

Philipps



Universität  
Marburg

Untersuchungen  
zur selektiven Reaktivität von  
Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran  
mit Si(001)-Oberflächen

Dipl.-Phys.

**Gerson Mette**

aus Kassel

Universitätsstadt Marburg 2012

Philipps-Universität Marburg  
Fachbereich Physik

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

Eingereicht am: 13. Juli 2012  
Als Dissertation angenommen am: 10. August 2012  
Mündliche Prüfung am: 17. August 2012  
Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Kerstin Volz  
Hochschulkennziffer: 1180

METTE, Gerson:  
*Untersuchungen zur selektiven Reaktivität von  
Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran mit Si(001)-Oberflächen,*  
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2012



FÜR MIRIAM



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Rastertunnelmikroskopie	5
2.1.1. Prinzip des Tunneleffekts	6
2.1.2. Theorie des Tunnelstroms	7
2.2. Struktur der Si(001)-Oberfläche	10
2.3. Adsorption organischer Moleküle auf Si(001)	12
2.3.1. Grundlegende Reaktionsmechanismen	13
2.3.2. Ausgewählte Beispielsysteme	15
2.3.3. Zusammenstellung der verwendeten Adsorbate	20
2.4. Adsorption von Wasserstoff auf Si(001)	20
<b>3. Experimentelles</b>	<b>25</b>
3.1. UHV-Apparatur	25
3.2. Rastertunnelmikroskop	27
3.3. Präparation der STM-Spitze	28
3.4. Proben-Präparation	29
3.5. Adsorptionsexperimente	31
3.5.1. Dosierung und Druckmessung	32
3.5.2. Bestimmung von Haftkoeffizienten	33
3.5.3. Kalibrierung der Druckmessung und des Haftkoeffizienten	34
<b>4. Ethen auf Si(001)</b>	<b>37</b>
4.1. Experimentelle Ergebnisse	37
4.1.1. Adsorption von Ethen auf sauberem Si(001)	37
4.1.2. Adsorption von Ethen auf H-vorbedecktem Si(001)	44
4.1.3. Diskussion der experimentellen Ergebnisse	52
4.2. Monte-Carlo-Simulation zur Ethenadsorption	55
4.2.1. Simulation der Experimente mit Wasserstoffvorbedeckung	57
4.2.2. Simulation des bedeckungsabhängigen Adsorptionsverhaltens	62
4.3. Diskussion	72

<b>5. Cyclooctin auf Si(001)</b>	<b>77</b>
5.1. Experimentelle Ergebnisse . . . . .	77
5.1.1. Adsorption von Cyclooctin auf sauberem Si(001) . . . . .	78
5.1.2. Adsorption von Cyclooctin auf H-vorbedecktem Si(001) . . . . .	85
5.2. Monte-Carlo-Simulation zur Cyclooctinadsorption . . . . .	89
5.3. Diskussion . . . . .	95
<b>6. Tetrahydrofuran auf Si(001)</b>	<b>101</b>
6.1. Experimentelle Ergebnisse . . . . .	101
6.1.1. Adsorption von Tetrahydrofuran auf Si(001) bei 300 K . . . . .	101
6.1.2. Adsorption von Tetrahydrofuran auf Si(001) bei 50 K . . . . .	104
6.1.3. Umordnung durch Tempern . . . . .	108
6.1.4. XPS-Messungen von Tetrahydrofuran auf Si(001) . . . . .	111
6.1.5. Spitzeninduzierter Effekt bei tiefen Temperaturen . . . . .	112
6.2. Diskussion . . . . .	117
6.2.1. Temperaturabhängiges Reaktionsverhalten von Tetrahydrofuran . . . . .	118
6.2.2. Spitzeninduzierte Effekte . . . . .	123
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>8. Summary</b>	<b>129</b>
<b>A. Downhill Simplex Algorithmus</b>	<b>131</b>
<b>B. Tabellen zur Simulation der Cyclooctinadsorption</b>	<b>133</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>155</b>
<b>Liste der Publikationen</b>	<b>157</b>
<b>Wissenschaftlicher Werdegang</b>	<b>159</b>
<b>Danksagung</b>	<b>161</b>

Die Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit präsentiert werden, wurden im Zeitraum zwischen Dezember 2007 und April 2012 am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik von Prof. Dr. Ulrich Höfer durchgeführt. Die Abbildungen sind in der gesamten Arbeit in englischer Sprache beschriftet. Als Dezimaltrennzeichen wurde in Anlehnung an die englischsprachige Fachliteratur durchgängig ein Punkt anstelle eines Kommas verwendet.

# 1. Einleitung

Die digitale Revolution, die mit der Erfindung des ersten universell programmierbaren Computers durch Konrad Zuse 1941 ihren Anfang nahm, veränderte und verändert noch heute das Leben und Arbeiten des Menschen so entscheidend wie vielleicht keine andere technische Errungenschaft je zuvor. Diese Digitalisierung wurde insbesondere durch die Entwicklung des ersten Mikroprozessors Anfang der 1970er Jahre beschleunigt [1]. Die seitdem fortschreitende Miniaturisierung, die zu immer schnelleren, leistungsstärkeren und kostengünstigeren elektronischen Bauelementen führte, hat in diesem Jahr bei vertriebenen Prozessoren<sup>1</sup> den *22-nm-Technologieknoten* erreicht [2]. Der angegebene Wert bezieht sich auf den halben Abstand zweier Leiterbahnen des jeweiligen Bauelements und kennzeichnet somit die kleinste fotolithographisch herstellbare Struktur (zum Vergleich: 1971 – 10  $\mu\text{m}$ ). Schon in wenigen Jahren wird die auf Silizium basierende Complementary-Metal-Oxid-Semiconductor (CMOS) Technologie daher zwangsläufig an ihre Grenzen stoßen, wenn die funktionellen Strukturen wie Transistoren nur noch wenige Atome groß beziehungsweise Atomlagen dick sind. Nicht nur, dass es immer schwieriger wird, diese Strukturen fotolithographisch herzustellen, es treten darüber hinaus bei Strukturen dieser Größe zusätzliche Effekte auf, die die eigentliche Funktion des Bauteils untergraben können [2].

Von enormer Wichtigkeit ist daher die Erforschung und Entwicklung neuer Technologien, die unter dem Überbegriff der *molekularen Elektronik* zusammengefasst werden können [3]. Ziel dieses Forschungsgebietes ist es, einzelne Moleküle oder auch größere molekulare Einheiten für die Anwendung in elektronischen Bauteilen bewusst nutzbar zu machen. Man möchte dabei die Tatsache nutzen, dass in organischen Molekülen oftmals auf kleinstem Raum unterschiedliche elektronische Eigenschaften kombiniert sind. Forschung und Entwicklung in diesem Bereich umfassen dabei sowohl passive Komponenten, wie verlustarme molekulare Drähte zur Stromleitung und Spannungsversorgung, als auch aktive Komponenten wie molekulare Schalter oder Transistoren. Verschiedentlich konnte die prinzipielle Funktion solcher molekularer Elektronikkomponenten in teilweise aufwändigen Experimenten in den letzten Jahren bereits nachgewiesen werden. Ein sehr beeindruckendes Beispiel ist das transistorartige Verhalten eines einzelnen komplexen Moleküls, das zwischen zwei Goldelektroden platziert wurde [4]. Allerdings sind solche spezialisierten Ansätze für die notwendige Massenproduktion dieser elektronischen Bauteile denkbar ungeeignet. Ein anderer Ansatz der molekularen Elektronik verfolgt daher das Ziel, die molekularen Bauelemente in die konventionelle Siliziumtechnologie zu integrieren [5]. Die zentrale Fragestellung ist in diesem

---

<sup>1</sup>Tri-Gate-Feldeffekttransistoren in Intel Core i5/i7 „Ivy Bridge“-Prozessoren

Zusammenhang, wie die entsprechenden Moleküle während der Präparation beziehungsweise der Herstellung eines elektronischen Bauteils an jeweils genau die für sie vorgesehenen Stellen einer komplexen Schichtstruktur kommen.

Die Beantwortung dieser zentralen Frage ist insbesondere auch für das deutlich umfassendere und über die molekulare Elektronik hinausgehende Forschungsgebiet der *Funktionalisierung von Halbleitern* von hoher Bedeutung. Das grundsätzliche Ziel ist hier die (geordnete) Ankopplung nicht nur eines, sondern einer Vielzahl von bestimmten (funktionellen) Molekülen auf einer Halbleiteroberfläche oder innerhalb einer Halbleiter-Schichtstruktur, was unterschiedliche, jeweils vielversprechende Anwendungen ermöglichen könnte. Dazu zählen beispielsweise biologische oder chemische Sensoren, optoelektronische Bauelemente wie Laser- und Leuchtdioden oder auch hocheffiziente Solarzellen, für die die Funktionalisierung des Halbleitersubstrates ein wichtiger Ausgangspunkt bei der Herstellung komplexer Hybrid-systeme sein könnte. Für sehr viele Anwendungen ist es dabei von fundamentalem Interesse, eine direkte Anbindung auf der Siliziumoberfläche zu realisieren, um die entsprechenden funktionellen Bauteile in die bestehende Siliziumtechnologie zu integrieren. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit drei zentralen Fragen im Zusammenhang mit der Funktionalisierung von Si(001)-Oberflächen nachgegangen.

Im Allgemeinen bieten sich für solch eine Funktionalisierung vor allem organische Moleküle an, da diese sich sehr vielfältig an die jeweilige gewünschte Anwendung anpassen lassen. Wie im Verlauf der Arbeit noch näher ausgeführt wird, zeigen sehr viele organische Moleküle eine hohe Reaktivität bei der Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche und auch die Präparation wohlgeordneter Monolagen lässt sich für viele Moleküle realisieren. Nach wie vor schwierig ist allerdings die Herstellung geordneter organischer Multilagen [6, 7]. Gerade dies ist für die erfolgreiche Umsetzung der oben genannten Anwendungen aber entscheidend. Im Bild des molekularen Transistors gesprochen, benötigt dieser an beiden „Enden“ des Moleküls eine leitende Elektrode. Neben der Frage, wie die Moleküle an die gewünschten Positionen kommen, ist also zusätzlich auch die Fragestellung von zentraler Bedeutung, wie die jeweilige Struktur nach der erfolgreichen Ankopplung der Moleküle entsprechend weiter prozessiert werden kann. Aus diesem Grund rückt insbesondere die Suche nach einem geeigneten multifunktionellen Molekül für den Übergang von der Halbleiteroberfläche zu der organischen Multilage in den Mittelpunkt des Interesses. Die größte Herausforderung ist dabei eine möglichst hohe selektive Reaktivität einer funktionellen Gruppe des Moleküls für das Siliziumsubstrat bei gleichzeitig hoher Reaktivität der verbleibenden funktionellen Gruppen für die Adsorption weiterer Lagen [7].

Viele Arbeiten zur Adsorption organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen wurden bisher (und so auch in dieser Arbeit) im Ultrahochvakuum durchgeführt. Für die oben genannten technologischen Anwendungen ist aber je nach Prozess auch die Präparation unter Umgebungsbedingungen erwünscht oder sogar notwendig. Beispielsweise können wohlpräparierte wasserstoffterminierte Siliziumoberflächen auch mittels nasschemischer Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure (HF) hergestellt werden [8, 9]. Die Reaktion organischer Moleküle mit diesen wasserstoffterminierten Siliziumoberflächen kann dann mittels organischer Chemie in Lösung durchgeführt werden [10–12]. Als Lösungsmittel für die Adsorbate werden dabei unter anderem Diethylether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran genutzt. Allerdings

---

können bei Anwesenheit starker Lewis-Säuren unter bestimmten Bedingungen selbst für das reaktionsträge Tetrahydrofuran Reaktionen wie beispielsweise Etherspaltung beobachtet werden [13]. Daher stellt sich für die Anwendbarkeit der Präparation mittels Chemie in Lösung die unmittelbare Frage, inwiefern nicht auch die verwendeten Lösungsmittel möglicherweise mit der Si(001)-Oberfläche reagieren, die unter anderem auch als Lewis-Säure wirkt. Eine Reaktion des Lösungsmittels könnte somit eine reine und wohlgeordnete Präparation des eigentlichen Adsorbats unterminieren.

In der hier vorliegenden Arbeit werden nun durch die experimentelle Untersuchung der selektiven Reaktivität dreier prototypischer organischer Adsorbate (Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran) mit der Si(001)-Oberfläche die drei oben skizzierten zentralen Fragestellungen im Zusammenhang mit der Entwicklung von Silizium-Organik-Hybridsystemen behandelt.

Am Beispiel des Ethens im vierten Kapitel wird unter anderem untersucht, ob es möglich ist, die Reaktivität von organischen Molekülen an bestimmten Plätzen der Oberfläche bewusst zu beeinflussen, um dadurch die Adsorptionsposition eines organischen Moleküls auf der Halbleiteroberfläche zu steuern. Eine solche *platzspezifische Reaktivität* mit teilweise drastisch erhöhten Haftkoeffizienten wurde für die dissoziative Adsorption von molekularem Wasserstoff an Stufen der Si(001)-Oberfläche und an voradsorbierten Wasserstoff-Konfigurationen beobachtet und ein Zusammenhang von elektronischer Struktur und platzspezifischer Reaktivität hergestellt [14]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich die Übertragbarkeit dieses Konzeptes der platzspezifischen Reaktivität auf die nicht-dissoziative Adsorption eines organischen Moleküls auf einer Halbleiteroberfläche nachgewiesen werden.

Das fünfte Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Frage der *selektiven Reaktivität* des Moleküls mit der Oberfläche. Cyclooctine gelten aufgrund ihrer verspannten Dreifachbindung in der organischen Synthese als vielseitige Funktionsbausteine [15]. Die verspannte Dreifachbindung könnte in einer komplexeren multifunktionellen Verbindung mit Cyclooctin als Ausgangsbasis die erforderliche hohe Selektivität für die Si(001)-Oberfläche aufweisen. Das in dieser Arbeit beobachtete Adsorptionsverhalten von Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche deutet, im Gegensatz zu vielen anderen untersuchten Adsorbaten, sehr stark auf einen direkten (barrierelosen) Adsorptionsmechanismus über die Dreifachbindung des Moleküls hin. Cyclooctin erscheint daher als ein vielversprechender Kandidat für den Übergang von der Halbleiteroberfläche zu der organischen Multilage.

Um außerdem die Frage der möglichen *Reaktionen eines Lösungsmittels* mit einer Halbleiteroberfläche zu beantworten, wird in der vorliegenden Arbeit das Adsorptionsverhalten von Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche bei verschiedenen Proben Temperaturen eingehend untersucht. Die experimentellen Ergebnisse, die im sechsten Kapitel vorgestellt werden, zeigen eine unerwartete und erstaunlich komplexe Oberflächenchemie des Tetrahydrofurans auf der Si(001)-Oberfläche. So werden bei unterschiedlichen Proben Temperaturen grundverschiedene Adsorptionsgeometrien und außerdem eine vielschichtige Umordnung nach dem Tempern auf höhere Temperaturen beobachtet. Die komplexen Strukturen wurden, wie die Adsorption aller in dieser Arbeit untersuchten Moleküle, mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Durch die Beobachtung der Adsorption im Realraum können die verschiedenen Adsorptionsgeometrien relativ zum Substrat bei unterschiedlichen Bedeckungen und Proben Temperaturen sehr gut identifiziert werden.

Den Ergebnissen dieser Arbeit sind nun im Folgenden zunächst zwei Kapitel zu den physikalischen und experimentellen Grundlagen vorangestellt. Im zweiten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und der Si(001)-Oberfläche sowie die Adsorption von organischen Molekülen und von Wasserstoff auf dieser Oberfläche behandelt. Die experimentellen Grundlagen der verwendeten Ultrahochvakuumapparatur, des Rastertunnelmikroskops sowie der Präparation von Probe und Spitze werden im dritten Kapitel vorgestellt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird außerdem ausführlich auf die Adsorptionsexperimente und -systeme eingegangen. Die Kapitel 4, 5 und 6 beschäftigen sich dann wie ausgeführt mit der Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse zur Adsorption von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche.



## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der in dieser Arbeit behandelten Themen dargelegt. Zunächst wird die verwendete Messmethode der Rastertunnelmikroskopie vorgestellt. Es folgt eine Diskussion der atomaren und elektronischen Struktur der untersuchten Si(001)-Oberfläche. Daran schließt sich ein allgemeinerer Überblick zur Adsorption organischer Moleküle auf der Si(001)-Oberfläche an, der anhand einiger ausgewählter Beispiele konkretisiert wird, gefolgt von einer kurzen Einführung der in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle. Das abschließend vorgestellte System Wasserstoff auf Si(001) dient einerseits als Beispiel einer platzspezifischen Reaktion, andererseits auch im Verlauf der Arbeit als methodisches „Werkzeug“ bei der Untersuchung platzspezifischer Reaktionen organischer Moleküle.

### 2.1. Rastertunnelmikroskopie

Seit seiner Einführung im Jahr 1982 durch G. Binnig und W. Rohrer hat sich das Rastertunnelmikroskop (STM – engl. *scanning tunneling microscope*) zu einem der wichtigsten Werkzeuge der Oberflächen- und Nanophysik etabliert [16–19]. Die Bedeutung des STM für die Wissenschaft spiegelt sich allein schon in der Tatsache wider, dass Binnig und Rohrer bereits 1986, also nur vier Jahre nach der Demonstration des ersten funktionsfähigen STM, mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Das STM ermöglicht nicht nur die Charakterisierung der Struktur einer Oberfläche mit atomarer Auflösung, sondern lässt auch weitergehende Untersuchungen an einzelnen Oberflächenatomen zu. Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie (STS – engl. *scanning tunneling spectroscopy*) lassen sich beispielsweise die elektronische und vibronische Struktur einzelner Atome an der Oberfläche bestimmen [20–25].

