VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2019 Zdeněk Endstrasser

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

KVANTIFIKACE VODÍKU POMOCÍ ELEKTRONOVÉ SPEKTROSKOPIE

HYDROGEN QUATIFICATION BY ELECTRON SPECTROSCOPY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ZDENĚK ENDSTRASSER

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2019

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	**Zdeněk Endstrasser**
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**
Akademický rok:	2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Kvantifikace vodíku pomocí elektronové spektroskopie

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Fotoelektronová spektroskopie je významná a univerzální metoda pro chemickou analýzu povrchů vzorků, pomocí které je možné určit nejen to jaké prvky ale i jaké sloučeniny jsou obsaženy ve studovaném vzorku. Tato metoda však není citlivá na vodík. Cílem práce je vyvinout metodologii kvantifikace vodíku pomocí metody REELS (reflected electron energy loss spectroscopy) v zařízení Kratos Supra v CEITEC.

Cíle bakalářské práce:

(1) Proveďte měření XPS a REELS na zvolených polymerních vzorcích.
(2) Vyviňte metodologii určení koncentrace vodíku v polymerních vzorcích.

Seznam doporučené literatury:

BRIGGS, D. a GRANT, J. T. Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. Chichester, West Sussex, U.K.: IM Publications, c2003. ISBN 978-1901019049.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt
Absence vodíku ve fotoelektronovém spektru zůstává jedním z největších omezení rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Hlavním cílem této práce je proto stanovení koncentrace vodíkových atomů ve zkoumaných vzorcích. K tomu účelu je využita elektronově spektroskopická metoda REELS založená na kvazi-elastickém rozptylu elektronů. Volba této metody byla určena zejména skutečností, že fotoelektronové spektrometry obsahují elektronový zdroj v základní výbavě, a pro provedení potřebných měření je tak využita pouze jediná aparatura. V našem případě byla měření provedena na fotoelektronovém spektrometru AXIS Supra v laboratořích CEITEC. V této práci jsme se primárně věnovali polymerním vzorkům, jejichž povrchová vrstva byla odprášena použitím iontových klastrů. Na takto očištěných vzorcích byla provedena měření XPS a REELS. Získaná data byla následně vyhodnocena a výsledky diskutovány.

Zásadním výstupem této práce je především stanovení metodologie detekce a kvantifikace vodíkových atomů. Pozornost je však také věnována teoretickému popisu užitých metod a zhodnocení kritických aspektům spojeným s použitím metody REELS. Diskutován je zejména vliv nabíjení vzorku a elektronové dávky na výsledky měření.

Summary
The absence of hydrogen in the photoelectron spectrum remains one of the greatest limitations of X-ray photoelectron spectroscopy. The main aim of this work is therefore to determine the concentration of hydrogen atoms in the near surface region of a sample. The REELS electron spectroscopic method based on quasi-elastic electron scattering is used for this purpose. The choice of this method was given mainly by the fact that the photoelectron spectrometers has an electron source in the basic equipment, so there is no requirement to purchase additional equipment. In our case, measurements were realized using the AXIS Supra photoelectron spectrometer in CEITEC laboratories. We were primarily focused on the study of polymer samples in this work. The gus cluster ion source was used for sputter cleaning of the sample surface. Then the XPS and REELS measurements were performed on such cleaned samples. The obtained data were subsequently evaluated, and the results discussed.

The most important output of this work was to develop the methodology of detection and quantification of hydrogen atoms. However, the theoretical description of the methods used, and the appreciation of critical aspects associated with the use of the REELS method are also embraced. In particular, the effect of sample charging and electron dose on measurement results is discussed.

Klíčová slova
Vodík, polymery, kvantifikace, REELS, XPS, kvazi-elastický rozptyl, efekt zpětného rázu

Keywords
Hydrogen, polymers, quantification, REELS, XPS, quasi-elastic scattering, recoil effect

ENDSTRASSER, Z.*Kvantifikace vodíku pomocí elektronové spektroskopie.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 32 s. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D..

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Zdeněk Endstrasser

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu panu doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za všestrannou podporu, vstřícnost a pozitivní přístup, kterým dopomohl k vypracování této práce. Dále chci poděkovat panu Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D. za cenné lekce ovládání XPS. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu a porozumění, jimiž mě provázeli po celou dobu studia.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016-2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Zdeněk Endstrasser

Obsah

1 Úvod **3**

2 Teoretická část **5**
2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie 5
2.1.1 Základy XPS 5
2.1.2 Fotoelektronové spektrum 6
2.1.3 Absence vodíku ve fotoelektronovém spektru 8
2.2 Spektroskopie ztráty energie odražených elektronů 9
2.2.1 Fyzikální princip REELS 9
2.2.2 Kvantifikace vodíku 10

3 Experimentální část **15**
3.1 Fotoelektronový spektrometr 15
3.2 Vzorky a měření XPS 16
3.3 Experimentální podmínky a měření REELS 17

4 Vyhodnocení dat **21**
4.1 Vyhodnocení fotoelektronových spekter 21
4.2 Vyhodnocení REELS spekter 21
4.2.1 Příklady fitovaných REELS spekter 23

5 Diskuze **25**

6 Závěr **27**

7 Seznam použitých zkratek a symbolů **31**

1. Úvod

Fotoelektronová spektroskopie je jednou ze základních metod používaných pro analýzu chemického složení povrchů zkoumaných vzorků. Tato metoda nám podává nejen kvantitativní informaci o zastoupení jednotlivých prvků, ale umožňuje nám rovněž odhalit chemickou strukturu daných sloučenin, tj. vazby mezi atomy. Dále ji lze s výhodou využít ke studiu morfologie vzorku (stanovení tloušťky tenké vrstvy na substrátu apod.), popř. k zobrazování povrchů.

Existují však také situace, kdy použití XPS není dostačující, a je proto nezbytné nalézt adekvátní, komplementární metodu. Chceme-li například studovat nejsvrchnější vrstvu zkoumaného vzorku, je použití XPS, vzhledem k poměrně velké hloubce detekce, nevhodné. Možným řešením je použití metody rozptylu nízkoenergiových iontů (Low Energy Ion Scattering – LEIS), která je naopak citlivá právě na svrchní vrstvu. Dalšími případy, kdy není XPS vhodným nástrojem, je příliš nízká koncentrace sledovaného prvku, alternativně lze použít hmotnostní spektroskopii sekundárních iontů (Secondary Ion Mass Spectroscopy – SIMS), nebo určení chemického složení podpovrchové vrstvy, zde se využívá Rutherfordova spektroskopie zpětně odražených iontů (Rutherford Back-scattering Spectroscopy – RBS).

Jedním z největších omezení XPS je však to, že pomocí této metody nelze detekovat, a tedy ani kvantifikovat vodík. Toto omezení je zvláště nepříjemné v případech, kdy vodík tvoří nemalou část z celkového počtu atomů studované sloučeniny. Tuto podmínku splňují například polymerní látky, které nalézají široké uplatnění v nejrůznějších odvětvích, a s jejich analýzou se tak střetáváme poměrně často. Absence vodíku ve změřeném spektru však znamená, že třeba i nadpoloviční většina všech atomů obsažených v polymeru se pro nás stává „neviditelnou“. Situace je závažná zejména v případě tzv. binárních polymerů, tj. systémů sestávajících pouze ze dvou prvků – uhlíku a vodíku, kde určení koncentrace vodíku je stěžejní pro odhalení chemické podstaty zkoumaného vzorku.

Hlavním cílem této práce bude proto vyvinout metodologii kvantifikace vodíku v polymerních vzorcích pomocí metody REELS (Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy). Důraz přitom bude kladen nejen na provedení příslušných měření XPS a REELS a následné vyhodnocení získaných dat, ale také na pochopení fyzikální podstaty použitých metod a odhalení případných nedostatků a omezení. Práce tak bude moci sloužit jako jakýsi „návod“ pro ty, kdo se zmíněnou metodu chystají použít.

Úvodní část teto práce bude ryze teoretická. Stručně se zde pokusíme vyložit základní teoretické poznatky o XPS. Obdobné analýze následně podrobíme metodu REELS. Experimentální část pak bude zasvěcena vyvinutí účinné metodologie stanovení koncentrace vodíkových atomů. Za tím účelem provedeme měření několika polymerů, konkrétně polyethylenu, polypropylenu, polyvinylalkoholu, teflonu a kaptonu. Na základě vyhodnocení získaných dat stanovíme nejvhodnější postupy pro kvantifikaci vodíku. Závěrem se pokusíme zhodnotit nejen dosažené výsledky, ale rovněž kritické aspekty spojené s použitím metody REELS.

2. Teoretická část

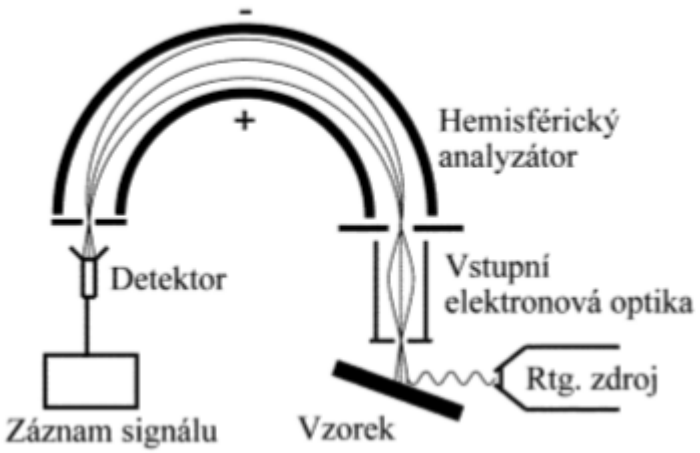
2.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) je jednou z nejpoužívanějších analytických metod současnosti umožňující odhalit nejen prvkové složení zkoumaného materiálu, ale také chemický stav atomů, tj. jak jsou dané atomy vázány ke svému okolí. Tato metoda je založena na fotoelektrickém jevu, jehož teoretické vysvětlení se vyvíjelo několik desetiletí.

Za jeho objevitele je tradičně považován Heinrich Hertz, který v roce 1887 při svých experimentech, jenž měly vést k prokázání existence elektromagnetických vln, zpozoroval, že osvětlení jiskřiště zářením primární jiskry usnadňuje vznik jiskry sekundární. Tomuto efektu se ve svých výzkumech dále věnovali Wilhelm Hallwachs a Alexandr Stoletov, kteří nezávisle na sobě zjistili, že ozáření kovu světlem o frekvenci větší než jistá mezní hodnota, která je určitou charakteristikou daného materiálu, vede k uvolňování záporného náboje. Až roku 1899 identifikoval Joseph John Thomson v nosičích náboje elektrony.

Skutečnost, že k fotoefektu dojde jen tehdy, je-li frekvence dopadajícího záření větší než mezní frekvence, a to nezávisle na intenzitě dopadajícího záření, vedla k tomu, že se získané výsledky nepokusil nikdo fyzikálně interpretovat. Teprve v roce 1905 podal Albert Einstein podrobný popis fyzikální podstaty fotoelektrického jevu. K tomu účelu využil myšlenku existence fotonů – kvant světelné energie. Za tento a další přínosy teoretické fyzice obdržel Einstein roku 1921 Nobelovu cenu.

Popsaný experiment, kdy ozářením vodiče dochází k uvolnění valenčních elektronů, bývá často označován jako vnější fotoelektrický jev. Z hlediska praktického využití je však významnější tzv. vnitřní fotoefekt, při kterém dochází k emisi elektronů z vnitřních vrstev elektronového obalu cílového atomu. Na principu tohoto jevu funguje také XPS, které se budeme podrobně věnovat v této kapitole.



Obrázek 2.1: Experimentální sestava XPS. Obrázek přejat z [15].

2.1.1. Základy XPS

Schéma experimentální sestavy, která je nejběžněji používaná pro XPS, je vyobrazeno na obr. 2.1. Charakteristické rentgenové záření používané pro analýzu je vytvářeno do-

padem elektronů s vysokou energii na anodu, jež je pokryta tenkou vrstvou vhodného materiálu. Mezi nejběžněji používané materiály patří hořčík a hliník. Oba tyto prvky vyhovují požadavkům, které jsou nezbytné pro správnou funkci fotoelektronového spektrometru (viz např. [4]). Dopad elektronů způsobuje emisi rentgenového fotonu [3]. Při použití hořčíkové anody dosahuje emitované záření energie 1253 eV, pro hliníkovou anodu pak 1487 eV [13].

