

Struktur und Bindung dünner organischer Schichten auf SiC

Diplomarbeit



seit 1558

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA
Physikalisch-Astronomische Fakultät
Institut für Festkörperphysik

eingereicht von: Johanna Malsch
geboren am: 13.05.1980
in: Nürnberg

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Richter

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Paul Seidel

Tag der Verleihung des Diploms:

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Interface halbleitende / organische Materialien	2
2.1. Überblick über Forschungsrichtungen & Anwendungsgebiete	2
2.1.1. Oberflächeneigenschaften	2
2.1.2. Biosensoren	3
2.1.3. Molekulare Elektronik	4
2.1.4. Neuroelektronisches Interface	6
2.1.5. Optoelektronik	7
2.2. Oberflächenfunktionalisierung von Gruppe-IV-Halbleitern	7
2.2.1. Aufbringen funktioneller Gruppen	7
2.2.2. Immobilisierung der aktiven Komponente	9
2.3. Motivation und Aufgabenstellung	10
3. Siliziumkarbid (SiC)	13
3.1. Kristallstruktur	13
3.2. Physikalische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten	13
3.3. Biokompatibilität	14
3.3.1. Begriffe und Definitionen	14
3.3.2. Biokompatibilität von SiC	15
4. Experimentelle Methoden	17
4.1. Präparationsmethoden	17
4.1.1. Präparation von Siliziumkarbid	17
4.1.2. Aufbau einer UHV-Kammer für Adsorptionsexperimente	17
4.1.3. Organische Beschichtungssubstanzen	18
4.1.4. Schichtpräparation	20
4.2. Charakterisierungsmethoden	20
4.2.1. Grundlagen	20
4.2.2. Experimentelle Technik	22
4.2.3. Datenauswertung	23
5. Ergebnisse	25
5.1. Vorausgehende Untersuchungen	25
5.1.1. Energiekalibrierung	25
5.1.2. Restgasbelegung	25
5.1.3. Sättigungsexposition	26
5.2. Pyrrol	26
5.2.1. Standardablauf der Adsorptionsexperimente	26
5.2.2. Literatur und Theorie im Vergleich zu eigenen Ergebnissen auf Silizium	28
5.2.3. Bindungsenergien	30
5.2.4. Pauling-Ladungen	32
5.2.5. Quantitative Analyse der Adsorption	33
5.2.6. Einfluss von UV-Bestrahlung	35
5.2.7. Ergebnisse von XPD, LEED und STM	35
5.2.8. Modell für die Bindung von Pyrrol auf SiC	37
5.2.9. Stabilität der hergestellten Schichten	37
5.3. 1,4-Diaminobutan	39
5.3.1. Bindungsenergien	39
5.3.2. Quantitative Analyse der Adsorption	40

5.3.3. Anzahl der freien Aminogruppen	41
5.3.4. Einfluss von UV-Bestrahlung	42
5.3.5. Ergebnisse von XPD und LEED	42
5.3.6. Modell für die Bindung von 1,4-Diaminobutan auf SiC	43
5.3.7. Stabilität der hergestellten Schichten	43
6. Zusammenfassung	44
Literaturverzeichnis	46
A. Oberflächenrekonstruktionen von Si und SiC	50
B. Fitprozedur	52

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet gewachsen, das sich mit der Kombination von organischen bzw. biologischen und inorganischen Komponenten beschäftigt. Letztere umfassen vor allem Halbleiter und Metalle, die kristallin vorliegen und die Grundlage der Elektronik bilden. Organische Materialien weisen dagegen eine besondere Vielfalt auf und können interessante optische, chemische oder biochemische Eigenschaften haben. Die Kombination führt zu neuen Anwendungsmöglichkeiten, die die Vorteile beider Komponenten nutzen. Zum Beispiel kann durch das Aufbringen biochemisch aktiver Moleküle auf ein halbleitendes Substrat ein Biosensor realisiert werden, bei dem der biochemische Prozess direkt in ein elektrisches Signal umgewandelt wird und so einfach ausgelesen werden kann. Auch ist es denkbar, die besonders spezifischen Bindungseigenschaften von DNA-Strängen zur Nanostrukturierung von inorganischen Komponenten wie metallischen Nanopartikeln oder Kohlenstoff-Nanoröhren für den Aufbau einer hochintegrierten Elektronik zu nutzen.

Die vorliegende Arbeit soll der Einführung eines neuen Forschungsthemas aus diesem Gebiet in der Arbeitsgruppe dienen, wobei das Hauptaugenmerk auf Themen, die mit der Biokompatibilität der Materialien zusammenhängen, gerichtet werden soll. Daher liegt ein Schwerpunkt der Arbeit auf der Literaturrecherche, die genaue Aufgabenstellung wird erst daran anschließend formuliert.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Zuerst wird ein Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten gegeben, die sich aus der Forschung an Hybridsystemen aus Halbleitertechnologie und organischen Materialien ergeben. Da bei der Fokussierung auf Anwendungen innerhalb des lebenden Körpers die kovalente Verbindung der Materialien wichtig ist, wird anschließend anhand verschiedener Beispiele der Stand der Technik zur kovalenten Immobilisierung von organischen Molekülen auf Halbleiteroberflächen dargestellt. Es werden die Gründe für die Wahl von Siliziumkarbid als Substratmaterial dargelegt und in Kapitel 3 dessen Eigenschaften beschrieben, was im Besonderen eine kritische Diskussion der Biokompatibilität dieses Materials mit einschließt. In Kapitel 4 werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden. Der erste Teil befasst sich dabei mit der Präparation der Schichten, während der zweite eine Beschreibung der Charakterisierungsmethoden enthält. Im darauffolgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Adsorption der zwei ausgewählten organischen Substanzen auf Siliziumkarbid dargestellt. Dabei wird auch auf Literatur und Theorie zu ähnlichen Experimenten auf Silizium eingegangen. Die experimentellen Daten werden im Hinblick auf ihre Aussagekraft bezüglich Struktur und Bindung der adsorbierten Schichten diskutiert. Schließlich wird im Rahmen der Zusammenfassung der Ergebnisse auch darauf eingegangen, welche offenen Fragestellungen sich aus der Arbeit ergeben haben.

2. Das Interface zwischen halbleitenden und organischen Materialien

Aus der Kombination von Halbleitertechnologie, Oberflächenchemie und Biochemie ist in den letzten Jahren ein zukunftssträchtiges, interdisziplinäres Forschungsgebiet entstanden, das durch eine Kombination der vorher getrennt entwickelten Methoden und Materialien neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen möchte. Das so umrissene Gebiet ist weit verzweigt, daher soll hier ein Überblick über die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten und Visionen gegeben werden. Anschließend wird speziell auf Methoden zum Aufbringen der ersten Lage organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen, also die Oberflächenfunktionalisierung, eingegangen und schließlich aus dem dargelegten Stand der Forschung eine Aufgabenstellung für diese Arbeit abgeleitet.

2.1. Überblick über Forschungsrichtungen & Anwendungsgebiete

Um einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten und Visionen des Gebiets zu ermöglichen, sind diese in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Im Anschluss werden die einzelnen Bereiche erläutert, die wichtigsten bisherigen Forschungsergebnisse dargestellt und auf einige offene Fragestellungen hingewiesen.

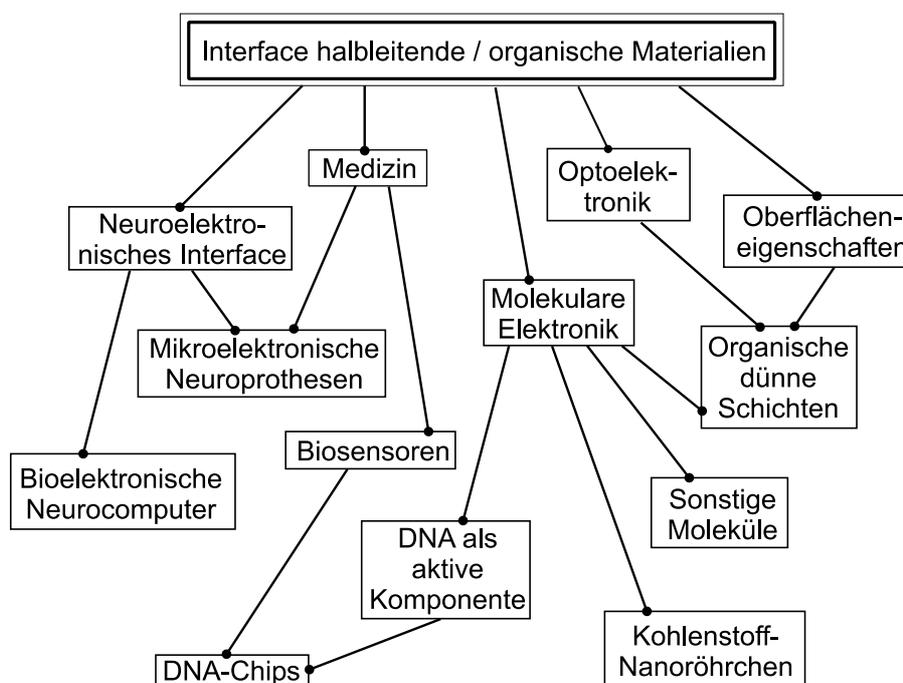


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Forschungsrichtungen innerhalb des interdisziplinären Gebiets zur Kombination von halbleitenden und organischen Materialien.

2.1.1. Oberflächeneigenschaften

Organische und biologische Moleküle weisen eine extrem große Vielfalt auf. Zu (fast) jedem vorgegebenen Ensemble von gewünschten Eigenschaften lässt sich daher eine Substanz finden oder synthetisieren, die diese besitzt. Daher lassen sich praktisch maßgeschneiderte Oberflächeneigenschaften von Halbleitern durch eine Beschichtung mit organischen Molekülen realisieren. Dazu gehören zum Beispiel Passivität, Benetzbarkeit, Schmierigkeit oder Adhäsivität von Proteinen. Es sind viele Kombinationen bekannt und werden zum Teil in der Industrie verwendet.

Bei neuen Materialien oder anderen gewünschten Eigenschaften muss eine angepasste Methode zur Oberflächenfunktionalisierung entwickelt werden.

2.1.2. Biosensoren

Biosensoren sind Sensoren, die eine bestimmte Substanz anhand einer biochemischen Reaktion nachweisen können. Sie bestehen aus einem biologischen Detektionselement, einem Transducer, der das biochemische Signal in ein elektrisches umwandelt, und einer Einheit zur Signalverarbeitung, siehe Abb. 2.2.

Das biologische Detektionselement, oder die *aktive Schicht*, muss die Eigenschaft haben,

selektiv mit der zu analysierenden Substanz zu reagieren, um Interferenzen mit anderen Substanzen zu vermeiden. Folgende Molekülgruppen erfüllen diese Voraussetzung [1, 2]:

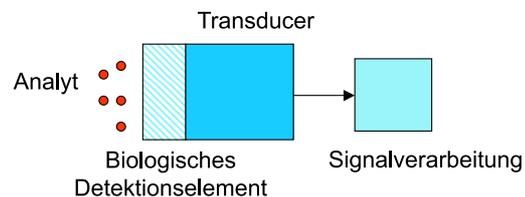


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines Biosensors [1].

Enzyme Die aktive Schicht besteht aus Enzymen (= katalytisch wirkende Proteine), in deren Anwesenheit eine biochemische Reaktion ablaufen kann. Das führt zu einem Ladungstransfer zwischen Reagenten und Enzymen, der detektiert werden kann. Mit dieser Methode sind Substanzen nachweisbar, die bei einem biochemischen Prozess erzeugt oder verbraucht werden; zum Beispiel Ionen, Gase, Medikamente oder Trägerstoffe. Dies ist zur Zeit die am weitesten verbreitete biologische Komponente von Biosensoren.

Antigene / Antikörper Antigene binden ausschließlich mit dem passenden Antikörper, diese Moleküle funktionieren also nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip. Damit ist die Reaktion sehr selektiv und Interferenzen mit anderen Substanzen können praktisch ausgeschlossen werden.

Nukleinsäuren Nukleinsäuren sind Ketten von DNA-Basen, d.h. sie können mit hoher Selektivität mit der passenden Gegensequenz binden (= *hybridisieren*). Dieses Detektionselement eignet sich zum Beispiel zum Untersuchen von Gendefekten. Es ist heute noch nicht weit verbreitet, aber das Interesse ist deutlich zunehmend.

Aufgrund der großen Anzahl an nachweisbaren Substanzen gibt es eine weite Spanne von Einsatzgebieten für Biosensoren. Diese reichen vom Gesundheitswesen über die Kontrolle von Industrieprozessen bis zur Umweltüberwachung.

Transducer können je nach Anforderungen der Anwendung und der aktiven Schicht sehr unterschiedlich aufgebaut sein. Die wichtigsten sind die elektrochemische Zelle, der Feldeffekt-Transistor, der optische Transducer und der Piezokristall.

Von besonderer Bedeutung ist auch die Methode der Immobilisierung der aktiven Schicht auf dem Transducer, denn sie beeinflusst so wichtige Faktoren wie die Funktionsfähigkeit des Sensors, die Kosten und die Lebensdauer. Das bedeutet, dass zunächst Methoden ausgeschlossen werden müssen, die die Funktionsfähigkeit des Sensors beeinträchtigen würden. Dann muss entschieden werden, inwieweit man eine Kostensteigerung für eine verlängerte Lebensdauer in Kauf nehmen möchte, da diese beiden Faktoren meist gegensätzlich sind. Hier eine kurze Beschreibung der möglichen Immobilisierungstechniken [1, 3]:

Adsorption Die physikalische Adsorption an einer festen Grenzfläche ist die einfachste und billigste Methode zur Immobilisierung, die Lebensdauer beträgt aber nur etwa einen Tag.

Mikroenkapsulation Die biologische Komponente wird zwischen Membranen eingeschlossen mit einer Haltbarkeit von etwa einer Woche.

Einschluss in Matrix Einschluss in ein Gel oder ein Polymer (Aufbringen der biologischen Komponente und eines Monomers, anschließende Polymerisation). Eine heute sehr weit verbreitete Methode, da sie relativ einfach ist und zu akzeptablen Lebensdauern von etwa 3-4 Wochen führt.

Vernetzung mit bifunktionellen Agenten Die biologischen Moleküle werden untereinander und manchmal auch mit der Oberfläche kovalent mit so genannten bifunktionellen Agenten vernetzt, also Molekülen, die die Vernetzung anhand von zwei verschiedenen funktionellen Gruppen herbeiführen können.

Kovalente Bindung Die biologische Komponente wird chemisch (kovalent) an die Oberfläche gebunden, wodurch Lebensdauern bis zu 14 Monaten erreicht werden.

Eine besondere Forschungsrichtung sind implantierbare Biosensoren. Einsatzgebiete für implantierbare Sensoren gibt es dort, wo bestimmte Substanzen im Körper einer ständigen Überwachung unterzogen werden sollen. Ein wichtiges Beispiel ist ein Glucose-Sensor, der den Zuckergehalt im Blut von Diabetikern online überwachen könnte und somit die häufigen Kontrollen anhand von Blutabnahmen überflüssig machen würde. Eine Nachweisreaktion wäre z.B. folgende, wobei das Enzym Glucose Oxidase katalytisch wirkt:



In diesem Fall müsste also die Glucose Oxidase auf dem Transducer immobilisiert sein und der Elektronentransfer während der Reaktion könnte detektiert werden. Es wäre dann sogar möglich, dem Sensor ein Insulin-Depot anzuschließen, aus dem automatisch die laut Sensorwert benötigte Menge an das Blut abgegeben würde (*closed-loop-Verfahren*). Ein solches System wird als künstliches Pankreas (Bauchspeicheldrüse) bezeichnet und wäre ein entscheidender Durchbruch in der Behandlung von Diabetes [1, 3].

Es gibt jedoch auch Probleme bei der Implementierung eines implantierbaren Sensors. So ist es sehr schwierig, eine *in vivo*-Kalibrierung und eine lange Lebensdauer zu realisieren. Außerdem kann die unkontrollierte Adsorption von Proteinen auf der Sensoroberfläche dessen Funktion beeinträchtigen. Daneben darf das Signal des Sensors nicht durch Veränderungen von Temperatur, Salzgehalt etc. beeinflusst werden. Aufgrund der hohen Anforderungen an implantierbare Sensoren ist bisher noch kein System entwickelt worden, das ihnen genügen würde.

2.1.3. Molekulare Elektronik

In einigen Jahren wird die Grenze der Skalierbarkeit der herkömmlichen Si-Elektronik erreicht sein. Daher hat man schon begonnen, über Alternativen zur CMOS-Technologie nachzudenken. Ein relativ hoch gehandelter Kandidat hierfür ist die molekulare Elektronik. Darunter versteht man eine Elektronik, deren aktive Komponenten aus einzelnen oder wenigen Molekülen aufgebaut sind. Dabei sollen self-assembling-Eigenschaften und selektive Bindungseigenschaften beim Aufbau dieser Elektronik helfen, also der sogenannte *bottom-up-approach*. Das self assembling wird erst durch die Wahl einer geeigneten Substratoberfläche ermöglicht, häufig verwendet man dafür halbleitende Materialien, so dass auch die elektrischen Eigenschaften der Schichten untersucht werden können. Charakteristische Abmessungen der Komponenten lägen in der Größenordnung von 1 nm, also noch einmal deutlich kleiner als die kleinsten denkbaren Transistoren herkömmlicher Technologie.

Eine viel diskutierte mögliche Komponente molekularer Elektronik ist das DNA-Molekül. Es hat viele interessante Eigenschaften wie Spezifität in der Bindung zu komplementären Sequenzen, hohe Stabilität, einen Durchmesser von etwa 2 nm und es existieren eine ganze Reihe von Methodiken zu seiner Manipulation: Synthetisieren, Hybridisieren, Denaturisieren, Herausschneiden

bestimmter Sequenzen. Zum Beispiel kann man DNA-Moleküle mit sogenannten "*sticky ends*" herstellen, das ist Doppelstrang-DNA, deren einer Strang länger ist als der andere und daher übersteht. Diese freie Sequenz kann daraufhin mit einem komplementären anderen freien Ende binden. Durch eine geeignete Mischung solcher Moleküle können zwei- und sogar dreidimensionale Objekte konstruiert werden, zum Beispiel ein Kubus [4]. Außerdem ist es möglich, Goldnanopartikel mit Oligonukleotidsträngen (DNA-Sequenzen mit etwa 10 Basenpaaren) zu funktionalisieren und diese so an vorgegebenen Stellen eines weiteren DNA-Moleküls anzudocken. DNA bildet auf hydrophilen Oberflächen auch Netzwerke aus, die vielleicht die Grundlage für eine Verdrahtung von aktiven Komponenten darstellen könnten [5]. Mit Hilfe des Prinzips der *sticky ends* und der Oberflächenfunktionalisierung mit Oligonukleotiden können lange DNA-Moleküle als Brücken zwischen zwei Elektroden positioniert werden [6]. Über die Leitfähigkeit von DNA ist allerdings noch keine Einigkeit erzielt worden. Es gibt Forschungsergebnisse, die auf einen Isolator [7], einen Halbleiter [8], einen Leiter [9] oder sogar einen Supraleiter [10] schließen lassen. Die Widersprüche lassen sich wahrscheinlich dadurch auflösen, dass die elektrischen Eigenschaften von DNA sehr empfindlich auf die Lage und die Umgebung des Moleküls reagieren [11]. Auch die Möglichkeit der Einflussnahme auf die Leitfähigkeit durch Dotieren ist gezeigt worden [12]. Falls sich herausstellen sollte, dass die Leitfähigkeit von DNA nicht zur Herstellung von Schaltungen ausreicht, ist als Alternative ihre Metallisierung möglich. Den Ausgangspunkt bilden meist über Oligonukleotide gebundene Gold- oder Silber-Nanopartikel, die durch Weiterverarbeitung zu Drähten verdichtet werden [13]. Die DNA würde somit als Template für die Verdrahtung fungieren. Prinzipiell funktioniert das Verfahren schon, die fabrizierten Nanodrähte sind aber meist noch lückenhaft.

Für die aktiven Elemente der Schaltkreise hat man bisher noch keinen eindeutigen Favoriten gefunden. Neben den Nanopartikeln stehen auch die Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT = Carbon Nanotubes) im Fokus der Untersuchungen. Das sind Röhren, die aus Kohlenstoffringen aufgebaut sind, einen Durchmesser von etwa 2 nm haben, durch die Absättigung aller Bindungsmöglichkeiten sehr inert sind und je nach Durchmesser und Chiralität entweder metallisch oder halbleitend sein können. Als Besonderheit haben CNTs die Eigenschaft, dass die Elektronen auf eine eindimensionale Bewegung beschränkt sind, so dass bei der Abwesenheit von Streuung der Stromtransport ballistisch stattfindet und damit selbst größere Strommengen nicht zur Zerstörung des Röhrchens führen [14]. In den letzten Jahren ist es gelungen, aus CNTs molekulare funktionelle Komponenten wie Feldeffekt-Transistoren, Dioden und Einzelelektron-Transistoren herzustellen, die ebenso gute oder bessere Charakteristika aufweisen als Komponenten aus Silizium [14, 15], zusätzlich sind noch große Fortschritte bei der weiteren Optimierung zu erwarten [16]. Dabei könnten auch verzweigte Nanoröhrchen, zum Beispiel in der Form eines Y [17] oder Verbindungen zwischen verschiedenen metallischen und halbleitenden Nanoröhrchen [18] eine wichtige Rolle spielen. Ein Problem besteht noch bei der Herstellung von CNTs: es gibt noch kein ausgereiftes Verfahren, um metallische und halbleitende Röhrchen zu trennen. Das sollte in den nächsten Monaten oder Jahren jedoch gelöst werden können. Das größte Problem besteht auch hier wie bei der molekularen Elektronik im Allgemeinen in der Skalierbarkeit bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen. Die genaue Platzierung der Komponenten ist mit Hilfe von Self-Assembling [19] und DNA-Kopplung [20, 21] bis heute nur äußerst begrenzt möglich. Lösungsansätze für dieses Problem zu finden, ist daher die wichtigste und schwierigste verbleibende Aufgabe bei der Realisierung integrierter Schaltkreise aus molekularen Komponenten. In diesem Kontext gibt es auch Versuche, Goldpartikel an DNA-Strängen mit Hilfe von stufenförmig präparierten Oberflächen in einem Raster anzuordnen oder eine Art "Molekulare Epitaxie" zu entwickeln, bei der unter Verwendung des Proteins RecA eine sequenzspezifische Metallisierung von DNA und eine kontrollierte Herstellung von DNA-Knotenpunkten möglich ist [22]. Dabei ersetzt die kodierte Information der DNA die Masken der Mikroelektronik und das Protein RecA dient als Schutzschicht. Es soll eine Auflösung im Nanometerbereich erzielt werden.

Neben der Möglichkeit, Einzelmoleküle als elektronische Komponenten zu verwenden, gibt es

auch Interesse an kompletten organischen dünnen Schichten, die je nach Eigenschaften der Moleküle unterschiedliche Charakteristika aufweisen und zum Beispiel als Schalter fungieren können [23].

Des Weiteren werden Anstrengungen unternommen, DNA-Chips (oder auch Protein-Chips) zu konstruieren. Kurz- bis mittelfristig sollen diese als parallele Biosensoren einsetzbar sein, verschiedene Areale sollen dazu mit Detektionssequenzen für verschiedene Krankheiten funktionalisiert werden, um so eine schnelle und effiziente Analyse zu ermöglichen. Langfristig wird aber auch ein Einsatz beim DNA-Computing in Erwägung gezogen. Dabei wird durch das Ausführen von primitiven Biooperationen wie Hybridisieren, Denaturieren, Kopieren, Detektieren etc. ein Algorithmus durchlaufen. Die Vorteile gegenüber konventionellen Rechnern würden in der hohen Parallelität und damit theoretisch 1000-fachen Rechenleistung, hohen Speicherkapazität und geringer verbrauchter Leistung liegen. Im Reagenzglas ist die Lösung kleinerer Probleme bereits gelungen, bis zur Realisierung von DNA-Chips sind aber noch einige Probleme zu lösen [24].

Die eingeschlagenen Wege auf diesem Forschungsgebiet sind also vielseitig und es ist noch nicht vorhersehbar, welche davon mit Erfolg gekrönt sein werden.

2.1.4. Neuroelektronisches Interface

Es ist eine Vision der Forschung, integrierte Systeme von Nervenzellen und Transistoren zu realisieren, um bioelektronische Neurocomputer und mikroelektronische Neuroprothesen herstellen zu können. Die Übertragung von elektrischen Signalen zwischen einem einzelnen Transistor und einem Neuron ist dazu ein erster Schritt. Das Problem hierbei besteht darin, dass im Transistor Elektronenleitung, im Neuron aber Ionenleitung stattfindet, das Signal muss also umgewandelt werden, ohne dass Korrosion des Halbleiters oder eine Schädigung der Nervenzelle stattfindet. Bedeutend ist hierfür die Wahl des Substratmaterials, das inert sein muss, bei Si gelingt dies nur mit einer Schutzschicht aus Siliziumdioxid und angelegter positiver Vorspannung.

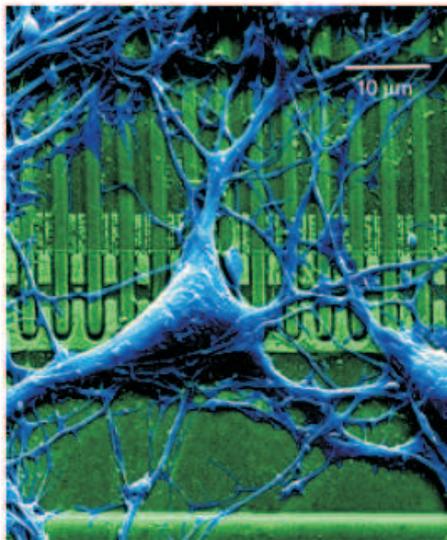


Abbildung 2.3: Nervenzelle einer Ratte kultiviert auf einer Chipoberfläche [25, 26].