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine metallische Spitze – meist aus Wolfram oder Platin-Iridium – einer ebenfalls leitenden Probe mittels eines Piezoscanners angenähert, bis bei Abständen von wenigen Ångstrom zwischen Probe und Spitze bei konstanter Tunnelspannung  $U$  ein Tunnelstrom  $I$  typischerweise im Nanoamperebereich messbar wird. Dieser, aus Sicht der klassischen Physik zunächst nicht erwartete Tunneleffekt, wird durch die Quantenmechanik erklärt und in den beiden folgenden Abschnitten diskutiert. Für die Messung rastert die Spitze in der  $xy$ -Ebene über die Probe. Dabei wird entweder der Tunnelstrom  $I$  bei konstantem Spitze-Probe-Abstand oder die  $z$ -Position des Piezoscanners bei konstantem Tunnelstrom gemessen. Trägt man das Messsignal in Abhängigkeit der  $xy$ -Position auf, so erhält man als Information eine Mischung aus elektronischer und geometrischer Struktur der Oberfläche. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass der Tunnelstrom einerseits von den elektronischen Zuständen der Probe abhängt, andererseits aber auch der Abstand, also die

Geometrie zwischen Probe und Spitze, exponentiell in den Tunnelstrom mit einfließt.

Die Abhängigkeit des Messsignals von der elektronischen Zustandsdichte (DOS – engl. *density of states*) der Probe macht das STM für einen weiteren Anwendungsbereich interessant: die Rastertunnelspektroskopie. Ziel der STS ist es, die DOS der Oberfläche für einen bestimmten Energiebereich lokal zu untersuchen. Man misst dazu nicht mehr bei fester Tunnelspannung  $U$ , wie im normalen STM-Modus, sondern variiert diese, bei gleichzeitiger Messung von Tunnelstrom  $I$  und Leitfähigkeit  $dI/dU$ , wodurch sich Informationen über die elektronischen Zustände gewinnen lassen. Der große Vorteil der STS im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden ist dabei die hohe Ortsauflösung des STM. Diese ermöglicht die Messung der lokalen Zustandsdichte (LDOS – engl. *local density of states*) beispielsweise eines einzelnen Atoms oder Moleküls, während andere Methoden fast immer Mittelungen über größere Bereiche der Oberfläche darstellen.

Nach dieser kurzen allgemeinen Einführung sollen in den folgenden beiden Abschnitten die wichtigsten physikalischen Grundlagen zur Rastertunnelmikroskopie näher erläutert werden. Im Abschnitt 2.1.1 wird zunächst das Prinzip des quantenmechanischen Tunneleffekts an einem eindimensionalen Modell vorgestellt. Danach folgt eine ausführliche Diskussion zu den theoretischen Grundlagen von STM und STS in Abschnitt 2.1.2.

### 2.1.1. Prinzip des Tunneleffekts

Das Prinzip des quantenmechanischen Tunneleffekts kann durch ein einfaches eindimensionales Modell beschrieben werden. Dieses wird von C. J. Chen in Referenz [26] ausführlich diskutiert und hier nur in den wichtigsten Grundzügen wiedergegeben.

Ein Elektron, das sich vor einer Potentialbarriere der Höhe  $V_0$  und Breite  $d$  befindet, kann diese nach Sichtweise der klassischen Mechanik nicht überwinden, sofern seine Energie  $E$  nicht größer als  $V_0$  ist. Die Quantenmechanik beschreibt das Elektron nicht als Teilchen, sondern als Wellenfunktion  $\Psi(z)$ , welche die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} \Psi(z) + V_0(z) \Psi(z) = E \Psi(z) \quad (2.1)$$

erfüllt, dabei ist  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $m_e$  die Elektronenmasse.

Die Lösung der Schrödingergleichung für das in Abbildung 2.1 dargestellte Potential ist

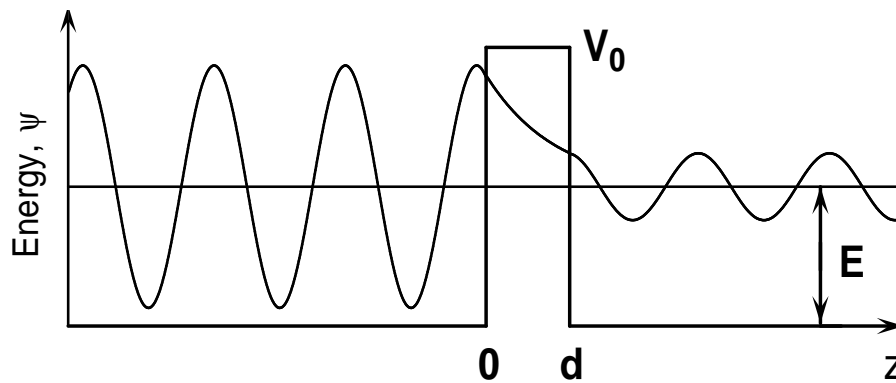
$$\Psi(z) = \begin{cases} Ae^{+ikz} + Be^{-ikz} & : z < 0 \\ Ce^{-\kappa z} + De^{+\kappa z} & : 0 < z < d \\ Fe^{+ikz} & : z > d \end{cases} \quad (2.2)$$

mit der Zerfallskonstanten

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad (2.3)$$

dem Wellenvektor

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \quad (2.4)$$



**Abbildung 2.1.:** Eindimensionales Modell des Tunneleffekts durch eine Rechteckbarriere der Höhe  $V_0$  und Breite  $d$  nach Referenz [26]. Die von links einfallende Elektronenwelle der Energie  $E$  wird in der Barriere exponentiell abgeschwächt und rechts mit verminderter Amplitude fortgesetzt.

und den konstanten Amplituden  $A, B, C, D$  und  $F$  in den jeweiligen Bereichen. Die von links einfallende Welle des Elektrons wird an der Potentialbarriere der Höhe  $V_0$  reflektiert, dringt aber auch teilweise in die Barriere ein, wird dort exponentiell abgeschwächt und setzt sich mit verminderter Amplitude hinter der Barriere als Welle fort. Es gibt also eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron die Barriere durchtunnelt. Diese Transmissionswahrscheinlichkeit ergibt sich zu

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 \approx \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} \exp(-4\kappa d). \quad (2.5)$$

Die exponentielle Abhängigkeit der Transmission von der Barrierenbreite ist der Grund für die hohe laterale wie axiale Auflösung, die sich prinzipiell mit einem STM erreichen lässt. Liegt eine einatomige Tunnelspitze vor, so ist der Beitrag dieses einzelnen Atoms zum Gesamttunnelstrom um ein Vielfaches größer als der aller anderen Atome, welche einen größeren Abstand zur Probe haben.

### 2.1.2. Theorie des Tunnelstroms

Nach dieser modellhaften Einführung ist es notwendig, sich etwas tiefergehend mit der Theorie des Tunnelstroms zwischen einer realen Festkörperoberfläche und einer metallischen Spitze zu beschäftigen, um später die in dieser Arbeit vorgestellten STM-Aufnahmen richtig interpretieren zu können. Für eine ausführlichere Diskussion sei auf die Arbeiten von J. Bardeen sowie J. Tersoff und D. R. Hamann verwiesen [27–29], deren Theorie zum Tunnelstrom hier nur in den wichtigsten Punkten zusammengefasst werden soll.

J. Bardeen separiert in seinem Ansatz die komplexe Potentiallandschaft von Spitze und Festkörperoberfläche in zwei voneinander unabhängige Spitzen- beziehungsweise Oberflächenpotentiale mit jeweils eigenen stationären Schrödingergleichungen [27]. Mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie 1. Ordnung kann dann die Übergangsrate eines Elektrons aus

## 2. Grundlagen

---

einem ungestörten Probenzustand in einen ebenfalls ungestörten Spitzenzustand berechnet werden und man erhält so für den Tunnelstrom in erster Näherung schließlich

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] \times |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (2.6)$$

Dabei sind  $M_{\mu,\nu}$  das Übergangs-Matrixelement zwischen den ungestörten Zuständen von Oberfläche  $\psi_\mu$  und Spitze  $\chi_\nu$ ,  $U$  die Tunnelspannung und  $f(E) = 1/(1 + \exp[(E - E_F)/kT])$  zwei Fermifunktionen, welche die Notwendigkeit berücksichtigen, dass der Zustand, aus dem heraus getunnelt wird, besetzt und der Zustand, in den hinein getunnelt wird, unbesetzt sein muss.

Um aus Gleichung 2.6 nun aber tatsächlich den Tunnelstrom zu berechnen, benötigt man die expliziten Ausdrücke der Wellenfunktionen von Spitze und Probe,  $\chi_\nu$  beziehungsweise  $\psi_\mu$ . Da aber insbesondere die atomare Struktur der Spitze im Allgemeinen nicht bekannt ist, müssen hierfür Modell-Wellenfunktionen angenommen werden. Tersoff und Hamann benutzen für ihre Rechnungen das einfachste Modell einer punktförmigen Spitze mit lokaler sphärischer Symmetrie einer s-artigen Wellenfunktion [28]. Für den Fall kleiner Tunnelspannungen und kleiner Temperaturen ergibt sich

$$I \propto \rho_t(E_F) \cdot \rho_s(E_F, \vec{r}_0). \quad (2.7)$$

Der Tunnelstrom ist demnach proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe  $\rho_s$ , die am Mittelpunkt  $\vec{r}_0$  der sphärischen Spitze mit der zugehörigen Zustandsdichte  $\rho_t$  gemessen würde. Demnach entspricht das bei konstantem Tunnelstrom und kleiner Probenspannung aufgenommene STM-Bild einem Konturplot konstanter Ladungsdichte von Zuständen am Ferminiveau. Diese einfache Interpretation von Tersoff und Hamann gilt jedoch nicht mehr für winkelabhängige Spitzen-Wellenfunktionen oder für den Fall höherer Tunnelspannungen, wie sie gerade bei Halbleitern mit Bandlücken im eV Bereich nötig sind. Aufgrund der angelegten Tunnelspannung  $U$  muss über alle zum Tunnelstrom beitragenden Zustände summiert werden. Zusätzlich nähern Selloni und Mitarbeiter sowie Lang [30, 31]

$$\rho_s(E, \vec{r}_0) \approx \rho_s(E) \cdot T(E, U), \quad (2.8)$$

mit der lokalen Zustandsdichte der Probe  $\rho_s(E)$  und dem Transmissionskoeffizienten

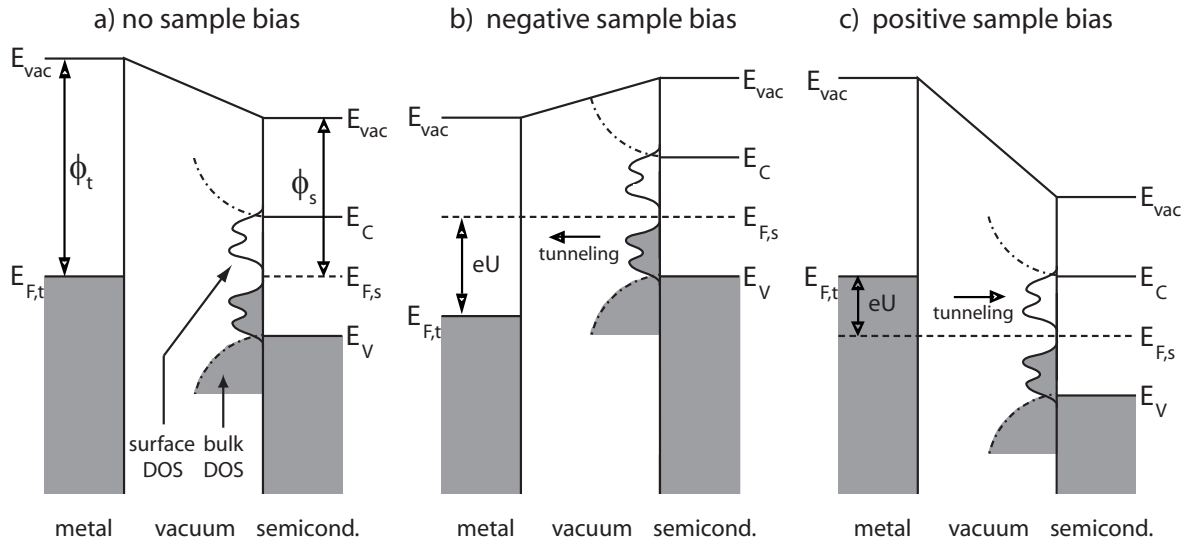
$$T(E, U) = \exp(-2\kappa' d). \quad (2.9)$$

Letzterer ist vom Abstand  $d$  zwischen Probe und Spitze und über die Zerfallskonstante

$$\kappa'(E, U) = \left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( \frac{\phi_t + \phi_s}{2} + \frac{eU}{2} - E \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

von der Energie  $E$  des jeweiligen Zustands abhängig. Die effektive Höhe der Tunnelbarriere wird dann durch die Tunnelspannung  $U$  und die Austrittsarbeiten von Probe  $\phi_s$  und Spitze  $\phi_t$  bestimmt. Damit ergibt sich der Tunnelstrom zu

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_t(E') \cdot \rho_s(E') \cdot T(E', U) dE'. \quad (2.11)$$



**Abbildung 2.2.:** Energieschemata für den Tunnelprozess zwischen einer metallischen Spitze und einer halbleitenden Probe bei unterschiedlichen Probenspannungen  $U$  in Anlehnung an Referenz [20]. Ohne angelegte Spannung (a) befinden sich die Fermi-niveaus von Spitze  $E_{F,t}$  und Probe  $E_{F,s}$  auf gleicher Höhe. Bei negativer Probenspannung (b) tragen die höchsten besetzten Zustände der Probe am meisten zum Tunnelstrom bei, im Falle positiver Probenspannungen (c) die unbesetzten Zustände nahe unterhalb von  $E_{F,t}$ . Eingezeichnet sind außerdem die Austrittsarbeiten von Probe  $\phi_s$  und Spitze  $\phi_t$  sowie die Zustandsdichte der Probe, die sich aus Festkörper- (gestrichelpunktet) und Oberflächenanteil (durchgezogen) zusammensetzt. Die besetzten Zustände sind dunkel gekennzeichnet. Bandverbiegungseffekte wurden hier vernachlässigt.

Dieser lässt sich damit als eine mit der Transmission gewichtete Faltung aus den lokalen Zustandsdichten der Probe und der Spitze verstehen. Dies ist bei der Interpretation der STM-Aufnahmen zu berücksichtigen, da diese offensichtlich keine reinen Abbildungen der Oberflächen-Topographie darstellen. Letztendlich ist dieser Sachverhalt aber von großem Vorteil, hat man dadurch neben der reinen atomaren Topographie eben auch Zugang zu Informationen über die elektronischen Zustände der Oberfläche, was man sich insbesondere im Rahmen der Rastertunnelspektroskopie zunutze macht. Bei Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze  $\rho_t(E) = \text{const.}$  folgt nämlich aus Gleichung 2.11 nach Selloni, Lang und Feenstra [30–32] für die differentielle Leitfähigkeit

$$dI/dU \propto e \rho_s(E = eU) \cdot T(E = eU, U) + e \int_0^{eU} \rho_s(E') \frac{d}{d(eU)} [T(E', U)] dE'. \quad (2.12)$$

Die Leitfähigkeit  $dI/dU$  ist in diesem Fall also direkt proportional zur lokalen Zustandsdichte der Oberfläche  $\rho_s$ , hängt aber auch noch exponentiell von der Spannung  $U$  und dem Abstand  $d$  von Probe und Spitze ab. Nach Feenstra und Mitarbeitern führt die nachträgliche Normierung  $(dI/dU)/(I/U)$  dazu, dass die Ergebnisse nahezu unabhängig vom Spitze-Probe-Abstand werden und sich damit für unterschiedliche Messungen besser vergleichen lassen [32].

Wie bereits erwähnt, führen nicht-s-artige Spitzen-Wellenfunktionen zu komplizierteren Ausdrücken bei der Bestimmung des Tunnelstroms. Tatsächlich sind es bei Spitzen aus Wolfram oder Platin-Iridium gerade d-Zustände, welche die Zustandsdichte am Fermineau dominieren und für die hohe Ortsauflösung des STM verantwortlich sind, da ihr effektiver Spitzenradius  $R$  kleiner ist als der einer s-artigen Spitze. Die theoretischen Abhängigkeiten der verschiedenen winkelabhängigen Wellenfunktionen der Spitze auf den Tunnelstrom sind in Referenz [26] genauer diskutiert.

