

# Photoelektronenspektroskopische und elektrische Charakterisierung von selbstorganisierenden Monoschichten als ultradünnes Dielektrikum in Metall-Isolator-Halbleiter-Dioden

Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Wolfram Münchgesang  
geb. am 10. Juli 1980 in Halle (Saale)

Gutachterin/Gutachter:

1. PD Dr. Karl-Michael Schindler
2. Prof. Dr. Kathrin Dörr
3. Prof. Dr. Reinhard Denecke

Halle (Saale), den 1. August 2013

verteidigt am 10. Februar 2014



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Selbstorganisierende Monoschichten</b>	<b>11</b>
2.1	Die Selbstorganisation von Monolagen . . . . .	11
2.2	Das Wachstum von selbstorganisierenden Monoschichten . . . . .	12
2.3	Der Einfluss der experimentellen Parameter . . . . .	13
2.4	Die Auswahlkriterien der Moleküle für die selbstorganisierenden Monoschichten	14
2.5	Die Charakterisierung der selbstorganisierenden Monoschichten . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Die Photoelektronenspektroskopie</b>	<b>17</b>
3.1	Die physikalischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	17
3.2	Die mittlere freie Weglänge . . . . .	20
3.2.1	Die IMFP von Silizium . . . . .	20
3.2.2	Die IMFP von organischen Verbindungen . . . . .	21
3.2.3	Die Dämpfungslänge . . . . .	23
3.2.4	Der experimentelle Aufbau . . . . .	23
3.3	Die Datenauswertung . . . . .	24
3.3.1	Die Kurvenanpassung . . . . .	25
3.3.2	Die quantitativen Kriterien für die Güte der Kurvenanpassung . . . . .	26
3.3.3	Die Untergrundfunktion . . . . .	27
3.3.3.1	Die Tougaard-Untergrundfunktion . . . . .	27
3.3.3.2	Die Bestimmung der geeigneten Untergrundfunktionen . . . . .	27
3.3.4	Die Kalibrierung . . . . .	29
3.3.5	Der Einfluss der nicht-monochromatischen Röntgenquelle . . . . .	30
3.3.6	Die Si-2p-Linie . . . . .	32
3.3.7	Die C-1s-Linie . . . . .	34
3.3.8	Die O-1s-Linie . . . . .	35
3.3.9	Das Substrat-Lagen-Modell . . . . .	36
3.3.9.1	Die Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	37
3.3.10	Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten</b>	<b>41</b>
4.1	Die nass-chemische Reinigung . . . . .	41
4.2	Die Vorbereitung der Terminierung und der Passivierung . . . . .	42

## Inhaltsverzeichnis

4.3	Die Wasserstoffterminierung . . . . .	42
4.4	Die Alkoxidierung der Si-(100)-Oberfläche . . . . .	44
4.4.1	Die Homogenität der Passivierung . . . . .	47
4.4.2	Die Reproduzierbarkeit der Präparation . . . . .	47
4.4.3	Die Veränderung der Si-2p-Linie durch die Alkoxidierung . . . . .	48
4.4.4	Die Veränderung der C-1s-Linie durch die Alkoxidierung . . . . .	52
4.4.5	Die Veränderung der O-1s-Linie durch die Alkoxidierung . . . . .	53
4.4.6	Das Verhältnis der C-1s- zur O-1s-Linie . . . . .	55
4.4.7	Die Passivierung durch 1-Propanol . . . . .	56
4.4.7.1	Die Abschätzung der benötigten Immersionszeit . . . . .	59
4.4.8	Die Passivierung durch 1-Butanol . . . . .	60
4.4.9	Die Passivierung durch 1-Oktanol . . . . .	60
4.4.10	Die Passivierung durch 1-Dodecanol und 1-Hexadecanol . . . . .	62
4.4.11	Wachstumsmodell zweiter Ordnung . . . . .	63
4.4.12	Die Bestimmung der Schichtdicke und des Bedeckungsgrades . . . . .	64
4.4.12.1	Der Bedeckungsgrad . . . . .	66
4.4.12.2	Die Bestimmung der Schichtdicke aus der Intensitätsänderung der Si-2p-Linie . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Die Kontakt-Potenzial-Differenz</b>	<b>71</b>
5.1	Das Kelvin-Verfahren . . . . .	71
5.2	Experimentelles . . . . .	72
5.3	Die Kontakt-Potenzial Differenz der alkoxidierten Siliziumoberfläche . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden</b>	<b>77</b>
6.1	Die Herstellung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden . . . . .	77
6.2	Die elektrische Charakterisierung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden . . . . .	80
6.2.1	Die Transportmechanismen . . . . .	80
6.2.1.1	Die Schottky-Diode . . . . .	81
6.2.1.2	Die Strom-Spannungs-Beziehung einer Schottky-Diode . . . . .	82
6.2.1.3	Die Metall-Isolator-Halbleiter-Diode . . . . .	83
6.2.1.4	Der Tunnelstrom . . . . .	84
6.2.1.5	Das lineare Simmons-Modell . . . . .	85
6.2.1.6	Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Diode . . . . .	85
6.2.2	Der experimentelle Aufbau . . . . .	86
6.2.3	Die I-V-Kennlinien der Schottky-Dioden . . . . .	87
6.2.4	Die I-V-Kennlinien der MMS-Dioden . . . . .	88
6.2.4.1	Die Anwendung des einfachen Simmons-Modell auf die MMS- Dioden . . . . .	90
6.2.4.2	Die MMS-Dioden mit Fe- und Co-Kontakten . . . . .	92

<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>99</b>



# 1 Motivation

Seit der ersten Beschreibung durch Bigelow et al. [1] von selbstorganisierenden Monoschichten sind diese ununterbrochen von wissenschaftlichem Interesse. Dieses Interesse beruht auf der Vielfältigkeit der Einsatzmöglichkeiten selbstorganisierender Monoschichten, die eine leichte und kostengünstige Modifikation und Funktionalisierung von Oberflächen ermöglichen.

Selbstorganisierende Monoschichten entstehen aus organischen Molekülen, die in einer Lösung oder Gasphase mit der Oberfläche eines Festkörpers reagieren und diese passivieren. Diese passivierenden Moleküle verändern die Oberflächeneigenschaften des Festkörpers [2]. Derart modifizierte und funktionalisierte Oberflächen besitzen ein großes Anwendungspotenzial. Das Spektrum der Anwendungen geht von der Kontrolle von mechanischen Oberflächeneigenschaften, wie der Reibung und der Benetzbarkeit [3], über die Verbesserung der chemischen Stabilität zum Korrosionsschutz [4], bis hin zur Sensorik [5, 6, 7], zur Molekularelektronik [8, 9, 10, 11, 12], zur Datenspeicherung [13] und zur Energiespeicherung [14]. Eine weitere Einsatzmöglichkeit besteht in der Verwendung von selbstorganisierenden Monoschichten als Tunnelbarrieren in Metall-Isolator-Halbleiter-(MIS)-Strukturen, sogenannten Metall-Monolagen-Halbleiter-(MMS)-Dioden [15, 16, 17].

Ein mögliches Einsatzgebiet für Tunnelbarrieren aus selbstorganisierenden Monoschichten ist in der Spintronik zu finden [18]. In der Spintronik oder Spinelektronik wird im Gegensatz zur klassischen Elektronik neben der Ladung von Elektronen auch deren Spin-Orientierung zur Datenspeicherung, zum Datentransport und zur Datenverarbeitung verwendet. Teile der Spintronik, wie der von Grünberg [19] und Fert unabhängig voneinander entdeckten Riesenmagnetowiderstand, haben sich in Form von Schreib-Lese-Köpfen für Festplatten und in „Magnetoresistive Random Access Memory“ in unserem technischen Alltag etabliert. Andere Bereiche, wie der Transport und die Datenverarbeitung eines spinpolarisierten Stromes, sind noch im Stadium der Grundlagenforschung. [20]

Eine Schlüsselrolle für die Weiterentwicklung der Spintronik kommt dabei der Spininjektion zu, d. h. dem Transport des durch einen Spinfilter erzeugten spinpolarisierten Stroms in ein halbleitendes Material, wie z. B. Silizium, das die Voraussetzung für die weitere Nutzung für eine Datenverarbeitung oder Datenspeicherung ist. Die erste theoretische Beschreibung dieses Vorganges erfolgte von Datta und Das im Jahr 1990 [21]. Der experimentelle Nachweis der Spininjektion erfolgte Ende der 90er Jahre durch Fiederling et al. [22]. Seither wurden eine Reihe von Konzepten zur Spininjektion verwirklicht. Eines dieser Konzepte sieht die Verwendung einer Tunnelbarriere zwischen dem Halbleiter und einem Spinfilter zur Spininjektion vor. Die Durchführbarkeit dieses Prozesses mit Tunnelbarrieren aus  $Al_2O_3$  konnte

## 1 Motivation

2007 von Appelbaum et al. [23] und van't Erve et al. [24] gezeigt werden. Tunnelbarrieren aus selbstorganisierenden Monoschichten (SAM) bieten gegenüber Tunnelbarrieren aus Oxiden und Schottky-Tunnel-Barrieren eine zusätzliche Modifikationsmöglichkeit, da durch die geeignete Wahl der Moleküle für die selbstorganisierenden Monoschichten gezielt Ladungen an der Grenzschicht zwischen dem Halbleiter und der Tunnelbarrieren platziert werden können, die die Bandstruktur des Halbleiters beeinflussen und bei geeigneter Wahl die Injektionseffizienz erhöhen können [25, 26]. Ein weiterer Vorteil ist, dass je nach der Wahl der Kopfgruppe des Reaktanten der selbstorganisierenden Monolage eine oxidfreie Grenzschicht hergestellt werden kann.

Für die Untersuchung der Nutzbarkeit von selbstorganisierenden Monoschichten als tunnelbares ultradünnes Dielektrikum in Metall-Isolator-Halbleiter-Dioden ist ein breites Spektrum von Charakterisierungsmethoden notwendig. Dies sind einerseits Methoden, die das für die Anwendung relevante elektrische Verhalten der Diode analysieren, wie die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien [27], Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien [28] und Widerstandsmessungen [29, 30]. Andererseits sind für die Interpretation dieser elektrischen Kennlinien strukturelle und chemische Informationen notwendig, die über Messmethoden wie die Photoelektronenspektroskopie [31, 32, 33], Infrarotabsorptionsspektroskopie [34, 31] oder Ellipsometrie [11] gewonnen werden können.

Viele der zu diesem Thema veröffentlichten Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf einen dieser Aspekte. So konnte durch elektrische Charakterisierungen die prinzipielle Funktionstüchtigkeit derartiger Dioden gezeigt werden. Allerdings gelang dies in den meisten Fällen nur mit Elektroden aus flüssigem Quecksilber [35, 15, 36]. Dagegen konnte die Funktionstüchtigkeit mit fest kontaktierten Elektroden nur in den seltensten Fällen gezeigt werden [37, 38]. Die Ursache zwischen dieser Diskrepanz zwischen den verschiedenen Kontaktierungsmethoden sind in einer nicht ausreichend defektfreien SAM zu suchen [39]. Ob die Defekte in der SAM schon vor der Kontaktierung [38] vorliegen und somit durch die Präparationsmethode der SAM an sich entstehen oder durch die Kontaktierungsmethoden wegen mechanischer oder chemischer Instabilität hervorgerufen werden, ist noch nicht hinreichend geklärt. Dies liegt größtenteils an zu wenigen strukturellen Informationen über die eingesetzten SAM vor der Kontaktierung. Dieses Informationsdefizit liegt daran, dass die Analysen, die sich schwerpunktmäßig mit der Gewinnung von strukturellen Informationen beschäftigen, meist andere kurzkettigere Moleküle für die SAM und andere Präparationsmethoden einsetzen.

Die vorliegende Arbeit unterteilt sich in zwei Hauptteile, um möglichst viele Informationen über die hier untersuchten MMS-Dioden zu gewinnen. Im ersten Teil (Kapitel 2 bis 4) werden die chemischen und strukturellen Eigenschaften der SAM auf einer Siliziumoberfläche in Abhängigkeit von der Immersionszeit und der Kettenlänge der SAM mittels der Photoelektronenspektroskopie für elektronische Rumpfstände untersucht. Im anschließenden Kapitel 5 wird die Langzeitstabilität dieser passivierten Siliziumoberfläche unter Umgebungsbedingungen mittels der Bestimmung der Kontakt-Potenzial-Differenz analysiert. Bevor im zweiten Teil (Kapitel 6) die Strom-Spannungs-Kennlinie der gesamten Diode mit aufgedampften Elektro-



den analysiert und mit Hilfe der strukturellen Information interpretiert wird. Als Referenz-Elektrodenmaterial kommt dabei Gold (Au) zum Einsatz. Für den Einsatz im Bereich der Spininjektion werden allerdings Elektrodenmaterialien benötigt, die als Spinfilter eingesetzt werden können. Das am einfachsten einzusetzende Elektrodenmaterial für diesen Zweck sind ferromagnetische Materialien. Aus diesem Grund kommen als Elektrodenmaterial zusätzlich Eisen (Fe) und Cobalt (Co) zur Anwendung.



## 2 Selbstorganisierende Monoschichten

Durch die Verwendung von selbstorganisierenden Monoschichten soll die elektrisch isolierende Schicht einer Metall-Isolator-Halbleiter-Diode hergestellt werden. Dieses Kapitel stellt das Konzept der Selbstorganisation von organischen Molekülen und die für die durchgeführten Präparationen und Datenanalysen benötigten physikalischen und chemischen Konzepte vor.

### 2.1 Die Selbstorganisation von Monolagen

Als selbstorganisierende Monolage (SAM\*) wird die spontane geordnete Adsorption von Molekülen auf einem Substrat bezeichnet.

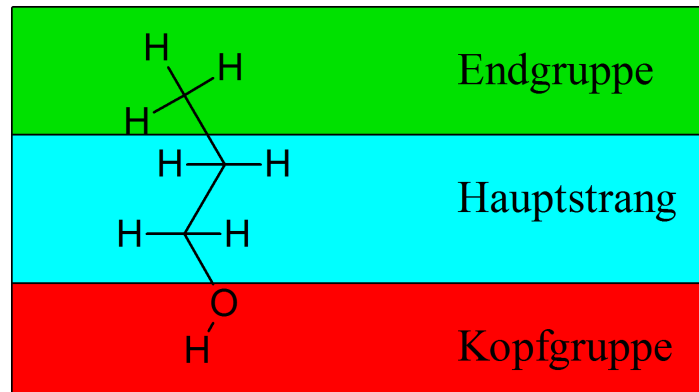
Der Begriff Monolage wird im Weiteren aus spektroskopischer Sicht verwendet. D.h. mit einer vollständigen Monolage oder einem Bedeckungsgrad von 100 % ist gemeint, dass eine dicht gepackte Schicht, bestehend aus den passivierenden Molekülen, ein Substrat vollständig bedeckt. Dabei ist es nicht notwendig, dass alle Oberflächenbindungen des Substrates durch die passivierenden Moleküle passiviert wurden. In der Regel ist dies durch den größeren Platzbedarf der Moleküle im Vergleich zu den Abständen der Oberflächenbindung nicht möglich. So wird z. B. bei der Passivierung einer Si(100)-Oberfläche mit einer  $(2 \times 1)$  Rekonstruktion im Vakuum mit Iodmethan ( $CH_3I$ ) [40], Ethin ( $C_2H_2$ ) [41] und Ethen ( $C_2H_4$ ) [41] nur jedes zweite Oberflächenatom passiviert. Ein vergleichbares Verhältnis von 1 zu 2 zwischen den Passivanten und den Oberflächenatome der Silizium-(100)-Oberfläche zeigen auch mehrere Experimente mit alkoholischen Reaktanten [32, 42, 43].

Um die Vielfalt der möglichen Reaktionen bei der Selbstorganisation von Monolagen zu systematisieren, werden die Bestandteile der untersuchten Moleküle nach ihrer Funktion während der Selbstorganisation unterschieden. Die Bestandteile sind die Kopfgruppe, der Hauptstrang und die Endgruppe. Die Kopfgruppe ist der chemisch aktive Bestandteil der Moleküle, der eine Chemisorption oder eine Physisorption der Moleküle mit der Oberfläche des Substrats ermöglicht. Daher werden die verschiedenen SAM über die Reaktion der Kopfgruppe mit dem Substrat unterschieden. Der Hauptstrang und die Endgruppe sind im Idealfall inert gegenüber dem Substrat, so dass diese keinen Einfluss auf die Bindung zwischen den Molekülen und der Oberfläche besitzen. Die Wechselwirkungsprozesse der Hauptstränge und der Endgruppen untereinander bestimmen aber die Anordnung der passivierten Moleküle auf dem Substrat mit. [2]

In Abb. 2.1 sind die Funktionsgruppen von 1-Propanol dargestellt. Die Kopfgruppe des

---

\*SAM eng. für **Self-Assembling Monolayers**



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Funktionsgruppen (Kopfgruppe, Hauptstrang, Endgruppe) von SAM-Molekülen an Hand des Beispiels von 1-Propanol

Moleküls ist eine OH-Gruppe, über die die Bindung zum Substrat erfolgen soll. Die Endgruppe des Alkohols dagegen ist eine gegenüber dem Substrat inerte  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Der Hauptstrang von 1-Propanol besteht aus zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Der Hauptstrang und die Endgruppe des Alkohols sind dadurch frei um die  $\sigma$ -Bindungen rotierbar.

## 2.2 Das Wachstum von selbstorganisierenden Monoschichten

Selbstorganisierende Monoschichten können in Lösungen oder in Gasphasen gewachsen werden. Prinzipiell können auf beiden Wegen gleichartige Strukturen erzeugt werden [2]. Die Gasphasendeposition, die Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen erfordert, ist die geeignete Präparationsmethode bei Untersuchungen, die direkt das chemische und strukturelle Verhalten von Adsorbaten auf Oberflächen aufklären sollen [44]. Nachteile der Gasphasendeposition sind der hohe technische Aufwand, die geringe Durchsatzrate an Proben und die geringe Flexibilität gegenüber der nass-chemischen Methode. Daher ist die nass-chemische Methode für Untersuchungen, bei denen mikroelektronische Bauelemente und deren elektrisches Verhalten im Mittelpunkt stehen, besser geeignet. Insbesondere, da für die „Vorbereitung“ des Siliziumsubstrates standardmäßig nass-chemische Methoden eingesetzt werden [45]. Da das Ziel dieser Arbeit die Herstellung und Charakterisierung von MIS-Dioden ist und auf das vorhandene Präparations-equipment der nass-chemischen Vorbehandlung zurückgegriffen werden kann, wird aus Synergieeffekten die nass-chemische Variante verwendet.

Das Wachstum in Lösungen wird durch die Konzentration der zu passivierenden Moleküle  $c_{SAM}$  in der Lösung, der Lösungstemperatur  $T$  und der Immersionszeit  $t$  bestimmt. Ein Maß für den Fortschritt der Bildung der Monolage ist der Bedeckungsgrad  $K$ , d. h. die prozentuale Angabe wie viel Prozent der Oberfläche des Substrates durch die SAM bedeckt ist.

Für den zeitlichen Ablauf des Wachstums können in Abhängigkeit des untersuchten SAM-Substrat-Systems sehr unterschiedliche physikalisch Prozesse verantwortlich sein [2]. Im Folgenden werden die in Kapitel 4 untersuchten Wachstumsmodelle vorgestellt. Die Modelle sind dem Review-Artikel von Frank Schreiber [2] entnommen.

Die Änderung des Bedeckungsgrades während der Passivierung ist im einfachsten Fall durch das Langmuir-Wachstums-Gesetz gegeben. Dieses Gesetz gilt exakt, wenn die Wachstumskonstante ausschließlich durch die Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze bestimmt wird, d. h. es keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen gibt. Der Bedeckungsgrad  $K$  entwickelt sich dabei exponentiell mit der Wachstumskonstante  $R$  bei konstanter Konzentration und konstanter Temperatur.

$$K = K_{MAX} [1 - \exp(-R t)] \quad (2.1)$$

Von dieser einfachsten Wachstumabhängigkeit können Abweichungen auftreten. Insbesondere ist bei zunehmender Kettenlänge der verwendeten Moleküle bei dem Wachstum in Lösungen damit zu rechnen, dass die Immersionszeit ansteigt. Dieser Anstieg liegt an dem Angebot von freien Molekülen an der Oberfläche, die adsorbiert werden können. Dieses Angebot fällt mit steigender Kettenlänge. Diese Reduktion des Angebotes an Molekülen ist durch die längere Diffusionszeit bestimmt, die längererkettige Moleküle benötigen, um die Oberfläche zu erreichen. Diese wird beschrieben durch eine leichte Modifikation des Langmuir-Wachstums-Gesetzes, in dem die Wurzelabhängigkeit der Diffusionskonstante in der Immersionszeit  $t$  berücksichtigt wird.

$$K = K_{MAX} \left[ 1 - \exp(-R \sqrt{t}) \right] \quad (2.2)$$

Als weiteres alternatives Modell zweiter Ordnung, dessen Wachstum nicht ausschließlich durch Diffusion begrenzt ist, wurde folgende Abhängigkeit gefunden:

$$K = K_{MAX} \left[ 1 - \frac{1}{1 + R t} \right]. \quad (2.3)$$

Bei dem Einsatz von Molekülen für die Passivierung der SAM, deren Kopfgruppe nur mit der zu passivierenden Oberfläche reagieren kann, ist das mögliche Wachstum der SAM auf eine Schicht, d. h. eine Monolage, begrenzt. Diese Begrenzung führt dazu, dass ein Bedeckungsgrad von maximal 100 % erreicht werden kann [2]. Mit der Normierung des Bedeckungsgrades  $K$  auf eine vollständige Monolage, entspricht dies einem Bedeckungsgrad von 1 bzw. 100 %.

## 2.3 Der Einfluss der experimentellen Parameter

Die direkt kontrollierbaren Parameter bei der Bildung von SAM sind, neben der Wahl der Moleküle, des Lösungsmittels und des Substrates, die Immersionszeit, die Moleküllänge, die Konzentration der eingesetzten Moleküle und die Reaktionstemperatur [2].

Die Immersionszeit, d. h. die Dauer in der die Passivierung der Oberfläche durch den Reaktanten durchgeführt wird, bestimmt in erster Linie den erzielten Bedeckungsgrad. Bei einer zu geringen Immersionszeit ist die Monolage noch nicht vollständig und bietet somit eine nicht ausreichende Barriere für die später auf dieser aufzubringenden metallischen Kontakte.

Eine Variation der Moleküllänge, d. h. eine Vergrößerung oder eine Verkleinerung des Haupt-

stranges, bewirkt eine Veränderung der Mobilität der passivierenden Moleküle. Diese Änderung der Mobilität beeinflusst direkt die Adsorptionsrate der Moleküle auf der Oberfläche, wodurch im Allgemeinen kürzere Moleküle eine größere Adsorptionsrate als längere Moleküle aufweisen.

Die Konzentration des Reaktanten im eingesetzten Lösungsmittel bestimmt den maximal erzielbaren Bedeckungsgrad, die nötige Immersionszeit und die Struktur der Oberfläche. Ist die Konzentration zu gering gewählt, reicht die Anzahl der im Lösungsmittel enthaltenen Moleküle nicht für die Passivierung einer vollständigen Monolage aus oder vergrößert die für eine Monolage benötigte Immersionszeit erheblich. Ebenfalls kann ein unterschiedliches Angebot von Reaktanten zur Bildung von verschiedenen Oberflächenstrukturen führen.

Die Reaktionstemperatur bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und besitzt Einfluss auf die stattfindenden Reaktionen, wobei der Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen von größerer Bedeutung ist als die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit über die Temperatur. So können z. B. Alkohole bei einer Temperatur von 20°C, also der typischen Raumtemperatur in Laboratorien, als Lösungsmittel bei der Passivierung von Siliziumoberflächen durch Halogene dienen [46, 47, 48, 49], wohingegen bei höheren Temperaturen ab ca. 80°C Alkohole in reiner Form selbst passivieren [50].

Zusätzlich zu den beschriebenen experimentell direkt kontrollierbaren Größen besitzen noch weitere nicht direkt einstellbare Faktoren Einfluss auf die Bildungen der Monolagen. Zum Einen können durch Verunreinigungen der Oberfläche des Substrates oder der Lösung selbst veränderte chemische Bedingungen vorliegen, die zu einem anderen Reaktionsmechanismus und somit zu einer anderen chemischen Struktur oder Oberflächenstruktur führen können. Weiterhin ist die Oberflächenorientierung ein wichtiger Parameter, da sich SAM bevorzugt an (111)-orientierten Flächen anreichern. Die reproduzierbare Präparation der Anzahl und Orientierung dieser Flächen auf dem Substrat ist je nach verwendetem Substrat nicht leicht umzusetzen, insbesondere bei der Verwendung von polykristallinen Substraten. [2]

### 2.4 Die Auswahlkriterien der Moleküle für die selbstorganisierenden Monoschichten

Für die Auswahl der geeigneten Moleküle für die Herstellung der Isolatorschicht der MIS-Diode durch SAM, wurden folgende Auswahlkriterien zugrunde gelegt:

1. Die Moleküle müssen eine chemische Bindung mit einer wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche eingehen können, da eine solche als Ausgangspunkt für die Passivierung dienen wird. Eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche ist die mit Hilfe nass-chemischen Prozessen am besten reproduzierbare und chemisch reinste zu erzeugende Siliziumoberfläche [45].
2. Zur Einstellung der Schichtdicke der Isolatorschicht proportional zur Kettenlänge müs-

## 2.5 Die Charakterisierung der selbstorganisierenden Monoschichten

sen die Moleküle der SAM unter den verwendeten Präparationsbedingungen eine Struktur bilden, in der die Moleküle parallel zur Oberflächennormalen des Substrates ausgerichtet sind.

3. Die Moleküle der SAM müssen mit verschiedenen Kettenlängen, also mit variablem Hauptstrang, bis zu einer Moleküllänge von 2 nm verfügbar sein, da die Moleküllänge direkt die Dicke der Isolatorschicht bestimmt und somit ein für das elektrische Verhalten der MIS-Diode ausschlaggebende Variable darstellt. Durch die Variation der Moleküllänge kann dieses Verhalten überprüft werden.
4. Für die einfachere Vergleichbarkeit und Charakterisierung der durch die Moleküle gebildeten SAM mit unterschiedlicher Kettenlänge soll die gleiche Präparationsmethode für alle verwendeten Moleküle anwendbar sein.
5. Die Bindung zwischen den Molekülen der SAM und dem Substrat soll eine möglichst hohe thermische Stabilität aufweisen, um eine Beschädigung der Schicht durch thermische Effekte während der Präparation der MIS-Diode und der anschließenden Charakterisierung zu minimieren.
6. Die Moleküle der SAM sollen kommerziell in einer möglichst reinen Form erhältlich sein.

Moleküle mit denen experimentell gezeigt werden konnte, dass sie die eben aufgeführten Eigenschaften besitzen sind Thiole [51, 52], Alkene [31, 53] und Alkohole [32, 54].

Da die in den ersten Abschnitten dieses Kapitels beschriebenen Modelle des Wachstums der SAM weitgehend durch die Verwendung von Thiolen auf unterschiedlichen Substraten erzielt werden konnten, wäre es nahe liegend, diese für die Bildung der dielektrischen Schicht der MIS-Diode zu verwenden. Thiole besitzen allerdings gegenüber Alkenen und Alkoholen als Reaktanten den Nachteil, dass sie eine geringere thermische Stabilität aufweisen. So liegt der beobachtete Schmelzpunkt der durch Thiole erzielten Strukturen bei ca. 100°C [2], wohingegen die durch Alkohole gebildeten Strukturen bis ca. 230°C [43] und die durch Alkene erzeugten Strukturen bis zu einer Temperatur von 340°C [2] stabil sind. Daher sind die anderen Reaktanten zu bevorzugen. Da aber Alkene in den für die Untersuchungen interessanten Moleküllängenbereich von wenigen Å bis 2 nm in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen (gasförmig, flüssig), würde die Verwendung von vergleichbaren Präparationsbedingungen die Durchgeführung im UHV erzwingen. Da aber wegen des höheren experimentellen Aufwandes dies gerade nicht erfolgen soll, kommen nur noch Alkohole als Reaktanten in Betracht.

## 2.5 Die Charakterisierung der selbstorganisierenden Monoschichten

Die Parameter der SAM auf der Siliziumoberfläche, die die elektrischen Eigenschaften der herzustellenden MIS-Diode im Wesentlichen bestimmen, sind die chemische Zusammensetzung

## 2 *Selbstorganisierende Monoschichten*

der Grenzschicht zwischen dem Siliziumsubstrat und der selbstorganisierenden Monoschicht, der Bedeckungsgrad der SAM auf der Oberfläche, sowie die Schichtdicke der Monolage. Diese Eigenschaften können aus Untersuchungen mittels der Photoelektronenspektroskopie bestimmt oder zumindest abgeschätzt werden [55]. Die Analyse der SAM mit der Photoelektronenspektroskopie ist das Thema der folgenden zwei Kapitel.



## 3 Die Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie für elektronische Rumpfzustände, kurz XPS\*, hat ihren Ursprung im photoelektrischen Effekt, der 1887 von Hertz entdeckt und 1905 von Einstein [56] erklärt wurde. Dabei werden unter der Verwendung von Röntgenstrahlung die Elektronen in den Rumpfzuständen einer Probe angeregt. Die Detektion und anschließende Auswertung der Verteilung der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen lässt Rückschlüsse auf die chemischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Oberflächen zu. Für die Entwicklung dieser experimentellen Technik erhielt 1981 K. Siegbahn den Nobelpreis. [55]

In der vorliegenden Arbeit wird die XPS hauptsächlich genutzt, um aus den Intensitätsverhältnissen der Photoemissionslinien auf die chemische Zusammensetzung und die geometrische Anordnung von Molekülen auf Oberflächen zu schließen. Daher wird im Folgenden die Zusammensetzung der gemessenen Spektren, die Form der Intensitätsverteilung der Emissionslinien, sowie der Einfluss von Streuprozessen auf diese ausführlich behandelt.

### 3.1 Die physikalischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die heutigen Modellvorstellungen zur Beschreibung der physikalischen Prozesse, die während einer photoelektronenspektroskopischen Untersuchung ablaufen, beruhen auf Arbeiten von Pendry et al. aus den siebziger Jahren [57, 58] zur Vielfachstreuungstheorie, welche im Laufe der Jahrzehnte weiterentwickelt wurden. Eine aktuelle Beschreibung dieser theoretischen Grundlagen können z. B. aus [59] und [60] entnommen werden. Diese komplexe Theorie ist für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme nicht notwendig, da die für die Untersuchung relevanten Aussagen lediglich aus der Änderung der Intensität ausgewählter angeregter Rumpfzustände beruhen. Die Informationen, die damit gewonnen werden sollen, sind Aussagen zur chemischen Zusammensetzung und Stabilität der Grenzschicht zwischen einer selbstorganisierenden Monoschicht und einem Siliziumsubstrat, zur Schichtdicke der selbstorganisierenden Monoschicht, zum Bedeckungsgrad der selbstorganisierenden Monoschicht und zur Reproduzierbarkeit der Präparation. Diese können auch mit weniger komplexen Theorien beschrieben werden.

Ausgangspunkt einer solchen einfacheren Beschreibung ist das so genannte „Drei-Stufen-Modell“ [61, 62]. Die drei Stufen sind der Anregungsprozess, der Transport der Elektronen vom Anregungsort zur Oberfläche und der Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche.

Im ersten Schritt, dem Anregungsprozess, absorbiert ein Elektron in einem besetzten Zustand

---

\*eng. für X-Ray Photoelectron Spectroscopy

### 3 Die Photoelektronenspektroskopie

die Energie  $h\nu$  eines Photons. Das Photon kann z. B. die charakteristische Röntgenstrahlung des Elementes Aluminium mit einer Energie von 1486,6 eV sein. Das angeregte Elektron besitzt eine kinetische Energie  $E_{kin}$ , die der Differenz aus der Anregungsenergie  $E_{h\nu}$  und der Energie des Bindungszustandes  $E_{Bin}$  des Elektrons entspricht:

$$E_{kin} = E_{h\nu} - E_{Bin}. \quad (3.1)$$

Damit das Elektron die Probe verlassen kann, muss es vom Anregungsort  $\vec{r}(x)$  zur Oberfläche transportiert werden. Auf diesem Weg kann es zu Energieverlusten durch inelastische und elastische Streuprozesse kommen. Zu den möglichen elastischen Streuprozessen gehören Elektron-Phonon-Wechselwirkungen. Ursachen für die inelastische Energieverluste sind Elektron-Elektron- und Elektron-„Impurity“-Wechselwirkungen [63]. Diese inelastischen Streuprozesse bestimmen direkt den Elektronenuntergrund im experimentell ermittelten PES-Spektrum [64]. Ein Maß für die Stärke der inelastisch gestreuten Elektronen ist die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_i$ , kurz IMFP\*. Die Gesamtheit dieser Streuprozesse ist für die Oberflächenempfindlichkeit der PES verantwortlich, da durch diese die „Ausdringtiefe“ der angeregten Elektronen begrenzt ist. Die „Ausdringtiefe“ wird durch die Dämpfungslänge  $\lambda$  ausgedrückt. Die Berechnung und die Abhängigkeit der IMFP und der Dämpfungslänge von der kinetischen Energie der Elektronen wird in den Kapiteln 3.2 und 3.2.3 beschrieben. Der Intensitätsbeitrag  $I$  der angeregten Elektronen der Atomlage  $z$ , einer Probe mit den Atomlagenabstand  $d$ , ist dabei exponentiell von der Dämpfungslänge  $\lambda$  abhängig:

$$I(z) = \exp\left(\frac{-dz}{\lambda(E_{kin})}\right). \quad (3.2)$$

Im letzten Schritt muss das angeregte Elektron die Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$  † überwinde. Hierdurch verringert sich die kinetische Energie des Elektrons um den Betrag der Austrittsarbeit. Somit können nur Elektronen den Einflussbereich der Probe verlassen und damit nachgewiesen werden mit einer kinetische Energie, die größer ist als die Austrittsarbeit der Probe.

Die beschriebenen physikalischen Prozesse sind in Abb. 3.1 im Energie-Orts-Diagramm dargestellt. Um ein ausgelöstes Elektron nachzuweisen, muss es sich im Vakuum innerhalb des Akzeptanzwinkels eines Elektronenanalysators von der Probe entfernen. Trifft ein Elektron auf den Analysator, so wird dessen kinetische Energie um die Austrittsarbeit des Analysators  $\phi_A$  erhöht, bevor es gemessen wird. Daraus ergibt sich eine notwendige Korrektur der nach-

---

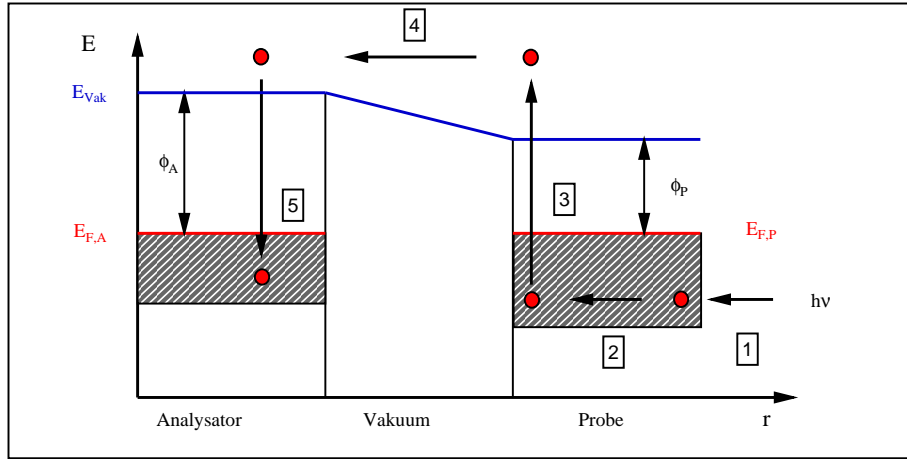
\*eng. für Inelastic Mean Free Path

†Die Austrittsarbeit  $\phi$  ist die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Einflussbereich eines Festkörpers zu entfernen. Da das Fermi-Niveau  $E_F$  der energetisch höchst besetzte Zustand im Festkörper ist und somit ein Elektron aus diesem mit den geringsten Energieaufwand ausgelöst werden kann, ergibt sich die Austrittsarbeit für Metalle  $\phi$  aus der Differenz des Fermi-Niveaus  $E_F$  zum Vakuum-Niveau  $E_{Vak}$ . [65]

$$\phi = E_{Vak} - E_F$$

Ein Elektron am Vakuum-Niveau besitzt dabei keine kinetische Energie

### 3.1 Die physikalischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie



**Abbildung 3.1:** Darstellungen des „Drei-Stufen-Modells“ für die PES mit seinen Bestandteilen, den Anregungsprozess (1), den Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche (2), das Auslösen des Elektrons aus der Probe (3) [61]. Weiter ist die anschließende Bewegung des Elektrons zum Analysator (4) und der Registrierung des Elektrons im Analysator (5) zu sehen.

gewiesenen kinetischen Energie  $E_{kin}$  um den Betrag der Austrittsarbeit des Analysators  $\phi_A$ . [55, 61, 63]

$$E_{kin} = E_{hv} - E_{bin} - \phi_A. \quad (3.3)$$

Für die Beschreibung einer Photoemissionslinie reicht die Betrachtung eines Elektrons, das angeregt, transportiert und gemessen wurde, nicht aus. Da eine Photoemissionslinie sich aus einer Vielzahl von angeregten Elektronen zusammensetzt, ist deren statistisches Verhalten von entscheidender Bedeutung. So entspricht die Verteilung der Intensität  $I(E)$  der angeregten Elektronen einer Lorenzverteilung  $L$ , deren Ursache die Lebensdauer des angeregten Rumpfzustandes ist. Die Lorenzverteilung ergibt sich über die Energiedifferenz zwischen der mittleren Energie der Elektronen  $E_0$  und der gemessenen Energie  $E$ , sowie der Halbwertsbreite  $w^*$  der Verteilung. [66]

$$L(E) = \left\{ 1 + \left[ \frac{E - E_0}{\frac{1}{2} w} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (3.4)$$

Durch verschiedene Wechselwirkungsprozesse während des Anregungsprozesses, des Transportes, sowie der Messung unterliegt diese Lorenzverteilung einer Gaussverbreiterung  $G$ . [66]

$$G(E) = \exp \left\{ -\ln 2 \left[ \frac{(E - E_0)}{\frac{1}{2} w} \right]^2 \right\} \quad (3.5)$$

\*Die Bezeichnung Breite bezieht sich immer auf die volle Breite der Verteilung auf halber Höhe, eng. **F**ull **W**idth **H**alf **M**ax (FWHM).

### 3 Die Photoelektronenspektroskopie

Die Ursachen für diese Gaussverbreiterung sind [55, 67]:

- die Intensitätsverteilung der nicht monochromatischen Photonenquelle,
- die Halbwertsbreite der Verteilung des angeregten Zustandes,
- die Energieverlustprozesse
- und andere apparative Einflüsse.

Diese Verbreiterung führt in Abhängigkeit von den experimentellen Rahmenbedingungen (Art der Röntgenquelle, usw.) dazu, dass die experimentell bestimmte Intensitätsverteilung eine Kombination aus einer Lorenz- und Gaussverteilung ist. Eine solche Intensitätsverteilung kann durch eine Faltung der Lorenz- mit den Gaussanteilen der Intensitätsverteilung beschrieben werden.

$$I(E) = L(E) \otimes G(E) \quad (3.6)$$

Mathematisch wird eine solche Faltung durch die Voigtfunktion  $V$  ausgedrückt [68].

$$V = hf(L * G) = h \int_{-\infty}^{+\infty} L(E')G(E - E')dE' \quad [66] \quad (3.7)$$

Im Extremfall ist es möglich, dass kein Lorenzanteil mehr experimentell nachweisbar ist, da die Prozesse, die zur Gaussverbreiterung der Intensitätsverteilung führen, dominieren.

## 3.2 Die mittlere freie Weglänge

Zur Extraktion von strukturellen Informationen aus PES-Spektren ist eine Abschätzung der Dämpfungslänge  $\lambda(E_{kin})$  erforderlich. Eine oft verwendete Methode ist die empirisch gefundene Näherungsformel von Seah und Dench [69], die die Dämpfungslänge  $\lambda$  aus dem Atom- bzw. Molekülradius  $a$  und der kinetischen Energie der Elektronen  $E_{kin}$  ableitet.

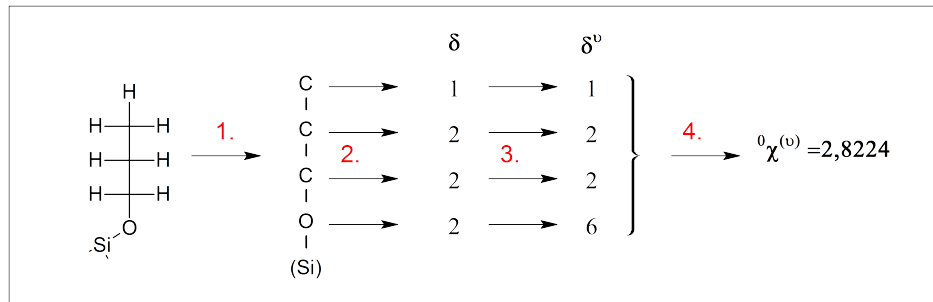
$$\lambda [nm] = (49 nm^{-1/2} eV^{-1/2}) a^{1,5} E_{kin}^m \quad [70] \quad (3.8)$$

Der Nachteil dieser Methode ist, dass der Exponent  $m$  nicht exakt bestimmt ist. Je nach untersuchtem System und Apparatur schwankt dieser zwischen 0,5 und 0,81 [71]. Da  $m$  für die untersuchten Systeme nicht exakt bekannt ist, lässt sich aus Gl. 3.8 nur eine grobe Abschätzung des tatsächlichen Wertes gewinnen.

Aus diesem Grund wird auf eine andere Berechnungsmethode zurückgegriffen, die die Dämpfungslänge aus der IMFP ermittelt.