Es haben verschiedene Experimente stattgefunden [25, 26], bei denen tierische Nervenzellen auf Chipoberflächen kultiviert wurden, siehe Abb. 2.3. Befinden sich die isolierende Membran (Lipidschicht mit Proteinen) und der Isolator (hier: Siliziumdioxid) auf dem Transistor in direktem Kontakt, so bilden diese ein kompaktes Dielektrikum. Ein elektrisches Feld durch die Membran, wie es durch neuronale Aktivität hervorgerufen wird, polarisiert das Siliziumdioxid, so dass das Signal des Transistors modifiziert wird. Auch umgekehrt führt eine angelegte Spannung am Chip zu einer Polarisierung der Membran, so dass feldempfindliche Proteine in der Membran beeinflusst werden und ein Aktionspotential im Neuron hervorrufen.

Bei der Kultivierung der Zellen gelingt es aber bisher nicht, sie in nahen Kontakt zur Chipoberfläche zu bringen. Die Ursache liegt wahrscheinlich in einer entropischen Kraft der Proteinmoleküle an der Außenseite der Zelle, die für die Adhäsion zuständig sind, und mit denen andererseits die Oberfläche für ein besseres Wachstum der Neuronen beschichtet wird. Die etwa 100 nm dicke Zwischenschicht ist mit Elektrolyt gefüllt, wodurch elektrische Felder abgeschirmt werden. Eine Übertragung des Signals kann trotzdem stattfinden, wenn auch die Stärke deutlich abgeschwächt ist. Ein eintreffendes Aktionspotential am Kontaktort führt zu einem Öffnen von Ionenkanälen, durch die zeitversetzt Natrium- und Kaliumionen ein- bzw. ausströmen. Über die Membrankapazität sind

diese Ströme mit einer Änderung der Membranspannung verbunden. Aufgrund des Widerstands der Elektrolytschicht wird eine Spannung am Chip erzeugt. Auch umgekehrt funktioniert die Signalübertragung, wenn Spannung an eine hochdotierte Halbleiterregion angelegt wird.

Es ist notwendig, die Effizienz der Kopplung zu verbessern. Das sollte gelingen wenn (i) der Zwischenraum verkleinert, (ii) der spezifische Widerstand im Zwischenraum erhöht und (iii) die Anzahl der vorhandenen Ionenkanäle im Kontaktbereich vergrößert werden kann.

Um integrierte Netzwerke aus Transistoren und Neuronen zu verwirklichen, müssen allerdings noch wesentlich mehr Probleme gelöst werden. So muss das Wachstum neuronaler Fortsätze kontrolliert werden, die Synapsenbildung induzierbar sein und eine Stabilisierung der Netzgeometrie vorgenommen werden können.

Aufgrund der zu bewältigenden Probleme ist es noch unklar, ob dieser Ansatz zu einer Anwendung in Medizintechnik, Neurobiologie oder Informationstechnik führen wird. Aber mit dem heute schnell ansteigenden Wissen über Oberflächenmanipulation und besonders über Neurophysiologie liegt eine Realisierung vielleicht nicht in so ungreifbarer Ferne. Dabei könnte auch die Wahl eines biokompatiblen Chipmaterials und dessen geeignete chemische Oberflächenfunktionalisierung, so dass die Abstoßung der Neuronen verringert und die Synapsenbildung an bestimmten Stellen induziert wird, beitragen.

2.1.5. Optoelektronik

In der Optoelektronik stehen dünne organische Schichten als aktive Komponenten im Fokus der Untersuchungen. Aus ihnen können lichtemittierende Bauelemente für Mehrsegmentanzeigen, Mikrodisplays und Flachbildschirme hergestellt werden. Außerdem eignen sie sich im Rahmen einer *low-cost* Elektronik für ID-tags (Identifikation des Gegenstandes ohne eigene Stromversorgung im niederfrequenten Feld), elektronische Barcodes, sowie Sensoren und Photodioden-Arrays. Spezielle Eigenschaften bestimmter organischer Schichten erlauben die Herstellung von optischen Wellenleitern und aktiven Bauelementen wie Modulatoren, Richtkopplern, Phasenschiebern und Verstärkern [27]. Und schließlich werden neuartige Funktionsprinzipien wie zum Beispiel *Cascading* die Konstruktion ultra-schneller opto-optischer Bauelemente ermöglichen [28]. Das Substrat spielt bei der Herstellung der Schichten zum Teil eine wichtige Rolle, indem es für die Ordnung der Moleküle sorgt.

2.2. Oberflächenfunktionalisierung von Gruppe-IV-Halbleitern

Zur Herstellung eines Hybridsystems aus Halbleiterkristall und organischen bzw. biologischen Molekülen wird im Allgemeinen zuerst eine (meist organische) Zwischenschicht aufgebracht, deren funktionelle chemische Gruppen eine Immobilisierung der aktiven Komponente ermöglichen.

2.2.1. Aufbringen funktioneller Gruppen

Dieser Vorgang fällt unter den Begriff der *Oberflächenfunktionalisierung*¹. Aufgrund des zunehmenden Interesses an der Integration von neuen Funktionalitäten in die klassischen Halbleiter, die die vielfältigen organischen Komponenten bereithalten, ist einiges an Forschungsarbeit in Bezug auf die Oberflächenfunktionalisierung geleistet worden [29]. Ein Großteil der Arbeiten bezieht sich auf Silizium, es sind jedoch auch mit Germanium und Kohlenstoff (Diamant, Graphit) Versuche durchgeführt worden. Halbleiter anderer Gruppen sind in diesem Zusammenhang kaum untersucht worden. Die folgende Darstellung ist daher im Wesentlichen auf Halbleiter der Gruppe IV beschränkt.

¹Gelegentlich ist mit dem Begriff auch der gesamte Prozess der Immobilisierung der aktiven Komponente gemeint, meistens wird er aber wie hier auf das Aufbringen funktioneller chemischer Gruppen beschränkt.

Im Gegensatz zu Goldoberflächen, deren Funktionalisierung stets über eine Thiolbindung (Schwefelatom) durchgeführt wird, gibt es für Halbleiteroberflächen verschiedene Verfahren. Aufgrund ihrer häufigen Anwendung und im Hinblick auf den experimentellen Teil dieser Arbeit soll hier die kovalente Funktionalisierung unter Verwendung von drei unterschiedlichen Molekülklassen beschrieben werden, nämlich ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aminen und Silanen. Es gibt jedoch auch Verfahren, die auf Carbonylen, Alkoholen etc. beruhen [30]. Je nach Methode wird nasschemisch oder im Vakuum gearbeitet.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe Eine Möglichkeit der Reaktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht in der sogenannten Zykladdition. Bei diesem Mechanismus reagieren zwei Moleküle, die jeweils eine Doppelbindung (σ - und π -Bindung) besitzen, miteinander, um ein neues, gesättigtes Ringmolekül zu bilden. Die Zykladdition ist ein weit verbreitetes Syntheseverfahren in der organischen Chemie. Das Prinzip kann nun auf die Reaktion von Molekülen mit Oberflächen übertragen werden [31]. (001)-Oberflächen zeigen eine (2x1)-Rekonstruktion, bei der Reihen von Dimeren vorhanden sind, die neben der σ -Bindung auch eine π -Bindung eingegangen sind, um ihre freien Bindungen abzusättigen. Ein solches Dimer kann analog einer Kohlenstoff-Doppelbindung in der Alken-Chemie reagieren. Bereits Ende der Achtziger Jahre wurden erste Zykladditionen von Alkenen mit Si-Oberflächen durchgeführt [32]. Dabei reagiert die Doppelbindung des Moleküls mit dem Si-Dimer und es entsteht ein vieratomiger Ring, diese Reaktion wird [2+2] Zykladdition genannt. Das organische Molekül ist kovalent an die Oberfläche gebunden. Seit einigen Jahren werden auch [4+2] Reaktionen durchgeführt, bei denen Moleküle mit zwei Doppelbindungen, zum Beispiel Butadien, mit Oberflächen-Dimeren reagieren, um größere Ringe zu bilden. Diese Reaktion ist gegenüber der [2+2] Zykladdition energetisch bevorzugt und das Produkt noch stabiler [33].

Die andere Möglichkeit besteht in der Reaktion einer Kohlenstoff-Doppelbindung mit einer wasserstoffterminierten Oberfläche. Die Reaktion muss mit UV-Licht [34, 35], Hitze [36, 37] oder freien Radikalen [38, 39] aktiviert werden. Dabei können sowohl *n*-Alkene als auch ungesättigte Ringmoleküle verwendet werden. Die Aktivierung führt zum Öffnen der Doppelbindung und resultiert in einer einzelnen kovalenten Bindung des nun gesättigten Moleküls zur Oberfläche (siehe auch Abbildung 2.5, Schritt 1).

Amine Unter Aminen versteht man Moleküle, die ein Stickstoffatom enthalten. Dazu gehören zum Beispiel die Aminoalkane und zyklische Kohlenwasserstoffe mit integrierter Aminogruppe. Bei dieser Molekülgruppe werden zwei Reaktionswege beobachtet: Dissoziative Adsorption über die Aufspaltung der N-H-Bindung und die dative Bindung durch Koordination zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs [33]. Eine Reaktion durch Aufspaltung einer N-C-Bindung kommt praktisch nicht vor. Bei der dissoziativen Adsorption bindet das Molekül mit dem Stickstoffatom kovalent an die Oberfläche, das abgespaltene Wasserstoffatom bindet an ein Nachbaratom. Diese Reaktion läuft ohne Aktivierung ab. Steht dem Molekül keine N-H-Bindung zur Aufspaltung zur Verfügung, so kommt es zur dativen Bindung. Das Amin verhält sich als Lewis-Base und adsorbiert an ein elektrophiles Oberflächenatom (bei Siliziumdimeren ist das etwas nach unten verschobene Atom elektrophil). Diese Bindung ist nicht kovalent und daher schwächer als die dissoziative Adsorption.

Ein in diesem Zusammenhang häufiger untersuchtes Molekül ist das Ringmolekül Pyrrol. Es besteht aus einem Ring mit vier C-Atomen und einem N-Atom, zwischen den C-Atomen sind zwei Doppelbindungen vorhanden. Nach einer direkten Exposition zu einer sauberen Si(001)-(2x1) Oberfläche im UHV konnte eine kovalent über dissoziative Adsorption gebundene Monolage von Pyrrol unter Erhaltung der Ringstruktur nachgewiesen werden [40]. In diesem Fall wird dieser Bindungsmechanismus der ebenfalls möglichen Zykladdition vorgezogen. Außerdem wiesen die Moleküle eine Bindung senkrecht zur Oberfläche, eine Erhöhung der Ordnung über 500

K und thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 700 K [41] auf. Neben der Funktion als Zwischenschicht zum Aufbringen weiterer Moleküle (mit den intakten Doppelbindungen bleiben funktionelle Gruppen erhalten) könnten durch nachfolgendes Polymerisieren verbesserte Polypyrrol/Silizium-Heteroübergänge hergestellt werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass auf der (2x1)-Rekonstruktion von Germanium die dative Bindung vorgezogen wird und Vorhersagen bezüglich der (2x1)-Rekonstruktion von Diamant kommen zu dem Ergebnis, dass dative Bindungen nicht möglich sind und die dissoziative Bindung aufgrund der stärkeren C-N-Bindung im Vergleich zur Si-N-Bindung noch exothermer ist [42].

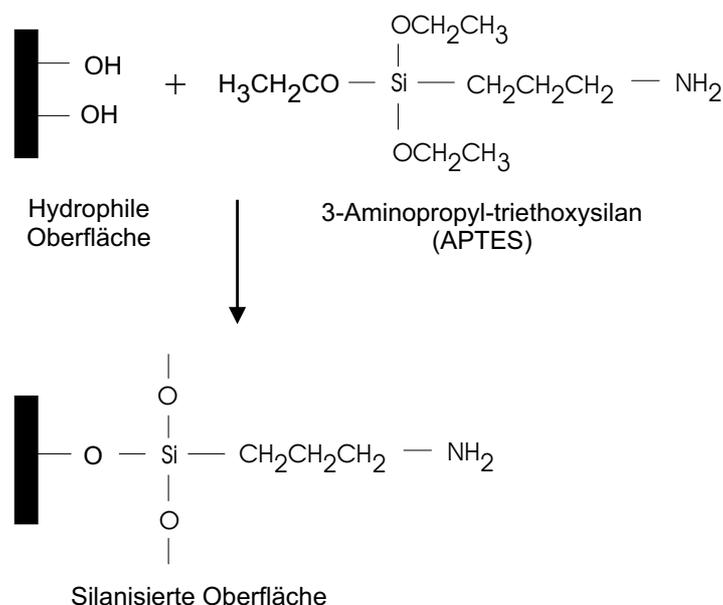


Abbildung 2.4: Silanisierung einer Siliziumoberfläche mit APTES [43].

Silane Silane sind besonders zur Modifizierung von Oberflächen geeignet, die reich an Hydroxylgruppen (-OH) sind, wie zum Beispiel Silizium. Ein typisches Silanmolekül hat die chemische Formel $\text{X}_3\text{Si-R}$, wo X für eine Restgruppe und R für eine Hydrocarbonate enthaltende funktionelle Gruppe steht. Die Silanisierung einer OH-terminierten Oberfläche erfolgt im Toluenbad bei leicht erhöhter Temperatur [44]. Die Prozedur ist vergleichsweise einfach. Ein weiterer Vorteil besteht in der hohen Stabilität der entstehenden Schicht, da neben der kovalenten Bindung zur Oberfläche zusätzlich Crosslinking auftritt, also die kovalente Verbindung der Silanmoleküle untereinander, siehe Abbildung 2.4. In dem dargestellten Beispiel [43] wird 3-Aminopropyl-triethoxysilan (APTES) verwendet, das standardmäßig zur Herstellung von NH_2 -terminierten Oberflächen eingesetzt wird. Allerdings können auch dickere Schichten als Monolagen entstehen [44].

2.2.2. Immobilisierung der aktiven Komponente

Anschließend können die funktionellen Gruppen an der Oberfläche genutzt werden, um die aktive Komponente zu binden. Dazu werden meist so genannte *Linker-Moleküle* verwendet, die einerseits eine Bindung mit den Oberflächengruppen und andererseits mit den aktiven Molekülen eingehen können. Aufgrund der Vielseitigkeit der organischen Moleküle gibt es im Prinzip zu jeder funktionellen Gruppe auf der Oberfläche und jedem zu immobilisierenden Biomolekül einen passenden Linker. Es ist jedoch darauf zu achten, dass durch die Bindung nicht die angestrebte Funktion der Moleküle, etwa die Wirkung eines Proteins als Katalysator einer biochemischen Reaktion,

verloren geht. Ein Beispiel für einen vollständigen Immobilisierungsprozess ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

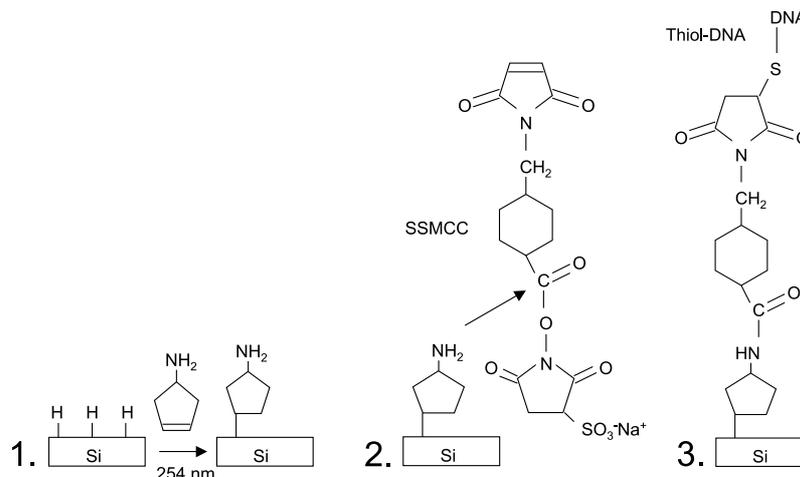


Abbildung 2.5: Beispiel für die kovalente Immobilisierung von DNA auf Silizium in einem dreistufigen Prozess [34].

Die wasserstoffterminierte Oberfläche wird in Anwesenheit von Aminozyklopenten mit UV-Licht bestrahlt, wodurch die Kohlenstoff-Doppelbindung aufgebrochen wird und dadurch eine Bindung zur Oberfläche eingegangen werden kann. Anschließend findet die Bindung des Linkers SSMCC² in einer Pufferlösung statt. Thiol-modifizierte DNA-Stränge können dann kovalent an der Oberfläche binden [34].

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Antigen-Antikörper-Reaktionen zu nutzen. Ein weit verbreitetes System ist der Biotin-Streptavidin-Komplex. Das Biotin-Molekül ist relativ klein und kann an funktionelle Gruppen an der Oberfläche binden. Das große Streptavidin lagert sich mit einem großen Haftkoeffizienten über ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen spezifisch am Biotin an [45], was zum Beispiel zur Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen [46] und Goldoberflächen [47] genutzt wurde.

2.3. Motivation und Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll jetzt der Fokus auf diejenigen Anwendungsmöglichkeiten gerichtet werden, die eine besonders hohe Biokompatibilität der Materialien verlangen. Das umfasst somit hauptsächlich Anwendungen *in vivo*, wie zum Beispiel implantierbare Biosensoren oder mikroelektronische Neuroprothesen. Das Halbleitermaterial muss hierfür besondere Anforderungen erfüllen. Das Standardmaterial Silizium zersetzt sich relativ leicht im Körper und die Siliziumpartikel wirken toxisch. Nur eine dicke Passivierungsschicht macht es einigermaßen verträglich im Körper, diese verhindert aber den häufig notwendigen direkten Kontakt der elektrischen Komponente zur biologischen Umgebung. Um die Degradierungsprobleme zu umgehen, kommen daher die inerten, biokompatiblen Halbleiter Diamant und Siliziumkarbid (SiC) in Frage. Aufgrund dieser Tatsachen befasst sich die Gruppe von Robert J. Hamers an der Universität Wisconsin-Madison mit der Integration von Mikroelektronik mit biologischen Komponenten zur Anwendung in der Sensorik auf der Basis von dünnen Diamantschichten. Es wurden bereits Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung von Diamant entwickelt [48, 49]. Eine anschließende kovalente Immobilisierung von DNA-Oligonukleotiden resultierte in einem Detektionselement für die spezifische Hybridisierung mit komplementären Sequenzen, dass in seiner Sensitivität und

²SSMCC: Sulfo-Succinimidyl 4-(N-Maleimidomethyl) Cyclohexan-1-Carboxylat

Stabilität Systemen auf der Basis anderer Substrate wie Silizium, Glas und Gold deutlich überlegen war [50, 51]. Auch an der TU München wird Forschung zur Realisierung eines biokompatiblen Sensors auf der Basis von Diamant mit kovalent immobilisierten Enzymen betrieben. Diesbezüglich konnte bereits die Funktion des in Abbildung 2.6 dargestellten Systems nachgewiesen werden [52].

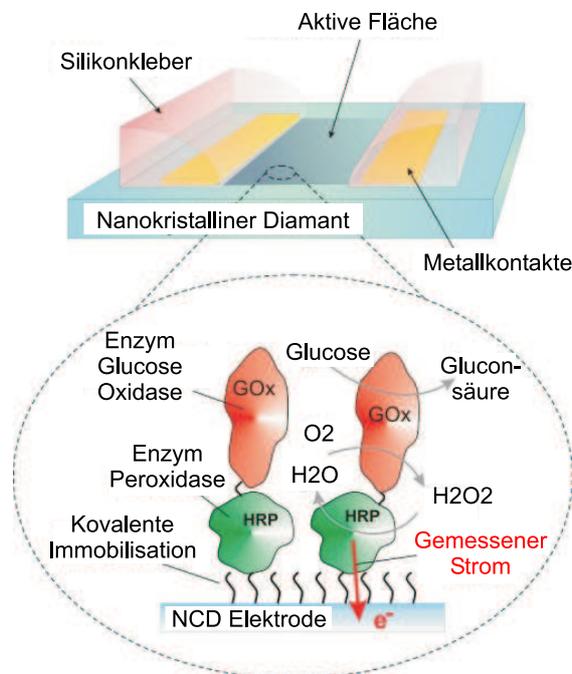


Abbildung 2.6: Biosensor mit einem Substrat aus nanokristallinem Diamant und kovalent immobilisierten Enzymen für den Nachweis von Glucose nach [53].

Diamant hat in Bezug auf seine Inertheit gegenüber dem Siliziumkarbid zwar leichte Vorteile, macht aber größere Schwierigkeiten bei der Realisierung von Bauelementen. SiC mit seiner hohen Inertheit und zunehmend verbesserten mikroelektronischen Prozessierbarkeit könnte sich für einige Anwendungen als idealer Kompromiss zwischen den beiden erforderlichen Eigenschaften erweisen. Bisher sind jedoch keine experimentellen Arbeiten zum Thema der kovalenten organischen Funktionalisierung von SiC veröffentlicht worden. Es besteht hier also eine offene Fragestellung, deren Bearbeitung zur Realisierung integrierter Systeme von Mikroelektronik und Biotechnologie beitragen könnte.

Außerdem stellt die organische Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen auch ein wichtiges Gebiet der Grundlagenforschung dar [54], weil die physikalischen und chemischen Eigenschaften solcher Hybridsysteme entscheidend von strukturellen Details abhängen und diese Systeme sich als Grundlage für neue Technologien erweisen könnten. Es sollten daher gemeinsame theoretische und experimentelle Anstrengungen unternommen werden, um die weitgehend unbekannt Einzelheiten zu erhellen. Es ist diesbezüglich eine Zusammenarbeit mit dem *Institut für Festkörpertheorie und -optik* der Friedrich-Schiller-Universität Jena aufgenommen worden, so dass ein direkter Vergleich experimenteller und theoretischer Daten stattfinden kann, was bereits in der vorliegenden Arbeit zum Tragen kam.

Daraus ergibt sich die Aufgabenstellung für die weiteren Teile dieser Arbeit. Es sollen erste Untersuchungen zur Bindung von organischen Molekülen auf SiC erfolgen mit dem Ziel, kovalent gebundene, dünne organische Schichten auf dem Halbleitermaterial herzustellen. Das gewonnene Verständnis soll in späteren Arbeiten dazu dienen, eine Methode zu entwickeln, die freie funktionelle Gruppen an der Oberfläche erzeugt, so dass anhand chemischer Standardverfahren größere

biologische Moleküle wie DNA oder Antikörper kovalent an diese gebunden werden können. Speziell sind also folgende Teilaufgaben zu bearbeiten:

- Diskussion der Biokompatibilität von SiC
- Auswahl exemplarischer Moleküle für Adsorptionsexperimente auf SiC
- Aufbau einer geeigneten Präparationsanlage
- Präparation der Schichten unter Variation der Parameter wie Druck, Temperatur, UV-Bestrahlung, Oberflächenterminierung, Rekonstruktion
- Einsatz der vorhandenen Methoden wie Photoelektronenspektroskopie und Elektronenbeugung zu deren Charakterisierung
- Auswertung der Ergebnisse mit Literatur- und Theorievergleich, Diskussion der erzielten Fortschritte und der verbleibenden Probleme im Hinblick auf die Immobilisierung von funktionellen Molekülen

3. Siliziumkarbid (SiC)

In diesem Abschnitt soll das Material Siliziumkarbid vorgestellt werden, das im Rahmen dieser Arbeit als Substratmaterial für die Adsorptionsexperimente Verwendung fand. Nach einem Abschnitt über die Kristallstruktur folgt eine Beschreibung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Materials und der Anwendungsmöglichkeiten, die sich daraus ergeben. Es werden Begriffe und Definitionen aus dem Gebiet biokompatibler Materialien eingeführt und schließlich wird Siliziumkarbid anhand dieser klassifiziert.

3.1. Kristallstruktur

Siliziumkarbid besteht aus zwei Elementen der vierten Hauptgruppe und ist daher tetraedrisch koordiniert. Dabei hat jedes Siliziumatom vier Kohlenstoffatome als nächste Nachbarn und umgekehrt. Die Kristallstruktur kann mit Hilfe von dichten Kugelpackungen beschrieben werden, wobei eine Kugel ein Si-C-Dimer repräsentiert. Es gibt drei verschiedene Stapelplätze, die mit A, B und C bezeichnet werden. Eine periodische Stapelfolge definiert einen sogenannten *Polytyp* [55]. Die wichtigsten Polytypen von SiC sind die *kubische* Stapelung, bei der alle Doppellagen in der gleichen Orientierung vorliegen (3C=ABCABC) und verschiedene *hexagonale* Typen, bei denen sich die Orientierung der Lagen verändert, also *Stapelfehler* vorliegen. Der perfekt hexagonale Typ wird mit 2H bezeichnet und besitzt die Stapelfolge AB, die Orientierung der Doppellagen wechselt sich also immer ab. Weitere wichtige hexagonale Polytypen sind 4H mit der Stapelfolge ABCB und 6H mit der Stapelfolge ABCACB.

Die rein geometrischen Unterschiede wirken sich auch auf die elektronische Struktur des Festkörpers aus. Das äußert sich zum Beispiel in deutlich unterschiedlichen Energiebandlücken. Die laterale Gitterkonstante ist aber bei den verschiedenen Polytypen im Prinzip identisch. Diese Eigenschaften machen das Material zu einer guten Basis für sogenannte *Quantum-Well-Strukturen*, also Halbleiter-Heterostrukturen aus Materialien mit unterschiedlichen Energiebandlücken.