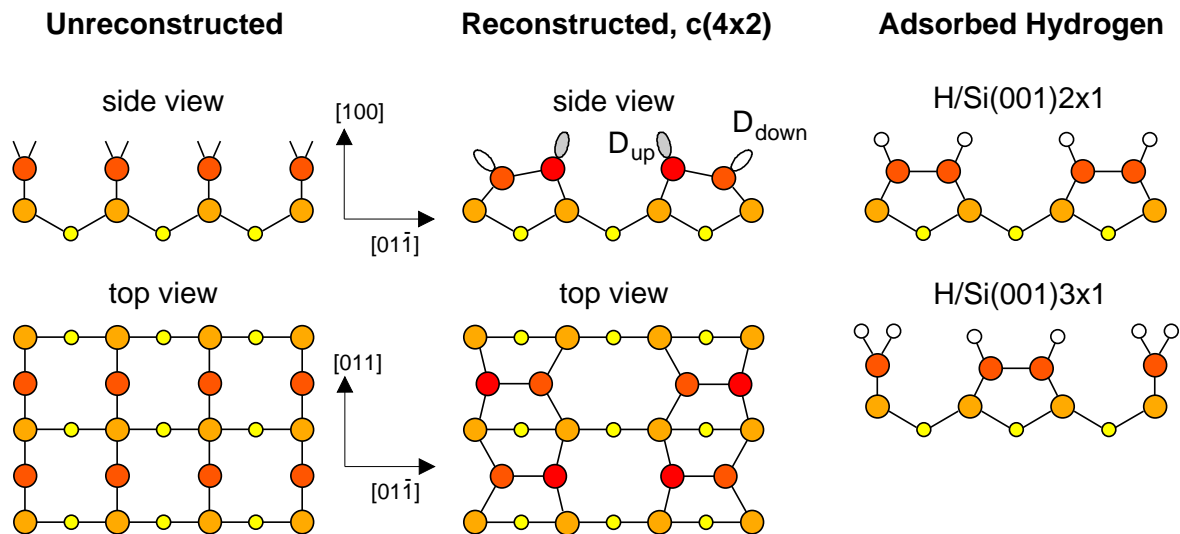
In Abbildung 2.2 sind zusammenfassend die Energieschemata eines Metall-Halbleiter-Tunnelübergangs, wie er in dieser Arbeit vorliegt, für verschiedene Tunnelspannungen gegenübergestellt. Aufgrund der kleineren effektiven Barriere tragen bei negativer Probenspannung die höchsten besetzten Zustände der Oberfläche den größten Anteil zum Tunnelstrom bei, im Falle positiver Probenspannung die unbesetzten Zustände nahe unterhalb der Fermienergie der Spitze  $E_{F,t}$ . Im weiteren Verlauf der Arbeit sind die Energien der Rastertunnelspektren immer relativ zum Fermineau sowie die Tunnelspannungen immer relativ zur Probenpolarität angegeben.

## 2.2. Struktur der Si(001)-Oberfläche

Die Oberfläche eines Festkörpers kann man sich zunächst als das Resultat einer Spaltung des Volumenkrystals vorstellen. Diese als ideale Oberfläche bezeichnete Struktur ist aber in vielen Fällen energetisch instabil, so dass sich eine neue Konfiguration einstellt. So bewirken bei Metallen die freien Leitungselektronen die Energieminimierung durch eine Verschiebung der Ladungsverteilung, was meist zu einer Kontraktion der obersten Atomlagen – auch Relaxation genannt – führt [33].

Halbleiter wie Silizium zeichnen sich stattdessen durch gerichtete kovalente Bindungen aus. Eine Spaltung dieser kovalenten Bindungen führt zu energetisch höchst instabilen freien Valenzen, den sogenannten *dangling bonds* (engl. für heraushängende Bindungen). Dies führt zu einer Rekonstruktion der Oberfläche, wodurch zum Teil unter erheblichen Verzerrungen des ursprünglichen Gitters neue Bindungen ausgebildet werden und so die Energie des Systems minimiert werden kann.

Im Fall des Si(001) ergibt die Spaltung des Kristalls in einer Ebene senkrecht zur [001]-Richtung jeweils zwei *dangling bonds* pro Oberflächenatom, wie in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Durch die Annäherung zweier benachbarter Oberflächenatome und der Ausbildung einer neuen  $\sigma$ -artigen Bindung zwischen ihnen halbiert sich die Anzahl der *dangling bonds*. Die neu gebildete Einheit aus zwei Silizium Oberflächenatomen bezeichnet man als Dimer und die zugehörige Bindung als Dimerbindung. Die Dimer-Struktur bildet sich je nach Lage im Si-Kristall in [110]- oder  $[1\bar{1}0]$ -Richtung in langen Ketten, sogenannten Dimerreihen, aus und wurde erstmals 1959 von Schlier und Farnsworth in Experimenten zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED – engl. *low energy electron diffraction*) festgestellt, die für Si(001) eine  $2 \times 1$ -Überstruktur fanden [34]. Die Dimerbindung ist mit 2.2 – 2.4 Å der Bindungslänge der Kristallatome (2.35 Å) sehr ähnlich und unterscheidet sich deutlich von der idealen Oberfläche (3.84 Å) [35–37]. Zwischen den beiden verbleibenden *dangling bonds*

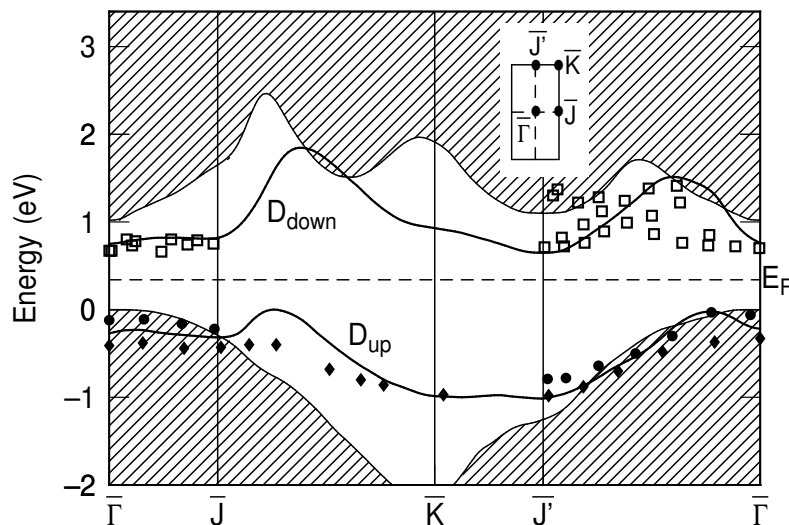


**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche in Seitenansicht und Aufsicht entnommen aus Referenz [14]. Die beiden Abbildungen links zeigen die ideale Oberfläche mit zwei dangling bonds pro Oberflächenatom. In der Mitte ist die  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion mit ausgebildeter Dimerbindung und besetztem  $D_{up}$ - beziehungsweise unbesetztem  $D_{down}$ -Orbital gezeigt. In den beiden Abbildungen rechts ist die Adsorption von Wasserstoff dargestellt. Der obere Teil entspricht einer Bedeckung von 1 ML Wasserstoff in der Monohydridphase, im unteren Teil ist eine Mischung aus Mono- und Dihydridphase bei 1.5 ML Wasserstoffbedeckung dargestellt.

des Dimers kann es zu einer  $\pi$ -artigen Wechselwirkung mit Ausbildung eines bindenden  $\pi$ - und eines antibindenden  $\pi^*$ -Bandes kommen [36].

Eine asymmetrische Verkipfung der Dimere, auch als *buckling* bezeichnet, führt zu einer Aufspaltung der entsprechenden elektronischen Bänder, wie man in der in Abbildung 2.4 dargestellten Bandstruktur erkennen kann. Die am oberen Atom lokalisierten Oberflächen-Zustände  $D_{up}$  liegen dabei energetisch tiefer und werden bevorzugt gefüllt, während die Zustände  $D_{down}$  am tieferliegenden Si-Atom unbesetzt sind. Diese Bandlücke führt zum halbleitenden Charakter der Si(001)-Oberfläche. Mit der Verkipfung geht demnach ein Ladungstransfer vom unteren zum oberen Atom des Dimers einher. Triebkraft dieses Jahn-Teller-artigen Effektes ist der damit verbundene Energiegewinn von etwa 0.14 eV pro Dimer gegenüber der symmetrischen Dimer-Anordnung [36]. Der Verkipfungswinkel der Dimere wurde mittels Photoelektronenbeugung auf  $19^\circ$  bestimmt [41]. Dies ist in recht guter Übereinstimmung mit Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen, die einen Winkel von  $15^\circ$  voraussagen [42]. Die regelmäßig alternierende Anordnung der verkippten Dimere und eine schwache Kopplung benachbarter Dimerreihen führt letztendlich zu einer  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur. Die asymmetrische Verkipfung der Dimere wurde lange und kontrovers diskutiert, da erste STM-Bilder bei Raumtemperatur lediglich eine symmetrische Anordnung zeigten [43]. Spätere STM-Aufnahmen bei Proben temperaturen von 120 K ergaben jedoch die erwartete  $c(4 \times 2)$ -Struktur [44]. Die Abhängigkeit von der Proben temperaturen wird darauf zurückgeführt, dass es bei höheren Temperaturen zu einem schnellen, thermisch aktivierten Wechseln zwischen den beiden asym-





**Abbildung 2.4.:** Bandstruktur von Si(001)  $2 \times 1$  nach den Rechnungen von Krüger und Pollmann [36] aus Referenz [14]. Die auf die Oberfläche projizierten Festkörper-Zustände sind schraffiert dargestellt. Die größtenteils in der Bandlücke liegenden Oberflächen-Zustände, die von den dangling bonds induziert werden, sind mit  $D_{up}$  für die besetzten und  $D_{down}$  für die unbesetzten Zustände dargestellt. Die gefüllten Datenpunkte wurden mittels winkelaufgelöster Photoemission [38, 39] gemessen, die offenen Symbole sind Daten aus der inversen Photoemission [40]. Die charakteristischen Punkte der Brillouin-Zone sind in der eingefügten Skizze dargestellt.

metrischen Anordnungen kommt, was die Dimere auf STM-Bildern bei Raumtemperatur symmetrisch erscheinen lässt [42, 44, 45]. LEED-Untersuchungen zeigen, dass der Übergang zwischen eingefrorener  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion und dynamischem Hin- und Herkippen bei einer Temperatur von etwa 200 K einsetzt [46]. Hier sei bereits darauf hingewiesen, dass in den meisten Schema-Zeichnungen zur Si(001)-Oberfläche in dieser Arbeit die Dimere der Einfachheit halber symmetrisch dargestellt sind.

In der Realität liegt die Si(001)-Oberfläche natürlich nicht als unendlich große, atomar flache Oberfläche vor. Zugspannungen parallel zur Dimerbindung führen dazu, dass auch nominal flache Oberflächen in Domänen zerfallen, die jeweils durch einfach-hohe Stufen getrennt sind. Durch die Diamantstruktur des Si-Kristalls sind diese Domänen jeweils um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht [47].

### 2.3. Adsorption organischer Moleküle auf Si(001)

Die Adsorption organischer Moleküle auf der Si(001)-Oberfläche ist aufgrund des hohen Potentials an möglichen Anwendungen insbesondere im Bereich der molekularen Elektronik ein experimentell und theoretisch intensiv erforschtes und daher äußerst umfangreiches Themengebiet. Im Rahmen dieser Arbeit wird sich daher die Betrachtung der Literatur auf Arbeiten mit direktem Bezug zu den hier untersuchten Adsorbaten beschränken, darüber

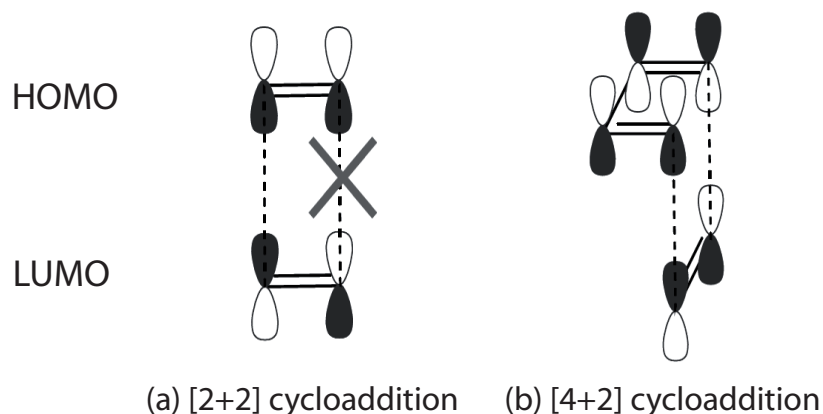


hinaus sei auf die entsprechenden Übersichtsartikel [6, 7, 48–50] verwiesen. Ein sehr umfangreicher tabellarischer Überblick über eine Vielzahl bereits untersuchter organischer Moleküle und deren Adsorptionsverhalten auf der Si(001)-Oberfläche ist in Referenz [7] zu finden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass es aufgrund der ungesättigten dangling bonds mit ihrem gerichteten Charakter bei der Adsorption auf sauberen Halbleiteroberflächen, wie der hier untersuchten Si(001)-Oberfläche, sowohl für organische als auch anorganische Adsorbate in erster Linie zur Ausbildung von kovalenten, gerichteten Bindungen mit relativ hohen Bindungsenergien zwischen 0.8 – 4 eV kommt [7]. Van-der-Waals Wechselwirkungen spielen dagegen, bezogen auf die Bindung zwischen Adsorbat und Substrat, im Wesentlichen keine Rolle.

### 2.3.1. Grundlegende Reaktionsmechanismen

Aufgrund der oben beschriebenen Struktur der Si(001)-Oberfläche kann man bei der Adsorption organischer Moleküle im Wesentlichen zwischen zwei verschiedenen Klassen von Reaktionen unterscheiden, die beide starke Analogien zur klassischen organischen Chemie aufweisen: *pericyclische* Reaktionen sowie *elektrophile* beziehungsweise *nukleophile* Reaktionen [6, 49]. Wie oben beschrieben, führt die Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche zu einer voll besetzten  $\sigma$ -Bindung sowie einer zusätzlichen  $\pi$ -artigen Wechselwirkung der beiden verbleibenden dangling bonds der beiden Dimeratome. Aufgrund dieser Art „Doppelbindung“ kann das einzelne Si-Dimer chemisch daher im weitesten Sinn als eine Ethen-artige Struktur angesehen werden. Die Adsorption von ungesättigten organischen Molekülen auf der Si(001)-Oberfläche kann dann im Kontext der aus der organischen Chemie bekannten pericyclischen Reaktionen betrachtet werden. Bei diesen von Woodward und Hoffmann theoretisch untersuchten Reaktionen werden die Bindungsverhältnisse der Reaktionspartner ohne Bildung eines Zwischenproduktes durch eine konzertierte Verschiebung ihrer Elektronen geändert [51]. Die in diesem Zusammenhang wohl wichtigsten Beispiele pericyclischer Reaktionen sind die [2+2] Cycloaddition und die [4+2] Cycloaddition, die auch als Diels-Alder-Reaktion bekannt ist. Je nachdem ob die beiden reagierenden Systeme dabei jeweils nur eine Doppelbindung ([2+2]) oder eines der beiden Systeme zumindest eine zweite, konjugierte Doppelbindung ([4+2]) aufweisen, ergeben sich in der klassischen organischen Chemie teilweise erhebliche Reaktivitätsunterschiede. So findet eine [2+2] Reaktion zweier Alkene selbst bei erhöhten Temperaturen nur unter zusätzlicher UV-Bestrahlung statt, während die [4+2] Reaktion eines Diens mit einem Alken bereits bei Raumtemperatur abläuft [52]. Dieses Verhalten kann auf Grundlage von Symmetrieüberlegungen erklärt werden [51]. Dazu betrachtet man, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO – engl. *highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO – engl. *lowest unoccupied molecular orbital*). Nach Woodward und Hofmann führen ungleiche Paritäten der bindenden  $\pi$ -Orbitale zu der im Fall einer [2+2]-Cycloaddition beobachteten deutlich verminderten Reaktivität im Vergleich zu [4+2] [51].

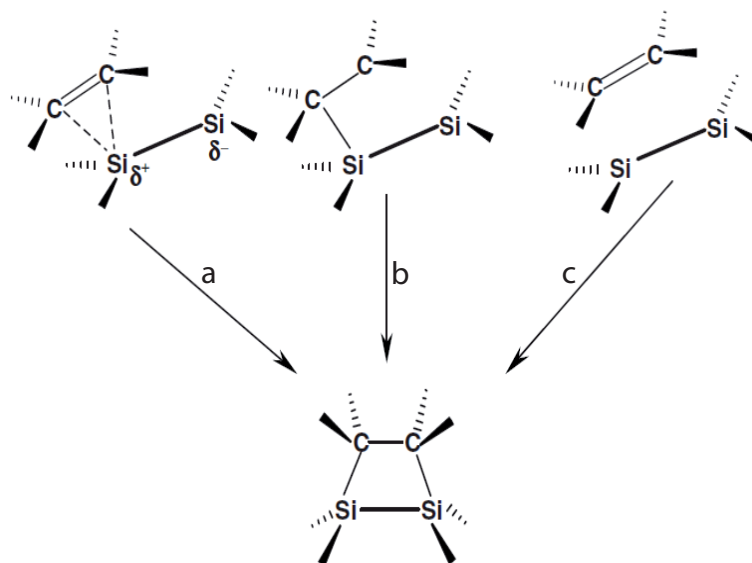
Auf der Si(001)-Oberfläche zeigt die [2+2] Reaktion verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe dagegen, obwohl aus klassischer Sicht eigentlich symmetrieverboten, eine unerwartet hohe Reaktivität. So geben Clemen und Mitarbeiter beispielsweise für Ethen



**Abbildung 2.5.:** Schematische Darstellung von (a) [2+2]- und (b) [4+2]-Cycloaddition nach Referenz [6].

auf Si(001) einen Haftkoeffizienten  $s_0 \approx 1$  an, was im Rahmen dieser Arbeit nochmals verifiziert werden konnte (vgl. Abschnitt 4.1.2) [53]. Die erhöhte Reaktivität des Dimers ist dabei größtenteils darauf zurückzuführen, dass die Si-Si-Bindung, wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, eben gerade nicht symmetrisch ist, sondern verkippt vorliegt und damit also keine klassische Doppelbindung darstellt. Die Asymmetrie des Dimers macht darüber hinaus einen mehrstufigen Adsorptionsprozess sehr wahrscheinlich. So fanden Liu und Hoffmann in ihren DFT-Rechnungen zunächst für die Adsorption von Acetylen auf Si(001) einen niedersymmetrischen Adsorptionspfad mit kleiner Aktivierungsenergie, bei welchem die Adsorption über einen  $\pi$ -komplexartigen Precursor und einen diradikalen Übergangszustand abläuft [54]. Verschiedene DFT-Rechnungen für die Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche führten zu vergleichbaren Zwischenzuständen [55–59]. In Abbildung 2.6 sind daher beispielhaft  $\pi$ -Komplex und diradikaler Übergangszustand der im klassischen Sinn symmetrieverbotenen [2+2] Cycloaddition für ein adsorbierendes Ethenmolekül gegenübergestellt.