Vzniklé měkké rentgenové záření prochází monochromátorem, který umožňuje dále zmenšit šířku spektrální čáry, a tím zpřesnit měření. Fotony poté dopadají na vzorek, kde jsou pohlceny přítomnými atomy. Je nutné, aby studovaný vzorek byl tzv. UHV kompatibilní, tj. aby nezpůsoboval kontaminaci aparatury.

Pohlcení dopadajícího fotonu o frekvenci ν vede k emisi vnitřního elektronu, pro jehož kinetickou energii E_k platí zákon zachování energie v následující podobě:

$$h\nu = E_k + E_b + \Phi, \tag{2.1}$$

kde $h\nu$ je energie fotonu, E_b je vazebná energie elektronu a Φ je výstupní práce spektrometru, tj. rozdíl energie hladiny vakua a Fermiho meze. Takto je tomu pouze u vodivých vzorků, které jsou díky své elektrické vodivosti schopny kompenzovat náboj, jež je odnášen fotoelektrony.

U nevodivých vzorků však k této kompenzaci nedochází. Skutečnost, že je vzorek po ustálení nabit konstantním nábojem q, je pak třeba zohlednit v celkové energetické bilanci, tedy:

$$h\nu = E_k + E_q + E_b + \Phi, \tag{2.2}$$

kde E_q je modifikace kinetické energie fotoelektronů způsobená elektrickým nábojem přítomným na vzorku.

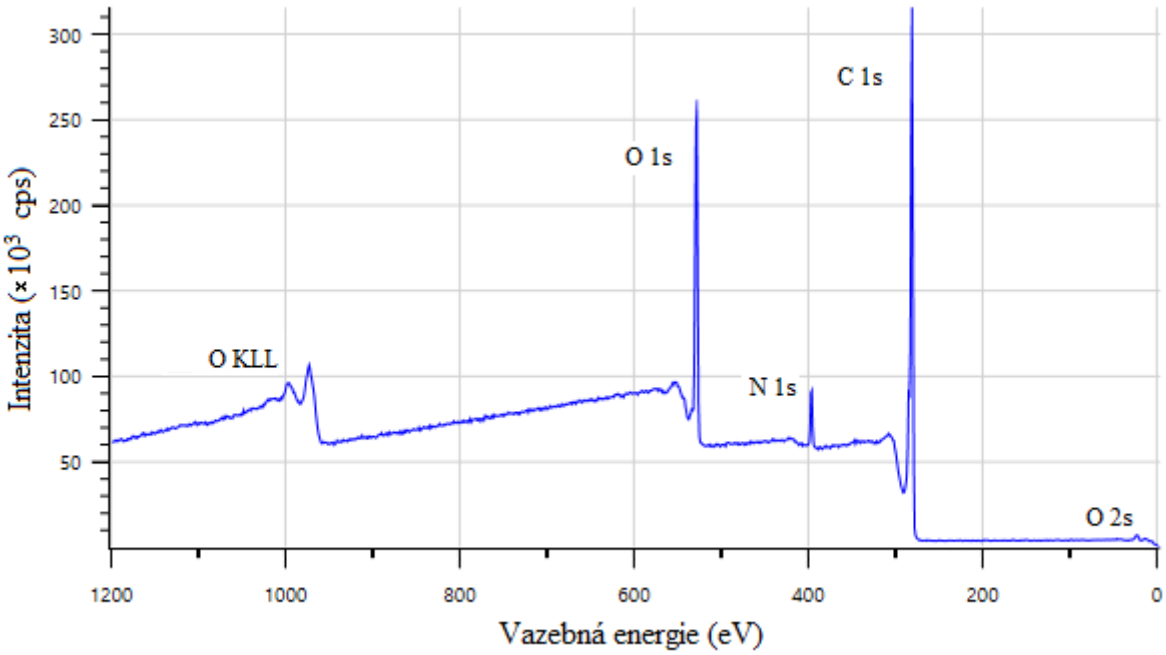
Nabíjení nevodivých vzorků lze však také korigovat prostřednictvím tzv. neutralizéru. Jedná se o elektronový zdroj, který vůči vzorku vysílá elektrony o nízké energii (řádově jednotek eV). Ty jsou přitahovány k nabitému vzorku a jejich „pohlcením“ dochází ke korekci onoho nabití.

Emitované fotoelektrony jsou dále prostřednictvím vstupní elektronové optiky fokusovány do hemisférického analyzátoru, pomocí něhož měříme rozdělení kinetické energie fotoelektronů – fotoelektronové spektrum. Fotoelektrony jsou před vstupem do analyzátoru zpomaleny tak, aby jím procházely se stejnou energii, tzv. průchozí energií (z angl. pass energy). Hodnota průchozí energie zůstává pro všechny elektrony konstantní během celého měření. Pro různé části spektra se tak mění hodnota, o kterou jsou elektrony zpomaleny. Tímto způsobem dosáhneme vysokého rozlišení v celé rozsahu spektra [4].

2.1.2. Fotoelektronové spektrum

Fotoelektronové spektrum udává závislost počtu elektronů detekovaných za jednotku času na kinetické energii. Na obr. 2.2 je vyobrazeno spektrum polymeru známého pod obchodním názvem kapton. Spektrum bylo získáno pomocí monochromatického Al Kα rentgenového záření. Hodnota průchozí energie byla nastavena na 160 eV, což nám umožnilo dosáhnout vysoké intenzity snímaného signálu.

Ve změřeném spektru vidíme hned několik spektrálních čar vystupujících z pozadí. Pozadí spektra je vytvářeno fotoelektrony, které jsou před detekcí neelasticky rozptýleny, a nepřispívají tak k intenzitě fotoelektronových čar.



Obrázek 2.2: Fotoelektronové spektrum kaptonu

Vzhledem k tomu, že atomy různých prvků mají charakteristicky uspořádané energiové hladiny, také detekované fotoelektrony, emitované z atomů různých prvků, mají v souladu se vztahem 2.1 charakteristickou polohu ve spektru. Právě tyto elektrony pak vytváří vlastní fotoelektronové čáry. Tyto čáry značíme chemickou značkou daného prvku a energiovou hladinou, z níž byly detekované elektrony emitovány.

Měřený kapton je tvořen atomy uhlíku, kyslíku a dusíku. Proto ve spektru pozorujeme čáry, v nichž se odráží jednotlivé energiové hladiny atomů těchto prvků. Atomy uhlíku a dusíku vytváří ve spektru jedinou fotoelektronovou čáru, a sice C 1s, resp. N 1s. V případě kyslíku pozorujeme vedle intenzivní čáry O 1s ještě čáru O 2s velmi nízké intenzity, a to v oblasti malých vazebných energií.

Poloha fotoelektronových čar však není určena pouze tím, z atomu jakého prvku pochází detekované elektrony. Atomy, jež jsou vázány na atomy různých prvků, nebo jsou v různém oxidačním stavu způsobují měřitelný, tzv. chemický posuv. Na základě chemického posuvu jsme tak schopni rozlišit odlišně vázané atomy téhož prvku.

V předchozím textu jsme používali výraz spektrální (fotoelektronová) *čára*. Tento výraz však není v určitém smyslu korektní, protože struktury pozorované ve spektru mají určitou šířku. Často se proto hovoří o fotoelektronovém *píku*. Tvar těchto píků lze obecně popsat konvolucí gaussovské a lorentzovské křivky. Šířka píku je pak ovlivněna přirozenou pološířkou vnitřní hladiny, tvarem charakteristické rentgenové čáry a příspěvkem analyzátoru, který je však možné efektivně snížit volbou vhodné průchozí energie.

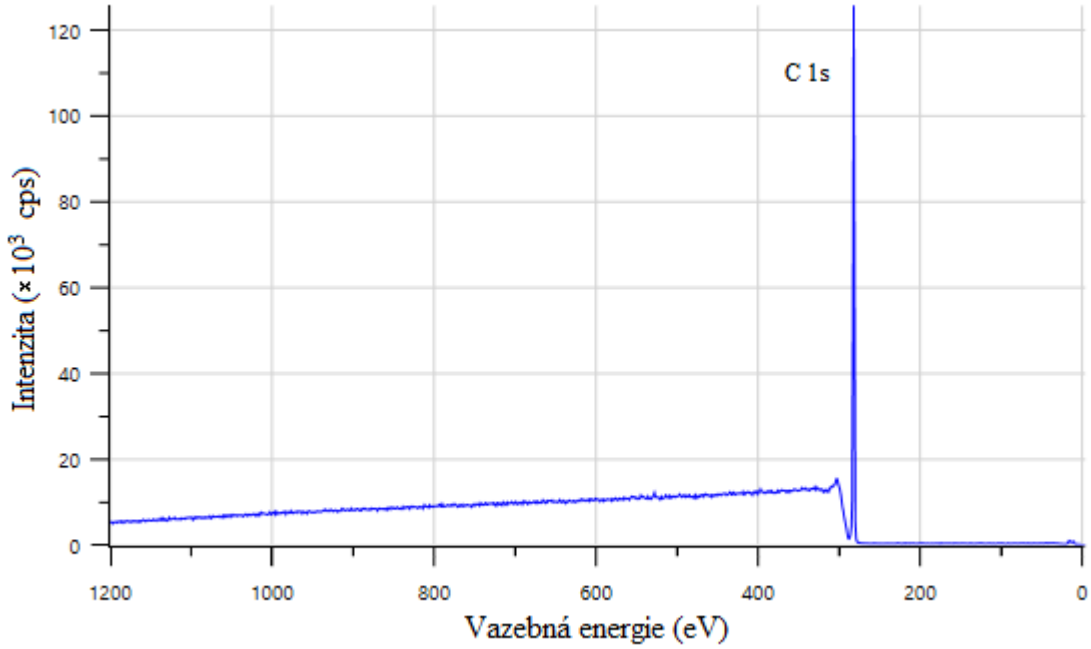
Vyjma vlastních fotoelektronových čar pozorujeme ve spektru kaptonu (obr. 2.2) ještě jeden viditelný signál, a to na energii přibližně 1000 eV. Jedná se o sérii Augerových čar atomů kyslíku. Tento signál vzniká v důsledku zaplnění elektronové vakance, vzniklé emisí elektronu z vnitřní hladiny, některým energeticky výše položeným elektronem. Při tomto procesu dochází k emisi fotonu nebo Augerova elektronu, který je následně detekován. Sérii Augerových čar pak značíme trojicí písmen, jež udávají po řadě hladiny, mezi nimiž

dochází k přesunu elektronu, a hladinu, ze které pochází detekovaný elektron. V případě diskutovaného kyslíku tak ve spektru pozorujeme sérii čar O KLL.

2.1.3. Absence vodíku ve fotoelektronovém spektru

Velkým omezením při studiu povrchů metodou XPS je, že změřené spektrum neobsahuje informaci o přítomnosti vodíku ve zkoumaném vzorku. Pro odhalení chemické struktury daného materiálu je však právě tato informace mnohdy stěžejní.

Typickým příkladem látek s vysokým podílem vodíkových atomů jsou polymery, jímž se budeme primárně věnovat v této práci. Právě pro tuto skupinu materiálů totiž představuje kvantifikace vodíku důležitý krok pro objasnění chemické struktury, zvláště pak jedná-li se o tzv. binární polymery, tedy systémy sestávající pouze z atomů uhlíku a vodíku.



Obrázek 2.3: Fotoelektronové spektrum polyethylenu

Fotoelektronové spektrum takového polymeru je vyobrazeno na obr. 2.3. Spektrum bylo měřeno při průchozí energii 80 eV, přičemž fotoelektrony byly buzeny monochromatickým Al Kα rentgenovým zářením. Zkoumaný vzorek byl před měřením očištěn svazkem iontových klastrů. Je patrné, že jedinou spektrální čarou, kterou lze pozorovat, je čára C 1s. Analýza takového spektra nám proto dává jen omezené možnosti pro popis struktury dané sloučeniny, a to přesto, že se jedná o nejjednodušší existující polymer – polyethylen.