Die Zusammensetzung von Siliziumkarbid aus zwei Atomsorten führt außerdem dazu, dass in (111)-Richtung orientierte Kristalle polar sind, d.h. sie besitzen eine silizium- und eine kohlenstoffterminierte Seite. Diese werden im Folgenden auch Si-Seite bzw. SiC-S und C-Seite bzw. SiC-C genannt.

An der Oberfläche eines Kristalls findet aufgrund der Minimierung der Oberflächenenergie *Rekonstruktion* statt, d.h. die Atome relaxieren und verändern ihre Position gegenüber den symmetrischen Atompositionen innerhalb des Kristalls. Bei mehrelementigen Kristallen variiert die jeweilige Rekonstruktion nicht nur mit der Aktivierungsenergie, die der Oberfläche zugeführt wird, sondern auch mit der Oberflächenstöchiometrie, also dem Verhältnis der Elemente an der Oberfläche. Bei SiC lassen sich daher anhand der Überschussmenge an Si bzw. C auf der Oberfläche eine große Variation an Rekonstruktionen einstellen. Die wichtigsten Rekonstruktionen auf der SiC Si-Seite sind die (3x3)-Rekonstruktion bei einem Si-Überschuss von 1,3 Monolagen und die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion bei einem Überschuss von 0,33 Monolagen. In Anhang A ist eine Zusammenstellung der wichtigsten Rekonstruktionen von SiC und Si mit deren Parametern zu finden. Die Terminierung und die Rekonstruktion sind wichtige Faktoren, wenn auf der Oberfläche Moleküle adsorbiert oder Schichten gewachsen werden sollen.

3.2. Physikalische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten

Siliziumkarbid ist ein Material mit Eigenschaften, die Anwendungen erlauben, für die andere Halbleitermaterialien gänzlich ungeeignet sind. Einige dieser Eigenschaften sind folgende:

- große Bandlücke
- sehr gute Wärmeleitfähigkeit

- hohe Durchbruchfeldstärke
- große Härte
- Temperaturbeständigkeit
- chemische Inertheit
- Unempfindlichkeit gegen radioaktive Strahlung

Eigenschaften der verschiedenen Polytypen im Vergleich zu denen der herkömmlichen Halbleiter Silizium und Galliumarsenid sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

	Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Gitterkonstante, kubisch a_0 [Å]	5.40	5.65	4.36		
Gitterkonstante, hexagonal a_0 [Å]			3.08	3.07	3.08
Gitterkonstante, c_0 [Å]			7.55	10.05	15.17
Dichte [g/cm ³]	2.33	5.32	3.21	3.21	3.21
Schmelztemperatur [°C]	1420	1238	1800*	1800*	1800*
Bandlücke [eV]	1.1	1.43	2.39	3.26	3.02
Durchbruchfeldstärke [10^5 V/cm]	6	6	20	30	32
Wärmeleitfähigkeit [W/cmK]	1.5	0.46	5	4.9	4.9

*sublimiert

Tabelle 3.1: Eigenschaften verschiedener SiC-Polytypen im Vergleich zu anderen wichtigen Halbleitern [56].

Diese Eigenschaften ermöglichen die Anwendung von SiC für Hochleistungs-, Hochfrequenz- und Hochtemperaturbauelemente. Außerdem ist es unter extremen Bedingungen, z.B. in Kernreaktoren, in militärischen Systemen oder im Weltraum einsetzbar und kann als piezoelektrischer Drucksensor oder Temperaturfühler verwendet werden. Diese Tatsachen haben ein relativ großes technologisches Interesse an dem Material hervorgerufen, es ist aber aufgrund der hohen Kosten bisher nur in Hochtechnologieanwendungen im Gebrauch.

3.3. Biokompatibilität

In den letzten Jahren und Jahrzehnten wurden auf dem Gebiet der Biokompatibilität von Materialien große Fortschritte erzielt. Implantate werden heute an den verschiedensten Stellen im Körper eingesetzt, hauptsächlich in "passiver" Funktion zum Beispiel als Knochenersatz, Zahnersatz oder Brustimplantat, aber zunehmend auch in "aktiver" Funktion, etwa als Elektrode am Herzen (Herzschrittmacher) oder im Gehirn. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmendem Wissen auf den Gebieten der Medizin und der Materialwissenschaften die Einsatzmöglichkeiten für Implantate und im Besonderen für aktive Implantate noch deutlich zunehmen werden.

Dieser Abschnitt enthält eine Einführung in das Gebiet der Biokompatibilität und beschreibt dann die diesbezüglichen Eigenschaften von Siliziumkarbid.

3.3.1. Begriffe und Definitionen

Die Begriffe auf dem Gebiet der Biokompatibilität von Materialien sind nicht klar definiert und werden zum Teil sehr unterschiedlich gebraucht. In der Darstellung nach Wintermantel und Ha

[57] werden Materialien bezüglich ihrer Interaktion mit einem biologischen System folgendermaßen klassifiziert:

<i>Inkompatibel</i>	Freisetzung von Substanzen in toxischen Konzentrationen.
<i>Biokompatibel</i>	Freisetzung von Substanzen in nicht-toxischen Konzentrationen.
<i>Bioinert</i>	Keine Freisetzung toxischer Substanzen.
<i>Bioaktiv</i>	Positive Interaktion mit dem Gewebe.

Die Europäische Gesellschaft für Biomaterialien definierte im Jahr 1986 den Begriff der Biokompatibilität als "Fähigkeit eines Materials, eine der Anwendung angepasste Reaktion des Wirtes hervorzurufen" [58].

Bei der Bewertung der Interaktion zwischen Biomaterial (Implantat) und biologischem System müssen auch immer zwei Aspekte betrachtet werden: Die Wirkung des Implantats auf den Wirt und die Wirkung des lebenden Systems auf das Biomaterial. Das bedeutet, dass es neben der erforderlichen Nicht-Toxizität des Materials auch entscheidend ist, in welchem Maße das Material im Körper degradiert.

Die Biokompatibilität eines Werkstoffes wird in drei Schritten getestet [57]:

- *in vitro*-Tests mit isolierten Zellen;
- Anwendung an Tieren (*in vivo*-Tests);
- Klinische Studien am Menschen.

Um eine möglichst große Aussagekraft der *in vitro*-Tests zu erzielen, führt man sie mit Zelltypen durch, die am späteren Einsatzort des Implantats vorwiegend vorhanden sind. Es werden Zell- oder Gewebekulturen nach standardisierten Verfahren auf dem zu testenden Material angelegt und die Biokompatibilität nach Kriterien wie Zellwachstum, Morphologie, Adhäsion, Benetzung und Stoffwechselprodukten beurteilt. Zusätzlich werden Veränderungen des Materials selbst untersucht, mit besonderem Augenmerk auf das Herauslösen von Werkstoffbestandteilen, Korrosion und Wassereinschlüsse [57]. Nach erfolgreichem Abschluss der ersten Phase wird das Material anschließend im Tierversuch und später am Menschen *in vivo* getestet. Tierversuche verlieren aber mit zunehmender Möglichkeit, komplexe biologische Systeme *in vitro* zu simulieren, an Bedeutung.

3.3.2. Biokompatibilität von SiC

Aufgrund seiner chemischen Inertheit, seinem hohen Anteil von Kohlenstoff und seiner großen Bandlücke ist Siliziumkarbid ein Material, das seine halbleitenden Eigenschaften mit sehr guten Voraussetzungen für eine hohe Biokompatibilität vereint. So gibt es beispielsweise Forschungen mit der Absicht, eine künstliche Retina aus SiC herzustellen und im menschlichen Auge einzusetzen, wobei der photovoltaische Effekt ausgenutzt wird [59]. Dabei wird Siliziumkarbid dem billigeren Silizium aufgrund einer höheren Biokompatibilität und vorteilhafter elektronischer Eigenschaften vorgezogen. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die bisherigen Erkenntnisse gegeben, inwieweit SiC tatsächlich als biokompatibel einzustufen ist.

Das Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration hat bei Untersuchungen der Biokompatibilität von SiC keine "unspezifische" toxische Wirkung feststellen können, ein Nachweis wird auf Anforderung vom Institut erbracht [60]. Ein *in vitro* Test anhand des Wachstums von Bakterienkulturen zeigte, dass ein mit SiC beschichtetes Titansubstrat keine größere Toxizität aufweist, als ein unbeschichtetes [61]. Titan ist ein Standardmaterial für Implantate aufgrund seiner hohen Biokompatibilität, nur die Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß ist noch nicht optimal und könnte durch SiC-Beschichtung verbessert werden. Silizium dagegen als wesentlich

kostengünstigerer und mit Standardmethoden prozessierbarer Halbleiter ist nicht biokompatibel [62] und kann daher ohne sorgfältige Passivierung nicht *in vivo* eingesetzt werden.

Siliziumkarbid ist schon in medizinischem Gebrauch. Es wird zur Beschichtung von endoluminalen Gefäßprothesen verwendet, die dem Patienten bei Gefäßverengung implantiert werden (z.B. das Produkt Tensum[®] der Firma BIOTRONIK in Deutschland). Bei Langzeitstudien konnte gezeigt werden, dass sowohl eine ausgewählte Patientengruppe, als auch eine zufällig zusammengestellte Gruppe mit vielen riskanten Patienten, nach der Implantation eine gute Entwicklung zeigten, die negativen Langzeitfolgen waren deutlich geringer als bei einer vergleichbaren Studie, die fünf Jahre zuvor mit unbeschichteten Gefäßprothesen durchgeführt worden war [63]. Die Ursache für diese Tatsache wurde darauf zurückgeführt, dass SiC die unerwünschten Interaktionen mit dem umgebenden Gewebe und Blut minimiert. Speziell seine elektronischen Eigenschaften tragen dazu bei, dass keine Aktivierung von Proteinen an der Oberfläche des Implantats stattfindet (Umwandlung von Fibrinogen zu Fibrin-Monomeren), die für die Bildung von Thrombosen und Verengungen der Blutgefäße verantwortlich ist [64]. Die Aktivierung von Proteinen erfolgt durch das Tunneln von Elektronen aus besetzten Zuständen des Proteins (ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 2 eV) in unbesetzte Zustände des Implantatmaterials. Bei einem Halbleiter mit einer großen Bandlücke ist die Anzahl der angeregten Elektronen und damit die Anzahl der für das Tunneln zur Verfügung stehenden freien Zustände gering und es fließt kein nennenswerter Tunnelstrom [65].

Neben den Studien über die Verträglichkeit von SiC für den Körper gibt es auch Untersuchungen der Biodegradierbarkeit. Dabei wurde anhand der Potentiodynamischen Methode gezeigt, dass Beschichtung mit SiC Korrosion verhindert [66]. Insgesamt wurde also eine beidseitige Verträglichkeit nachgewiesen; daher ist Siliziumkarbid als bioinert einzustufen.

4. Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Methoden beschrieben, die im Rahmen dieser Diplomarbeit Verwendung fanden. Dazu gehören einerseits die Methoden zur Präparation der Substratmaterialien sowie der dünnen organischen Schichten und andererseits die Charakterisierungsmethoden XPS, XPD, LEED und STM.

4.1. Präparationsmethoden

4.1.1. Präparation von Siliziumkarbid

SiC kommt nur selten natürlich vor, da hohe Temperaturen für seine Entstehung notwendig sind. Das erste Verfahren zur Herstellung von Einkristallen entwickelte 1955 J. A. Lely [67]. Dabei wird SiC-Pulver bei hohen Temperaturen zersetzt und an einem Ausgangskeim aus der Gasphase abgeschieden. Später führte eine Modifizierung des Verfahrens durch Variation der Parameter zu der Möglichkeit, größere und reinere Kristalle herzustellen (modifiziertes *Lely*-Verfahren). Zur Herstellung dünner Schichten hoher Qualität werden heute Epitaxie-Techniken angewandt, die Chemical Vapor Deposition (CVD) und für besonders reine Schichten eines definierten Polytyps die Molekularstrahlepitaxie (MBE) [68]. Da Siliziumkarbid chemisch äußerst inert ist, lässt es sich nur bei Temperaturen über 1000°C durch Cl₂, F₂ und H₂ ätzen, was zur Oberflächenpräparation genutzt wird. Dabei können gleichmäßige Stufen der Höhe einer ganzen oder halben Elementarzelle [69] entstehen. Die Stöchiometrie und damit die Rekonstruktion der Oberfläche kann anschließend durch Heizen bei bestimmten Temperaturen, zum Teil im Silizium-Fluss, eingestellt werden. Die im alltäglichen Laborbetrieb hergestellten Oberflächen weisen aber ein gewisses Maß an Defekten, wie z.B. Fehlstellen oder kleinere Siliziumcluster, auf. Inwieweit dieser Tatbestand zu einer Verfälschung der Ergebnisse der Adsorptionsexperimente führt, ist nicht geklärt.

4.1.2. Aufbau einer UHV-Kammer für Adsorptionsexperimente

Die vorhandene UHV-Anlage wurde um eine Präparationskammer für dünne organische Schichten erweitert, siehe Abbildung 4.1. Sie enthält einen beheizbaren Probenhalter. An die Kammer schließen sich zwei Röhrchen über Dosierventile an, die mit organischen Gasen oder Flüssigkeiten befüllbar sind. Außerdem sind eine Messröhre und eine Turbomolekularpumpe angebracht. Ein Ventil führt zur Transferkammer, über die eine Probe in die verschiedenen Analyseammern geschleust werden kann. An der Transferkammer ist ein Massenspektrometer angeschlossen, so dass man bei geöffnetem Ventil den Einlass der organischen Substanzen überwachen kann.

4.1.3. Organische Beschichtungssubstanzen

Auswahl der Substanzen Die Beschichtungssubstanzen sollten möglichst viele der folgenden Eigenschaften besitzen: eine funktionelle Gruppe, die mit der Oberfläche eine kovalente Bindung eingehen kann, eine weitere funktionelle Gruppe für die anschließende Weiterverarbeitung, eine geringe Größe und Komplexität, um eine Charakterisierung mit oberflächensensitiven Methoden zu ermöglichen, neben Si, C und H das Vorhandensein einer weiteren Atomsorte, anhand derer mit Hilfe elektronenspektroskopischer Methoden aussagekräftige Informationen über Bindungsverhältnisse an der Oberfläche gewonnen werden können. Daneben ist es positiv, wenn bereits zu diesbezüglichen Untersuchungen auf ähnlichen Oberflächen Veröffentlichungen vorhanden sind und die Substanzen müssen im Fachhandel angeboten werden, da nicht die Möglichkeit zur eigenen Synthese besteht.

Aufgrund dieser Vorgaben sind folgende Molekülsorten ausgewählt worden, siehe auch Abbildung 4.2:

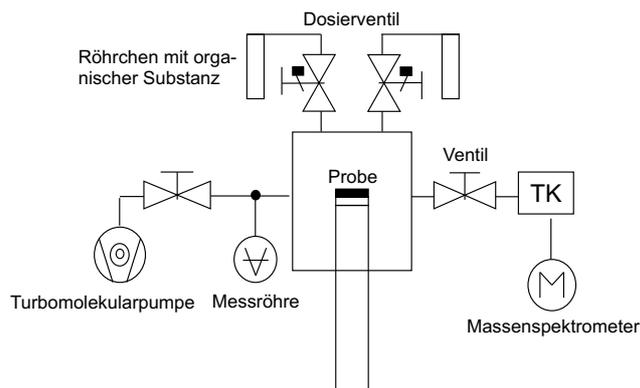
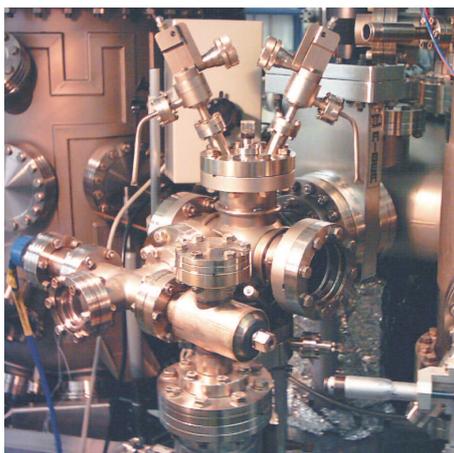
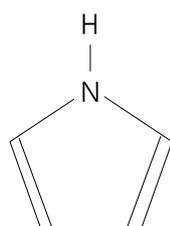


Abbildung 4.1: Präparationskammer für dünne organische Schichten, links eine Fotografie (Transferkammer (TK) hinten, Messröhre vorne links, Pumpe vorne rechts) und rechts eine schematische Darstellung.

- Pyrrol, um Aufschluss über das Verhalten der zwei konkurrierenden funktionellen Gruppen (C-C-Doppelbindung, Aminogruppe) auf unterschiedlich präparierten SiC-Oberflächen zu erhalten. Es existieren sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten über Pyrrol auf Silizium. Außerdem ist es in polymerisierter Form ein guter organischer Leiter und könnte daher eine Alternative zur Herstellung von Nanodrähten darstellen, die bisher aus relativ großen Molekülen wie Diacetylen bestehen [70]. Polypyrrol-bedecktes Silizium ist bereits als eine Art Biochip im Einsatz [71].
- 1,4-Diaminobutan (DAB), auch Putrescin genannt, da bei einem symmetrischen Molekül (zwei Aminogruppen) keine Konkurrenz besteht und sich so eventuell einheitlichere Schichten mit freien Gruppen bilden könnten [33]; es ist jedoch unklar, ob das Molekül eine ausreichende Steifheit besitzt, um eine Bindung beider Aminogruppen zu verhindern.



(a)



(b)

Abbildung 4.2: Zur Herstellung der organischen Schichten auf SiC wurden die Molekülsorten (a) Pyrrol und (b) 1,4-Diaminobutan ausgewählt. An den Ecken befinden sich Kohlenstoffatome, deren nicht eingezeichnete Bindungen mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind.

Relevante Parameter In Tabelle 4.1 sind die für diese Arbeit relevanten Parameter der ausgewählten Beschichtungssubstanzen aufgeführt.

Vakuumquellen Vakuumquellen für flüssige oder gasförmige organische Substanzen können als über Dosierventile an die Präparationskammer angeschlossene Röhrchen realisiert werden. Die

Parameter	Pyrrrol	1,4-Diaminobutan
Summenformel	C_4H_5N	$C_4H_{12}N_2$
Schmelzpunkt [$^{\circ}C$]	-24	25-28
Siedepunkt [$^{\circ}C$]	130-131	158-160
Dampfdruck (bei 20 $^{\circ}C$) [hPa]	8,7	nicht verfügbar

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Beschichtungssubstanzen.

flüssigen Substanzen Pyrrrol und 1,4-Diaminobutan weisen einen vergleichsweise hohen Dampfdruck auf (vgl. Tab. 4.1, Wasser: $p_v(20\text{ }^{\circ}C) = 23,4\text{ hPa}$), so dass ein Erhitzen der Substanzen nicht notwendig ist und bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann.

Beim Befüllen der Röhren mit Chemikalien ist eine gewisse Verunreinigung mit Luft nicht zu vermeiden. Außerdem können leicht oxidierbare Substanzen wie zum Beispiel Pyrrrol mit Oxidationsprodukten wie Kohlenmonoxid oder -dioxid vermischt sein. Da diese Verunreinigungen jedoch alle gasförmig sind, lassen sie sich im Vakuum recht gut von der Hauptsubstanz trennen. Dazu wird bei geschlossenem Ventil das Röhren mit flüssigem Stickstoff gekühlt und so die Hauptsubstanz im Inneren eingefroren. Die Nebensubstanzen bleiben gasförmig aufgrund niedriger Siedepunkte. Daraufhin wird das Ventil geöffnet und der gasförmige Anteil abgepumpt. Schließlich wird das Röhren bei geschlossenem Ventil wieder aufgetaut. Aufgrund des niedrigen Drucks verflüchtigen sich vorher in der Hauptsubstanz gelöste Verunreinigungen und bilden eine neue Gasphase aus. Dieser Zyklus wird mehrere Male wiederholt, bis die gewünschte Reinheit der Substanz erreicht wurde, was mit einem Massenspektrometer verifiziert werden kann.

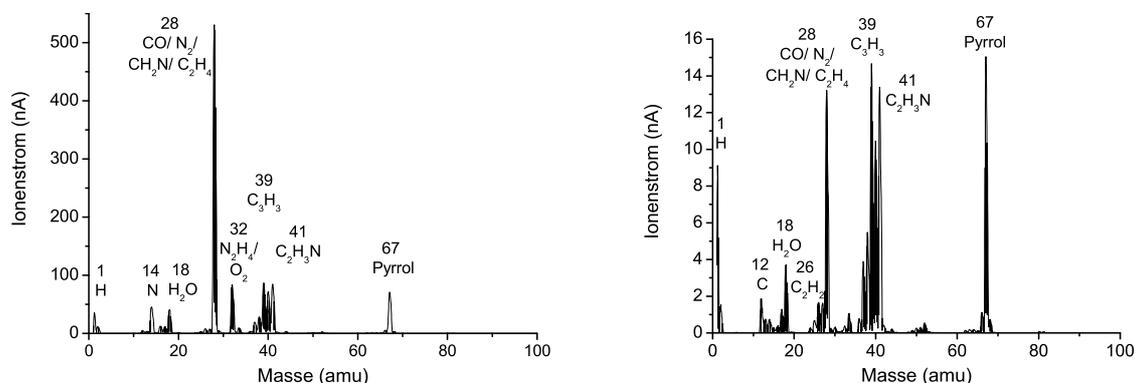


Abbildung 4.3: Das Massenspektrum des Pyrrrolgemisches links nach einem und rechts nach drei Einfrier-Pump-Auftau-Zyklen.

Als Beispiel sind die Massenspektren der Substanz im mit Pyrrrol befüllten Röhren nach einem bzw. nach drei Pumpzyklen in Abbildung 4.3 dargestellt. Im linken Spektrum dominiert der Peak bei der Massenzahl (MZ) 28 deutlich, also derjenige, bei der Stickstoff (N_2) und Kohlenmonoxid (CO) liegen. Zusätzlich ist aber auch eine Fragmentierung der Pyrrrolmoleküle zu erwarten [72], und zwar so, dass an der Aminogruppe ein Methylrest verbleibt (ebenfalls $MZ=28$). Das andere Fragment hat die Massenzahl 39. Daraus lässt sich schließen, dass bei der MZ 28 Bruchstücke von Pyrrrol in der Größenordnung des Peaks bei der MZ 39 vorliegen. Den Rest machen Verunreinigungen aus. Im rechten Spektrum nach drei Zyklen liegt in etwa eine Gleichverteilung zwischen den fraglichen Massenzahlen vor, die Verunreinigungen müssen also weitestgehend beseitigt sein. Bei der MZ 18 ist noch ein geringer Wasseranteil nachweisbar, der im Allgemeinen den größten Beitrag zum Restgas eines nicht ausgeheizten Vakuumsystems liefert. Der Peak von Pyrrrol bei MZ 67 zusammen mit den Peaks der Bruchstücke dominiert die Verunreinigungen jedoch deutlich, die Substanz ist gereinigt. Mit 1,4-Diaminobutan wurde analog verfahren.

4.1.4. Schichtpräparation

In der Präparationskammer wurde ein Basisdruck von $< 10^{-9}$ mbar aufrechterhalten. Bei der Beschichtung wurde typischerweise ein Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt, so dass dieser ein bis zwei Größenordnungen über dem Restgasdruck lag. Die Dauer der Exposition lag im Bereich mehrerer Minuten, dadurch wurden gesättigte Oberflächen erzeugt. Die Expositionen sind in Langmuir angegeben, wobei $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ ($1 \text{ Torr} \hat{=} 133 \text{ Pa}$). Zusätzlich gab es die Möglichkeit zur Beheizung des Substrats während der Beschichtung, die Temperatur wurde mit einem Wolfram/Rhenium-Thermoelement registriert. Für Untersuchungen von Bindungsverhältnissen nach Präparation bei UV-Bestrahlung wurde das Licht einer Quecksilberlampe über einen Spiegel durch ein UV-durchlässiges Quarzfenster eingekoppelt. Die Bestrahlungszeit betrug typischerweise 5 - 15 Minuten.

4.2. Charakterisierungsmethoden

4.2.1. Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen der röntgenangeregten Photoelektronenspektroskopie (XPS), der Photoelektronenbeugung (XPD), der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der Rastertunnelmikroskopie (STM) dargestellt.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Das Prinzip der XPS [73, 74] beruht auf dem Nachweis von Elektronen, die nach Anregung durch Röntgenstrahlen die Probe verlassen konnten. Zur Analyse wird die Probe in eine UHV-Kammer gebracht, da aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie die Austrittstiefe der Elektronen nicht sehr groß ist und Restgasatome oder Oxidschichten auf der Oberfläche stören würden. Röntgenstrahlung einer definierten Energie $h\nu$ wird in einer Röntgenröhre erzeugt und auf die Probe gerichtet. Die Energie der Strahlung ($E \geq 1 \text{ keV}$) ist groß genug, um Elektronen aus den inneren Schalen der Atome bzw. Moleküle zu ionisieren. Ein Teil der Elektronen bewegt sich in Richtung Oberfläche und kann unter Reduzierung seiner kinetischen Energie um die Austrittsarbeit die Probe verlassen. Die restliche kinetische Energie E_{kin} der Elektronen wird mit einem Detektor bestimmt. Die Energiebilanz für Elektronen, die keine weiteren Energieverluste bei inelastischen Streuprozesse erleiden, lautet damit: $E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi$. Dabei umfasst Φ sowohl die Austrittsarbeit der Probe als auch Eigenschaften des Spektrometers. Aus den bekannten und gemessenen Größen kann so die Bindungsenergie E_B der Elektronen berechnet werden, was Aufschluss über das Vorhandensein von Atomsorten gibt.

