

# Praktikum Vertiefende Physikalische und Theoretische Chemie I WiSe 2021

Universität Leipzig

## Protokoll:

V6 - Röntgenphotoelektronenspektroskopie



**Versuchsteilnehmer 1** Franz Thiemann (3750567)

**Versuchsteilnehmer 2** Georg Alexander Müller (3745932)

**Versuchsdurchführung:** 7. Dezember 2021

**Protokollabgabe:** 4. Januar 2022

**Bewertung:**

## 1 Aufgabenstellung

Es sind Übersichtsspektren einer Galliumarsenid-Probe mit Mg-K $_{\alpha}$ - und Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei einem Emissionswinkel  $\theta = 0^\circ$  aufzunehmen. Die auftretenden Peaks sind zu beschriften.

Von den charakteristischen Signalen werden Detailspektren aufgezeichnet. Es ist die chemische Verschiebung und die Oberflächenkonzentration der gefundenen Elemente mittels normierter Peakflächen zu bestimmen.

Die entstandenen chemischen Verschiebungen sollen mithilfe des Ladungsmodells interpretiert werden und möglichen Verbindungen zugeordnet werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird eine Probe durch die Bestrahlung mittels Röntgenstrahlung analysiert. Hauptsächlich wird der äußere photoelektrische Effekt verwendet um kernnahe Elektronen aus der Probe zu entfernen und diese zu analysieren. Dabei werden die Elektronen durch diskrete Energieniveaus angeregt und werden aus der Probe freigesetzt. Die benötigte Energie wird durch elektromagnetische Strahlung der Probe zugeführt. Diese befindet sich im Bereich der UV- bis Röntgenstrahlung. Von dadurch freigesetzten Elektronen wird anschließend die kinetische Energie bestimmt. Damit die Elektronen den Analysator erreichen muss sich die Probe in einer Hochvakuumkammer befinden. Es ist nur eine Analyse der Oberfläche einer Probe möglich, beziehungsweise wenige Atomlagen in das Volumen der Probe. Grund ist die geringe freie Wegstrecke in der Probe, sodass die Elektronen wieder von der Probe selbst eingefangen werden können. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen mit den Atomen in der Probe, was bei höheren Energien zu einem Untergrund führt.

Das Analysieren der kinetischen Energie der Elektronen ist von Bedeutung, da die Energie der Elektronen, in Abhängigkeit der Energie der Anregung, auf das Ursprung orbital schließen lässt. Zudem sind diese Energien charakteristisch für alle Elemente. Das heißt, es ist möglich nur anhand dieser Energien eine Aussage über die elementare Zusammensetzung der Probe zu treffen. Auch können Verbindungen identifiziert werden, da aufgrund der Bindung, die Energie der Orbitale und so auch die kinetische Energie der Elektronen geringfügig unterschiedlich ist. Dies wird chemische Verschiebung genannt, da aufgrund der chemischen Umgebung, die erwarteten Energien geringfügig verschoben sind.

Damit ein Elektron aus der Probe entfernt werden kann ist aufgrund des äußeren photoelek-

trischen Effekts notwendig, dass eine Anregung mit einer gewissen Mindestenergie stattfindet. Diese Mindestenergie ist die Bindungsenergie und theoretisch würde eine Anregung mit dieser das Elektron freisetzen. Wird mehr als diese Bindungsenergie hinzugefügt, so ist die kinetische Energie des Elektrons außerhalb der Probe größer als 0. Diese Bindungsenergien können mithilfe von Gleichung 1 berechnet werden.

$$E_B = h \cdot \nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{sp}} \quad (1)$$

Dabei ist  $E_B$  die Bindungsenergie der Elektronen,  $h$  das PLANK'sche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung,  $E_{\text{kin}}$  die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen und  $\Phi_{\text{sp}}$  die Austrittsarbeit des Spektrometers. Es handelt sich bei  $h$  und  $\Phi_{\text{sp}}$  um Konstanten,  $\nu$  kann variiert werden und  $E_{\text{kin}}$  ist der Messwert, welche mittels Analysator bestimmt wird.

Auch besitzt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie einige Grenzen bezüglich der Analyse von Proben. Es ist nicht möglich das Volumen der Probe zu analysieren aufgrund der mittleren freien Weglänge der Elektronen in der Probe. Weiterhin können kleine Mengen oder Spuren von Elementen auch nur sehr schlecht nachgewiesen werden, da die Nachweisgrenze 0,1% beträgt. Ebenfalls ist die Analyse von Wasserstoff in dieser Methode ein Problem. Dies resultiert aus dem geringen Ionisierungsquerschnitt.

### 3 Durchführung

Eine Galliumarsenid-Probe wurde bereits vor Versuchsbeginn in die Analysechamber des Röntgenphotoelektronenspektrometers eingefügt. Die Steuerung des Gerätes wurde mittels Computer durchgeführt.