Našim prvním úkolem je proto nalézt vhodnou komplementární metodu, s jejíž pomocí odstraníme diskutovaný nedostatek XPS. Přestože existuje řada metod umožňujících detekci a kvantifikaci vodíku, my využijeme skutečnosti, že námi použitá aparatura XPS obsahuje přídavný elektronový zdroj. Ten je schopen produkovat elektrony o energii až 2 keV. Tato energie je dostatečná pro to, abychom zdroj využili pro elektronovou spektroskopickou metodu REELS, jejímuž popisu se budeme věnovat v následující kapitole.

2.2. Spektroskopie ztráty energie odražených elektronů

Spektroskopie ztráty energie odražených elektronů (Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy – REELS) je založena na analýze rozdělení kinetické energie elektronů elasticky rozptýlených na pevném povrchu. Na rozptyl elektronů lze v prvním přiblížení pohlížet jako na binární kolizi mezi elektronem a jádrem cílového atomu. V důsledku hmotnosti jádra, jež je nerovnatelně větší ve srovnání s hmotností energetického elektronu, by energie elektronů před a po kolizi měla být totožná.

Ve spektru pak elastický rozptyl způsobuje vznik intenzivního píku v oblasti energie primárního elektronového svazku. Tento pík je ze zjevných důvodů běžně označován jako elastický pík.

V roce 1967 však bylo prokázáno, že energie „elasticky“ rozptýlených elektronů je zredukována o tzv. energii zpětného rázu (z angl. recoil energy), jež je předána cílovému atomu [2]. Primární elektrony tedy prochází kvazi-elastickým rozptylem nazývaným též efekt zpětného rázu (z angl. recoil effect), kde jejich energiová ztráta závisí na atomové hmotnosti rozptylujícího atomu [2].

Předpoklad elastického rozptylu jednotlivými atomy, a ne krystalem jako celkem byl v roce 1993 potvrzen [11]. Zároveň byla vyslovena myšlenka využití závislosti energiové ztráty na atomové hmotnosti pro analýzu prvkového složení. V kapitole 2.2.2 se přesvědčíme o tom, že velikost energie zpětného rázu je obecně velmi malá. V praxi je proto zapotřebí zařízení s vysokým rozlišením, které by dokázalo izolovat jednotlivé komponenty elastického píku. Z toho důvodu zaznamenala zmíněná metoda největší rozvoj až v posledních dvou dekádách.

Komerčně dostupné spektrometry používané pro XPS jsou však schopné odlišit signály způsobené lehkými prvky, typicky vodíkem. Tento fakt dal vzniknout alternativní metodě pro detekci a kvantifikaci vodíku, někdy též nazývané EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy), jež byla v minulosti úspěšně použita pro studium hydrogenovaných uhlíkových vrstev [7], vodíkem terminovaného diamantového povrchu [8], nebo polymerních vrstev [12]. Rovněž byla prozkoumána možnost rozpoznání jednotlivých izotopů vodíku přítomných v površích [10, 16].

2.2.1. Fyzikální princip REELS

Popis fyzikálního principu metody REELS je založený na jednoduchém rozptylovém modelu, který předpokládá, že detekované elektrony prochází pouze jedním kvazi-elastickým rozptylem, a poté vstupují do analyzátoru. Tento proces generuje ve spektru elastický pík, který je při rozptylu na harmonicky vázané pevné látce popsán Gaussovskou rozptylovou funkcí, vycentrovanou na energii E_r zpětného rázu [14], tedy:

$$f(E_b) = H \exp\left(\frac{(E_b - E_r)^2}{2\sigma^2}\right). \tag{2.3}$$

Experimentálně bylo prokázáno, že pružný rozptyl není způsoben hmotou celého krystalu, ale jednotlivými kvazi-volnými atomy v tepelném pohybu [2]. Toto je však splněno pouze pro určitou geometrii úlohy, jmenovitě pro velké rozptylové úhly θ ($\theta > 45°$), kdy nejsou pozorovány elektronové interference, které jsou důsledkem interakce elektronů s krystalovou mřížkou [2].

Energiová ztráta E_r vyplívá ze zákonů zachování energie a hybnosti. Pro stacionární atom o hmotnosti M, který rozptyluje elektrony o hmotnosti m_e a energii E_0 pod úhlem rozptylu θ, je dána vztahem [11]:

$$E_r = 4\frac{m_e}{M}E_0 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right). \tag{2.4}$$

Atomové vibrace však způsobují rozšíření spektrální čáry rozptýlených elektronů, tzv. Dopplerův rozptyl, kde odchylka σ Gaussovského píku je dána vztahem [14]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{4}{3}E_r E_k}, \tag{2.5}$$

kde E_r je energie zpětného rázu dané spektrální čáry a E_k je energie tepelného pohybu atomu, která je podle klasické teorie definována jako:

$$E_k = \frac{3}{2}k_B T, \tag{2.6}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a T teplota.

Z hlediska vyhodnocení měřeného spektra je výhodnější vyjádřit šířku spektrální čáry namísto odchylky σ pomocí položířky ΔE_r (popř. FWHM, z angl. Full Width at Half Maximum), která je definována jako plná šířka píku v polovině jeho výšky. Z obecné relace 2.3 lze odvodit následující vztah mezi položířkou a odchylkou σ:

$$\Delta E_r = \sigma\sqrt{8\ln 2}. \tag{2.7}$$

Kombinací vztahů 2.5, 2.6 a 2.7 získáme následující vyjádření parametru ΔE_r, které využijeme při vyhodnocování dat:

$$\Delta E_r = 8\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\sqrt{\frac{m_e}{M}E_0 k_B T \ln 2}, \tag{2.8}$$

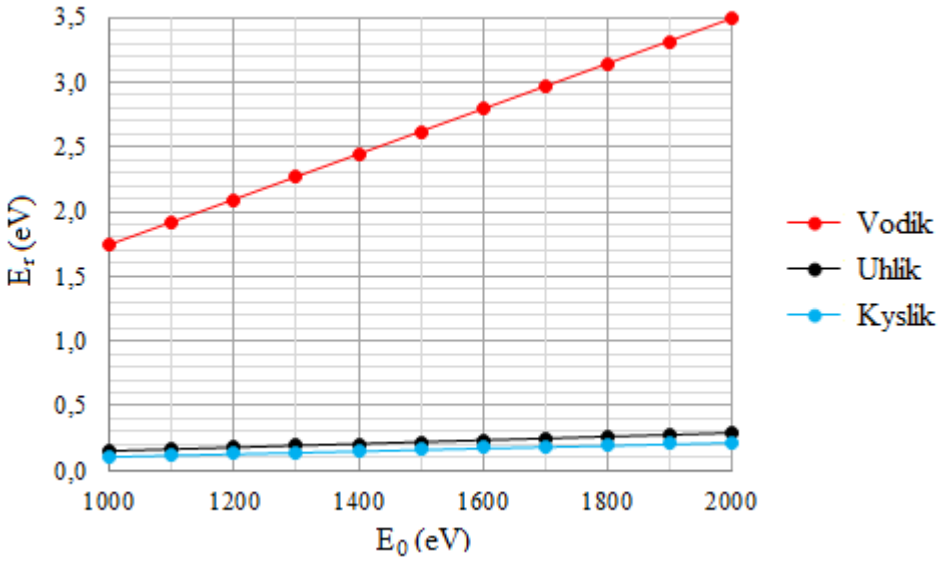
kde význam jednotlivých veličin byl popsán dříve.

Uvedená teorie vycházela z předpokladu jediného kvazi-elastického rozptylu elektronu na cílovém atomu. Alternativní vztahy popisující energiové ztráty by vycházely při zahrnutí několika rozptylových událostí namísto jediné [11]. Platnost předpokladu jediného rozptylu byla však ověřena již prvními experimenty [2]. Také simulace elektronových trajektorii metodou Monte Carlo potvrdili dominantní vliv jediného elastického rozptylu [17].

„Důvodem, proč se vícenásobné elastické rozptylové procesy neuplatňují, je jejich malý účinný průřez. Ve změřeném spektru se nicméně mohou projevit nepružné vícenásobné rozptylové procesy, jejichž účinné průřezy jsou naopak velké. Tyto procesy jsou však spojené s velkou energetickou ztrátou primárních elektronů a nejsou tedy zaznamenány v okolí elastického píku.“[2]

2.2.2. Kvantifikace vodíku

Detekce vodíku metodou REELS je založena na průchodu elektronů kvazi-elastickým rozptylem na cílových atomech. Skutečnost, že atomy různých prvků přítomných ve vzorku



Obrázek 2.4: Závislost energie zpětného rázu na energii primárních elektronů.

mají odlišnou hmotnost, způsobuje, že změřený elastický pík je složen z několika komponent o rozdílném energiovém posuvu E_r.

Obr. 2.4 zobrazuje závislost energiového posuvu E_r na energii E_0 elektronů primárního svazku pro vybrané prvky (konkrétně pro vodík, uhlík a kyslík), které jsou typicky součástí polymerních látek. Při pohledu na tento obrázek je zjevné, že energetický posun a zejména vzájemná vzdálenost komponent příslušících těžším prvkům je velmi malá, často blízká rozlišovací schopnosti analyzátorů XPS spektrometrů.

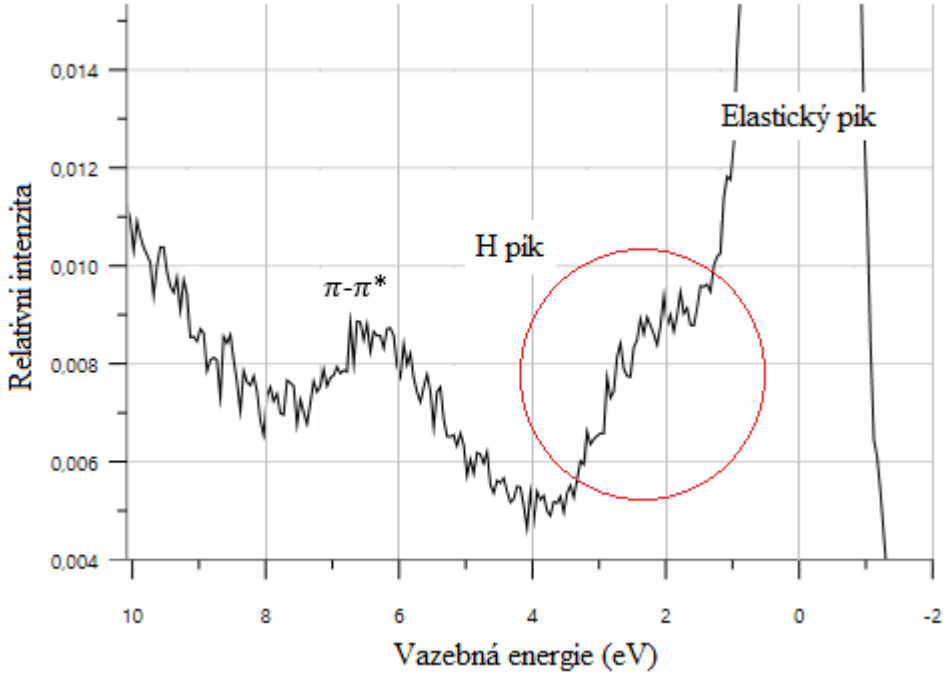
Zcela jiná je však situace u vodíku. Kvůli malé hmotnosti jeho atomů je hodnota energie zpětného rázu mnohonásobně vyšší než u ostatních prvků a jemu příslušející signál tak lze zřetelně rozlišit od jiných, zejména pak při zvyšující se primární energii elektronů, kdy se, v souladu se vztahem 2.4, lineárně zvětšuje také energie zpětného rázu.

Na obr. 2.5 je zachyceno REELS spektrum kaptonu, jednoho z námi studovaných polymerů. Spektrum, jež bylo změřeno při energii primárních elektronů $1,5\,\mathrm{keV}$ a rozptylovém úhlu $\theta = 127\,°$, zobrazuje v detailu elastický pík, jehož intenzita byla normována. Pozorovány jsou energiové ztráty E_r do hodnoty $10\,\mathrm{eV}$, přičemž horizontální osa byla posunuta tak, aby pozice elastického píku odpovídala nulové energetické ztrátě.