Neben den primär durch die Röntgenstrahlung angeregten Elektronen können auch Elektronen aus Augerprozessen im Spektrum auftreten. Dies sind Relaxationsprozesse, bei denen die Elektronen, die auf die freien Kernelektronenplätze übergehen, ihre Energie nicht in Form von Strahlung abgeben, sondern an ein anderes Elektron als kinetische Energie übertragen. Dieses verlässt dann das Atom mit einer genau definierten Energie, die nicht von der primären Anregungsenergie abhängt (man bezeichnet die Übergänge anhand der Niveaus der beteiligten drei Elektronen, z.B. KVV für die Röntgenanregung eines Elektrons der K-Schale, der Relaxation eines Elektrons aus dem Valenzband und die Übertragung dessen frei werdender Energie an ein weiteres Elektron des Valenzbands). Daher lassen sich Primärelektronen- und Augerelektronenpeaks einfach unterscheiden, indem man das Spektrum mit zwei verschiedenen Anregungsenergien aufnimmt und vergleicht, welche Peaks sich verschieben.

Die relativen Intensitäten der Peaks werden durch mehrere Faktoren beeinflusst, dazu gehören neben dem prozentualen Elementanteil auch unterschiedliche Wirkungsquerschnitte, Abhängigkeit von der Emissionsrichtung (siehe Abschnitt 4.2.1), die Transmissionscharakteristik des Analysators und andere. Daher ist eine Quantifizierung des Elementanteils anhand einer Berechnung von *first principles* nur schwer möglich. Meistens wird daher auf veröffentlichte Daten oder lokal

produzierte Standards zurückgegriffen. Die Informationstiefe d hängt bei gegebener freier Weglänge λ folgendermaßen vom Austrittswinkel ab: $d = 3\lambda \cos\theta$. Damit hat die Messung bei flachen Emissionswinkeln eine geringe Informationstiefe und ist besonders oberflächensensitiv.

Die Lage der Peaks ist in gewissem Maße auch von der chemischen Umgebung des Atoms abhängig, z.B. ist Stickstoff, der an Wasserstoff gebunden ist, zu kleineren Bindungsenergien hin verschoben als an Sauerstoff gebundener Stickstoff. Dieser Effekt heißt chemische Verschiebung und beruht darauf, dass die Elektronegativitäten in den Verbindungen unterschiedlich sind. Die veränderte Elektronendichte im Bereich des fraglichen Atoms führt zu einer veränderten Abschirmung der Elektronen vom Kern und damit zu einer Verschiebung der Bindungsenergien. Somit ist XPS nicht nur eine elementspezifische, sondern auch eine verbindungspezifische Methode, was sie für chemische Analysen interessant macht. In diesem Zusammenhang führt die Methode auch den Namen ESCA (= Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Natürlich ist die Analyse der chemischen Verbindungen in einer Probe durch das Auflösungsvermögen der Methode begrenzt und Bindungen mit ähnlicher Ionizität sind daher nicht unterscheidbar.

X-ray Photoelectron Diffraction (XPD) Auch bei der Photoelektronenbeugung [73, 74, 75] werden Atome der Probe mit Röntgenstrahlung angeregt und ausdringende Elektronen analysiert. Es wird jedoch ein anderes Merkmal dieser Elektronen untersucht, nämlich ihre Anzahl in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung bei einer festen kinetischen Energie.

Die Elektronen, die nicht aus der obersten Atomlage stammen, werden auf ihrem Weg aus der Probe an den oberen Atomlagen gestreut. Auf einer Skala von etwa 20 Å sind diese Streuprozesse kohärent, so dass durch konstruktive und destruktive Interferenz eine Modulation der Elektronenstrahlintensität erfolgt, die für lokale Ordnung auf dieser Längenskala sensitiv ist. Bei der Verwendung von Anregungsenergien von $E \geq 200$ eV ergibt sich ein besonders einfaches Bild: die Vorwärtsstreuung dominiert und somit findet die Verstärkung der Emission entlang der Hauptachsen des Kristalls statt. Aufgrund auftretender Mehrfachstreuung und Dämpfungsprozesse tragen im wesentlichen nur die obersten drei bis zehn Atomlagen zur Streuung bei, so dass diese Methode extrem oberflächensensitiv ist.

Der Aufbau für XPD entspricht im Wesentlichen dem für XPS, allerdings muss die Probe polar und azimutal drehbar angebracht sein. Gemessen werden Polar- oder Azimutalscans, wobei ein Winkel konstant gehalten und der andere in kleinen Schritten variiert wird, oder es werden große Teile des gesamten Halbraums abgefahren und die Ergebnisse durch stereographische Projektion zweidimensional dargestellt. Als detektierte kinetische Energie kann man die Photopeaks der interessierenden Elemente wählen und so z.B. ein gutes Bild der Geometrie von Adsorbaten auf der Oberfläche erhalten.

Die Methode eignet sich, um die lokale Ordnung und Struktur der oberen Lagen einer Schicht zu untersuchen. Es ist außerdem möglich (wenn auch heute nicht mehr üblich), die Orientierung eines Kristalls zu bestimmen oder Oberflächensymmetrien zu erkennen. Zur vollständigen Strukturaufklärung eines Kristalls ist XPD weniger gut geeignet, da die dominante Vorwärtsstreuung eine Detektion schwächerer Merkmale schwierig macht. Außerdem treten auch Defokussierungseffekte auf, wenn mehr als zwei Atome in einer Linie hintereinander liegen, die die Intensitätsmaxima vernichten können.

Low-Energy Electron Diffraction (LEED) LEED [55, 76] ist die elastische Beugung von niederenergetischen Elektronen an Oberflächen. Niederenergetische Elektronen haben eine sehr geringe Eindringtiefe. Konstruktive Interferenz tritt daher immer dann auf, wenn zwei Laue-Bedingungen erfüllt sind, es ist also viel einfacher Intensitätsmaxima abzubilden als im dreidimensionalen Fall der Röntgenbeugung. (Real tragen mehrere Atomlagen bei und es kommt zu einer Modulation der Intensitäten.) Die Laue-Bedingungen sind aber immer gerade dann erfüllt, wenn der Impulsübertrag einem Vektor des reziproken Gitters entspricht ($\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel} = \vec{G}_{\parallel}$),

die Punkte konstruktiver Interferenz können deshalb als Abbildung des reziproken Oberflächen-gitters interpretiert werden. Anhand eines LEED-Beugungsbilds kann somit sehr einfach die Symmetrie der Oberfläche bestimmt werden.

LEED-Experimente werden im UHV durchgeführt. Es wird ein Elektronenstrahl mit Energien zwischen 20 und 300 eV erzeugt. Er gelangt durch eine geerdete Driftröhre in die Probenkammer, die von mehreren Gittern umgeben ist. Probe und innerstes Gitter sind geerdet, so dass der Raum um die Probe feldfrei ist. Am zweiten Gitter (Supressor) liegt eine negative Spannung an, so dass nur elastisch gebeugte Elektronen dieses passieren können. Am Schirm liegt eine positive hohe Spannung an, damit die Elektronen beim Auftreffen genügend Energie besitzen, um den Schirm zum Fluoreszieren zu bringen.

Der Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von ca. 1 mm, aufgrund kleiner Winkelabweichungen $\Delta\varphi$ und kleiner Energieabweichungen ΔE der Quelle sind Kohärenzzeit und -länge jedoch endlich, die Kohärenzlänge beträgt etwa 100 Å. Das Beugungsbild zeigt also die Ordnung der Oberfläche auf dieser Längenskala. Um die genaue Anordnung der Atome in den Einheitszellen zu bestimmen, müssen die Intensitäten der Spots in Abhängigkeit von der Elektronenenergie gemessen und mit der Theorie verglichen werden. (Diese muss für eine exakte Strukturanalyse auch Mehrfachstreuung berücksichtigen.) Scharfe Beugungsreflexe und eine geringe Intensität des diffusen Untergrunds sind ein Hinweis auf einen hohen Ordnungsgrad der Oberfläche.

Scanning Tunneling Microscopy (STM) Die Rastertunnelmikroskopie [77] basiert auf dem quantenmechanischen Effekt, dass ein Elektron durch eine klassisch unüberwindliche Potentialbarriere zwischen zwei Leitern tunneln kann. Seine Wellenfunktion hat exponentiell abfallende, aber nicht verschwindende Werte im Bereich der Barriere; auf einer atomaren Skala gibt es daher einen endlichen Überlapp zwischen der Wellenfunktion des Elektrons und Zuständen auf der anderen Seite der Barriere, also eine nicht verschwindende Tunnelwahrscheinlichkeit. Legt man eine Spannung zwischen den zwei Leitern an, zum Beispiel zwischen einer Probe und einer Spitze, so fließt ein Tunnelstrom I_T , der exponentiell vom Abstand d zwischen beiden abhängt: $I_T \propto \frac{U}{d} \exp(-Kd\sqrt{\Phi})$, dabei ist U die angelegte Spannung, Φ die mittlere Austrittsarbeit von Probe und Spitze und K eine Konstante. Die exponentielle Abhängigkeit zwischen I_T und d bedeutet, dass schon geringe Änderungen des Abstands zu großen Änderungen in der Stromstärke führen, die Messung des Tunnelstroms ist also sehr abstandssensitiv.

Die Tunnelmikroskopie kann in mehreren Moden betrieben werden. Die wichtigste ist die *constant current mode*, also die Messung bei konstantem Tunnelstrom. Dazu muss eine elektronische Rückkopplung realisiert werden, die den Abstand der Spitze zur Probe verringert, wenn sich der Strom verringert und umgekehrt und so einen konstanten Tunnelstrom einstellt. Bei einem typischen Abstand zwischen Probe und Spitze von 0,5 - 5 nm fließt bei gut leitfähigen Proben Strom in der Größenordnung von einigen Nanoampere. Erfolgt eine Rasterbewegung über die Oberfläche, so ergeben die vertikalen in Abhängigkeit von den lateralen Bewegungen eine $z(x,y)$ -Abbildung der Oberflächentopographie der Probe. Dabei ist es wichtig, dass ein einzelnes Atom die Tunnelspitze bildet, so dass praktisch der gesamte Tunnelstrom durch dieses fließt und die Form der Spitze nicht weiter in die Abbildung eingeht.

Um interessante Informationen über die Oberfläche zu erhalten, muss der Abstand mit einer Präzision von etwa 0,05 Å kontrolliert werden können. Um lateral atomare Abstände auflösen zu können, muss die Bewegung der Spitze über die Probe auf etwa 1 Å genau regelbar sein. Diese sensitive Steuerung kann nur mit Hilfe von Piezokeramiken und Abkopplung von äußeren Schwingungen, z.B. mit Hilfe von Wirbelstromdämpfung, realisiert werden.

4.2.2. Experimentelle Technik

Die Anlage der Arbeitsgruppe ist eine UHV-Oberflächenanalyseanlage vom Typ UNISPEC. Darin befinden sich XPS, XPD, LEED, STM, eine Probenpräparationskammer und eine Kammer für

die Präparation von organischen Schichten. Diese sind über eine Transferkammer miteinander verbunden, so dass Präparation und Analyse der Proben durchgehend im UHV stattfinden kann. In der Anlage wird ein Basisdruck von $\leq 10^{-10}$ mbar aufrecht erhalten.

XPS/XPD Die Röntgenquelle hat eine Magnesium- und eine Aluminiumanode, sie erzeugt also $MgK\alpha$ - (1253,6 eV) und $AlK\alpha$ - (1486 eV) Strahlung. Der Analysator ist ein Halbkugelanalysator vom Typ EA 200 der Firma SPECS. Der vom Analysator erfasste Winkelbereich ist durch Blenden variabel einstellbar und beträgt mindestens 2° . Für die winkelabhängige Messung bei XPD ist die Probe drehbar angebracht, und zwar sowohl polar als auch azimuthal.

Zur Steuerung der Anlage und zur Aufnahme der Daten dient das Programm SPECTRA der Firma SPECS. Die Spektren wurden jeweils bei einem Austrittswinkel der Elektronen von 0° und 70° aufgenommen, die dargestellten Ergebnisse stammen, wenn nicht anders angegeben, von Messungen bei 70° . Die Energieauflösung wird vom Anteil der Linienbreite der Röntgenquelle dominiert und beträgt bei der Anregung mit $MgK\alpha$ ca. 0,9 eV und bei $AlK\alpha$ ca. 1,0 eV. Bei der Messung der Stickstofflinie wurde eine höhere Passenergie des Analysators gewählt, wodurch die Empfindlichkeit verbessert und die Energieauflösung reduziert war.

LEED Die Anlage besitzt ein 2 Gitter-LEED-System. Es ist eine Kamera angebracht, die Aufnahme von Bildern und von I-V-Kurven für spektroskopisches LEED ist mit Hilfe der Software AIDA steuerbar.

STM Das Rastertunnelmikroskop der Firma OMICRON besitzt Wirbelstromdämpfung. Es kommen chemisch geätzte und gesputterte Wolframspitzen zum Einsatz. Die Steuerung und die Auswertung der Daten erfolgt mit der Software SCALA PRO.

4.2.3. Datenauswertung

XPS Die Auswertung der Photoelektronenspektren wurde mit der Software OriginPro 6.1 durchgeführt. Von den XPS-Linien wurde ein linearer Untergrund subtrahiert. Die Intensitäten der C1s- und N1s-Linien wurden auf die gesamte Fläche des Si2p-Peaks normiert. Faktoren wie die Passenergie und die Anzahl der akkumulierten Scans wurden berücksichtigt. Anschließend wurde die Höhe der Peaks anhand eines gleichbleibenden Umrechnungsfaktors so skaliert, dass sie ungefähr der prozentualen Höhe bezogen auf den Si2p-Peak entspricht³. Dieser Faktor hat keine Auswirkung auf die Interpretation der Daten, da die counts sowieso in zufälligen Einheiten (a.u.) angegeben werden und nur ein Vergleich untereinander stattfindet; er dient zur Erleichterung der Bewertung der Höhe der Peaks. Die Energiekalibrierung wurde erst experimentell untersucht, siehe Abschnitt 5.1.1.

Für das Fitten der Linien wurden sowohl ein reines Gauss-Profil als auch gemischte Gauss-Lorentz-Profile herangezogen. Letztere entsprechen der realen Linienform besser und wurden für detaillierte Auswertungen verwendet, das Gauss-Profil erzielt aber bei deutlich reduziertem Aufwand sehr ähnliche Ergebnisse, so dass diese Variante für die Gewinnung von Übersichtsdaten gewählt wurde. Eine umfangreichere Beschreibung der verwendeten Fitprozedur ist in Anhang B zusammengestellt.

XPD Die Daten der Photoelektronenbeugung wurden mit Hilfe des Zusatzpakets ESPANA für Origin 6.1 ausgewertet, eine Beschreibung findet sich bei Winkelmann [56].

³Der Faktor wurde als Verhältnis von Peakhöhe und Peakfläche definiert und anhand eines sauberen Si2p-Peaks ausgerechnet: $f = \frac{A(Si2p)*100\%}{h(Si2p)} \simeq 170\%$

LEED Es wurden einfache Beugungsbilder bei einer bestimmten Elektronenenergie mit einer Kamera aufgenommen und durch manuelles Vermessen sowie die Anwendung der Laue-Gleichungen ausgewertet. Aufgrund von Zeichenungenauigkeit und eine leichte Verzerrung der Beugungsbilder wird der Fehler beim Berechnen von Gitterkonstanten auf $0,1 \text{ \AA}$ und beim Abmessen von Winkeln auf $0,5^\circ$ geschätzt.

5. Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt, die mit Hilfe der beschriebenen Charakterisierungsmethoden über die präparierten organischen Schichten gewonnen wurden. Neben den verschiedenen SiC-Typen wurden auch Si(001) und Si(111) als Substrate verwendet, um einen Vergleich untereinander sowie mit der Theorie anstellen zu können.

5.1. Vorausgehende Untersuchungen

5.1.1. Energiekalibrierung

Zum Vergleich der Experimente auf Silizium und Siliziumkarbid wurde die Bindungsenergie des Si2p-Niveaus als Referenz verwendet. Für Silizium wird dieses in der Literatur einheitlich mit $E_B = 99,3$ eV angegeben. Für Siliziumkarbid gibt es jedoch voneinander abweichende Angaben, so dass die Verschiebung gegenüber reinem Silizium experimentell abgeklärt werden musste. Dazu wurde eine mehrere Atomlagen dicke Schicht Si auf die Si-Seite eines SiC-Substrats aufgedampft, so dass die Empfindlichkeit gerade noch für eine Messung der C1s-Linie des Substrats reichte. Diese wurde als Referenz mit der C1s-Linie vor der Beschichtung verglichen, was zu einer Kalibrierung der Bindungsenergie des Si2p-Niveaus von SiC auf $E_B = 100,8$ eV führte. Damit liegt die Bindungsenergie des C1s-Niveaus von SiC bei $E_B = 283,0$ eV.

5.1.2. Restgasbelegung

Aufgrund des häufigen Gaseinlasses in die Präparationskammer lag der Restgasdruck zeitweise in der Größenordnung von 10^{-9} mbar. Daher wurde in regelmäßigen Abständen die Restgasbelegung von sauberen Substraten unter äquivalenten Bedingungen zum experimentellen Ablauf überprüft.

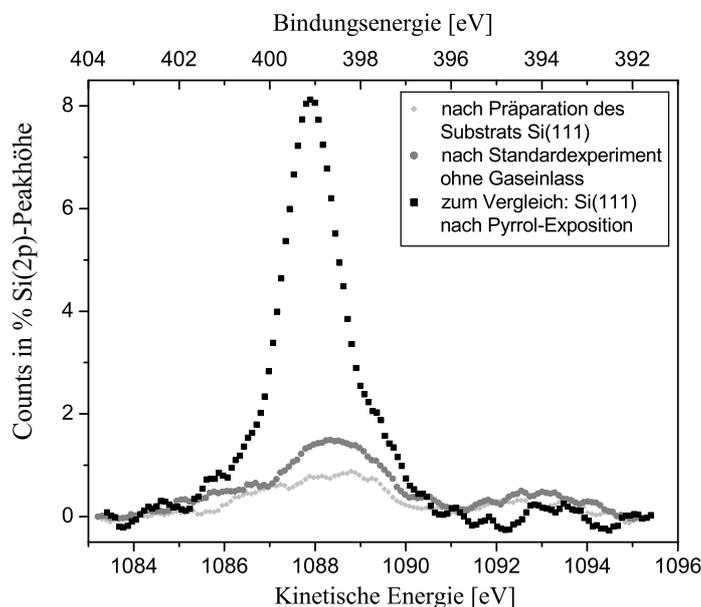


Abbildung 5.1: N1s Photoelektronenspektren unterschiedlicher Restgasbelegungen auf Si(111).

In Abbildung 5.1 ist ein XPS-Spektrum vom Energiebereich der N1s-Linie dargestellt, welches Messungen nach der Präparation eines Si(111)-Substrats, nach einem Standardexperiment ohne Gaseinlass (eine Stunde Heizen des Substrats in der Beschichtungskammer, 15 Minuten UV-Bestrahlung) und nach Pyrrol-Exposition enthält. Es ist zu sehen, dass zwar eine signifikante Restgasbelegung stattfindet, diese aber deutlich geringer ist, als die Belegung durch Pyrrol, und

aufgrund des Unterschieds der Bindungsenergien sich relativ leicht abtrennen läßt. Das hier dargestellte Beispiel entspricht der größten gemessenen Restgasbelegung im Verlauf der gesamten Arbeit und ist somit als *worst-case*-Situation anzusehen. Des Weiteren zeigten die Resultate, dass eine Aufbewahrung der Proben von mehr 12 Stunden in der Beschichtungskammer zu Restgasbelegungen führte, die nicht mehr zu vernachlässigen waren, diese wurden daher vermieden.

5.1.3. Sättigungsexposition

Da in dieser Arbeit die Struktur und Bindung gesättigter Oberflächen untersucht werden sollten, war es notwendig, als vorausgehendes Experiment die Sättigungsexposition ungefähr zu ermitteln. Dazu wurde ein Substrat steigenden Mengen von Pyrrol ausgesetzt. Den Ergebnissen in Abbildung 5.2 ist zu entnehmen, dass der Stickstoffanteil bei Expositionen über 0,19 L (1 Langmuir = 10^{-6} Torr * s) konstant blieb und somit die Sättigung zwischen 0,04 und 0,19 L eintrat.

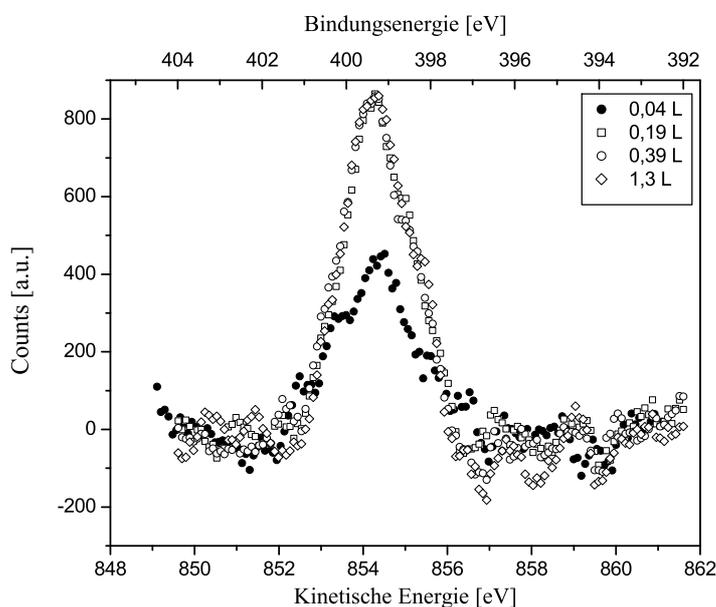


Abbildung 5.2: N1s Photoelektronenspektren nach verschiedenen Bedampfungsschritten von Si(111) mit Pyrrol. Zwischen 0,04 L und 0,19 L ist die Sättigungsexposition erreicht.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde bei der Schichtpräparation mit Expositionen in der Größenordnung einiger Langmuir gearbeitet, um mit Sicherheit von gesättigten Oberflächen ausgehen zu können.

5.2. Pyrrol

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Experimente zur Adsorption von Pyrrol auf verschiedenen Si- und SiC-Oberflächen dargestellt. Zusätzlich werden Literaturdaten und Ergebnisse theoretischer Kalkulationen herangezogen, um ein möglichst vollständiges Bild der Bindungszustände an den Oberflächen zu gewinnen.

5.2.1. Standardablauf der Adsorptionsexperimente

Aufgrund der Vielzahl gesammelter Daten werden im Folgenden hauptsächlich Zusammenfassungen und Durchschnittswerte wiedergegeben. Hier sollen jedoch als Beispiel für den Ablauf und die Durchführung eines Experiments einige Ergebnisse der Beschichtung einer Si-Seite eines 6H SiC(0001) Einkristalls dargestellt werden.

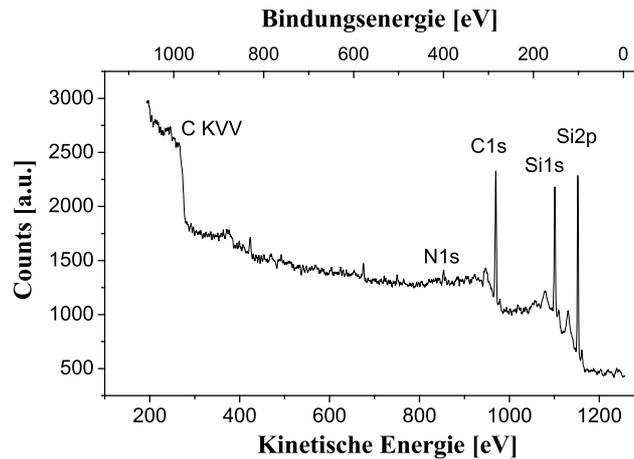


Abbildung 5.3: XPS-Spektrum einer SiC Si-Seite nach der Beschichtung mit Pyrrol bei einem Emissionswinkel $\theta = 70^\circ$.

Die Oberfläche wurde so präpariert, dass sie eine einheitliche $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion im LEED-Bild aufwies. Das XPS-Spektrum in Abbildung 5.3 wurde nach der Adsorption von Pyrrol aufgenommen und zeigt neben den dominanten Linien des Substrats auch eine Linie im Bereich um $E_B = 400$ eV, die dem N1s-Niveau zugeordnet werden kann. Die nicht bezeichneten kleineren Peaks traten bei allen Messungen in gleicher Weise auf und sind auf Verunreinigungen der Röntgenquelle zurückzuführen. Eine signifikante Verunreinigung durch Sauerstoff (O1s: $E_B \approx 533$ eV) ist nicht festzustellen. Damit ist die Belegung der Oberfläche durch ein stickstoffhaltiges Molekül nachgewiesen.

Bei einem Standardexperiment wurde die Probe mehreren Behandlungsschritten unterzogen. Die sauber präparierte Oberfläche wurde zunächst bei Raumtemperatur mit Pyrrol bedampft, einmal ohne und ein zweites Mal mit gleichzeitiger UV-Bestrahlung. Anschließend wurde die Probe bei 400°C für ca. eine Stunde geheizt, so dass sich ein Temperatur-Gleichgewicht einstellen konnte, und dann eine Pyrrolbedampfung bei UV-Licht durchgeführt, so dass viel Energie an der Oberfläche vorhanden war. Schließlich wurde die Probe noch höheren Temperaturen von etwa 600°C ausgesetzt. Die einzelnen Schritte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Dazwischen wurde jeweils Photoelektronenspektroskopie und LEED an den Proben vorgenommen.

	Pyrrol-Exposition	Temperatur	UV	Bemerkung
Schritt 1	7 L	25°C	-	Raumtemperatur-Adsorption
Schritt 2	7 L	25°C	+	Einfluss UV-Bestrahlung
Schritt 3	7 L	400°C	+	Adsorption bei Energiezufuhr
Schritt 4	0 L	600°C	-	Zerstörung der Moleküle

Tabelle 5.1: Standardablauf bei der Beschichtung verschiedener Si- und SiC-Oberflächen. Dazwischen wurde jeweils Photoelektronenspektroskopie und LEED an den Proben vorgenommen.

