

Präparation und Charakterisierung von
self-assembled Monolayers
auf Germaniumoberflächen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe - Universität
in Frankfurt am Main

von Martin Lommel
aus Frankfurt am Main

Frankfurt 2009
(D30)

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang Goethe -
Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dieter Steinhilber

1. Gutachter: Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Brutschy

Datum der Disputation: 15. März 2010

*Aber vielleicht eröffnet die Nanotechnologie uns neue Welten
in denen die Gesetze der Zeit dann nicht mehr gelten
Dann fühl ich mich vielleicht bald
wieder so wie damals bei Lassie und Fury
Dann gibt es in meinem Gehirn
vielleicht ein Konzert von Nano Mouskouri
Ja da ist doch alles möglich nein alles auch nicht nein
Denn wir werden nie mehr so jung wie heute sein
Nie mehr so jung, nie mehr so jung,
nie mehr so jung wie heute Abend sein*

Nie mehr so jung , Funny von Dannen

Für Anna

Teile der Arbeit sind veröffentlicht in:

- M. Lommel, F. Reinhardt, P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, B. Beckhoff, B.O. Kolbesen; A Comparison Between self-assembled Monolayers on Gold and Germanium Employing Grazing Incidence X-ray Absorption Spectrometry GIXRF-NEXAFS, *ECS Transactions* **25** (3) 433, 2009
- M. Lommel, F. Reinhardt, M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Müller, P. Hönicke, B.O. Kolbesen; Characterisation of Self-Assembled Monolayers on Germanium Surfaces via NEXAFS, *ECS Transactions* **19** (3) 227, 2009
- M. Lommel, P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, F. Reinhardt, P. Möbus, E. Mankel, B. Beckhoff, B.O. Kolbesen; Preparation and characterization of self-assembled monolayers on germanium; *Solid State Phenomena*, **145-146**, 169, 2009
- M. Lommel, B. O. Kolbesen, P. Hönicke, M. Kolbe, M. Mueller, F. Reinhardt, B. Beckhoff, Characterization of self-assembled monolayers on germanium surfaces with GIXRF, BESSY, *Jahresbericht BESSY* **2008**
- M. Lommel, E. Mankel, B. O. Kolbesen; Preparation and Characterisation of Self-Assembled Monolayers on Germanium Surfaces; *ECS Transactions* **11** (20) 83, 2008

Meine Akademische Lehrer waren

Prof. Dr. W. Abmus, Prof. Dr. N. Auner, Prof. Dr. B. Brutschy, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. G. Kohlmaier, Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. B. Lüthi, Prof. Dr. T. Prisner, Prof. Dr. W. Püttmann, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. E. -A. Reinsch, Prof. Dr. F. Schüth, Prof. Dr. H. Schwalbe, Prof. Dr. M. Trömel, Prof. Dr. M. Wagner

Besuchte Tagungen und Konferenzen (Auswahl)

- Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterization VI (Wien, Österreich) (2009)
- 215th Joint International Meeting of the Electrochemical Society (San Francisco, CA, USA) (2009)
- ANAKON 2009 (Berlin) (2009)
- 9th Int. Symposium on Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces (Brügge, Belgien) (2008)
- 212th Joint International Meeting of the Electrochemical Society (Washington, DC, USA) (2007)
- 8. Dresdner Sommerschule Mikroelektronik (Dresden) (2007)
- 2nd Workshop on Germanium (Gent, Belgien) (2007)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation.....	15
1.1. Einleitung.....	15
1.2. Motivation.....	17
2. Grundlagen.....	22
2.1. Germanium.....	22
2.1.1. Allgemeines.....	22
2.1.2. Struktur der Germaniumoberfläche.....	23
2.1.3. Germaniumoxid.....	24
2.1.4. Passivierung der Germaniumoberfläche.....	26
2.1.4.1. Schwefelpassivierung.....	26
2.1.4.2. Chlorpassivierung.....	27
2.1.4.3. Wasserstoffpassivierung.....	29
2.1.4.4. Organische Funktionalisierungsreaktionen.....	31
2.1.4.5. Grignard Reaktionen.....	32
2.1.4.6. Hydrogermylierung.....	33
2.1.4.7. Thiole.....	33
2.1.4.8. Fazit.....	34
2.2. Self-assembled Monolayers.....	35
2.3. Charakterisierung von Grenz- und Oberflächen.....	46
2.3.1. Rasterkraftmikroskopie.....	47
2.3.1.1. Grundlagen.....	47
2.3.1.2. Funktion.....	49
2.3.1.3. Modi und Hilfsmittel.....	51
2.3.1.4. Rauheit der Oberfläche.....	51
2.4. Röntgenspektroskopische Methoden.....	52
2.4.1. XPS.....	54
2.4.2. SR-TXRF.....	59
2.4.3. NEXAFS.....	63
2.4.4. GIXRF.....	65
3. Methodik.....	67
3.1. Präparation.....	67
3.1.1. Präparation des Germaniumsubstrats.....	67
3.1.1.1. Ätzen der Germaniumoberfläche.....	67
3.1.1.2. KCN.....	68
3.1.1.3. CP4*.....	69
3.1.1.4. Deuterierte Flusssäure.....	69
3.1.2. Präparation der self-assembled Monolayers.....	70
3.2. Charakterisierung der Proben.....	71
3.2.1. AFM.....	71
3.2.2. XPS.....	72
3.2.3. NEXAFS / S-TXRF / GIXRF.....	73
4. Ergebnisse und Diskussion.....	75
4.1. Vorbemerkung.....	75
4.2. Vorbereitung der Germaniumoberfläche.....	76
4.2.1. Reinigung der Germaniumoberfläche.....	76

4.2.1.1. KCN-Reinigung	76
4.2.1.2. CP4*-Ätzlösung	80
4.2.1.3. Lagerung der Proben.....	85
4.2.1.4. Fazit zur Reinigung der Germaniumoberfläche.....	86
4.2.2. Entfernung der Oxidschicht	87
4.2.2.1. H ₂ O ₂	87
4.2.2.2. HCl.....	91
4.2.2.3. HBr.....	94
4.2.2.4. HF	99
4.2.2.5. Stabilität der Wasserstoff-terminierten Proben.....	110
4.3. Bedeckung der Oberfläche	114
4.3.1. Präparation einer Monolage	114
4.3.1.1. Lösemittel.....	116
4.3.1.2. Konkurrenzreaktionen.....	117
4.3.1.3. Kopfgruppen	117
4.3.1.4. Monolage als Nachweis für Oxidentfernung	120
4.3.2. Charakterisierung	121
4.3.2.1. Charakterisierung mit dem AFM	121
4.3.2.2. XPS	136
4.3.2.3. TXRF	144
4.3.2.4. GIXRF.....	148
4.3.2.5. NEXAFS	152
4.4. Diskussion der Ergebnisse.....	159
4.4.1. Entfernung des nativen Oxids	159
4.4.2. Präparation einer Monolage	163
5. Ausblick	173
5.1. Präparation.....	173
5.2. Charakterisierung.....	176
5.3. Alternative Möglichkeiten der Passivierung	177
6. Zusammenfassung.....	178
7. Anhang.....	180
7.1. Verwendete Abkürzungen	180
7.2. Literaturverzeichnis	182
7.3. Lebenslauf.....	198
7.4. Eidesstattliche Erklärung	199
8. Danksagung.....	200

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.2.1: Transistor	17
Abbildung 1.2.2: SAMs auf Si	20
Abbildung 1.2.3: SAMs auf Au	20
Abbildung 2.1.1: Dicke des Oxidfilms auf Ge	30
Abbildung 2.2.1: 11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat	37
Abbildung 2.2.2: Freiheitsgrade eines Alkanthiols	38
Abbildung 2.2.3: Adsorption von Dodecanthiol aus Hexan auf Gold	42
Abbildung 2.2.4: Die Phasen des Self-assemblys: vereinfachte Darstellung	43
Abbildung 2.2.5: Wechselwirkung zw. self-assembled Monolayers und Substrat	45
Abbildung 2.3.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops	48
Abbildung 2.3.2: Gesamtpotenzials der auf die Spitze wirkenden Kräfte	50
Abbildung 2.4.1: Röntgenspektroskopische Methoden	53
Abbildung 2.4.2: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie	54
Abbildung 2.4.3: Relevante Energieniveaus für die XPS	56
Abbildung 2.4.4: Strahlungsleistung monochromatisierter Synchrotronstrahlung	60
Abbildung 2.4.5: Referenzfreie Spektroskopie	61
Abbildung 2.4.6: Anregung beim NEXAS	63
Abbildung 2.4.7: GIXRF - Schematische Darstellung	65
Abbildung 4.2.1: unbehandelter Ge-Wafer	77
Abbildung 4.2.2: Ge nach KCN Behandlung I	77
Abbildung 4.2.3: Ge nach KCN Behandlung II	78
Abbildung 4.2.4: Ge nach Et-OH Spülen	78
Abbildung 4.2.5: Ge nach div. Schritten	79
Abbildung 4.2.6: Ge nach CP4*-Ätzlösung (20° C)	81
Abbildung 4.2.7: Ge nach CP4*-Ätze (120° C)	81
Abbildung 4.2.8: Ge nach KCN und CP4*-Ätzlösung	82
Abbildung 4.2.9: nach KCN und CP4*-Ätze	82
Abbildung 4.2.10: nach doppelter CP4*-Ätze	83
Abbildung 4.2.11: XPS des Ge _{2p_{3/2}} nach CP4* und HF-Tauchbad	84
Abbildung 4.2.12: XPS des O1s nach CP4* und HF-Tauchbad	84
Abbildung 4.2.13: Übersicht: Rauheit nach div. Reinigungs- und Ätzprozeduren	86
Abbildung 4.2.14: Übersicht der Rauheit nach Behandlung mit H ₂ O ₂ und HX	88

Abbildung 4.2.15: nach H ₂ O ₂ Tauchbad	89
Abbildung 4.2.16: Nach H ₂ O ₂ Behandlung und Lagerung.....	89
Abbildung 4.2.17: Nach H ₂ O ₂ und HF Behandlung.....	90
Abbildung 4.2.18: Präparation entsprechend der Literatur [8].....	90
Abbildung 4.2.19: XPS des Cl2p nach konz. HCl Tauchbad a 40 s.....	92
Abbildung 4.2.20: nach HCl Behandlung	92
Abbildung 4.2.21: XPS des O1s nach HCl Tauchbad für 40 s.....	93
Abbildung 4.2.22: nach Tauchbad in konz. HBr	95
Abbildung 4.2.23: nach Tauchbad in verd. HBr.....	96
Abbildung 4.2.24: XPS des Br3d nach HBr-Tauchbad.....	97
Abbildung 4.2.25: XPS des O1s nach HBr-Tauchbad	97
Abbildung 4.2.26: nach Tauchbad in konz. HF	100
Abbildung 4.2.27: nach Tauchbad in verd. HF	100
Abbildung 4.2.28: XPS des O1s nach HF-Tauchbad	101
Abbildung 4.2.29: XPS des F1s nach HF-Tauchbad.....	102
Abbildung 4.2.30: Bindungen am Germanium	104
Abbildung 4.2.31: Fluor-K NEXAFS nach div. Tauchbädern.....	105
Abbildung 4.2.33: Sauerstoff- NEXAFS nach div. Tauchbädern.....	108
Abbildung 4.2.34: GIXRF – Winkelabhängige Röntgenfluoreszenz-Messung	109
Abbildung 4.2.35: Sauerstoff- NEXAFS nach div. Tauchbädern.....	113
Abbildung 4.3.1: Schematische Darstellung der Präparation.....	115
Abbildung 4.3.2: Zur Präparation von SAMs verwendete Moleküle.....	120
Abbildung 4.3.3: Self-assembled Monolayers (UDT) in Hexan (3 h)	122
Abbildung 4.3.4: Self-assembled Monolayers (UDT) in Hexan (16 h)	123
Abbildung 4.3.5: Self-assembled Monolayers (ODT) in Hexan, 1 mmol.....	124
Abbildung 4.3.6: Self-assembled Monolayers (ODT) in DCM, 10 mmol	125
Abbildung 4.3.7: Self-assembled Monolayers (ODT) in DCM, 10 µm	126
Abbildung 4.3.8: Self-assembled Monolayers (MUTFA) in DCM I	127
Abbildung 4.3.9: Self-assembled Monolayers (MUTFA) in DCM II.....	128
Abbildung 4.3.10: Bedeckung des Germaniums	129
Abbildung 4.3.11: Self-assembled Monolayers (ODT) in DCE (5 min).....	130
Abbildung 4.3.12: Self-assembled Monolayers (ODT) in DCE (10 min).....	131
Abbildung 4.3.13: Self-assembled Monolayers (ODT) in DCE (30 min).....	132
Abbildung 4.3.14: Self-assembled Monolayers (MUTFA) in DCE.....	133

Abbildung 4.3.15: keine (?) self-assembled Monolayers.....	135
Abbildung 4.3.16: Schwefel 2p XP-Spektrum.....	137
Abbildung 4.3.17: Schwefel 2p XP-Spektrum (MUTFA).....	138
Abbildung 4.3.18: Vier Schwefel 2p XP-Spektrum (MUPS).....	139
Abbildung 4.3.19: Fluor 1s XP-Spektrum	141
Abbildung 4.3.20: Phosphor 2p XP-Spektrum (lange Dauer)	142
Abbildung 4.3.21: Phosphor 2p XP-Spektrum (kurze Dauer)	143
Abbildung 4.3.22: Korrelation von Dauer in Lösung und Bedeckung	147
Abbildung 4.3.23: GIXRF-Messung(MUTFA)	149
Abbildung 4.3.24: GIXRF Messung (MUPS).....	151
Abbildung 4.3.25: Fluor K-NEXAFS-Spektren.....	153
Abbildung 4.3.26: Schwefel K α -NEXAFS Spektren (MUFTA).....	156
Abbildung 4.3.27: Schwefel-K-NEXAFS Spektren (MUPS).....	157
Abbildung 4.4.1: F1s XP-Spektrum.....	168
Abbildung 4.4.2: Mögliche Bindungszustände am Germanium	169
Abbildung 5.1.1: Mögliche Präparationskammer	173

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Bindungslängen und -stärken wichtiger Ge-Verbindungen.....	29
Tabelle 3.1: Chemikalien zur Oberflächenbehandlung.....	67
Tabelle 3.2: Materialien	68
Tabelle 3.3: KCN-Reinigungsschritte.....	69
Tabelle 3.4: CP4*-Ätzlösung	69
Tabelle 3.5: Deuterierte HF.....	70
Tabelle 3.6: Chemikalien zur Präparation der Monolagen	70
Tabelle 3.7: Auflistung der Eigenschaften der verwendeten Spitze	71
Tabelle 3.8: Elektronegativitäten	72
Tabelle 4.1: Vergleich der Präparationsbedingungen nach der CP4*-Ätze.....	85
Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der Menge Brom und Sauerstoff.....	98
Tabelle 4.3: Menge an Fluor und Sauerstoff.....	103
Tabelle 4.4: Menge an Sauerstoff	112
Tabelle 4.5: Eigenschaften verschiedener Lösemittel.....	117
Tabelle 4.6: Übersicht über die verwendeten Thiole	119
Tabelle 4.7: Menge an Fluor auf Germanium.....	146
Tabelle 4.8: Verteilung der <i>self-assembled Monolayers</i>	149
Tabelle 4.9: Übersicht über erfolgreich charakterisierte Proben	171
Tabelle 5.1: Vor- und Nachteile der nasschemischen Präparation	175

1. Einleitung und Motivation

1.1. Einleitung

Als im Februar 1886 Clemens Winkler (1838 – 1904) bei der Analyse des Argyrodits das Element Germanium entdeckte [1, 2], wusste er sicher nicht, welche Tragweite diese Entdeckung haben wird. Heute ist Vieles über das 32. Element des Periodensystems bekannt, welche Bedeutung ihm langfristig zukommen wird, wissen wir jedoch noch immer nicht [3]. Germanium ist als Element der vierten Hauptgruppe ebenso wie Silicium ein Halbleiter. Schon heute wird Germanium in der Halbleitertechnologie vielfältig eingesetzt [4], doch noch immer ist die Handhabung des Germaniums deutlich schwieriger, als es bei dem sehr grundlegend erforschten Material Silicium der Fall ist. Vom Silicium unterscheidet sich Germanium allerdings nicht nur in der Energiedifferenz zwischen Leitungs- und Valenzband, sondern vor allem auch durch die chemischen Eigenschaften [5]. Diese zu untersuchen und in für die Halbleitertechnologie nutzbarer Form darzustellen, war Ziel dieser Arbeit.

Das Prinzip der *self-assembled Monolayers* ist ein seit Mitte der 1990er vielseitig erforschtes und zum Einsatz gebrachtes Konzept im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung [6]. Substrate, auf denen sich *self-assembled Monolayers* anlagern können, sind sehr vielfältig. Die einzige Voraussetzung, die seitens des Substrats erfüllt sein muss, ist, dass eine chemische Bindung zwischen dem Substrat und der Ankergruppe möglich ist.

Durch die Präparation von *self-assembled Monolayers* auf Germanium (100)-Oberflächen wurde das Prinzip der *self-assembled Monolayers* auf ein Halbleitersubstrat übertragen, um zum einen mehr über die Eigenschaften des Germaniums und zum anderen über die Möglichkeiten der Passivierung und Funktionalisierung der Germaniumoberfläche zu erfahren. Zu Beginn dieser Arbeit gab es zu dieser Idee kaum Veröffentlichungen von anderer Seite, die sich zudem in Herangehensweise und Ergebnis unterschieden [7, 8].

Ähnlich dem Silicium bildet auch Germanium an Luft eine native Oxidschicht, so dass das zur Verfügung stehende Germanium zunächst von dieser Oxidschicht befreit werden musste, bevor die eigentliche Präparation erfolgen konnte. Beide Schritte für sich genommen – die Entfernung des Oxids und die Präparation der Monolagen – konnten

erst nach einer Vielzahl von Versuchen erfolgreich abgeschlossen werden. Weiterhin wurden unterschiedliche Versuche der Oberflächenreinigung im Vorfeld der eigentlichen Behandlung unternommen, die ebenfalls hier dokumentiert werden.

Es ist bekannt, dass sich *self-assembled Monolayers* auf Substraten zunächst in Inseln gruppieren [9], die dann nach einiger Zeit zu einer im Idealfall vollständig geschlossenen neuen Oberfläche zusammenwachsen. Ausgangspunkt dieser Arbeit war es, zunächst dieses Inselwachstum mit dem Rasterkraftmikroskop zu detektieren. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese abbildende Methode wenig aussagekräftige Ergebnisse liefert. Daher erfolgte ein Großteil der Charakterisierung der Proben durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) in Kooperation mit der Technischen Universität in Darmstadt. Die deutlichsten und aussagekräftigsten Ergebnisse wurden allerdings im Rahmen einer Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) an der Synchrotronstrahlenquelle des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (vormals BESSY II) in Berlin erzielt. Diese Kooperation wurde durch Mittel aus dem Framework-Programme 6 "European Integrated Activity of Excellence and Networking for Nano and Micro-Electronics Analysis (ANNA)" der Europäischen Kommission finanziert und ermöglicht [10]. Ein weiterer Kooperationspartner neben der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt war das Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC) in Leuven, Belgien. Einzelne Messergebnisse stammen auch von am IMEC erzeugten Proben und dienen als Referenz. Es erfolgten Untersuchungen mit Hilfe von Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (englisch: *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy* (NEXAFS)) sowie Messungen durch Synchrotron-Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (Sr-TXRF). Eine weitere Methode, die eine Weiterentwicklung der winkelabhängigen Röntgenfluoreszenzanalyse darstellt, lieferte sehr explizite Ergebnisse über die Bedeckung der Germaniumoberflächen, wie auch über den Bindungswinkel der Moleküle auf der Oberfläche.

Durch die Vielzahl der Methoden war es möglich, eine große Menge an Informationen über die Eigenschaften der nativen Germaniumoberfläche und die durch unterschiedliche Atome oder Moleküle terminierten Oberfläche zu sammeln. Diese Charakterisierungen sind in der vorliegenden Arbeit dokumentiert und zusammengefasst.

Zunächst wird die Motivation für diese Arbeit beschrieben und die verwendeten Methoden erläutert sowie der aktuelle Stand der Wissenschaft zu diesem Themengebiet darge-

legt. Im Kapitel 5 erfolgt die Dokumentation und Diskussion der wichtigsten Experimente und der erzielten Ergebnisse. Eine abschließende Diskussion fasst die Ergebnisse zusammen. Gerade vor dem Hintergrund, dass es vielerlei Bemühungen bedurfte, dieses neue Thema in der Arbeitsgruppe zu etablieren, bleiben am Ende der praktischen Tätigkeiten viele neue Fragen offen, die in einem Ausblick skizziert werden.

1.2. Motivation

Halbleiter der Gruppe 14, insbesondere Silicium (Si) und Germanium (Ge), spielen in der heutigen modernen Technologie eine entscheidende Rolle. Nicht nur, dass sie in Integrierten Schaltungen (IC, engl.: *integrated circuits*) das Herzstück jeder Form von Computern darstellen, Si und Ge werden auch als Substrat für Solarzellen, in mikro-mechanischen Systemen, als chemische Sensoren und als Infrarot-Detektoren verwendet.

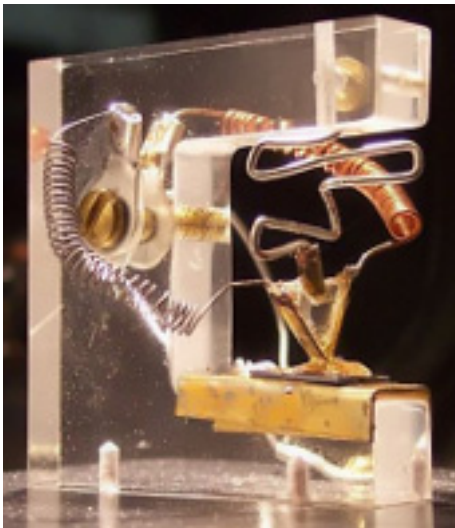


Abbildung 1.2.1: *Transistor*

*Nachbau des ersten Bipolar-Transistors
[11]*

Auch wenn der erste Transistor der Welt (vgl. Abbildung 1.2.1) in den *Bell Telephone Laboratories* auf Germanium basierte [12], war seit über 40 Jahren Silicium für Transistoren und ICs das Substrat der Wahl, auch weil das Oxid (SiO_2) das Silicium passiviert und ein defektfreies Interface zwischen Si und SiO_2 ausbildet. Das Oxid wurde traditionell als Dielektrikum im Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (englisch: *metal oxide semiconductor field-effect transistor*, MOSFET) genutzt. Dieses Interface, das sich ganz natürlich zwischen SiO_2 und Si bildet, war zunächst für die Funktion des Transistors unentbehrlich, da es die elektronischen Eigenschaften des Device beeinflusst.

Seit Jack Kilby 1959 die integrierten Schaltungen einführte, verdoppelte sich die Zahl der Transistoren auf einer integrierten Schaltung alle 18 bis 24 Monate, einer als Moores Law bekannten Vorhersage folgend [13].

Dies wurde unter anderem durch das Schrumpfen der Transistoren ermöglicht. Während 1992 ein Transistor noch $0,5\mu\text{m}$ groß war, ist dieser Wert 2005 auf einen Wert unter 100 nm gerutscht, gleichzeitig ist das Dielektrikum unter 1 nm dick. Durch diese heute

gebräuchlichen Dielektrika auf der Nanometerskala ist der Tunnelstrom durch das Dielektrikum signifikant. Um diese Leckströme zu unterbinden, wurden neue Materialien mit höherer Dielektrizitätskonstante als SiO_2 entwickelt [14].

Diese Materialien ermöglichen im Transistor bei gleichzeitiger starker Reduktion des Leckstroms den gleichen *electrical response*. Moderne Prozessoren werden heute schon statt mit SiO_2 mit HfO_2 bzw. mit HfO_2 auf SiO_2 als Dielektrikum produziert [15]. Diese Veränderung in der traditionellen Transistorstruktur führte zu einer prinzipiellen Evaluierung der Si-Plattform, aus der Transistoren aufgebaut sind. Denn wenn das Dielektrikum nicht unbedingt SiO_2 sein muss, kann auch das Halbleitermaterial ein anderes sein. Gleichzeitig ist schon lange bekannt, dass andere Halbleiter, wie z.B. Germanium und Galliumarsenid inhärent teilweise bessere elektrische Eigenschaften als Si haben.

Die Beweglichkeit der Löcher im Germanium übersteigt die im Silicium um den Faktor 3 [16, 17], was für Hochgeschwindigkeits-Schaltkreise ein Vorteil ist. Weiterhin können viele Prozesse rund um Germanium, wie z. B. auch die Dotierung, bei geringeren Temperaturen durchgeführt werden. Ge schmilzt bei 1210 K, Si hingegen bei 1683 K [18]. Weiterhin sind die Gitterkonstanten von Ge ähnlich denen des GaAs, was die Möglichkeit eröffnet, GaAs in den Chips auf Ge-Basis zu implementieren. Das wiederum führt zu der Möglichkeit, GaAs als aktive optische Komponente auf Ge zu etablieren [19].

Diese Vorteile führten seit Ende der 1990 Jahre zu einer Renaissance des Germaniums im Bereich der Forschung und inzwischen auch in der Anwendung. Dieses Interesse ist alles andere als akademisch, da die Vorzüge des Germaniums gegenüber dem Silicium offensichtlich sind – diesen stehen allerdings auch erhebliche Nachteile gegenüber.

Eine der größten Herausforderungen im Umgang mit diesen neuen Halbleitermaterialien ist es, Strategien für die Präparation und Passivierung der Oberfläche zu entwickeln, die ebenso gut sind, wie man es vom Silicium, das schon seit Jahrzehnten ausführlich erforscht wurde, kennt. Über die Eigenschaften des Germaniums weiß man weniger, zudem bestätigen alle Forschungsergebnisse, dass Ge schwieriger zu reinigen und zu passivieren ist. Daher ist die Oberflächenchemie auf Germanium ein sehr weites und spannendes Forschungsgebiet, in dem es noch vieles zu erforschen und zu entdecken gibt. Vor diesem Hintergrund kann man auch die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente und Ergebnisse sehen, die sicherlich im Bereich der Grundlagenforschung anzusiedeln

sind. Neben der Reinigung der Germaniumoberflächen war der Fokus dieser Arbeit, eine Passivierung des Germaniums durch *self-assembled Monolayers* zu erzielen.

Organische Halbleiter spielen im Bereich der Mikroelektronik eine immer größere Rolle. Mit dem steigenden Interesse an sehr kleinen Strukturen stellt sich mehr und mehr die Frage, wie es möglich ist, konventionelle Mikroelektronik mit molekularen Systemen zu verbinden. Organische Monolagen auf Halbleitermaterialien können genau diese Schnittstelle darstellen [20].

Denn durch *self-assembled Monolayers* ist es neben der Passivierung auch möglich, zukunftsweisende Vorteile organischer Materialien mit den klassischen Eigenschaften der traditionellen Halbleiterindustrie zu verbinden. Schon heute arbeiten viele Forscher an flexiblen elektronischen Schaltkreisen und Displays, die auf organischen Materialien basieren, welche in Zukunft ganz selbstverständliche Bestandteile herkömmlicher Elektronik sein könnten. Der Vorteil organischer, elektronisch aktiver Materialien liegt neben mechanischer Flexibilität und geringen Produktionskosten darin, dass man elektronische Eigenschaften durch chemisches Design beeinflussen kann. Es ist sowohl möglich eine leitende Monolage, wie auch eine isolierende Monolage zu präparieren. [21].

Bei organischen Halbleitern hat man beispielsweise herausgefunden, dass durch die Modifikation der Elektrode durch *self-assembled Monolayers* die Ladungsträgerinjektion in den organischen Halbleiter hinein verbessert werden kann [22]. Ebenso weiß man inzwischen, dass sich die Morphologie der Oberfläche organischer Halbleiter durch die Anlagerung von *self-assembled Monolayers* signifikant verändert [23]. Im Bereich der Dielektrika hat man herausgefunden, dass SiOH-Gruppen auf dem traditionellen Dielektrikum SiO₂-Elektronen abfangen und man dies zugunsten höherer Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Versiegelung der SiO₂-Oberfläche durch Octadecyl-Trichlorsilan (OTS) reduzieren kann [24]. Ebenso ist es aber auch denkbar, *self-assembled Mono-* oder *Multilayers* als Dielektrikum selbst einzusetzen. So kann in organischen Transistoren eine wohlgeordnete dicht gepackte Monolage ein sehr dünnes qualitativ hochwertiges Dielektrikum darstellen [25, 26].

Vor diesem Hintergrund wird zum einen klar, warum Germanium als Substrat für die Halbleiterindustrie interessant ist und welche Fragestellungen sich mit diesem Einsatz verbinden. Andererseits ist es leicht einsichtig, dass das Konzept der *self-assembled Monolayers* prinzipiell aber auch gerade im Bereich „neuer“ Materialien wie z.B. Ger-



Abbildung 1.2.2: SAMs auf Si

Topographische Aufnahme von self-assembled Monolayers Inseln auf Silicium (100) nach 30 s bei RT (Kantenlänge 10 µm) [27]

manium und entsprechender Anwendungen ein zukunftsträchtiges und spannendes Thema ist.

Im konkreten Fall dieser Arbeit war das Wachstum der *self-assembled Monolayers* in Form von Inseln, die dann zu einer geschlossenen Oberfläche zusammen wachsen, Ausgangspunkt für die Überlegungen zur Charakterisierung der Moleküle. Diese Inseln sind typisch für das Wachstum der *self-assembled Monolayers* und lassen sich zum Teil mit abbildenden Methoden nachweisen. Der Nachweis von *self-assembled Monolayers* auf Silicium gelingt sehr gut [vgl. Abbildung 1.2.2], auf Gold hingegen nur mäßig [vgl. Abbildung 1.2.3].

Ziel der Arbeit war es zunächst, *self-assembled Monolayers* auf Germanium zu präparieren und mit abbildenden Methoden zu untersuchen. Im Laufe der Arbeit wurde deutlich, dass der Erkenntnisgewinn durch die Abbildung von *self-assembled Monolayers* durch Rasterkraftmethoden für eindeutige Ergebnisse nicht ausreicht. Daher fußen die hier gewonnenen Erkenntnisse auch auf Ergebnissen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), die im Rahmen einer Kooperation mit der TU Darmstadt gewonnen wurden. Hierbei zeigte sich, dass gerade für

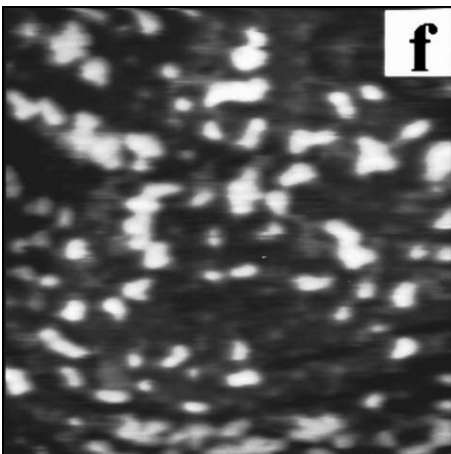


Abbildung 1.2.3: SAMs auf Au

Topographische Aufnahme von self-assembled Monolayers Inseln auf Gold (111) nach ca. 8 min (Kantenlänge 0,15 µm) [28]

die Detektion des Ankermoleküls Schwefel auf der Oberfläche des Germaniumsubstrats die Nachweisgrenze der XPS fast erreicht war. Daher wurden im Rahmen einer weiteren Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt röntgenspektroskopische Methoden an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II genutzt, um ein tieferes Verständnis der *self-assembled Monolayers* auf Germanium zu erzielen.

Bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt ist die Methodenentwicklung im Bereich der Röntgenspektroskopie, neben andern Aufgaben,

ein wichtiger Schwerpunkt der Arbeit im Hinblick auf High-end-Untersuchungen der Forschung und Entwicklung von Halbleitermaterialien und -produkten. Der Einsatz von monochromatischer Synchrotronstrahlung beim Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (vormals BESSY II) führte zur Entwicklung von zerstörungsfreier Analytik auf Halbleiteroberflächen. Insbesondere erfolgte eine Spezialisierung auf Nanolagen auf diesen Materialien [29, 30].

Gerade in Hinblick auf die Weiterentwicklung der winkelabhängigen Röntgenfluoreszenzanalyse (englisch: *Grazing Incidence X-ray Fluorescence*, GIXRF) war es Ziel der Kooperation, die Monolagen derart zu gestalten, dass eine charakteristische Kopf- und Ankergruppe die Detektion und nachfolgende Analyse ermöglichte. Während bei den Rasterkraftaufnahmen Untersuchungen an Molekülschichten mit gewöhnlichen CH₃- oder COOH-Kopfgruppen erfolgte, konzentrierten sich die Arbeiten in Berlin auf Moleküle, die nicht nur mit einer SH-Ankergruppe sondern auch mit einer fluorierten oder phosphorylierten Kopfgruppe versehen waren. In diesen Fällen diente das Fluor- bzw. Phosphoratom als Sonde, indem die Fluoreszenz dieser Atome gemessen wurde. Die XPS-Messungen, die zur Vorbereitung der Messzeit in Berlin dienten, folgten dann ebenfalls dieser Intention.

Es gibt weiterhin noch andere Gründe, die für die Versuche mit einer Fluor-terminierten Monolage sprechen. Eine geschlossene Monolage von Fluor-terminierten Alkanthiolen weist im Vergleich zur CH₃-terminierten Oberfläche andere Oberflächeneigenschaften auf. Dies betrifft zum einen die viel geringere Oberflächenenergie ebenso wie die Grenzflächenspannung [31, 32]. Die veränderte Polarität der Kopfgruppe führt weiterhin zur Veränderung der Reibungseigenschaften [33], was auch an dem größeren Van-der-Waals Radius liegen kann [32, 34]. Es wäre auch vorstellbar, dass die elektronischen Eigenschaften einer solch elektronegativen Oberfläche andere wären [35].

In der vorliegenden Arbeit soll nun dargestellt werden, wie die Präparation der Monolagen und die dafür notwendige Vorbereitung des Substrats erfolgten und welche Ergebnisse und Erkenntnisse durch die Charakterisierung der Proben erzielt wurden.

2. Grundlagen

2.1. Germanium

2.1.1. Allgemeines

Germanium gehört wie auch Kohlenstoff, Silicium, Zinn und Blei zur 14. Gruppe des Periodensystems. In der uns zugänglichen Erdhülle liegen die Elemente Kohlenstoff, Silicium und Germanium etwa im Verhältnis von 100 zu 130.000 zu 1 vor. In keiner Gruppe des Periodensystems ist die Verschiedenheit innerhalb einer Gruppe so ausgeprägt wie in dieser, so gibt es zwischen Kohlenstoff und Blei kaum physikalisch oder chemisch ähnliche Eigenschaften. Der metallische Charakter nimmt vom Nichtmetall Kohlenstoff zum Metall Blei zu, die diagonale Trennungslinie zwischen Metallen und Nichtmetallen durchschneidet die vierte Hauptgruppe in der Mitte. Genau zwischen Nichtmetall und Metall liegen die Halbleiter Silicium und Germanium, die sich selbst jedoch deutlich voneinander unterscheiden. Germanium ist nicht essentiell und ungiftig.

Entdeckt wurde Germanium im Jahre 1886 von dem deutschen Chemiker Clemens Winkler (1838-1904) bei der Analyse des silberreichen Minerals Agyrodit. 7 % des Minerals bestanden aus einem bis dahin unbekanntem Element, das Winkler wegen der Entdeckung in Deutschland Germanium nannte. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Germaniums bewiesen, dass es das von D. I. Mendelejew vorausgesagte Eka-Silicium war, so dass die Entdeckung auch als Musterbeispiel für die Leistungsfähigkeit des Periodensystems galt [2].

In der Natur kommt Germanium hauptsächlich in Form von Sulfiden, sog. Thiogermanaten in Gestalt seltener Mineralien wie „Agyrodit“ ($4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$) und „Germanit“ ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot 2\text{GeS}_2$) vor. ^{32}Ge liegt in den vier Isotopen ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge und ^{74}Ge vor. Die Darstellung von Ge erfolgt über die GeO_2 -haltigen Rauchgase der Zinkerzaufbereitung. Zunächst löst man mit Schwefelsäure GeO_2 zusammen mit ZnO aus dem Rauch und fällt aus der H_2SO_4 -Lösung im Basischen ein Gemisch der Oxide aus. Diese überführt man zu GeCl_4 und ZnCl_2 und trennt sie durch Destillation (Sdp. GeCl_4 : $83,1\text{ }^\circ\text{C}$, ZnCl_2 : $756\text{ }^\circ\text{C}$). Anschließend lässt sich das GeCl_4 zum Dioxid hydrolysieren und mit Wasserstoff reduzieren. Gereinigt wird Germanium schließlich durch das Zonenschmelzverfahren [2].

Germanium kann sowohl als α -Germanium kubisch kristallin (Ge-Ge Abstand 0,2445 nm) als Halbleiter oder als elektrisch leitende Hochdruckmodifikation (120.000 bar), dem β -Germanium, mit höherer Dichte in einem tetragonalen Gitter wie das des β -Zinns vorliegen. Amorphes Germanium liegt als unregelmäßiger Tetraeder vor. In der Schmelze umgibt sich jedes Germaniumatom mit acht anderen Atomen und wird dadurch metallähnlicher. Die bessere Raumerfüllung der Schmelze führt dazu, dass sich Germanium wie Wasser beim Erstarren ausdehnt [2].

Sowohl in der Transistortechnologie als auch für optische Geräte findet Germanium bei einer Weltjahresproduktion im Hundert Kilotonnen-Maßstab Verwendung. Da Ge für infrarotes Licht durchlässig ist, wird es für Fenster, Prismen und Linsen verwendet.

Germanium kann mit elektronegativeren Partnern die Oxidationsstufen +2 und +4 annehmen, wobei beim Germanium, dem Trend vom Kohlenstoff zum Blei folgend, die Oxidationsstufe +2 nicht sehr stabil ist. Es sind endotherme Spezies der Germanium-Wasserstoff-Verbindungen ebenso wie alle Germaniumhalogenide bekannt, wobei GeX_4 stabiler als GeX_2 ist, anders als beim Blei, wo PbX_2 aufgrund des inerten Elektronenpaares umgekehrt stabiler ist als PbX_4 . Es sind Germaniumoxide, Sulfide und Selenide für beide Oxidationsstufen, Telluride nur als GeTe bekannt [2].

2.1.2. Struktur der Germaniumoberfläche

Ähnlich wie Silicium und Kohlenstoff (als Diamant) kristallisiert auch Ge in einem Diamantgitter. Si findet in der Ausrichtung (100) und (111) industrielle Verwendung. Man geht davon aus, dass dies auch für Germanium gelten wird. Sowohl die (100) als auch die (111) Oberfläche des Ge wird, wenn sie unter Vakuumbedingungen hergestellt wird, so umgebaut, dass sich die Atomgeometrie signifikant von der des *Bulkmaterials* unterscheidet [36].

Auf der (100) Oberfläche rekonstruiert sie sich zu Dimeren, um die Anzahl von *Dangling Bonds* pro Oberflächenatom von zwei auf eins zu reduzieren. Diese Dimere sind in Reihen angeordnet und durch Gräben getrennt. Die Natur der Bindung der Dimere beeinflusst die Reaktivität auf der Oberfläche zugunsten der Reaktanden aus der Gasphase. Örtlich ist die rekonstruierte Oberfläche des Ge (100) ähnlich der des Si(100)-2x1. Beide bilden zum Beispiel Dimeren-Reihen ähnlicher geometrischer Abmessungen aus. Die homologen Si(100)-2x1 Dimere werden oft ähnlich einer Doppelbindung beschrieben. So enthalten sie sowohl eine σ - als auch eine π -Bindung [36]. Beim Silicium

ist die π -Bindung signifikant schwächer als die C=C π -Bindung der Alkene. Beim Germanium ist die π -Bindung noch schwächer [14].

Auf der (111) Oberfläche führt die Passivierung und Funktionalisierung der Oberfläche fast immer zur Ge(111)- 1×1 Struktur. Diese Struktur, in der die Ge-Atome ihre Position aus dem *Bulk* zurückerhalten, kann durch Wasserstoff, Chlor oder Alkylterminierung erreicht werden. Dies wird in den folgenden Kapiteln noch erörtert.

2.1.3. Germaniumoxid

Die Instabilität von Germaniumoxid hat die frühzeitige Verbreitung von Germanium als Halbleiter der Wahl für Mikrochips (genauer: integrierter Schaltkreis englisch: *integrated circuit* (IC)) verhindert. Natürliches SiO₂ ist eine erstaunlich stabile Passivierung, ein guter elektrischer Isolator und bildet ein exzellentes Interface zu Si aus. Im Gegensatz dazu hat GeO₂ weniger vorteilhafte Eigenschaften: Germanium ist zwar bei Raumtemperatur an Luft stabil und bildet, ähnlich wie Silicium [37], ebenfalls eine native Oxidschicht von ca. 2-3 nm [38] aus. Natives GeO₂ ist jedoch wasserlöslich, bildet ein schlechtes Interface zu Ge, was wiederum zu einem einfachen Entfernen der Oxidschicht führt und eine hohe Dichte von elektronischen Defekten zur Folge hat [39]. Bei der Reoxidation bilden sich stabile Germanium-Suboxide (GeO_x) aus [40], die weder wasserlöslich sind noch sich durch die Einwirkung von Flusssäure entfernen lassen. Dies deutet darauf hin, dass GeO₂ für den Einsatz in Transistorapplikationen unbrauchbar ist. Neuere Publikationen widersprechen diesem Trend allerdings [41, 42]. Diese Arbeiten beschäftigen sich mit dem Wachsen von thermischem Oxid, das aus Silicium ausreichend bekannt ist. Für Germanium gilt das (noch) nicht.

Bei Silicium wächst das SiO₂ entweder aus Suboxiden durch eine Oxidation in Folge eines Hochtemperatur-*Annealing* [43, 44] oder direkt durch die Oxidation des geheizten Substrats. Beim Germanium hingegen führt die Oxidation durch O₂ oftmals zum Wachstum von Ge in den Oxidationsstufen +1, +2, und +3, kaum hingegen zu einem Wachstum von GeO₂ mit vierwertigem Germanium. Nach dem *Annealen* verschwinden die unterschiedlichen Oxide und es verbleibt GeO (Ge 2⁺). Dieses Verhalten unterscheidet sich vom Silicium, wo durch *Annealen* Oxidationsstufen +3 und +4 entstehen [40, 45]. GeO desorbiert komplett bei 450 °C, so dass bei einem solchen *Annealing* eine sauerstofffreie Oberfläche zurückbleibt [46].

Die nasschemische Oxidation von Germanium ist ein wichtiger Schritt im Reinigungsprozess. Ähnlich wie bei der Reinigung des Siliciums, werden wechselnde Zyklen der Oxidabscheidung und -entfernung zur Entfernung von Kontamination auf der Germaniumoberfläche genutzt. Sehr gebräuchlich sind H_2O_2 , HNO_3 , und H_2O , jeweils in einer Vielzahl von Konzentrationen. Wenngleich die Oberflächenreinigung noch nicht im Detail verstanden wurde, gibt es hierzu einige Literatur [38, 46–53], die sich jedoch stark in verwendeten Chemikalien und dargestellten Ergebnissen unterscheidet. H_2O_2 wird am häufigsten eingesetzt. Hierbei wird das Oxid bei einem H_2O_2 Tauchbad erzeugt, und anschließend mit DI Wasser abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. In einer Studie von Prabhakaran und Ogino [46] führt diese Behandlung zur Bildung von Suboxiden, jedoch nicht zur Bildung von GeO_2 , weder bei Ge(100) noch bei Ge(111)-Oberflächen, da sich GeO_2 gut in Wasser löst [54].

Mit dem Augenmerk der Oberflächenreinigung wird berichtet [46], dass eine zyklische Reinigung mit verdünnter HF zur Entfernung der Oxidschicht und anschließender Oxidierung der Oberfläche mit verdünntem H_2O_2 nach mehreren solcher Zyklen zu einer sehr wenig verunreinigten Oberfläche führt. Es war allerdings für die Untersuchung der Monolagen mit dem Rasterkraftmikroskop in der vorliegenden Arbeit unbedingt notwendig, nach der Behandlung nicht nur vom Oxid befreite sondern auch mit den Ausgangsoberflächen vergleichbar plane Oberflächen mit einer ungefähren Rauheit von $\text{RMS}=0,3$ nm zu erhalten. Dieser Aspekt bleibt in nahezu allen genannten Publikationen unberücksichtigt. Gerade weil man die als Inseln ausgebildete unvollständige Monolage mit dem Rasterkraftmikroskop charakterisieren wollte, konnte dieser Aspekt allerdings nicht vernachlässigt werden.

Aufgrund dieser sich im Detail und den Ergebnissen sehr inhomogen darstellenden Forschungsergebnisse in der Literatur war es für die vorliegende Arbeit unumgänglich, die unterschiedlichen in der Literatur beschriebenen Pfade einzuschlagen um herauszufinden, welcher Weg zum Erfolg führt.

Da alle Oxide für die Eigenschaften des elektronischen Bauelementes (*Device*) unerwünscht sind, ist ein Ziel der Germaniumprozessierung das unkontrollierte Wachstum von Oxiden zu unterbinden. Die Passivierung von Germaniumoberflächen ist in der Halbleitertechnologie von praktischem Nutzen sowohl um eine Reoxidation des Germaniums zu verhindern, als auch um die Bedeckung der Oberflächen während der Prozessierung zu kontrollieren.

Wenngleich eine ideal passivierte Oberfläche einer Oxidation vollständig widerstehen könnte, gibt es solch eine vollständige Resistenz in der Praxis nicht.

2.1.4. Passivierung der Germaniumoberfläche

Prinzipiell werden im folgenden Abschnitt drei unterschiedliche Oberflächenterminierungen betrachtet: Sulfid-, Chlorid- und Wasserstoff-terminierte Oberflächen. Wenngleich die Schwefelterminierung als eine nahezu perfekte Passivierung erscheint, bleiben auch bei dieser noch viele Fragen offen. Chlorid- und Wasserstoffterminierung hingegen treten durch ihre begrenzte Stabilität vor allem auch im Bereich der nasschemischen Funktionalisierung in den Hintergrund.

2.1.4.1. Schwefelpassivierung

Während Sauerstoff Germanium möglicherweise nicht hinreichend passiviert, führt die Schwefelterminierung zu einem ausreichend gut passivierten Interface. Ebenso wie Sauerstoff ist auch der Schwefel bivalent und man kann davon ausgehen, dass er mit beiden Bindungen an Germanium bindet. Da jedes Oberflächenatom der Ge(100)- 2×1 -Oberfläche zwei freie Bindungen hat, könnte der Schwefel die Gitterlücke des Germaniums besetzen und jedes Ge-Atom an zwei Schwefelatome binden. So kann jedes Schwefelatom zwei freie Bindungen eliminieren und gleichzeitig die Struktur des Bulkgermaniums erhalten, was zu einer 1×1 Oberflächenstruktur führt. Dies wurde von Weser *et al.* [55] durch Chemisorption von elementarem Schwefel auf Germanium unter Ultrahochvakuum (UHV)- Bedingungen demonstriert. Das Schwefelatom verbrückt hierbei die Germaniumatome. Theoretische Rechnungen bestätigen die verbrückende Bindung als energieärmste Konformation für die S/Ge(100)- 2×1 -Oberfläche, wenn die Schwefelatome an den Gitterlücken des Ge-Gitters sitzen [56]. Adsorptionsstudien mit dem im PSE benachbarten Tellur haben eine ähnliche Verbrückung bei hohen Bedeckungen (beinahe eine Monolage) gezeigt, allerdings mit Strain-Effekten durch den Größenunterschied zwischen Se und Te [57–59]. Diese Tellur-terminierten Oberflächen wurden erfolgreich als Grundlage für das epitaktische Aufbringen von Si auf Ge verwendet [57].

Es ist möglich elementaren Schwefel wie oben beschrieben aufzubringen, oder durch H_2S Adsorption, wie sie in den ersten Studien zur Schwefeldeposition auf Ge verwendet wurde [60, 61]. Diese frühen Arbeiten, die auf Ge(111)-Oberflächen durchgeführt wurden, zeigten, dass ähnliche Schritte der Adsorption und nachfolgendem *Anneal* nötig waren, um eine gesättigte Bedeckung von einer halben Monolage zu erzielen, bei der

je ein S-Atom pro zwei Ge-Atome adsorbiert wird. Dabei wird die eine freie Bindung des Ge-Oberflächenatoms vom Schwefel gesättigt, der so zwei Ge-Atome verbrücken kann. So entsteht eine S/Ge(111)-2×2-Oberfläche[61, 62].

Für diesen Prozess der wiederholten Adsorption von H₂S auf Ge(100)-2x1 wiederum fand man heraus, dass die S-Atome, ähnlich der Adsorption aus elementarem Schwefel, auf der Brückenposition verbleiben, jedoch mit einer Sättigungsbedeckung von eher einer halben denn einer Monolage. Möglicherweise findet bei der H₂S-Adsorption eine kleine Rekonstruktion statt, die eine Adsorption jenseits der 0,5 Monolagen verhindert [63, 64].

Nach dem Erfolg der Herstellung einer 1x1 *Bulk*-terminierten Oberfläche durch Schwefel-Deposition im Vakuum wurde auch die Schwefelabscheidung aus wässriger Lösung untersucht. Die Abscheidung von S auf einer sauberen, Wasserstoff-terminierten Ge(100)-Oberfläche mit wässrigem (NH₄)₂S gelang, jedoch stimmen die Ergebnisse mit denen anderer, die die gleiche Methode anwendeten nicht überein. So wurde in der ersten Studie eine S/Ge(100)-1×1-Oberfläche mit der Bedeckung von einer Monolage von verbrückenden Schwefelatomen erzeugt [65], Lyman *et al.* [57] haben allerdings bei der Wiederholung dieser wässrigen Passivierung 3 Monolagen Schwefel abgeschieden und eine amorphe Lage von GeS_x oberhalb der teilweise geordneten verbrückten S/Ge-Lage detektiert. Neueste Forschungsergebnisse bestätigen diese Hypothese und weisen weiterhin auf die Anwesenheit geringer Mengen Sauerstoff hin, die auch nach dem HF-Tauchbad zurückbleiben und ebenfalls Einfluss auf die eher amorphe Oberflächenstruktur haben [66].

Wenngleich sich die erzeugten Schwefellagen nach der wässrigen Behandlung unterscheiden, bilden sich jedoch stets sich selbst limitierende Lagen heraus, die eine Oxidation für Tage verhindern, was die Schwefelterminierung zu einer viel versprechenden Technik für die Passivierung von Germanium macht [57, 65–68].

2.1.4.2. Chlorpassivierung

Die Passivierung von Germanium durch Chlor kann zum einen die Bildung einer Oxidschicht verhindern, andererseits führt es auch zu einer geordneten Oberfläche. Wie später beschrieben wird, kann die Chlor-terminierte Oberfläche auch als reaktiver Vorläufer für die nasschemische organische Funktionalisierung dienen. So haben z.B. Cullen *et al.* [69] zuerst die Vorteile einer Oberflächenstabilisierung durch eine Reaktion der

Chlor-terminierten Ge(111) Oberfläche mit Ethyl-Grignard gezeigt. Die Chlorierung wurde durch eine Mischung von Cl_2 und HCl-Gas mit N_2 bei Atmosphärendruck erzeugt. Wenngleich diese Ergebnisse ein 1:1 Verhältnis zwischen adsorbiertem Chlor und Ge-Oberflächenatomen widerspiegeln, führen hohe Drücke zur deutlichen Ätzung des Substrates.

Citrin *et al.* fanden durch Synchrotron-XPS später heraus, dass bei der Adsorption von Cl_2 auf der Ge(111)-Oberfläche Chlor- und Germaniumatome der Oberfläche im Verhältnis 1:1 vorhanden sind. Bei einer Absättigung der Cl-Valenzen kann so jede freie Bindung der Ge(111)-Oberflächenatome abgesättigt und die Bulkstruktur an der Oberfläche erhalten werden [70].

Lu präparierte als erster eine Cl-terminierte Oberfläche in der Flüssigphase durch ein Tauchbad eines Ge(111)-Bruchstücks in verdünnter HCl. Das Ergebnis ist eine gut strukturierte Oberfläche, ähnlich der, die durch Cl im Vakuum gebildet wird [71].

Die Chlor-terminierte Oberfläche ist gegenüber der Wasserstoff-terminierten Oberfläche thermodynamisch begünstigt, da die Ge-Cl Bindung bei 343 kJ/mol liegt, die Ge-H-Bindung jedoch nur bei 322 kJ/mol [54]. Die Chlor-terminierte Oberfläche zeigt sich an Luft stabil gegenüber der Oxidierung im Bereich von Stunden [67, 72]. Anwendung findet sie im Bereich des epitaktischen Wachstums von Heterostrukturen und als reaktiver Vorläufer für Grignard Reagenzien [72].

Versuche zur Chlorpassivierung an sich und auch als Vorstufe für *self-assembled Monolayers* wurden auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, auch um den Aspekt der Oberflächenrauheit zu untersuchen und ebenso um im Rahmen der Methodenevaluation die erzielten Ergebnisse vergleichen zu können.

Bindung	Bindungslänge d in pm	Bindungsenergie ΔH in kJ/mol
Ge-C	195	460 [73]
Ge-O	173 [74]	674
Ge-S	219	561
Ge-H	153 [75]	322 [75]
Ge-F	168	485 [76]
Ge-Cl	213 [77]	343
Ge-Br	230	255
Au-S	232 [78, 79]	126 [80]

Tabelle 2.1: Bindungslängen und -stärken wichtiger Ge-Verbindungen

Zusammengestellt wenn nicht anders angegeben aus [81–83]

2.1.4.3. Wasserstoffpassivierung

Ähnlich dem Chlor hat auch die Wasserstoffterminierung die Fähigkeit der idealen Oberflächenpassivierung, da jedes Wasserstoffatom an eine freie Bindung binden kann. Auf Silicium ist die Wasserstoffterminierung gut erforscht und bietet viele Vorteile, so z.B. die Stabilität in Wasser und begrenzt auch an Luft [76]. Die Wasserstoffterminierte Oberfläche ist auch interessant, da sie als Vorläufer für weitere chemische Reaktionen genutzt werden kann. Wasserstoff-terminiertes Germanium lässt sich entweder im Vakuum durch Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der Germaniumoberfläche oder durch nasschemische Methoden erreichen. Auf der Ge(100)-2×1 rekonstruierten Oberfläche wird, analog zur schon beschriebenen monochlorierten Phase, eine Monohydridphase abgeschieden. Bei der Anwesenheit von größeren Mengen von Wasserstoff, könnte eine Dihydridphase ausgebildet werden, die Literatur hierzu ist jedoch widersprüchlich [84–89]. Darin unterscheidet sich die Si(100)-2×1-Oberfläche, die eine deutliche Dihydridphase ausbildet [90].

Nasschemische Methoden für die Wasserstoffterminierung haben sich aus den Reinigungsschritten entwickelt. Wie schon beschrieben, wird das Oxid beim Reinigungspro-

zess wiederholt gebildet und entfernt. Während des Ätzschrittes mit HF, dem gebräuchlichsten Reagenz, wird sowohl für Ge(100) als auch für Ge(111) eine Wasserstoffterminierte Oberfläche erzeugt [38].

Die Natur der Wasserstoffterminierung wurde direkt auf Ge(100) untersucht. Choi und Buriak [91] argumentieren, dass, anders als bei den mit HCl behandelten Chlorterminierten Oberflächen, die Wasserstoff-terminierten Oberflächen kinetisch begünstigt sind, da die Ge-F Bindung (485 kJ/mol) thermodynamisch günstiger als die Ge-H-Bindung (322 kJ/mol). Die gleiche Oberflächenreaktivität wird für Si(100) beobachtet, welches ebenfalls die kinetisch favorisierte Wasserstoffterminierung ausbildet, wenn es Flusssäure ausgesetzt wird [76].

Infrarotspektroskopische Daten von Wasserstoff-terminiertem Ge(100) zeigen einen breiten Ge-H Peak, der von Mono-, Di-, and Trihydrid-Terminierungen stammt. Bei einer optimalen Dauer des Tauchbades verliert der Peak an Intensität. Nach dem HF-Tauchbad ist die Oberfläche nicht atomar flach. Die Oberflächenrauheit von ca. 1nm stabilisiert die Bildung von Di und Trihydriden. Dieses Phänomen wird so auch auf Silicium bei gleicher Behandlung beobachtet [76, 91]. Auf Si(111) erhält man eine qualitativ hochwertige Monohydridoberfläche bei der Behandlung mit wässrigem NH_4F (40 %) [92–94], von einer vergleichbaren Behandlung mit Ge(111) wurde nicht berichtet. Jenseits der anwesenden Hydride stabilisiert die Wasserstoffterminierung durch HF gegenüber Oxidation und erhält die Oberflächenordnung für weitergehende nasschemische Prozesse. Die Literatur gibt allerdings uneinheitliche Angaben zur Stabilität an Luft. So soll Wasserstoff-terminiertes Germanium für mindestens 1h keine [67, 91] und wenig Reoxidation nach einer Woche zeigen [38]. In dieser Studie skizzieren Deegan *et al.* eine zyklische Flusssäure/Wasser-Behandlung. Das Material wurde 20 s mit gereinigtem Wasser gespült, 20 s in konzentrierte Flusssäure (50 %) getaucht und

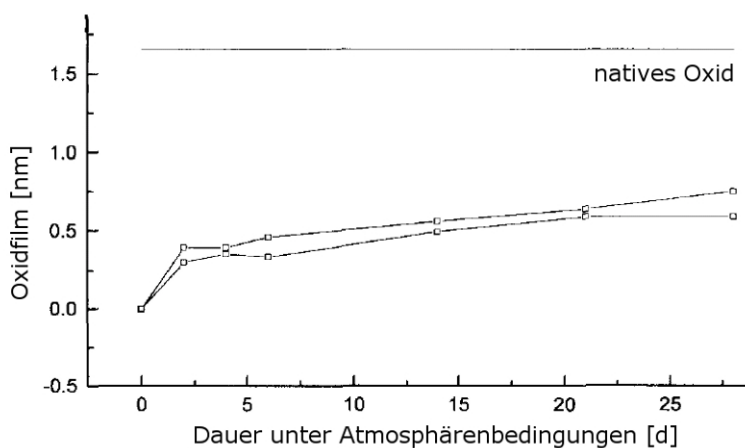


Abbildung 2.1.1: Dicke des Oxidfilms auf Ge

Ermittelt anhand von Berechnungen des Verhältnisses zwischen Substrat und Oxid für zwei Ge(111)-Proben nach HF/Wasser Behandlung und einer Probe mit nativem Oxid zum Vergleich (nach [38]).

schließlich 10 s erneut mit Wasser gespült. Dieser Zyklus wird fünf Mal wiederholt, bevor im Stickstoffstrom getrocknet wird. Die Abwesenheit von nativem Sauerstoff wird in Ge $2p_{3/2}$ und 3d XP-Spektren nachgewiesen [vgl. Abbildung 2.1.1.]

Die Reoxidation an Luft wird durch Abbildung 2.1.1 deutlich, gilt jedoch nur für Ge (111). Ein signifikanter Beleg für die Oberflächenoxidation von Ge (100) sei bereits nach einer sechsstündigen Lagerung unter Laborbedingungen zu erkennen [38, 95]. Dies ist mit dem Verhalten des Wasserstoff-terminierten Si (100) bzw. Si (111) vergleichbar [96]. In aktuellen Veröffentlichungen wird allerdings prinzipiell bezweifelt, dass eine Entfernung des Sauerstoffs mit HF-Tauchbädern vollständig gelingt und viel mehr stets Sauerstoff auf der Oberfläche zurück bleibt [66, 97].

Trotz dieser uneinheitlichen Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass sich eine Hydrogermylierung oder Alkanthiolreaktion auf der Oberfläche anschließen kann [7, 8, 91]. Vergleicht man das mit der Chlorterminierung, scheint die Wasserstoffterminierung weniger attraktiv. Dennoch scheint die Wasserstoff-terminierte Oberfläche ausreichend passiviert zu sein, um kurzfristig einer erneuten Oxidation zu widerstehen und als reaktiver Vorläufer für nachfolgende Reaktionen auf der Oberfläche genutzt zu werden. Hierzu finden sich die Ergebnisse dieser Arbeit im Kapitel 4.2.

2.1.4.4. Organische Funktionalisierungsreaktionen

Der Bereich der organischen Funktionalisierung ist einer der aktivsten Bereiche in der Oberflächenforschung des Germaniums. Mit der Ausnahme einiger früher theoretischer Studien zu Ethylen- [98] und Acetylen- [99] Adsorption auf Ge [100] und einer einzelnen Grignard-Studie [69], gibt es erst seit den späten 1990ern Veröffentlichungen zur organischen Funktionalisierung von Germanium. Noch heute steckt dieses Forschungsgebiet mit vielleicht gerade mal zwei Dutzend Publikationen in den Kinderschuhen, verglichen mit den Arbeiten zu organischen Funktionalisierung auf Silicium.

Getrieben wird dieser Trend von dem Wunsch, neue Eigenschaften auf Halbleitermaterialien zu erzeugen, in dem man sich der Möglichkeiten organischer Materialien bedient. Organische Materialien zeichnen sich durch große Flexibilität aus und bieten sich geradezu für das Design einzigartiger molekularer Eigenschaften an. Sie eröffnen neue Möglichkeiten für optische, elektronische und mechanische Funktionen ebenso wie für chemische oder biologische Reaktionen. So können z.B. organische Schichten Oberflächen passivieren oder chemische bzw. biologische Impulse von Silicium oder Germani-

um basierten Sensoren weitergeben. Diese Funktionalisierung kann sowohl nasschemisch als auch im Vakuum erfolgen. Germanium bietet hierfür ein gutes Substrat, gleichzeitig erfährt man durch diese Arbeiten viel über die chemischen Eigenschaften dieses Halbleiters.

Sieht man von der Pionierarbeit von vor 40 Jahren ab [69], hat die nasschemische Funktionalisierung von Ge-Oberflächen erst vor kurzer Zeit Aufmerksamkeit erfahren. Wenngleich die Funktionalisierung von Si mit unterschiedlichsten Methoden und Arten von Molekülen ausführlich untersucht wurde [76], gibt es beim Germanium lediglich drei Arten der Funktionalisierung: Grignardreaktionen an Chlor-terminierten Oberflächen, Alkanthiolreaktionen bzw. Hydrogermylierungen an Wasserstoff-terminierten Oberflächen [7, 8, 69, 72, 91].

2.1.4.5. Grignard Reaktionen

Im Jahre 1962 wurde erstmalig von der nasschemischen Funktionalisierung von Germanium berichtet. Hierbei wurde ein Ethyl-Grignard an einer Cl-terminierten Ge (111)-Oberfläche durchgeführt. Zur Reaktionskontrolle wurde durch überschwere Wasserstoffe am Ethyl gezeigt, dass sofort die Ethylierung an der Oberfläche durch Ausbildung von Ge-C-Bindungen im Verhältnis 1:1 erfolgte. Diese Oberfläche zeigt hydrophobes Verhalten und Stabilität, sowohl in wässriger Lösung, als auch an Luft [69].

35 Jahre später wurde erneut eine durch verdünnte HCl Chlor-terminierte Ge(111)-Oberfläche als Substrat für Grignardreaktionen genutzt [77]. Die Monochlorierte Oberfläche wurde mit Alkanen unterschiedlicher Länge funktionalisiert, angefangen bei Ethylgruppen, hin bis zu Octadecylgruppen, ebenso wie Phenyl- und Alkenylgruppen [72]. Die Reaktionen wurden unter Ar-Atmosphäre bei 60 bis 80 °C durchgeführt und es bildeten sich gut geordnete Monolagen aus, je nach Kettenlänge schon nach 6 h (Ethyl) bis nach 7 Tagen (Octadecyl). He *et al.* fanden heraus, dass die Reaktion der Chlor-terminierten Ge(111)-Oberflächen mit Alkylolithium nicht zugunsten einer wohlgeordneten Monolage abläuft, wie es beim Chlor-terminierten Si(111) der Fall ist [101]. Die Grignard-alkylierten Oberflächen sind stabil und zeigen im XP-Spektrum und IR-Spektrum keine Veränderung nach 5 Tagen an Luft bzw. 30 min in kochendem Wasser [72]. Ergänzt man nun diese Monolagen z.B. mit Olefinen, so ist eine weitreichende Stabilität oder eine gesteigerte Reaktivität denkbar, die für die Herstellung von *Devices* hilfreich sein kann.

2.1.4.6. Hydrogermylierung

Die nasschemische Funktionalisierung in Form der Silylierung ist weitreichend erforscht. Prinzipiell findet die Reaktion zwischen einer ungesättigten C-C Bindung und einer Si-H-Bindung statt, die für eine Vielzahl von Monolagen zum Einsatz kam [76]. Die entsprechende Reaktion des Germaniums hat das Potential, direkt ein Kohlenstoff an ein Germaniumatom zu binden. Hierbei ging man von der Wasserstoff-terminierten Ge(100) Oberfläche aus. Drei unterschiedliche Herangehensweisen wurden dokumentiert: Vermittlung durch eine Lewisäure, UV-Licht und Hitzeeinfluss. Mit EtAlCl_2 als Lewisäure lief die Reaktion mit Alkylen in 1 h, mit Alkenen in 12 h bei Raumtemperatur unter Bildung von Alkenyl bzw. Alkylmonolagen ab. Diese Reaktion ist aufgrund des schnellen Verlaufs der 6-7 h dauernden Grignard-Reaktion bei erhöhten Temperaturen vorzuziehen [91]. Die UV-Licht initiierte Hydrogermylierung (bei der Hydrosilylierung gut bekannt) wurde bei einer Wellenlänge von 254 nm unter Bildung einer 1-Hexadecen-Monolage durchgeführt und zeigte einen erhöhten Kontaktwinkel. Auch die thermisch induzierte Hydrogermylierung verlief bei 220 °C nach 2 h erfolgreich, was Kontaktwinkelmessungen zeigen, wenngleich sich die Ergebnisse im Vergleich zu der Lewisäure-vermittelten Reaktion teils etwas uneinheitlich zeigen, was die Autoren mit Resten des auf der Oberfläche verbleibenden Katalysators erklären [76]. Ähnlich wie die durch Grignardreagenzien alkylierten Oberflächen zeigen sich die durch Hydrogermylierung alkylierten Oberflächen ebenfalls stabil, wenngleich die Stabilität auch von der Syntheseroute abhängt. So weist die thermisch initiierte Hydrogermylierung nach 20 min in kochendem Wasser und 20 min in kochendem Chloroform im IR-Spektrum eine gleichbleibende Intensität des Alkylpeaks auf, während sich die Intensität der Säure-vermittelten Monolage nach dem kochenden Wasser um 20 % und nach dem kochenden Chloroform um 30 % reduziert. So gesehen scheint die thermisch induzierte Reaktion für geordnete Monolagen am Besten und die säurevermittelte ungeeignet. Die UV initiierte Reaktion bedarf weiterer Untersuchungen [76].

2.1.4.7. Thiole

Während Grignard-Reaktionen und Hydrogermylierungsreaktionen eine Ge-C-Bindung knüpfen, um einen organischen Rest auf der Oberfläche zu etablieren, so reagieren Alkanthiole bei milden Bedingungen durch Bildung einer Ge-S-C-Bindung zur Funktionalisierung. Erste Arbeiten belegen, dass 1-Alkanthiole mit Ge(111)-Oberflächen bei Raumtemperatur reagieren und eine wohlgeordnete Monolage nach einem Tag in Lö-

sung des Thiols in 2-Propanol erzeugen [7]. Kosuri *et al.* vermuten, dass der Reaktionsprozess unter Wasserstoffgasentwicklung abläuft. Dauer der Bildung der Monolage und Sättigungsgrad hängen von der Konzentration ab und erreichten bei einer 1mmol Alkanthiollösung eine 80 % Bedeckung [8]. XP-Spektren zufolge ist die Monolage direkt an der Germaniumoberfläche gebunden, GeO_x lässt sich nach kurzer Exposition an Luft nicht erkennen. IR-Messungen zeigen ähnliche Alkyl-Moden auf Gold und auf alkyliertem Silicium, jedoch wird keine Ge-S-Streckschwingung beobachtet. Kontaktwinkelmessungen sind ähnlich der von Grignard-alkylierten Ge (111)-Oberflächen, die eine wohl geordnete Alkan-Monolage versprechen. Dennoch ist diese Oberfläche weniger stabil als die Schichten, die durch eine Ge-C-Bindung charakterisiert sind. Beispielsweise wird bei einem Erhitzen auf 350 K zwar kein Unterschied sichtbar, bei 450 K jedoch die Stabilität durch Desorption geringer. Wenngleich nach 12 h in Raumatmosphäre sich der Kontaktwinkel nicht ändert, nimmt er nach 24 h ab. Schließlich wird auch durch ein Tauchbad in kochendem Wasser oder kochendem Chloroform die Stabilität beeinträchtigt, was sicherlich an der Ge-S-Bindung liegt, die weicher als die Ge-C-Bindung ist. Han *et al.* postulieren, dass die schwächere Bindung es dem Wasser ermöglicht, das Ge-Interface zu attackieren, was zu einer Oxidation und einer Desorption der Monolage führt [7].

Diese Erkenntnis muss man allerdings dahingehend einschränken, dass aufgrund der unterschiedlichen Angaben und der sich zum Teil widersprechenden Ausführungen, gerade die präzise Charakterisierung der Monolage und des Interface noch ausstehen und nur dann stichhaltige Schlussfolgerungen zu Belegungsdichte und Stabilität der Monolage sinnvoll erscheinen.

2.1.4.8. Fazit

Momentan führt die verminderte Stabilität der Alkanthiol-Monolagen zu einer Präferenz der direkten Ge-C-Bindung wenngleich die Monolagen eine weitere Alternative für nasschemische Funktionalisierung darstellen. Alles in allem ist die nasschemische Funktionalisierung von Germaniumoberflächen relativ unerforscht und lässt noch viel Raum für zukünftige Forschungsarbeiten. Die trockene chemische Funktionalisierung von Germanium wurde bisher viel ausführlicher als die nasschemische Behandlung untersucht. Alles in allem stellt Germanium eine spannende Möglichkeit für grundlegende Forschung an den Oberflächeneigenschaften dieses Halbleiters dar [14].

2.2. Self-assembled Monolayers

Die Anfänge der dünnen organischen Filme auf Oberflächen reichen über 200 Jahre zurück, als Franklin die Eigenschaften eines Ölfilms auf Wasser untersuchte [102]. Gleichwohl dauerte es noch bis Mitte der 1980er Jahre, bevor sich das Thema der *self-assembled Monolayers* als ein eigenständiges Forschungsthema entwickelte [80]. Bis dahin sind Langmuir und Blodgett [103–105] als Wegbereiter zu nennen. Systematisch wurden *self-assembled Monolayers* durch Zisman, Blackmann und Dewar [106, 107] erforscht. Wenngleich dieser historische Abriss unvollständig ist [108], lässt sich anhand dieser Quellen erkennen, dass früher nur die makroskopischen Eigenschaften der Monolagen im Vordergrund standen, während molekulare Strukturen und Prozesse unbekannt blieben.

Dies hat sich heute, vor allem durch hervorragende analytische Techniken, verändert. Zudem zeigt sich mehr und mehr das Potential organischer Filme bezüglich ihrer Fähigkeit, die Oberflächeneigenschaften eines Substrats zu verändern. Dies gilt insbesondere hinsichtlich der Benetzung [109, 110] optischer, elektrischer, opto-elektronischer, mechanischer oder chemischer Eigenschaften sowie der Nutzung als Interface im Bereich der Biotechnologie [111]. Prinzipiell basiert dies auf der Möglichkeit, Materialien selektiv durch funktionale Gruppen zu verändern, während man den Rest des Moleküls unverändert belässt.

Neben der Möglichkeit der Präparation von *self-assembled Monolayers* gibt es noch weitere Pfade, organische Filme zu erzeugen, wie z.B. *Spincoating* [112], Langmuir Filme [113], Langmuir-Blodgett Filme [114] und *Organic molecular beam deposition* (OMBD) bzw. *Organic molecular beam epitaxy* (OMBE) [115, 116]. Die Grenzen zwischen diesen Methoden sind fließend und gelegentlich fällt eine Einordnung dieser Filme zu genau einer dieser Methoden schwer.

