

## 1 Ziel des Versuches

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie sollen Spektren von Silber  $Ag$ , einer unbekannten Probe sowie eines Polymers aufgenommen werden. Anhand der aufgenommen Spektren sollen die elementare Zusammensetzung der Proben bestimmt werden.

## 2 Theorie<sup>skriptharris</sup>

### 2.1 Photoelektrischer Effekt

Die Grundlage der XPS beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Hierbei werden die Rumpfelektronen eines Atoms mittels Röntgenstrahlen angeregt. Die emittierte Energie, die durch die Elektronen abgegeben wird, wenn es zur Relaxation aus einem Orbital höherer Energie kommt, ist Element spezifisch. Die Energie die benötigt wird um ein Elektron vom Atom zu entfernen, ist die Bindungsenergie des Elektrons. Die überschüssige Energie wird vom Elektron in Form kinetischer Energie behalten. Somit ist die zugeführte Energie des XPS die Summe der Bindungs- und der Kinetischen Energie des emittierten Elektrons.

$$h\nu = E_B + E_{kin} \quad (1)$$

### 2.2 Zustände der Elektronen

Elektronen befinden sich in Orbitalen, deren Zustände sich durch vier Quantenzahlen beschreiben lassen. Die Hauptquantenzahl  $n$ , Nebenquantenzahl  $l$ , magnetische Quantenzahl  $m_l$  und die Spinquantenzahl  $m_s$ . Besonders die Haupt- und Nebenquantenzahlen sind maßgeblich für die Energie der jeweiligen Elektronen. Die unterschiedlichen Zustände sind von großer Bedeutung bei der XPS. Wie bereits oben beschrieben, wird die Energiedifferenz beim Austreten der Elektronen aufgenommen, wodurch das Übersichtsspektrum entsteht. Ebenfalls sind die Energien durch die Quantenzahlen festgelegt. Somit sind die gegebenen Bindungsenergien, Element- und Orbitalspezifisch. Jedoch kann es zu Überlagerung in einem Spektrum kommen, da den Valenzelektronen schon eine geringe Energie ausreicht um die Orbitale des Atoms zu verlassen. Dieser Energiebetrag nähert sich den Werten unterschiedlicher Elemente wodurch es zu Überlagerungen der Peaks in einem Spektrum kommen kann.

### 2.3 Sekundär Elektronen

Sekundär Elektronen sind Elektronen die aus einer tiefer liegenden Atomschicht emittiert wurden, durch diesen tieferen Ausgangspunkt kommt es beim Austritt aus der Probe zur Bremsung durch unelastische Stöße. Sie erscheinen in einem Spektrum bei einer höheren Bindungsenergie. Dieser Effekt macht es nötig eine Untergrund-Korrektur durch zu führen. Außerdem wird durch diesen Effekt

aufgezeigt, dass es sich bei der XPS um eine oberflächenempfindliche Methode handelt.

## 2.4 Auger-Elektronen

Die Auger-Elektronen, entstehen als direkte Folge der Photo emittierten Elektronen. Diese hinterlassen bei dem Verlassen ihrer Schale eine Lücke, die von Elektronen aus höher liegenden Schalen aus energetischen Gründen wieder besetzt werden. Durch die hierbei frei werdende Energie kann es zur Emission eines anderen auf einem passenden Energieniveau liegenden Elektrons kommen. Somit entstehen bei diesem Ablauf zweifach ionisierte Atome. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ergibt sich mit:

$$E_{kin} = (E_1 - E_2) - E_3 \quad (2)$$

## 2.5 Chemische Verschiebung

Handelt es sich bei der zu untersuchenden Probe um Moleküle, so wirken sich auch Elektronenziehende und -schiebende Effekte auf die Position der Peaks im Spektrum aus. Bei positiver Polarisierung kommt es zu Verschiebung des Signales zu einer höheren Energie, da die Elektronen in einem positiv polarisierten Atom fester an den Kern gebunden sind. Durch die Chemische Verschiebung lassen sich in Spektren unterschiedlich polarisierte Verbindungen identifizieren.