Při zvoleném vertikálním zvětšení je velmi dobře rozeznatelný pík vzniklý v důsledku kvazi-elastického rozptylu na vodíkových atomech přítomných ve vzorku. V následujícím textu jej bude označovat jako „H pík“. Elastický pík je pak generován elektrony rozptýlenými na atomech zbylých prvků, v případě kaptonu se jedná o atomy uhlíku, kyslíku a dusíku.

Kromě zmíněných (kvazi-)elastických píků se ve spektru REELS objevuje ještě jeden pík, jehož energiový posun činí přibližně 6 až 7 eV. Tento pík vzniká v důsledku stimulovaných přechodů π elektronů mezi vazebným a antivazebným elektronovým orbitalem a bývá běžně označován jako π-π^* ztrátový pík. Jeho přítomnost ve spektru je tak podmíněna existencí π vazeb ve zkoumané sloučenině. Kapton, jehož spektrum zde popisujeme, obsahuje ve své monomerní jednotce hned několik benzenových jader. Ta jsou charakteristická šesti elektronovým delokalizovaným π-systémem, který přispívá ke stabilitě této struktury. Právě přítomnost aromatických kruhů v makromolekule kaptonu vede ke vzniku

diskutovaného píku ve spektru REELS. Jak se později přesvědčíme, energetická pozice π-π^* ztrátového píku je nezávislá na energii primárního elektronového svazku.



Obrázek 2.5: Detail REELS spektra kaptonu.

Kvantifikace vodíku je založena na experimentálním stanovení poměru intenzity H píku I_{H} a intenzity elastického píku I_E. Tento poměr by měl z pochopitelných důvodů odpovídat teoreticky stanovené hodnotě, tj. v případě binárního polymeru:

$$\frac{I_{\mathrm{H}}}{I_E} = \frac{n_{\mathrm{H}} \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{C}} \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{C}}}, \tag{2.9}$$

kde n_{H}, resp. n_{C}, je relativní počet atomů vodíku, resp. uhlíku, a $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{H}}$, resp. $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{C}}$, je diferenciální účinný průřez definující pravděpodobnost elastického rozptylu pro vodík, resp. uhlík.

Z rovnice 2.9 lze již snadno odvodit vztah pro stanovení koncentrace vodíkových atomů v binárních systémech:

$$\frac{n_{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{C}}} = \frac{I_{\mathrm{H}}}{I_E} \frac{\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{C}}}{\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{H}}}. \tag{2.10}$$

Analogickým způsobem bychom odvodili také vztahy pro určení koncentrace vodíku v prvkově rozmanitějších systémech. Elastický pík je v takových systémech tvořen několika komponenty a jeho teoretická intenzita je tak dána součtem příspěvků těchto komponent. V případě obecného polymeru sestávajícího z atomů N různých prvků bychom po sérii algebraických úprav odvodily následující vztah:

$$\frac{n_{\mathrm{H}}}{\sum_{X=1}^{N-1} n_{\mathrm{X}}} = \frac{I_{\mathrm{H}}}{I_E} \frac{\sum_{X=1}^{N-1} \alpha_{\mathrm{X}} \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{X}}}{\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{H}} \sum_{X=1}^{N-1} \alpha_{\mathrm{X}}}, \tag{2.11}$$

kde n_{X}, resp. $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{X}}$, je relativní počet atomů, resp. diferenciální účinný průřez elastického rozptylu elektronů, prvku X a α_{X} je koeficient definovaný jako:

$$\alpha_{\mathrm{X}} = \frac{n_{\mathrm{X}}}{n_1}, \tag{2.12}$$

přičemž prvek X = 1 je libovolně zvolen.

Poměr intenzit v rovnicích 2.10, 2.11 určíme vždy vyhodnocením změřeného REELS spektra, zatímco diferenciální účinné průřezy elastického rozptylu elektronů pro danou energii primárního svazku E_0 a daný úhel rozptylu θ vyčteme z databáze Národního institutu standardů a technologie (NIST) [9].

3. Experimentální část

3.1. Fotoelektronový spektrometr

Pro provedení potřebných měření využijeme zařízení AXIS Supra od firmy Kratos v CEITEC. Toto zařízení se skládá ze dvou základních komor: zakládací komory, nazývané též Flexi-lock, a hlavní komory, tzv. SAC (z angl. sample analysis chamber).

Flexi-lock slouží ke vkládání vzorků do aparatury. Je zde udržován stálý podtlak, jehož hodnoty jsou řádově 10^{-7} až 10^{-8} Torr. Při vkládání vzorků je komora zavzdušněna a po jejich vložení opět vyčerpána na požadovaný tlak pomocí turbomolekulárních výměv.

Vzorky jsou upevňovány na speciální držáky tzv. bary, kterých je k dispozici hned několik různých typů. Různé typy umožňují v případě potřeby např. otáčení, nebo zahřívání a chlazení vzorků. Vzorek je k příslušnému baru připevněn buď pomocí měděné (alternativně uhlíkové) lepící pásky nebo mechanicky pomocí šroubků. V našich experimentech jsme na bar nekladli žádné speciální požadavky. K upevnění jsme pak používali výhradně měděnou lepící pásku.

Držák se vzorkem je poté vložen do zásobníku zakládací komory, která je následně čerpána. Flexi-lock disponuje také optickou kamerou umožňující pořídit během čerpání obraz baru se vzorky. Na pořízené fotografii jsme dále definovali pozice analyzovaných oblastí.

Po dosažení optimálního tlaku v komoře Flexi-lock je bar i se vzorkem přemístěn automatizovaným mechanickým systémem do SAC. V SAC jsou udržovány podmínky velmi vysokého vakua, které jsou žádoucí pro bezchybnou funkci spektrometru. Hodnota tlaku se během měření řádově pohybuje okolo 10^{-8} Torr a je udržována pomocí turbomolekulární a titanové sublimační výměvy.

Před započetím vlastních měření je nejprve nezbytné nastavit korektní z pozici, tj. výšku, pro definované oblasti. Tuto pozici jsme nastavili nejprve „manuálně“, kdy jsme plynule měnili pozici z a tím fokusovali mikroskopický obraz povrchu vzorku. Pro zpřesnění jsme poté využili metodu *AutoZ*, která hledá optimální výšku pro analýzu pomocí spektroskopie. Metoda *AutoZ* začíná „hrubou“ stopou, která pořídí snímek každých $0,5$ mm. Poté následuje jemnější stopa, kdy je v okolí píku první stopy pořízen snímek každých $0,05$ mm pro jemné vyladění výšky z.

SAC disponuje několika porty s přímým pohledem na pozici analyzovaného vzorku, které umožňují vybavit ji vyjma hlavního monochromatického Al rentgenového zdroje přídavnými excitačními zdroji (např. UV He výbojka nebo duální achromatický Al/Mg rentgenový zdroj). V našich experimentech využijeme toho, že použitá aparatura je vybavená elektronovým zdrojem, který může být použit pro měření REELS.

Komora disponuje také Ar klastrovým iontovým zdrojem (Gas Cluster Ion Source – GCIS). Iontové klastry Ar_n^+ jsou vytvářeny principem adiabatické expanze a mohou být urychleny na energii 5 až 20 keV. Pomocí Wienova filtru je pak prováděna volba střední velikosti n klastru (mezi 500 a 3000 atomy Ar). Iontový zdroj je možné využít v módu klastrů k čištění vzorků odprašováním.

K analýze energie elektronů při spektroskopickém měření pak slouží 180° hemisférický analyzátor.

Podrobnější informace o používané aparatuře lze nalézt na oficiálních stránkách výrobce [1].

3.2. Vzorky a měření XPS

Jak již bylo zmíněno, v této práci se budeme zabývat polymerními látkami, konkrétně se jedná o polyehylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylalkohol (PVA), teflon (PTFE) a sloučeninu známou pod obchodním názvem kapton.

V případě PVA použijeme jako vzorek krystalický polyvinylalkohol určený pro laboratorní účely. PVA se vyrábí alkalickou hydrolýzou polyvynilacetátu. Tato reakce však není úplná. Vzniklý polyvinylalkohol tak stále obsahuje určité množství polyvinylacetátových skupin. Tato skutečnost je pro naše účely velmi důležitá, neboť ovlivňuje koncentraci vodíkových atomů. Výhodou použitého vzorku však je, že máme garantované procentuální zastoupení nehydrolyzovaných skupin. V našem případě činí jejich podíl 20 % z celkového obsahu.

Pro studium ostatních polymerů použijeme vzorky běžně dostupné v UHV laboratořích v CEITEC (kaptonovou a teflonovou pásku apod.). U těchto vzorků tak nemáme garantovanou čistotu, a tedy ani obsah atomů vodíku. Před vložením do zakládací komory byly tyto vzorky očištěny izopropylalkoholem, čímž jsme odstranili alespoň případné povrchové nečistoty.

Po přesunu vzorků do SAC a nastavení optimální výšky pro analýzu vzorků (viz kap. 3.1) jsme přistoupili k měření fotoelektronových spekter. Vzhledem k tomu, že všechny zkoumané vzorky jsou nevodivé, bylo zapotřebí korigovat nabíjení prostřednictvím neutralizéru. Defaultní parametry neutralizace, zejména pak proud elektronů o hodnotě $0,43$ A, byly adekvátní pro většinu vzorků. V případě PP a teflonu jsme však v prvních změřených spektrech pozorovali „zdvojení“ spektrálních čar, které indikuje nabíjení vzorků. Z posunu píků na pozice vyšších vazebných energií jsme dále usoudili, že se jedná o nabíjení kladným nábojem. Řešení tak spočívalo ve zvětšení proudu neutralizačních elektronů, konkrétně na hodnotu $0,50$ A. V případě teflonu bylo navíc zapotřebí snížit emisní proud fotoelektronů.

Fotoelektronová spektra v širokém intervalu vazebných energii (0 až 1200 eV) byla měřena při průchozí energii 80 eV, přičemž fotoelektrony byly buzeny monochromatickým Al Kα rentgenovým zářením. Emisní proud fotoelektronů jsme pak nastavili na 15 mA (resp. 10 mA pro teflon). Tyto podmínky nám zaručili vysokou intenzitu snímaného signálu a postačující rozlišení.

Poznamenejme, že v průběhu hlavní fáze našich měření, jejíž výsledky budeme prezentovat v této práci, jsme neměli k dispozici zdroj GCIS. Z toho důvodu nebyly zkoumané vzorky (vyjma vzorku PE dále označovaného jako 1.2e) očištěny iontovými klastry, jak bylo původně zamýšleno. Předpokládáme proto znatelný vliv kontaminace zkoumaných povrchů na výsledky kvantitativní analýzy. Zmíněný vzorek 1.2e polyethylenu byl očištěn klastry $2,5$ keV Ar^+_{500}.

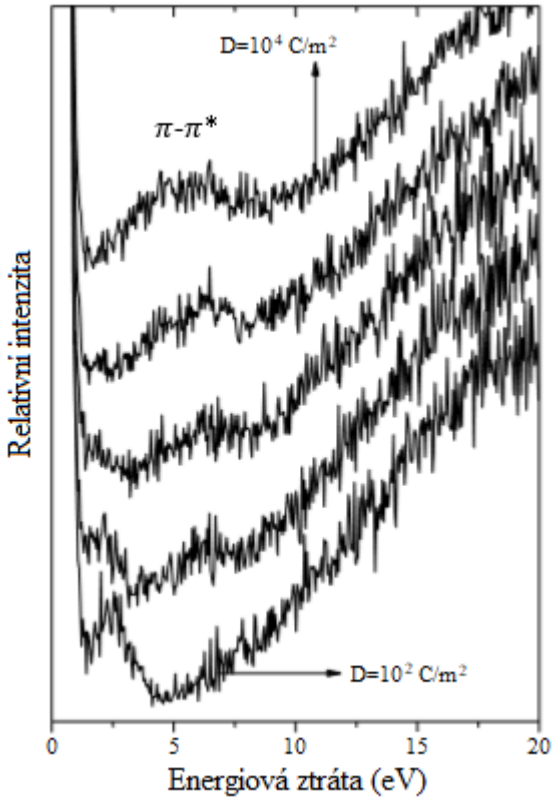
Na základě změřených spekter jsme odhalili kontaminaci PE a PP. Vzorky PE (kromě vzorku 1.2e) byly znatelně kontaminovány atomy kyslíku a dusíku. V případě PP byla zjištěna mírná kontaminace kyslíkem. Ostatní zkoumané látky však viditelnou kontaminaci cizorodými prvky nevykazovaly.