### 3.2.1 Die IMFP von Silizium

Für die Berechnung der IMFP  $\lambda_i$  von Silizium kommt ein Hybrid-Ansatz von Tanuma et al. [72] zum Einsatz. D. h., es wird ein physikalisches Modell erstellt, dessen Koeffizienten expe-



**Abbildung 3.2:** Veranschaulichung der einzelnen Schritte zur Bestimmung der QSPR von 1-Propanol auf Silizium.

rimentell bestimmt werden. Die theoretische Grundlage für diesen Ansatz bildet die Bethe-Gleichung [73] für die Berechnung des Streuquerschnittes inelastisch gestreuter Elektronen. Aus dieser kann die Gl. 3.9 für die IMFP abgeleitet werden, die eine bessere Grundlage für die Berechnung liefert als der Ansatz von Seah und Dench (Gl. 3.8) [74]. In der Gleichung enthalten sind die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen, die Plasmonenenergie \* der freien Elektronen  $E_p$ , sowie die Parameter  $\beta$  und  $\gamma$ .

$$\lambda_i = \frac{E_{kin}}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E_{kin})]} \quad [72] \quad (3.9)$$

Die Schwierigkeit liegt in der Ermittlung der Koeffizienten. Tanuma et al. gelang dies durch optische Messungen für eine Vielzahl von Materialien [72, 76, 77, 78]. Für Silizium ergaben sich die folgenden Werte:  $\beta = 0,0332 \text{ (eV \AA)}^{-1}$ ,  $\gamma = 0,0962 \text{ (eV)}^{-1}$  und  $E_p = 16,6 \text{ eV}$  [72]. Damit ergibt sich für Elektronen mit einer  $E_{bin}$  von 99,3 eV [79], die aus dem 2p-Niveau von Silizium ausgelöst werden, bei der Verwendung einer Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV, ein IMFP der Silizium 2p-Elektronen von 3,1 nm.

### 3.2.2 Die IMFP von organischen Verbindungen

Die Berechnung der IMFP von organischen Verbindungen erfolgt unter der Ausnutzung der quantitativen Struktur-Eigenschaftsbeziehung (QSPR) der Verbindung. Die QSPR kann direkt aus der Strukturformel in folgenden Schritten berechnet werden [80]. Die einzelnen Schritte sind in Abb. 3.2, an Hand des Beispiels einer durch 1-Propanol alkoxydierten Siliziumoberfläche illustriert.

1. Ermittlung der Strukturformel unter der Vernachlässigung der Wasserstoffatome.
2. Als zweites wird die chemische Umgebung der einzelnen Nichtwasserstoffatome ermittelt. Dazu wird der Verbindungsindex  $\delta$  bestimmt, der die Anzahl der Bindungen eines Nichtwasserstoffatoms zu anderen Nichtwasserstoffatomen angibt.

\*Die Plasmonenenergie ist die Energie, die benötigt wird, um das freie Elektronengas eines Festkörpers in Schwingung zu versetzen [75].

### 3 Die Photoelektronenspektroskopie

3. Jedem Atom wird an Hand seines Verbindungsindex in Abhängigkeit der Atomart und dessen Hybridisierung der Valenzverbindungsindex  $\delta^v$  zugeordnet. Dieser beschreibt die elektrische Umgebung der einzelnen Atome. In ihn fließen die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, die Anzahl der freien Elektronen und die tiefen Elektronenzustände ein. Die für diese Arbeit relevanten Werte sind unten angegeben. Eine genaue Angabe der Berechnung dieser ist z. B. in [80] aufgeführt.

Atom	Hybridisierung	$\delta$	$\delta^v$
C	$sp^3$	1	1
		2	2
O	$sp^2$	2	3
		1	5
	$sp^3$	2	6

4. Berechnen des Atomverbindungsindex  ${}^0\chi^{(v)}$ , welcher sich aus der Summe der reziproken Wurzel der Valenzverbindungsindexe von allen Nichtwasserstoffatomen ergibt.

$${}^0\chi^{(v)} = \sum_{non-Hatoms} \left( \frac{1}{\sqrt{\delta^{(v)}}} \right) \quad (3.10)$$

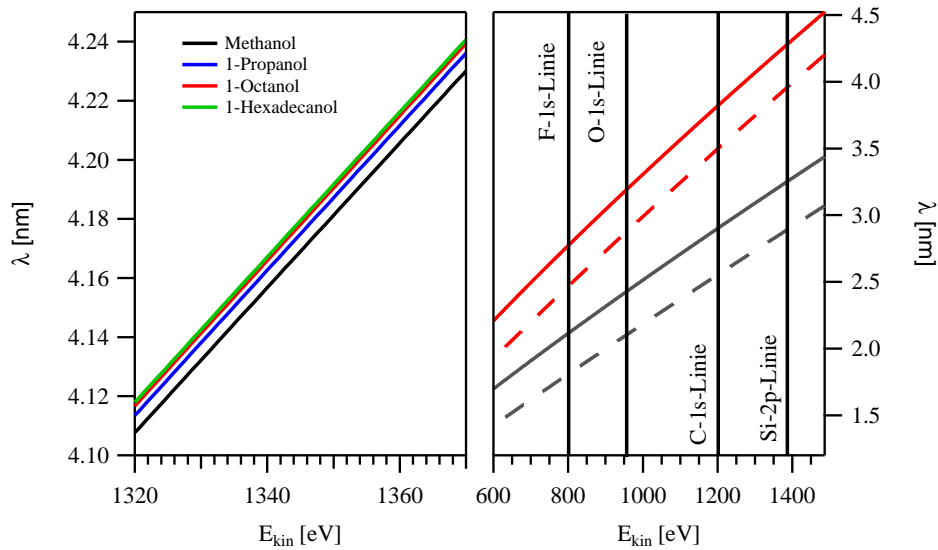
Aus diesem so genannten „Kier-Hall“ Index leitet Cumpson [80] unter Verwendung der experimentellen Daten von Tanuma et al. [78] eine allgemeine Formel (3.11) für die Berechnung der IMFP  $\lambda_O$  für organische Substanzen ab. Die Werte der ermittelten Parameter sind  $a = 3,117 \text{ nm}$ ,  $b = 0,4207 \text{ nm}$ ,  $c = 1,104 \text{ nm}$ . Diese fließen zusammen mit den berechneten Atomverbindungsindex  ${}^0\chi^{(v)}$ , der Anzahl der Nichtwasserstoffatome  $N_{non-H}$ , der Anzahl von Ringen  $N_{rings}$  sowie die kinetische Energie der Elektronen in Gl. 3.11 ein.

$$\lambda_O = \left[ \frac{a {}^0\chi^{(v)} + b N_{rings}}{N_{non-H}} + c \right] E_{kin}^{0.79} [\text{keV}]. \quad [80] \quad (3.11)$$

Da in den verwendeten Alkoholen keine Ringstrukturen enthalten sind, vereinfacht sich die Formel für diese zu:

$$\lambda_O = \left[ \frac{3,117 {}^0\chi^{(v)}}{N_{non-H}} + 1,104 \right] E_{kin}^{0.79} [\text{keV}]. \quad (3.12)$$

Die nach diesem Verfahren berechneten IMFP für ausgewählte Alkohole sind in Abhängigkeit von der kinetischen Energie in Abb. 3.3 zu sehen. Die Kurven für eine durch Methanol, 1-Propanol, 1-Octanol und 1-Hexadecanol alkoxidierte Siliziumoberfläche zeigen nur geringe Unterschiede in der IMFP. Diese geringen Unterschiede liegen an der fast unveränderten chemischen Struktur der Moleküle, da mit zunehmender Kettenlänge sich nur die Anzahl



**Abbildung 3.3:** links: Nach Gl. 3.12 berechnete IMFP für ausgewählte Alkohole. rechts: Gegenüberstellung der IMFP und der Dämpfungslänge von Silizium (grau/graugestrichelt) mit den Werten von 1-Octanol (rot/rotgestrichelt).

der  $CH_2$ -Gruppen ändert. Da die daraus resultieren Unterschiede in der IMFP im Promille-Bereich liegen und der Berechnungsfehler größer ist, können die Unterschiede zwischen den einzelnen Alkoholen vernachlässigt werden. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf für eine alkoxydierte Si-Oberfläche immer mit den Werten von 1-Octanol gerechnet.

### 3.2.3 Die Dämpfungslänge

Die Dämpfungslänge  $\lambda$  ist mit der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda_i$  identisch, wenn es keine elastischen Streuprozesse gibt. Die theoretische Betrachtung des Verhältnisses von  $\lambda$  zu  $\lambda_i$  zeigt, dass das Verhältnis mit steigender Ordnungszahl  $Z$  kleiner wird. Dieses Verhältnis kann nach Jablonski [81] vollständig mit Gl. 3.13 bei einer Standardabweichung von 4 % beschrieben werden [55].

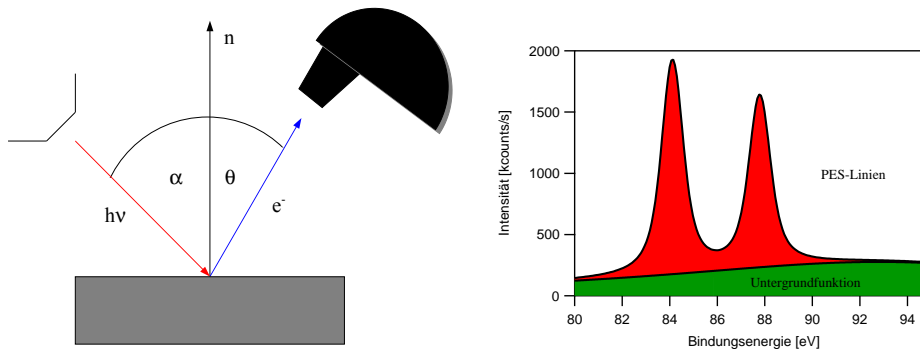
$$\frac{\lambda}{\lambda_i} = (1 - 0,028 \sqrt{Z})(0,501 + 0,068 \ln(E_{kin})) \quad (3.13)$$

Die sich hiermit ergebenden Werte für die Dämpfungslänge von 1-Octanol und Silizium sind in Abb. 3.3 den zugehörigen IMFP-Werten gegenübergestellt. Im Vergleich ist zu erkennen, dass die Dämpfungslänge ca. 10 % geringer ist als die zugehörigen IMFP-Werte.

### 3.2.4 Der experimentelle Aufbau

Die XPS Messungen wurden in einer Ultra-Hoch-Vakuumanlage mit einem Druck während der Messung von weniger als  $2,5 \cdot 10^{-9}$  mbar aufgezeichnet. Dabei wurde eine nicht-monochromatische Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle DAR 400 (Omicron) mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV zur Anregung verwendet. Die angeregten Elektronen wurden mit einem hemisphärischen

### 3 Die Photoelektronenspektroskopie



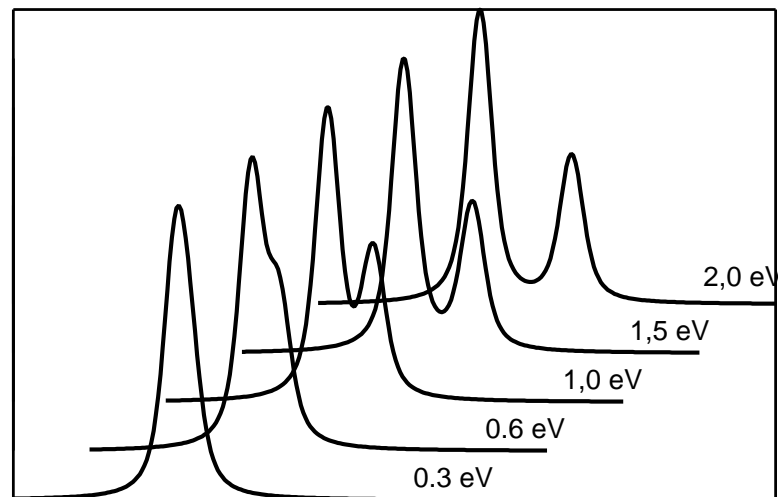
**Abbildung 3.4:** links: schematischer Aufbau der verwendeten XPS-Messapparatur. rechts: Allgemeine Zusammensetzung eines PES-Spektrums, bestehend aus der UGF (grün) und zwei PES-Linien.

Elektronenanalysator EA 125 (Omicron) mit fünf Channeltrons gemessen. Der Elektronenanalysator wurde im so genannten „Constant Analyser Energy“-Modus betrieben. In diesem werden die Elektronen bei einer festen kinetischen Energie analysiert. Die eigentliche kinetische Energie der Elektronen wird dabei durch das Anlegen eines entsprechenden Feldes auf die festgelegte „Messenergie“ konvertiert. Die festgelegte Messenergie wird als Passenergie  $E_{Pass}$  bezeichnet. Dieses Messverfahren hat den Vorteil, dass die Energieauflösung von der gemessenen Energie unabhängig ist und der Energieauflösung bei der Passenergie entspricht. Dadurch ist eine leichtere Dateninterpretation möglich. Der Einsatz von fünf Channeltrons ermöglicht eine höhere Zählrate bei gleichbleibender Messzeit. Die räumliche Trennung der einzelnen Channeltrons entspricht dabei einem Unterschied in der gemessenen kinetischen Energie von ca. 1 eV zwischen jeweils benachbarten Channeltrons. Der geometrische Aufbau der Messapparatur ist in Abb. 3.4 (links) zu sehen. Für alle Messungen wurde ein Anregungswinkel  $\alpha$  zwischen Röntgenquelle und Oberflächennormale  $\vec{n}$  von  $45^\circ$  und ein Detektionswinkel  $\theta$  zwischen Detektor und Oberflächennormale von  $30^\circ$  verwendet.

### 3.3 Die Datenauswertung

Die physikalischen und chemischen Informationen, die in einer PES-Messung enthalten sind, können durch die Modellierung der einzelnen PES-Linien mit einem theoretischen Modell extrahiert werden (siehe Abb. 3.4 rechts). Das physikalische Modell setzt sich aus einer Untergrundfunktion (UGF), mindestens einer PES-Linie und zusätzlichen Anregungslinien zusammen. Zusätzliche Anregungslinien können durch Auger-Elektronen und Energieverluste, wie z. B. Plasmonen (siehe Abb. 3.8 (oben)) auftreten. Die Anzahl der PES-Linien entspricht dabei der Anzahl von energetisch unterscheidbaren chemischen Umgebungen. Im einfachsten Fall werden diese unterschiedlichen chemischen Umgebungen durch verschiedene chemische Elemente, wie z. B. Silizium und Sauerstoff, hervorgerufen. Die Intensitätsverteilung der PES-Linien entspricht, wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, einer Voigtfunktion oder bei vernachlässigbarem Lorentzanteil einer Gaussverteilung. Liegt die Bindungsenergie von unterschiedlichen





**Abbildung 3.5:** Darstellung der Veränderung der Linienform bei Verringerung des Abstandes zwischen zwei PES-Linien mit festem Flächenverhältnis

chemischen Zuständen eines Elementes oder verschiedener Elemente so dicht beieinander, dass diese nicht separat aufgelöst werden können, so können diese als Summe der Intensitätsverteilungen beschrieben werden. Ein theoretisches Beispiel hierfür ist in Abb. 3.5 zu sehen. Der Abstand der zwei PES-Linien mit festem Flächenverhältnis von 2 zu 1 und einer Breite von jeweils 0,6 eV wurde von 2,0 eV in mehreren Schritten auf 0,3 eV reduziert. Die flächenmäßig kleinere Linie ist ab 0,6 eV nur noch als Schulter der flächenmäßig größeren Linie visuell wahrnehmbar und bei 0,3 eV nur noch als asymmetrische Verbreiterung dieser Linie.

Zur richtigen Interpretation solcher dicht benachbarter PES-Linien müssen bekannte chemische und physikalische Verhältnisse als feste Größen in die Kurvenanpassung einfließen. Dadurch wird sichergestellt, dass die Kurvenanpassung zu einem physikalisch sinnvollen Ergebnis führt [82]. Beispiele für solche festen Parameter sind die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung der Si-2p-Linie [83] und das Verhältnis unterschiedlich gebundener Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen [82]. Auf diese beiden Beispiele wird später bei der konkreten Kurvenanpassung in Abschnitt 3.3.6 und 3.3.7 detaillierter eingegangen.

### 3.3.1 Die Kurvenanpassung

Die Kurvenanpassungen wurden mit dem Datenanalyseprogramm IgorPro 6.12A (64-bit) durchgeführt. Hierzu wurde das integrierte „Multipeak Fitting“ Paket in der Version 2 verwendet, das um die nötigen und nicht integrierten Fitfunktionen, wie z. B. die Tougaard-Untergrundfunktion, ergänzt wurde. Die Anpassung des Modells an die Rohdaten erfolgt durch die Minimierung von  $\chi_f^2$  für die jeweiligen Fitparameter.  $\chi_f^2$  ist in IgorPro als Summe der Differenz zwischen dem Messwert  $x_i$  und dem Fitwert  $x$  dividiert durch die Standardab-

weichung der Messwerte  $\sigma_i^*$  zum Quadrat definiert. [84]

$$\chi_I^2 = \sum_i \left( \frac{x - x_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.14)$$

### 3.3.2 Die quantitativen Kriterien für die Güte der Kurvenanpassung

Für die Bewertung der Kurvenanpassungen werden neben der Minimierung von  $\chi_I^2$  weitere quantitative „Bewertungswerkzeuge“ benötigt. Als Erstes „Werkzeug“ wird für die Bewertung das so genannte reduzierte  $\chi_R^2$  herangezogen, das  $\chi^2$  ins Verhältnis zur Anzahl der Messpunkte  $N$ , reduziert um die Anzahl der unabhängigen Fitparameter  $P$ , setzt, indem  $\chi^2$  durch die Differenz aus Messpunkten und Fitparametern normiert wird. Hierbei ist zu beachten, dass  $\chi^2$  nicht der in IgorPro (Gl.3.14) verwendeten Definition entspricht.  $\chi^2$  ist hier wie folgt definiert:

$$\chi^2 = \sum_n \left( \frac{(x - x_n)^2}{x_n} \right). \quad (3.15)$$

Somit ergibt sich  $\chi_R^2$  durch:

$$\chi_R^2 = \frac{1}{N - P} \chi^2. \quad (3.16)$$

$\chi_R^2$  bewertet demnach die Abweichung des Modells von den Messdaten unabhängig von der Anzahl der Messpunkte und der Zählrate (Intensität). Für ein gutes Modell muss  $\chi_R^2 \approx 1$  oder kleiner sein. [85]

Für die Interpretation der Kurvenanpassung ist aber auch das statistische Verhalten der Residuumsfunktion  $R^\dagger$  wichtig, da diese nur „informationsfrei“ ist, also keine messbaren PES-Linien enthält, wenn die Residuumswerte poissonverteilt sind. Eine Bewertung dieses Sachverhaltes ermöglicht das „Abbe-Kriterium“.

$$Abbe = 0.5 \frac{\sum_{n=1}^{N-1} (R(n+1) - R(n))^2}{\sum_n^{N-1} (R(n))^2} [85] \quad (3.17)$$

Besitzt das „Abbe-Kriterium“ einen Wert von Null, so sind die Werte der Residuumsfunktion miteinander korreliert, d.h. die Residuumsfunktion enthält weitere Informationen, die nicht im Modell berücksichtigt wurden. Bei einem Wert von Eins sind die Werte der Residuumsfunktion rein statistisch verteilt. Somit enthält die Residuumsfunktion keine weiteren Informationen. Ist der Wert des „Abbe-Kriterium“ gleich Zwei, so besteht eine Antikorrelation zwischen den Werten. [85]

Zusammengefasst muss für ein physikalisches sinnvolles Modell  $\chi_R^2 \leq 1$  und das „Abbe-Kriterium“ einen Wert um Eins aufweisen.

---

\*  $\sigma_i^2 = \frac{1}{N-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2$ , mit  $N$  = Anzahl der Messwerte,  $\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert der Messwerte  
 †  $R(n) = x - x_n$

### 3.3.3 Die Untergrundfunktion

Die Wahl der Untergrundfunktion (UGF) wird durch die Lage im Anregungsspektrum, die Breite des Spektrums, die Art der Anregungsquelle und die Art des Substrates bestimmt. Davon abhängig können konstante\*, gestufte (Shirley-UGF[86]), lineare†, kubische‡ oder universelle UGF zum Einsatz kommen. Prinzipiell ist es auch möglich einen rein empirischen Untergrund zu verwenden. Hierfür muss allerdings eine Anregungsquelle mit frei wählbarer Photonenenergie zur Verfügung stehen, d. h. eine Synchrotronquelle [87].

#### 3.3.3.1 Die Tougaard-Untergrundfunktion

Der Tougaard-Untergrund beruht auf dem selben Hybrid-Ansatz wie die Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge. In den hieraus resultierenden universellen Streuquerschnitt gehen nur die kinetische Energie der Elektronen  $E_{kin}^{PES-Linie}$  und die Intensität  $I_{UGF}$  des Untergrundes als Fitparameter ein. Die Anpassung an das jeweilige Substrat erfolgt über die vom Material abhängigen Parameter B, C und D.

$$UGF_T(E_{kin}) = I_{UGF} \frac{BE_{kin}}{(C - E_{kin}^2)^2 + DE_{kin}^2} \quad (3.18)$$

Tougaard et al. bestimmten diese Parameter für eine Vielzahl von Materialien mittels REED§ Messungen. Die in dieser Arbeit benötigten Parameter für Gold und Silizium sind in Tabelle 3.1 angegeben. [88]

Substrat	B	C	D
Au	760	1100	550
Si	132	325	96

**Tabelle 3.1:** Tougaard-Untergrundparameter für Gold und Silizium [88].

#### 3.3.3.2 Die Bestimmung der geeigneten Untergrundfunktionen

In Abb. 3.6 sind die Si-2p-, die C-1s- und O-1s-Linie eines durch 1-Propanol alkoxidierten Si-Wafers dargestellt. Zur Ermittlung einer geeigneten UGF wurde für jede Linie jeweils eine vollständige Kurvenanpassung mit einem konstanten, linearen, kubischen und Tougaard-Untergrund durchgeführt. Die Details für die einzelnen Modelle der PES-Linien folgen anschließend in den nächsten Abschnitten.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen sind an Hand der Bewertungskriterien in Tabelle 3.2 angegeben. Für die Si-2p-Linie lässt sich eine konstante UGF durch ein  $\chi_R^2 > 1$  und einen Abbe-Wert von nahe Null als ein gutes Untergrundmodell ausschließen. Eine lineare UGF kommt auch nicht in Betracht, da zwar ein  $\chi_R^2$  von  $< 1$  erzielt werden konnte, aber das

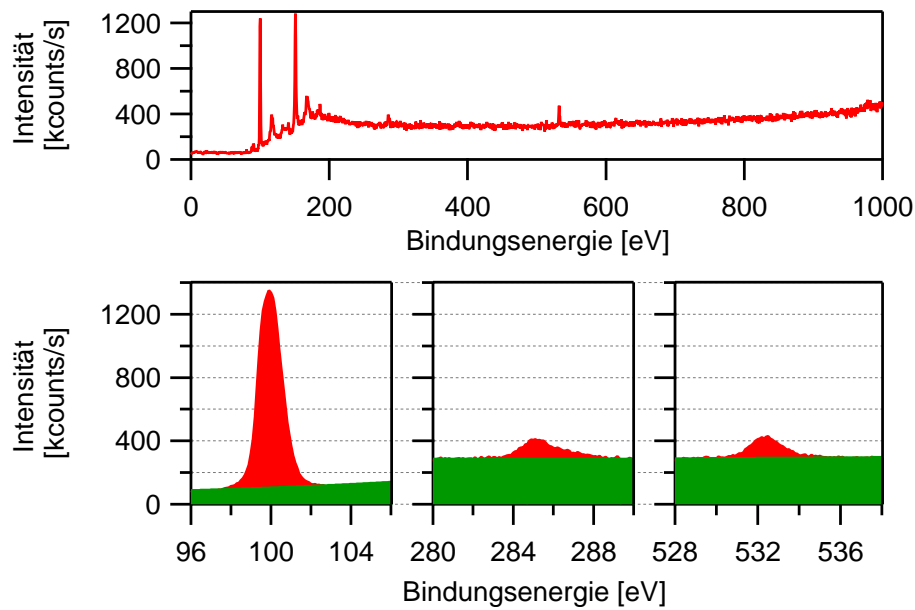
---

\* $f(x) = k$

† $f(x) = k_0 + k_1 * x$

‡ $f(x) = k_0 + k_1 * x + k_2 * x^2 + k_3 * x^3$

§eng. für reflected electron energy-loss spectroscopy



**Abbildung 3.6:** oben: Übersichtsspektrum eines durch 1-Propanol alkoxydierten Si-Wafers. unten: Detailspektren der Si-2p- (links), der C-1s- (mitte) und der O-1s-Linie (rechts) mit ihren zugehörigen Untergrundfunktionen (grün)

Abbe-Kriterium zu weit von dem Idealwert Eins entfernt ist. Der kubische und der Tougaard-Untergrund besitzen beide sehr gute  $\chi_R^2$  und Abbe-Werte, wobei die Werte für die kubische UGF näher an den Idealwerten liegen als die der Tougaard-UGF. Da aber der kubische Untergrund ein rein mathematisches Modell darstellt und als solches die Gefahr beinhaltet, dass elastische Energieverluste und asymmetrische Verbreiterungen der PES-Linien in die Untergrundfunktion mit einfließen und nicht als separate Linie bzw. als asymmetrischer Linienanteil in die Kurvenanpassung berücksichtigt werden können, wurde der auf einem physikalischen Modell beruhende Untergrund der Tougaardfunktion für die Si-2p-Linie gewählt.

Für die C-1s- und O-1s-Linie ist die Tougaardfunktion kein geeignetes Modell, da der Fitparameter der kinetischen Energie in der Umgebung des tatsächlichen Wertes der untersuchten PES-Linie liegen sollte. Dies trifft für die Si-2p-Linie zu. Durch die Kurvenanpassung wurde der Fitparameter auf ca. 1331 eV optimiert. Dagegen ist dieser Fitparameter für die beiden 1s-Linien willkürlich, da dieser Fitparameter über einen Energiebereich von mehreren hundert Elektronenvolt variiert werden kann, ohne dass sich das Ergebnis der Kurvenanpassung ändert. Ursache hierfür ist der geringe Anstieg des Untergrundes im Energiebereich von 250 bis 600 eV (siehe 3.6 oben). Daher kommt diese UGF trotz der in beiden Fällen sehr guten  $\chi_R^2$ - und Abbe-Werte nicht in Frage. Die Bewertungskriterien für die C-1s-Linie für den konstanten, linearen und kubischen Untergrund unterscheiden sich kaum. Daher kann hier die einfachste UGF einer Konstanten verwendet werden. Im Fall der O-1s-Linie führt die lineare UGF zum besten Ergebnis und wird daher verwendet. Das Ergebnis ist in Abb. 3.6 (unten), an Hand der PES-Linien (rot) mit ihrer zugehörigen UGF (grün) dargestellt.

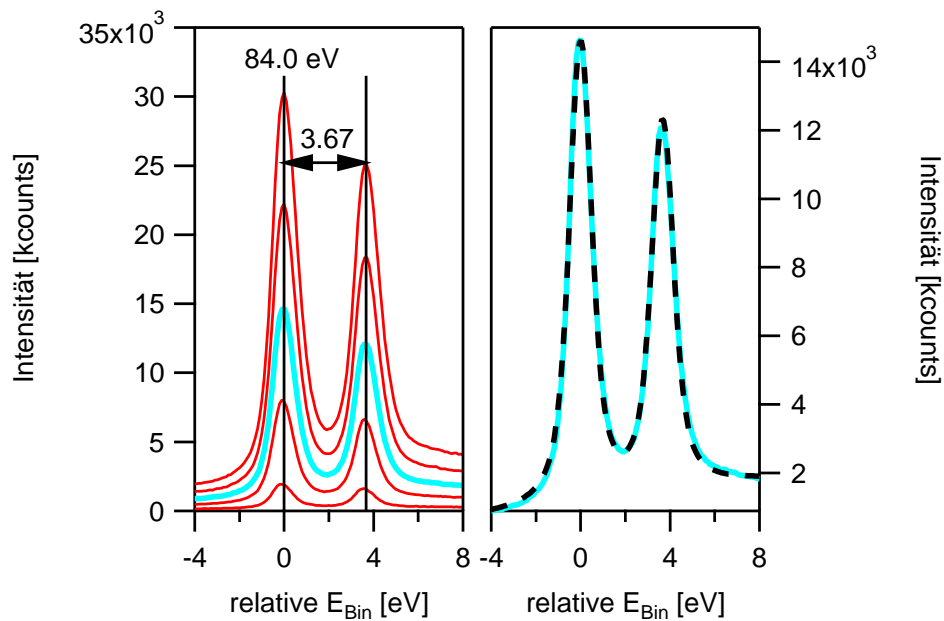
PES-Linie	UGF	$\chi_I^2$	$\chi_R^2$	Abbe
Si-2p	konstant	34376,20	3,53	0,05
	linear	2575,86	0,20	0,51
	kubisch	1256,84	0,07	1,05
	tougaard	1536,84	0,10	0,86
C-1s	konstant	2918,92	0,08	0,97
	linear	2851,32	0,08	0,97
	kubisch	2850	0,08	0,97
	tougaard	2930,58	0,09	0,97
O-1s	konstant	2504,46	0,09	0,91
	linear	2345,48	0,08	0,97
	kubisch	2098,33	0,08	1,09
	tougaard	2347,55	0,08	0,97

**Tabelle 3.2:** Quantitative Ergebnisse der Kurvenanpassung für verschiedene UGF für die Si-2p-, C-1s- und O-1s-Linie einer durch 1-Propanol alkoxidierten Si-(100)-Oberfläche.

### 3.3.4 Die Kalibrierung

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit des Analysators  $\phi_A$ , sowie der energetischen Abstände zwischen den einzelnen Channeltrons wurde eine Kalibrierungsmessung an einem mit 100 nm Au beschichteten Si (100) Wafer vorgenommen. Die Bindungsenergie der Referenzlinie Au-4 $f_{7/2}$  beträgt 84,0 eV bei einem Abstand von 3,67 eV zur Au-4 $f_{5/2}$ -Linie. [79]

Diese Linien wurden bei Passenergien von 50, 40, 30, 20 und 10 eV, einer Schrittweite von 0,1 eV und einer Messzeit von 6 s pro Energieschritt vermessen. Die in Abb. 3.7 dargestellten Spektren wurden mit je zwei Voigtfunktionen im festen Verhältnis der Spin-Bahn-Aufspaltung dieser Linien von 5 zu 4 [79] und einem Tougaard-Untergrund angefitet. Das Ergebnis dieser Kurvenanpassung ist in der rechten Hälfte der Abbildung für eine Passenergie von 30 eV zu sehen und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung. Daraus konnte die Analysatoraustrittsarbeit unabhängig von der Passenergie mit 4,5 eV bestimmt werden. Die Entwicklung der Intensität und der Halbwertsbreite werden in der linken Hälfte der Abbildung deutlich. Mit abnehmender Passenergie nimmt die apparative Halbwertsbreite ab, wodurch sich die Gesamthalbwertsbreite von 1,32 eV bei 50 eV auf 1,1 eV bei 10 eV verringert. Der Lorenzanteil der Voigtfunktion entwickelt sich entgegengesetzt und steigt von 6,2 % bei 50 eV auf 10,1 % bei 10 eV an. Die Verbesserung der apparativen Halbwertsbreite geht einher mit einer Verringerung der Intensität. Die Intensität bei 10 eV beträgt nur noch 7 % des ursprünglichen Wertes. Die genaue Entwicklung der einzelnen Parameter kann der Tabelle 3.3 entnommen werden. Als Kompromiss zwischen guter apparativer Halbwertsbreite und Messzeit wurde für alle folgenden Übersichtsspektren eine Passenergie von 50 eV und für alle Detailaufnahmen eine Passenergie von 30 eV verwendet.



**Abbildung 3.7:** XPS-Spektren eines mit 100 nm Au beschichteten Si (100) Wafers **links:** Abhängigkeit von der Passenergie. **rechts:** Vergleich des gemessenen Spektrums (blau) mit dem Ergebnis der Kurvenanpassung (schwarz gestrichelt)

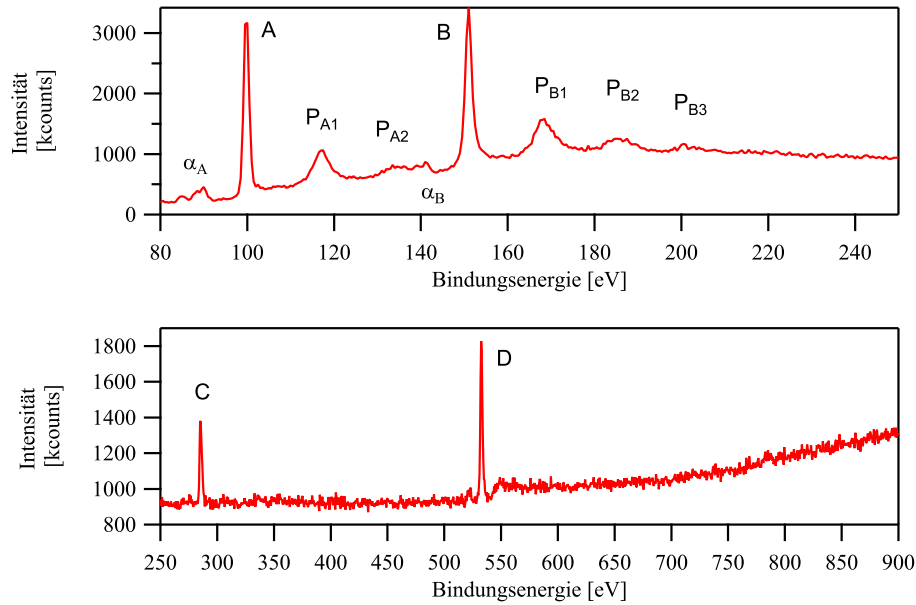
$E_{Pass}$ [eV]	Au-4 $f_{5/2}$ -PES-Linie		
	FWHM [eV]	relative Intensität	Lorenzanteil [%]
50	1,32	1,00	6,2
40	1,25	0,70	6,8
30	1,19	0,45	7,5
20	1,14	0,24	8,7
10	1,10	0,07	10,1

**Tabelle 3.3:** Entwicklung der mit XPS gemessenen Halbwertsbreite, der Intensität und der Linienform in Abhängigkeit von der Passenergie der Au-4 $f_{5/2}$ -Linie, eines mit Gold beschichteten Si-Wafers.

### 3.3.5 Der Einfluss der nicht-monochromatischen Röntgenquelle

Durch den Einsatz einer nicht-monochromatischen Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle treten neben der Hauptanregung der  $\alpha_{0,1}$ -Strahlung von 1486,6 eV weitere Anregungen mit höherer kinetischer Energie durch  $\alpha_2$ -,  $\alpha_3$ -,  $\alpha_4$ -,  $\alpha_5$ - und  $\beta$ -Strahlung auf. Diese zusätzlichen Satellitenlinien besitzen eine deutlich geringere Intensität als die Hauptlinie. Da in den nachfolgenden drei Abschnitten jeweils ein physikalisches Modell für die Si-2p-, C-1s- und O-1s-Linie entwickelt werden soll, muss als Erstes ausgeschlossen werden, dass solche Satellitenlinien einen Einfluss auf die Intensitätsverteilung der für die Untersuchung relevanten PES-Linien besitzen.

Die Satellitenlinien der Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle treten in einem Energiefenster von 9,8 bis 69,7 eV und mit relativen Intensitäten von 6,4 bis 0,3 % auf. Die genauen Abstände und Intensitäten sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. [79] Daraus folgt, dass Linien, die einen Abstand von mehr als 70 eV Bindungsenergie zur vorgehenden Linie besitzen, nicht durch diese beein-

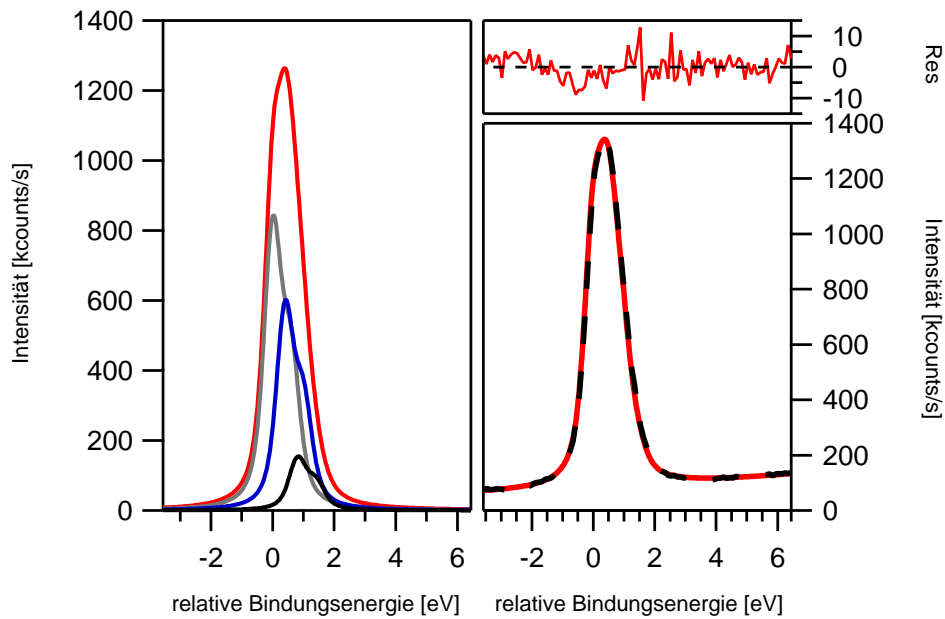


**Abbildung 3.8:** Geteiltes Übersichtsspektrum einer alkoxydierten Siliziumoberfläche. Im unteren Spektrumsbereich ist die C-1s- (C) und die O-1s-Linie (D) zu sehen. Der obere Bereich zeigt die Umgebung der Si-2p- (A) und Si-2s-Linie (B), mit ihren zugehörigen Plasmonen ( $P_{A1}$ ,  $P_{A2}$ ,  $P_{B1}$ ,  $P_{B2}$ ,  $P_{B3}$ ) und Satellitenlinien ( $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ).

	$\alpha_{0,1}$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\beta$
Distanz zur Hauptlinie [eV]	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
relative Intensität [%]	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,6

**Tabelle 3.4:** Übersicht über die Positionen der Satellitenlinien und Intensitäten einer nicht-monochromatischen Al-Röntgenquelle in XPS-Spektren [79]

flusst werden können. An Hand des Übersichtsspektrums einer alkoxydierten Siliziumoberfläche (Abb. 3.8) ist zu erkennen, dass dies für die C-1s- und die O-1s-Linie der Fall ist. Eine genauere Untersuchung erfordert die Si-2p-Linie. Der für diese Linie interessante Energiebereich ist im oberen Bereich der Abb. 3.8 dargestellt. In diesem tritt neben der Si-2p-Linie (A) die Si-2s-Linie (B) in einem Abstand von 52 eV auf. Weiterhin sind die zu diesen Linien gehörigen Plasmonen ( $P_{A1}$ ,  $P_{A2}$ ,  $P_{B1}$ ,  $P_{B2}$ ,  $P_{B3}$ ) und die Linien der  $\alpha_2$ - und  $\alpha_3$ -Anregungen ( $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ) zu erkennen. Durch den Vergleich der Abstände zwischen diesen Linien und der Si-2p-Linie wird ersichtlich, dass für einen zusätzlichen Intensitätsbeitrag nur die  $\alpha_4$ - und  $\alpha_5$ -Anregung des ersten Plasmons beitragen kann. Alle anderen Satellitenlinien liegen außerhalb des Energiebereiches der Si-2p-Linie. Die Intensität der  $\alpha_4$ - und  $\alpha_5$ -Anregung des ersten Plasmons beträgt ca. 0,5 % der Originallinie. Diese Linien können als messbare Größe, d.h. als asymmetrische Verbreiterung, erfasst werden, falls die Linien mindestens einen Intensitätsbeitrag von ca. 1 % besitzen. Die Originalintensität der Plasmonen ist um einen Faktor 5 geringer als die Si-2p-Linie, wodurch deren Anteil an dieser weniger als 0,1 % beträgt. Damit wird keine der zu untersuchenden Hauptlinien von Satellitenlinien messbar verändert. Daher müssen in den Modellen dieser Hauptlinien keine Satellitenlinien berücksichtigt werden.



**Abbildung 3.9:** XPS Detailspektrum einer Si-2p-Linie, einer mit Wasserstoff terminierten Si-(100)-Oberfläche  
**rechts unten:** Vergleich des Originalmessspektrums (schwarz gestrichelt) mit dem gesamten Modell der Kurvenanpassung (rot) **rechts oben:** Residuumsfunktion des Messspektrums und dem Ergebnis der Kurvenanpassung **links:** Abbildung des Ergebnisses der Kurvenanpassung (rot), mit seinen drei Linien-Komponenten, dem Festkörperanteil (grau), dem „H<sub>2</sub>-Anteil“ (blau) und dem „Impurityanteil“ (schwarz)

### 3.3.6 Die Si-2p-Linie

Die Auswertung der Si-2p-Linie folgt im Wesentlichen dem so genannten Himpsel-Modell [83]. Dieses Modell legt für die Dateninterpretation folgende Annahmen zu Grunde.

1. Die Siliziumgrenzflächenatome sind in folgende chemische Struktur eingebunden:  
 $Si_{4-n}Si(XSi)_n$ , mit der Oxidationsstufe n.
2. Die Zustandsdichte ist unabhängig von der Oxidationsstufe der nächsten und übernächsten Nachbaratome.
3. Die Zustandsdichte für jede Oxidationsstufe besteht aus zwei Anteilen mit den Spin-Quantenzahlen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{2}$ , die sich aus der Spin-Bahn-Aufspaltung ergeben.
4. Die beiden Spinanteile besitzen eine identische Gestalt der Intensitätsverteilung und stehen in einem festen Intensitätsverhältnis von 2 zu 1 zueinander.
5. Der Energiebetrag der Spin-Bahn-Aufspaltung ist unabhängig vom Oxidationszustand und beträgt 0,6 eV.
6. Abweichend vom Himpsel-Modell wird die Intensitätsverteilung nicht durch eine Gaussverteilung beschrieben, sondern durch eine Voigtfunktion mit einem Lorenzanteil von 8 %, da diese eine bessere physikalische Beschreibung der gemessenen Intensitätsverteilung ermöglicht. Dies zeigt der Vergleich der Kurvenanpassung mit einem reinen



„Gauss-Modell“ zum „Voigt-Modell“. Beide Modelle besitzen ein  $\chi_r^2 < 1$  (siehe Tabelle 3.5), zeigen somit eine gute Übereinstimmung von Modell und Messdaten. Aber die Werte des Abbe-Kriteriums unterscheiden sich deutlich. Im Fall des „Voigt-Modells“ ist dieser 0,86, somit besitzt dessen Residuumsfunktion ein fast rein statistisches Verhalten. Im „Gauss-Fall“ liegt der Abbe-Wert bei 0,39, der auf eine Korrelation der Daten der Residuumsfunktion hindeutet. Damit ist das „Voigt-Modell“ eine besseres Modell der Intensitätsverteilung.

Modell	$\chi_I^2$	$\chi_R^2$	Abbe
Voigt	1536,84	0,10	0,86
Gauss	11122,80	0,32	0,39

**Tabelle 3.5:** Vergleich des „Gauss“- und des „Voigt-Modells“ an Hand der quantitativen Bewertungskriterien (siehe 3.3.2) für die Si-2p-Linie eines wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche.