Das Konzept des *Self-Assembly* kann man als spontane Bildung komplexer Strukturen aus definierten Einheiten definieren. Hierbei durchläuft der Prozess unterschiedliche energetische Stadien und Freiheitsgrade. *Self-Assembly* ist ein in der Natur weit verbreitetes Prinzip, das auch bei der Ausbildung einer Membran durch Lipide z.B. in der Zelle zum Tragen kommt. *Self-assembled Monolayers* formieren sich spontan durch die Adsorption eines Moleküls mit charakteristischer Ankergruppe auf einem Substrat. Hierbei

definiert die Wechselwirkung zwischen Substrat und Ankergruppe, die Länge des Molekürückgrats und die Kopfgruppe das jeweilige System (vgl. Abbildung 4.3.2).

Zu Beginn der Forschungsaktivitäten rund um *self-assembled Monolayers* kristallisierten sich Thiole [R-SH, wobei R den Rest des Moleküls andeutet] auf Gold [117] und silan-basierte Moleküle auf SiO₂ als Modellsysteme heraus [118]. Gleichzeitig wurden die Rastersondenmikroskopie und die *grazing-incidence X-ray diffraction* entwickelt, die eine Untersuchung der mikroskopischen Systeme ermöglichte. Vor allem die einfache Präparation, die einfache Modifikation von Oberflächeneigenschaften, die Chance, *self-assembled Monolayers* als Interface für komplexere Strukturen zu nutzen und Oberflächen lateral im Nanometerbereich zu strukturieren, machten das Konzept der *self-assembled Monolayers* so beliebt. Diese Überlegungen waren es auch, die dazu motivierten, dieses Prinzip im Bereich der Germaniumoberfläche in unserer Arbeitsgruppe zu etablieren. Dies ist in dieser Arbeit gelungen.

Hierbei spielten die gleichen Fragen stets eine vordringliche Rolle:

- Welche Struktur bildet sich auf dem Substrat aus und welche inneren und äußeren Parameter beeinflussen dies?
- Wie lässt sich diese Struktur verändern und inwieweit haben die Eigenschaften des Moleküls (Kopf- und Ankergruppe, Kettenlänge) Einfluss auf Wachstum und Struktur der Monolage?

Die Probenpräparation kann sowohl aus der Gasphase wie aus der Flüssigkeit erfolgen. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich aus Flüssigkeiten präpariert wurde, bildet diese Methode auch im theoretischen Teil der Arbeit den Schwerpunkt.

Das Substrat muss sauber und kristallin vorliegen. Bei Monolagen auf Gold wird oftmals die (111)-Oberfläche genutzt. Beim Germanium fiel die Wahl auf eine Ge (100)-Oberfläche, da diese kommerziell erhältlich ist. Die Reinigung des Substrats kann durch *Sputtern* und *Annealing* erfolgen. Im Falle des Germaniums musste, wie schon beschrieben, zunächst die Germaniumoxidschicht entfernt und eine Wasserstoffterminierte Oberfläche erzeugt werden, die beim Gold nach der Reinigung ohnehin vorliegt.

Gerade die einfache Präparation und die geringen Kosten einer Deposition aus der Lösung machen *self-assembled Monolayers* attraktiv. Vorausgesetzt, dass das Substrat gereinigt ist, muss es lediglich für eine bestimmte Zeit in die entsprechende Lösung

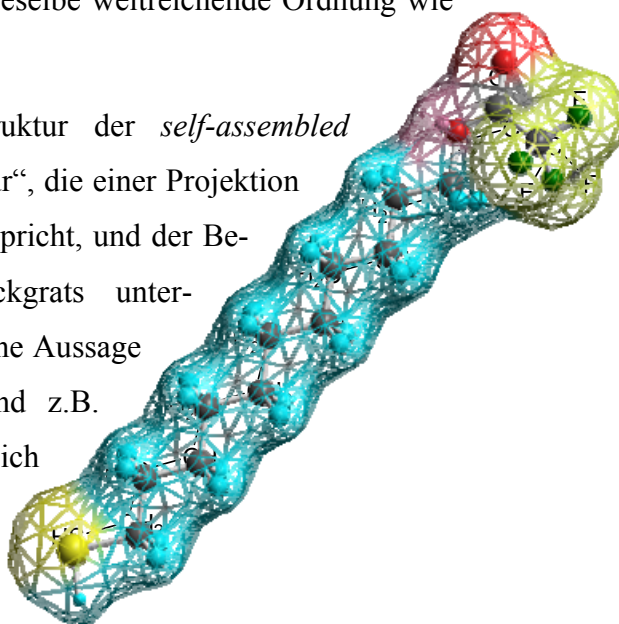
gelegt werden, damit sich die Monolage ausbildet. Auf Gold ist dies z.B. eine mikro- bis millimolare Thiollösung in Ethanol. Hierbei ist es jedoch wichtig, dass die Lösung ebenfalls ohne Verunreinigungen zur Verfügung steht. Je nach Substrat muss die Lösung wasserfrei und entgast sein. Nach der Präparation muss das Substrat abgespült werden. Dies wird im Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Die Charakterisierung von *self-assembled Monolayers* kann durch unterschiedliche Methoden erfolgen, die sich in unterschiedliche Kategorien einteilen lassen und sich auch durch ihre jeweiligen Vor- und Nachteile unterscheiden. Statt einer ausführlichen Diskussion sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [9, 119, 120]. In diesem Kapitel (vgl. Kap. 2.3) werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden ausführlich beschrieben.

Es gibt unterschiedliche Molekülsysteme, aus denen sich *self-assembled Monolayers* erzeugen lassen. Gemein ist ihnen, dass die Ankergruppe am Substrat chemisorbiert werden muss, und die Kopfgruppe die gewünschten neuen Eigenschaften der Monolage bestimmt. Das Rückgrat des Moleküls kann frei gewählt werden, hat aber auf Struktur und Wachstum der Monolage ebenfalls entscheidenden Einfluss. Abbildung 2.2.1 skizziert eines der in der Arbeit verwendeten Moleküle

Die populärste Substrat-Ankergruppenkombination sind sicherlich Thiole auf Gold (111), aber auch Silane auf oxidierten (Silicium-)Oberflächen werden häufig verwendet, wenn gleich diese nicht dieselbe weitreichende Ordnung wie Thiole auf Gold aufweisen.

Prinzipiell kann man bei der Struktur der *self-assembled Monolayers* zwischen der „2D-Struktur“, die einer Projektion der Monolage auf der Oberfläche entspricht, und der Beschaffenheit des molekularen Rückgrats unterscheiden. Während die 2D-Struktur eine Aussage über die weitreichende Ordnung und z.B. Gitterparameter treffen kann, lassen sich bei der Analyse des molekularen Rückgrats Erkenntnisse über einen



Verkippungswinkel des Moleküls in Relation zur Oberflächennormalen

Abbildung 2.2.1: 11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat
Schematische Darstellung eines verwendeten Moleküls.

und die vollständige Entfaltung der Kette gewinnen (vgl. Abbildung 2.2.2). Es ist sowohl möglich, dass das Molekül entsprechend seiner Freiheitsgrade verdreht oder die Kohlenwasserstoffkette verbogen ist [80].

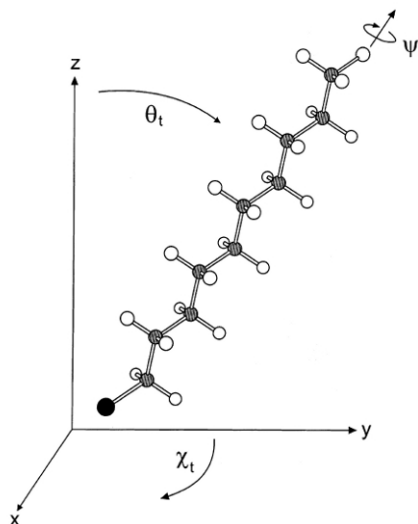


Abbildung 2.2.2: Freiheitsgrade eines Alkanthiols

Schematische Darstellung, wobei θ der Verkippungswinkel ist, ψ die Rotation um die Molekülachse beschreibt und χ die Achse des Moleküls mit der Substratoberfläche in einen Zusammenhang setzt [80]

Self-assembled Monolayers auf Gold gelten als Modellsystem für Monolagen, vor allem auch weil Gold als Substrat unempfindlich und leicht zu reinigen ist. Da die Au(111)-Oberfläche ein Energieminimum darstellt, wird diese bevorzugt als Substrat verwendet. Als archetypische Moleküle gelten die n-Alkanthiole, da sie zum einen chemisch gesehen relativ einfach sind, zum anderen aber die typischen Freiheitsgrade zur Ausbildung von *self-assembled Monolayers* bieten. Auch in der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem n-Alkanthiole genutzt, um *self-assembled Monolayers* auf Germanium zu präparieren.

Per Definition ist eine volle Bedeckung die dichteste Packung von Molekülen. Dies bedeutet, dass die Oberfläche gesättigt ist. Schon frühe Studien zeigen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur im Verhältnis zum darunter liegenden Goldsubstrat [121–123].

Diese Struktur entspricht einem Molekülabstand von ca. 0,5 nm und einer Fläche von ca. 0,22 nm² pro Molekül. Das entspricht in etwa dem, was man für eine gerade Kohlenwasserstoffkette erwartet, wenn man sie auf eine zweidimensionale Fläche projiziert, dies sind 0,18 nm² [124]. Den geringen Unterschied kann man einem Verkippungswinkel von ca. 32° zuschreiben, was sich auch mit frühen IR-Studien deckt [125, 126].

Man kann allerdings davon ausgehen, dass benachbarte Moleküle innerhalb einer Monolage nicht exakt gleich angeordnet sind, dies geht aus einer Reihe von Untersuchungen mit LEAD [127], GIXRD [128] und STM [129–131] hervor. Dieses Phänomen kann sowohl durch die Kopfgruppe, als auch die Kohlenwasserstoffkette und auch das Ankeratom Schwefel bedingt sein. Auch abhängig von der Kettenlänge variieren die Einflüsse der Komponenten. Dieser komplexe Sachzusammenhang kann an dieser Stel-

le nicht ausführlich dargelegt werden. Stattdessen sei auf einen guten Übersichtsartikel verwiesen [80]. Zusammenfassend muss aber festgehalten werden, dass man davon ausgehen kann, dass die Schwefelankeratome nicht gleichmäßig auf der Goldoberfläche angeordnet sind, wie man aus dem gleichmäßigen Raster der Kopfgruppen schließen könnte. Viel diskutiert aber nicht widerlegt ist ein Modell [132], das eine paarweise Anordnung der Schwefelatome postuliert, was unter anderem auch durch die Fähigkeit von Disulfiden als Moleküle für Monolagen zu fungieren, gestützt wird. Trotz dieser Unregelmäßigkeiten weist eine vollständig bedeckte Monolage eine in erster Näherung gleichmäßige Oberfläche auf.

Anders ist dies bei nicht vollständig bedeckten Oberflächen. Hierbei gibt es zum einen die Oberflächen, die mit liegenden Molekülen bedeckt sind. Auch diese Moleküle liegen zueinander orientiert vor und entsprechen einer Bedeckung von 27 % im Vergleich der vollständigen Bedeckung [133, 134], wobei die Zick-Zack-Ebene der C-C-C Bindung des Moleküls parallel zur Oberfläche des Substrats liegt [135]. Weiterhin gibt es in der Literatur aber auch Hinweise auf eine zu 40 % bedeckte Oberfläche [133, 136–138]. Diese Moleküle liegen nicht mehr auf der Oberfläche, stehen aber auch nicht senkrecht in der dichtesten Packung.

Auf die Anordnung der Moleküle in Monolagen hat natürlich auch das Rückgrat des jeweiligen Moleküls Einfluss. Dies gilt insbesondere für die Moleküle mit aromatischem Rückgrat. Auffällig ist zum Beispiel, dass die geringfügigen Unterschiede benachbarter Moleküle bei den oben genannten einfachen Kohlenwasserstoffketten bei einem aromatischem Rückgrat nicht auftauchen [139]. Dies legt nahe, dass in diesem Fall der Schwefel nicht gepaart vorliegt. Der Verkippungswinkel ist mit ca. 14° ebenfalls geringer als bei den Alkanthiolen, was darauf hinweist, dass die Moleküle sich nicht so sehr verkippen müssen, um ihre Van-der-Waals Interaktion zu maximieren [140].

Natürlich haben auch die Kopfgruppen der Moleküle einen Einfluss auf den Verkippungswinkel und die Packungsdichte der Monolage. Während bei $-OH$ und $-COOH$ -Kopfgruppen keine gravierenden Unterschiede gefunden wurden, gilt dies für sperrigere Kopfgruppen nicht mehr. Der Verkippungswinkel der Hydroxy- und Carboxylgruppen liegt ebenfalls bei ca. 30° und einer ähnlichen Bedeckung [125, 141–143]. Für Fluorterminierte Alkanthiole werden ebenso vergleichbare Werte genannt [144], wobei hier die wenige Literatur nicht zu vollständig einheitlichen Ergebnissen kommt. Pflaum *et*

al. [35] berichten, dass durch den größeren Van-der-Waals Radius (0,27 nm statt 0,2 nm) mehr Defekte und Bereichsgrenzen innerhalb der Monolage auftauchen, um dies auszugleichen. Dies führt dann auch zu kleineren Bereichen der exakt gleich angeordneten Monolage.

Alles in allem lässt sich aus der Literatur herauslesen, dass Alkanthiole mit unterschiedlichen Endgruppen prinzipiell in der Lage sind, sich in einer 3x3 Packung anzuordnen, solange die Kopfgruppe dies nicht sterisch verhindert. Sobald allerdings die Wechselwirkung zwischen Rückgrat und Substrat oder Kopfgruppe und Substrat zu stark ist, kann dies die regelmäßige Anordnung stören [80]. Ein weiterer Aspekt ist, dass die genannten Ergebnisse auf Gold (111) erzielt wurden und sicherlich nicht genauso auf andere Oberflächen (wie z.B. (100)) [136, 145] und andere Substrate wie z.B. GaAs [146]}[147], InP [148–150] oder auch Germanium übertragen werden können.

Gerade weil die Selbstorganisation das entscheidende Merkmal der *self-assembled Monolayers* ist, ranken sich um diesen Prozess viele Fragen, von denen einige benannt werden sollen:

- Was ist die Triebfeder dieses Prozesses und wie wird er beendet?
- Bildet sich zwischen Substrat und Molekül sofort eine chemische Bindung aus oder gibt es Übergangszustände?
- Welche Funktion übernimmt die Ankergruppe, welche Rolle spielt das molekulare Rückgrat?
- Wie kann man die Selbstorganisation von außen kontrollieren bzw. beeinflussen?

Die für Thiole auf Gold gefundenen Antworten sollen an dieser Stelle kurz skizziert werden, jeweils aber nur für Monolagen, die aus der Flüssigkeit heraus gebildet werden. Die Möglichkeit, *self-assembled Monolayers* auch aus der Gasphase zu erzeugen spielte in der vorliegenden Arbeit keine Rolle und soll daher auch in diesem Abriss keine Erwähnung finden.

Vorweg ist allerdings zu bemerken, dass die in der Literatur bereits sehr ausführlich diskutierten Ergebnisse keine unerheblichen Widersprüche aufweisen. Dies kann daran liegen, dass z.B. gerade Verunreinigungen der Lösung und des Substrats gravierende Folgen für die Präparation haben, wenngleich man beides nicht immer vollständig kon-

trollieren kann. Nicht zuletzt deswegen sind nach wie vor einige der oben genannten Fragen in der Literatur noch nicht eindeutig beantwortet.

Geht man zunächst davon aus, dass die Adsorption in erster Näherung der Wachstumskurve nach Langmuir folgt, so ist diese Wachstumsrate proportional zu dem noch verfügbaren Platz auf der Oberfläche.

Gleichung 2.1
$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = R(1 - \theta)$$

Diese Annahme lässt sich zu

Gleichung 2.2
$$\theta = 1 - e^{-Rt}$$

entwickeln, die sich durch eine zeitliche Verzögerung, bis die Reaktion beginnt (t_c) ergänzen lässt.

Gleichung 2.3
$$\theta = 1 - e^{-R(t-t_c)}$$

Jedoch sollte man nicht außer Acht lassen, dass die Anordnung der Moleküle auch von deren Diffusion zur Grenzfläche hin bestimmt wird. Eine ausschließlich durch Diffusion bestimmte Adsorption folgt der Gleichung

Gleichung 2.4
$$\theta = R't^{1/2}$$

wobei R' zu $D^{1/2}$ proportional ist und D die Diffusionskonstante ist. Hierbei bleibt z. B. die Sättigung nach einer Monolage unberücksichtigt, so dass man diese Gleichung zu einer diffusionsbestimmten Langmuir-Adsorption erster Ordnung weiterentwickeln kann:

Gleichung 2.5
$$\theta = 1 - e^{-R't^{1/2}}$$

Geht man allerdings von einer Reaktion zweiter Ordnung aus, so gilt

Gleichung 2.6
$$\theta = 1 - \frac{1}{(1 + R't)}$$

Weiterhin kann man annehmen, dass die Moleküle in noch nicht belegten Bereichen anders anhaften als am noch nicht belegten Substrat. Geht man davon aus, dass Desorption eines Übergangszustandes deutlich schneller abläuft als die Chemisorption, so erhält man

Gleichung 2.7

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = R'(1 - \theta)(1 + k_{E\theta})$$

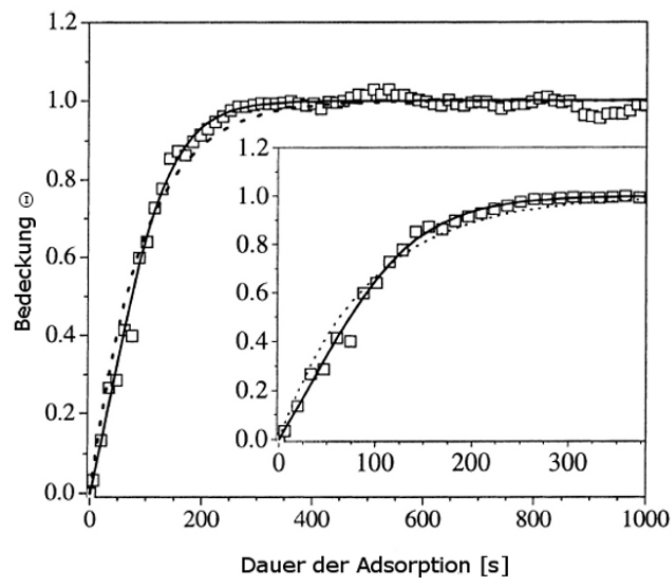
wobei $k_{E\theta}$ die Ableitung des Langmuir-Wachstums in Anbetracht der teilweise schon bedeckten Oberfläche ist. Dies alles resultiert in der Gleichung

Gleichung 2.8

$$\theta = \frac{1 - e^{-R'(1+k_E)t}}{1 + k_E e^{-R'(1+k_E)t}}$$

Abbildung 2.2.3: Adsorption von Dodecanthiol aus Hexan auf Gold

Aufgetragen ist die Bedeckung θ gegen die Dauer der Adsorption. Die gepunktete Linie ist nach Gleichung 2.3 gefittet, ein noch besserer Fit nach Gleichung 2.7 ist die durchgezogene Linie [143]



die mit experimentell bestimmten Werten sehr gut übereinstimmt [80, 143, 151]. Die genaue Abwägung, welcher Aspekt dieser Annahmen

nun wichtiger und welcher unwichtiger ist, ist vor allem deshalb schwierig, weil die Kurven sich zwar unterscheiden, aber keine grundlegend den Messergebnissen widerspricht. Die beste Übereinstimmung [vgl. Abbildung 2.2.3] hat allerdings Gleichung 2.8.

Allen Literaturangaben ist gemein, dass die erste Adsorption mit einer Bedeckung von 80 bis 90 % innerhalb von Minuten stattfindet. Danach ist das Wachstum deutlich langsamer [143, 152, 153]. Es wird ein dreistufiges Wachstum postuliert. Zunächst chemisorbiert die Ankergruppe im Bereich von Minuten, der zweite Schritt, der drei bis vier Mal langsamer als der erste ist, besteht in der Streckung der Kohlenwasserstoffkette. Der dritte und letzte Schritt ist nochmals 30- bis 70-mal langsamer und stellt die Reorientierung der Kopfgruppen dar [154]. Mithilfe des AFM wurde das Inselwachstum der Monolagen untersucht. In der Zeitspanne von mehreren Stunden bis Tagen lässt sich die Umlagerung vieler kleiner Inseln zu wenigen größeren Inseln beobachten [155]. Stark vereinfacht skizziert Abbildung 2.2.4 den Prozess des *Self-assemblys*.

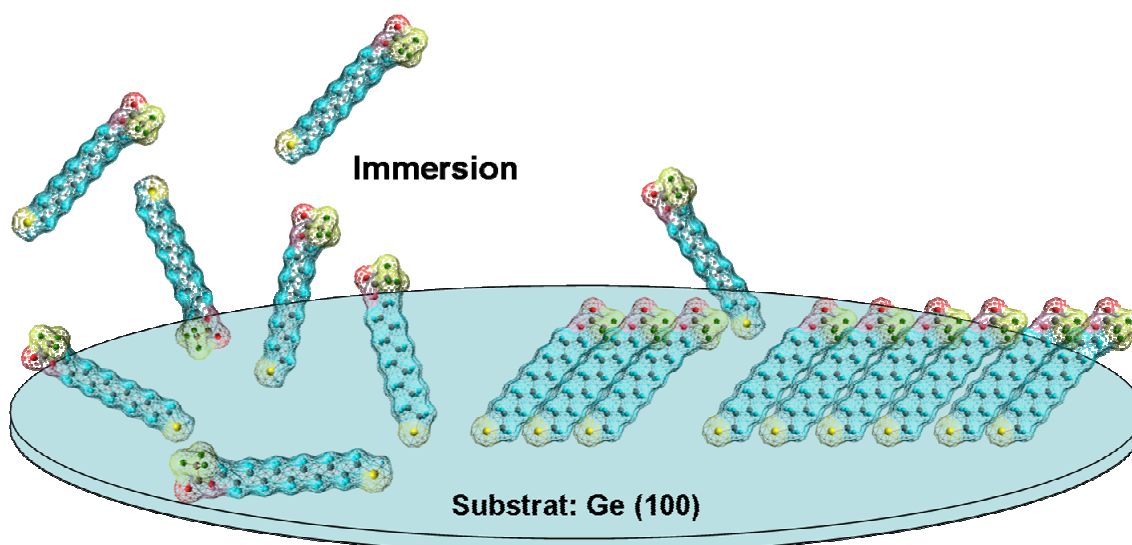
**Physisorption****Chemisorption****self-assembled Monolayer**

Abbildung 2.2.4: Die Phasen des Self-assemblys: vereinfachte Darstellung

Ob es wirklich eine Phase der Selbstorganisation gibt, in der die Moleküle nur physisorbiert auf dem Substrat liegen, lässt sich schwer und wenn dann nur mit dem AFM oder dem STM nachweisen, wie es in der Literatur an verschiedenen Stellen beschrieben wird [28, 154, 156–158]. Hierzu geht man von sehr stark verdünnten Thiollösungen im millimolaren Bereich aus, da sonst die Zeit bis zur Bildung der stehenden Moleküle zu kurz ist. Prinzipiell sollte, wenn es eine Phase der Physisorption gibt, diese auch in der Berechnung der Kinetik auftauchen. Wenn es nur ein sehr schneller Zwischenschritt ist, kann man sie aber auch vernachlässigen, insbesondere, wenn wie gewöhnlich millimolare Konzentrationen vorliegen [28]. Je nach Wahl der Messmethode lassen sich physisorbierte Moleküle nicht detektieren, was ein weiterer Grund ist, weswegen sie in der Literatur kaum betrachtet werden [80].

Bei der Betrachtung der Reaktionskinetik, darf man natürlich die unterschiedlichen Parameter nicht außer Acht lassen. Die Länge der Alkanthiolkette spielt hierbei ebenso eine Rolle wie das Lösemittel. Die zunächst sehr schnelle Adsorption der Moleküle nimmt mit der Länge der Kette ab [143, 153], was sich mit einer geringeren Mobilität der Moleküle erklären lässt. Mit steigender Konzentration des Thiols im Lösemittel steigt auch die initiale Wachstumsrate, was aber für sehr hohe Konzentrationen nicht mehr gilt [143, 159–161]. Längerkettige und damit viskosere Lösemittel verlangsamen ebenso die Adsorption der Thiole an der Oberfläche [143] wie auch andere Parameter wie z.B. die Löslichkeit und Polarität des Lösemittels eine entscheidende Rolle spielen.

Gleichwohl ist es schwierig, bei der Vielzahl der möglichen Einflüsse einen eindeutigen Trend zu erkennen [80, 143, 153, 159, 161].

Dies gilt ebenso auch für das Substrat, dessen Wechselwirkung zu der Ankergruppe genauso die Kinetik bestimmt wie die Wechselwirkung zwischen Lösemittel und Substrat, wie es z.B. auch für Kupfer bekannt ist [162].

Die Kinetik des Wachstums von *self-assembled Monolayers* hängt von vielen verschiedenen Parametern und ihrer Wechselwirkung ab. Diese unterschiedlichen Energiebeiträge charakterisieren die Selbstorganisation und grenzen sie von einfachen Adsorbaten auf atomarer Ebene ab. Die stärkste Wechselwirkung ist die zwischen Ankergruppe und Substrat. Dies ist die treibende Kraft der Selbstorganisation. Hierbei muss man zwischen Physisorption und Chemisorption unterscheiden. Die physikalische Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen der gesamten Kette des Alkanthiols und Gold (111) liegt bei 104 kJ/mol und ist damit etwas niedriger aber in der gleichen Größenordnung wie die chemische Bindung zwischen Gold und Schwefel (126 kJ/mol) [79]. Diese Chemisorptionsenthalpie ist im Gegensatz zur Physisorption von der Kettenlänge unabhängig, solange die Kette keine sterische Hinderung ausübt. Die Energiebarriere für einen Übergang vom einen zum anderen Zustand auf dem Substrat liegt bei ca. 30 kJ/mol. Eine weitere Wechselwirkung ist die zwischen Kohlenwasserstoffrückgrat und dem Substrat. Ab einer höheren Bedeckung spielt dann auch die Wechselwirkung zwischen den Kohlenwasserstoffketten eine Rolle und ist schließlich für die dichte Anordnung der Thiole auf der Oberfläche verantwortlich. Beim Decanthiol liegt diese Wechselwirkung inklusive der Schwefel-Schwefelwechselwirkung bei ca. 66 kJ/mol. Die Konformationsenergie für nicht vollständig gestreckte Kohlenwasserstoffketten liegt bei ca. 2 kJ/mol und kann bei Raumtemperatur überwunden werden. Die Wechselwirkung zwischen den Endgruppen hängt maßgeblich von der Art der Endgruppen ab. Bei CH₃-terminierten Endgruppen sind diese Kräfte zu vernachlässigen, bei anderen Endgruppen gilt dies nicht [80, 163, 164]. Ab einer bestimmten Belegungsichte muss es, damit noch weitere Moleküle in die Monolage integriert werden, zu einer Wechselwirkung zwischen der bestehenden Lage und weiteren Molekülen kommen. Man geht davon aus, dass sich eine partielle zweite Lage ausbildet, bevor dann einzelne Moleküle in die untere, erste Monolage integriert werden. Diese Wechselwirkung zwischen erster und zweiter Lage liegt bei Decanthiol in einem Bereich zwischen 60 und 100 kJ/mol [165].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kinetik der Selbstorganisation sowohl ein wichtiger Schlüssel zum Verständnis des Prozesses ist, aber auch durch sehr viele unterschiedliche Parameter bestimmt ist. Vor dem Hintergrund, dass sich in der vorliegenden Arbeit sowohl Substrat, als auch Lösemittel und Thiol vom gut untersuchten Archetyp unterscheiden, wird auf eine weitere Diskussion der einzelnen Energiebeiträge verzichtet. Abschließend sei auf Abbildung 2.2.5 verwiesen, die aus [80] entnommen ist.

Abschließend kann man sagen, dass es prinzipiell möglich ist, aus den vielen unterschiedlichen Systemen allgemeine Schlussfolgerungen für die *self-assembled Monolayers* zu ziehen. Diese Schlussfolgerungen basieren maßgeblich auf den Ergebnissen der sehr gut untersuchten Alkanthiole auf Gold. Leider führen schon kleine Änderungen des Systems, z.B. im Bereich der Kopfgruppe zu gravierenden Unterschieden im Verhalten der Monolage. Das Verhalten bestimmter Moleküle auf einem anderen Substrat als Gold, zu dem mit einer anderen Orientierung, lässt sich daher nur mit großen Vorbehalten vorhersagen. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass es im Allgemeinen wie auch beim Gold (111) zunächst zu einer geringen Bedeckung mit liegenden Molekülen und anschließend einer hohen Bedeckung mit stehenden Molekülen kommt. Die Umwandlung der Monolage bestehend aus liegenden hin zu stehenden Molekülen ist energetisch favorisiert, da die Energie pro Fläche abnimmt, weil mehr Moleküle auf der gleichen Fläche chemisorbiert vorliegen können während dies für das einzelne Molekül energetisch ungünstiger ist. Daher muss für eine Umwandlung der einen in die andere Phase eine Energiebarriere überwunden werden, was für die Ausbildung der Monolage erfolgskritisch ist. Ist die Energiebarriere zu hoch, könnte das System in einer kinetischen Falle gefangen sein und keine geschlossene Monolage ausbilden.

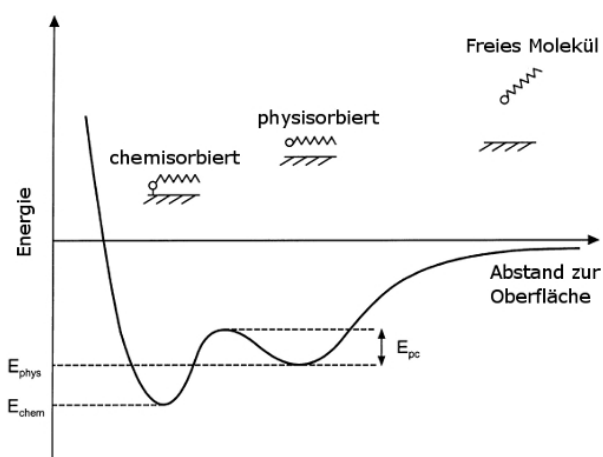


Abbildung 2.2.5: Wechselwirkung zw. self-assembled Monolayers und Substrat

Dargestellt als Skizze der Funktion des Abstands bei geringer Bedeckung der Oberfläche. Chemisorption bezogen auf S-Au-Wechselwirkung, zusätzliche van der Waals-Kräfte zwischen Rückgrat des liegenden Moleküls und Oberfläche können eine Rolle spielen [80].

Neben dem Wachstum ist sicherlich auch die Stabilität von *self-assembled Monolayers* ein wichtiger Aspekt einer vollständigen Betrachtung von Monolagen. Da aber weder thermische noch andere Einflüsse bei der Präparation im Hinblick auf die Stabilität der Monolage in dieser Arbeit eine Rolle spielen, wird auf diesen Aspekt nicht weiter eingegangen. Es ist allerdings wichtig, nicht zu vergessen, dass es prinzipiell möglich ist, eine solche Monolage wieder vom Substrat durch die Einwirkung von Wärme oder Säure zu entfernen. Sollte es möglich sein, eine vollständige Alkanthiol-Monolage auf Germanium zu etablieren, ist die Frage der Stabilität dieser Schicht und die Reversibilität ihrer Aufbringung sicher eine sehr wichtige in Hinblick auf eine mögliche praxisnahe Anwendung.

2.3. Charakterisierung von Grenz- und Oberflächen

Die Vielfalt der instrumentellen Analytik zur Charakterisierung von Grenz- und Oberflächen ist sehr groß und kann hier nicht in vollem Umfang dargestellt werden. Daher werden lediglich die verwendeten Methoden erläutert. In diesem Kapitel wird die abbildende Methode der Rasterkraftmikroskopie, im nächsten Unterkapitel (vgl. 2.4) verschiedene röntgenspektroskopische Methoden dargestellt.

Die spektroskopischen Untersuchungsmethoden unterscheiden sich unter anderem in den Energiebereichen. Hervorragende Bedeutung für die Charakterisierung von *self-assembled Monolayers* haben Infrarotspektroskopie (IR) [114, 125, 166], Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (englisch: *Near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy* (NEXAFS)) [167] und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS))[114]. Die letzten zwei Methoden wurden auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Hierbei fiel die Wahl hauptsächlich unter der Maßgabe der Verfügbarkeit. Im Bereich der *self-assembled Monolayers* spielen auch Oberflächen-Plasmonen-Spektroskopie (englisch: *Surface plasmon spectroscopy* (SPS)) [168, 169], Ellipsometrie [170] und Kontaktwinkelmessungen eine wichtige Rolle. SPS lässt sich nur mit gebräuchlichen Substraten, wie beispielsweise auf Gold oder Silicium verwenden.

Sowohl Niedrigenergie-Elektronenbeugung (englisch: *Low-energy electron diffraction* (LEED)) [120, 136] als auch Totalreflexionswinkelröntgenbeugung (englisch: *Grazing-incidence X-ray diffraction* (GIXD)) [119, 171, 172] und Niedrigenergie-

Atombeugung (englisch: *Low-energy atom diffraction* (LEAD) [173, 174] sind hilfreiche Techniken zur Ermittlung der 2D-Struktur anhand des Beugungsmusters.

Unter den abbildenden Methoden spielen die Rastertunnelmikroskopie (englisch: *Scanning Tunnelling Microscopy* (STM)) und die Rasterkraftmikroskopie (englisch: *Atomic Force Microscopy* (AFM)) eine wichtige Rolle. Letztere kam bei der Untersuchung der Proben zum Einsatz.

2.3.1. Rasterkraftmikroskopie

Der Entwicklung des Rasterkraftmikroskops durch Binnig, Quate und Gerber [175] im Jahre 1985 geht die Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer [176] im Jahre 1981 voraus. Beide Techniken, wie auch weitere Entwicklungen, die zur Abbildung von Oberflächen und deren Eigenschaften eingesetzt werden, zählt man zur Rastersondenmikroskopie.

Die Rastertunnelmikroskopie basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt [177, 178], der einen Stromfluss zwischen zwei leitenden Materialien erklärt, auch wenn beide Pole sich nicht berühren. Dieser Tunnelstrom I_{Tunnel} hängt exponentiell von dem Abstand zwischen Oberfläche und Spitze, dem sog. *tunnel-gap*, sowie der Höhe der Tunnelbarriere und der angelegten Spannung U_{Tunnel} ab. Als grober Richtwert gilt, verringert sich der Abstand Spitze-Oberfläche um 0,1 nm, so verzehnfacht sich der Tunnelstrom. Auf dieser Tatsache beruht die mit dem STM mögliche konkurrenzlose Auflösung. Die vertikale Auflösung ist deutlich besser als 0,1 nm, d.h. es können noch Höhenunterschiede von unter einem Atomdurchmesser detektiert werden. Die laterale Auflösung hängt stark von der Geometrie der verwendeten Tunnelspitze und der Art der untersuchten Oberfläche ab. Theoretisch ergibt sich eine erreichbare laterale Auflösung von ca. 0,1 nm. Aus der Überlegung heraus, dass es auch möglich sein sollte, nicht leitende Proben vermessen zu können, entwickelten Binnig, Quate und Gerber das Rasterkraftmikroskop.

2.3.1.1. Grundlagen

Vom grundsätzlichen Aufbau ähneln sich Rastertunnelmikroskop und Rasterkraftmikroskop. Bei beiden erfolgt die Bewegung der Sonde durch einen Röhrenscanner. Die Topologie wird ebenfalls aus der Spannung U_z , die an das Piezoelement in z-Richtung angelegt wird, ermittelt. Die Spannung am Rasterkraftmikroskop wird jedoch durch andere Parameter des Regelkreises bestimmt. Das Rasterkraftmikroskop bildet die

Wechselwirkungen zwischen Probe und Sonde ab. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen werden vereinfacht im Lenard Jones Potential zusammengefasst und später erläutert. Die Sonde besteht aus Federbalken (im Folgenden auch *Cantilever* genannt) und einer Spitze, die am Ende eines Federbalkens befestigt ist. Wird der *Cantilever* über die Probe gerastert, wird er durch die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche ausgelenkt. Diese Auslenkung wird mit einem auf die Rückseite des *Cantilevers* fokussierten und dort reflektierten Laserstrahls detektiert (vgl. Abbildung 2.3.1).

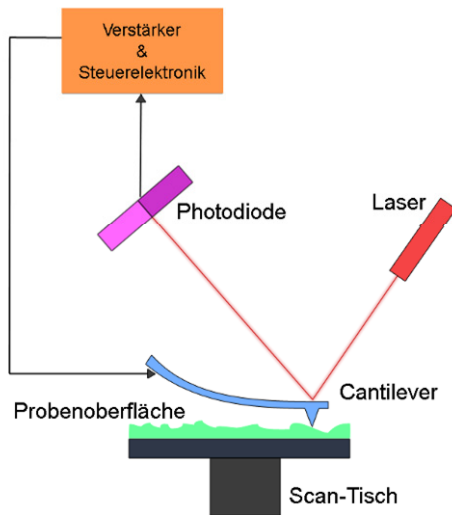


Abbildung 2.3.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

Der Laserstrahl wird von einem Spiegel (hier nicht abgebildet) auf den Cantilever fokussiert. Die Probe befindet sich auf der Probenhalterung. Je nach Topologie der Probe wird der Laserstrahl unterschiedlich durch den Cantilever reflektiert. Der Strahl fällt in den positionssensitiven Photodetektor, der Veränderungen der Reflexion detektiert und an eine Steuerelektronik weiterleitet.

Das Piezoelement wird durch die angelegte Spannung in z-Richtung so gesteuert, dass die Ablenkung des Laserstrahls möglichst nicht vom zuvor festgelegten Sollwert abweicht. Aus der gemessenen z-Spannung werden die rasterkraftmikroskopischen Abbildungen rekonstruiert [179–181].

Die Kraftmikroskopie eignet sich prinzipiell zur Untersuchung jedes festen Materials, in diversen Umgebungen, wie Gasen, Flüssigkeiten oder im Vakuum. Messungen können bei unterschiedlichen Temperaturen oder in äußeren Magnetfeldern durchgeführt werden. Ein großer Vorteil ist das vor allem für Anwendungen aus der Biologie: biologische Proben können in einer naturähnlichen Umgebung vermessen werden [182, 183].

Einschränkungen erfährt die Methode allerdings bei der Rauheit einer Probe. Oberflächen, die Höhenunterschiede von über $0,5\ \mu\text{m}$ aufweisen, können nur sehr schlecht

untersucht werden. Ebenso ist die Auflösung maßgeblich von Modus und Gestalt der Spitze abhängig. Eine laterale Auflösung im Bereich von einigen nm ist nur unter idealen Bedingungen (*Non-contact Mode*, Vakuum, Spitze mit sehr kleinem Durchmesser) möglich. Die vertikale Auflösung liegt bei $0,1\ \text{nm}$.

2.3.1.2. Funktion

Die Sonde des Rasterkraftmikroskops, eine pyramidale oder konische Spitze, ist am Ende des *Cantilevers*, dem frei schwingenden Federbalken, befestigt. Die Größe solcher in der Regel aus Silicium oder Siliciumnitrid (SiN) gefertigten *Cantilever* liegt im Bereich zwischen 100 und 200 μm Länge, 10-25 μm Breite und 0,1-0,2 μm Dicke. Dieser Federarm folgt in guter Näherung dem Hook'schen Gesetz ($F = -k \cdot z$), wobei die Kraftkonstante k , die durch die Beschaffenheit des Hebels gegeben ist, im Bereich von 10^{-3} bis 10^2 Nm^{-1} liegen sollte. Während die Spitze in xy -Richtung über die Oberfläche gerastert wird, tritt sie mit dieser in Wechselwirkung. Dadurch wird der Federarm ausgelenkt und die veränderte Reflexion des Laserstrahls durch den positionssensitiven Photodetektor (PSPD) festgestellt. Dieses Signal wird in den Regelkreis eingespeist und im einfachsten Fall wird die z -Spannung am Piezoelement so verändert, dass der Federarm wieder in die Sollstellung zurückkehrt (*Constant-Force-Mode*). Schematisch ist diese Funktionsweise in Abbildung 2.3.1 skizziert [184–186].

Grundsätzlich lassen sich zwei unterschiedliche Modi im Regelkreis realisieren. Entweder sorgt die Elektronik für einen immer konstant ausgelenkten Federarm durch das Anpassen der Höhe von Spitze und *Cantilever* (*Contant-Force-Mode*) oder die Höhe der Spitze bleibt konstant (*Constant-Height-Mode*), so dass sich die Kraft, die auf den *Cantilever* wirkt, verändert. Diese Veränderung wird als Höhsignal gespeichert.

Die Wechselwirkungen, die zwischen Spitze und Probenoberfläche auftreten, liegen im Bereich zwischen 10^{-13} und 10^{-4} N und können in kurzreichende und weitreichende Kräfte aufgegliedert werden [180, 181]. Die weitreichenden Kräfte wechselwirken mit dem makroskopischen Teil der Spitze, der durch den gesamten Spitzenkörper gegeben ist. Die kurzreichenden Kräfte wechselwirken lediglich mit dem vordersten Teil der Spitze, der nur aus wenigen Atomen gebildet ist und daher als Nanospitze bezeichnet werden kann [187].

Zu den weitreichenden Kräften zählt die van-der-Waals-Kraft. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen fällt mit r^{-6} ab und entspricht der Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen. Kapillarkräfte spielen bei Messungen unter Laborbedingung eine entscheidende Rolle. Durch die natürliche Feuchtigkeit der Luft befinden sich immer wenige Moleküllagen Wasser auf den Probenoberflächen, vor allem, wenn sie hydrophil funktionalisiert sind. Bei der Annäherung der Spitze an die Oberfläche

taucht die Spitze in den Wasserfilm ein. Die resultierenden von Spitzenradius abhängigen Kapillarkräfte können nur unter Vakuum vermieden werden.

Unter den Nahwirkungskräften sind Repulsion, Chemie- und Physisorption, Adhäsion, Reibung sowie elastische und plastische Deformation zu verstehen. In die chemische Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche gehen die eben genannten Wechselwirkungen aller Spitzen- und Oberflächenatome in Abhängigkeit von Spitzen- und Oberflächengeometrie ein. Die Berechnung erfolgt durch numerische Simulationen, beispielsweise durch die Hartree-Fock-Theorie, detailliert wird dies bei Foster beschrieben [188].

Mit dem Lennard-Jones-Potenzial V_{LJ}

Gleichung 2.9
$$V_{LJ}(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

können näherungsweise die Wechselwirkungen von Spitze und Oberfläche beschrieben werden. Stark vereinfacht betrachtet man nur zwei Atome. Die attraktiven und repulsiven Kräfte sind in Abhängigkeit zum Abstand gegeben. Der erste Term beschreibt die Repulsion, sie kommt durch die Überlappung der Elektronen zustande. Der zweite Term stellt unter anderem die attraktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der beiden Teilchen dar. Beträgt der Abstand zwischen beiden Atomen bzw. Spitze und Oberfläche weniger als ein Nanometer, nehmen die repulsiven Kräfte mit abnehmendem Abstand sehr stark zu. Der Grund hierfür liegt zum einen in der Coulombabstoßung der nicht

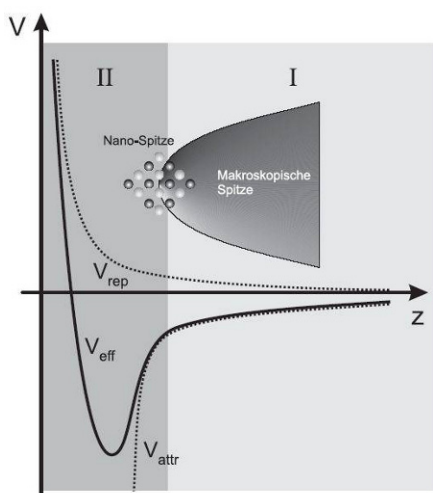


Abbildung 2.3.2: Gesamtpotenzials der auf die Spitze wirkenden Kräfte

Schematische Darstellung nach [187].

mehr vollständig abgeschirmten Atomkerne und zum anderen in der Pauliabstoßung von überlappenden Elektronenwellenfunktionen.

In Abbildung 2.3.2 ist das Gesamtpotenzial V_{eff} der beschriebenen Kräfte, die auf die Spitze wirken, skizziert. Es setzt sich aus den weitreichenden (I) und kurzreichenden Kräften (II) zusammen. Die attraktiven Kräfte bilden dabei das Potenzial V_{attr} (zweiter Term des Lennard-Jones-Potenzials) die repulsiven Kräfte das Potenzial V_{rep} (erster Term). Beide Potenzialverläufe sind durch gepunktete Kurven wiedergegeben. In großen Entfernun-

gen nimmt das Gesamtpotenzial V_{eff} zunächst langsam ab, gefolgt von einem steilen Potenzialabfall aufgrund der starken chemisch attraktiven Kräfte. Dieser wird nach einigen hundert Pikometer aufgrund größer werdender repulsiver Kräfte aufgehalten. Letztere sorgen dafür, dass das Potenzial ein Minimum erreicht und daraufhin steil ansteigt [187].

2.3.1.3. Modi und Hilfsmittel

Der *Non-Contact-Mode* kann nur im Vakuum angewendet werden, da die schwingende Spitze in geringem Abstand von der Oberfläche über die Probe gerastert wird. Unter Laborbedingungen wäre ausschließlich ein auf der Probe haftender Wasserfilm messbar. Der *Contactmode* wird in der Regel als *Constant-Height-Mode* benutzt. Während die Spitze die Oberfläche abrastert führen die repulsiven Kräfte zwischen Substrat und Federbalken zur Verbiegung des Balkens. Der auf den Federarm fokussierte Laserstrahl fällt so auf einen anderen Bereich des positionssensitiven Photodetektors. Diese Veränderung führt zu einer Justage des Federarms genau so weit, dass der Laserstrahl wieder auf die Sollposition reflektiert wird.

Im *Tappingmode* wird der Federbalken in Schwingungen versetzt. Nähert sich die schwingende Spitze der Probe, ändert sich die Frequenz des Federbalkens noch bevor sie diese berührt. Die Sonde wird dann so weit von der Probenoberfläche entfernt, bis erneut die gewünscht Schwingungsfrequenz eingestellt ist. Mit dieser Methode des Nicht-Kontakt-Modus gelang es 1995 zum ersten Mal, auch mit einem Rasterkraftmikroskop einzelne Atome abzubilden. Dieser Modus ermöglicht eine Messung an Luft oder in Flüssigkeit, bei der Spitze und Probe nur wenig oder gar nicht beschädigt werden, da die schwingende Spitze die Oberfläche bei jeder Schwingung nur leicht berührt. Insbesondere zur Untersuchung von Elastizität und Adhäsion eines Materials wird dieser Modus verwendet [180].

Auf weitere Moden des Rasterkraftmikroskop, wie z.B. den *Frictionmode*, bei dem die Reibung zwischen Substrat und Sonde durch die Torsion des Federarms detektiert wird, den *Pulse Force Mode* und den *Chemical Force Mode* soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da diese Moden in dieser Arbeit nicht zu Einsatz kamen [189].

2.3.1.4. Rauheit der Oberfläche

In der vorliegenden Arbeit liegt ein besonderes Augenmerk auf der Rauheit der Oberfläche. Daher wird zu jeder Abbildung auch der RMS-Wert (auch R_{RMS} genannt, *Root*

Mean Square) angegeben. Dieser ermöglicht den Vergleich der Rauheit unterschiedlicher Proben. Der RMS-Wert bestimmt sich aus

Gleichung 2.10
$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (Z_i - \bar{Z})^2}$$

Hierbei ist Z_i die Strukturhöhe, Z_{quer} der Mittelwert über alle Strukturhöhen und N die Zahl der Messpunkte [190].

Der RMS-Wert ist die Standardabweichung der Strukturhöhen und sowohl von der Beschaffenheit der Oberfläche, als auch von der Bildgröße abhängig. In der vorliegenden Arbeit gelten Germaniumoberflächen mit einem RMS-Wert $< 0,25$ nm als eben, Oberflächen mit einem RMS-Wert $> 0,5$ nm als rau.

Die Vorteile der Rastertunnel- [191] und Rasterkraftmikroskopie [119] bei der Charakterisierung von *self-assembled Monolayers* liegen in der Erzeugung eines direkten Bildes der Struktur. Diese zeigen Defekte sowie unterschiedliche Strukturen während des Wachstums, weswegen sie in diesem Bereich nicht mehr wegzudenken sind. Es werden stets lokale Informationen gezeigt, was einerseits den Vorteil einer präziseren Information hat, andererseits auch die Notwendigkeit mit sich bringt, sicherzustellen, dass die erzeugten Abbildungen für die gesamte Fläche repräsentativ sind. Während die Rastertunnelmikroskopie eine bessere räumliche Auflösung hat, benötigt man dort Ketten mit mehr als 12 C Atomen um einen signifikanten Unterschied des Tunnelstroms detektieren zu können [80].

2.4. Röntgenspektroskopische Methoden

Die Röntgenspektroskopie ist eine weit verbreitete Technik, um verlässliche Informationen über Elementverteilung und Bindungsart in unterschiedlichen Materialien zu erhalten. Alle röntgenspektroskopischen Messungen der vorliegenden Arbeit erfolgten in Kooperationen mit der TU Darmstadt und der PTB, Berlin. Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Messmethoden, die zum Einsatz gekommen sind, skizziert werden, um die Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern.

Röntgenstrahlung ist als kurzwellige elektromagnetische Strahlung definiert, die durch Abbremsen hochenergetischer Elektronen oder durch Elektronenübergänge in den inneren Orbitalen der Atome entsteht.

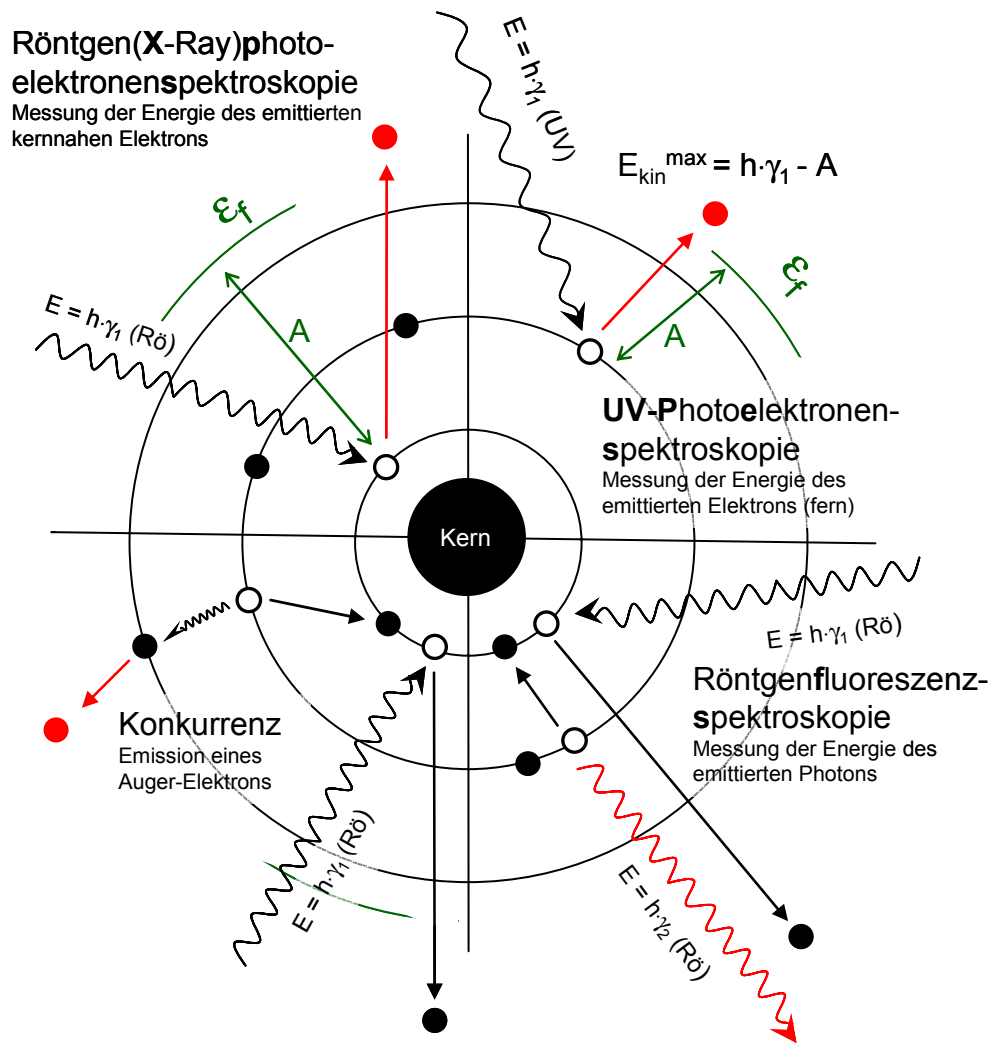


Abbildung 2.4.1: Röntgenspektroskopische Methoden

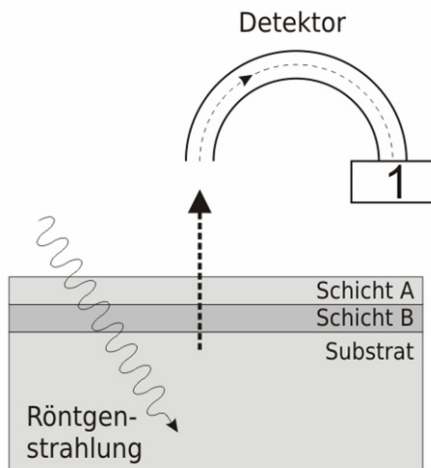
Skizze unterschiedlicher röntgenspektroskopischer Methoden. Die NEXAFS Messungen erfolgten anhand der Röntgenfluoreszenzausbeute.

Die Röntgenspektroskopie beruht, ebenso wie die optische Spektroskopie, auf der Messung der Emission, Absorption, Streuung oder Fluoreszenz elektromagnetischer Strahlung. Es lassen sich mit diesen Messungen viele Informationen über die Zusammensetzung und Struktur von Materie ermitteln. Zunächst wird stets ein kernnahes Elektron durch ein einfallendes Photon oder ein geladenes Partikel angeregt, dem in der Regel die Emission eines Photons folgt. Zum einen ist die Energie des emittierten Photons charakteristisch für den Übergang eines Elektrons auf einer äußeren Schale, das den Platz auf der inneren Schale besetzt. Zum anderen ist auch die absorbierte Energie charakteristisch und lässt Schlussfolgerungen auf Element und Verbindungen zu. Da die gleichzeitige Anregung mehrerer Elektronen möglich ist, ist ein resultierendes Spektrum

komplex und hängt sowohl von den spezifischen Anregungsbedingungen als auch von dem Zustand des jeweiligen Atoms ab. Eine wenn auch unvollständige Übersicht über verschiedene Anregungen durch elektromagnetische Strahlung gibt Abbildung 2.4.1.

2.4.1. XPS

Während die Probe bei der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (englisch: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS)) mit Energie im Bereich von 5 bis 41 eV



angeregt wird, liegt das Anregungsspektrum bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (englisch: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS)) bei 100 bis 1500 eV. Die Informationstiefe dieser Methode liegt bei 0,5 bis 3 nm, das entspricht etwa zwei bis 15 Atomlagen.

Zum Verständnis der XPS genügt es zunächst, das von Bohr 1913 postulierte Atommodell zu verstehen. Dort wird die Abhängigkeit der Bindungsenergie E_B der Elektronen von der Kernladungszahl Z der Elemente und deren Orbitalen n beschrieben. Für das Wasserstoffatom gilt Gleichung 2.11.

Abbildung 2.4.2: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

Schematische Darstellung nach [192]

Gleichung 2.11

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

Es ist daher möglich jedem Elektron eines bestimmten Elementes eine spezifische Bindungsenergie zuzuordnen und diese mit der Photoelektronenspektroskopie zu messen, um die verschiedenen Elemente zu unterscheiden.

Die XPS beruht auf dem äußeren physikalischen Phänomen des photoelektrischen Effekts, den Einstein schon 1906 postulierte. Durch Bestrahlung des Substrats mit elektromagnetischen Wellen, deren Energie größer als die Austrittsarbeit der Probe ist, werden Elektronen aus oberflächennahen Atomen der Probe herausgelöst und energiedispersiv detektiert. Das resultierende Energiespektrums hat charakteristische Emissionslinien von Photoelektronen und Auger-Elektronen. Die Photoelektronen können entweder aus den Rumpf-Niveaus emittiert werden oder aus dem Valenzband stammen. Für die XP-Spektroskopie ist vor allem die Lage der Emissionslinien der Rumpfelektro-

nen wichtig. Die Breite der gemessenen Emissionslinien hängt von der thermischen und statistischen Streuung der Bindungsenergien im Festkörper ebenso ab wie von der natürlichen Linienbreite eines Übergangs aufgrund der Lebensdauer eines Zustandes, der Linienbreite der Strahlungsquelle und der Energieauflösung des Analysators.

Durch Auftragung der Zählrate gegen die gemessene kinetische Energie der Elektronen erhält man das Spektrum. In der Regel wird die kinetische Energie in die Bindungsenergie der Elektronen im Bezug auf das Fermi-Niveau umgerechnet. Da Probe und Analysator leitend miteinander verbunden sind, kann das Fermi-Niveau als Referenz dienen.

Als Konkurrenz dazu treten aus dem nicht strahlenden Rekombinationsprozess der photoionisierten Atome auch Auger-Elektronen auf. Charakteristische Emissionslinien von Photoelektronen und Auger-Elektronen werden von Elektronen gebildet, die ohne Verlust an kinetischer Energie durch inelastische Stöße aus der Oberfläche heraustreten. Der Großteil der Photoelektronen verliert durch inelastische Stöße einen Teil seiner Energie und bildet den Untergrund des Spektrums.

Entscheidend für die Photoelektronenspektroskopie ist vor allem deren Oberflächenempfindlichkeit, die durch die mittlere freie Weglänge λ der photogenerierten Elektronen im Material bestimmt wird. Sie hängt von der kinetischen Energie der Elektronen ab und variiert nur wenig zwischen verschiedenen Materialien. Die mittlere freie Weglänge besitzt ein Minimum von ca. 0,5 nm bei einer kinetischen Energie der Elektronen von ungefähr 50–70 eV. Für kinetische Energien bis 2000 eV, wie sie bei XPS vorkommen, steigt die freie Weglänge bis auf Werte von 1 bis 2 nm an.

In Abbildung 2.4.3 ist der Photoemissionsprozess vereinfacht dargestellt. Durch die eingestrahelte Energie $E_{\text{photon}} = (h\nu)$ wird ein Photoelektron aus dem Rumpfniveau (k) emittiert (als leerer Kreis dargestellt). Durch die lichtelektrische Gleichung Einsteins (vgl. Gleichung 2.12) lässt sich der Zusammenhang zwischen der eingestrahelten Photonenenergie und der kinetischen Energie der Elektronen herstellen.

Gleichung 2.12
$$E_{\text{kin}} = E_{\text{photon}} - E_{\text{B}} - \Phi$$

Ist nun die Energie des Photons und die kinetische Energie des Elektrons bekannt, lassen sich Aussagen über Bindungsverhältnisse der Elektronen im untersuchten Material machen. Hierbei ist die Bindungsenergie E_{B} das chemische Potential des Festkörpers

genden wird diese Verschiebung auch als „chemische Verschiebung“ (englisch: *chemical shift*) einer Emissionslinie bezeichnet. Diese Verschiebung kommt dann zustande, wenn ein an ein anderes Atom abgegebenes Valenzelektron eine Relaxation der Elektronenhüllen des ionisierten Atoms und der benachbarten Atome bewirkt. Die Bindungsenergien aller Rumpf-Niveaus werden von einer Ladungsänderung der Valenzelektronen in erster Näherung ungefähr gleich stark betroffen. Die energetische Lage einer Emissionslinie im Photoelektronenspektrum kann allerdings nicht aus den Energieeigenwerten der Orbitale eines neutralen Atoms berechnet werden. Stattdessen muss der Endzustand der Elektronenhülle nach der Emission eines Photoelektrons berücksichtigt werden.

Ein XP-Spektrometer ist aus einer Lichtquelle, in der Regel eine Röntgenröhre, einem Elektronenenergie-Analysator und einem Elektronendetektor aufgebaut. In der Röntgenröhre werden Elektronen mit einer Energie von bis zu 15 keV auf ein Magnesium- oder Aluminium- Target beschleunigt. Hierbei wird Röntgenstrahlung, die zum größten Teil aus $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung der jeweiligen Anode besteht, erzeugt. MgK_{α} -Strahlung hat eine Energie von 1253,6 eV, AlK_{α} von 1486,6 eV.

Die Röhre ist durch ein dünnes Al- oder Be-Fenster von der Analysechamber getrennt, ein halbkreisförmiges Filament umgibt die Anodenfläche. Das emittierte Licht von einer Linienbreite von bis zu 0,8 eV wird durch Kristallmonochromatoren auf 0,4 eV verringert. Geeignete Kristalloptiken sorgen dafür, dass der Brennfleck stark verkleinert wird. Dies hat den Nachteil, dass im Vergleich zur Standard- Röhre die Zählrate absinkt, sich also das Signal-Untergrundverhältnis verschlechtert. Der Analysator erreicht optimale Auflösung bei minimaler Passenergie (Geschwindigkeit) der Elektronen. Daher werden, um die konstante Auflösung über die gesamte Messung zu gewährleisten, die Elektronen vor Eintritt in den Analysator auf eine konstante Geschwindigkeit abgebremst. Auch dies führt zu einem Verlust an Intensität.

Die Aufgabe des Detektors ist es, das sehr kleine Signal der ankommenden Photoelektronen zu verstärken. Hierzu nutzt man so genannte „Channeltrons“. Das sind innen metallisch beschichtete Glasrohre, an die eine Extraktionsspannung angelegt wird. Sie funktionieren entsprechend einem Sekundärelektronenvervielfacher, wobei in diesem Fall ein kontinuierlicher Kanal für die Signalverstärkung sorgt. In modernen Geräten werden Arrangements von mehreren, parallelen Channeltronröhren eingesetzt, die so genannten Channel-Plates. Ein System mit nur einem Detektor misst jeweils nur die

Zahl der Elektronen, die exakt die Pass-Energie besitzen und sich in der Mitte zwischen den Analysatorhalbkugeln bewegen. Elektronen, die sich aufgrund höherer oder niedrigerer kinetischer Energie auf geringfügig anderen Bahnen bewegen, werden nicht detektiert. Mit einer Channel-Plate werden auch diese Elektronen erfasst. Dadurch steigt die Zählrate im Vergleich zum einfachen System deutlich, was dem Signal-Rauschen-Verhältnis bzw. der Messzeit zugute kommt. Die Details der verwendeten XPS Anlage werden in Kapitel 4 beschrieben.

In Spektren, die aus der Emission von p-, d- oder f-Rumpf-Niveau-Elektronen resultieren, lässt sich als so genannter „*final-state*“-Effekt eine Aufspaltung des Peaks in ein Dublett beobachten. Dieses ist die Folge einer Bahn- und Spindrehimpuls-Wechselwirkung von ungepaarten Elektronen. Die Bewegung des Elektrons ist durch den Bahndrehimpuls l und einen Spin s vom Wert $\pm 1/2$ beschrieben. Der Gesamt-Bahndrehimpuls j errechnet sich hieraus und ist damit abhängig von der Orientierung von l und s . Während voll besetzte Schalen nicht zum Gesamt-Bahndrehimpuls eines Atoms beitragen, bleibt nach der Emission eines Photoelektrons ein ungepaartes Elektron im Rumpf-Niveau zurück. Je nach der Kopplung des zurückbleibenden Elektrons hat das emittierte Photoelektron eine andere kinetische Energie. Ein Elektron in einer s-Schale hat einen Bahndrehimpuls von $l = 0$. Daher ist der Betrag des Spins stets $j = 1/2$, so dass der Peak nicht Spin-Bahn-aufgespalten ist. Das Elektron in der p-Schale ($l = 1$) hingegen kann einen Gesamt-Bahndrehimpuls von $j = l + 1/2 = 3/2$ oder $j = l - 1/2 = 1/2$ annehmen. Daher ist die p-Emissionslinie in ein Dublett aufgespalten. Dies gilt analog für die Emissionen aus d- und f-Schalen.

Die Größe der Aufspaltung steigt mit der Ordnungszahl für eine Schale, sinkt jedoch mit steigendem l . Diese Berechnung des Gesamt-Bahndrehimpulses wird „*j-j*-Kopplung“ genannt. Das Verhältnis der Flächen unter der Linie entspricht dem Verhältnis der Anzahl der „Entartungen“ einer Kopplung, die sich durch $2j + 1$ berechnen lässt. Daher ist das Verhältnis der Peaks in der p-Schale für $p_{1/2}:p_{3/2}$ wie 1:2, hingegen in der d-Schale für $d_{3/2}:d_{5/2}$ wie 2:3.

Die gleichzeitige Anregung mehrerer Elektronen eines Atoms führt zum Auftreten so genannter „*shake-up*“ und „*shake-off*“-Satelliten-Linien. Das emittierte Photoelektron gibt einen Teil seiner Energie an ein zurückbleibendes Elektron ab, das entweder in einen unbesetzten gebundenen Zustand (*shake-up*) oder in einen ungebundenen Zustand

(*shake-off*) angeregt werden kann. Das Schema zur Bezeichnung einer Linie ist „nlj“ (n: Hauptquantenzahl) $S_{2p_{1/2}}$ und $2p_{3/2}$.

2.4.2. SR-TXRF

In der Röntgenspektroskopie ist es neben der Analyse der emittierten Elektronen auch möglich, die emittierten Photonen zu analysieren. Prinzipiell ist das Set von Fluoreszenzlinien, die durch Ionisation kernnaher Elektronen emittiert werden, charakteristisch, so dass die Fluoreszenzstrahlung zur Identifikation eines Elements genutzt werden kann. Die Intensität der elementspezifischen Fluoreszenzstrahlung lässt einen Rückschluss auf die Konzentration oder Massenbelegung des Elementes zu. In der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wird elementspezifische, durch Anregung mit Röntgenstrahlung induzierte Fluoreszenzstrahlung mithilfe eines energiedispersiven Halbleiterdetektors nachgewiesen. Eine zuverlässige quantitative Bestimmung der Elementgesamtgehalte bzw. Konzentrationsanteile der verschiedenen Elemente aus den detektierten Fluoreszenzzählraten erfordert eine möglichst gute Kenntnis der betreffenden fundamentalen atomaren Parameter wie Wechselwirkungsquerschnitte für Absorption und Streuung, Fluoreszenzausbeuten und Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die referenzfreie Quantifizierung mithilfe der Röntgenspektroskopie basiert sowohl auf dem Wissen der instrumentellen als auch der Fundamental-Parameter. Instrumentelle oder experimentelle Parameter sind etwa die spektrale Verteilung und die Strahlungsleistung der einfallenden, anregenden Strahlung, der Raumwinkel der Detektion sowie des Ansprechverhaltens und der Zähleffizienz des energiedispersiven Halbleiterdetektors. Die Verlässlichkeit der Quantifizierung hängt aber genauso von der relativen Unsicherheit der relevanten fundamentalen Atomparameter ab. Sowohl die Werte als auch die Fehler der Fundamentalkonstanten sind in der Literatur verfügbar, können aber durch gezielte Experimente verbessert werden [29].

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist inzwischen eine gut etablierte zerstörungsfreie Multielementanalyse für archeometrische, biomedizinische, forensische, ökologische, geologische und industrielle Anwendungen. In unterschiedlichen Konfigurationen können sowohl Hauptbestandteile einer Substanz ermittelt wie auch Spuren detektiert und Schichtdicken bestimmt werden. Es kann sogar eine orts aufgelöste Elementverteilung gemessen oder ein Tiefenprofil erstellt werden.

Gerade im Hinblick auf die sehr flachen Germaniumwafer und die hier zu untersuchenden Strukturen wurde der Einfallswinkel der Anregungsstrahlung so gewählt, dass die Probe nur in geringer Tiefe für die RFA angeregt wird. Bei der Totalreflexionsgeometrie liegt der Einfallswinkel unter dem kritischen Winkel, so dass nur Oberflächenverunreinigungen und oberflächennahe Bereiche von wenigen nm einen Beitrag zur Fluoreszenzstrahlung leisten. Da die Möglichkeit besteht, den Einfallswinkel zwischen Null und dem vierfachen des kritischen Winkels zu variieren, lässt sich die Eindringtiefe ebenfalls von einigen wenigen bis zu einigen hundert Nanometern verändern [200].

Die im Folgenden beschriebenen Messtechniken basieren auf der kontinuierlichen Entwicklung analytischer Methoden, die auf referenzfreie Röntgenspektroskopie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) aufbauen. Die PTB, das nationale Metrologie-Institut Deutschlands, ist durch den Zugriff auf wohlbekannte Röntgenquellen und Detektoren in der Lage, in sehr präzisen Experimenten die atomaren Fundamentalparameter zu bestimmen. Die PTB betreibt, auch zu Zwecken der Radiometrie, mehrere präzise charakterisierte Strahlrohre (englisch: *Beamlines*) mit monochromatischer Strahlung am 1,7GeV Elektronenspeicherring des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie (vormals BESSY II) [201, 202]. Durch die Synchrotronstrahlung hoher spektraler Reinheit sowie absolut kalibrierte Photodioden, Blenden und Halbleiterdetektoren sind diese Voraussetzungen im PTB-Labor im vollen Umfang gegeben.

Im weichen Röntgenbereich (50 eV bis 1800 eV) steht die Strahlung eines Undulators (mit periodisch alternierenden Magnetstrukturen) zur Verfügung, die durch einen Plangittermonochromator (PGM) monochromatisiert wird [204, 205]. Aufgrund der hohen Brillanz der Undulatorstrahlung steht dort Strahlung mit hohem Photonenfluss und hoher spektraler Reinheit bei gleichzeitig geringer Spotgröße zur Verfügung. Es sind bei diesem Plangittermonochromator unterschiedlich beschichtete Spiegel- und

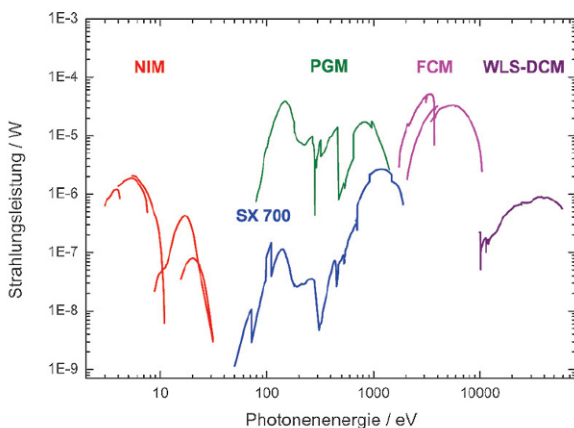


Abbildung 2.4.4: Strahlungsleistung monochromatisierter Synchrotronstrahlung
Strahlungsleistung an den von der PTB genutzten Strahlrohren des Elektronenspeicherring am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, jeweils bezogen auf einen gespeicherten Elektronenstrom von 100 mA [203].

Gittersätze vorhanden, um in den jeweiligen Energie- bzw. Wellenlängenbereichen jeweils eine größtmögliche Strahlungsleistung bei bestmöglicher Falschlichtunterdrückung zu erhalten. Im sich anschließenden Photonenenergiebereich der Röntgenstrahlung nimmt wegen der kurzen Wellenlängen die diffuse Streuung an Gittern sehr stark zu. Deshalb werden hier stattdessen Bragg-Reflexionen an Kristallen, meist Si (111), zur Monochromatisierung verwendet. Der Photonenenergiebereich oberhalb von 1,75 keV bis 10 keV wird mit einem Vierkristallmonochromator (englisch: *Four-Crystal Monochromator* ((FCM)) abgedeckt [206].