Dále byla měřena detailní spektra jednotlivých píků. Použito bylo opět monochromatické Al Kα rentgenové záření a stejné hodnoty emisního proudu fotoelektronů (15, resp. 10 mA). Průchozí energie byla však tentokrát nastavena na 20 eV. Zvolené parametry nám zajistili dostatečnou sílu signálu, ale především dosažení vysokého rozlišení, jež je žádoucí pro přesnou kvantitativní analýzu.

3.3. Experimentální podmínky a měření REELS

Po změření fotoelektronových spekter zkoumaných vzorků jsme přistoupili k měření REELS. Při těchto měření dopadají elektrony o definované energii na povrch vzorku, kde dochází ke kvazi-elastickému rozptylu, a některé z nich následně vstupují do analyzátoru a jsou detekovány.

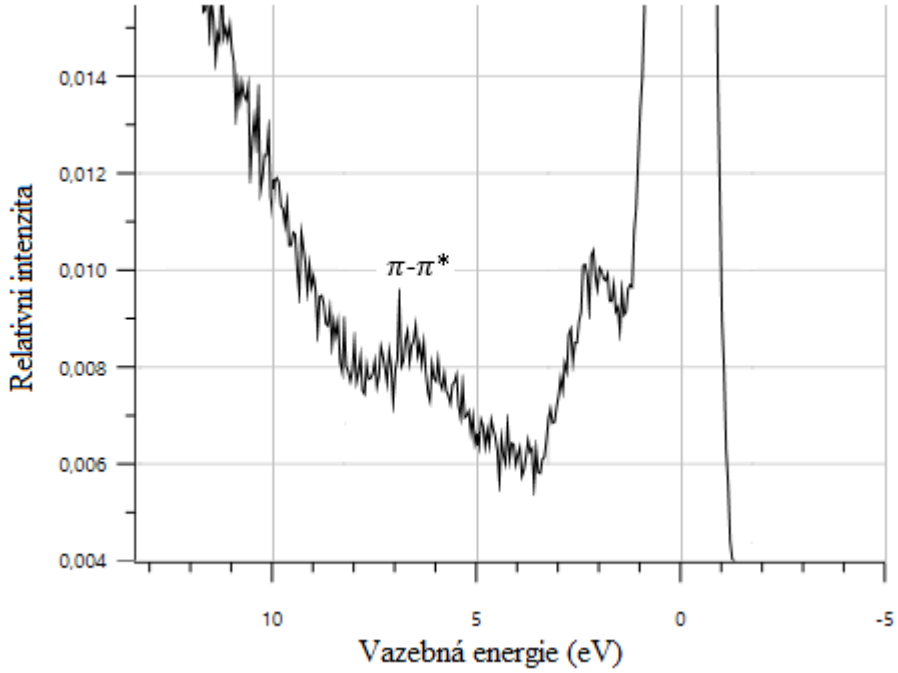
Chceme-li však metodu REELS použít pro stanovení koncentrace vodíkových atomů, je třeba si uvědomit, že ozáření vzorku elektronovým svazkem vede u mnohých materiálů k degradaci, a především ke stimulované desorpci vodíku [3]. Velmi důležitým parametrem měření se ukazuje být celková elektronová dávka D definovaná jako náboj dopadnutý na jednotku plochy. Vliv elektronové dávky nejlépe ilustruje obr. 3.1.



Obrázek 3.1: Spektra REELS polymethylmethakrylátu. Velikosti elektronové dávky jsou postupně (zdola nahoru): $1 \cdot 10^2$, $6 \cdot 10^2$, $1,7 \cdot 10^3$, $4 \cdot 10^3$ a $1 \cdot 10^4$ C/m^2. Obrázek přejat z [7].

Z obrázku je patrné, že při zvětšování elektronové dávky intenzita vodíkového píku klesá, až pík nakonec zcela vymizí. Zároveň pozorujeme vzrůst intenzity signálu v oblasti vyšších vazebných energií. Jedná se o vznikající π-π^* ztrátový pík, o němž jsme hovořili v kap. 2.2.2. Obdržené výsledky tak lze interpretovat tak, že dochází ke stimulované desorpci vodíkových atomů za současné kreace π vazeb v polymerním řetězci.[7]

Obdobné výsledky, kdy při vysokých elektronových dávkách docházelo k desorpci vodíku a tvorbě π vazeb, jsme pozorovali i u námi studovaných polymerních látek. Na obr. 3.2 vidíme spektrum PE měřené při elektronové dávce řádově několika stovek C/m^2. Ve spektru je patrný poměrně intenzivní π-π^* ztrátový pík, a to přesto, že PE ve svém řetězci neobsahuje násobné vazby. Jeho přítomnost je opět zapříčiněna výše popsaným mechanismem.



Obrázek 3.2: Detail spektra REELS polyethylenu. Spektrum bylo buzeno elektrony o energii 1500 eV. Průchozí energie byla nastavena na 5 eV. Povrch vzorku byl před měřením očištěn klastry 2, 5 keV Ar^{+}_{500}.

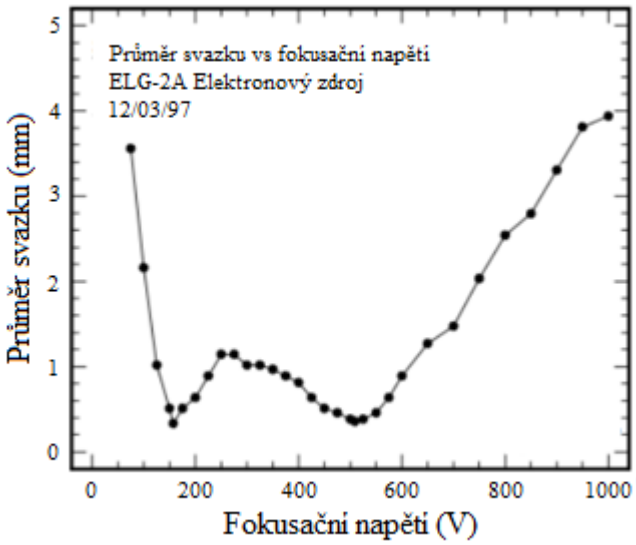
Ze zmíněných důvodů je proto nezbytné provádět měření REELS při takových experimentálních podmínkách, které minimalizují elektronovou dávku, a tím i možné degradační procesy. Je zapotřebí pečlivě volit parametry primárního elektronového svazku, zejména jeho proud a velikost stopy, ale také celkový čas probíhajícího měření. Vhodnou kombinací těchto parametrů lze nejen minimalizovat indukované poškození materiálu ale také dosáhnout optimální intenzity signálu.

Vzhledem k tomu, že intenzita elastického píku bývá zpravidla značná, je možné snížit proud dopadajícího elektronového svazku na velmi malé hodnoty. K měření REELS spekter využijeme elektronový zdroj ELG-2/EGPS-1022 [5], kde elektrony jsou produkovány termoemisí ze žhavené katody. Proud svazku tak lze efektivně měnit pomocí napětí na zdroji ohřívajícím vlákno katody.

Příliš velké snížení proudu dopadajícího elektronového svazku by však vedlo ke značnému poklesu intenzity snímaného signálu. Vhodným způsobem, jak dosáhnout malé elektronové dávky a zároveň zachovat solidní intenzitu signálu, je defokusovat elektronový svazek, tj. zvětšit plochu stopy.

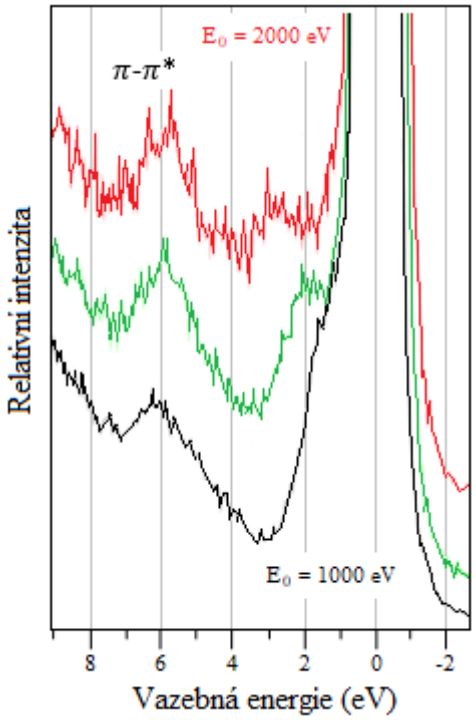
Průměr elektronového svazku při průchodu uzemněnou aperturou na konci elektronového zdroje lze kontrolovat pomocí fokusačního napětí. Závislost průměru svazku na hodnotě fokusačního napětí pro danou energii je ilustrována na obr. 3.3. Pro mnohé aplikace jsou významné zejména polohy minim, které jsou silně závislé na energii svazku. V tomto případě získáváme minimální průměry pro napětí 150, resp. 500 V. V našich experimentech však nastavíme vyšší hodnotu napětí, jenž bude navíc stejná pro všechny energie. Vycházíme přitom z předpokladu, že se při daném napětí průměr svazku s energii příliš nemění. Pro velké fokusační napětí je tento předpoklad vcelku oprávněný.

Velmi důležitou vlastností metody REELS, kterou je třeba zohlednit při volbě parametrů měření, je její povrchová citlivost. Informační hloubka REELS závisí na neelastické



Obrázek 3.3: Závislost průměru elektronového svazku na fokusačním napětí pro energii 750 eV. Obrázek přejat z [6].

střední volné dráze elektronů (IMFP, z angl. inelastic mean free path) v příslušném materiálu [12]. Velikost IMFP je pak závislá na energii primárních elektronů, lze ji tedy snadno a efektivně měnit. Použitý elektronový zdroj je schopen produkovat elektrony o energii až 2,0 keV. I pro tuto energii je však informační hloubka REELS menší než u XPS [12]. Skutečnost, že použité metody mají jinou informační hloubku, je třeba mít na paměti, neboť může způsobovat nesrovnalosti při pozdější kvantitativní analýze.



Obrázek 3.4: Nezávislost π-π^* ztrátového píku na energii primárního svazku. Zobrazená spektra kaptonu byla měřena při energiích 1000, 1500 a 2000 eV.

Z hlediska volby energie primárního svazku je na místě uvést další kritický aspekt spojený s použitím metody REELS. Již v teoretické části této práce (kap. 2.2.2) jsme hovořili o přítomnosti π-π^* ztrátového píku ve spektru kaptonu. Na základě provedených experimentů nyní víme, že jeho pozice ve spektru je nezávislá na energii primárního svazku. Tento závěr ilustruje obr. 3.4, zobrazující několik spekter kaptonu měřených při vzrůstající energii primárních elektronů. Zmíněná skutečnost však může způsobovat chyby při kvantitativní analýze. Použijeme-li totiž při měření elektrony o příliš velké energii, může docházet ke spektrálnímu překryvu π-π^* ztrátového a H píku. Zkoumáme-li tedy látky obsahující π vazby, je třeba vhodně zvolit energii primárních elektronů.

Před započetím vlastního měření bylo nejprve nezbytné vypnout všechny ostatní zdroje (rentgenový zdroj, GCIS apod.). Dále je třeba si uvědomit, že při rozptylu elektronů nedochází k nabíjení vzorku kladným nábojem, a proto není na místě ani použití neutralizéru. Na základě provedených měření jsme pak zvolili následující podmínky.

Jednotlivá spektra byla buzena elektronovými svazky o energii 1000, 1200 a 1400 eV, přičemž svazkem o dané energii byl ozařován vždy jediný izolovaný vzorek každého polymeru. Rozptylový úhel $\theta = 127°$ byl stejný pro všechna měření. V zájmu potlačení stimulované desorpce vodíku byl svazek defokusován na stopu o průměru 3 mm a proud I_s elektronů dopadajících na vzorek byl snížen na cca 50 nA. Pro maximální potlačení přirozeného šumu byla spektra měřena ve dvou cyklech, každý z nich trval 120 s. Tyto podmínky nám zaručili velikost elektronové dávky D v rozsahu 1–2 C/m^2. Konkrétní experimentální podmínky pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v tab. 3.1.