7. Die experimentelle Breite  $w$  der Verteilung ist eine quadratische Kombination aus der physikalischen Breite  $w_{phy}$  und instrumentellen Breite  $w_{ins}$ .

$$w = \sqrt{w_{phy}^2 + w_{ins}^2}$$

8. Abweichend vom Himpel-Modell wird nur mit einer ansteigenden Halbwertsbreite mit zunehmender Oxidationsstufe gerechnet, wenn in das Modell eine Oxidationsstufe größer Eins einbezogen werden muss. In den Fällen von Oxidationsstufen zwischen Null und Eins wurde mit der gleichen Halbwertsbreite gearbeitet wie für den Festkörperanteil. Diese Vereinfachung ist möglich, da hoch aufgelöste Synchrotron-PES-Experimente durch die Horn-Gruppe mit Methanol [42], Ethanol [89, 90] und Ethylene [91] als Reaktant zeigen, dass die Veränderung der Halbwertsbreite zwischen diesen „Zwischenstufen“ und der Festkörperlinie zwischen 0,02 eV für Wasserstoff und 0,08 eV für den Reaktanten liegen. Da die Halbwertsbreite in der verwendeten Laborapparatur durch die instrumentelle Breite bestimmt ist und diese 1,2 eV beträgt, wie im Abschnitt 3.3.4 gezeigt, kann diese Vereinfachung getroffen werden. Bestätigt wird diese Annahme von Cerofolini et al. [92], die keine Veränderung der Halbwertsbreite der durch eine Wasserstoff Terminierung hervorgerufenen chemischen Verschiebung der Si-2p-Linie, künftig Si-2p-H<sub>2</sub>-Linie genannt, unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen feststellen konnten.

Der Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit durchgeführten chemischen Modifikationen der Si-(100)-Oberfläche ist immer ein mit Wasserstoff terminierter Wafer. Diese Terminierung führt zu einer chemischen Verschiebung, die in der Si-2p-Linie sichtbar sein muss. Durch das chemische Verfahren, auf das später näher eingegangen wird, besitzt die Oberfläche eine 1x1 Rekonstruktion mit *Si-H<sub>2</sub>*-Gruppen an der Oberfläche [52]. Die Bindungsenergie der

### 3 Die Photoelektronenspektroskopie

Si-2p-Linie der terminierten Siliziumoberfläche ist im Vergleich zum Festkörper zu höheren Bindungsenergien verschoben. Diese chemische Verschiebung variiert in der Literatur zwischen 0,35 [93], 0,5 eV [94] und 0,58 eV [92]. Zusätzlich kommt es durch die Präparation zu einer geringen Kontamination mit Fluor und Sauerstoff von ca. jeweils 1 % der Oberflächenatome [45]. Diese führen zu einer weiteren Aufspaltung der Si-2p-Linie. Da das experimentelle Auflösungsvermögen bei ca. 1,2 eV liegt, sind diese Verschiebungen nicht als separate Linien auflösbar, sondern wirkten sich in asymmetrischen Verbreiterungen der Si-2p-Festkörperlinie aus. In Abb. 3.9 ist das Ergebnis der durchgeführten Kurvenanpassung im Vergleich zum Messspektrum zu sehen. Diese ergab ein  $\chi_R^2$  von 0,1 und einem Abbe-Wert von 0,86, unter der Verwendung von sechs Voigtfunktionen und einer Tougaard- Untergrundfunktion. Dabei beschreibt je ein Doublet von Voigtfunktionen einen chemischen Zustand (siehe Himpself-Modell). Das erste Doublet (grau) beschreibt den Festkörperanteil der Siliziumlinie, deren  $Si-2p_{1/2}$ -Anteil sich bei einer Bindungsenergie von  $(99,6 \pm 0,2)$  eV befindet. Dies stimmt gut mit dem Erwartungsbereich, für einen schwach n-dotierten Si-Wafer von 99,3, für p-dotiertes Silizium bis 99,9 eV für n-dotiertes Silizium, überein [79]. Auch die Energieverschiebungen der  $Si-2p-H_2$ -Linie von  $(0,4 \pm 0,1)$  eV und der „Impurity“-Linie von  $(0,8 \pm 0,1)$  eV liegen innerhalb des Erwartungsbereichs.

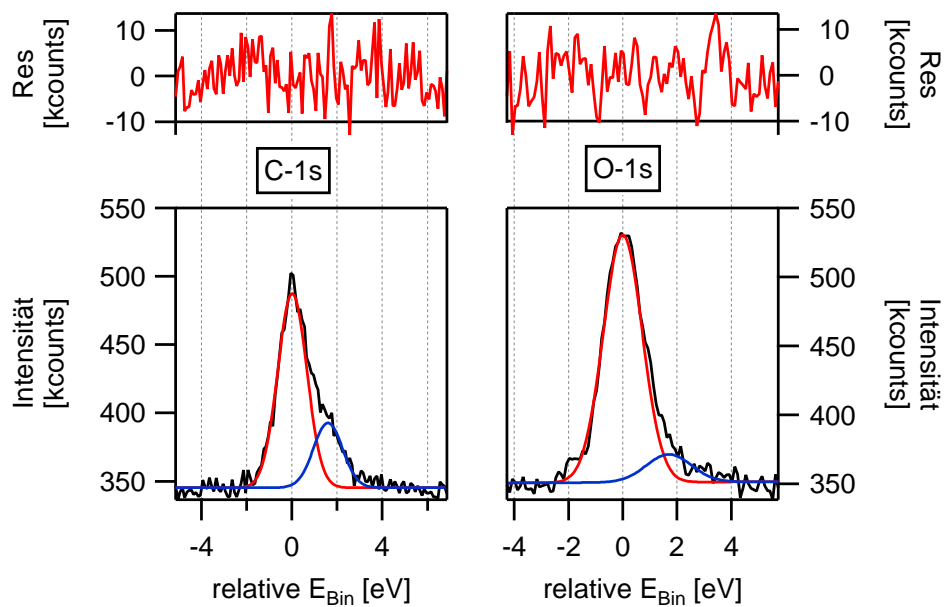
Die Integration von Linien für höhere Oxide, sowie der von Cerofolini et al. [92] vorgeschlagene Oberflächenrelaxationsanteil führten zu keiner Verbesserung der Kurvenanpassung. Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit der verschiedenen Messserien für die Datenauswertung wurden alle Intensitäten der Messserien auf die Untergrundintensität der wasserstoffterminierten Oberfläche normiert. Diese Normierung ist notwendig, da der Betrag der gemessenen Elektronenverteilung quadratisch vom Abstand der Photonenquelle zur Probe abhängt. Da diese Distanz nicht fixiert ist, wie der Abstand des Analysators zur Probe, muss diese für jeden Wafer neu eingestellt werden. Die daraus resultierende Varianz der Intensität wird durch die Normierung korrigiert.

#### 3.3.7 Die C-1s-Linie

Ein Modell für die C-1s-Linie und deren Zusammensetzung geht direkt aus den verwendeten Reaktanten hervor. Unter der Annahme, dass nur der verwendete Reaktant Beiträge zu der Kohlenstofflinie liefert, ist das Intensitätsverhältnis für die verschiedenen Reaktanten direkt aus der Strukturformel ablesbar. Da die Bindungsenergieunterschiede zwischen  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Gruppen im XPS nicht aufgelöst werden können, ergibt sich die Zusammensetzung aus der Anzahl verschiedener  $\sigma$ -Bindungen.

Die Kohlenstoffatome der verwendeten Alkohole besitzen nur  $C-C$ - und  $C-O$ - $\sigma$ -Bindungen. Daher ergibt sich für eine Alkoholkette mit n Kohlenstoffatomen die zu erwartende Intensität  $I_{C1s}$  aus den beiden Teilintensitäten der  $C-C$ -Bindungen  $I_{C-C}$  und der  $C-O$ -Bindung  $I_{C-O}$  wie folgt:

$$I_{C1s}(n) = (n - 1) * I_{C-C} + I_{C-O}. \quad (3.19)$$



**Abbildung 3.10:** XPS-Detailspektren **links:** C-1s-Linie einer durch 1-Butanol alkoxydierten Si-(100)-Oberfläche mit ihren zwei durch eine Kurvenanpassung bestimmten Komponenten, welche den C – C-Bindungen (rot) und der C – O-Bindung (blau) zugeordnet werden können. Darüber die zugehörige Residuumsfunktion (Res) **rechts:** O-1s-Linie der selben Probe, mit ihren zwei Komponenten.

Dieses Verhältnis muss als fester Parameter in die Kurvenanpassung einfließen, da ansonsten die Gefahr besteht, eine willkürliche Kurvenanpassung durchzuführen, die nichts mit den physikalischen Bedingungen zu tun hat [82].

Die Optimierung der Kurvenanpassung, die in Abb. 3.10 (links) angegeben ist, ergab, dass die Intensitätsverteilung der C-1s-Linien am besten durch eine reine Gausskurve wiedergegeben wird. Bei der Verwendung einer Voigtfunktion, deren Lorentzanteil gegen 0 % strebt, konnte keine wesentliche Verbesserung von  $\chi_R^2$  oder des Abbe-Kriteriums erzielt werden.

### 3.3.8 Die O-1s-Linie

Das Modell der O-1s-Linie kann genau wie das der C-1s-Linie aus der Strukturformel abgeleitet werden. Für die verwendeten Alkohole, die über den Sauerstoff der Alkoholkette an die Siliziumoberfläche gebunden werden, besteht die O-1s-Linie somit aus einer Komponente. Es muss aber noch berücksichtigt werden, dass der Ausgangspunkt der Passivierung aus einer wasserstoffterminierten Si-Oberfläche besteht, die geringfügige Verunreinigungen von Sauerstoff und Fluor enthält (siehe Abschnitt 4.3). Dieser Bestandteil ist auch in den passivierten Oberflächen nachweisbar und muss Eingang in das Modell finden (siehe Abschnitt 4.4). Somit besteht das Modell für die verwendeten alkoholischen Reaktanten ebenfalls aus zwei Bestandteilen, die am besten durch zwei reine Gaussfunktionen angepasst werden konnten (siehe Abb. 3.10 (rechts)).

### 3.3.9 Das Substrat-Lagen-Modell

Zur Quantifizierung der Oberflächenbedeckung und der Schichtdicke wird ein physikalisches Modell benötigt, das diese Größen durch die Intensitätsverteilung eines PES-Spektrums beschreibt. Ein solches Modell ist das Substrat-Lagen-Modell. Wie der Name sagt, fließen in dieses Modell jeweils eine repräsentative PES-Linie des Substrates B, hier die Si-2p-Linie, und der bedeckenden Lage ein [55]. Die maximale Intensität  $I^\infty$  einer PES-Linie ist bestimmt durch die Dichte des Elements  $\rho$  und dem Empfindlichkeitsfaktor des Elements R.  $I_B^\infty$  ist dabei die maximale Intensität einer reinen Probe.

$$I_B^\infty = R_B \rho_B \quad (3.20)$$

Ist das Substrat durch eine Lage X bedeckt, so verringert sich die Intensität der PES-Linie des Substrates, da die im Substrat ausgelösten Elektronen durch die bedeckende Lage zusätzlich gestreut werden. Die Änderung der Intensität ist exponentiell von der Schichtdicke der Lage X  $d_X$ , der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda_X$  der Lage bei der kinetischen Energie des Substrates und dem Detektionswinkel  $\Theta$  abhängig:

$$I_B = I_B^\infty \exp\left(-\frac{d_X}{\lambda_X(E_B) \cos(\Theta)}\right) = I_B^\infty \beta. \quad (3.21)$$

Die Intensität der Lage X ergibt sich ebenfalls exponentiell aus dem Detektionswinkel  $\Theta$ , der Schichtdicke  $d_X$  und der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda_B$  des Substrates.

$$I_X = I_X^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{d_X}{\lambda_B \cos(\Theta)}\right)\right) = I_X^\infty (1 - \alpha) \quad (3.22)$$

Liegt nur eine teilweise Bedeckung des Substrates mit dem absoluten Bedeckungsgrad  $K$  vor, so ergibt sich die Intensität der PES-Linie des Substrates aus der Summe des nicht bedeckten Anteils  $I_{frei}$  und des bedeckten Teils  $I_{bedeckt}$ .

$$I_B^K = I_{frei} + I_{bedeckt} = I_B^\infty(1 - K) + I_B^\infty K \beta \quad (3.23)$$

Die Intensität der Lage entspricht dem Produkt von Bedeckungsgrad  $K$  und der Intensität einer vollständigen Lage.

$$I_X = K I_X^\infty (1 - \alpha) \quad (3.24)$$

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der PES-Linie von Lage und Substrat  $I^* = \frac{I_X I_B^\infty}{I_B I_X^\infty}$  ist es möglich, den Bedeckungsgrad  $K$  zu bestimmen.

$$K = \frac{I^*}{1 - \alpha + I^*(1 - \beta)} \quad (3.25)$$

Liegen die PES-Linien bei hohen kinetischen Energien, so dass gilt  $\lambda_B \approx \lambda_X$ , so vereinfacht sich Gleichung 3.25 zu:

$$K = \frac{\lambda_X(E_B) \cos(\Theta)}{d_x} \left( \frac{I_X I_B^\infty}{I_B I_X^\infty} \right). \quad (3.26)$$

Für die Bestimmung des Bedeckungsgrades sind somit die Intensität jeweils einer PES-Linie des Substrates und der bedeckenden Lage, die Lagenhöhe, die inelastischen mittleren freien Weglängen und der Detektionswinkel nötig. Die Intensitäten können experimentell aus den PES-Spektren gewonnen werden, wie in Abschnitt 3.3.9.1 beschrieben. Die IMFP kann nach 3.2 berechnet werden und der Detektionswinkel ist aus dem experimentellen Aufbau bekannt (siehe 3.2.4). Eine besondere Herausforderung stellt die Bestimmung der Lagenhöhe dar, da diese sowohl berechnet als auch experimentell bestimmt werden kann. Welche Variante für das hier untersuchte System besser geeignet ist, wird im nächsten Abschnitt diskutiert. [55]

### 3.3.9.1 Die Bestimmung der Schichtdicke

Für die Bestimmung der Schichtdicke stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. So kann die Lagenhöhe aus dem Moleküldurchmesser [55] oder der Moleküllänge [95] berechnet werden, sowie experimentell mittels der PES bestimmt werden [55].

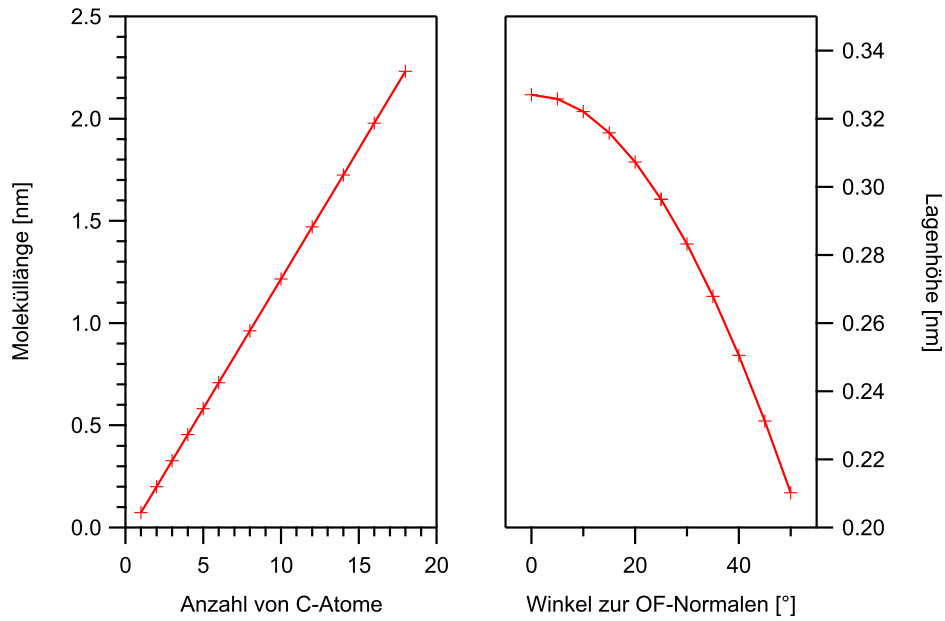
Die Abschätzung aus dem Atom- bzw. Moleküldurchmesser  $d_a$  erfolgt in einfacher Weise aus der dritten Wurzel des Quotienten aus dem Atom- bzw. Molekulgewicht  $A_X$ , der Dichte  $\rho_X$  und der Avogadrozahl  $N_A$ .

$$d_a = \sqrt[3]{\frac{A_X}{\rho_X N_A}} \quad (3.27)$$

Diese Berechnung stimmt gut mit dem tatsächlichen Wert überein, wenn die bedeckende Schicht sehr homogen aufgebaut ist, d. h. keine Vorzugsrichtung im molekularen Aufbau besitzt. Eine solche Vorzugsrichtung entlang der Oberflächennormalen ist aber eine Anforderung an die passivierenden Moleküle (siehe Abschnitt 2.4). Daher ist diese Berechnungsmethode für das untersuchte System nicht anwendbar. Da eine solche Vorzugsrichtung existiert, ist es nahe liegend, direkt aus der Kettenlänge der Moleküle auf die Schichtdicke zu schließen. Die Moleküllänge  $d_l$  ergibt sich aus den einzelnen Bindungsabständen und Bindungswinkel, die gut tabelliert sind, wie z. B. in [96] und [97]. Aus diesen Daten ergibt nach Wallart [95] sich ein Abstand zwischen dem Silizium-, dem Sauerstoff- und dem ersten Kohlenstoffatom der Alkoxykette  $d_{Si-O-C}$  von 0,164 nm, zwischen drei benachbarten Kohlenstoffatomen  $d_{C-C-C}$  von 0,254 nm und zwischen zwei Kohlenstoffatomen und dem letzten Wasserstoffatom  $d_{C-C-H}$  von 0,11 nm bei einem Neigungswinkel  $\delta$  von 19°.

$$d_l = d_{Si-O-C} + \left[ \frac{n}{2} - 1 \right] d_{C-C-C} \text{ nm} + d_{C-C-H} \text{ nm} \sin(\delta) \quad (3.28)$$

Weil im Allgemeinen nicht zu erwarten ist, dass sich die Moleküle senkrecht zur Oberfläche ausrichten, sondern dass die Moleküle um einen Winkel  $\vartheta$  gegen die Oberflächennormalen gekippt sind, ist noch die Korrektur um diesen Kippwinkel notwendig.



**Abbildung 3.11:** links: Entwicklung der Moleküllänge von Alkoholen in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome. rechts: Änderung der Lagenhöhe einer durch 1-Propanol alkoxydierten Si-Oberfläche durch den Kippwinkel der Moleküle.

$$d_l(\vartheta) = 0,164 \text{ nm} + \left[\frac{n}{2} - 1\right] 0,254 \text{ nm} \cos(\vartheta) + 0,11 \text{ nm} \sin(19) \quad [95] \quad (3.29)$$

Diese um den Kippwinkel korrigierte Moleküllänge ist eine sehr realistische Abschätzung der Lagenhöhe. Die Schwierigkeit liegt aber in der Bestimmung dieses Kippwinkels. Wallart et al. [95] bestimmten diesen mittels Röntgen-Reflexions-Messungen für eine durch 1-Decanol alkoxydierte Si-(111)-Oberfläche mit  $25,5^\circ$  und Thieblemont et al. [17] für eine (100)-Oberfläche mit  $27^\circ$ . Die mit der Gl. 3.28 berechneten Moleküllängen in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome, sowie der Lagenhöhe einer durch 1-Propanol alkoxydierten Siliziumoberfläche in Abhängigkeit vom Kippwinkel der Moleküle, welche aus Gl. 3.29 bestimmt wurde, sind in Abb. 3.11 dargestellt.

Experimentell kann die Schichtdicke der SAM, wie der Bedeckungsgrad, aus einem Intensitätsvergleich der gemessenen PES-Linien gewonnen werden. Hierzu wird die Abnahme der Intensität einer PES-Linie des Substrates  $I_B$  durch den Vergleich mit der unbedeckten Oberfläche des Substrats  $I_B^\infty$  ermittelt. Die Änderung der Intensität ist dabei bestimmt durch die inelastische mittlere freie Weglänge der bedeckenden Lage  $\lambda_X$  bei der kinetischen Energie der PES-Linie des Substrates  $E_{kin}^B$  und dem Detektionswinkel  $\theta$ . [55]

$$d_X = -\ln\left(\frac{I_B}{I_B^\infty}\right) \lambda_X(E_{kin}^B) \cos(\Theta) \quad (3.30)$$

### 3.3.10 Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren

Für die Durchführung der bis hierher vorgestellten Analyse­methode für die XPS-Spektren, müssen die maximalen Intensitäten der einzelnen Elemente  $I^\infty$  bestimmt werden. Da nicht für alle untersuchten PES-Linien geeignete Referenzproben zur Verfügung stehen, wird auf die so genannten relativen Empfindlichkeitsfaktoren  $R_{SF}$  zurückgegriffen. Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren geben das relative Intensitätsverhältnis zwischen zwei PES-Linien an, die durch das Anregen der gleichen Anzahl von Atomen entstanden sind.

$$R_{SF} = \frac{I_x^\infty}{I_y^\infty} \quad (3.31)$$

Die Intensität einer PES-Linie  $I$  ist bestimmt durch die Anzahl von Atomen  $n$  des Elements pro Einheitsvolumen, der Anzahl von Photonen  $f$ , den Photoionisationsquerschnitt  $\sigma$ , der untersuchten Probenfläche  $A$ , der mittleren freien Weglänge  $\lambda_i$ , der Effizienz der Detektion der Photoelektronen  $T$  in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Röntgenquelle und Detektor und der Effizienz des photoelektrischen Prozesses  $y$ :

$$I = f T A \sigma \lambda_i n y \quad [98]. \quad (3.32)$$

Die Photoionisationsquerschnitte für die meisten bekannten Elemente wurden von Scofield 1976 theoretisch für Al- und Mg-Röntgenquellen berechnet [99]. Das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte einer beliebigen PES-Linie zur C1s-Linie wird seither als Scofield-Faktor  $SF_{Scof}$  bezeichnet. Die restlichen Parameter sind, bis auf die Anzahl der untersuchten Atome, apparative Parameter, deren Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen von Wagner et al. [98] experimentell untersucht wurde. Unabhängig von der verwendeten expliziten Messapparatur konnte folgender mathematische Zusammenhang gezeigt werden:

$$R_{SF} = SF_{Scof} \left( \frac{E_{kin}(PES - Linie)}{E_{kin}(C1s)} \right)^{SF_{exp}} \quad [100]. \quad (3.33)$$

Dabei ist der relative Empfindlichkeitsfaktor  $R_{SF}$  nach Wagner vom Scofield-Faktor  $SF_{Scof}$ , dem Quotienten der kinetischen Energien  $E_{kin}$ , sowie einem Empfindlichkeitsexponent  $SF_{exp}$  abhängig. Der Empfindlichkeitsexponent variiert mit dem Bereich der untersuchten kinetischen Energie von 0,6 für Übersichtsspektren bis 0,65 für Detailaufnahmen. Zur besseren Übersichtlichkeit wird der  $R_{SF}$  auf die relative Intensität einer Linie normiert, in diesem Fall auf die C-1s-Linie. Die sich aus diesen Werten ergebenden  $R_{SF}$  können der Tabelle 3.6 entnommen werden.

### 3 Die Photoelektronenspektroskopie

PES-Linie	$E_{Bin}$ [eV]	$SF_{Scof}$ [99]	$R_{SF/survey}$	$R_{SF/narrow}$
C1s	284,5	1	1	1
Si2p	99,6	0,817	0,90	0,89
O1s	530	2,93	2,51	2,55
F1s	684,9	4,53	3,42	3,50

**Tabelle 3.6:** relative Empfindlichkeitsfaktoren für XPS-Aufnahmen mit einer Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle für ausgewählte PES-Linien nach Gl. 3.33.



## 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten (SAM) bildet die Basis für die Herstellung von Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen mit organischem ultradünnem Dielektrikum und dessen anschließende elektrische Charakterisierung. Die Untersuchung der SAM erfolgt mit der im vorhergehenden Kapitel 3 vorgestellten Analyse mittels Photoelektronenspektroskopie (PES).

Als Ausgangsmaterial der Dioden und als Substrat für die SAM wurde ein einseitig polierter n-dotierter Siliziumwafer der Firma Si-Mat mit einer (100)-Oberflächenorientierung und einem Widerstandswert von 2,1 Ohmcm verwendet. Dieser Wafer wurde als Erstes einer nass-chemischen Reinigung (Abschnitt 4.1) unterzogen, bevor er mit Wasserstoff terminiert wurde (Abschnitt 4.3). Diese Wasserstoffterminierung ist der Ausgangspunkt für die Passivierung mit SAM, die im Abschnitt 4.4 untersucht wird.

### 4.1 Die nass-chemische Reinigung

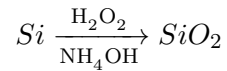
Zur Entfernung von organischen und metallischen Verunreinigungen der Siliziumoberfläche wird ein nass-chemisches Verfahren eingesetzt, die sogenannte RCA\*-Reinigung [45]. Die RCA-Reinigung steht nicht für ein explizites Verfahren, sondern für eine ganze Verfahrensfamilie, die je nach Anwendungsgebiet sich in der Anzahl und Komplexität der eingesetzten Reinigungsschritte unterscheiden.

Die für diese Arbeit eingesetzte RCA-Reinigung besteht aus zwei Teilschritten. Im ersten Schritt wird die Oberfläche des Wafers von organischen Fremdstoffen gereinigt. Dazu wird die Oberfläche des Wafers oxidiert und die oxidierte Oberfläche durch Ätzen entfernt. Die sich auf der oxidierten Oberfläche befindlichen organischen Verunreinigungen werden dadurch gelöst und können durch Spülen von der Oberfläche abtransportiert werden. Für die Oxidations- und die Ätzreaktion wurde eine Lösung aus destilliertem Wasser (DI-Wasser) mit einem Widerstandswert von 18 M $\Omega$ , einer wässrigen Ammoniaklösung mit einer Konzentration von 39 % und Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 50 % im Verhältnis von 10 : 1 : 2 verwendet.

---

\*RCA ist die Abkürzung für die Firma, für die dieses Verfahren ursprünglich entwickelt wurde und steht für Radio Corporation of America [45].

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten



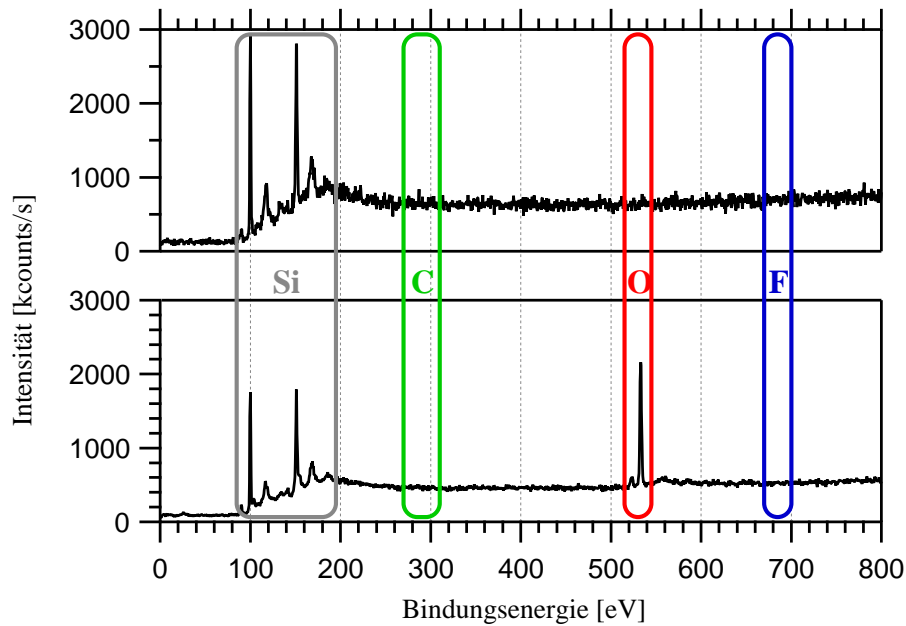
Im zweiten Schritt werden metallische Verunreinigungen gelöst durch eine direkte Reaktion der verwendeten Ätzlösung mit den metallischen Verunreinigungen. Die Ätzlösung besteht aus DI-Wasser, Salzsäure mit einer Konzentration von 40 % und Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 50 % im Verhältnis 6 : 1 : 1. Die gelösten Verunreinigungen werden, wie beim ersten Schritt, durch Spülen mit DI-Wasser von der Oberfläche entfernt. Die Siliziumwafer wurden jeweils innerhalb von 10 min in der jeweiligen Ätzlösung auf 70° erhitzt, anschließend mit DI-Wasser gespült und mit 99,999 % Stickstoff getrocknet. Da in den meisten Fällen nur ca. 2 cm<sup>2</sup> große Teilstücke für die Präparation zur Anwendung kamen, wurden die gereinigten Wafer geteilt und die Teilstücke anschließend wieder mit DI-Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Zur Vermeidung von möglichen Kontaminationen durch das Präparationsequipment wurde das gesamte Präparationsequipment mit der oben beschriebenen Reinigungsprozedur ebenfalls vorbehandelt.

### 4.2 Die Vorbereitung der Terminierung und der Passivierung

Für die Terminierung der Siliziumoberfläche mit Wasserstoff (Abschnitt 4.3), als auch für die Passivierung (Abschnitt 4.4) wird eine möglichst wasser- und sauerstoffarme Umgebung benötigt, da eine Reaktion mit Wasser oder Sauerstoff zu einer ungewollten Oxidierung der Siliziumoberfläche führt [101, 102]. Daher wurden die Wasserstoffterminierung und die Passivierungen in einer Handschuhbox der Firma Jacomex mit einer inerten Stickstoffatmosphäre und Absorbentien zur Entfernung von Wasser, Sauerstoff und Lösungsmitteln durchgeführt. Der Wasser- und Sauerstoffanteil der Atmosphäre betrug während der gesamten Zeit der Präparation weniger als 5 ppm. Alle für die Terminierung bzw. Passivierung genutzten Reaktionsgefäße wurden vor der Nutzung der in Abschnitt 4.1 beschriebenen RCA-Reinigung unterzogen. Die gereinigten Reaktionsgefäße wurden nach der Reinigung über eine Schleuse in die Handschuhbox verbracht. Während des Einschleusvorgangs wurden die Reaktionsgefäße, um einen Wasser- und Sauerstoffeintrag zu vermeiden, viermal für 4 min auf 1 mbar evakuiert und anschließend mit der Stickstoffatmosphäre der Handschuhbox gespült. Die für die Passivierungen genutzten Reaktionsgefäße wurden zusätzlich in der Stickstoffatmosphäre für 30 min auf 100°C erhitzt, um auf der Oberfläche der Reaktionsgefäße die Menge adsorbierter Wasser- und Sauerstoffmoleküle weiter zu reduzieren.

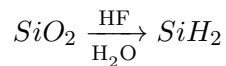
### 4.3 Die Wasserstoffterminierung

Nach der RCA-Reinigung besitzt die Waferoberfläche eine dünne Oxidschicht [45]. Diese Oxidschicht soll durch eine Wasserstoffterminierung ersetzt werden. Das Standardverfahren für diese Ersetzungsreaktion auf einer Si-(100)-Oberfläche ist die Verwendung von verdünnter Flußsäure, dem sogenannten „HF-Dip“ [45]. Die Proben wurden hierfür für eine Minute einer



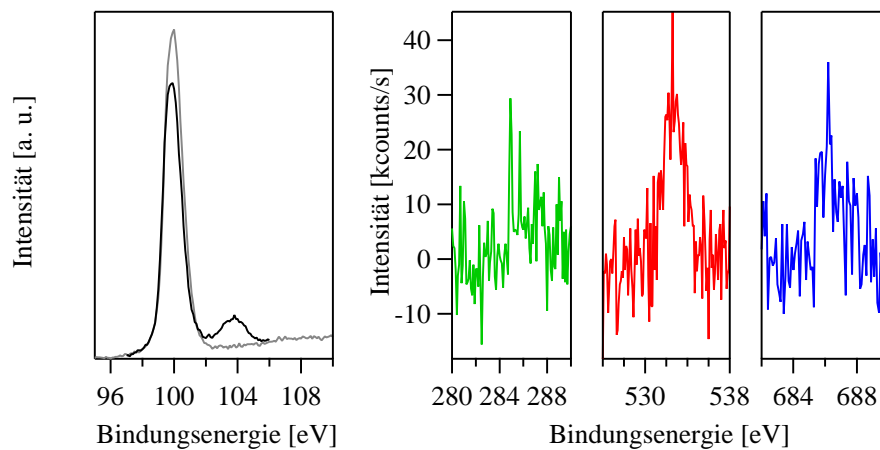
**Abbildung 4.1:** XPS-Übersichtsspektrum einer oxidierten Si-(100)-Oberfläche nach der nass-chemischen Reinigung (unten) im Vergleich zum XPS-Spektrum einer wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche (oben), farblich hervorgehoben sind die Regionen der erwarteten PES-Linie der Elemente Silizium (grau), Kohlenstoff (grün), Sauerstoff (rot) und Fluor (blau).

fünfprozentigen Flußsäurelösung ausgesetzt [102, 103]. Während dieser Zeit ätzt die Flußsäure die Siliziumdioxidschicht der Probe und ersetzt diese durch eine Wasserstoffterminierung.



Nach dieser Reaktion ist die Si-(100)-Oberfläche dihydriert mit einer (1x1)-Rekonstruktion der Oberflächenatome [93, 104, 52]. Da die Terminierungslösung einen Anteil von 95 % DI-Wasser besaß, wurden die terminierten Proben 10 min in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet, bevor diese für die Passivierung weiterverwendet wurden.

Das Ergebnis der Wasserstoffterminierung ist im Vergleich zur oxidierten Oberfläche in Abb. 4.1 an Hand der XPS-Übersichtsspektren abgebildet. Der Vergleich zeigt als Erstes, dass die repräsentative Linie für Sauerstoff, die O-1s-Linie bei  $(533,0 \pm 0,2)$  eV, nach der Wasserstoffterminierung nicht mehr im Übersichtsspektrum sichtbar ist. Zweitens ist die Linienintensität der Si-2p-Festkörperlinie bei  $(99,6 \pm 0,2)$  eV angestiegen, da nach dem Entfernen der Oxidschicht, die aus dem Festkörper ausgelösten Elektronen nicht mehr durch diese gestreut werden. In Abb. 4.2 links sind die höher aufgelösten Detailspektren der Si-2p-Linien zu sehen. Hier ist genauer zu erkennen, dass die chemische Verschiebung, die durch die Oxidation der Si-Oberfläche (schwarz) bei  $(103,3 \pm 0,2)$  eV hervorgerufen wurde, im Spektrum der wasserstoffterminierten Oberfläche (grau) innerhalb der Messunsicherheit nicht mehr nachweisbar ist. Rechts in der Abb. 4.2 sind die Detailspektren der C-1s-, O-1s- und F-1s-Linie der wasserstoffterminierten Oberfläche abzüglich der Untergrundintensität dargestellt. Diese Linien zeigen



**Abbildung 4.2:** links: XPS-Detaillenspektren der Si-2p-Linie einer wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche (grau) im Vergleich zur oxidierten Oberfläche rechts: XPS-Detaillenspektren der C-1s-, O-1s- und F-1s-Linie einer wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche

eine geringe Intensität. Die Ursache für das Auftreten von Spuren von Sauerstoff und Fluor sind Nebenreaktionen während der Terminierung, durch die es zu einer teilweisen Fluor- und Sauerstoffkontamination kommt [102]. Aus den Detailspektren lässt sich deren Anteil an der Oberfläche auf insgesamt 2 % abschätzen, wobei der Sauerstoffanteil ca. doppelt so hoch ist wie der Fluoranteil. Dieser Anteil der Verunreinigung ist für das genutzte Verfahren bekannt und stimmt mit den Literaturangaben überein [45]. Ein Teil der Sauerstoffverunreinigung ist nicht auf eine Nebenreaktion während der Passivierung zurückzuführen, sondern experimentell bedingt, da die Proben für den Transfer von der Stickstoffatmosphäre ins Ultra-Hoch-Vakuum, wo die spektroskopischen Untersuchungen stattgefunden haben, kurzzeitig, d. h. weniger als 30 Sekunden, der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt waren. In dieser Zeit kommt es zu einer Reaktion des Wassers der Umgebungsluft mit der Siliziumoberfläche, die ebenfalls einen Beitrag zur partiellen Oxidation liefert. Die Kohlenstoffverunreinigung, die deutlich weniger als ein Prozent betrug, kann auch auf den Kontakt mit Staubpartikeln und organischen Molekülen der Umgebungsluft während des Transfers zurückgeführt werden.

#### 4.4 Die Alkoxidierung der Si-(100)-Oberfläche

Die Alkoxidierung der wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche erfolgt in einer reinen Alkohollösung, d. h. bei einer Konzentration des Passivanten von möglichst 100 %. Die Alkohole, sowie alle anderen für die Passivierung verwendeten Chemikalien, wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und mit Molekularsieben in der Stickstoffatmosphäre der Handschuhbox gelagert. Die Details über die Qualität und Eigenschaften dieser Chemikalien können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Die Alkoxidierung der Siliziumoberfläche erfolgte mit 50 ml des jeweiligen Reaktanten, also 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol oder 1-Hexadecanol in folgenden Schritten:

Chemikalie	Strukturformel	Reinheitsgrad [%]	
1-Propanol	$CH_3(CH_2)_2OH$	99,7	wasserfrei
1-Butanol	$CH_3(CH_2)_3OH$	99,8	wasserfrei
1-Octanol	$CH_3(CH_2)_7OH$	>99,0	wasserfrei
1-Dodecanol	$CH_3(CH_2)_{11}OH$	>98,5	
1-Hexadecanol	$CH_3(CH_2)_{15}OH$	>99,0	
Chlortrimethylsilan	$(CH_3)_3SiCl$	>99,9	
Essigsäureethylester	$CH_3COOC_2H_5$	99,8	wasserfrei
Dichlormethan	$CH_2Cl_2$	99,8	wasserfrei

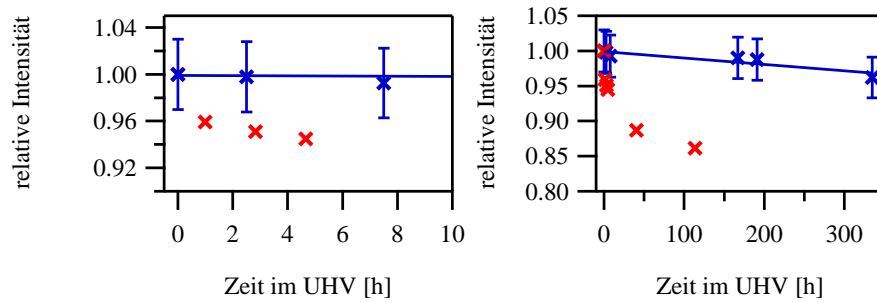
**Tabelle 4.1:** Übersicht der Reinheit, der zur Passivierung verwendeten Chemikalien laut Herstellerangaben.

- Zur Entfernung von möglichen Wasserrückständen und gelösten Gasen der Alkohole im Reaktionsgefäß wurde der Reaktant bis auf 1-Propanol im Reaktionsgefäß auf 100°C für 30 min in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Aufgrund des Siedepunktes von 97,3°C [96] von 1-Propanol wurde dieser Reaktant nur auf 90°C für 1 h erhitzt.
- Zur Vermeidung von Reaktionen der Siliziumoberfläche mit Wasser wird den Reaktanten 10 % Volumenanteil Chlortrimethylsilan beigegeben [17]. Das beigegebene Chlortrimethylsilan führt eine sofortige Reaktion mit Wasser zu  $SiO_2$  durch, wodurch dieses dem Passivierungsprozess entzogen wird. Dieser zusätzliche Schritt erwies sich als erforderlich, da sich insbesondere für die Passivierung mit einer Immersionszeit von länger als 4 Stunden zeigte, dass durch die Passivierung zwar vergleichbare Strukturen präpariert werden können, aber diese nicht vollkommen oxidfrei sind. Durch die Zugabe von Chlortrimethylsilan konnte eine solche teilweise Oxidierung verhindert werden. Die Ursache für die teilweise Oxidierung ohne die Zugabe von Chlortrimethylsilan liegt vermutlich in dem Eintrag von Wasser in den Reaktanten durch die wasserstoffterminierte Probe. Diese konnte durch den Trocknungsprozess in der Stickstoffatmosphäre nicht ausreichend von Wasserrückständen befreit werden.
- Für die Passivierung wird die Reaktionslösung auf eine Reaktionstemperatur zwischen 70 und 110 °C erhitzt. Die Passivierung wird nach Erreichen der Reaktionstemperatur durch die Hinzugabe einer wasserstoffterminierten Siliziumprobe gestartet. Die Ersetzungsreaktion, die zur Passivierung der Si-H<sub>2</sub>-Oberfläche mit Alkoxygruppen führt, entspricht der Reaktion der Oxidation der Siliziumwasserstoffbindung durch Wasser. Die Siliziumwasserstoffbindung wird durch das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs der Alkoholkette attackiert, wodurch diese unter Abgabe von molekularem Wasserstoff durch eine Alkoxygruppe ersetzt wird [105, 54]. \*

---

\*Zu dem verwendeten Passivierungsmodell ist noch anzumerken, dass dieses auf Untersuchungen von monohydriertem Silizium zurückgeht [105]. Dieses Modell wurde, wie bei vergleichbaren Experimenten üblich [100, 17], ohne Änderung zur Erklärung des Passivierungsvorganges übernommen, d. h. für die chemische Reaktion wurde nur eine Si-H-Bindung in das Modell mit einbezogen, auch wenn zu vermuten ist, dass dieses Passivierungsmodell gilt, ergibt sich aber für die chemische Verschiebung des an der Bindung beteiligten Siliziumatoms einer dihydrierten Siliziumoberfläche gegenüber einer monohydrierten Siliziumoberfläche ein

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten



**Abbildung 4.3:** Relative Intensität der C-1s-Linie ohne (rot) und mit zusätzlicher chemischer Reinigung nach dem Passivieren in Abhängigkeit von der Verweildauer im UHV nach dem Einschleusvorgang von 6 Stunden für eine durch 1-Butanol alkoxidierte Si(100)-Oberfläche. **links:** Ausschnitt des Messspektrum von 0 bis 8 h, **rechts:** gesamtes Messspektrum

- Nachdem die Passivierung nach der Immersion durch Entfernen der Probe aus der Reaktionslösung gestoppt wurde, wurde die Probe einer chemischen Reinigung unterzogen. Hierzu wurden die passivierten Proben für jeweils eine Minute zuerst Essigsäureethylester und danach Dichlormethan ausgesetzt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Ohne diesen Reinigungsschritt, d. h. für Proben, die nur mit Stickstoff getrocknet wurden, sind die gemessenen XPS-Spektren der für die passivierten Moleküle repräsentativen C-1s- und O-1s-Linie nicht stabil, d. h. die Intensität der Linien verringert sich mit der Messzeit. Diese Verringerung ist an Hand der C-1s-Linie einer durch 1-Butanol alkoxidierten Si-(100)-Oberfläche in Abb. 4.3 dargestellt und zeigt ein logarithmisches Abklingverhalten (rot). Die potenziellen Ursachen für dieses Verhalten wäre einerseits die Beschädigung des SAM durch den Messprozess, wodurch Moleküle aus der präparierten Schicht desorbieren oder andererseits die Desorption von nicht chemisch an die Siliziumoberfläche gebundenen Molekülen, d. h. von Molekülen, die auf der Monolage oder auf dem Substrat nur physisorbiert sind. Untersuchungen mit der durchgeführten chemischen Reinigung (blau) zeigen kein logarithmisches Abklingverhalten mehr, wodurch die Desorption von physisorbierten Molekülen als Ursache für das Abklingen ohne zusätzlichen Reinigungsschritt bestätigt wurde. Durch den Intensitätsverlauf der C-1s-Linie der gereinigten passivierten Siliziumoberfläche können zusätzlich Aussagen über die Vergleichbarkeit der XPS-Spektren getroffen werden. Der Verlauf zeigt in den ersten Stunden innerhalb der Messunsicherheit keinen Unterschied in der gemessenen Intensität der Linie. Langfristig, d. h. nach mehreren Tagen im UHV, ist hier eine Tendenz zu einer linearen Abnahme der Intensität zu beobachten. Da dieser langfristig eintretende Effekt innerhalb der ersten 24 Stunden nicht messbar ist und alle durchgeführten Messungen innerhalb dieser 24 Stunden nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage erfolgten, kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen XPS-Spektren uneingeschränkt vergleichbar sind.