Die beiden Strahlrohre PGM und FCM dienen als Anregungsquelle für die referenzfreie Röntgenspektroskopie. Zusätzlich ermöglicht ein Radiometer bei Temperaturen knapp über dem absoluten Nullpunkt eine absolute Kalibrierung des Röntgendetektors [207]. Durch die Verwendung kalibrierter Photodioden, die entsprechend ihrer spezifischen Empfindlichkeit eingesetzt werden, können mit der monochromatischen Synchrotronstrahlung einer zuvor ausgewählten Intensität die absolute Zählrate und das Antwortverhalten des Si(Li) Detektors bestimmt werden [208–210]. Besondere Beachtung findet im Hinblick auf die Messgeometrie sowohl der Einfallswinkel des Strahls als auch der Winkel der Detektion. Bei dieser absoluten und standardfreien Methode wird die relative Messunsicherheit neben den Beiträgen des instrumentellen Aufbaus vornehmlich durch die Unsicherheiten der tabellierten Fundamentalparameter der beteiligten Elemente bestimmt. Bei

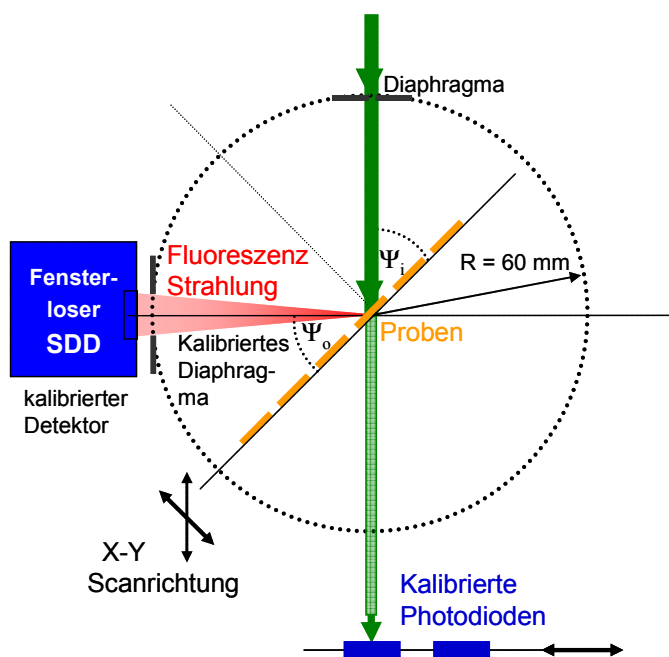


Abbildung 2.4.5: Referenzfreie Spektroskopie
Schematischer Aufbau nach [29].

Nutzung von monochromatisierter Undulatorstrahlung können auch im Bereich sehr niedriger Ordnungszahlen der nachzuweisenden Elemente (C bis Al) absolute Nachweisempfindlichkeiten von einem Pikogramm erreicht werden [211, 212].

Die Total-Reflexions Röntgenfluoreszenz erfolgt wie in Abbildung 2.4.5 skizziert bei Einfallswinkeln ψ_i zwischen

0,05 und 3° jedoch unterhalb der Totalreflexion. Röntgenfluoreszenz am Totalreflexionswinkel (engl.: *grazing-incidence X-ray fluorescence* (GIXRF)) erfolgt bei Einfallswinkeln zwischen 0,05° und dem vierfachen des Totalreflexionswinkels. Gewöhnliche Röntgenfluoreszenz (engl.: *X-ray fluorescence* (XRF)) wird dagegen bei Einfallswinkeln zwischen 30 und 90°, gewöhnlich bei 45°, durchgeführt. Die Photodioden messen die Strahlkraft des einfallenden, des ausfallenden oder des reflektierten Strahls.

Die Berechnung der Konzentration C_i eines Elementes i kann, wenn alle relevanten instrumentellen und fundamentalen Parameter bekannt sind, ohne weitere Referenz berechnet werden, in dem man die grundlegende Formel der Quantifizierung für Röntgenfluoreszenzanalyse (Gleichung 2.13) nutzt.

Gleichung 2.13

$$C_i = \frac{P_i}{P_0 \tau_{i,E_0} Q \frac{\Omega_{\text{det}}}{4\pi} \frac{1}{\sin \Theta} \frac{1}{1 - \exp(-\mu_{\text{tot},i} T)}}$$

Wobei man hier von homogenen Multielementproben s der Dicke T ausgeht, bei der E_0 die Energie der Photonen der einfallenden Strahlung (Anregungsenergie) ist und P_0 der Energie der einfallenden Strahlung entspricht. Θ ist hierbei der einfallende Strahl von der Probenoberfläche aus betrachtet, Ω ist der Detektionswinkel [29].

Neben dem Einfluss der Messinstrumente werden die Messergebnisse auch durch die Fundamentalparameter der Elemente gegeben. Diese lassen sich zwar in Datenbanken ermitteln [213–221] jedoch weisen gerade Werte, die extrapoliert sind, oder nur durch wenige experimentelle Daten gestützt sind, eine bestimmte Unsicherheit auf, sodass einige dieser Werte durch Experimente ermittelt werden mussten.

In den vergangenen Jahren haben Silicium Drift Detektoren (englisch: *silicon drift detectors* (SDD)) begonnen, die gebräuchlichen Si(Li) Detektoren abzulösen [222]. Zum einen liegt die Zählrate um zwei Größenordnungen (10^6s^{-1} statt 10^4s^{-1}) höher, zum anderen erfolgt die Kühlung ohne flüssigen N_2 mit Peltier Elementen, was die Benutzung komfortabler und die Messung schneller macht. Dies war auch bei den Messungen der Experimente in der vorliegenden Arbeit der Fall. Eine Auswertung erfolgte im Rahmen der in Anspruch genommenen Messleistung, weswegen an dieser Stelle auf weitere Details verzichtet wird.

2.4.3. NEXAFS

Eine weitere oberflächenanalytische Methode ist die kantennahe Röntgenabsorptionsspektroskopie (englisch: *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure* (NEXAFS)).

Durch die NEXAFS Spektroskopie ist man in der Lage, Informationen über elektronische und strukturelle Eigenschaften eines Stoffes zu liefern. Seit Mitte der 1980er hat sich NEXAFS insbesondere auch bei der Untersuchung von adsorbierten Molekülen als Methode der Wahl entwickelt. Dies hat verschiedene Gründe:

1. Die Methode ist elementspezifisch, da Kernelektronen angeregt werden.
2. Insbesondere die lokale elektronische Struktur von Adsorbaten, die Aufschluss über die Interaktion zwischen Substrat und Adsorbat verrät, lässt sich mit NEXAFS untersuchen.
3. Die NEXAFS Anregung gehorcht der Dipolauswahlregel $\Delta l = \pm 1$ und ermöglicht daher die Bestimmung einer molekularen Orientierung durch die Variation des Einfallstrahls.
4. Durch den sehr starken Einfallstrahl der Synchrotronstrahlenquelle liegt die Nachweisgrenze im Submonolagenbereich [167].

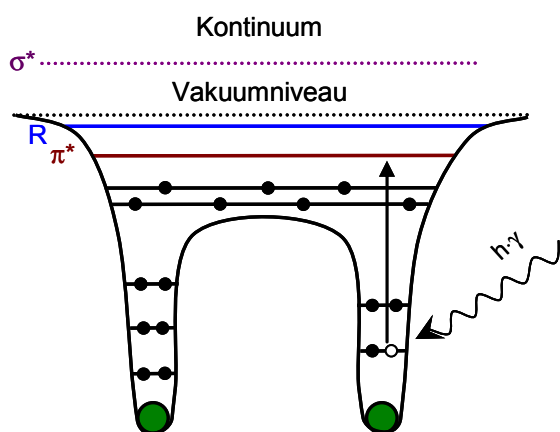


Abbildung 2.4.6: Anregung beim NEXAS

Schematische Darstellung der Anregung von Rumpfelektronen in freie Molekülorbitale.

Bei dieser Methode wird der Röntgenabsorptionskoeffizient von Materie in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie untersucht. Ähnlich wie bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie basiert auch die NEXAFS Spektroskopie auf dem Phänomen der Absorption von Röntgenstrahlung durch ein Element kurz vor und ca. 50 eV hinter der Absorptionskante des jeweiligen Elementes. In diesem Bereich zeigen sich in der Regel die größten Veränderungen der Absorption der Röntgenstrahlung.

Durch Röntgenphotonen wird ein kernnahes Elektron resonant, d.h. nicht nur ins Kontinuum, sondern auch gezielt in ein unbesetztes Molekülorbital angehoben. Dies wird durch den Einsatz der Synchrotronstrahlung möglich, die, anders als eine Laborröntgen-

röhre, eine durchstimmbare Energie aussendet. Wie in Abbildung 2.4.6 dargestellt, wird das Primärelektron in einen unbesetzten Zustand angeregt, was ein Elektronenloch und den entsprechenden Folgeprozess nach sich zieht. Es können Sekundärelektronen entstehen, die die Probe verlassen oder Röntgenfluoreszenzstrahlung emittieren. Beide Phänomene sind ein indirektes Maß für den Röntgenabsorptionsquerschnitt.

Unterhalb der Absorptionskante liegen unbesetzte π^* -Orbitale und Rydbergorbitale. Die Anregungen in diese gebundenen Orbitale haben eine längere Lebensdauer von 10^{-14} - 10^{-15} s, die in erster Linie durch die Stabilität des Kernlochs begrenzt ist. Daher zeichnen sich die resultierenden Resonanzen durch eine geringe natürliche Linienbreite (0,1-1 eV) aus. Die quasigebundenen Kontinuumszustände oberhalb des Ionisationspotenzials sind dagegen sehr instabil (10^{-16} - 10^{-17} s) und die entsprechenden σ^* -Resonanzen erscheinen im Spektrum stark verbreitert (ca. 10 eV) [167].

Die Detektion bei NEXAFS, das auch als *X-ray absorption near edge structure* (XANES) bezeichnet wird, erfolgt daher entweder über die Gesamtelektronenausbeute (*Total Electron Yield* bzw. *Auger-Yield* = Ausbeute an Auger-Elektronen), die Menge an Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie (*Partial Electron Yield*) oder die Menge an Photonen (*Fluorescence Yield*). Für Elemente niedriger Ordnungszahl (C, N, O, S) dominiert der Auger-Prozess [167].

Andere Informationen hingegen erhält man im Vergleich dazu im Energiebereich 50-1000 eV über der Absorptionskante, in der mit EXAFS (englisch: *extended X-ray absorption fine structure*) weniger oberflächensensitiv interatomare Abstände und Koordinationszahlen gemessen werden.

Die Strahlungsquelle ist bei NEXAFS wie auch bei EXAFS, TXRF und GIXRF Synchrotronstrahlung eines Elektronenspeicherrings, bei dem Elektronen mit Geschwindigkeiten nahe Lichtgeschwindigkeit auf eine Kreisbahn gelenkt werden und tangential Strahlung abgeben. Diese Strahlung hat einen hohen Photonenfluss und ist kontinuierlich, so dass mittels geeigneter Monochromatoren Energiebereiche durchgestimmt werden können. Die Strahlung ist in der Speicherringebene linear polarisiert, was prinzipiell winkelabhängige Messungen möglich macht. Das linear polarisierte Synchrotronlicht setzt sich aus einem parallelen und einem senkrechten Anteil zusammen. Aus diesem Verhältnis lassen sich für unterschiedliche Verkippungswinkel der Probe und dem jeweiligen Einfallswinkel des Strahls entsprechende Resonanzintensitäten berechnen. So

ist es möglich, bei vorgegebenem Einfallswinkel aus der Resonanzintensität den Verkippungswinkel und somit auch unter Berücksichtigung der molekularen Geometrie die Orientierung des Adsorbats zu berechnen [9, 80]. Von dieser Möglichkeit wurde allerdings kein Gebrauch gemacht, da die verwendete Apparatur lediglich Messungen im Bereich des Totalreflexionswinkels (bis ca. 5°) zuließ. Daher wird an dieser Stelle, auch wenn die Ermittlung des Verkippungswinkel bei *self-assembled Monolayers* durch diese winkelabhängigen NEXAFS-Messungen sehr üblich ist, auf weitere Details verzichtet und stattdessen auf entsprechende Arbeiten verwiesen [223–225]. Auch wenn die ausschließliche Messung im Bereich des Totalreflexionswinkels mit einem Informationsverlust einhergeht, besteht durch diese Messanordnung weiterhin die Möglichkeit, durch GIXRF-Messungen zusätzliche Erkenntnisse über die Anordnung der Moleküle auf der Probenoberfläche zu gewinnen.

2.4.4. GIXRF

Dabei wird durch die Variation des Einstrahlungswinkels Θ der Anregungsstrahlung in Bezug auf die Oberfläche eines ebenen Substrats, wie z.B. einer Waferoberfläche, ein

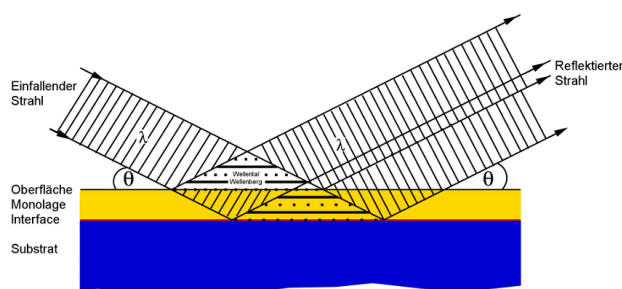


Abbildung 2.4.7: GIXRF - Schematische Darstellung

Das stehende Wellenfeldes befindet sich oberhalb bzw. in der oberen Schicht des Substrats [226].

stehendes Wellenfeld aus Röntgenstrahlen über und knapp unter der Oberfläche erzeugt, wie es in Abbildung 2.4.7 gezeigt wird. Die Maxima und Minima dieses Wellenfeldes verschieben sich durch die Erhöhung des Einfallswinkels zur Oberfläche hin. Hierdurch lässt sich, abhängig von Energie und Winkel, die Oberfläche untersuchen.

Trifft nun ein Intensitätsmaximum auf ein Atom in einer bestimmten Höhe über dem Substrat, kann bei einer entsprechenden Energie eine Anregung stattfinden und Fluoreszenzstrahlung entstehen. Diese lässt sich detektieren und ein für die Höhe des Atoms charakteristischer Verlauf der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels entsteht. Durch die höhere Informationstiefe der Photonen im Vergleich zu den Elektronen lässt sich mit GIXRF ein Tiefenprofil sowohl von verborgenen Nanostrukturen genauso wie von Nanostrukturen auf der Substratoberfläche erzeugen. Um Aussagen über die Lage des Atoms treffen zu können, muss der theoretische Kurven-

verlauf, den man für die Struktur auf der Oberfläche annimmt, berechnet und durch die schrittweise Veränderung der Annahmen an das experimentell ermittelte Ergebnis angepasst werden. Hierfür muss man zunächst die Intensität des stehenden Wellenfeldes in Abhängigkeit des Winkels berechnen. Durch eine geeignete Modellierung unter Berücksichtigung der Feldverteilung und aller Annahmen über die Eigenschaften der untersuchten Spezies, im Fall der vorliegenden Arbeit der Kopfgruppen, lassen sich die berechnete und die gemessene Kurve nahezu zur Deckung bringen. Hierbei dienen z.B. die Höhe der Kopfgruppe sowie das Verhältnis aus stehenden und liegenden Molekülen letztendlich als Fitting-Parameter und werden so ermittelt. Durch die referenzprobenfreie Quantifizierung des auf dem Substrat angeregten Elementes, in dieser Arbeit ist dies meist Fluor, lässt sich nun die Gesamtanzahl der nachgewiesenen Atome verschiedenen Bereichen auf und oberhalb des Substrats zuordnen.

GIXRF-Untersuchungen von Rückständen eines Photoresists nach dem Ätzen zeigten die Fähigkeit der Methode zur Erstellung eines Tiefenprofils auch bei leichten Elementen wie z.B. C, O und F [227]. Der größte Vorteil von GIXRF im Vergleich zu XPS ist, dass die Penetration und Informationstiefe je nach Einstrahlungswinkel bis zu einigen Hundert Nanometern tief reicht. Referenzfreie GIXRF hat sogar das Potential, die Zusammensetzung und Dicke von nahezu vertikalen Seitenwänden der Halbleiterteststrukturen zu untersuchen [228, 229]. Weiterhin lassen sich auch Informationen über verborgene Nanostrukturen und vergrabene TiO_x-Monolagen unterschiedlicher chemischer Zustände sammeln [226]. Diese Technik wird in der Lage sein, Tiefenprofile von sogenannten *ultra-shallow junctions* (USJ) also Implantationsprofile nah der Oberfläche zu erstellen und stellt daher eine komplementäre Technik zur Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [230] dar. Kombiniert man GIXRF mit NEXAFS, erhält man weiterhin Informationen über die chemische Beschaffenheit der Struktur. Weitere theoretische Überlegungen und entsprechende Berechnungen, die mit der Verwendung der Methode einhergehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt, so dass an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird [226, 228].

3. Methodik

3.1. Präparation

Nachfolgend werden alle verwendeten Geräte, Materialien und Methoden zur Präparation der *self-assembled Monolayers* auf Germanium und ihrer Charakterisierung beschrieben.

3.1.1. Präparation des Germaniumsubstrats

3.1.1.1. Ätzen der Germaniumoberfläche

Bei der Präparation des Germaniumsubstrats war vorrangiges Ziel, die native Oxidschicht auf der Oberfläche zu entfernen. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien gibt Tabelle 3.1.

Substanz	Formel	Reinheit/Bezeichnung/Konzentration	Hersteller
p-dotiertes Ge(100)	Ge	Widerstand: 0,05 – 0,08 Ω /cm, aus Czochralski Einkristall	Umicore
Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure)	HF	Ultrapur, > 48 %	Merck
Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)	HCl	purum p.a., rauchend, > 37 %	Fluka
Bromwasserstoffsäure	HBr	purum p.a., 48 %	Fluka
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	TraceSELECT®, 30 %	Fluka
Aceton	CH ₃ COCH ₃	> 99,5 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	99,8 %	Fluka
Kaliumcyanid	KCN	97 %	Riedel-de Haën
Stickstoff	N ₂	> 99,8	Linde
Millipore®-Wasser	H ₂ O	Leitfähigkeit max. 18,2 μ S	Millipore

Tabelle 3.1: Chemikalien zur Oberflächenbehandlung

Auflistung aller verwendeten Chemikalien unter Angabe von Reinheit und Hersteller.

Die Behandlung des Germaniumsubstrats erfolgte an der Universität Frankfurt in einer Glovebox, um eine Atmosphäre zu gewährleisten, die eine geringe Luftfeuchtigkeit, einen geringen Anteil von Sauerstoff und möglichst wenige andere Verunreinigungen hat. Die Glovebox wurde jeweils vor der Benutzung mehrmals mit Stickstoff gespült und mit einem leichten Überdruck betrieben. Ein dauerhafter Betrieb im Überdruckmodus, wie es für moderne Anlagen üblich ist, war apparativ bedingt nicht möglich. Für die Probencharakterisierung an der Technischen Universität Darmstadt und der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin wurden die Versuche in einer Glovebag durchgeführt. Auch hier erfolgte die Präparation unter einem leichten Stickstoff-Überdruck. Ein kontinuierlicher Austausch der Atmosphäre fand nur in geringem Umfang statt. Alle hierzu verwendeten Produkte finden sich in Tabelle 3.2. Der Transport zur Messeinrichtung erfolgte nach der Präparation umgehend ebenfalls in Stickstoffatmosphäre, so dass die Proben maximal 60 s Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre hatten, während der Probenträger in die Apparatur geschleust wurde.

Bezeichnung	Hersteller
Aldrich® AtmosBag (Vierhand, Reißverschluss)	Aldrich
PE Arbeitsplatte (Größe L)	Aldrich
Wägegläser (6 ml)	VWR

Tabelle 3.2: Materialien

Auflistung aller verwendeten Materialien unter Angabe des Herstellers.

3.1.1.2. KCN

Da Germaniumsubstrat nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stand, wurde erwogen, das Substrat zu reinigen und anschließend wieder zu verwenden. Hierzu sollten organische Verunreinigungen und elektrisch aktive Fremdatome von der Oberfläche durch eine intensive Reinigungsprozedur mit 10 %iger KCN-Lösung entfernt werden. Hierzu wurden die Schritte entsprechend der Literatur [231] durchgeführt (vgl. Tabelle 3.3).

	Chemikalie	Anwendung	Dauer	Wiederh.
1	Aceton	Ultraschall-Bad	7 min	2x
2	Millipore-Wasser	Ultraschall-Bad	6 min	1x
3	KCN-Lösung (10 %ig) [1 g KCN + 9 g H ₂ O]	Ultraschall-Bad	9 min	3x
4	Millipore-Wasser	eintauchen	20 s	1x
5	Millipore-Wasser	Ultraschall-Bad	3 min	2x
6	Ethanol	Lagerung		

Tabelle 3.3: KCN-Reinigungsschritte

Auflistung aller Reinigungsschritte für die KCN-Reinigung.

3.1.1.3. CP4*

Durch den Einsatz der CP4*-Ätze entsprechend der Literatur [232] sollten Unebenheiten des Substrats nach diversen Behandlungen verringert werden. Ziel war es, Bruchstücke mehrmals als Substrat für Versuche nutzen zu können. Die Bestandteile der Lösung werden in Tabelle 3.4 angegeben. Die Temperatur der Lösung und die Dauer des Vorgangs wurden variiert.

	Chemikalie	Formel	Konzentration	Teile	Hersteller
1	Salpetersäure	HNO ₃	65 %	18/40	Sigma-Aldrich
2	Flusssäure	HF	40 %	11/40	Merck
3	Eisessig	Eisessig	98 %	11/40	Flucka

Tabelle 3.4: CP4*-Ätzlösung

Auflistung aller Chemikalien und der Zusammensetzung, sowie der Hersteller

3.1.1.4. Deuterierte Flusssäure

Zur Herstellung der deuterierten Flusssäure wurde aus konzentrierter Flusssäure (48 %) unter der Verwendung von deuteriertem Wasser verdünnte Flusssäure (2 %) hergestellt. Der Anteil der deuterierten Wasserstoffionen ergibt sich aus der Tabelle 3.5.

Chemikalie	Formel	Konzentration	Deuterierung	Hersteller
Flusssäure	HF	50 %	0 %	Merck
Schweres Wasser	D ₂ O	./.	99 atom % D	Aldrich
deuterierte Flusssäure	HF	2 %	95 atom % D	./.

Tabelle 3.5: Deuterierte HF

Auflistung aller Chemikalien unter Angabe der Deuterierung und des Herstellers

Die Deuterierung errechnet sich aus der Menge Wasser, die man zur Verdünnung benötigt (96 %) und der Deuterierung des Schweren Wassers (99 atom %). Eine Deuterierung von 95 % wurde in diesem Zusammenhang als ausreichend angesehen. Deuterierte Flusssäure ist nicht kommerziell erhältlich.

3.1.2. Präparation der self-assembled Monolayers

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Hexan über Molsieb (H ₂ O <0,01 %)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	> 99 %,	Sigma-Aldrich
Dichlormethan (DCM) über Molsieb (H ₂ O <0,005 %)	CH ₂ Cl ₂	> 99.5 %	Sigma-Aldrich
1,2-Dichlorethan (DCE), über Molsieb, (H ₂ O <0,005 %)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	> 99.5 %	Sigma-Aldrich
Undecan-1-thiol	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃	98 %	Aldrich
Octadecan-1-thiol	HS-C ₁₇ H ₃₄ -CH ₃	95 %	Fluka
11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat	HS-C ₁₁ H ₂₂ .OCOCF ₃	99 %	Asemblon
11-Mercaptoundecyl-Phosphorsäure	HS-C ₁₁ H ₂₂ -PO ₄ H ₂	99 %	Aldrich

Tabelle 3.6: Chemikalien zur Präparation der Monolagen

Zur Präparation der Monolagen wurden die in Tabelle 3.6 aufgeführten Chemikalien verwendet. Für die Lösungen wurden die Thiole in 10 ml des jeweiligen Lösemittels in

unterschiedlichen Konzentrationen angesetzt. Die flüssigen Thiole konnten direkt in das Lösemittel pipettiert werden. Für die Feststoffe hätte eine Einwaage der benötigten Menge einen zu hohen Fehler beinhaltet. Daher wurde die Lösung erst in zehnfacher Konzentration angesetzt und anschließend verdünnt. Die zuvor geätzten und getrockneten Germaniumwaferbruchstücke wurden umgehend in die fertigen Lösungen gegeben. Anschließend wurden die Bruchstücke mit dem jeweiligen Lösemittel für 10 s gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Abschließend erfolgte die Charakterisierung.

3.2. Charakterisierung der Proben

3.2.1. AFM

Alle rasterkraftmikroskopischen Abbildungen dieser Arbeit wurden mit dem Rasterkraftmikroskop Dimension 3100™, Digital Instruments, Santa Barbara und einem Nanoscope IIIa Controller aufgenommen. Das Rasterkraftmikroskop nutzt einen Rohrpiezoscanner zur Bewegung der verwendeten Messspitzen. Die Rasterkraftmikroskopträgerscheiben wurden auf dem Probenhalter durch Unterdruck befestigt. Durch ein optisches Mikroskop konnte die Auswahl der vermessenen Fläche erfolgen. Das Gerät wurde mit der Software Nanoscope® III, Version 5.31r1 von Digital Instruments gesteuert. Die Spezifikationen der verwendeten Spitze ergeben sich aus der Tabelle.

Modus	<i>Tappingmode</i>
Bezeichnung	LOT 2B0 504
Material	Siliziumnitrid
Radius der Spitze	15 nm (nominal), 35 nm (maximal)
Winkel der Spitze	18°
Länge*Breite des Cantilevers	15*150 µm
Kraftkonstante	34-85 N/m
Resonanzfrequenz	279-377 kHz

Tabelle 3.7: Auflistung der Eigenschaften der verwendeten Spitze zur Messung mit dem Rasterkraftmikroskop.

Die Abbildungen wurden mit der Software Nanoscope® III, Version 5.31r1 von Digital Instruments bearbeitet und ausgewertet. Die Funktion „*planfit*“ korrigiert Verkippungen der Topographiegrundfläche, die durch schiefe Probenlage zustande kommt. Die Steigung der Bildebene wird hierbei von dieser subtrahiert. Diese Funktion „*flatten*“ wurde bei allen Abbildungen angewendet. Sie glättet die Topographiegrundfläche, die durch Laserintensitätsschwankungen und -interferenzen gewellt oder gebogen erscheinen kann. Durch einen Algorithmus zweiter Ordnung wurden alle Abbildungen geglättet. Äußere Einflüsse oder ein „hängen bleiben“ der Spitze an der Oberfläche führen zu Störungen, die auf einzelne Linien beschränkt sind. In wenigen Fällen wurden solche Stellen mit der Funktion „*erase scan line*“ gelöscht, indem die Software Daten aus den angrenzenden Linien mittelt und somit der fehlerhafte Wert ersetzt wird.

3.2.2. XPS

Im Allgemeinen kommen in der Oberflächenforschung integrierte Ultrahochvakuum-Systeme (UHV-Systeme) zum Einsatz, in denen die Analyseeinheit direkt an die UHV-Anlage zur Probenpräparation gekoppelt ist. Dies war im vorliegenden Fall nicht gegeben. Zur Analyse der elektronischen Struktur und der Morphologie der Grenz- oder Oberflächen wurden die Proben nach erfolgter Präparation außerhalb der Anlage in das UHV-System eingeschleust. Die XPS-Messungen erfolgten am *DAISY-MAT*, dem

*D*Armstädter *I*ntegriertes *S*ystem für *M*ATerialforschung, dessen Einsatzgebiete im Bereich der qualitativen und quantitativen Analytik von Oberflächen und Grenzflächen liegt. Zum Einsatz kam das Elektronen-Spektrometer Physical Electronics 5700 für monochromatisierte und lateral auflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Zur Anregung der Photoemission wurde monochromatische Al K- α -Strahlung (1486,6 eV) verwendet. Der Arbeitsdruck lag im Bereich von 10^{-9} mbar. Der *take-off*-Winkel, also der Winkel zwischen der Normale der Probenebene und dem Eintrittsspalt des Analysators, lag bei 45°. Untersuchungen der Probenoberfläche unter variierenden Winkeln brachten keine signifikanten Ergebnisse.

Element	Elektronegativität nach Pauli [54]
Ge	2,01
P	2,19
H	2,2
S	2,58
Br	2,96
O	3,44
F	3,98

Tabelle 3.8: Elektronegativitäten Übersicht der häufig besprochenen Elemente

Die experimentell ermittelten Daten wurden mithilfe der Software IGOR 4.90r13 ausgewertet und mit Origin 8.1

grafisch dargestellt.

Für die Interpretation der Spektren ist die Kenntnis der Elektronegativitäten hilfreich, daher sei an dieser Stelle auf Tabelle 3.8 verwiesen.

3.2.3. NEXAFS / S-TXRF / GIXRF

Alle anderen röntgenspektroskopischen Experimente wurden an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie in Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt durchgeführt.

Hierzu stand ein Fourcrystal Monochromator (FCM) und ein Plane Grating Monochromator (PGM) Strahlrohr zur Verfügung. Die Energie am FCM Strahlrohr kann zwischen 1,75 und 10,5 keV variieren, so dass die Schwefel K-Absorptionskante erreicht werden kann. Für weichere Röntgenstrahlung im Bereich von 78 bis 1860 eV steht das PGM Strahlrohr zur Verfügung. Hier lassen sich beispielsweise Sauerstoff an der K-Kante (520 eV) und Germanium an der L-Kante (1200 eV) vermessen. Beide Strahlrohre verfügen über monochromatische und polarisierte Strahlung, die mit einem Winkel unterhalb des Totalreflexionswinkels auf die vertikal montierten Proben fällt. Alle Messungen wurden in der gleichen UHV-Kammer durchgeführt, die in der Literatur explizit beschrieben ist [29, 226]. Die Proben wurden vertikal, also im rechten Winkel zur Speicherebene ausgerichtet, so dass man, verglichen mit dem polarisierten, einfallenden Strahl, die Fluoreszenz unter einem Winkel von 90° detektieren kann und so die Detektionswahrscheinlichkeit der Rückstreuung der Anregungsstrahlung minimiert. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung wurde durch einen energiedispersiven Silicium Drift Detektor (englisch: *Silicon Drift Detector* (SDD)) gemessen. Dieser Detektor befand sich im rechten Winkel zum einfallenden Strahl. Für die referenzfreie Quantifizierung der Massen wurde Synchrotron-TXRF verwendet. Zur Berechnung war sowohl die Kenntnis aller Fundamentalparameter nötig [233], sowie die ausschließliche Nutzung von kalibrierten Geräten. Die Response Funktion des energie-dispersiven Detektors wurde durch spezielle Modi bei sehr geringer Strahlintensität ermittelt, so dass die Detektoreffizienz bestimmt werden konnte. Gleichzeitig wurde auch das Intensitätsprofil des Strahls während der Messung an der Probenposition durch einen CCD Detektor bei reduzierter Strahlintensität bestimmt. Schließlich wurde auch der resultierende Detektionswinkel, der vom Einstrahlwinkel und der Distanz zwischen Probenoberfläche und Detektor abhängt bestimmt [233].

Zur Berechnung der Intensität des stehenden Wellenfeldes in Abhängigkeit des Winkels für die Auswertung der GIXRF-Messungen wurde Windt's IMD, eine Software zur Modellierung optischer Eigenschaften von Multilayer-Filmen [234] eingesetzt [235].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Vorbemerkung

Die Experimente und damit verbundenen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich prinzipiell zwei unterschiedlichen Teilen zuordnen. Zunächst galt es, das Germaniumsubstrat vorzubereiten, bevor in einem zweiten Schritt die Monolage aufgebracht werden konnte. Die Vorbereitung der Oberfläche hatte in aller Regel zum Ziel, das native Oxid der Oberfläche zu entfernen. Inwieweit dies mit unterschiedlichen Halogenwasserstoffsäuren möglich ist, wurde maßgeblich im ersten Teil dieser Arbeit untersucht, weiterhin auch der Einfluss von unterschiedlichen Ansätzen zur Reinigung des Substrats im Vorfeld.

Wenngleich die Arbeiten zur Reinigung des Germaniumsubstrates nicht das Hauptaugenmerk der Arbeit darstellen und sich die Ergebnisse mehrheitlich uneinheitlich zeigen, sollen diese jedoch im ersten Teil dieses Kapitels dokumentiert und bewertet werden. Aufgrund des begrenzten weltweiten Germaniumvorkommens wird der sparsame Umgang mit Germanium stets auch ein Aspekt jeglichen Einsatzes dieses Materials sein. Kenntnisse zur Wiederherstellung nativer Oberflächen wie auch die schonende Reinigung dieser sind hierzu unerlässlich.

Die Entfernung des Germaniumoxides stellte die erste von zwei Hürden bei der Präparation der Monolagen dar. Entscheidend war es, die Oberflächen zum einen möglichst vollständig von Oxid zu befreien, zum anderen sollte die Behandlung eine plane Oberfläche hinterlassen, um eine weitergehende Untersuchung mit dem Rasterkraftmikroskop nicht zu verhindern.

Der zweite Teil der Arbeit und des Kapitels 4 konzentriert sich auf die Bedingungen, in denen es gelungen ist, *self-assembled Monolayers* auf Germaniumsubstraten zu präparieren. Der Schwerpunkt liegt hier in den unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden, die bereits vorgestellt wurden. Alle hier veröffentlichten AFM-Aufnahmen wurden, sofern nicht anders angegeben, im *Tappingmode* an Luft aufgenommen. Wenngleich in dieser Arbeit dokumentiert wird, welche Pfade der Präparation erfolglos und welche erfolgreich verliefen, können diese Ergebnisse nur mit Einschränkungen als allgemein gültig angesehen werden. In diesem Stadium der Grundlagenforschung in der sich diese Arbeit befindet, und in der sich auch die publizierten Ergebnisse anderer Ar-

beitsgruppen widersprüchlich darstellen, gilt es während der Interpretation der Ergebnisse stets zu bedenken, dass möglicherweise auch noch Parameter, die nicht beachtet oder betrachtet wurden, von Bedeutung sind.

4.2. Vorbereitung der Germaniumoberfläche

4.2.1. Reinigung der Germaniumoberfläche

Im Zuge der Präparation zeigte sich, dass einige Bruchstücke Verschmutzungen aufwiesen, die durch die Lagerung unter Laborbedingungen oder unter Ethanol entstanden. Da diese teilweise bereits unter dem Lichtmikroskop, vor allem aber in den Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) zu erkennen waren und die weitere Präparation beeinträchtigten, wurden unterschiedliche Reinigungsschritte untersucht. Weiterhin wurde untersucht, inwieweit es möglich ist, bereits behandelte Bruchstücke vorhergegangener Experimente einer erneuten Präparation zu unterziehen. Voraussetzung dafür ist, dass alle Rückstände entfernt werden und die Oberflächenstruktur mit der von unbehandelten Germaniumwafern vergleichbar ist. In der Literatur wurden verschiedene Vorgehensweisen gefunden und überprüft. Hierbei wurde sowohl die CP4*-Ätze [232] als auch eine KCN-Reinigung [231] angewendet.

4.2.1.1. KCN-Reinigung

In der Literatur [231] findet sich eine Anleitung (vgl. Kapitel 3.1.1.2) zur Reinigung der Germaniumoberfläche durch eine Kaliumcyanid-Behandlung. Diese sollte ursprünglich und vornehmlich der Komplexierung der auf Halbleitermaterialien vorhandenen Cu-Ionen dienen. Diese Reinigung wurde an unterschiedlichen Bruchstücken durchgeführt. Die relativ einheitlichen Ergebnisse zeigen, dass die Oberfläche nach der Behandlung jedoch nach wie vor nicht sauber und zum Teil viel zu rau ist. Offensichtlich hat auch die Vorbehandlung, z.B. ein Abspülen mit Wasser oder Ethanol ebenfalls Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit. Zum besseren Vergleich sei auf die Struktur eines unbehandelten Wafers in Abbildung 4.2.1 verwiesen.

Nach der Anwendung der KCN-Reinigung wurden teilweise ebene, aber deutlich verschmutzte Oberflächen, wie z. B. in Abbildung 4.2.2 erhalten, zum Teil waren die Oberflächen aber sehr uneben und zur Unbrauchbarkeit verschmutzt. Einige Bruchstücke wiesen sogar eine Rauheit auf, die nicht allein auf eine Verschmutzung zurückzuführen ist, wie sie auf Abbildung 4.2.3 zu erkennen sind. Welchen Einfluss die Lagerung in

Ethanol bzw. das Abspülen mit Ethanol auf die Proben hat, ließ sich nicht exakt bestimmen. Zu einem Teil kann die Verschmutzung auch durch das Ethanol erfolgt sein.

Abbildung 4.2.1: unbehandelter

Ge-Wafer

Kantenlänge/Skala:

5 μm / 5 nm

Behandlung:

keine

RMS-Wert original:

0,299 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich

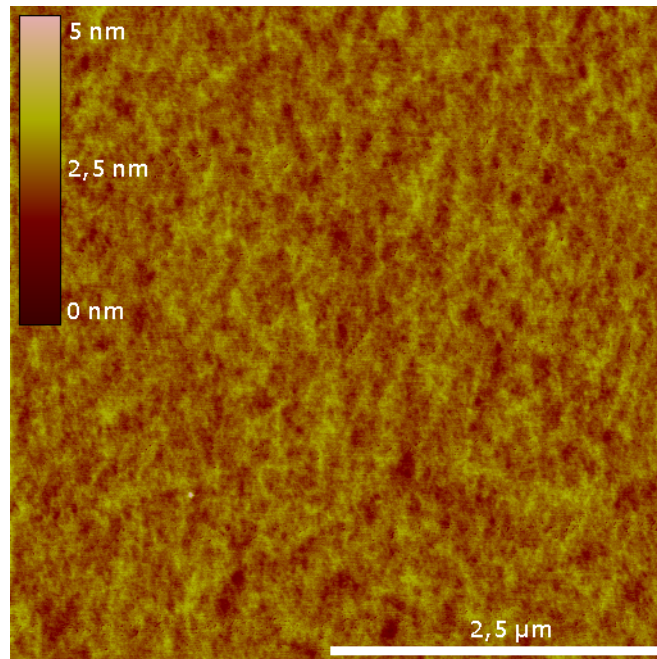


Abbildung 4.2.2: *Ge nach KCN Behandlung I*

Kantenlänge/Skala: *5 μm / 5 nm*

Behandlung:

KCN-Reinigung

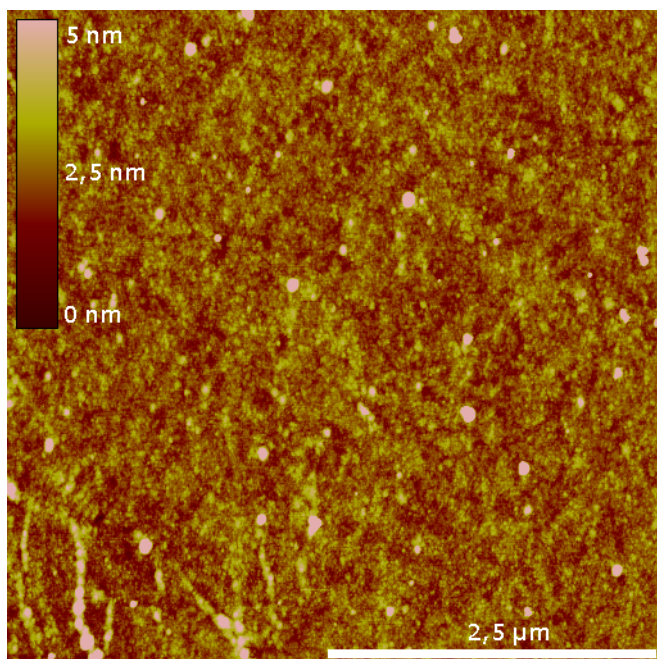
anschl. Lagerung in Ethanol

RMS-Wert original / bereinigt:

0,796 nm / 0,563 nm

Beurteilung:

verschmutzt, weitere Verwendung bedingt möglich



Die sich im letzten Fall an die KCN-Reinigung anschließende Behandlung mit Ethanol kann die raue Oberfläche nicht allein bedingt haben, da eine ausschließliche Behandlung mit Ethanol zu deutlich weniger unebenen, wengleich verschmutzten Oberflächen führt (vgl. Abbildung 4.2.4).

Abbildung 4.2.3: Ge nach KCN Behandlung II

Kantenlänge/Skala:

5 μm / 5 nm

Behandlung:

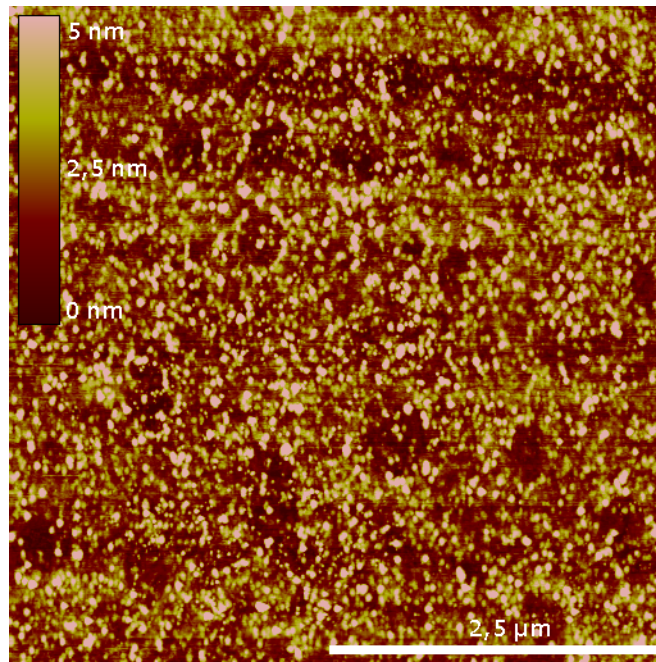
KCN-Reinigung, spülen mit Ethanol

RMS-Wert original:

1,401 nm

Beurteilung:

keine weitere Verwendung möglich



Nachweislich führt eine umfangreichere Behandlung fast unausweichlich zu einer raueren Oberfläche. Ob die Oberfläche in Abbildung 4.2.3 nun weniger verschmutzt und tatsächlich geätzt oder von Partikeln übersät ist, lässt sich anhand der Abbildung nicht sagen.

Abbildung 4.2.4: Ge nach Et-OH Spülen

Kantenlänge/Skala:

5 μm / 5 nm

Behandlung:

spülen mit Ethanol, anschließend 1 h in Laboratmosphäre

RMS-Wert original:

0,570 nm

Beurteilung:

keine weitere Verwendung möglich

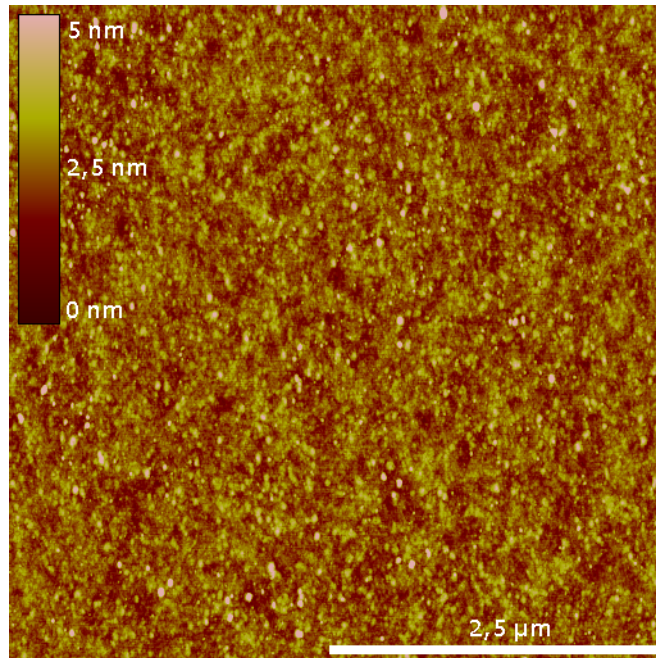


Abbildung 4.2.5 zeigt eine mit unterschiedlichen Lösemitteln vorbehandelte und dann analog des KCN-Rezeptes gereinigte Oberfläche. Die Beurteilung, wie verschmutzt eine solche unebene Oberfläche ist, ist jedoch kaum mehr möglich. Die vorgefundenen Vertiefungen sind so gravierend, dass diese Struktur die Abbildung vollkommen dominiert.

Abbildung 4.2.5: Ge nach div. Schritten

Kantenlänge/Skala: 5 μm / 5 nm

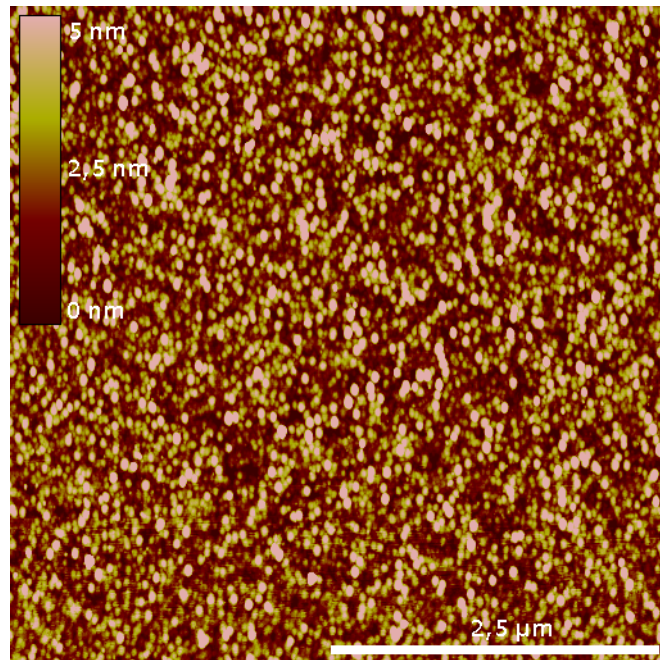
Behandlung:

Lagerung in Ethanol, spülen mit Dichlorethan, Ethanol & Wasser (nacheinander), anschl. KCN Reinigung

RMS-Wert original: 1,735 nm

Beurteilung:

keine weitere Verwendung möglich



Da die Behandlung zwar auch an bereits benutzten, vornehmlich aber an neuen Bruchstücken vorgenommen wurde, ist zum einen davon auszugehen, dass diese Reinigung nicht unabhängig von der Vorbehandlung wirkt. Dies jedoch ist Voraussetzung für die Verwendung der Rezeptur. Es ist jedoch weiterhin anzunehmen, dass Teile der Partikel durch die verwendeten Chemikalien eingebracht wurden. Der Gebrauch von partikelfreien Chemikalien ist daher unumgänglich. Eine Kontrolle der Qualität gestaltete sich in Rahmen dieser Arbeit schwierig. Lediglich das Resultat der Untersuchungen deutete jeweils auf die Reinheit der Flüssigkeiten hin. Eine nachträgliche Reinigung der Flüssigkeiten durch Spritzenvorsatzfilter führte nur zu mäßigem Erfolg, da die Porengröße der erhältlichen Filter bei 220 nm lag, die Partikel aber eine typische Größe von ca. 100 nm besitzen.

Auf der Suche nach weiteren die Messergebnisse beeinflussenden Faktoren wurde in einer Messreihe, in der Vertiefungen nach der Behandlung mit der Reinigungslösung gefunden wurden, zum anderen ebenfalls geringe Mengen von Kupfer im XP-Spektrum detektiert. Es ist nicht auszuschließen, dass die Wechselwirkung der Reinigungslösung bei der Anwesenheit von Kupfer zu einem sichtbar ungleichen Abtrag des Germaniumsubstrats geführt hat. Die Anwesenheit von Kupfer auf Siliciumoberflächen führt jedenfalls zu einem unregelmäßigen Ätzabtrag [236], dies ist für Germanium daher ebenfalls zu erwarten. Prinzipiell sollte die Anwesenheit von Kupfer bei der Ätze von Germanium ausgeschlossen werden, dies ist jedoch offensichtlich unter den gegebenen Bedin-

gungen nicht vollständig möglich. Da die Kupferkontamination nicht reproduzierbar dargestellt werden konnte, ist es schließlich nicht auszuschließen, dass der Kupfereintrag gerade durch das Kaliumcyanid erfolgte, das die Kontamination komplexieren sollte.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich durch KCN-Behandlung keine passende Reinigungsprozedur erarbeiten lässt, sofern die Verschmutzung der Oberfläche unterschiedlich und die Reinheit der verwendeten Chemikalien nicht gewährleistet ist. Dies gilt insbesondere für die benötigten Flüssigkeiten, die in jedem Fall frei von Partikeln sein müssen. Von einer weiteren Verwendung dieses Reinigungsschrittes wurde abgesehen. Da jedoch im Zusammenhang mit der nachfolgend beschriebenen CP4*-Ätzprozedur zum Teil sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden die oben aufgeführten Versuche hier dokumentiert. Für eine sinnvolle Verwendung sind jedoch weitere eingehende Untersuchungen unabdingbar. Diese liegen jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit.

4.2.1.2. CP4*-Ätzlösung

Analog der Literaturvorschrift [232] wurde die CP4* Ätze als Politurätze für Germanium eingesetzt. Die Zusammensetzung der Lösung ist im Anhang (vgl. Kapitel 3.1.1.3) aufgeführt. Die Fähigkeit, plane Oberflächen zu erzeugen, wurde mit dem AFM untersucht. Es wurden Bruchstücke unterschiedlich lange und mit unterschiedlich temperierter Ätzlösung behandelt. Es ließ sich feststellen, dass die Oberfläche, je länger sie behandelt wurde, weniger Rauheit aufweist. Die zuvor erfolgte Reinigung in Aceton oder anderen organischen Lösemitteln, um eventuelle Rückstände zu lösen, hat keinen Einfluss auf dieses Verhalten (vgl. Abbildung 4.2.6 und Abbildung 4.2.7).

Abbildung 4.2.6: Ge nach CP4*-
Ätzlösung (20° C)

Kantenlänge/Skala:

10 μm / 5 nm

Behandlung:

Ultraschallbad in Aceton, 5 min

CP4* Ätze bei 20 °C für 35 s

RMS-Wert original: 0,767 nm

Beurteilung: weitere Verwendung
bedingt möglich

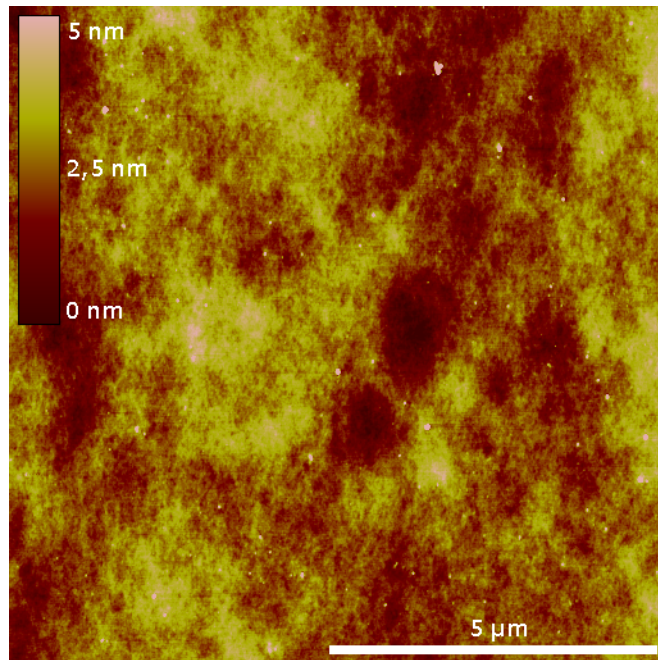


Abbildung 4.2.7: Ge nach CP4*-
Ätze (120° C)

Kantenlänge/Skala: 10 μm / 5 nm

Behandlung:

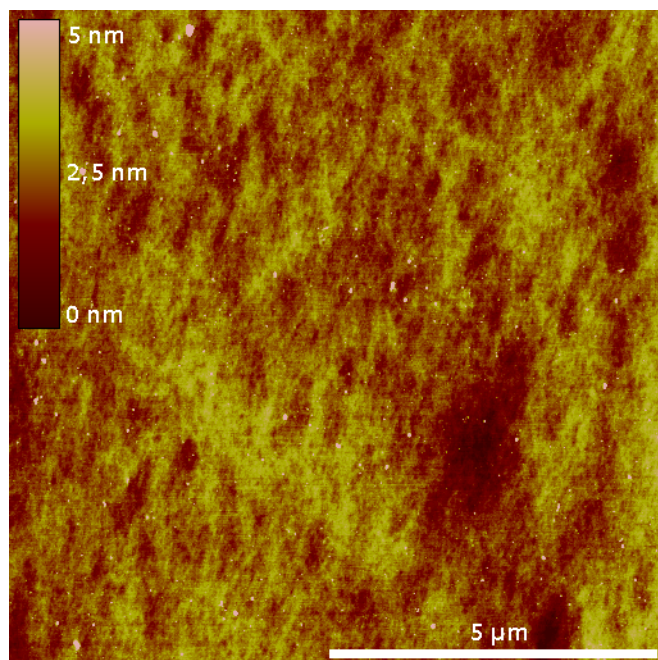
Ultraschallbad in Aceton, 5 min

CP4* Ätze bei 20 °C für 120 s

RMS-Wert original / bereinigt:

0,762 nm / 0,595 nm

Beurteilung: weitere Verwendung
bedingt möglich



Um den durch die lange Ätzdauer bedingten hohen Abtrag zu reduzieren, wurden im folgenden Bruchstücke mit gekühlten Ätzlösungen für einen Zeitraum bis zu einigen Minuten behandelt (vgl. Abbildung 4.2.8 und Abbildung 4.2.9), was abermals zu planeren Oberflächen führte. Weiterhin wurde eine Reduzierung der Verschmutzung durch die KCN-Reinigung erzielt. Es ist davon auszugehen, dass eine sauberere Oberfläche auch zu einem regelmäßigeren Ätzabtrag führt.

Abbildung 4.2.8: Ge nach KCN und CP4*-Ätzlösung

Kantenlänge/Skala: 10 μm / 5 nm

Behandlung:

KCN-Reinigung, CP4* Ätze bei 8 °C für 35 s, Wasserspülung (20 s)

RMS-Wert original / bereinigt:

0,476 nm / 0,473 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich

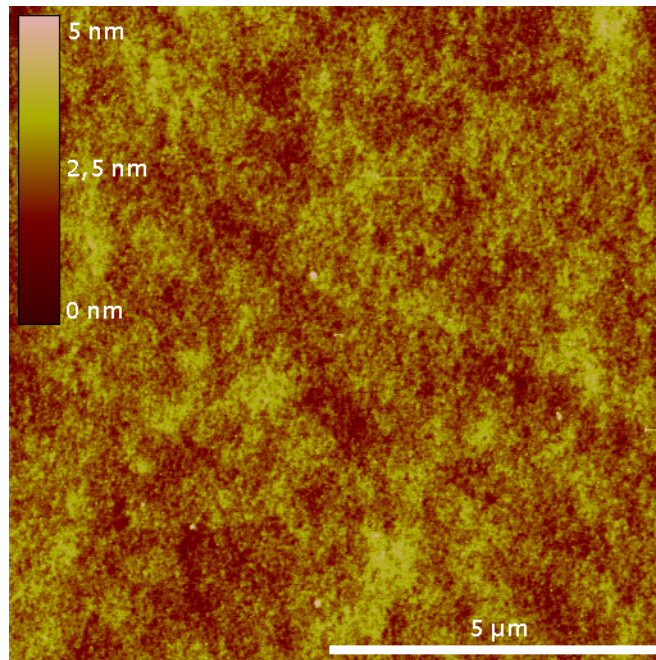


Abbildung 4.2.9: nach KCN und CP4*-Ätze

Kantenlänge/Skala:

5 μm / 5 nm

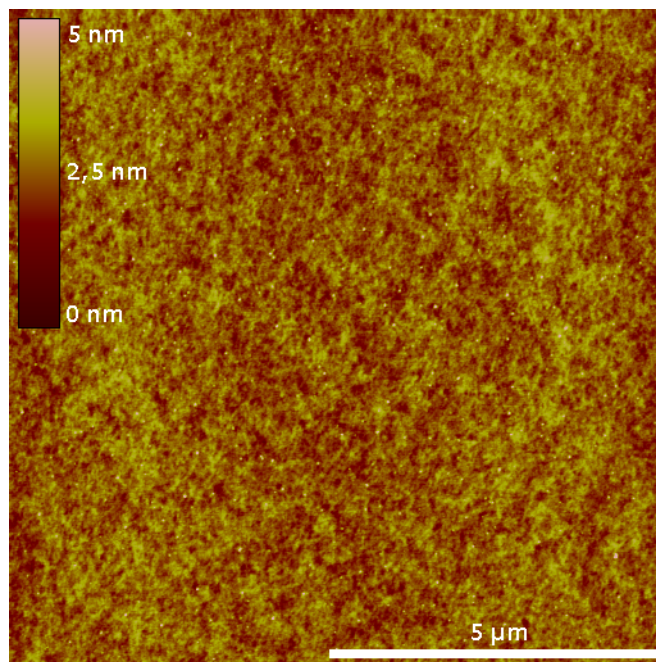
Behandlung:

KCN-Reinigung, CP4* Ätze bei 15 °C für 5 min, Wasserspülung (20 s)

RMS-Wert original: 0,422 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich



Wenn gleich nicht alle Ergebnisse diesem Trend so eindeutig folgten, ist davon auszugehen, dass es prinzipiell möglich ist, Germaniumoberflächen mit einer Kombination aus KCN-Reinigung und CP4*-Ätze zu behandeln, um plane Oberflächen zu erhalten.

Abbildung 4.2.10: nach doppelter CP4*-Ätze

Kantenlänge/Skala: 10 μm / 5 nm

Behandlung:

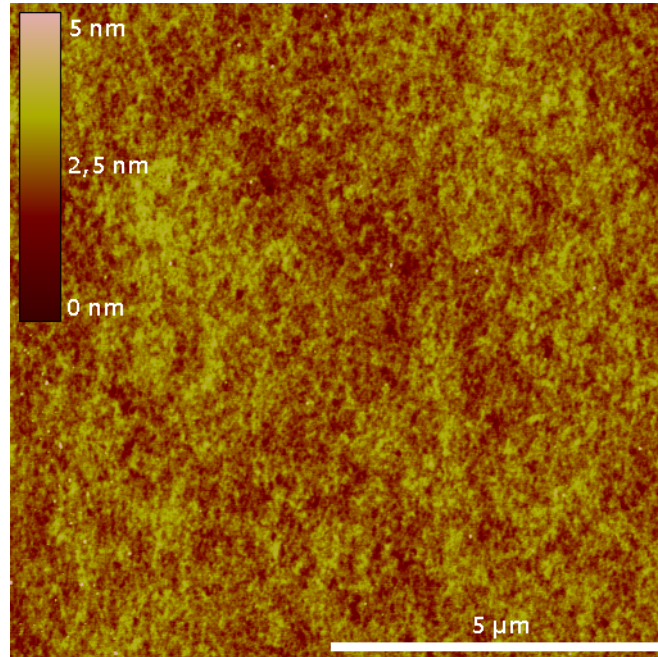
CP4* Ätze bei 8 °C für 35 s, KCN-Reinigung, CP4* Ätze bei 0 °C für 3 min, Wasserspülung (20 s)

RMS-Wert original / bereinigt:

0,427 nm / 0,426 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich



Besonders gute Ergebnisse (vgl. Abbildung 4.2.10) wurden sogar mit einer wiederholten CP4*-Ätze mit zwischengeschalteter KCN-Reinigung erzielt. Eine wiederholte Verwendung der CP4*-Ätze hat allerdings auch den doppelten Ätzabtrag zur Folge, so dass diese Methode nur eingeschränkt empfohlen werden kann. Da bei diesen Untersuchungen zuvor unterschiedlich behandelte Wafer zum Einsatz kamen, ist die Interpretation der Ergebnisse umso schwieriger.

Bestandteil der hier dargestellten Reinigung war es, in einem abschließenden Schritt die Probe mit Wasser abzuspülen. Im Nachhinein ließ sich allerdings mit XPS nachweisen, dass sich auf den in dieser Weise behandelten Proben nicht nur erneut eine passivierende GeO_2 -Schicht, sondern auch Suboxide, die als GeO_x zusammengefasst werden können, ausbildeten. Sind diese Suboxide erst einmal entstanden, lassen sie sich im Vergleich zum GeO_2 kaum durch ein Flusssäure-Tauchbad entfernen.

Abbildung 4.2.11 zeigt das $\text{Ge}2p_{3/2}$ -Spektrum, Abbildung 4.2.12 das dazugehörige $\text{O}1s$ -XP-Spektrum, jeweils mit dem Ergebnis eines 40 s-HF-Tauchbads als Referenz. Auffällig ist hierbei, dass, je nach dem welche Behandlung nach der CP4* Ätze folgte, die Menge an Germaniumoxid signifikant ist. Die Präparationsbedingungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Es empfiehlt sich daher bei der Behandlung auf ein abschließendes Spülen mit Wasser zu verzichten und stattdessen direkt die Ätzlösung im N_2 -Strom zu trocknen.

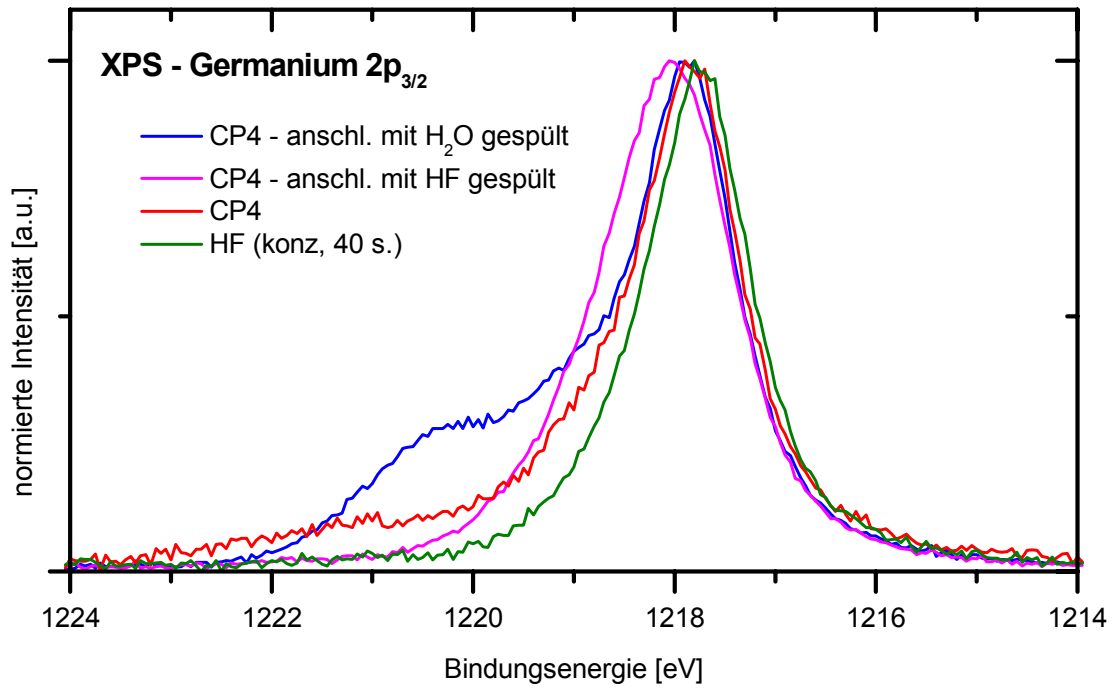


Abbildung 4.2.11: XPS des Ge2p_{3/2} nach CP4* und HF-Tauchbad

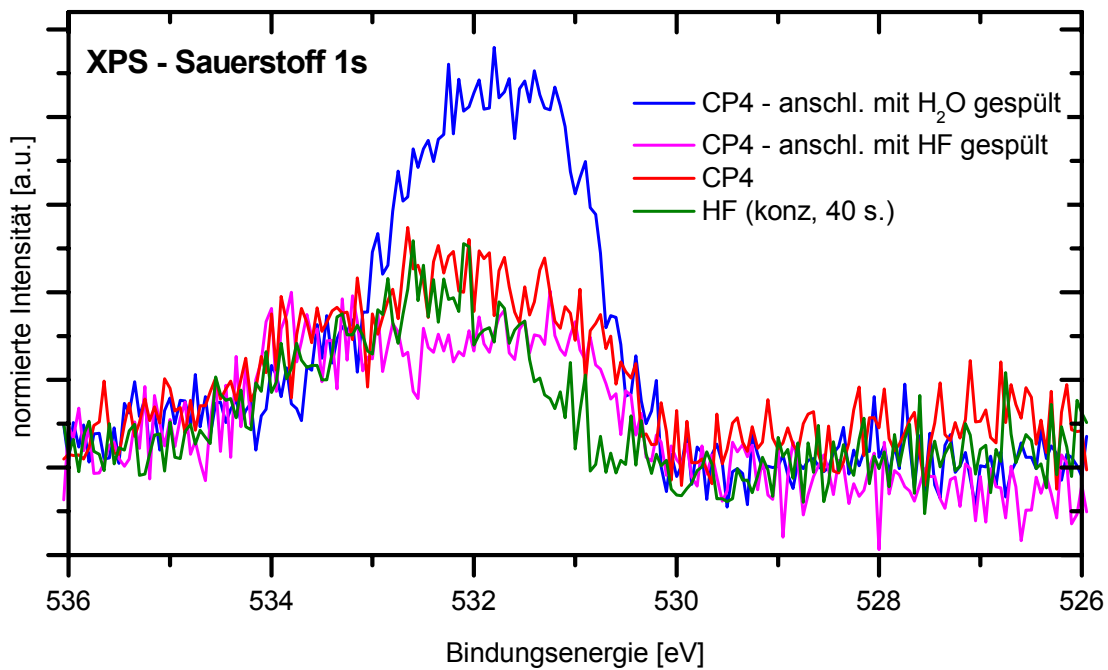


Abbildung 4.2.12: XPS des O1s nach CP4* und HF-Tauchbad

Behandlung nach der CP4*- Ätze	Farbe im XPS	Resultat
Abspülen mit Wasser, ca. 20 s, anschließend trocknen im N2-Strom	blau	Oxide und Suboxide deutlich erkennbar
Tauchbad in 50 % HF, 20 s, anschließend trocknen im N2-Strom	violet	wenig Suboxide erkennbar
trocknen im N2-Strom	rot	geringe Menge an Oxiden und Suboxiden erkennbar
Keine CP4*-Ätze, stattdessen nur HF-Tauchbad	grün	praktisch keine Suboxide erkennbar

Tabelle 4.1: Vergleich der Präparationsbedingungen nach der CP4*-Ätze.

Fazit:

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die erzielten Ergebnisse bzgl. der angestrebten Oberflächenrauheit nicht ganz eindeutig sind. Eine ideale Behandlung ließ sich schlussendlich nicht ermitteln. Prinzipiell aber scheint sich die CP4*-Ätze unter entsprechenden Bedingungen als Politurätze zu eignen. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Bruchstücke zum einen gereinigt vorliegen und zum anderen die Ätzlösung deutlich auf unter Raumtemperatur abgekühlt ist. In Anbetracht der hohen Abtragsraten und vor dem Hintergrund, dass insbesondere abhängig von der Vorbehandlung der Bruchstücke, diese Ätzlösung nicht alleine in der Lage ist, größere Unebenheiten auszugleichen, kann für ein Recycling der Bruchstücke wenn überhaupt nur Methoden des Chemisch-mechanischen Polierens in Frage kommen. Unbehandelte neue Wafer lassen sich mit den gegebenen Methoden weder säubern noch die Rauheit reduzieren. In jedem Fall ist es entscheidend, die Bruchstücke nach der Behandlung mit CP4*-Ätze nicht mit Wasser zu spülen, um eine Ausbildung von Suboxiden zu verhindern.

4.2.1.3. Lagerung der Proben

Neben der Lagerung in Waferboxen in Laboratmosphäre wurde ebenfalls untersucht, inwieweit sich die Lagerung der Bruchstücke in organischen Lösemitteln anbietet. Vor dem Vermessen wurden die Bruchstücke jeweils fünf Minuten im Ultraschallbad beschallt, anschließend aus der Lösung genommen und im Stickstoffstrom trocken geblasen. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss in Betracht gezogen werden, dass die Qualität und Reinheit der Chemikalien von entscheidendem Einfluss auf die Behand-

lung ist. Jedoch ist prinzipiell zu erkennen, dass ein leichtflüchtiges Lösemittel wie Aceton letztendlich eine größere Menge Rückstände auf der Oberfläche zurücklässt, als dies z.B. beim Ethanol der Fall ist. Die Ergebnisse führen jedoch zu dem Schluss, wenn möglich vollkommen auf eine Reinigung mit organischen Lösemitteln zu verzichten, falls keine gravierenden Gründe hierfür vorliegen. Vor allem da die hiesigen Arbeitsbedingungen nicht mit denen in einem Reinraum verglichen werden können, führt jede zusätzliche Behandlung des Wafers eher zu einer zusätzlichen Kontamination als zu einer weiteren Reinigung. Das Augenmerk sollte folglich auf einer kontaminationsarmen Lagerung liegen.

4.2.1.4. Fazit zur Reinigung der Germaniumoberfläche

Wie in der Übersicht (vgl. Abbildung 4.2.13) zu erkennen ist, erzielte keine der beschriebenen Reinigungsschritte ein Ergebnis, dass dem des unbehandelten Wafer nahe kommt. Weder die KCN-Reinigung führt zu so sauberen Oberflächen wie sie zunächst sind, noch sind Ergebnisse der CP4*-Ätzungen so einheitlich, dass diese Methode uneingeschränkt empfohlen werden kann.

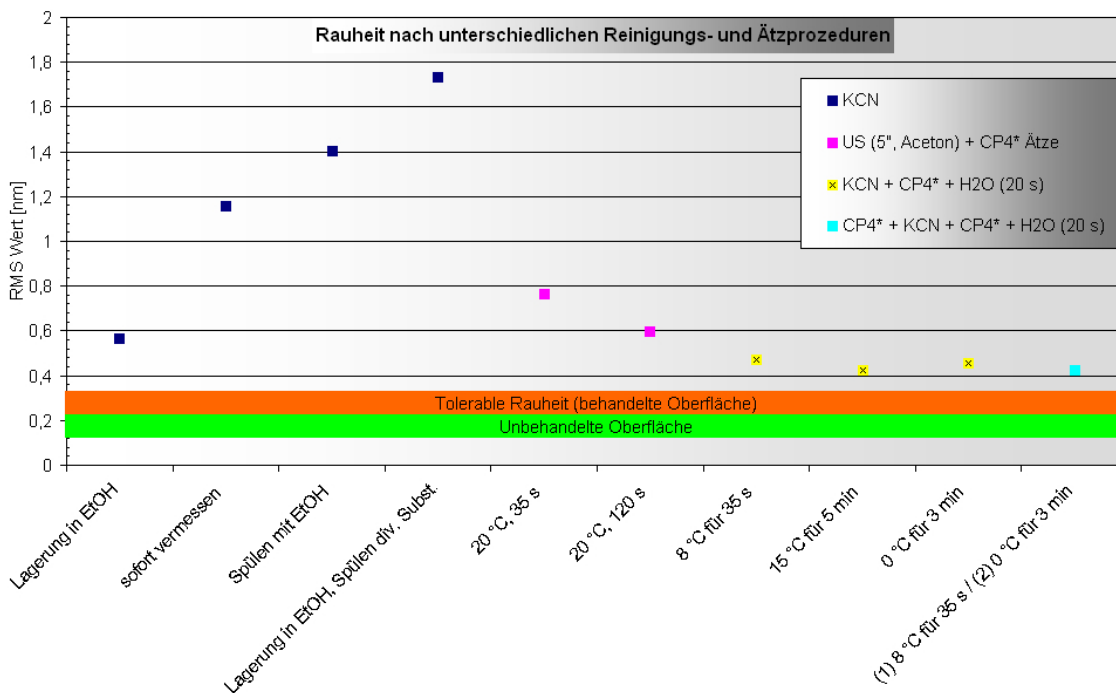


Abbildung 4.2.13: Übersicht: Rauheit nach div. Reinigungs- und Ätzprozeduren.

Von jeder Form der Wiederbenutzung der Proben sollte ebenso wie von einer Reinigung der Bruchstücke Abstand genommen werden. Es sei denn, die Reinigungsschritte können unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden und es ist möglich sicher zu stellen, dass die Flüssigkeiten partikelfrei sind. Eine wie in diesem Fall verwendete Laminarbox kann diese Bedingungen nicht gewährleisten. Die verwendeten handelsüblichen Chemikalien genügten den Anforderungen ebenfalls nicht.