Žádoucí bylo též dosažení vysokého rozlišení. Průchozí energie analyzátoru byla proto nastavena na minimální možnou hodnotu, tj. 5 eV. Vyšší rozlišení jsme dále zajistili omezením vstupní štěrbiny analyzátoru na 110 μm, ovšem bylo to za cenu snížení intenzity spektra. Při elektrostatickém fokusování rozptýlených elektronů byla však i přesto síla signálu dostatečná.

Tabulka 3.1: Experimentální podmínky při měření REELS

Polymer	Vzorek	Energie E_0 (eV)	Proud I_s (nA)	El. dávka D (C/m^2)
PE	1.0	1000	47	1,60
	1.2	1200	45	1,53
	1.2e	1200	57	1,94
	1.4	1400	49	1,66
PP	1.0	1000	49	1,66
	1.2	1200	53	1,80
	1.4	1400	48	1,63
PVA	1.0	1000	39	1,32
	1.2	1200	52	1,77
	1.4	1400	47	1,60
PTFE	1.0	1000	51	1,73
	1.2	1200	50	1,70
	1.4	1400	50	1,70
kapton	1.0	1000	47	1,60
	1.2	1200	50	1,70
	1.4	1400	50	1,70

4. Vyhodnocení dat

4.1. Vyhodnocení fotoelektronových spekter

K vyhodnocení fotoelektronových spekter jsme využili software *UNIFIT 2013*. Jedná se o fitovací program, který hledá iteračním procesem fit, jenž nejlépe vystihuje tvar dané spektrální čáry.

Prvním důležitým krokem při extrakci kvantitativní informace ze změřeného spektra je odečet pozadí. Pozadí je utvářeno v důsledku brzdného rentgenového záření a neelastických kolizí fotoelektronů. K odečtu pozadí využijeme tzv. Shirleyho metodu, která bývá obecně používána nejčastěji. Tato metoda patří mezi aproximativní postupy, a není tedy založena na teoretickém popisu ztrátových procesů.

Po odečtu pozadí přistupujeme k fitování píků fotoelektronového spektra. Tyto píky lze obecně proložit konvolucí gaussovské (GP) a lorentzovské (LP) křivky. Zohledňujeme přitom chemický posuv jednotlivých komponent přispívajících k intenzitě dané spektrální čáry. Tento posuv přímo souvisí s tím, jak jsou atomy sledovaného prvku vázány ke svému okolí. Důležitou vlastností výsledného fitu je totiž zejména jeho fyzikální (chemická) interpretovatelnost.

Při fitování se iteračně mění parametry komponent píku sledovaného prvku, tj. výška, pozice (vazebná energie), a položířka (GP a LP FWHM). Fitovací parametry všech komponent přitom vztahujeme k jednomu tzv. *hlavnímu* píku (hovoříme proto o relativních parametrech). Před započetím iteračního výpočtu je nejprve nezbytné nastavit limitní hodnoty parametrů jednotlivých komponent. Vhodné nastavení může přispět k zrychlení procesu vyhodnocení. Cílem iteračního algoritmu je pak nalezení takového fitu, který nejlépe vystihuje tvar píku sledovaného prvku.

Následná kvantitativní analýza je založena na srovnání intenzity píků (potažmo jejich komponent) jednotlivých prvků přítomných ve zkoumaném vzorku. Intenzitou píku je přitom míněna plocha pod příslušnou křivkou. Výsledky kvantitativní analýzy fotoelektronových spekter jsou shrnuty v tab. 4.1.

4.2. Vyhodnocení REELS spekter

Vyhodnocení spekter kvazi-elasticky rozptýlených elektronů bylo prováděno užitím stejného fitovacího programu jako v případě XPS. Postup fitování a následné kvantifikace je však v mnohém odlišný.

Prvním krokem je přitom opět odečet pozadí. Pozadí elastického píku je vytvářeno zejména nepružnými rozptylovými procesy, které jsou spojeny s „velkou“ energetickou ztrátou primárních elektronů. Užití Shirleyho metody pro odečet pozadí je však v tomto případě vyloučeno. Je totiž známo, že tato metoda podává relevantní výsledky pouze v případě, kdy fitované píky mají symetrický charakter [4]. Píky vznikající efektem zpětného rázu jsou však znatelně asymetrické [14]. Vzhledem k tomu, že rozdíl intenzity v oblasti vyšších a nižších energetických ztrát, než je ztráta elastického píku, není příliš velký, jeví se jako nejlepší řešení použití lineárního pozadí. Body, které spojujeme přímkou přitom leží na jedné straně v oblasti nulové intenzity signálu a na straně druhé v těsné blízkosti H píku.

Tabulka 4.1: Výsledky analýzy fotoelektronových spekter

Polymer	Vzorek	Koncentrace atomů (%) experiment|teorie							
		uhlík		dusík		kyslík		fluor	
PE	1.0	97,36	100	0,87	0	1,78	0	0	0
	1.2	97,69		0,56		1,76		0	
	1.2e	100		0		0		0	
	1.4	95,18		1,69		3,13		0	
PP	1.0	98,66	100	0	0	1,35	0	0	0
	1.2	99,38		0		0,62		0	
	1.4	99,35		0		0,65		0	
PVA	1.0	68,39	66,67	0	0	31,61	33,33	0	0
	1.2	66,91		0		33,09		0	
	1.4	67,68		0		32,32		0	
PTFE	1.0	29,88	33,33	0	0	0	0	70,12	66,67
	1.2	30,72		0		0		69,28	
	1.4	30,87		0		0		69,13	
kapton	1.0	79,94	75,86	3,80	6,90	16,25	17,24	0	0
	1.2	82,57		3,22		14,20		0	
	1.4	87,26		2,65		10,09		0	

Píky REELS spektra mají čistě gaussovský charakter. K fitování tak použijeme pouze gaussovské křivky. Jako hlavní pík budeme vždy volit komponentu elastického píku vznikající rozptylem elektronů na atomech uhlíku. Relativní pozice zbylých komponent lze stanovit rozdílem hodnot energie zpětného rázu vypočtených ze vztahu 2.4 pro příslušný prvek a uhlík. Relativní položířky jsou pak dány jako podíl hodnot ΔE_r stanovených podle vzorce 2.8 pro daný prvek a uhlík. Z analýzy fotoelektronových spekter navíc známe poměrné zastoupení všech prvků (vyjma vodíku). Je tudíž možné určit i přesné relativní výšky jednotlivých komponent. Jedinými „neznámými“ pak zůstávají parametry hlavního píku a výška H píku.

Obr. 4.1 a 4.2 (viz kap. 4.2.1) ilustrují po řadě fitování binárního polymeru, jehož elastický pík je tvořen pouze komponentou uhlíku, a kaptonu, kde intenzitu elastického píku vytváří elektrony rozptýlené na atomech uhlíku, kyslíku a dusíku. Je patrné, že v obou případech je námi získaný fit zatížen poměrně značnou nepřesností. Důvodem je zřejmě asymetričnost elastického píku. Na základě použití jednoho gaussovského píku v případě binárního systému, resp. několika gaussovských komponent svázaných teoreticky vypočtenými parametry v případě kaptonu, tedy nejsme schopni postihnout tvar příslušného spektra. To může velmi nepříznivě ovlivnit výsledky kvantifikace vodíku.

Abychom lépe vystihli tvar elastického píku, a tím zpřesnili kvantifikaci, přidáme do fitovaných spekter ještě jeden *pomocný* pík (viz obr. 4.3 a 4.4 v sekci 4.2.1). Tento pík nemá narozdíl od ostatních žádný fyzikální význam, ale slouží pouze jako korekce asymetrického tvaru. Z toho důvodu před jeho přidáním do spektra zafixujeme intenzitu hlavního píku. Tím zaručíme, že pomocný pík bude skutečně pouhou korekcí původního tvaru a jeho intenzita nebude příliš velká.

Jak již bylo řečeno pomocný pík nemá žádný fyzikální význam. Jeho použitím tak narušujeme interpretovatelnost výsledného fitu. Jiné možnosti, jak vystihnout asymetrický tvar elastického píku, ovšem nemáme. Asymetrický charakter se sice objevuje i u foto-

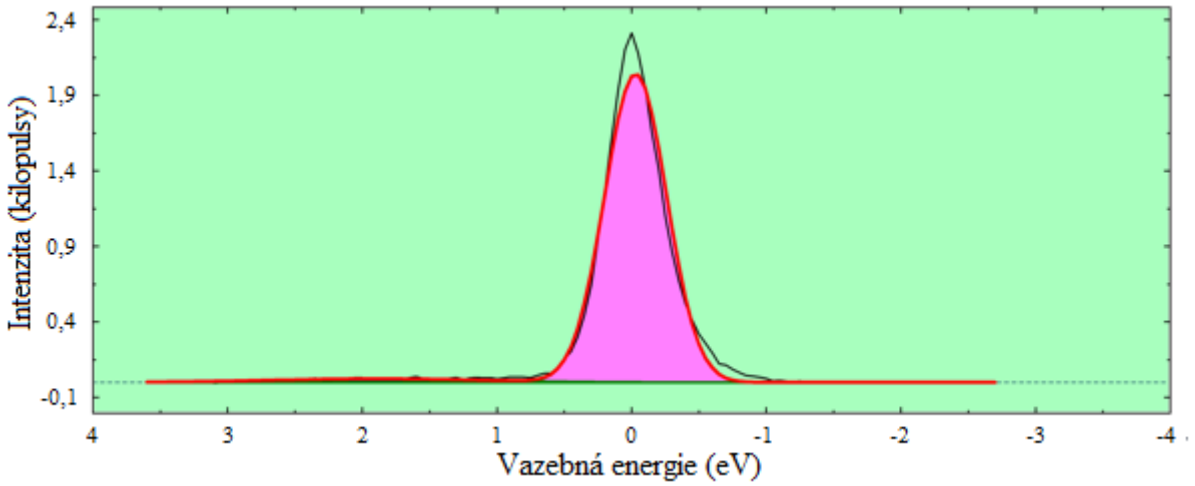
elektrových čar některých kovů [4], a proto ho jsou fitovací algoritmy schopné korigovat. Jedná se ale vždy o příspěvek lorentzovské komponenty. Asymetričnost čistě gaussovského píku však korigovat nelze.

Podstatou vyhodnocení REELS spekter je zjištění poměru intenzity H píku a elastického píku. Kvantifikaci vodíkových atomů pak provádíme užitím obecného vztahu 2.11 (popř. vztahu 2.10 v případě binárních polymerů). Výsledky analýzy REELS spekter jsou shrnuty v tab. 4.2.