Der Standardablauf ist beispielhaft wieder anhand der Si-Seite eines 6H SiC(0001) Einkristalls dargestellt. Für eine genauere Analyse der vorhandenen Oberflächenspezies wurden Messungen höherer Energieauflösung im Bereich der Linien von Si2p, C1s und N1s gemacht. In Abbildung 5.4 sind die N1s-Linien, die nach den verschiedenen Schritten aufgenommen wurden, übereinander gelegt worden. Es ist zu sehen, dass das Substrat vor der Beschichtung frei von Stickstoff-Spezies ist. Nach einer 15-minütigen Pyrrol-Exposition bei 1×10^{-8} mbar ist eine deutliche Linie vorhanden, ein Fit ergibt eine Bindungsenergie von 399,6 eV. Im nächsten Schritt wurde der Beschich-

tungsprozess wiederholt, diesmal aber unter zeitgleicher UV-Bestrahlung. Wie die Abbildung zeigt, hat eine Zunahme der stickstoffhaltigen Substanz an der Oberfläche stattgefunden. Da die Oberfläche vorher mit Sicherheit gesättigt war (vgl. Abschnitt 5.1.3), ist dieser Effekt direkt auf die Bestrahlung zurückzuführen. Anschließend wurde die Probe in zwei Heizschritten auf 400°C und 600°C erhitzt, bei ersterem mit zusätzlicher Pyrrol-Bedampfung bei UV-Bestrahlung. Dabei ist eine Abnahme des ursprünglichen Peaks und das Auftreten einer neuen Linie bei einer Energie von $E_B = 397,8$ eV festzustellen. Bei erhöhten Temperaturen verändern sich offensichtlich die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche.

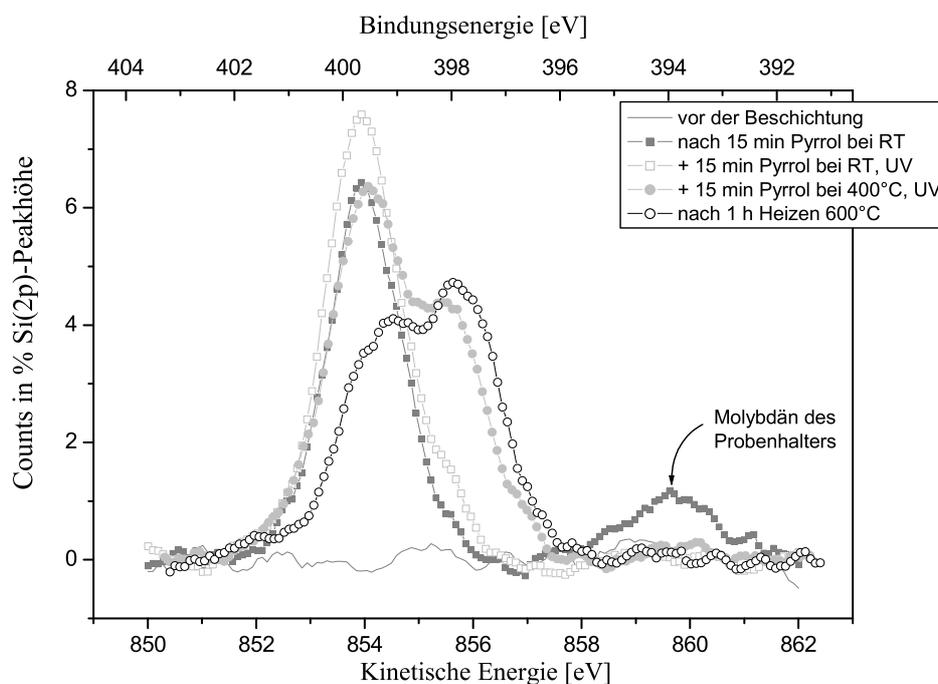


Abbildung 5.4: N1s-Photoelektronenspektren nach verschiedenen Präparationsschritten zur Adsorption von Pyrrol auf der Si-Seite von 6H SiC(0001). Die Experimente sind der Legende folgend von oben nach unten nacheinander durchgeführt worden.

5.2.2. Literatur und Theorie im Vergleich zu eigenen Ergebnissen auf Silizium

Da Pyrrol zwei verschiedene funktionelle Gruppen aufweist und zusätzlich noch interessante physikalische Eigenschaften besitzt, ist seine Adsorption auf Silizium bereits Gegenstand verschiedener experimenteller und theoretischer Arbeiten gewesen. Um anhand eines Literaturvergleichs bestätigen zu können, dass die Anlage funktionsfähig ist und die Methode prinzipiell beherrscht wird, wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls die Adsorption von Pyrrol auf Silizium untersucht.

Auf der Basis von HREELS- (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) und XPS-Daten wurde von Qiao *et al.* [41] über die Entstehung von kovalent gebundenen Pyrrol-Monolagen auf Si(001) berichtet und als Reaktionsmechanismus die Dissoziation der N-H-Bindung mit anschließender Bindung der Fragmente an die beiden freien Bindungen eines geöffneten Si-Dimers vorgeschlagen, siehe Abbildung 5.5 Bindungskonfiguration (d). Der aromatische Ring bleibt dabei intakt und steht offensichtlich fast senkrecht zur Oberfläche. Beim Erhitzen der beschichteten Probe bis zu Temperaturen von 700 K gab es keine signifikante Änderung der Oberflächenspezies, darüber traten Merkmale von Si-C- und Si-N-Verbindungen auf.

Auch Cao *et al.* [40] untersuchten die Vakuum-Adsorption von Pyrrol auf Si(001)-(2x1) und zwar anhand von XPS und FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy). Die Ergebnisse sind

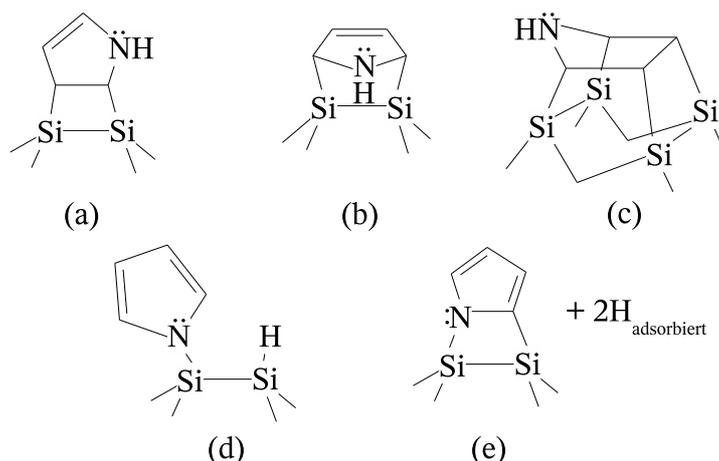


Abbildung 5.5: Mögliche Bindungskonfigurationen von Pyrrol auf Si(001): (a) [2+2] Zyloaddition (b) [4+2] "Diels-Alder"-Reaktion (c) "tight bridge" (d) N-H-Dissoziation (e) N-H- und C-H-Dissoziation. Die Zusammenstellung ist nicht vollständig, beinhaltet aber die wahrscheinlichsten Konfigurationen [40].

dabei konsistent mit Qiao *et al.*, zeigen aber zusätzlich, dass auch eine gewisse Anzahl von C-H-Bindungen gespalten werden und eine Bindungskonfiguration mit zwei kovalenten Bindungen zur Oberfläche entstehen kann (Abbildung 5.5, Bindungskonfiguration (e)). Diese ist jedoch seltener als die einfache N-Si-Bindung. Die Resultate werden durch eine neuere Arbeit von Wang *et al.* [78] bestätigt, die auf MIR- (Multiple Internal Reflection Infrared Spectroscopy) Daten und theoretischen Berechnungen beruht.

Anhand von *ab initio* Pseudopotential-Rechnungen untersuchten Seino *et al.* [79] ebenfalls die Chemisorption von Pyrrol auf Si(001). Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Arbeiten. Es wird gezeigt, dass [2+2] und [4+2] Reaktionen (siehe Abschnitt 2.2.1) energetisch ungünstig sind und dass die Bindung über eine partielle Fragmentation der Moleküle zustande kommt. Bei hohen Bedeckungen im Bereich einer Monolage wird dabei die reine Si-N-Bindung energetisch bevorzugt (Abbildung 5.5 (d)), wohingegen bei niedrigeren Bedeckungen sowohl Si-N- als auch Si-C-Bindungen entstehen (Abbildung 5.5 (e)).

Daneben ist eine Arbeit von Yuan *et al.* über Pyrrol auf Si(111)-(7x7) vorhanden [80], die sowohl experimentell als auch theoretisch nachweist, dass hier ebenfalls die N-H-Bindung gespalten wird und die beiden Fragmente an benachbarte Si-Atome binden. Zusätzlich wird gezeigt, dass die Adsorption stark selektiv in Bezug auf die Stelle innerhalb der Einheitszelle ist und dass eine attraktive Interaktion zwischen gebundenen Pyrrolresten und sich nähernden Molekülen besteht, woraus eine Tendenz zur Kettenbildung der Moleküle auf der Oberfläche resultiert. Es sind jedoch keine XPS-Daten vorhanden, die zum Vergleich herangezogen werden könnten.

Die in der Literatur angegebenen Bindungsenergien der XPS-Linien für Pyrrol auf Si(001) im Vergleich zu denen der vorliegenden Arbeit sind der Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Es sind zwar Abweichungen der Daten untereinander von bis zu 0,4 eV vorhanden, diese sind im Verhältnis zur chemischen Verschiebung der unterschiedlich gebundenen Spezies aber relativ klein und man kann daher von einer guten Übereinstimmung sprechen. Bei einer Adsorption bei 110 K sind laut Qiao *et al.* nur mehrere Lagen *physisorbiertes* Pyrrol auf der Oberfläche vorhanden. Der große Unterschied im Bezug zur Chemisorption beim N1s-Niveau (1,1 eV) im Gegensatz zur kleinen chemischen Verschiebung beim C1s-Niveau (0,4 eV) ist ein weiterer Hinweis auf die oben angesprochene Bindungskonfiguration, bei der der aromatische Ring weitgehend intakt bleibt und die Bindung über das Stickstoffmolekül stattfindet.

	N1s TT*	C1s TT*	N1s RT*	C1s RT*	N1s HT*	C1s HT*
Eigenes Ergebnis	-	-	399,1 eV	284,1 eV	397,5 eV	282,9 eV
Qiao <i>et al.</i> [41]	400,4 eV	284,8 eV	399,3 eV	284,4 eV	397,7 eV	283,0 eV
Cao <i>et al.</i> [40]	-	-	399,4 eV	284,8 + 284,1 eV	397,7 eV	283,3 eV

*TT=Tiefe Temperatur (110 K), RT=Raumtemperatur (300 K), HT=Hohe Temperatur (≥ 800 K)

Tabelle 5.2: Vergleich der XPS-Ergebnisse für Pyrrol auf Si(001)-(2x1) mit Literaturwerten.

5.2.3. Bindungsenergien

In diesem Abschnitt soll die Adsorption von Pyrrol bei Raumtemperatur auf den verschiedenen Substraten beschrieben werden. Es ergab sich die in Abbildung 5.6 dargestellte Verteilung der Bindungsenergien. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung nach Mittelung über mehrere Experimente⁴. Zum Vergleich wurden auch die Bindungsenergien von C1s in Siliziumkarbid und N1s in Nitrid-Si und Nitrid-SiC in die Abbildung aufgenommen, die letzteren Begriffe beziehen sich auf die Oberflächenspezies, die aus einer nicht näher bestimmbar Mischung aus Stickstoff-, Silizium- und Kohlenstoffatomen bestehen, die nach der Dekomposition von Pyrrol durch Erhitzen auf den Oberflächen entstehen. Durch die deutliche chemische Verschiebung gegenüber den Linien vom Pyrrol sind die Peaks im Spektrum gut zu trennen.

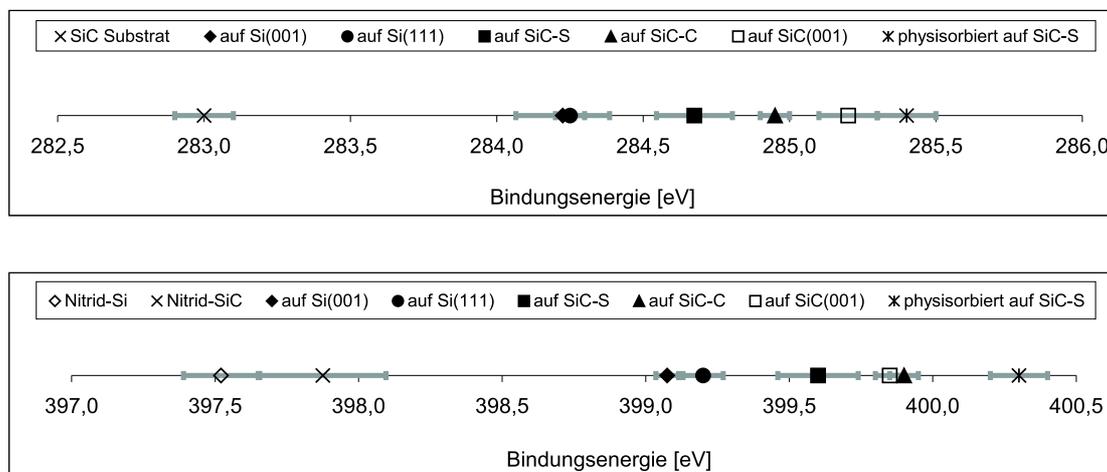


Abbildung 5.6: Bindungsenergien der C1s- und N1s-Niveaus von Pyrrol nach der Adsorption in Abhängigkeit vom Substrat.

Zur Messung der nicht kovalent gebundenen Moleküle wurde an Luft ein Tropfen der Substanz auf das Substrat gegeben und dieses nach Trockenblasen mit Stickstoff ins UHV eingeschleust. Das Ergebnis waren vergleichsweise hohe Bindungsenergien von $E_B(\text{C1s}) = 285,4$ eV und $E_B(\text{N1s}) = 400,3$ eV. Bei der Exposition im Vakuum finden offensichtlich Prozesse statt, die eine verringerte Bindungsenergie beider Atomsorten zur Folge haben. Die Verschiebung hängt vom Substrat ab, die Richtung der Verschiebung jedoch nicht.

Die Beobachtung der Verringerung der Bindungsenergie lässt sich anhand der Elektronegativitäten der beteiligten Atomsorten erklären. Silizium ist das elektropositivste Atom (1,8). Es

⁴Die Mittelung erfolgte über zwei bis vier Experimente. Obwohl das für eine statistisch gesicherte Berechnung der Standardabweichung nicht ausreicht, wird diese hier als Schätzwert für den Fehler angegeben.

hat also die Tendenz, bei einer kovalenten Bindung Elektronen an die elektronegativeren Atome Kohlenstoff (2,5) und Stickstoff (3,0) abzugeben, wodurch sich die Bindungsenergien von deren Elektronen verringern. Das zeigt, dass Pyrrol kovalente Bindungen mit allen untersuchten Oberflächen eingeht.

Des Weiteren wurde auch die Veränderung der Si2p-Linie durch die Beschichtung untersucht. Da der Signalanteil von Substratatom, die nicht an Pyrrol gebunden waren, stark dominiert, ist die Abtrennung des Pyrrolanteils der Linie mit Ungenauigkeiten verbunden, die in der Größenordnung von 0,2 eV liegen. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verschiebung der Bindungsenergie gegenläufig zu der der N1s- und C1s-Linien ausfällt, was mit der oben beschriebenen Abgabe von Elektronen seitens der Si-Atome in Einklang steht. Nach der Adsorption auf SiC-C-(3x3) lässt sich keine neue Komponente der Si2p-Linie feststellen, was für eine Bindung der Pyrrolmoleküle an C-Atome der Oberfläche spricht. Es gibt zwar kein vollständiges Modell dieser Oberfläche, es wird aber von einer C-Terminierung ausgegangen, was mit den hier erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt.

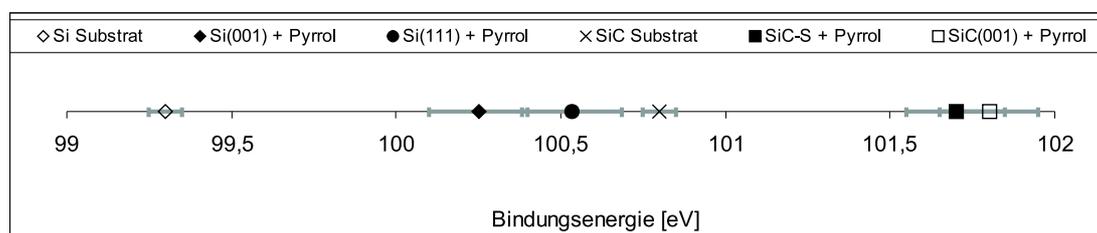


Abbildung 5.7: Bindungsenergie des Si2p-Niveaus nach Adsorption von Pyrrol in Abhängigkeit vom Substrat.

Um von den Bindungsenergien auf eine Bindungskonfiguration zu schließen, kann auf den vorigen Abschnitt Bezug genommen werden. Dort wurde bereits für das Substrat Si(001) die Konfiguration (d) aus Abbildung 5.5 angenommen, was durch den Vergleich mit zahlreichen Literaturwerten zustande kam. Die experimentellen Werte für Pyrrol auf Si(111) und den meisten SiC-Substraten zeigen zwar gegenüber Si(001) eine Verschiebung der Bindungsenergien, die aber bei den N1s- und C1s-Niveaus gleichgerichtet ist und daher nicht in einer anderen Bindungskonfiguration ihre Ursache haben kann. Es liegt Bindungskonfiguration (d) vor.

Eine Ausnahme stellt die Adsorption von Pyrrol auf SiC(001)-(2x1) dar. Ein XPS-Spektrum der C1s-Linie nach der Adsorption ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Neben dem Anteil des Substrats bei 283,0 eV tritt eine weitere Linie auf, für die ein einkomponentiger Fit eine Linienbreite von etwa 2,4 eV ergibt. Da dies wesentlich breiter als die natürliche Linienbreite oder die Linienbreite der Röntgenquelle ist, erscheint es sinnvoller anzunehmen, dass die Linie aus zwei Komponenten besteht. Ein entsprechender Fit ergibt reale Linienbreiten von 1,2 bis 1,4 eV, wie aus Abbildung 5.8 hervorgeht. Auch bei der N1s-Linie ist eine zweite Komponente nachweisbar, so dass man davon ausgehen muss, dass zwei verschiedene Spezies vorhanden sind. Die Peaks bei $(399,9 \pm 0,2)$ eV bzw. $(285,2 \pm 0,2)$ eV liegen in der Nähe derjenigen von Pyrrol auf SiC(0001) und werden daher Bindungskonfiguration (d) zugeordnet. Die zusätzlichen Peaks liegen bei $(401,4 \pm 0,2)$ eV bzw. $(284,3 \pm 0,2)$ eV. Die hohe Bindungsenergie des Stickstoffs lässt sich freien N-H-Gruppen zuordnen. Alkanartige Kohlenstoffbindungen sind um 0,6 - 0,9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben [81], was mit der hier aufgetretenen Verschiebung übereinstimmt. Es lässt sich daraus schließen, dass es neben der Bindung über N-H-Dissoziation auch zu [2+2]- oder [4+2]-Reaktionen (Abbildung 5.5 (a)-(c)) gekommen ist, bei denen Doppelbindungen in Einfachbindungen übergehen. Dieser alternative Reaktionsweg trat nach dem Ergebnis des Gauss-Lorentz-Fits etwa bei 50% der adsorbierten Moleküle auf, was aber aufgrund der starken Überlappung der Peakkomponenten nur eine grobe Abschätzung darstellt.

Die Unterschiede in den Bindungsenergien bei gleicher Bindungskonfiguration der Pyrrol-Spezies

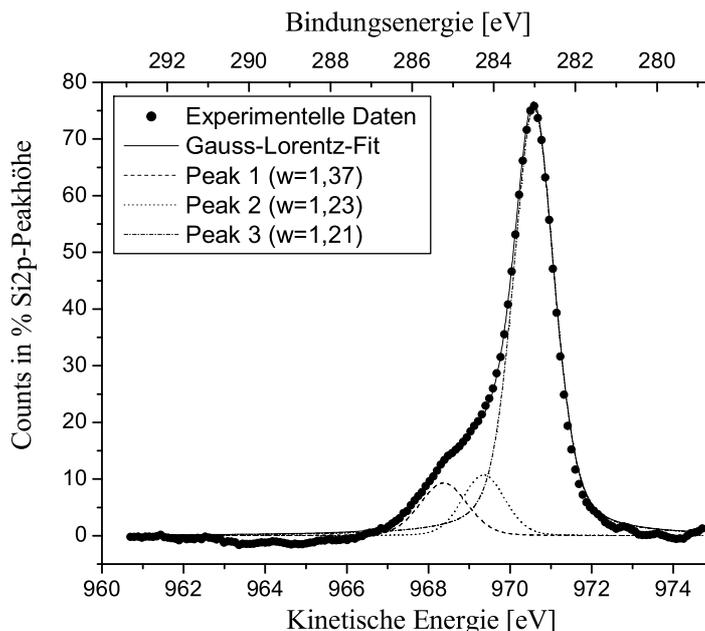


Abbildung 5.8: C1s-Photoelektronenspektrum nach der Adsorption von Pyrrol auf SiC(001)-(2x1). Dargestellt sind die experimentell gemessenen Werte und ein dreikomponentiger Gauss-Lorentz-Fit (w = Linienbreite in eV).

auf den verschiedenen Substraten werden dem Einfluss des Substrats zugeschrieben. Die Si-Atome der SiC-Substrate haben bereits eine verringerte Elektronendichte (im Vergleich zu reinem Silizium) aufgrund von Bindungen zu elektronegativeren C-Atomen, und können daher nicht so stark zu einer Erhöhung der Elektronendichte an den N-Atomen beitragen. Das wiederum hat eine im Vergleich höhere N1s-Bindungsenergie bei der Adsorption auf SiC zur Folge.

5.2.4. Pauling-Ladungen

Um einen zusätzlichen Beleg für die korrekte Zuordnung der gemessenen Bindungsenergien zu bestimmten Bindungskonfigurationen zu erhalten, wurden die sogenannten *Pauling-Ladungen* q_p berechnet. Die Pauling-Ladung ist ein Maß für die Ladungsdichte an einem Atom und hängt bei einem ungeladenen Atom nur von den Elektronegativitäten χ der benachbarten Atomsorten ab. Hat Atom A n Bindungspartner mit den Elektronegativitäten χ_{B_i} , so berechnet man die Pauling-Ladung folgendermaßen [82]:

$$q_p(A) = \sum_{i=1}^n \left(1 - e^{-0,25(\chi_A - \chi_{B_i})^2} \right). \quad (5.1)$$

Die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Ladungsdichte an einem Atom durch einen Austausch von Bindungspartnern hat eine Verschiebung der Bindungsenergie der Elektronen zu niedrigeren bzw. höheren Werten zur Folge. Der Zusammenhang ist linear, bei einem Auftrag der berechneten Pauling-Ladungen und der richtig zugeordneten experimentell bestimmten Bindungsenergien muss sich daher eine Gerade ergeben. Dieses Verfahren ist beispielhaft auf das N1s-Niveau für die Adsorption auf der Si-Seite von SiC angewandt worden. Die gemessenen Bindungsenergien sind dem freien (bzw. physisorbierten) Pyrrol ($E_B = 400,3$ eV), dem über eine Si-N-Bindung adsorbierten Pyrrolrest ($E_B = 399,6$ eV) und Siliziumnitrid ($E_B = 397,8$ eV) zugeordnet worden. Wie in im linken Bild der Abbildung 5.9 zu sehen ist, hat sich in der Tat ein linearer Zusammenhang ergeben und bestätigt somit die vorgenommene Zuordnung der Bindungsenergien zu den verschiedenen Oberflächenspezies.

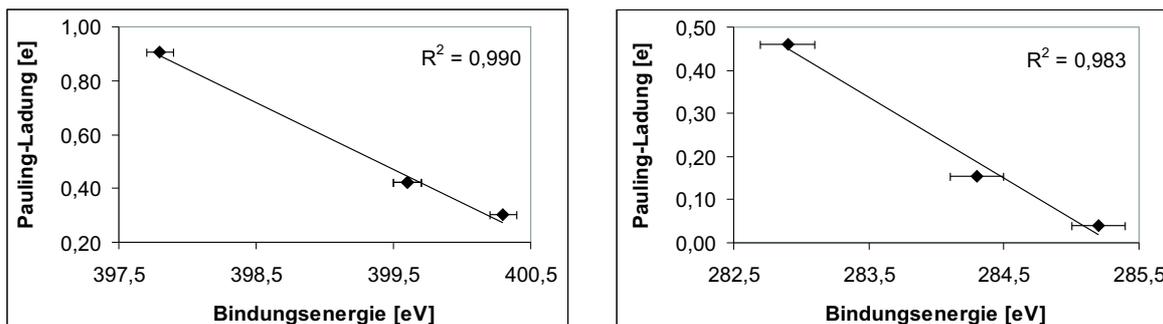


Abbildung 5.9: Links: Auftragung der berechneten Pauling-Ladungen für das N1s-Niveau gegen die experimentell ermittelten Bindungsenergien (Werte für die Adsorption von Pyrrol auf der Si-Seite von SiC(0001)). Rechts: Auftragung der berechneten Pauling-Ladungen für das C1s-Niveau gegen die experimentell ermittelten Bindungsenergien (Werte für die Adsorption von Pyrrol auf SiC(001)-(2x1)).