---

Unterschied, da neben der neu gebildeten Si-OR-Bindung des Siliziumatoms eine weitere Bindung zu einem Wasserstoffatom besteht und somit eine geringfügig andere chemische Verschiebung zu erwarten ist.

- Zur weiteren Analyse bzw. Präparation wurden die passivierten und gereinigten Proben auf einem Probenhalter montiert und in eine UHV-Anlage eingeschleust. In der UHV-Anlage wurden dann die spektroskopischen Untersuchungen bzw. die weiteren Präparationsschritte durchgeführt.

##### 4.4.1 Die Homogenität der Passivierung

Da für die Bestimmung der Schichtdicken und des Bedeckungsgrades der verschiedenen Proben im Allgemeinen nur ein begrenzter Bereich der Probenoberfläche von  $0,15 \text{ mm}^2$  spektroskopisch untersucht wurde, ist eine entscheidende Frage: Wie repräsentativ ist dieser begrenzte Bereich für die gesamte Probe? Zur Beantwortung dieser Frage wurden Proben mit unterschiedlichen SAM in Abhängigkeit vom Ort der Messung verglichen. Die in Abb. 4.4 dargestellten Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen ein unterschiedliches Bild für die drei repräsentativen PES-Linien der Proben. Die C-1s-Linie zeigt nur eine geringe Standardabweichung (sdev) von 0,02 vom Mittelwert bei einer maximalen Abweichung ( $|x_{max}|$ ) von 3 %. Diese Verteilung der Intensitäten liegt innerhalb der Messunsicherheit von 3,5 % \* und kann daher als statistische Variation angesehen werden. Ein anderes Bild ergibt sich aus dem Verhalten der Si-2p und der O-1s-Linie, deren maximale Abweichung vom Mittelwert bei 6 % und 9 % liegt. Diese Abweichung ist signifikant, d. h. die chemische Zusammensetzung variiert innerhalb der Oberfläche um diesen Betrag. Da die Intensität der C-1s-Linie innerhalb der Messunsicherheit nicht variiert und ein Teil der Intensität der O-1s-Linie nach dem Passivierungsmodell zu diesem im festen Verhältnis steht, ist davon auszugehen, dass dieser korrelierte Teil ebenfalls das statistische Verhalten der C-1s-Linie aufweist. Der Teil der Intensität der O-1s-Linie, der eine höhere Fluktuation aufweist, muss demnach aus einer anderen chemischen Spezies stammen. Es ist zu vermuten, dass dieser Prozess auch die Intensitätsverteilung auf Grund von Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Sauerstoffatomen auch die Intensitätsverteilung der Si-2p-Linie beeinflusst, auch wenn kein korrelierter Zusammenhang zwischen den Intensitätsschwankungen der beiden Linien festgestellt werden konnte. Die Ursache dafür, dass keine Korrelation nachweisbar ist, kann in der geringeren Aussagekraft der Si-2p-Linie in Bezug auf die Oberflächenzusammensetzung gegenüber der O-1s- und C-1s-Linie liegen, auf die genauer im Abschnitt 4.4.3 eingegangen wird.

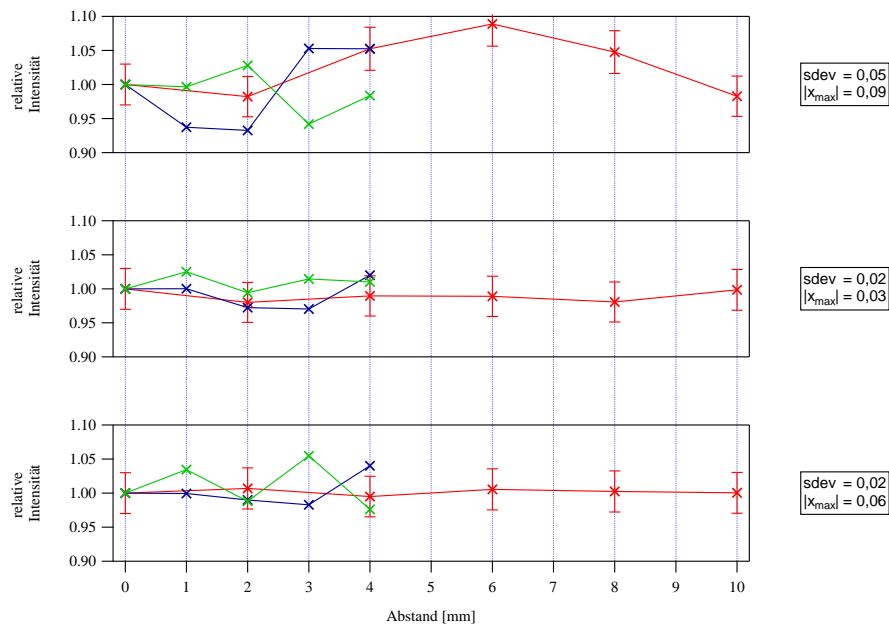
##### 4.4.2 Die Reproduzierbarkeit der Präparation

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Veränderung der relativen Intensitäten innerhalb einer Probe betrachtet. Für die Datenauswertung ist im gleichen Maße die Reproduzierbarkeit der Präparation von Bedeutung, da nur wenn diese gewährleistet ist, eine sinnvolle Dateninterpretation möglich ist. Daher wurde die Reproduzierbarkeit der Präparation an Hand der Passivierung einer Si-(100)-Oberfläche durch 1-Butanol, nach einer Immersionszeit von

---

\*Die Abschätzung der Messunsicherheit ergibt sich aus der Standardabweichung von 2,5 % der Untergründe der untersuchten Spektren unter Verwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes nach Gauß [106].

## 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten



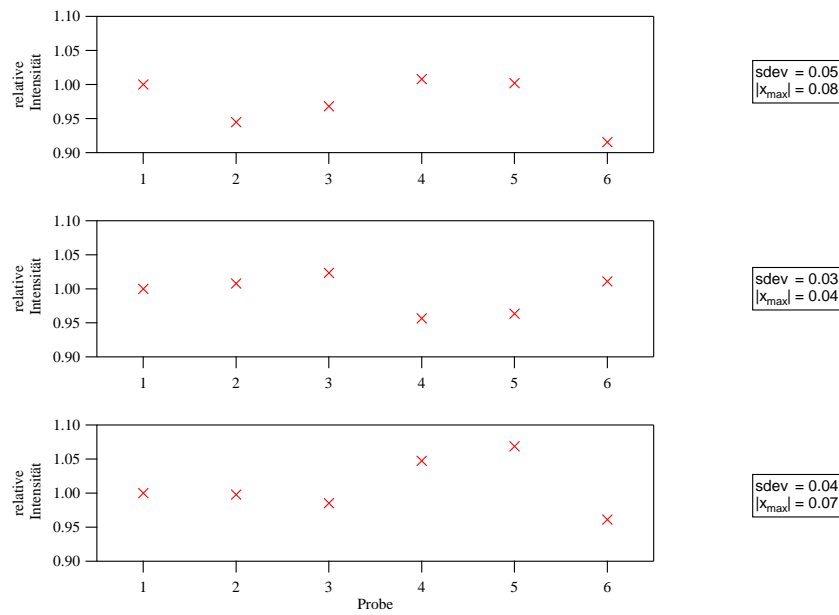
**Abbildung 4.4:** Relative Intensität der Si-2p- (unten), der C-1s- (mitte) und der O-1s-Linie (oben) von Si-(100)-Oberflächen, die durch 1-Hexadecanol (rot), 1-Dodecanol (grün) und 1-Butanol (blau) alkoxidiert wurden in Abhängigkeit von der Position auf der Probe.

6 Stunden, überprüft. Hierzu wurde die Alkoxidierung nach den in den Abschnitten 4.1 bis 4.4 beschriebenen Verfahren für jede Probe unabhängig durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die auf die Intensität der ersten Probe normierten relativen Intensitäten der Si-2p-, der C-1s- und der O-1s-Linie zeigen eine Standardabweichung (sdev) von 4, 3 und 5 % und eine maximale Abweichung ( $|x_{max}|$ ) von 7, 4 und 8 %. Damit fällt die Variation der Intensitäten der PES-Linien durch die Präparation der Proben leicht höher aus, als die Veränderung der Intensität auf einer Oberfläche.

### 4.4.3 Die Veränderung der Si-2p-Linie durch die Alkoxidierung

Die Änderung der Si-2p-Linie einer wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche durch Alkoxidierung ist in Abb. 4.6 dargestellt. Alle abgebildeten alkoxidierten Siliziumoberflächen wurden nach einer Immersionszeit von 20 Stunden durch den jeweils eingesetzten Reaktanten analysiert. Die normierten PES-Linien zeigen deutlich eine Intensitätsabnahme der Si-2p-Linie mit zunehmender Kettenlänge der passivierenden SAM. Dies entspricht den Erwartungen, da mit ansteigender Schichtdicke der SAM die Anzahl der gestreuten Elektronen des Substrates zunimmt und somit die Anzahl der angeregten Elektronen ohne Energieverlust der Rumpfstände des Substrates abnimmt. Gleichzeitig kann aus dieser Intensitätsabnahme die Ausrichtung der passivierten Moleküle senkrecht zur Oberfläche bestätigt werden. Wären die passivierten Moleküle parallel zur Oberfläche angeordnet, würde keine Intensitätsänderung der alkoxidierten Oberflächen untereinander auftreten, da eine Änderung der Kettenlänge in einem solchen Fall keine Auswirkung auf die Schichtdicke besitzt und die Schichtdicke der





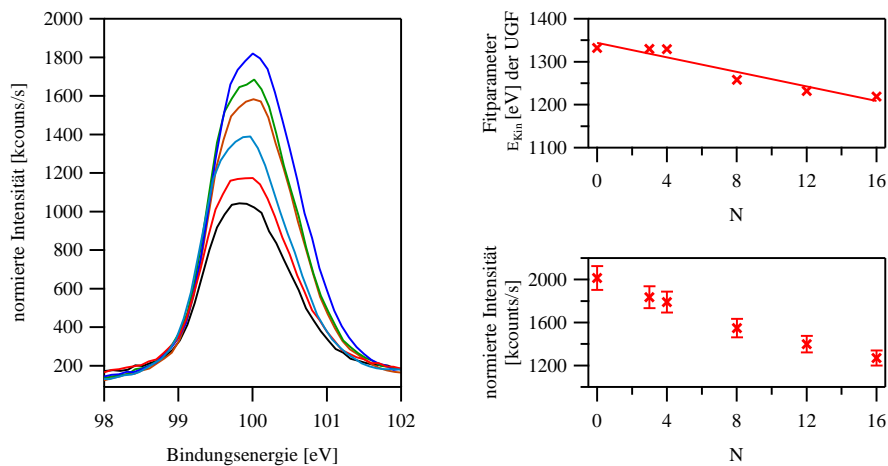
**Abbildung 4.5:** Vergleich der relativen Intensität der Si-2p- (unten), der C-1s- (mitte) und der O-1s-Linie (oben) von 6 Proben mit einer Si-(100)-Oberflächen, die durch 1-Butanol innerhalb von 6 Stunden alkoxydiert wurden.

SAM die Intensitätsabnahme bestimmt. Die Linienzusammensetzung und damit die Linienform ist dagegen nur geringfügigen Änderungen unterworfen. Der Lorenzanteil der Linie, die Halbwertsbreite, sowie der Anteil an der Gesamtintensität und die chemische Verschiebung der Si-2p-H<sub>2</sub>-Linie liegen unverändert bei den Werten der wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche. Die einzig reproduzierbare Veränderung erfolgt beim Si-2p-O-Anteil der Linie. Dieser Anteil ist im Mittel um  $(0,05 \pm 0,02)$  eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und besitzt eine um durchschnittlich  $(42 \pm 10)$  % höhere Intensität. Diese Änderungen sind unabhängig vom eingesetzten Reaktanten. Der Übergang von Siliziumwasserstoffbindungen zu Silizium-Alkoxybindungen geht einher mit einer bis zu 0,5 eV höheren chemischen Verschiebung. Die ermittelte chemische Verschiebung der Si-2p-O-Linie gegenüber dem Festkörperanteil von durchschnittlich  $(0,87 \pm 0,02)$  eV stimmt mit dem erwarteten Wert von 0,89 eV [90] gut überein.

Das Verhältnis der Si-2p-H<sub>2</sub>- zur Si-2p-O-Linie ist vom eingesetzten Reaktanten nahezu unabhängig. Dies stimmt gut mit den Erwartungen überein, da die gleiche chemische Struktur der Grenzschicht unabhängig von der passivierenden Alkoxygruppe zu erwarten ist. D. h. durch die Änderung des eingesetzten Reaktanten ändert sich nicht die chemische Reaktion, die zur Passivierung führt, und somit auch nicht die Art der chemischen Bindung zum Substrat.

Nicht durch das Modell erklärbar ist die Unabhängigkeit der relativen Intensitäten der Si-2p-H<sub>2</sub>- und Si-2p-O-Linie zum Festkörperanteil, da diese einer merklich stärkeren Intensitätsabnahme unterliegen müsste. Diese nur geringen Änderungen der Si-2p-Linienzusammensetzung sind aber aus Untersuchungen, die mit vergleichbaren Systemen durchgeführt wurden, bekannt [95].

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten



**Abbildung 4.6:** links: Intensitätsänderung der Si-2p-Linie einer wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche (blau), die durch 1-Propanol (grün), 1-Butanol (orange), 1-Octanol (hellblau), 1-Dodecanol (rot) und 1-Hexdecanol (schwarz) alkoxydiert wurde **rechts oben:** Änderung des Fitparameters der kinetischen Energie der Tougaard-Untergrundfunktion in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoffatome der SAM **rechts unten:** Bestimmte Intensität der Si-2p-Linie in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome  $N$  der SAM

Als mögliche Ursachen für dieses Verhalten der Liniensetzung kommen eine nicht exakt durch das Modell, auf Grund des Auflösungsvermögens der Messapparatur, wiedergegebene Zusammensetzung der Si-2p-Linie in Frage. Für die zusätzlichen Linienanteile kommen Oberflächenrelaxationen des Substrates in Betracht. So konnten von Casaletto et al. [42, 91, 90] mit der Hilfe einer Synchrotronstrahlungsquelle für die reine Si-(100)-Oberfläche vier Linienanteile bestimmt werden, die Oberflächenrelaxationen zugeordnet wurden. Diese Linien besaßen eine chemische Verschiebung gegenüber dem Festkörperanteil zwischen  $-0.529$  und  $+0.231$  eV. Nach der Passivierung durch kurzkettige Alkohole (Methanol [42], Ethanol [90]) waren diese chemischen Verschiebungen teilweise nicht mehr nachweisbar. D. h. die Passivierung führte zu einem neuen energetischen Gleichgewicht an der Grenzschicht zwischen Substrat und SAM, das zu einer Reduktion der Oberflächenrelaxationen führt. Solche, durch die Passivierung hervorgerufenen Änderungen der Struktur der Siliziumoberflächenatome, könnten bei dem hier untersuchten System dazu beitragen, dass sich die Linienzusammensetzung durch den Einsatz verschiedener SAM nicht messbar ändert. Linienanteile, die auf solche Oberflächenrelaxationen zurückzuführen sind, können mit der eingesetzten Messapparatur durch ihren geringen energetischen Abstand zu den intensivitätsstärksten Linienanteilen nicht aufgelöst werden. Dadurch werden diese anderen Linienanteilen zugeordnet, was eine Interpretation der Linienzusammensetzung erschwert. Diese Verfälschung der Linienzusammensetzung hat aber keine Auswirkungen auf die Ermittlung der Gesamtintensität durch das dargestellte Modell der Si-2p-Linie. Eine Modifizierung des Modells durch die Messergebnisse von Casaletto et al. ist nicht möglich, da die Untersuchungen von Casaletto et al. mit Proben durchgeführt wurden, die im UHV durch eine Gasphasenpassivierung präpariert wurden und nicht zuvor mit Wasserstoff terminiert waren und somit nicht exakt mit den eingesetzten experimentellen

Bedingungen übereinstimmen.

Für die Zusammensetzung der Si-2p-Linie ist noch anzumerken, dass neben diesen Oberflächenrelaxationen auch die exakte chemische Zusammensetzung der Linienanteile nicht durch das Modell genau wiedergegeben wird, da nur zwei chemische Verschiebungen nachweisbar waren, die auf die Si-H<sub>2</sub>- und die Si-(O,F)-Bindung zurückgeführt wurden (siehe Kapitel 3.3.6). Es ist aber bekannt, dass durch die eingesetzte Wasserstoffterminierung auch Si-H- und Si-H<sub>3</sub>-Bindungen auftreten [52]. Diese beeinflussen in geringen Maßen auch die Linienzusammensetzung. Die chemische Verschiebung der Si-H-Bindung beträgt zw. 0,2 eV [94] und 0,3 eV [92] und die chemische Verschiebung der Si-H<sub>3</sub>-Bindung ca. 0,9 eV [94] gegenüber der Festkörperbindung der Si-Atome.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass zwei gesicherte Aussagen durch die Analyse der Si-2p-Linie möglich sind. Das ist Erstens eine Aussage über den Anteil von Siliziumdioxid an der Oberfläche. Da bei den für die Analyse benutzten Spektren diese Linie nicht innerhalb der Messunsicherheit nachweisbar war, kann der maximal mögliche Anteil von Siliziumdioxid an der Oberflächenzusammensetzung auf 2,5 % \* abgeschätzt werden. Zweitens sind Aussagen möglich, die auf der Gesamtintensität der Si-2p-Linie beruhen, wie die Schichtdicke und der Bedeckungsgrad. Rückschlüsse aus der Linienzusammensetzung, d. h. Analysen über die chemische Entwicklung und Zusammensetzung der Siliziumoberfläche sind durch die Analyse der Si-2p-Linie nur sehr eingeschränkt möglich, da die eingesetzte Messapparatur für diesen Zweck eine zu geringe Energieauflösung besitzt. Für solche Informationen muss auf die C-1s- und O-1s-Linie zurückgegriffen werden. Für die genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Si-2p-Linie und damit deren Intensitätsentwicklung zu klären, wären zusätzliche hochauflösende Experimente am Synchrotron mit der dihydrierten Si-(100)-Oberfläche erforderlich.

Ein weiterer wichtiger Punkt für den Vergleich der Intensitäten unterschiedlicher alkoxidierten Oberflächen, wie sie für die Schichtdickenbestimmung im nächsten Abschnitt benötigt wird, ist das Verhalten des Untergrundes durch die Alkoxidierung. Durch die Alkoxidierung wird nicht nur die Intensität der PES-Linie beeinflusst, sondern auch die Struktur des Untergrundes, da die im Vergleich zur wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche zusätzlich gestreuten Elektronen einen Beitrag zum Untergrund leisten. Dieser zusätzliche Beitrag besitzt aber eine andere energetische Verteilung auf Grund der geänderten chemischen und geometrischen Struktur der Grenzschicht. Dieses drückt sich in den im Kapitel 3.2 berechneten unterschiedlichen Dämpfungslängen von Silizium und den SAM aus. Die Änderung des Untergrundes wird im verwendeten Modell zur Kurvenanpassung der Si-2p-Linie in der Änderung des Fitparameters

---

\*Die Abschätzung des maximalen Anteils von SiO<sub>2</sub> an der Si-2p-Linie ergibt sich aus dem statistischen Verhalten des Untergrundes in dem für diesen Anteil erwarteten Energiebereich. Der Untergrund zeigt hier unter den verwendeten Messbedingungen, wie im restlichen Untergrundbereich, eine Standardabweichung von < 2,5 %. Da ein nicht nachweisbarer Si-2p-Linien-Anteil eine vergleichbare Halbwertbreite wie die restlichen Linienanteile besitzen sollte, kann dieser somit nur eine maximale Intensität besitzen, die der Standardabweichung des Untergrundes entspricht.

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

der kinetischen Energie\* der Tougaard-Untergrundfunktion (siehe Kapitel 3.3.3.1) sichtbar. Dieser verschiebt sich von  $(1332 \pm 1)$  eV im Falle der wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche auf  $(1219 \pm 21)$  im Falle der durch 1-Hexadecanol alkoxidierten Siliziumoberfläche. Der genaue Verlauf in Abhängigkeit vom Passivanten kann der Abb. 4.6 rechts oben entnommen werden. Es ist zu sehen, dass bei den Passivierungen durch die kurzkettigen Alkohole 1-Propanol und 1-Butanol kaum eine Änderung im Fitparameter zu verzeichnen ist. Dagegen zeigen die Passivierung durch 1-Oktanol, 1-Dodecanol und 1-Hexadecanol eine deutliche Verschiebung, die zu einer Änderung des Anstiegs des Untergrundes führt. Diese Änderung hat keinen Einfluss auf die ermittelte Zusammensetzung der Si-2p-Linie an sich. Da aber für den Vergleich der Spektren von unterschiedlichen Proben eine Normierung der gemessenen Intensität, wie in Kapitel 3.3.6 dargestellt, notwendig ist, würde sich bei der Verwendung des Untergrundes in der Umgebung der Si-2p-Linie als Normierungsbasis ein systematischer Fehler ergeben.

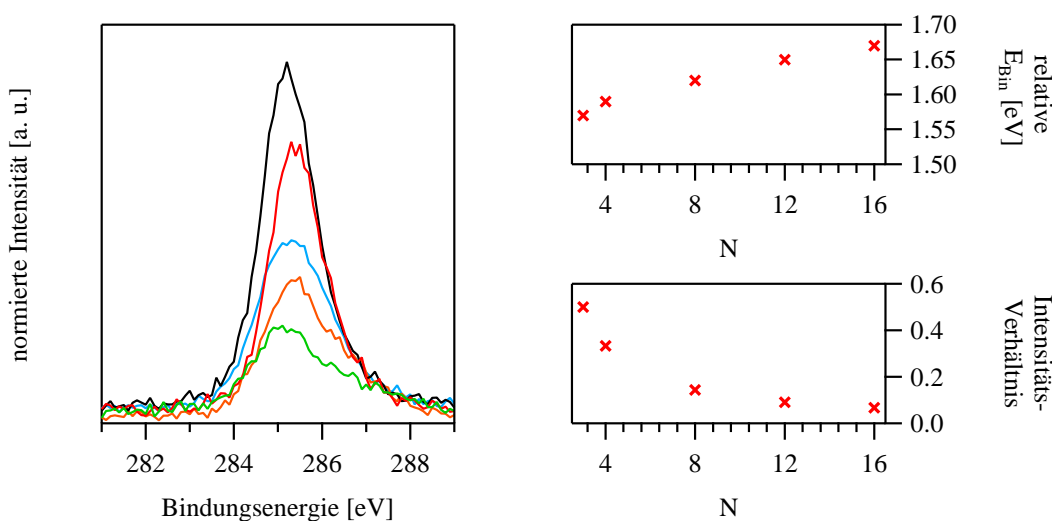
Dieser zusätzliche Fehler ließe sich vermeiden, wenn der durch die Röntgenquelle erzeugte Photonenstrom direkt bestimmt würde oder der Abstand zwischen Probe und Röntgenquelle fixiert würde. Da diese Varianten experimentell nicht umsetzbar waren, wurde die Normierung der Si-2p-Spektren durch die Untergrundparameter der C-1s-Linie durchgeführt. Dieses Verfahren beruht auf den Annahmen, dass der Untergrund in der Umgebung der C-1s-Linie durch die Variation der Länge der SAM nur geringfügig geändert wird, da die Dämpfungslänge innerhalb der SAM größer ist als deren Schichtdicke und zweitens, dass die Intensität der Röntgenquelle, die die Probe erreicht, während einer Messung stabil ist.

#### 4.4.4 Die Veränderung der C-1s-Linie durch die Alkoxidierung

Die Entwicklung der C-1s-Linie ist an Hand der gleichen Proben wie die Entwicklung der Si-2p-Linie in der Abb. 4.7 links dargestellt. Als Bezugspunkt für die Normierung dieser Detailspektren wurde das Detailspektrum der durch 1-Hexadecanol alkoxidierten Si-(100)-Oberfläche verwendet. Die Spektren zeigen den erwarteten entgegengesetzten Trend der Si-2p-Linie, d. h. es ist eine deutliche Intensitätszunahme mit steigender Kettenlänge des SAM zu beobachten. Das im Abschnitt 3.3.7 vorgestellte Modell zur Kurvenanpassung der alkoxidierten Siliziumoberfläche sieht zwei Bestandteile in einem festen Verhältnis vor. Die beiden Bestandteile sind auf die C-C-Einfachbindungen und die Alkoxygruppe der SAM zurückzuführen. Die sich aus den Strukturformeln ergebenden Verhältnisse dieser Bestandteile, die als feste Fitparameter in die Kurvenanpassung mit einfließen, sind in Abb. 4.7 rechts unten angegeben. Außerdem ist die Entwicklung der bestimmten relativen chemischen Verschiebung zwischen diesen beiden Verbindungen dargestellt. Der Verlauf zeigt einen stetigen Anstieg des Abstandes der Bindungsenergie mit zunehmender Kettenlänge der SAM, von  $(1,57 \pm 0,04)$  eV einer durch 1-Propanol alkoxidierten Siliziumoberfläche auf  $(1,67 \pm 0,04)$  eV für die durch

---

\*Die Angabe des Fitparameters der kinetischen Energie der Tougaard-Untergrundfunktion bezieht sich auf den Mittelwert aller durchgeführten Kurvenanpassungen der jeweiligen Terminierung bzw. Passivierung, unabhängig von der Immersionszeit und damit vom Bedeckungsgrad.



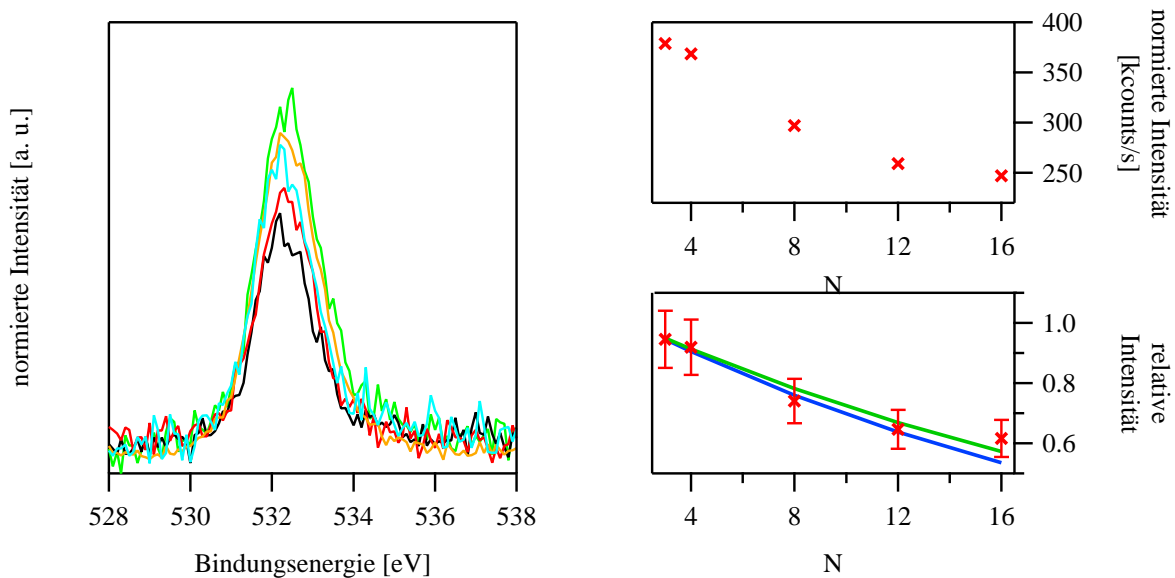
**Abbildung 4.7:** links: Normierte Intensität der C-1s-Linie einer wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche, die durch 1-Propanol (grün), 1-Butanol (orange), 1-Octanol (hellblau), 1-Dodecanol (rot) und 1-Hexadecanol (schwarz) alkoxydiert wurden. rechts oben: relativer Bindungsenergieabstand in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoffatome N des Reaktanten zwischen den beiden ermittelten chemischen Verschiebungen der C-1s-Linie, die auf die C-C-Bindung und die C-O-Bindung zurückgeführt werden können. rechts unten: theoretisches Intensitätsverhältnis der beiden Bestandteile der C-1s-Linie

1-Hexadecanol alkoxydierte Siliziumoberfläche. Die chemische Verschiebungen werden für Si-(111)-Oberflächen mit 0,7 und 0,9 eV [95] und für Si-(100)-Oberflächen, die durch Ethanol direkt alkoxydiert wurden, mit ca. 1 eV [90] angegeben. Für das hier untersuchte System sind direkt keine Daten in der Literatur verfügbar. Aber aus den Daten von Thieblemont et al. [17] lässt sich die chemische Verschiebung für das System einer durch 1-Dodecanol alkoxydierten Probe auf ca. 1,5 eV abschätzen, was deutlich näher an den hier ermittelten Werten liegt, als die in der Literatur [90, 95] angegebenen Werte.

#### 4.4.5 Die Veränderung der O-1s-Linie durch die Alkoxidierung

Wie bei den Intensitätsverläufen der Si-2p- und C-1s-Linie zeigen die Detailspektren der O-1s-Linie (Abb. 4.8 links) eine Abhängigkeit der normierten Intensität von der Kettenlänge des Reaktanten. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die gemessene Intensität der O-1s-Linie ab (siehe Abb. 4.8 rechts unten). So liegt die Intensität der durch 1-Hexadecanol passivierten Oberfläche nur noch bei ca. 60 % der durch 1-Propanol passivierten Oberfläche. Für diese Intensitätsabnahme der O-1s-Linie mit steigender Kettenlänge des Reaktanten kommen mehrere Ursachen in Betracht.

Als Erstes kann die Abnahme experimentell bedingt sein. Unter der Annahme, dass sich der Bedeckungsgrad der passivierten Oberfläche nicht ändert, ist die Anzahl der passivierten Moleküle unabhängig vom Reaktanten. Damit variiert auch die Anzahl der Sauerstoffatome auf der Oberfläche im Idealfall nicht. Die Verlängerung der Kettenlänge der passivierten Moleküle geht aber einher mit einer Vergrößerung der Schichtdicke von ca. 0,3 nm, bei der Passivierung



**Abbildung 4.8:** links: Normierte Intensität der O-1s-Linie einer wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche der durch 1-Propanol (grün), 1-Butanol (orange), 1-Octanol (hellblau), 1-Dodecanol (rot) und 1-Hexadecanol (schwarz) alkoxydiert wurden **rechts oben:** Intensitätsentwicklung in Abhängigkeit der Kohlenstoffatome N des Reaktanten **rechts unten:** relative Intensitätsentwicklung der Passivanten in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome N des Reaktanten (Kreuze) im Vergleich zur theoretischen Entwicklung mit einer Ausrichtung der passivierten Moleküle parallel zur Oberflächennormalen (blau) und um einen Winkel  $27^\circ$  gekippt (grün) zur Oberflächennormalen

durch 1-Propanol, bis maximal 2 nm, bei der Verwendung des Reaktanten 1-Hexadecanol. Diese Zunahme der Schichtdicke bewirkt, dass die aus der O-1s-Bindung ausgelösten Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche stärker gestreut werden. Eine Abschätzung der maximal möglichen Reduktion der Intensität durch diese Streuprozesse ist durch Anwendung der Gl. 3.21, unter Verwendung der mittleren freien Weglänge in der Kohlenstoffkette von 2,9 nm, möglich (siehe Kapitel 3.2). Daraus ergibt sich eine maximale Intensitätsabnahme der O-1s-Linie von 55 %. Dieser Wert gibt die relative Reduktion der Intensität der O-1s-Linie durch die Bedeckung mit einer Kohlenstoffkette mit 16-Atomen gegenüber einer unbedeckten Sauerstofflage an. Die experimentel relevante Reduktion der O-1s-Linie zw. der durch 1-Propanol und der durch 1-Hexadecanol passivierten Oberfläche ist um ca. 9 % geringer. Damit ergibt sich eine maximal mögliche Intensitätsabnahme bei der Gültigkeit der gemachten Annahmen zur Bildung der verschiedenen SAM von ca. 46 %. Dies entspricht einer Linienintensität von ca. 54 % und stimmt mit dem ermittelten Wert von 60 % im Rahmen der Abschätzung überein.

Die berechneten Entwicklungen für die jeweiligen Reaktanten wird im Vergleich zur gemessenen relativen Intensitätsentwicklung in Abb. 4.8 rechts unten dargestellt. Einmal mit der Ausrichtung der Moleküle parallel zur Oberflächennormalen (blaue Linie) und für Moleküle mit einem Kippwinkel von  $27^\circ$  (grüne Linie). Der Vergleich zeigt, dass die Messdaten im Rahmen der Messunsicherheit mit den berechneten Werten übereinstimmen. Eine Bestimmung

des Kippwinkels ist auf Grund der relativ kleinen Unterschiede zwischen den verschiedenen Kippwinkeln und der relativ großen Messunsicherheit (siehe Abschnitt 4.4.1), mit der die Messung der O-1s-Linie behaftet ist, nicht möglich.

Als zweite Ursache kann eine Änderung des Bedeckungsgrades und damit der Anzahl der passivierten Moleküle vorliegen. In diesem Fall muss der Bedeckungsgrad mit steigender Kettenlänge abnehmen. Im Extremfall, dass die Änderung des Bedeckungsgrades die einzige Ursache für die Intensitätsabnahme darstellt, müsste somit der Bedeckungsgrad zwischen einer durch 1-Propanol und einer durch 1-Hexadecanol passivierten Oberfläche um 40 % abnehmen.

Als letztes kann prinzipiell auch nicht ausgeschlossen werden, dass ein parallel zur Alkoxidierung ablaufender chemischer Prozess zu einer Änderung der gemessenen Anzahl der Sauerstoffatome führt.

Wie in Kapitel 3.3.8 beschrieben, bestehen die gemessenen Detailspektren der O-1s-Linie aus zwei Bestandteilen. Die intensitätstärkste Teillinie besitzt einen Anteil von  $(95 \pm 5)$  % an der Gesamtintensität und hat eine Bindungsenergie von  $(532,3 \pm 0,2)$  eV. Diese Teillinie kann der Alkoxygruppe zugeordnet werden, da diese PES-Linie nicht bei den ausschließlich mit Wasserstoff terminierten Siliziumproben auftritt. Die restliche Intensität stammt von einer O-1s-Linie bei  $(534 \pm 0,6)$  eV. Der Betrag der Intensität stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Betrag der O-1s-Linie der wasserstoffterminierten Siliziumproben überein, wodurch diese Intensität dem durch die Nebenreaktion während der Wasserstoffterminierung hervorgerufenen Anteil zugeordnet werden kann, der zu einer geringen Bildung von  $SiO_2$  führt. Allerdings ist dieser Anteil zu einer größeren Bindungsenergie verschoben, als er bei den ausschließlich mit Wasserstoff terminierten Siliziumoberflächen von durchschnittlich  $(533 \pm 0,5)$  eV zu beobachten war.

#### 4.4.6 Das Verhältnis der C-1s- zur O-1s-Linie

Das zur Analyse der passivierten Moleküle auf Silizium angewandte Modell berücksichtigt nur die Ersetzung der Silizium-Wasserstoff-Bindung durch den alkoholischen Reaktanten und vernachlässigt dabei mögliche parallel ablaufende Reaktionen. In den Kapiteln 4.1 bis 4.3 wurde gezeigt, wie durch die experimentellen Bedingungen solche Reaktionen vermieden werden sollten. Trotz dieser Maßnahmen folgt aus der in den Abschnitten 4.4.1 bis 4.4.10 durchgeführten Analyse des Intensitätsverlaufs der C-1s- zur O-1s-Linie in Abhängigkeit von der Immersionszeit, dass sich die Kurvencharakteristik unterscheidet. Dies wird insbesondere durch die stark unterschiedlichen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der ersten Wachstumsgruppe sichtbar. Da im Idealfall die Intensität dieser beiden Linien nur von der SAM stammen sollte und die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Sauerstoffatome innerhalb eines SAM konstant ist, müssten beide PES-Linien die selbe Charakteristik aufweisen und somit ein konstantes Verhältnis über den gesamten Immersionszeitraum aufweisen. Dies ist für die erste Wachstumsgruppe nicht der Fall.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nehmen mit steigender Kettenlänge, also der Verlängerung der benötigten Immersionszeit, ab. So beträgt die Differenz der

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Passivierung durch 1-Propanol  $0,26 \frac{1}{h}$ , wohingegen bei der Passivierung durch 1-Hexadecanol die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur noch  $0,01 \frac{1}{h}$  beträgt. Damit sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden PES-Linien faktisch identisch. Mit dem Angleichen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit steigender Kettenlänge nimmt auch das Verhältnis zwischen der C-1s- und der O-1s-Linie bei der Passivierung durch 1-Hexadecanol ein konstantes Verhältnis an.

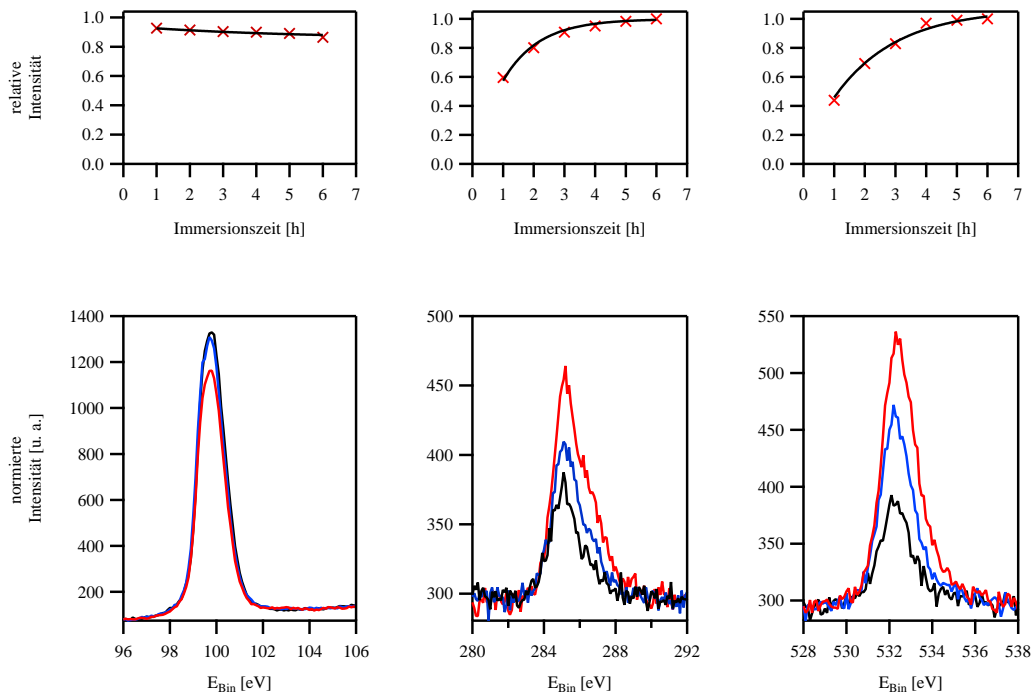
Neben der Konstanz des Verhältnisses sollte dieses Verhältnis auch die quantitative Elementverteilung im Passivanten gut widerspiegeln, wie es in Abschnitt 4.4.5 diskutiert wurde. Dies ist, wie die Analyse zeigt, bei keinem der eingesetzten alkoholischen Reaktanten der Fall. Das Verhältnis zwischen der C-1s zur O-1s-Linie zeigt eine Tendenz zu einem kleineren Verhältnis bei längeren Immersionszeiten und damit eines steigenden Sauerstoffanteils in der ersten Wachstumsgruppe. Bei der maximal gemessenen Intensität der C1s-Linie (maximaler Bedeckung) ergibt sich unabhängig vom eingesetzten Reaktanten eine um den Faktor  $(2,0 \pm 0,2)$  zu hohe Sauerstoffintensität. Damit wären doppelt so viele Sauerstoffatome, wie nach dem Passivierungsmodell zu erwarten sind, chemisch an die Oberfläche gebunden. Auf eine solche Diskrepanz in der Zusammensetzung der passivierten Schicht wurde auch in anderen Untersuchungen auf verschiedenen Siliziumoberflächen hingewiesen [95].

Die nicht zur Alkoxygruppe gehörigen Sauerstoffatome können von einer parallel ablaufenden chemischen Reaktion stammen, die nicht zur Bildung von  $SiO_2$  an der Oberfläche des Siliziumsubstrates führt. Die Bildung von  $SiO_2$  kann auf Grund der gemessenen XPS-Spektren ausgeschlossen werden, da sich die für  $SiO_2$  signifikante chemische Verschiebung der Si-2p-Linie von ca. 3 eV [79] im Rahmen der Messunsicherheit nicht feststellen lässt (siehe Abschnitt 4.4.3). Als möglicher Prozess für eine parallel ablaufende chemische Reaktion, kommt die teilweise Passivierung der Siliziumoberfläche durch Hydroxylgruppen in Betracht. Einen alternativen Erklärungsansatz könnten Beugungseffekte liefern. Ein derartiger Beugungseffekt kann durch Vorwärtstreueung entlang der Kohlenstoffkette der Alkoxygruppe oder durch Rückwärtstreueung am passivierten Siliziumatom hervorgerufen werden und die gemessene Intensität der O-1s-Linie verstärken, wodurch das Verhältnis zwischen der C-1s- und der O-1s-Linie verfälscht werden könnte. Beide Hypothesen konnten mit den verwendeten Messapparaturen und deren Auflösungsvermögen nicht genauer analysiert und somit verifiziert oder widerlegt werden.