Es wurde begonnen Spektren mittels Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung aufzuzeichnen. Zuerst wurde das Übersichtsspektrum über einen Bereich von 0 eV bis 1410 eV mit einer Schrittweite von 0,5 eV und einer Durchlassenergie von 50 eV bzw. 10 eV (siehe Tabelle 1 und 2) aufgezeichnet. Eine Auswertung wurde zuerst mithilfe eines beiliegenden Nachschlagewerkes durchgeführt. Anschließend wurden für die Probe charakteristische Peaks identifiziert und Detailspektren aufgezeichnet. Dabei handelt es sich um die  $3d$ - und  $2p$ -Orbitale von Gallium und Arsen, sowie das  $1s$ -Orbital des Kohlenstoff-Standards und enthaltenen Sauerstoffs. Die Parameter für die Messung der Detailspektren können in Tabelle 1 eingesehen werden. Um die Aufladungskorrektur zu vollziehen, wird das Kohlenstoff  $1s$ -Orbital bei 285 eV definiert und anschließend alle weiteren Messpunkte

um die dadurch ermittelte Abweichung korrigiert. Es ergab sich eine Aufladung von 3,8 eV. Anschließend wurde noch ein Übersichtsspektrum mit Mg-K $_{\alpha}$ -Strahlung im Bereich von 0 eV bis 1210 eV aufgezeichnet.

Die weitere Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mithilfe der Software `Unifit 2022`.

## 4 Messwerte

**Tabelle 1:** Die Parameter für die Messung der Detailspektren mit Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung.

Element	Orbital	Messbereich		$E_{Pass}$	Schrittweite	$t_{Mess}$	Scans
As	3d	35 eV	57 eV	50 eV	0,2 eV	300 ms	3
	2p	1315 eV	1345 eV	10 eV	0,1 eV		5
Ga	3d	13 eV	33 eV	50 eV	0,2 eV		3
	2p	1105 eV	1135 eV	10 eV	0,1 eV		5
C	1s	275 eV	300 eV	50 eV	0,2 eV		3
O	1s	515 eV	545 eV	50 eV	0,2 eV		3

**Tabelle 2:** Die Parameter für die Messung der Übersichtsspektren.

Röntgenquelle	Messbereich		$E_{Pass}$	Schrittweite	$t_{Mess}$	Scans
Al-K $_{\alpha}$	0 eV	1410 eV	50 eV	0,5 eV	100 ms	1 Scan
Mg-K $_{\alpha}$	0 eV	1210 eV				

## Identifikation der Übersichtsspektren ohne Aufladungskorrekturen.

**Tabelle 3a:** Die charakterisierten Peaks des Al- $K_{\alpha}$ -Übersichtsspektrums.

Energie [eV]	Zuordnung		
23,5	Ga	$3d_{3/2}, 3d_{5/2}$	
45,4	As	$3d_{3/2}, 3d_{5/2}$	
108,6	Ga	$3p_{3/2}$	
110,5	Ga	$3p_{1/2}$	
145,0	As	$3p_{3/2}$	
150,0	As	$3p_{1/2}$	
164,5	Ga	$3s$	
207,8	As	$3s$	
229,9	As	$L_2M_{45}M_{45}$	Auger
265,8	As	$L_3M_{45}M_{45}$	Auger
289,1	C	$1s$	
339,5	As	$L_2M_{23}M_{45}$	Auger
364,5	As	$L_3M_{23}M_{45}$	Auger
375,5	As	$L_3M_{23}M_{45}$	Auger
396,3	Ga	$L_2M_{45}M_{45}$	Auger
424,2	Ga	$L_3M_{45}M_{45}$	Auger
508,0	Ga	$L_3M_{23}M_{45}$	Auger
518,2	Ga	$L_3M_{23}M_{45}$	Auger
523,0	Ga	$L_3M_{23}M_{45}$	Auger
531,4	O	$1s$	
979,5	O	$KLL$	Auger
1122	Ga	$2p_{3/2}$	
1149	Ga	$2p_{1/2}$	
1327	As	$2p_{3/2}$	
1367	As	$2p_{1/2}$	

**Tabelle 3b:** Die charakterisierten Peaks des Mg- $K_{\alpha}$ -Übersichtsspektrums.

Energie [eV]	Zuordnung		
21,5	Ga	$3d_{3/2}, 3d_{5/2}$	
43,5	As	$3d_{3/2}, 3d_{5/2}$	
107,5	Ga	$3p_{1/2}$	
143	As	$3p_{3/2}$	
148	As	$3p_{1/2}$	
163	Ga	$3s$	
167	Ga	$L_2M_{45}M_{45}$	Auger
189	Ga	$LMM$	Auger
206	As	$3s$	
287	C	$1s$	
369	Ga	$L_3M_{23}M_{23}$	Auger
533	O	$1s$	
744,5	O	$KLL$	Auger
773,5	O	$KL1L1$	Auger
990	C	$KVV$	Auger
1120	Ga	$2p_{3/2}$	
1146,5	Ga	$2p_{1/2}$	