Als zweites Beispiel ist die Adsorption von Pyrrol auf SiC(001)-(2x1) betrachtet worden. Neben der Pauling-Ladung des C1s-Niveaus der Substratatom wurden die Pauling-Ladungen der zwei verschiedenen Bindungsspezies von Pyrrol berechnet und gegen die experimentell ermittelten Bindungsenergien der C1s-Niveaus aufgetragen, siehe Abbildung 5.9, rechte Seite. Der Zusammenhang scheint wiederum linear zu sein und bestätigt daher die in Abschnitt 5.2.3 vorgenommene Zuordnung der Bindungsenergien zu den verschiedenen Adsorptionsgeometrien.

5.2.5. Quantitative Analyse der Adsorption

Abhängigkeit von der Anzahl der freien Bindungen Die Menge kovalent gebundener Pyrrol-Moleküle war stark vom Substrat abhängig. Als Indikator kann sowohl die Peakfläche des Stickstoffs als auch die des Pyrrol-Kohlenstoffs dienen. Um den Einfluss der Adsorptionsgeometrie auf die Werte zu minimieren, wurde die Summe beider Peakflächen betrachtet: $A := A_N + A_C$. Normiert wurde auf die Peakfläche der Si2p-Linie. Die Anzahl der Siliziumatome pro Volumeneinheit in Silizium und Siliziumkarbid unterscheidet sich um einen Faktor von 0,96. Nach dessen Berücksichtigung ist ein direkter Vergleich der adsorbierten Mengen möglich.

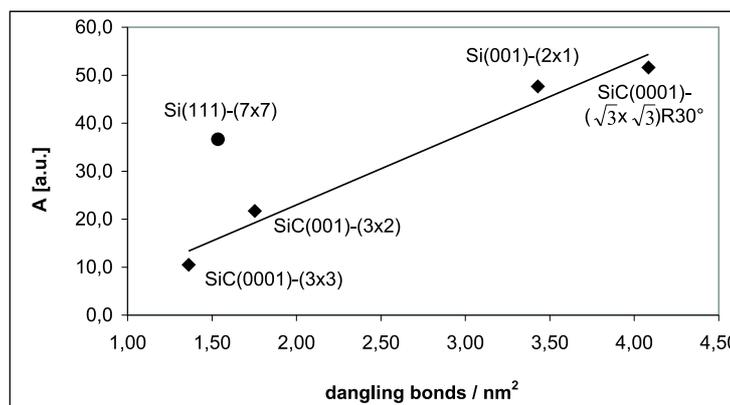


Abbildung 5.10: Darstellung der Menge des adsorbierten Pyrrols ($A := A_N + A_C$ Summe der Peakflächen) gegen die berechnete Anzahl freier Bindungen pro Fläche. Die Trendlinie ist unter Ausschluss des Si(111)-Wertes erstellt worden.

Ein wichtiger Faktor für die Reaktivität einer Oberfläche ist die Anzahl der freien Bindungen, der *dangling bonds*. Daher wurde die Menge A des auf der Oberfläche adsorbierten Pyrrols gegen die

Anzahl der dangling bonds aufgetragen. Wie in Abbildung 5.10 zu sehen ist, gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Größen, wenn man von dem Wert auf Si(111) absieht, wo im Verhältnis zu den freien Bindungen der Oberfläche mehr Pyrrol adsorbiert.

Quantitative Abschätzung Kubler *et al.* [83] leiteten im Zusammenhang mit der Analyse der Adsorption von Ammoniak auf Silizium eine Gleichung zur quantitativen Abschätzung der Bedeckung her, die auf Schichtdicken von ≤ 1 ML anwendbar ist. Sie beruht auf der Annahme, dass durch geringe Adsorption die Schwächung der Si2p-Peakintensität vernachlässigbar ist.

$$Q_N = \frac{I_N(\theta)}{I_{Si}(\theta)} \frac{S_{Si}}{S_N} \left[\frac{E_K(N)}{E_K(Si)} \right]^{\frac{1}{2}} \lambda_{Si}(Si) N_0(Si) \cos\theta \quad (5.2)$$

Dabei sind Q_N die Konzentration der Stickstoffatome an der Oberfläche in Atomen / cm^2 , $I_N(\theta)$ und $I_{Si}(\theta)$ die Peakflächen in Abhängigkeit vom Austrittswinkel, S_{Si} und S_N die Empfindlichkeitsfaktoren, die von den photoelektrischen Wirkungsquerschnitten der entsprechenden Übergänge und den Transmissionsfaktoren des Spektrometers abhängen, $E_K(N)$ und $E_K(Si)$ die kinetischen Energien der Elektronen, die aus den N1s- bzw. Si2p-Niveaus angeregt wurden, $\lambda_{Si}(Si)$ die freie Weglänge der Si2p-Elektronen in Silizium und N_0 die bulk-Konzentration der Si-Atome in Atomen / cm^3 .

Bei der Adsorption von Pyrrol sind die Stickstoffatome ebenfalls direkt an die Oberfläche gebunden, aber im Unterschied zum Ammoniak (NH_3) ist darüber noch der aromatische Ring vorhanden, den sowohl die Elektronen aus Übergängen der Si2p- als auch der N1s-Niveaus passieren müssen, um zum Detektor zu gelangen. Freie Weglängen in einer Schicht aus Pyrrolringen sind nicht bekannt, es kann daher keine genaue Berechnung angestellt werden. Man kann jedoch näherungsweise annehmen, dass die Intensität der Si2p- und N1s-Linien um den gleichen relativen Betrag geschwächt werden und so durch Anwendung der Gleichung (5.2) einen guten Schätzwert für die Bedeckung von Pyrrol erhalten.

Durch Einsetzen der experimentell ermittelten Peakflächen wurde Q_N in Abhängigkeit vom Substrat ermittelt. $\lambda_{Si}(Si)$ wird von Kubler *et al.* mit 23 \AA angegeben, die freie Weglänge in SiC beträgt ca. 18 \AA [56]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Substrat	Bedeckung in Atomen / cm^2	Bedeckung in ML
Si(001)-(2x1)	$3,2 * 10^{14}$	0,46
Si(111)-(7x7)	$1,7 * 10^{14}$	1,28
SiC-S-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	$1,1 * 10^{14}$	0,31
SiC-S-(3x3)	$0,5 * 10^{14}$	0,38
SiC-C-(3x3)	$1,2 * 10^{14}$	-
SiC(001)-(2x1)	$1,3 * 10^{14}$	0,25

Tabelle 5.3: Bedeckung mit Pyrrol in Abhängigkeit nach der Formel von Kubler *et al.*; die Bedeckung in ML bezieht sich auf die Anzahl der freien Bindungen des Substrats vor der Adsorption (siehe auch Anhang A).

Qiao *et al.* erhielten bei ihren Untersuchungen von Pyrrol auf Si(001) eine Bedeckung von 0,46 Monolagen (ML), der Wert ist hier also reproduziert worden. Es wird davon ausgegangen, dass nach der Spaltung der N-H-Bindung die Fragmente mit den beiden freien Bindungen eines Si-Dimers an der Oberfläche eingehen, für eine vollkommen gesättigte Oberfläche würde man daher einen Wert von 0,5 ML bezogen auf die Anzahl der vorher vorhandenen dangling bonds erwarten (siehe auch Anhang A). Dieser ist nahezu erreicht worden, 92 % der Bindungen sind durch die

Adsorption abgesättigt worden. Auf den SiC Oberflächen fallen die Werte etwas weniger hoch aus, zwischen 50 und 80 % der Oberflächenatome gehen eine Bindung mit den Fragmenten der Pyrrolmoleküle ein. Besonders auffällig ist jedoch das Ergebnis auf dem Si(111)-Substrat, hier wird eine theoretische Bedeckung von 1,28 ML ermittelt. Dieser Wert ist bezogen auf die 19 freien Bindungen pro Einheitszelle einer (7x7)-Rekonstruktion. Da mehr Pyrrolmoleküle adsorbieren als freie Bindungen vorhanden waren, kommt es bei dem Prozess offenbar zu einer teilweisen Öffnung von Bindungen der rekonstruierten Oberfläche (vgl. Abbildung 5.10).

5.2.6. Einfluss von UV-Bestrahlung

Es wurde untersucht, welchen Einfluss UV-Bestrahlung während des Beschichtungsprozesses auf die Art der entstehenden Bindungen und die Quantität adsorbierten Pyrrols hat. Die Resultate zeigen, dass die Art der Bindung unabhängig vom Substrat durch die Bestrahlung keine Veränderung erfährt. Das lässt darauf schließen, dass die eingegangene Bindung zwischen Molekül und Substrat bereits die energetisch günstigste Konfiguration darstellt und nicht eine andere energetisch noch niedriger liegt, die Aktivierungsenergie der zugehörigen Reaktion aber bei Raumtemperatur nicht aufgebracht werden kann.

Daneben war von Interesse, welchen Einfluss UV-Bestrahlung auf die Menge der adsorbierten Pyrrolmoleküle ausübt. Bei einer erneuten Bedampfung mit Pyrrol, nachdem vorher bereits gesättigte Oberflächen hergestellt worden waren, konnte zum Teil eine Erhöhung der Anzahl gebundener Pyrrolmoleküle nachgewiesen werden, wenn bei dieser erneuten Bedampfung gleichzeitig eine Bestrahlung der Probe stattfand. Dieser Effekt trat aber nur bei SiC-Substraten auf und führte zu einer Steigerung der adsorbierten Stickstoffspezies um 15 - 60 %. Die Erklärung liegt darin, dass auf Si bereits ohne Bestrahlung praktisch vollständige Monolagen entstehen. Auf SiC ist offensichtlich die Reaktivität dem Pyrrol gegenüber geringer, so dass eine Anregung durch UV-Licht den Schichtbildungsprozess effektiv unterstützt. Nach der Adsorption bei Bestrahlung zeigten auch die SiC-Proben Bedeckungen von 0,4 - 0,5 ML und somit nahezu eine komplette Absättigung der freien Bindungen des Substrats.

5.2.7. Ergebnisse von XPD, LEED und STM

Neben der Analyse der Bindungsverhältnisse an der Oberfläche durch XPS wurden auch Untersuchungen zur Schichtstruktur und Bindungsrichtungen angestellt. Dabei kamen XPD, LEED und STM zum Einsatz.

Aufgrund der Ergebnisse zu den Bindungsverhältnissen ist es anzunehmen, dass die Stickstoffmoleküle direkt oder schräg unterhalb der Kohlenstoffatome der Pyrrolringe sitzen. Die Geometrie des vorhandenen XPD-Aufbaus lässt eine Messung bei polaren Austrittswinkeln der Elektronen zwischen 0 und 70° zur Oberflächennormalen zu. Bei einer homogenen Ausrichtung der Moleküle in einem nicht zu flachen Winkel sollte die Intensität der N1s-Linie in Abhängigkeit vom Austrittswinkel daher eine Modulation zeigen, die von der Vorwärtsstreuung der Elektronen an den Kohlenstoffatomen herrührt. Dies war jedoch nicht der Fall, demzufolge sind zwei Schlüsse möglich: Die Moleküle sind ungeordnet, oder sie besitzen eine Ordnung, die Ringe liegen aber zu flach auf der Oberfläche, so dass die vorwärtsgestreuten Elektronen nicht in den Analysator gelangen können.

Das LEED-Bild zeigt nach der Beschichtung meist keine grundlegenden Unterschiede im Bezug zum vorher aufgenommenen. Die Spots sind weniger scharf und es ist ein diffuser Untergrund vorhanden. Es gibt jedoch eine bemerkenswerte Ausnahme: Bei der Beschichtung von SiC C-Seiten tritt nach Pyrrolexposition bei leicht erhöhten Temperaturen eine Art Ring mit diffusen Spots im Bereich zwischen den Reflexen erster und zweiter Beugungsordnung auf, die um 30° gegenüber den Reflexen des Substrats verdreht sind. Die vorher vorhandene (3x3)-Rekonstruktion ist verschwunden, siehe Abbildung 5.11.

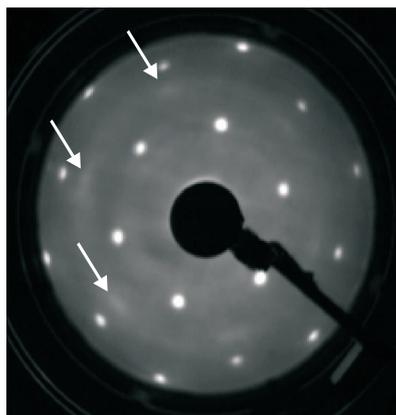


Abbildung 5.11: LEED-Aufnahme bei einer Elektronenenergie von 166 eV nach der Beschichtung eines SiC-C-Substrats mit Pyrrol. Die vorher vorhandene (3x3)-Rekonstruktion ist verschwunden, dafür sind diffuse Spots zu sehen.

Die Symmetrie der neu aufgetretenen Spots ist ebenfalls hexagonal, die Vektoren des reziproken Gitters sind aber 45 % länger im Verhältnis zu denen der ersten Brillouin-Zone des Substrats. Aufgrund der reziproken Beziehung zum realen Gitter bedeutet das, dass nach der Adsorption Strukturen mit einer kleineren Gitterkonstante an der Oberfläche vorhanden sind. Durch Anwendung der entsprechenden Gleichungen wurde diese Gitterkonstante zu $(2,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$ bestimmt. Um zu einer Interpretation zu kommen, wurde dieser Zahlenwert mit den Strukturgrößen des Pyrrolmoleküls und der Oberfläche verglichen. Die einzelnen Bindungslängen des Moleküls sind jeweils deutlich kleiner, der aromatische Ring hat einen Durchmesser von $2,25 \text{ \AA}$. Außerdem kommt die Bildung von Graphit an der Oberfläche in Frage, welches eine Gitterkonstante von $2,46 \text{ \AA}$ besitzt. Dafür gibt es im XPS-Spektrum aber keinerlei Hinweise, so dass als Ursache der Reflexe eigentlich nur der Pyrrolring in Frage kommt. Der Ringdurchmesser eines adsorbierten Pyrrolmoleküls entspricht im abstrakten Bild aber nicht der Gitterkonstante, mit der sich die Elementarzelle periodisch wiederholt, sondern gehört vielmehr zur Basis eines Gitterpunktes, der durch das Substrat definiert wird. Da die Anordnung der Beugungsreflexe im LEED aber den *Gitterkonstanten* der Oberfläche zugeordnet wird, ist in diesem Fall unklar, wie sich die Ausbildung der aufgetretenen Beugungsreflexe genau erklären lässt.

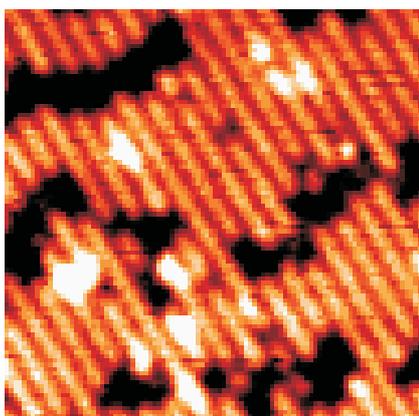


Abbildung 5.12: Aufnahme mit dem Tunnelmikroskop einer Si(001)-Oberfläche mit (2x1)-Rekonstruktion. Die Kantenlänge der Abbildung entspricht 15 nm.

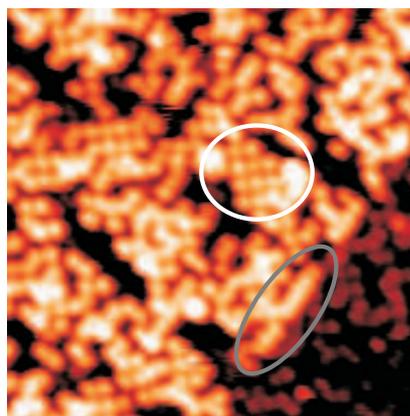


Abbildung 5.13: Aufnahme mit dem Tunnelmikroskop der Probe aus Abbildung 5.12 nach der Adsorption von Pyrrol. Die Kantenlänge der Abbildung entspricht 15 nm.

Mit dem Tunnelmikroskop konnte eine Abbildung der Si(001)-(2x1)-Oberfläche vor und nach der

Adsorption von Pyrrol gewonnen werden. In Abbildung 5.12 ist die saubere Oberfläche zu sehen. Von links oben nach rechts unten verlaufen die Dimerreihen der rekonstruierten Oberfläche. Diese weist aber keinen besonders hohen Grad an Perfektion auf, die Reihen sind immer wieder unterbrochen. Abbildung 5.13 wurde nach der Adsorption von Pyrrol aufgenommen. Die vorher vorhandene Rekonstruktion ist weitestgehend nicht mehr zu erkennen und der größte Teil der Oberfläche ist ungeordnet. Nur an einigen Stellen sind Anordnungen zu erkennen, die dem Muster der (2x1)-Rekonstruktion entsprechen (graue Markierung). Es haben sich jedoch Inseln mit einer neuen Ordnung gebildet, deren Gittervektoren um 45° relativ zu denen des Siliziumkristalls verdreht sind und die etwa die 1,4-fache Länge haben (weiße Markierung). Dieser Abstand von etwa $7,5 \text{ \AA}$ ist in der rekonstruierten Einheitszelle nicht zu finden, stimmt aber mit Abstand und Richtung zweier übernächster Nachbarn in der nicht rekonstruierten Einheitszelle von Si überein. Es liegt die Interpretation nahe, dass an diesen Stellen die Rekonstruktion aufgelöst wird und an jedem zweiten Si-Atom ein Pyrrolmolekül gebunden ist. Wie in diesem Fall eine Absättigung aller freien Bindungen der Oberfläche erreicht werden kann, ist ungeklärt.

5.2.8. Modell für die Bindung von Pyrrol auf SiC

Auf der Basis der Ergebnisse kann ein, wenn auch nicht vollständiges, Modell entwickelt werden. Die Bindung der Moleküle ist kovalent und findet über N-H-Dissoziation statt. Dieses Ergebnis wird durch Berechnungen zur Adsorption von Pyrrol auf SiC(0001)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und $-(3 \times 3)$ von Martin Preuss am *Institut für Festkörpertheorie und -optik* der Friedrich-Schiller-Universität Jena bestätigt, wonach der Energiegewinn durch Adsorption im Vergleich zu anderen Bindungskonfigurationen nach der Bindung über N-H-Dissoziation ein Maximum aufweist und mit einer Größe von $E = 1,4 \text{ eV}$ zu einer stabilen Bindung führt.

Die vorher vorhandene Rekonstruktion bleibt im Allgemeinen intakt, die Pyrrolmoleküle gehen Bindungen mit den dangling bonds ein. Die Moleküle besitzen auf der Längenskala von 20 \AA keine nachweisbare Ordnung, die Ausrichtung der Ringe ist daher unbekannt. Theoretische Modelle ergeben jedoch zwei mögliche Adsorptionsgeometrien bezüglich des Winkels zwischen Oberfläche und Ringebene, deren Energien praktische entartet sind (wobei mögliche Reaktionsbarrieren noch nicht berücksichtigt sind): Zum einen die senkrechte Adsorptionsgeometrie von Pyrrol oder eine Verkippung von $16,5^\circ$. Zusätzlich existieren theoretisch Energieminima bei der lateralen Ausrichtung des Rings in Richtung der Kristallachsen. Bei Zutreffen des Modells müssten bei der Photoelektronenbeugung deutliche Modulationen der N1s-Linie nachweisbar sein. Deren Fehlen weist darauf hin, dass es im realen Fall nicht zu einer geordneten Adsorption gemäß dem Modell kommt.

Als Beispiel ist eine mögliche Konfiguration für die Bindung von Pyrrol auf einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche eines SiC-Kristalls in Abbildung 5.14 dargestellt, wobei aufgrund der Unklarheiten ein zufälliger Verkippungswinkel des Moleküls zur Oberfläche gewählt wurde.

Eine Ausnahme besteht in der in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Adsorption auf kubischem Siliziumkarbid, wo zwei unterschiedliche Reaktionswege vorkommen, nämlich über N-H-Dissoziation und über Zykoaddition.

5.2.9. Stabilität der hergestellten Schichten

Für eine weitere Verwendung bzw. Bearbeitung der hergestellten Schichten ist es wichtig, die Grenzen ihrer Stabilität zu kennen. Daher wurde zum einen untersucht, bei welchen Temperaturen erste Anzeichen einer Degeneration auftreten, und zum anderen, wie sich die Proben bei der Exposition an Luft verhalten.

Thermische Stabilität Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Pyrrolschichten wurden die Proben schrittweise für jeweils etwa eine Stunde erhitzt und anschließend bei Raumtem-

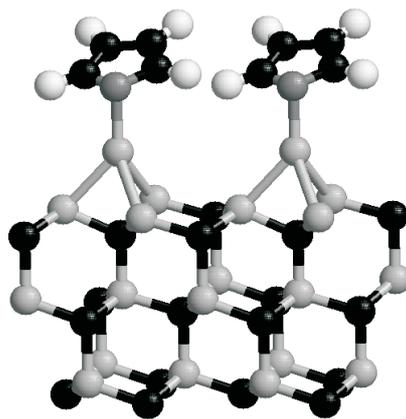


Abbildung 5.14: Mögliche Adsorptionsgeometrie für die Bindung von Pyrrol auf SiC(0001)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ mit willkürlichem Bindungswinkel. Schwarze Kugeln stehen für Kohlenstoff-, hellgraue für Silizium-, weiße für Wasserstoff- und dunkelgraue für Stickstoffatome. (Die verwendeten Atomkoordinaten wurden freundlicherweise vom Institut für Festkörpertheorie und -optik überlassen.)

peratur mit XPS analysiert. Die Resultate zeigen, dass die Schichten unabhängig vom Substrat bis zu einer Temperatur von etwa 400°C stabil bleiben. Gelegentlich ist nach dem Erhitzen eine leichte Verschmälerung der N1s- und C1s-Linien zu beobachten, was als Zunahme der Ordnung der adsorbierten Moleküle interpretiert werden kann. Nach dem Erhitzen über 400°C ist eine leichte Abnahme der N1s-Peakfläche zu beobachten, ein kleiner Teil der Moleküle desorbiert. Zusätzlich setzt bei dieser Temperatur ein Prozess ein, der eine Veränderung der Form der N1s- und C1s-Linien bewirkt, es verringert sich jeweils der Anteil der ursprünglich vorhandenen Linie und es tauchen neue Anteile bei niedrigeren Bindungsenergien auf. Die Ergebnisse für die N1s-Linie sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Substrat	N1s unter 400°C	N1s über 400°C
Si(001)	399,1 eV	397,5 eV
Si(111)	399,2 eV	397,5 eV
SiC Si-Seite	399,6 eV	397,8 eV
SiC C-Seite	399,9 eV	398,0 eV

Tabelle 5.4: N1s-Linienpositionen von adsorbiertem Pyrrol in Abhängigkeit vom Substrat vor und nach dem Erhitzen auf 400°C .

Auch bei Temperaturen von 600°C war noch ein Anteil des Signals bei der Bindungsenergie der bei Raumtemperatur adsorbierten Spezies vorhanden. Nach dem Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen von über 1000°C war dieser Anteil verschwunden, die neue Oberflächenspezies ließ sich durch Heizen nicht mehr entfernen.

Offensichtlich beginnt bei ungefähr 400°C die Zersetzung des Pyrrolrestes auf der Oberfläche. Sowohl die Stickstoff- als auch die Kohlenstoffatome brechen bisher bestehende Bindungen auf und gehen neue mit Siliziumatomen des Substrats ein. Dadurch verringert sich die Bindungsenergie ihrer Rumpfniveau-Elektronen. Auf der Oberfläche entsteht ein Gemisch aus Siliziumkarbid und Siliziumnitrid.

Oberflächenreaktivität Die Oberflächenreaktivität der hergestellten Proben wurde untersucht, indem sie Luft und damit Sauerstoff ausgesetzt wurden. Anschließend wurden sie mit XPS analysiert, wobei besonderer Augenmerk auf die Sauerstofflinie im Bereich von $E_B = 533$

eV gerichtet wurde. Dabei zeigte sich, dass sich die Pyrrolspezies an der Oberfläche selbst nicht veränderten, es kam jedoch zu einem signifikanten Auftreten neuer Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffspezies. Mit der Adsorption von Pyrrol war, unabhängig vom Substrat, keine gute Passivierung der Oberflächen erreicht worden.

5.3. 1,4-Diaminobutan

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Adsorption von 1,4-Diaminobutan (DAB) auf SiC- und Si-Oberflächen dargestellt. Ein Literaturvergleich ist in diesem Fall nicht möglich, da bisher keine Untersuchungen des Moleküls in diesem Zusammenhang vorliegen.

5.3.1. Bindungsenergien

Abbildung 5.15 zeigt Photoelektronenspektren vor und nach der Bedampfung mit 1,4-Diaminobutan im Energiebereich der C1s-Linie. Bei dem Substrat handelt es sich um die C-Seite eines SiC(0001) Einkristalls, die eine (3x3)-Rekonstruktion der Oberfläche aufwies, wie mit LEED zu sehen war. Nach der Exposition tritt neben dem SiC-Anteil ein neuer Anteil bei 283,9 eV auf, der entweder als eine breite Linie bei 286,2 eV oder als zwei schmalere Linien bei 285,7 und 286,4 eV interpretiert werden kann.