#### 4.4.7 Die Passivierung durch 1-Propanol

Die Alkoxidierung durch 1-Propanol wurde bei einer Reaktionstemperatur von  $90^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Entwicklung der Detailspektren der Si-2p-, der C-1s- und der O-1s-Linie in Abhängigkeit von den ersten 6 Stunden der Immersion ist in Abb. 4.9 unten zu sehen. Die Detailspektren der Si-2p-Linie zeigen eine Intensitätsabnahme mit steigender Immersionszeit. Die Detailspektren der C-1s- und O-1s-Linie weisen ein entgegengesetztes Verhalten auf, d. h. eine Intensitätszunahme mit ansteigender Immersionszeit. Die Ursache hierfür ist der zuneh-





**Abbildung 4.9:** unten: Normierte XPS-Detailspektren der Si-2p- (rechts), der C-1s- (mitte) und der O-1s-Linie (links) einer durch 1-Propanol alkoxydierten Si-(100)-Oberfläche nach einer Immersionszeit von einer (schwarz), drei (blau) und sechs Stunden (rot) und einer Reaktionstemperatur von 90°C oben: Relative Intensität der Si-2p- (rechts), der C-1s- (mitte) und der O-1s-Linie (links) in Abhängigkeit von der Immersionszeit (Kreuze) und einer Kurvenanpassung der Änderung der relativen Intensität durch das Langmuir-Wachstumsmodell der C-1s- und O-1s-Linie (schwarz)

mende Bedeckungsgrad mit der Immersionszeit, d. h. die relative Oberfläche, die nicht durch den SAM bedeckt ist, nimmt mit ansteigender Immersionszeit ab. Damit einher steigt die Anzahl der aus dem Substrat ausgelösten Elektronen, die durch die SAM beeinflusst werden, d. h. durch die SAM gestreut werden. Dadurch nimmt die Intensität der Substratlinie, die Si-2p-Linie, ab. Die zunehmende Anzahl von Passivanten auf der Oberfläche führt zu einem proportionalen Anstieg der für diesen Passivanten repräsentativen PES-Linie. Diese sind die C-1s- und O-1s-Linie. Der Verlauf der relativen Intensität der drei PES-Linien ist in Abb. 4.9 oben dargestellt. Diese Intensitätsverläufe werden nun mit dem in den Kapiteln 2.2 und 3.3.9 beschriebenen Modellen zur Entwicklung des Bedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Immersionszeit und zur Intensitätsentwicklung der PES-Linie in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad ausgewertet. Die aus dieser Analyse sich ergebenden Kurvenanpassungen sind als schwarze Kurven in den selben Abbildungen wie die relativen Intensitätsverläufe dargestellt. Die relativen Intensitätsänderungen der C-1s- und der O-1s-Linie wurden durch die in Kapitel 2.2 beschriebenen Wachstumsmodelle angepasst, wobei die Parameter des Bedeckungsgrades  $K$  und der maximalen Bedeckung  $K_{max}$  durch die Intensität  $I$  und die maximale Intensität  $I_{max}$  der jeweiligen Linie ersetzt wurden. Mit diesen Veränderungen ergeben sich für das einfache Langmuir-Wachstumsmodell und das modifizierte Langmuir-Wachstumsmodell folgende

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

Gleichungen:

$$I = I_{MAX} [1 - \exp(-Rt)] \quad (4.1)$$

und

$$I = I_{MAX} [1 - \exp(-R\sqrt{t})] . \quad (4.2)$$

Diese Modifikation der Wachstumsmodelle ist möglich, da die zeitliche Entwicklung des Bedeckungsgrades der zeitlichen Entwicklung der repräsentativen PES-Linien entsprechen muss. Da im Weiteren die normierten relativen Intensitäten betrachtet werden sollen und die Normierung auf den intensitätsstärksten Datensatz erfolgte, muss sich ein  $I_{max}$  von 1 ergeben, falls sich mit einem der Modelle das Wachstumsverhalten beschreiben lässt. Für das einfache Langmuir-Wachstumsmodell ergibt sich für die C-1s-Linie ein  $\chi_I^2$  von 0,0017 und ein  $I_{max}$  von 1. Wohingegen sich mit dem modifizierten Langmuir-Wachstumsmodell sich ein  $\chi_I^2$  von 0,012 und ein  $I_{max}$  von 1,06 ergibt. Ein vergleichbares Verhalten der Wachstumsmodelle ergibt sich ebenfalls für die O-1s-Linie (siehe Tab. 4.2). Somit ist eine Beschreibung der Intensitätsentwicklung durch die Passivierung mit den Reaktant 1-Propanol am geeignetsten mit dem einfachen Langmuir-Wachstumsmodell möglich. Allerdings unterscheiden sich die Beschreibung der C-1s- und der O-1s-Linie durch das Modell. D. h. die O-1s-Linie zeigt die aus den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 bekannte größere Abweichung vom Modell mit einem  $\chi_I^2$  von 0,0043 gegenüber einem  $\chi_I^2$  0,0017 der C-1s-Linie. Damit einher geht ein um 31 % kleinerer Wachstumparameter.

Für die relativen Intensitäten der Si-2p-Linie wurde als Normierungsbasis die Intensität der wasserstoffterminierten Si-(100)-Probe herangezogen. Das Modell für die Entwicklung einer Substratlinie  $I_B^K$ , in diesem Fall der Si-2p-Linie, wurde bereits im Kapitel 3.3.9 mit der Gl. 3.23 vorgestellt und lautet:

$$I_B^K = I_{frei} + I_{bedeckt} = I_B^\infty (1 - K) + I_B^\infty K \beta .$$

Mit der Normierung der maximalen Intensität  $I_B^\infty$  der unbedeckten Siliziumoberfläche auf 1 ergibt sich:

$$I_B^K = (1 - K) + K \beta .$$

Für den zeitlichen Verlauf des Bedeckungsgrades  $K$  während der Passivierung werden das einfache 2.1 und das modifizierte Langmuir-Wachstumsgesetz 2.2 genutzt, wobei der Bedeckungsgrad  $K$  wiederum durch die Intensität der PES-Linie ersetzt wird. Somit ergibt sich die zeitlichen Abnahme der Substratlinie mit dem einfachen Langmuir-Wachstumsgesetz ( $K = K_{MAX} [1 - \exp(-Rt)]$ ) nach

$$I_B = (1 - \{I_{MAX} [1 - \exp(-Rt)]\}) + \{I_{MAX} [1 - \exp(-Rt)]\} \beta , \quad (4.3)$$

und mit dem modifizierten Langmuir-Wachstumsgesetz ( $K = K_{MAX} [1 - \exp(-R\sqrt{t})]$ )

nach:

$$I_B = \left(1 - \left\{I_{MAX} \left[1 - \exp(-R \sqrt{t})\right]\right\}\right) + \left\{I_{MAX} \left[1 - \exp(-R \sqrt{t})\right]\right\} \beta. \quad (4.4)$$

Aus beiden Modellen ergibt sich ein nahezu gleiches  $\chi_I^2$  von ca. 0,008. Aber die Anpassung mit dem modifizierten Langmuir-Wachstumsgesetz ergibt ein zu hohes  $K_{max}$  von 1,32 gegenüber einem  $K_{max}$  von 1,01 bei der Verwendung des einfachen Wachstumsgesetzes. Somit folgt aus der Analyse aller drei repräsentativen Linien, dass die Passivierung der Si-Oberfläche am besten mit dem einfachen Langmuir-Wachstumsgesetz beschrieben werden kann. Dabei ergeben sich aus den Daten Wachstumskonstanten von  $0,840 \frac{1}{h}$  für die C-1s-, von  $0,581 \frac{1}{h}$  für die O-1s- und von  $0,722 \frac{1}{h}$  für die Si-2p-Linie. Die unterschiedlichen Wachstumskonstanten der O-1s- und der C-1s-Linie, sowie die größere Standardabweichung vom Modell der O-1s-Linie bestätigen die aus den Reproduzierbarkeits- (Abschnitt 4.4.2) und Gleichmäßigkeitsversuchen (Abschnitt 4.4.1) bekannte Hypothese, dass während der Passivierung nicht nur der Prozess der Alkoxidierung stattfindet, sondern mindestens ein zweiter chemischer Prozess parallel die Oberflächenmodifikation beeinflusst. Der zweite Prozess muss aber mit einer geringeren Geschwindigkeit, als die Alkoxidierung ablaufen. Wobei die Annahme zu Grunde gelegt wird, dass die Wachstumskonstante der C-1s-Linie ausschließlich von der Alkoxidierung beeinflusst wird (siehe Abschnitt 4.4.4) und die Wachstumskonstante der O-1s-Linie eine Linearkombination aus der Alkoxidierung und dem zweiten chemischen Prozess ist. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Wachstumskonstante der Si-2p-Linie als Linearkombination dieser Prozesse erklärbar.

#### 4.4.7.1 Die Abschätzung der benötigten Immersionszeit

Eine Abschätzung der für die Alkoxidierung mindestens benötigten Immersionszeit  $t_{max}$  lässt sich nach Umstellung von Gl. 4.1 oder Gl. 4.2 bei einer mindestens erreichten maximalen Intensität von 99 % bzw. 99 % der Bedeckung der jeweils betrachteten PES-Linien möglich:

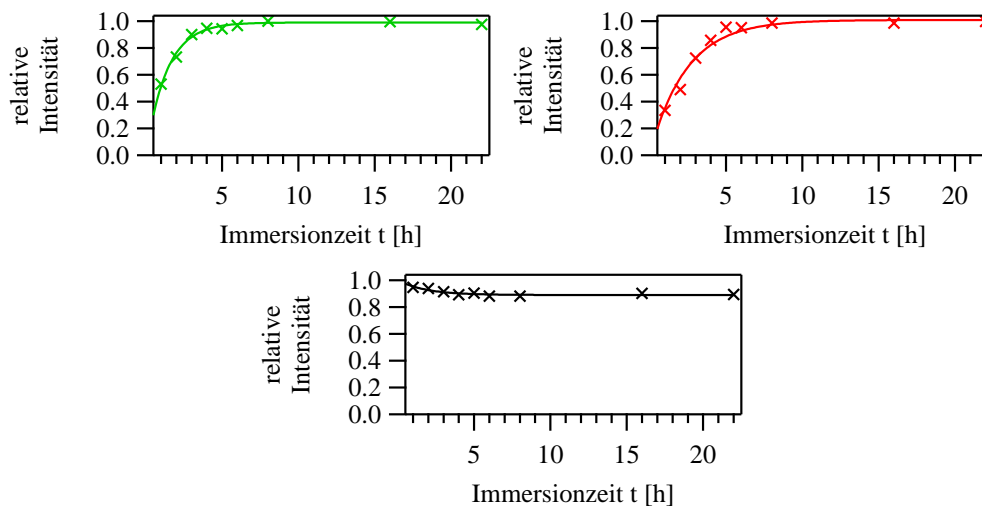
$$t_{max} = \frac{\ln \left[1 - \frac{I}{I_{max}}\right]}{-R} \quad (4.5)$$

und

$$t_{max} = \left(\frac{\ln \left[1 - \frac{I}{I_{max}}\right]}{-R}\right)^2 \quad (4.6)$$

Hieraus ergibt sich eine mindestens benötigte Immersionszeit für eine vollständige Bedeckung der durch den Reaktanten 1-Propanol passivierten Oberfläche nach dem einfachen Langmuir-Wachstumsmodell von 5,5 Stunden, nach der Entwicklung der C-1s-Linie und 8 Stunden nach dem Verlauf der O-1s-Linie. Die unterschiedlichen Zeiten werden dabei durch die unterschiedlichen beobachteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bedingt. Die berechneten Immersionszeiten stimmen gut mit den experimentell beobachteten Wert von 6 Stunden

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten



**Abbildung 4.10:** relative Intensitätsentwicklung der Si-2p-Linie, (**unten:**) der C-1s-Linie (**links oben:**) und der O-1s-Linie (**rechts oben:**), der durch der 1-Butanol passivierten Siliziumoberfläche.

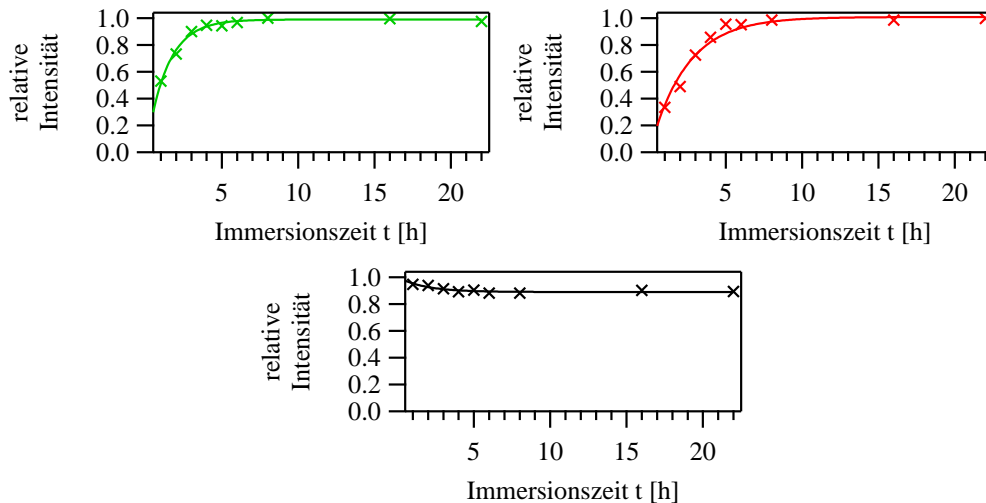
überein. Die experimentelle Abschätzung der benötigten Immersionszeit ergibt sich daraus, dass keine Intensitätsänderung der drei repräsentativen PES-Linien nach 6 Stunden mehr messbar war.

#### 4.4.8 Die Passivierung durch 1-Butanol

Im Unterschied zur Passivierung durch 1-Propanol wurde bei der Alkoxidierung durch 1-Butanol der Si-(100)-Oberfläche, wie auch bei den übrigen alkoholischen Reaktanten, eine Reaktionstemperatur von 110°C verwendet. Die relative Entwicklung dieser Passivierungen ist an Hand der drei untersuchten PES-Linien in Abhängigkeit von der Immersionszeit in Abb.4.10 dargestellt. Die betrachtete Immersionszeit wurde dabei von 6 auf 22 Stunden ausgedehnt. Im Wesentlichen tritt bei der Entwicklung der PES-Linie kein Unterschied zum zuvor Untersuchten, um ein Kohlenstoffatom kürzeren, System auf. So lässt sich der relative Intensitätsverlauf der PES-Linien ebenfalls am besten mit dem einfachen Langmuir-Wachstumsmodell beschreiben (siehe Tabelle 4.2), wobei die größte Abweichung vom Modell wiederum beim Verlauf der O-1s-Linie mit einem  $\chi_I^2$  von 0,014 auftritt. Unterschiede bei den beiden Oberflächensystemen treten bei einer genaueren Betrachtung in der Geschwindigkeit der ablaufenden Passivierung auf. So nehmen die ermittelten Wachstumskonstanten der Si-2p-Linie um 23 % auf  $0,554 \frac{1}{h}$ , die der C-1s-Linie um 12 % auf  $0,738 \frac{1}{h}$  und der O-1s-Linie um 29 % auf  $0,411 \frac{1}{h}$  ab. Somit verlängert sich die zur Passivierung benötigte Zeit nach Gl. 4.5 auf 6 Stunden nach der C-1s-Linie und 11 Stunden nach der O-1s-Linie.

#### 4.4.9 Die Passivierung durch 1-Oktanol

Die Entwicklung der Passivierung durch den Reaktanten 1-Oktanol ist in Abb. 4.11 an Hand der drei repräsentativen PES-Linien im Vergleich zum Modell der Passivierung durch 1-



**Abbildung 4.11:** relative Intensitätsentwicklung der durch 1-Oktanol passivierten Si-Oberfläche in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Vergleich zum Modell (schwarze Linien) der Passivierung der Si-Oberfläche durch 1-Propanol **unten:** der Si-2p-, **rechts oben:** der C-1s- und **links oben:** der O-1s-Linie

Propanol zu sehen. Der Vergleich zeigt, dass sich das Verhalten in Abhängigkeit von der Immersionszeit geändert hat. So ist schon visuell zu erkennen, dass sich die für die Passivierung benötigte Zeit gegenüber der Passivierung durch 1-Propanol deutlich verlängert. Der Vergleich der beiden angewandten Wachstumsmodelle zeigt zusätzlich eine Änderung des Wachstumsverhaltens. Diese Änderung des Wachstumsverhalten wird durch die Parameter der Kurvenanpassung erfassbar. Für die C-1s-Linie ergibt sich nach dem einfachen Langmuir-Modell ein  $\chi_I^2$  von 0,0163 und ein  $I_{max}$  von 0,96. Die Kurvenanpassung durch das modifizierte Langmuir-Modell ergibt dagegen ein um eine Größenordnung kleineres  $\chi_I^2$  von 0,0043. Ebenfalls liegt  $I_{max}$  mit 1, genau bei dem erwarteten Wert, den ein gutes Modell für die zeitliche Entwicklung liefern sollte. Für die O-1s-Linie fällt der Unterschied zwischen den beiden Modellen nicht so stark aus. So ist das  $\chi_I^2$ , welches sich für das modifizierte Langmuir-Wachstumsmodell ergibt, mit 0,013 nur um 47 % besser als das  $\chi_I^2$  von 0,019 für das einfache Langmuir-Wachstumsmodell. Das Verhalten tritt ebenfalls bei der Substratlinie (Si-2p-Linie) auf. So verbessert sich  $\chi_I^2$  um 60 % und  $I_{max}$  nähert sich dem Idealwert von 1 gegenüber dem einfachen Langmuir-Modell an.

Aus dem geänderten Wachstumsverhalten resultieren deutlich geringere Wachstumskonstanten, welches zu einer sprunghaften Verlängerung der für eine maximale möglichen Bedeckung benötigten Immersionszeit auf 40 Stunden nach der Entwicklung C-1s-Linie und 44 Stunden nach dem Verlauf der O-1s-Linien führt. Eine Erhöhung der Immersionszeit über 22 Stunden hinaus führt aber nicht zu einer messbaren Intensitätszunahme der C1-s-Linie.

Die Ursache für das geänderte Wachstumsverhalten, insbesondere des Anstiegs der für eine Monolage benötigten Immersionszeit, können vielfältig sein. Zum Ersten gewinnt mit steigender Kettenlänge die Diffusionszeit an Bedeutung, die ein Molekül benötigt, um aus

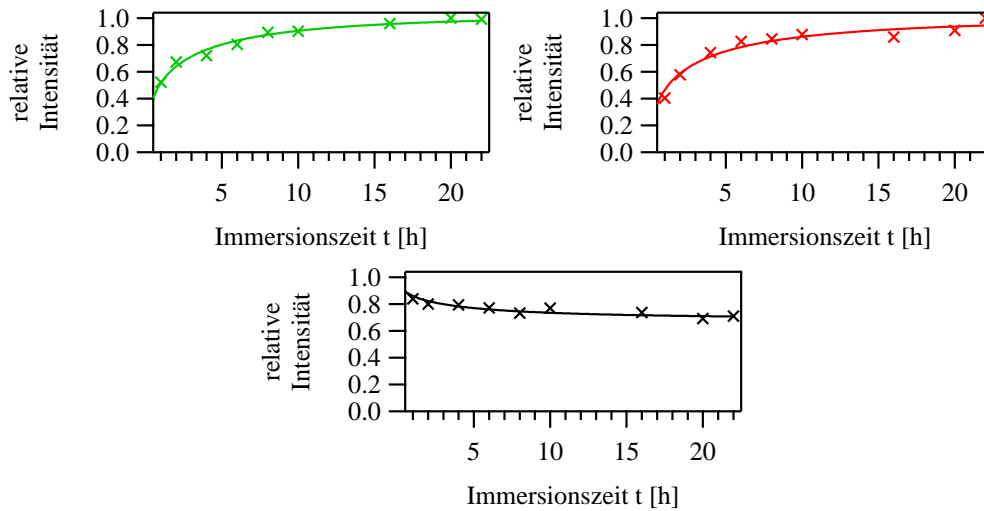
#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

der Flüssigphase an eine Stelle der Substratoberfläche mit einem freien Adsorptionsplatz zu gelangen. Neben der benötigten Diffusionszeit kann auch die Anzahl der Adsorptionsplätze zeitweise reduziert werden, indem nicht adsorbierte Moleküle auf der Oberfläche diese freien Adsorptionsplätze zeitweise blockieren. Ein weiterer möglicher Erklärungsansatz sind die stärkeren Wechselwirkungsprozesse zwischen den Hauptsträngen der Alkoxyketten. Der Anteil des Hauptstranges am passivierten Molekül beträgt bei der Passivierung durch 1-Propanol ca. 33 % und bei der Passivierung durch 1-Butanol ca. 50 %, wohingegen der Anteil des Hauptstranges bei der Passivierung durch 1-Oktanol ca. 75 % des gesamten Moleküls ausmacht. Durch diese anteilmäßige Steigerung nimmt auch der Einfluss der Wechselwicklungsprozesse zwischen den einzelnen Hauptsträngen zu und gewinnt einen messbaren Einfluss auf die Immersionszeit, so dass das nur von freien Adsorptionsplätzen abhängige einfache Langmuir-Wachstumsmodell nicht mehr gilt und die Bildung von Domän-Strukturen zur Energieminimierung an Einfluss gewinnt. Derartige Veränderungen im Wachstumsverhalten von SAM sind aus der Literatur bekannt und für das untersuchte System zu erwarten gewesen [2]. Inwiefern die Variation der Länge des Hauptstranges der passivierten Alkoxygruppen zu einer Änderung der Struktur während der Passivierung führt, lässt sich aus den gewonnenen Daten nicht ableiten. Aus den in den später folgenden Abschnitten 4.4.12.1 und 4.4.12.2 gemachten Analysen der passivierten Oberflächen mit maximalen Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Länge des Hauptstranges lassen sich im Rahmen der Messunsicherheit keine Unterschiede feststellen.

##### 4.4.10 Die Passivierung durch 1-Dodecanol und 1-Hexadecanol

Die Passivierungen der Si(100)-Oberfläche durch 1-Dodecanol und 1-Hexadecanol, deren relative Intensitätsänderungen in Abb. 4.12 und Abb. 4.13 zusehen sind, bestätigen die für die durch 1-Oktanol getroffenen Aussagen. So zeigen die mit dem modifizierten Langmuir-Wachstumsmodell vorgenommenen Kurvenanpassungen die deutlich besseren Übereinstimmungen mit den Messdaten, als die Kurvenanpassungen, die mit dem einfachen Langmuir-Wachstumsmodell durchgeführt wurden. Dies wird durch die in Tab. 4.2 angegebenen Modellparameter sichtbar.  $\chi^2_f$ , das die Übereinstimmung des Modells zu den Messwerten quantitativ angibt, ist im Durchschnitt zwischen einer (C1-s- und O1-s-Linie) und einer halben Größenordnung (Si-2p-Linie) niedriger für das modifizierte Langmuir-Wachstumsmodell, als für das einfache Langmuir-Wachstumsmodell.

Ebenfalls setzt sich der Trend zur Steigerung der zur Passivierung benötigten Immersionszeit mit steigender Kettenlänge des Passivanten fort. Für 1-Dodecanol wird nach Gl. 4.6 eine Immersionszeit für die maximal mögliche Bedeckung von theoretisch 47 Stunden und von 56 Stunden für 1-Hexadecanol nach dem Verlauf der C-1s-Linie benötigt. Dies sind im Vergleich zu den Passivanten 1-Oktanol um 18 % und 40 % längere Immersionszeiten. Somit hat eine Vergrößerung der Kettenlänge des Passivanten um ca. 0,4 nm, dessen Passivierung nach dem modifizierten Langmuir-Wachstumsmodell verläuft, eine Verlängerung der theoretischen Immersionszeit von ca. 20 % also ca. 8 Stunden zur Folge. Ebenso wie bei der Passivierung durch 1-Oktanol führt eine Erhöhung der Immersionszeit auf über 22 Stunden zu keiner si-



**Abbildung 4.12:** relative Intensitätsentwicklung der durch 1-Dodecanol passivierten Siliziumoberfläche in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Vergleich zum Ergebniss der Kurvenanpassung mit dem erweiterten Langmuirmodell (Modell B) **unten:** Si-2p-, **rechts oben:** C-1s- und **links oben:** O-1s-Linie

gnifkanten Änderung der Linienintensität der C1s-Linie und somit zu keiner Zunahme der Bedeckung.

#### 4.4.11 Wachstumsmodell zweiter Ordnung

Als Alternative zur Beschreibung der Wachstums durch das modifizierte Langmuir-Modell, das bisher für die Passivierung durch die Reaktanten 1-Oktanol, 1-Dodecanol und 1-Hexadecanol (zweite Wachstumsgruppe) verwendet wurde, kann auch das in Kapitel 2 vorgestellte Modell zweiter Ordnung genutzt werden. Verwendet werden die selben Umformungen, die für das einfache und modifizierte Langmuir-Wachstumsmodell in Abschnitt 4.4.7 durchgeführt wurden. Mit diesen Umformungen ergibt sich der Intensitätsverlauf  $I$  der C-1s- und O-1s-Linie nach dem Wachstumsmodell zweiter Ordnung ( $K = K_{MAX} (1 - 1/(1 + Rt))$ ) nach:

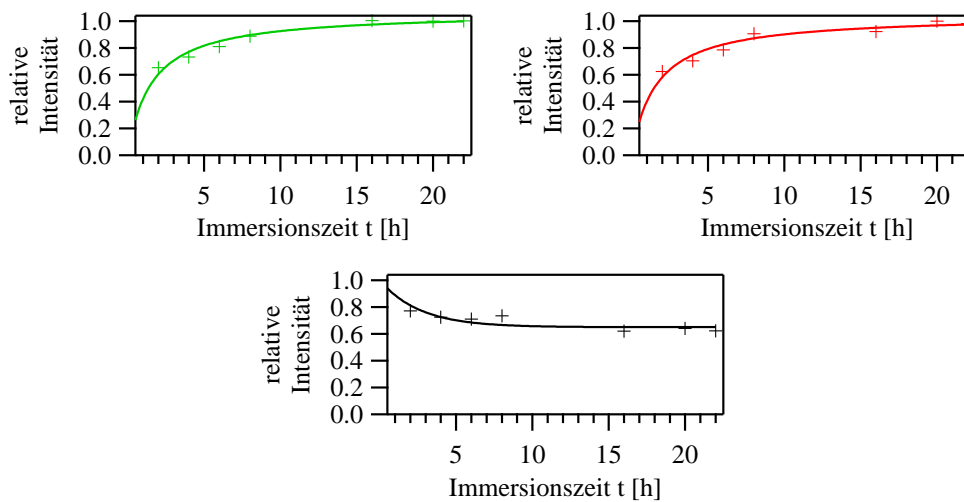
$$I = I_{MAX} \left[ 1 - \frac{1}{1 + Rt} \right] \tag{4.7}$$

und für die Si-2p-Linie mit:

$$I_B = \left( 1 - \left\{ I_{MAX} \left[ 1 - \frac{1}{1 + Rt} \right] \right\} \right) + \left\{ I_{MAX} \left[ 1 - \frac{1}{1 + Rt} \right] \right\} \beta. \tag{4.8}$$

Die Kurvenanpassung der drei PES-Linien für die zweite Wachstumsgruppe ergibt eine ebenso gute Übereinstimmung mit den Messwerten für den Intensitätsverlauf der PES-Linien, wie das modifizierte Langmuir-Modell. Diese Übereinstimmung ergibt sich aus den vergleichbaren Werten von  $\chi_I^2$  und  $I_{max}$  (siehe Tab. 4.3). Somit gelten alle Aussagen, die für das modifizierte Langmuir-Modell getroffen wurden, ebenso für das Modell zweiter Ordnung. Mit

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten



**Abbildung 4.13:** relative Intensitätsentwicklung der durch 1-Hexadecanol passivierten Siliziumoberfläche in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Vergleich zum Ergebnis der Kurvenanpassung mit dem erweiterten Langmuirmodell (Modell B) **unten:** Si-2p-, **rechts oben:** C-1s- und **links oben:** O-1s-Linie

beiden Modellen wird der gemessene Intensitätsverlauf der einzelnen PES-Linien der zweiten Wachstumsgruppe gut beschrieben, bis auf die zeitliche Abschätzung der für eine Monolage benötigten Immersionszeit.

Der Intensitätsverlauf der Reaktanten 1-Propanol und 1-Butanol (erste Wachstumsgruppe) wird dagegen durch die erweiterten Modelle nicht gut beschrieben. Dieser Intensitätsverlauf wird weiterhin durch das einfache Langmuir-Modell am besten wiedergegeben.

#### 4.4.12 Die Bestimmung der Schichtdicke und des Bedeckungsgrades

Bei der bisherigen Analyse der zeitlichen und chemischen Änderung der PES-Spektren der untersuchten repräsentativen PES-Linien der passivierten Si-(100)-Oberfläche wurden die PES-Linien und damit die zugehörigen Elemente separat betrachtet. Darauf aufbauend, werden im Folgenden die separaten PES-Linien zur Bestimmung des Bedeckungsgrades kombiniert. Hierzu wird das in Kapitel 3.3.9 vorgestellte Substrat-Lagen-Modell und die daraus abgeleitete Bestimmungsgleichung für den Bedeckungsgrad 3.26 und die Schichtdicke 3.30 angewandt. Diese beiden Gleichungen gelten nur exakt, wenn jeweils die andere Größe bekannt ist. So ist die Schichtdicke nur exakt zu ermitteln bei bekanntem Bedeckungsgrad und der Bedeckungsgrad nur bei bekannter Schichtdicke. Ein Ausweg aus diesem Dilemma ergibt sich aus der Art der untersuchten bedeckenden Schicht. Da diese aus einer SAM besteht, ergibt sich deren Lagenhöhe aus der bekannten Moleküllänge der passivierenden Alkoxygruppe und dem bekannten Bindungswinkel zwischen der Alkoxygruppe und dem Siliziumsubstrat. Aus diesen Werten kann die Schichtdicke sehr gut berechnet werden, wie in Kapitel 3.3.9.1 dargestellt wurde.

Da die Schichtdicke damit als bekannt angesehen werden kann, ist es möglich, den Bede-



#### 4.4 Die Alkoxidierung der Si-(100)-Oberfläche

Reaktant	PES-Linie	Modell A			Modell B		
		$\chi^2 * 10^{-2}$	$I_{max}$	$R \left[ \frac{1}{h} \right]$	$\chi^2 * 10^{-2}$	$I_{max}$	$R^2 \left[ \frac{1}{h} \right]$
1-Propanol	C-1s	0,17	1,00	0,840	0,12	1,06	1,00
	O-1s	0,43	1,03	0,581	5,6	1,11	0,585
	Si-2p	0,08	1,01	0,722	0,09	1,32	1,07
1-Butanol	C-1s	0,25	0,99	0,738	2,61	1,05	0,859
	O-1s	1,40	1,02	0,411	8,88	1,16	0,305
	Si-2p	0,08	0,995	0,554	0,15	1,06	0,630
1-Oktanol	C-1s	1,63	0,956	0,510	0,43	1,00	0,533
	O-1s	1,90	0,956	0,452	1,3	1,03	0,482
	Si-2p	0,1	0,902	0,496	0,06	0,962	0,501
1-Dodecanol	C-1s	4,7	0,919	0,632	0,52	1,03	0,454
	O-1s	1,8	0,894	0,509	0,14	1,01	0,370
	Si-2p	0,7	0,823	0,751	0,29	0,927	0,493
1-Hexadecanol	C-1s	2,6	0,969	0,414	0,28	1,07	0,377
	O-1s	2,35	0,946	0,415	0,59	1,05	0,368
	Si-2p	0,89	0,872	0,383	0,35	1,01	0,270

**Tabelle 4.2:** Übersicht der Parameter für die Kurvenanpassungen nach dem einfachen (Modell A) und dem modifizierten Langmuir-Wachstumsmodell (Modell B) für die C-1s-, O-1s- und Si-2p-Linien der durch verschiedene Alkohole passivierten Si-(100)-Oberflächen.

Reaktant	PES-Linie	Modell C		
		$\chi^2 * 10^{-2}$	$I_{max}$	$R \left[ \frac{1}{h} \right]$
1-Propanol	C-1s	0,71	1,09	1,40
	O-1s	3,2	1,14	0,840
	Si-2p	0,16	1,26	1,72
1-Butanol	C-1s	1,64	1,08	1,19
	O-1s	4,75	1,17	0,528
	Si-2p	0,14	1,09	0,871
1-Oktanol	C-1s	0,48	1,02	0,83
	O-1s	1,24	1,05	0,735
	Si-2p	0,03	0,96	0,801
1-Dodecanol	C-1s	1,12	1,02	0,890
	O-1s	0,85	1,00	0,695
	Si-2p	0,4	0,93	1,00
1-Hexadecanol	C-1s	0,65	1,07	0,680
	O-1s	0,84	1,04	0,628
	Si-2p	0,47	0,98	0,553

**Tabelle 4.3:** Übersicht der Parameter für die Kurvenanpassungen nach dem Modell zweiter Ordnung (Modell C) für die C-1s-, O-1s- und Si-2p-Linien der durch verschiedene Alkohole passivierten Si-(100)-Oberflächen.

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

ckungsgrad der SAM auf dem Siliziumsubstrat zu bestimmen. Bei dessen Berechnung muss noch berücksichtigt werden, dass die bedeckende Lage aus zwei Elementen besteht. Es muss die über die relativen Empfindlichkeitsfaktoren korrigierte Intensität der beiden repräsentativen Linien addiert werden. Somit ergibt sich die Intensität der bedeckenden Lagen  $I_x$  aus:

$$\frac{I_x}{I_x^\infty} = \frac{I_{C1s}}{I_{C1s}^\infty} + \frac{I_{O1s}}{I_{O1s}^\infty}. \quad (4.9)$$

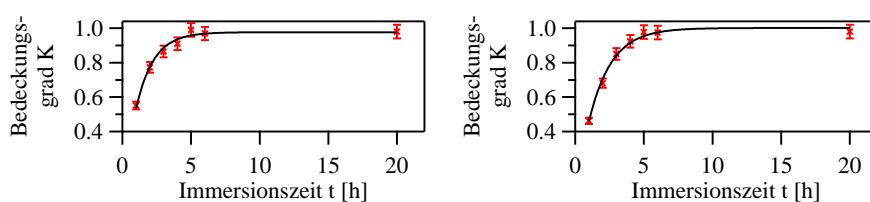
Wie die Analyse der O-1s-Linien der untersuchten Spektren in Abschnitten 4.4.5 und 4.4.6 gezeigt hat, setzt sich diese nicht nur aus den zur Alkoxygruppe zuordenbaren Intensitäten zusammen. Da diese Komponenten sind nicht eindeutig voneinander trennen lassen, würde die Berücksichtigung der Gesamtintensität der O-1s-Linie das berechnete Ergebnis verfälschen und zu einem zu hohen Bedeckungsgrad führen. Zur Berücksichtigung des Beitrages der Alkoxygruppe zu der O-1s-Linie wird diese aus den Strukturparametern der Alkoxygruppe und der Intensität der C-1s-Linie ermittelt. Aus der Strukturformel der Alkoxygruppe ist das genaue Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoffatomen  $c$  in der passivierenden Monolage bekannt. Unter zu Hilfenahme der relativen Empfindlichkeitsfaktoren  $R_{FS}$  kann damit aus der Intensität der C-1s-Linie die zugehörige Intensität der Sauerstofflinie bestimmt werden und eine Gesamtintensität der bedeckenden Lage  $I_X$  errechnet werden.

$$I_X = I_{C1s} \left( 1 + \frac{c}{R_{FS}(O1s)} \right) \quad (4.10)$$

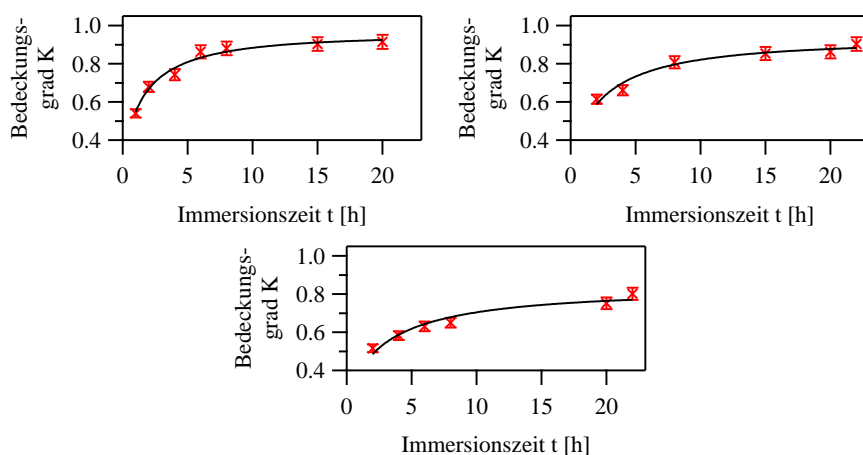
Mit dieser korrigierten Intensität, der berechneten Schichtdicke und der Dämpfungslänge der aus der Si-2p-Linie ausgelösten Elektronen kann damit der Bedeckungsgrad der SAM bestimmt werden.

##### 4.4.12.1 Der Bedeckungsgrad

Die Kurvenanpassung des Verlaufes der ermittelten Bedeckungsgrade  $K$  in Abhängigkeit von der Immersionszeit  $t$  und der alkoholischen Reaktanten (siehe Abb. 4.14 und 4.15) weisen, wie erwartet, ein vergleichbares Verhalten wie die einzelnen PES-Linien auf. In diesem Zusammenhang bedeutet vergleichbares Verhalten, dass das selbe Wachstumsmodell den Verlauf des Bedeckungsgrades beschreibt, welches auch am besten den Verlauf der zugehörigen separat betrachteten PES-Linien charakterisiert. Als Bewertungskriterium für die Übereinstimmung der Wachstumsmodelle zu den experimentellen Daten wurde wieder  $\chi^2$  (siehe Tabelle 4.4) angewendet. So wird der Wachstumsverlauf der durch die Reaktanten 1-Propanol und 1-Butanol (erste Wachstumsgruppe) erzeugten SAM am besten durch das einfache Langmuir-Wachstumsmodell beschrieben, welches zu einen  $\chi^2$  von 0,0025 und 0,0019 geführt hat. Im Gegensatz dazu wurde eine  $\chi^2$  0,0168 und 0,0397 für das erweiterte Langmuir-Wachstumsgesetz ermittelt. Für die Reaktanten 1-Oktanol, 1-Dodecanol und 1-Hexadecanol (zweite Wachstumsgruppe) ergaben sich die besseren Übereinstimmungen mit  $\chi^2$  von 0,0028, 0,0031 und 0,0032 für das erweiterte Langmuir-Wachstumsgesetz. Hier führte die Anwendung des einfa-



**Abbildung 4.14:** Entwicklung des Bedeckungsgrades  $K$  im Verlauf der Immersionszeit, für die Reaktanten 1-Propanol (links) und 1-Butanol (rechts) mit der zugehörigen Kurvenanpassung durch das einfache Langmuir-Wachstumsgesetz (Modell A)



**Abbildung 4.15:** Entwicklung des Bedeckungsgrades  $K$  im Verlauf der Immersionszeit für die Reaktanten 1-Oktanol (links oben), 1-Dodecanol (rechts oben) und 1-Hexadecanol (mitte unten) mit der zugehörigen Kurvenanpassung durch das erweiterte Langmuir-Wachstumsgesetz (Modell B)

chen Langmuir-Wachstumsgesetzes zu  $\chi^2$  von 0,0154, 0,0151 und 0,0193. Somit fällt  $\chi^2$  für das Modell, das den Immersionsverlauf am besten widerspiegelt, wie bei dem Verlauf der separaten PES-Linien, um eine Größenordnung kleiner aus.

Die Wachstumskonstante  $R$  nimmt mit steigender Kettenlänge innerhalb der beiden Gruppen mit unterschiedlichem Wachstumsverhalten ab. Dieses Verhalten ist auch aus der Betrachtung der Einzelspektren bekannt. Die Mittelwerte der Wachstumskonstanten der drei untersuchten PES-Linien der ersten Wachstumsgruppe liegen mit  $0,745 \frac{1}{h}$  für den Reaktanten 1-Propanol und  $0,568 \frac{1}{h}$  für den Reaktanten 1-Butanol nahe bei den ermittelten Werten für den Verlauf des Bedeckungsgrades von  $0,789 \frac{1}{h}$  und  $0,611 \frac{1}{h}$ .

Dies hat zur Folge, dass die sich aus den Modellen ergebenden theoretischen Immersionszeiten  $t_{max}$  für eine vollständige Bedeckung (99 % von  $K_{max}$ ) deutlich vom Reaktanten abhängen. So wird bei der Verwendung des Reaktanten 1-Propanol ein  $t_{max}$  von ca. 6 Stunden und für 1-Butanol von ungefähr 7,5 Stunden benötigt. Diese Unterschiede in der nötigen Präparationszeit sind noch nicht dramatisch, steigern sich in der zweiten Wachstumsgruppe auf Werte von 40 (1-Oktanol), 47 (1-Dodecanol) und 56 Stunden (1-Hexadecanol). Nach diesen Werten ergibt sich ein Faktor von 9,3 zwischen der geringsten und längsten anzusetzenden Präparationszeit. Allerdings konnte experimentell keine messbare Änderung der PES-Linien nach 22

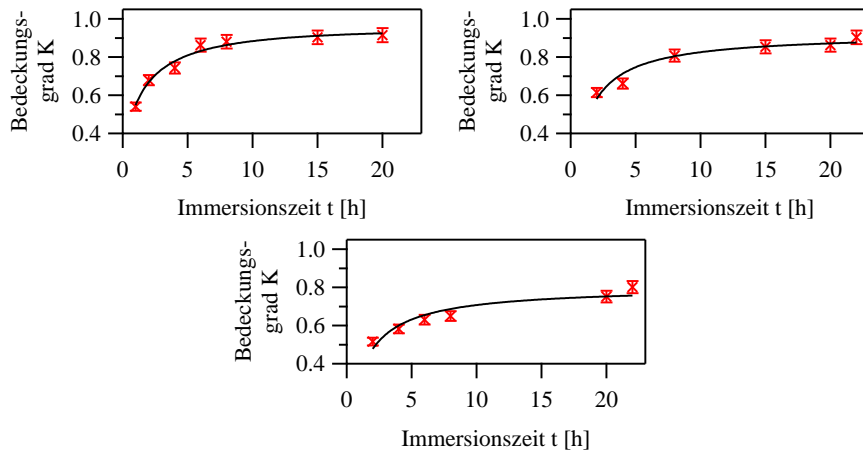
#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

Stunden Immersionszeit, unabhängig vom eingesetzten Reaktanten, mehr festgestellt werden. Diese experimentell beobachteten Immersionszeiten stimmen mit den eingesetzten Immersionszeiten von 16 [17] und 17 Stunden [95] in vergleichbaren Experimenten [17] überein.