## 5 Auswertung

### 5.1 Übersichtsspektren

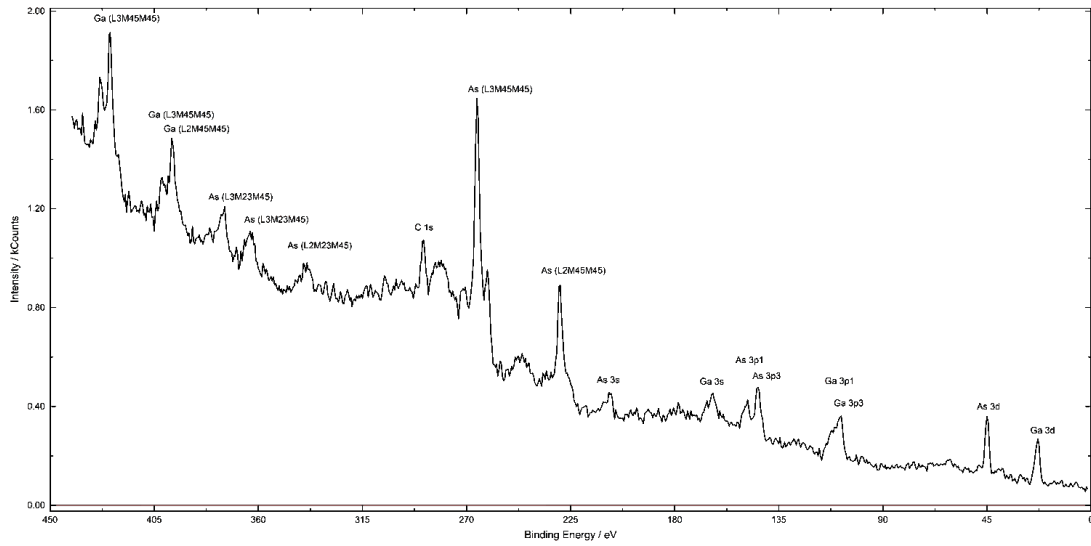


Abbildung 1a: Das beschriftete Al-K $\alpha$  Übersichtsspektrum (0-450 eV).

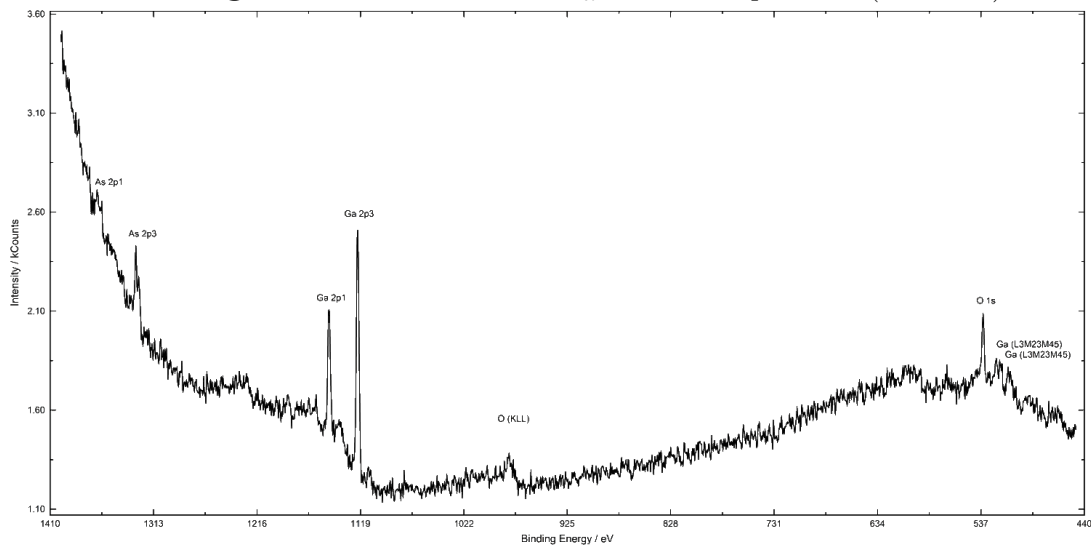


Abbildung 1b: Das beschriftete Al-K $\alpha$  Übersichtsspektrum (440-1410 eV).