Die asymmetrische Verkipfung der Si-Dimere und der damit einhergehende Ladungstransfer können also die deutlich erhöhte Reaktivität der [2+2] Adsorptionsprozesse auf Si(001) erklären. Darüber hinaus lässt sich aufgrund dieses annähernd zwitterionischen Charakters der Si(001)-Oberfläche eine weitere Analogie zu einer aus der organischen Chemie bekannten Klasse von Reaktionen ziehen, den elektrophilen beziehungsweise nukleophilen Reaktionen [6, 49]. Das höherliegende, elektronenreichere Dimeratom kann aus chemischer Sicht als Lewis-Base betrachtet werden, welches als Elektronendonator fungiert, während das elektronenärmere, tieferliegende Dimeratom eine Lewis-Säure darstellt [49]. Aus der organischen Chemie sind in diesem Kontext sogenannte *dative* beziehungsweise *koordinative Bindungen* bekannt, bei denen einer der Reaktionspartner beide Elektronen zur gemeinsamen Bindung beiträgt. Im Gegensatz zu kovalenten Bindungen sind dative Bindungen zwar ebenfalls an die Raumrichtungen der bindenden Orbitale gekoppelt, weisen dabei aber mitunter deutlich längere Bindungslängen auf [60]. Auch bei der Adsorption organischer Moleküle auf Si(001) werden solche dativen Bindungen einerseits als (metastabile) Endzustände, ande-



**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung nieder-symmetrischer Adsorptionspfade von Ethen auf einem Si-Dimer ausgehend von (a) einem  $\pi$ -Komplex und (b) einem diradikalen Zwischenzustand nach Referenz [59]. Zum Vergleich ist in (c) die symmetrieverbotene, konzertierte [2+2] Cycloaddition dargestellt.

rerseits auch als Zwischenzustände beobachtet. Beispielsweise kann der bereits diskutierte  $\pi$ -Komplex (Precursor) des Ethens am tieferliegenden Dimeratom in Abbildung 2.6(a) als dative Bindung angesehen werden, worauf unten noch näher eingegangen wird [55, 59]. Das Beispiel Ethen auf Si(001) verdeutlicht somit, dass sich pericyclische und elektrophile beziehungsweise nukleophile Reaktionen aufgrund der Zwischenstellung des Si-Dimers zwischen Doppelbindungs- und Zwitterionen-Charakter nicht klar voneinander abgrenzen lassen. Abhängig vom System dominiert eine der beiden Reaktionsklassen, oder ein komplexes Zusammenspiel aus beiden Reaktionsklassen führt zur richtigen Beschreibung des Adsorptionsprozesses.

### 2.3.2. Ausgewählte Beispielsysteme

In diesem Abschnitt sollen nun einige ausgewählte Beispiele zur Adsorption organischer Moleküle auf der Si(001)-Oberfläche vorgestellt werden, die in relativ nahem beziehungsweise direktem Bezug zu dieser Arbeit stehen. Ethen und Acetylen zählen dabei als einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Doppel- beziehungsweise Dreifachbindung wohl zu den am besten untersuchten organischen Molekülen auf der Si(001)-Oberfläche. Bei Trimethylamin handelt es sich dagegen um ein Molekül mit einem freien Elektronenpaar, das aufgrund dessen gewisse Analogien zu dem in dieser Arbeit untersuchten Tetrahydrofuran aufweist.

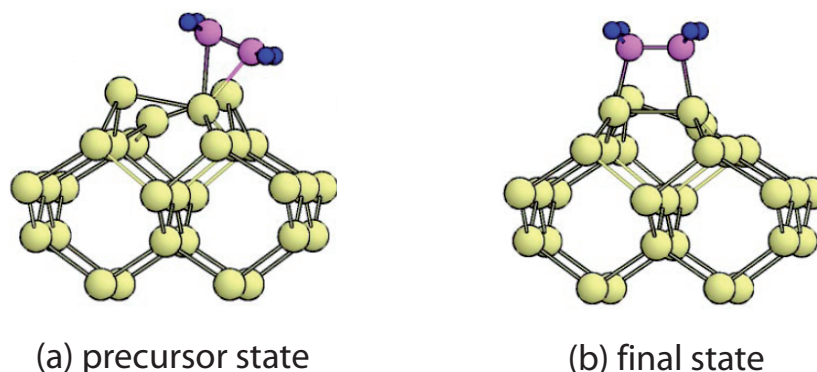
### Ethen / Doppelbindung

Da Ethen ( $C_2H_4$ ) das einfachste und kleinste einfach-ungesättigte organische Molekül darstellt, wird seine Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche auch als Modellsystem für die nicht-dissoziative Adsorption eines organischen Moleküls auf einer Halbleiteroberfläche betrachtet. Dementsprechend intensiv wurde die Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche über die letzten 25 Jahre sowohl in zahlreichen theoretischen Arbeiten [55–59, 61–68] als auch mit den verschiedensten experimentellen Methoden [53, 64, 68–84] untersucht, unter anderem mittels LEED [69], Temperatur-programmierter Desorption (TPD) [53, 71, 75], Photoelektronenspektroskopie (PES) [64, 75–77, 80, 81], Reflektionsanisotropiespektroskopie [68], Photoelektronenbeugung (PED – engl. *photoelectron diffraction*) [78, 79, 81], Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS – engl. *near edge X-ray absorption fine structure*) [76, 82], Elektronenenergieverlustspektroskopie ([HR]EELS – engl. [*high-resolution*] *electron energy loss spectroscopy*) [69, 73, 83] und STM [72, 81, 84].

Bis zu Beginn dieser Arbeit hatte sich in der Literatur die Vorstellung durchgesetzt, dass ein Ethenmolekül nicht-dissoziativ direkt auf einem Dimer adsorbiert. Dies wurde als die einzige Adsorptionsgeometrie angesehen. Die Elektronen der Doppelbindung des Ethenmoleküls bilden dabei mit den ursprünglich schwach  $\pi$ -artig gebundenen Elektronen des Dimers zwei neue  $\sigma$ -Bindungen aus. Die  $\sigma$ -Bindung des Dimers bleibt dagegen intakt, was zwischenzeitlich stark umstritten war [53, 61, 73, 85, 86].

Wie oben bereits diskutiert wurde, zeigt Ethen eine aus Sicht der klassischen organischen Chemie unerwartet hohe Reaktivität auf der Si(001)-Oberfläche, was auf die asymmetrisch verkippten Dimere und den damit einhergehenden Elektronentransfer zwischen den beiden Dimeratomen zurückgeführt werden konnte. Aus DFT-Rechnungen, die den Reaktionspfad während der Adsorption von Ethen auf Si(001) untersuchten, ergab sich, dass die Adsorption in einem mehrstufigen Mechanismus über einen  $\pi$ -komplexartigen Precursor abläuft, der beispielhaft in Abbildung 2.7(a) dargestellt ist [55–59]. Lu sowie Fan und Mitarbeiter beschreiben diesen Precursorzustand als dative Bindung aufgrund einer Hybridisierung des  $\pi$ -Elektronensystems des Ethens mit dem ungefüllten dangling-bond-Orbital  $D_{\text{down}}$  des tieferliegenden Dimeratoms [55, 57]. Die Abstände zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Ethens und diesem Si-Atom werden in beiden Arbeiten recht übereinstimmend zu 2.25 Å beziehungsweise 2.4 Å bestimmt [55, 57]. Diese Werte sind damit einerseits wesentlich kleiner als die addierten Van-der-Waals-Radien von Silizium und Kohlenstoff (3.8 Å) [87], das heißt, es handelt sich um einen chemisorbierten Zwischenzustand. Andererseits sind sie deutlich größer als die C-Si-Bindungen des Ethens im Endzustand [Abbildung 2.7(b)], die mit 1.95 Å angegeben werden [55, 57]. Die berechneten Bindungsenergien des Precursorzustandes liegen in einem Bereich zwischen 0.4 – 0.5 eV, die des Endzustandes bei etwa 1.9 eV [55–59]. Nur die von Lu berechnete Bindungsenergie des Precursors weicht mit 0.07 eV deutlich von den anderen DFT-Rechnungen ab [55].

Auch in einem der ersten Experimente zur Adsorption vom Ethen auf der Si(001)-Oberfläche wurde die Existenz eines mobilen Precursorzustandes beschrieben [53], was in zwei aktuelleren Tieftemperatur-Studien näher untersucht wurde [83, 84]. Diese Mobilität des Precursorzustandes wird für die Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit noch von Bedeutung sein.



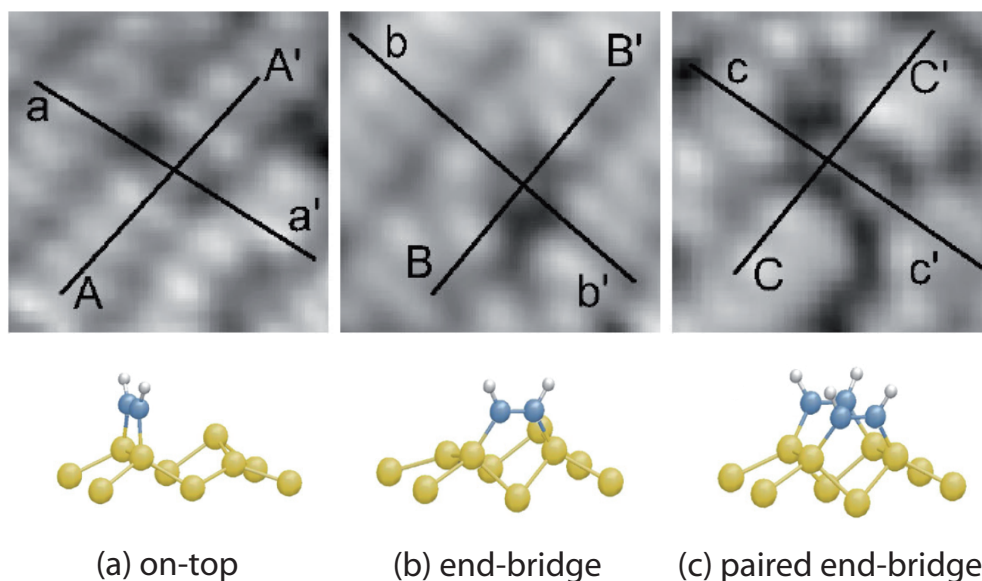
**Abbildung 2.7.:** Atomare Geometrien des Precursorzustandes (a) sowie des adsorbierten Endzustandes (b) von Ethen auf Si(001), die durch DFT-Rechnungen bestimmt wurden [56].

Darüber hinaus wird sich zeigen, dass die bisherige Beschreibung der Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche noch unvollständig war. Wie in Kapitel 4 näher ausgeführt wird, konnte unter anderem eine weitere Adsorptionsgeometrie identifiziert werden. Im Rahmen der Diskussion von Kapitel 4 wird auch nochmals näher auf die entscheidenden Beiträge aus der Literatur eingegangen.

### Acetylen / Dreifachbindung

Auch die Adsorption von Acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) auf der Si(001)-Oberfläche wurde in den letzten Jahren theoretisch [54, 56, 59, 61, 65, 88–98] und experimentell [70, 71, 76, 79, 90, 91, 95, 99–104] intensiv untersucht, vielfach in direkten Vergleichsstudien mit Ethen [56, 59, 61, 65, 70, 71, 76, 79]. Unter anderem kamen die folgenden experimentellen Techniken zum Einsatz: TPD [71, 99], HREELS [95], PES [76, 102], NEXAFS [76, 104], PED [79, 101, 102] und STM [90, 91, 100, 103].

Anders als bei Ethen wurden für Acetylen mehrere Adsorptionsgeometrien auf der Si(001)-Oberfläche identifiziert, deren Anzahl beziehungsweise Interpretation allerdings zwischenzeitlich umstritten war. Mittlerweile ist die in der Literatur weitgehend vertretene Meinung, dass Acetylen in zwei verschiedenen Konfigurationen auf der Si(001)-Oberfläche adsorbiert. Wie in den STM-Aufnahmen aus Referenz [90] in Abbildung 2.8 dargestellt ist, adsorbiert das Acetylenmolekül dabei entweder direkt auf einem Dimer [Abbildung 2.8(a)] oder aber auf zwei Atomen benachbarter Dimere in einer sogenannten *end-bridge* Konfiguration [Abbildung 2.8(b)]. In beiden Adsorptionsgeometrien werden zwei neue σ-Bindungen zwischen je einem Kohlenstoff und einem Si-Atom gebildet. Während dabei die σ-Bindung des Dimers intakt bleibt, bricht die Dreifachbindung des Acetylens und es bleibt eine Doppelbindung zurück. Die in Abbildung 2.8(c) dargestellte Adsorptionsgeometrie wurde zwischenzeitlich als eine zusätzliche tetra-σ-Adsorptionsgeometrie interpretiert. Bei dieser sollte demnach auch die Doppelbindung des Acetylens brechen und das Molekül dadurch vier σ-Bindungen mit zwei beteiligten Dimeren ausbilden [48, 79, 88, 91]. Alle neueren Rechnungen und Experimente



**Abbildung 2.8.:** STM-Topographien besetzter Zustände der verschiedenen beobachteten Adsorptionskonfigurationen des Acetylens auf der Si(001)-Oberfläche aus Referenz [90] sowie die zugehörigen schematischen Darstellung aus Referenz [98]. (a) wird identifiziert als die Adsorption eines Acetylenmoleküls direkt auf einem einzelnen Dimer. (b) zeigt dagegen eine sogenannte *end-bridge* Konfiguration, bei der das Molekül auf zwei Si-Atomen benachbarter Dimere adsorbiert ist. (c) wird als Paar von zwei nebeneinander adsorbierten *end-bridge* Konfigurationen interpretiert.

bestätigen allerdings die Interpretation von Kim und Mitarbeitern [90], dass es sich bei dieser Konfiguration um ein Paar von zwei nebeneinander adsorbierten *end-bridge* Konfigurationen handelt [92, 93, 95, 96, 98, 102, 104].

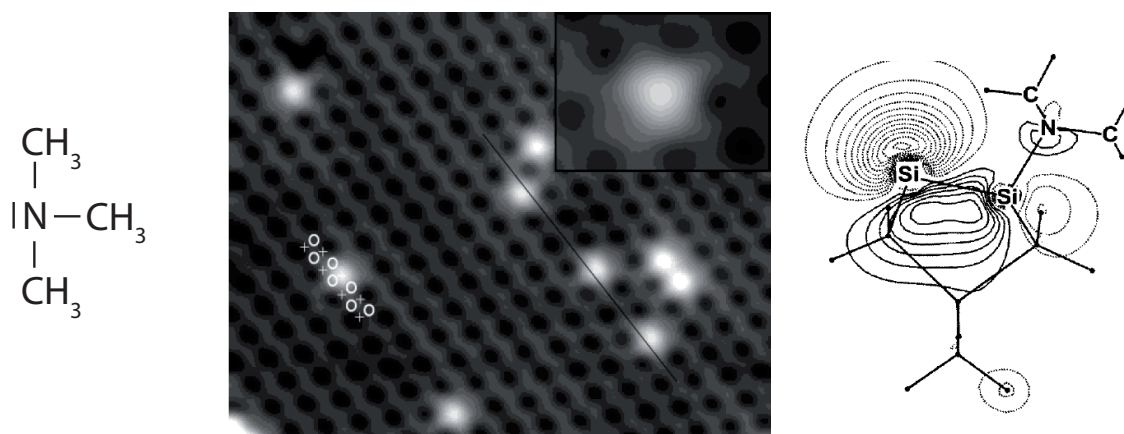
### Trimethylamin / Dative Bindung

Die Adsorption von Trimethylamin ( $C_3H_9N$ ) auf der Si(001)-Oberfläche soll hier ebenfalls kurz Erwähnung finden, da es einerseits ein Beispiel einer dativen Bindung mit der Si(001)-Oberfläche darstellt und andererseits aus chemischer Sicht gewisse Ähnlichkeiten zu dem in dieser Arbeit untersuchten Tetrahydrofuran ( $C_4H_8O$ ) gegeben sind. Wie Tetrahydrofuran kann Trimethylamin aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom als eine Lewis-Base betrachtet werden. Daher ist aus Sicht der organischen Chemie eine Reaktion mit dem tieferliegenden und elektronenärmeren Dimeratom zu erwarten, das als Lewis-Säure angesehen werden kann.