4.2.2. Entfernung der Oxidschicht

Es ist bekannt [80], dass *self-assembled Monolayers* mit Schwefelankergruppen nur dann an das Substrat binden, wenn die Oberfläche Wasserstoff-terminiert ist. Wenn gleich auch die Möglichkeit bestehen sollte, Monolagen mit anderen Ankergruppen direkt an Germaniumoxid zu binden, war es ein Ziel der vorliegenden Arbeit, zunächst das passivierende oberflächliche Oxid zu entfernen. Ein Augenmerk lag dabei auch auf der Oberflächenstruktur, die eine Behandlung hinterließ. Diese Oberflächenstruktur wurde mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildet. Des Weiteren wurde durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie die chemische Beschaffenheit der Oberfläche untersucht.

4.2.2.1. H_2O_2

Zunächst wurde untersucht, inwieweit eine Entfernung der Oxidschicht durch ein- bzw. mehrmalige Behandlungen mit H_2O_2 und Halogenwasserstoffsäuren möglich ist. Hierzu wurden die Bruchstücke nach der Reinigung zunächst für einen definierten Zeitraum konz. H_2O_2 ausgesetzt und ggf. anschließend in eine Halogenwasserstoffsäure eingetaucht. Es wurde die Wirkung von HF, HBr und HCl, in der Regel jeweils konzentriert, 10 % und 1 % untersucht. Sowohl die Dauer des H_2O_2 -Tauchbads, als auch die Dauer des HX-Tauchbads wurden variiert. Es wurde stets der bereinigte RMS-Wert ermittelt. Bei einigen Proben dominieren allerdings Messartefakte durch Verschmutzungen die Messung so sehr, dass die ermittelten Werte nicht in die Statistik einfließen, um eine Verfälschung zu vermeiden. Exemplarisch sind einige Abbildungen gezeigt. Die exakten Präparationsbedingungen sind jeweils am Bild angegeben. Eine Übersicht ergibt sich aus Abbildung 4.2.14, alle Proben wurden vor der Untersuchung und zwischen den Tauchbädern im N_2 -Strom getrocknet.

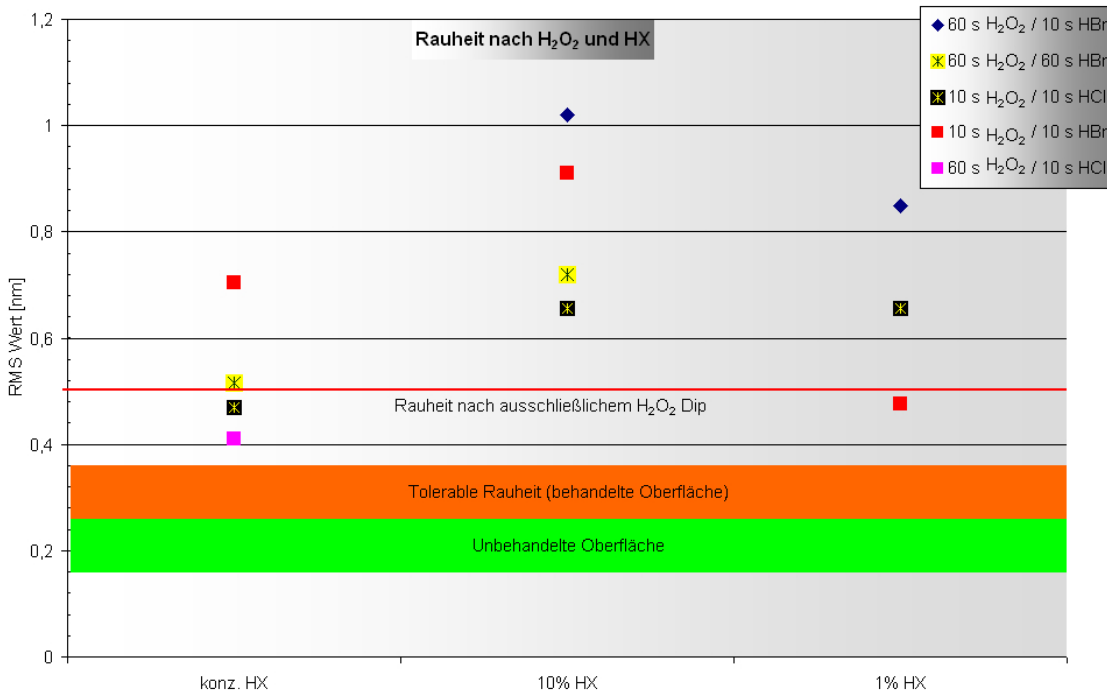


Abbildung 4.2.14: Übersicht der Rauheit nach Behandlung mit H₂O₂ und HX

Die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure(HX) ist gegen den RMS-Wert aufgetragen.

Mit keiner der untersuchten Methoden konnte eine zu den Ausgangswerten vergleichbare Oberfläche erzeugt werden. Die besten Ergebnisse erzielte der Gebrauch von konzentrierter HCl im Anschluss an ein H₂O₂ Tauchbad. Schlechte Ergebnisse liefert die Verwendung von HBr, nahezu unabhängig von der Konzentration. Dies liegt jedoch auch daran, dass die HBr durch ca. 100 nm große Partikel stark verschmutzt war, wengleich der Einfluss der Verschmutzung durch die Bereinigung des RMS-Wertes schon bestmöglich reduziert wurde. Allein die ausschließliche Behandlung von Germanium mit H₂O₂ (Abbildung 4.2.15) führt zu unebenen Oberflächen, der RMS-Wert erhöhte sich im Vergleich zu unbehandelten Bruchstücken (RMS-Wert ca. 0,25 nm) um 0,3 nm. Die Verwendung von konzentrierter HBr führte vermehrt aufgrund sehr vieler Partikel zu nicht auswertbaren Abbildungen, die ggf. auch nicht in der Aufstellung erscheinen. Die Rauheit der mit 10 % HX geätzten Proben lässt vermuten, dass bei dieser Konzentration der Abtrag des durch H₂O₂ erzeugten Oxids am stärksten ist.

Abbildung 4.2.15: nach H_2O_2
Tauchbad

Kantenlänge/Skala:

2,5 μm / 5 nm

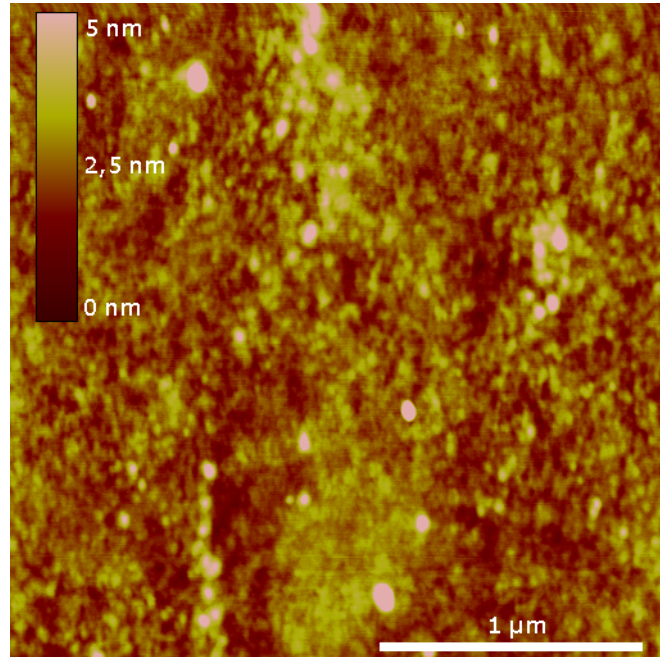
Behandlung:

10 s H_2O_2 -Tauchbad

RMS-Wert original / bereinigt:

0,742 nm / 0,492 nm

Beurteilung: keine weitere Ver-
wendung möglich



Sowohl die Rauheit der Oberfläche als auch die Menge an Partikeln scheint sich durch Lagern an Laborluft (zwei Tage) anschließend zu reduzieren, wie Abbildung 4.2.16 nahe legt. Ein solches Vorgehen ist jedoch weder praktikabel noch wurden die Ursachen hierfür verstanden. Möglich wäre es, dass die Partikeldichte und die Rauheit in einem Zusammenhang stehen und diese Ergebnisse einer statistischen Verteilung unterliegen.

Abbildung 4.2.16: Nach H_2O_2 Be-
handlung und Lagerung

Kantenlänge/Skala: 2,5 μm / 5 nm

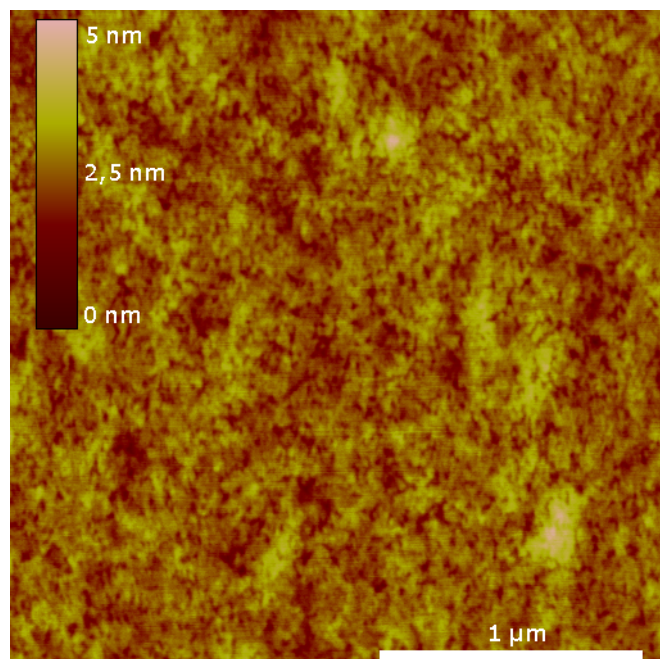
Behandlung:

60 s H_2O_2 -Tauchbad, nach 2 Tagen
an Laborluft vermessen

RMS-Wert original / bereinigt:

0,411 nm / 0,396 nm

Beurteilung: weitere Verwendung
bedingt möglich



Eine Behandlung der Probe zunächst mit H_2O_2 und anschließendem HF-Tauchbad führte zu Ergebnissen, die deutlich auf ein Ätzen der Oberfläche hinweisen, exemplarisch sei hier auf Abbildung 4.2.17 verwiesen. Die geätzte Probe zeigt hier eine auffällige

Regelmäßigkeit der Unebenheiten. Inwieweit hier nun auch Partikel abgebildet werden, lässt sich nicht erkennen.

Abbildung 4.2.17: Nach H_2O_2 und HF Behandlung

Kantenlänge/Skala:

2,5 μm / 5 nm

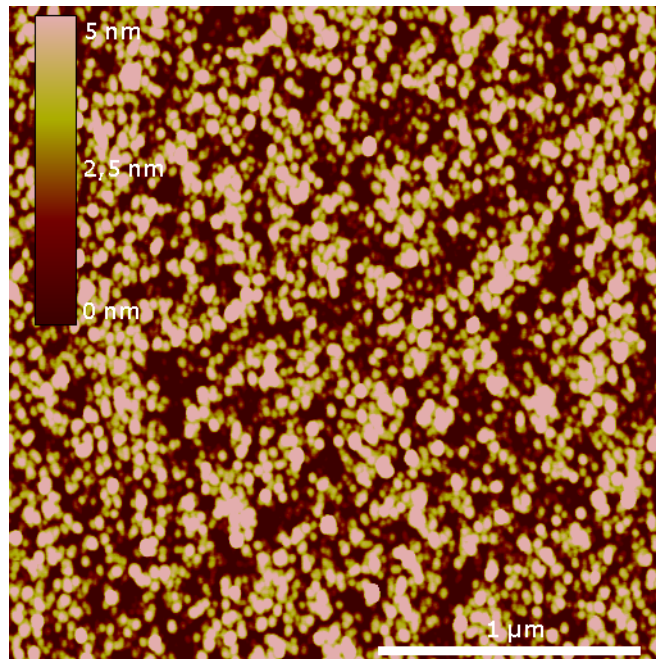
Behandlung:

10 s H_2O_2 -Tauchbad, 20 s HF-Tauchbad

RMS-Wert original:

2,543 nm

Beurteilung: keine weitere Verwendung möglich



Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Angaben der Literatur [8]. Eine Probe wurde entsprechend dieser Angaben behandelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2.18 dokumentiert.

Abbildung 4.2.18: Präparation entsprechend der Literatur [8]

Kantenlänge/Skala: 2,5 μm / 5 nm

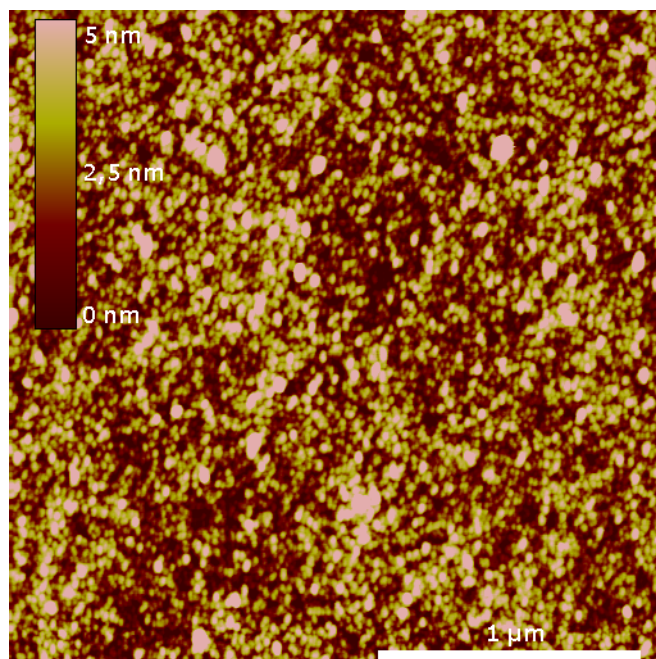
Behandlung:

30 s H_2O_2 -Tauchbad, 30 s mit H_2O abgespült, 30 s HF-Tauchbad, o. g. Zyklus dreimal durchlaufen

RMS-Wert original / bereinigt:

1,628 nm

Beurteilung: keine weitere Verwendung möglich



Fazit

Keine der untersuchten Methoden führte zu Oberflächen mit einer tolerablen Rauheit, etwa RMS-Werten zwischen 0,3 und 0,4 nm. Unabhängig von der Dauer der Behand-

lung und Art der Halogenwasserstoffsäure führt jede Vorbehandlung mit H_2O_2 zu Oberflächen mit RMS-Werten von zum Teil deutlich über 0,5 nm. Der Einsatz von H_2O_2 zur Vorbehandlung des Germaniumsubstrats ist also weder Erfolg versprechend, noch wie später gezeigt werden wird, notwendig. Im Folgenden wurde daher auf diesen Behandlungsschritt verzichtet. Es wurde in diesem Kapitel nicht dokumentiert, wie sich die chemische Beschaffenheit der Oberfläche nach dem beschriebenen Vorgehen gestaltet. Der Einfluss der Halogenwasserstoffsäuren auf die chemische Beschaffenheit wurde mit XPS untersucht und wird in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

4.2.2.2. HCl

Vor dem Hintergrund, dass die Verwendung von H_2O_2 und HCl in Kombination deutlich planere Oberflächen als die Verwendung von H_2O_2 und HF erzielte, wurde auch mit der Entfernung der Oxidschicht durch konz. HCl experimentiert. Bei der Abfolge von einem 10 s H_2O_2 Tauchbad, gefolgt von einem 10 s HCl Tauchbad, wurden RMS Werte von ca. 0,4 nm erzielt. Auf diese Weise behandelte Bruchstücke wurden ebenfalls zur weiteren Präparation von *self-assembled Monolayers* verwendet, es konnten jedoch weder im S2p-XPS Spektrum noch auf AFM-Abbildungen Monolagen detektiert werden. Es ist bekannt [91], dass sich nach der Entfernung der Germaniumoxidschicht durch konz. HCl eine nur im Bereich von Minuten stabile Chlorterminierung ausbildet.

In diesem Zusammenhang wurde durch XP-Spektren nachgewiesen, dass nach einem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ Tauchbad Chlor auf dem Germanium detektiert werden kann. Im Nachgang zu diesen Untersuchungen war es durch veränderte Versuchs- und Messbedingungen möglich, Cl2p im XP-Spektrum zu detektieren. Hierzu wurde jedoch bei der Präparation auf das H_2O_2 -Tauchbad verzichtet und nur ein HCl-Tauchbad für 40 s in einer Glovebag durchgeführt, was das Ergebnis in seiner Aussage nicht verändert. Die Glovebag diente dazu, den Einfluss der Laboratmosphäre und der Luftfeuchtigkeit zu minimieren. Hierdurch wurde automatisch auch die Verschmutzung der Probe zwischen Präparation und Analyse vermieden, was sich in einem deutlicheren Signal widerspiegelt. Abbildung 4.2.19 zeigt das Cl2p-XP-Spektrum nach einem 40 s-HCl-Tauchbad. Hierbei ist die charakteristische Spin-Bahn-Aufspaltung im Verhältnis 1:2 zwischen dem $2p_{1/2}$ Peak bei ca. 201 eV und dem $2p_{3/2}$ Peak bei 199 eV deutlich zu erkennen [237].

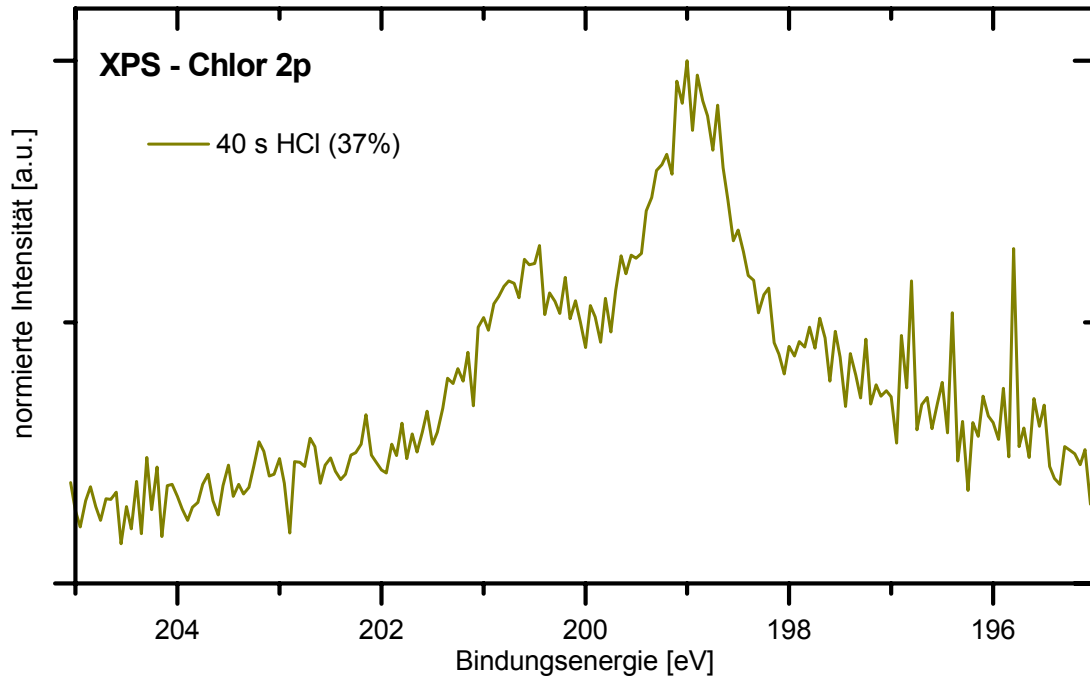


Abbildung 4.2.19: XPS des Cl₂p nach konz. HCl Tauchbad a 40 s

Durch XPS ließ sich weiterhin zeigen, dass eine Chlor-terminierte Germaniumoberfläche im Bereich von Minuten stabil ist und ein 40 s HCl-Tauchbad in der Lage ist, die obere passivierende Germaniumoxidschicht zum größten Teil zu entfernen. Die korrespondierenden AFM Aufnahmen sind in Abbildung 4.2.20 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach dem HCl-Tauchbad eine ebene Oberfläche mit geringer Rauheit (RMS ca. 0,25nm) entsteht.

Abbildung 4.2.20: nach HCl Behandlung

Kantenlänge/Skala:

10 μm / 5 nm

Behandlung:

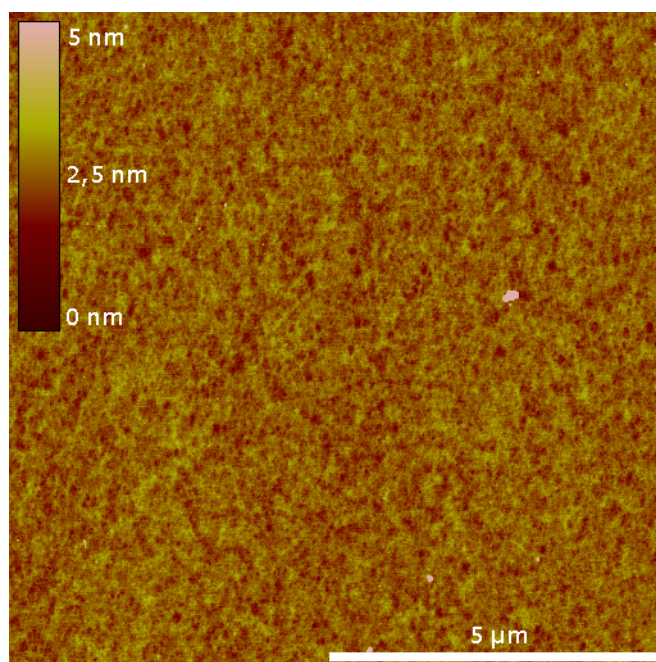
40 s HCl -Tauchbad

RMS-Wert original / bereinigt:

0,253 nm / 0,239 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich



Dennoch führte die Verwendung von mit HCl vorbehandelten Ge-Oberflächen nicht zur Ausbildung von *self-assembled Monolayers*, wie mithilfe von XPS nachgewiesen wurde. Man kann davon ausgehen, dass ausschließlich Wasserstoff-terminierte, nicht aber Chlor-terminierte Oberflächen für die Präparation von *self-assembled Monolayers* dienen können. Vergleicht man die Bindungsstärken der Germaniumbindungen (vgl. Tabelle 2.1), so ist dies vor allem vor dem Hintergrund, dass die Oberfläche durch die Chlorterminierung abgeschirmt wird, zu erklären.

Es ist allerdings vorstellbar, Chlor-terminierte Oberflächen mithilfe einer Grignard-Reaktion mit einer organischen Monolage zu überziehen, wie es in [91] beschrieben wird. Ob hierfür das Germanium ausreichend von der Oxidschicht befreit wurde, kann jedoch anhand der vorliegenden Ergebnisse bezweifelt werden (vgl. Abbildung 4.2.21). Es ist allerdings anzumerken, dass ein im XPS O1s Spektrum um 2 eV verschobenes Signal auf die Anwesenheit des im Wasser gebundenen Sauerstoffs hindeutet [237, 238]. Das Spektrum zeigt eindeutig, dass auf der Oberfläche nicht nur Sauerstoff als Germaniumoxid (532 eV), sondern auch als Wasser (534 eV) vorliegt. Geringe Mengen an Wasser lassen sich nach wässriger Behandlung auch im UHV nicht vollständig entfernen, so dass dieses Ergebnis nicht überrascht. Dennoch ist das Germaniumoxid nicht vollständig entfernt. Eine Quantifizierung erfolgte durch Sr-TXRF und wird im Folgenden noch erörtert.

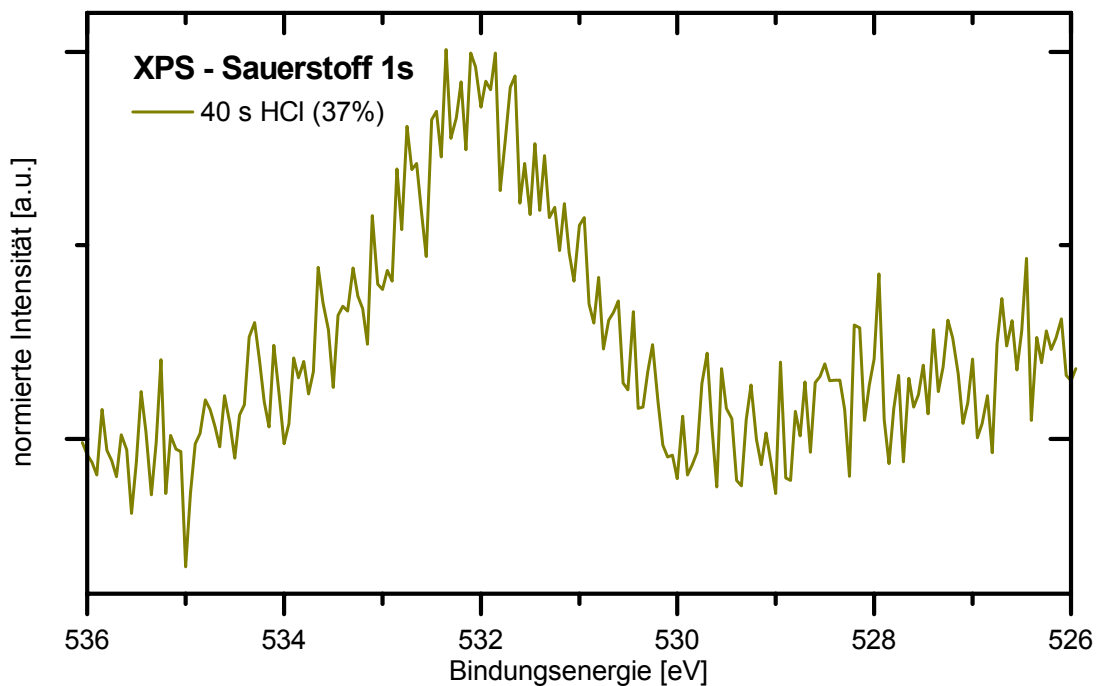


Abbildung 4.2.21: XPS des O1s nach HCl Tauchbad für 40 s

Ein XP-Spektrum des Germaniums zeigt allerdings aufgrund des sehr starken Substrat-signals praktisch kein Signal des oxidierten Germaniums mehr an. Auf eine Abbildung wird daher verzichtet.

Mit der Dauer des Tauchbades und der Konzentration der Säure wäre ggf. ebenfalls zu experimentieren. Ein Tauchbad von nur 10 s führte beispielsweise zu einer nur unwesentlich rauerer Oberfläche (RMS 0,331 nm), die allerdings auch noch einen im Ge3d-XPS sichtbaren Anteil von Oxid vorweist. Einen höheren, wenngleich ebenfalls nicht vollständigen Abtrag der Oxidschicht erzielt bei ähnlichen Oberflächenrauheiten (RMS 0,323 nm) ein Gemisch von HF und HCl (jeweils, konzentriert, 1:1). Diese Versuchsreihe wird im Folgenden nicht weiter diskutiert. Inwieweit es möglich ist, die Bindung zwischen Chlor und Germanium durch eine Fremdeinwirkung, z.B. Lichteinstrahlung entsprechender Wellenlänge, aufzubrechen und im gleichen Moment eine Bindung des Schwefels an das Germanium zu begünstigen, wird im Ausblick (Kapitel 5) auch unter Einbeziehung der Ergebnisse der Brom-terminierten Germaniumoberfläche diskutiert [91].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Behandlung der Oberflächen mit HCl weder eine vollständige Entfernung des Oxids ermöglicht, noch eine Passivierung erzeugt, die die Bildung von *self-assembled Monolayers* begünstigt. Daher wurden keine weiteren Untersuchungen mit dieser Behandlungsmethode durchgeführt, wenngleich die Oberflächenrauheit nach dem Tauchbad ähnlich der Ausgangsschicht war.

4.2.2.3. HBr

Ausführlicher wurde die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Germanium und die passivierende Oxidschicht untersucht, da diese Methode auch in der Literatur als vielversprechend diskutiert wurde. Jenseits der bereits in Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen Untersuchungen, die im Anschluss an ein H₂O₂-Tauchbad durchgeführt wurden, erfolgte die Behandlung des Germaniums auch direkt ohne vorherige Einwirkung anderer Chemikalien. Hierzu wurden sowohl die Konzentration, als auch die Dauer des Tauchbades variiert. Die Oberflächen wurden sowohl mittels Rasterkraft- als auch mittels röntgenspektroskopischer Methoden untersucht.

Abbildung 4.2.22: nach Tauchbad in konz. HBr

Kantenlänge/Skala:

10 μm / 5 nm

Behandlung:

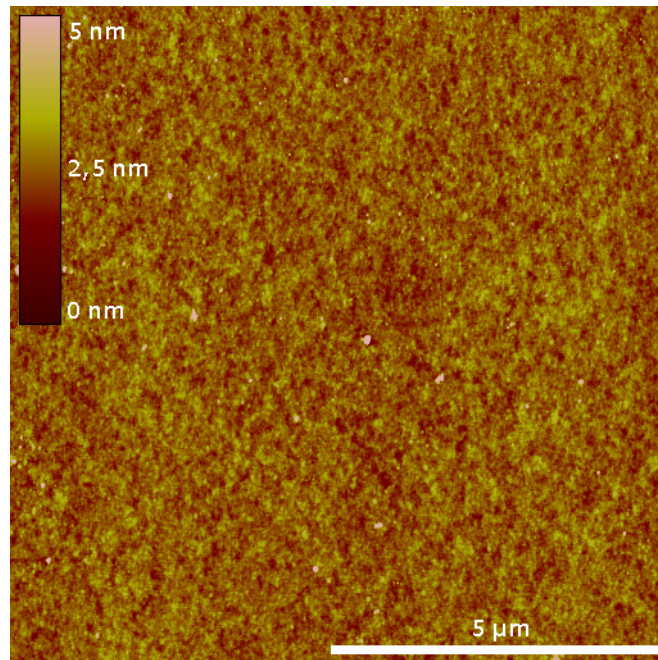
20 s HBr (48 %) -Tauchbad

RMS-Wert original / bereinigt:

0,46 nm / 0,36 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich



Als Ergebnis der abbildenden Methoden lässt sich festhalten, dass es nur selten gelang, eine saubere Probe nach der HBr-Behandlung zu erhalten. Viele untersuchten Proben waren nach dem HBr-Tauchbad so verschmutzt, dass weder die reale Oberfläche abgebildet noch ein plausibler RMS-Wert ermittelt werden konnte. Weiterhin lässt sich feststellen, dass sowohl die konzentrierte als auch die verdünnte Bromwasserstoffsäure (48 % bzw. 2 %) ebene Oberflächen erzeugen, sieht man von der Verschmutzung ab. Nach einem 20 s Tauchbad in konzentrierter HBr bleibt ebenso eine plane Oberfläche (Abbildung 4.2.22, oben) zurück wie auch nach 5 min in der verdünnten Säure (Abbildung 4.2.23, unten). Die RMS-Werte lassen sich ebenfalls vergleichen und liegen jeweils, auch bei hier nicht gezeigten Proben (z.B. nach 10 s konz. HBr) zwischen 0,3 und 0,4 nm. Von der Oberflächenrauheit wäre es also prinzipiell denkbar, diese Schichten für die Präparation von *self-assembled Monolayers* einzusetzen. Da dies aber wie schon beschrieben von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt, wurde diese mit XPS und NEXAFS untersucht.

Abbildung 4.2.23: nach Tauchbad in verd. HBr

Kantenlänge/Skala:

2,5 μm / 5 nm

Behandlung:

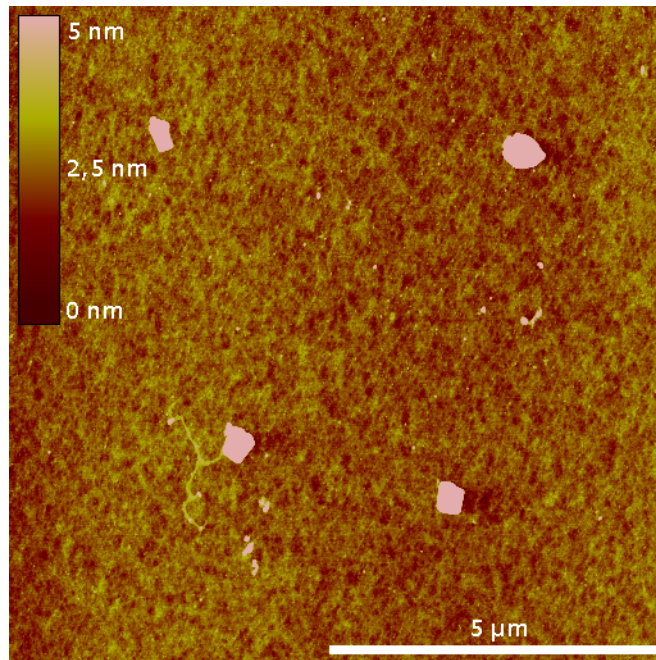
5 min HBr (2 %) -Tauchbad

RMS-Wert original / bereinigt:

0,838 nm / 0,36 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich



Ziel der Behandlung war es, zum einen das Germaniumoxid des Substrates zu entfernen, wie auch die Oberfläche so zu terminieren, dass sich Monolagen darauf organisieren können. Das XP-Spektrum zeigt deutlich, dass nach dem HBr-Tauchbad die Oberfläche Brom-terminiert (vgl. Abbildung 4.2.24), allerdings nicht sauerstofffrei ist (vgl. Abbildung 4.2.25). Wenngleich die Intensitäten auf das Germaniumsignal normiert sind, sind die Werte, da diese zum Teil aus unterschiedlichen Messreihen stammen, nur begrenzt miteinander vergleichbar. Die Probe „10 s in HBr (konz.)“ wurde an Luft präpariert und erst nach ca. einer Stunde vermessen, wohingegen die anderen beiden Proben in einer Glovebag präpariert wurden und ca. 60 s nach dem Verlassen der Stickstoffatmosphäre ins UHV eingeschleust und vermessen wurden. Daher lassen diese Spektren keine verlässlichen Aussagen über Unvollständigkeit der Oxidentfernung der kürzeren Ätzung zu. Tendenziell lässt sich allerdings festhalten, dass die Ergebnisse, sowohl was die Menge an verbleibendem (oder wieder hinzugekommenem) Oxid als auch die Menge an Brom auf der Oberfläche anbelangt, bei allen drei Messungen in der gleichen Größenordnung liegen. Auch hier ist auffällig, dass das XPS einen deutlichen Hinweis auf die Anwesenheit von im Wasser gebundenen Sauerstoff (534 eV) liefert. Dass dieses Signal bei der 10 s Probe besonders intensiv ausfällt, lässt sich ebenso wie der insgesamt höhere Oxidpeak mit der weniger sorgfältigen Präparation erklären. Dieser Versuch wurde zu Beginn der Untersuchungen durchgeführt, die anderen Versuche am Ende dieser Arbeit.

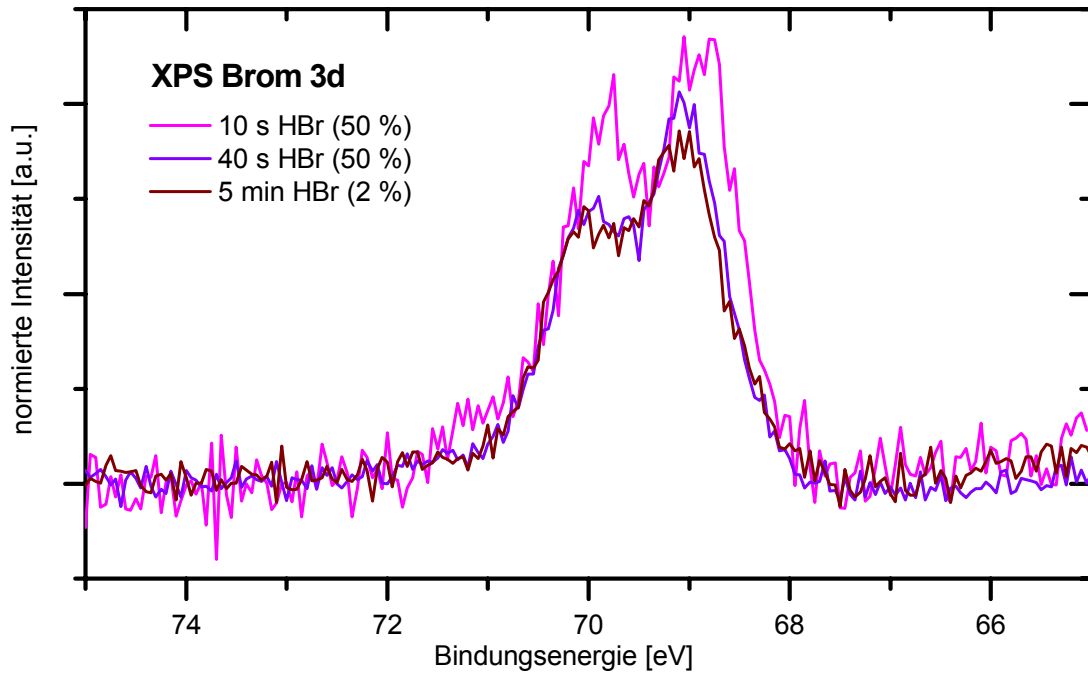


Abbildung 4.2.24: XPS des Br3d nach HBr-Tauchbad

Die Dauer des Tauchbads ergibt sich aus der Legende. Die Spin-B-Bahn-Aufspaltung des $3d_{5/2}$ und $3d_{7/2}$ im Verhältnis 3:4 ist deutlich zu erkennen.

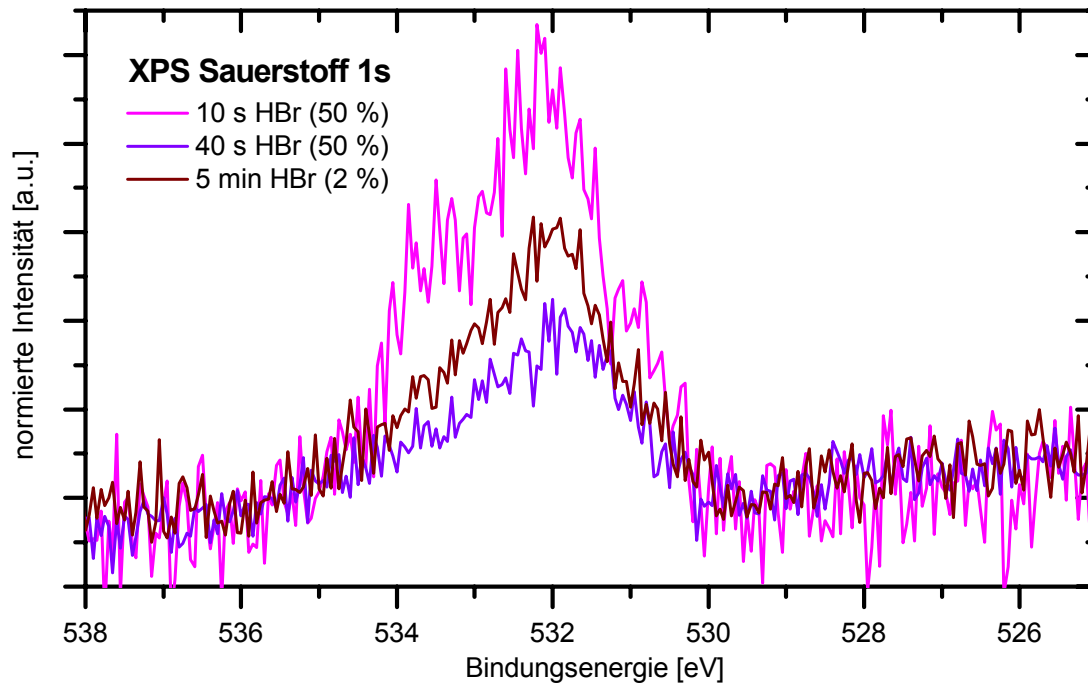


Abbildung 4.2.25: XPS des O1s nach HBr-Tauchbad

Die Dauer des Tauchbads ergibt sich aus der Legende.

Um eine detailliertere Kenntnis über die nach dem HBr-Tauchbad verbleibenden Substanzen zu erlangen, wurden die Mengen an Sauerstoff und Brom durch referenzfreie TXRF ermittelt und sind in Tabelle 4.2 gegenübergestellt. Die Mengen an Sauerstoff auf der Oberfläche nach HBr- und HF-Tauchbad sind vergleichbar (Kap. 4.2.2.4).

<i>Behandlung</i>	<i>Sauerstoff</i>		<i>Brom</i>			
	<i>ng/cm²</i>	<i>Atome/cm²</i>	<i>Monolage Germanium</i>	<i>ng/cm²</i>	<i>Atome/cm²</i>	<i>Monolage Germanium</i>
<i>40 s HBr (konz.)</i>	<i>5,7</i>	<i>2,15 x 10¹⁴</i>	<i>0,34</i>	<i>13,8</i>	<i>1,04 x 10¹⁴</i>	<i>0,17</i>
<i>5 min HBr (2 %)</i>	<i>7,5</i>	<i>2,82 x 10¹⁴</i>	<i>0,45</i>	<i>13,3</i>	<i>1,00 x 10¹⁴</i>	<i>0,16</i>

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der Menge Brom und Sauerstoff:

Es wurde die nach dem Tauchbad verbleibende Menge Brom und Sauerstoff auf der Oberfläche durch referenzfreie TXRF bestimmt.

Es ist in diesem Zusammenhang verwunderlich, dass die Menge an Brom, die gefunden wird, deutlich unter einer Monolage liegt. Selbst die Menge an Brom und verbleibendem Sauerstoff reichen nicht aus, Germanium mit einer Monolage vollständig zu bedecken. In dieser Untersuchung ist ebenfalls Fluor auf der Oberfläche gefunden worden, was den Präparationsbedingungen (vgl. nächstes Kapitel) zugeschrieben werden kann. Doch selbst alle drei Elemente ergeben bei einfacher Bindung erst eine Bedeckung von ca. 70 % (40 s HBr) bzw. 90 % (5 min HBr), so dass noch zu diskutieren ist, was sich auf dem Rest der Oberfläche befindet. Geht man davon aus, dass der Sauerstoff doppelt an das Germanium gebunden ist, kommt man, Sauerstoff und Brom zusammengenommen, zu einer Bedeckung von 87 % (40 s, konz. HBr) bzw. 106 % (5 min, 2 % HBr). Hierzu käme dann ggf. noch das Fluor aus den schon oben erwähnten Gründen. Daraus folgt, dass nach dem Bromtauchbad lediglich ca. 10-30 % der Germaniumoberfläche oxidfrei wären, was der Literatur widerspricht [53]. Nichts desto trotz entfernt das Tauchbad ca. 80 % des auf der Oberfläche befindlichen Sauerstoffs, wie ein Vergleich mit einer nicht geätzten Referenz zeigt. Nicht außer Acht lassen darf man hierbei, dass ein Teil des Sauerstoffs auf der Probe als Wasser vorliegt, was sich erneut aus dem asymmetrischen Sauerstoff XP-Spektrum ableiten lässt. Diese Erkenntnisse werfen Fragen auf, die allerdings im Rahmen der Arbeit nicht vollständig beantwortet werden konnten.

Es wurde ebenfalls untersucht, ob sich auf Brom-terminierten Oberflächen *self-assembled Monolayers* organisieren, wurde ebenfalls untersucht. Hierauf gab es jedoch weder das AFM noch die XPS einen Hinweis, entgegen dem Ergebnis anderer Arbeiten [239].

Die ähnlichen Atomradien von Germanium und Brom führen möglicher Weise dazu, dass die Passivierung des Broms so stabil ist. Allein durch die Bindung kann dies nicht erklärt werden. Der Atomradius von Brom (114 pm) und Germanium (122 pm) unterscheidet sich nur wenige pm, so dass das Brom sehr gut auf die Gitterplätze des Broms passt und so das Germanium komplett mit einer Monolage Brom zu bedecken in der Lage ist. Ein Angriff auf das Germanium, das vom Brom sterisch abgeschirmt ist, kann schwerer erfolgen [240].

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass ein HBr-Tauchbad zwar ebene und von einem Großteil des Sauerstoffs befreite Germaniumoberflächen erzeugt, diese aber für die weitere Verwendung zur Präparation von *self-assembled Monolayers* nicht geeignet sind, da das Brom die Oberfläche so effektiv passiviert, dass es auch nach mehreren Stunden an Luft und der Einwirkung von Lösemitteln nicht verschwindet, wie ebenfalls in XP-Spektren gezeigt werden konnte. In wie weit es möglich ist, die passivierende Bromschicht wieder gezielt zu entfernen, soll im Ausblick (Kapitel 5) erörtert werden.

4.2.2.4. HF

Nach anfänglichen Problemen, ebene Oberflächen durch ein Tauchbad in Flußsäure (HF) zu erzeugen, ist es im Verlauf der Arbeit gelungen, plane Germaniumsubstrate zu erzeugen. Hierbei ist es sowohl möglich, Germanium mit konzentrierter HF (50 %) im Bereich unterhalb einer Minute oder aber mit verdünnter HF (2 %) im Bereich von mehreren Minuten zu ätzen. In beiden Fällen (Abbildung 4.2.26 bzw. Abbildung 4.2.27) entstehen plane Oberflächen mit Rauheiten, die im Bereich der Ausgangsoberflächen liegen. Da durch die Flußsäure ausschließlich Germaniumoxid abgetragen wird, kann man davon ausgehen, dass nur 1-2 nm abgetragen werden[38].

Abbildung 4.2.26: nach Tauchbad in konz. HF

Kantenlänge/Skala:

10 μm / 5 nm

Behandlung:

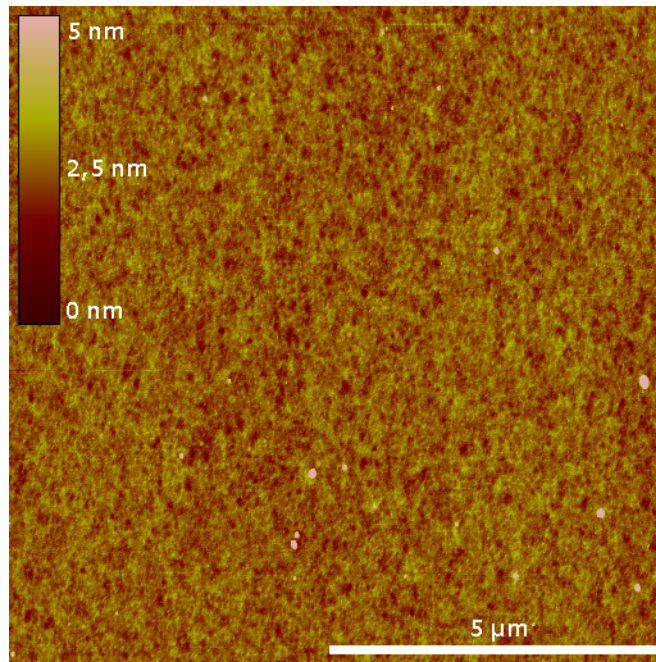
40 s HF (50 %) -Tauchbad

RMS-Wert original / bereinigt:

0,469 nm / 0,321 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich



Da sich die AFM-Abbildungen nur unwesentlich unterscheiden, werden stellvertretend zwei Ergebnisse gezeigt. Die bereinigten RMS-Werte variieren ebenfalls nur wenig. Es wurden Proben 10 s, 20 s, 40 s mit jeweils 50 % HF und 5 min mit 2 % HF stets bei Raumtemperatur geätzt. Die Ergebnisse aller Versuche sind sehr homogen. Wie auch bei anderen Versuchen wurde die Rauheit vor allem durch Verunreinigungen verändert, so dass stets der bereinigte RMS-Wert angegeben wird, der im Bereich zwischen 0,3 und 0,35 nm liegt.

Abbildung 4.2.27: nach Tauchbad in verd. HF

Kantenlänge/Skala:

10 μm / 5 nm

Behandlung:

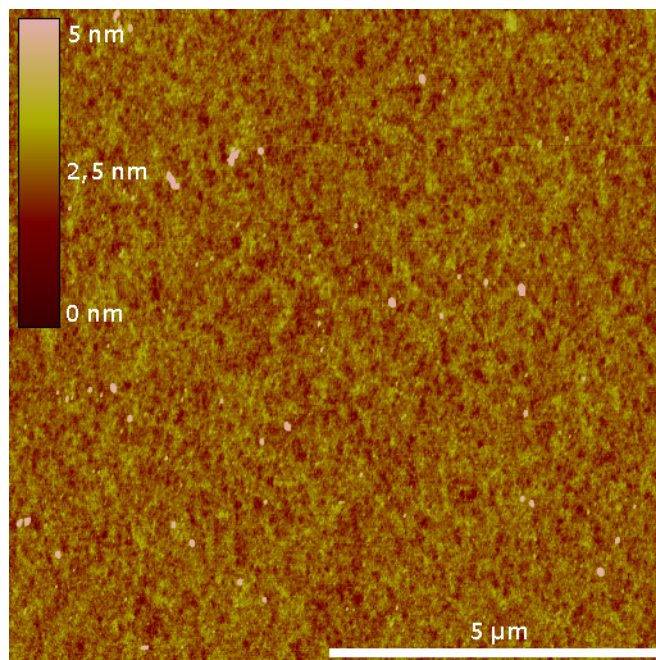
5 min HF (2 %) -Tauchbad

RMS-Wert original / bereinigt:

0,510 nm / 0,343 nm

Beurteilung:

weitere Verwendung möglich



Die chemische Beschaffenheit der Oberfläche wurde weiterhin mit XPS untersucht und wird anschließend diskutiert. Abschließend folgte eine Untersuchung über die Stabilität der Oberfläche gegenüber Atmosphärenbedingungen.

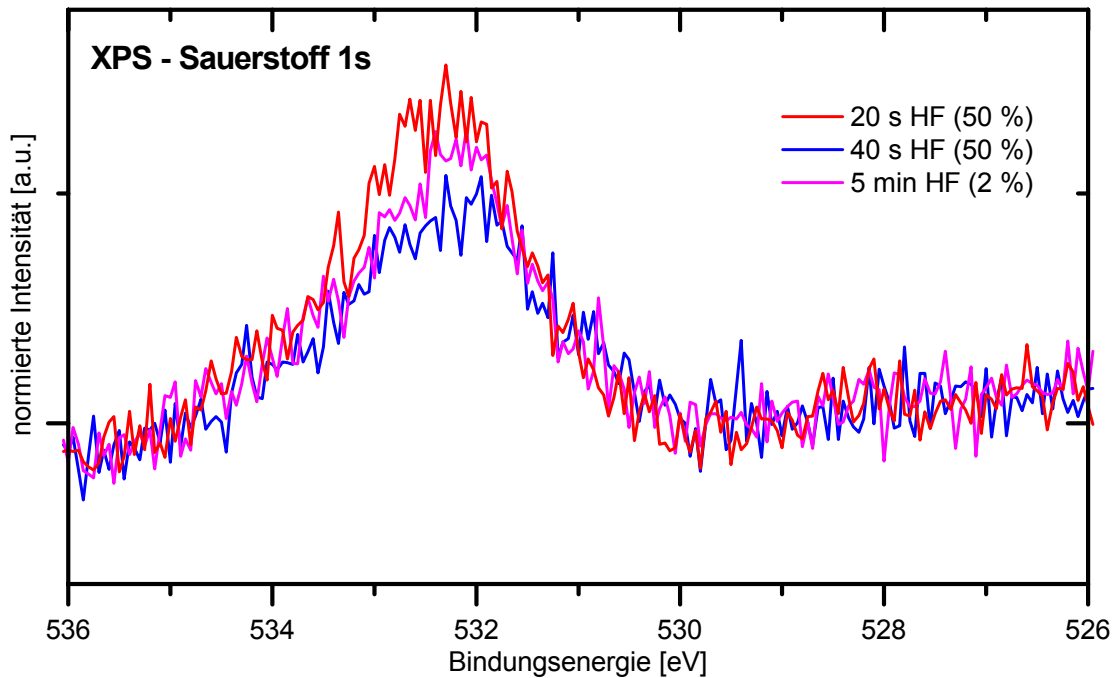


Abbildung 4.2.28: XPS des O1s nach HF-Tauchbad

Die Dauer des Tauchbads ergibt sich aus der Legende. Auch hier ist wieder der asymmetrische Peak mit einer Verschiebung zu höheren Energien (534 eV) auffällig.

Durch XPS wurde die chemische Beschaffenheit der Oberfläche untersucht. Hierbei konnte durch ein Fluorspektrum nachgewiesen werden, dass nur geringe Mengen Fluor auf der Oberfläche zurückbleiben. Der Peak bei 685 eV entspricht der Literatur [237], verschwindet aber nahezu im Rauschen, wie Abbildung 4.2.29 zeigt.

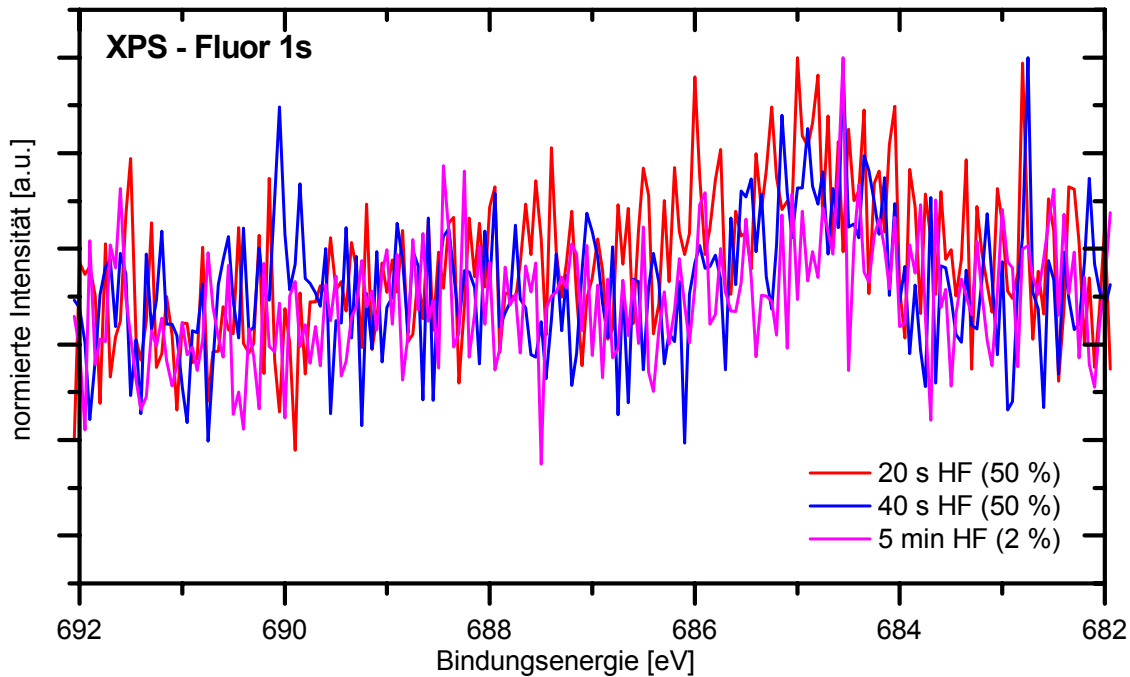


Abbildung 4.2.29: XPS des F1s nach HF-Tauchbad

Die Dauer des Tauchbads ergibt sich aus der Legende. Das Fluorsignal ist bei 683 eV zu erkennen..

Die Menge an Sauerstoff ist im Spektrum allerdings noch detektierbar, wie Abbildung 4.2.28 zeigt. Hierbei ist auffällig, dass der Peak nicht symmetrisch ist, sondern eine Schulter zu höheren Energien (534 eV) hat, die ein Hinweis auf die Anwesenheit von Wasser ist. Geringe Mengen von Wasser auf der Oberfläche nach der Arbeit im flüssigen Medium entsprechen auch im UHV den Erwartungen. Da die verwendete XPS insbesondere im Bereich des Fluors am Rande ihrer Nachweisgrenze misst, wurden diese Untersuchungen mit SR-TXRF verifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Auf den ersten Blick verwundert, dass auf allen Proben, auch auf denen, die mit HBr behandelt wurden, Fluor gefunden wurde. Dies lässt sich jedoch durch die Präparationsbedingungen erklären. Alle Proben wurden gemeinsam nacheinander in einer Glovebag präpariert – zunächst wurden zwei Proben in HBr getaucht und anschließend auf den Probenhalter, der sich ebenfalls in der Glovebag befand, montiert. Erst dann wurden zwei weitere Proben in HF getaucht und ebenfalls montiert. Aufgrund der Präparationsbedingungen befanden sich also alle Proben in einer zwar Wasser- und Sauerstoffarmen, aber offensichtlich mit HF und wahrscheinlich auch HBr angereicherten Atmosphäre, was beim Belüften der Glovebag auch wahrnehmbar war. Die Referenz, ein

unbehandeltes Germaniumbruchstück, befand sich ebenfalls die ganze Zeit auf dem Halter, war also auch der gleichen Atmosphäre ausgesetzt. Trotz dieser Unzulänglichkeiten lässt diese Messung einige Rückschlüsse zu.

Behandlung	Fluor		% Ge-Monolagen	Sauerstoff		
	ng/cm ²	Atome/cm ²		ng/cm ²	Atome/cm ²	% Ge-Monolagen ¹
Referenz	17,4	$5,52 \times 10^{14}$	0,88	30,1	$1,13 \times 10^{15}$	x 1,81
40'' HF 50 %	4,5	$1,43 \times 10^{14}$	0,23	5,6	$2,11 \times 10^{14}$	x 0,34
5' HF 2 %	3,5	$1,11 \times 10^{14}$	0,18	6,5	$2,45 \times 10^{14}$	x 0,39
40'' HBr 50 %	3,3	$1,05 \times 10^{14}$	0,17	5,7	$2,15 \times 10^{14}$	x 0,34
5' HBr 2 %	5,6	$1,78 \times 10^{14}$	0,28	7,5	$2,82 \times 10^{14}$	x 0,45
Probe mit thermisch aufgewachsenem Oxid, ca. 3nm ² [241]				178,0	$6,70 \times 10^{15}$	x 10,72

Tabelle 4.3: Menge an Fluor und Sauerstoff

Gegenüberstellung bestimmt durch referenzfreie TXRF nach dem Tauchbad

Es ist davon auszugehen, dass die oxidierte (Referenz-)Probe mit physisorbierter HF kontaminiert ist. Die Affinität der hydrophilen Oxidschicht zur ebenfalls hydrophilen Flusssäure erklärt die große Menge Fluor auf der Oberfläche. Ebenso sind wahrscheinlich auch die HBr behandelten Proben mit physisorbiertem HF belegt. Inwieweit auf der Oberfläche der ausschließlich mit HF behandelten Proben nun Fluorwasserstoff oder

¹ Wenn der Sauerstoff einfach an das Germanium gebunden ist.

² Diese Probe wurde durch den Kooperationspartner IMEC (vgl. Kapitel 1.1) zur Verfügung gestellt und daher nicht in der Glovebox aufbewahrt sowie zu einem anderen Zeitpunkt gemessen.

Fluorid physisorbiert, durch Wasserstoffbrücken verbunden oder Fluor am Germanium chemisch gebunden ist, lässt sich nach der Quantifizierung durch TXRF alleine nicht feststellen. Daher werden zur Interpretation das Fluor-XP-Spektrum (Abbildung 4.2.29) und das Ge-XP-Spektrum (Abbildung 4.2.32) herangezogen und die Oberfläche mit Fluor-NEXAFS (vgl. Abbildung 4.2.31) untersucht. Dies ermöglicht in diesem Zusammenhang weitere Rückschlüsse.

Prinzipiell sind diverse Zustände des Fluors (I. – V.) denkbar, wie in Abbildung 4.2.30 skizziert ist. Geht man von oxidiertem Germanium aus (I.), so kann sich der Fluorwasserstoff durch Wasserstoffbrücken an das Oxid binden. Da sowohl die saure OH-Gruppe das Oxid als auch der Fluorwasserstoff sehr polar sind, herrscht zwischen beiden eine starke Wechselwirkung, die an anderen Stellen des Modells in dieser Form nicht vorkommt. So ist auch die große Menge Fluor auf der Referenzprobe zu erklären, die sich auch in dem um mehr als den Faktor zwei größeren NEXAFS-Signal widerspiegelt.

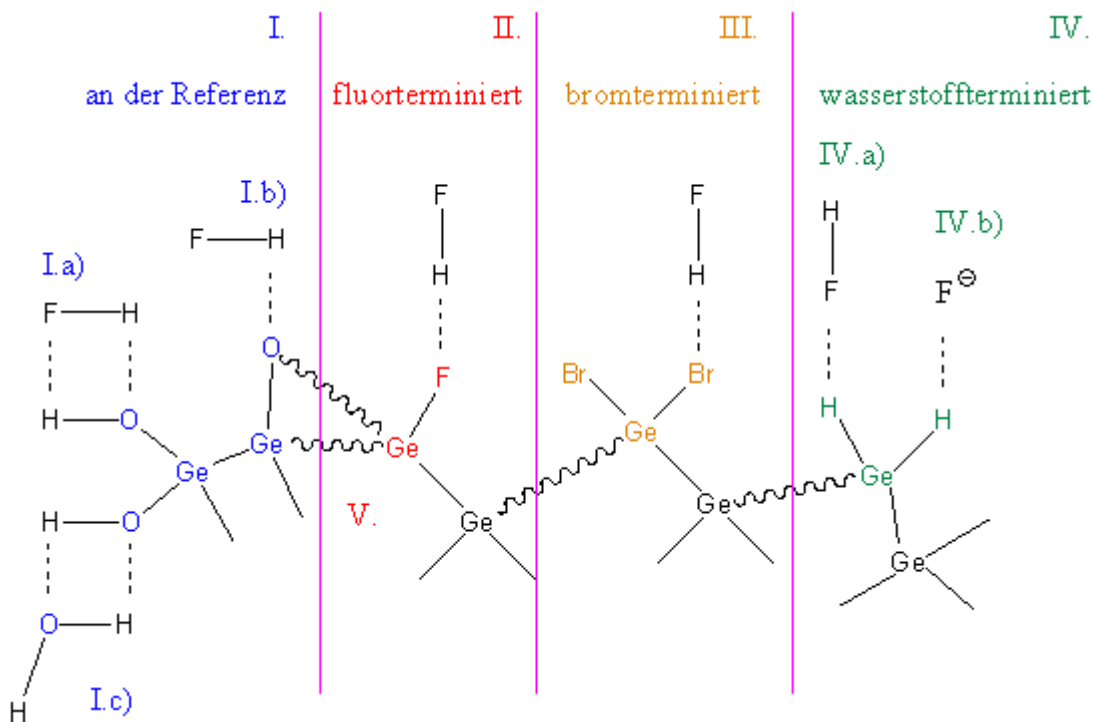


Abbildung 4.2.30: Bindungen am Germanium

Schematische Darstellung unterschiedlicher Bindungen und Wechselwirkungen. Neben dem Oxid (I.) könnte die Oberfläche auch Fluor-terminiert (II. und V.), Brom-terminiert (III.) oder Wasserstoff-terminiert (IV.) sein.

Prinzipiell wäre es auch möglich, dass die Germaniumoberfläche nach dem HF-Tauchbad Fluor-terminiert ist (V.). Dies ist aber sicher nicht nach dem HBr-Tauchbad der Fall. Daher müssten sich die F-NEXAFS-Spektren nach HF und HBr Behandlung deutlich unterscheiden, das ist nicht der Fall. Also kann ausgeschlossen werden, dass das vorhandene Fluor auf der Oberfläche chemisch an das Germanium (V.) gebunden ist, so dass es dann auch keine Wechselwirkung zwischen dem an das Germanium gebundene und dem ungebundenen Fluor geben kann (II.). Vielmehr kann es nur physikalisch bzw. durch Wasserstoffbrücken am Germanium adsorbiert sein (III. und IV.) Bei den Zuständen III. und IV. ist eine vergleichbare Resonanz der beiden unterschiedlich geätzten Proben zu erwarten, die im Spektrum auch so detektiert wird.

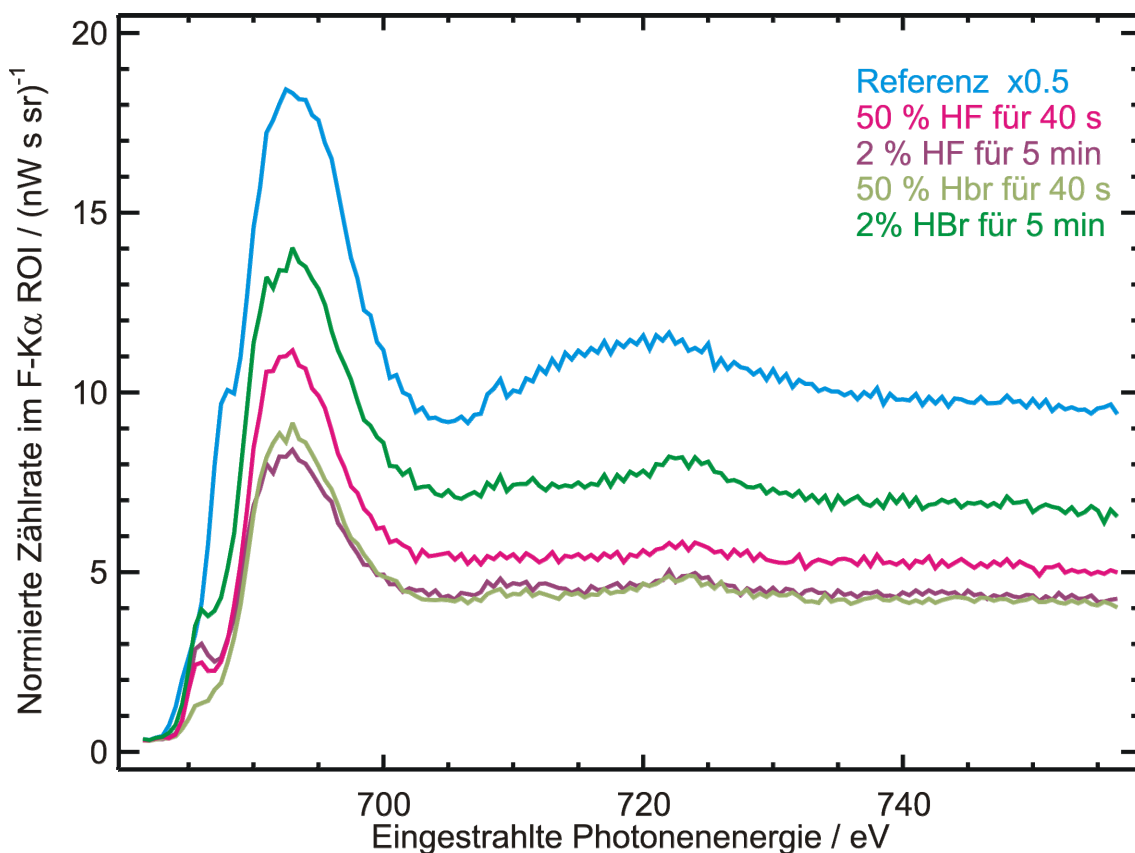


Abbildung 4.2.31: Fluor-K NEXAFS nach div. Tauchbädern.

Übersicht von Spektren der Proben, deren Oxidschicht zum Teil durch HF bzw. HBr entfernt wurde, im Vergleich zu einer Probe, die eine native Oxidschicht aufweist.

So lässt sich folgern, dass die mit HF behandelten Oberflächen Wasserstoff-terminiert sind. Dies steht mit der Literatur im Einklang [91]. Dort begründen Choi und Buriak, dass, anders als bei der mit HCl behandelten, Chlor-terminierten Oberfläche, die Was-

serstoff-terminierte Oberfläche kinetisch begünstigt sein muss, da die Ge-F Bindung mit 485 kJ/mol gegenüber der Ge-H Bindung mit 322 kJ/mol thermodynamisch bevorzugt ist. Das gleiche beobachtet man auch bei der Si(100)-Oberfläche, die ebenfalls die kinetisch begünstigte Wasserstoff-terminierte Oberfläche ausbildet, wenn Si mit HF behandelt wird [76]. Man geht davon aus, dass das sehr elektronegative Fluor nur die polare Silicium-Sauerstoff oder auch die polare Silicium-Fluor-Bindung angreifen kann, nicht aber die neutrale Bindung, wenn das Substrat Wasserstoff-terminiert ist [242].

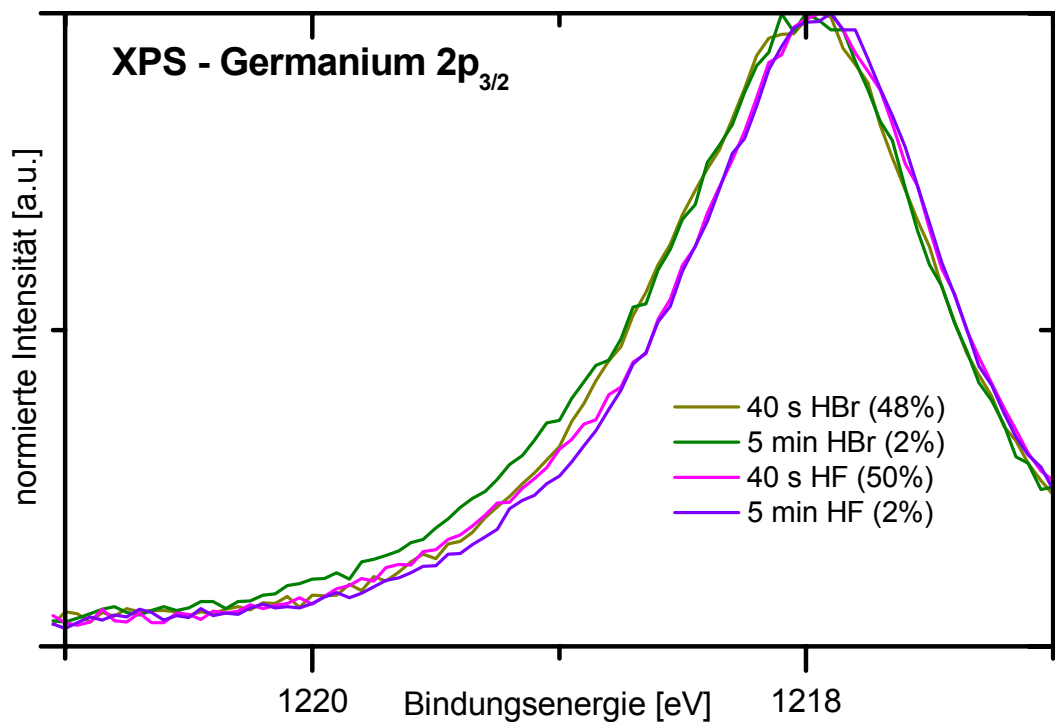


Abbildung 4.2.32: XPS des Ge_{2p_{3/2}} nach HF- bzw. HBr-Tauchbad

Die Dauer und die Art des Tauchbads ergibt sich aus der Legende. Die chemische Verschiebung der unterschiedlich terminierten Proben ist deutlich zu erkennen.

Diese Hypothesen werden auch von den XP-Spektren gestützt. Da die chemische Verschiebung zwischen HF und Ge-F beim Fluor nicht gravierend sein dürfte, lässt sich für diese Überlegung aus Abbildung 4.2.29 keine weitere Erkenntnis gewinnen. Das Ge_{2p_{3/2}} in Abbildung 4.2.32 allerdings zeigt einen Unterschied der mit HBr und der mit HF behandelten Oberfläche. Da die Elektronegativität vom Fluor zum Wasserstoff in der Reihenfolge $EN_F > EN_{Br} > EN_{Ge} > EN_H$ (vgl. Tabelle 3.8) abnimmt, sollte eine Fluor-terminierte Oberfläche im Vergleich zum elementaren Germanium bei 1217 eV am wei-

testen zu höheren Energien verschoben sein (1220 eV). Die Brom-terminierte Oberfläche sollte im Bereich zwischen der Fluor-terminierten und der Wasserstoff-terminierten Oberfläche ihr Maximum im XP-Spektrum haben. Abbildung 4.2.32 zeigt deutlich, dass nach dem HF-Tauchbad keine Fluor-terminierte, sondern eine Wasserstoff-terminierte Germaniumoberfläche vorliegt, da der Peak der entsprechenden Proben bei 1218 eV liegt. Diese Werte decken sich mit den in der Literatur gefundenen Angaben [243].

Auch für den Sauerstoff gilt, dass sich die Zustände zwischen geätzter und mit Oxid belassener Probe unterscheiden. Wie in Abbildung 4.2.33 zu erkennen ist, ist der Hauptpeak umso weiter zu niedrigeren Energien verschoben, umso mehr Sauerstoff auf der Probe vorhanden ist. Während bei den geätzten Proben der Peak bei 539,5 eV liegt, ist er bei der unbehandelten Probe bei 537,5 eV, bei der Probe mit thermisch aufgewachsenem Oxid – was etwas der drei bis fünffachen Menge des nativen Oxids entspricht – liegt er bei 536,7 eV. Dies lässt sich durch die veränderte Elektronendichte am Sauerstoff abhängig von der Oxidation des Germaniums erklären. Je mehr Sauerstoff sich die Elektronen des Germaniums teilen müssen, desto weniger bleibt für das einzelne Atom – es ist daher zu geringeren Energien verschoben. Das Spektrum zeigt also zum einen, dass die geätzten Proben deutlich von der Oxidschicht befreit sind.