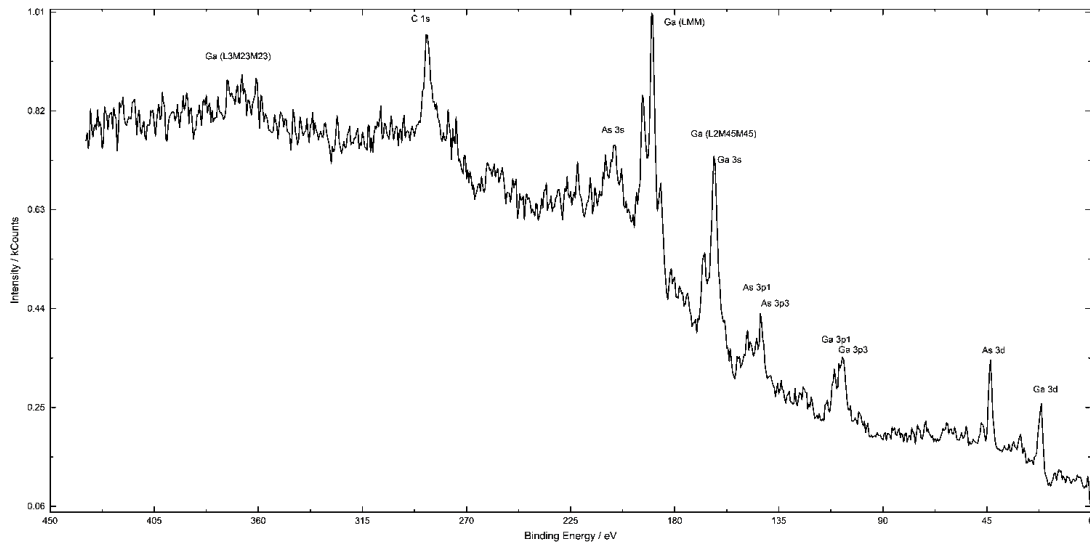


Abbildung 2a: Das beschriftete Mg-K $\alpha$  Übersichtsspektrum (0-450 eV).

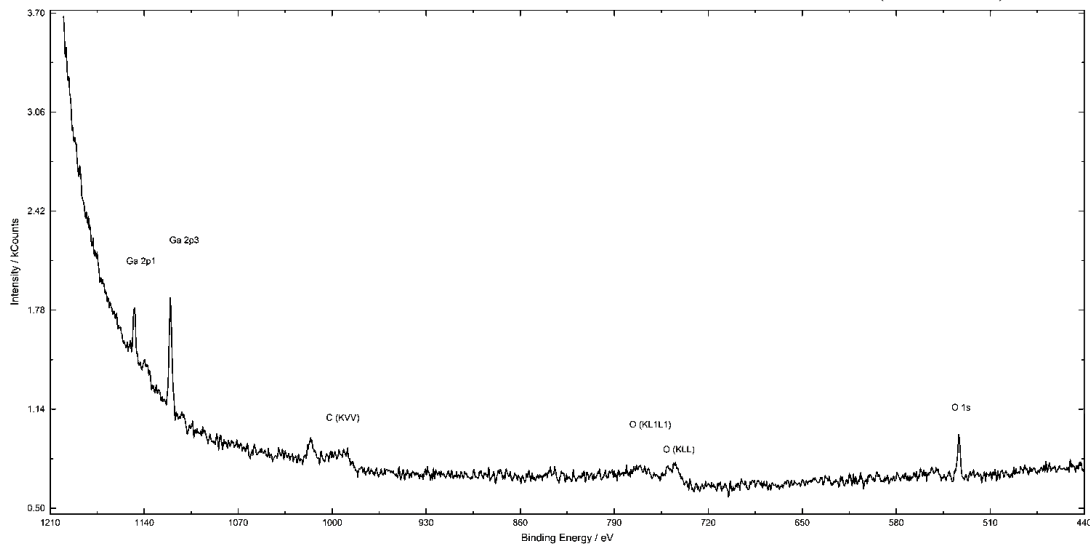


Abbildung 2b: Das beschriftete Mg-K $\alpha$  Übersichtsspektrum (440-1210 eV).

## 5.2 Detailspektren

Die Detailspektren wurden mit den in Tabelle 1 angegebenen Daten aufgezeichnet. Die Fits der einzelnen Peaks können in Abbildung 3a-3d eingesehen werden. Es wurde jeweils zuerst der Satellitenpeak subtrahiert. Anschließend wurde der Untergrund gefittet. Zu letzt wurden die Peaks gefittet.

Die gefitteten Detailspektren für die quantitative Analyse.