Die Adsorption von Trimethylamin auf Si(001) wurde theoretisch mittels DFT-Rechnungen [60, 105, 106] sowie experimentell unter anderem mit den folgenden Techniken untersucht: PES [60, 107], TPD [106], HREELS [107], Infrarotspektroskopie (FTIR – engl. *fourier transform infrared spectroscopy*) [105, 106] und STM [107, 108].

Tatsächlich konnte in den Adsorptionsexperimenten und DFT-Rechnungen für Probertemperaturen von 80 K und auch bei 300 K eine Adsorptionsspezies identifiziert werden, bei der





**Abbildung 2.9.:** Links: Valenzstrichformel des Trimethylamins. Mitte: STM-Topographie besetzter Zustände von einzelnen Trimethylaminmolekülen adsorbiert auf der Si(001)-Oberfläche bei Proben-temperaturen von 80 K aus Referenz [107]. Wie sich durch die  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der gekühlten Si(001)-Oberfläche gut beobachten lässt, sind die Moleküle jeweils über dem tieferliegenden Dimeratom lokalisiert. Rechts: Konturplot des HOMO-Orbitals des dativ gebundenen Trimethylamins auf dem verkippten Dimer [60].

das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit dem elektronenärmeren tieferliegenden Dimeratom eine dativ Bindung eingeht [60, 105–108]. Aus den STM-Aufnahmen besetzter Zustände der auf 80 K gekühlten Probe, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, lässt sich aus der vorliegenden  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur die Position des Moleküls an den tieferliegenden Dimeratomen eindeutig zuordnen [107, 108]. Allerdings kann aus den STM-Aufnahmen allein natürlich nicht auf die Art der Bindung geschlossen werden. In Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Experimenten (XPS – engl. X-ray photoelectron spectroscopy) werden bei 300 K jedoch N(1s)- und C(1s)-Linien mit unerwartet hohen Bindungsenergien beobachtet, die auf eine Art ionische Bindung, zumindest einen hohen Ladungstransfer zur Oberfläche, hindeuten [60]. In begleitenden DFT-Rechnungen konnte dies dadurch erklärt werden, dass der elektronenreiche Stickstoff sein freies Elektronenpaar für die Bindung mit dem elektronenärmeren Dimeratom zur Verfügung stellt, während die beiden  $\pi$ -artig gebundenen Elektronen des Dimers am höherliegenden Dimeratom verbleiben. Dies kommt einem Ladungstransfer aus dem Molekül in Richtung der Oberfläche gleich, was in den XP-Spektren dann zu der relativ starken chemischen Verschiebung von etwa 3 eV führt [60]. Die dativ gebundene Adsorptionskonfiguration des Trimethylamins ist jedoch nur ein metastabiler Zwischenzustand. Bereits bei 300 K werden sowohl in den XP-Spektren als auch in den FTIR-Messungen neben den dativen Konfigurationen auch dissoziierte Adsorptionsspezies identifiziert, bei der sich eine Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ) abspaltet und am gegenüberliegenden Dimeratom adsorbiert [60, 105, 106]. Während bei 300 K etwa 15 % der Moleküle dissoziiert vorliegen, steigt der Anteil deutlich mit höheren Proben-temperaturen an [60]. Aus den DFT-Rechnungen wurde die entsprechende Energiebarriere zwischen dativ gebundenem Zwischenzustand und dissoziiertem Endzustand zu etwa 2.2 eV bestimmt [60, 105].

### 2.3.3. Zusammenstellung der verwendeten Adsorbate

In dieser Arbeit wird die Adsorption von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche untersucht. Die geometrische Struktur der verschiedenen Adsorbate ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Ethen ist bei Standardbedingungen ein farbloses, brennbares, süßlich riechendes Gas mit der Summenformel  $C_2H_4$ . Es ist das einfachste Alken, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, deren Bindungslänge 133 pm beträgt. Aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome ist das Molekül planar [Abbildung 2.10(a)].

Cyclooctin mit der Summenformel  $C_8H_{12}$  ist bei Standardbedingungen eine farblose Flüssigkeit mit einem charakteristischen, außerordentlich intensiven, anhaltend unangenehmen Geruch. Wegen der eigentlich linearen Geometrie der beiden  $sp$ -hybridisierten C-Atome der Dreifachbindung und ihrer zwei Nachbarn ist der Molekülring sehr stark verspannt [Abbildung 2.10(b)]. Gegenüber dem normalen langkettigen Octin ergibt sich eine um etwa 42 kJ/mol höhere Hydrierwärme für Cyclooctin [109], was einer zusätzlichen Energie von etwa 0.4 eV pro Molekül entspricht. Rechnungen geben die Energie aufgrund der Verspannung des Ringes sogar mit 77 kJ/mol an [110]. Cyclooctin ist daher das kleinste bei Raumtemperatur stabil vorliegende Cycloalkin, da alle kleineren Ringe aufgrund einer noch größeren Verspannung bei Raumtemperatur bereits polymerisieren und in Reinform höchstens eine sehr kurze Lebensdauer haben [111].

Tetrahydrofuran ist bei Standardbedingungen ein flüssiges, farbloses, brennbares, etherisch riechendes, organisches Lösungsmittel mit der Summenformel  $C_4H_8O$ , das nur Einfachbindungen aufweist. Es handelt sich um einen cyclischen Ether, dessen einzige funktionelle Gruppe das Sauerstoffatom mit seinen beiden freien Elektronenpaaren ist [Abbildung 2.10(c)].

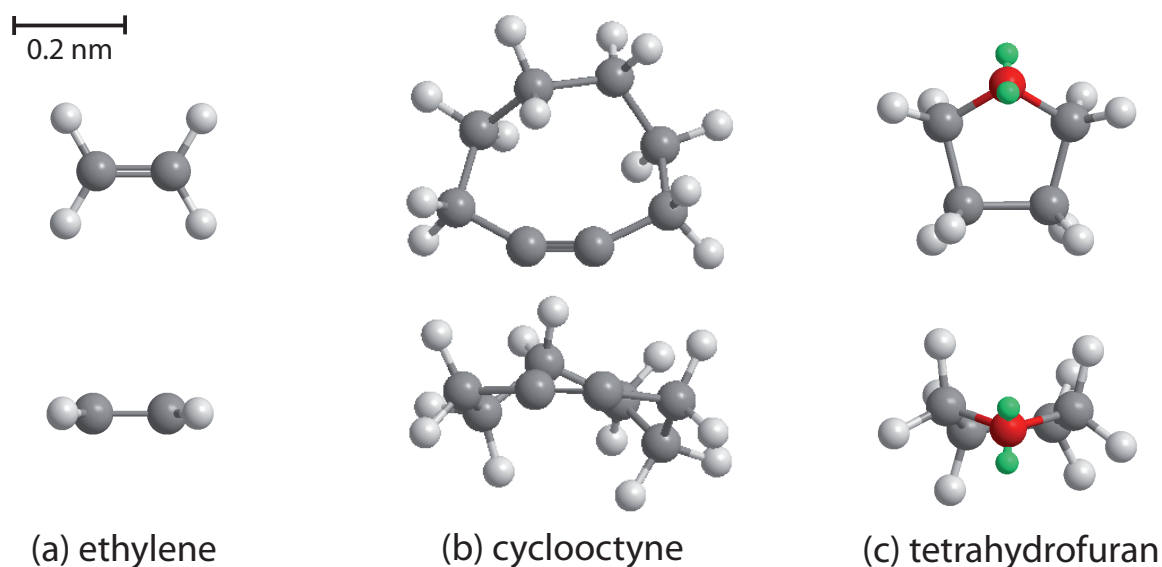
Auf weitere Eigenschaften der verschiedenen Adsorbate, die insbesondere für die Adsorptionsexperimente von Belang sind, wird in Abschnitt 3.5 näher eingegangen.

## 2.4. Adsorption von Wasserstoff auf Si(001)

Wasserstoff auf Silizium kann aufgrund umfangreicher Studien zu Adsorption, Desorption und Diffusion als Modellsystem für Oberflächenreaktionen auf Halbleiteroberflächen angesehen werden [14, 112–115]. Die dissoziative Adsorption von  $H_2/Si(001)$  gilt dabei nicht nur als der Prototyp einer aktivierten chemischen Reaktion auf einer Halbleiteroberfläche, sondern zeigt teilweise drastische platzspezifische Reaktivitätsunterschiede an Stufen der Oberfläche und an voradsorbierten Wasserstoff-Konfigurationen. Allein aus diesem Grund scheint es daher sinnvoll, die Adsorption von Wasserstoff auf Si(001) in der vorliegenden Arbeit zur platzspezifischen Adsorption organischer Moleküle zumindest kurz zu beleuchten. Darüber hinaus werden verschiedene Wasserstoffbedeckungen im Lauf der Arbeit genutzt, um die platzspezifische Reaktivität der organischen Moleküle an von Wasserstoff induzierten Störstellen zu untersuchen.

Die Struktur der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche ist für zwei unterschiedliche Bedeckungen in Abbildung 2.3 schematisch gezeigt. Eine Monolage (1 ML) ist dabei als



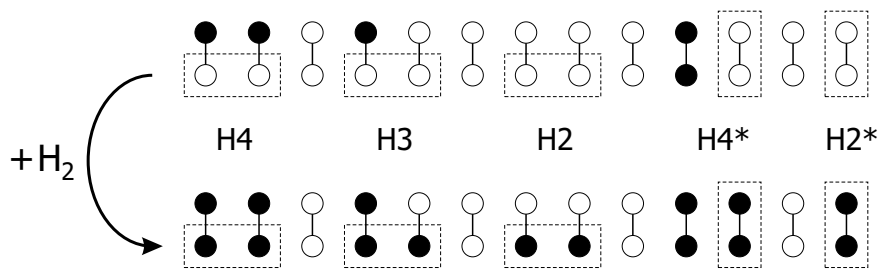


**Abbildung 2.10.:** Die geometrische Struktur von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran in jeweils zwei verschiedenen Ansichten. Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome weiß, Sauerstoff rot sowie die beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs grün dargestellt.

ein Wasserstoffatom pro Siliziumatom definiert. Für Bedeckungen  $\leq 1$  ML adsorbiert der Wasserstoff in der Monohydridphase, in der jedes Oberflächenatom nur einen Adsorptionsplatz für ein Wasserstoffatom bietet und somit die  $\sigma$ -artige Dimerbindung erhalten bleibt [112, 116]. Für höhere Bedeckungen  $> 1$  ML kommt es teilweise zum Aufbrechen der Dimerbindungen und zur Adsorption in Form von Dihydriden, also zwei Wasserstoffatomen, die an einem Si-Atom gebunden sind [117–120].

Bei seiner Adsorption sättigt der Wasserstoff das verbliebene dangling bond des Substratatoms ab. Der damit einhergehende Bruch der  $\pi$ -artigen Bindung zwischen den Dimeratomen hebt dabei einerseits die asymmetrische Verkipfung des Dimers auf [118], weshalb sich für die vollständig mit Wasserstoff bedeckte Si(001)-Oberfläche auch bei tiefen Temperaturen eine  $2 \times 1$ -Überstruktur beobachten lässt [112]. Andererseits wird dadurch die Si-Si-Bindung geschwächt, weshalb es nach theoretischen Rechnungen zu einer Vergrößerung der Dimerbindungslänge um circa  $0.1 - 0.2 \text{ \AA}$  kommt [121, 122]. Für den Bruch der  $\pi$ -artigen Bindung beziehungsweise für die Ladungsumverteilung muss eine Energie von etwa  $0.3 \text{ eV}$  aufgewendet werden. Daher sind im Submonolagenbereich zwei nur mit jeweils einem Wasserstoffatom besetzte Dimere energetisch ungünstiger als ein Dimer, das mit zwei Wasserstoffatomen besetzt ist; der Wasserstoff liegt im thermischen Gleichgewicht deshalb bevorzugt an einem Dimer gepaart vor [123–128].

Atomarer Wasserstoff adsorbiert mit einem Anfangshaftkoeffizient  $s_0 \approx 1$  auf der Si(001)-Oberfläche. Bis etwa  $500 \text{ K}$  sind die adsorbierten Wasserstoffatome immobil auf der Oberfläche und diffundieren erst bei höheren Temperaturen bevorzugt entlang der Dimerreihe [129–131]. Dadurch kommt es bei Raumtemperatur für Bedeckungen kleiner als  $1 \text{ ML}$  zur statistischen Verteilung der adsorbierten Wasserstoffatome, dagegen bei höheren Substrattemperatu-

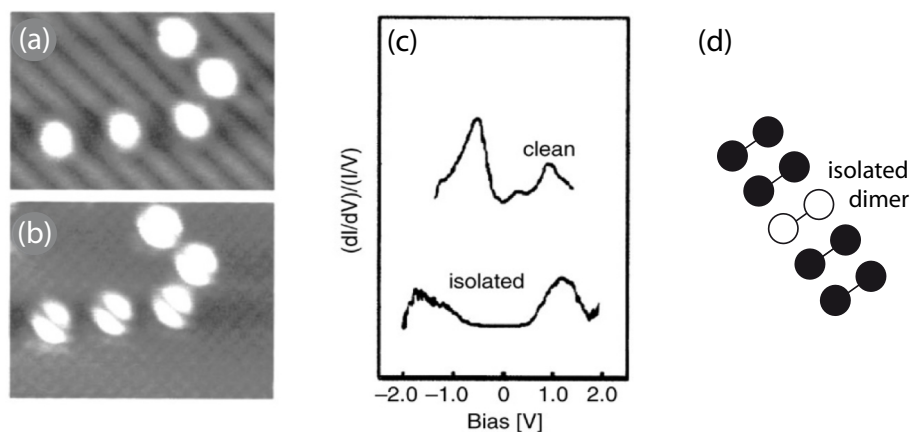


**Abbildung 2.11.:** Darstellung der möglichen Adsorptionsgeometrien und Reaktionspfade der Adsorption von  $H_2$  auf einer teilweise mit atomarem Wasserstoff vorbedeckten Si(001)-Oberfläche aus Referenz [14]. Wasserstoffbesetzte Oberflächenatome sind dunkel gezeichnet, unbesetzte Plätze hell. Die mit Stern versehenen Reaktionspfade verlaufen über Intradimer-, die übrigen über Interdimer-Pfade.

ren, aufgrund des oben diskutierten Energiegewinns von 0.3 eV, vermehrt zur Paarung von zwei Wasserstoffatomen auf einem Dimer [123–128].

Die dissoziative Adsorption molekularen Wasserstoffs unterscheidet sich fundamental von der Adsorption atomaren Wasserstoffs. So zeigt die dissoziative Adsorption von  $H_2$  auf der sauberen Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur einen nicht messbaren Haftkoeffizienten  $s < 10^{-10}$ , was einer hohen Adsorptionsbarriere entspricht [132, 133]. Erst für höhere kinetische Energien der Moleküle oder höhere Substrattemperaturen stellen sich größere Haftkoeffizienten ein [134, 135]. Dieses Adsorptionsverhalten des molekularen Wasserstoffs kann durch das Modell des phononenassistierten Haftens erklärt werden [133, 136]. Dabei ist die Adsorptionsbarriere stark an die Gitterstruktur gekoppelt. Bei höheren Oberflächentemperaturen werden Oberflächenphononen angeregt, das heißt, es kommt zu thermisch angeregten Gitterverzerrungen. Diese weisen zum Teil eine deutlich reduzierte Barriere auf, die dementsprechend zu einer breiten Verteilung möglicher Adsorptionsbarrieren führen. Die durch Phononen erzeugten Adsorptionspfade mit kleiner Adsorptionsbarriere ermöglichen die dissoziative Adsorption langsamer  $H_2$ -Moleküle. Analog dazu kann der Wasserstoff über die gleichen niedrigen Barrieren rekombinativ desorbieren, die freiwerdende Energie verbleibt im Gitter. Dies wurde in Desorptionmessungen gezeigt, bei denen desorbierte  $H_2$ -Moleküle mit relativ kleinen Translationsenergien im Bereich 0.2 – 0.4 eV gemessen wurden [114, 137, 138].