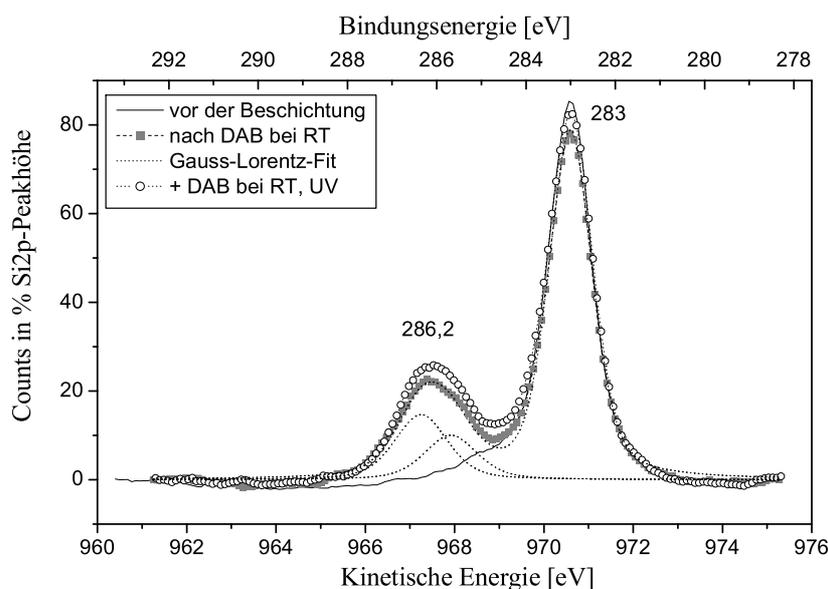


Abbildung 5.15: C1s-Photoelektronenspektren einer SiC C-Seite nach der Präparation, dem Bedampfen mit DAB bei Raumtemperatur und erneutem Bedampfen bei UV-Einstrahlung.

Da im 1,4-Diaminobutan Kohlenstoffatome in zwei chemisch nicht äquivalenten Umgebungen vorhanden sind, nämlich diejenigen mit direkter Bindung an ein Stickstoffatom und diejenigen ohne, ist die zweite Interpretationsweise am naheliegendsten. Dabei kann die höhere Bindungsenergie aufgrund der Elektronegativitäten den C-Atomen mit Bindung an ein N-Atom zugeordnet werden.

Neben den Experimenten auf SiC-Oberflächen wurden zum Vergleich analoge Experimente auf Silizium durchgeführt. Die nach der Adsorption von 1,4-Diaminobutan auftretenden Bindungsenergien der C1s- und N1s-Niveaus sind in Abbildung 5.16 zusammengestellt.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Bindungsenergien der C1s-Niveaus untereinander keine große Streuung im Vergleich mit denen der N1s-Niveaus aufweisen. Außerdem gibt die Lage der Linien der physisorbierten Moleküle Aufschluss über die Bindungsverhältnisse an den Oberflächen: Die

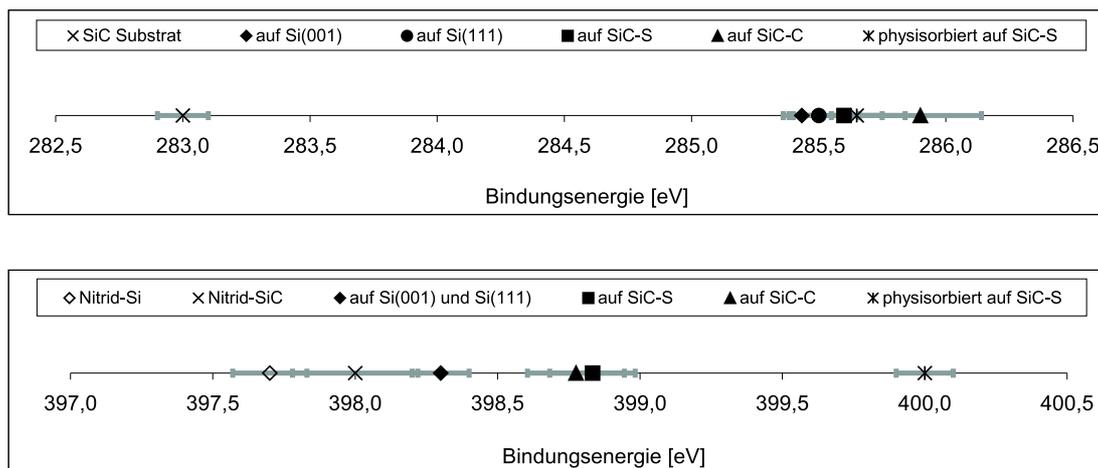


Abbildung 5.16: Bindungsenergien der C1s- und N1s-Niveaus von 1,4-Diaminobutan nach der Adsorption in Abhängigkeit vom Substrat.

Lage der C1s-Linien bleibt durch die Reaktion der Moleküle mit den Oberflächen praktisch unverändert, während die N1s-Linien eine chemische Verschiebung zwischen 1,2 und 2,3 eV aufweisen. Es ist daher offensichtlich, dass durch eine Reaktion der Aminogruppen mit den Oberflächenmolekülen kovalente Bindungen entstehen. Der in Frage kommende Reaktionsmechanismus ist die N-H-Dissoziation. Auch hier tritt wieder die schon bei der Pyrroladsorption beobachtete Abfolge von siliziumreichen zu siliziumarmen Oberflächen mit steigender Bindungsenergie auf.

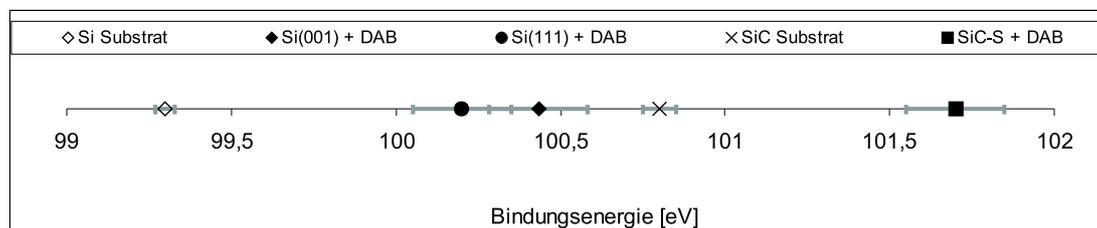


Abbildung 5.17: Bindungsenergie des Si2p-Niveaus nach Adsorption von 1,4-Diaminobutan in Abhängigkeit vom Substrat.

Nachweisbar ist auch hier eine zusätzliche Komponente der Si2p-Linie, diese liegt, ähnlich wie bei der Adsorption von Pyrrol, sowohl bei Silizium- als auch bei Siliziumkarbid-Substraten um etwa 1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, was durch die Bindung an die elektronegativeren Stickstoffatome zustande kommt, siehe Abbildung 5.17. Die Ausnahme bildet wiederum die Adsorption auf SiC-C, wonach keine zusätzliche Komponente der Si2p-Linie auftritt.

5.3.2. Quantitative Analyse der Adsorption

Im Gegensatz zu der Adsorption von Pyrrol konnte bei 1,4-Diaminobutan kein Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und der Anzahl der freien Bindungen an der jeweiligen Oberfläche vor der Adsorption festgestellt werden. Auch in den Abständen der freien Bindungen und somit die Passgenauigkeit des Moleküls scheint nicht die entscheidende Größe zu bestehen. Da zusätzlich eine relativ große Streuung der Werte innerhalb einer Messreihe auf einer Oberflächensorte vorhanden war, sind wahrscheinlich unbekannte Faktoren für die Variation der adsorbierten Menge verantwortlich. Alternativ könnte es sich um einen zufälligen Prozess handeln, da die relativ langen Moleküle je nach Anordnung eine unterschiedliche Anzahl an freien Bindungen blockieren.

Zur Abschätzung der adsorbierten Menge an DAB kam auch hier Gleichung (5.2) zur Anwendung. Aufgrund der Streuung der Ergebnisse werden keine Durchschnittswerte in Abhängigkeit vom Substrat, sondern insgesamt gefundene Minimal- und Maximalwerte angegeben.

Die geringste Bedeckung mit 1,4-Diaminobutan wurde auf einer SiC C-Seite mit (3x3)-Rekonstruktion nachgewiesen. Die Rechnung ergibt eine Anzahl von 2,3 Stickstoffatomen pro nm^2 . Die maximale Bedeckung wurde auf einer Si-Seite mit $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion gefunden. Bei Anwendung der Gleichung erhält man 3,3 Stickstoffatome pro nm^2 , jedoch ist schon eine leichte Schwächung des Siliziumpeaks festzustellen. Bei Verwendung der vor der Adsorption gemessenen Si2p-Peakfläche kommt man auf einen Wert von 2,8 N-Atomen pro nm^2 . Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion weist eine Oberflächendichte von 3,1 freien Bindungen pro nm^2 auf. Zieht man noch die Wasserstoffatome in Betracht, die bei der NH-Dissoziation abgespalten werden und neue Bindungen eingehen müssen, reichen die freien Bindungen der rekonstruierten Oberflächen nicht für die adsorbierte Menge DAB aus. Es ist daher davon auszugehen, dass zumindest teilweise eine Umordnung der Oberflächenatome stattfindet.

5.3.3. Anzahl der freien Aminogruppen

Im Hinblick auf die Funktionalisierung der Oberflächen ist eine Analyse der nach der Adsorption vorhandenen freien Gruppen von Interesse. Im Fall des 1,4-Diaminobutans heißt das konkret, wie viele Moleküle nur mit einer Aminogruppe kovalent an die Oberfläche gebunden sind und dementsprechend noch eine weitere für die Immobilisierung von größeren Molekülen zur Verfügung haben.

Im Experiment sind diese Aminogruppen durch ihre chemische Verschiebung im XPS-Spektrum nachweisbar. Da sie keine Bindung zu einem Siliziumatom besitzen, ist die Bindungsenergie der N1s-Elektronen zu höheren Energien verschoben. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

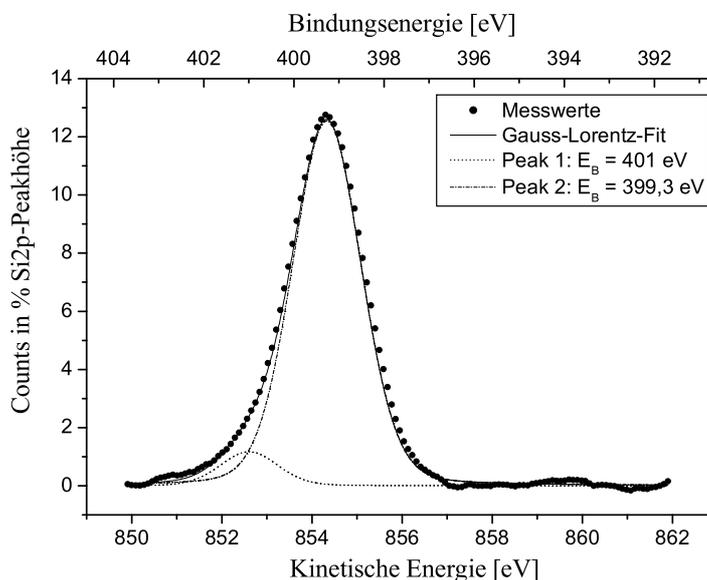


Abbildung 5.18: N1s-Photoelektronenspektrum einer mit 1,4-Diaminobutan bedampften Si-Seite einer SiC(0001)-Probe. Dargestellt sind die experimentellen Werte und ein Gauss-Lorentz-Fit, bei dem von zwei Komponenten ausgegangen wurde.

Obwohl die chemische Verschiebung nicht für eine exakte Abtrennung der Komponenten ausreicht, ist durch die Asymmetrie der Linie das Vorhandensein von (mindestens) zwei Komponenten offensichtlich. Die Parameter der kleineren Linie sind aber mit größeren Fehlern behaftet: Die Peakfläche beträgt $A = 2 \pm 0,9$ a.u. und die Bindungsenergie $E_B = (401 \pm 0,4)$ eV. Zusammen mit der Peakfläche der zweiten Linie und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jedes

Molekül zwei Stickstoffatome besitzt, bestimmt sich der Anteil der Moleküle, die noch eine freie Aminogruppe besitzen, (zu 17 ± 7 %).

Auf den verschiedenen mit DAB beschichteten Substraten variierte der Anteil der freien Aminogruppen zwischen 5 und 20 %. Umgerechnet in eine Oberflächendichte ergibt sich ein durchschnittlicher Wert von etwa $6 \cdot 10^{12}$ freien Aminogruppen pro cm^2 .

5.3.4. Einfluss von UV-Bestrahlung

Die Ergebnisse der Untersuchung über den Einfluss von UV-Bestrahlung während der Beschichtung zeigen große Übereinstimmungen mit den analogen Experimenten zur Pyrroladsorption. Die Struktur der Schichten erfährt keine nachweisbare Änderung, die Menge der adsorbierten organischen Substanz kann durch UV-Bestrahlung bei Beschichtung von SiC-Substraten erhöht werden, wie auch aus Abbildung 5.15 hervorgeht.

5.3.5. Ergebnisse von XPD und LEED

Neben XPS kamen auch hier die Beugungsmethoden XPD und LEED zum Einsatz. Wie schon bei der Analyse von Pyrrol konnte auch hier anhand der XPD-Scans keine lokale Ordnung nachgewiesen werden.

Bei der Analyse mit LEED zeigte sich, dass die vorher vorhandene Rekonstruktion der Oberfläche während der Adsorption weitgehend erhalten bleibt aber ein diffuser Untergrund auftritt. Die Ausnahme bildete wie auch schon bei der Adsorption von Pyrrol die C-Seite von SiC(0001). Die ursprüngliche (3x3)-Rekonstruktion verschwindet bei der Bedampfung mit 1,4-Diaminobutan und es treten neue Beugungsspot auf, die auf einem Ring angeordnet sind, siehe Abbildung 5.19.

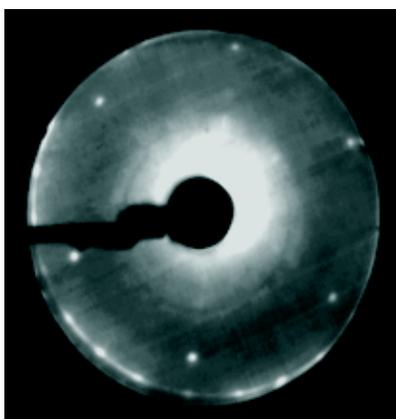


Abbildung 5.19: LEED-Aufnahme bei einer Elektronenenergie von 60 eV nach der Beschichtung eines SiC-C-Substrats mit 1,4-Diaminobutan. Die vorher vorhandene (3x3)-Rekonstruktion ist verschwunden, dafür sind ringförmig angeordnete Spots zu sehen.

Die neu aufgetretenen Spots liegen bei höheren Beugungswinkeln als die der ebenfalls vorhandenen 1x1-Rekonstruktion und müssen daher ihre Ursache in Strukturen haben, die kleiner als die Gitterkonstante von $3,08 \text{ \AA}$ sind. Durch Anwendung der Gleichungen für das reziproke Gitter ergibt sich eine Strukturgröße von $2,5 \text{ \AA}$. Vergleicht man diese mit den Geometriedaten von 1,4-Diaminobutan, so findet sich die Länge im Abstand zweier übernächster Nachbarn von N- und C-Atomen in der Molekülkette wieder. Des Weiteren entspricht der gemessene Wert jedoch auch der Gitterkonstante von Graphit. Durch Literaturvergleich [84] können die LEED-Reflexe mit ziemlicher Sicherheit dem Graphit zugeordnet werden. Offenbar wird dieses im Zusammenhang mit der Adsorption von DAB gebildet.

5.3.6. Modell für die Bindung von 1,4-Diaminobutan auf SiC

1,4-Diaminobutan bindet kovalent an die untersuchten Oberflächen über N-H-Dissoziation. Die Menge der adsorbierten Moleküle weist darauf hin, dass bei der Adsorption Umordnungsprozesse der Oberflächenatome stattfinden. In Abbildung 5.20 ist eine mögliche Adsorptionsgeometrie von DAB auf der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion einer SiC(0001) Oberfläche dargestellt. In dieser Konfiguration sind die Bindungen des Moleküls zur Oberfläche verspannt (wie auch bei der Adsorption auf den anderen untersuchten Oberflächenrekonstruktionen), was einen weiteren Hinweis darauf liefert, dass die Adsorption auf einer teilweise umgeordneten Oberfläche energetisch bevorzugt sein könnte.

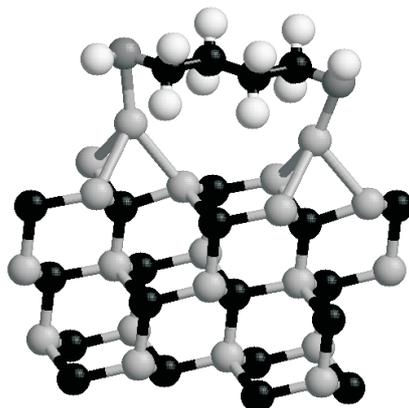


Abbildung 5.20: Mögliche Adsorptionsgeometrie für die Bindung von 1,4-Diaminobutan auf der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion von SiC(0001). Schwarze Kugeln stehen für Kohlenstoff-, hellgraue für Silizium-, weiße für Wasserstoff- und dunkelgraue für Stickstoffatome. (Die Abbildung wurde durch die Kombination der Geometriedaten des Kristallgitters und des freien Moleküls mit dem Programm RasMol 2.6 erstellt.)

Zwischen 5 und 20 % der Moleküle binden nur mit einer Aminogruppe an die Oberfläche und der Bindungswinkel könnte aufgrund der tetraedrischen Koordination des Stickstoffatoms ungefähr dem Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ entsprechen.

Da weder mit XPD noch mit LEED Hinweise auf eine Ordnung der Moleküle gefunden werden konnten, erfolgt die Adsorption wahrscheinlich ungeordnet. Auf der C-Seite von SiC(0001) bildet sich dabei Graphit.

5.3.7. Stabilität der hergestellten Schichten

Thermische Stabilität Die organischen Schichten aus 1,4-Diaminobutan waren bei Temperaturen von bis zu 300°C stabil. Zwischen 300 und 400°C setzte die Degenerierung der Moleküle ein und es traten neue Anteile der N1s-Linie bei niedrigeren Bindungsenergien auf. Diese lagen jedoch tendenziell etwas höher als die entsprechenden Linien nach dem Heizen von Pyrrolschichten, was offenbar auf den im Vergleich zur Anzahl der Stickstoffatome höheren Anteil der Kohlenstoffatome im 1,4-Diaminobutan zurückzuführen ist.

Oberflächenreaktivität Analog der Untersuchung von Pyrrolschichten wurden auch die mit 1,4-Diaminobutan bedampften Substrate auf ihre Oberflächenreaktivität hin analysiert. Nach dem Kontakt mit Luft zeigte sich jedoch auch in diesem Fall anhand des Auftretens von Sauerstoff und oxidiertem Silizium, dass keine gute Passivierung der Oberflächen erzielt worden war. Auch ein leichtes Heizen der Substrate bei 300°C führte nur zu einer geringen Abnahme der an Luft adsorbierten Spezies, so dass sich diese nicht entfernen lassen, ohne die organischen Moleküle zu zerstören.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Literaturüberblick zum Forschungsgebiet, das sich mit der Kombination von halbleitenden und organischen Materialien befasst, gegeben. Aufgrund der Fokussierung auf Themen, bei denen die Biokompatibilität der Materialien eine wichtige Rolle spielt, wurde Siliziumkarbid als Substratmaterial ausgewählt. Es wurde die kovalente Bindung von organischen Molekülen untersucht, um auf ein definiertes Interface der zwei Komponenten mit langer Lebensdauer hinzuarbeiten. Das experimentelle Ziel dieser Arbeit bestand damit in der Herstellung von dünnen organischen Schichten auf Siliziumkarbid und deren Charakterisierung anhand oberflächensensitiver Methoden wie XPS und LEED.

Präparation der Schichten: Es wurde erfolgreich eine Anlage zur Präparation von organischen Schichten aus flüssigen oder gasförmigen Substanzen realisiert. Die Reinheit der Beschichtungssubstanzen kann durch Einfrier-Pump-Auftau-Zyklen auf das gewünschte Maß gebracht werden.

Bindung von Pyrrol auf Siliziumkarbid: Es wurde erstmalig die Adsorption von Pyrrol auf Siliziumkarbid untersucht. Pyrrol adsorbiert im UHV kovalent auf allen untersuchten Oberflächen. Sättigung tritt bei Expositionen unter 0,2 L auf. Die Bindung findet über N-H-Dissoziation statt, was durch einen Literatur- und Theorievergleich der XPS-Bindungsenergien sowie die Bestimmung der Pauling-Ladungen belegt wird. Eine Ausnahme stellt die Adsorption auf der (2x1)-Rekonstruktion von SiC(001) dar, wo zwei verschiedene Oberflächenspezies nachgewiesen werden können, wobei die hier neu aufgetretene Komponente der Bindung über [2+2] oder [4+2] Zykladdition zugeordnet wird. Der zweite Reaktionsweg wird durch das Vorhandensein von Siliziumdimeren an der Oberfläche ermöglicht. Offen bleibt die Frage, warum diese Bindungskonfiguration hier auftritt, wohingegen sie auf der Si(001)-(2x1)-Oberfläche nicht nachweisbar ist.

Die Bindungsenergien der gleichen Bindungskonfiguration weisen in Abhängigkeit vom Substrattyp Unterschiede auf, und zwar in der Form, dass sie vom Silizium über das Si-terminierte Siliziumkarbid hin zum C-terminierten Siliziumkarbid zunimmt und somit direkt auf die Anzahl der elektropositiveren Si-Atome an der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Menge der adsorbierten Substanz zeigt eine deutliche Korrelation zur vorher vorhandenen Anzahl der freien Bindungen an der Oberfläche. Eine abschätzende Berechnung führt zu einer Bedeckung der Oberfläche von 50 - 90 % wiederum bezogen auf die Anzahl der dangling bonds. Eine UV-Bestrahlung während der Pyrrolexposition ergibt bei allen Substraten eine Bedeckung von etwa 90 %, hat aber nicht das Auftreten neuer Oberflächenspezies zur Folge. Die Photoelektronenbeugung blieb ergebnislos, was auf einen geringen Grad an Ordnung auf der Oberfläche hinweist. Dieses Ergebnis wird auch durch STM-Aufnahmen nach der Adsorption von Pyrrol auf Si(001) gestützt, die eine weitgehende Unordnung der Oberflächen mit kleinen regelmäßigen Inseln zeigen. Das LEED-Bild zeigt im Allgemeinen wesentlich diffusere Beugungsreflexe, wenn die Rekonstruktion auch noch sichtbar ist. Bei der Adsorption auf der C-Seite von SiC verschwinden die Beugungsreflexe der Oberflächenrekonstruktion ganz und es entstehen neue diffuse Reflexe, die der Strukturgröße nach wahrscheinlich dem Ring des Pyrrolmoleküls zugeordnet werden können. Der genaue Mechanismus ihrer Entstehung ist bisher nicht bekannt.

Bindung von 1,4-Diaminobutan auf Siliziumkarbid: Nach der Adsorption von 1,4-Diaminobutan auf Si- und SiC-Oberflächen zeigt die deutliche Verschiebung der N1s-Linie im Photoelektronenspektrum gegenüber der freien Aminogruppen, dass die Moleküle kovalent über N-H-Dissoziation binden. Es konnte kein eindeutiger Faktor ausgemacht werden, der über die Menge der adsorbierten Substanz entscheidet. Aufgrund der großen Streuung der Werte und der Länge der Moleküle ist die wahrscheinlichste Interpretation, dass es sich um einen zufälligen Prozess handelt. Die Menge auf SiC-Substraten kann durch UV-Bestrahlung während der Exposition erhöht werden. Die Adsorption übersteigt auf allen untersuchten Substraten die Anzahl der vorher vorhandenen freien Bindungen, so dass von einer teilweisen Umordnung der Oberflächen auszugehen ist. Diese ist im allgemeinen jedoch nicht vollständig, da die Rekonstruktion (in

abgeschwächter Form) im LEED-Bild noch zu sehen ist. Welche Prozesse im Einzelnen dabei stattfinden, konnte nicht geklärt werden. Eine Ausnahme stellt wiederum die Adsorption auf C-terminiertem SiC dar, wo die Rekonstruktion verschwindet und ein Ring mit regelmäßig angeordneten Reflexen auftritt. Dieser wird der Bildung von Graphit während der Adsorption zugeordnet. Die Analyse des Anteils freier Aminogruppen an der Oberfläche ergab Werte zwischen 5 und 20 % und eine durchschnittliche Dichte von $6 \cdot 10^{12}$ freien Aminogruppen pro Quadratzentimeter.

Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die weitere Funktionalisierung: Die Moleküle binden kovalent und besitzen nach der Adsorption freie funktionelle Gruppen, im Fall des Pyrrols die Doppelbindungen des Rings und in dem des Diaminobutans freie Aminogruppen. Die Schichten sind bei Temperaturen bis über 300° C stabil. Um eine weitere nasschemische Behandlung möglich zu machen, müssten die Oberflächen jedoch zusätzlich gegenüber Luft passiviert sein. Da dies nicht der Fall ist, verbleibt es als offene Fragestellung, wie eine ausreichende Sättigung der Oberflächen zu erreichen ist. Als möglicher alternativer Weg zur chemischen Funktionalisierung von Siliziumkarbidoberflächen wird die nasschemische Silanisierung vorgeschlagen (siehe Abschnitt 2.2.1), die aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnte.