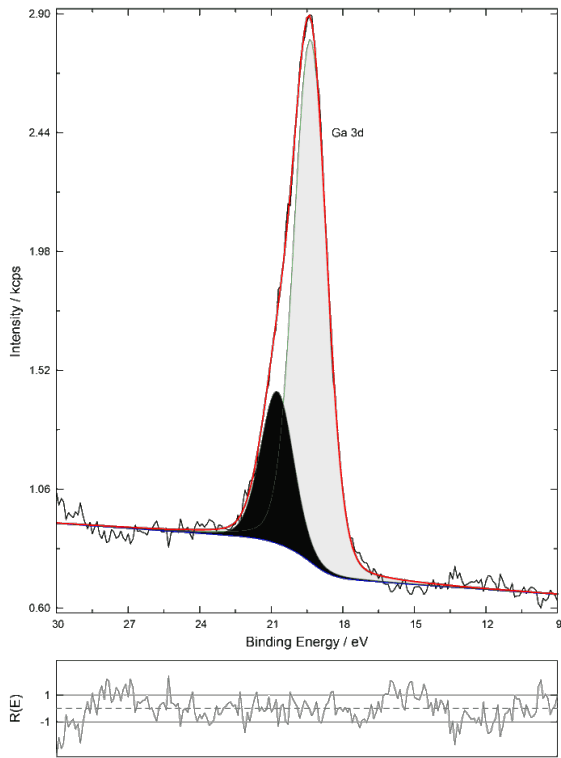


Abbildung 3a: Der erstellte Fit vom aufgenommenen Ga3d-Peak.

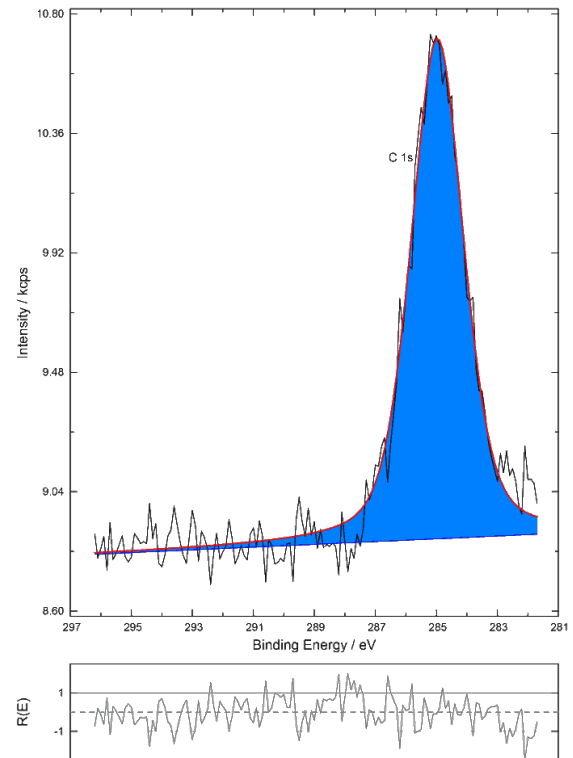


Abbildung 3c: Der erstellte Fit vom aufgenommenen C1s-Peak.

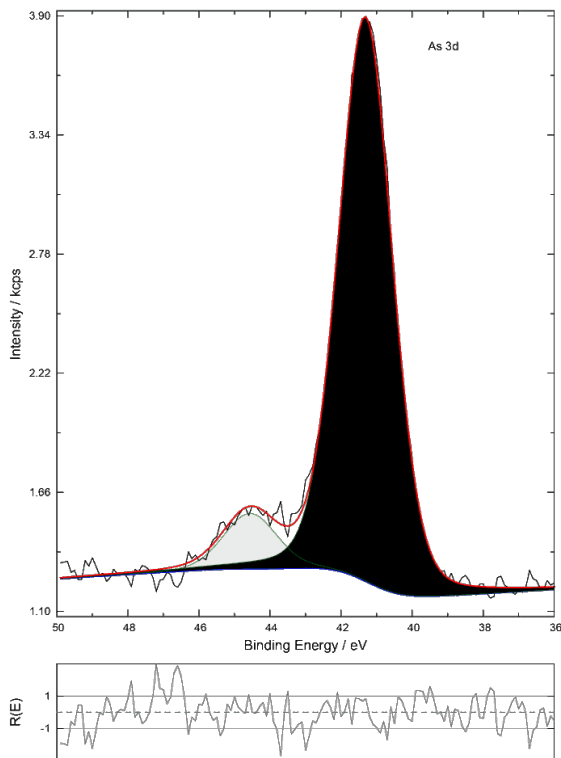


Abbildung 3b: Der erstellte Fit vom aufgenommenen As3d-Peak.