Gleichzeitig lassen sich auch unterschiedliche Vorpeaks erkennen. Dabei haben die un- behandelte Referenz und oxidierte Probe einen ähnlichen Verlauf mit Schultern bei ca. 533 eV und 534 bzw. 535 eV, während die beiden geätzten Proben wiederum eine fast identisches Spektrum und einen intensiven Vorpeak bei 532 eV aufweisen. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit wegen auf die Höhe des Hauptpeaks normiert.

Man kann davon ausgehen, dass die Probe mit thermisch aufgewachsenem Oxid praktisch kein Wasser auf der Oberfläche aufweist, da sie keiner nasschemischen Behandlung unterzogen wurde.

Das Sauerstoff-NEXAFS legt die Vermutung nahe, dass sich die Sauerstoffspezies der beiden geätzten Substrate einerseits und der beiden Probe mit Oxidschicht andererseits stark unterscheiden. Man kann daher schlussfolgern, dass ein erheblicher Teil des verbleibenden Sauerstoffs nach der Ätzung sich nicht als Germaniumoxid, sondern z.B. als Wasserfilm oder als elementarer Sauerstoff auf der Oberfläche befindet. Sowohl der Wasserfilm als auch der Elementare Sauerstoff haben im NEXAFS-Spektrum ein Vorpeak, wie er auch in diesem Spektrum zu sehen ist. Beim Wasser ist dieser Peak für den

Übergang von $1\sigma \rightarrow 4\sigma^*$ charakteristisch [244, 245], aber auch beim elementaren Sauerstoff lässt sich ein Peak bei 531,1 eV beobachten [246].

Die Verschiebung des Hauptpeaks zu niedrigeren Energien bei steigender Oxidation lässt sich nur schwer erklären. Möglicherweise spielt aber bei drei Proben auch das auf der Oberfläche anwesende Fluor eine Rolle.

Insgesamt weist das NEXAFS-Spektrum aber in eine deutliche Richtung: Der Sauerstoff auf den geätzten Proben lässt sich nicht einfach dem Germaniumoxid zuordnen. Die Frage, wie vollständig die Oxidentfernung abgelaufen ist, lässt sich also nicht allein durch die Quantifizierung des Sauerstoffs beantworten.

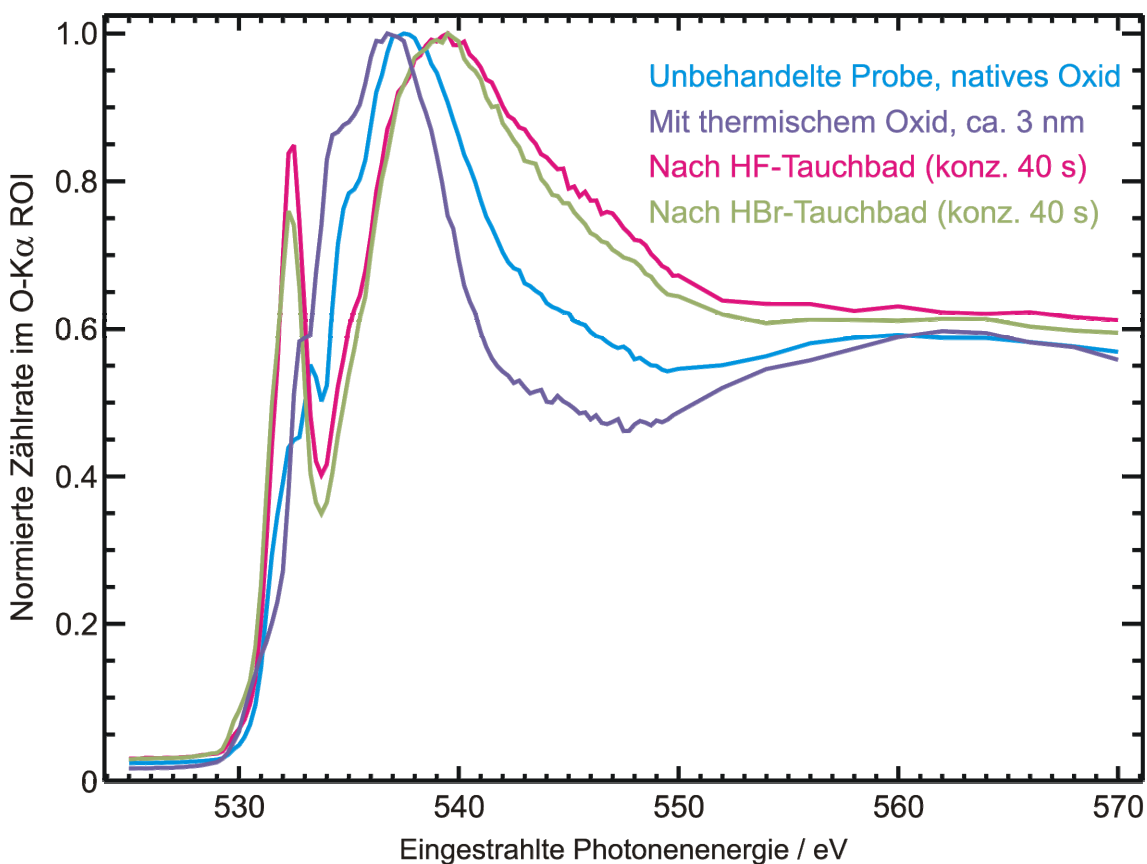


Abbildung 4.2.33: Sauerstoff- NEXAFS nach div. Tauchbädern.

NEXAFS von Proben, deren Oxidschicht zu Teil durch HF bzw. HBr entfernt wurde, im Vergleich zu Proben, die eine native oder eine zusätzlich aufgebraute Oxidschicht aufweisen.

Die Proben, die mit Sauerstoff- und Fluor-NEXAFS untersucht wurden, wurden auch einem Winkelscan unterzogen, wie Abbildung 4.2.34 zeigt. Dieser gibt weiterhin Aufschluss über die Lage der unterschiedlichen Atome auf der Oberfläche.

Das als gepunktete Linie dargestellte Substratsignal zeigt einen charakteristischen Verlauf. Je steiler der Winkel des einfallenden Strahls, desto intensiver ist das Signal, dessen Intensität nicht mehr abfällt. Die Tatsache, dass das Substratsignal der Referenz gegenüber den anderen Proben um einige zehntel Grad verschoben ist, deutet darauf hin, dass sich nicht alle Proben ganz parallel zueinander in der Probenhalterung befinden. Dies verringert aber die Aussagekraft des Spektrums nicht, muss aber bei der Interpretation bedacht werden.

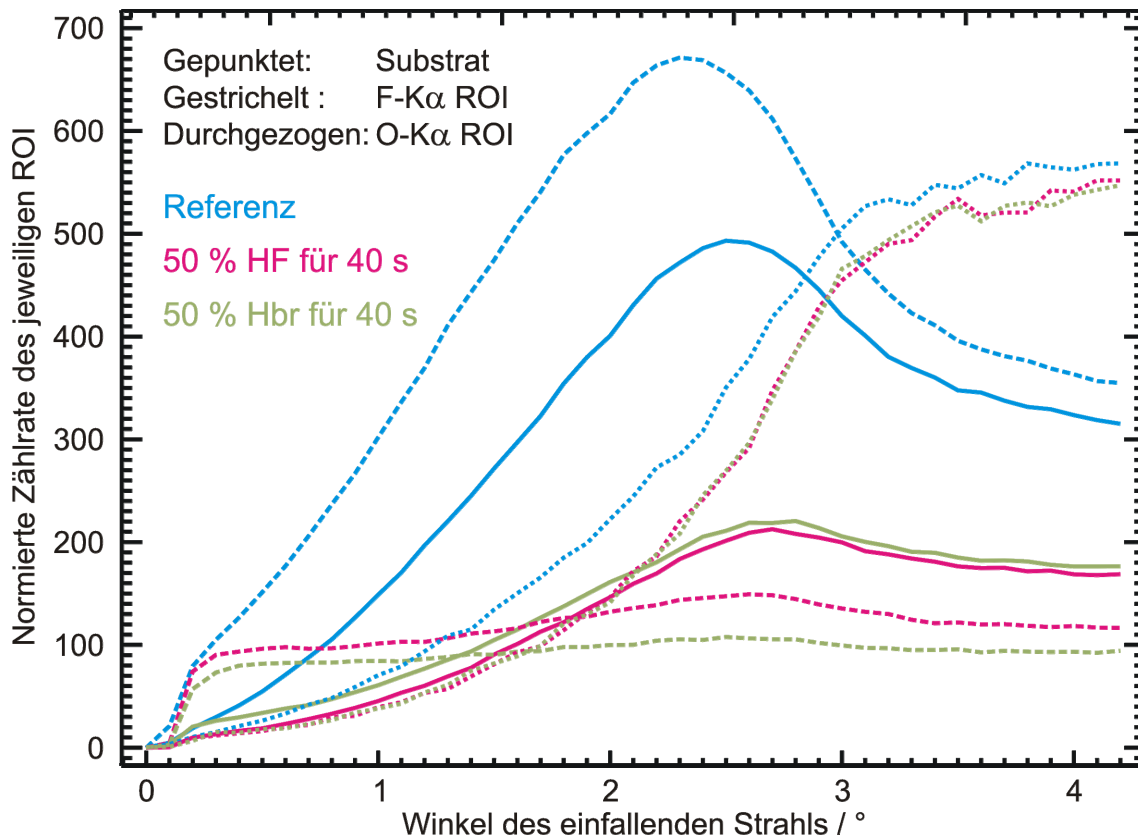


Abbildung 4.2.34: GIXRF – Winkelabhängige Röntgenfluoreszenz-Messung

Das als durchgezogene Linie dargestellte Sauerstoffsignal hat ein deutliches Maximum und deutet auf die Anwesenheit von Sauerstoff knapp oberhalb der Substratoberfläche hin. Die relative Intensität des Sauerstoffsignals bestätigt die schon diskutierten Werte: auf der Referenz ist deutlich mehr, auf den beiden anderen Proben vergleichbar viel Sauerstoff vorhanden. Der Sauerstoff der Referenz ist auch schon in größerem Abstand zum Substrat vorhanden, wie es für die oxidierte Schicht zu erwarten ist. Das als gepunktete Linie dargestellte Fluorsignal deutet bei der Referenzprobe zum einen auf eine große Menge Fluor hin, was auch schon mit der referenzfreien TXRF herausgefunden wurde. Dieses Fluor befindet sich oberhalb des Oxids, wie man an den um ca. $0,25^\circ$ verschobenen Maxima des Sauerstoffs und des Fluors (in der Abbildung in hellblau)

erkennen kann. Das Fluorsignal der anderen beiden Proben fällt durch einen steilen Anstieg schon bei $0,1^\circ$ auf. Das Maximum der Linien liegt bei $2,7^\circ$ ebenso wie das des entsprechenden Sauerstoffsignals. Dieses Maximum liegt aber noch vor dem Maximum des Substrats, das bei $3,1^\circ$ beginnt. Dies zeigt, dass sich Sauerstoff und Fluor nur knapp oberhalb der Germaniumoberfläche befinden.

Der steile Anstieg bei kleinen Winkeln deutet darauf hin, dass es auf der Probe fluorhaltige Rückstände gibt, die sich als Partikel auf der befinden und auch bei sehr kleinen Winkeln vom einfallenden Strahl angeregt werden. Da der Strahl bei diesen Winkeln sehr breit ist (ca. 8mm bei 1°), ist es plausibel, dass HF-Rückstände, die noch vom HF-Tauchbad zurück geblieben sind, sich an einzelnen Stellen auf der Oberfläche befinden und im Strahlengang liegen. Es ist aber davon auszugehen, dass diese Rückstände nur lokal vorhanden sind und daher auch mit dem AFM nicht detektiert wurden.

Zusammenfassend bringt das GIXRF zwar keine Klarheit über Bindungszustände des Fluors am Germanium, dennoch zeigt das Spektrum, dass die Fluorbelegung an der Referenz nur vom physisorbierten HF auf dem Oxid kommt. Weiterhin sieht man, dass sich bei den geätzten Proben Fluor und Sauerstoff gemeinsam auf, aber nicht in dem Substrat befinden.

4.2.2.5. Stabilität der Wasserstoff-terminierten Proben

Es wurde im Folgenden untersucht, inwieweit die Wasserstoff-terminierte Oberfläche unter Atmosphärenbedingungen stabil ist. Hierzu wurden Proben nach einem HF-Tauchbad unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt. Jeweils eine Probe wurde nach dem HF-Tauchbad

- eine Minute einem Wasserbad sowie anschließend 5 min oder
- eine Stunde der Laborluft ausgesetzt.

Beide Versuche zeigten eindeutig, dass nach diesen Behandlungen die Menge an Sauerstoff mit der, der nicht geätzten Referenz vergleichbar ist (vgl. Tabelle 4.4). Die Stabilität der Wasserstoff-terminierten Oberfläche ist also nicht gegeben, weder im Bereich von Minuten, noch im Bereich von Stunden, was sich nicht mit den Angaben in der Literatur deckt [38, 67, 91].

Eine Erklärung ist sicherlich, dass Ge-O thermodynamisch stabiler ist (vgl. Tabelle 2.1). In der Literatur wird auch postuliert, dass die Reoxidation maßgeblich von der Oberflächenrauheit abhängt und diese bei einer konzentrierten Flusssäure höher ist als bei einer

stark verdünnten Säure. Begründet wird dies mit der höheren Anzahl von reaktiven Di- und Trihydriden, die bei der Behandlung mit verdünnter HF nicht in diesem Maß auftreten. Es wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: in einem ersten Schritt werden Ge-H und Ge-Ge-Bindungen aufgebrochen, die zu einer GeO_x-Lage führen, die dann nach und nach in eine GeO₂ Schicht umgebaut wird [247]. Dies ist auch bei Si-Oberflächen bekannt. Eine Si-H-Oberfläche ist deswegen stabil, weil die Oberfläche mit einem RMS < 0,1 nm sehr glatt ist und keinerlei Angriffspunkte für die Oxidation besitzt [248]. Dies ist beim Germanium anders, die Oberfläche ist rauer und besitzt mehr Angriffsfläche [249].

Gerade deswegen sind diesen Untersuchungen die genauen Präparationsbedingungen von entscheidender Bedeutung, so dass sich die Ergebnisse nicht selbstverständlich vergleichen lassen. Des Weiteren lässt sich durch SR-TXRF auf der Oberfläche adsorbiertes Wasser von mit Germanium chemisch verbundenem Sauerstoff nicht unterscheiden. Die Erkenntnisse der anderen Versuche legen die Vermutung nahe, dass ein erheblicher Teil des detektierten Sauerstoffs auf das Konto des Wassers geht, was aber nicht mehr im Detail untersucht werden konnte. Hierzu reichte die beantragte Messzeit nicht aus. Es ist jedoch vor dem Hintergrund dieser Untersuchungen sicherlich prinzipiell ratsam, möglichst effizient unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu arbeiten, wie es in der vorliegenden Arbeit stets versucht wurde.

Daher wurde, um weitere Probleme bei der Präparation von *self-assembled Monolayers* zu vermeiden, auf die Lagerung der Proben in Laboratmosphäre ebenso verzichtet, wie auf ein Wassertauchbad im Anschluss an das HF-Tauchbad.

Allerdings muss in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass hier für zukünftige Versuche die Bedingungen noch deutlich verbessert werden müssten, um eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen.

Dies gilt gerade für die Arbeit in der Glovebox oder Glovebag, in der stets auch das HF-Tauchbad durchgeführt wurde. Die Anwesenheit von Wasser war daher zu jeder Zeit gegeben. Ideen hierzu werden im Ausblick skizziert.

<i>Behandlung</i>	<i>Sauerstoff</i>		
	<i>ng/cm²</i>	<i>Atome/cm²</i>	<i>% Ge-Monolagen</i>
<i>Referenz ohne Behandlung</i>	30,1	$1,13 \times 10^{15}$	1,81
<i>5 min HF-Tauchbad (2 %)</i>	6,5	$2,45 \times 10^{14}$	0,39
<i>5 min HF-Tauchbad (2 %) und anschließend 1 min in H₂O sowie 5 min in Luft</i>	42,5	$1,60 \times 10^{15}$	2,56
<i>5 min HF-Tauchbad (2 %) und anschließend 1 min in Luft</i>	69,1	$2,60 \times 10^{15}$	4,16
<i>5 min DF-Tauchbad (2 %) und anschließend 1 min in Luft</i>	42,5	$1,60 \times 10^{15}$	2,56
<i>5 min DF-Tauchbad (2 %) und anschließend 1 min in Luft</i>	95,6	$3,60 \times 10^{15}$	5,76

Tabelle 4.4: Menge an Sauerstoff

Gegenüberstellung bestimmt durch referenzfreie TXRF nach dem HF-Tauchbad bzw. dem DF-Tauchbad Analog zu [250] wurde weiterhin untersucht, inwieweit deuterierte Flusssäure in der Lage ist, eine stabilere Wasserstoff bzw. Deuteriumpassivierung zu ermöglichen. Hierzu wurden die Proben mit deuterierter 2 % Flusssäure (vgl. Kapitel 3.1.1.4) genau so behandelt, wie auch die anderen Bruchstücke mit nicht deuterierter 2 % Flusssäure behandelt wurden. Es zeigte sich hierbei, dass die deuteriumpassivierte Germaniumoberfläche eine vergleichbar geringe Stabilität zeigt, die sogar geringfügig noch unter der Stabilität von der Wasserstoff-terminierten Oberfläche liegt. Diese Argumentation setzt allerdings voraus, dass die Menge an Sauerstoff, der gemessen wird, maßgeblich von neu gebildetem Oxid und nicht von einer Wasserschicht stammt. Eine Wasserschicht von mehreren Monolagen ist im UHV nicht plausibel. Ein Sauerstoff-NEXAFS der reoxidierten Proben zeigt, dass der Sauerstoff der unbehandelten Referenz und der reoxidierten Proben ähneln, die frisch geätzten Proben aber ein anderes Spektrum aufweisen. Das ist ein weiterer Hinweis auf neu gebildetes Germaniumoxid.

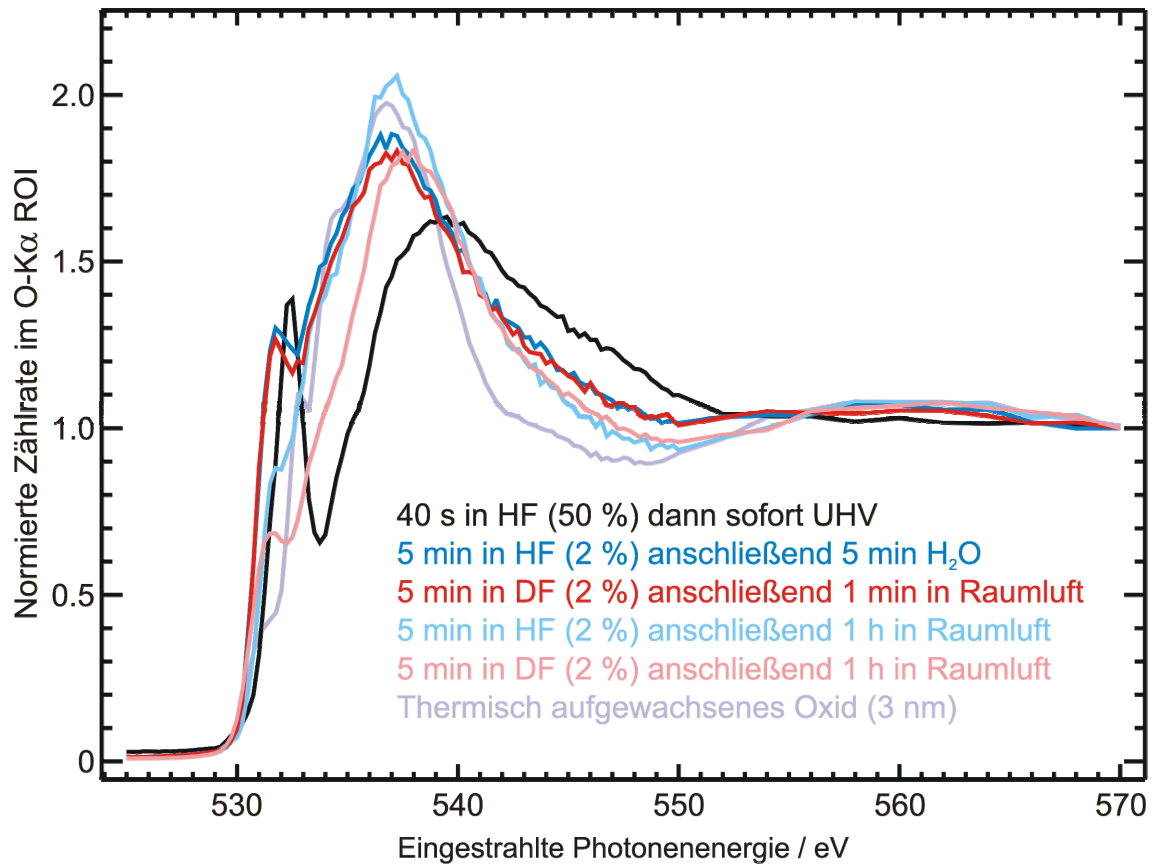


Abbildung 4.2.35: Sauerstoff- NEXAFS nach div. Tauchbädern.

NEXAFS von Proben mit thermisch aufgewachsenem Oxid, nativ oxidierten Proben und Proben, die nach einem HF bzw. DF- Tauchbad reoxidiert sind.

Eine zusammenfassende Diskussion der im Kapitel 4.2 dargestellten Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.4.1.

4.3. Bedeckung der Oberfläche

Eine maßgebliche Schwierigkeit der vorliegenden Arbeit war es, die Ergebnisse, die mithilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM) erzeugt wurden, zu reproduzieren. Das entscheidende Ergebnis der Experimente im Kapitels 4.2 war, dass Flusssäure sowohl in der Lage ist, die Oxidschicht des Germaniums zumindest zu einem großen Teil zu entfernen, als auch eine plane Oberfläche zu hinterlassen. Diese Oberfläche ist Wasserstoff-terminiert. Damit ist diese für die Präparation von *self-assembled Monolayers* zu gebrauchen. Sogleich stellten sich erste Erfolge mit unterschiedlichen Präparationsmethoden bei der Messung mit dem AFM ein. Jedoch war es praktisch nie möglich, diese Erfolge zuverlässig zu reproduzieren oder mit anderen Methoden zu bestätigen. Eine mit dem AFM vermessene Probe zeigte später, bis sie nach einigen Tagen bis Wochen mit der XPS vermessen werden konnte, keine Hinweise auf *self-assembled Monolayers*. Umgekehrt waren frisch präparierte Proben nach der Messung mit XPS so sehr verschmutzt, dass eine AFM-Messung keinen Sinn ergab. Diese Probleme konnten bis zuletzt nicht prinzipiell gelöst werden. Entschärft wurde die Situation allerdings unter Heranziehung weiterer Messmethoden im Rahmen des ANNA-TA im FR6 der EU (vgl. Kapitel 3.2.3, Seite 73). Durch empfindlicherere und aussagekräftigerere Methoden war es letztendlich möglich, nachzuweisen, dass unter den gegebenen Bedingungen die Präparation von *self-assembled Monolayers* auf Germanium möglich ist. Bisher wurde allerdings nur eine unvollständige Bedeckung der Germaniumoberfläche mit *self-assembled Monolayers* erreicht. Eine detaillierte Beschreibung der unterschiedlichen Präparationsbedingungen und die Interpretation der erzielten Messergebnisse erfolgt in diesem Kapitel.

4.3.1. Präparation einer Monolage

Grundlage für die Präparation von *self-assembled Monolayers* auf Germanium waren stets saubere und unbehandelte (100)Germaniumbruchstücke (p-dotiert), die durch ein HF-Tauchbad von der passivierenden Oxidschicht befreit und Wasserstoff-terminiert wurden. Anschließend wurden sie sofort ca. 20 s im Stickstoffstrom getrocknet. Die Rasterkraftabbildungen (vgl. Abbildung 4.2.26 und Abbildung 4.2.27 auf Seite 100f) zeigen die Oberfläche des Substrats nach dem Ätzen. Danach wurden sie direkt in eine 1-10 mmolare Lösung des jeweiligen Thiols in organischem Lösemittel eingebracht. Eine Übersicht über die verwendeten Moleküle findet sich in Tabelle 3.6 (Seite 70).

Diese Arbeiten wurden bei Raumtemperatur auf der Laborbank, später in einer Glovebox durchgeführt, um den Kontakt der Proben mit Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit gering zu halten. Letztendlich stellte sich zwar auch dieser Parameter nicht als erfolgskritischer Faktor heraus, dennoch konnte die Präparation in der Glovebox mit verringerter Kontamination erfolgen. Nach einer definierten Dauer des Tauchbades wurden die Bruchstücke aus der Lösung entnommen und ca. 15 s mit dem entsprechenden Lösemittel gespült und erneut im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend erfolgte die Probencharakterisierung. Die exakten Präparationsbedingungen finden sich jeweils bei den Ergebnissen. Ein allgemeiner Ablauf lässt sich aus dem Schema (Abbildung 4.3.1) erkennen.

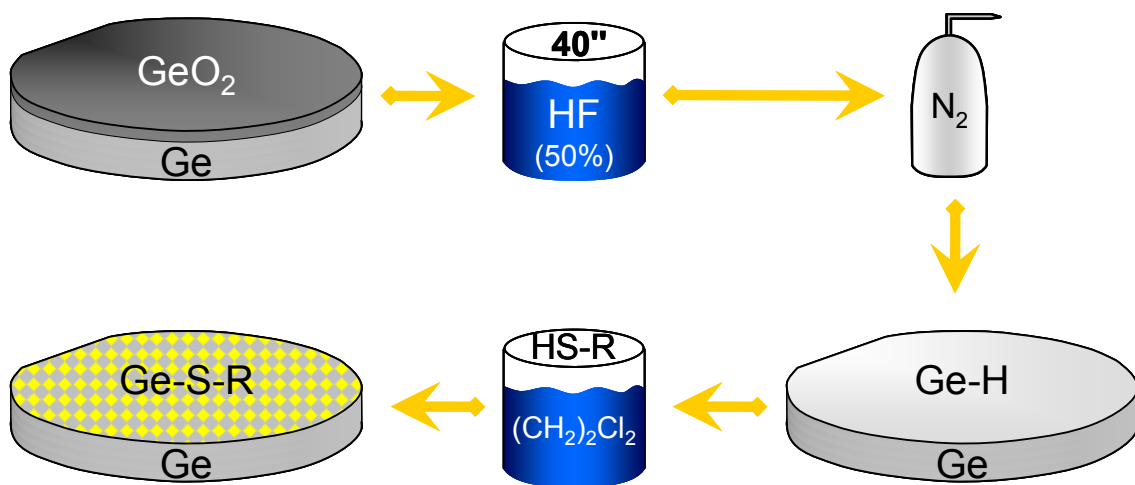


Abbildung 4.3.1: Schematische Darstellung der Präparation

Zunächst wird Germaniumoxid durch das HF-Tauchbad entfernt und die Probe im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wird die Wasserstoff-terminierte Probe in die thiolische Lösung gegeben, so dass sich die self-assembled Monolayers ausbilden können.

Zur röntgenspektroskopischen Untersuchung wurde ohne zeitliche Verzögerung das Bruchstück auf eine Halterung aufgeschraubt. In der Regel wurde binnen ca. 60 s der Probenhalter mit den Proben aus der Glovebox entnommen und in die Strahlkammer eingeschleust, in der ein UHV hergestellt wurde, um den Luftkontakt der Probe vor allem wegen der Luftfeuchtigkeit zu minimieren. Die Untersuchung am AFM erfolgte hingegen in Laboratmosphäre.

Die Goldoberfläche, die am Ende zu Vergleichsmessungen herangezogen wurde, wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Terfort hergestellt. Der Vollständigkeit halber werden schon hier die Präparationsbedingungen aufgeführt. Im Vakuum wurde eine 200 nm

(111)Goldschicht auf einen (100)Siliciumwafer aufgedampft. Als Haftvermittler fungierte Chrom in einer 5 nm dicken Zwischenschicht. Die Reinigung erfolgte im Wasserstoffplasma für 40 s bei 25 W und 1.4 mbar [251]. Anschließend wurde das Bruchstück umgehend für 24 h in eine 1 mmol Lösung 11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat in entgastem Ethanol eingelegt. Die Reaktion erfolgte in Schlenkgefäßen unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur.

4.3.1.1. Lösemittel

Die Wasserstoff-terminierte Oberfläche des Germaniums neigt dazu, wieder zu oxidieren. Der Schwefel des Alkanthiols ist jedoch nicht in der Lage, an eine oxidierte Germaniumoberfläche zu binden. Daher wurde während der Präparation angestrebt, eine Reoxidation zu verhindern. Da die genauen Bedingungen einer partiellen Reoxidation an der Grenzfläche unbekannt sind, wurde die Wahl des richtigen Lösemittels als erfolgskritisch erachtet. Daher wurden unterschiedliche Lösemittel untersucht. Im Allgemeinen werden *self-assembled Monolayers* in Ethanollösung präpariert. Das Thiol liegt mmolar in der Lösung vor. Dies war jedoch nicht erfolgreich und ist wegen möglicher Konkurrenzreaktionen zwischen der Hydroxygruppe des Alkohols auch kritisch zu beurteilen. Im Folgenden wurden ausschließlich destilliertes Hexan bzw. über Molsieb gelagertes Dichlormethan und Dichlorethan verwendet. Während der Nachteil des Hexans vor allem in der Nichtmischbarkeit mit polaren Thiolen wie z.B. der Mercaptoundecan-Säure oder auch dem häufig verwendeten Mercaptoundecan-Trifluoroacetat bestand, liegt beim Dichlormethan der Dampfdruck sehr hoch, so dass bei der Entnahme der Probe aus der Lösung, bei der diese stets mit dem jeweiligen Lösemittel abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet wurde, das Lösemittel auf der Probe schneller verdampfte als der Tropfen durch den Stickstoffstrom abgerollt werden konnte. Daher lässt sich zusammenfassend festhalten, dass der Einsatz des Lösemittels Dichlorethan zu den besten Ergebnissen führte und in den meisten hier dokumentierten Versuchen zum Einsatz kam. Einige Versuche zu Beginn der Forschungstätigkeit wurden mit Hexan und Dichlormethan durchgeführt. In diesen Fällen ist das Lösemittel explizit angegeben.

Lösemittel	Polaritätsindex	Löslichkeit in Wasser [%]	Dampfdruck [mbar bei 20 °C]	Kommentar
Hexan	0	0,0015	162	löst keine polaren Thiole
Dichloromethan	3,1	1,64	470	sehr hoher Dampfdruck
1,2-Dichloroethan	3,5	0,81	87	Polarität und Dampfdruck gut

Tabelle 4.5: Eigenschaften verschiedener Lösemittel

In der Tabelle sind einige Eigenschaften der verwendeten Lösemittel dargestellt. In der Kommentarspalte fasst eine Bewertung der Lösemittel für die vorgesehene Verwendung diese Eigenschaften zusammen [252, 253]

4.3.1.2. Konkurrenzreaktionen

Auch wenn laut Literatur [67, 91] die Wasserstoff-terminierte Germaniumoberfläche nur mäßig reaktiv und in dieser Form je nach Umgebungsbedingungen für Minuten bzw. Stunden stabil ist, ist es prinzipiell möglich, dass Germanium statt eine Bindung zum Schwefel einzugehen, auch eine Bindung zu einem Sauerstoffatom eingehen kann. Da sich nachgewiesenerweise (vgl. Kapitel 4.2.2.4) auf dem Substrat nach dem HF-Tauchbad trotz Stickstoffstrom und UHV noch ein Wasserfilm befindet, kann eine Reaktion zwischen Germanium und Sauerstoff nicht ausgeschlossen werden. Dies gilt insbesondere für Moleküle, die nicht nur eine Schwefelankergruppe, sondern auch eine sauerstoffhaltige Kopfgruppe besitzen, wie es bei der Mercaptoundecan-Säure oder bei der Mercaptoundecan-Phosphorsäure der Fall ist. Eine Reaktion der Trifluoroacet-Kopfgruppe erscheint unwahrscheinlich, das Fluor ist fest am Kohlenstoff gebunden, der Sauerstoff durch die hohe Elektronendichte am Fluor gut abgeschirmt ist. [35, 254]

4.3.1.3. Kopfgruppen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Alkanthiole untersucht (vgl. Abbildung 4.3.2). Die Auswahl der Moleküle erfolgte nach kommerzieller Verfügbarkeit und der Funktionalität der Kopfgruppe. Die Länge des aus einer Kohlenwasser-

stoffkette bestehenden Rückgrats liegt bis auf eine Ausnahme bei ca. 11 C-Atomen. Dies entspricht im Rahmen der Verfügbarkeit auch den in der Literatur auf Germanium und auf Gold verwendeten Molekülen und dient der Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Für die Untersuchungen am Rasterkraftmikroskop spielt die Art der Kopfgruppe keine Rolle. Für den Nachweis durch röntgenspektroskopische Methoden wurden Moleküle mit Trifluoressigsäure- und Phosphatkopfgruppe ausgewählt, da Fluor bzw. Phosphor dank gutem Wirkungsquerschnitt und charakteristischer Resonanzen gut detektierbar sind. Die Detektion der Ankergruppe Schwefel im Submonolagenbereich ist mit XPS nahe der Nachweisgrenze und daher nur mit schlechtem Signal/Rauschverhältnis möglich.

Nachteil der Phosphatkopfgruppe ist sicherlich die Anwesenheit des Sauerstoffs an der Kopfgruppe, so dass sich nicht ausschließen lässt, dass Moleküle nicht oder nicht nur mit der Ankergruppe Schwefel an das Substrat binden, sondern stattdessen oder zusätzlich eine Sauerstoff-Germanium-Bindung ausbilden. Genauso ist es denkbar, dass durch Kondensation Oligophosphate entstehen, so dass z.B. auch eine Bi-Lage oder ein mehr oder weniger ungeordnetes Cluster von Molekülen an der Oberfläche entstehen könnte.

Nachteil der Trifluoressigsäure ist, dass diese Gruppe in Anwesenheit von Wasser eine Abgangsgruppe darstellt. Daher ist es nicht auszuschließen, dass die Kopfgruppe vor oder nach der Reaktion des Moleküls mit dem Substrat abgespalten wird, was zum einen eine Vielzahl von Nebenreaktionen möglich erscheinen lässt, zum anderen die Bestimmung der Monolage über die Detektion der Kopfgruppe mit einem möglichen Fehler versieht. Ein weiterer Nachteil bei der Detektion des Fluors war, dass es im Präparationsablauf bereits zuvor einen Schritt gab, in dem das Substrat mit Fluor in Kontakt kam, nämlich beim Tauchbad in Flusssäure zur Entfernung der Oxidschicht. Daher war die Wahl der fluorierten Kopfgruppe durch den Wunsch, die Monolagen mit GIXRF [226] zu charakterisieren, dominiert. Hierfür braucht man unbedingt ein Molekül mit einem Atom, das nur einmal bzw. nur an einer Stelle des Moleküls vorkommt. Gleichzeitig ist die Zahl der kommerziell erhältlichen Thiole, die diese Bedingung erfüllen, klein. Versuche mit anderen Kopfgruppen, z.B. der Phosphatkopfgruppe und einem Dithiol waren, wie schon oben angedeutet, weniger bzw. gar nicht erfolgreich.

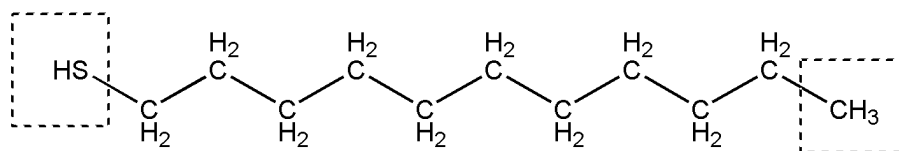
Daher fiel die Wahl in Ermangelung besserer Alternativen auf die in der Tabelle 4.6 nochmals mit Vor- und Nachteilen zusammengestellten Moleküle. Angegeben sind auch die ungefähre Länge des Moleküls und die erwartete Höhe der Monolage abhängig

vom Winkel. Letztendlich zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass diese Entscheidung richtig war.

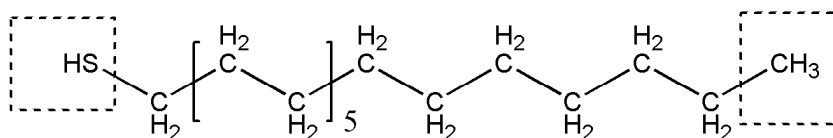
Substanz	Abk.	Vorteile	Nachteile	Höhe der Monolage bei einem Torsionswinkel von			
				90°	60°	45°	30°
Undekan-1-thiol	UDT	günstig, bekannt,	nur im AFM de-	1,4	1,2	1,0	0,7
Octadecan-1-thiol	ODT	bewährt	tektierbar	2,3	2,0	1,6	1,2
11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat	MUTFA	Fluor gut per GIXRF detektierbar	Trifluoroacetat ist gute Abgangsgruppe, teuer	1,8	1,6	1,3	0,9
11-Mercaptoundecyl-Phosphorsäure	MUPS	Phosphor ebenfalls gut detektierbar, keine Abgangsgruppe	Phosphorsäure neigt zur Kondensation, Ge-O-Bindung nicht auszuschließen, teuer	1,7	1,5	1,2	0,9

Tabelle 4.6: Übersicht über die verwendeten Thiole

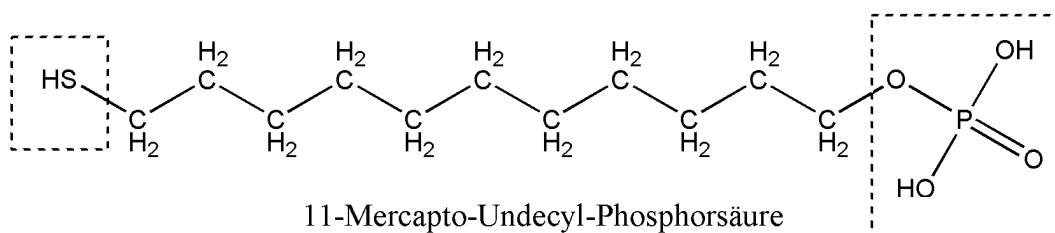
unter Angabe von Vorteilen und Nachteilen



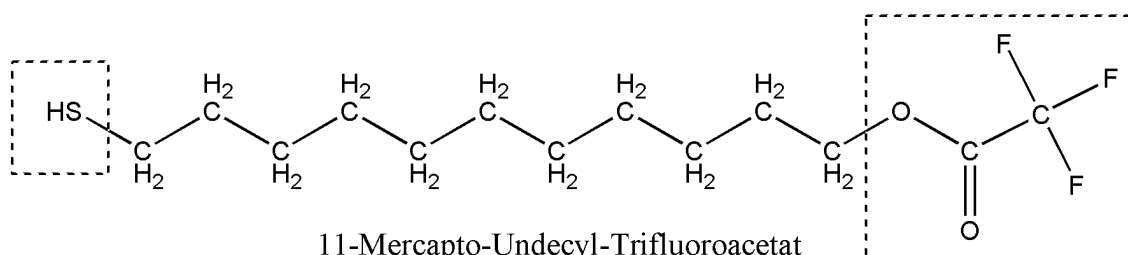
Undecan-1-thiol



Octadecan-1-thiol



11-Mercapto-Undecyl-Phosphorsäure



11-Mercapto-Undecyl-Trifluoroacetat

Abbildung 4.3.2: Zur Präparation von SAMs verwendete Moleküle

Die Thiolgruppe (links) ist die Ankergruppe – der Schwefel bindet ans Germanium. Die Kohlenwasserstoffkette ist der Motor des Self-Assembly. Die Kopfgruppe – hier Phosphorsäure (oben) und Trifluoroacetat (unten) ermöglichen die Detektion der Monolage. Die Distanz zwischen Schwefel und Fluor bzw. zwischen Schwefel und Phosphor ca. 1,8 nm

4.3.1.4. Monolage als Nachweis für Oxidentfernung

Eine thiolische Monolage auf Germanium kann auch als Nachweis der Wasserstoffterminierten Oberfläche dienen – denn nur eine vom Oxid befreite Oberfläche ermöglicht die Schwefel-Germanium-Bindung. Geht man allerdings davon aus, dass nur jedes 5. bis 6. Germaniumatom an einen Schwefel bindet, sagt dies nichts über die Germaniumatome aus, die nicht an den Schwefel gebunden sind. Waren diese zuvor Wasserstoffterminiert, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass das so bleibt und sie von der Monolage geschützt werden, groß, vorausgesetzt, die Monolage ist vollständig ausgebildet. Es wäre aber genauso gut denkbar, dass nur ein Teil der Germaniumatome Wasserstoff-

terminiert ist und diese einen Schwefel binden, während einige andere oxidiert vorliegen, die dann keine Bindung eingehen. Dann allerdings ist davon auszugehen, dass dies sich auf die Ausbildung einer geschlossenen Monolage auswirkt. Die Menge an oxidiertem Germanium ist klein, dies lässt sich in XPS-Messungen belegen, die kein verschobenes Germanium 2p-Signal zeigen.

4.3.2. Charakterisierung

Die Charakterisierung der Proben erfolgte am Rasterkraftmikroskop, mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie¹ und durch Totalreflexionsröntgenfluoreszenz, Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie und Glanzwinkelröntgenfluoreszenz².

4.3.2.1. Charakterisierung mit dem AFM

Die Charakterisierung der *self-assembled Monolayers* mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie hat sich bis zuletzt als sehr schwierig und nicht in allen Details konsistent gezeigt. Es wurde bis auf eine Ausnahme nur im *Tappingmode* an Luft gemessen. Entgegen der Erwartungen konnten aber nicht auf allen Proben, auf denen man Teile einer Monolage erwartet hätte, eine solche erkannt werden. Die im Folgenden gezeigten Abbildungen stellen nur einen kleinen Bruchteil der tatsächlich aufgenommenen Bilder dar. Im Normalfall ließen sich auf den Abbildungen **keine** Inseln des Wachstums von *self-assembled Monolayers* erkennen. In der Regel war die Oberfläche durch größere Artefakte zu uneben, dass Inseln nicht aufgefallen wären, oder aber die Oberflächen waren ganz eben und dennoch gab es keine Inseln, die abgebildet wurden. Solche Abbildungen werden in dieser Arbeit nur zu Beginn und Ende des Kapitels gezeigt. Trotz unterschiedlicher Parameter, die während der Arbeit verändert und in einigen Fällen wahrscheinlich verbessert wurden, konnte bis zum Ende nicht klar herausgearbeitet werden, weswegen sich die Darstellung der Monolagen mit dem Rasterkraftmikroskop so schwierig gestaltet. Einige Ideen hierzu werden im Anschluss erörtert.

Da die Dauer der Selbst-Organisation auf Germaniumoberflächen weitgehend unbekannt ist, auf Gold im Bereich von mehreren Stunden bis hin zu einem Tag liegt [80] wurden die Proben zwischen wenigen Sekunden und vielen Tagen in die Lösungen eingelegt. Die besten Ergebnisse wurden mit Einlegezeiten von einigen Tagen erzielt.

¹ an der Technischen Universität Darmstadt

² bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie

Auch wenn die Dauer des HF-Tauchbades innerhalb der Versuchsreihen variiert, kann man vom heutigen Wissensstand nicht davon ausgehen, dass dies einen Einfluss auf die Ausbildung von *self-assembled Monolayers* hat, sofern das HF-Tauchbad eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche zurück lässt. Das ist wahrscheinlich schon nach 10 s, sicher nach 20 s der Fall.

In einer relativ zu Beginn der Arbeit durchgeführten Versuchsreihe lassen sich schon nach 3 h kleine Erhebungen in der Abbildung 4.3.3 erkennen, die als Beginn eines Inselwachstums interpretiert werden können.

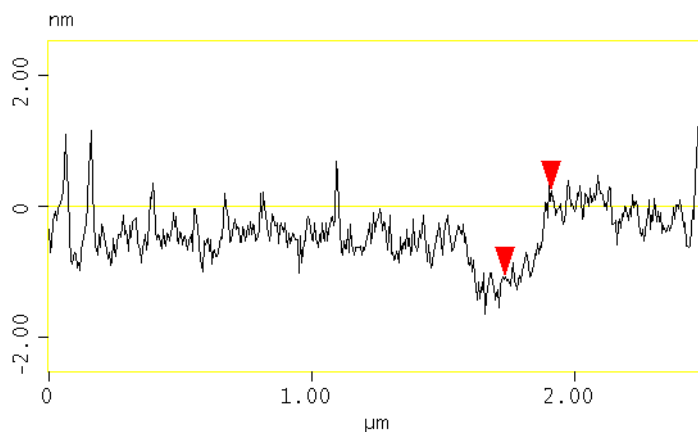
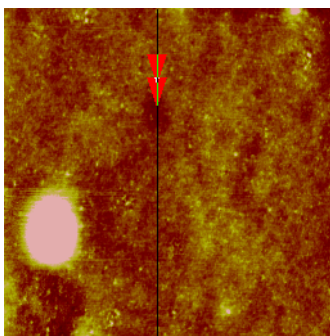
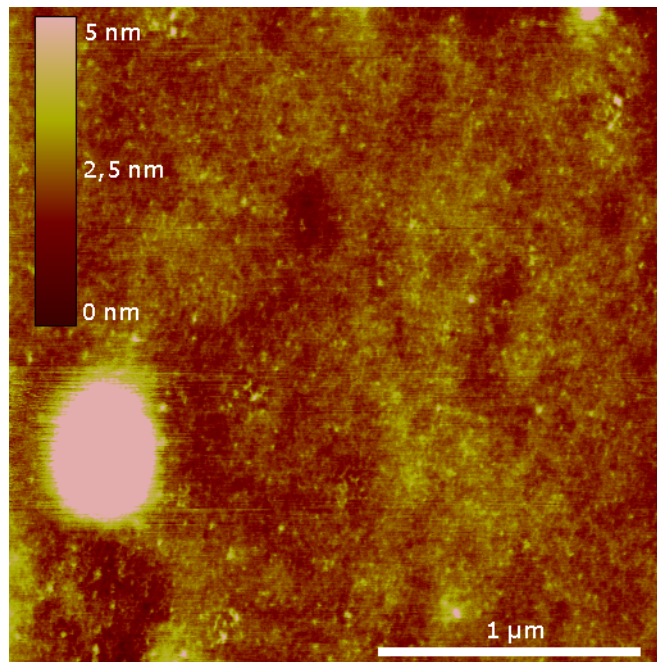
Abbildung 4.3.3: *Self-assembled Monolayers (UDT) in Hexan (3 h)*

Behandlung:

HF-Tauchbad: 10 s, 50 %;
1 mmol UDT (Thiol) in Hexan (LM) für 3 h (Laborbank)

Ergänzende Angaben: heller weißer Punkt (0,5µm, links unten) ist Partikel

Beurteilung: Inseln kaum oder nicht zu erkennen.



Vertikale Distanz: 1,32 nm

Wenngleich die vertikale Distanz zwischen Untergrund und Spitze noch sehr klein ist, könnten dies die ersten Ansätze des Wachstums einer Monolage sein. Aus der gleichen Versuchsreihe zeigt die folgende Abbildung 4.3.4 deutliche Strukturen, die auf ein Inselwachstum hindeuten. Diese Probe war 16 h in Lösung. Die vertikale Distanz zwi-

schen Substrat und Insel liegt allerdings mit über 2,5 nm über dem erwarteten Wert von maximal 1,4 nm (Distanz zwischen Schwefelankergruppe und CH₃-Kopfgruppe). Möglich wäre, dass sich eine Doppellage ausgebildet hat oder dass die durch *self-assembled Monolayers* -terminierte Oberfläche mit einem höheren Wasserfilm überzogen ist. Da aber sowohl das Wasserstoff-terminierte Germanium als auch die Kopfgruppe hydrophob sind, ist dies nicht plausibel, zumal 1 nm einigen Lagen Wassermolekülen entspricht [255]. Die Höhe beträgt in etwa das Doppelte des Erwarteten, so dass eine Doppellage oder ein ungeordneter Molekülcluster oberhalb der Monolage wahrscheinlicher erscheint. Unter exakt denselben Bedingungen gelang es in einem Folgeexperiment nicht mehr, *self-assembled Monolayers* zu präparieren.

Abbildung 4.3.4: *Self-assembled Monolayers (UDT) in Hexan (16 h)*

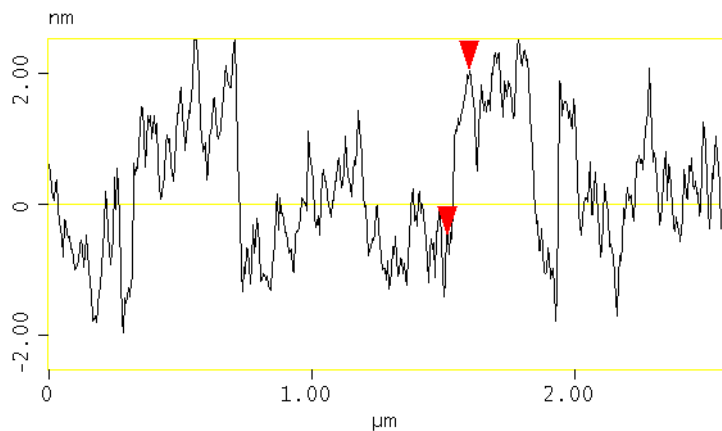
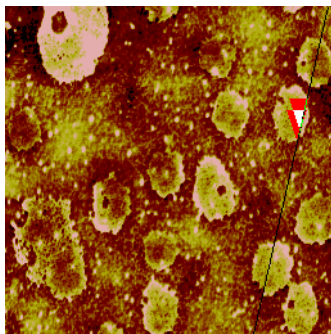
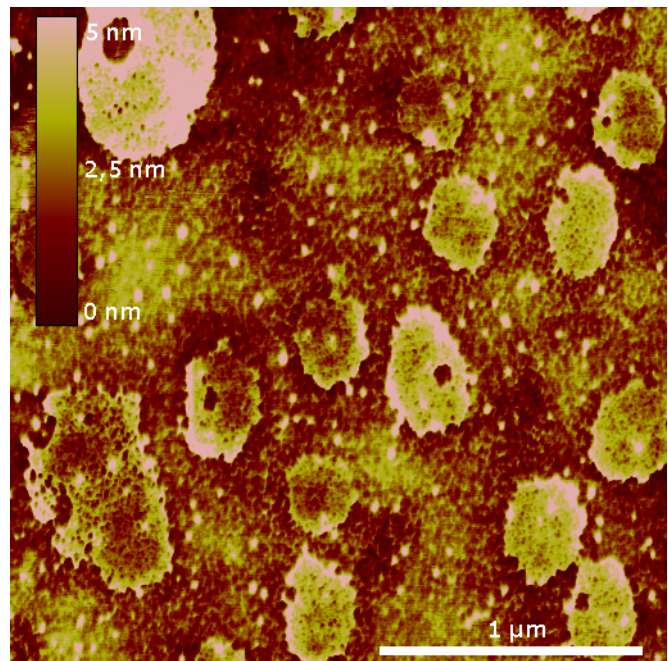
Behandlung:

HF-Tauchbad: 10 s, 50%; 1 mmol UDT (Thiol) in Hexan (LM) für 16 h (Laborbank)

Ergänzende Angaben:

weiße Punkte (10-100 nm): Verunreinigungen, XPS vgl. Abbildung 4.3.16

Beurteilung: Erstes deutlich positives Ergebnis, Inseln sind doppelt so hoch wie erwartet; Form in Ordnung



Vertikale Distanz: 2,52 nm

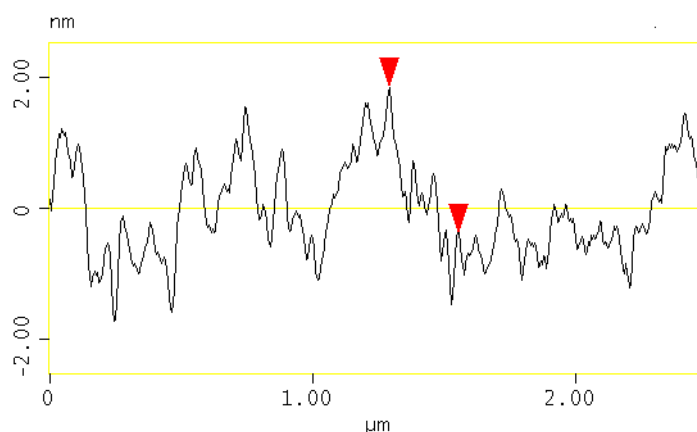
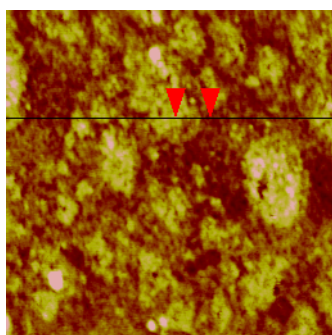
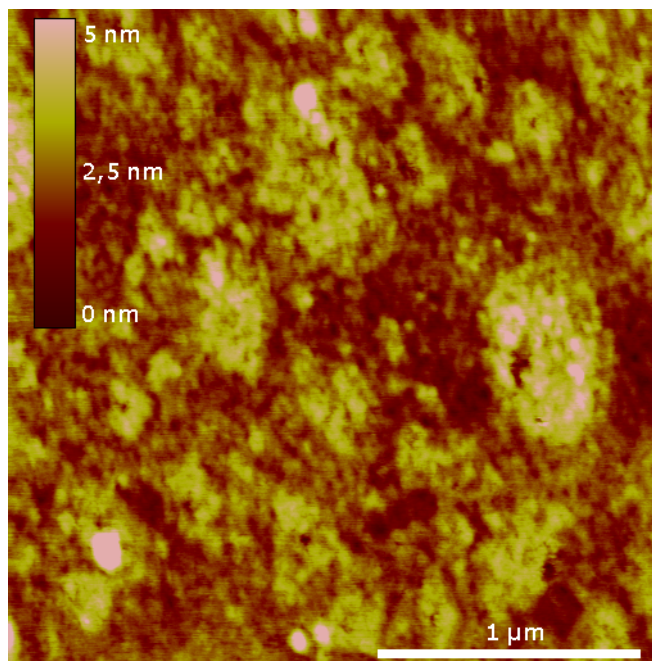
In der nächsten Versuchsreihe stellen sich die Ergebnisse uneinheitlich dar.

Abbildung 4.3.5: Self-assembled Monolayers (ODT) in Hexan, 1 mmol

Behandlung:

HF-Tauchbad: 20 s, 50 %; 1 mmol ODT (Thiol) in Hexan (LM) für 69 h (Laborbank)

Beurteilung: Inseln etwas höher als erwartet. Bei einem Verkippungswinkel von 60° sollte die Monolage knapp 2 nm hoch sein; wenige Verunreinigungen; Form sehr diffus aber erwartungsgemäß.



Vertikale Distanz: 2,22 nm

Nach knapp drei Tagen in Lösung lassen sich in Abbildung 4.3.5 Strukturen erkennen, die Inseln ähneln. Auch hier liegt die vertikale Höhe knapp über dem erwarteten Wert von ca. 2 nm bei einer Verkippung des 2,25 nm langen Moleküls um 60° . Es kam bei dieser Versuchsreihe ein anderes Molekül zum Einsatz, das eine Kohlenwasserstoffkette aus 18 statt nur aus 11 C-Atomen aufweist. Proben, die kürzer oder länger eingelegt wurden, weisen derartige oder vergleichbare Strukturen nicht auf.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Dauer des HF-Tauchbades verlängert, vor allem weil parallel dazu stattgefundenene XPS-Messungen mit anderen Proben die Vermutung nahe legten, dass ein längeres Tauchbad ein zuverlässigeres Ergebnis bei der Entfernung des Oxids zur Folge hat. Gleichzeitig fand ein Wechsel des Lösemittels statt, da nun auch andere Moleküle mit anderen Kopfgruppen präpariert werden sollten. Alle bisher besprochenen Versuchsreihen zeigten, auch wenn die AFM-Aufnahmen

vielversprechend waren, keinerlei erkennbares Signal bei der Messung von Schwefel auf der Oberfläche durch XPS.

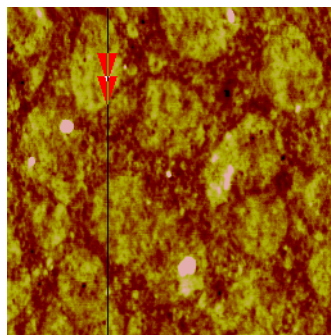
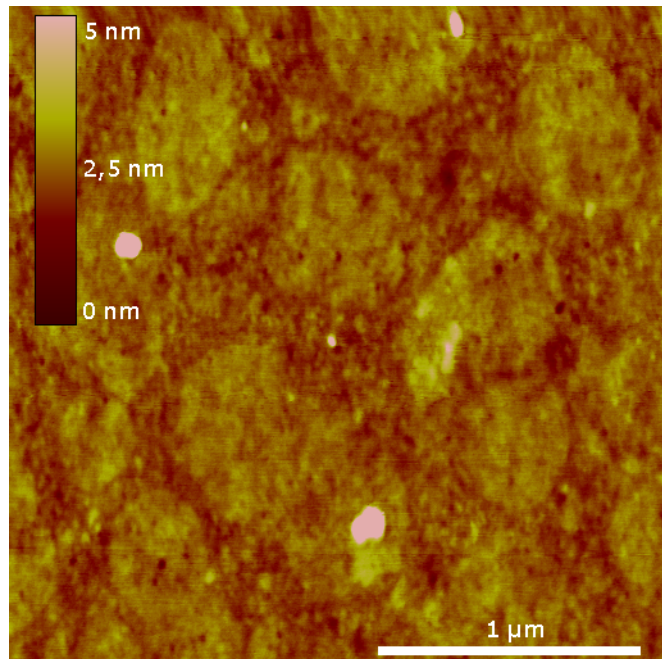
Abbildung 4.3.6: *Self-assembled Monolayers (ODT) in DCM, 10 mmol*

Behandlung:

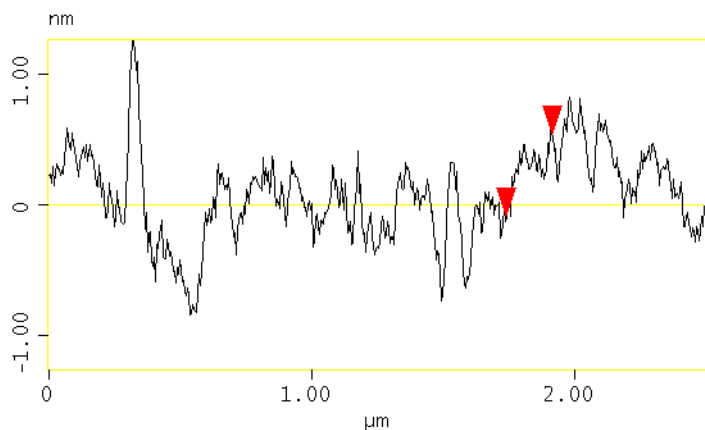
HF-Tauchbad: 20 s, 50 %; 10 mmol ODT (Thiol) in Dichlormethan (LM) für 65 h (Laborbank)

Ergänzende Angaben: *einige Verunreinigungen (weiß)*

Beurteilung: *Inseln tendenziell zu niedrig, Form erwartungsgemäß, Bild sehr verschwommen.*



Vertikale Distanz: *0,62 nm*



Die in Abbildung 4.3.6 zu erkennenden Strukturen legen erneut das Wachstum von Inseln nahe. Das Lösemittel war nun Dichlormethan. Die Aufnahme erfolgte nach knapp drei Tagen in thiolischer Lösung, allerdings bei einer höheren Konzentration von 10 mmol. Die Höhenunterschiede zwischen Inseln und Substrat sind insgesamt uneinheitlich und zum Teil deutlich geringer als erwartet, prinzipiell lassen sich aber deutlich erhobene Plateaus erkennen. Wäre die Monolage mit einem Winkel von 30° vom Lot weg verkippt, sollte die Höhe immer noch 1,1 nm betragen.

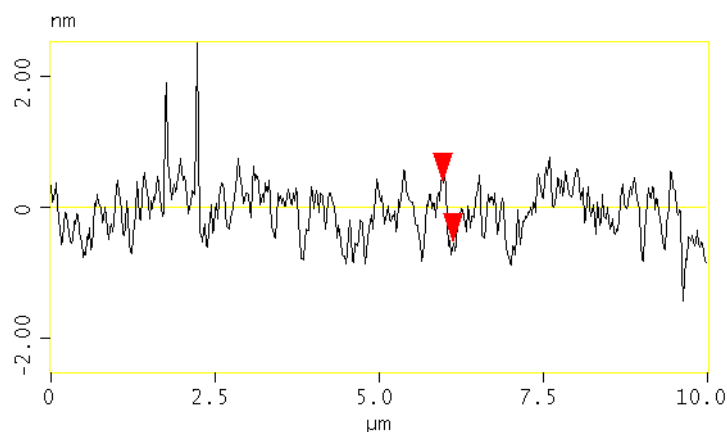
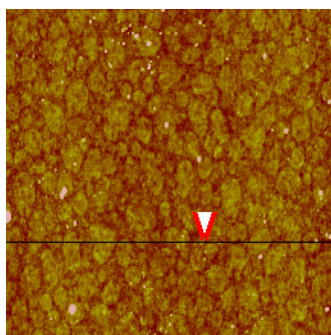
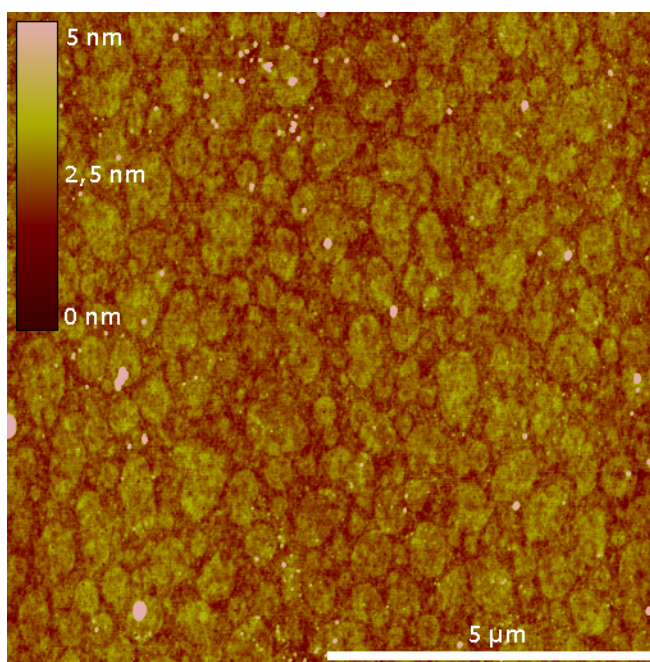
Abbildung 4.3.7: *Self-assembled Monolayers (ODT) in DCM, 10 μm*

Behandlung:

*HF-Tauchbad: 20 s, 50 %;
10 mmol ODT (Thiol) in DCM (LM) für 65 h (Laborbank)*

Ergänzende Angaben: *einige Verunreinigungen (weiß), identische Probe wie Abbildung 4.3.6, anderer Maßstab.*

Beurteilung: *deutliche geformte Inseln; zu niedrig: ca. 0,9 nm unterhalb der erwarteten 1-2 nm*



Vertikale Distanz: *0,91 nm*

Noch deutlicher und zum ersten Mal ein Bild das in vielerlei Hinsicht die Erwartungen erfüllt, ist die Aufnahme der identischen Probe in einem anderen Maßstab. Die Kantenlänge in Abbildung 4.3.7 beträgt 10 μm . Auch bei dieser Abbildung liegt die Höhe der Inseln mit nur 0,9 nm unter den erwarteten 1-2 nm. Ergebnis dieser Abbildung war es, dass zukünftig Abbildungen stets in diesem Maßstab angefertigt wurden.

Beim ersten Einsatz von 11-Mercapto-Undecyl-Trifluoroacetat kommen Aufnahmen zustande, die sich bei sieben der acht Proben einer Messreihe ähneln und zum ersten Mal einen Zusammenhang zwischen Konzentration und Dauer in der Lösung sowie der Bedeckung des Substrates erkennen lassen. Erstaunlicherweise zeigt sich bei dieser Versuchsreihe die Beschaffenheit der Inseln ganz anders als die Male zuvor. Die Inseln sind nicht rund oder oval sondern weisen eine eher ungewöhnliche Struktur auf. Das

Plateau ist in Abbildung 4.3.8 und Abbildung 4.3.9 deutlich zu erkennen. Das Substrat ist eben und mithilfe der Auswertesoftware des Rasterkraftmikroskops gelingt es, die Bedeckung der Oberfläche zu berechnen. Die Monolage ist 1,6 nm hoch, das entspricht Molekülen, die mit einem Winkel von 60° auf der Oberfläche stehen, was mit den Werten der *self-assembled Monolayers* auf Gold vergleichbar ist.

Abbildung 4.3.8: *Self-assembled Monolayers (MUTFA) in DCM I*

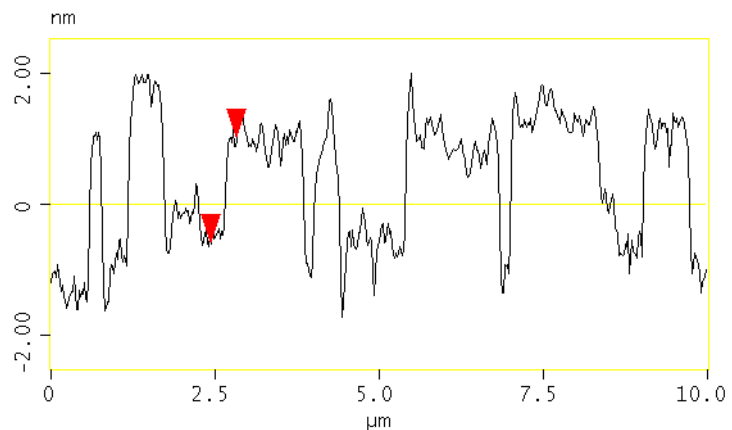
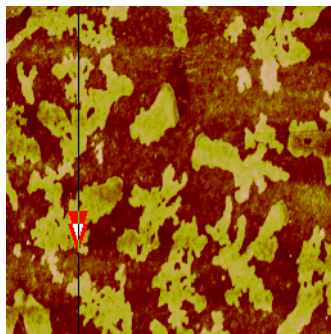
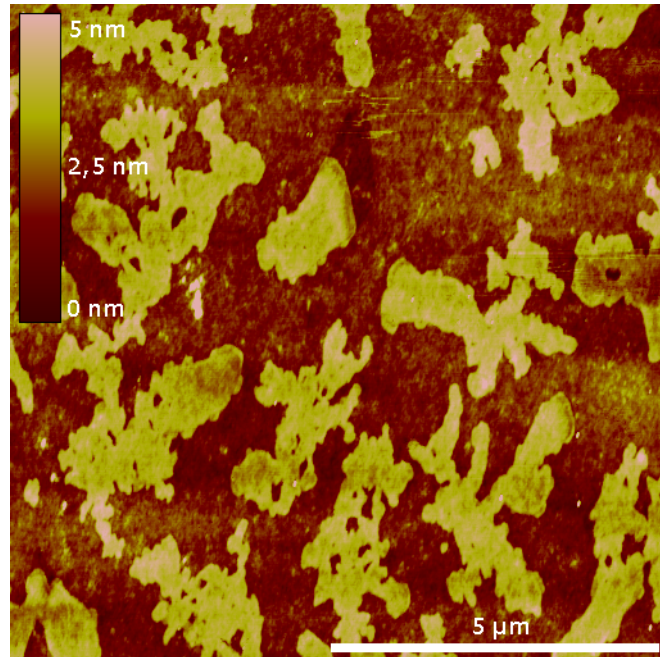
Behandlung:

HF-Tauchbad: 40 s, 50 %;
10 mmol MUTFA (Thiol) in DCM (LM) für 48 h (Laborbank)

Ergänzende Angaben: keine Verunreinigungen, Bedeckung ca. 40 %,

Beurteilung:

untypische Form, deutliche Plateaubereiche, 1,6 nm hohe Monolagen entsprechen Erwartungen



Vertikale Distanz: 1,60 nm

Die Höhenunterschiede zwischen den Abbildungen variieren allerdings im Bereich von gut 1,5 nm bis mehr als 2 nm. Zunächst ist unklar, weswegen die Struktur dieser Inseln anders als alle anderen der bisher beobachteten Strukturen ist. Dies könnte an der CF₃-Kopfgruppe liegen, ließ sich jedoch nicht abschließend klären. In allen weiteren Messungen sind solche Inseln nicht mehr aufgetaucht. Da der Zusammenhang zwischen Dauer in Lösung und Konzentration so augenscheinlich ist, erscheint es unplausibel, dass es sich hierbei um Messartefakte handelt, zumal in der Literatur ähnlich geformte

Inseln z.B. von Silanen auf Silicium zu finden sind [256] und der Einfluss der Kopfgruppe und des Lösemittels auf die Ausprägung der Inseln bekannt ist [80].

Abbildung 4.3.9: *Self-assembled Monolayers (MUTFA) in DCM II*

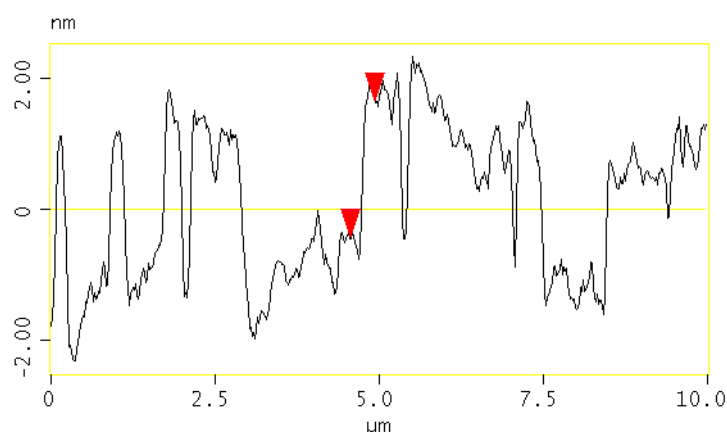
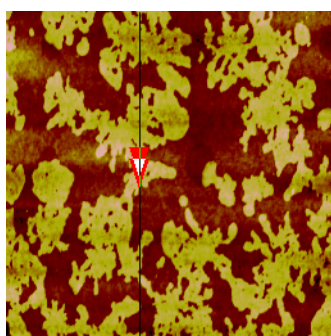
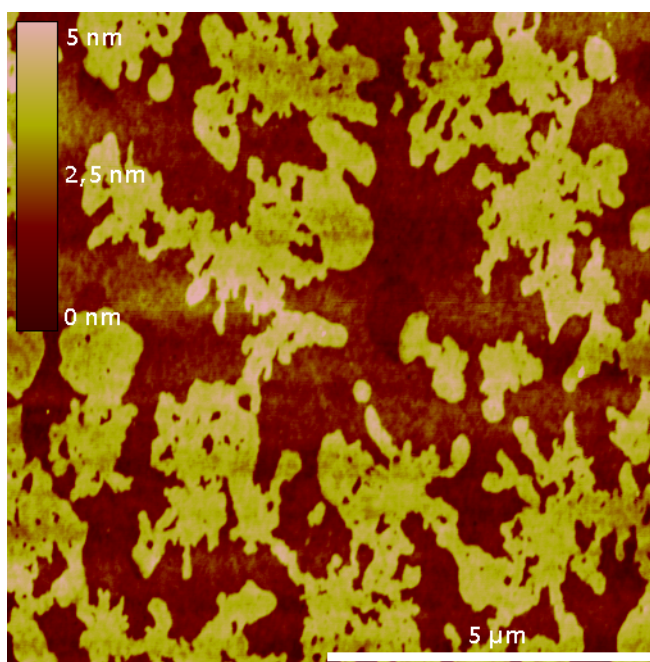
Behandlung:

HF-Tauchbad: 40 s, 50 %;
1 mmol MUTFA (Thiol) in DCM
(LM) für 120 h (Laborbank)

Ergänzende Angaben: keine Verunreinigungen, Bedeckung ca. 45 %,

Beurteilung:

untypische Form, deutliche Platteaubereiche, 2 nm hohe Monolagen höher als erwartet



Vertikale Distanz: 2,08 nm

In Abbildung 4.3.10 ist der Zusammenhang zwischen Einlegedauer und Konzentration der Lösung dargestellt. Stellvertretend für die acht¹ untersuchten Bruchstücke werden zwei Abbildungen gezeigt. Die Ermittlung der Bedeckung erfolgt durch die Auswertesoftware des Rasterkraftmikroskops. Die Auftragung erfolgt abhängig von der Konzentration (1 bzw. 10 mmol). Es zeigt sich, dass auch nach 5 Tagen nur knapp 50 % der Oberfläche bedeckt sind. Dieser Wert wird bei der höher konzentrierten Lösung schon nach drei Tagen erreicht.

