

# Oberflächenanalytik - XPS

Fortgeschrittenenpraktikum

Rouven Klink & Harald Krüger

3. Dezember 2014

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>2</b>
2.1	Was ist XPS . . . . .	2
2.2	Das Messprinzip . . . . .	2
2.3	Das XPS-Spektrum . . . . .	3
2.4	Linientypen . . . . .	4
	Photoelektronenlinien . . . . .	4
	AUGER-Linien . . . . .	4
2.5	Chemical-Shift . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>6</b>
4.1	Gesamtspektrum . . . . .	6
4.2	Sauerstoff . . . . .	7
4.3	Kohlenstoff . . . . .	7
4.4	Silizium . . . . .	8
4.5	Stickstoff . . . . .	9
4.6	Zusammensetzung der Probe . . . . .	10

# 1 Einleitung

Die Untersuchung von Oberflächen und deren Zusammensetzung spielt in viele Bereichen der Forschung und Wirtschaft eine große Rolle. So können neue Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen entwickelt werden, oder neue Beschichtungen und deren Eigenschaften untersucht werden. Möchte man nur etwas über die obersten 10.000 Atomlagen in Erfahrung bringen, so eignet sich zur Untersuchung die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (kurz: XPS). Ziel dieses Versuches ist es, die prinzipielle Arbeitsweise eines XPS-Spektrometers kennen zu lernen und zu verstehen.

## 2 Theorie

### 2.1 Was ist XPS

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), auch Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) genannt, ist eine Methode, um Oberflächen zu analysieren. Man erhält Informationen zur qualitativen Elementaranalyse, also aus welchen Elementen die Oberfläche besteht bzw. welche Elemente sich auf der Oberfläche befinden, mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium, die sich mit XPS nicht bestimmen lassen. Diese Informationen erhält man, da Elektronen in Atomen definierte Bindungsenergien besitzen, die sich in einfachster Weise halbklassisch nach Bohr nach

$$E_B \approx -13,6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (1)$$

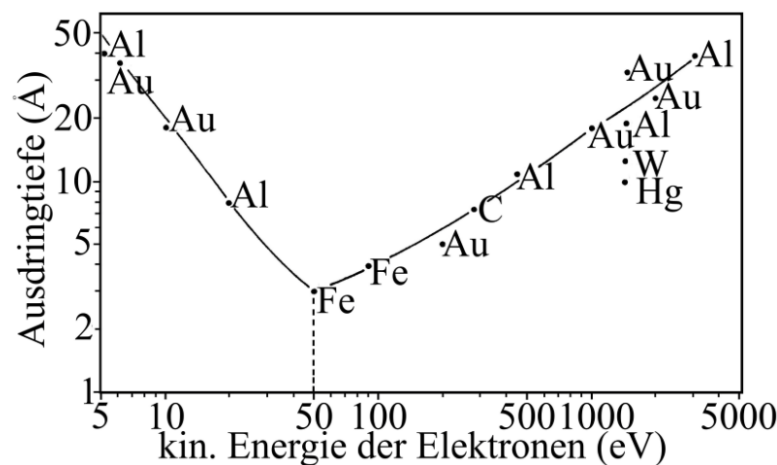
angeben lassen. Darin bezeichnet  $Z$  die Ladung des Atomkerns und  $n$  die Hauptquantenzahl. Die Bindungsenergie ist damit in grober Näherung nur eine Funktion der Quantenzahl  $n$  und der Kernladung  $Z$ , die für jedes Atom charakteristisch ist. Verbinden sich nun freie Atome zu Molekülen oder durch einen Kristallverband zu einem Festkörper, so geschieht dies quantenmechanisch durch den Überlapp der Elektronenwellenfunktionen. Es kommt schließlich zur Bildung von Valenzbändern (Leitungsbändern). Es überlappen sich jedoch nicht alle Elektronenwellenfunktionen gleichermaßen, diejenige, die keinen signifikanten Überlapp zeigen, werden energetisch kaum beeinträchtigt und liegen unterhalb des Valenzbandes. Sie werden als Rumpfelektronen bezeichnet. Deren Energieniveau entspricht als Rumpfniveaus. Durch die nur minimale Energieverschiebung, können diese Rumpfniveaus als eine Art chemischer *Fingerabdruck* für ein bestimmtes Atom angesehen werden. Dies bildet die Grundlage der chemischen Analyse mittels XPS.