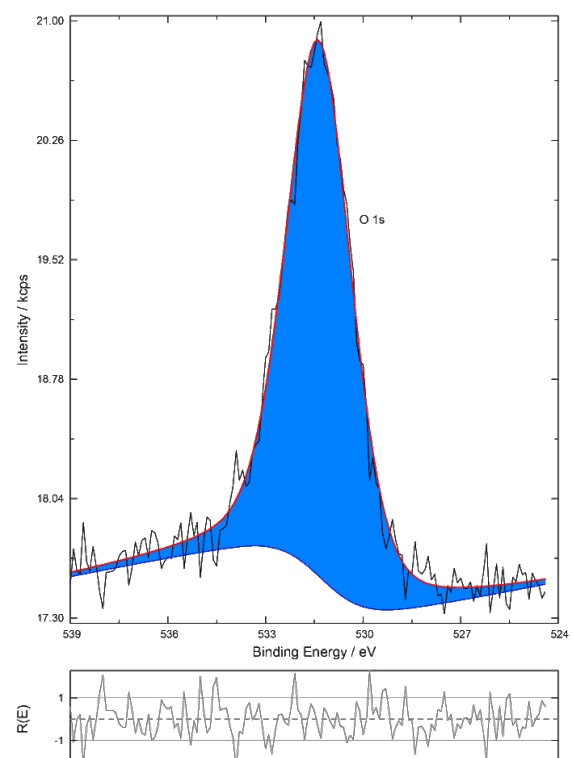


Abbildung 3d: Der erstellte Fit vom aufgenommenen O1s-Peak.



### 5.3 Quantitative Analyse

Für die quantitative Analyse wurden die  $3d$ -Orbitale von Arsen und Gallium, sowie die  $1s$ -Orbitale von Kohlenstoff und Sauerstoff gewählt. Es wurde nach erfolgreichem Peakfitting in der Software `Unifit 2022` die Option `Quantification>Concentration` gewählt um folgende Tabelle zu erhalten:

**Tabelle 4:** Die von `Unifit 2022` berechnete quantitative Analyse.

Peak	Quant. [%]	EB [eV]	Fl. [cps · eV]	EF.	Norm. Fl.	$\sigma$ [ $h\nu$ ]	$\lambda$ [ $E_{Kin}$ ]	IREF (T) [ $E_{Kin}$ ]
As $3d$	20,03	41,25	5311,25	28,997	183,165	1,821	23,28	0,684
C $1s$	29,06	284,97	4464,79	16,8	265,761	1	20,29	0,828
Ga $3d$	31,39	19,99	4942,20	17,211	287,117	1,085	23,54	0,674
O $1s$	19,52	531,35	9373,74	52,508	178,520	2,93	17,1	1,048

Dabei sind die Werte zur Berechnung der Empfindlichkeitsfaktoren (EF) in der Datenbank von `Unifit 2022` bereits enthalten. Die EF werden dabei wie folgt aus  $\sigma$ ,  $\lambda$  und  $T$  berechnet:

$$EF = \sigma \cdot \lambda \cdot T \quad (2)$$

Dabei ist  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt der Photoelektronen,  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der (freigesetzten) Photoelektronen und  $T$  die Analysatortransmissionsfunktion der Photoelektronen. Mit dem Empfindlichkeitsfaktor kann anschließend der Atomanteil  $c_A$  berechnet werden:

$$c_A = \frac{I_A}{EF_A} \cdot \frac{1}{\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{EF_j}} \quad (3)$$

Dabei wurden diese Operationen von der Software automatisch für die ausgewählten Peaks durchgeführt.

### 5.4 Chemische Verschiebung

Um die Elemente Arsen und Gallium in der Probe zu analysieren, wurden die aufgezeichneten  $2p_{3/2}$ -Orbitale dieser Verbindungen gewählt. Diese werden durch eventuell gebundene Elemente beeinflusst und besitzen daher mehrere Peaks unter den eigentlichen Peaks. Verursacht durch die unterschiedliche Elektronendichte der einzelnen Spezies, sind die zu erwartenden Signale geringfügig verschoben. Elektronenreiche, partiell negativ geladene Spezies werden in bei nied-

rigeren eV-Werten zu erwarten. Hingegen elektronenarme, partiell positiv geladene Spezies sind bei höheren eV-Werten zu messen. Dies lässt sich durch das Ladungsmodell approximieren. Die Verschiebung im Spektrum kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$\Delta E_B = k \cdot \Delta q + \Delta \sum_i \frac{q_i}{R_i} \quad (4)$$