Anders als bei der Kurvenanpassung der einzelnen PES-Linien sollte der zweite Parameter  $K_{max}$  (entspricht in der Betrachtung der einzelnen Spektren  $I_{max}$ ), in den beiden Wachstumsmodellen den theoretisch maximal zu erreichenden Bedeckungsgrad widerspiegeln. Dies wird in beiden Wachstumsgruppen und ihren zugehörigen Wachstumsmodellen erfüllt. In der ersten Wachstumsgruppe ergeben sich aus dem einfachen Langmuir-Wachstumsmodell Bedeckungsgrade von 0,995 (1-Propanol) und 0,989 % (1-Butanol), diese Werte stimmen gut mit den experimentell maximal erzielten Werten von 97 und 98 % überein. Auch die erzielten Bedeckungsgrade von 92 % (1-Oktanol), 88 % (1-Dodecanol) und 79 % (1-Hexadecanol) in der zweiten Wachstumsgruppe werden durch das ermittelte Wachstumsmodell, das erweiterte Langmuirmodell, mit Werten von 94 % (1-Oktanol), 91 % (1-Dodecanol) und 82 % (1-Hexadecanol) gut wiedergegeben. Allerdings liegen alle theoretischen maximalen Bedeckungsgrade leicht über den experimenteller Werten, welche die Differenz zwischen den theoretischen und experimentell benötigten Immersionszeiten erklärt. Werden die tatsächlich erzielten Bedeckungsgrade in die Abschätzung eingesetzt, so ergeben sich Werte für die benötigten Immersionszeiten von 20 (1-Oktanol), 22 (1-Dodecanol) und 26 Stunden (1-Hexadecanol), das wiederum in Übereinstimmungen mit den Beobachtungen steht.

Anders als für die erste Wachstumsgruppe konnte der Intensitätsverlauf der PES-Linien in der zweite Wachstumsgruppe alternativ mit einem zweiten Modell, dem Modell zweiter Ordnung beschrieben werden (siehe Abschnitt 4.4.11). Die Anwendung dieses Modells auf die Messdaten der zweiten Wachstumsgruppe (siehe Abb.4.16) führt zu einem vergleichbaren Ergebnis, wie das erweiterte Langmuir-Modell. Mit dem Modell zweiter Ordnung ergeben sich  $\chi^2$  zwischen 0,034 und 0,065 und maximale Bedeckungsgrade  $K_{max}$  zwischen 0,95 und 0,8 (siehe Tab. 4.5). Somit kann das Wachstumsverhalten der zweiten Wachstumsgruppe mit zwei unterschiedlichen Modellen gleichwertig beschrieben werden.

Aus den experimentellen Daten lässt sich weiterhin feststellen, dass der maximal erreichbare Bedeckungsgrad mit zunehmender Kettenlänge abnimmt und somit annähernd vollständige Monolagen nur für die Reaktanten 1-Propanol und 1-Butanol (erste Wachstumsgruppe) erzielt werden. Die Abnahme von  $K_{max}$  bei größer werdender Kettenlänge ist auch von anderen SAM bekannt [2]. Als Ursache für dieses Verhalten wird in den meisten Fällen die mit steigender Kettenlänge größer werdende geometrische Abschirmung der noch freien Adsorptionsplätze angesehen [2]. Zusätzliche Einflussfaktoren können zum einem die durch die nass-chemische Präparation des Silizium-Substrates hervorgerufenen Defekte an der Grenzschicht, wie Punktdefekte und Stufenkanten sein. Zum anderen eine mögliche Reduktion der freien Adsorptionsplätze durch die Adsorption von Sauerstoff, die das abweichende Verhalten der O-1s-Linie (siehe Abschnitt 4.4.5 und 4.4.6) erklären kann.



**Abbildung 4.16:** Entwicklung des Bedeckungsgrades K im Verlauf der Immersionszeit für die Reaktanten 1-Oktanol (links oben), 1-Dodecanol (rechts oben) und 1-Hexadecanol (mitte unten) mit der zugehörigen Kurvenanpassung durch das Modell zweiter Ordnung (Modell C)

Reaktant	Modell A			Modell B		
	$\chi^2 * 10^{-2}$	$K_{max}$	$R \left[ \frac{1}{h} \right]$	$\chi^2 * 10^{-2}$	$K_{max}$	$R^2 \left[ \frac{1}{h} \right]$
1-Propanol	0,25	0,98	0,789	1,68	1,06	0,850
1-Butanol	0,19	1,00	0,6111	3,97	1,10	0,590
1-Oktanol	1,54	0,87	0,815	0,28	0,94	0,756
1-Dodecanol	1,51	0,86	0,521	0,31	0,91	0,530
1-Hexadecanol	1,93	0,72	0,487	0,32	0,82	0,416

**Tabelle 4.4:** Übersicht der Parameter für die Kurvenanpassungen des Bedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Immersionszeit und des Reaktanten mit dem einfachen (Modell A) und dem modifizierten Langmuir-Wachstumsmodell (Modell B)

#### 4.4.12.2 Die Bestimmung der Schichtdicke aus der Intensitätsänderung der Si-2p-Linie

Wie im Kapitel 3.3.9.1 dargestellt, ist eine Abschätzung der Änderung der Schichtdicke aus dem Intensitätsverhältnis der Si-2p-Linie nach Gl. 3.30 möglich. Als Bezugsintensität  $I_\infty$  wird dabei die Intensität der wasserstoffterminierten Si-(100)-Oberfläche verwendet, zu der alle anderen Intensitäten der passivierten Oberflächen mit maximaler Bedeckung ins Verhältnis gesetzt wurden. Zur Korrektur der unterschiedlichen Bedeckungsgrade der Oberflächen wurde die Bezugsintensität durch Multiplikation mit dem jeweiligen Bedeckungsgrad K korrigiert.

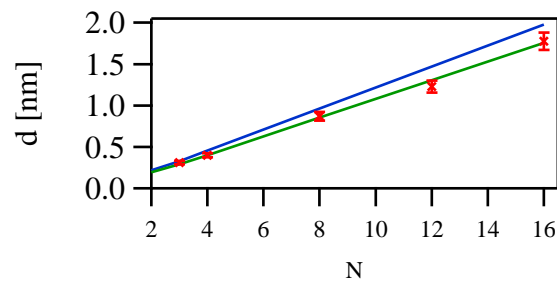
$$I_{\infty, \text{korrigiert}} = I_\infty K \quad (4.11)$$

Die sich daraus ergebenden Schichtdicken für die SAM sind in Abb. 4.17 dargestellt. Alle bestimmten Schichtdicken der SAM sind kleiner als die nach Gl. 3.28 berechneten Moleküllängen der Passivanten, daraus folgt, dass die passivierten Moleküle von der Oberflächennormalen geneigt sein müssen. Der Vergleich zwischen den theoretischen Moleküllängen und der gemessenen Schichtdicke ergibt eine Tendenz zur Zunahme des Kippwinkels mit steigender Kettenlänge der SAM. Diese Tendenz ist auf Grund der logarithmischen Abhängigkeit der

#### 4 Die Passivierung mit selbstorganisierenden Monoschichten

Reaktant	Modell C		
	$\chi^2 * 10^{-2}$	$K_{max}$	$R \left[ \frac{1}{h} \right]$
1-Propanol	0,98	1,09	1,21
1-Butanol	2,10	1,13	0,87
1-Oktanol	0,34	0,95	1,24
1-Dodecanol	0,65	0,92	0,846
1-Hexadecanol	0,58	0,80	0,733

**Tabelle 4.5:** Übersicht der Parameter für die Kurvenanpassungen des Bedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Immersionszeit und des Reaktanten mit dem Modell zweiter Ordnung (Modell C)



**Abbildung 4.17:** Aus der Intensitätsänderung der Si-2p-Linie ermittelte Schichtdicken der SAM in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoffatome des Reaktanten N (rote Kreuze), im Vergleich zur Moleküllänge (blau) (nach Gl. 3.28) und zu Molekülen mit einem Kippwinkel von  $27^\circ$  [17] (grün)

Schichtdicke und die damit verbundene Messunsicherheit aber nicht repräsentativ. Innerhalb der Messunsicherheit stimmen alle bestimmten Kippwinkel, unabhängig von der Kettenlänge der SAM, mit dem aus der Literatur bekannten Wert von  $27^\circ$  [17] überein.

## 5 Die Kontakt-Potenzial-Differenz

Die im vorangegangenen Kapitel 4 beschriebene Passivierung der Silizium-(100)-Oberfläche durch Alkoxygruppen verursacht eine Änderung der Ladungsverteilung an der Grenzschicht zwischen der Siliziumoberfläche und den passivierenden Alkoxygruppen gegenüber der unpassivierten bzw. mit Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche. Diese Ladungsänderung ist unter anderem ein Maß für den Erfolg der Passivierung, ebenso wie der in Kapitel 4 mittels der Photoelektronenspektroskopie bestimmte Bedeckungsgrad.

Diese Ladungsänderung durch die chemische Modifikation der Oberfläche bzw. Grenzschicht ist messbar über die Kontakt-Potenzial-Differenz, englisch **C**ontact **P**otential **D**ifference (CPD), der Probe. Die CPD kann nicht-destruktiv durch das Kelvin-Verfahren bestimmt werden. Gegenüber der PES ist der dafür nötige experimentelle Aufwand gering, allerdings ist auch der Informationsgehalt wesentlich niedriger. [107]

Die Kontakt-Potenzial-Differenz  $U_{CPD}$  zwischen einer Referenzelektrode (R) und einer Probe (P) ist gegeben durch die Differenz ihrer Austrittsarbeiten  $\phi_R$  und  $\phi_P$ . [108]

$$qU_{CPD} = \phi_R - \phi_P \quad (5.1)$$

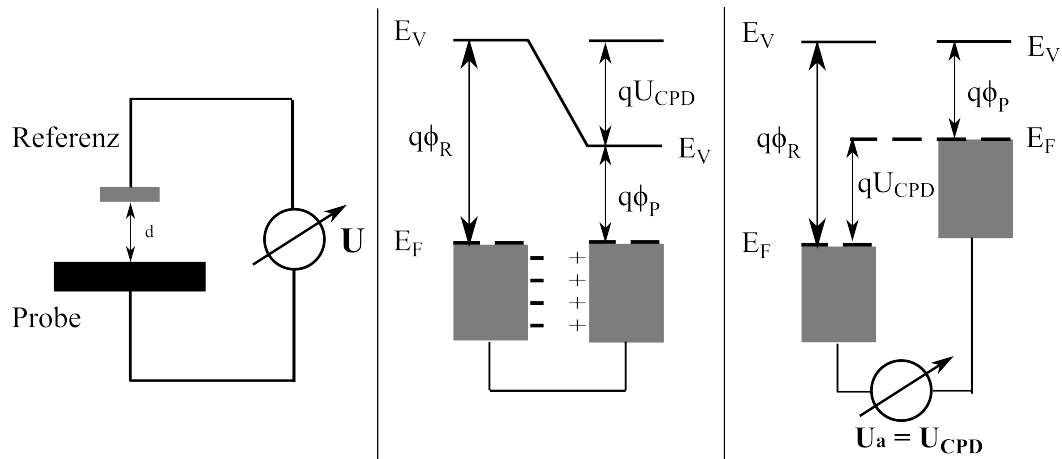
### 5.1 Das Kelvin-Verfahren

Das Kelvin-Verfahren verwendet zur Bestimmung der CPD eine sinusförmig schwingende Referenzelektrode, die parallel zur Probe im Abstand  $d$  montiert ist (siehe Abb. 5.1 links). Die periodische Änderung des Abstandes  $d$  durch die Schwingung der Referenzelektrode führt zu einer sich periodisch ändernden Ladungsverteilung  $Q$  zwischen den beiden Elektroden. Dies wiederum führt zu einem Stromfluss  $I_{ac}$ .

$$\frac{dQ}{dt} = I_{ac} \quad (5.2)$$

Da die Messanordnung einem Plattenkondensator entspricht (siehe Abb. 5.1 mitte), führt eine Änderung der Ladungsverteilung zu einer Änderung in der Kapazität der Messanordnung. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Stromfluss und der Kapazität ( $C = Q/U$ ):

$$I_{ac} = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} + U \frac{dC}{dt} . \quad (5.3)$$



**Abbildung 5.1:** links: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus des Kelvin-Verfahrens, mitte: Energieschema des Messaufbaus ohne Kompensation der CPD, rechts: Energieschema des Messaufbaus mit Kompensation der CPD durch eine externe Spannungsquelle

Wenn die CPD zeitlich konstant ist, entspricht die Spannung  $U$  der Differenz der angelegten Spannung  $U_a$  und der CPD  $U_{CPD}$ .

$$U = U_a - U_{CPD} \quad (5.4)$$

Damit kann Gl. 5.3 wie folgt geschrieben werden:

$$I_{ac} = (U_a - U_{CPD}) \frac{dC}{dt} \quad (5.5)$$

Demnach fließt kein Strom, wenn die angelegte Spannung der CPD entspricht. Durch diesen Nullabgleich wird mit dem Kelvin-Verfahren die CPD bestimmt (siehe Abb. 5.1 rechts). Die bestimmte CPD gibt dabei keinen Absolutwert an, sondern bezieht sich immer auf die CPD einer Referenzprobe.

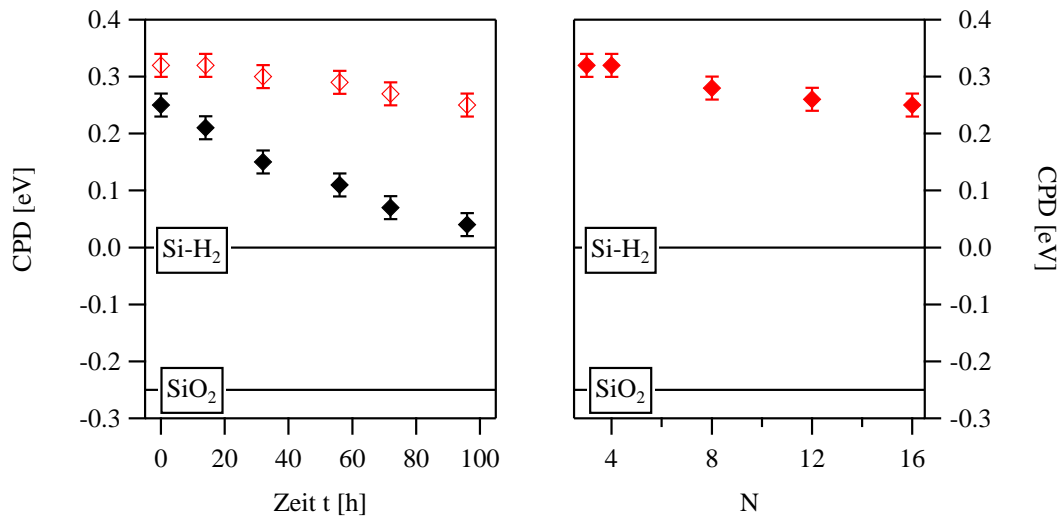
[109, 110]

## 5.2 Experimentelles

Die Kontakt-Potenzial-Differenzen wurden mit einem Kelvin-Probe-Messsystem der Firma Besocke Delta Phi mit dem Sensor Kelvin Probe S und der Steuerungseinheit Kelvin Control 07 untersucht [111]. Die Messelektrode bestand aus einem Au-Gitter mit einem Durchmesser von 2,5 mm, die in einem Abstand  $d$  von 1 mm zur Probe verwendet wurde.

Die notwendige rückseitig ohmsche Kontaktierung des Halbleiters (HL) wurde durch das Einbringen eines eutektischen InGa-Gemisches auf die Rückseite der passivierten Siliziumsubstrate realisiert (siehe Kapitel 6.1).





**Abbildung 5.2:** links: CPD einer durch 1-Propanol (rot) und 1-Hexadecanol (schwarz) passivierten n-Si(100)-Oberfläche (Dotierkonzentration  $N_d \approx 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$ ) in Abhängigkeit der Verweildauer an Luft rechts: CPD in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoffatome N des Reaktanten direkt nach der Passivierung

### 5.3 Die Kontakt-Potenzial Differenz der alkoxydierten Siliziumoberfläche

Mit der Kontakt-Potenzial Differenz soll die Stabilität der passivierten Substrate mit maximaler Bedeckung (siehe Kapitel 4.4.12.1) untersucht werden. Als erster Vergleichspunkt wurde zuvor die CPD einer frisch mit Wasserstoff terminierten Silizium-(100)-Oberfläche\* bestimmt und als Referenzpunkt festgelegt. Damit besitzt eine wasserstoffterminierte Silizium-(100)-Oberfläche als Bezugssystem eine CPD von  $(0,00 \pm 0,02)$  V. Ein zweiter Vergleichswert wurde für eine oxidierte Silizium-(100)-Oberfläche† gegenüber der wasserstoffterminierten Oberfläche mit einem Wert von  $(-0,25 \pm 0,02)$  V gemessen.

Die Kontakt-Potenzial-Differenzen der alkoxydierten Siliziumoberflächen liegen alle um ca. 0,3 V oberhalb des Vergleichspunktes der wasserstoffterminierten Oberfläche. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Elektronenverteilung an der Grenzschicht. Wasserstoff wirkt bei der Terminierung als Elektronendonator, wodurch die Austrittsarbeit der terminierten Siliziumoberfläche im Vergleich zu einer reinen Siliziumoberfläche‡ um ca. 0,3 eV auf 4,3 eV [112] abnimmt. Dagegen wirkt die Alkoxygruppe als Elektronenakzeptor, welches zu einem Anstieg der Austrittsarbeit führt. Somit muss sich nach der Alkoxydierung die CPD gegenüber der wasserstoffterminierten Oberfläche vergrößern, was der Fall ist [113]. Eine CPD, die deutlich über den einer reinen Siliziumoberfläche liegt, ist nicht zu erwarten, da nicht alle Si-H<sub>2</sub>-Bindungen der Oberfläche durch Si-OR-Bindungen auf Grund des Platzbedarfs der Alkoxygruppen während der Passivierung ersetzt wurden.

\*für nähere Information zur Präparation siehe Kapitel 4.3

†für nähere Information zur Präparation siehe Kapitel 4.1

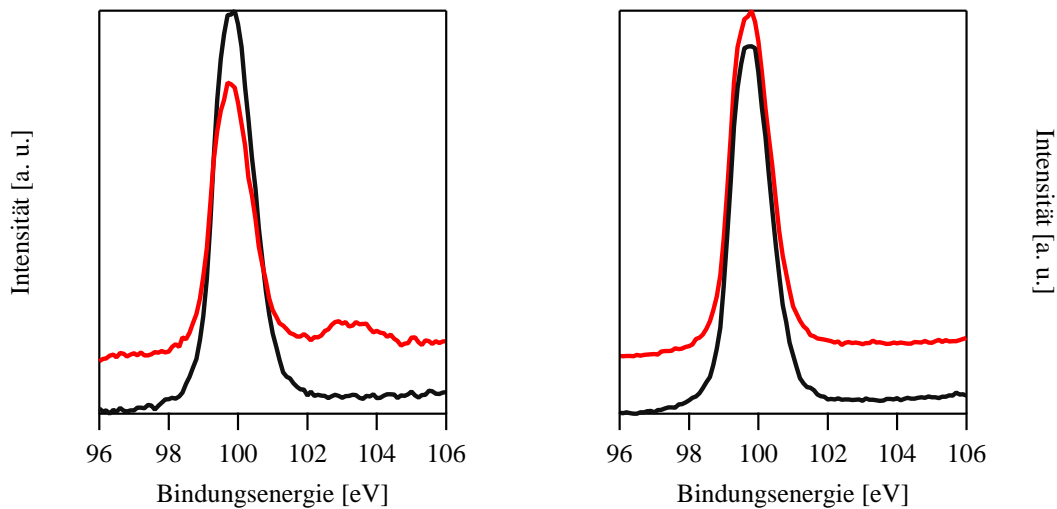
‡Austrittsarbeit  $\approx 4,6$  eV [96]

Die CPD in Abhängigkeit vom Reaktanten ist in Abb. 5.2 rechts dargestellt. Zu erkennen ist, dass die CPD eine fallende Tendenz mit steigender Kettenlänge des Reaktanten aufweist. So liegt die CPD direkt nach der Passivierung der Reaktanten 1-Propanol und 1-Butanol (erste Wachstumsgruppe) bei einem Wert von  $(0,32 \pm 0,02)$  V. Anschließend fällt die CPD mit Zunahme der Kettenlänge des Reaktanten (zweite Wachstumsgruppe). So liegt die CPD bei einem Wert von  $(0,28 \pm 0,02)$  V bei der Verwendung des Reaktanten 1-Oktanol, bei einem Wert von  $(0,26 \pm 0,02)$  V bei der Verwendung des Reaktanten 1-Dodecanol und bei einem Wert  $(0,25 \pm 0,02)$  V bei der Passivierung durch den Reaktanten 1-Hexadecanol. Diese Reduktion kann durch den Vergleich mit der Entwicklung des Bedeckungsgrades (siehe Kapitel 4.4.12.1) auf die Abnahme des Bedeckungsgrades mit steigender Kettenlänge des Reaktanten zurückgeführt werden. Einem geringeren Bedeckungsgrad entspricht die Reduktion der Anzahl der durch eine Alkoxygruppe passivierten Siliziumatome auf der Oberfläche. Damit geht eine Reduktion des Bedeckungsgrades um ca. 4 % einher mit einer Absenkung der CPD um 0,02 V.

Die Veränderung der CPD durch die Reaktion mit Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsluft in Abhängigkeit der Zeit  $t$  ist in Abb. 5.2 links, am Beispiel eines Reaktanten aus der ersten Wachstumsgruppe (1-Propanol) und eines Reaktanten aus der zweiten Wachstumsgruppe (1-Hexadecanol) dargestellt. Im zeitlichen Verlauf ist deutlich zu erkennen, dass die CPD der durch 1-Propanol passivierten Oberfläche einer sehr geringen Abnahme unterliegt. So fällt die CPD im Verlauf von 96 Stunden nur um 0,03 V, wohingegen die CPD der durch 1-Hexadecanol passivierten Oberfläche um 0,21 V abnimmt. Somit zeigt die erste Wachstumsgruppe ein deutlich stabileres Verhalten an Luft als die zweite Wachstumsgruppe. Dies ist eine Bestätigung für die im vorangegangenen Kapitel 4 festgestellten Abnahme des erreichbaren maximalen Bedeckungsgrades mit steigender Kettenlänge des Reaktanten. Da bei einem kleineren Bedeckungsgrad weniger Oberflächenatome passiviert wurden, können diese nicht alkoxidierten Siliziumatome leichter mit den Sauerstoff und Wasser der Umgebungsluft reagieren und  $SiO_2$  bilden.

Zum Nachweis einer derartigen chemischen Änderung während der Lagerung an Luft wurde nach 96 Stunden ein XPS-Spektrum der jeweiligen Probe angefertigt. Hierzu wurde die Probe zuvor nochmals mit Essigsäureethylester und anschließend mit Dichlormethan gereinigt (siehe Kapitel 4.4). In Abb. 5.3 ist die Si-2p-Linie bei Bindungsenergien zwischen 96 und 106 eV zu sehen. Das Spektrum der durch 1-Hexadecanol passivierten Siliziumoberfläche (links) zeigt nach einer Lagerung von 96 Stunden an Luft (rote Kurve) eine deutliche Intensitätsänderung. Die Intensität der Hauptlinie bei einer Bindungsenergie von ca. 99,8 eV ist nach 96 Stunden an Luft gegenüber der ursprünglichen Linie deutlich gesunken. Des Weiteren hat sich eine PES-Linie bei einer Bindungsenergie von ca. 103,5 eV gebildet. Diese „neue Linie“ kann auf die chemische Verschiebung der Si-2p-Linie auf Grund der Bildung von  $SiO_2$  [114] an der Oberfläche zurückgeführt werden. Die Intensität des  $SiO_2$ -Linienanteil gegenüber der Hauptlinie beträgt 8 %.

Der Intensitätsanteil der  $SiO_2$ -Teillinie einer nass-chemisch vollständig oxidierten Silizium-



**Abbildung 5.3:** Vergleich der XPS-Spektren der Si-2p-Linien, einer Probe direkt nach der Passivierung (schwarz) und nach der Lagerung von 96 Stunden an Luft (rot), **links:** für die Passivierung durch den Reaktanten 1-Hexadecanol und **rechts:** für die Passivierung durch den Reaktanten 1-Propanol.

(100)-Oberfläche wurde als Vergleichspunkt mit 13 % bestimmt (siehe Abb. 4.1). Unter der Annahme, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen den Intensitätsanteil der  $SiO_2$ -Teillinie und der Oberflächenbedeckung mit  $SiO_2$  gibt, kann die durch 1-Hexadecanol passivierte Oberfläche nach 96 Stunden Lagerung an Luft zu maximal 62 % mit  $SiO_2$  bedeckt sein. Dieser Extremfall berücksichtigt nicht die Abnahme der Intensität der Siliziumhauptlinie durch eine passivierende Monolage. Die Intensität der C-1s-Linie (nicht gezeigt) ist nach 96 Stunden Lagerung an Luft um 30 % gesunken. Bei einem linearen Zusammenhang zwischen der Intensität der C-1s-Linie und der Bedeckung mit SAM, sinkt der Bedeckungsgrad von ursprünglich ca. 79 % (siehe Abschnitt 4.4.12.1) auf ca. 55 %. Somit erfahren 55 % der Siliziumatome des Substrates eine Intensitätsabschwächung von 60 %\*. Wird diese Abschwächung für den Vergleich mit der vollständig oxidierten Siliziumoberfläche berücksichtigt, ergibt sich, dass ca. 49 % der Siliziumoberfläche nach 96 Stunden mit  $SiO_2$  bedeckt sind.

Hingegen sind im Spektrum der durch 1-Propanol passivierten Siliziumoberfläche (rechts) nach einer Lagerung von 96 Stunden an Luft nur sehr geringfügige Änderungen sichtbar, die sich im Rahmen der Messgenauigkeit bewegen. Ein  $SiO_2$ -Linienanteil ist nicht nachweisbar. Damit kann die Änderung der CPD bei der Lagerung an Luft auf die Oxidierung der nicht passivierten Siliziumatome der Oberfläche zurückgeführt werden.

\*Der Betrag der Abschwächung wurde aus der Umstellung der Gl. 3.30 nach der Intensität des passivierten Substrates  $I_B$ , mit der Normierung von  $I_B^\infty$  auf 1, einer erwarteten Schichtdicke der SAM von 1,76 nm und einer Dämpfungslänge von 3,96 nm abgeschätzt.



# 6 Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung (Abschnitt 6.1) und der elektrischen Charakterisierung (Abschnitt 6.2) der hergestellten Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden.

## 6.1 Die Herstellung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

Die Herstellung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden (kurz MMS-Dioden) wurde in folgenden vier Teilschritten durchgeführt:

1. Präparation des Halbleiters
2. Passivierung des Halbleiters mit selbstorganisierenden Monoschichten (SAM)
3. Herstellung der metallischen Kontaktierung der Monolage (Top-Kontakt)
4. Herstellung des ohmschen Rückkontakts des Halbleiters.

Die ersten beiden Punkte, die Präparation und die Passivierung des Halbleiters wurden ausführlich in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellt und untersucht. Dieses Kapitel beschreibt den dritten und vierten Punkt der Herstellung, die elektrische Kontaktierung der Monolagen-Halbleiter-Struktur.

Als Ausgangspunkt für die Kontaktierung wurden, falls nicht anders angegeben, ausschließlich passivierte Silizium-(100)-Oberflächen verwendet, die unter Bedingungen hergestellt wurden, die einen maximalen Bedeckungsgrad mit den jeweiligen Passivanten gewährleisten. Somit liegt der verwendete Bedeckungsgrad in Abhängigkeit vom verwendeten Passivanten zwischen ca. 100 % für 1-Propanol und ca. 79 % für 1-Dodecanol (siehe Kapitel 4).

Der dritte Schritt, die elektrische Kontaktierung der Monolage, erfolgte durch eine thermische Beschichtung der passivierten Halbleiter in einer Ultra-Hoch-Vakuum-(UHV)-Anlage. Hierzu wurde die passivierte Probe auf einem Probenhalter mit einer Lochmaske aus Edelstahl montiert. Die Montage erfolgte innerhalb der inertesten Umgebung der zur Passivierung verwendeten Handschuhbox (siehe Kapitel 4.2). Die Lochmaske besaß eine Matrix von 20 x 20 Löchern mit einem Durchmesser von ca. 100  $\mu\text{m}$  je Loch. Nach der Montage wurden die Proben in die UHV-Apparatur eingeschleust.

Der zur Bedampfung verwendete Bereich der UHV-Anlage bestand aus zwei durch ein Ventil voneinander getrennten Teilkammern. Die untere Kammer beinhaltete die Verdampfer, die obere den rotierbaren Probenhalter sowie eine zur Bestimmung der Depositionsrate verwendete Quarzwaage. Durch die Trennung der beiden Bereiche wird eine Kontaminierung der

## 6 Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

Metall	Au	Fe	Co
Filamentstrom $I_{Fil}$ [A]	8	7,2	7,2
Beschleunigungsspannung U [kV]	1,6	1,6	1,6
Depositionsrate [nm/min]	0,17	0,23	0,13
Druck in Depositionskammer [mbar] (während der Deposition)	$1 * 10^{-8}$	$1 * 10^{-8}$	$4 * 10^{-8}$

**Tabelle 6.1:** Experimentelle Parameter für die Deposition der Elektrodenmaterialien, Filamentstrom und Beschleunigungsspannung der Elektronenstrahlverdampfer, Depositionsrate laut Quarzwaage, Druck in UHV-Anlage während der Deposition

Probenoberfläche während der nötigen „Aufwärmphase“ der Verdampfer vermieden. Als Bedampfungsquellen kamen drei Elektronenstrahlverdampfer der Firma tectra zum Einsatz. Jede Quelle wurde ausschließlich für die Deposition eines Elektrodenmaterials verwendet. Deponiert wurden Gold (Au)\*, Eisen (Fe)<sup>†</sup> und Cobalt (Co)<sup>‡</sup>. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von reinem Au (99,999 %) wurden die verwendeten Goldpellets aus einem Grafitigel für die Beschichtung verdampft. Der Tiegel wurde vor der Verwendung mit Gold unter UHV Bedingung und unter maximaler thermischer Belastung durch die Bedampfungsquelle ( $I_{Fil} = 9A$ ,  $U = 2kV$ ) ausgegast. Nach dem Befüllen des Tiegels und der Befestigung der Fe- und Co-Stäbe wurden diese mit ca. 20 % höherer Leistung als unter den verwendeten Depositionsbedingungen (siehe Tabelle 6.1) ebenfalls ausgegast. Unabhängig vom Elektrodenmaterial wurden jeweils ( $20 \pm 5$ ) nm der Metalle aufgedampft. Zum Schutz vor chemischen Reaktionen wurden die Co- und die Fe-Elektroden mit einer Schutzschicht aus Au überzogen. Die Dicke der Schutzschicht betrug ( $20 \pm 5$ ) nm. Die genauen Einstellungen der Elektrodenverdampfer während der Deposition sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Verdampfer waren ringförmig auf einer Ebene im gleichen Abstand zum Probenhalter angeordnet. Des Weiteren besaßen alle drei Verdampfer den gleichen Neigungswinkel von der Oberflächennormalen des Probenhalters. Durch die geometrische Ausrichtung der Verdampfer und einer geeigneten Wahl des Abstandes zwischen Lochmaske und Probenoberfläche war für jeden Verdampfer ein anderer Teil der Probenoberflächen nicht abgeschirmt und konnte durch diesen kontaktiert werden. Das angewandte Prinzip ist in Abb. 6.1 veranschaulicht. Hierdurch war es möglich bis zu drei voneinander getrennte unterschiedliche elektrische Kontakte durch ein Loch aufzubringen. Der Durchmesser der aufgebrauchten Elektroden betrug etwa ( $150 \pm 30$ )  $\mu\text{m}$ . Die genaue Fläche der Elektroden wurde für jeden untersuchten Kontakt mikroskopisch bis auf 5 % genau nach der elektrischen Charakterisierung bestimmt. Der Abstand zwischen den verschiedenen Elektroden, die durch ein Loch aufgedampft wurden, lag in Abhängigkeit von der Distanz zwischen Maske und Probe zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$ . Der letzte Schritt ist die ohmsche Kontaktierung des n-dotierten Siliziums. Diese wurde durch das Auftragen eines kleinen Tropfens eines eutektischen InGa-Gemisches auf die Rückseite der

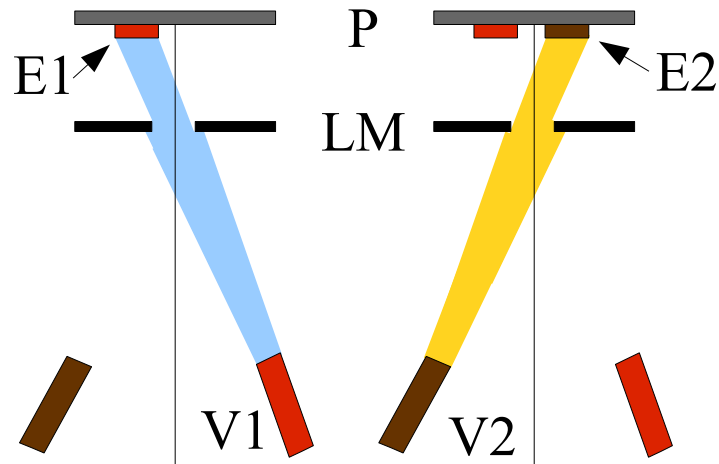
\*Bezugsquelle: Sigma-Aldrich, Reinheit 99,999 %, Pelletform 0,3 x 0,6 mm

<sup>†</sup>Bezugsquelle: Sigma-Aldrich, Reinheit 99,98 %, Stabform mit 6,3 mm Durchmesser

<sup>‡</sup>Bezugsquelle: Sigma-Aldrich, Reinheit 99,95 %, Stabform mit 5 mm Durchmesser

## 6.1 Die Herstellung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

Siliziumprobe realisiert, welches mechanisch mit feinkörnigen Sandpapier in die Siliziumprobe eingebracht wurde. Die dadurch erzeugte defekt Schicht zeigt ein quasi ohmsches Verhalten, d. h. eine lineare Abhängigkeit des Stromes von der angelegten Spannung [115].



**Abbildung 6.1:** Prinzipskizze des Aufdampfens der Elektroden (E1, E2) durch die Verdampfer (V1, V2) auf eine Probe (P) über eine Lochmaske (LM)

## 6.2 Die elektrische Charakterisierung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

Die elektrischen Eigenschaften von Schottky-Dioden\* (SD), Metall-Isolator-Halbleiter-(MIS)<sup>†</sup>-Dioden und Metall-Monolagen-Halbleiter-(MMS<sup>‡</sup>)-Dioden werden durch den dominierenden Transportmechanismus über die Grenzschicht zwischen Metall und Halbleiter oder zwischen der Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur bestimmt [108, 116, 117]. Im Folgenden werden diese möglichen Transportmechanismen und die zugehörigen physikalischen Modelle vorgestellt, mit denen eine Charakterisierung der untersuchten Strukturen möglich ist. Die Darstellung beruht auf den Lehrbüchern von Sze [108] und Schroder [116], falls nicht explizit eine andere Quelle angegeben wurde.

### 6.2.1 Die Transportmechanismen

Der Transport von Ladungsträgern durch Halbleiterkontakte kann in zwei Arten eingeteilt werden, den Minoritäts- und den Majoritäts-Ladungsträgertransport. Im Fall eines n-dotierten Halbleiters sind die Majoritäts-Ladungsträger die Elektronen und die Minoritäts-Ladungsträger die Löcher. Der Minoritäts-Ladungsträgertransport beruht auf Diffusions- und Rekombinationsprozessen in der Grenzschicht und ist durch die Eigenschaften des Halbleiters bestimmt. Der Majoritäts-Ladungsträger-Transport ist dagegen durch die Eigenschaften des Metallkontakts und der isolierenden Schicht festgelegt und kann auf der thermischen Elektronenemission, der thermischen Feldemission, der Feldemission und dem Tunnelprozess beruhen. [117]

Der bestimmende Transportmechanismus ist abhängig von den konkreten Halbleitereigenschaften, wie der Ladungsträgerkonzentration und der angelegten Spannung [118, 116], z. B. dominiert den Majoritäts-Ladungsträger-Transport der Prozess der Feldemission bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen mit  $N_D > 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$  des Halbleiters oder hohen Spannungen, bei geringen Ladungsträgerkonzentrationen des Halbleiters mit  $N_D < 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$  oder geringen Spannungen dagegen der Prozess der thermischen Elektronenemission [116]. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden Si-Wafer mit einer Ladungsträgerkonzentration von ca.  $2 * 10^{15} \frac{1}{\text{cm}^3}$  verwendet. Weiterhin wurde die elektrische Charakterisierung mit Spannungen von maximal 1 V durchgeführt. Damit können als mögliche Majoritäts-Prozesse die thermische Elektronenemission und die Feldemission ausgeschlossen werden.

Eine Unterscheidung der Transportmechanismen ist experimentell durch die Analyse von Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien möglich, da deren Verhalten maßgeblich durch den bestimmenden Transportmechanismus beeinflusst wird.

---

\*auch als Schottky-Kontakt bezeichnet

<sup>†</sup>MIS eng. für Metal-Insulator Semiconductor

<sup>‡</sup>MMS eng. für Metal-Monolayer Semiconductor



### 6.2.1.1 Die Schottky-Diode

Eine Schottky-Diode (SD) ist ein Metall-Halbleiter-Kontakt, dessen elektrisches Verhalten durch die Arbeiten von Walter Schottky in der 1930er Jahren erklärt werden konnte [119, 120, 121]. Dieses Standardmodell beschreibt das Diodenverhalten, d. h. die Widerstandsabhängigkeit des Metall-Halbleiter-Kontakts in Abhängigkeit von der Stromrichtung, durch eine Potenzialbarriere an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter. Die charakteristischen Größen, die für die Beschreibung dieses Kontakts verwendet werden, sind in Abb. 6.2 dargestellt. Diese Größen sind für den Metallbestandteil die Austrittsarbeit des Metalls  $\phi_M$  und dessen Fermi-Niveau  $E_{F,M}$ . Für den Halbleiterbestandteil ist dies die Austrittsarbeit des Halbleiters  $\phi_{HL}$ , die Elektronenaffinität des Halbleiters  $\chi_{HL}$  und dessen Fermi-Niveau  $E_{F,HL}$ . Die nachfolgende Betrachtung bezieht sich auf einen Schottky-Kontakt im thermischen Gleichgewicht, mit dem für diese Arbeit relevanten Fall eines n-dotierten Halbleiters und der Annahme, dass die Austrittsarbeit des Metalls  $\chi_M$  größer ist als die des Halbleiters  $\chi_{HL}$ .

Wird der HL mit dem Metall verbunden, so kommt es an der Grenzschicht zwischen Metall und Halbleiter zu einem Potenzi sprung  $\phi_b$ . Der Betrag des Potenzi sprungs, die Barrierenhöhe, entspricht der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls  $\phi_M$  und der Elektronenaffinität des Halbleiters  $\chi_{HL}$ .

$$\phi_b = \phi_M - \chi_{HL} \quad (6.1)$$

Diese Beschreibung gilt exakt nur für wenige Schottky-Dioden [122]. In den meisten Fällen ist die Barrierenhöhe geringer als die nach Gl. 6.1 berechnet wurde. Eine Korrektur für dieses Verhalten ermöglicht der Grenzschichtparameter  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{d\phi_b}{d\phi_M}. \quad (6.2)$$

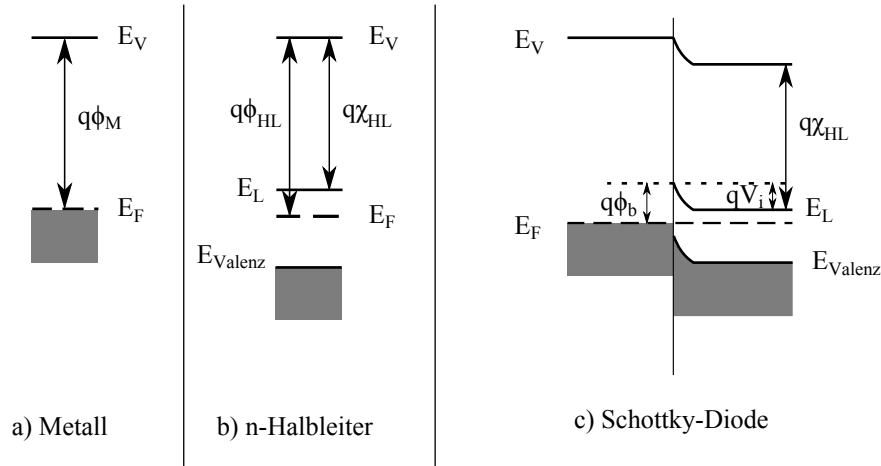
Der Grenzschichtparameter  $\gamma$  liegt für ionische Halbleiter näher beim Idealwert von 1, als für kovalent gebundene Halbleiter [123, 124, 125]. Im Allgemeinen wird dieser Effekt durch das Vorkommen und die Aktivität von Oberflächenzuständen erklärt [126].

Der Ausgleich der Fermi-Niveaus durch die Kontaktierung des Metalls mit den Halbleiter, bewirkt einen Potenzi sprung in der Grenzschicht der SD. Hierdurch kommt es zu einem Ladungsträgertransport vom Halbleiter zum Metall.

$$E_F = E_{F,M} = E_{F,HL} \quad (6.3)$$

In der Grenzschicht des Halbleiters kommt es zu einer „Verarmung“ an Elektronen. Durch diese Verarmung sind in der Grenzschicht des Halbleiters positiv ionisierte Atomrümpfe vorhanden. Der Bereich, in dem diese ionisierten Atomrümpfe vorliegen, wird als Raumladungszone oder Verarmungsschicht bezeichnet. Die Verarmung bewirkt eine Verbiegung der Elektronenbänder des Halbleiters in der Grenzschicht. Der Betrag der Bandverbiegung ist die Built-In-Spannung  $V_{bi}$  und ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls  $\phi_M$

## 6 Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden



**Abbildung 6.2:** Schematische Energiediagramme a) eines Metalls, b) eines Halbleiters und c) einer Schottky-Diode

und der Potentialdifferenz zwischen dem Leitungsband des Halbleiters  $E_L$  und dem Fermi-Niveau  $E_F$ .

$$q V_{bi} = q \phi_b - (E_L - E_F) \quad (6.4)$$

### 6.2.1.2 Die Strom-Spannungs-Beziehung einer Schottky-Diode

Eine allgemeingültige Beschreibung der Strom-Spannungs-Beziehung einer SD über den gesamten Spannungsbereich ist nur sehr eingeschränkt möglich und kann nur numerisch gelöst werden [127, 128].