### 2.2 Das Messprinzip

Das Messprinzip beruht auf dem äußeren Lichtelektrischen Effekt, der 1887 von HEINRICH HERTZ und WILHELM HALLWACHS entdeckt und später durch ALBERT EINSTEIN erklärt wurde. Durch die auftretende Röntgenstrahlung werden Photonen der Energie  $h \cdot \nu$  auf die zu untersuchende Probe geschickt und von dieser absorbiert. Übliche Röntgenquellen für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie nutzten Magnesium oder Aluminium als Anode. Je nach Anodenmaterial bekommt mehrheitlich Elektronen mit der Energie, die der  $K\alpha$ -Linie entspricht. Bei Mg beträgt die Energie der  $K\alpha$ -Linie 1253,6 eV, während sie bei Aluminium 1486,6 eV beträgt. Nach Einsteins berühmter Formel

$$E_{\text{kin,e}} = h \cdot \nu - E_B, \quad (2)$$

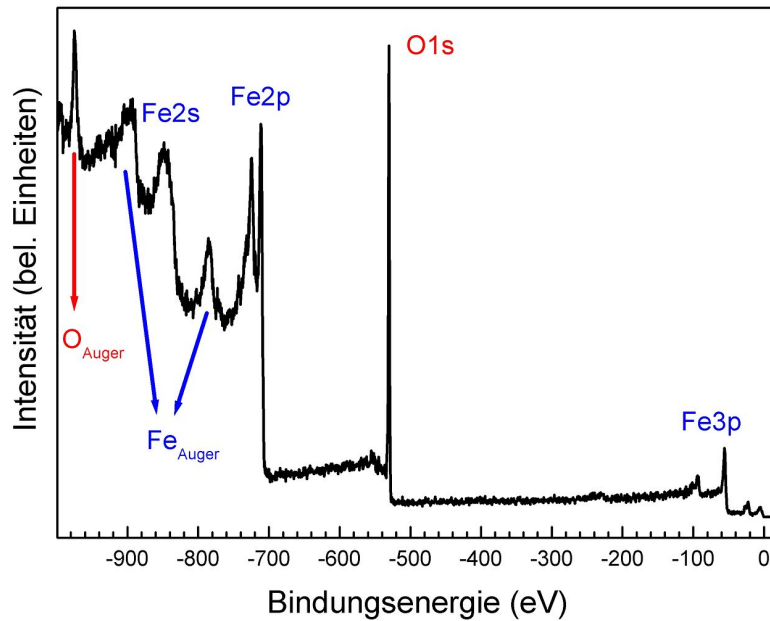
kann durch die Detektion der kinetischen Energie der Elektronen  $E_{\text{kin,e}}$  und mit bekanntem Anodenmaterial die Bindungsenergie des herausgelösten Elektrons  $E_B$  bestimmt werden. Damit ist gleichzeitig bestimmt aus welchen Element das Elektron stammt. Typische Bindungsenergien der herausgelösten Elektronen sind etwa im Bereich von 100 eV bis 1500 eV zu finden. Daher sollte der Detektor einen ähnlichen Energiebereich aufnehmen. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  der Elektronen kann grob mittels der universellen Kurve für Metalle abgelesen werden (Abb. 1). Sie beträgt bei einer kinetischen Energie entsprechend der Mg  $K\alpha$ -Linie etwa 1253 eV etwa  $\lambda_e = 20 \text{ \AA}$ . Damit eignet sich die Methode der XPS nur für die Oberflächenanalytik von Stoffen. Die Röntgenstrahlung hingegen kann bis zu einige  $\mu\text{m}$  in die Probe eindringen und Elektronen aus ihren Schalen herauslösen. Da die mittlere freie Weglänge aber so gering ist, wirken sich diese in der Tiefe generierten Elektronen nicht auf die Oberflächenelektronen aus. Eine Methode um auch tieferliegende Schichten zu untersuchen, kann durch sputtern der Oberfläche geschehen. Dabei werden einige 100 bis 1000 Atomschichten von der Oberfläche durch den Beschuss von hochenergetischen Ionen abgetragen. Damit kann eine tiefeaufgelöste XPS durchgeführt werden.