¹ Es waren nur sieben der acht Proben auswertbar.

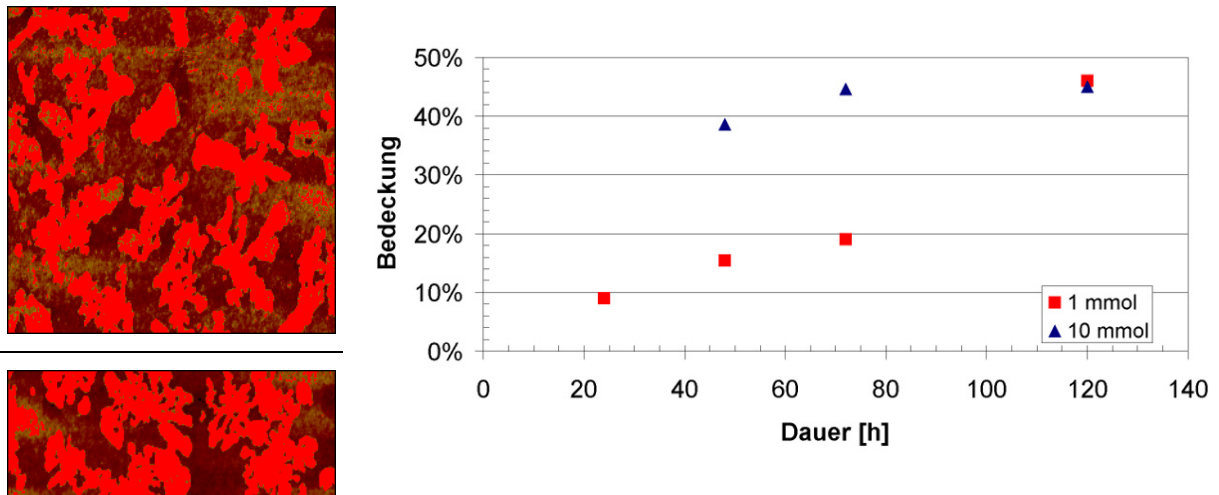


Abbildung 4.3.10: Bedeckung des Germaniums

Prozentuale Bedeckung der self-assembled Monolayers auf dem Substrat, ermittelt mit dem Rasterkraftmikroskop. Die Abbildungen links stammen von den Proben, die in Abbildung 4.3.9 und Abbildung 4.3.8 gezeigt sind.

Nach dieser Versuchsreihe wurde längere Zeit keine Probe mehr am AFM erfolgreich vermessen. Gleichzeitig wurde die Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt etabliert. Auch wenn es nicht möglich war, identische Proben sowohl in Frankfurt als auch in Berlin zu vermessen, flossen die weiter unten skizzierten Erkenntnisse durch andere Messmethoden natürlich in die Präparation der Monolagen ein.

In der folgenden sehr ausführlichen Messreihe, die im Rahmen einer Bachelorarbeit [257] erstellt wurde, gelang es, mehrere AFM-Abbildungen zu erhalten, die die Existenz von Inseln auf dem Substrat belegen. Das Lösemittel war in dieser Reihe wie zum Ende hin stets Dichlorethan. Alle Arbeiten wurden in der Glovebox durchgeführt, es sind dennoch deutliche Verunreinigungen zu erkennen.

Das Bemerkenswerte an dieser Messreihe ist, dass die Messungen nach wenigen Minuten in Lösung stattfanden und schon zu diesem Zeitpunkt erste Inselstrukturen zu erkennen sind. Es handelt sich um Alkanthiole mit CH_3 Kopfgruppe.

Während die Struktur der Inseln nach fünf Minuten in Lösung (vgl. Abbildung 4.3.11) noch nicht sehr ausgeprägt ist, lassen sich nach zehn Minuten (vgl. Abbildung 4.3.12) schon sehr viele kleine Inseln erkennen. Auch wenn erneut die Höhenunterschiede zwischen Substrat und Insel zum einen stark variieren und zum anderen auch von den erwarteten Werten abweichen, so sind die Ergebnisse so deutlich, dass man die Strukturen als Inseln einer Monolage erkennen kann. Deutlich lassen sie sich nach 30 Minuten

(vgl. Abbildung 4.3.13) erkennen, auch wenn sie dann noch nicht so klar ausgebildet sind, wie es nach mehreren Stunden der Fall ist.

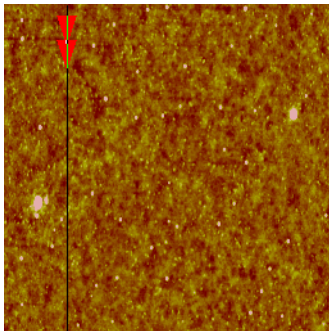
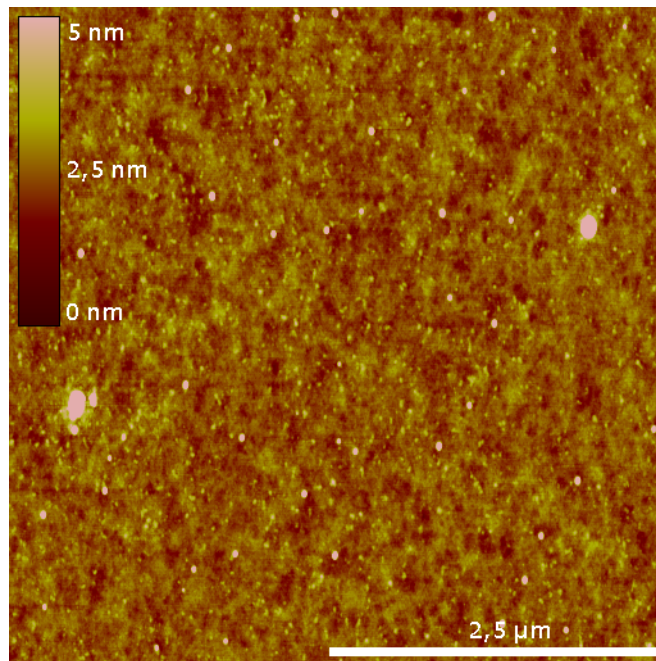
Abbildung 4.3.11: *Self-assembled Monolayers (ODT) in DCE (5 min)*

Behandlung:

*HF-Tauchbad: 40 s, 50 %;
1 mmol ODT (Thiol) in DCE (LM), für 5 min (Glovebox)*

Ergänzende Angaben: *helle weiße Punkte (10-100 nm) sind Verunreinigungen*

Beurteilung: *Inseln (gelbe Punkte) möglicherweise vorhanden; Höhe entspräche Winkel von 30°*



Vertikale Distanz: 1,27 nm

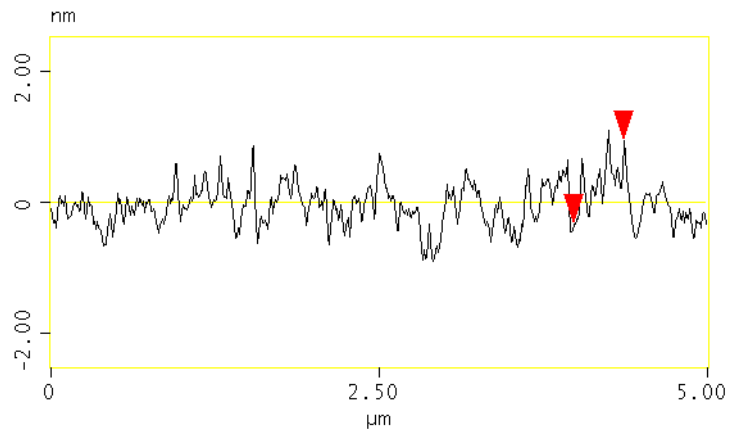


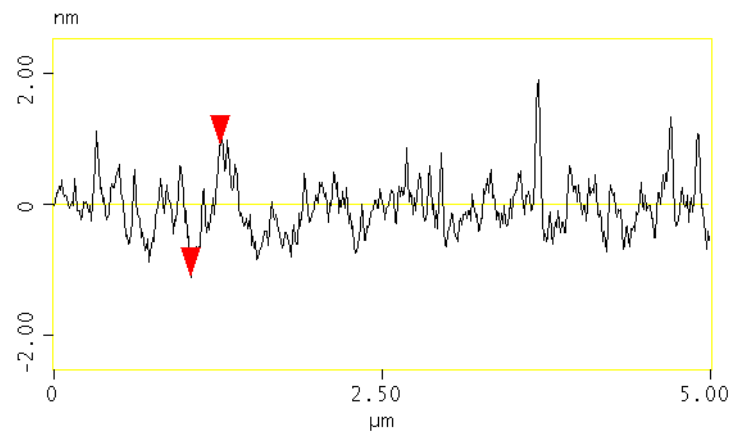
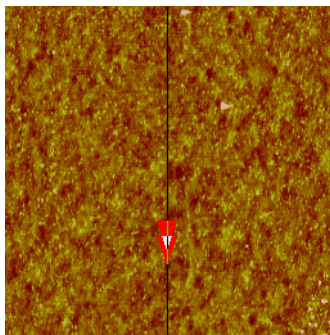
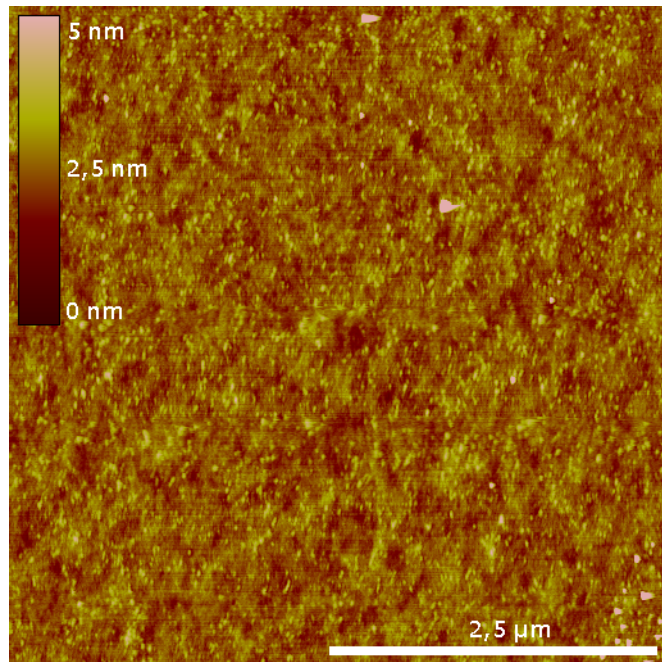
Abbildung 4.3.12: Self-assembled Monolayers (ODT) in DCE (10 min)

Behandlung:

HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol ODT (Thiol) in Dichlorethan (LM) für 10 min (Glovebox)

Ergänzende Angaben: helle weiße Punkte (10-100 nm) sind Verunreinigungen

Beurteilung: Erhebungen entsprechen in Höhe und Form erwarteten Inseln, Winkel ca. 60°



Vertikale Distanz: 2,01 nm

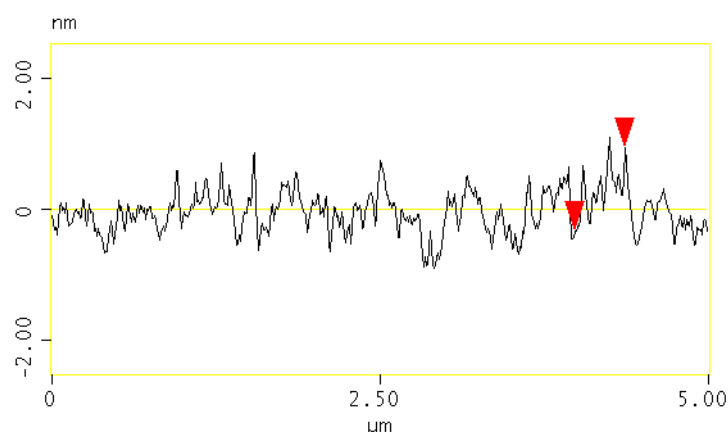
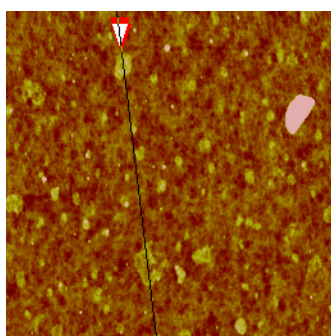
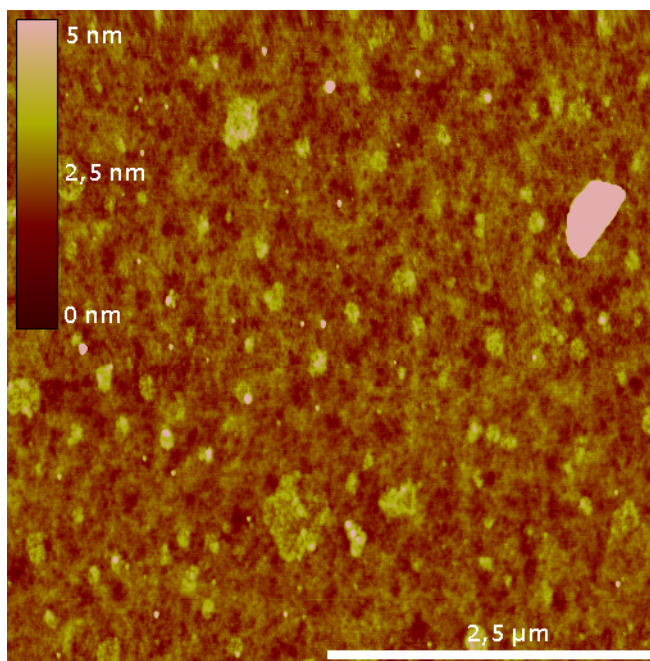
Abbildung 4.3.13: *Self-assembled Monolayers (ODT) in DCE (30 min)*

Behandlung:

*HF-Tauchbad: 40 s, 50 %;
1 mmol ODT (Thiol) in Dichlorethan (LM) für 30 min (Glovebox)*

Ergänzende Angaben: *helle weiße Punkte (10-100 nm) sind Verunreinigungen*

Beurteilung: *Erhebungen entsprechen in Höhe und Form erwarteten Inseln, Winkel ca. 45°*



Vertikale Distanz: *1,77 nm*

Leider war es bei dieser Versuchsreihe nicht möglich, Abbildungen von Substraten zu erhalten, die deutlich länger in Lösung waren als die in Abbildung 4.3.13. Daher lässt es sich auch bei diesen Ergebnissen nur schwer sagen, warum wenige Bruchstücke erfolgreich, andere aber nicht erfolgreich vermessen werden konnten. Letztendlich muss man feststellen, dass die Untersuchung der *self-assembled Monolayers* auf Germanium mithilfe des Rasterkraftmikroskops zwar gelegentlich gelang, dies jedoch eher die Ausnahme als die Regel war und es nicht klar wurde, wann man in der Lage war, Inseln abzubilden und wann dies nicht gelang. Ferner konnte nicht geklärt werden, ob dies an den präparierten Proben oder an der Methode lag.

In einer letzten Versuchsreihe wird noch einmal deutlich, dass es durchaus möglich ist, dass die Messmethode einen Anteil an den sehr schwer zu erzielenden Ergebnissen hat-

te. Bei einer entsprechend präparierten Probe mit fluorierter Kopfgruppe gelang die Abbildung 4.3.14. Es ist gut zu erkennen, dass sich innerhalb der Abbildung nicht überall Inseln in gleicher Deutlichkeit herausstellen. Während im mittleren Teil der Abbildung die Inseln gut zu sehen sind, erscheinen sie im oberen Teil unscharf und sind im unteren Teil der Abbildung nur zu erahnen. Die Messung erfolgte von oben bis unten jedoch mit der gleichen Spitze unter den exakt gleichen Bedingungen, was schon systemimmanent ist, da die Software eine Veränderung der Messparameter mit dem Abbrechen der Aufzeichnung quittiert.

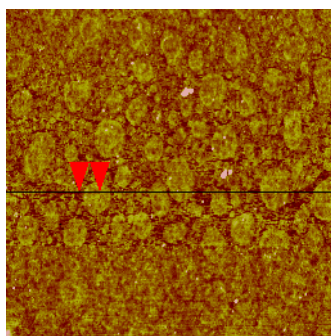
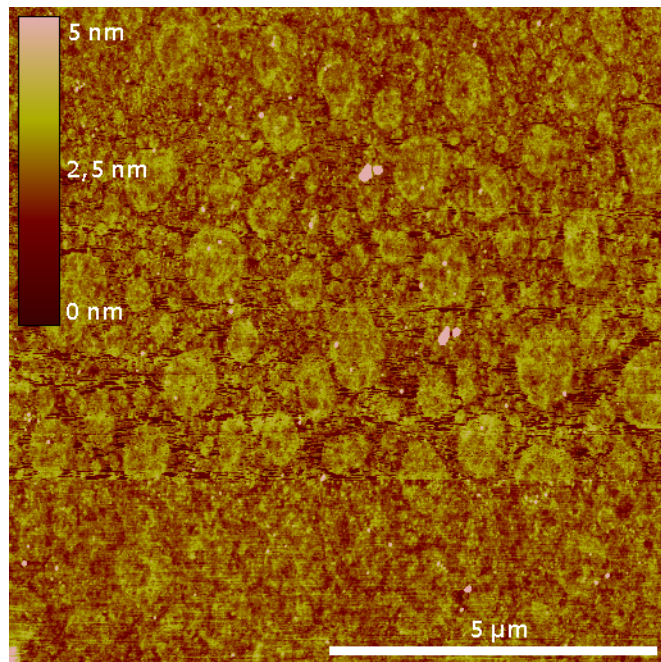
Abbildung 4.3.14: *Self-assembled Monolayers (MUTFA) in DCE*

Behandlung:

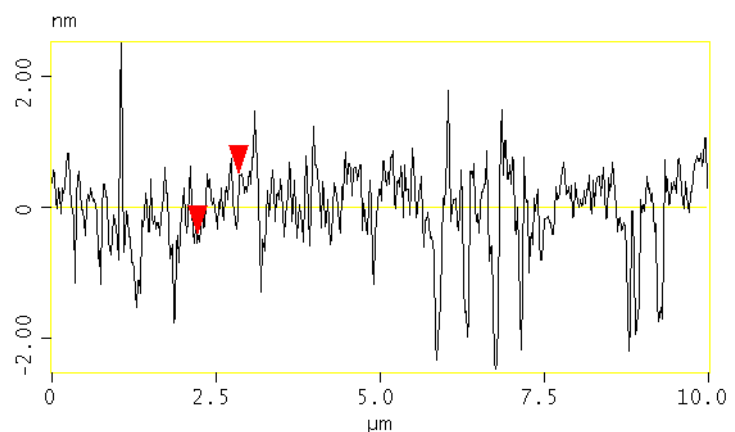
HF-Tauchbad: 5 min, 2 %; 1 mmol MUTFA (Thiol) in Dichlorethan (LM) für 12 h (Glovebox)

Ergänzende Angaben: *wenige Verunreinigungen*

Beurteilung: *Inseln deutlich nur in Teilen des Bildes zu erkennen; Form entspricht erwarteten Inseln, Höhe ist etwas geringer, entspricht Winkel von ca. 30°*



Vertikale Distanz: *0,92 nm*



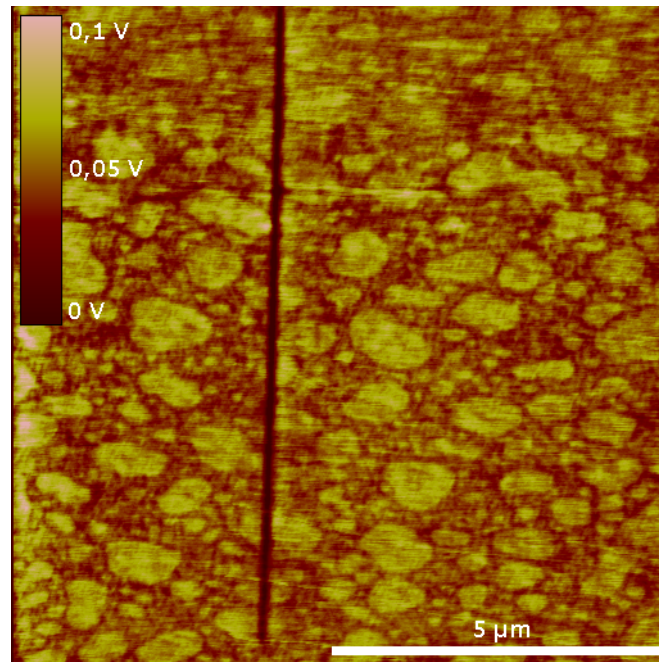
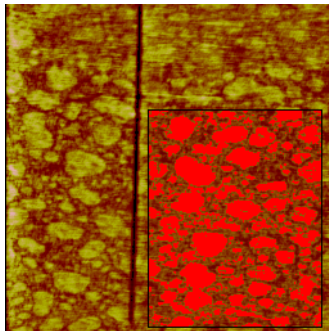
Was die Veränderung nun ausgemacht hat, lässt sich nur vermuten. Es könnten äußere Einflüsse gewesen sein (Temperatur, Stoß) die die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche verändert haben, so dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und O-

berfläche nachließ. Unabhängig vom Grund dieser Veränderung des Messergebnisses, stellt sich jedoch natürlich die Frage, ob es dann nicht auch möglich wäre, dass diverse Abbildungen deswegen keine Inselstrukturen zeigen, weil trotz perfekt eingestellter Messparameter die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche dies nicht hergab.

noch zu Abbildung 4.3.14

Anderer Messmodus: Frictionmode (Contactmode), basiert auf der Reibung zwischen Spitze und Oberfläche. Inseln sind fast überall deutlich zu erkennen. Keine Aussage über Höhenunterschiede möglich.

Bedeckung (rot):
55 %



Aus diesem Grund wurde die gleiche Probe nochmals mit einem anderen Modus, dem *Frictionmode*, der im *Contactmode* ausgeführt werden kann, vermessen. Hierbei wird nicht die Höhenstruktur der Oberfläche sondern die Reibung der Spitze bei Überrastern der Oberfläche dargestellt. Eine stärkere Reibung wird in dem Bild als hellere Stelle gezeigt. In diesem Modus lassen sich auf dem größten Teil der Abbildung deutlich die Inselstrukturen zeigen. Prinzipiell eignet sich der Kontaktmodus zum Vermessen von weichen Oberflächen nicht, da die starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Spitze zur Beschädigung führen kann.

Daher war die Probencharakterisierung im Rahmen dieser Arbeit auf den Tapping-Modus ausgerichtet. Dies geschah in der Annahme, dass, wenn Monolagen vorhanden sind, diese auch im Tappingmodus sicher detektiert werden und vor dem Hintergrund, dass Messungen im *Tappingmode* ggf. die Monolagen hätten beschädigen können. Rückblickend lässt sich feststellen, dass diese Entscheidung an manchen Stellen möglicher Weise einen Erkenntnisgewinn verhindert hat. Zukünftig könnte es sich als sinnvoll erweisen, Proben zunächst mit dem *Tappingmode*, und anschließend mit dem *Fric-*

tionmode zu vermessen. Da eine spektroskopische Charakterisierung der Proben nach den AFM-Aufnahmen ohnehin nicht mehr möglich bzw. sinnvoll ist, wäre dann ggf. eine Zerstörung der Monolage während der Messung akzeptabel. Ein nachträgliches Messen der Proben im *Frictionmode* nach mehreren Tagen oder Wochen hingegen ist nicht sinnvoll, da Kontaminationen zu diversen Messartefakten führen würden. Es ist integraler Bestandteil einer Forschungsarbeit, dass ein erzielter Wissenszuwachs sich oftmals nicht mehr rückwirkend berücksichtigen lässt, so ist es z.B. nicht auszuschließen, dass die in Abbildung 4.2.15 gezeigte Oberfläche wohl ein Inselwachstum aufweist, es sich aber im *Tappingmode* des Rasterkraftmikroskops nicht darstellen ließ.

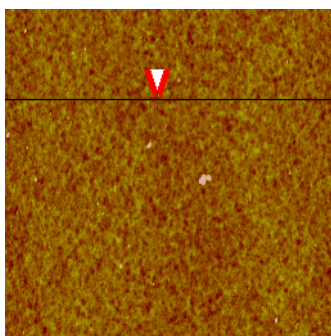
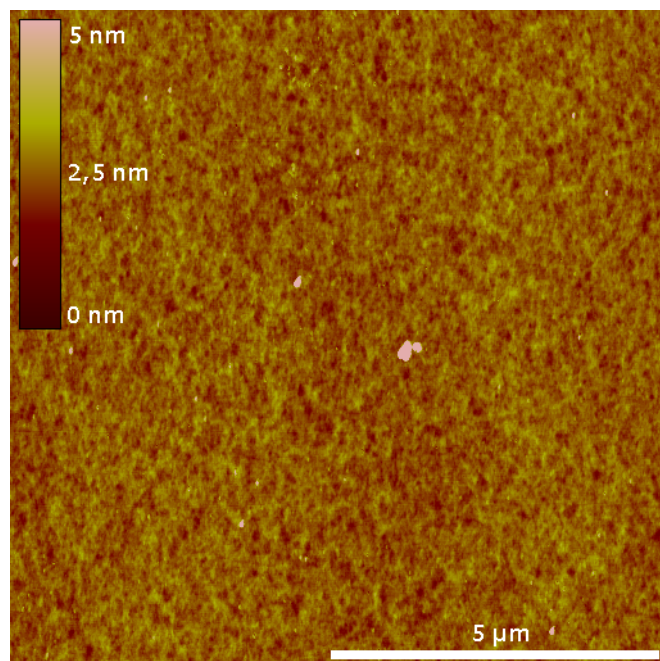
Abbildung 4.3.15: keine (?)
self-assembled Monolayers

Behandlung:

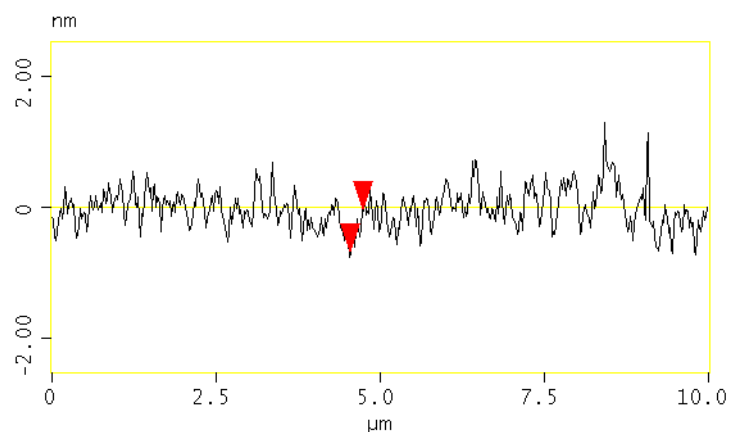
HF-Tauchbad: 5 min, 2 %;
1 mmol MUTFA (Thiol) in
Dichlorethan (LM) für 24 h
(Glovebox)

Ergänzende Angaben: kaum
Verunreinigungen

Beurteilung: sehr regelmäßige
Struktur, jedoch keine Inseln
zu erkennen.



Vertikale Distanz: 0,64 nm



Fazit:

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass es durchaus möglich war, Inseln des Wachstums von *self-assembled Monolayers* auf Germanium mit dem Rasterkraftmikro-

skop zu detektieren. Da diese Ergebnisse jedoch schwer reproduzierbar waren, war es wichtig, neben der Messung mit dem Rasterkraftmikroskop noch andere (spektroskopische) Messmethoden zu etablieren. Nur so war es möglich, aus den erzielten Ergebnissen der Rasterkraftmikroskopie sinnvolle Schlüsse zu ziehen. Unumstritten ist, dass sich letztendlich nach diesen Ergebnissen mindestens so viele Fragen stellen, wie beantwortet wurden. Dies ist aber gerade vor dem Hintergrund, dass über die Präparation von *self-assembled Monolayers* auf Germanium so wenig bekannt war und dieses Thema neu in der Arbeitsgruppe etabliert wurde, immanent und die hier dargestellten Ergebnisse können als ein Schritt in die richtige Richtung gesehen werden.

In einem nächsten Schritt, in dem nicht mehr die Frage **ob**, sondern **wie** die Moleküle Monolagen aufbauen, zu beantworten ist, ist es nun durch die gewonnenen Ergebnisse möglich, auf diesen Erfolgen aufzubauen z.B. auch in einem anderen Messmodus wie dem *Frictionmode*, weitreichendere Ergebnisse zu erzielen.

4.3.2.2. XPS

Begleitend zu den Rasterkraftmessungen wurden viele Proben auch mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) vermessen, die in Ergänzung wertvolle Informationen lieferte. Da die Nachweisgrenze für Schwefel wegen des geringen Wirkungsquerschnitts bei der verwendeten Apparatur im Bereich von 10^{14} Atome/cm² liegt, was in etwa einer Monolage entspricht, musste vor allem das Probenhandling so gestaltet werden, dass die Detektion des Schwefels überhaupt möglich war. Das Signal-Rausch-Verhältnis lag im besten Fall bei ca. 3:1, was die Interpretationsfähigkeit der Spektren einschränkte. Die Detektion eines Atoms aus der Kopfgruppe gelang ebenfalls nur einige Male. Mit dem Zugang zu den deutlich empfindlicheren Messmethoden bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt verloren die XP-Spektroskopie an Bedeutung für die Interpretation der Ergebnisse. Im Folgenden sollen die wichtigsten Spektren dargestellt und interpretiert werden. Auf Messungen von Proben, die identisch präpariert und mit anderen Methoden vermessen wurden, wird jeweils verwiesen.

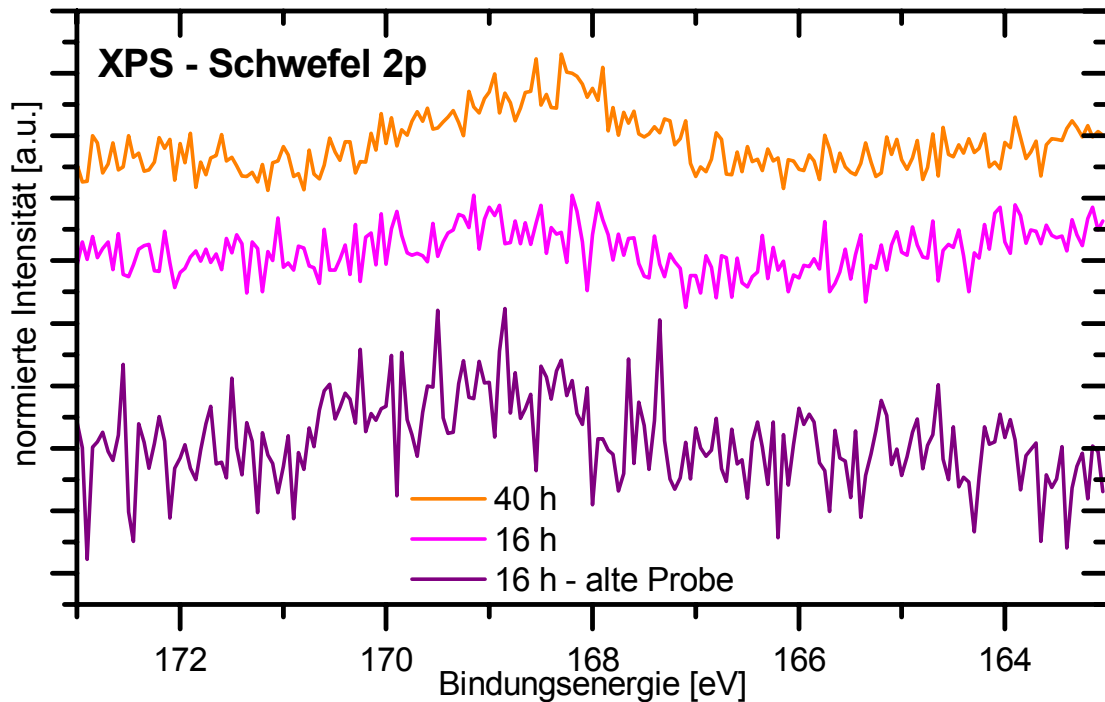


Abbildung 4.3.16: Schwefel 2p XP-Spektrum

Zusammenstellung von drei Proben einer frühen Versuchsreihe. Behandlung: HF-Tauchbad: 10 s, 50 %; 1 mmol UDT (Thiol) in Hexan (LM) für 16 h (Laborbank). „alte Probe“ wurde auch mit AFM vermessen (vgl. Abbildung 4.3.4), zeigt dort Inseln, im XPS aber praktisch kein Schwefelsignal.

Abbildung 4.3.16 zeigt ein schwaches Schwefelsignal, für eine Probe, die 40 h in thiolischer Lösung war. Bei beiden kürzer in Lösung befindlichen Proben lässt sich kein bzw. kaum ein Signal erkennen, wenngleich die „alte Probe“ exakt die Probe ist, die im AFM Inselwachstum (vgl. Abbildung 4.3.4) zeigte. Dies liegt wohlmöglich an der zwischen AFM und XPS verstrichenen Zeit und der damit einhergehenden Verschmutzung der Oberfläche. Möglicherweise wurde gerade dadurch das schwache Schwefelsignal bis zur Unkenntlichkeit reduziert. Das Signal an sich liegt deutlich zu höheren Bindungsenergien (169 eV) verschoben. Es handelt sich wahrscheinlich um oxidierten Schwefel. Ein Signal bei 163 eV, wie es für Thiole oder Sulfide zu erwarten ist [237], lässt sich, wenn, dann nur erahnen. Die Messung erfolgte nur bis 163 eV und ist daher nicht sehr aussagekräftig. Alle zukünftigen Messungen wurden auch im Bereich des Sulfid-Schwefels gemessen.

Ein deutlicheres Schwefelsignal im erwarteten Energiebereich lässt sich in Abbildung 4.3.17 erkennen, wo sowohl Proben mit fluorierter als auch mit Phosphatkopfgruppe,

die einige Tage in Lösung waren, untersucht wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass unter dem breiten Peak zwei bzw. vier Peaks liegen. Jedes Schwefelsignal unterliegt einer Spinn-Bahn-Aufspaltung von 1,18 eV. $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Peak liegen im Intensitätsverhältnis von 1:2 vor. Im Spektrum ist gebundener und ungebundener Schwefel zu sehen. Der ans Ge gebundene Schwefel ist im Vergleich zum ungebundenen Thiol zu niedrigeren Energien verschoben. Dies lässt sich durch die höhere Elektronegativitätsdifferenz zwischen Germanium und Schwefel ($EN_S 2,6 - EN_{Ge} 2,0 = EN_{\Delta} 0,6$) als beim Thiol ($EN_S 2,6 - EN_H 2,2 = EN_{\Delta} 0,4$) und die leichtere Polarisierbarkeit des Germaniums begründen und ist auch so in der Literatur dokumentiert [237, 258].

Im Spektrum überlagern sich daher der $2p_{3/2}$ Peak des ungebundenen und der $2p_{1/2}$ Peak des gebundenen Schwefels. Der $2p_{1/2}$ Peak des ungebundenen Schwefels sorgt für die Flake bei 165 eV. Dieses XP-Spektrum weist die gleichzeitige Anwesenheit von gebundenem und ungebundenem Schwefel auf der Germaniumoberfläche nach. Die ungebundenen Moleküle sind nur physisorbiert und würden sich evtl. durch noch intensiveres Abspülen der Probe nach der Präparation entfernen lassen [258].

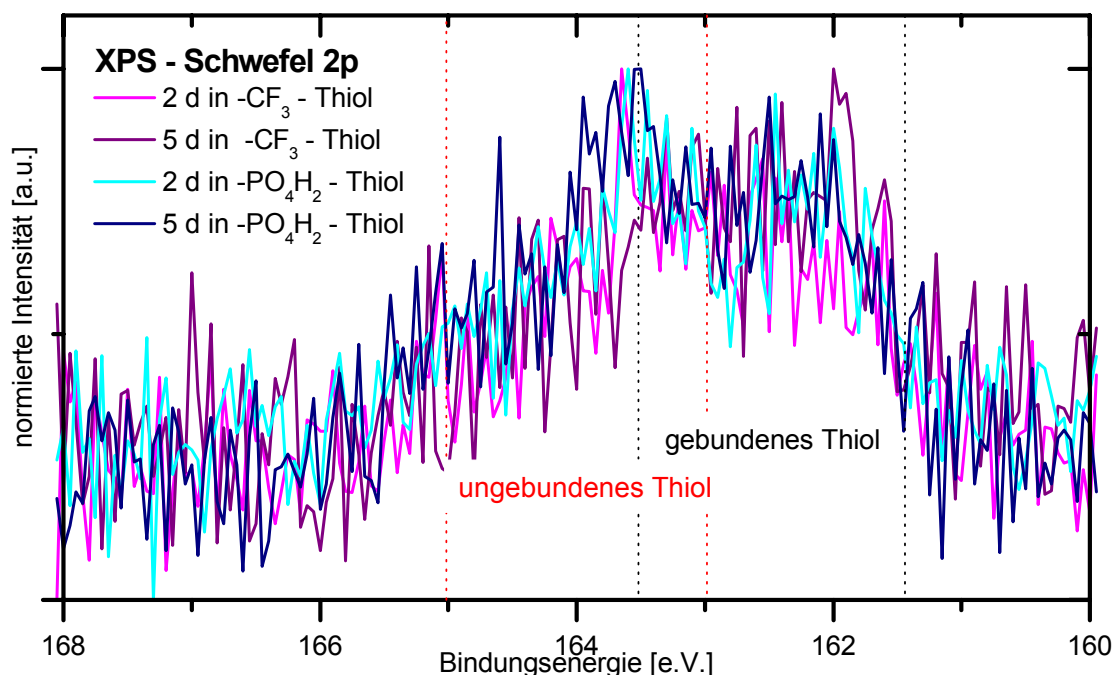


Abbildung 4.3.17: Schwefel 2p XP-Spektrum (MUTFA)

Spektren von vier direkt nach der Präparation vermessenen Proben. Behandlung: HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol MUTFA und MUPS (Thiol) in Dichlorethan (LM) für mehrere Tage in der Glovebag entsprechend der Legende.

Vor dem Hintergrund der Fragestellung, wie schnell die Selbstorganisation der Monolagen erfolgt, wurden mithilfe der XPS auch Proben untersucht, die nur eine kurze Zeitdauer in thiolischer Lösung waren. Auch wenn selbst die qualitative Interpretation des Ergebnisses aufgrund des schwachen Schwefelsignals schwierig ist, so lässt sich in Abbildung 4.3.18 deutlich erkennen, dass auch schon nach kurzer Zeit (1 min, 1 h) Thiole auf der Oberfläche vorhanden sind. Das Schwefel-Signal ist allerdings für diese Proben so schwach, dass eine Bestimmung der Bindung zwischen Schwefel und Germanium nicht möglich ist. Der sehr breite Peak deutet allerdings auch bei den kurz eingelegten Proben auf Schwefel, der an Germanium gebundenen ist, hin. Deutlich wird dies aber erst bei der Probe, die 12h in Lösung war, deren Signal nur wenig schwächer als das Signal der Probe ist, die 48h in Lösung war. Bei beiden letztgenannten Proben sind deutliche zwei Peaks zu sehen, die dem gebundenem und dem ungebundenem Schwefel entsprechen. Zusätzlich ist auch die $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$ Aufspaltung gut zu erkennen. Man kann davon ausgehen, dass der $2p_{1/2}$ Peak des gebundenen Thiols mit dem $2p_{3/2}$ Peak des ungebundenen Thiols überlagert ist. Da nach 48 h der $2p_{3/2}$ Peak des gebundenen Schwefels so hoch wie der $2p_{1/2}$ des gebundenen und der $2p_{3/2}$ Peak des ungebundenen Schwefels, kann man davon ausgehen, dass nach dieser Zeit Zahl der ans Germanium gebundenen Thiole überwiegt.

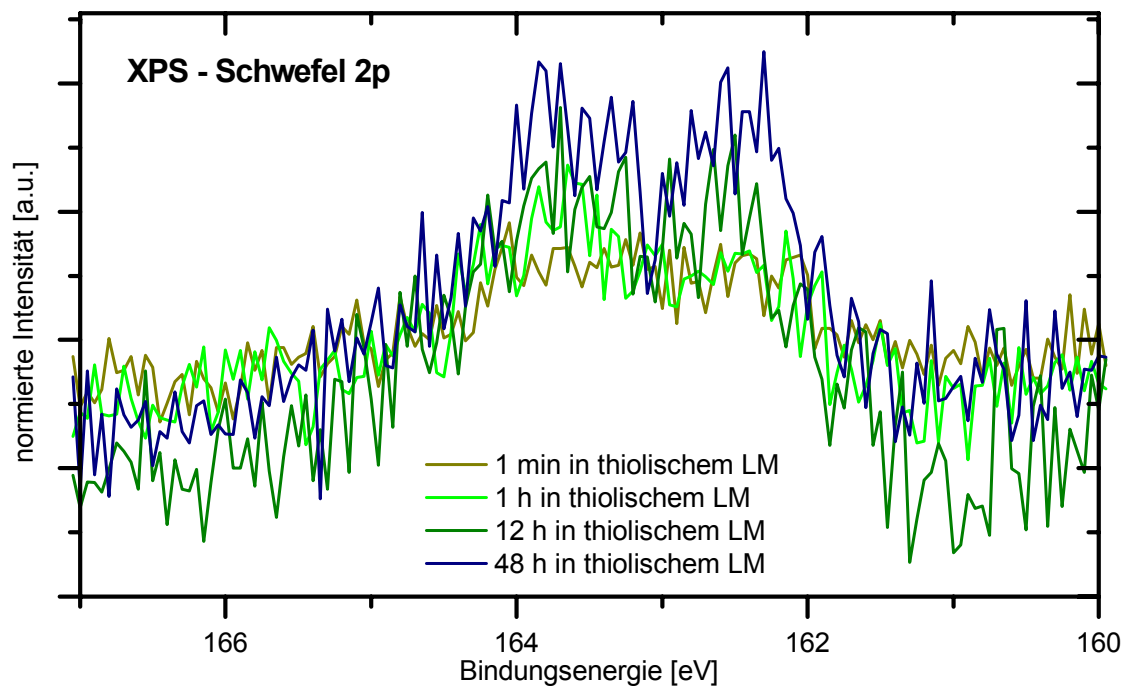


Abbildung 4.3.18: Vier Schwefel 2p XP-Spektrum (MUPS)

Spektren von direkt nach der Präparation vermessenen Proben. Behandlung: HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol MUPS (Thiol) in Dichlorethan (LM) für div. Zeiten entsprechend der Legende in der Glovebag.

Im Zusammenhang mit anderen Messmethoden gewann im Laufe der Arbeit die Detektion der Kopfgruppe immer größere Bedeutung. Daher wurden für diverse Messreihen Moleküle ausgesucht, die ein Atom in der Kopfgruppe enthalten, das man mit röntgenspektroskopischen Methoden, also auch der XPS, detektieren kann. Gerade um Erfahrung im Umgang mit diesen Molekülen zu erhalten, wurden auch XP-Spektren aufgezeichnet. Hier zeigte sich, dass die fluorierte Kopfgruppe prinzipiell detektierbar ist, dass es aber im Umgang mit dieser großer Sorgsamkeit bedarf. Auffällig in den Spektren in Abbildung 4.3.19 ist, dass die Probe, die drei Tage länger in der thiolischen Lösung war als die andere untersuchte Probe, ein schwächeres Fluorsignal aufzeigt, das nahezu im Rauschen untergeht. Dieses Ergebnis wurde später auch durch andere Methoden bestätigt und lässt unterschiedliche Schlüsse zu. Es stellt sich also die Frage, warum eine Probe, die länger in Lösung verweilt, scheinbar eine geringere Bedeckung der Oberfläche mit Thiolen aufweist.

Zunächst wurde die These aufgestellt, dass das Alter der Lösung vor dem Einbringen der Probe für die Kinetik der Selbstorganisation eine Rolle spielt. Da im diskutierten Fall die Probe, die kürzere Zeit in Lösung war, in eine bereits drei Tage gereifte Lösung eingebracht wurde, wäre diese Erklärung hier plausibel. Auch wenn solche Alterungseffekte für Lösungen im Zusammenhang mit *self-assembled Monolayers* auf Silicium in der Literatur diskutiert werden [259], konnte im Rahmen dieser Arbeit keine ausreichende Menge von Hinweisen gesammelt werden, die diese These stützen. Bei der Alterung der Lösung verändert sich sicherlich die Menge an gelöstem Sauerstoff und ggf. auch des Wassers, selbst wenn die Arbeiten in einer Glovebox durchgeführt wurden. Da sowohl das HF-Tauchbad in der Glovebox erfolgte, als auch die Rahmenbedingungen sicherlich nur eine Sauerstoff- und Wasser-arme Atmosphäre ermöglicht haben, muss diese mögliche Veränderung des Wasser- und Sauerstoffgehalts in der Lösung beachtet werden. Inwieweit sich der höhere Anteil von Sauerstoff und/oder Wasser in einer gealterten Lösung bei dem Prozess der Selbstorganisation positiv auf die Kinetik auswirken sollte, ist jedoch unklar. Im Gegenteil wäre es eher zu erwarten gewesen, dass sich dies negativ auf die Wasserstoff-terminierte Germaniumoberfläche auswirkt und diese passiviert.

Eine andere These, die als wahrscheinlicher angenommen werden kann, ist, dass die Kopfgruppe selbst in dem als unvollständige Monolage angeordneten Molekül immer noch als Abgangsgruppe fungieren kann, so dass sich nach einer längeren Einlegezeit

zwar nicht die Anzahl an Molekülen der Monolage, wohl aber die Anzahl der detektierbaren Kopfgruppen reduziert hat. Dies würde erklären, warum die Proben, die fünf statt nur zwei Tage eingelegt wurden, ein deutlich reduziertes Fluorsignal zeigen.

Möglich wäre auch, dass zufälligerweise das länger eingelegte Molekül anders behandelt und besser von physisorbierten Molekülen befreit wurde. Da die Ergebnisse unterschiedlicher Methoden jedoch die Erkenntnis des geringen Signals der 5-Tagesprobe reproduzieren, ist diese Annahme nicht wahrscheinlich.

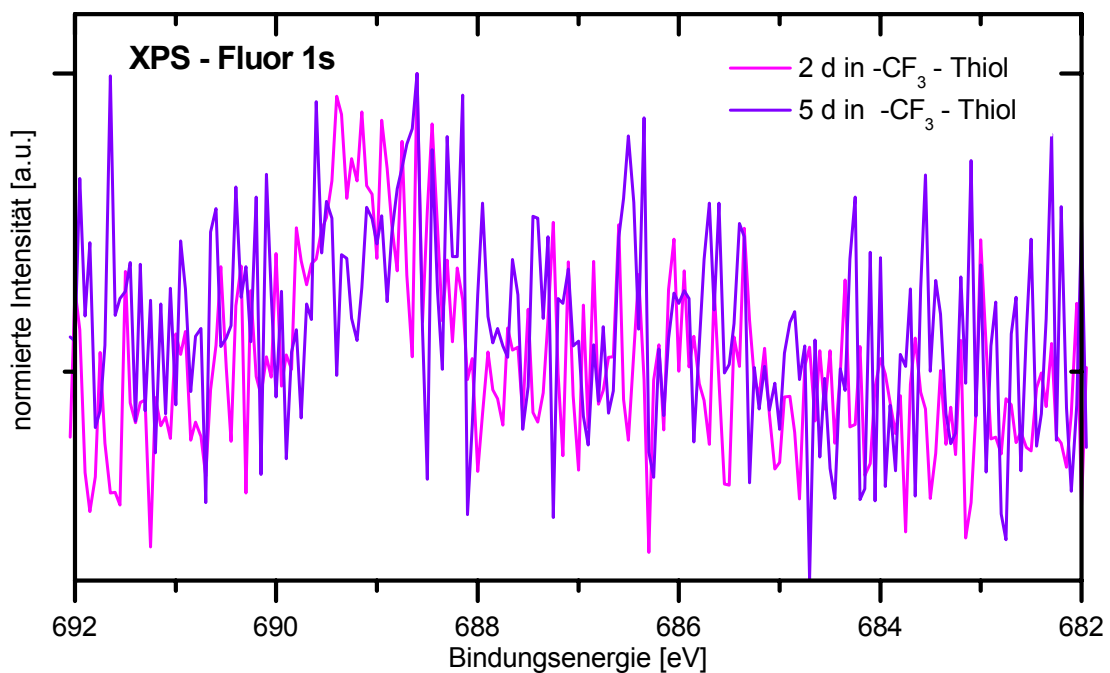


Abbildung 4.3.19: Fluor 1s XP-Spektrum

Spektren von zwei direkt nach der Präparation vermessenen Proben. Behandlung: HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol MUTFS (Thiol) in Dichlorethan (LM) zwei bzw. fünf Tage in der Glovebag entsprechend der Legende.

Ein für die längere Einlegedauer deutlicheres Phosphorsignal weist hingegen das Molekül mit Phosphatkopfgruppe auf. Dies entspricht den Erwartungen, da eine längere Einlegedauer zu einer höheren Ordnung auf der Substratoberfläche führen sollte. Dies wiederum lässt es zu, dass sich mehr Moleküle anlagern, die dann auch mit einem stärkeren Signal zu detektieren sein sollten, wie es hier der Fall ist, wie Abbildung 4.3.20 zeigt. Auch dieses Ergebnis stützt die These, dass die fluoridierte Essigsäure bei der vorgenannten Fünftages-Probe häufiger als Abgangsgruppe von der Monolage verschwand und daher nicht mehr detektierbar war.

Dass das Phosphorsignal, das man beim elementaren Phosphor bei 131 eV, beim Phosphat bei 132-133 eV erwartet [237], in diesem Fall erst bei 134 eV zu sehen ist, lässt den Schluss zu, dass eine Kondensation der Phosphate zu Oligophosphaten stattgefunden hat, zumal dieser Wert durch die Messung, die in Abbildung 4.3.21 gezeigt wird, ebenfalls bestätigt wurde. Eine Vernetzung des Phosphats verschiebt das Signal hin zur höheren Energie. Bei der Kondensation wird H_2O abgespalten: Das Diphosphat weist 7 Sauerstoffatome auf, die den zwei Phosphoratomen Elektronen entziehen. Da zwei Wasserstoffatome weniger vorliegen, die Elektronen beisteuern, werden die Phosphoratome positiver und damit schwerer zu ionisieren.

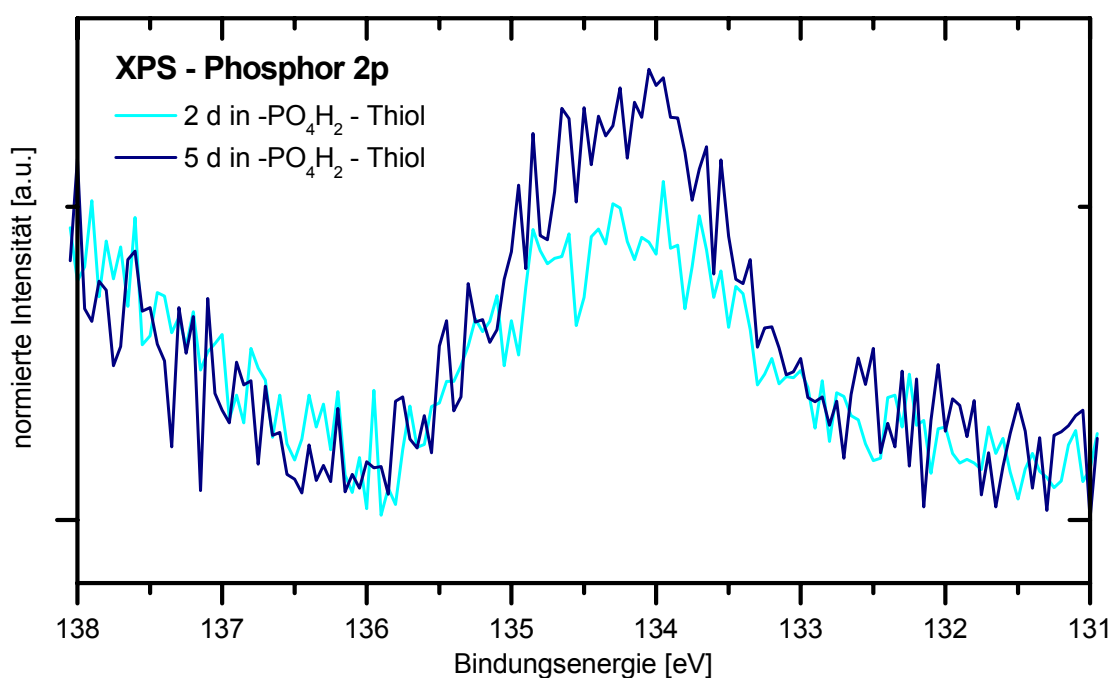


Abbildung 4.3.20: Phosphor 2p XP-Spektrum (lange Dauer)

Spektren von zwei direkt nach der Präparation vermessenen Proben. Behandlung: HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol MUPS (Thiol) in Dichlorethan (LM) zwei bzw. fünf Tage entsprechend der Legende in der Globebag.

Ein vergleichbares Ergebnis einer anderen Messreihe zeigt Abbildung 4.3.21. Untersucht und dargestellt wurden Proben, die zum Teil nach nur sehr kurzer Zeit wieder aus der Lösung geholt wurden, wie es auch schon im Zusammenhang um Abbildung 4.3.18 beschrieben wurde. Ähnlich wie beim Schwefel-XPS lässt sich auch das Phosphorsignal erst bei der Probe, die eine Stunde in der thiolischen Lösung mit Phosphat-

Kopfgruppe war, erkennen. Deutlich ausgeprägt ist das Signal erst nach 12 h, der Unterschied zu der Probe die 48h in Lösung war, ist nicht signifikant.

Ein Vergleich der Intensitäten zwischen den beiden Proben, die 48h in Lösung waren, ist nicht möglich, da keine absolute Kalibrierung der Intensität möglich ist. Alle Ergebnisse sind zwar auf das Germaniumsignal normiert, das als Substratsignal innerhalb einer Messreihe als konstant angesehen werden kann. Für Messreihen, die nicht am gleichen Tag vermessen wurden, gilt dies aufgrund variabler Geräteparameter, die nicht Teil der Messung sind, nicht.

Mit anderen röntgenspektroskopischen Methoden wurde der Phosphor dieser Monolage nicht erfolgreich vermessen. Dies ist hauptsächlich einem Germanium-Streupeak, der knapp neben dem Phosphor liegt, geschuldet.

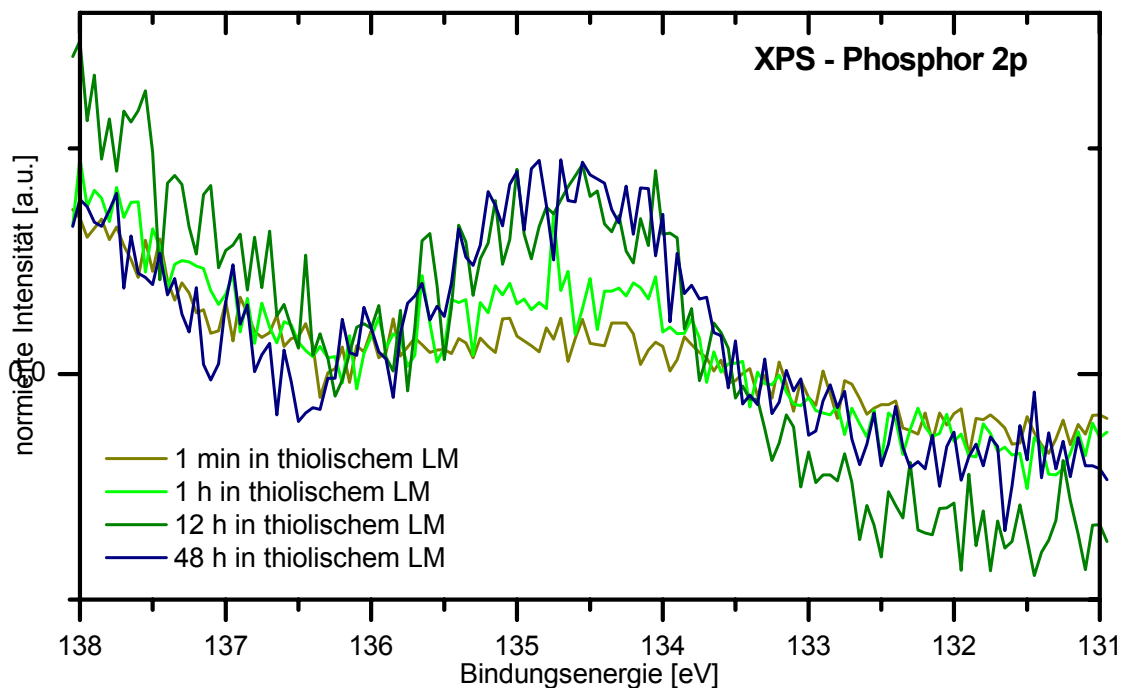


Abbildung 4.3.21: Phosphor 2p XP-Spektrum (kurze Dauer)

Spektren von vier direkt nach der Präparation vermessenen Proben. Behandlung: HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol MUPS (Thiol) in Dichlorethan (LM) für die Dauer entsprechend der Legende in der Globetabag.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse der XPS-Messung folgendermaßen interpretieren. Während sich die Detektion der Monolagen mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie nicht einwandfrei und reproduzierbar darstellte, gelang die Detektion der *self-*

assembled Monolayers mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie gut. Auch wenn das Schwefelsignal von unter einer Monolage nah an der Nachweisgrenze der eingesetzten Methode lag, so war es dennoch möglich, die Existenz von Molekülen auf dem Germanium nachzuweisen. Dies war für den Fortschritt der Arbeit erfolgskritisch und dieser „*Proof of Concept*“ untermauerte den Antrag für sich anschließende Messungen an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II. Dennoch blieben auch bei der XPS-Messung noch viele Fragen offen. Der Versuch einer winkelabhängigen Messung der Monolagen blieb z.B. genauso erfolglos, wie auch die Zeitabhängigkeit der Selbstorganisation mit XPS nicht beantwortet werden konnte. Erschwerend kam sicherlich hierbei hinzu, dass die Präparation entweder außerhalb der eigentlichen Laborbedingungen am Ort der Messung erfolgen musste oder aber die Proben zwischen Präparation und Vermessung transportiert werden mussten. Beide Vorgehensweisen waren suboptimal.

Gerade der vermutete Aspekt der Vernetzung der Phosphatkopfgruppen könnte in weiteren Messungen noch genauer verfolgt werden, ebenso wie es auch möglich wäre, die Kinetik der Selbstorganisation über die Signalintensität zu untersuchen. Hierzu wäre es auch sehr interessant, das Substrat in Lösungen einzubringen, die unterschiedliche Thiolkonzentrationen aufweisen. Dies ist einer der Ansätze, die im Ausblick betrachtet werden sollen.

4.3.2.3. TXRF

Wie im Kapitel 3.2.3 (vgl. Seite 73) beschrieben, wurden alle NEXAFS-, GIXRF- und TXRF-Messungen unter den gleichen Bedingungen in den Labors der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) am Elektronenspeicherring BESSY II durchgeführt.

Durch die referenzfreie Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz war es möglich, die Bedeckung der Oberfläche mit bestimmten Atom-Sorten zu untersuchen und die Mengen zu quantifizieren. Dies lässt insbesondere Rückschlüsse auf die Quantität der Bedeckung des Substrats mit dem jeweiligen Molekül zu.

Zum einen wurde die Menge Fluor, die nach der Entfernung der passivierenden Oxidschicht durch das Flusssäuretauchbad bzw. nach der Präparation der Monolage des Moleküls mit fluorierter Kopfgruppe vorhanden ist, bestimmt. Als Vergleichswert wurde eine Monolage des gleichen Moleküls (MUTFA, vgl. Abbildung 4.3.2 bzw. Tabelle 4.6)

auf (111) Gold präpariert und gemessen. Die Werte sind in der Tabelle gegenübergestellt.

Man kann davon ausgehen, dass die Monolage auf Gold vollständig, also zu 100 % ausgebildet ist. Dies führt zu der Annahme, dass sich der Schwefel als Ankergruppe an jedes ca. fünfte bis sechste Goldatom bindet. Davon ausgehend, dass dies beim Germanium ähnlich ist, kann man hier ebenfalls entsprechend Bedeckungen errechnen, wie sie in der Tabelle 4.7 angegeben sind.

Einfluss auf diese Berechnung hat weiterhin das HF-Tauchbad, da hierbei ebenfalls Fluor auf der Germaniumoberfläche zurück bleibt. Betrachtet man beide Extrema, so kann man entweder davon ausgehen, dass das gesamte Fluor, das als HF physikalisch auf dem Germanium adsorbierte, während der Entstehung der Monolage auf der Oberfläche bleibt. So errechnet sich der in der Tabelle als minimaler Prozentsatz der Monolage angegebene Wert. Die andere extreme Möglichkeit ist, dass die HF-Moleküle nach dem Einlegen des Bruchstücks in das polare Lösemittel DCE gelöst werden und von der Oberfläche weg diffundieren. Dann wären alle detektierten Atome dem Thiol zuzuordnen, so dass sich eine maximale Bedeckung errechnen lässt.

Es ist allerdings anzunehmen, dass die Werte zwischen den minimal und den maximal veranschlagten Werten liegen. Gerade bei den nur kurz (1 min bzw. 1 h) in Lösung befindlichen Proben wird die durch TXRF ermittelte Menge Fluor auch erheblich durch das HF-Tauchbad bedingt sein.

Jedoch ist prinzipiell davon auszugehen, dass der Gehalt an Flusssäure auf den Proben, die sich nach dem HF-Tauchbad in einer polaren Flüssigkeit befinden, ständig abnimmt. Diese Annahme wird auch durch Abnahme der Intensität eines Pre-Peaks beim F-NEXAFS unterstützt und wird in Kapitel 4.3.2.5 ausführlich diskutiert. Bei der Berechnung der Bedeckung fließt natürlich mit ein, dass drei Atome der Kopfgruppe jeweils zu einem Molekül gehören.

Präparationsbedingung	Substrat	Menge an Fluor			Ge (100) bzw. Au (111) Oberfläche (At./cm ²)	Bruchteil einer Monolage	
		(ng/cm ²)	(At./cm ²)	(At./cm ²)		min	max.
Oxidentfernung mit HF	40 s	Ge	4,5	1,4 10 ¹⁴	x 6.25x10 ¹⁴	HF noch auf Oberfl.	keine HF auf Oberfl.
<i>self-assembled</i> Monolayers auf Gold	24 h	Au	24	7,6x10 ¹⁴	1,4 x 10 ¹⁵	100 % (keine HF Vorbehand- lung)	
	1 min		4,1	1,3x10 ¹⁴		0 %	38 %
<i>self-assembled</i> Monolayers auf Germanium	1 h		4,7	1,5x10 ¹⁴		2 %	44 %
	24 h	Ge	9,1	2,9x10 ¹⁴	6,25x10 ¹⁴	43 %	85 %
	48 h		7,9	2,5x10 ¹⁴		31 %	73 %
	120 h		5,7	1,8x10 ¹⁴		11 %	53 %

Tabelle 4.7: Menge an Fluor auf Germanium

Diese wurde durch referenzfreie TXRF ermittelt

In einer weiteren Versuchsreihe wurde neben dem Einfluss der Verweildauer in Lösung auch untersucht, ob das Alter der Lösung einen Einfluss auf die Selbstorganisation hat. Unter dem Alter der Lösung versteht man die Dauer, die die Lösung schon präpariert ist, ohne dass sich das Substrat in dieser Lösung befindet. Gerade bei Prozessen, bei denen die Ab- bzw. Anwesenheit von Wasser erfolgskritisch ist, ist eine Abhängigkeit zwischen dem Alter der Lösung und der anschließend ablaufenden Prozesse bekannt [259]. Hierzu wurden Proben präpariert, die 12, 24 und 40 h in der jeweiligen thiolischen Lösung waren. Es gab drei Lösungen, eine wurde frisch angesetzt, die anderen wurden 24 bzw. 48 h vor dem Einlegen der Proben angesetzt und dann luftdicht verschlossen.

Da unter den gegebenen Bedingungen nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich sowohl geringe Mengen Sauerstoff als auch geringe Mengen Wasser in den Lösungen befinden, war es das Ziel dieser Versuchsreihe, ggf. Unterschiede zwischen den Proben erkennen zu können. Erneut wurde die Menge an Fluor durch TXRF ermittelt. Aus den vorangegangenen Versuchen wurde abgeleitet, dass das Fluor, das als Folge des HF-Tauchbads an der Substratoberfläche ist, nach und nach verschwindet und hierfür ein exponentieller Verlauf angenommen. Dies wird auch durch die parallel durchgeführten NEXAFS-Spektren, die ansonsten keine gravierenden neuen Erkenntnisse bringen, bestätigt. Trägt man nun die Menge an Fluor gegen die unterschiedlich lang präparierten Proben auf, so stellt man zum einen fest, dass die Werte einem eindeutigen Trend folgen: je länger die Proben in Lösung sind, desto größer ist die Bedeckung des Substrats. Dies gilt mit einer Ausnahme. Auch wenn aufgrund des sehr beschränkten Zugangs zu Messzeit die Datenlage dünn ist, lässt sich dieser Trend eindeutig erkennen.

Diese Versuchsreihe basiert auf einigen Annahmen und beinhaltet eine nicht zu leugnende Unsicherheit. Dennoch kann man aufgrund der Ergebnisse zweierlei deutlich erkennen:

Zum einen gibt es offensichtlich **keinen** signifikanten Einfluss des Alters der Lösung auf den Prozess des *Self-Assemblys*. Zum anderen scheint im beobachteten Zeitfenster von ein bis zwei Tagen die Menge von Fluor auf der Oberfläche anzusteigen. Dies lässt sich mit einer zunehmenden Ordnung auf der Oberfläche begründen. Diese Ergebnisse können sicherlich nur als Trend interpretiert werden, zeigen aber dennoch sehr deutlich, in welche Richtung weitere Untersuchungen unternommen werden können.

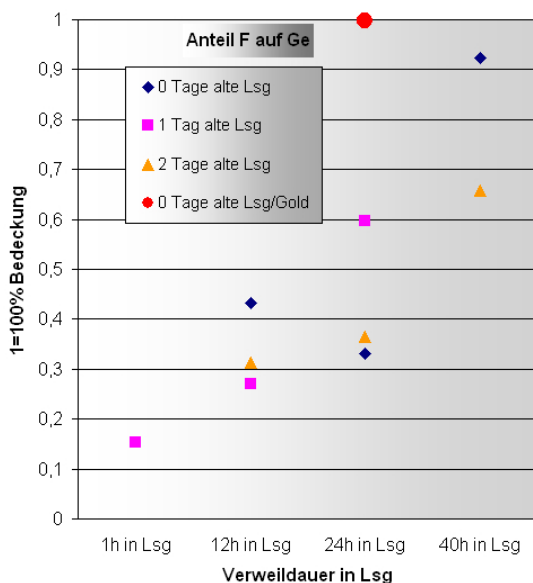


Abbildung 4.3.22: Korrelation von Dauer in Lösung und Bedeckung

Untersucht wurde, inwieweit es einen Zusammenhang zwischen der Verweildauer in Lösung und der Bedeckung des Substrats gibt. Es zeigt sich, dass das Alter der Lösung bevor die Probe eingebracht wird, keine Auswirkung auf die Bedeckung hat. Der HF-Anteil am F-Signal wurde in Abhängigkeit der Zeit eingerechnet. Die Bedeckung anhand der referenzfreien TXRF ermittelt.

In Abbildung 4.3.22 wurde die Menge Fluor pro Fläche auf zehn unterschiedlichen Proben gemessen und als prozentuale Bedeckung des Substrats gegen die Dauer des Tauchbads aufgetragen. In vier Versuchsreihen, wovon eine Reihe mit einer Probe auf Gold als Vergleichsprobe gilt, wurde der Einfluss des Alters der Lösung untersucht. Das Alter der Lösung scheint keinen Einfluss auf das *Self-Assembly* zu haben. Die Behandlung bestand aus dem HF-Tauchbad: 40 s, 50 % und dem Tauchbad in 1 mmol MUPS (Thiol) in Dichlorethan (LM) in der Glovebag.

4.3.2.4. GIXRF

Durch Röntgenfluoreszenz am Glanzwinkel (Grazing Incidence X-Ray Fluorescence, GIXRF) wird es mit Hilfe der Modulation des durch den einfallenden Strahl erzeugten stehenden Wellenfeldes (X-ray standing wave field (XSW)) oberhalb der Probenoberfläche möglich, sowohl die Menge als auch den vertikalen Abstand zwischen sogenannten Marker-Atomen [260] und der Probenoberfläche zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst das Fluoratom, später das Phosphoratom in Kombination mit dem Schwefelatom als Marker benutzt. Das winkelabhängige stehende Wellenfeld wurde mit IMD [234] berechnet, entfaltet und dann an die jeweiligen GIXRF-Kurven gefittet [226, 261]. Hierbei nimmt man, wie schon in Kapitel 2.4.4 beschrieben, zunächst bestimmte Parameter nur grob an und versucht dann durch Optimierung der Parameter einen Kurvenverlauf zu errechnen, der dem gemessenen möglichst nahe kommt. Dieses Verfahren schließt zwar nicht aus, dass Fehlannahmen zu falschen Ergebnissen führen, da aber die gefitteten und die gemessenen Ergebnisse nur mit den letztendlich bestimmten Werten so deutlich übereinstimmen, ist davon auszugehen, dass die Werte mit hoher Sicherheit auch als realistisch angenommen werden können.

GIXRF an F-Kopfgruppe

Wie in Abbildung 4.3.23 zu erkennen, ist es unter Annahme der unten genannten Parameter gelungen, den Kurvenverlauf so zu ermitteln, dass die gefittete und gemessene Kurve im entscheidenden Bereich praktisch übereinstimmen. Diese Anpassung wurde für alle drei dargestellten Messungen vorgenommen, In Abbildung 4.3.23 ist sie lediglich für die Messung der Monolage nach einem Tag exemplarisch dargestellt.