## 2.6 Sputtering

Für das Sputtering wird ein neutrales Gas genutzt, bei welchem ein Teil der Atome des Gases ionisiert werden und auf die Probe geschossen werden. Diese ionisierten Atome dienen zur Entfernung von Kontaminationen auf der Oberfläche der Probe. Jedoch sollte immer bedacht werden, dass empfindliche Proben durch das Sputtering in ihrer chemischen Struktur verändert werden können.

# 3 Auswertung

## 3.1 Silber Probe

Spectrum ID #	Bindungsenergie $E_B$ [eV]	Photoelektronen-/Augerlinie
II	60	Ag 4p <sub>3/2</sub>
II & IV	368	Ag 3d <sub>5/2</sub>
II & IV	374	Ag 3d <sub>3/2</sub>
II	573	Ag 3p <sub>3/2</sub>
II	604	Ag 3p <sub>1/2</sub>
II	720	Ag 3s
II	1135	Ag MNN
II	1129	Ag MNN

Table 1: Werte der Silber-Probe

### 3.2 Die Münze aus Zn-Cu

Durch Entfernen der obersten Schicht werden alle adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche entfernt. Dies führt dazu, dass wesentlich mehr Peaks im Spektrum (Spektrum ID # VI) aufgelöst und erkannt werden können. Gut zu sehen ist ebenso, dass die Peaks des Zink und Kupfer nach dem Sputtern wesentlich kleiner sind als zuvor (Spektrum ID # V) .

Spectrum ID #	Bindungsenergie [eV]	$E_B$	Photoelektronen- /Augerlinie
VI	77		Cu 3p <sub>1/2</sub>
VI	88		Zn 3p <sub>3/2</sub>
VI	123		Cu 3s
VI	138		Zn 3s
VI	285		C 1s
VI	473		Zn LMM
VI	495		Zn LMM
VI	531		O 1s
VI	559		Zn LMM
VI	567		Cu KLL
VI	640		Mn 2p <sub>3/2</sub>
VI	647		Cu LMM
VI	720		Cu LMM
VI	933		Cu 2p <sub>3/2</sub>
VI	952		Cu 2p <sub>1/2</sub>
VI	1022		Zn 2p <sub>3/2</sub>
VI	1044		Zn 2p <sub>1/2</sub>
VI	1073		Na 1s
VI	1098		Cu 2s
VI	1196		Zn 2s

Table 2: Werte der Unbekannten-Probe

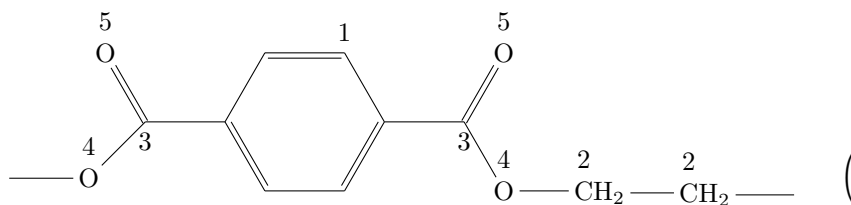


Abbildung 7. Die Strukturformel vom PET

### 3.3 PET-Probe

Table 3: Übersicht PET

Spec- trum ID #	Element Transition	Peak Energie eV	Peak Breite eV	Peak Höhe Intensität	Verhältnis
VIII	C 1 s	284.52	8	28870	69 %
VIII	C 1 s	286.14	5	7770	18 %
VIII	C 1 s	288.62	3	7347	13 %
IX	O 1 s	531.54	7	17542	48 %
IX	O 1 s	533.00	7	18805	52 %