**Abbildung 1:** Universelle Kurve der Ausdringtiefe von Elektronen aus Metallen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. [1]

## 2.3 Das XPS-Spektrum

Prinzipiell ist einem XPS-Spektrum die Zahl der Elektronen über der kinetischen Energie oder der Bindungsenergie aufgetragen. Ein typisches Übersichtsspektrum ist in Abb. 2 zu sehen. Die Peaks werden durch Elektronen verursacht, die die Probe ohne zu wechselwirken verlassen. Sie besitzen die für einen Stoff charakteristische Bindungsenergie. Die vielen kleineren Peaks, im Signal werden verursacht durch Elektronen, die in der Probe mit anderen Teilchen (Atomen, Elektronen, etc.) wechselwirken und dadurch an Energie verlieren. Daher gehört dieser Teil mit zum Spektrum und wird als Untergrund bezeichnet. Daher ist das Rauschen nicht primär durch die verwendete Technik bedingt. Es ist aber für jede Probe und Messtechnik charakteristisch. Weiterhin ist zu sehen, dass das Spektrum bei einer Maximalen kinetischen Energie (oder bei Bindungsenergie  $E_B = 0$ ) abrupt abbricht. Dieser Effekt ist einzig und alleine eine Folge der verwendeten Röntgenquelle. Ein Elektron aus der Probe kann keine größere Energie besitzen, als die energiereichsten Photonen aus der Quelle.



**Abbildung 2:** XPS-Spektrum von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). [2]

## 2.4 Linientypen

Wie in der Abb. 2 zu erkennen ist, besteht ein XPS-Spektrum aus unterschiedlichen Peaks oder Linien. Im folgenden Abschnitt soll kurz auf die zwei wichtigsten Linientypen eingegangen werden.

### Photoelektronenlinien

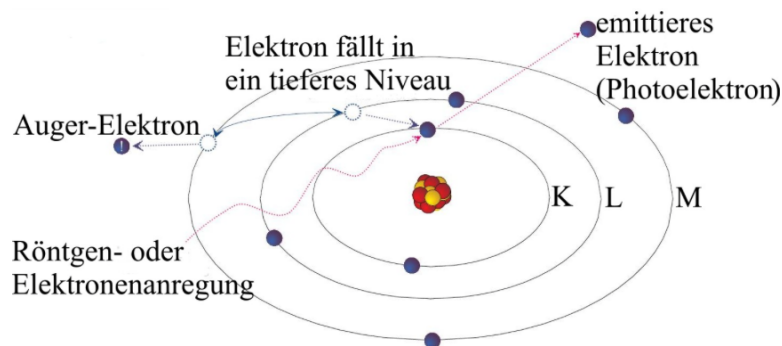
Im Spektrum bilden die Photoelektronenlinien die dominantesten und schärfsten Linien. Sie sind für gewöhnlich symmetrisch. Ein Vergleich mit Abb. 2 liefert, dass es sich beispielsweise bei den Peaks für Fe2p, O1s und Fe3p um diesen Linientyp handelt. Ihre Linienbreite von etwa 1,5 eV wird durch die natürliche Linienbreite (Lebensdauer der Löcher in Folge des Photoeffekts), Breite der Röntgenlinie und durch messtechnisch bedingte Fehler bestimmt. Hinzukommt, dass alle p-, d- und f-Linien als Dublett vorkommen. Dies ist in der angesprochenen Abbildung für die Fe2p-Linie sehr schön zu erkennen. Etwas links vom Hauptpeak bei etwa -700 eV ist ein zweiter deutlich ausgeprägter Peak zu sehen. Dieses Linienpaar hat seinen Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung des Elektrons.

### AUGER-Linien

Ein zweiter großer Linientyp bilden die sog. Auger-Linien. Sie basieren auf dem Auger-Effekt (schematisch in Abb. 3 dargestellt), bei dem ein Photon eine Rumpfelektron herauslöst. Das entstandene Loch kann nun durch ein Elektron aus einer äußeren Schale besetzt werden. Die freiwerdende Energie in Form eines Photons beträgt dabei die Differenz zwischen den beiden Schalen. Das Atom kann nun auf zwei Arten seine Energie minimieren, es kann das Photon

entweder emittieren, oder die Energie einem zweiten Elektron einer höheren Schale zur Verfügung stellen, welches als eine Folge davon emittiert wird. Die Nomenklatur eines AUGER-Elektrons ist wie folgt:

1. Der erste Buchstabe gibt an, aus welcher Schale das Primärelektron kommt, bzw. wo das Loch entsteht.
2. Der zweite Buchstabe sagt aus, aus welcher Schale das Elektron kommt, dass das Loch akkumuliert.
3. Der letzte Buchstabe steht für die Schale, aus der das Sekundärelektron stammt.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des AUGER-Effekts. Zunächst löst das Röntgenphoton eine Elektron aus der K-Schale heraus. Im Anschluss kann das Atom relaxieren, indem ein Elektron aus einer höheren Schale das Loch akkumuliert. Die Energiedifferenz der beiden Schalen wird entweder als Photon abgegeben, oder zur Emission eine Sekundärelektron genutzt.[1]

Neben den angesprochen Linientypen existieren noch weitere Arten wie z.B. Shake-Up-Lines, Multipelt-Lines etc.. Es sollte denn noch ein wichtiger Effekt diskutiert werden - der *chemical-shift*.

## 2.5 Chemical-Shift

Es ist bekannt, dass jedes Atom eine für sich spezifische Bindungsenergie besitzt. Je nach Bindungspartner kann dieser Wert jedoch variieren. Spektrum macht sich dies bemerkbar durch einen zweiten Peak nah des Hauptpeaks. Diese Verschiebung um den Betrag  $\Delta E_{\text{shift}}$  aufgrund einer kovalenten Bindung zu einem anderen oder mehreren Atomen wird als *chemical-shift* bezeichnet. Die Differenz  $\Delta E_{\text{shift}}$  entspricht dabei dem Energiewert des reinen Elements  $E_{\text{B, rein}}$  und dem Element in einer Verbindung  $E_{\text{B, Verbind.}}$ . Ein sehr prominentes Beispiel für die chemische Verschiebung ist bei Silizium zu beobachten. Während  $E_{\text{B, rein}}^{\text{Si}} = 99,15 \text{ eV}$  beträgt, verschiebt sich der Peak für  $\text{SiO}_2$  zu  $E_{\text{B, Verbind.}}^{\text{SiO}_2} = 103,4 \text{ eV}$ .

## 3 Durchführung

Gegenstand der Untersuchung ist ein Stück eines Siliziumwafers (kurz Si-wafer). Der Si-wafer wird in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von nur wenigen mbar so positioniert, dass die

Röntgenstrahlung auf die Probe fällt. Neben der Probe und der Röntgenquelle (hier eine MgK-Anode ( $E_{\text{MgK-Anode}} = 1253,6 \text{ eV}$ )) ist der Detektor auch in diesem Gefäß enthalten. Die Anode wird bei einer Anodenspannung von etwa 10 kV und einem Emissionsstrom von ca. 10 mA betrieben. Der Detektor ist ein Halbkugelanalysator dessen Basis ein Channeltron bildet und nach dem Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung arbeitet. Die Versuchssteuerung und Datenaufnahme erfolgt über einen angeschlossenen PC. Als erstes wird ein Übersichtsspektrum der Probe erstellt. Hierzu wird das Spektrum für eine Bindungsenergie im Bereich von  $E_b = 0 \dots 1150 \text{ eV}$  mit einer Scanschrittweite von 0,5 eV aufgenommen. Der nächste Schritt bildet die Aufnahme von weiteren Spektren mit einer kleineren Schrittweite um die Peaks im Übersichtsspektrum genauer zu vermessen. Die Schrittweite im Programm wird dazu auf 0,05 eV eingestellt.

## 4 Auswertung

### 4.1 Gesamtspektrum

Zunächst wurde eine Übersichtsmessung im Bereich von 0 bis 1150 eV vorgenommen. Das dabei aufgenommene Übersichtsspektrum ist in Abb. 4 dargestellt.