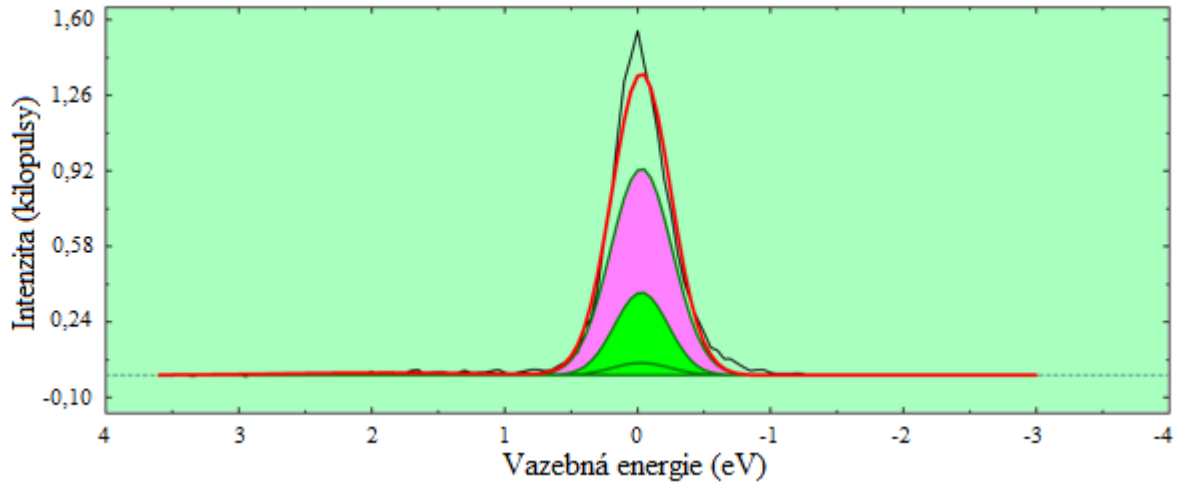
Tabulka 4.2: Výsledky analýzy REELS spekter

Polymer	Vzorek	Rel. energiová zráta $E_r^{\mathrm{H-C}}$(eV) experiment|teorie		Koncentrace H (%) experiment|teorie	
PE	1.0	1,24	1,60	69,87	66,67
	1.2	1,51	1,92	69,12	
	1.2e	1,38	1,92	66,21	
	1.4	1,70	2,24	68,02	
PP	1.0	1,13	1,60	71,10	66,67
	1.2	1,60	1,92	71,77	
	1.4	1,94	2,24	72,65	
PVA	1.0	1,60	1,60	55,92	55,71
	1.2	1,69	1,92	54,84	
	1.4	1,40	2,24	53,73	
PTFE	1.0	1,60	1,60	44,64	0,00
	1.2	1,92	1,92	25,60	
	1.4	2,24	2,24	39,93	
kapton	1.0	0,92	1,60	69,43	25,64
	1.2	1,20	1,92	64,97	
	1.4	1,68	2,24	59,31	

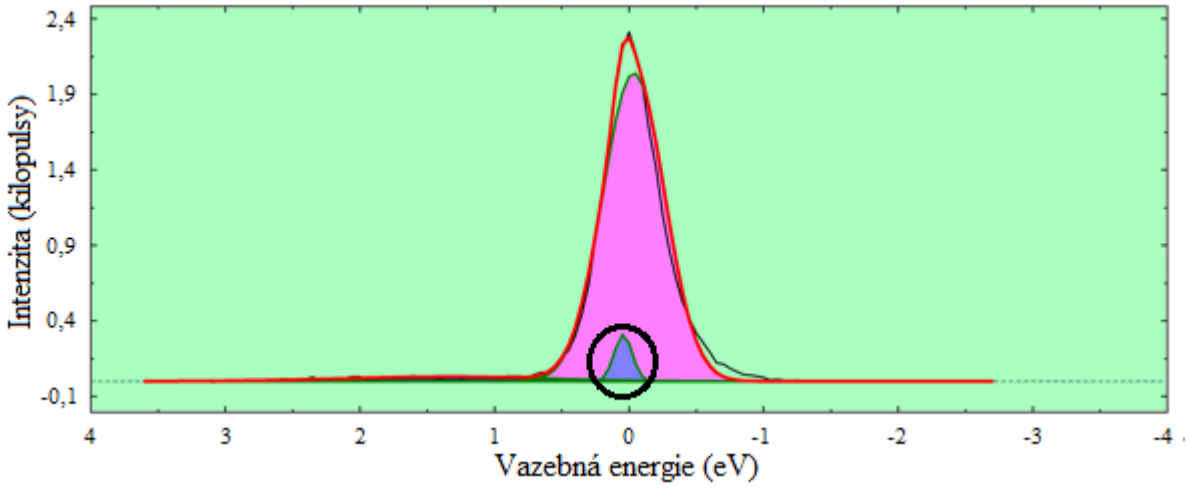
4.2.1. Příklady fitovaných REELS spekter



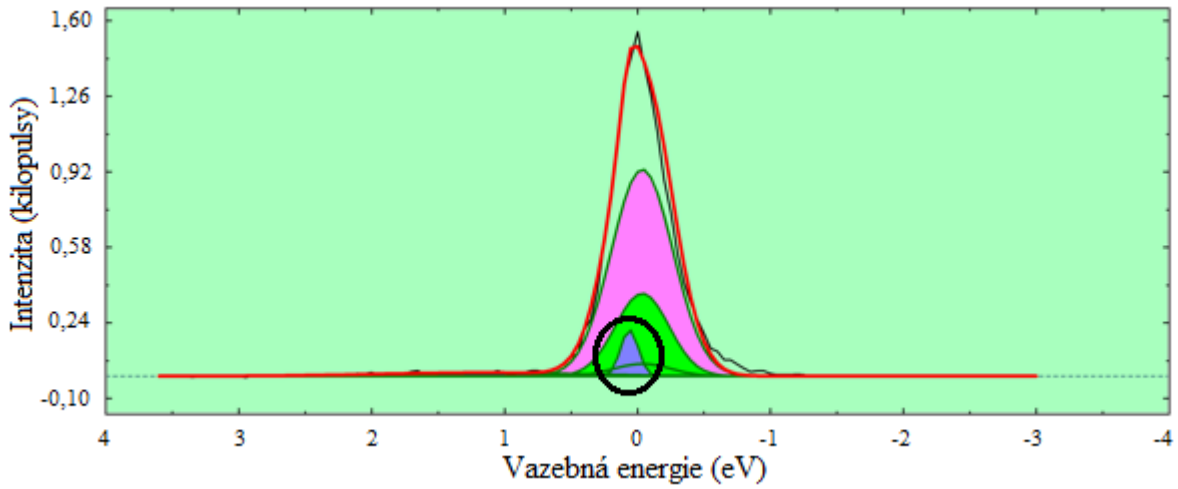
Obrázek 4.1: Fitovaný elastický pík binárního polymeru (PE).



Obrázek 4.2: Fitovaný elastický pík kaptonu.



Obrázek 4.3: Korekce fitu elastického píku binárního polymeru (PE). Pomocný pík je označen kroužkem.



Obrázek 4.4: Korekce fitu elastického píku kaptonu. Pomocný pík je označen kroužkem.

5. Diskuze

Kvantifikace vodíku byla provedena na základě vyhodnocení REELS spekter a s využitím jednoduchého rozptylového modelu, který předpokládá, že detekované elektrony prošly před vstupem do analyzátoru pouze jedním kvazi-elastickým rozptylem na cílovém atomu. Výsledky, k nimž jsme na základě analýzy dospěli, vykazují jistou nekonzistentnost s použitým modelem.

Věnujme se nejprve popisu energiových ztrát rozptýlených elektronů. V tab. 4.2 jsou uvedeny relativní pozice H píků fitovaných spekter, tj. relativní energiové ztráty $E_r^{\mathrm{H-C}}$. Teoretické hodnoty uvedené v pravém sloupci jsou dány rozdílem energií zpětného rázu pro rozptyl elektronů na atomech vodíku a na atomech uhlíku vypočtených podle vztahu 2.4. Je zřejmé, že experimentálně stanovené hodnoty (levý sloupec) použitému modelu neodpovídají. Bez výjimky pak u všech studovaných polymerů sledujeme menší ztráty, než jaké jsme předpověděli. Obdobné výsledky, kdy skutečný energiový posun H píku byl menší než předpokládaný, byly pozorovány již dříve [7, 12].

Tato skutečnost je zapříčiněna nabíjením, k němuž dochází při ozařování vzorku elektronovým svazkem. Důsledkem přítomnosti záporného náboje na studovaném povrchu je, že elektrony primárního svazku jsou v blízkosti vzorku zpomaleny, a k rozptylu tedy dochází při nižších energiích, než předpokládáme. To ovšem ovlivní velikost energie zpětného rázu, potažmo relativní pozici H píku.

Ve zmíněných experimentech [7, 12] bylo navíc pozorováno zmenšení relativní položířky H píku. Také tento výsledek byl označen jako důsledek nabíjení vzorku. Námi provedené experimenty však podobný efekt nevykazovaly. Relativní položířka H píku odpovídala teoretické hodnotě při vyhodnocování všech změřených spekter. Interpretaci zmíněného efektu navíc nepovažujeme za korektní. Relativní položířka je totiž (narozdíl od relativní pozice) dána jako *podíl* položířek vodíkového a uhlíkového píku stanovených na základě vztahu 2.8. Tento podíl tak nezávisí na energii elektronů, ale pouze na hmotnostech rozptylujících atomů. Případná změna energie v důsledku deakcelerace elektronů by tak neměla mít na relativní položířku vliv.

Nabíjení vzorku je možné potlačit snížením proudu dopadajících elektronů. Pozorujeme to zejména u vzorku 1.0 PVA, kde proud I_s nabýval nejnižší hodnoty (vit tab. 3.1). U všech ostatních vzorků však i přes relativně malé proudy k nabíjení dochází. Při vyhodnocování spekter je tak třeba s tímto počítat.

Nyní se již zaměřme na zhodnocení stanovených koncentrací atomů vodíku. Z tab. 4.2 je patrné, že nejlepší shody mezi výsledky experimentu a teorii jsme dosáhli v případě PVA. Tento výsledek nás příliš nepřekvapil, neboť právě u tohoto polymeru jsme měli garantovanou čistotu. Ta byla také potvrzena analýzou fotoelektronových spekter (viz tab. 4.1).

Příznivý výsledek kvantitativní analýzy dále pozorujeme u vzorku 1.2*e* PE. Ten byl na rozdíl od ostatních vzorků očištěn iontovými klastry a následné měření XPS tak neodhalilo žádnou kontaminaci. V případě zbylých vzorků binárních polymerů (PE, PP) byla odhalena mírná kontaminace atomy dusíku a kyslíku (viz tab. 4.1). Výsledky REELS však ukazují, že zkoumané povrchy byly zřejmě kontaminovány také vodíkem. Experimentálně stanovené hodnoty koncentrace vodíku jsou totiž o několik procent větší, než jsme předpokládali, a to navzdory zmíněné kontaminaci cizorodými prvky.

Výsledky dosažené u binárních polymerů souvisí s dříve diskutovanou povrchovou citlivostí metody REELS (viz kap. 3.3). Tato vlastnost se však zřejmě nejvýrazněji pro-

jevila při studiu kaptonu. Z tab. 4.2 je patrné, že experimentálně určené množství vodíku naprosto neodpovídá předpokladu. Sledujeme však zjevný pokles koncentrace vodíku se zvyšující se energii primárního svazku, tedy se zvyšující se informační hloubkou. Zdá se tak, že povrchová vrstva zkoumaných vzorků kaptonu je buď nějakým způsobem upravena nebo znatelně znečištěna. Tento závěr podtrhuje také analýza XPS (viz tab. 4.1), jejíž výsledky rovněž neodpovídají teorii. Ke korektnímu posouzení by však bylo zapotřebí provést nové experimenty se vzorky kaptonu očištěnými např. iontovými klastry.

Dosažené výsledky nás nicméně vedou k názoru, že pokud není složení zkoumaného materiálu konstantní skrze celý objem, není použití metody REELS vhodné.

Hovoříme-li o kaptonu, je třeba vrátit se k dalšímu dříve zmíněnému aspektu spojenému s použitím metody REELS. Již v teoretické části této práce (kap. 2.2.2) jsme hovořili o přítomnosti π-π^* ztrátového píku ve spektru kaptonu. Dále jsme ukázali, že jeho pozice je nezávislá na energii primárních elektronů (viz kap. 3.3). Během zpracování dat jsme navíc zjistili, že přítomnost π-π^* ztrátového píku znesnadňuje odečet pozadí REELS spektra. Zkoumáme-li tedy látky obsahující π vazby, je třeba nejen vhodně zvolit energii primárních elektronů, ale také pečlivě postupovat při odečtu pozadí.

Posledním studovaným polymerem byl teflon. Tento polymer neobsahuje narozdíl od ostatních zkoumaných látek žádné vodíkové atomy. Kvantitativní analýza metodou REELS však ukazuje poměrně značnou koncentraci vodíku. Tento výsledek však není, dle našeho názoru, způsoben povrchovou kontaminací. Měření XPS jsou totiž v poměrně dobré shodě s teorií (viz tab. 4.1). Navíc samotné výsledky REELS jsou nekonzistentní při změně energie elektronů.