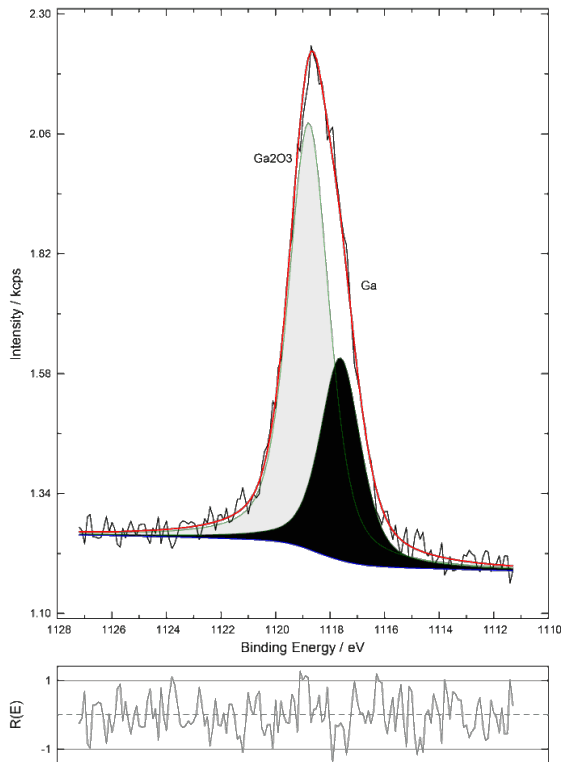
Dabei ist  $\Delta E_B$  der Unterschied in der gemessenen Bindungsenergie,  $k$  ist ein elementspezifischer Faktor,  $\Delta q$  ist die Differenz der effektiven Ladungen und  $q_i$  die Punktladungen mit dem Abstand  $R_i$ . Daraus kann bereits die Verschiebung berechnet werden. Im folgenden sind die Parameter der gefitteten  $2p_{3/2}$ -Peaks von Gallium und Arsen, sowie die Zuordnung der einzelnen Peaks.

**Tabelle 5:** Die gefitteten  $2p_{3/2}$  von Ga und As. Dabei wurden die Parameter auf **Relative** gestellt.

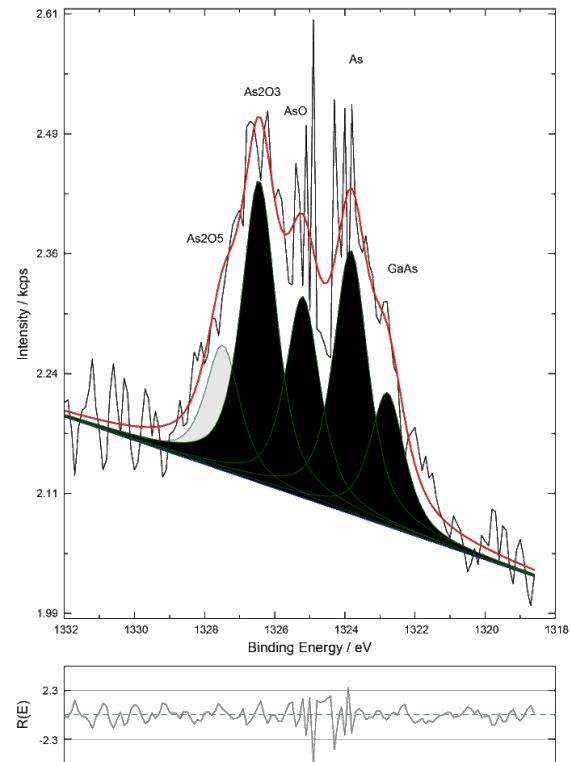
Peak Nr.	Höhe [counts]	LG	Position [eV]	FWHM [eV]	abs. Fl. [counts · eV]	rel. Fl. [%]	Zuordnung
Ga $2p_{3/2}$							
1	1281,1	0,489 86	1118,78	1,758 31	2835	67,86	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ga <sup>3+</sup> )
2	0,47	1	-1,1623	1	1343	32,14	Ga (Ga <sup>0</sup> )
As $2p_{3/2}$							
1	194,11	0,689 49	1327,485	1,175 05	307,19	12,15	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (As <sup>5+</sup> )
2	2,42	1	-1,0358	1	746,15	29,51	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (As <sup>3+</sup> )
3	1,61	1	-2,2844	1	496,81	19,65	AsO (As <sup>2+</sup> )
4	2,11	1	-3,6549	1	650,24	25,71	As (As <sup>0</sup> )
5	1,07	1	-4,6962	1	328,33	12,98	GaAs (As <sup>3-</sup> )

Dabei konnte elementares Gallium sowie Arsen nachgewiesen werden. Auch ist die zu untersuchende Probe Galliumarsenid nachzuweisen. Dies wird durch den Datenbankeintrag von dem Arsen  $2p_{3/2}$  vorgeschlagen. Für Gallium gibt es keinen solchen Peak, allerdings befindet sich in der NIST-Datenbank<sup>[1]</sup> ein Eintrag für GaAs, welcher die gleiche Energie besitzt wie das vorgeschlagene Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dies liegt nahe, da sowohl Gallium(III)-oxid, als auch Galliumarsenid laut dem Ladungsmodell eine ähnliche elektronische Verteilung haben. Die anderen Peaks des Arsens sind oxidierte Spezies mit den Oxidationszahlen +II, +III, +V. Dabei scheint As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> häufiger zu sein und As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> weniger häufig, als Arsen(II)-oxid.