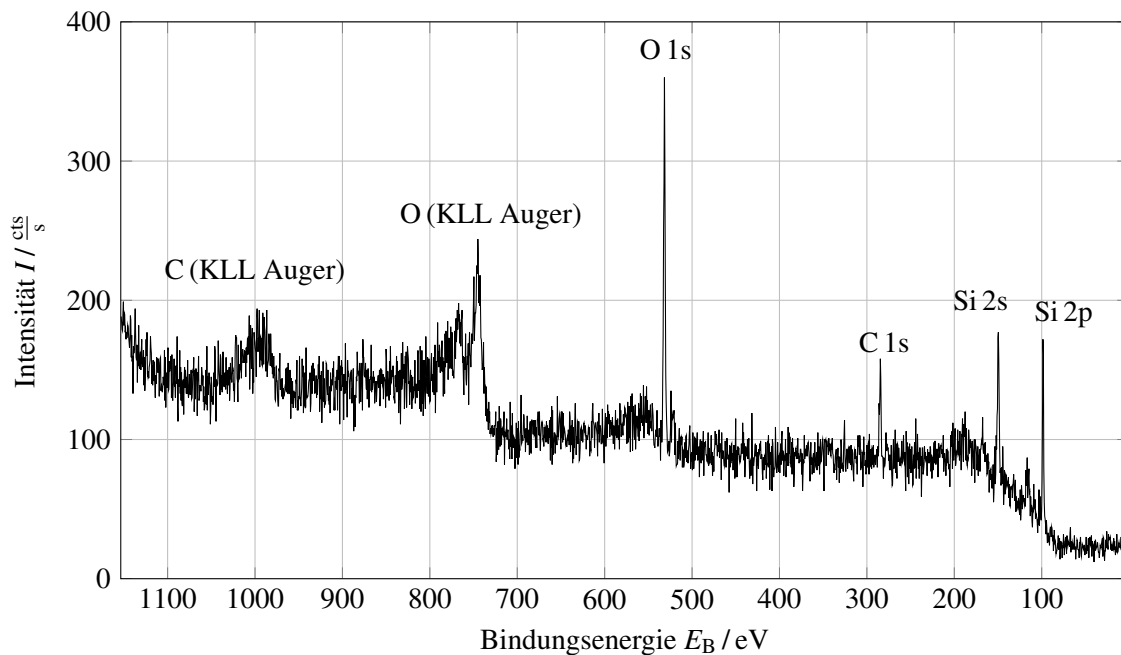


Abbildung 4: Übersichtsspektrum.

Die herausstechenden Peaks können nun durch einen Abgleich mit Tabellen [1] bestimmten Zuständen und Elementen zugeordnet werden. So treten in dem betrachteten Energieintervall für Sauerstoff einerseits die Auger-Elektronen, denen eine Bindungsenergie von ca. 750 eV zugeordnet werden kann, andererseits auch Elektronen des 1s-Sauerstoffzustandes mit einer Bindungsenergie von ca. 530 eV auf. Neben den deutlichen Sauerstoffpeaks zeigen sich in Abb. 4 auch Elektronen des Kohlenstoff 1s-Zustandes mit einer Bindungsenergie von ca. 280 eV, sowie zwei Elektronen,

welche dem Silizium entspringen. Der Si 2s-Zustand liegt dabei bei einer Bindungsenergie von ca. 150 eV, die Bindungsenergie des 2p-Zustandes hingegen bei ca. 100 eV.

Im weiteren Verlauf sollen nun die einzelnen Peaks näher untersucht werden. Dazu wurden Messungen mit einer höheren Energieauflösung und kleineren Energieintervallen für die jeweiligen Elemente und Bindungszustände durchgeführt.

## 4.2 Sauerstoff

Für die nähere Betrachtung des Sauerstoff 1s-Zustandes wurde ein Energieintervall von 518 eV bis 544 eV gewählt. Die Messergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt. Neben den Messwerten ( $\times$ ) sind auch der Untergrund (gestrichelt) und daraufaufbauend ein Gaußfit (die natürliche Linienbreite besitzt ein Gaußprofil) an die Messwerte (durchgezogen) um das Maximum der Intensität bei 531,6 eV aufgetragen [1].