Eine Vereinfachung der Analyse wird möglich, indem nur der Teilbereich der I-V-Kennlinie betrachtet wird, in dem eine Linearisierung der thermischen Emission möglich ist. Bei SD-, MIS- und MMS-Dioden ist dies der Fall, wenn der Großteil der angelegten Spannung über den Halbleiter (Raumladungszone) oder den Isolator abfällt und der Halbleiter sich nicht im Bereich der Akkumulation befindet [117]. In diesem Spannungsbereich gilt die exponentielle Dioden-Gleichung:

$$I_{SD} = I_S \left( \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right), \quad (6.5)$$

dabei ist  $V$  die angelegte Spannung,  $q$  ist die Elementarladung der Elektronen,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin,  $n$  der Idealitätsfaktor und  $I_S$  der Sättigungsstrom. Der Sättigungsstrom kann durch den Schnittpunkt mit der Strom-Achse bei einer Spannung von 0 V im linearen Anteil des logarithmischen Strom-Spannungs-Grafen bestimmt werden. Der Sättigungsstrom ist eine Funktion der Elektrodenfläche  $A$ , der effektiven Richardsonkonstante  $A^*$ , der effektiven Barrierenhöhe  $\phi_0^*$  bei 0 V und der Temperatur  $T$ :

## 6.2 Die elektrische Charakterisierung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

$$I_S = A A^* T^2 \exp\left(\frac{q\phi_0^*}{n kT}\right). \quad (6.6)$$

Bei bekannter Elektrodenfläche  $A$ , bekannter Temperatur  $T$  und bekannter effektiven Richardsonkonstante  $A^*$  kann hieraus die effektive Barrierenhöhe  $\phi_0^*$  errechnet werden.

$$\phi_0^* = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A A^* T^2}{I_S}\right) \quad (6.7)$$

Der Idealitätsfaktor  $n$  gibt die Abweichung der Messdaten zum idealen Verhalten einer Schottky-Diode mit  $n=1$  an und kann bestimmt werden durch den Anstieg im linearen Bereich des logarithmischen Strom-Spannungs-Grafen.

$$n = \frac{q}{kT} \left( \frac{dV}{d(\ln I)} \right) \quad (6.8)$$

Im Allgemeinen ist der Idealitätsfaktor  $> 1$  und ist als qualitatives Bewertungskriterium weniger gut geeignet, da die Ursachen für eine Änderung sehr vielseitig sind und in den meisten Fällen nicht explizit gemessen werden können, wie z. B. Grenzflächenzustände, Defekte und die Kombination von mehr als einem Transportmechanismus [117].

Eine Übersicht der möglichen Transportmechanismen und deren Auswirkungen auf den Idealitätsfaktor  $n$ , die effektive Barrierenhöhe  $\phi_0^*$  und den Sättigungsstrom  $I_S$  ist in Tabelle 6.2 gegeben.

Art	Transportmechanismus	$n$	$\phi_0$	$I_S \propto$
Majorität	thermische Emission	1	$\phi_b$	$A T^2$
	thermische Feldemission	$>1$	$\rightarrow 0$	$> A T^2$
	thermische Emission mit Tunneln	$>1$	$\phi_b$	$A T^2 \exp(-\beta d)$
Minorität	Diffusion	1	$\phi_{gap}$	
	Rekombination	2	$\phi_{gap}/2$	

**Tabelle 6.2:** Übersicht der möglichen Transportmechanismen durch einen Halbleiterkontakt und die zugehörigen Abhängigkeiten des Idealitätsfaktors  $n$ , der Austrittsarbeit  $\phi_0$  und des Sättigungsstromes  $I_S$  für eine Diode nach [117], mit der Barrierenhöhe  $\phi_b$ , der Temperatur  $T$ , der Richardsonkonstanten  $A^*$ , der inversen Tunneldämpfungslänge  $\beta$ , der Schichtdicke  $d$  und den Betrag der Bandlücke im HL  $\phi_{gap}$ .

### 6.2.1.3 Die Metall-Isolator-Halbleiter-Diode

Eine Schottky-Diode und eine Metall-Isolator-Halbleiter-Diode unterscheiden sich durch das zwischen Metall und Halbleiter befindliche Dielektrikum. Das Dielektrikum trennt den Metall-Kontakt räumlich und elektrisch vom Halbleiter. Hierdurch ändert sich der dominierende Transportmechanismus in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der Dicke des Dielektrikums. Bei den untersuchten Schichtdicken des Isolators von weniger als 2 nm sind die dominierenden Prozesse die thermische Emission bei kleinen Spannungen von weniger als

## 6 Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

0,5 V und Tunneln bei höheren Spannungen von mehr als 0,7 V [129]. Somit unterscheidet sich eine MIS-Diode bei kleinen Spannungen nicht wesentlich von einer SD, da in diesem Spannungsbereich der gleiche Transportmechanismus dominiert. Ein signifikanter Unterschied in der I-V-Charakteristik tritt erst bei höheren Spannungen auf, bei denen die Isolator-Schicht als Strombarriere wirksam wird und der dominierende Transportmechanismus von thermischer Emission in den Tunnel-Prozess übergeht.

Eine Analyse einer MIS-Diode mit dem thermischen Emissionsmodell einer SD ist in dem Bereich der kleinen Spannungen somit möglich. Im Vergleich zu einer SD ist aber auch bei kleinen Spannungen ein Beitrag des Tunnelstroms zu erwarten. Dieser Beitrag führt zu einem Anstieg des Idealitätsfaktors und zu einer Reduktion der effektiven Barrierenhöhe im Vergleich zu den Werten einer SD [16, 36].

Für den Spannungsbereich, in dem der Tunnelprozess die I-V-Charakteristik bestimmt, wird ein anderes physikalisches Modell benötigt. Dieses Modell ist das lineare Simmons-Modell, das in den folgenden Abschnitten vorgestellt wird.

Die vollständige I-V-Kennlinie einer MIS-Diode ist somit eine Serienschaltung der beiden wesentlichen Transportvorgänge, der thermischen Emission und des Tunnelns [130].

### 6.2.1.4 Der Tunnelstrom

Ein Tunnelstrom in einer MIS-Struktur entsteht, wenn Ladungsträger auf eine Potenzialbarriere treffen, deren Höhe  $\phi_I$  größer ist als die kinetische Energie der Ladungsträger. Die Ladungsträger können diese also nicht überwinden. Da aber die Wellenfunktion, mit der die Ladungsträger quantenmechanisch beschrieben werden, nicht an der Grenzfläche zum Isolator verschwindet, sondern exponentiell in diesen abfällt, besteht die Möglichkeit, dass diese die Barriere durchtunneln und somit ein Strom fließt. Dabei ist die Stärke des Tunnelstroms exponentiell von der Dicke der Isolatorschicht abhängig.

Da im Allgemeinen die Tunnelbarriere auf Grund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der verwendeten Materialien eine Trapezform besitzt, können zwei Arten des Tunnels unterschieden werden: das direkte Tunneln und der sogenannte Fowler-Nordheim Tunnelprozess. Die beiden Tunnelarten unterscheiden sich dabei durch die Dicke der Potenzialbarriere, die beim jeweiligen Prozess überwunden werden muss. Beim direkten Tunneln entspricht diese der Ausdehnung des Dielektrikums  $d_I$ . Dagegen ist die effektive Länge dieser Schicht beim Fowler-Nordheim-Tunneln durch die Trapezform der Barriere reduziert, wodurch eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit besteht. Welcher Prozess dominant ist, ist abhängig von der angelegten Spannung  $U$ . Ist die angelegte Spannung  $U$  sehr viel kleiner als die Tunnelbarriere  $\phi_I$ , so dominiert das direkte Tunneln. Wird dagegen eine Spannung verwendet, die größer als die Hälfte der Barrierenhöhe ist, so dominiert der Fowler-Nordheim Tunnelprozess.

### 6.2.1.5 Das lineare Simmons-Modell

Der Tunnelprozess in einer MIS-Diode begrenzt den Stromfluss gegenüber einer Schottky-Diode bei höheren Spannungen. Zur Beschreibung des Stromflusses im durch den Tunnelprozess begrenzten Spannungsbereich kommt das lineare Simmons-Modell\* zum Einsatz. Dieses Modell wurde von J. G. Simmons im Jahr 1963 erstellt [131, 132, 133] und beschreibt den inelastischen Transport von Ladungsträgern durch eine nichtleitende Barriere [128]. In der linearen Formulierung ist der Tunnelstrom  $I_t$  nur von der Schichtdicke  $d$  des Dielektrikums und der inversen Tunneldämpfungslänge  $\beta$  abhängig:

$$I_t = I_0 \exp(-\beta d) , \quad (6.9)$$

mit der inversen Tunneldämpfungslänge  $\beta$ :

$$\beta = 4\pi \sqrt{\frac{2m^* (\phi_t - \frac{qV}{2})}{h^2}}. \dagger [129] \quad (6.10)$$

Die inverse Tunneldämpfungslänge  $\beta$  wird bestimmt durch die Tunnelbarriere  $\phi_t$  und der effektiven Elektronenmasse  $m^*$ . Voraussetzung für die Anwendung des linearen Simmons-Modells ist das Vorhandensein eines Satzes von I-V-Kennlinien in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Wird das Modell auf MMS-Dioden angewandt muss für die Analyse ein Satz von I-V-Kennlinien mit verschiedener Kettenlänge der Monolage vorhanden sein [128]. Aus dem logarithmischen Strom-Schichtdicken-Grafen bei fester Spannung kann durch eine lineare Regression die inverse Tunneldämpfungslänge  $\beta$  bestimmt werden.

Aus der quadratischen Darstellung der gewonnenen inversen Tunneldämpfungslängen gegen die der Spannung ist die Extraktion der Tunnelbarriere  $\phi_t$  und der effektiven Elektronenmasse durch eine lineare Regression möglich.

### 6.2.1.6 Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Diode

Das elektrische Verhalten einer Metall-Monolagen-Halbleiter-Diode unterscheidet sich von dem einer Metall-Isolator-Halbleiter-Diode durch die elektrischen Eigenschaften der Moleküle der passivierenden selbstorganisierenden Monoschicht. Die elektrischen Zustände eines Moleküls sind durch dessen Molekülorbitale bestimmt. Die Orbitale, die das elektrische Verhalten maßgeblich beeinflussen, sind das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO<sup>‡</sup>) und das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO<sup>§</sup>). Die Tunnelbarriere einer MMS-Diode  $\phi_{SAM}$  ergibt sich somit aus dem Abstand des LUMO-Energie-Niveau zum Leitungsband des HL an der Grenzschicht. [134, 135, 136, 137, 138]

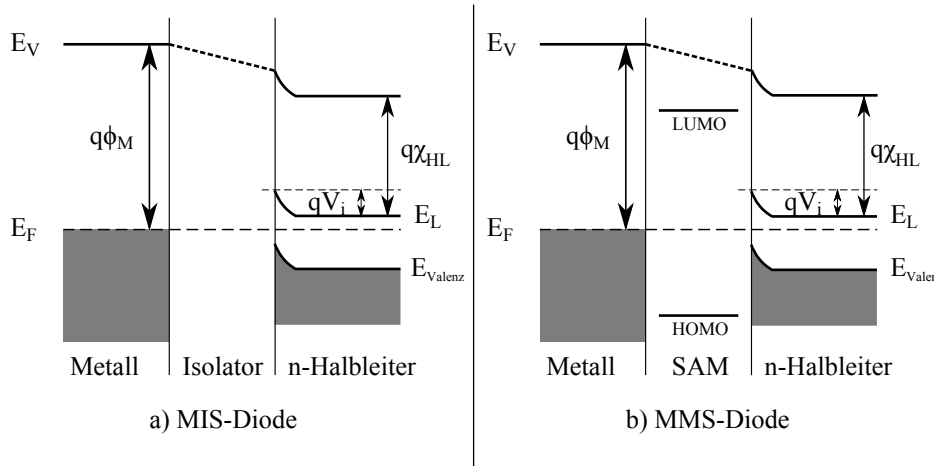
---

\* auch als Simmons-Schottky-Modell bezeichnet

† plancksche Wirkungsquantum  $h$

‡ eng. für **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital

§ eng. für **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital



**Abbildung 6.3:** Schematische Energiediagramme a) einer MIS-Diode und b) einer MMS-Diode mit n-dotiertem Halbleiter

$$\phi_{SAM} = E_{LUMO} - E_L - qV_i \quad (6.11)$$

Eine Anpassung des zur Beschreibung einer MIS-Diode genutzten Simmons-Modells ist somit einfach möglich, indem die Tunnelbarrierenhöhe  $\phi_t$  durch die Tunnelbarrierenhöhe der MMS-Diode  $\phi_{SAM}$  ersetzt wird. Somit ergibt sich die inverse Tunneldämpfungslänge  $\beta$  für MMS-Dioden:

$$\beta = 4\pi \sqrt{\frac{2m^* (\phi_{SAM} - \frac{qV}{2})}{h^2}}. \quad (6.12)$$

### 6.2.2 Der experimentelle Aufbau

Die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien (kurz I-V-Kennlinien) der Proben erfolgte in einer LakeShore „Probe Station“ unter Hoch-Vakuum-Bedingungen. Zum Ausschluss von photoelektrischen Effekten wurden alle Messungen unter lichtfreien Bedingungen durchgeführt. Zur Kontaktierung der aufgedampften Metallelektroden kamen Messspitzen aus Paliney\* zum Einsatz. Die Rückelektrode wurde durch Leitsilber mit dem Probenhalter kontaktiert.

Als Messgerät für die Aufnahme der I-V-Kennlinie wurde ein Keithley Sourcemeter 2635 verwendet. Das Sourcemeter wurde im HighAccurat-Modus und der internen Mittelung über 10 Messwerte betrieben. Die Spannungsvariation erfolgte zwischen -0,2 und 1 V, wobei die Spannung linear in Spannungsschritten von 10 mV gesteigert oder verringert wurde.

Die nachfolgende Betrachtung und Darstellung der Messergebnisse bezieht sich immer auf den Mittelwert von fünf Dioden einer Probe.

\*Legierung aus Platin, Silber, Gold und Palladium

### 6.2.3 Die I-V-Kennlinien der Schottky-Dioden

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien bei Raumtemperatur (RT) der verschiedenen Schottky-Dioden (SD) mit Au-, Co- und Fe-Elektroden sind im Spannungsbereich zwischen  $-0,2$  und  $1$  V links in Abb. 6.4 dargestellt. In den Messkurven sind deutlich die drei Bereiche mit unterschiedlicher Charakteristik voneinander zu unterscheiden.

In der Sperrichtung der Dioden bei negativen Spannungen fließt ein Leckstrom, der durch Ladungsträgererzeugung am Rand der Raumladungszone dominiert wird [139]. Dabei ist zu beobachten, dass die Leckströme vom Elektrodenmaterial abhängig sind, mit:

$$I_{leak/Au} < I_{leak/Fe} < I_{leak/Co}. \quad (6.13)$$

In Durchlassrichtung der Dioden schließt sich im Spannungsbereich von  $0,05$  bis ca.  $0,25$  V der für die Analyse der Schottky-Diode mit dem Modell der thermischen Emission analytisch interessante Bereich an, welcher in Abschnitt. 6.2.1.2 diskutiert wurde. Dieser Spannungsbereich ist in der Abb. 6.4 rechts vergrößert dargestellt. In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass sich der lineare Bereich der Dioden mit Au-Elektroden über den gesamten Ausschnitt von  $0,05$  bis  $0,25$  V erstreckt. Dagegen erstreckt sich der Bereich mit annähernd linearem Verhalten der SD mit Fe-Elektroden nur bis  $0,2$  V und der SD mit Co-Elektroden nur bis ca.  $0,16$  V.

Im dritten Bereich ab Spannungen zwischen  $0,16$  und  $0,25$  V setzt die Begrenzung des Stromflusses durch den Halbleiter ein, deren Ursache in der gegenüber den Metallen geringeren Leitfähigkeit des Halbleiters liegt.

Da alle Dioden mit der gleichen Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters hergestellt wurden, ist die Ursache für die unterschiedliche Ausdehnung des linearen Bereiches die verschiedenen Austrittsarbeiten der verwendeten Metalle. Eine größere Austrittsarbeit verschiebt das Einsetzen der Begrenzung des Stromflusses durch den Halbleiter zu einer höheren Spannung. Somit folgt, dass:

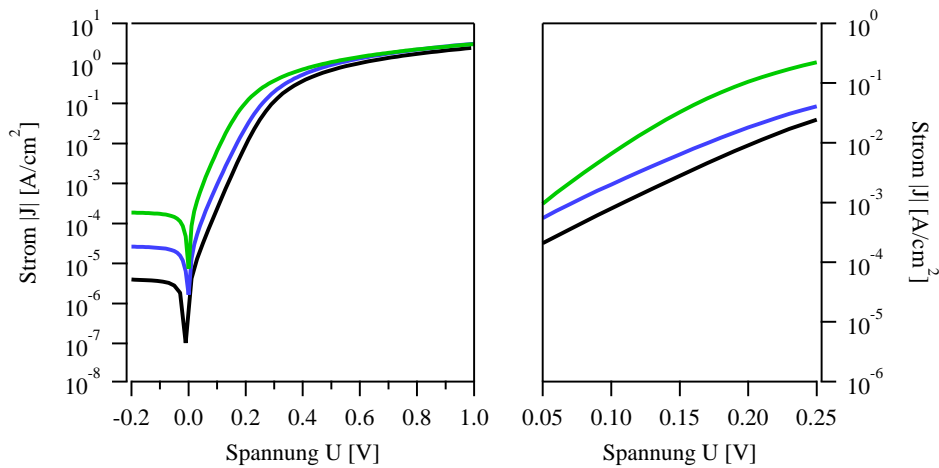
$$\phi_{Au} > \phi_{Fe} > \phi_{Co} \quad (6.14)$$

gilt. Die Analyse des mittleren Bereiches der Dioden mit Au-Elektroden durch eine lineare Kurvenanpassung im Spannungsbereich zwischen  $0,05$  und  $0,25$  V nach Gl. 6.7 ergibt eine effektive Barrierenhöhe  $\phi_b^*$  von  $(0,73 \pm 0,02)$  eV und ein Idealitätsfaktor nach Gl. 6.8 von  $1,04$ . Die effektive Barrierenhöhe liegt somit  $0,05$  eV unter dem experimentellen Vergleichswerten von Kahng [139] von  $(0,78 \pm 0,02)$  eV und den Messwerten von Palm et al. [140] von  $(0,8 \pm 0,02)$  eV \*. Der ermittelte Idealitätsfaktor von  $1,04$  dagegen stimmt mit den Referenzwert von Kahng [139] überein.

Die Dioden mit Fe-Elektroden zeigen eine effektive Barrierenhöhe  $\phi_b^*$  von  $(0,69 \pm 0,02)$  eV und einen Idealitätsfaktor  $n$  von  $1,1$ . Damit liegt die gemessene effektive Barrierenhöhe eben-

---

\*Dotierkonzentration Silizium  $N_d \approx 10^{17} \frac{1}{cm^3}$  [140]



**Abbildung 6.4:** I-V-Kennlinien der Schottky-Dioden mit Au- (schwarz), Fe- (blau) und Co-Elektrode (grün) auf einer Si-(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur (296 K)

falls leicht unterhalb des Literaturwertes von 0,73 eV [141]<sup>†</sup>.

Für die Dioden mit Co-Elektroden ergibt sich aus den Messdaten eine effektive Barrierenhöhe  $\phi_b^*$  von  $(0,64 \pm 0,02)$  eV bei einem Idealitätsfaktor von 1,09. Auch hier liegt die effektive Barrierenhöhe unterhalb des Vergleichswertes von 0,7 eV [142], der Idealitätsfaktor dagegen ist um 0,09 niedriger als die der Referenz von 1,18.

Damit wird die nach dem visuellen Verlauf der Messkurven aufgestellte Abhängigkeitsbeziehung der Barrierenhöhen (siehe Gl. 6.14) bestätigt.

$$\phi_b^*(Au) = 0,73 \text{ eV} > \phi_b^*(Fe) = 0,69 \text{ eV} > \phi_b^*(Co) = 0,64 \text{ eV} \quad (6.15)$$

Metall-Kontakt	$\phi_b^*$ [eV]	n
Au	$0,73 \pm 0,02$	1,04
Fe	$0,69 \pm 0,02$	1,10
Co	$0,64 \pm 0,02$	1,09

**Tabelle 6.3:** Übersicht des ermittelten Idealitätsfaktoren  $n$  und der effektiven Barrierenhöhen  $\phi_b^*$  der drei untersuchten SD

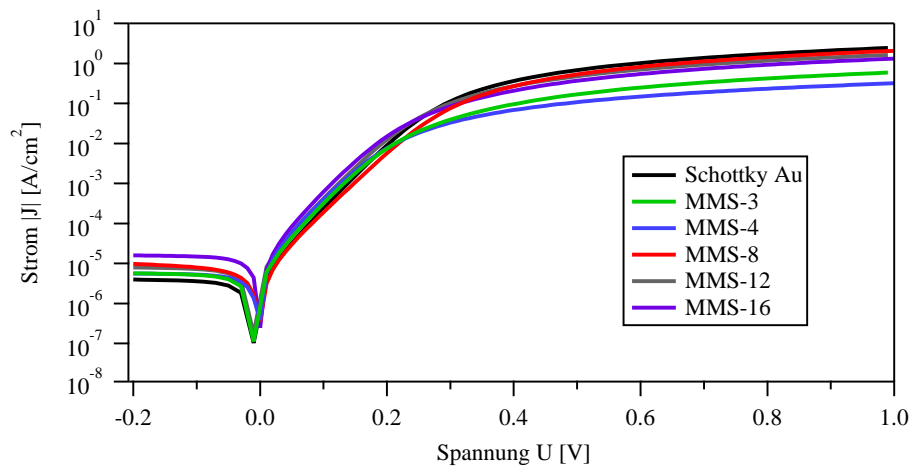
### 6.2.4 Die I-V-Kennlinien der MMS-Dioden

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Ausgangsbasis für die MMS-Dioden in Form der SD untersucht wurden, steht in diesem Abschnitt die Veränderung der elektrischen Eigenschaften durch die isolierende Monolage im Mittelpunkt. In Abb. 6.5 sind die I-V-Kennlinien der Dioden mit Au-Elektroden gegenübergestellt. Die Gegenüberstellung zeigt als Erstes, dass sich die MMS-Dioden nach ihrer Charakteristik bei hohen Spannungen in zwei Gruppen eintei-

<sup>†</sup>gemessen für einen Fe/n-Si(111)-Kontakt



## 6.2 Die elektrische Charakterisierung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden



**Abbildung 6.5:** Vergleich der I-V-Kennlinien der MMS-Dioden mit Au-Elektroden und der entsprechenden Schottky-Diode

len lassen. Die erste Gruppe besteht aus den MMS-Dioden mit langkettigen Monolagen. Dies sind die Dioden, deren Monolagen aus Molekülketten aus 8 (kurz MMS-8), 12 (kurz MMS-12) und 16 (kurz MMS-16) Kohlenstoffatomen bestehen. Die I-V-Kennlinien dieser Gruppe weisen keine eindeutige Änderung des Stromflusses im Spannungsbereich über 0,7 V und keine messbare Abhängigkeit von der Schichtdicke der Monolage auf. Der Spannungsbereich, in dem das Modell der thermischen Emission angewendet werden kann, ist im Vergleich zur SD um 0,04 V verkürzt. Die berechnete effektive Barrierenhöhe verringert sich geringfügig auf  $(0,72 \pm 0,02)$  eV für die MMS-8-Diode, auf  $(0,71 \pm 0,02)$  für die MMS-12-Diode und auf  $(0,70 \pm 0,02)$  für die MMS-16-Diode. Diese Reduktion der effektiven Barrierenhöhen mit steigender Schichtdicke liegt im Rahmen der Messgenauigkeit. Der Idealitätsfaktor  $n$  aller drei MMS-Dioden steigt um ca. 0,08 auf 1,11 an. Als Fazit für diese Gruppe bleibt festzuhalten, dass wie in der Arbeit von Kuikka et al. [143] es nicht gelungen ist, eine MMS-Diode mit langkettiger Monolage mit aufgedampften Au-Kontakten herzustellen, obwohl dies mit Hg-Elektroden [135, 17] in einer Vielzahl von Experimenten gelungen ist.

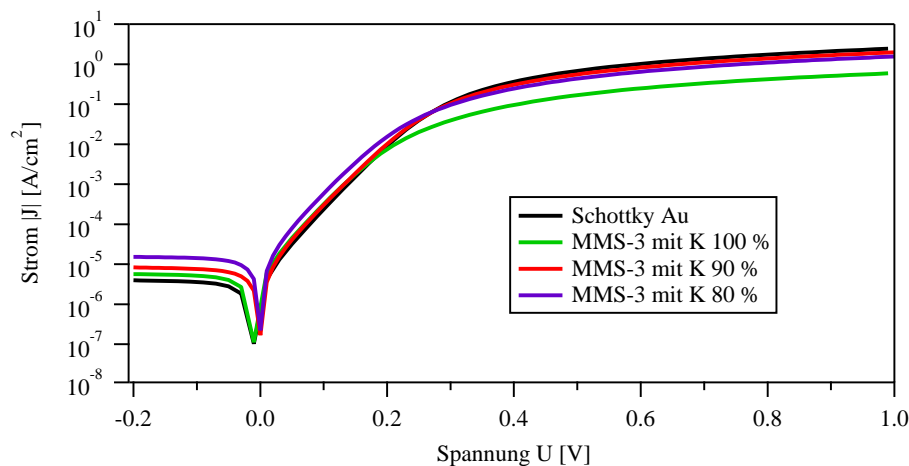
Die MMS-Dioden der zweiten Gruppe, die Dioden mit kurzkettigen Molekülketten mit 3 (kurz MMS-3) und 4 (kurz MMS-4) Kohlenstoffatomen zeigen dagegen eine Reduktion des Stromflusses bei hohen Spannungen gegenüber der SD. Des Weiteren zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit des Stromflusses von der Schichtdicke, d.h. die MMS-4-Diode besitzt gegenüber der MMS-3-Diode einen um 47 % verringerten Stromfluss bei 1V angelegter Spannung.

Die beiden Gruppen der MMS-Dioden mit verschiedener Charakteristik der I-V-Kennlinien unterscheiden sich nicht nur in diesem Punkt, sondern auch in einer weiteren wichtigen Eigenschaft, dem Bedeckungsgrad  $K$ , wie ausführlich in Kapitel 4 gezeigt wurde. Die kurzkettigen besitzen im Rahmen der Messgenauigkeit eine fast vollständige Bedeckung, wohingegen die langkettigen Monolagen einen deutlich reduzierten maximalen Bedeckungsgrad zwischen 93 % und 80 % aufweisen. Dabei führte eine Zunahme der Kettenlänge zu einer Abnahme des Bedeckungsgrades. Somit ist eine merkbare Änderung des Verhaltens in den I-V-Kennlinien

## 6 Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden

bei hohen Spannungen nur bei MMS-Dioden aufgetreten, die eine vollständige Bedeckung aufweisen. Damit ist dies eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Herstellung einer MMS-Diode mit dem eingesetzten Herstellungsverfahren.

Zur Bestätigung dieser Hypothese wurden zwei MMS-3-Dioden mit Au-Elektroden präpariert, bei denen die Passivierung durch 1-Propanol nach 2 und 3 Stunden abgebrochen wurde. Diese MMS-3-Dioden besitzen somit einen Bedeckungsgrad von  $(78 \pm 4) \%$  und  $(90 \pm 4) \%$  (siehe Kapitel 4). Die I-V-Kennlinien dieser beiden MMS-3-Dioden mit reduziertem Bedeckungsgrad (Abb. 6.6) weisen, wie die MMS-Dioden mit langkettigen Monolagen, keine signifikante Reduktion des Stromflusses bei hohen Spannungen auf. Die Charakteristik dieser beiden MMS-Dioden gleicht damit dem Verhalten der Gruppe von MMS-Dioden mit langkettiger Monolage. Damit konnte gezeigt werden, dass eine Änderung der I-V-Charakteristik nur bei Monolagen mit einer vollständigen Bedeckung eintritt, bei der Verwendung eines Elektronenstrahlverdampfers für die Deposition von Au auf einer Monolage.



**Abbildung 6.6:** Gegenüberstellung der I-V-Kennlinien von MMS-3-Dioden mit einem Bedeckungsgrad K von 100 %, 90 % und 78 % und der entsprechenden SD

Diode	$\phi_b^*$ [eV]	n
MMS-3	$0,70 \pm 0,02$	1,15
MMS-4	$0,70 \pm 0,02$	1,21
MMS-8	$0,72 \pm 0,02$	1,11
MMS-12	$0,71 \pm 0,02$	1,11
MMS-16	$0,70 \pm 0,02$	1,11

**Tabelle 6.4:** Übersicht des mittels den Modells der TE ermittelten Idealitätsfaktoren  $n$  und der effektiven Barrierenhöhen  $\phi_b^*$  der MMS-Dioden mit einem Au-Kontakt

#### 6.2.4.1 Die Anwendung des einfachen Simmons-Modell auf die MMS-Dioden

Das Simmons-Modell kann nur auf die zweite Gruppe der MMS-Dioden angewendet werden, da nur diese die Voraussetzung der Schichtdickenabhängigkeit des Stromflusses bei hohen Spannungen erfüllt. Daher sind diese MMS-Dioden im Vergleich zur SD nochmals separat in Abb. 6.7 dargestellt. Der Leckstrom bei Spannungen  $< 0$  der beiden MMS-Dioden unterscheidet sich nicht messbar und liegt bei einer Spannung von  $-0.2$  V um ca. 31 % über dem Leckstrom der SD.

$$I_{leak/MMS-3} \approx I_{leak/MMS-4} < I_{leak/AU} \quad (6.16)$$

Der mittlere Spannungsbereich, der lineare Bereich der TE erstreckt sich bei beiden MMS-Dioden bis  $0,15$  V und ist gegenüber der Schottky-Diode somit um  $0,1$  V reduziert. Der Stromfluss nimmt in diesem Messabschnitt mit steigender Kettenlänge der Monolage zu.

$$I_{TE/AU} < I_{TE/MMS-3} < I_{TE/MMS-4} \quad (6.17)$$

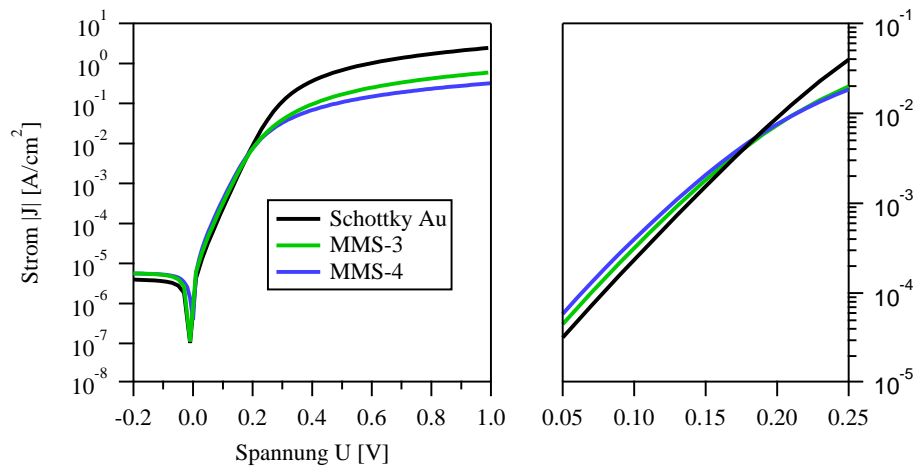
Die Anwendung des Modells der TE nach Gl. 6.7 und Gl. 6.8 ergibt eine effektive Barrierenhöhe  $(0,70 \pm 0,02)$  V und einen Idealitätsfaktor von  $1,15$  für die MMS-3-Diode und eine effektive Barrierenhöhe von  $(0,70 \pm 0,02)$  V und einem Idealitätsfaktor von  $1,21$  für die MMS-4-Diode. Die effektiven Barrierenhöhen unterscheiden sich somit nicht wesentlich von SD und der ersten Gruppe der MMS-Dioden. Dagegen verzeichnet der Idealitätsfaktor einen deutlichen Anstieg um  $0,12$  und  $0,18$  gegenüber der SD und um  $0,04$  und  $0,1$  gegenüber der ersten Gruppe der MMS-Dioden. Des Weiteren steigt der Idealitätsfaktor mit zunehmender Schichtdicke.

Im dritten Bereich verschiebt sich die relative Intensität der MMS-Dioden im Vergleich zum mittleren Messbereich. Hier ist der Stromfluss durch die MMS-3-Diode größer als der Stromfluss durch die MMS-4-Diode. Der Kreuzungspunkt im Verhalten liegt bei einer Spannung von  $0,17$  V. Beide Dioden zeigen zudem eine deutliche Reduktion des fließenden Stroms um  $76$  % und  $88$  % gegenüber der Schottky-Diode bei einer Spannung von  $1$  V.

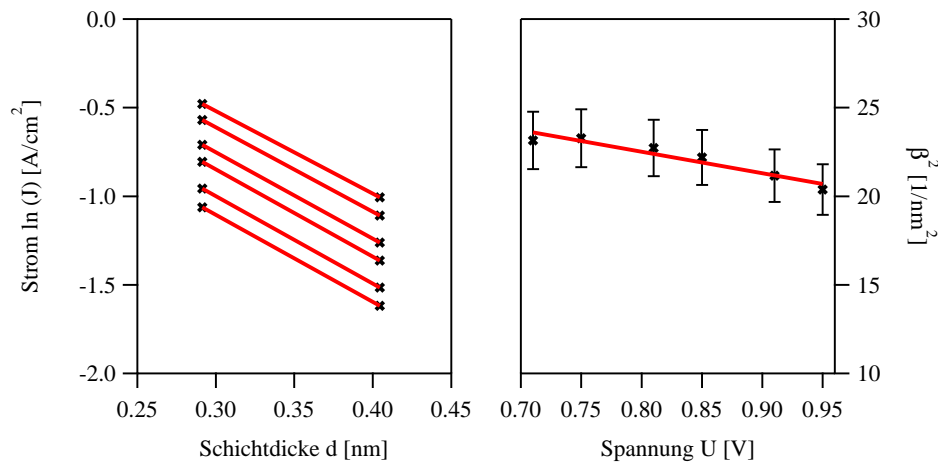
$$I_{S/Au} \gg I_{S/MMS-3} > I_{S/MMS-4} \quad (6.18)$$

Bei hohen Spannungen von größer  $0,7$  V kann in der zweiten Gruppe der MMS-Dioden das lineare Simmons-Modell (siehe 6.2.1.5) angewandt werden. Im Graf 6.8 links ist der logarithmische Stromverlauf gegenüber der theoretischen Schichtdicke (siehe Kapitel 3.3.9) bei verschiedenen Spannungen aufgetragen. Die lineare Regression dieser Werte ergibt inverse Tunneldämpfungslängen  $\beta$  zw.  $-4,8$  und  $-4,5$   $nm^{-1}$ . Somit fällt  $\beta$  mit steigender Spannung wie es für eine funktionierende MMS-Diode zu erwarten ist [129]. Diese Werte der inversen Tunneldämpfungslängen stimmen mit Werten von Thieblemont et al. [17] von ca.  $4$   $nm^{-1}$  im Rahmen der Messunsicherheit gut überein. Die inversen Tunneldämpfungslängen von Thieblemont et al. wurden für langkettige Monolagen mit einem Hg-Kontakt bestimmt. Aus der Spannungsabhängigkeit der inversen Tunneldämpfungslängen ergibt sich eine Tun-

## 6 Die Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden



**Abbildung 6.7:** Vergleich der I-V-Kennlinien der MMS-Dioden mit Au-Elektrode und kurzketziger Monolage und der entsprechenden Schottky-Diode



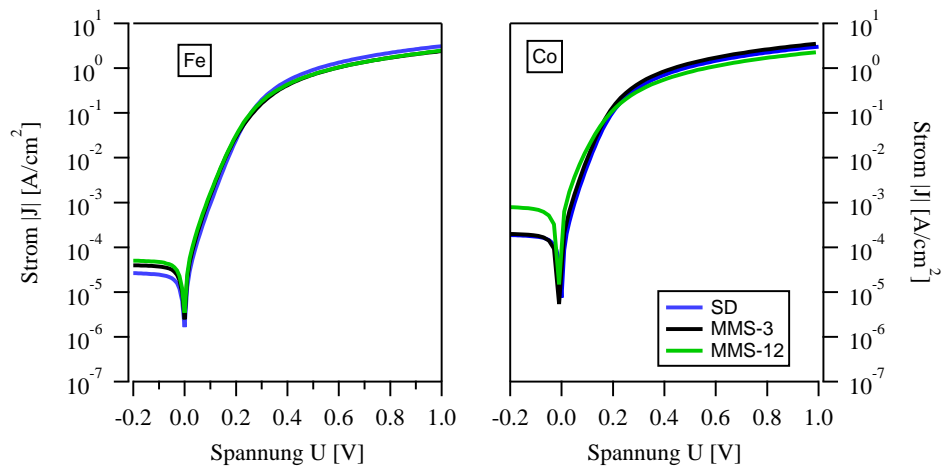
**Abbildung 6.8:** links: Darstellung des logarithmischen Stroms gegenüber der Schichtdicke der zweiten Gruppe der MMS-Dioden bei Spannungen zwischen 0,7 und 1 V, rechts: quadratische inverse Tunnel-dämpfungslänge  $\beta$  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

nelbarriere  $\phi_{SAM}$  von  $(1,3 \pm 0,8)$  eV bei einer effektiven Elektronenmasse  $m^*$  von  $(0,2 \pm 0,1)$   $m_e$ . Diese Ergebnisse entsprechen den Vergleichswerten für langkettige Alkoxygruppen von 1 eV für die Tunnelbarriere und  $0,21 m_e$  für die effektive Elektronenmasse [17]. Die gemessene geringe effektive Elektronenmasse zeigt, dass die tatsächlich wirkende effektive Barriere deutlich geringer ist als das LUMO-Niveau der passivierten Moleküle es erwarten lässt.

### 6.2.4.2 Die MMS-Dioden mit Fe- und Co-Kontakten

Die MMS-Dioden mit Fe- und Co-Kontakten lassen sich nicht, wie die MMS-Dioden mit Au-Kontakten, in zwei Gruppen nach ihrer I-V-Charakteristik einteilen, wie deutlich in der Abb. 6.9 der I-V-Kennlinien der jeweiligen SD mit einer MMS-3- und MMS-12-Dioden zu sehen ist. Im Gegensatz zu den MMS-Dioden mit Au-Elektroden und kurzketziger Monolage zeigen

## 6.2 Die elektrische Charakterisierung der Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden



**Abbildung 6.9:** links: Vergleich der SD (blau), der MMS-3- (schwarz) und der MMS-12-Diode (grün) mit Fe-Elektroden, rechts: Vergleich der SD (blau), der MMS-3- (schwarz) und der MMS-12-Diode (grün) mit Co-Elektroden

die MMS-Dioden mit der gleichen Passivierung und Fe- und Co-Elektroden keine signifikante Änderung der I-V-Kennlinien, insbesondere im ausschlaggebenden Bereich der Spannungen über 0,7 V. Wie nach der vorangegangenen Analyse der MMS-Dioden mit Au-Kontakten zu erwarten, tritt ebenfalls bei den I-V-Kennlinien der MMS-Dioden mit langkettigen Monolagen keine wesentliche Änderung auf, da die Bedeckungsgrade der Monolagen unabhängig vom Material der Elektroden sind. Somit müssen die Monolagen durch die Deposition der Fe- und Co-Atome zerstört wurden sein.

Die Zerstörungen der Monolage kann nicht vom Aufdampfverfahren herrühren, da gleichartige Elektronenstrahlverdampfer für alle drei Materialien eingesetzt wurden und die kurz-kettigen Monolagen bei der Beschichtung mit Au intakt blieben. Bei den eingesetzten Elektronenstrahlverdampfern besteht das verdampfte Material nicht nur aus neutralen Atomen, sondern im geringen Anteil auch aus Ionen. Die Ursache hierfür liegt im Aufbau des Verdampfers. Da das zu verdampfende Material, z. B. in Form eines Fe-Stabes, liegt nicht auf dem Massepotential, sondern ist mit der Hochspannung von ca. 1,5 kV verbunden [144]. Dieser Ionen-Anteil kann einmal durch seine Sputterwirkung zu einer Beschädigung der passivierten Monolage führen. Dies war allerdings nicht der Fall bei der Verdampfung von Au, da die MMS-3- und MMS-4-Dioden mit Au-Elektroden die Eigenschaften einer MMS-Diode zeigen. Andererseits sind Co- und Fe-Ionen besonders reaktiv [145, 146, 147]. Diese hohe Reaktivität kann durch ihre Wechselwirkung mit der Monolage zur Zerstörung dieser führen. Da eine wirksame Sputterwirkung der Verdampferquellen, wegen der experimentellen Ergebnisse der MMS-Dioden mit Au-Kontakten auszuschließen ist, müssen die Monolagen durch eine chemische Reaktion mit den Co- und Fe-Ionen während der Deposition beschädigt wurden sein. Somit können, im Gegensatz zu Au-Elektroden, keine MMS-Dioden mit Co- und Fe-Kontakten durch Verdampfen dieser Materialien in diesem Typ von Elektronenstrahlverdampfer hergestellt werden.



## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Metall-Monolagen-Halbleiter-(MMS)-Dioden und deren Teilkomponenten hinsichtlich ihrer elektrischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften untersucht. Die betrachteten MMS-Dioden bestanden aus einem n-dotierten Siliziumsubstrat mit einer (100)-Orientierung der Oberfläche, die durch Alkoxygruppen mit Kettenlängen zwischen 0,3 und 2 nm passiviert wurden. Die durch die Passivierung entstandene selbstorganisierende Monoschicht (SAM) wurde anschließend durch das Aufbringen eines metallischen Kontakts mittels Elektronenstrahlverdampfung kontaktiert.