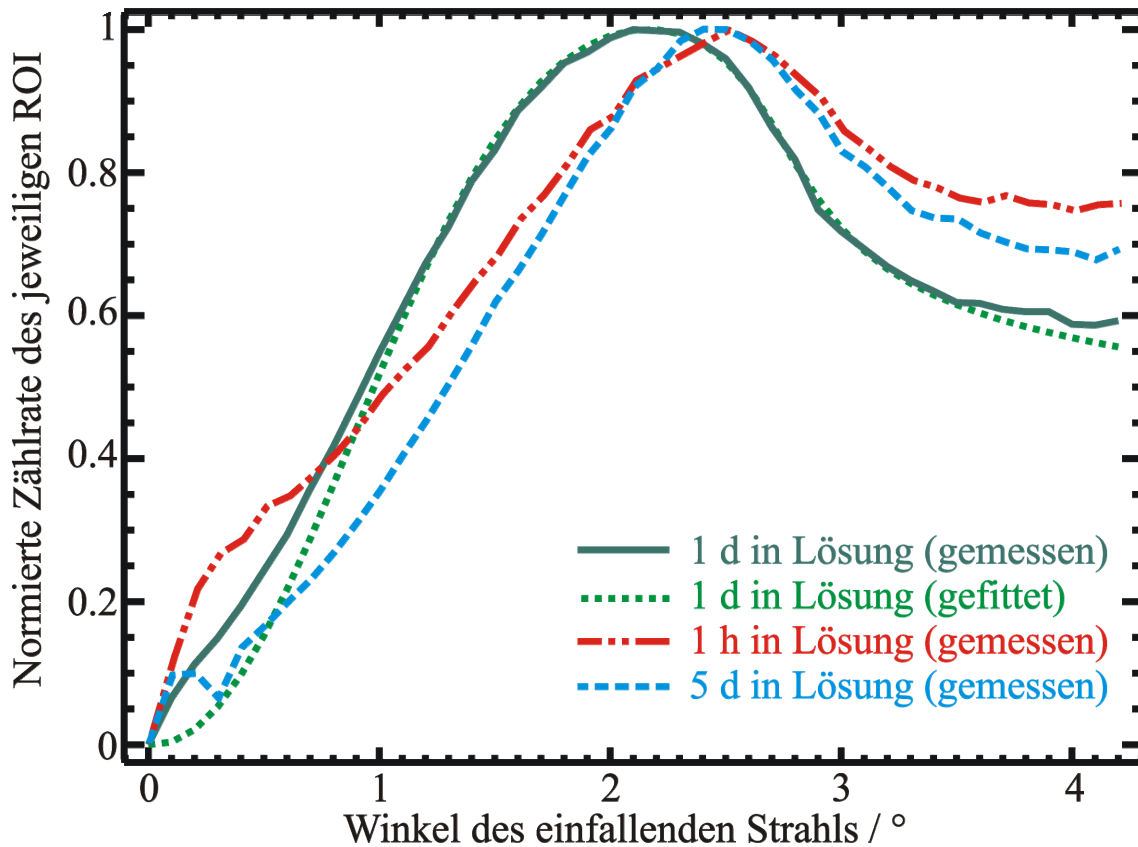


Abbildung 4.3.23: GIXRF-Messung(MUTFA)

Behandlung: HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol MUTFA (Thiol) in Dichlorethan (LM) für die Dauer in der Glovebag entsprechend der Legende. Die vierte Kurve ist der durch die Annahme von unterschiedlichen Parametern erstellte Fit.

Es war bei dieser Berechnung allerdings nicht zu vermeiden, neben stehenden und liegenden Molekülen auch einen Anteil von Molekülen anzunehmen, die weder liegen noch stehen, also eine Art „Hintergrundrauschen“ darstellen.

Die ermittelten Werte werden in Tabelle 4.8 dargestellt.

Präparation	liegende Moleküle	aufgerichtete Moleküle	Hintergrund
1 h in Lösung	54,2 %	5,3 %	40,5 %
24 h in Lösung	48,3 %	14,0 %	37,7 %
48 h in Lösung	55,2 %	14,0 %	30,8 %
120 h in Lösung	88,3 %	0 %	11,7 %

Tabelle 4.8: Verteilung der *self-assembled Monolayers*

Verhältnis zwischen liegenden, aufgerichteten und nicht zuzuordnenden Molekülen anhand der Detektion der Fluoratome im stehenden Wellenfeld oberhalb des Substrats.

Bei der Berechnung kamen folgende Parameter zum Einsatz: die Distanz zwischen fluoriertem Kopfgruppe und Germaniumsubstrat beträgt ca. 1,4 nm, was bei einer Moleküllänge von 1,8 nm einem Verkippungswinkel, also dem Winkel zwischen Oberflächennormale und dem Molekül von ca. 45° entspricht.

Offensichtlich differieren die Belegungswerte, die mit dem AFM gemessen wurden von denen die durch GIXRF ermittelt wurden. Während das AFM eine Bedeckung von ca. 50 % detektierte, liegt die Bedeckung durch den GIXRF-Fit bei knapp über 10%. Das kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen erfolgte die Messung am AFM nur an ausgewählten Stellen, die eine Fläche von maximal 100µm² abdecken. Der einfallende Strahl hat bei einem Winkel von 1° eine Länge auf der Probe von ca. 8 mm und eine Breite, abhängig von Spaltöffnung von ca. 100µm. Der Strahl erfasst also eine Fläche von ca. 1 mm² und ist damit um eine Größenordnung unselektiver. Zum anderen ist auch der Fittingroutine der GIXRF-Messung noch in der Entwicklung. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Berechnung noch kleinere Ungenauigkeiten aufweist.

Auch wenn nicht auf Anhieb ersichtlich ist, weshalb ein so genannter Hintergrund bei der Verteilung der Fluoratome auf der Oberfläche angenommen werden muss, gilt es hierbei zu beachten, dass es gerade am Rande der zunächst als Insel gewachsenen unvollständigen Monolage Moleküle geben kann, die weder aufgerichtet noch liegend sind. Zum anderen entsteht bei einigen der Proben ein Teil des Signals von Fluor der Flusssäure, da diese zumindest bei den Proben, die nur kurze Zeit im Lösemittel waren, sich ebenfalls noch in der Nähe der Oberfläche befindet. Schließlich ist es nicht auszuschließen, dass sich auch einige der Kopfgruppen durch Hydrolyse von dem Rückgrat lösen und sich irgendwo an der Grenzfläche befinden.

Ohne Zweifel lassen diese Messungen noch keine detaillierten Aussagen über die Gestalt und Kinetik der Monolage zu. Offen ist nach wie vor, weswegen sich die Probe, die fünf Tage in thiolische Lösung war, offensichtlich anders und entgegen dem Trend der anderen Proben verhält. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass sich die Kopfgruppe abgespalten hat. So oder so zeigen sie Messungen, dass sich auf Germanium Monolagen aus thiolischen Molekülen zu bilden beginnen. Auch wenn bisher noch keine geschlossene Lage detektiert werden konnte, so kann man doch erkennen, dass eine Chemisorption an der Oberfläche stattfindet und sich auch zum Teil das *Self-Assembly* vollzieht.

GIXRF an der Phosphorgruppe

Durch GIXRF-Messungen an der Phosphor-Kopfgruppe lässt sich die These der erfolgten Anordnung der Monolage weiter stützen. Hier war es allerdings nicht möglich, unter der Annahme der bekannten Größen eine Kurve zu fitten, da gerätespezifische Parameter bei dieser Messung nicht zur Verfügung standen. Qualitativ lässt sich jedoch auch diese Messung auswerten, wie in Abbildung 4.3.24 zu erkennen ist.

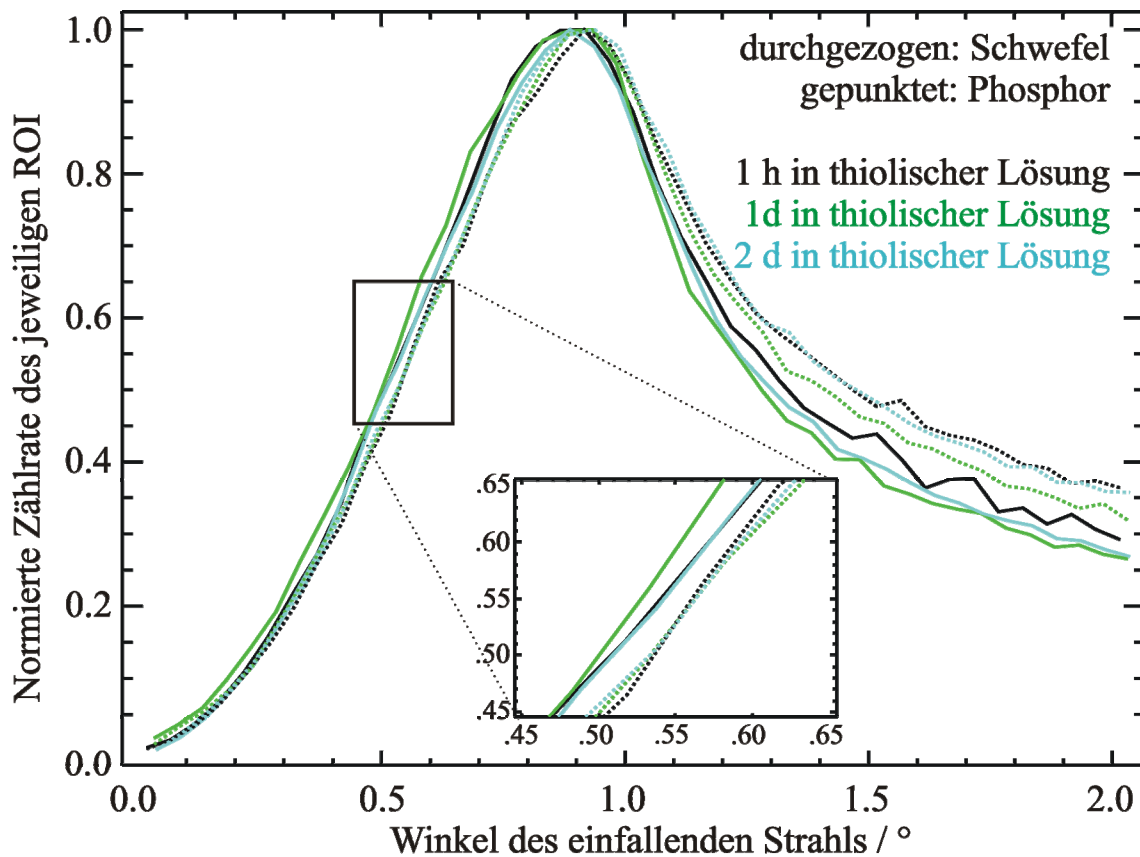


Abbildung 4.3.24: GIXRF Messung (MUPS)

Behandlung: HF-Tauchbad: 40 s, 50 %; 1 mmol MUPS (Thiol) in Dichlorethan (LM) für die Dauer in der Glovebag entsprechend der Legende. Man erkennt in der Vergrößerung den Unterschied zwischen der Schwefelkurve (gepunktet) und der Phosphorkurve (durchgezogen). Die Verschiebung des Signals zwischen Phosphor und Schwefel zeigt die unterschiedliche Höhe über dem Substrat auf.

Die Phosphor-Kopfgruppe wird bei kleineren Anregungswinkeln als Schwefel detektiert. Dies lässt den eindeutigen Rückschluss zu, dass der Phosphor oberhalb des Schwefels liegt, das Molekül also „aufgerichtet ist“, da sich sonst - beim liegenden Molekül - Schwefel und Phosphor auf der gleichen Höhe befinden müssten. Die Grafik zeigt deutlich, dass die Anregung des Phosphors ca. 0,05° vor dem Schwefel erfolgt, was sich mit

den erwarteten Annahmen deckt. Da aber bei solch geringen Winkelunterschieden der exakte Einstrahlwinkel in Relation zur Probe bekannt sein muss, um diese Messung in quantitative Ergebnisse wie z.B. den Verkippungswinkel umwandeln zu können, bleibt die Frage nach Höhe und Winkel unbeantwortet. Dies stellt jedoch keinesfalls die relativen Ergebnisse (Phosphor oberhalb des Schwefels) in Frage, sondern verhindert lediglich die absolute Auswertung der Messung. Durch die unpräzise Charakterisierung des in dieser Messung verwendeten fensterlosen Silicium-Drift-Detektors konnte an dieser Stelle auch keine referenzfreie Quantifizierung erfolgen.

4.3.2.5. NEXAFS

Fragestellungen, die bei der referenzfreien TXRF und durch GIXRF noch nicht beantwortet werden konnten, wurden durch den Einsatz von NEXAFS untersucht. Insbesondere die Unterscheidung unterschiedlicher Fluorspezies und unterschiedlicher Zustände des Schwefels gelang mithilfe der NEXAFS an den entsprechenden K-Kanten, was einen weiteren Wissenszuwachs über das System der *self-assembled Monolayers* auf Germanium zur Folge hat.

NEXAFS-Messungen an der fluorierten Kopfgruppe

Eine weitere Fragestellung war, inwieweit es möglich ist, das Fluor, das nach dem HF-Tauchbad zurückblieb, von dem Fluor der Kopfgruppe des Thiols zu unterscheiden. Das Fluor-NEXAFS der Probe, die lediglich 1 min in der 11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat Lösung lag, zeigt, neben dem Fluorhauptpeak (2) bei 692 eV einen kleinen Vorpeak (1) bei 685 eV, der bei den Proben, die sich länger in Lösung befanden, verschwindet.

Auffällig ist, dass dieser Peak einerseits auch bei dem F-NEXAFS Spektrum nach dem HF Tauchbad auftritt (vgl. Abbildung 4.3.25) und andererseits im F-XPS-Spektrum das Fluorsignal nach dem HF-Tauchbad sein Maximum ebenfalls bei 685 eV hat.

Daher kann dieser Peak als Hinweis auf noch auf der Oberfläche befindliches Fluor des vorhergegangenen HF-Tauchbades gelten. Durch die referenzfreie TXRF-Messung, die nach der Methode von Beckhoff *et al.* [29] durchgeführt wurde, ließ sich wie oben bereits beschrieben nachweisen, dass in der Tat die Menge an Fluor direkt nach dem HF-Tauchbad mit der Menge nach 1 min in der thiolischen Lösung vergleichbar ist (vgl. Tabelle 4.3).

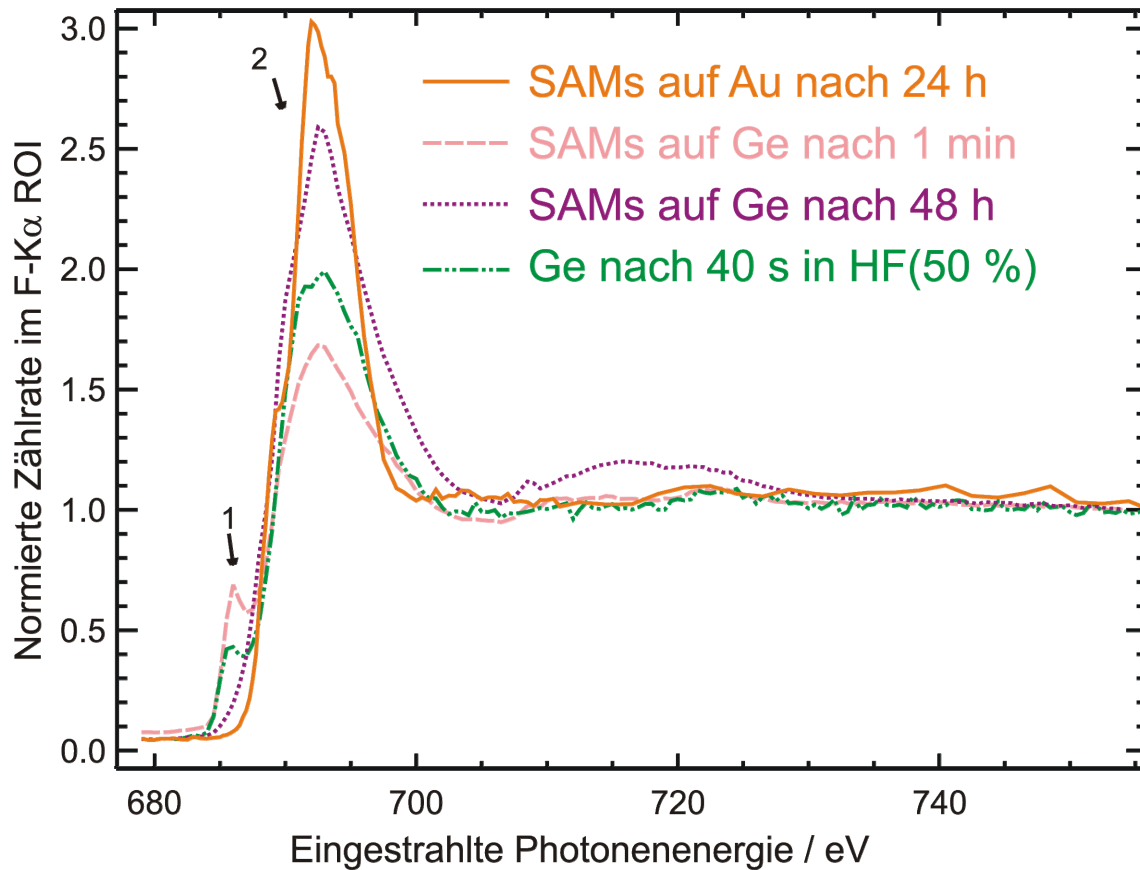


Abbildung 4.3.25: Fluor K-NEXAFS-Spektren

Unterschiedliche Fluorspezies der *self-assembled Monolayers* aus 11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat: auf einer Goldoberfläche nach ca. 24 h in Lösung (Thiol in Ethanol), auf einer Germaniumoberfläche nach ca. 1 min Lösung (Thiol in DCE), auf einer Germaniumoberfläche nach ca. 48 h in Lösung (Thiol in DCE) sowie Spektrum des Germaniumsubstrats direkt nach dem HF-Tauchbad (50 % HF, 40 s) gemessen.

Geht man, analog zu dem bekannten Wachstum von *self-assembled Monolayers* auf Gold, davon aus, dass auch beim Substrat Germanium die thiolischen im DCE gelösten Moleküle zunächst auf dem Substrat physisorbieren und mehr oder weniger geordnet auf dem Germanium horizontal „liegen“, so ist zu diesem Zeitpunkt eine schwache Wechselwirkung zwischen Fluor und Wasserstoff-terminierter Germaniumoberfläche zu erwarten. Beginnt dann der Prozess des *Self-Assembly* nachdem eine Gruppe von Molekülen Schwefel-Germaniumbindungen ausgebildet haben, werden die fluorierten Kopfgruppen von der Germaniumoberfläche weggezogen.

Eine alternative Hypothese wäre, dass die chemische Umgebung einer solchen nahe der Germaniumoberfläche befindlichen fluorierten Kopfgruppe der des Fluors in der am Substrat adsorbierten Fluorwasserstoffsäure ähnelt. Beide Kurven zeigen den deutlichen Pre-Peak [grüne Kurve: HF-Tauchbad, hellviolette Kurve: kurze Präparationsdauer]. Sucht man

in der Tat nach einem Unterschied zwischen dem Vorpeak der Probe nach dem HF-Tauchbad und der Probe nach 1 min in der thiolischen Lösung, so fällt das Verhältnis zwischen Vorpeak und Hauptpeak auf, das sich bei der letztgenannten Probe zugunsten des Pre-Peaks verschiebt. Daher könnte man vermuten, dass der Pre-Peak sowohl durch das verbleibende Fluor nach dem HF-Tauchbad als auch durch das Fluor der fluorierten Kopfgruppe, die noch mit dem Germanium wechselwirkt, verursacht wird. Das ist aber unwahrscheinlich. Zum einen sollte man davon ausgehen, dass die Bindung des Fluors an Kohlenstoff (Kopfgruppe) bzw. Wasserstoff (HF) einen deutlich stärkeren Einfluss auf das Spektrum hat als die schwache Wechselwirkung zwischen Substrat und liegender Kopfgruppe. Zumal nach 48 h in thiolischer DCE-Lösung zwar das HF an der Substratoberfläche verschwunden sein sollte, es aber immer noch Moleküle geben kann, die noch nicht in geordneter Form vorliegen, so dass es die beschriebene Wechselwirkung zwischen Fluor und Germanium vorhanden sein sollte. kommen kann. Da aber sowohl der Pre-Peak fast vollständig verschwunden ist als auch der Einfluß der Wechselwirkung als gering eingeschätzt wird, ist diese Hypothese nicht plausibel.

Im Vergleich zu den Messungen auf Germanium war es sehr interessant, das gleiche Molekül auf einem Goldsubstrat zu untersuchen. Die F-NEXAFS Vergleichsmessungen an einer Monolage, die auf ein Goldsubstrat aufgebracht wurde, ermöglichte den direkten Vergleich, da die Goldoberfläche, im Unterschied zur Germaniumoberfläche nicht zuvor mit Flusssäure behandelt wurde. Hier zeigt sich, dass der Hauptpeak bei 692 eV der Kopfgruppe-OCOCF₃ des Moleküls zugeordnet werden kann. Auch beim XPS liegt der Peak der CF₃-Kopfgruppe bei ca. 690 eV. Es ist erwartungsgemäß kein Pre-Peak vorhanden. Dieses Spektrum stützt die These, dass das ein deutlicher Teil des Fluors der 48 h-Probe, das auf dem Germaniumsubstrat nachweisbar ist, der Monolage zugeordnet werden kann, da beide Proben einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf aufzeigen. In jedem Fall kann man davon ausgehen, dass das Fluor der Flusssäure im polaren Lösemittel DCE über die Dauer der Präparation (48 h) von der Oberfläche gelöst wurde. Noch deutlichere Resultate bezüglich der Unterscheidung des Fluors aus dem HF-Tauchbad und dem Fluor des Thiols wurden im XPS erzielt und werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Im Rahmen der Messungen ist es leider nicht gelungen, den Verkipfungswinkel der Moleküle auf Gold und die Höhe der Kopfgruppe zu vermessen, da durch Unsicherheiten in der Bestimmung des Einfallswinkels die Distanz zwischen Gold und Schwefel

nicht präzise genug bestimmt werden konnte. Hierzu wären weitere Messungen notwendig gewesen, die nicht mehr innerhalb der zur Verfügung stehenden Messzeit erfolgen konnten.

NEXAFS an der Schwefelankergruppe

Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung der *self-assembled Monolayers* wurde durch S-NEXAFS an der K-Kante erschlossen. Bei der Schwefelankergruppe, mit der das Molekül an das Germanium gebunden ist, erwartet man zwischen gebundenem und ungebundenem Schwefel ebenso eine Signalverschiebung wie beim Germanium. Während jedoch das Substratsignal so stark ist, dass der kleine Anteil des an Schwefel gebundenen Germaniums mit höherer Oxidationsstufe verschwindend gering ausfällt, ist dies beim Schwefel nicht der Fall. Hier zeigt das NEXAFS-Spektrum zwei unterschiedliche Gruppen von Peaks. Das Substrat wurde 24 h in der thiolischen Lösung gelagert (rote Linie) und weist nun zwei signifikante Peaks auf, die wiederum aufgespalten sind. Der Peak bei 2471-73 eV lässt sich dem Schwefel in der Oxidationsstufe S(II) zuordnen, während der Peak bei 2480-82 eV der oxidierten Schwefelspezies S(IV) zugeordnet werden kann. Der oxidierte Schwefel lässt sich durch die Präparationsbedingungen erklären, die sicherlich nicht ideal waren und eine Oxidation des Schwefels binnen 24 h nicht ausgeschlossen haben [262, 263]. Weitaus wichtiger ist aber der zweigeteilte Peak des 11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetats bei 2471 eV und 2473 eV. Diese Differenz von 2 eV weist auf zwei Übergänge von unterschiedlichen Schwefelbindungen hin. Der Peak bei 2471 eV ist dem Übergang $1s \rightarrow \sigma^*$ des S-Ge zuzuordnen, ist also nur sichtbar, wenn eine Ge-S Bindung vorliegt. Der andere Peak bei 2473 eV ist dem $1s \rightarrow \sigma^*$ des S-C zuzuordnen. Zum Vergleich wurde eine ungebundene Schwefelankergruppe - H₂C-S-H (blaue Linie) vermessen, deren Peak liegt bei 2473 eV, was auch der Literatur entspricht [264]. Das Spektrum von reinem Schwefel auf Germanium, das als Vergleichsmessung ebenfalls herangezogen wurde und nur eine Ge-S-Bindung vorweisen kann, zeigt einen Peak bei 2470,5 eV auf (schwarze Linie). Im Vergleich dazu enthält der geteilte Peak genau beide Anteile dieser Peaks, was ein eindeutiger Hinweis darauf ist, dass der untersuchte Schwefel sowohl eine Kohlenstoffbindung zum restlichen Molekül als auch eine Bindung zum Germanium aufweist, also das Molekül ans Germanium-Substrat gebunden ist. Diese Erkenntnisse sind wegweisend und in dieser Form auch noch nicht in der Literatur bekannt.

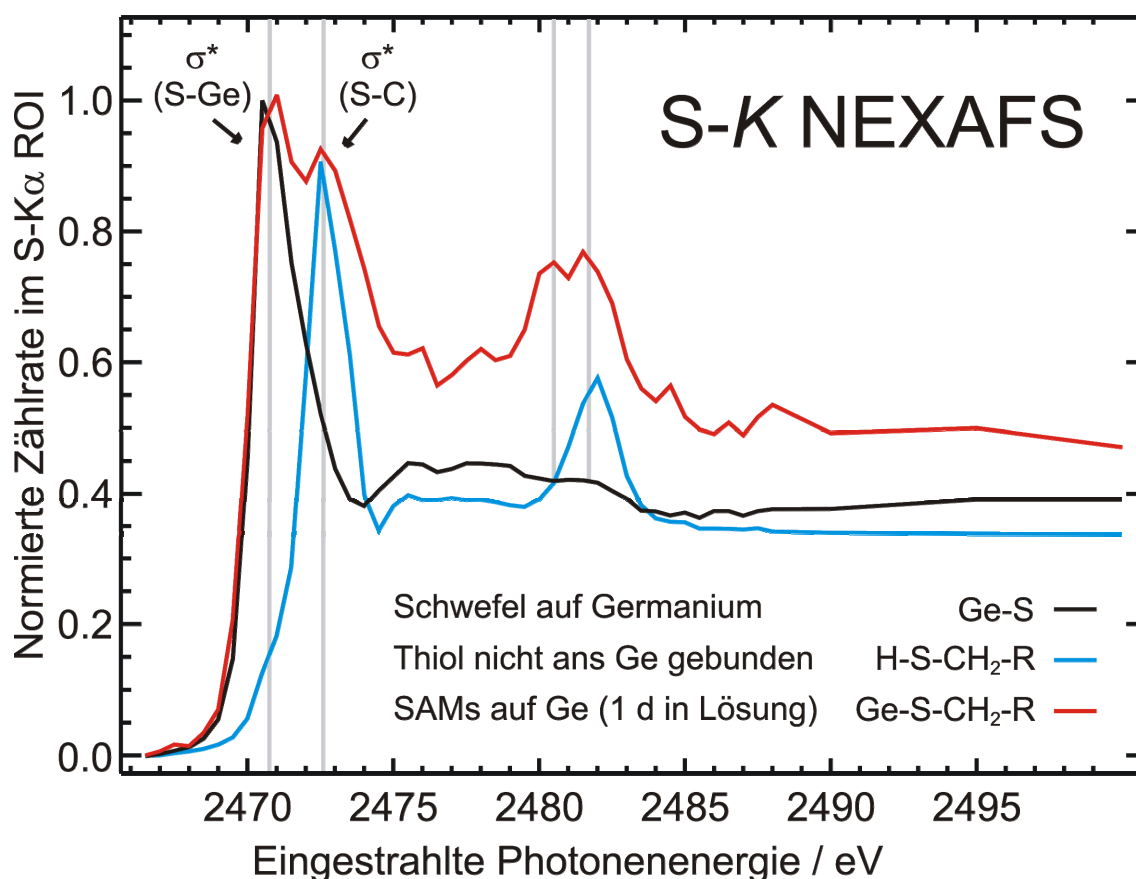


Abbildung 4.3.26: Schwefel K α -NEXAFS Spektren (MUFTA)

von Schwefel auf Germanium (Ge-S), Schwefel eines Alkanthiols, das nicht an Germanium gebunden ist (H-S-CH₂-R) und Self-assembled monolayers von 11-Mercaptoundecyl-Trifluoroacetat auf Germanium nach einem Tag (Ge-S-CH₂-R)

S-NEXAFS an Thiolen mit Phosphor-Kopfgruppe

Die Versuche zur Präparation einer Monolage wurden daher auch mit 11-Mercapto-Undecyl-Phosphorsäure durchgeführt, so dass die Anwesenheit von Fluor auf der Oberfläche des Substrats keine Rolle spielt. Auch hier zeigt das Schwefel-K-NEXAFS zwei Peaks bei 2470 eV und 2480 eV, wobei man den Peak bei 2470 eV deutlich in zwei Peaks bei 2470 eV und 2473 eV aufteilen kann. Auch hier lässt sich also die Ge-S- und die C-S-Bindung klar nachweisen. Der Peak bei 2480 eV ist erneut dem oxidierten Schwefel zuzuordnen. Es ist nicht auszuschließen, dass Schwefel nach der Bindung an Germanium durch auf dem Substrat anwesenden Sauerstoff oxidiert wurde. Dies würde zumindest den sehr breiten Peak des oxidierten Schwefels erklären. Dieser Sauerstoff kommt möglicherweise aus der Atmosphäre oder aus der Thiol-Lösung.

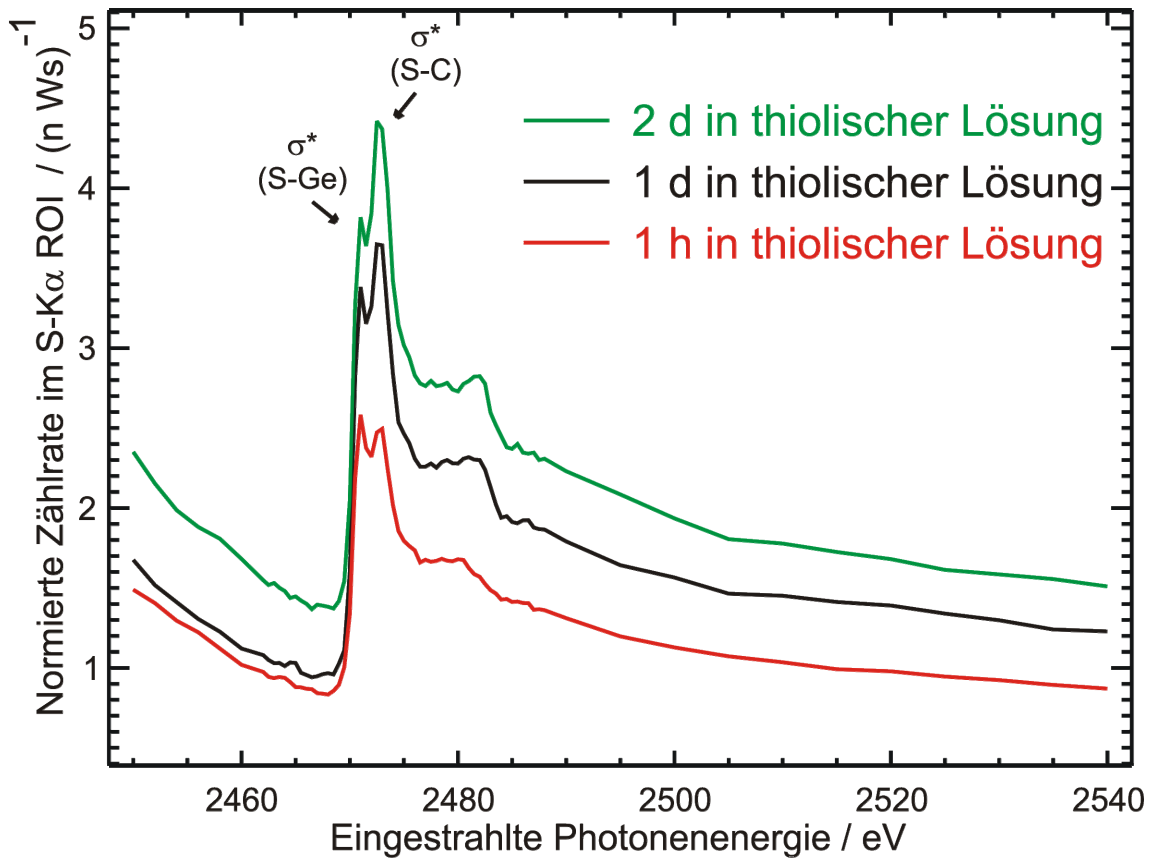


Abbildung 4.3.27: Schwefel-K-NEXAFS Spektren (MUPS)

Spektren der *self-assembled Monolayers* von 11-Mercapto-Undecyl-Phosphorsäure auf Germanium nach 1 h, 1 d und 2 d in thiolischer Lösung.

Zusammenfassung NEXAFS

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass NEXAFS ein vielfältig einsetzbares Werkzeug zur Charakterisierung von *self-assembled Monolayers* ist. Gerade in der Kombination mit anderen Techniken wie GIXRF und SR-TXRF konnten in der vorliegenden Arbeit nicht nur die Menge und Bedeckung von Germanium ermittelt werden, es konnte zudem zwischen unterschiedlichen Fluorspezies differenziert werden. Es gelang das Fluor der Flusssäure vom Fluor des Thiols zu unterscheiden. Dies wurde zum Teil allerdings erst durch die Vermessung von Vergleichsproben möglich. Die Fluor K-NEXAFS-Spektren von *self-assembled Monolayers* auf Gold haben die präzise und sichere Interpretation der Spektren allerdings erst möglich gemacht, da im Bereich der *self-assembled Monolayers* auf Germanium einerseits und im Bereich der Fluor-NEXAFS nur wenig bzw. keine belastbare Literatur zu finden ist. Durch das identische Vermessen praktisch gleich präparierter Monolagen konnte ermittelt werden, dass durch die beschriebene Präparation eine Bedeckung der Germaniumoberfläche von bis zu 80 % (liegende und stehende Moleküle) erreicht werden kann. Darüber hinaus war es

möglich nachzuweisen, dass sich Alkylthiole mit unterschiedlichen Kopfgruppen auf Germaniumoberflächen anordnen. Weiterhin wurde durch die NEXAFS-Spektroskopie auf Schwefel eine Charakterisierung des Ablaufs des *Self-Assembly* möglich.

4.4. Diskussion der Ergebnisse

Wenngleich bereits im Rahmen der Ergebnisdokumentation eine bewertende Diskussion in jedem der vorhergehenden Unterkapitel zu finden ist, soll an dieser Stelle eine abschließende Bewertung der durchgeführten Experimente und der gewonnenen Erkenntnisse erfolgen.

4.4.1. Entfernung des nativen Oxids

Ziel dieser Arbeit war es zunächst, Germaniumoberflächen, die mit einer nativen Oxidschicht überzogen sind, von dieser zu befreien. Diese Oxidschicht ist 1-2 nm dick und wasserlöslich. Im Gegensatz zum inerten Siliciumdioxid, das im Bereich der Halbleitertechnologie als Isolator fungiert, kommt diese Funktion aufgrund der Unbeständigkeit für Germaniumdioxid nicht in Frage. Nach der Entfernung des Oxids soll eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche zurückbleiben. Diese soll in einem zweiten Schritt durch die Präparation einer Monolage thiolischer Alkane passiviert werden. Die Monolage kann als neue, definierte Grenzfläche des Germaniums bei der weiteren Verwendung der Germaniumwafer hilfreich sein und könnte entweder als Zwischenschicht in der Art eines Haftvermittlers, oder auch als temporärer Schutz der Oberfläche dienen. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass sich die Monolage vollständig auf dem Substrat ausbildet. Die Eigenschaft der neuen, durch die Monolage definierten Oberfläche, lässt sich durch die Kopfgruppe des Moleküls bestimmen. Im Rahmen der Arbeit wurden Kopfgruppen gewählt, die eine Charakterisierung der Monolage und eine Bestimmung der Bedeckung ermöglichten.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde dargestellt, wie eine Reinigung der Germaniumoberfläche erfolgen kann. Hierzu wurden zum einen Versuche mit einer Kaliumcyanid-Reinigungsprozedur unternommen, zum anderen die Oberfläche mit der CP4*-Politurätze behandelt, sowie die Kombination beider Verfahren erprobt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte hauptsächlich mit dem Rasterkraftmikroskop, in einzelnen Fällen auch mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Das Augenmerk lag insbesondere auf der Erzeugung von planen Oberflächen. Motivation für diese Untersuchungen war es, bereits benutzte Germaniumwafer erneut für Versuche verwenden zu können.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass weder eine Behandlung mit der KCN-Lösung noch mit der CP4*-Ätze sicherstellen kann, dass die Probenoberfläche ähnlich der des unbehandelten Wafers ist. Dies hat unterschiedliche Ursachen.

Eine Erkenntnis ist, dass keine der untersuchten Methoden bei den unterschiedlichen Proben, die jeweils eine andere Vorbehandlung erfahren hatten, zum gleichen, zufriedenstellenden Ergebnis kommt. Dies zeigt, dass die Behandlungen nicht in der Lage sind, unabhängig von der jeweiligen Vorbehandlung eine Waferoberfläche zu erzeugen, die der des unbehandelten Wafers ähnelt. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass die Komplexierung von Kationen auf der Oberfläche nicht zur Vollständigkeit erfolgte. Die KCN-Reinigung könnte sogar zu einem Kupfereintrag auf der Oberflächen führen.

Die besten Ergebnisse wurden mit der CP4*-Politurätze bei niedrigen Temperaturen unter 10 °C erzielt, insbesondere dann, wenn die Politurätze mit der KCN-Reinigung kombiniert wurde (vgl. Abbildung 4.2.10 bzw. Abbildung 4.2.13 auf S. 83ff). Hierbei wurde das Bruchstück zweimal mehrere Minuten geätzt. Man erhielt plane Oberflächen mit Rauheiten im Bereich von $RMS=0,42$ nm. Durch die Untersuchungen mit XPS stellte sich weiterhin heraus, dass das Abspülen der Oberfläche mit Wasser nach einem Ätzvorgang zur Bildung von Suboxiden auf der Oberfläche führen kann. Diese Suboxide lassen sich in einem HF-Tauchbad zum Teil nicht mehr entfernen, weswegen von dem Spülen mit Wasser nach einer CP4*-Ätze abgeraten wird. Unverzichtbare Voraussetzung für die Reinigung der Wafer ist der Einsatz von Flüssigkeiten mit höchstem Reinheitsgrad, da gerade die Partikel in den Lösemitteln für die erneute Verschmutzung der Oberfläche verantwortlich sind. Dies gilt entsprechend auch für die Lagerung der Wafer in Ethanol. Unter den in der Arbeit vorgefundenen Bedingungen zeigte sich in den meisten aller Fälle, dass jegliche Behandlung der Wafer mit einer Verschlechterung der Oberflächenbeschaffenheit einherging.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Entfernung der Oxidschicht auf der Germaniumoberfläche durch den Einsatz von Halogenwasserstoffsäuren. Ausgewertet wurden die Ergebnisse sowohl mithilfe der Rasterkraftmikroskopie, also auch durch XPS, TXRF und NEXAFS. Ziel war es, durch die Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren ggf. im Zusammenspiel mit Wasserstoffperoxid, Oberflächen zu erhalten, auf denen die Präparation von *self-assembled Monolayers* möglich ist. Diese Oberflächen, die zu diesem Zweck Wasserstoff-terminiert sein müssen, sollten hierzu möglichst vollständig vom nativen Oberflächenoxid befreit werden. Wichtig war, dass die geringe Rauheit der erzeugten Oberfläche auch die Detektion von Monolagen mit dem AFM ermöglicht.

Insbesondere eine geringe Rauheit konnte beim Einsatz von H_2O_2 nicht erzielt werden, wie in der Übersicht in Abbildung 4.2.14 (vgl. Seite 88) deutlich wird, weswegen der

Einsatz dieses Oxidationsmittels zur Erzeugung möglichst vollständig vom Oxid und Verunreinigungen befreiter Oberflächen nach eingehender Prüfung nicht weiter in Betracht gezogen wurde. In der Literatur finden sich zu diesen Untersuchungen ebenfalls Ergebnisse, deren Augenmerk jedoch nicht auf Rauheit mit einem RMS-Wert von unter 0,4 nm liegt, so dass sich hier die Diskrepanz der Vorgehensweisen vor allem damit erklären lässt, dass in der vorliegenden Arbeit eine Untersuchung der *self-assembled Monolayers* mit AFM, aber auch mit GIXRF nur möglich war, wenn die zuvor erzeugte Oberfläche eine geringe Rauheit aufweist. Nutzt man hingegen andere Methoden zur Charakterisierung der Monolagen, wie z.B. FT-IR, ist die Rauheit nach dem Entfernen der Oxidschicht nicht von solch großer Bedeutung. Für eine praxisnahe Anwendung der Methode ist es allerdings empfehlenswert, wenn die vor der Behandlung sehr ebene Germaniumoberfläche auch nach der Oxidentfernung noch sehr eben ist.

Der alleinige Einsatz von Halogenwasserstoffsäuren führte zur Entfernung des Oberflächenoxids auf dem Germanium. Hierbei waren sowohl Tauchbäder mit konzentrierter Säure mit der Dauer von unter einer Minute als auch Tauchbäder mit 2 % Säure für die Dauer von 5 min erfolgreich. Es wurde allerdings mit Hilfe der referenzfreien TXRF festgestellt, dass diese Behandlung nicht in der Lage ist, den Sauerstoff vollständig von der Oberfläche zu entfernen. Bei XPS-Messungen fiel auf, dass ein Teil des Sauerstoffs sich als Wasser auf der Probenoberfläche befindet, der sich auch im UHV nicht komplett von der Oberfläche entfernen lässt. Abschließend ließ sich nicht eindeutig bestimmen, zu welchen Teilen der Sauerstoff als Wasser bzw. als Germaniumoxid vorliegt. Auffällig ist allerdings, dass die Menge an oxidiertem Germanium so gering ist, dass das Substratsignal sowohl im XPS als auch beim NEXAFS kein Anzeichen von oxidiertem Germanium aufwies.

Bei der Behandlung der Proben mit Chlorwasserstoffsäure (HCl) wurden sehr ebene Oberflächen (vgl. Abbildung 4.2.20) erzeugt, die allerdings Chlor-terminiert waren, wie das XPS-Spektrum in Abbildung 4.2.19 zeigt. Diese Oberflächen sind nur über einen Zeitraum von Minuten stabil. Die Verwendung der Chlorwasserstoffsäure stellte sich also zur Präparation von *self-assembled Monolayers* als nicht zielführend heraus.

Die Verwendung von Bromwasserstoffsäure (HBr) wurde ausführlicher untersucht. Auch bei dieser Methode blieb eine nicht vollständig vom Oxid befreite Oberfläche zurück. Es konnte bei dieser Oberfläche, wenngleich die Menge an Sauerstoff nach dem HBr-Tauchbad durch referenzfreie TXRF erfolgte, nicht eindeutig ermittelt werden,

welchen Anteil des verbleibenden Sauerstoffs das Oxid und welchen Anteil das nach der Behandlung im UHV auf der Oberfläche verbleibende Wasser hat. Beide Spezies sind jedoch vorhanden und deutlich detektierbar. Die Oberfläche weist eine sehr geringe Rauheit auf und ist Brom-terminiert, was auch den Literaturangaben entspricht. Diese Terminierung ist sehr stabil und widersteht z.B. auch einer tagelangen Lagerung in Hexan. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass es für den Schwefel des Thiols ebenfalls keine Möglichkeit gibt, an Germanium zu binden, was die Präparation einer Monolage somit ausschließt, was somit experimentell bestätigt wurde. Aus diesem Grund scheidet die Verwendung von HBr bei der Erzeugung der Wasserstoff-terminierten Oberfläche ebenfalls aus.

Mit der Fluorwasserstoffsäure (im weiteren Verlauf: Flusssäure) hingegen gelingt es, Wasserstoff-terminierte Oberflächen zu erhalten. Auch diese Oberflächen weisen eine geringe Oberflächenrauheit auf und werden durch ein Tauchbad in konzentrierter Flusssäure für 40 s oder in 2 % Flusssäure für 5 min erzielt. Nach der Behandlung kann sowohl Fluor als auch Sauerstoff im Submonolagenbereich auf der Oberfläche durch TXRF detektiert werden. Dennoch kann man, analog der Ergebnisse in der Literatur davon ausgehen, dass eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche vorliegt. Die Anwesenheit des Fluors lässt sich durch physisorbiertes HF bzw. Fluorid erklären, das sich auch auf einer Brom-terminierten Probe, die in derselben Glovebag präpariert wurde, finden lässt. Das identische NEXAFS-Spektrum dieser Proben zeigt deutlich, dass es sich um die gleiche Spezies Fluor handeln muss. An Germanium gebundenes Fluor würde ein deutlich anderes Signal erwarten lassen. Die Menge an Sauerstoff auf der Probe, die trotz der Behandlung zurückbleibt, ist zwar signifikant, aber deutlich unter einer Monolage und entspricht ca. 20 % des nativen Oxids. Ein direkter Nachweis, welcher Teil des Sauerstoffs dem Oxid zugerechnet werden muss, konnte zwar nicht erfolgen, aber durch das O-NEXAFS-Spektrum (vgl. Abbildung 4.2.33) war es möglich zu erkennen, dass ein deutlicher Teil des Sauerstoffs in der Probe als Wasser vorliegt.

Schließlich wurden noch unterschiedliche Versuche, die Stabilität der Wasserstoff-terminierten Oberfläche betreffend, durchgeführt. Hierbei zeigte sich zum einen, dass eine durch eine deuterierte Flusssäure hergestellte Deuterium-terminierte Oberfläche nicht stabiler als eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche gegen Reoxidation geschützt ist. Wenn überhaupt gibt es eine ganz leichte Tendenz in die umgekehrte Richtung. Ebenso wurde nachgewiesen, dass schon nach einer Stunde in Laboratmosphäre oder

nach fünf Minuten in Wasser die Wasserstoff-terminierte Oberfläche zugunsten einer reoxidierten Oberfläche verschwunden ist. Die Menge an Sauerstoff liegt nach dieser Zeit deutlich über der Menge des nativen Oxids, wobei auch hier wieder die Menge an Sauerstoff, der nicht dem Oxid sondern dem Wasser zugeordnet werden muss, ebenfalls zu Buche schlägt.

Nichts desto trotz gelingt es durch das Flusssäure-Tauchbad, Germaniumoberflächen herzustellen, die arm an nativem Oxid sind, eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche aufweisen und sich somit für die weitergehende Präparation von *self-assembled Monolayers* eignen. Möglicherweise ist die Menge an Sauerstoff für eine weitere Nutzung des Substrats problematisch, doch diese Überlegung liegt außerhalb des Fokus der Arbeit. Nach der Entfernung des Oxids bleibt jedoch eine plane Ge-Oberfläche zurück, was sowohl für die langsame Reoxidation als auch für die Anlagerung des Schwefels an das Germanium wichtig ist. Bei einer rauen Oberfläche könnte der Schwefel z.B. dann an die Seitenwand kuppeln, was die Ausbildung von regelmäßigen Monolagen erschwert.

4.4.2. Präparation einer Monolage

Aus der umgekehrten Perspektive betrachtet, kann die Präparation von *self-assembled Monolayers* allerdings Aufschluss darüber geben, inwieweit die Oxidschicht entfernt wurde. Da die Wasserstoff-Terminierung notwendige Bedingung für das Binden des Schwefels an Germanium ist, ist umgekehrt die Anwesenheit von *self-assembled Monolayers* hinreichender Nachweis, dass zumindest an dieser Stelle kein Sauerstoff, sondern ein Wasserstoff an das endständige Germanium gebunden ist. Sobald es gelingt, eine geschlossene Monolage zu erzeugen, ist dies auch der Hinweis darauf, dass das Substrat flächendeckend vom Oxid befreit wurde. Da man aber analog zum Gold davon ausgehen kann, dass nur jedes fünfte bis sechste Germaniumatom an einen Schwefel gebunden ist, kann es durchaus sein, dass zwischen den Ge-S-Bindungen noch Ge-O-Bindungen zurückbleiben, aber auch dann ist es nicht plausibel dass sich eine geschlossene Monolage ausbildet. Prinzipiell könnte die Existenz des restlichen Sauerstoffs akzeptabel sein, wenn die Monolage als dauerhafte Zwischenschicht fundiert.

Daher ging es im zweiten Teil der Arbeit darum, eine möglichst vollständige Bedeckung der Germaniumoberfläche durch *self-assembled Monolayers* zu erreichen. Die Präparation ist von vielen Parametern abhängig. Bei der Entstehung der Monolage spielt die Struktur des Moleküls und der Kopfgruppe ebenso eine Rolle wie das Lösemittel und die Konzentration des thiolischen Moleküls im Lösemittel. Genauso ist die Dauer

der Präparation von entscheidender Bedeutung. Ging man zu Beginn der Untersuchungen noch davon aus, dass die Definition der Parameter über den Grad der Bedeckung der Oberfläche entscheidet, so stellte sich schnell heraus, dass es bei falsch gewählten Parametern überhaupt nicht bzw. nicht in signifikantem Ausmaß zur Anlagerung der Moleküle auf der Oberfläche kam.

Herausforderung bei der Charakterisierung der Monolage war es, auch geringste Mengen im Submonolagenbereich zu detektieren. Hierzu wurden unterschiedliche Analysemethoden verwendet. Während die lateral hochaufgelöste, abbildende Rasterkraftmikroskopie Informationen über die Beschaffenheit der Oberfläche liefert und bis zu 10 nm große Veränderungen abbilden kann, erhält man bei den röntgenspektroskopischen Untersuchungsmethoden Ergebnisse, die gemittelten Werten von Bereichen von mehreren mm² entsprechen, da der einfallende Strahl bei einem Winkel von 1° ca. 8 mm breit und ca. 100µm dick ist. Es stellte sich allerdings im Laufe der Experimente heraus, dass gerade die Fragestellung, ob es zur Anlagerung von *self-assembled Monolayers* auf der Germaniumoberfläche kam, allein durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) nicht hinreichend beantwortet werden konnte.

Es war bei einigen Proben möglich, das charakteristische Inselwachstum der *self-assembled Monolayers* auf dem Substrat durch das AFM zu beobachten, wie die Abbildungen in Kapitel 4.3 z.B. auf den Seiten 123, 126, 127, 132 und 133 gut zeigen. Es war allerdings nicht immer möglich, das Inselwachstum zu zeigen, wenn es zu erwarten gewesen wäre, so dass Zweifel an der Reproduzierbarkeit der Messmethode zumindest in Betracht gezogen werden müssen, wie die die Abbildung 4.3.14 nahelegt. Nichts desto trotz ist es durch die Rasterkraftmikroskopie gelungen nachzuweisen, dass eine Präparation von *self-assembled Monolayers* auf Germanium möglich ist. Auch wenn durch das AFM immer nur ein kleiner, maximal 100µm² großer Ausschnitt charakterisiert werden kann und dieser nur eine begrenzte Aussagekraft für die gesamte Probe hat, so ist es durch diese Methode gelungen, den Bedeckungsgrad der Oberfläche zu analysieren und in einem ersten Ansatz eine Korrelation zwischen Dauer der Probe in Lösung und der Bedeckung der Oberfläche zu ermitteln. Hierbei konnte gezeigt werden, dass ca. 50 % der Oberfläche des Germaniumsubstrats nach mehreren Tagen in thiolischer Lösung mit einer Monolage bedeckt sind (vgl. Abbildung 4.3.10). Einfluß auf die Bedeckung hat auch die Konzentration des Thiols im Lösemittel. Bei der zehnfachen Konzentration erfolgt das Inselwachstum zwar schneller, jedoch nur bis ca. die Hälfte der Oberfläche

bedeckt ist. Es konnte allerdings nicht abschließend ermittelt werden, weswegen eine vollständige Bedeckung ausblieb.

Die Messungen am AFM wurden mit dem *Tappingmode* durchgeführt. Dieser Modus stellt sicher, dass die Monolage bei der Messung nicht beschädigt oder verändert wird. Möglicherweise hätten sich manche Proben mit einem anderen Modus, z.B. dem *Frictionmode*, der die Reibung zwischen Spitze und Probe abbildet, deutlicher charakterisieren lassen können. Eine nachträgliche Messung kam aber wegen der inhärenten Verschmutzung der Probe durch die Lagerung nicht in Frage.

Sowohl das Lösemittel, in dem das Thiol gelöst ist, als auch die Kopfgruppe des Moleküls beeinflussen den Prozess des *Self-Assembly*. Dies konnte durch den Einsatz unterschiedlicher Lösemittel und verschiedener Thiole gezeigt werden. Eine genaue Zuordnung, welche Lösemittel bzw. welche Kopfgruppen zu welchen Resultaten führen, konnte allerdings nicht eindeutig gezeigt werden. Hierfür war die Zahl der variablen Parameter zu groß und der Umgang mit Substrat und entsprechender Charakterisierung durch zu viele andere Fragestellungen geprägt.

Es hat sich allerdings herausgestellt, dass nur wasserfreie Lösemittel für die Präparation in Frage kommen, da sonst eine Konkurrenzreaktion zwischen Germanium und dem Sauerstoff des Wassers ablaufen kann. Die polaren Kopfgruppen einiger Moleküle erforderten ein polares Lösemittel. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks fiel die Wahl schließlich auf wasserfreies 1,2 Dichlorethan, mit dem gute Ergebnisse erzielt wurden.

Während für die Charakterisierung mit dem abbildenden AFM die Art Kopfgruppe unerheblich war, wurden für die Detektion mit Röntgenstrahlung passende Kopfgruppen benötigt. Hier fiel die Wahl auf Trifluoracetat und Phosphorsäure als Kopfgruppe. Die Alkylkette war hierbei jeweils elf Kohlenstoffatome lang.

Ein Nachweis der Präparation der Mercaptoundecan-Phosphorsäure (MUPS) gelang nur durch XPS und GIXRF/NEXAFS. Das deutliche Phosphorsignal im P2p-XPS-Spektrum gibt zwar Aufschluss über die Existenz des Moleküls auf der Oberfläche nach der Präparation, sagt aber nichts darüber aus, ob sich eine Monolage gebildet hat oder sich die Moleküle als ungeordnetes Cluster auf der Oberfläche befinden. Diese Vermutung liegt nahe, da es für das Molekül ohne weiteres ebenfalls möglich ist, statt mit dem Schwefel der Ankergruppe mit dem Sauerstoff der Kopfgruppe an Germanium zu binden. Diese Bindung ist energetisch begünstigt und könnte sich schnell ausbilden. Ob es unter die-

sen Voraussetzungen dann zu einer „invertierten“ Monolage oder zu Clustern auf dem Substrat kommt, ist nicht abzusehen. Die Phosphorsäure ist darüber hinaus in der Lage mit einem weiteren Phosphorsäurerest zu kondensieren, so dass es eine Vielfalt von denkbaren Prozessen, die im Rahmen der Selbst-Organisation ablaufen können, gibt.

Die GIXRF Messung (Abbildung 4.3.24) auf Seite 151 zeigt allerdings, dass das Intensitätsmaximum des Phosphors gegenüber dem des Schwefels um einige Grad verschoben ist. Dies ist eindeutiger Hinweis darauf, dass sich das Phosphormolekül weiter oben über dem Substrat befindet als der Schwefel. Auch wenn dieses Spektrum aufgrund von unbestimmten Geräteparametern nicht quantitativ ausgewertet werden konnte, so zeigt es doch, dass die Monolage „richtig“ herum aufgebaut ist und zumindest mit einem Prozess des Aufrichtens begonnen hat. Nimmt man des Weiteren noch die Erkenntnis des XPS-Spektrums hinzu, dass eine chemische Verschiebung des Phosphorsignals zu höheren Bindungsenergien hin zeigt, kann man davon ausgehen, dass das Phosphat zu einem Oligophosphat kondensiert ist, so dass die Monolage nicht nur unten am Substrat, sondern auch innerhalb der Kopfgruppen oben verbunden ist. Das S-NEXAFS liefert schließlich noch einen Beweis, dass der Schwefel tatsächlich an das Germanium gebunden ist. Dieser Sachverhalt wird im folgenden noch ausführlich diskutiert.

Am weitaus besten ließ sich die Trifluoressigsäure charakterisieren. Auch wenn das Signal bei den XPS-Messungen schwach ausfällt, liegt das möglicherweise mehr an der Handhabung der Proben, als an der Monolage oder der Messmethode. Der Vorteil der Kopfgruppe ist sicherlich, dass das Fluor dort dreifach vorhanden ist, was gemeinsam mit dem hohen Wirkungsquerschnitt des Fluors ein deutliches Signal bei allen röntgenspektroskopischen Untersuchungen zur Folge hat. Leider gehen mit diesem Molekül auch zwei Nachteile einher. Zum einen handelt es sich bei dieser Kopfgruppe um eine Abgangsgruppe, so dass bei jeder Messung auch in Betracht gezogen werden muss, dass die vorhergehende Behandlung dazu geführt hat, dass einige oder alle Moleküle die Kopfgruppe verloren haben, bzw. sich die Kopfgruppe nicht mehr an der Stelle der Monolage befindet, wo man sie erwarten würde. So führt das Spülen der Probe mit Ethanol dazu, dass im XPS kein Signal mehr messbar ist.

Andererseits ist die Detektion von Fluor nicht eindeutig auf das Molekül zurückzuführen, da im Rahmen der Präparation zunächst das Germaniumoxid mit Flusssäure entfernt wurde. Es ist nachgewiesen, dass nach diesem Schritt noch Fluor als Fluorid des

HF-Tauchbades zurückbleibt. Es gilt nun bei der Charakterisierung, das Fluor der Flusssäure vom dem Fluor der Kopfgruppe zu unterscheiden.

Hierzu war es hilfreich, dass neben der referenzfreien Quantifizierung des Fluors durch Sr-TXRF auch NEXAFS-Spektren an der Fluor-K-Kante und GIXRF-Messungen durchgeführt wurden. Dadurch war es zum einen möglich nachzuweisen, wie viel Fluor bei den unterschiedlichen Proben und nach dem HF-Tauchbad auf der Oberfläche ist. Gleichzeitig zeigt das F-NEXAFS, dass die Fluorspezies, die nach dem HF-Tauchbad auf der Oberfläche vorhanden ist, bei den *self-assembled Monolayers* um eine andere Spezies ergänzt wird, und dass mit zunehmender Dauer in Lösung diese Fluorspezies zunimmt, während die Spezies, die nach dem HF-Tauchbad vorhanden ist, abnimmt. Dies erscheint logisch und lässt sich dadurch erklären, dass die Flusssäure durch das polare organische Lösemittel mit der Zeit von der Oberfläche gelöst wird. Bei den länger in thiolischer Lösung befindlichen Proben überwiegt also das Fluor, das der Kopfgruppe zuzuordnen ist.

Anschaulich wird das in Abbildung 4.4.2 dargestellt. Man erwartet zwei unterschiedliche Fluorsignale. Zum einen gibt es das Fluor (in der Abbildung blau), das von der Flusssäure stammt und sich noch auf dem Substrat physisorbiert ist. Diese Spezies erwartet man nach dem HF-Tauchbad und abhängig von der Dauer in thiolischer Lösung weniger bis nicht mehr. Diese Spezies wurde dem Peak bei 685 eV zugeordnet. Das zweite Signal stammt vom Fluor der Kopfgruppe. Dabei ist es unerheblich, ob das Molekül noch auf dem Substrat liegt (in der Abbildung grün) oder ob das Molekül sich aufgerichtet hat (in der Abbildung rot). Die schwache Wechselwirkung zwischen Wasserstoff am Germanium und Fluor (grün) sollte auf das Spektrum keine Auswirkung haben.

Sehr hilfreich für die Interpretation dieser Spektren war es, eine Vergleichsprobe zu vermessen. Auf dieser war das gleiche Molekül auf Gold präpariert, so dass kein HF-Tauchbad im Vorfeld die Messung beeinflusste und man davon ausgehen konnte, dass die Monolage vollständig ausgebildet wurde. Es sollte der Peak, der dem HF-Tauchbad zugeordnet wurde, fehlen. In der Tat fehlt in diesem Spektrum der Peak bei 685 eV was diese Hypothese stützt. Gleichzeitig wird die Zuordnung des Hauptpeaks zum Fluor der Kopfgruppe bestätigt, da die Spektren der beiden unterschiedlichen Substrate relativ ähnlich sind.

Ein weitem Nachweis der unterschiedlichen Fluorspezies gelingt im XPS, wo der das Fluor der Kopfgruppe einen Peak bei 689 eV aufweist, das Fluor der Flusssäure bei 685 eV angeregt wird. Diese Werte entsprechen den Übergängen des F1s ins Kontinuum und korrelieren gut mit den Werten im NEXAFS. Ein XPS-Spektrum mit beiden Spezies ist in Abbildung 4.4.1 dargestellt.

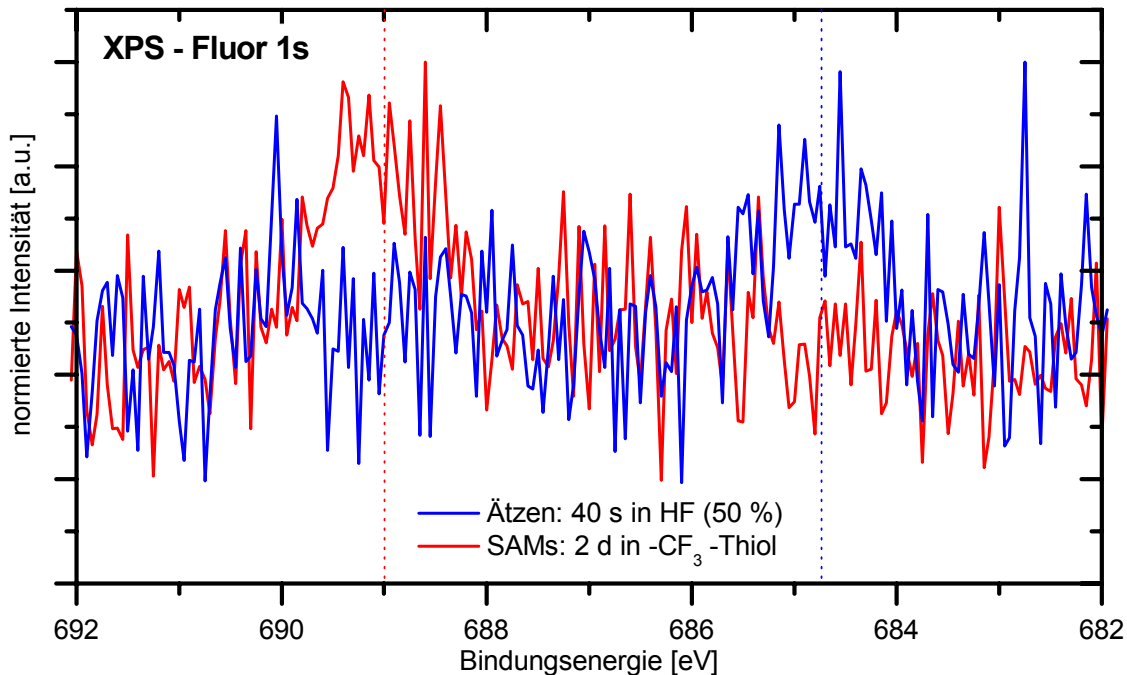


Abbildung 4.4.1: F1s XP-Spektrum

Spektren von einer Probe nach dem HF Tauchbad (40 s, 50 %) und einer Probe nach der Präparation von self-assembled Monolayers (1 mmol MUTFS (Thiol) in Dichlorethan (LM) zwei Tage, in der Glovebag.

Durch diese Erkenntnis lässt sich nun auch das GIXRF zuverlässig auswerten und ermitteln, wie hoch sich das Fluor über dem Substrat befindet. Da die Länge des Moleküls bekannt ist, lässt sich ebenso berechnen, mit welchem Winkel das Molekül auf der Oberfläche steht. Der Fit passt nur dann zu den gemessenen Werten, wenn es auch einen Anteil an Fluor gibt, der nahe am Substrat ist. Dies entspricht Molekülen, die noch nicht aufgerichtet sind. Es ist allerdings auch so, dass für einen passenden Fit weiterhin angenommen werden muss, dass es einen Hintergrund von Fluoratomen verteilt über die gesamte Höhe des stehenden Wellenfeldes geben muss, damit Fit und Messung zusammen passen. Dieser in der Tabelle 4.8 als „Hintergrund“ bezeichnete Wert kann nur Kopfgruppen zugeordnet werden, die weder zu liegenden, noch zu stehenden Molekülen

gehören. Es könnte sich um Moleküle handeln, die in einem Zwischenzustand sind, was unwahrscheinlich ist, oder aber es handelt sich um die Kopfgruppen, die sich von dem Thiol gelöst haben. Diese Theorie wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass gerade die Probe, die am längsten (fünf Tage) in Lösung war, in der Summe weniger Fluor, aber dieses als Hintergrund über die gesamte Höhe verteilt aufweist.

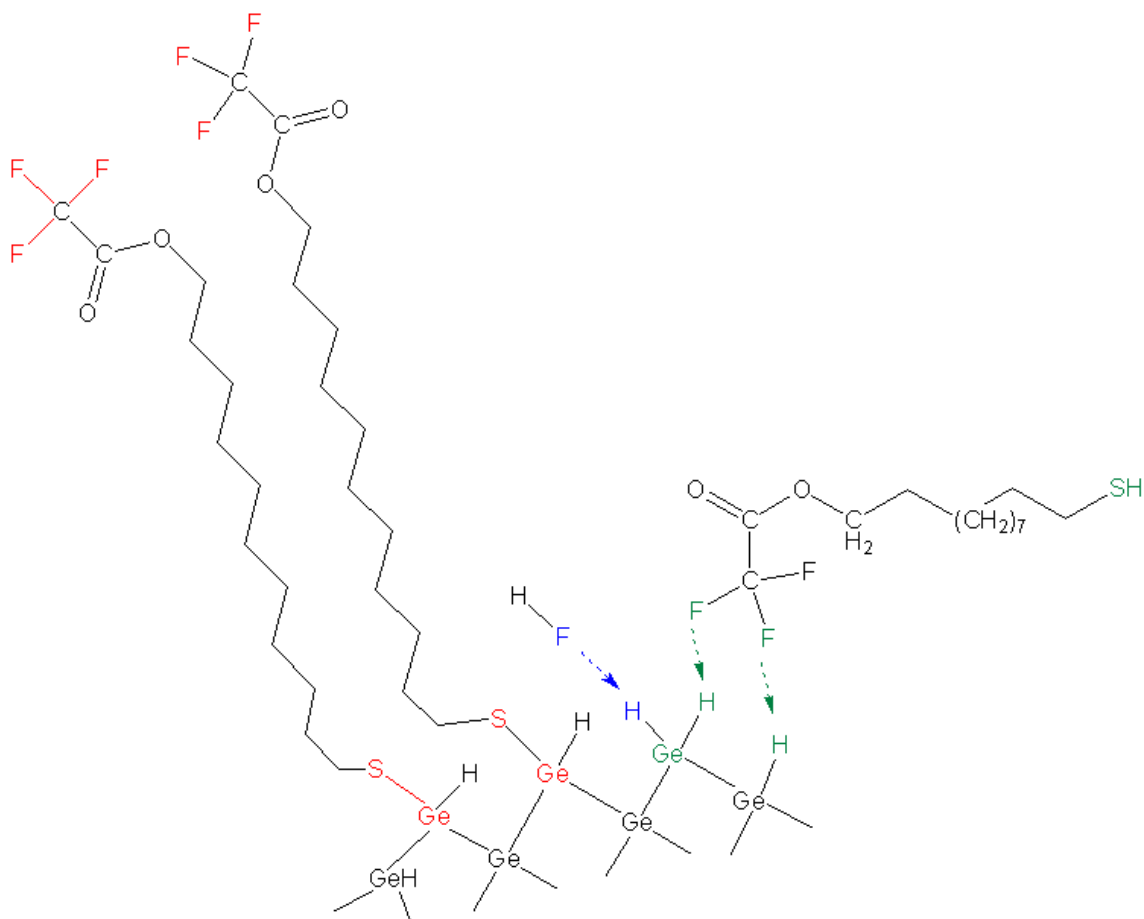


Abbildung 4.4.2: Mögliche Bindungszustände am Germanium

Aus der Abbildung 4.4.2 geht weiterhin hervor, dass man auch für den Schwefel, der an das Germanium gebunden ist, ein anderes Signal erwarten würde, als es für den Schwefel, der nur an den Kohlenstoff gebunden ist, der Fall sein sollte. Und in der Tat sieht man genau dieses Phänomen in den NEXAFS-Spektren an der Schwefel K-Kante. Es wurden drei Proben gemessen: eine Germaniumprobe wurde ausschließlich durch ein

Schwefel terminiert¹, eine weitere Probe besaß ein Thiol, das nicht ans Germanium gebunden hatte. Eine dritte Probe zeigt eine Monolage, bei der den Erwartungen nach eine S-Ge-Bindung existiert. Und tatsächlich ist bei dieser Probe nur ein Peak bei 2471 eV sichtbar, bei der zweiten ausschließlich nur ein Peak bei 2473 eV. Bei der Dritten ist sowohl der Peak bei 2471 eV als auch bei 2473 eV zu sehen. Zusätzlich existiert noch ein Peak bzw. ein Doppelpack bei ca. 2480 der entsprechend der Literatur [262, 263] dem oxidierten Schwefel zugeordnet werden kann.

Diese eindeutige Zuordnung des Schwefelpeaks ließ sich reproduzieren und ist für eine Monolage mit Phosphorkopfgruppe auch noch einmal in Abbildung 4.3.27 dargestellt.

Auffällig bei der Auswertung der röntgenspektroskopischen Spekten ist, dass die Auswertung nur im Zusammenspiel der unterschiedlichen Methoden und durch zusätzliche Referenzmessungen erfolgen konnte. Diese Rahmenbedingungen ermöglichten allerdings einen umfassenden Einblick in die Chemie von *self-assembled Monolayers* auf Germanium.

Tabelle 4.9 zeigt eine Übersicht über erfolgreich charakterisierte Proben. Es wurden hierbei nur Moleküle aufgeführt, bei denen die Präparation in mindestens einem Lösemittel gelang bzw. sich mit mindestens einer Methode nachweisen lies.

In der Summe war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, in einem ersten Schritt die Herstellung einer Wasserstoff-terminierten Germaniumoberfläche geringer Rauheit zu etablieren als auch in einem zweiten Schritt *self-assembled Monolayers* unterschiedlicher Moleküle auf diesen Oberflächen zu präparieren. Die Charakterisierung beider Schritte erfolgte mit unterschiedlichen Methoden, die nur im Zusammenspiel der unterschiedlichen Messaussagen schlüssig interpretiert werden konnten. Aus Mangel an Vergleichsproben war es oftmals schwierig, eine eindeutige Aussage zu treffen. Hierbei war es von großer Bedeutung, dass eine Probe mit *self-assembled Monolayers* auf Gold ebenso zur Verfügung stand wie ein Germaniumsubstrat, dass ausschließlich mit Schwefel passiviert war.

¹Diese Probe und die erzielten Ergebnisse wurden im Rahmen der Kooperation vom IMEC (vgl. Kapitel 1.1) zur Verfügung gestellt.

Thiol \ Lösemittel	Hexan	Dichloromethan	1,2-Dichloroethan
Undekan-1-thiol	AFM: + (3 & 16 h)	xxx	AFM: -
Octadecan-1-thiol	AFM: + (3 d)	AFM: + (3 d)	AFM: + (30 min)
11-Mercaptoundecyl- Trifluoroacetat	nicht löslich	AFM: ++ (1-5 d), Inseln untypisch	AFM: o (12 h) S-XPS: o (2 & 5 d) F-XPS: - (2 & 5 d) TXRF: + (d) GIXRF: + (d) F-NEXAFS: + (d) S-NEXAFS: ++(d)
11-Mercaptoundecyl- Phosphorsäure	nicht löslich	xxx	AFM: - S-XPS: o (d) / - (h) P-XPS: + (d) / o (h) GIXRF: o (d) S-NEXAFS: ++ (d)

Legende: Qualität der Aufnahme / des Spektrums: ++: sehr deutlich / +: deutlich / o: akzeptabel / -: schlecht / -: nicht vorhanden / xxx: keine Versuche

Tabelle 4.9: Übersicht über erfolgreich charakterisierte Proben

Gerade vor dem Hintergrund, dass die Herstellung der Wasserstoff-terminierten Oberfläche in der Literatur sehr widersprüchlich diskutiert wird und es zur Präparation und Charakterisierung von *self-assembled Monolayers* auf Germanium nur wenig aussagekräftige Publikationen gibt, sind diese Ergebnisse und Erkenntnisse ein großer Wissenszuwachs in diesem Bereich der Grundlagenforschung. Ob sich allerdings dem Themenfeld der *self-assembled Monolayers* auf Germanium in Zukunft einer solche Popularität wie die *self-assembled Monolayers* auf Gold erfreuen kann, bleibt abzuwarten. Nicht zuletzt die hohe Bindungsenergie der Ge-S-Bindung (vgl. Tabelle 2.1), die um ein vielfaches über der Au-S-Bindung liegt, ist ein Hinweis darauf, dass auf der Germaniumoberfläche nicht mehr so selbstverständlich eine Reorganisation der S-Ge-Bindungen

zugunsten einer geordneten Monolage erfolgen kann, wie dies beim Gold möglich und auch erfolgskritisch ist.

Es ist inhärent, dass sich viele weitere Fragen stellen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr beantwortet werden konnten. Diese sollen im Ausblick in Kapitel 5 skizziert werden.

5. Ausblick

Es gibt verschiedene Bereiche und Ansätze, die mit dieser Arbeit begonnene Forschung im Bereich der Präparation und Charakterisierung von *self-assembled Monolayers* auf Germanium fortzusetzen. In diesem Kapitel sollen einige Möglichkeiten und Ideen aufgezeigt werden, die sich mit der Präparation einerseits und der Charakterisierung andererseits beschäftigen. Zum Dritten wäre es auch möglich, alternative Pfade zur Passivierung von Germaniumoberflächen zu beschreiten, die ebenfalls kurz skizziert werden sollen.