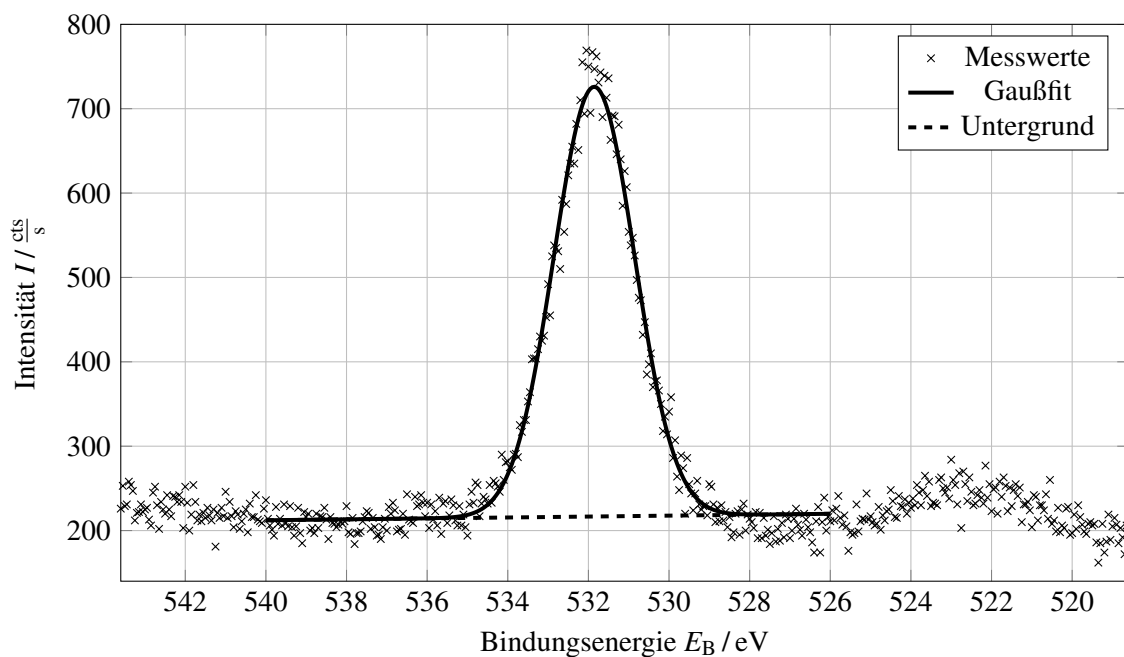
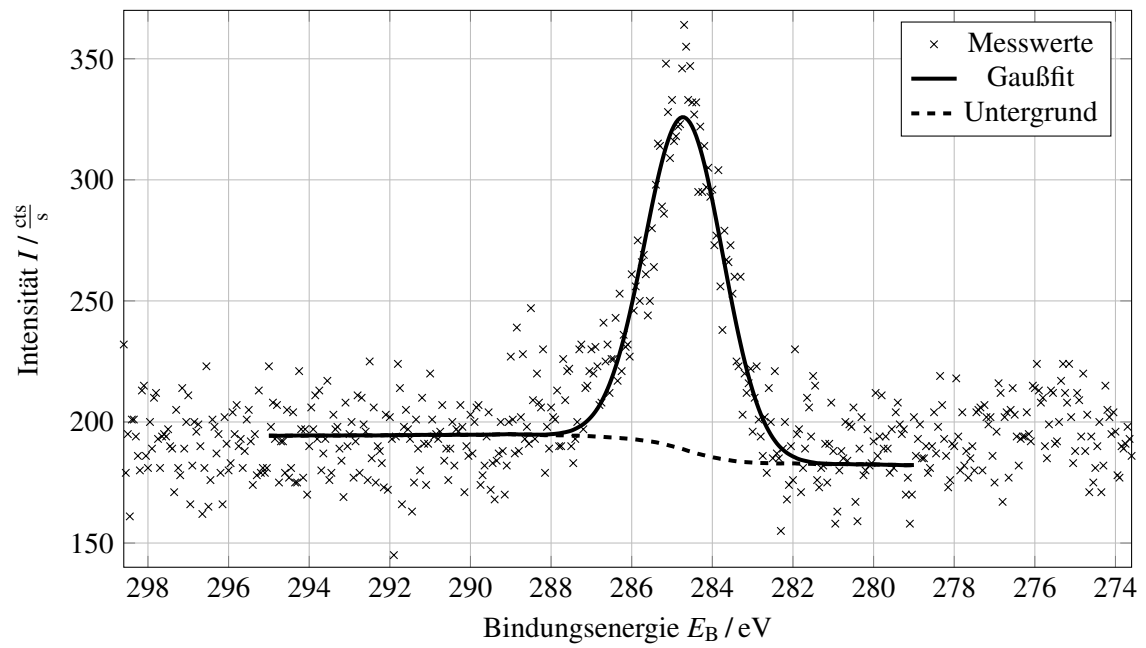


Abbildung 5: Sauerstoffspektrum.

Neben dem Hauptpeak treten beim Sauerstoff keine nennenswerten, über den Untergrund hinausgehenden Nebenpeaks auf.