Im ersten Teil (Kapitel 2 bis 5) stand das Passivierungsverhalten der Alkoxygruppen auf dem Siliziumsubstrat im Fokus. Hierfür wurden die chemischen und strukturellen Eigenschaften der Oberfläche vor und nach der Passivierung des Siliziumsubstrats in der Flüssigphase des alkoholischen Reaktanten durch die Photoelektronenspektroskopie für elektronische Rumpfzustände (XPS) bestimmt. Dabei wurde als Erstes der Passivierungsprozess optimiert, mit dem Ziel eine  $SiO_2$ -freie Grenzschicht nach der Passivierung zu erlangen. Zum Erreichen dieses Ziels war es insbesondere notwendig, den Passivierungsprozess in einer inerten Stickstoffumgebung durchzuführen und den alkoholischen Reaktanten Chlortrimethylsilan zur Entfernung von Wasserrückständen beizugeben. Als Zweites wurde durch das Spülen mittels Essigsäureethylester und Dichlormethan gewährleistet, dass alle nicht passivierten Verbindungen von dem Siliziumsubstrat entfernt wurden.

Die derartig präparierten Oberflächen wurden in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Reaktanten und der verwendeten Immersionszeit hinsichtlich der entstehenden Bedeckung untersucht. Hierfür wurde ein physikalisches Modell, basierend auf dem Substrat-Lagen-Modell, zur Bestimmung des Bedeckungsgrades erarbeitet. Dieses Modell vergleicht die substratspezifischen Intensitäten der Si-2p-Linie mit den lagenspezifischen Intensitäten der C-1s- und O-1s-Linie, um aus diesem Verhältnis den Bedeckungsgrad zu bestimmen.

Die daraus gewonnenen Ergebnisse wurden mit verschiedenen Wachstumsmodellen verglichen. Der Vergleich zeigte, dass das Wachstum der Monolagen mit unterschiedlicher Kettenlänge nach verschiedenen Gesetzmäßigkeiten verläuft. Die Passivierung durch die kurzkettigen Reaktanten 1-Propanol und 1-Butanol (erste Wachstumsgruppe) verläuft nach dem einfachen Langmuir-Wachstums-Gesetz, d. h. die Adsorption der alkoholischen Moleküle ist nur vom Angebot an freien Adsorptionsplätzen abhängig. Bei größeren Kettenlängen des Reaktanten, wie z.B. bei 1-Octanol, verändert sich das Wachstumsverhalten. Mit der Zunahme der Kettenlänge der Moleküle reduziert sich die Verfügbarkeit der Moleküle am Adsorptionsplatz, d. h. die Diffusionszeit des Reaktanten in der Flüssigphase beeinflusst maßgeblich die Adsorptions-

## 7 Zusammenfassung

geschwindigkeit. Das Wachstum dieser länger-kettigen Monolage kann gleichwertig nach zwei verschiedenen Modellen beschrieben werden, dem erweiterten Langmuir-Wachstums-Gesetz und dem Modell zweiter Ordnung. Unabhängig vom genauen zeitlichen Ablauf der Passivierung steigt die benötigte Immersionzeit für eine maximale Bedeckung mit der Kettenlänge der Reaktanten an. So liegt diese für 1-Propanol bei 6 Stunden und für 1-Hexadecanol bei 26 Stunden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass nur die beiden verwendeten kurzkettigen Alkoxygruppen mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen eine vollständige Monolage auf dem Siliziumsubstrat bilden. Bei den Monolagen aus länger-kettigen Alkoxygruppen mit 8, 12 und 16 Kohlenstoffatomen (zweite Wachstumsgruppe) tritt eine Reduktion des Bedeckungsgrades ein. Die Reduktion steigt mit der Kettenlänge an. So liegt der maximal erzielbare Bedeckungsgrad bei der Passivierung durch 1-Hexadecanol nur noch bei 79 %.

Nach den spektroskopischen Untersuchungen wurde die Langzeitstabilität der passivierten Oberflächen mit den maximal erreichten Bedeckungsgraden durch die Bestimmung der Kontakt-Potenzial-Differenz (CPD) im Kapitel 5 analysiert. Die Untersuchungen zeigten auch hier eine deutliche Abhängigkeit der CPD von der Kettenlänge des Reaktanten. Wobei mit einer Zunahme der Kettenlänge des Reaktanten eine Reduktion der CPD einhergeht, das auf die festgestellte Abnahme des Bedeckungsgrades zurückgeführt werden kann. Weiterhin konnte durch die Messungen gezeigt werden, dass die erste Wachstumsgruppe in einem Zeitraum von 96 Stunden inert gegen eine Oxidation an der Umgebungsluft ist. Wohingegen die zweite Wachstumsgruppe eine deutliche Bildung von  $SiO_2$  an der Oberfläche aufweist. Diese Oxidation äußert sich in einer Abnahme der CPD.

Im zweiten Teil, dargestellt im Kapitel 6, wurden die auf Silizium passivierten Monolagen genutzt, um aus diesen durch die Deposition von Au-, Fe- und Co-Atomen mittels Elektronenstrahlverdampfer Metall-Monolagen-Halbleiter-Dioden (MMS-Dioden) herzustellen. Diese MMS-Dioden wurden durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert und der Verlauf dieser Kennlinie durch den Vergleich mit klassischen Schottky-Dioden interpretiert. Bei diesen Analysen zeigte sich, dass nur aus den kurzkettigen Monolagen mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen und der Deposition von Au-Atomen durch Elektronenstrahlverdampfer funktionstüchtige MMS-Dioden präpariert werden können. Die Tunneleigenschaften dieser MMS-Dioden bei Spannungen von mehr als 0,7 V wurde durch das einfache Simmons-Modell bestimmt. Die ermittelte Tunnelbarriere betrug  $(1,3 \pm 0,8)$  eV bei einer effektiven Elektronenmasse der Ladungsträger von  $m^*$  von  $(0,2 \pm 0,1) m_e$ . Die eingesetzte Präparationsmethode versagt bei der Verwendung von langkettigeren Alkoholen ( $C_X H_{2x+2} O$ , mit  $X > 4$ ) als Reaktanten für Passivierung des Siliziumsubstrates. Die Ursache hierfür ist die unzureichende Bedeckung des Siliziumsubstrat mit SAM. Damit konnte gezeigt werden, dass eine Grundvoraussetzung für die Präparation von MMS-Dioden mit aufgedampften Elektroden eine vollständige Monolage ist. Die Herstellung von MMS-Dioden mit Fe- und Co-Elektroden versagt auch bei den Monolagen mit kurzkettigen und langkettigen Molekülen. Aus den experimentellen Bedingungen konnte geschlossen werden, dass hierfür eine Reaktion mit dem Depositionsstrahl der vorhandenen reaktiven Co- und Fe-Ionen oder Co- und Fe-Atomen



verantwortlich sein muss.



# Literaturverzeichnis

- [1] BIGELOW, W. C., D. L. PICKETT und W. A. ZISMAN: *Oleophobic Monolayers .1. Films Adsorbed from Solution in Non-polar Liquids*. Journal of Colloid Science, 1(6):513–538, 1946.
- [2] SCHREIBER, F.: *Structure and Growth of Self-assembling Monolayers*. Progress in Surface Science, 65(5-8):151–256, 2000.
- [3] BAIN, C. D. und G. M. WHITESIDES: *Depth Sensitivity of Wetting - Monolayers of Omega-mercapto Ethers on Gold*. Journal of the American Chemical Society, 110(17):5897–5898, August 1988.
- [4] LAIBINIS, P. E. und G. M. WHITESIDES: *Self-assembled Monolayers of N-alkanethiolates On Copper Are Barrier Films That Protect the Metal Against Oxidation by Air*. Journal of the American Chemical Society, 114(23):9022–9028, November 1992.
- [5] DUAN, C. M. und M. E. MEYERHOFF: *Separation-free Sandwich Enzyme Immunoassays Using Microporous Gold Electrodes and Self-assembled Monolayer Immobilized Capture Antibodies*. Analytical Chemistry, 66(9):1369–1377, Mai 1994.
- [6] CHAKI, N. K. und K. VIJAYAMOHANAN: *Self-assembled Monolayers as a Tunable Platform for Biosensor Applications*. Biosensors & Bioelectronics, 17(1-2):1–12, Januar 2002.
- [7] XUE, C. Y. und K. L. YANG: *Chemical Modifications of Inert Organic Monolayers with Oxygen Plasma for Biosensor Applications*. Langmuir, 23(10):5831–5835, 2007.
- [8] ASHWELL, G. J. und M. BERRY: *Hybrid SAM/LB Device Structures: Manipulation of the Molecular Orientation for Nanoscale Electronic Applications*. Journal of Materials Chemistry, 15(1):108–110, 2005.
- [9] ASWAL, D. K., S. LENFANT, D. GUERIN, J. V. YAKHMI und D. VUILLAUME: *Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics*. Analytica Chimica Acta, 568(1-2):84–108, Mai 2006.
- [10] ASWAL, D. K., S. P. KOIRY, B. JOUSSELME, S. K. GUPTA, S. PALACIN und J. V. YAKHMI: *Hybrid Molecule on Silicon Nanoelectronics: Electrochemical Processes for Grafting and Printing of Monolayers*. Physica E-low-dimensional Systems & Nanostructures, 41(3):325–344, Januar 2009.

- [11] GERGEL-HACKETT, N., C. D. ZANGMEISTER, C. A. HACKER, L. J. RICHTER und C. A. RICHTER: *Demonstration of Molecular Assembly on Si (100) for CMOS-compatible Molecule-based Electronic Devices*. Journal of the American Chemical Society, 130(13):4259–4261, April 2008.
- [12] MOLEN, S. J. VAN DER und P. LILJEROTH: *Charge Transport Through Molecular Switches*. Journal of Physics-condensed Matter, 22(13):133001, April 2010.
- [13] CHAUHAN, A. K., D. K. ASWAL, S. P. KOIRY, N. PADMA, V. SAXENA, S. K. GUPTA und J. V. YAKHMI: *Resistive Memory Effect in Self-assembled 3-aminopropyltrimethoxysilane Molecular Multilayers*. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 205(2):373–377, Februar 2008.
- [14] ROTH, K. M., A. A. YASSERI, Z. M. LIU, R. B. DABKE, V. MALINOVSKII, K. H. SCHWEIKART, L. H. YU, H. TIZNADO, F. ZAERA, J. S. LINDSEY, W. G. KUHR und D. F. BOCIAN: *Measurements of Electron-transfer Rates of Charge-storage Molecular Monolayers on Si(100). Toward Hybrid Molecular/Semiconductor Information Storage Devices*. Journal of the American Chemical Society, 125(2):505–517, Januar 2003.
- [15] SELZER, Y., A. SALOMON und D. CAHEN: *Effect of Molecule-metal Electronic Coupling on Through-bond Hole Tunneling Across Metal-organic Monolayer-semiconductor Junctions*. Journal of the American Chemical Society, 124(12):2886–2887, 2002.
- [16] SELZER, Y., A. SALOMON, J. GHABBOUN und D. CAHEN: *Voltage-driven Changes in Molecular Dipoles Yield Negative Differential Resistance at Room Temperature*. Angewandte Chemie-international Edition, 41(5):827–830, 2002.
- [17] THIEBLEMONT, F., O. SEITZ, A. VILAN, H. COHEN, E. SALOMON, A. KAHN und D. CAHEN: *Electronic Current Transport through Molecular Monolayers: Comparison between Hg/Alkoxy and Alkyl Monolayer/Si(100) Junctions*. Advanced Materials, 20(20):3931–3936, 2008.
- [18] SCHULZ, L., L. NUCCIO, M. WILLIS, P. DESAI, P. SHAKYA, T. KREOUZIS, V. K. MALIK, C. BERNHARD, F. L. PRATT, N. A. MORLEY, A. SUTER, G. J. NIEUWENHUY, T. PROKSCHA, E. MORENZONI, W. P. GILLIN und A. J. DREW: *Engineering Spin Propagation Across a Hybrid Organic/Inorganic Interface Using a Polar Layer*. Nature Materials, 10(1):39–44, Januar 2011.
- [19] BINASCH, G., P. GRUNEBERG, F. SAURENBACH und W. ZINN: *Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic-structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange*. Physical Review B, 39(7):4828–4830, März 1989.
- [20] AWSCHALOM, D. D. und M. E. FLATTE: *Challenges for Semiconductor Spintronics*. Nature Physics, 3(3):153–159, März 2007.

- [21] DATTA, S. und B. DAS: *Electronic Analog of The Electrooptic Modulator*. Applied Physics Letters, 56(7):665–667, Februar 1990.
- [22] FIEDERLING, R., M. KEIM, G. REUSCHER, W. OSSAU, G. SCHMIDT, A. WAAG und L. W. MOLENKAMP: *Injection and Detection of a Spin-polarized Current in a Light-emitting Diode*. Nature, 402(6763):787–790, Dezember 1999.
- [23] APPELBAUM, I., B. Q. HUANG und D. J. MONSMA: *Electronic Measurement and Control of Spin Transport in Silicon*. Nature, 447(7142):295–298, Mai 2007.
- [24] ERVE, O. M. J. VAN’T, A. T. HANBICKI, M. HOLUB, C. H. LI, C. AWO-AFFOUDA, P. E. THOMPSON und B. T. JONKER: *Electrical Injection and Detection of Spin-polarized Carriers in Silicon in a Lateral Transport Geometry*. Applied Physics Letters, 91(21):212109, November 2007.
- [25] KOENIG, D., J. RUDD, M. A. GREEN und G. CONIBEER: *Role of the Interface for the Electronic Structure of Si Quantum Dots*. Physical Review B, 78(3):035339, Juli 2008.
- [26] KOENIG, D., J. RUDD, G. CONIBEER und M. A. GREEN: *Impact of Bridge- and Double-bonded Oxygen on OH-terminated Si Quantum Dots: a Density-Functional-Hartree-Fock Study*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 159-60:European Mat Res. Soc., März 2009.
- [27] HOLMLIN, R. E., R. F. ISMAGILOV, R. HAAG, V. MUJICA, M. A. RATNER, M. A. RAMPI und G. M. WHITESIDES: *Correlating Electron Transport and Molecular Structure in Organic Thin Films*. Angewandte Chemie-international Edition, 40(12):2316–2320, 2001.
- [28] YU, H. Z., S. MORIN, D. D. M. WAYNER, P. ALLONGUE und C. H. DE VILLENEUVE: *Molecularly Tunable Organic Capacitors at Silicon/Aqueous Electrolyte Interfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 104(47):11157–11161, 2000.
- [29] BEEBE, J. M., V. B. ENGELKES, L. L. MILLER und C. D. FRISBIE: *Contact Resistance in Metal-molecule-metal Junctions Based on Aliphatic SAMs: Effects of Surface Linker and Metal Work Function*. Journal of the Acoustical Society of Americahe American Chemical Society, 124(38):11268–11269, 2002.
- [30] LIU, Y. J. und H. Z. YU: *Alkyl Monolayer-passivated Metal-semiconductor Diodes: Molecular Tunability and Electron Transport*. Chemphyschem, 3(9):799–802, 2002.
- [31] LINFORD, M. R., P. FENTER, P. M. EISENBERGER und C. E. D. CHIDSEY: *Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-terminated Silicon*. Journal of the American Chemical Society, 117(11):3145–3155, 1995.
- [32] BITZER, T., N. V. RICHARDSON und D. J. SCHIFFRIN: *The Adsorption of Alcohols on Hydroxylated Si(100)-2x1*. Surface Science, 382(1-3):L686–L689, 1997.

- [33] WHELAN, C. M., M. R. SMYTH, C. J. BARNES, N. M. D. BROWN und C. A. ANDERSON: *An XPS Study of Heterocyclic Thiol Self-assembly on Au(111)*. Applied Surface Science, 134(1-4):144–158, September 1998.
- [34] LINFORD, M. R. und C. E. D. CHIDSEY: *Alkyl Monolayers Covalently Bonded to Silicon Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 115(26):12631–12632, 1993.
- [35] SLOWINSKI, K., R. V. CHAMBERLAIN, C. J. MILLER und M. MAJDA: *Through-bond and Chain-to-chain Coupling. Two Pathways in Electron Tunneling Through Liquid Alkanethiol Monolayers on Mercury Electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 119(49):11910–11919, 1997.
- [36] SELZER, Y., A. SALOMON und D. CAHEN: *The Importance of Chemical Bonding to the Contact for Tunneling Through Alkyl Chains*. Journal of Physical Chemistry B, 106(40):10432–10439, 2002.
- [37] TASCIOGLU, I., U. AYDEMIR und S. ALTINDAL: *The Explanation of Barrier Height Inhomogeneities in Au/n-Si Schottky Barrier Diodes with Organic Thin Interfacial Layer*. Journal of Applied Physics, 108(6):064506, September 2010.
- [38] POPOFF, R. T. W., K. L. KAVANAGH und H.-Z. YU: *Preparation of Ideal Molecular Junctions: Depositing Non-invasive Gold Contacts on Molecularly Modified Silicon*. Nanoscale, 3(4):1434–1445, 2011.
- [39] ASANUMA, H., H. NOGUCHI, Y. HUANG, K. UOSAKI und H.-Z. YU: *Probing the Molecular Conformation of Self-Assembled Monolayers at Metal/Semiconductor Interfaces by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry C, 113(50):21139–21146, Dezember 2009.
- [40] GUTLEBEN, H., S.R. LUCAS, C.C. CHENG, W.J. CHOYKE und J.T. YATES JR.: *Thermal Stability of the Methyl Group Adsorbed on Si(100): CH<sub>3</sub>I Surface Chemistry*. Surface Science, 257:146 – 156, 1991.
- [41] CHENG, C.C., R.M. WALLACE, P.A. TAYLOR, W.J. CHOYKE und J.T. YATES JR.: *Direct Determination of Absolute Monolayer Coverages of Chemisorbed C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Si(100)*. Journal of Applied Physics, 67(8):3693–3699, 1990.
- [42] CASALETTO, M. P., R. ZANONI, M. CARBONE, M. N. PIANCASTELLI, L. ABALLE, K. WEISS und K. HORN: *Methanol Adsorption on Si(100) 2x1 Investigated by High-resolution Photoemission*. Surface Science, 505(1-3):251–259, 2002.
- [43] YOON, W. J., J. P. LEE, G. PARK, C. R. PARK, H. T. KWAK und M. M. SUNG: *Hydrogen Elimination Reactions in the Thermal Decomposition of Alcohols on Si(100) Surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 21(3):740–744, 2003.

- [44] WOLKOW, R. A.: *Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices*. Annual Review of Physical Chemistry, 50:413–441, 1999.
- [45] KERN, W.: *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. Noyes Publications, 1. Auflage, 1993.
- [46] SEKAR, K., G. KURI, D. P. MAHAPATRA, B. N. DEV, J. V. RAMANA, S. KUMAR und V. S. RAJU: *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Si(111) and Si(100) Surfaces with Chemically Adsorbed Bromine*. Surface Science, 302(1-2):25–36, Januar 1994.
- [47] MAEKAWA, T. und Y. SHIMA: *Effect of Steady Bias Light on Carrier Lifetime in Silicon Wafers with Chemically Passivated Surfaces*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-letters, 35(2A):L133–L135, Februar 1996.
- [48] STEPHENS, A. W. und M. A. GREEN: *Effectiveness of 0.08 Molar Iodine in Ethanol Solution as a Means of Chemical Surface Passivation for Photoconductance Decay Measurements*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 45(3):255–265, 1997.
- [49] IMANISHI, A., M. ISHIDA, X. W. ZHOU und Y. NAKATO: *Formation of Ordered Rod-like Clusters of Iodine on H-terminated Si(111) Surfaces During Immersion in Concentrated HI Solutions*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 39(7B):4355–4358, Juli 2000.
- [50] CLELAND, G., B. R. HORROCKS und A. HOULTON: *Direct Functionalization of Silicon via the Self-Assembly of Alcohols*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 91(21):4001–4003, 1995.
- [51] BOECKING, T., A. SALOMON, D. CAHEN und J. J. GOODING: *Thiol-terminated Monolayers on Oxide-free Si: Assembly of Semiconductor-alkyl-S-metal Junctions*. Langmuir, 23(6):3236–3241, März 2007.
- [52] BURIK, J. M.: *Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces*. Chemical Reviews, 102(5):1271–1308, 2002.
- [53] BARRELET, C. J., D. B. ROBINSON, J. CHENG, T. P. HUNT, C. F. QUATE und C. E. D. CHIDSEY: *Surface Characterization and Electrochemical Properties of Alkyl, Fluorinated Alkyl, and Alkoxy Monolayers on Silicon*. Langmuir, 17(11):3460–3465, Mai 2001.
- [54] HABER, J. A., I. LAUERMANN, D. MICHALAK, T. P. VAID und N. S. LEWIS: *Electrochemical and Electrical Behavior of (111)-oriented Si Surfaces Alkoxyated Through Oxidative Activation of Si-H Bonds*. Journal of Physical Chemistry B, 104(43):9947–9950, 2000.
- [55] BRIGGS, D. und M.P. SEAH: *Practical Surface Analysis*, Band 1. Wiley, 2. Auflage, 1990.

- [56] EINSTEIN, A.: *Generation and Conversion of Light with Regard to a Heuristic Point of View*. Annalen der Physik, 17(6):132–148, 1905.
- [57] PENDRY, J. B.: *Angular-Dependence of Electron-Emission From Surfaces*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 8(15):2413–2422, 1975.
- [58] PENDRY, J. B.: *Theory of Photoemission*. Surface Science, 57(2):679–705, 1976.
- [59] BRAUN, J.: *The Theory of Angle-resolved Ultraviolet Photoemission and its Applications to Ordered Materials*. Reports on Progress In Physics, 59(10):1267–1338, Oktober 1996.
- [60] HENK, J.: *Beiträge zur Theorie der Elektronenspektroskopie: Anwendungen der relativistischen Vielfachstreuungstheorie*. Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004.
- [61] HUEFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, 2003.
- [62] FADLEY, C. S.: *Lecture Manuscript of the 38th Spring School 2007 - Probing the Nanoworld, Chapter E8*. Research Centre Jülich Institute of Solid State Research, 2007.
- [63] HUEFNER, S.: *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*. Springer, 2007.
- [64] TOUGAARD, S. und A. JABLONSKI: *Quantitative XPS: Influence of Elastic Electron Scattering in Quantification by Peak Shape Analysis*. Surface and Interface Analysis, 25(6):404–408, 1997.
- [65] OURA, K., V. G. LIFSHITS, A. A. SARANIN, A. V. ZOTOV und M. KATAYAMA: *Surface Science*. Springer, 1. Auflage, 2003.
- [66] HESSE, R., P. STREUBEL und R. SZARGAN: *Product or Sum: Comparative Tests of Voigt, and Product or Sum of Gaussian and Lorentzian Functions in the Fitting of Synthetic Voigt-based X-ray Photoelectron Spectra*. Surface and Interface Analysis, 39(5):381–391, 2007.
- [67] CARLSON, T. A.: *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Plenum Press, 1975.
- [68] CONNY, J. M. und C. J. POWELL: *Standard Test Data for Estimating Peak Parameter Errors in X-ray Photoelectron Spectroscopy III. Errors with Different Curve-fitting Approaches*. Surface and Interface Analysis, 29(12):856–872, 2000.
- [69] SEAH, M. P. und W. A. DENCH: *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: a Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*. Surface and Interface Analysis, vol.1, no.1:2–11, 1979.
- [70] WEBB, L. J., D. J. MICHALAK, J. S. BITEEN, B. S. BRUNSCHWIG, A. S. Y. CHAN, D. W. KNAPP, H. M. MEYER, E. J. NEMANICK, M. C. TRAUB und N. S. LEWIS:



- High-resolution Soft X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies and Scanning Auger Microscopy Studies of the Air Oxidation of Alkylated Silicon(111) Surfaces.* Journal of Physical Chemistry B, 110(46):23450–23459, 2006.
- [71] WAGNER, C. D., L. E. DAVIS und W. M. RIGGS: *The Energy Dependence of the Electron Mean Free Path.* Surface and Interface Analysis, Vol.2, No.2:53–55, 1980.
- [72] TANUMA, S., C. J. POWELL und D. R. PENN: *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths For 31 Materials.* Surface and Interface Analysis, 11(11):577–589, 1988.
- [73] BETHE, H.: *The Theory of the Passage of Rapid Neutron Radiation Through Matter.* Annalen der Physik, 5(3):325–400, 1930.
- [74] JABLONSKI, A.: *Universal Energy-dependence of the Inelastic Mean Free-path.* Surface and Interface Analysis, 20(4):317–321, 1993.
- [75] MESCHEDÉ, D. (Herausgeber): *Gerthsen Physik (Kapitel 15).* Springer, 21. Auflage, 2002.
- [76] TANUMA, S., C. J. POWELL und D. R. PENN: *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths 3. Data For 15 Inorganic-compounds over the 50-2000 eV Range.* Surface and Interface Analysis, 17(13):927–939, 1991.
- [77] TANUMA, S., C. J. POWELL und D. R. PENN: *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths 2. Data For 27 Elements over the 50-2000 eV Range.* Surface and Interface Analysis, 17(13):911–926, 1991.
- [78] TANUMA, S., C. J. POWELL und D. R. PENN: *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths 5. Data For 14 Organic-compounds over the 50-2000 eV Range.* Surface and Interface Analysis, 21(3):165–176, 1994.
- [79] MOULDER, J. F., STICKLE W. F., SOBOL P. E. und BOMBEN K. D.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* Physical Electronics, 1995.
- [80] CUMPSON, P. J.: *Estimation of Inelastic Mean Free Paths for Polymers and Other Organic Materials: Use of Quantitative Structure-property Relationships.* Surface and Interface Analysis, 31(1):23–34, 2001.
- [81] JABLONSKI, A.: *Effects of Auger-Electron Elastic-scattering in Quantitative AES.* Surface Science, 188(1-2):164–180, 1987.
- [82] MAHL, S., M. NEUMANN, V. SCHLETT und A. BAALMANN: *Some Aspects of the Fitting of XPS Core Spectra of Polymers.* Surface And Interface Analysis, 26(3):204–212, 1998.
- [83] HIMPSEL, F. J., F. R. McFEELY, A. TALEBIBRAHIMI, J. A. YARMOFF und G. HOLLINGER: *Microscopic Structure of the SiO<sub>2</sub>/Si Interface.* Physical Review B, 38(9):6084–6096, 1988.

- [84] WAVEMETRICS: *IGOR Pro Manual*. WaveMetrics, Inc. PO Box 2088 Lake Oswego, OR 97035 USA, 6.1 Auflage, November 2009.
- [85] HESSE, R., T. CHASSÉ, P. STREUBEL und R. SZARGAN: *Error Estimation in Peak-shape Analysis of XPS Core-level Spectra Using UNIFIT 2003: How Significant Are the Results of Peak Fits?* Surface and Interface Analysis, 36(10):1373–1383, 2004.
- [86] SHIRLEY, D. A.: *High-resolution X-ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold*. Physical Review B, 5(12):4709–4714, 1972.
- [87] MÜNCHGESANG, W.: *Strukturbestimmung mittels niederenergetischer Elektronenbeugung an Adsorbaten und dünnen Filmen*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [88] TOUGAARD, S.: *Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections*. Surface and Interface Analysis, Vol. 25, No. 3:137–54, 1997.
- [89] CARBONE, M., M. N. PIANCASTELLI, J. J. PAGGEL, C. WEINDEL und K. HORN: *A High-resolution Photoemission Study of Ethanol Adsorption on Si(111)-(7x7)*. Surface Science, 412-13:441–446, 1998.
- [90] CASALETTO, M. P., R. ZANONI, M. CARBONE, M. N. PIANCASTELLI, L. ABALLE, K. WEISS und K. HORN: *High-resolution Photoemission Study of Ethanol on Si(100) 2x1*. Surface Science, 447(1-3):237–244, 2000.
- [91] CASALETTO, M. P., R. ZANONI, M. CARBONE, M. N. PIANCASTELLI, L. ABALLE, K. WEISS und K. HORN: *Ethylene Adsorption on Si(100) 2x1: a High-resolution Photoemission Study*. Physical Review B, 62(24):17128–17133, 2000.
- [92] CEROFOLINI, G. F., C. GALATI und L. RENNA: *Si 2p XPS Spectrum of the Hydrogen-terminated (100) Surface of Device-quality Silicon*. Surface and Interface Analysis, 35(12):968–973, 2003.
- [93] THORNTON, J. M. C. und R. H. WILLIAMS: *An S/Xps Study of Hydrogen Terminated, Ordered Silicon (100) and (111) Surfaces Prepared by Chemical Etching*. Physica Scripta, 41(6):1047–1052, 1990.
- [94] NEMANICK, E. J., P. T. HURLEY, L. J. WEBB, D. W. KNAPP, D. J. MICHALAK, B. S. BRUNSCHWIG und N. S. LEWIS: *Chemical and Electrical Passivation of Single-crystal Silicon(100) Surfaces Through a Two-step Chlorination/Alkylation Process*. Journal of Physical Chemistry B, 110(30):14770–14778, August 2006.
- [95] WALLART, X., C. H. DE VILLENEUVE und P. ALLONGUE: *Truly Quantitative XPS Characterization of Organic Monolayers on Silicon: Study of Alkyl and Alkoxy Monolayers on H-Si(111)*. Journal of the American Chemical Society, 127(21):7871–7878, 2005.

- [96] DAVID, R. LIDE: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, Taylor & Francis, 87. Auflage, 2006-2007.
- [97] SYNOWIETZ: *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker - Band 2 organische Verbindungen*. Springer, 4. Auflage, 1983.
- [98] WAGNER, C. D., L. E. DAVIS, M. V. ZELLER, J. A. TAYLOR, R. H. RAYMOND und L. H. GALE: *Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative-analysis by Electron-spectroscopy for Chemical-analysis*. Surface and Interface Analysis, 3(5):211–225, 1981.
- [99] SCOFIELD, J. H.: *Hartree-slater Subshell Photoionization Cross-sections at 1254 and 1487eV*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8(2):129–137, 1976.
- [100] HABER, J. A. und N. S. LEWIS: *Infrared and X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Reactions of Hydrogen-terminated Crystalline Si(111) and Si(100) Surfaces with Br-2, I-2, and Ferrocenium in Alcohol Solvents*. Journal of Physical Chemistry B, 106(14):3639–3656, April 2002.
- [101] LUKES, F.: *Oxidation of Si and Gas in Air at Room-temperature*. Surface Science, 30(1):91–100, 1972.
- [102] GRAF, D., M. GRUNDNER, R. SCHULZ und L. MUHLHOFF: *Oxidation of HF-treated Si Wafer Surfaces in Air*. Journal of Applied Physics, 68(10):5155–5161, 1990.
- [103] GRAF, D., S. BAUERMAYER und A. SCHNEGG: *Reaction of NH<sub>4</sub>F/HF Solutions On Si(100) and Si(111) Surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films, 11(4):940–944, 1993.
- [104] ARIMA, K., K. ENDO, T. KATAOKA, Y. OSHIKANE, H. INOUE und Y. MORI: *Atomically Resolved Scanning Tunneling Microscopy of Hydrogen-terminated Si(001) Surfaces After HF Cleaning*. Applied Physics Letters, 76(4):463–465, Januar 2000.
- [105] BOUKHERROUB, R., S. MORIN, P. SHARPE, D. D. M. WAYNER und P. ALLONGUE: *Insights into the Formation Mechanisms of Si-OR Monolayers From the Thermal Reactions of Alcohols and Aldehydes with Si(111)-H*. Langmuir, 16(19):7429–7434, 2000.
- [106] MESCHEDÉ, D. (Herausgeber): *Gerthsen Physik (Kapitel 1)*. Springer, 21. Auflage, 2002.
- [107] SUBRAHMANYAM, A. und C. SURESH KUMAR: *Kelvin Probe for Surface Engineering*. CRC Press, 2009.
- [108] SZE, S. M. und K. KWOK: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 3. Auflage, 2006.
- [109] CHUNG, Y. S., K. EVANS und W. GLAUNSINGER: *Work Function Response of Thin Gold Film Surfaces to Phosphine and Arsine*. Applied Surface Science, 125(1):65 – 72, 1998.

- [110] NATALE, C. D., R. PAOLESSE, A. MANTINI, A. MACAGNANO, T. BOSCHI und A. AMICO: *Kelvin Probe Investigation of Self-assembled-monolayers of Thiol Derivatized Porphyrins Interacting with Volatile Compounds*. Sensors and Actuators B: Chemical, 48:368 – 372, 1998.
- [111] BESOCKE DELTA PHI GMBH: *Kelvin System*, 2009.
- [112] REZEK, B., T. MATES, J. STUHLIK, J. KOCKA und A. STEMMER: *Charge Storage in Undoped Hydrogenated Amorphous Silicon by Ambient Atomic Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 83(9):1764–1766, 2003.
- [113] KUO, C.-H., C.-P. LIU, S.-H. LEE, H.-Y. CHANG, W.-C. LIN, Y.-W. YOU, H.-Y. LIAO und J.-J. SHYUE: *Effect of Surface Chemical Composition on the Work Function of Silicon Substrates Modified by Binary Self-assembled Monolayers*. Phys. Chem. Chem. Phys., 13:15122–15126, 2011.
- [114] MOULDER, J.F. und J. CHASTAIN: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [115] NICOLLIAN, E. H. und J. R. BREWS: *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, New York, 1982.
- [116] SCHRODER, D. K.: *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley, 2. Auflage, 1998.
- [117] VILAN, A., O. YAFFE, A. BILLER, A. SALOMON, A. KAHN und D. CAHEN: *Molecules on Si: Electronics with Chemistry*. Advanced Materials, 22(2):140–159, Januar 2010.
- [118] PADOVANI, F. A. und R. STRATTON: *Field and Thermionic-Field Emission in Schottky Barriers*. Solid-State Electronics, 9(7):695–707, 1966.
- [119] SCHOTTKY, W.: *Halbleitertheorie der Sperrschicht*. Naturwissenschaften, 26:843, Dez 1938.
- [120] SCHOTTKY, W.: *Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 113:367–414, 1939.
- [121] SCHOTTKY, W.: *Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschichtgleichrichter*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 118:539–592, 1942.
- [122] KURTIN, S., T. C. MCGRILL und C. A. MEAD: *Fundamental Transition in Electronic Nature of Solids*. Physical Review Letters, 22(26):1433–1436, 1969.
- [123] BRILLSON, L. J.: *Metal-semiconductor Interfaces*. Surface Science, 299(1-3):909–927, Januar 1994.

- [124] MÖNCH, W.: *Metal-semiconductor Contacts - Electronic-properties*. Surface Science, 299(1-3):928–944, Januar 1994.
- [125] SPITZER, W. G. und C. A. MEAD: *Barrier Height Studies on Metal-semiconductor Systems*. Journal of Applied Physics, 34(10):3061–3069, 1963.
- [126] BARDEEN, J.: *Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact*. Physical Review, 71(10):717–727, 1947.
- [127] GREEN, M. A., F. D. KING und J. SHEWCHUN: *Minority-Carrier MIS Tunnel-Diodes and their Application to Electron-Voltaic and Photo-Voltaic Energy-Conversion .1. Theory*. Solid-State Electronics, 17(6):551–561, 1974.
- [128] VILAN, A.: *Analyzing Molecular Current-voltage Characteristics with the Simmons Tunneling Model: Scaling and Linearization*. Journal of Physical Chemistry C, 111(11):4431–4444, März 2007.
- [129] SALOMON, A., T. BOECKING, C. K. CHAN, F. AMY, O. GIRSHEVITZ, D. CAHEN und A. KAHN: *How Do Electronic Carriers Cross Si-bound Alkyl Monolayers?* Physical Review Letters, 95(26):266807–1–266807–4, 2005.
- [130] SALOMON, A., T. BOECKING, O. SEITZ, T. MARKUS, F. AMY, C. CHAN, W. ZHAO, D. CAHEN und A. KAHN: *What Is the Barrier for Tunneling Through Alkyl Monolayers? Results from n- and p-Si-Alkyl/Hg Junctions*. Advanced Materials, 19(3):445–450, 2007.
- [131] SIMMONS, J. G.: *Electric Tunnel Effect Between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*. Journal of Applied Physics, 34(9):2581–2590, 1963.
- [132] SIMMONS, J. G.: *Generalized Thermal J-V Characteristic for Electric Tunnel Effect*. Journal of Applied Physics, 35(9):2655–2658, 1964.
- [133] SIMMONS, J. G.: *Potential Barriers + Emission-limited Current Flow Between Closely Spaced Parallel Metal Electrodes*. Journal of Applied Physics, 35(8):2472–2481, 1964.
- [134] CUI, X. D., X. ZARATE, J. TOMFOHR, O. F. SANKEY, A. PRIMAK, A. L. MOORE, T. A. MOORE, D. GUST, G. HARRIS und S. M. LINDSAY: *Making Electrical Contacts to Molecular Monolayers*. Nanotechnology, 13(1):5–14, 2002.
- [135] SALOMON, A., D. CAHEN, S. LINDSAY, J. TOMFOHR, V. B. ENGELKES und C. D. FRISBIE: *Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules*. Advanced Materials, 15(22):1881–1890, 2003.
- [136] SCOTT, A., D. B. JANES, C. RISKO und M. A. RATNER: *Fabrication and Characterization of Metal-molecule-silicon Devices*. Applied Physics Letters, 91:033508, 2007.

- [137] CHOI, S. H., C. RISKO, RUIZ M. C. DELGADO, B. KIM, J-L. BREDAS und C. D. FRISBIE: *Transition from Tunneling to Hopping Transport in Long, Conjugated Oligo-imine Wires Connected to Metals*. Journal of the American Chemical Society, 132(12):4358–4368, März 2010.
- [138] SIMEONE, F. C. und M. A. RAMPI: *Test-beds for Molecular Electronics: Metal-Molecules-Metal Junctions Based on Hg Electrodes*. Chimia, 64(6):362–369, 2010.
- [139] KAHNG, D.: *Conduction Properties of the Au-normal-type-Si Schottky Barrier*. Solid-state Electronics, 6(3):281–295, 1963.
- [140] PALM, H., M. ARBES und M. SCHULZ: *Fluctuations of the Au-Si(100) Schottky-barrier Height*. Physical Review Letters, 71(14):2224–2227, Oktober 1993.
- [141] LAL, CHHAGAN, R. K. JAIN und I. P. JAIN: *Structural and Electrical Properties of Swift Heavy Ion Beam Irradiated Fe/Si Interface*. Bulletin of Materials Science, 30(2):153–156, April 2007.
- [142] GULER, G., O. GULLU, S. KARATAS und O. F. BAKKALOGLU: *Electrical Characteristics of Co/n-Si Schottky Barrier Diodes Using I - V and C - V Measurements*. Chinese Physics Letters, 26(6):067301, Juni 2009.
- [143] KUIKKA, M. A., W. J. LI, K. L. KAVANAGH und H.-Z. YU: *Nanoscale Electrical and Structural Characterization of Gold/Alkyl Monolayer/Silicon Diode Junctions*. Journal of Physical Chemistry C, 112(24):9081–9088, Juni 2008.
- [144] TECTRA: *Electron Beam Evaporator Operating Manual*, 5 2000.
- [145] BYRD, G. D., R. C. BURNIER und B. S. FREISER: *Gas-phase Ion-molecule Reactions of Iron(+) and Titanium(+) with Alkanes*. Journal of the American Chemical Society, 104(13):3565–3569, 1982.
- [146] LATSCHA und KLEIN: *Anorganische Chemie*. Springer, 5. Auflage, 1996.
- [147] LATSCHA, KAZMAIER und KLEIN: *Organische Chemie*. Springer, 5. Auflage, 2002.

# Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung, Beratung, Diskussion und Geduld einer Vielzahl von lieben Menschen aus meinem wissenschaftlichen und privaten Umfeld nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich bei all diesen herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Stefan Senz, Herrn PD Dr. Karl-Michael Schindler und meinen Eltern. Herrn Dr. Stefan Senz danke ich für die Entwicklung der Idee zu dem interessanten Thema dieser Arbeit, die aufschlussreichen Diskussionen und seinem wissenschaftlichen Rat. Herrn PD Dr. Karl-Michael Schindler danke ich dafür, dass er meine Betreuung von dem viel zu früh verstorbenen Herrn Prof. Dr. Ulrich Gösele unkompliziert übernommen hat, sein offenes Ohr, die hilfreichen Diskussionen und Anmerkungen. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir stets mit Rat und Tat beiseite standen.





# Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Außerdem erkläre ich, diese wissenschaftliche Arbeit an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht zu haben.

Halle (Saale), den 1. August 2013

Wolfram Münchgesang



# Lebenslauf

## Angaben zur Person

Name: Wolfram Münchgesang  
geboren am: 10. Juli 1980  
Geschlecht: männlich  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
akademischer Grad: Diplom-Physiker  
Familienstand: verheiratet  
Anschrift: Lauchstädter Straße 19, 06110 Halle

## beruflicher Werdegang

seit 2013: wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Bergakademie Freiberg im Projekt BaSta  
2011 - 2012: wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Projekt SuperKon  
2007 - 2010: wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

## Ausbildung

2001 - 2007: Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Abschluß als Diplom-Physiker  
Titel der Diplomarbeit: „Strukturbestimmung mittels niederenergetischer Elektronenbeugung an Adsorbaten und dünnen Filmen“  
2000 - 2001: Grundwehrdienst  
1987 - 2000: Grund-, Realschule und Wirtschaftsgymnasium in Halle (Saale)

Halle (Saale), den 1. August 2013

Wolfram Münchgesang



## Publikationsliste

- 1 C. EHRHARDT, C. FETTKENHAUER, J. GLENNEBERG, W. MÜNCHGESANG, C. PIENTSCHKE, T. GROSSMANN, M. ZENKNER, G. WAGNER, H. S. LEIPNER, A. BUCHSTEINER, M. DIESTELHORST, S. LEMM, H. BEIGE, S. G. EBBINGHAUS: BaTiO<sub>3</sub>-P(VDF-HFP) Nanocomposite Dielectrics-Influence of Surface Modification. *Materials Science and Engineering: B*, 178(13), 881-888, 2013.
- 2 A. BUCHSTEINER, M. ZENKNER, T. GROSSMANN, C. EHRHARDT, M. DIESTELHORST, S. LEMM, W. MÜNCHGESANG, C. PIENTSCHKE, J. GLENNEBERG, H. BEIGE, S. G. EBBINGHAUS, UND H. S. LEIPNER: Investigation of 0-3 Composites for Novel Capacitors and Energy Storage. In Elizabeth A. Dobisz und Louay A. Eldada (Hg.), *Proceedings of SPIE*, Bd. 8102, S. 81021A. SPIE, 2011.
- 3 J. WITTEMANN, W. MÜNCHGESANG, S. SENZ, V. SCHMIDT: Silver Catalyzed Ultrathin Silicon Nanowires Grown by Low-temperature Chemical-vapor-deposition. *Journal of Applied Physics*, 107(9), 096105, 2010.
- 4 L. B. ZHANG, L. LAUG, W. MÜNCHGESANG, E. PIPPEL, U. GOSELE, M. BRANDSCH, M. KNEZ: Reducing Stress on Cells with Apoferritin-Encapsulated Platinum Nanoparticles. *Nano Letters*, 10(1),219-223, 2010.