Experimente an gestuften und an wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberflächen ergaben auch an diesen statisch induzierten Störungen der Oberfläche im Vergleich zur sauberen Oberfläche teilweise stark erhöhte Haftkoeffizienten [131, 135, 139, 140]. In Abbildung 2.11 sind die möglichen Adsorptionsplätze von  $H_2$  auf Si(001) für eine teilweise Vorbedeckung mit atomarem Wasserstoff gezeigt. Biedermann und Mitarbeiter ermittelten mit dem STM den Haftkoeffizienten der als H4 bezeichneten Konfiguration bei Raumtemperatur zu  $s = (8 \pm 2) \times 10^{-4}$ , während sie gleichzeitig für die Intradimer-Konfiguration H4\* keinen erhöhten Haftkoeffizienten feststellen konnten [131]. Die H4-Konfiguration stellt damit den reaktivsten Adsorptionsplatz dar, gefolgt von den  $D_B$ -Stufen und der H3-Konfiguration, die im Gegensatz zur H4-Konfiguration eine kleine Barriere aufweisen [140]. Die H2-Konfiguration ist die am wenigsten reaktive Interdimer-Konfiguration [140]. Sie entspricht der Adsorption auf



**Abbildung 2.12.:** Messungen an isolierten Dimeren aus Referenz [142]. Die STM-Bilder der besetzten (a) beziehungsweise unbesetzten (b) Zustände zeigen isolierte Dimere auf einer ansonsten fast vollständig bedeckten Si(001)-Oberfläche. In (c) sind die gemittelten STS-Daten, gemessen an isolierten Dimeren denen der sauberen Si(001)-Oberfläche gegenübergestellt. In (d) ist die Situation schematisch dargestellt.

der sauberen Oberfläche, deren Haftkoeffizient bereits oben diskutiert wurde. Intradimer-Adsorption über den  $H_2^*$  Pfad wurde nicht beobachtet. Es laufen also alle Adsorptionsprozesse von  $H_2/Si(001)$  über Interdimerpfade ab. Aus den Haftkoeffizienten und ihrer Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Moleküle lassen sich die jeweiligen Adsorptionsbarrieren der unterschiedlichen Konfigurationen ermitteln. So handelt es sich bei der H4-Konfiguration um einen barrierelosen Reaktionspfad, bei der  $D_B$ -Stufe, der H3- und der H2-Konfiguration dagegen um aktivierte Adsorptionsprozesse mit Adsorptionsbarrieren von 0.08 eV, 0.19 eV und  $\geq 0.6$  eV [140]. Im Fall der aktivierten Adsorption von  $H_2$  auf Si(001) wird durch die lokale Störung der Oberfläche also die mittlere Adsorptionsbarriere erniedrigt. Dies wird insbesondere der höheren Reaktivität der dangling bonds an den teilweise reagierten Dimeren zugeschrieben, die durch eine erhöhte Zustandsdichte am Fermi-niveau hervorgerufen wird [140, 141]. Der Einfluss dieser wasserstoffinduzierten dangling-bond-Konfigurationen H3 und H4 wird im Verlauf dieser Arbeit auch für die organischen Moleküle Cyclooctin und Ethen untersucht. Die Experimente dienen dabei einerseits dem besseren Verständnis des jeweiligen Adsorptionsprozesses. Andererseits ist von eher generellem Interesse, ob die hier diskutierten Konzepte der platzspezifischen Reaktivität von einer aktivierten, dissoziativen Adsorption auch auf eine barrierelose, nicht-dissoziative Adsorption, wie beispielsweise im Fall von Ethen, übertragen werden können.

Neben den H3- und H4-Konfigurationen bei kleinen Wasserstoffvorbedeckungen bietet sich auch die fast vollständig mit Wasserstoff bedeckte Si(001)-Oberfläche zur Erforschung der platzspezifischen Reaktivität beziehungsweise des Adsorptionsverhaltens an. So kann beispielsweise untersucht werden, inwieweit die Änderungen der elektronischen und geometrischen Struktur eines „isolierten“ Dimers Auswirkungen auf die Reaktivität haben. Wie in

Abbildung 2.12 dargestellt, handelt es sich bei diesen speziellen Adsorptionsplätzen um einzelne unreaktierte Dimere, die von einer ansonsten fast vollständig mit Wasserstoff bedeckten Oberfläche umgeben sind. Selbst bei Probertemperaturen von 120 K werden diese isolierten Dimere in den STM-Aufnahmen symmetrisch aufgelöst und in STS-Messungen wird eine verglichen mit unreaktierten Dimeren der sauberen Oberfläche stark veränderte elektronische Struktur beobachtet. Wie die STS-Messungen am isolierten Dimer in Abbildung 2.12(c) zeigen, sind die besetzten und unbesetzten Zustände des isolierten Dimers verglichen mit dem Spektrum eines sauberen Dimers von der Fermikante weg verschoben [142]. In Abschnitt 4.1.2 wird exemplarisch die Adsorption von Ethen an isolierten Dimeren untersucht.

Die vollständig wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberfläche eignet sich zudem, die prinzipielle Reaktivität eines Adsorbats zu untersuchen. Da es bei einer Reaktion auf den wasserstoffbedeckten Teilen zu komplexeren Umordnungsprozessen oder Folgereaktionen wie beispielsweise Desorption von  $H_2$  kommen sollte, wird hier eine Reaktion nur für sehr reaktive Moleküle wie beispielsweise Cyclooctin erwartet (vgl. Abschnitt 5.1.2).

## 3. Experimentelles

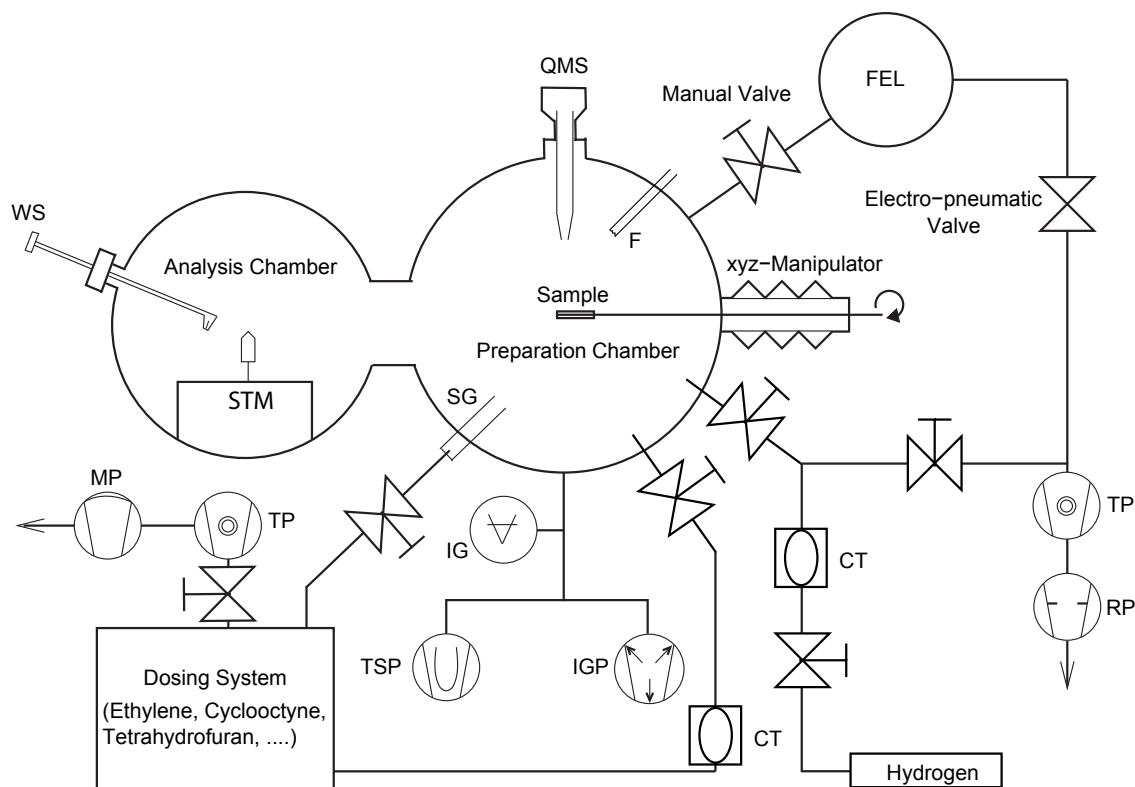
In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen der vorliegenden Arbeit näher beschrieben. Zunächst werden die Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur sowie Aufbau und Funktion des verwendeten Rastertunnelmikroskops vorgestellt. Anschließend werden Herstellung beziehungsweise Präparation von STM-Spitzen und Siliziumproben beschrieben und die Adsorptionsexperimente und -systeme dargestellt. Insbesondere wird auf die Bestimmung der Haftkoeffizienten eingegangen.

### 3.1. UHV-Apparatur

Die verwendete UHV-Apparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es handelt sich dabei um ein kommerzielles System der Firma OMICRON, das aus einer Analysekammer mit einem OMICRON VT SPM für STM-Messungen bei variablen Temperaturen und einer etwas größeren Präparationskammer zur Probenpräparation besteht. Gepumpt wird die Apparatur mittels Ionengetterpumpe (IGP), Titansublimationspumpe (TSP), Turbomolekularpumpe (TP) sowie Drehschieberpumpe (RP – engl. *rotary vane pump*). Diese Kombination von Pumpen ermöglicht einen Basisdruck  $< 1 \times 10^{-10}$  mbar. Die Bayard-Alpert Druckmessröhre (IG – engl. *ionization gauge*) befindet sich im unteren Bereich der Präparationskammer. Durch ein elektro-pneumatisches Plattenventil können Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe von der Kammer abgekoppelt werden. Dies ist insbesondere während der STM-Messung wichtig, bei der diese Pumpen meistens beide abgeschaltet werden, um störende Schwingungen zu vermeiden. Um für bestimmte Experimente die Turbomolekularpumpe weiterlaufen zu lassen und nur die Drehschieberpumpe auszuschalten, ist zusätzlich ein manuelles Ventil zwischen diesen beiden Pumpen eingebaut.

Proben- und Spitzenhalter können über eine Schleuse (FEL – engl. *fast entry lock*) ein- und ausgeschleust werden. Mittels eines magnetischen Transferstabs gelangen die Halter von der Schleuse auf den in  $xyz$ -Richtung verschiebbaren Manipulator, der zusätzlich um die  $z$ -Achse gedreht werden kann. Mit dem Manipulator können Proben- und Spitzenhalter in die Analysekammer gefahren und dort mit Hilfe eines Greifers (WS – engl. *wobble stick*) ins STM eingesetzt werden. Auf dem Manipulator wird die Probe vor jeder STM-Messung präpariert, was in Abschnitt 3.4 detailliert beschrieben wird. Zur Präparation wasserstoffvorbedeckter Oberflächen kann molekularer Wasserstoff über ein Feindosierventil zugeführt werden. Eine Kühlfalle (CT – engl. *cold trap*), die mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird, dient dem Ausfrieren von Fremdgasen, die in kleinen Mengen als Verunreinigungen vorliegen können, wie z.B. Wasser. Der molekulare Wasserstoff kann in der Präparationskammer an einem heißen Wolframfilament (F) zu atomarem Wasserstoff dissoziiert werden.

### 3. Experimentelles



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung der UHV-Apparatur. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Zur Dosierung der anderen Gase steht ein Dosiersystem mit separater Turbomolekular- und Membranpumpe (MP) zur Verfügung, in dessen vier Glaskolben verschiedene Gase, wie zum Beispiel Ethen und Argon, bei Drücken von etwa 100 – 500 mbar gelagert werden. Diese Gase können über Feindosierventile entweder direkt über eine weitere Kühlfalle in die Präparationskammer oder im Fall von Argon zu einer Ionenkanone (SG – engl. *sputter gun*) geleitet werden. Letzteres wird in dieser Arbeit nur bei der Präparation der STM-Spitzen mittels Ionenbeschuss benötigt (vgl. Abschnitt 3.3). Für die Dosierung der bei Raumtemperatur flüssig vorliegenden organischen Moleküle Cyclooctin und Tetrahydrofuran sowie im Fall von Wasser wird an das Dosiersystem eine Glasküvette angeflanscht, in der die jeweilige Flüssigkeit gelagert wird. Die Glasküvette wird im Fall von Cyclooctin und Tetrahydrofuran in einem Isopropanol-Bad mittels eines Kryostaten auf circa  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Aufgrund des dadurch verminderten Dampfdrucks der Flüssigkeiten erleichtert dies einerseits die vor jeder Dosierung durchgeführten Spülzyklen, bei denen die Gasphase über der Flüssigkeit mehrmals abgepumpt wird. Im Fall von Cyclooctin wird durch das Kühlen andererseits die Reaktivität des Moleküls mit sich selbst und eine damit verbundene Polymerisierung verlangsamt. Auf die Eigenschaften der verschiedenen Gase beziehungsweise Flüssigkeiten sowie auf Details bezüglich ihrer Dosierung wird in Abschnitt 3.5 noch genauer eingegangen.

Restgasanalyse kann mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) durchgeführt werden. Das System wird bei einem Umbau mit gasförmigem Stickstoff belüftet und nach erneutem Evakuieren über einen Zeitraum von 24 bis 48 Stunden bei Temperaturen von etwa 160 °C ausgeheizt. Auf diese Weise wird der Basisdruck  $< 1 \times 10^{-10}$  mbar spätestens einen Tag nach Beenden des Ausheizens wieder erreicht.

## 3.2. Rastertunnelmikroskop

Aufbauend auf die allgemeine Einführung in die Rastertunnelmikroskopie in Abschnitt 2.1 sollen hier mehr technische Aspekte und die wichtigsten Komponenten des verwendeten Rastertunnelmikroskops vom Typ VT SPM der Firma OMICRON zusammengefasst werden.

Das VT SPM kann bei variabler Proben temperatur von 25 K bis nominell 1500 K betrieben werden. Dazu ist eine Kühlung mit flüssigem Helium sowie eine Widerstandsheizung vorgesehen. In der vorliegenden Arbeit wurden nur STM-Experimente bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen durch Kühlung mit flüssigem Helium durchgeführt. Zur Kühlung wird die Probe mit einem Kühlblock aus Kupfer eingeklemmt, um die Wärme über Kupferlitzen zum Durchflußkryostaten abzuführen. Wie später noch diskutiert wird, werden mit dem in dieser Arbeit verwendeten Silizium-Probenhalter dadurch Proben temperaturen von etwa 50 K erreicht.

Die STM-Elektronik steht in direkter Verbindung mit einem Messrechner und wird über diesen mittels der Software SCALA PRO 5.0 gesteuert. Für den Scanmodus stehen im Prinzip zwei unterschiedliche Messmethoden zur Verfügung: Im Konstant-Höhe-Modus wird der Tunnelstrom bei fester  $z$ -Position der Spitze als Funktion der  $xy$ -Position gemessen. Für flache Oberflächen bietet dieser Messmodus den Vorteil sehr hoher Scangeschwindigkeiten. Im Konstant-Strom-Modus wird die  $z$ -Position der Spitze durch eine Rückkopplung so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Das Messsignal ist dann nicht mehr der Tunnelstrom selbst, sondern die  $z$ -Position der Spitze, die sich aus der am Piezokristall anliegenden Spannung ergibt. Letztere Messmethode kommt in der vorliegenden Arbeit ausschließlich zur Anwendung, da sie den Vorteil hat, dass die Spitze immer in einem sicheren Abstand zur Probe gehalten wird. So wird einerseits vermieden, dass es bei Stufen oder anderen Unebenheiten zu einem mechanischen Kontakt zwischen Probe und Spitze kommt. Andererseits erleichtert diese Messmethode auch die Interpretation der STM-Aufnahmen, da diese bei konstant gehaltenem Tunnelstrom jeweils einem Konturplot konstanter Ladungsdichte entsprechen, wie in Abschnitt 2.1.2 bereits diskutiert wurde.

Zum Schutz vor unerwünschten Schwingungen ist das STM in der Analyse kammer an Federn aufgehängt, die mittels Wirbelstrombremsen gedämpft werden. Weiterhin ist auch der restliche Aufbau schwingungsarm gelagert. Die Vakuumapparatur selbst steht auf einem vom übrigen Fußboden isolierten Standplatz direkt auf dem Fels des Marburger Schloßberges, weshalb keine aktive Schwingungskopplung zur Unterdrückung von Gebäudeschwingungen notwendig ist. Während der Messung werden nicht benötigte Pumpen und gegebenenfalls auch die Klimaanlage ausgeschaltet.



Aufgrund thermischer Schwankungen und Temperaturgradienten kommt es zwischen Probe und Spitze zu thermischem Drift in der  $xy$ -Ebene. Des Weiteren können Instabilitäten des Piezoscanners zu einem Drift führen. Zur Kompensation des  $xy$ -Drifts besitzt die STM-Elektronik die Möglichkeit einer Driftkorrektur. Diese Korrektur wirkt dem Drift entgegen, indem die Spitze in dem Maße nachgeführt wird, wie die Probe im unkorrigierten Fall unter der Spitze wegdriften würde. Bei Probertemperaturen von 300 K kann auf diese Weise der Drift um etwa eine Größenordnung auf etwa  $0.03 \text{ \AA/s}$  reduziert werden [143].

### 3.3. Präparation der STM-Spitze

Um atomare Auflösung in der Rastertunnelmikroskopie zu erreichen, sind sehr gute, möglichst einatomig abschließende und stabile Spitzen zwingend notwendig. Neben kommerziell erworbenen Spitzen wurden in der vorliegenden Arbeit auch eigene elektrochemisch-geätzte Wolframspitzen hergestellt und verwendet. Dazu wurde ein entsprechender Aufbau zum elektrochemischen Ätzen konstruiert, angelehnt an einen vorhandenen Aufbau in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Witte. Ein in Aceton gereinigter Wolframdraht (Reinheit: 99.9 %, Durchmesser 0.3 mm) wird dabei in 2-molarer Natronlauge so lange elektrochemisch geätzt, bis das in der Lauge eingetauchte Reststück schließlich abfällt. Damit der Ätzstrom daraufhin so schnell wie möglich abgeschaltet und an der frisch entstandenen Spitze nicht weiter geätzt wird, wurde in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Physik eine entsprechende Abschalt elektronik weiterentwickelt, die den Strom innerhalb von 30 ns vollständig abschaltet. Die frisch geätzte Spitze wird anschließend in heißem, destilliertem Wasser geschwenkt und mit Ethanol abgespült, um etwaige Laugenreste vollständig zu entfernen. Anschließend wird die Spitze in den Spitzenträger gesetzt und dort festgeklemmt. Der Spitzenträger selbst wird mit einem OMICRON Standard-Spitzenhalter über die Schleuse in die UHV-Kammer eingeschleust.