## 4.3 Kohlenstoff

Analog zum Sauerstoff ist in Abb. 6 die Kohlenstoff 1s-Linien dargestellt. Neben den Messwerten sind auch hier der Untergrund sowie ein Gaußfit um die mittlere Bindungsenergie von  $E_B = 284,6\text{ eV}$  [1] abgebildet. Auch beim Kohlenstoff treten keine nennenswerten Nebenpeaks auf.

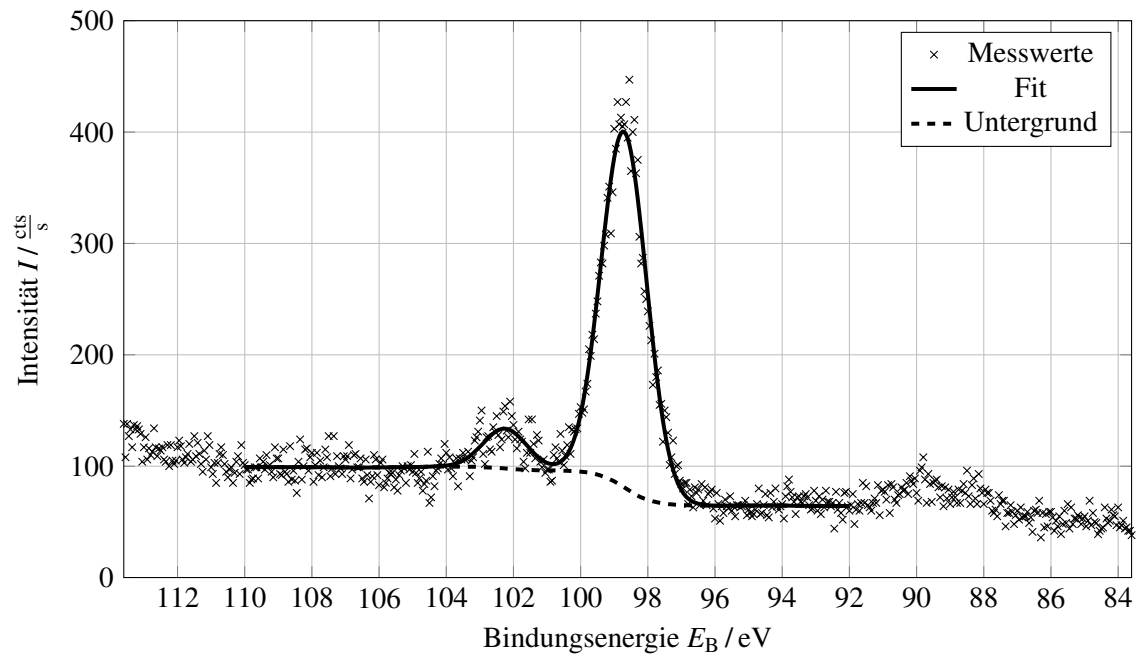


**Abbildung 6:** Kohlenstoffspektrum.

#### 4.4 Silizium

in Analogie zu den bereits gezeigten Spektrallinien von Sauerstoff und Kohlenstoff zeigt Abb. 7 die Spektrallinie vom Silizium 2p-Zustand.