**Abbildung 4a:** Der erstellte Fit vom aufgenommenen  $\text{Ga}2p_{3/2}$ -Peak.



**Abbildung 4b:** Der erstellte Fit vom aufgenommenen  $\text{As}2p_{3/2}$ -Peak.

Die gefitteten Detailspektren für die chemische Verschiebung. Die Beschriftung wurde mithilfe der Datenbank von `Unifit 2022` zugeordnet.

## 6 Zusammenfassung und Diskussion

### 6.1 Übersichtsspektren

Bei der Anfertigung von Übersichtsspektren der gewählten Galliumarsenid-Probe konnten Charakteristische Peaks der Elemente Gallium, Arsen, Sauerstoff und Kohlenstoff identifiziert werden. Dabei handelt es sich um Signale von Photoelektronen und Augerelektronen. Zuerst wurden vor Ort die Peaks mithilfe eines beigelegten Buches analysiert. Anschließend fand noch eine Analyse mittels `Unifit 2022` und der dazugehörigen Datenbank statt.

Insgesamt weist das  $\text{Al-K}_\alpha$ -Spektrum deutlich mehr Auger-Peaks auf als das  $\text{Mg-K}_\alpha$ -Spektrum. Weiterhin ist es bei der Messung mit der  $\text{Al-K}_\alpha$ -Röntgenquelle möglich einen größeren Messbereich zu wählen, was am verwendeten Element liegt. Der Messbereich steigt proportional mit der Ordnungszahl des verwendeten Targets an.

Die Spektren wurden dabei alle mit einem Emissionswinkel von  $\theta = 0^\circ$  aufgenommen. Es dadurch

möglich neben der Oberfläche auch wenige Atomlagen darunter zu analysieren.

## 6.2 Detailspektren und Oberflächenkonzentration

Für die Analyse der Oberflächenkonzentration wurden Detailspektren für die relevanten Signale der Substanzen aufgezeichnet. Diese wurden mittels `Unifit 2022` gefittet und analysiert. Dabei sind sehr große Mengen von Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen wurden, welche zusammen etwa 50 At% entsprechen. Da es sich um eine Oberflächenanalyse handelt ist es nicht möglich eine Aussage über das Probeninnere zu treffen. Der Sauerstoffgehalt ist möglicherweise auf die Oxide (siehe chemische Verschiebung) von Gallium und Arsen zurückzuführen. Der Kohlenstoffgehalt resultiert von den verwendeten Fetten der Vakuumpumpen, wurde jedoch möglicherweise auch aufgetragen, da dieser für die Aufladungskorrektur genutzt wird. Werden nur die At% von Gallium und Arsen betrachtet ist ebenfalls keine 1 : 1 Zusammensetzung zu erkennen. Dies kann auf eine Schnittfläche zurückgeführt werden, welche mehr Gallium als Arsen aufweist.

## 6.3 Chemische Analyse

Bei der chemischen Analyse wurden verschiedene Spezies von Gallium und Arsen nachgewiesen. Es waren bereits durch die Auswertung der Oberflächenkonzentration ersichtlich hier Oxide zu erwarten. Neben den Oxiden von Arsen (+II, +III, +V) wurde elementares Arsen und Galliumarsenid ( $\text{As}^{3-}$ ) nachgewiesen.

Bei Gallium wurde ebenfalls ein Oxid, Gallium(+III)-oxid nachgewiesen, sowie elementares Gallium. Wie durch eine Externe Datenbank nachgeschlagen,<sup>[1]</sup> sollten mögliche Hinweise auf Galliumarsenid auch im Bereich des Oxids zu erwarten sein.

Ebenfalls deckt sich die Tatsache, dass anhand der Peakhöhen und -flächen relativ wenig Galliumarsenid detektiert wurde mit dem Ergebnis der Oberflächenkonzentration.

Die Verarbeitung der aufgenommenen Spektren wurde mit der Software `Unifit` durchgeführt. Dabei ist das Programm insgesamt eine große Hilfe, vor allem aufgrund der Datenbank mit Peakpositionen von Auger und Photoelektronen Signale und chemischen Verschiebungen. Das Fitten von Peaks gelingt ebenfalls gut und führte schnell zu einem ansehnlichen Ergebnis. Die Benutzeroberfläche sowie die Bedienung benötigten eine gewisse Einarbeitungszeit, bis ein Umgang leicht und schnell gelang.

Insgesamt kann gesagt werden, dass die Signale des aufgezeichneten Spektrums wie gefordert

analysiert und zugeordnet wurden.

## 7 Quellen

### Literatur

- [1] C. Powell, X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20, en, **1989**.