In der Kammer werden sowohl kommerzielle als auch selbst geätzte Spitzen mit ihrem Halter zunächst einige Stunden bei Temperaturen von etwa  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  auf dem Manipulator ausgegast. Durch einen neu konzipierten Spitzenhalter ist es außerdem möglich, die STM-Spitzen im UHV mit Argonionen zu beschießen, um so Form und Qualität der Spitze an ihrem Ende möglichst positiv zu beeinflussen. Der OMICRON Standard-Spitzenhalter ließ durch die Orientierung der Spitze im Halter eine solche Sputter-Behandlung bisher nicht zu. Für die selbst geätzten Spitzen hat sich ein standardmäßiger Sputterzyklus von 60 Minuten bei einem Druck von  $p \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  und einer Ionenenergie von  $E \approx 1 \text{ keV}$  und ein anschließendes Ausheizen bewährt. Typische Methoden zur Verbesserung der Auflösung während des Experimentes sind Scans bei höherer Tunnelspannung und/oder Tunnelstrom sowie kurzzeitiges Annähern der Spitze durch schnelle Vergrößerung des Solltunnelstroms.

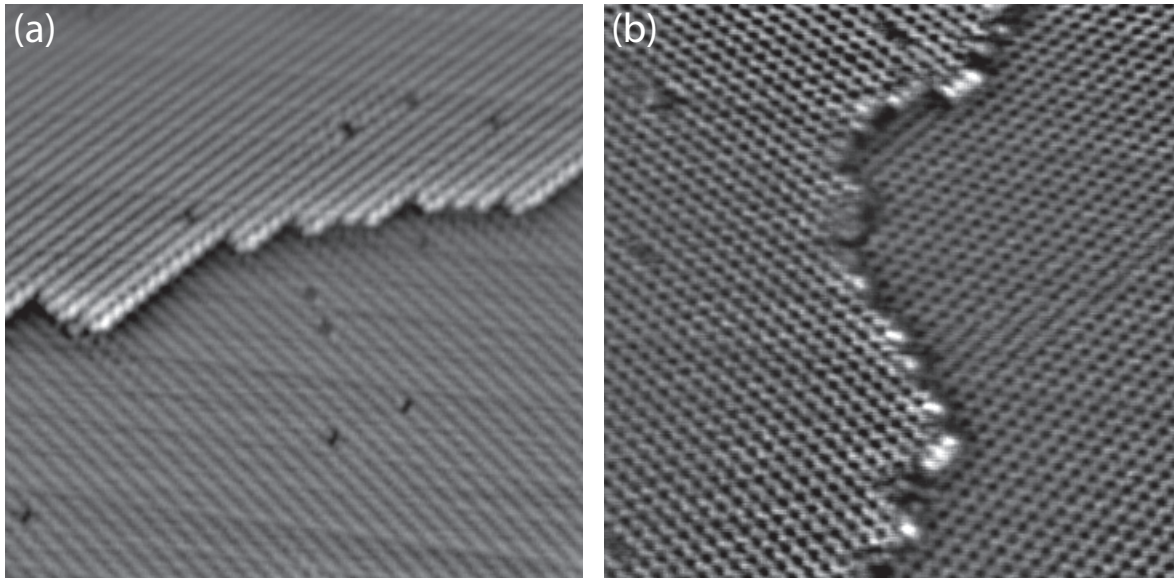


### 3.4. Proben-Präparation

Die Siliziumproben werden aus kommerziell erhältlichen Siliziumwafern einer Dicke von 0.6 mm gebrochen (VIRGINIA SEMICONDUCTORS, typischer spezifischer Widerstand  $\rho = (6 - 12) \Omega \text{ cm}$ , n-dotiert). Die Abweichung zur kristallografischen Vorzugsrichtung der nominal glatten Oberflächen ist vom Hersteller mit  $\pm 0.25^\circ$  angegeben. Die Probengröße beträgt ungefähr  $10 \times 1 \text{ mm}^2$ . Um eine Kontamination mit Nickel und Kohlenstoff zu vermeiden, ist der Probenhalter, auf dem die geschnittene Siliziumprobe befestigt wird, komplett aus den Materialien Tantal, Molybdän sowie Marcor-Glaskeramik aufgebaut. Der Silizium-Probenhalter verfügt über zwei elektrisch isolierte Kontaktflächen, die nur über die Probe elektrisch verbunden sind und über die auf dem Manipulator und im STM mittels zweier Kontaktbesen sowohl Heiz- als auch Tunnelkontakt hergestellt werden.

Die Präparation sauberer Silizium-Oberflächen ist in unserer Arbeitsgruppe gut etabliert und soll hier nur kurz zusammengefasst werden: Vor der ersten Präparation einer neu eingeschleusten Probe wird der Probenhalter in der Präparationskammer zunächst für einige Stunden durch ein geheiztes Wolframfilament, das direkt unter der Bodenplatte des Probenhalters auf dem Manipulator sitzt, auf Temperaturen von etwa 700 K erhitzt. Dazu wird die Heizleistung des Filaments in mehreren Stufen schließlich bis auf 30 W erhöht. Der gesamte Manipulatorkopf samt Probenhalter und Probe werden auf diese Weise ausgegast. Da sich auch bei der späteren Präparation der Probe sowohl Probenhalter als auch Manipulatorkopf mit erwärmen und sich von dort desorbierende Fremdatome auf der Probe absetzen könnten, ist ein ausreichend langes Ausgasen eine Grundvoraussetzung für eine gut präparierte Probe.

Nach dem Ausgasen des Manipulatorkopfes wird die Probe mittels Widerstandsheizung zunächst über Nacht bei einem Direktstrom von 0.5 A auf Temperaturen von etwa 900 K geheizt. Am nächsten Tag wird der Strom auf 1 A erhöht und dort so lange bei Temperaturen von etwa 1000 K gehalten, bis ein merklicher Druckabfall zu beobachten ist. Nach diesem Ausgasen von Manipulator, Probenhalter und Probe beginnt die eigentliche Präparation mittels kurzer Heizzyklen zu immer höheren Temperaturen bis zu maximal etwa 1300 K. Diese sind notwendig, um die anfangs vorhandene Oxidschicht zu entfernen. Im weiteren Verlauf der Experimente können so auch die Adsorbate selbst beziehungsweise Kohlenstoffverunreinigungen, die möglicherweise durch eine Dissoziation entstehen, wieder entfernt werden. Mehrmalige Heizzyklen auf diese Temperatur führten bei allen in dieser Arbeit untersuchten Adsorbaten wieder zu einer adsorbatfreien Ausgangssituation. Die Zeitkonstanten der exponentiellen Stromregelung werden bei diesen Heizzyklen so gewählt, dass Heizraten von ungefähr 10 K/s und Abkühlraten von ungefähr 1 K/s nicht überschritten werden. Insbesondere das langsame Abkühlen der Probe ist eine Voraussetzung für eine gute Oberflächenrekonstruktion. Typische Werte des Maximalstroms liegen zwischen 3.0 A und 4.0 A. Durch die kurzen Heizzyklen erwärmt sich im Wesentlichen nur die Probe selbst; die Temperatur am Manipulatorkopf steigt währenddessen nur auf etwa 80 – 100 °C an. Dadurch kommt es zu einer geringeren Desorption vom Halter, und Readsorption auf der frisch präparierten Probe wird vermieden. Vor dem Einsetzen ins STM wird die Probe nach der Präparation auf dem Manipulator zunächst auf Temperaturen von etwa 30 – 40 °C abgekühlt. Für Experimente bei tiefen Temperaturen wird das STM vor dem Einsetzen bereits mit flüssigem Helium vorgekühlt. In der Regel ist



**Abbildung 3.2.:** STM-Topographien ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) einer sauberen Si(001)-Oberfläche nach im Text beschriebener Präparation bei Probertemperaturen von (a) 300 K und (b) 50 K durch Kühlung mit flüssigem Helium. Beide Fälle zeigen weitgehend defektfreie Terrassen, die durch eine einfach hohe Stufe getrennt sind, was an der damit einhergehenden  $90^\circ$ -Drehung des Dimerreihenverlaufs zu erkennen ist. Während sich die asymmetrische Verkippung bei 300 K nur an den Stufenkanten und in der Nähe von Defekten beobachten lässt, zeigt sich bei 50 K auf beiden Terrassen eine regelmäßige  $c(4 \times 2)$ -Struktur. Die Defektdichte auf den Terrassen ist in beiden Fällen deutlich kleiner als 0.5 %.

die Probertemperatur bei Tieftemperaturexperimenten etwa 45 Minuten nach dem Einsetzen der Probe bei etwa 50 K stabil, so dass mit dem Tunnelexperiment begonnen werden kann. Es sei angemerkt, dass die oben angegebenen Probertemperaturen der verschiedenen Präparationsstadien einmalig durch Aufkleben eines Thermoelements vom Typ K auf eine Si-Probe bestimmt wurden, da im laufenden Experiment durch den ständigen Proben transfer vom Manipulator ins STM und zurück keine in-situ Temperaturmessung möglich ist. Im Fall der Tieftemperaturexperimente wird die Temperatur im STM mit einer Si-Diode in der Nähe der Probenaufnahme abgeschätzt. Vom Hersteller wurde für den verwendeten Probenhalter bei Experimenten mit flüssigem Helium für die tatsächlich vorliegende Probertemperatur ein Offset von  $22 \pm 5 \text{ K}$  auf den gemessenen Wert angegeben. Da die gemessene Temperatur stets zwischen 20 K und 25 K lag, wird im Folgenden für alle Tieftemperaturexperimente die Probertemperatur zu etwa 50 K abgeschätzt und angegeben.

Abbildung 3.2 zeigt STM-Aufnahmen der Si(001)-Oberfläche nach der hier beschriebenen Präparation bei Probertemperaturen von 300 K und 50 K. In beiden Fällen lassen sich nur sehr wenige Oberflächendefekte auf den Terrassen beobachten. Der Vergleich zeigt außerdem sehr schön die temperaturabhängigen Unterschiede der beiden Oberflächen-Rekonstruktionen.

Zur Präparation der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche wird hochreines  $\text{H}_2$ -Gas (Reinheit: 99.9999 %) über ein Feindosierventil und eine mit flüssigem Stickstoff betriebene

Adsorbat	Masse (g/mol)	Schmelzpkt. (°C)	Siedepkt. (°C)	Dampfdruck* (mbar)	Korrekturfaktor $R_x$
Wasserstoff	2.02	-259	-253	-	0.46 <sup>a</sup>
Wasser	18.02	0	100	31.7	1.1 <sup>a</sup>
Ethen	28.05	-169	-104	-	2.3 <sup>a</sup>
Tetrahydrofuran	72.11	-108	65	216	3.3 <sup>b</sup>
Cyclooctin	108.18	-33 <sup>d</sup>	158	≈ 5 <sup>e</sup>	(5.2) <sup>c</sup>

**Tabelle 3.1.:** Verschiedene Eigenschaften und Daten der verwendeten Adsorbate. Der Korrekturfaktor  $R_x$  bezieht sich auf die unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten in der Druckmessröhre relativ zu  $N_2$ -Gas. \*Dampfdruck bei  $T = 25$  °C, <sup>a</sup>Referenz [145, 146], <sup>b</sup>Referenz [147], <sup>c</sup>eigene Abschätzung nach Referenzen [147, 148] (siehe Text), <sup>d</sup>Referenz [111], <sup>e</sup>mit *ACD/PhysChem Suite* berechneter Theoriewert [149], Referenzen ohne zusätzliche Kennzeichnung: Handbook of Chemistry and Physics [150].

Kühlfalle – um mögliche restliche Verunreinigungen auszufrieren – in die Kammer geleitet. Der molekulare Wasserstoff wird dort an einem heißen Wolframfilament ( $\approx 2000$  K), welches etwa 5 cm über der Probe positioniert ist, dissoziiert. Typische  $H_2$  Drücke und Dosierzeiten waren  $2 \times 10^{-7}$  mbar für 40 Sekunden im Fall der Oberfläche mit kleiner Wasserstoffvorbedeckung sowie  $2.5 \times 10^{-6}$  mbar für 11 Minuten im Fall der vollständig wasserstoffbedeckten Oberfläche.

### 3.5. Adsorptionsexperimente

Für die Adsorptionsexperimente werden zusätzlich zu den bereits in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten organischen Molekülen Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran auch Wasserstoff und Wasser verwendet. Die verschiedenen Stoffe liegen dabei im Standardzustand in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor. Verschiedene Daten von experimenteller Relevanz für diese Arbeit sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die dosierten Gase Ethen und Wasserstoff wurden kommerziell erworben und lagen in den Reinheitsgraden 3.5 (99.95 Vol.%) beziehungsweise 6.0 (99.9999 Vol.%) vor. Für die Wasser-Adsorptionsexperimente wurde handelsübliches vollentsalztes (destilliertes) Wasser verwendet. Cyclooctin wurde von Herrn Ruben Bartholomäus aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Koert am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg nach dem in Referenz [144] beschriebenen Verfahren synthetisiert. Die Reinheit des Cyclooctins wurde vor den Experimenten mittels Kernspinresonanzspektroskopie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie überprüft. Tetrahydrofuran wurde frisch destilliert von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Koert zur Verfügung gestellt.

#### 3.5.1. Dosierung und Druckmessung

Wie oben bereits erwähnt, werden im Rahmen dieser Arbeit neben Wasserstoff und Ethen auch die bei Raumtemperatur flüssig vorliegenden Moleküle Cyclooctin, Tetrahydrofuran und Wasser über Hintergrundsdruck dosiert und ihre Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche untersucht. Wasserstoff und Ethen können mittels Feindosierventil sehr definiert vom Dosiersystem in die UHV-Kammer eingelassen werden. Dies ist auch für die in einer Glasküvette gelagerten Flüssigkeiten möglich, da diese bei Raumtemperatur alle ausreichend hohe Dampfdrücke aufweisen und so die Moleküle aus der Gasphase über der Flüssigkeit ebenfalls mittels Feindosierventil in die UHV-Kammer dosiert werden können. Zur Herstellung einer möglichst reinen Gasphase werden insbesondere nach dem Wechsel der Flüssigkeiten, aber auch vor jeder Dosierung Spülzyklen durchgeführt, bei denen die Gasphase über der gekühlten Flüssigkeit mehrmals abgepumpt wird.

Die Druckmesswerte beim Dosieren der verschiedenen Moleküle werden in dieser Arbeit aufgrund ihrer verschiedenen relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten  $R_x$  in der Druckmessröhre nachträglich korrigiert, sofern die Ionisationswahrscheinlichkeit des Moleküls bekannt ist (vgl. Tabelle 3.1). Im Fall von Ethen muss die Druckmessung also durch einen Korrekturfaktor von 2.3, im Fall von  $H_2O$  von 1.1, im Fall von  $H_2$  von 0.46 sowie im Fall von Tetrahydrofuran von 3.3 dividiert werden [145–147]. Für Cyclooctin werden dagegen die unkorrigierten Werte der Druckmessung angegeben, da kein experimenteller Wert des Korrekturfaktors für Cyclooctin bekannt ist. Der trotzdem in Tabelle 3.1 für Cyclooctin angegebene Wert von  $R_x = 5.2$  ist eine Abschätzung aus der empirischen Beobachtung, dass die relative Ionisationswahrscheinlichkeit mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls gemäß  $R_x \approx 0.36\alpha \text{ \AA}^{-3} + 0.30$  korreliert [147]. Der für die Abschätzung verwendete Wert der Polarisierbarkeit des Cyclooctins  $\alpha = 13.7 \text{ \AA}^3$  wurde nach der Methode von Miller und Mitarbeitern bestimmt [148, 151].

Die verwendeten Gasdosen werden in dieser Arbeit in Einheiten von Langmuir ( $1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar s}$ ) angegeben. Im Normalfall befindet sich die Probe während des Dosierens der verschiedenen Gase in der Präparationskammer und die Probentemperatur ist 300 K. Wenn im Folgenden daher der Ort des Dosierens beziehungsweise die Probentemperatur nicht explizit genannt sind, ist von diesen Bedingungen auszugehen. Der Ort der Probe während des Dosierens zeigt insbesondere bei den Experimenten zur Adsorption von Ethen (vgl. Abschnitt 4.1.1) einen messbaren Einfluss auf die resultierende Endbedeckung der Oberfläche. Beispielsweise muss im Fall von Ethen für Erreichen einer etwa gleich großen Ethenbedeckung etwa dreimal mehr Gas dosiert werden, wenn sich die Probe im STM statt in der Präparationskammer befindet. Der Einfluss des Ortes auf die Bedeckung bei sonst gleicher Dosierung deutet darauf hin, dass der Hintergrundsdruck des dosierten Gases vom Ort in der UHV-Kammer abhängig ist. Dies hat somit auch unmittelbare Auswirkung auf die Druckmessung als solche. Da sich die Druckmessröhre auch bei Präparation in der Präparationskammer nicht in direkter Nähe zur Probe, sondern im unteren Teil der Präparationskammer befindet (Abbildung 3.1), ist demnach zu erwarten, dass auch in diesem Fall der dort gemessene Druck von den tatsächlich an der Probe vorliegenden Werten abweicht. Dieser Sachverhalt ist insbesondere für die Bestimmung absoluter Haftkoeffizienten von

Bedeutung, da in deren Berechnung die absoluten Druckmesswerte eingehen. Dieser Aspekt wird daher in den nächsten beiden Abschnitten ausführlicher diskutiert.