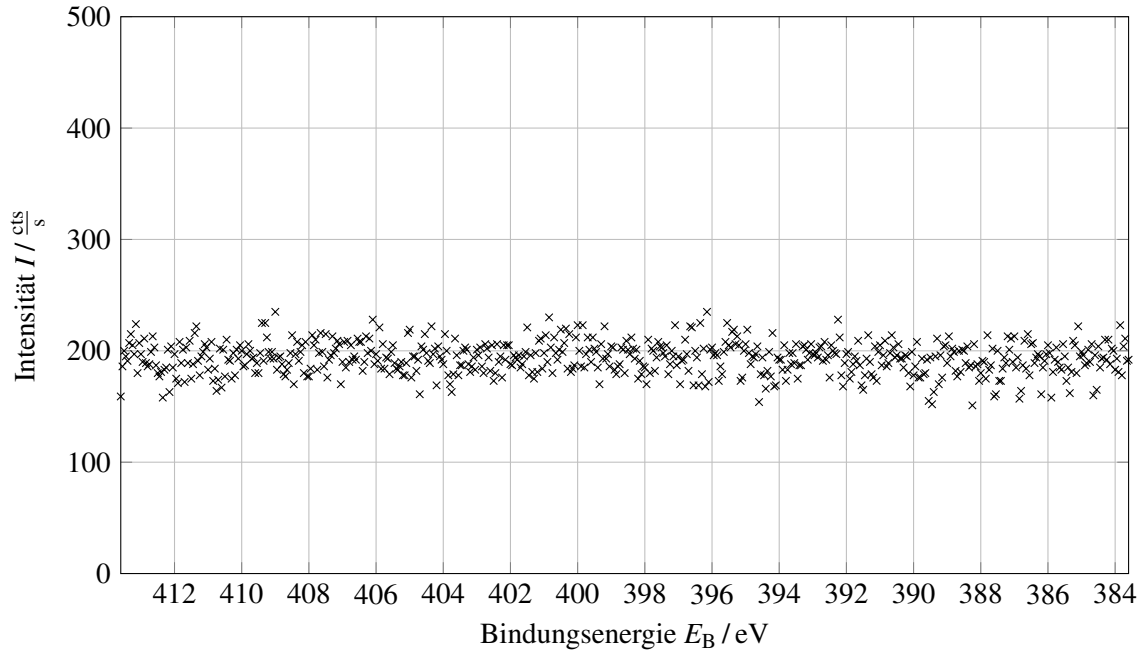


**Abbildung 7:** Siliziumspektrum.

Neben der mittleren Bindungsenergie von  $E_B = 99,15 \text{ eV}$  ist hier allerdings, im Unterschied zu O und C, ein deutlicher Nebenpeak auszumachen. Dieser liegt bei einer Bindungsenergie von  $103,4 \text{ eV}$  und ist Aufgrund der Chemical Shift dem  $\text{SiO}_2$  zuzuordnen. Die Einhüllende zweier Gausfits für beide Linien ist als durchgezogene Linie dargestellt.

#### 4.5 Stickstoff

Die Vermessung des für Stickstoff typischen Energieintervalls zwischen  $384$  und  $414 \text{ eV}$  ist in Abb. 8 dargestellt. Hier tritt keine Spektrallinie auf. Dies lässt auf ein Nichtvorhandensein von Stickstoff schließen.



**Abbildung 8:** Stickstoffspektrum.

#### 4.6 Zusammensetzung der Probe

Anhand der in den vorangehenden Abschnitten und die Spektrallinien gefitteten Kurven kann die Fläche unter den Kurven ermittelt werden. Diese sind in Tab. 1 gegenübergestellt.

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung der von den Fitkurven eingeschlossenen Flächen  $A$ , der Sensitivitätsfaktoren  $ASF$ , der Konzentration  $c$  und der Güte der Fits  $\xi^2$ .

Stoff	Bindungszustand	$A / \text{a. u.}$	$ASF$	$c$	$\xi^2$
O	1s	1276,36	0,711	0,38	1,20
C	1s	333,28	0,296	0,24	1,23
Si	2p	541,73	0,339	0,34	1,30
SiO <sub>2</sub>	2p	58,34	0,339	0,04	1,30

Hierbei ergibt sich die Konzentration  $c$  nach (3). Sauerstoff hat also den größten Anteil an der Probenoberfläche, gefolgt von Silizium im atomaren Zustand und Kohlenstoff. Siliziumdioxid hat einen Anteil von ca. 4%. Die Güte der Fits  $\xi^2$  ist für alle Fits annähernd gleich gut. Sie sind allesamt  $\leq 1,3$ . Diese Güte  $\xi^2$  ist ein Maß für den Fehler, der bei diesen Messungen also als gering einzuschätzen ist.

$$c_j = \frac{A_j / ASF}{\sum_i A_i / ASF_i} \quad (3)$$

## Literatur

- [1] C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota.
- [2] *Oberflächenanalytik, Versuchsanleitung*, 2014.
- [3] Frederic Timmer. XPS-Untersuchungen von epitaktischen Eisenschichten auf MgO(001). [http://wollschlaeger.physik.uni-osnabrueck.de/Abschlussarbeiten/B\\_Sc\\_/BachelorarbeitFredericTimmer.pdf](http://wollschlaeger.physik.uni-osnabrueck.de/Abschlussarbeiten/B_Sc_/BachelorarbeitFredericTimmer.pdf), 2010.
- [4] Wikipedia: Röntgenphotoelektronenspektroskopie. <http://de.wikipedia.org/wiki/Roentgenphotoelektronenspektroskopie>. Stand: 20.11.14.