5.1. Präparation

Wenngleich während der Präparation stets erfolgsabhängig Präparationsbedingungen verbessert wurden, ließen sich in Zukunft sicherlich durch weitere Optimierung Konkurrenzreaktionen und der Einfluss von äußeren Bedingungen reduzieren. Denkbar wäre es beispielsweise, eine verschließbare Apparatur so zu konstruieren, dass das Germaniumsubstrat fest verschraubt ist. Dieser Teflonbehälter müsste sich durch einen Zu- und Abfluss befüllen und entleeren lassen. So könnte man, wenn das Substrat befestigt wurde, zunächst die Flußsäure einfüllen und nach der Entfernung des Oberflächenoxids wieder entfernen. Anschließend könnte man zunächst mit einem polaren, sauerstofffreien Lösemittel spülen und dann das Gefäß mit dem im gleichen Lösemittel gelösten Thiol befüllen. Hierdurch ließe sich der Einfluss von Sauerstoff stark reduzieren. Die Befüllung und Entleerung des Gefäßes könnte über entsprechende Dreiwegehähne erfolgen.

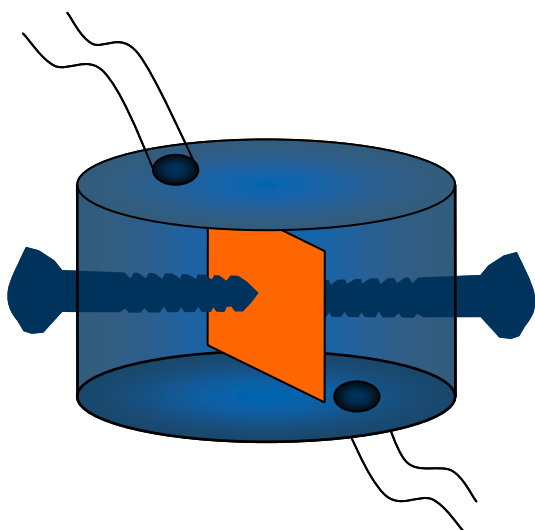


Abbildung 5.1.1: Mögliche Präparationskammer

Der Verbrauch von Chemikalien würde reduziert, da nur das Volumen des Behälters befüllt werden müsste. Dieser bräuchte nicht wesentlich größer als das Substrat zu sein. Einen hohen Anspruch muss man an das Material des Behälters stellen. Es sollte

- hitzebeständig sein, so dass man im Trockenschrank sicherstellen kann, dass es wasserfrei ist
- resistent gegen 2 % Flußsäure sein

- resistent gegen das organische Lösemittel sein. Favorisiert wird nach wie vor Dichlorethan.

Eine schematische Skizze ist in Abbildung 5.1.1 gegeben.

Da es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, die prinzipiellen Bedingungen für die Präparation von *self-assembled Monolayers* auf Germaniumoberflächen zu etablieren, wäre es in einem nächsten Schritt nun sinnvoll, die Auswirkung der Veränderung einzelner Parameter zu beobachten. Es wurde in vorhergehenden Kapiteln schon der Einfluss der Konzentration des Thiols in Monolage diskutiert und auch experimentell belegt. Ebenso sind die Variation der Dauer in thiolischer Lösung wie auch die Veränderung des Thiols an der Kopfgruppe Möglichkeiten, den Prozess des *Self-Assembly* zu beeinflussen. Es wäre denkbar, mit einer Apparatur, die resistenter gegen Außeneinflüsse geschützt ist, den Einfluss dieser Parameter zu untersuchen, wie es auch schon ansatzweise in dieser Arbeit geschehen ist.

Da sich eine solche empirische Untersuchung nur über eine große Menge von Proben sinnvoll gestalten lässt, ist es hier wichtig, eine schnelle und leicht zugängliche Form der Charakterisierung zu wählen. Hierzu sei auf Kapitel 5.2 verwiesen.

Nicht zu vernachlässigen ist bei diesen Überlegungen auch, welchen Einfluss das Lösemittel spielt. Da dieses maßgeblich für die Diffusion an der Grenzfläche verantwortlich ist, wäre es auch denkbar, dass ein viskoseres Lösemittel ein langsames *Self-Assembly* zur Folge hat. In diesem Zusammenhang darf man auch die Variation der Temperatur während der Präparation sehen, die ebenfalls Einfluss auf diesen Prozess hat.

Prinzipiell sollten all diese Versuche unter dem Ziel erfolgen, eine vollständige Bedeckung der Oberfläche zu erreichen. Im Umkehrschluss heißt das, dass es zu klären gilt, weswegen es ggf. nur eine unvollständige Bedeckung gibt und welchen Schluss dies für die Eigenschaften des Substrats zulässt. Eine naheliegende Überlegung ist, dass die Teile des Substrats, die nicht mit dem Thiol bedeckt sind, stattdessen wieder oxidiert vorliegen. Dies jedoch setzt die Anwesenheit von Sauerstoff voraus, den man bei der Präparation möglichst ausschließen sollte. Dreh- und Angelpunkt aller vorgenannten Aspekte ist und bleibt die Präparationskammer, denn nur wenn es möglichst ist, Fremdeinflüsse auszuschließen, lassen sich qualifizierte Aussagen über die Auswirkung der jeweils variierten Bedingung treffen.

Ein anderer Gedanke ist, dass ein Teil des Germaniums auch nach dem HF-Tauchbad noch oxidiert vorliegt. Um dies zu ermitteln, wäre es wichtig herauszufinden, welcher Teil des auf der Probe verbleibenden Sauerstoffs dem Wasser zugeordnet werden kann. Erst dann lässt sich die quantitative Messung des Sauerstoffs sinnvoll auswerten. Eine qualitative Auswertung der XP-Spektren zeigt zwar deutlich, dass ein Teil des vorliegenden Sauerstoffs auch als Wasser vorliegen muss, da auf allen Spektren die Verbreiterung des Peaks bei 534 eV offensichtlich ist. Dies lässt jedoch keine Quantifizierung zu. Hätte man prinzipiell die in Abbildung 5.1.1 gezeigte Apparatur zur Verfügung, wäre es denkbar, auch die Wasserstoff-terminierte Probe mit einem polaren organischen Lösemittel zu spülen, bevor man sie in die Messkammer einbringt.

	nasschemische Präparation	Abscheidung aus der Gasphase
Apparatur	einfach, günstig, Verunreinigungen schwer zu vermeiden	aufwendig, teuer, Sauberkeit einfach zu gewährleisten
<i>in-situ</i> -Analyse	nur mit Techniken die in Flüssigkeit arbeiten, bei Ge als Substrat schwierig	einfach, da alle verfügbaren UHV Techniken denkbar sind
Adsorption	durch „Fehlanlagerung“ des Lösemittels gestört, ggf. behindert.	kein Lösemittel vorhanden, nur das Zielmolekül kann sich anlagern
Einfluss LM: liegende Moleküle	Formation gehindert	möglicherweise Formation einfacher
Einfluss LM: stehende Moleküle	Formation erleichtert	möglicher Weise Energiebarriere zwischen liegendem/stehendem Molekül höher
Transport Moleküle → Substrat während des Wachstums	Diffusion	freie Bewegung

Gilt nur für Systeme, in denen das LM keine chemisch aktive Rolle beim Adsorptionsprozess spielt. Vergleich zw. liegender und stehender Phase nur möglich, wenn beide Phasen in Abhängigkeit der Bedeckung betrachtet werden.

Tabelle 5.1: Vor- und Nachteile der nasschemischen Präparation

von *self-assembled Monolayers* gegenüber einer Abscheidung aus der Gasphase basierend auf den Erkenntnissen von *self-assembled Monolayers* auf (111)Gold [80].

Ein prinzipiell anderer Weg der Präparation wäre die Abscheidung aus der Gasphase. Diese hat gegenüber der nasschemischen Methode Vor- und Nachteile, die in Tabelle 5.1 gegenübergestellt sind. Da auch die vollständige Entfernung des Oxids durch Plasma möglich ist, kommt eine Darstellung von *self-assembled Monolayers* aus der Gasphase durchaus in Betracht. Gerade vor dem Hintergrund einer Vermeidung möglicher Verunreinigungen und der Chance, den Prozess *in situ* z.B. mit XPS zu überwachen, ist dieser Weg attraktiv. Nichts desto trotz bevorzugt die Halbleiterindustrie nach wie vor Prozesse, die sich nasschemisch darstellen lassen, nicht zuletzt, weil ein apparativer stets mit einem finanziellen Mehraufwand einhergeht.

5.2. Charakterisierung

Die Charakterisierung der Proben erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch fünf verschiedene Methoden, die alle Vor- und Nachteile aufweisen. Während es am AFM gelegentlich an Reproduzierbarkeit mangelte, waren die untersuchten Mengen bei der XPS im Bereich der Nachweisgrenze und daher der zu erwartende Fehler hoch. Der Zugang zur Synchrotronstrahlenquelle ist sehr limitiert und die Messungen an sich zeitaufwendig, weswegen dort immer nur eine kleine Anzahl von Proben vermessen werden konnte. Gleichzeitig ist das Modell, das der Berechnung der Höhe der Monolage durch GIXRF zugrunde liegt, noch nicht ausgereift. Es ist eine Vorwärtsrechnung, in der falsche Annahmen möglicherweise auch zu einem richtigen Fit führen könnten. Dies ist bei den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen unwahrscheinlich. Einige Ergebnisse wurden jedoch aus diesem Grund in der vorliegenden Arbeit nicht dargestellt. Nicht immer ist eine Unterscheidung zwischen liegenden und stehenden Molekülen deutlich.

Prinzipiell besteht natürlich auch die Möglichkeit, die Proben durch Kontaktwinkelmessungen oder durch Ellipsometrie zu messen. Eine andere Alternative bietet die Oberflächenplasmonenresonanz (englisch: *Surface Plasmon Resonanz*, SPR). Diese ist für *self-assembled Monolayers* auf Gold entwickelt und müsste für eine Anwendung auf Germanium angepasst werden. Dies kann sicherlich nur mithilfe eines industriellen Partners erfolgen, erste Gespräche hierzu wurden schon geführt [265].

Denkbar ist weiterhin, die Messungen am Rasterkraftmikroskop in Zukunft nicht nur im *Tappingmode*, sondern auch im *Frictionmode* durchzuführen. Dieser Modus, der dann zwar keine Informationen über die Höhe der Monolagen liefert, basiert auf der Reibung

zwischen Spitze und Probe. Das Inselwachstum sollte sich mit dieser Methode gut darstellen lassen, wie in einer Abbildung im Kapitel 4.3.2.1 schon gezeigt wurde.

5.3. Alternative Möglichkeiten der Passivierung

Wie im Kapitel 2.1.4 bereits beschrieben, gibt es auch die Möglichkeit, Brom- und Chlor-terminierte Oberflächen durch einen Grignard-Prozess mit einer Monolage eines organischen Moleküls zu überziehen[91]. Diese Möglichkeit kommt natürlich auch für die Passivierung des Germaniumsubstrats in Frage. Nach einem HBr-Tauchbad ist die Germaniumoberfläche nachweislich Brom-terminiert, so dass dies die Ausgangslage für weitere Reaktionen auf der Oberfläche sein kann. Die Chlor-terminierte Oberfläche ist weniger stabil und eignet sich daher für diesen Ansatz unter Umständen weniger.

Ein anderer Ansatz ist es, die Brom-terminierte Germaniumoberfläche genau mit der Energie zu bestrahlen, die der Bindungsenergie einer Ge-Br-Bindung entspricht. Diese beträgt bei einer Bindungsenergie von 276 kJ/mol ca. 432 nm^1 . Diese Bestrahlung könnte direkt in dem organischen Lösemittel erfolgen, in dem das Thiol gelöst ist. Sobald die Germanium-Brom-Bindung aufgebrochen ist, könnte sich eine Ge-S-Bindung ausbilden. Ob sich das in der Praxis so umsetzen lässt, müsste zunächst überprüft werden. Falls dies der Fall ist, wäre es möglich, die Brom-Terminierung gezielt aufzubrechen und durch eine andere passivierende Schicht zu ersetzen.

Andererseits gibt es inzwischen aktuelle Forschungsergebnisse, die eine Passivierung des Germaniums mit thermisch aufgewachsenem Oxid oder nasschemisch präpariertem Sulfid nach einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Behandlung vorschlagen [66]. Beide Ansätze haben eine deutlich dünnere Passivierungsschicht zur Folge, die den Wünschen der Halbleiterindustrie nach möglichst kleinen Strukturen im Bereich von Atomlagen noch eher Rechnung tragen kann. Es wäre natürlich auch denkbar, auf das thermisch gewachsene Oxid Silane aufzubringen, so wie es beim Silicium üblich ist. Inwieweit hierbei die Gitterabstände des Germaniums eine Vernetzung des Silans knapp oberhalb des Germaniumsubstrates verbieten, lässt sich schwer vorhersagen.

¹ $\lambda = h \cdot c \cdot N_A / E_{\text{Bind}}$ wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und N_A die Avogadrokonstante ist [266].

6. Zusammenfassung

Es ist im Rahmen dieser Arbeit gelungen, *self-assembled Monolayers* auf Wasserstoff-terminierten Germaniumoberflächen zu präparieren. Für die Charakterisierung wurden unterschiedliche Methoden herangezogen. Neben der Oberflächentopographie, die mit dem Rasterkraftmikroskop (AMF) untersucht wurde, konnten die Proben durch röntgenspektroskopische Methoden qualitativ und quantitativ vor, während und nach der Präparation analysiert werden. Im Zusammenspiel dieser Methoden war eine umfassende Interpretation der Ergebnisse möglich, die viele neue Erkenntnisse im Bereich der Grundlagenforschung auf dem Halbleitersubstrat Germanium ermöglichten.

Motivation für diese Arbeit war das Interesse, Germanium (Ge) als Substrat im Bereich der Halbleitertechnologie zu verwenden. Ge hat eine bessere Ladungsträgerbeweglichkeit und andere Vorteile gegenüber Silicium (Si). Der Einsatz scheitert momentan, da das ca. 1-2 nm dicke native Oxid auf der Oberfläche des Ge anders als beim Si wasserlöslich ist. Daher ist eine Renaissance der Grundlagenforschung auf diesem Gebiet zu verzeichnen. Auf der Suche nach einer definierten und passivierten Oberfläche lag der Gedanke nah, dieses Ziel durch das *Self-Assembly* thiolischer Alkane zu erreichen. Diese Methode ist auf Goldoberflächen sehr gut erforscht und man erhält aus einer entsprechenden Lösung durch einfachste nasschemische Präparation eine bei Laborbedingungen stabile Monolage. Um das Konzept der *self-assembled Monolayers* auf Ge zu übertragen, war es zunächst notwendig, die Oxidschicht des Substrats so zu entfernen, so dass eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche zurückbleibt, die eine möglichst geringe Rauheit aufweist. Dies gelang letztendlich mit einem Tauchbad in verdünnter oder konzentrierter Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure, HF) für 5 min bzw. 40 s. Die Rauheit der Proben wurde durch AFM-Aufnahmen bestimmt und liegt bei $RMS=0,34$ nm. Die chemische Beschaffenheit wurde durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Totalreflexionsröntgenfluoreszenz am Synchrotron (Sr-TXRF) untersucht. Die referenzfreie Quantifizierung zeigte, dass sich auf der Oberfläche noch Sauerstoff befand, der durch XPS auch dem auf der Oberfläche verbliebenem Wasser zugeordnet werden konnte. Durch Untersuchungen an der Absorptionskante des Sauerstoffs mit Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) konnte diese These untermauert werden.

In einem nächsten Schritt gelang die Präparation der *self-assembled Monolayers* mit Molekülen mit unterschiedlichen Kopfgruppen. Diese Kopfgruppen definierten die neu-

en Eigenschaften der Substratoberfläche und sind auch für die Verwendung des Substrats von großer Bedeutung. Im vorliegenden Fall wurden die Kopfgruppen so gewählt, dass eine Detektion durch röntgeninduzierte Fluoreszenz möglich war. Daher fiel die Wahl auf ein fluoriertes Acetat und eine Phosphorsäure als Kopfgruppe jeweils eines Mercaptoundecans. Alle Moleküle waren kommerziell erhältlich. Als Lösemittel diente schließlich wasserfreies Dichlorethan. Für die Abbildung der zunächst in Inseln wachsenden Monolage durch das AFM war die Kopfgruppe zwar unerheblich. Mit dieser Methode ließ sich der Einfluss der Kopfgruppe auf die Anordnung dokumentieren. Die alleinige Aussagekraft der Untersuchungen mit dem AFM hätte nicht ausgereicht, ein qualifiziertes Urteil über die Monolage zu fällen. Es war bei ausgewählten Proben jedoch möglich, eine Bedeckung der Oberfläche mit den Thiolen zu vermessen. Diese Bedeckung stieg entgegen erster Erwartungen auch bei längeren Einlegezeiten nicht zu einer vollständigen Bedeckung an, sondern blieb im Bereich von ca. 50 %.

Ein Nachweis der Moleküle erfolgte unter anderem durch XPS. Durch diese Methode konnte allerdings noch nicht nachgewiesen werden, ob die Moleküle nur ungeordnet auf der Oberfläche adsorbiert sind, oder tatsächlich chemisch gebunden und aufgerichtet sind. Dies erfolgte durch Messungen an der Synchrotronstrahlenquelle. Durch referenzfreie TXRF konnte die Belegung des Substrats mit Fluor analysiert werden. Da das Fluor jedoch auch ein Rückstand des HF-Tauchbades hätte sein können, wurde durch NEXAFS nachgewiesen, dass bei den Proben, die lange in thiolischer Lösung waren, die Fluorspezies, die bei den frisch HF-getauchten Proben vorhanden ist, praktisch nicht mehr existiert. Im Umkehrschluss wurde auch eine auf Gold präparierte Monolage des gleichen Moleküls mit NEXAFS vermessen. Die Fluorspektren ähnelten sich trotz des unterschiedlichen Substrats. Bei der Röntgenfluoreszenz am Glanzwinkel (GIXRF) können Intensitätsmaxima ein stehendes Wellenfelds oberhalb des Substrats abhängig vom Winkel des einfallenden Strahls verändert werden. Diese Methode kam zum Einsatz um nachzuweisen, dass sich die Moleküle der Kopfgruppe oberhalb des Schwefels und oberhalb des Ge befinden. Durch mathematische Berechnungen ist man in der Lage, die Höhe der Monolage und den Verkippungswinkel der Moleküle zu ermitteln. Dieser lag bei ca. 45° und einer 1,4 nm hohen Monolage. Diese Aussagen wiederum stimmen mit den am AFM erzielten Ergebnissen in erster Näherung überein.

Nur durch das Zusammenspiel fünf unterschiedlicher Methoden war es möglich, diese vielfältigen Erkenntnisse in dem Forschungsfeld der Ge-Oberflächen zu generieren.

7. Anhang

7.1. Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
µm	Micrometer = 10 ⁻⁶ Meter
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
DCE	Dichlorethan – organisches Lösemittel
DCM	Dichlormethan – organisches Lösemittel
GIXRF	<i>Grazing Incidence X-ray Fluorescence</i> (winkelabhängigen Röntgenfluoreszenzanalyse)
HBr	Bromwasserstoffsäure
HCl	Chlorwasserstoffsäure / Salzsäure
HF	Fluorwasserstoffsäure / Flusssäure
Hx	Hexan – organisches Lösemittel
IR	Infrarot
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i> (Niedrigenergie Elektronenbeugung)
LM Lösemittel	Lösemittel
m	Meter
min	Minuten
MUPS	Mercaptoundecan-Phosphorsäure
MUTFA	Mercaptoundecan-Trifluoressigsäure
NEXAFS	<i>Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure</i> (Röntgenspektroskopie an der Absorptionskante)
nm	Nanometer = 10 ⁻⁹ Meter
ODT	Octadecanethiol
p. A.	per Analysis
PSPD	positionssensitiver Photodetektor

RMS	Root Mean Square
s	Sekunden
SAMs	<i>self-assembled Monolayers</i> [Selbstorganisierte Monolagen]
sog.	sogennant
SPM	Scanning Probe Microscope [Rastersondenmikroskop]
STM	Scanning Tunneling Microscope
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
UDT	Undecanthiol
UHV	Ultrahochvakuum [10^{-9} mbar]
vgl.	vergleiche
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
GIXD	<i>Grazing-incidence X-ray diffraction</i> (Totalreflexionswinkel-Röntgenbeugung)
LEAD	<i>Low-energy atom diffraction</i> (Niedrigenergie-Atombeugung)

7.2. Literaturverzeichnis

1. Haustein, M. & Winkler, C. Clemens Winkler. Chemie war sein Leben; [In Erinnerung an Clemens Alexander Winkler zum 100. Todestag am 8. Oktober 2004]. 1st ed. (Deutsch, Frankfurt am Main, 2004).
2. Holleman, A. F. Wiberg, E. Wiberg, N. & Holleman-Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102nd ed. (de Gruyter, Berlin, 2007).
3. Brunco, D. P. *et al.*; Germanium: The Past and Possibly a Future Material for Microelectronics, *ECS Transactions*, 479–493 (2007).
4. Claeys, C. & Simoen, E. *Germanium-Based Technologies. From Materials to Devices* (Elsevier Science & Technology, 2007).
5. Brunco, D. P. *et al.*; Germanium MOSFET Devices: Advances in Materials Understanding, Process Development, and Electrical Performance, *Journal of The Electrochemical Society* **155**, H552-H561 (2008).
6. Schwartz, D. K.; Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation, *Annu Rev Phys Chem* **52**, 107–137 (2001).
7. Han, S. M. Ashurst, W. R. Carraro, C. & Maboudian, R.; Formation of Alkanethiol Monolayer on Ge(111), *Journal of the American Chemical Society* **123**, 2422–2425 (2001).
8. Kosuri, M. R. *et al.*; Adsorption Kinetics of 1-Alkanethiols on Hydrogenated Ge(111), *Langmuir* **20**, 835–840 (2004).
9. Ulman, A.; Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chemical Reviews* **96**, 1533–1554 (1996).
10. Bersani, M.; European Integrated Activity of Excellence and Networking for Nano and Micro- Electronics Analysis - Transnational Access -, online: http://www.i3-anna.isiportal.com/context.jsp?ID_LINK=2&area=8.
11. Stahlkocher; Datei:Nachbau des ersten Transistors.jpg – Wikipedia, online: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Nachbau_des_ersten_Transistors.jpg&filetimestamp=20090822190430 (2004).
12. Bardeen, J. & Brattain, W. H.; The Transistor, A Semi-Conductor Triode, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
13. Moore, G. E.; Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics* **19**, 114–117-114–117 (1965).
14. Loscutoff, P. W. & Bent, S. F.; Reactivity of the germanium surface: Chemical passivation and functionalization, *Annu Rev Phys Chem* **57**, 467–495 (2006).
15. Firmenhomepage Intel; Prozessoren von Intel - eine Erfolgsgeschichte, online: <http://www.intel.com/cd/corporate/pressroom/emea/deu/424037.htm>.
16. Jacoboni, C. Canali, C. Ottaviani, G. & Quaranta, A. A.; A review of some charge transport properties of silicon, *Solid-State Electronics* **20**, 77–89 (1977).
17. Jacoboni, C. Nava, F. Canali, C. & Ottaviani, G.; Electron drift velocity and diffusivity in germanium, *Phys. Rev. B* **24**, 1014-1014 (1981).

18. Zandvliet, H. J. W.; The Ge(0 0 1) surface, *Physics Reports* **388**, 1–40 (2003).
19. Ioffe Institute; NSM Archive - Physical Properties of Semiconductors, online: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>.
20. Hamers, R. J.; Formation and Characterization of Organic Monolayers on Semiconductor Surfaces, *Annual Review of Analytical Chemistry* **1**, 707–736 (2008).
21. Ling, M. M. & Bao, Z.; Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors, *Chemistry of Materials* **16**, 4824–4840 (2004).
22. Gundlach, D. J. Li Li Jia & Jackson, T. N.; Pentacene TFT with improved linear region characteristics using chemically modified source and drain electrodes, *Electron Device Letters, IEEE* **22**, 571–573 (2001).
23. Kymissis, I. Dimitrakopoulos, C. D. & Purushothaman, S.; High-performance bottom electrode organic thin-film transistors, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **48**, 1060–1064 (2001).
24. Chua, L.-L. *et al.*; General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors, *Nature* **434**, 194–199 (2005).
25. Collet, J. Tharaud, O. Chapoton, A. & Vuillaume, D.; Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1941–1943 (2000).
26. Yoon, M.-H. Facchetti, A. & Marks, T. J.; σ - π molecular dielectric multilayers for low-voltage organic thin-film transistors, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 4678–4682 (2005).
27. Carraro, C. Yauw, O. W. Sung, M. M. & Maboudian, R.; Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 4441–4445 (1998).
28. Xu, S. *et al.*; In situ studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy, *J. Chem. Phys.* **108**, 5002–5012 (1998).
29. Beckhoff, B.; Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation, *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 845–853 (2008).
30. Kolbe, M. Beckhoff, B. Krumrey, M. & Ulm, G.; Atomic Spectroscopy. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry, *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 505–510 (2005).
31. Miura, Y. F. *et al.*; Wettabilities of Self-Assembled Monolayers Generated from CF₃-Terminated Alkanethiols on Gold, *Langmuir* **14**, 5821–5825 (1998).
32. Kim, H. I. *et al.*; Molecularly Specific Studies of the Frictional Properties of Monolayer Films: A Systematic Comparison of CF₃-, (CH₃)₂CH-, and CH₃-Terminated Films, *Langmuir* **15**, 3179–3185 (1999).
33. Burnham, N. A. Dominguez, D. D. Mowery, R. L. & Colton, R. J.; Probing the surface forces of monolayer films with an atomic-force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1931–1931 (1990).
34. Kim, H. I. Koini, T. Lee, T. R. & Perry, S. S.; Systematic Studies of the Frictional Properties of Fluorinated Monolayers with Atomic Force Microscopy: Comparison of CF₃- and CH₃-Terminated Films, *Langmuir* **13**, 7192–7196 (1997).

35. Pflaum, J. *et al.*; Structure and electronic properties of CH₃- and CF₃-terminated alkanethiol monolayers on Au(1 1 1): a scanning tunneling microscopy, surface X-ray and helium scattering study, *Surface Science* **498**, 89–104 (2002).
36. Duke, C. B.; Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds, *Chemical Reviews* **96**, 1237–1260 (1996).
37. Hochella, M. F. & Carim, J. A. H.; A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films, *Surface Science* **197**, L260-L268-L260-L268 (1988).
38. Deegan, T. & Hughes, G.; An X-ray photoelectron spectroscopy study of the HF etching of native oxides on Ge(111) and Ge(100) surfaces, *Applied Surface Science*, 66–70 (1998).
39. Kingston, R. H.; Review of Germanium Surface Phenomena, *J. Appl. Phys.* **27**, 101–114 (1956).
40. Schmeisser, D. *et al.*; Surface oxidation states of germanium, *Surface Science* **172**, 455–465 (1986).
41. Elshocht, S. Van *et al.*; Surface Preparation Techniques for High-k Deposition on Ge Substrates, Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces VII, *Solid State Phenomena*, 31–36 (2005).
42. Lee, C. H. *et al.*; Ge/GeO₂ Interface Control with High Pressure Oxidation for Improving Electrical Characteristics, *ECS Transactions*, 165–173 (2009).
43. Hollinger, G. & Himpsel, F. J.; Oxygen chemisorption and oxide formation on Si(111) and Si(100) surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 640–645 (1983).
44. Hollinger, G. & Himpsel, F. J.; Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93–95 (1984).
45. Prabhakaran, K. & Ogino, T.; Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces: an UPS and XPS study, *Surface Science* **325**, 263–271 (1995).
46. Prabhakarana, K. Ogino, T. Hull, R. Bean, J. C. & Peticolas, L. J.; An efficient method for cleaning Ge(100) surface, *Surface Science* **316**, L1031-L1033-L1031-L1033 (1994).
47. Cho, J. & Nemanich, R. J.; Surface electronic states of low-temperature H-plasma-exposed Ge(100), *Phys. Rev. B* **46**, 12421-12421 (1992).
48. Zhang, X. J. *et al.*; Thermal desorption of ultraviolet--ozone oxidized Ge(001) for substrate cleaning, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2553–2561 (1993).
49. Okumura, H. Akane, T. & Matsumoto, S.; Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE, *Applied Surface Science* **125**, 125–128 (1998).
50. Hovis, J. S. Hamers, R. J. & Greenlief, C. M.; Preparation of clean and atomically flat germanium(001) surfaces, *Surface Science* **440**, L815-L819-L815-L819 (1999).
51. Chan, L. H. Altman, E. I. & Liang, Y.; Development of procedures for obtaining clean, low-defect-density Ge(100) surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 976–981 (2001).
52. Ma, Q. Moldovan, N. Mancini, D. C. & Rosenberg, R. A.; Synchrotron-radiation-induced wet etching of germanium, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1741–1743 (2002).

-
53. Kim, J. *et al.*; Germanium Surface Cleaning with Hydrochloric Acid, *ECS Transactions*, 1191–1196 (2006).
 54. Lide, D. R. CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data. 89th ed. (CRC Taylor & Francis, Boca Raton, Fla. 2008).
 55. Weser, T. *et al.*; Photoemission surface core-level study of sulfur adsorption on Ge(100), *Phys. Rev. B* **35**, 8184–8184 (1987).
 56. Krüger, P. & Pollmann, J.; First-principles theory of sulfur adsorption on semi-infinite Ge(001), *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1808–1808 (1990).
 57. Lyman, P. F. Marasco, D. L. Walko, D. A. & Bedzyk, M. J.; Multiple bonding configurations for Te adsorbed on the Ge(001) surface, *PHYSICAL REVIEW B* **60**, 8704–8712 (1999).
 58. Takeuchi, N.; Tellurium on Ge(001): a perfect restoration of the (1×1) symmetry?, *Surface Science* **426**, L433–L439 (1999).
 59. Sakata, O. *et al.*; X-ray scattering study of the Ge(001):Te(1 x 1) surface structure, *Phys. Rev. B* **61**, 16692–16692 (2000).
 60. Boonstra, A. H. & Ruler, J. V.; The adsorption of various gases on clean and oxidized Ge surfaces, *Surface Science* **4**, 141–149 (1966).
 61. Bommel, A. J. V. & Meyer, F.; LEED measurement of H₂S and H₂Se adsorption on germanium (111), *Surface Science* **6**, 391–394 (1967).
 62. Robey, S. W. *et al.*; Surface structure of (2×2) S/Ge(111) determined by angle-resolved photoemission fine structure, *Phys. Rev. B* **35**, 5657–5657 (1987).
 63. Newstead, K. *et al.*; Adsorbate-induced de-reconstruction in the interaction of H₂S with Ge(001)2×1, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 8441–8446 (1992).
 64. Nelen, L. M. Fuller, K. & Greenlief, C. M.; Adsorption and decomposition of H₂S on the Ge(100) surface, *Applied Surface Science* **150**, 65–72 (1999).
 65. Anderson, G. W. Hanf, M. C. Norton, P. R. Lu, Z. H. & Graham, M. J.; The S-passivation of Ge(100)-(1 x 1), *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1123–1125 (1995).
 66. Fleischmann, C. *et al.*; Investigations of the Surface Chemical Composition and Atomic Structure of ex-situ Sulfur Passivated Ge(100), *ECS Transactions*, 421–432 (2009).
 67. Bodlaki, D. Yamamoto, H. Waldeck, D. H. & Borguet, E.; Ambient stability of chemically passivated germanium interfaces, *Surface Science* **543**, 63–74 (2003).
 68. Hanrath, T. & Korgel, B. A.; Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 15466–15472 (2004).
 69. Cullen, G. W. Amick, J. A. & Gerlich, D.; The Stabilization of Germanium Surfaces by Ethylation, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 124–127 (1962).
 70. Citrin, P. H. Rowe, J. E. & Eisenberger, P.; Direct structural study of Cl on Si {111} and Ge {111} surfaces: New conclusions, *Phys. Rev. B* **28**, 2299–2299 (1983).
 71. Lu, Z. H.; Air-stable Cl-terminated Ge(111), *Appl. Phys. Lett.* **68**, 520–522 (1996).
-

-
72. He, J. Lu, Z.-H. Mitchell, S. A. & Wayner, D. D. M.; Self-Assembly of Alkyl Monolayers on Ge(111)1a, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 2660–2661 (1998).
73. Drowart, J. Maria, G. de, Boerboom, A. J. H. & Inghram, M. G.; Mass Spectrometric Study of Inter-Group IVB Molecules, *J. Chem. Phys.* **30**, 308–313 (1959).
74. Silvi, B. Allavena, M. Hannachi, Y. & D'Arco, P.; Pseudopotential Periodic Hartree-Fock Study of the Cristobalite Phases of Silica and Germanium Dioxide, *Journal of the American Ceramic Society* **75**, 1239–1246 (1992).
75. Drozdova, T. Denisov, E. Shestakov, A. & Emels'yanova, N.; Geometry of the transition state of radical abstraction reactions involving Si-H, Ge-H, and Sn-H Bonds, *Kinetics and Catalysis* **47**, 106–120 (2006).
76. Buriak, J. M.; Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces, *Chemical Reviews* **102**, 1271–1308 (2002).
77. Lu Z. H. Tyliszczak T. Hitchcock A. P. & Dharma-wardana M. W. C.; Structure of the Cl-passivated Ge(111) surface determined using X-ray absorption and first principles calculations, *Surface Science* **422**, 948–952 (1999).
78. Maniu, D. Chis, V. Baia, M. Toderas, F. & Astilean, S.; Density functional theory investigation of p-aminothiophenol molecules adsorbed on gold nanoparticles, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **9**, 733–736 (2007).
79. Johansson, Å. & Stafström, S.; Interactions between molecular wires and a gold surface, *Chemical Physics Letters* **322**, 301–306 (2000).
80. Schreiber, F.; Structure and growth of self-assembling monolayers, *Progress in Surface Science* **65**, 151–257 (2000).
81. Darwent, B. deB. Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. NSRDS-NBS 31 (Washington, DC, 1970).
82. Vedeneyev, V. I. Kondratyev, V. N. Medvedev, V. A. & Frankevich, L. Ye. *Bond Energies, ionization Potentials and electron Affinities* (St. Martin's Press, 1966).
83. Feltz, A. & Pfaff, G.; Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. XXVIII. Zur Bindungsenergie der Si&bond;Si- und Ge&bond;Ge-Bindung in den Verbindungen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **504**, 173–178 (1983).
84. Appelbaum, J. A. Baraff, G. A. Hamann, D. R. Hagstrum, H. D. & Sakurai, T.; Hydrogen chemisorption on the 100 (2 × 1) surfaces of Si and Ge, *Surface Science* **70**, 654–673 (1978).
85. Chabal, Y. J.; High-resolution infrared spectroscopy of adsorbates on semiconductor surfaces: Hydrogen on Si(100) and Ge(100), *Surface Science* **168**, 594–608 (1986).
86. Papagno, L. Shen, X. Y. Anderson, J. Schirripa Spagnolo, G. & Lapeyre, G. J.; Hydrogen adsorption on Ge(100) studied by high-resolution energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B* **34**, 7188–7188 (1986).
87. Lewis, L. B. Segall, J. & Janda, K. C.; Recombinative desorption of hydrogen from the Ge(100)-(2 × 1) surface: A laser-induced desorption study, *J. Chem. Phys.* **102**, 7222–7228 (1995).
-

-
88. Shimokawa, S. Namiki, A. N.-Gamo, M. & Ando, T.; Temperature dependence of atomic hydrogen-induced surface processes on Ge(100): Thermal desorption, abstraction, and collision-induced desorption, *J. Chem. Phys.* **113**, 6916–6925 (2000).
 89. Maeng, J. Y. Lee, J. Y. Cho, Y. E. Kim, S. & Jo, S. K.; Surface dihydrides on Ge(100): A scanning tunneling microscopy study, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3555–3557 (2002).
 90. Oura, K. Lifshits, V. G. Saranin, A. A. Zotov, A. V. & Katayama, M.; Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces, *Surface Science Reports* **35**, 1–69 (1999).
 91. Choi, K. & Buriak, J. M.; Hydrogermylation of Alkenes and Alkynes on Hydride-Terminated Ge(100) Surfaces, *Langmuir* **16**, 7737–7741 (2000).
 92. Higashi, G. S. Chabal, Y. J. Trucks, G. W. & Raghavachari, K.; Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656–658 (1990).
 93. Higashi, G. S. Becker, R. S. Chabal, Y. J. & Becker, A. J.; Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1656–1658 (1991).
 94. Newton, T. A. Boiani, J. A. & Hines, M. A.; The correlation between surface morphology and spectral lineshape: a re-examination of the H–Si(111) stretch vibration, *Surface Science* **430**, 67–79 (1999).
 95. Surnev, L. & Tikhov, M.; Oxygen adsorption on a Ge(100) surface. : I. Clean surfaces, *Surface Science* **123**, 505–518 (1982).
 96. Miura, T.-a. Niwano, M. Shoji, D. & Miyamoto, N.; Kinetics of oxidation on hydrogen-terminated Si(100) and (111) surfaces stored in air, *J. Appl. Phys.* **79**, 4373–4380 (1996).
 97. Depuydt, B. Dessen, K. & Geens, W. Zooming in on the surface of state-of the art germanium wafers (München, 2007).
 98. Toscano, M.; Theoretical study of molecular and dissociative adsorption of ethylene on silicon and germanium (100) surfaces, *Surface Science*, 894–899 (1991).
 99. Toscano, M. & Russo, N.; Interaction of acetylene with Si and Ge (100) surfaces: a theoretical study, *Journal of Molecular Catalysis* **55**, 101–108 (1989).
 100. Wang, G. T. Mui, C. Musgrave, C. B. & Bent, S. F.; Example of a Thermodynamically Controlled Reaction on a Semiconductor Surface: Acetone on Ge(100)-2 × 1, *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 12559–12565 (2001).
 101. Bansal, A. *et al.*; Alkylation of Si Surfaces Using a Two-Step Halogenation/Grignard Route, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 7225–7226 (1996).
 102. Franklin, B. Brownrigg, W. & Farish, M.; Of the Stilling of Waves by means of Oil. Extracted from Sundry Letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish, *Philosophical Transactions* **64**, 445–460 (1774).
 103. Langmuir, I.; The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. Ii. Liquids.1, *Journal of the American Chemical Society* **39**, 1848–1906 (1917).
-

104. Blodgett, K. B.; Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface, *Journal of the American Chemical Society* **57**, 1007–1022 (1935).
105. Blodgett, K. B.; Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties, *Physical Review* **51**, 964–964 (1937).
106. Blackman, L. C. F. & Dewar, M. J. S.; 27. Promoters for the dropwise condensation of steam. Part I. Preparation of compounds containing monofunctional sulphur groups, *J. Chem. Soc.* 162–165 (1957).
107. Bigelow, W. C. Pickett, D. L. & Zisman, W. A.; Oleophobic monolayers. I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids, *Journal of Colloid Science* **1**, 513–538 (1946).
108. Ulman, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir--Blodgett to Self--Assembly (Academic Press, 1991).
109. Gennes, P. G. de; Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics* **57**, 827 (1985).
110. Bain, C. D. & Whitesides, G. M.; Modeling Organic Surfaces with Self-Assembled Monolayers, *Angewandte Chemie International Edition in English* **28**, 506–512 (1989).
111. Tinazli, A. Dissertation, Goethe-Universität, Frankfurt (Main) (2007).
112. Schubert, D.; Spin coating as a method for polymer molecular weight determination, *Polymer Bulletin* **38**, 177–184 (1997).
113. Kaganer, V. M.; Structure and phase transitions in Langmuir monolayers, *Reviews of Modern Physics* **71**, 779 (1999).
114. Ulman, A. An introduction to ultrathin organic films. From Langmuir-Blodgett to self-assembly (Academic Press, Boston, 1991).
115. Umbach, E. Sokolowski, M. & Fink, R.; Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **63**, 565–576 (1996).
116. Forrest, S. R.; Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques, *Chemical Reviews* **97**, 1793–1896 (1997).
117. Nuzzo, R. G. & Allara, D. L.; Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *Journal of the American Chemical Society* **105**, 4481–4483 (1983).
118. Sagiv, J.; Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces, *Journal of the American Chemical Society* **102**, 92–98 (1980).
119. Ulman, A. *Self-assembled monolayers of thiols* (Acad. Press, San Diego, 1998).
120. Lüth, H. Solid surfaces, interfaces and thin films. With 13 tables. 4th ed. (Springer, Berlin, 2001).
121. Strong, L. & Whitesides, G. M.; Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies, *Langmuir* **4**, 546–558 (1988).

122. Chidsey, C. E. D. Liu, G.-Y. Rowntree, P. & Scoles, G.; Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction, *J. Chem. Phys.* **91**, 4421–4423 (1989).
123. Chidsey, C. E. D. & Loiacono, D. N.; Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties, *Langmuir* **6**, 682–691 (1990).
124. Kitaigorodskii, A. I. *Organic chemical crystallography* (Consultants Bureau, 1961).
125. Nuzzo, R. G. Dubois, L. H. & Allara, D. L.; Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers, *Journal of the American Chemical Society* **112**, 558–569 (1990).
126. Nuzzo, R. G. Korenic, E. M. & Dubois, L. H.; Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain n-alkyl thiol monolayers on gold, *J. Chem. Phys.* **93**, 767–773 (1990).
127. Camillone III, N. Chidsey, C. E. D. Liu, G.-Y. & Scoles, G.; Substrate dependence of the surface structure and chain packing of docosyl mercaptan self-assembled on the (111), (110), and (100) faces of single crystal gold, *J. Chem. Phys.* **98**, 4234–4245 (1993).
128. Fenter, P.; Chain-length dependence of the structures and phases of CH₃(CH₂)SH self-assembled on Au(111), *Physical Review Letters* **70**, 2447–2447 (1993).
129. Poirier, G. E. & Tarlov, M. J.; The c(4X2) Superlattice of n-Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111), *Langmuir* **10**, 2853–2856 (1994).
130. Delamarche, E. *et al.*; Real-Space Observation of Nanoscale Molecular Domains in Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **10**, 2869–2871 (1994).
131. Bucher, J. P. Santesson, L. & Kern, K.; Selective imaging of self-assembled monolayers by tunneling microscopy, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **59**, 135–138 (1994).
132. Fenter, P. Eberhardt, A. & Eisenberger, P.; Self-Assembly of n-Alkyl Thiols as Disulfides on Au(111), *Science* **266**, 1216–1218 (1994).
133. Camillone, N. III *et al.*; New monolayer phases of n-alkane thiols self-assembled on Au(111): Preparation, surface characterization, and imaging, *J. Chem. Phys.* **101**, 11031–11036 (1994).
134. Staub, R. *et al.*; Flat Lying Pin-Stripe Phase of Decanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111), *Langmuir* **14**, 6693–6698 (1998).
135. Camillone, N. Leung, T. Y. B. Schwartz, P. Eisenberger, P. & Scoles, G.; Chain Length Dependence of the Striped Phases of Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111): An Atomic Beam Diffraction Study, *Langmuir* **12**, 2737–2746 (1996).
136. Dubois, L. H. Zegarski, B. R. & Nuzzo, R. G.; Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum, *J. Chem. Phys.* **98**, 678–688 (1993).

137. Gerlach, R. Polanski, G. & Rubahn, H. G.; Structural manipulation of ultrathin organic films on metal surfaces: the case of decane thiol/Au(111), *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **65**, 375–377 (1997).
138. Poirier, G. E.; Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au(111), *Langmuir* **15**, 1167–1175 (1999).
139. Leung, T. Y. B. Schwartz, P. Scoles, G. Schreiber, F. & Ulman, A.; Structure and growth of 4-methyl-4'-mercaptobiphenyl monolayers on Au(111): a surface diffraction study, *Surface Science* **458**, 34–52 (2000).
140. Kang, J. F. Ulman, A. Jordan, R. & Kurth, D. G.; Optically Induced Band Shifts in Infrared Spectra of Mixed Self-assembled Monolayers of Biphenyl Thiols, *Langmuir* **15**, 5555–5559 (1999).
141. Bertilsson, L. & Liedberg, B.; Infrared study of thiol monolayer assemblies on gold: preparation, characterization, and functionalization of mixed monolayers, *Langmuir* **9**, 141–149 (1993).
142. Himmel, H. J. *et al.*; Ultrahigh Vacuum Study on the Reactivity of Organic Surfaces Terminated by OH and COOH Groups Prepared by Self-Assembly of Functionalized Alkanethiols on Au Substrates†, *Langmuir* **13**, 4943–4947 (1997).
143. Dannenberger, O. *et al.*; An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates, *Thin Solid Films* **307**, 183–191 (1997).
144. Houssiau, L. *et al.*; Characterization of the surface structure of CH₃ and CF₃ terminated n-alkanethiol monolayers self assembled on Au{111}, *J. Chem. Phys.* **109**, 9134–9147 (1998).
145. Li, J. Liang, K. S. Camillone III, N. Leung, T. Y. B. & Scoles, G.; The structure of n-octadecane thiol monolayers self-assembled on Au(001) studied by synchrotron x-ray and helium atom diffraction, *J. Chem. Phys.* **102**, 5012–5028 (1995).
146. Sheen, C. W. Shi, J. X. Maartensson, J. Parikh, A. N. & Allara, D. L.; A new class of organized self-assembled monolayers: alkane thiols on gallium arsenide(100), *Journal of the American Chemical Society* **114**, 1514–1515 (1992).
147. Shaporenko, A. Adlkofer, K. Johansson, L. S. O. Tanaka, M. & Zharnikov, M.; Functionalization of GaAs Surfaces with Aromatic Self-Assembled Monolayers: A Synchrotron-Based Spectroscopic Study, *Langmuir* **19**, 4992–4998 (2003).
148. Gu, Y. Lin, Z. Butera, R. A. Smentkowski, V. S. & Waldeck, D. H.; Preparation of Self-Assembled Monolayers on InP, *Langmuir* **11**, 1849–1851 (1995).
149. Zerulla, D. Mayer, D. Hallmeier, K. H. & Chassé, T.; Angular-resolved XANES measurements of the polar and azimuthal orientation of alkanethiols on InP(110), *Chemical Physics Letters* **311**, 8–12 (1999).
150. Petrovykh, D. Y. *et al.*; Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on InAs, *Langmuir* **25**, 12185–12194 (2009).
151. Ron, H. Cohen, H. Matlis, S. Rappaport, M. & Rubinstein, I.; Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 4. Superior n-Alkanethiol Monolayers on Copper, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 9861–9869 (1998).

152. Bain, C. D. *et al.*; Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 321–335 (1989).
153. Peterlinz, K. A. & Georgiadis, R.; In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy, *Langmuir* **12**, 4731–4740 (1996).
154. Himmelhaus, M. Eisert, F. Buck, M. & Grunze, M.; Self-Assembly of n-Alkanethiol Monolayers. A Study by IR–Visible Sum Frequency Spectroscopy (SFG), *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 576–584 (2000).
155. Barrena, E. Ocal, C. & Salmeron, M.; Evolution of the structure and mechanical stability of self-assembled alkanethiol islands on Au(111) due to diffusion and ripening, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 9797–9802 (1999).
156. Poirier, G. E. Tarlov, M. J. & Rushmeier, H. E.; Two-Dimensional Liquid Phase and the px.sqrt.3 Phase of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111), *Langmuir* **10**, 3383–3386 (1994).
157. Poirier, G. E. & Pylant, E. D.; The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111), *Science* **272**, 1145–1148 (1996).
158. Yamada, R. & Uosaki, K.; In Situ Scanning Tunneling Microscopy Observation of the Self-Assembly Process of Alkanethiols on Gold(111) in Solution, *Langmuir* **14**, 855–861 (1998).
159. Bain, C. D. *et al.*; Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 321–335 (1989).
160. Buck, M. Grunze, M. Eisert, F. Fischer, J. & Trager, F.; Adsorption kinetics of n-alkyl thiols on gold studied by second harmonic generation and x-ray photoelectron spectroscopy, *38th National Symposium of the American Vacuum Society* **10**, 926–929 (1992).
161. Karpovich, D. S. & Blanchard, G. J.; Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface, *Langmuir* **10**, 3315–3322 (1994).
162. Loepp, G. Vollmer, S. Witte, G. & Woll, C.; Adsorption of Heptanethiol on Cu(110), *Langmuir* **15**, 3767–3772 (1999).
163. Lavrich, D. J. Wetterer, S. M. Bernasek, S. L. & Scoles, G.; Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111), *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 3456–3465 (1998).
164. Wetterer, S. M. Lavrich, D. J. Cummings, T. Bernasek, S. L. & Scoles, G.; Energetics and Kinetics of the Physisorption of Hydrocarbons on Au(111), *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 9266–9275 (1998).
165. Bryant, M. A. & Pemberton, J. E.; Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at gold and comparison to films at silver, *Journal of the American Chemical Society* **113**, 8284–8293 (1991).
166. Parikh, A. N. & Allara, D. L.; Quantitative determination of molecular structure in multilayered thin films of biaxial and lower symmetry from photon spectroscopies. I. Reflection infrared vibrational spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **96**, 927–945 (1992).

-
167. Stöhr, J. *NEXAFS spectroscopy*. 2nd ed. (Springer, Berlin, 2003).
168. Aust, E. F. Sawodny, M. Ito, S. & Knoll, W.; Surface plasmon and guided optical wave microscopies, *Scanning* **16**, 353–361 (1994).
169. Peterlinz, K. A. & Georgiadis, R.; In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy, *Langmuir* **12**, 4731–4740 (1996).
170. Wasserman, S. R. *et al.*; The structure of self-assembled monolayers of alkylsiloxanes on silicon: a comparison of results from ellipsometry and low-angle x-ray reflectivity, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 5852–5861 (1989).
171. Feidenhans'l, R.; Surface structure determination by X-ray diffraction, *Surface Science Reports* **10**, 105–188 (1989).
172. Dosch, H. Critical phenomena at surfaces and interfaces. Evanescent X-ray and neutron scattering (Springer, Berlin, 1992).
173. Scoles, G. *Atomic and molecular beam methods* (Oxford Univ. Press, New York, 1988).
174. Chidsey, C. E. D. Liu, G.-Y. Rowntree, P. & Scoles, G.; Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction, *J. Chem. Phys.* **91**, 4421–4423 (1989).
175. Binnig, G. Quate, C. F. & Gerber, C.; Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-930 (1986).
176. Binnig, G. & Rohrer, H.; Scanning tunneling microscopy, *Helvetica Physica Acta*, 726–735 (1982).
177. Wiesendanger, R. & Güntherodt, H. J. *Scanning tunneling microscopy. Springer Series in Surface Science*, Band II (Springer, Berlin/Heidelber/New York, 1992).
178. R. Wiesendanger. *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy* (Cambridge University Press, 1994).
179. Binnig, G. Gerber, C. Stoll, E. Albrecht, T. R. & Quate, C. F.; Atomic Resolution with Atomic Force Microscope, *EPL (Europhysics Letters)* **3**, 1281–1286 (1987).
180. Rugar, D. & Hansma, P.; Atomic Force Microscopy, *Phys. Today* **43**, 23-23 (1990).
181. Sarid, D. Scanning force microscopy. With applications to electric, magnetic and atomic forces (Oxford Univ. Press, New York, 1994).
182. Drake, B. *et al.*; Imaging crystals, polymers, and processes in water with the atomic force microscope, *Science* **243**, 1586–1589 (1989).
183. Weisenhorn, A. L. Hansma, P. K. Albrecht, T. R. & Quate, C. F.; Forces in atomic force microscopy in air and water, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2651–2653 (1989).
184. Pethica, J. B. & Oliver, W. C.; Tip Surface Interactions in STM and AFM, *Physica Scripta* **T19A**, 61–66 (1987).
185. Martin, Y. Williams, C. C. & Wickramasinghe, H. K.; Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-[Å-ring] scale, *J. Appl. Phys.* **61**, 4723–4729 (1987).
-

-
186. Heinzlmann, H. Meyer, E. Brodbeck, D. Overney, G. & Güntherodt, H. J.; Atomic-scale contrast mechanism in atomic force microscopy, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **88**, 321–326 (1992).
187. Bartz, M. Dissertation, Mainz (2001).
188. Foster, A. S. Dissertation, London (2000).
189. Lommel, M. Diplomarbeit, Goethe-Universität, Frankfurt (Main) (2004).
190. Blunt, L. & Jiang, X. Advanced techniques for assessment surface topography. Development of a basis for 3D surface texture standards "SURFSTAND" (Kogan Page Science, London, 2003).
191. Poirier, G. E.; Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy, *Chemical Reviews* **97**, 1117–1128 (1997).
192. Cepheiden; Prinzip von winkelabhängigen XPS-Messung (AR-XPS). online: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:AR-XPS_%28Prinzip%29.png&filetimestamp=20070928135601 (2007).
193. Henzler, M. & Göpel, W. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 2nd ed. (Teubner, Stuttgart, 1994).
194. Hollas, J. M. *Moderne Methoden in der Spektroskopie* (Vieweg, Braunschweig, 1995).
195. Ertl, G. & Küppers, J. *Low energy electrons and surface chemistry*. 2nd ed. (VCH, Weinheim, 1985).
196. Briggs, D. & Seah, M. P. *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. 2nd ed. (Wiley, Chichester, 1996).
197. Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy. Principles and applications ; with 28 tables*. 3rd ed. (Springer, Berlin, 2003).
198. Rivière, J. C. *Surface analytical techniques* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
199. Cepheiden; XPS - Energy levels (schematic) DE, online: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:XPS_-_Energy_levels_%28schematic%29_DE_.svg&filetimestamp=20081101172903 (2008).
200. Kolbe, M. Beckhoff, B. Krumrey, M. & Ulm, G.; Atomic Spectroscopy. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry, *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 505–510 (2005).
201. Beckhoff, B. *et al.*; Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. X-ray detector calibration in the PTB radiometry laboratory at the electron storage ring BESSY II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **444**, 480–483 (2000).
202. Ulm, G.; Radiometry with synchrotron radiation, *Metrologia* **40**, S101-S106-S101-S106 (2003).
203. Gottwald, A. *et al.*; Empfängergestützte Radiometrie mit Kryoradiometern und monochromatisierter Synchrotronstrahlung, *PTB-Mitteilungen* **115**, 22–28 (2005).
-

-
204. Senf, F. *et al.*; A plane-grating monochromator beamline for the PTB undulators at BESSY II, *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 780–782 (1998).
205. Scholze, F. *et al.*; New PTB beamlines for high-accuracy EUV reflectometry at BESSY II, *Soft X-Ray and EUV Imaging Systems* **4146**, 72–82 (2000).
206. Krumrey, M.; Design of a Four-Crystal Monochromator Beamline for Radiometry at BESSY II, *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 6–9 (1998).
207. Gottwald, A. *et al.*; The PTB high-accuracy spectral responsivity scale in the VUV and x-ray range, *Metrologia* **43**, S125–S129 (2006).
208. Scholze, F. & Procop, M.; Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) x-ray spectrometer in the range 0.1–5 keV, *X-Ray Spectrometry* **30**, 69–76 (2001).
209. Scholze, F. Thornagel, R. & Ulm, G.; Calibration of energy-dispersive X-ray detectors at BESSY I and BESSY II, *Metrologia* **38**, 391–395 (2001).
210. Krumrey, M. Gerlach, M. Scholze, F. & Ulm, G.; Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Calibration and characterization of semiconductor X-ray detectors with synchrotron radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **568**, 364–368 (2006).
211. SAMSON, J. A. R.; Photoionization Cross Sections of Xenon from the $2P_{1/2}$ Edge to 280 Å, *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 842–842 (1964).
212. Canfield, L. R. & Swanson, N.; NBS Measurement Services: Far Ultraviolet Detector Standards, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 97–112 (1987).
213. Bambynek, W. *et al.*; X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 716–716 (1972).
214. Saloman, E. B. Hubbell, J. H. & Scofield, J. H.; X-ray attenuation cross sections for energies 100 eV to 100 keV and elements $Z = 1$ to $Z = 92$, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **38**, 1–196 (1988).
215. L, H. B. M, G. E. & C, D. J.; X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50$ – $30,000$ eV, $Z = 1$ – 92 , *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181–342 (1993).
216. Chantler, C. T.; Detailed Tabulation of Atomic Form Factors, Photoelectric Absorption and Scattering Cross Section, and Mass Attenuation Coefficients in the Vicinity of Absorption Edges in the Soft X-Ray ($Z=30$ – 36 , $Z=60$ – 89 , $E=0.1$ keV– 10 keV), Addressing Convergence Issues of Earlier Work, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 597–1056 (2000).
217. Elam, W. T. Ravel, B. D. & Sieber, J. R.; A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations, *Radiation Physics and Chemistry* **63**, 121–128 (2002).
218. Ebel, H. Svagera, R. Ebel, M. F. Shaltout, A. & Hubbell, J. H.; Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs, *X-Ray Spectrometry* **32**, 442–451 (2003).
219. Brunetti, A. Rio, M. S. d. Golosio, B. Simionovici, A. & Somogyi, A.; Atomic Spectroscopy. A library for X-ray–matter interaction cross sections for X-ray fluorescence applications*, *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 1725–1731 (2004).
-

-
220. Shaltout, A. Ebel, H. & Svagera, R.; Update of photoelectric absorption coefficients in the tables of McMaster, *X-Ray Spectrometry* **35**, 52–56 (2006).
221. Zschornack, G. *Handbook of X-ray data. With 161 tables* (Springer, Berlin, 2007).
222. Longoni, A. & Fiorini, C. in *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, edited by B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell & H. Wolff (Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, 2006), pp. 203–261.
223. Reiß, S. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum (2001).
224. Willey, T. M. Dissertation, University of California, Davis (2004).
225. Iucci, G. *et al.*; XPS, NEXAFS and theoretical study of phenylacetylene adsorbed on Cu(1 0 0), *Chemical Physics* **302**, 43–52 (2004).
226. Pollakowski, B. Beckhoff, B. Reinhardt, F. Braun, S. & Gawlitza, P.; Speciation of deeply buried TiO_x nanolayers with grazing-incidence x-ray fluorescence combined with a near-edge x-ray absorption fine-structure investigation, *Phys. Rev. B* **77**, 235408–235411 (2008).
227. Conard, T. List, S. Claes, M. & Beckhoff, B. in *Solid State Phenomena*, edited by P. W. Mertens, M. Meuris & M. M. Heyns (2008), pp. 281–284.
228. Hönicke, P. *et al.*; Atomic Spectroscopy. Depth-profiling of vertical sidewall nanolayers on structured wafers by grazing incidence X-ray fluorescence, *Spectrochimica Acta Part B* **63**, 1359–1364 (2008).
229. Beckhoff, B. *et al.*; Advanced Metrologies for Wafer Contamination and Nanolayer Characterization Using XRF Methods, *ECS Transactions*, 273–279 (2007).
230. Pepponi, G. *et al.*; Atomic Spectroscopy. Nondestructive dose determination and depth profiling of arsenic ultrashallow junctions with total reflection X-ray fluorescence analysis compared to dynamic secondary ion mass spectrometry*1, *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 1243–1249 (2004).
231. Strohm, A. Dissertation, UNIVERSITÄT STUTTGART (2002).
232. Bogenschütz, A. F. *Ätzpraxis für Halbleiter* (Hanser Verlag, München, 1967).
233. Beckhoff, B. *et al.*; Reference-free total reflection X-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation, *Anal. Chem* **79**, 7873–7882 (2007).
234. Windt, D. L.; IMD---Software for modeling the optical properties of multilayer films, *Comput. Phys.* **12**, 360–370 (1998).
235. Hönicke, P. *et al.*; Depth profile characterization of ultra shallow junction implants, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009).
236. Selamoglu, N. Mucha, J. A. Flamm, D. L. & Ibbotson, D. E.; Copper□catalyzed etching of silicon by F₂: Kinetics and feature morphology, *Journal of Applied Physics* **64**, 1494–1498 (1988).
237. Moulder, J. F. & Chastain, J. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* (Physical Electronics, Eden Prairie, Minn. 1995).
-

-
238. Schirmer, J. *et al.*; K-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy, *Phys. Rev. A* **47**, 1136–1136 (1993).
239. Ardalan, P. Musgrave, C. B. & Bent, S. F.; Formation of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers at Halide-Terminated Ge Surfaces, *Langmuir* **25**, 2013–2025 (2009).
240. Sun, S. Sun, Y. Liu, Z. Lee, D.-I. & Pianetta, P.; Roles of oxygen and water vapor in the oxidation of halogen terminated Ge(111) surfaces, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 231925-3 (2006).
241. Fleischmann, C.; persönliche Mitteilung (2009).
242. Mähliß, J. Alex, Abbadie, r. & Kolbesen, B. O.; A comparison of the etching behaviour of the FS Cr-free SOI with that of the Secco etching solution on silicon-on-insulator substrates, *Materials Science and Engineering B*, 309–313 (2009).
243. Morgan, W. E. & van Wazer, J. R.; Binding energy shifts in the x-ray photoelectron spectra of a series of related Group IVA compounds, *The Journal of Physical Chemistry* **77**, 964–969 (1973).
244. Bournel F. Mangeney C. Tronc M. Laffon C. & Parent P.; Cl2p, O1s PSD-NEXAFS study of the adsorption of HCl on ice: a direct experimental evidence of the HCl ionization, *Surface Science* **528**, 224–229 (2003).
245. Malaske, U. Pfnür, H. Bässler, M. Weiss, M. & Umbach, E.; Adsorption geometry of OH adsorbed at F centers on a NaCl(100) surface, *Phys. Rev. B* **53**, 13115–13115 (1996).
246. Guest, R. J. *et al.*; Orientation of a molecular precursor: a NEXAFS study of O₂/Ag(110), *Surface Science* **278**, 239–245 (1992).
247. Park, K. Lee, Y. Lee, J. & Lim, S.; Oxidation mechanism of hydrogen-terminated Ge(1 0 0) surface, *Applied Surface Science* **254**, 4828–4832 (2008).
248. Gusev, E. P. Lu, H. C. Gustafsson, T. & Garfunkel, E.; The initial oxidation of silicon: new ion scattering results in the ultra-thin regime, *Applied Surface Science*, 329–334 (1996).
249. Oh, J. & Campbell, J.; Thermal desorption of Ge native oxides and the loss of Ge from the surface, *Journal of Electronic Materials* **33**, 364–367 (2004).
250. Pap, A. E. Nényei, Z. Battistig, G. & Bársony, I. in *Solid State Phenomena*, edited by P. W. Mertens, M. Meuris & M. M. Heyns (2009), pp. 181–184.
251. Raiber, K. Terfort, A. Benndorf, C. Krings, N. & Strehblow, H.-H.; Removal of self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold by plasma cleaning, *Surface Science* **595**, 56–63 (2005).
252. Byers, J. A.; Chemical ecology, online: <http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm> (2003).
253. BGIA; GESTIS - Stoffdatenbank, online: www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank (2009).
254. Scharf, J. Strehblow, H.-H. Zeysing, B. & Terfort, A.; Electrochemical and surface analytical studies of self-assembled monolayers of three aromatic thiols on gold electrodes, *Journal of Solid State Electrochemistry* **5**, 396–401 (2001).
-

-
255. Opitz, A. Scherge, M. Ahmed, S. I. U. & Schaefer, J. A.; A comparative investigation of thickness measurements of ultra-thin water films by scanning probe techniques, *J. Appl. Phys.* **101**, 64310–64315 (2007).
256. Yang, S.-R. Dissertation, Goethe – Universität, Frankfurt am Main (2008).
257. Möbus, P. Bachelorarbeit, Goethe Universität, Frankfurt am Main (2008).
258. Castner, D. G. Hinds, K. & Grainger, D. W.; X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces, *Langmuir* **12**, 5083–5086 (1996).
259. Yang, S.-R. & Kolbesen, B. O.; A comparative study of the growth of octadecyltrichlorosilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers on hydrophilic silicon surfaces, *Applied Surface Science* **255**, 1726–1735 (2008).
260. Krämer, M. Dissertation, Dortmund, University of Dortmund (2007).
261. Boer, D. K. G. de; Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials, *Phys. Rev. B* **44**, 498-498 (1991).
262. Liu, X. *et al.*; Characterization of Protein Immobilization at Silver Surfaces by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, *Langmuir* **22**, 7719–7725 (2006).
263. Takahashi, Y. *et al.*; Speciation of Sulfate in Size-Fractionated Aerosol Particles Using Sulfur K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure, *Environmental Science & Technology* **40**, 5052–5057 (2006).
264. Yagi, S. *et al.*; Beam Interactions with Materials and Atoms. Adsorption behavior of sulfur-containing amino acid molecule on transition metal surface studied by S K-edge NEXAFS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **199**, 244–248 (2003).
265. Dankbar, N. & XanTec bioanalytics GmbH; persönliche Mitteilung (2008).
266. Kantonsschule Trogen. PlanckEbindLambda.xls. Berechnung der Wellenlänge anhand der Bindungsenergie (Fachschaft Chemie,).

7.4. Eidesstattliche Erklärung

Ich, Martin Lommel, geb. 28.10.1976 in Frankfurt am Main, erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorgelegte Dissertation „Präparation und Charakterisierung von *self-assembled Monolayers*“ selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben. Ich erkläre hiermit weiterhin, dass ich mich bisher keines Promotionsverfahrens unterzogen habe.

Frankfurt am Main, den 22. Dezember 2009

Martin Lommel

8. Danksagung

Ich danke allen voran meinem Doktorvater Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen, der in meinen Augen die volle Dimension des Wortes „Doktorvater“ bei der Betreuung meiner Arbeit gelebt hat. Dies gilt also sowohl für die Betreuung meiner Person als auch für die meines wissenschaftlichen Werdegangs. Ich danke ihm für den Raum, den er mir zur Selbstorganisation gab und dass er diese immer wieder einforderte. Ich danke für die Ideen und das Engagement, die er meinem Thema und meinen Problemen stets entgegenbrachte und schließlich für die Erfahrung, dass man bei dem (gemeinsamen) Blick für das Wesentliche sich nicht von Tellerrändern beschränken lassen braucht. Ich danke ihm dafür, dass er mir zeigte, dass ein guter Chemiker auch ein feiner Mensch sein kann.

Meinen derzeitigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis Kolbesen danke ich sehr. Ich danke für die wissenschaftlichen Gespräche und die anderen. Ich danke für die fachlichen Tipps und die anderen. Ich danke für das gute Miteinander in unserer Gruppe, in der fast immer die Chemie stimmte und auch alles andere. Ich werde mich erinnern: Mit Regina Mertens Probleme und Geschenkideen besprechen, mit Claudia Rittmeyer Kaffee trinken, mit Doris Ceglarek am AFM schwätzen, mit Heike Rausch-Simunek gemeinsam „verwalten“, mit Steffen Metz neue Ideen erarbeiten, mit Yvonne Filbrandt die Paper auf „Hochglanz“ bringen, mit Mathias Guder Computerprobleme lösen, mit Hanan Idrisi, Jochen Mähliß, Olga Matylitskaya, Kuno Mayer, Maren Pellowska, Daniel Possner, Tito Sanetti, Vanessa Schönig und den anderen Ehemaligen des Arbeitskreises über all das sprechen, was in einem Arbeitskreis seinen Raum braucht. Ich danke Albrecht Fester für seine Hilfe rund um die IT und für das Server-Aysl. Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Reinhild Kolbesen, für gute Gespräche, ihre wunderbare Art und die Wochenenden, die wir als Arbeitgruppe auf „der Alm“ verbringen durften.

Ich danke meinen Praktikantinnen Britta Kämpken und Angela Zambrano, meinen Praktikanten René Königs, Frank Scholz und Thorsten Blum und dem Bachelorabsolventen Pit Möbus. Die gemeinsame Arbeit an meinem Thema war von klugen Fragen, innovativen Ideen, und jeder Menge Spaß geprägt. Insbesondere die Erkenntnisse von René, Britta und vor allem Pit sind in diese Arbeit zu einem deutlichen Teil eingeflossen.

Ich danke Kathrin Barbe und Andreas Terfort für die Unterstützung bei der Erstellung von Vergleichsproben, die meine Arbeit bereichert haben. Ich danke Herrn Klaus Müller und seinem Werkstattteam für seine jederzeit kompetente und immer sehr originelle und unverzügliche Erfüllung meiner oftmals ausgefallenen und nur ansatzweise durchdachten Wünsche. Ich danke dem Glasbläser Herrn Michael Röder und seinem Team, dass ich mich mit allen Anliegen, die etwas mit Glas zu tun hatten, an ihn wenden durfte und er stets eine gute Lösung fand. Ich danke Herrn Franco Di Gregorio für seine unbeschreibliche Art und liebenswerte Hilfe hier und dort. Ich danke Lothar Fink für seine Hilfe, als ich meinem Kooperationspartner helfen wollte und ohne ihn es nicht hätte tun können, und ich danke für die Tipps rund um die IT.

Ich danke der Firma Umicore, Belgien, und dem IMEC, Belgien, für das zur Verfügung stellen von den Germaniumwafer, sie waren buchstäblich die Grundlage meiner Forschung. Ich danke Sonja Sionke (IMEC) und Claudia Fleischmann (Universität Leuven) für die produktiven Diskussionen rund um die Passivierung von Germanium, die gute Kooperation rund um unsere Messzeit in Berlin und für die lustige Zeit dort.

Ich danke den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe 7.12 der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt unter Leitung von Dr. Burkhard Beckhoff; Michael Kolbe, Matthias Müller, Falk Reinhardt, Philipp Hönicke, Jan Weser und Beatrix Pollakowski, für die vielen Messungen, die klugen Gedanken, die guten Diskussionen, und das Gefühl, das wir gemeinsam an einem spannenden Projekt arbeiteten, das uns Spaß bereitete. Matthias Müller und Falk Reinhardt danke ich für den Support beim Endspurt.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der „Research Infrastructure Action“ durch die Europäische Kommission unterstützt. Dafür danke ich. Das Projekt „European Integrated Activity of Excellence and Networking for Nano and Micro-Electronics Analysis“ (Project number 026134(RI3) ANNA) im Rahmenprogramm 6 gab mir die Möglichkeit, an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II interessante Messungen durchführen zu können.

Ich danke Eric Mankel und der Arbeitsgruppe Prof. Jägermann der TU Darmstadt für die Aufnahme der vielen XP-Spektren und die Hilfe bei deren Interpretation, die meine Arbeit erst ermöglicht haben.

Ich danke meinen Kommilitoninnen und Kommilitonen an der Universität. Mit Janina Buck, Michaela Dittrich, Stefan Moreth und Hannes Vize habe ich bei vielen Mittagess-

sen hilfreiche inhaltliche Diskussionen ebenso wie anregende Gespräche geführt, für die ich genauso danke wie für die „Naturalien“, die ich erhalten habe.

Ich danke meinen Freundinnen und Freunden für gute Worte und gute Ideen, für neuen Mut und neue Kraft, für Hilfe und Hilfsbereitschaft. Namentlich bedanke ich mich bei Nathalie Hahn und Peter Koch, Janine Knoop-Bauer und Jonas Bauer sowie bei Annett Wunder und Joachim Wentzel. Herzlich danke ich auch Anke und Robert Frey bei denen ich in Berlin ein wunderbares Zuhause fand.

Ich danke meiner Familie. Zuerst danke ich meiner Mutter Margot, dass sie es mir ermöglicht hat, meinen Weg zu gehen, den sie für mich anders gewählt und gedacht hatte. Ich danke ihr für ihre stete Hilfe ich jederzeit in Anspruch nehmen durfte – was ich auch oftmals tat. Ich danke meinen Schwestern Katharina, Bettina und Annette und deren Familien, die mich vielfältig, vielmals, an vielen Stellen unterstützt haben. Ich danke meinen Kindern Carlotta und Jakob für die Zeit, die sie mich haben an dieser Arbeit arbeiten lassen und für die Zeit, in der sie mich diese Arbeit haben vergessen lassen.

Schließlich danke meiner Frau Anna: dafür, dass sie an mich und an diese Arbeit geglaubt hat, dafür dass sie mich unterstützt und ermutigt hat. Ich danke ihr für das Korrekturlesen dieser Arbeit, für Ihre Geduld und das Ertragen all meiner unterschiedlichen Stimmungen während meiner Dissertation. Ich danke Ihr, dass wir so gut zusammen passen und dafür, dass es sie in meinem Leben gibt. Ich danke ihr für ihre Liebe. Für immer.