Literatur

- [1] Brian R. Egging. *Biosensors: an Introduction*. John Wiley & Sons and B. G. Teubner Publishers, 1996.
- [2] Ursula E. Spichiger-Keller. *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [3] Elizabeth A. H. Hall. *Biosensoren*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [4] Ned Seeman. Ned Seeman's Laboratory Home Page. <http://seemanlab4.chem.nyu.edu/homepage.html>. Zugriff am 24.05.04.
- [5] Shin-ichi Tanaka and Lin-Tao Cai and Hitoshi Tabata and Tomoji Kawai. Formation of Two-Dimensional Network Structure of DNA Molecules on Si Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40:L407–L409, 2001.
- [6] Andrea Csáki, Gunter Maubach, Detlef Born, Jörg Reichert, and Wolfgang Fritzsche. DNA-based Molecular Nanotechnology. *Single Molecules*, 3:275–280, 2002.
- [7] F. Moreno-Herrero et al. Topographic characterization and electrostatic response of *M*-DNA studied by atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 14:128–133, 2003.
- [8] K.-H. Yoo et al. Electrical Conduction through Poly(dA)-Poly(dT) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA Molecules. *Physical Review Letters*, 87:198102, 2001.
- [9] A. Yu. Kasumov, D. V. Klinov, P.-E. Roche, S. Guéron, and H. Bouchiat. Thickness and low-temperature conductivity of DNA molecules. *Applied Physics Letters*, 84:1007–1009, 2004.
- [10] A. Yu. Kasumov. Proximity-Induced Superconductivity in DNA. *Science*, 291:280, 2001.
- [11] R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh. Colloquium: The quest for high-conductance DNA. *Reviews of Modern Physics*, 76:195–214, 2004.
- [12] Hea-Yeon Lee et al. Control of electrical conduction in DNA using oxygen hole doping. *Applied Physics Letters*, 80:1670–1672, 2002.
- [13] Erez Braun, Yoav Eichen, Uri Sivan, and Gdalyahu Ben-Yoseph. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Letters to Nature*, 391:775–778, 1998.
- [14] Phaedon Avouris. Molecular Electronics with Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35:1026–1034, 2002.
- [15] Henk W. Ch. Postma, Tijs Teepen, Zhen Yao, Milena Grifoni, and Cees Dekker. Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature. *Science*, 293:76–79, 2001.
- [16] S. Auvray et al. Carbon nanotube transistors optimization by chemical control of the nanotube-metal interface. *Applied Physics Letters*, 84:5106–5108, 2004.
- [17] B. C. Satishkumar, P. John Thomas, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. *Y*-junction carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77:2530–2532, 2000.
- [18] Zhen Yao, Henk W. Ch. Postma, Leon Balents, and Cees Dekker. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature*, 402:273–276, 1999.
- [19] E. Valentin et al. High-density selective placement methods for carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering*, 61-62:491, 2002.
- [20] Keith A. Williams, Peter T. M. Veenhuizen, Beatriz G. de la Torre, Ramon Eritja, and Cees Dekker. Carbon nanotubes with DNA recognition. *Nature*, 420:761, 2002.
- [21] Kinneret Keren, Rotem S. Berman, Evgeny Buchstab, Uri Sivan, and Erez Braun. DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor. *Science*, 302:1380–1382, 2003.
- [22] Kinneret Keren et al. Sequence-Specific Molecular Lithography on Single DNA Molecules. *Science*, 297:72, 2002.
- [23] Srikanth Ranganathan, Ilson Steidel, Franklin Anariba, and Richard L. McCreery. Covalently Bonded Organic Monolayers on a Carbon Substrate: A New Paradigm for Molecular Electronics. *Nano Letters*, 1:491–494, 2001.

- [24] Nataša Jonoska. Trends in Computing with DNA. *Journal of Computer Science & Technology*, 19:98–113, 2004.
- [25] Peter Fromherz. *Nanoelectronics and Information Technology*, chapter Neuroelectronic Interfacing: Semiconductor Chops with Ion Channels, Nerve Cells, and Brain, pages 781–810. Wiley-VCH, Berlin, 2003.
- [26] Peter Fromherz. Interfacing von Nervenzellen und Halbleiterchips. *Physikalische Blätter*, 57:43, 2001.
- [27] J. D. Swalen et al. Molecular Monolayers and Films. *Langmuir*, 3:932–950, 1987.
- [28] Y. Baek, R. Schiek, and G. I. Stegeman. All-optical switching in a hybrid Mach–Zehnder interferometer as a result of cascaded second-order nonlinearity. *Optics Letters*, 20:2168–2170, 1995.
- [29] Stacey F. Bent. Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects. *Surface Science*, 500:879–903, 2002.
- [30] Robert A. Wolkow. Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices. *Annual Review of Physical Chemistry*, 50:413–441, 1999.
- [31] Robert J. Hamers et al. Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces. *Accounts of Chemical Research*, 33:617–624, 2000.
- [32] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima. The adsorbed states of ethylene on Si(100)c(4x2), Si(100)(2x1), and vicinal Si(100) 9°: Electron energy loss spectroscopy and low-energy electron diffraction studies. *Journal of Chemical Physics*, 87:7332, 1987.
- [33] Stacey F. Bent. Attaching Organic Layers to Semiconductor Surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 106:2830–2842, 2002.
- [34] Zhang Lin, Todd Strother, et al. DNA Attachment and Hybridization at the Silicon (100) Surface. *Langmuir*, 18:788–796, 2002.
- [35] Jeff Terry et al. Determination of the bonding of alkyl monolayers to the Si(111) surface using chemical-shift, scanned-energy photoelectron diffraction. *Applied Physics Letters*, 71:1056–1058, 1997.
- [36] A. B. Sieval et al. Highly Stable Si-C Linked Functionalized Monolayers on the Silicon (100) Surface. *Langmuir*, 14:1759–1768, 1998.
- [37] A. B. Sieval et al. Amino-Terminated Organic Monolayers on Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces. *Langmuir*, 17:7554–7559, 2001.
- [38] Matthew R. Linford and Christopher E. D. Chidsey. Alkyl Monolayers Covalently Bonded to Silicon Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 115:12631–12632, 1993.
- [39] Matthew R. Linford, Paul Fenter, Peter M. Eisenberger, and Christopher E. D. Chidsey. Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon. *Journal of the American Chemical Society*, 117:3145–3155, 1995.
- [40] Xiaoping Cao et al. Bonding of Nitrogen-Containing Organic Molecules to the Silicon(001) Surface: The Role of Aromaticity. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:3759–3768, 2001.
- [41] Ming Hua Qiao, Yong Cao, Jing Fa Deng, and Guo Qin Xu. Formation of covalent Si–N linkages on pyrrole functionalized Si(100)-(2x1). *Chemical Physics Letters*, 325:508–512, 2000.
- [42] Collin Mui, Joseph H. Han, George T. Wang, Charles B. Musgrave, and Stacey F. Bent. Reactions of methylamines at the Si(100)-2x1 surface. *Journal of the American Chemical Society*, 124:4027–4038, 2002.
- [43] Daniel Hal Davis, Constantina S. Giannoulis, Robert W. Johnson, and Tejal A. Desai. Immobilization of RGD to <111> silicon surfaces for enhanced cell adhesion and proliferation. *Biomaterials*, 23:4019–4027, 2002.
- [44] S. J. Xiao et al. Immobilization of the cell-adhesive peptide Arg-Gly-Asp-Cys (RGDC) on titanium surfaces by covalent chemical attachment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8:867–872, 1997.
- [45] Da W. Zhang, Yun Xiang, and John Z. H. Zhang. New Advance in Computational Chemistry: Full Quantum Mechanical ab Initio Computation of Streptavidin-Biotin Interaction Energy. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:12039–12041, 2003.

- [46] Moonsub Shim, Nadine Wong Shi Kam, Robert J. Chen, Yiming Li, and Hongjie Dai. Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition. *Nano Letters*, 2:285–288, 2002.
- [47] K. K. Caswell, James N. Wilson, Uwe H. F. Bunz, and Catherine J. Murphy. Preferential End-to-End Assembly of Gold Nanorods by Biotin-Streptavidin Connectors. *Journal of the American Chemical Society*, 125:13914–13915, 2003.
- [48] Todd Strother et al. Photochemical Functionalization of Diamond Films. *Langmuir*, 18:968–971, 2002.
- [49] Tanya Knickerbocker et al. DNA-Modified Diamond Surfaces. *Langmuir*, 19:1938–1942, 2003.
- [50] Wensha Yang et al. DNA-modified nanocrystalline diamond thinfilms as stable, biologically active substrates. *Nature Materials*, 1:253–257, 2002.
- [51] Manchun Lu et al. Invasive Cleavage Reactions on DNA-Modified Diamond Surfaces. *Biopolymers*, 73:606–613, 2004.
- [52] Andreas Härtl et al. Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications. *Nature Materials*, 3:736–742, 2004.
- [53] Walter Schottky Institute, TU München. <http://www.wsi.tu-muenchen.de/E25/research/stutzmann/suboxide.htm>. Zugriff am 10.12.04.
- [54] Robert J. Hamers. Flexible electronic futures. *Nature*, 412:489–490, 2001.
- [55] Hans Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Berlin, 4th edition, 2001.
- [56] Aimo Winkelmann. *Elektronenbeugungsmethoden zur Strukturanalyse epitaktischer Siliziumkarbid-schichten*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003.
- [57] E. Wintermantel and S.-W. Ha. *Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition, 1998.
- [58] Jonathan Black. *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*. Marcel Dekker, Inc., New York, 3rd edition, 1999.
- [59] Jenéa McLaughlin and Gary L. Harris. SiC Retina for Subretinal Applications. <http://www.nnf.cornell.edu/2000REU/pdf/McLaughlin.pdf>, 2000. National Nanofabrication Users Network, Zugriff am 20.04.04.
- [60] Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration. Dienstleistung: Siliziumkarbid SiC. www.izm-m.fraunhofer.de/assets/pdf/27%20Siliziumk.%20-d.pdf, 2002. Zugriff am 19.04.04.
- [61] S. Santavirta et al. Biocompatibility of silicon carbide in colony formation test in vitro. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*, 118:89–91, 1998.
- [62] Lorraine Buckberry and Sue Bayliss. Porous Silicon as a Biomaterial. *Materials World*, 7(4):213–215, 1999.
- [63] C. E. Hanekamp et al. Initial Results and Long-Term Clinical Follow-up of a Silicon Carbide Coated Stent. *Progress in Biomedical Research*, 4(1):90–95, 1999.
- [64] A. Rzany and M. Schaldach. Smart Material Silicon Carbide: Reduced Activation of Cells and Proteins on a-SiC:H-coated Stainless Steel. *Progress in Biomedical Research*, 6(3):182–194, 2001.
- [65] A. Rzany and M. Schaldach. Fibrin Formation on Silicon Carbide – A Molecular Level Study with Scanning Force Microscopy. *Progress in Biomedical Research*, 4(1):59–70, 1999.
- [66] Abdessamad Naji and Marie-Françoise Harmand. Cytocompatibility of two coating materials, amorphous alumina and silicon carbide, using human differentiated cell cultures. *Biomaterials*, 12:690–694, 1991.
- [67] Lutz Duda. *Untersuchungen zur elektronischen und atomaren Struktur von SiC-Oberflächen*. Dissertation, Universität Dortmund, 2000.
- [68] A. Fissel, B. Schröter, U. Kaiser, and W. Richter. Advances in the molecular-beam epitaxial growth of artificially layered heteropolytypic structures of SiC. *Applied Physics Letters*, 77(15):2418–2420, 2000.

- [69] S. Nakamura et al. Formation of periodic steps with a unit-cell height on 6H-SiC (0001) surface by HCl etching. *Applied Physics Letters*, 76:3412–3414, 2000.
- [70] Yuji Okawa and Masakazu Aono. Nanoscale control of chain polymerization. *Nature*, 409:683–684, 2001.
- [71] Thierry Livache et al. Polypyrrole DNA Chip on a Silicon Device: Example of Hepatitis C Virus Genotyping. *Analytical Biochemistry*, 255:188–194, 1998.
- [72] Fred W. McLafferty and František Tureček. *Interpretation von Massenspektren*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995.
- [73] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, 3rd edition, 1995.
- [74] D. Briggs and M. P. Seah, editors. *Practical Surface Analysis*, volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley and Sons, Chichester, 2nd edition, 1990.
- [75] Aimo Winkelmann. Photoelektronenbeugung an Halbleiteroberflächen. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1997.
- [76] Michel A. Van Hove, William H. Weinberg, and Chi-Ming Chan. *Low-Energy Electron Diffraction*. Springer Series in Surface Sciences. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [77] Dwayne Miller, Mizes, and Samsavar. *Instructional Scanning Tunneling Microscope Workbook*. Burleigh Instruments Inc., Burleigh Park, P.O. Box E, NY 14453-0755.
- [78] George T. Wang et al. Reactions of Cyclic Aliphatic and Aromatic Amines on Ge(100)-2x1 and Si(100)-2x1. *Journal of Physical Chemistry*, 107:4982–4996, 2003.
- [79] K. Seino, W. G. Schmidt, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Chemisorption of pyrrole and polypyrrole on Si(001). *Physical Review B*, 66:235323, 2002.
- [80] Ze Liang Yuan et al. Dissociative adsorption of pyrrole on Si(111)-(7x7). *Journal of Chemical Physics*, 119:10389–10395, 2003.
- [81] Hongbing Liu and Robert J. Hamers. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the bonding of unsaturated organic molecules to the Si(001) surface. *Surface Science*, 416:354–362, 1998.
- [82] K. Siegbahn et al. *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy*. Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967.
- [83] L. Kubler, J. L. Bischoff, and D. Bolmont. General comparison of the surface processes involved in nitridation of Si(100)-2x1 by NH₃ and in SiN_x film deposition: A photoemission study. *Physical Review B*, 38:13113–13123, 1988.
- [84] U. Starke. *Silicon Carbide - Recent Major Advances*. Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [85] Friedhelm Bechstedt and Rolf Enderlein. *Semiconductor surfaces and interfaces : their atomic and electronic structures*. Akademie Verlag, Berlin, 1988.
- [86] Winfried Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [87] V. M. Bermudez. *Silicon Carbide - A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology*, volume 1. Akademie Verlag, Berlin, 1997.

A. Zusammenstellung der Oberflächenrekonstruktionen von Si und SiC

Es folgt eine Zusammenstellung der Rekonstruktionen von Silizium und Siliziumkarbid, die im Rahmen dieser Arbeit als Substratoberflächen für die Beschichtung mit organischen Substanzen dienen. Für die (3x3)-Rekonstruktion der C-Seite von SiC ist bisher kein vollständiges Modell bekannt. In den Abbildungen bezeichnen weiße Kreise Siliziumatome, graue Kreise Kohlenstoffatome und graue Orbitale stehen für dangling bonds.

Die (2x1)-Rekonstruktion von Si(001)

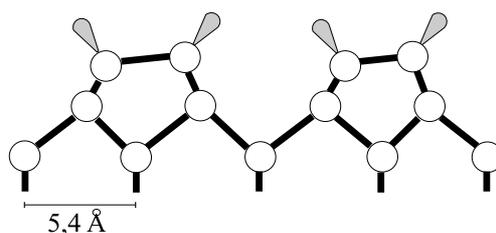


Abbildung A.1: Seitenansicht der (2x1)-Rekonstruktion auf Si(001) [85, 86].

Die (7x7)-Rekonstruktion von Si(111)

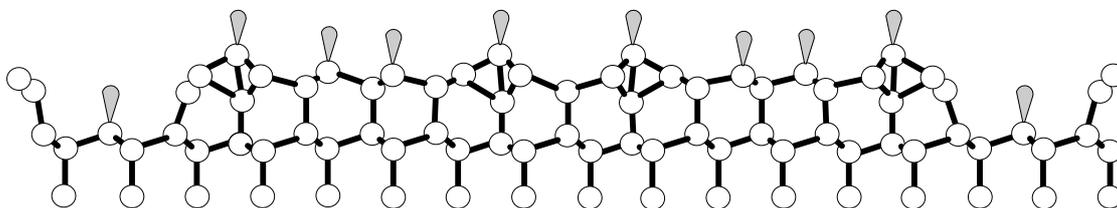


Abbildung A.2: Seitenansicht der (7x7)-Rekonstruktion auf Si(111) [86].

Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion von SiC(0001)

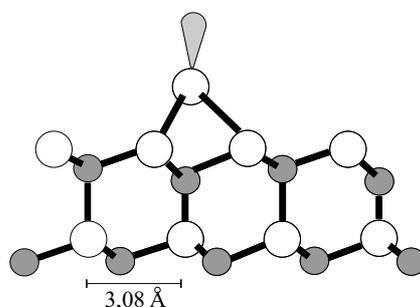


Abbildung A.3: Seitenansicht der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion auf SiC(0001) [84].

Die (3x3)-Rekonstruktion von SiC(0001)

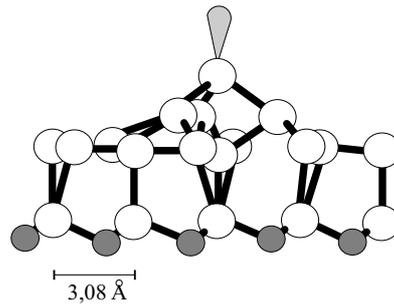


Abbildung A.4: Seitenansicht der (3x3)-Rekonstruktion auf SiC(0001) [84].

Die (2x1)-Rekonstruktion von SiC(001)

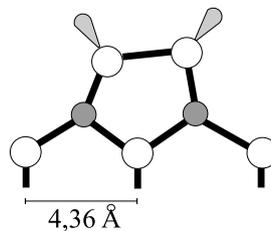


Abbildung A.5: Seitenansicht der (2x1)-Rekonstruktion auf SiC(001) [87].

Zusammenstellung der wichtigsten Parameter

	Si(100) (2x1)	Si(111) (7x7)	SiC(0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	SiC(0001) (3x3)	SiC(001) (2x1)
Gitterkonstante a_0 [Å]	10,80 / 5,40	5,40	5,32	9,21	4,36
Fläche der EZ* [nm ²]	0,58	12,4	0,24	0,73	0,38
Anzahl dangling bonds / EZ*	2	19	1	1	2
Dangling bonds [nm ⁻²]	3,43	1,54	4,08	1,36	5,26

*EZ = Elementarzelle

Tabelle A.1: Parameter der oben dargestellten Oberflächenrekonstruktionen von Si und SiC.

B. Fitprozedur

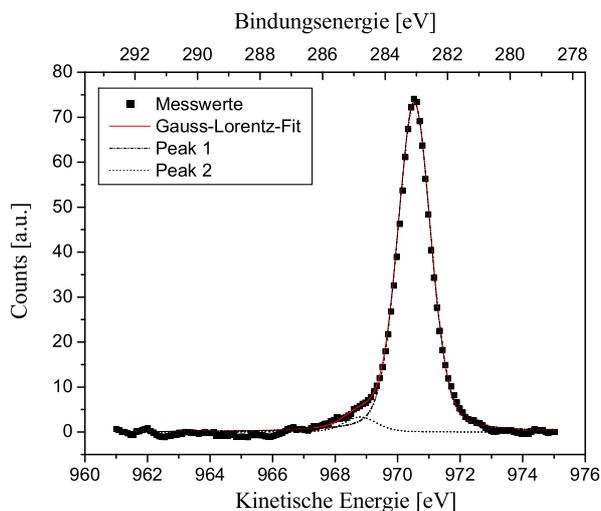


Abbildung B.1: Gauss-Lorentz-Fit der Messwerte eines C1s-Photoelektronenspektrums einer SiC-S Probe vor den Adsorptionsexperimenten.

Die Auswertung der gemessenen Photoelektronenspektren wurde mit `Origin 6.1` vorgenommen. Zum Fitten wurde die Funktion *Pseudo-Voigt Peakfunktion Typ 1* (kurz: *PsdVoigt1*) verwendet, die aus einer Summe von Gauss- und Lorentzprofil besteht, die mit dem Parameter μ gewichtet wird. Daneben existieren die üblichen Parameter Offset, Zentrum, Amplitude und Linienbreite. Besondere Wichtigkeit hat die Fitmethode bei der Trennung von Linien, deren Abstand nahe der Auflösungsgrenze liegt. Als Beispiel ist hier die Adsorption von Pyrrol auf einer SiC Si-Seite dargestellt, wo im C1s-Spektrum der Anteil des Pyrrols vom dominierenden Peak des Substrats abgetrennt werden muss. Dazu wurde das Spektrum vor der Adsorption aufgenommen und angefitet, siehe Abbildung B.1. Neben dem Substratpeak ist ein kleiner Anteil an C-Atomen mit höherer Bindungsenergie zu erkennen.

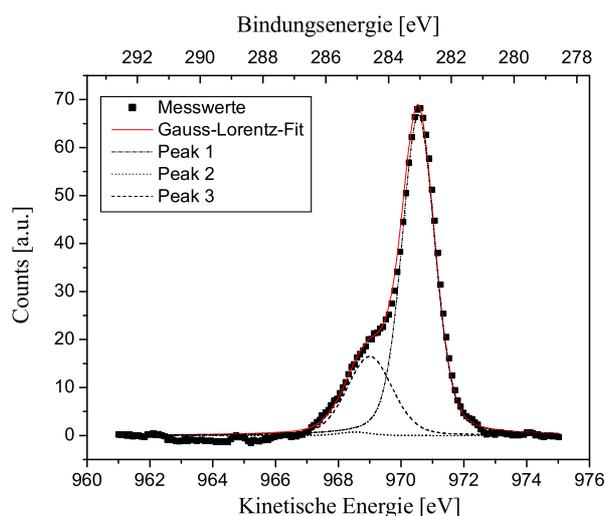


Abbildung B.2: Gauss-Lorentz-Fit mit teilweise festgelegten Parametern von Messwerten einer Pyrrol-bedampften SiC-S Probe.

Die so erhaltenen Informationen werden für das Fitten des Spektrums nach der Pyrrol-Adsorption genutzt, indem Linienform, -position und -breite als feste Größen eingegeben werden und nur

eine Änderung der Amplitude zugelassen wird, da eine Abschwächung durch die adsorbierten Moleküle zu erwarten ist. Die zusätzliche Linie erhält keine Einschränkung ihrer Parameter. Im Beispiel ist ein breiter Peak bei höherer Bindungsenergie und eine leichte Abschwächung der vorher vorhandenen Linien das Ergebnis dieser Prozedur, siehe Abbildung B.2.

Als besonders schwierig erwies sich die Abtrennung des Anteils der Si2p-Linie, die durch Silizium-Stickstoff-Bindungen nach der Adsorption vorhanden war, da diese vom Bulk-Silizium stark dominiert wurde. Dies ist anhand eines Beispiels von der Adsorption von DAB auf Si(001) in Abbildung B.3 dargestellt, die Daten sind normiert.

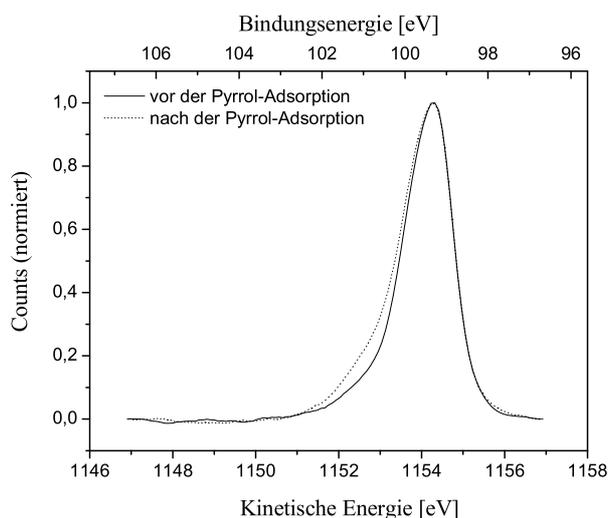


Abbildung B.3: Normierte Si2p-Photoelektronenspektren vor und nach der DAB-Exposition einer Si(001)-Oberfläche.

Es wurde die Differenz der normierten Messwerte gebildet und Linienposition und Amplitude durch einen einfachen Gaussfit bestimmt, siehe Abbildung B.4. Die so ermittelten Linienpositionen haben Ungenauigkeiten von ungefähr 0,15 eV; die Amplituden wurden nur qualitativ verglichen.

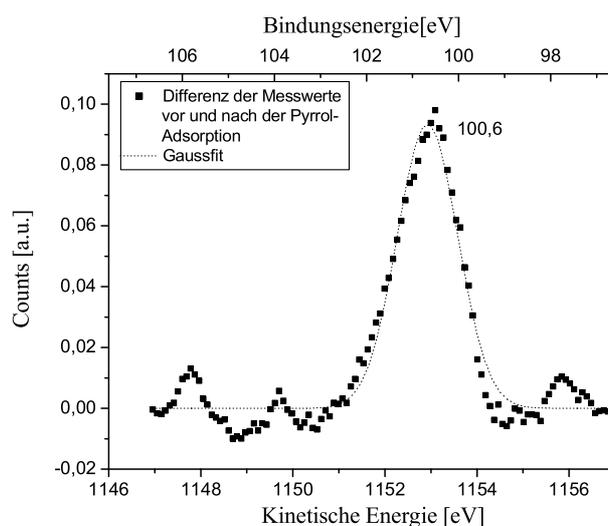


Abbildung B.4: Differenz der beiden Si2p-Photoelektronenspektren. Es ist nur eine qualitative Auswertung der Parameter möglich.

Danksagung

Herrn Prof. Wolfgang Richter danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas und die Möglichkeit, wissenschaftlich neue Wege innerhalb der Arbeitsgruppe zu verfolgen.

Herrn Dr. Bernd Schröter möchte ich für die enge Betreuung meiner Arbeit danken. Seine Anregungen waren sowohl bei der praktischen als auch der theoretischen Arbeit eine große Unterstützung. Außerdem stellte er einen Teil der experimentellen Daten zur Verfügung.

Frau Helga Rudolph danke für die Präparation der Proben und die Durchführung vieler Messungen, die in dieser Arbeit ausgewertet wurden.

Weiterhin danke ich Herrn Uwe Eberhardt für die Hilfe bei technischen Belangen, insbesondere beim Aufbau der UHV-Kammer für die Adsorptionsexperimente.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe "Physik dünner Schichten" bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Martin Preuss und Herrn PD. Dr. Wolf G. Schmidt vom Institut für Festkörpertheorie und -optik für die freundliche Kooperation beim Austausch von theoretischen und experimentellen Ergebnissen.

Und schließlich danke ich meiner Familie, deren Unterstützung während des gesamten Studiums eine große Hilfe war.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, 31.01.2005

Johanna Malsch

Seitens der Verfasserin bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, 31.01.2005

Johanna Malsch