Důvodem sledovaných výsledků je zřejmě nízká intenzita H píku oproti signálu ostatních prvků, která je důsledkem malého diferenciálního účinného průřezu elastického rozptylu pro vodík [9]. Diferenciální účinný průřez totiž prudce stoupá se zvyšujícím se protonovým číslem rozptylujícího prvku [9]. Tato skutečnost způsobuje, že detekovaný vodíkový signál nelze kvalitativně rozlišit, obsahuje-li zkoumaný materiál atomy prvků s vysokým protonovým číslem, případně je-li podíl vodíkových atomů ve zkoumané látce příliš malý [7].

V případě teflonu by měl vodíkový signál vykazovat nulovou intenzitu. V důsledku aplikace lineárního pozadí však při vyhodnocování spektra dochází k fitování šumu v těsné blízkosti elastického píku. Tímto způsobem lze vlastně do značné míry odhadnout, zda je intenzita vodíkového signálu dostatečná. Povšimněte si, že v tab. 4.2 je teflon jediným polymerem, který nevykazoval rozdíly mezi teoretickou a experimentálně stanovenou relativní energiovou ztrátou $E_r^{\mathrm{H-C}}$. Toto chování jsme však úmyslně zařídili zafixováním onoho parametru. Při fitování REELS spekter teflonu docházelo totiž při uvolnění parametru $E_r^{\mathrm{H-C}}$ k neustálému posouvání H píku směrem ke komponentám elastickému píku, až se nakonec píky téměř překrývaly a velikost $E_r^{\mathrm{H-C}}$ byla blízká nule. To však odporuje veškerým dosavadním poznatkům, neboť by to znamenalo kumulaci velkého náboje na povrchu vzorku, což vzhledem k podmínkám experimentu není možné. Důvodem tohoto posuvu je zřejmě to, že použitý algoritmus nalezl přesnější fit v případě, kdy využil H pík ke korekci asymetrie náběžné hrany elastického píku, místo aby jím fitoval slabý (v tomto případě nulový) vodíkový signál. K tomuto chování by tedy mělo dojít pokaždé, když nebude intenzita vodíkového signálu dostatečná.

Výsledky kvantitativní analýzy vzorků teflonu každopádně nemají valný fyzikální význam, ale jedná se pouze o limitu použité metody. Obecně lze jako detekční limit považovat 15% koncentraci atomů vodíku [7].

6. Závěr

Hlavním cílem této práce bylo vyvinutí účinné metodologie detekce a kvantifikace vodíku v polymerních vzorcích. Za tím účelem byla provedena měření XPS a REELS vybraných polymerních vzorků, a sice polyethylenu, polypropylenu, polyvinylalkoholu, teflonu a kaptonu.

Povrch studovaných vzorků (vyjma krystalického polyvinylalkoholu) byl očištěn izopropylalkoholem, načež byla provedena měření fotoelektronových spekter. Experimentální podmínky byly přitom voleny tak, abychom efektivně korigovali nabíjení vzorku způsobené emisí fotoelektronů a aby změřená spektra vykazovala adekvátní rozlišení a intenzitu signálu. Tyto vlastnosti nám umožnily provést korektní kvantitativní analýzu, na základě které jsme mj. odhalili kontaminaci polyethylenu, polypropylenu a kaptonu.

Experimentální podmínky při měření REELS byly určeny kritickými aspekty spojenými s použitím této metody. V zájmu zamezení degradace materiálů a stimulované desorpce vodíku spojené s vysokou elektronovou dávkou D byli pečlivě voleny parametry primárního elektronového svazku. Svazek byl defokusován na stopu o průměru 3 mm, proud dopadajících elektronů I_s byl snížen na minimum (cca 50 nA) zajišťující dostatečnou intenzitu signálu a čas měření byl snížen na 240 s. Tyto podmínky nám zaručili vhodnou velikost elektronové dávky D v rozsahu 1–2 $\mathrm{C/m^2}$. Volbou malé průchozí energie jsme dále zajistili vysoké rozlišení změřených spekter.

Při vyhodnocování změřených dat jsme zohledňovali charakteristické vlastnosti REELS spektra. Z důvodu asymetričnosti píku bylo odečteno lineární pozadí a pro vystihnutí tvaru píků rozptýlených elektronů byly použity gaussovské křivky. Parametry jednotlivých píků byli pak stanoveny na základě použití vztahů 2.4 a 2.8. Pro lepší vystihnutí asymetrického tvaru elastického píku jsme dále použili pomocný pík nízké intenzity.

Analýza REELS spekter odhalila nekonzistentnost výsledků s použitým modelem. Relativní energiové ztráty H píků fitovaných spekter byly menší, než jaké předpovídala teorie. Tento efekt byl přičten nabíjení vzorku, k němuž dochází při rozptylu primárních elektronů. Na základě dosažených výsledků kvantitativní analýzy byly také diskutovány další kritické aspekty spojené s použitím metody REELS, a to povrchová citlivost (potažmo informační hloubka), vliv π-π^* ztrátového píku a obecně nízká intenzita H píku definující mj. detekční limit metody.

Výsledky nám však ukázali, že při vhodné volbě experimentálních podmínek a za předpokladu, že složení zkoumaného materiálu je konstantní skrze celý objem, je možné poměrně přesně kvantifikovat množství vodíku v polymerních vzorcích. Přestože existuje řada metod umožňující stanovit koncentraci vodíkových atomů, považujeme metodu REELS za vhodnou alternativu, jež může při korektním použití přispět k jistému zúplnění informací získaných za pomoci fotoelektronové spektroskopie.

Literatura

[1] *AXIS Supra (XPS) surface analysis instrument*. Kratos Analytical a Shimadzu Group Company [online]. 2019. Dostupné z: https://www.kratos.com/products/axis-supra

[2] BOERSCH, H., R. WOLTER a H. SCHOENEBECK. Elastische Energieverluste kristallgestreuter Elektronen. *Zeitschrift für Physik*. 1967, 199(1), 124-134. DOI: 10.1007/BF01326021. ISSN 1434-6001. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/BF01326021

[3] BRIGGS, D. a John T. GRANT. *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester, West Sussex, U.K.: IM Publications, c2003. ISBN 978-1-901019-04-9.

[4] ČECHAL, Jan. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. Brno, 2006. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. RNDr. Petr Dub, CSc.

[5] *ELG-2/EGPS-1022*. Kimball Physics [online]. 2018. Dostupné z: https://www.kimballphysics.com/elg-2-egps-1022

[6] *ELG-2/EGPS-1022 Electron gun and power supply system: User manual*. Kimball Physics, 2012.

[7] FILIPPI, M. a L. CALLIARI. On the use of elastic peak electron spectroscopy (EPES) to measure the H content of hydrogenated amorphous carbon films. *Surface and Interface Analysis*. 2008, 40(11), 1469-1474. DOI: 10.1002/sia.2932. ISSN 01422421. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/sia.2932

[8] FILIPPI, M., L. CALLIARI, C. VERONA a G. VERONA-RINATI. H content determination at the (100) surface of homoepitaxial diamond by Elastic Peak Electron Spectroscopy. *Surface Science*. 2009, 603(13), 2082-2086. DOI: 10.1016/j.susc.2009.04.004. ISSN 00396028. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602809002866

[9] JABLONSKI, A., F. SALVAT, C. J. POWELL a A. Y. LEE. *NIST Electron Elastic--Scattering Cross-Section Database Version 4.0*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2016. Dostupné z: https://srdata.nist.gov/srd64/

[10] KOSTANOVSKIY, I.A., V.P. AFANAS'EV, D. NAUJOKS a M. MAYER. Hydrocarbon isotope detection by elastic peak electron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2015, 202, 22-25. DOI: 10.1016/j.elspec.2015.02.008. ISSN 03682048. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0368204815000407

[11] LASER, D. a M. P. SEAH. Reassessment of energy transfers in the quasielastic scattering of 250–3000 eV electrons at surfaces. *Physical Review B*. 1993, 47(15), 9836-9839. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.9836. ISSN 0163-1829. Dostupné také z: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.9836

[12] LESIAK, B., J. ZEMEK a J. HOUDKOVA. Hydrogen detection and quantification at polymer surfaces investigated by elastic peak electron spectroscopy (EPES). *Polymer*. 2008, 49(19), 4127-4132. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.07.029. ISSN 00323861. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108006083

[13] NIX, Roger M. *An Introduction to Surface Chemistry*. Queen Mary University of London [online]. 2005. Dostupné z: http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/

[14] PAOLI, M P a R S HOLT. Anisotropy in the atomic momentum distribution of pyrolytic graphite. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1988, 21(19), 3633-3639. DOI: 10.1088/0022-3719/21/19/015. ISSN 0022-3719. Dostupné také z: http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=19/a=015?key=crossref.105906d3be15cdc27323d3d6e4fbf204

[15] SHERWOOD, P. M. A., HUBBARD, Arthur T., ed. *The Handbook of surface imaging and visualization*. Boca Raton: CRC Press, c1995. ISBN 08-493-8911-9.

[16] YUBERO, F. a K. TŐKÉSI. Identification of hydrogen and deuterium at the surface of water ice by reflection electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2009, 95(8). DOI: 10.1063/1.3202402. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3202402

[17] YUBERO, F., N. PAULY, A. DUBUS a S. TOUGAARD. Test of validity of the V -type approach for electron trajectories in reflection electron energy loss spectroscopy. *Physical Review B*. 2008, 77(24). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.245405. ISSN 1098-0121. Dostupné také z: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.245405

7. Seznam použitých zkratek a symbolů

α_{X}	koeficient prvku X
θ	úhel rozptylu
ν	frekvence světla
σ	odchylka gaussovského píku
Φ	výstupní práce spektrometru
ΔE_r	položířka píku rozptýlených elektronů
D	elektronová dávka
$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{C}}$	diferenciální účinný průřez elastického rozptylu elektronů na atomu uhlíku
$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{H}}$	diferenciální účinný průřez elastického rozptylu elektronů na atomu vodíku
$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{X}}$	diferenciální účinný průřez elastického rozptylu elektronů na atomu prvku X
E_0	energie primárního elektronového svazku
E_b	vazebná energie elektronu
E_k	kinetická energie fotoelektronu
E_q	modifikace kinetické energie fotoelektronů způsobená elektrickým nábojem
E_r	energie zpětného rázu (energetická ztráta, posun)
$E_r^{\mathrm{H-C}}$	relativní energiová ztráta vodíku
E_t	energie tepelného pohybu atomu
f	gaussovská rozptylová funkce
h	Planckova konstanta, $6,63 \cdot 10^{-34}$Js
H	výška gaussovského píku
I_E	intenzita elastického píku
I_{H}	intenzita vodíkového píku
I_s	proud dopadajících elektronů
k_B	Boltzmannova konstanta, $1,38 \cdot 10^{-23}\mathrm{JK}^{-1}$
M	hmotnost rozptylujícího atomu
m_e	hmotnost elektronu, $9,11 \cdot 10^{-31}$kg

n_{C}	relativní počet atomů uhlíku
n_{H}	relativní počet atomů vodíku
n_{X}	relativní počet atomů prvku X
q	náboj na povrchu
T	teplota
EPES	Spektroskopie elastického píku elektronů (**E**lastic **P**eak **E**lectron **S**pectroscopy)
FWHM	Pološířka píku (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum)
GCIS	Klatrový iontový zdroj (**G**as **C**luster **I**on **S**ource)
IMFP	Neelastická střední volná dráha (**I**nelastic **M**ean **F**ree **P**ath)
LEIS	Metoda rozptylu nízkoenergiových iontů (**L**ow **E**nergy **I**on **S**cattering)
NIST	Národní institut standardů a technologie (**N**ational **I**nstitute of **S**tandards and **T**echnology)
PE	**P**oly**e**thylen
PP	**P**oly**p**ropylen
PTFE	Teflon (**P**oly**t**etra**f**luor**e**thylen)
PVA	**P**oly**v**inyl**a**lkohol
RBS	Rutherfordova spektroskopie zpětně odražených iontů (**R**utherford **B**ack-scattering **S**pectroscopy)
REELS	Spektroskopie ztráty energie odražených elektronů (**R**eflected **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy)
SAC	Hlavní komora spektrometru (**S**ample **A**nalysis **C**hamber)
SIMS	Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (**S**econdary **I**on **M**ass **S**pectroscopy)
UHV	Ultra vysoké vakuum (**U**ltra **H**igh **V**acuum)
UV	Ultrafialové (**U**ltra**v**iolet)
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy)