light Microscopy* [online]. National Institute of Standards and Technology, 2023 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: <https://www.nist.gov/system/files/documents/2023/09/06/OSAC%202022-S-0023%20Standard%20Practice%20for%20the%20Forensic%20Analysis%20of%20Explosives%20by%20Polarized%20Light%20Microscopy%20FINAL%20VERSION.pdf>

- [10] National Center for Biotechnology Information. *Advances in SEM-EDS Methodologies for Nanomaterial Characterization* [online]. Bethesda (MD): National Library of Medicine, 2021 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7770445/>
- [11] YANG, Chong; et al. *Review of Analytical Methods for Particulate Contamination Control in Industrial Manufacturing* [online]. Leica Microsystems, 2021 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/industrial/cleanliness-analysis-for-particulate-contamination/>
- [12] SINGH, Navneet; et al. *Green Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles: Applications in Catalysis and Biomedical Sciences* [online]. SpringerPlus, 2012, vol. 1, art. 14 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: <https://springerplus.springeropen.com/articles/10.1186/2193-1801-1-14>
- [13] SEDLÁČEK, Vladimír. Neželezné kovy: hutnické výrobky a jejich použití. Řada hutnické literatury. Praha: SNTL, 1957.
- [14] USGS. *Laboratory methods for the analysis of environmental samples*. Reston (VA): U.S. Geological Survey, 2009. USGS Open-File Report.
- [15] BOSS, Cecil B.; FREDEEN, Kenneth J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Shelton (CT): PerkinElmer, Inc., 2004. ISBN 0-692-21305-7.
- [16] USGS. *Laboratory methods for the analysis of environmental samples*. Reston (VA): U.S. Geological Survey, 2009. USGS Open-File Report.
- [17] POTTS, Philip J.; WEST, Michael. *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis*. Cambridge: RSC Publishing, 2008. ISBN 978-1-84755-212-1.
- [18] DONG, Shuli; YANG, Xuebin. Coulometric titration of gold. *Talanta*. 1996, roč. 43, č. 1, ISSN 0039-9140.
- [19] HONEYCHURCH, Keith C. *Electroanalytical Techniques in Environmental Analysis*. Cambridge: RSC Publishing, 2020. ISBN 978-1-78262-442-2.
- [20] SINGH, Navneet; et al. *Green Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles: Applications in Catalysis and Biomedical Sciences* [online]. SpringerPlus, 2012, vol. 1,

art. 14 [cit. 2025-05-21]. Dostupné z:
<https://springerplus.springeropen.com/articles/10.1186/2193-1801-1-14>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázok 1 ZEISS EVO MA15 z modulom XFlash detector 630M	45
Obrázok 2 použitý kalibračný štandard	46
Obrázok 3 kalibrácia	47
Obrázok 4 skúmaný šperk.....	48
Obrázok 5 šperk pod optickým mikroskopom.....	48
Obrázok 6 šperk pod SEM.....	49
Obrázok 7 namerane vlny prvkov šperku vrátane zobrazenia tabuľkových hodnôt.....	49
Obrázok 8 hmotnostné podiely prvkov	50

SEZNAM TABULEK

Tabuľka 1 hodnoty čistoty materiálu	47
---	----

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SEM	Skenovacia elektrónová mikroskopia
EDS	Energetický disperzná spektroskopia
SEM/EDS	Skenovacia elektrónová mikroskopia v kombinácii s energeticky disperznou spektroskopiou
TEM	Prenosová elektrónová mikroskopia
VP-SEM	Rasterový elektrónový mikroskop s meniteľným tlakom
AAS	Analýza aktiváciou neutrónami
ICP-OES	Induktívne viazaná plazmová optická emisná spektroskopia
ICP-OES	Induktívne viazaná plazmová hmotnostná spektroskopia
XRF	Röntgenová fluorescenčná spektroskopia
XRD	Röntgenová diferencia
AFM	Atómová silová mikroskopia
SSD	Kremíkový driftový detektor
SI(Li)	Kremíkový detektor legovaný lítiom
SE	Sekundárny elektrón
BSE	Naspäť odrazený elektrón
eV	Elektrónvolt
keV	Kiloelektrónvolt
nm	Nanometer
FEM	Detektor s emisiou elektrónov v elektrickom poli
V/CM	Voltov na centimeter
Pa	Pascal
K	Kelvin
pH	Potenciál vodíkových iónov
CL	Katódoluminiscencia

EBIC	Detektor absorpcie prúdu
STEM	Detektor transmisných elektrónov
GSR	Častice strelného prachu
TNT	Trinitrotoulén
RDX	Cyclotrimethylenetrinitramin
PETN	Pentaérzhitol tetranitrát
LED	Svetelná dióda
OSAC	Organization of Scientific Area Committees for Forensic Science
ASTM	American Society for Testing and Materials
Au	Zlato
Ag	Striebro
Pt	Platina
Pd	Paládium
Li	Lítium
Be	Beryllium
U	Urán
RSD	Relatívna štandardná odchýlka
PVD	Physical Vapor Deposition