### 3.4 Hochaufgelöstes C1-Spektrum

Im PET-Übersichtsspektrum ist für C1s lediglich ein Peak zu sehen. Wenn der Bereich von 279eV bis 297eV jedoch hoch aufgelöst wird, spaltet sich der eine Peak des Übersichtsspektrums in drei (im C1-Spektrum erkennbare) Peaks auf. Diese drei Peaks resultieren aus der chemischen Verschiebung der drei verschiedenen Kohlenstoffsorten im Polymer, verursacht durch die unterschiedlichen Bindungspartner. Bei der niedrigsten Bindungsenergie von 284,52 eV findet sich das C-H, des aromatischen Systems. Es ist nur an C-Atome sowie an Wasserstoffatome gebunden. Diese Reste bilden keinen nennenswerten elektronenschiebenden bzw. ziehenden Effekte, somit ist es hier am leichtesten, ein Elektron aus der Innenschale zu entfernen. Die Komponente der mittleren Bindungsenergie mit 286,14 eV bildet das C-O. Es besitzt eine Bindung zum elektronegativeren Sauerstoff. Dieses übt auf das Kohlenstoffatom einen elektronenziehenden Effekt aus, wodurch das Kohlenstoffatom partiell positiv polarisiert wird. Durch diese partielle Polarisierung werden alle Elektronen des Kohlenstoffs stärker an den Kern heran gezogen, wodurch eine höhere Bindungsenergie aller Elektronen entsteht. Diese leicht erhöhte Bindungsenergie ist im Spektrum zu erkennen. Im Fall der dritten Komponente, des C=O, tritt der gleiche Effekt auf. Hier trägt das Kohlenstoffatom gleich zwei Bindungen zum stark elektronegativ-

eren Element Sauerstoff, wodurch der zuvor beschriebene Effekt noch verstärkt wird und die Bindungsenergie der Elektronen somit noch weiter zunimmt (288,62 eV).

### 3.5 Hochaufgelöstes O1-Spektrum

Bei dem hoch Auflösen des Bereiches von 525eV bis 545eV, erkennt man wie die auftrennung des Sauerstoffpeaks in zwei Peaks. Auch hier handelt es sich um zwei verschiedene Sauerstoffsarten im PET. Das eine Sauerstoffatom(O=C) besitzt eine ungesättigte Doppelbindung zu einem Kohlenstoffatom, und kann daher mehr Elektronendichte zu sich herziehen als das andere Sauerstoffatom(C-O), das lediglich mit einer Einfachbindung an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Da das C-O somit eine niedrigere Elektronendichte besitzt als das O=C, sind die Elektronen des C-O schwerer zu entfernen und haben somit eine höhere Bindungsenergie als das O=C. Der Peak bei EB=531,9eV lässt sich dadurch dem C-O zuordnen und der Peak bei EB=532,99eV dem O=C.

### 3.6 Verhältnisberechnung

Das prozentuale Verhältnis der Kohlenstoffsorten zueinander betrug:

Atom	Verhältnis
C-1	69%
C-2	18 %
C-3	13 %

Die nach der Strukturformel (Abbildung 7) des Polymers erwartete Zusammensetzung ist allerdings: Diese Abweichung des gemessenen von erwartetem

Atom	Verhältnis
C-1	60%
C-2	20 %
C-3	20 %

Wert sind durch die Mesomerie der Carboxyl-Gruppe und durch die induktiven Effekt der Phenyl-Gruppe zu erklären, da die chemische Umgebung eines Atoms die Energieniveaus der Elektronen beeinflusst. Das Verhältnis von C:O lässt sich dadurch ermitteln, dass man die Beziehung ausnutzt, dass für jedes C-O und C=O jeweils ein Sauerstoff im Molekül vorhanden ist. Setzt man somit  $((C-H)+(C-O)+(C=O)) : ((C-O)+(C=O))$  ins Verhältnis, ergibt sich C:O.  $C:O=(69+18+13) : (18+13)$  C:O=10:3 Nach der Strukturformel wäre C:O=10:4 zu erwarten gewesen.

Das Verhältnis von O-C : O=C aus der O1s-Signalanalyse betrug: O-C: 43,06% O=C: 56,93% Dies entspricht ungefähr dem erwarteten Verhältnis von 1:1.