### 3.5.2. Bestimmung von Haftkoeffizienten

Der Haftkoeffizient ist definiert als die Wahrscheinlichkeit, dass ein auf der Oberfläche eintreffendes Teilchen dort auch tatsächlich adsorbiert. Die Bestimmung beziehungsweise die Kenntnis der Haftkoeffizienten verschiedener Adsorbate oder auch des gleichen Adsorbats an verschiedenen Adsorptionsplätzen ermöglicht es, die Reaktivitäten dieser verschiedenen Konfigurationen miteinander zu vergleichen und einzuordnen. Da sich der Haftkoeffizient mit steigender Bedeckung allein wegen der Verminderung freier Adsorptionsplätze teilweise stark ändert, wird in den meisten Fällen zumindest der Anfangshaftkoeffizient  $s_0$  auf der sauberen Oberfläche bestimmt. Aus der Entwicklung des Haftkoeffizienten mit steigender Bedeckung können in vielen Fällen weitere Rückschlüsse auf den vorliegenden Adsorptionsprozess gezogen werden [33].

Haftkoeffizienten können auf unterschiedliche Weise bestimmt werden, beispielsweise indem man den auf die Oberfläche auftreffenden und den reflektierten Teilchenfluss misst [152]. Diese Methode setzt allerdings einen gerichteten Molekülfluss auf die Probe voraus und eignet sich nicht bei sehr kleinen Haftkoeffizienten. Wenn zumindest der auftreffende Teilchenfluss bekannt ist, kann der Haftkoeffizient auch aus der Messung der Bedeckungsänderung  $\Delta\Theta/\Delta t$  ermittelt werden, was mit den unterschiedlichsten Methoden der Oberflächenphysik untersucht werden kann. In unserem Fall kann aus den STM-Aufnahmen die Bedeckung  $\Theta$  der Oberfläche nach dem Auftreffen eines Teilchenflusses  $\Phi$  für die Dauer  $t$  durch Auszählen aller reagierten sowie aller noch unreaktierten Plätze sehr genau bestimmt werden. Der auf die Oberfläche auftreffende Teilchenfluss  $\Phi$  ist im Wesentlichen abhängig vom Hintergrundsdruck  $p$  des Gases X sowie der Teilchenmasse  $M_X$  und lässt sich wie folgt berechnen

$$\Phi(p, X) = \frac{p \cdot N_A}{\sqrt{2\pi \cdot M_X \cdot R \cdot T_g}} \quad (3.1)$$

Es ist dabei  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  die Avogadrokonstante,  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  die ideale Gaskonstante und  $T_g$  die Temperatur des Gases. Ist die Adsorptionsfläche eines einzelnen Teilchens bekannt, so kann die Gesamtbedeckung  $\Theta$  in Einheiten von Monolagen (ML) angegeben werden. Die Gesamtfläche möglicher Adsorptionsplätze ist dann entsprechend über die Zahl der Adsorptionsplätze pro Fläche, also deren Dichte  $c_{\text{ads}}$ , mit der Adsorptionsfläche eines Moleküls verknüpft. Im Fall von Adsorbaten, die auf der Si(001)-Oberfläche zwei Si-Atome beziehungsweise ein Dimer belegen, wie beispielsweise Ethen, beträgt die Dichte möglicher Adsorptionsplätze in Monolagen ausgedrückt  $c_{\text{dimer}} = 3.4 \times 10^{18} \text{ ML}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Der Haftkoeffizient eines thermischen Gases X, das heißt mit  $T_g = 300 \text{ K}$ , lässt sich dann nach

$$s = \frac{\Delta\Theta \cdot c_{\text{ads}}}{\Phi(p, X) \cdot \Delta t} \quad (3.2)$$

berechnen, wobei  $\Theta$  in Monolagen angegeben wird. Aus Gleichung 3.2 kann bei Kenntnis der jeweiligen Bedeckungsänderung im Prinzip also der Haftkoeffizient der verschiedenen



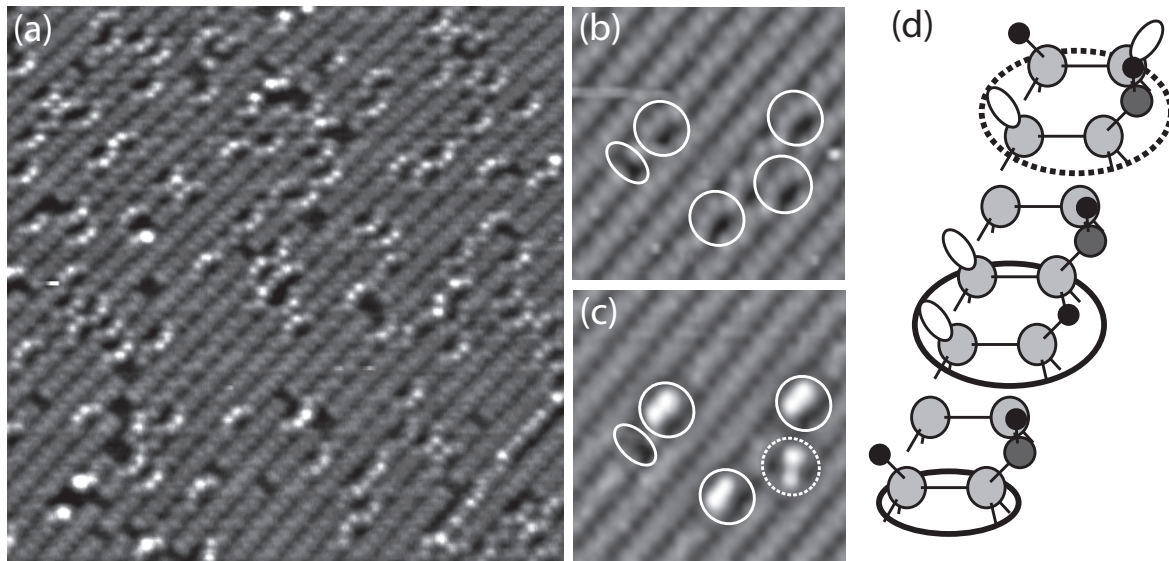
Adsorbate beziehungsweise Adsorptionsgeometrien bestimmt werden. Da jedoch der Absolutwert des an der Probe vorliegenden Hintergrundsdrucks  $p$  wie oben ausgeführt nicht exakt bestimmt werden kann, wurde der Unterschied von gemessenem und tatsächlich an der Probe vorliegendem Hintergrundsdruck  $p$  durch Vergleichsmessungen zur Adsorption eines Moleküls mit bekanntem Haftkoeffizienten unter den gleichen experimentellen Bedingungen bestimmt. Mit diesen Vergleichsmessungen, die im nächsten Abschnitt weiter ausgeführt werden, wurden später die unbekanntenen Haftkoeffizienten kalibriert.

#### 3.5.3. Kalibrierung der Druckmessung und des Haftkoeffizienten

Als „Vergleichs-Adsorbat“ zur Kalibrierung der Druckmessung wurde Wasser gewählt, da dieses auf Si(001) bereits mit einer großen Bandbreite experimenteller Techniken wie FTIR, EELS, PES, TPD und STM untersucht und der Anfangshaftkoeffizient zu  $s_{0,H_2O} \approx 1$  bestimmt wurde [153–162]. Während frühe Arbeiten teilweise von einer molekularen Adsorption des Wassers ausgingen [153, 158, 163], hat sich in den letzten Jahren sowohl experimentell als auch theoretisch die Vorstellung etabliert, dass einzelne Wassermoleküle dissoziiert als OH und H auf der Si(001)-Oberfläche adsorbieren [154, 155, 159–162, 164, 165].

Das für diesen Versuch verwendete vollentsalzte Wasser befindet sich wie im Fall von Cyclooctin und Tetrahydrofuran in einer am Dosiersystem angeflanschten Glasküvette. Um später die Haftkoeffizienten der organischen Moleküle für beide Probenpositionen während der Dosierung kalibrieren zu können, werden die Adsorptionsexperimente mit Wasser entsprechend an den beiden selben Orten durchgeführt. STM-Aufnahmen nach der Dosierung von etwa 0.04 L H<sub>2</sub>O, während der sich die Probe im STM befand, sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Wassermoleküle dissoziieren überwiegend an zwei Atomen benachbarter Dimere in einer sogenannten inter-Konfiguration. Aber auch Adsorptionen auf nur einem Dimer werden beobachtet. Die inter-Konfiguration wurde lange als intrinsischer *C-Defekt* der Si(001)-Oberfläche interpretiert [166], mittlerweile aber eindeutig der dissoziativen Adsorption von Wasser zugeordnet [158, 159, 161, 162, 167]. Nach Auszählung von STM-Aufnahmen einer Gesamtfläche von etwa 37000 Dimeren dissoziieren 689 Moleküle in der inter-Konfiguration. 143 Wassermoleküle dagegen adsorbieren direkt auf einem Dimer. Darüber hinaus werden 44 sogenannte trans-Konfigurationen beobachtet, deren dangling bonds an zwei schräg gegenüberliegenden Si-Atomen benachbarter Dimere liegen. Ob diese trans-Konfigurationen teilweise erst durch nachträgliche Diffusion entstanden sind, wie in Abbildung 3.3(c) beobachtet, oder ob sie auch eine tatsächliche Adsorptionsgeometrie darstellen, lässt sich hier nicht abschließend beurteilen. Die Diffusion könnte möglicherweise aufgrund des Tunnelprozesses selbst – also rein spitzeninduziert – zustande gekommen sein. Bei allen beobachteten Adsorptionsgeometrien des Wassers lässt sich bei guter Auflösung eine deutliche Asymmetrie erkennen, die ihre Ursache in den verschiedenen Adsorptionsspezies (H und OH) hat.

Aus der Gesamtzahl aller adsorbierten Wassermoleküle gleich welcher Adsorptionsgeometrie kann die Gesamtbedeckung  $\Theta$  bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der verwendeten Dosis  $p \cdot t$  lässt sich dann der Anfangshaftkoeffizient  $s_0$  entsprechend der Formel 3.2 berechnen. Aufgrund der dissoziativen Adsorption des Wassers auf zwei Si-Atomen ist die Dichte möglicher Adsorptionsplätze auch hier ein Wassermolekül pro Dimer. In Tabelle 3.2 sind die



**Abbildung 3.3.:** (a) STM-Topographie ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände ( $-1.8 \text{ V}$ ,  $0.22 \text{ nA}$ ) nach der Adsorption von Wasser auf der Si(001)-Oberfläche. Die dissoziative Adsorption des Wassers führt auf der Oberfläche zu verschiedenen Konfigurationen, welche hochaufgelöst in den beiden vergrößerten Ausschnitten ( $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) besetzter (b) und unbesetzter Zustände (c) des gleichen Probenausschnitts sowie in (d) schematisch dargestellt sind. Der Großteil der Wassermoleküle dissoziiert zu OH und H an zwei Atomen benachbarter Dimere (durchgezogener Kreis). Insbesondere in (c) lässt sich für diese inter-Konfiguration eine deutliche Asymmetrie der entstehenden dangling-bond-Konfigurationen erkennen, die ihre Ursache in den verschiedenen Adsorptionsspezies hat. Darüber hinaus dissoziieren einige Wassermoleküle auch auf zwei Atomen desselben Dimers (durchgezogene Ellipse). Auch hier kann bei guter Auflösung eine leichte Asymmetrie aufgrund der verschiedenen Bindungspartner beobachtet werden. Selten treten trans-Konfigurationen auf, deren dangling bonds an zwei schräg gegenüberliegenden Si-Atomen benachbarter Dimere liegen [gestrichelter Kreis in (c) und (d)]. In diesem Fall scheint die trans-Konfiguration in (c) durch Diffusion von H oder OH aus einer inter-Konfiguration in (b) hervorgegangen zu sein, wie der Vergleich beider Abbildungen nahelegt.

Probenposition	Fläche	ads. Moleküle	Bedeckung	Dosis	Haftkoeff.
	$N_0$	$N$	$\Theta(\text{ML})$	$p \cdot t \text{ (mbar s)}$	$s_0$
Präp.-Kammer	34000	531	0.016	$2.33 \times 10^{-9}$	6.38
STM	3060	343	0.112	$57.20 \times 10^{-9}$	1.87

**Tabelle 3.2.:** Vergleich der Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  von Wasser für die beiden verschiedenen Probenpositionen während der Dosierung.  $N_0$  stellt die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze dar, das heißt die Gesamtzahl von Dimeren in den ausgewerteten STM-Aufnahmen.  $N$  ist die Summe aller adsorbierten Moleküle in allen jeweils möglichen Adsorptionsgeometrien.  $\Theta = N/N_0$  ist damit die Gesamtbedeckung, die durch die jeweilige Dosis  $p \cdot t$  erreicht wurde. An beiden Probenpositionen führt die Berechnung zu unphysikalischen Anfangshaftkoeffizienten  $s_0 > 1$ .



Ergebnisse zur Bestimmung des Anfangshaftkoeffizienten von Wasser zusammengefasst. Es wird unterschieden, ob sich die Probe während des Dosierens im STM oder in der Präparationskammer befand. Rechnerisch ergeben sich an den beiden Positionen unphysikalische Haftkoeffizienten  $s_0 > 1$ . Dies kann nun, bei angenommenem Haftkoeffizient von Wasser  $s_{0,H_2O} \approx 1$ , auf die verfälschte Absolutdruckmessung für den Ort der Probe zurückgeführt werden. Der tatsächlich an der Probe vorliegende Druck während des Dosierens des Wassers ist demnach in der Präparationskammer etwa einen Faktor 6 größer als der von der Druckmessröhre gemessene Hintergrundsdruck. Im STM ist der Druckunterschied mit einem Faktor  $\approx 2$  deutlich kleiner. Da sich die Druckmessröhre im unteren Bereich der Präparationskammer befindet und daher deutlich näher an den Vakuumpumpen positioniert ist, war ein entsprechender Messfehler zwar zu erwarten, konnte aber durch das hier durchgeführte Vergleichsexperiment mit Wasser erstmals quantifiziert werden.

Anhand der für die Adsorption des Wassers quantifizierten Druckunterschiede während der Dosierung können nun im weiteren Verlauf der Arbeit die gemessenen Drücke beziehungsweise über diese dann auch die Dosierungen und Haftkoeffizienten der verschiedenen Adsorbate entsprechend kalibriert werden. Diese Kalibrierung setzt voraus, dass sich die jeweiligen Adsorbate beim Dosieren in der UHV-Kammer in etwa gleich verhalten wie das dosierte Wasser und dementsprechend die Druckunterschiede an den verschiedenen Stellen beim Dosieren auch vergleichbar groß sind. Diese Annahme scheint für Ethen, dessen Molekülmasse der des Wassers am nächsten kommt, durchaus plausibel. Die Molekülmasse ist insofern von Belang, als die Pumpwirkung einer Turbomolekularpumpe mit steigender Molekülmasse ebenfalls ansteigt. Dies könnte die Druckunterschiede in der Kammer möglicherweise beeinflussen. Die Übertragbarkeit der gemessenen Druckunterschiede auf die größeren und schwereren Moleküle Cyclooctin und Tetrahydrofuran ist damit eventuell mit einer größeren Unsicherheit verbunden. Sofern im Verlauf der Arbeit die Kalibrierung dennoch vorgenommen wird und die Druckmesswerte beziehungsweise Dosierungen um die Faktoren 6.4 beziehungsweise 1.9 je nach Probenposition zu größeren Werten korrigiert werden, wird dies durch die Angabe des *effektiven Drucks* beziehungsweise der *effektiven Dosis* kenntlich gemacht.

## 4. Ethen auf Si(001)

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Adsorption von Ethen ( $C_2H_4$ ) auf Si(001) vorgestellt. Da Ethen das einfachste und kleinste einfach-ungesättigte organische Molekül ist, wird seine Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche auch als Modellsystem einer barrierelosen, nicht-dissoziativen Adsorption eines organischen Moleküls auf einer Halbleiteroberfläche betrachtet. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 ausgeführt, wurde dieses System über viele Jahre experimentell und theoretisch intensiv untersucht [53, 55–59, 61–84].

Bis zu Beginn der hier vorgestellten Studie hatte sich dadurch die Vorstellung durchgesetzt, dass ein Ethenmolekül nicht-dissoziativ direkt auf einem Dimer als einzige Adsorptionsgeometrie adsorbiert. Die  $\sigma$ -Bindung des Dimers bleibt dabei intakt, während die Elektronen der Doppelbindung des Ethenmoleküls mit jeweils einem dangling bond der beiden Si-Atome zwei  $\sigma$ -Bindungen ausbilden.

In diesem Kapitel werden nun die Experimente zur Adsorption von Ethen auf sauberen und wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberflächen vorgestellt und im Anschluss zunächst qualitativ diskutiert. Motiviert durch die experimentellen Ergebnisse wurden zum besseren Verständnis des Adsorptionsprozesses umfangreiche Simulationen durchgeführt. Auf Grundlage dieser Simulationen werden die Ergebnisse am Ende des Kapitels nochmals eingehend diskutiert.

### 4.1. Experimentelle Ergebnisse

Der Schwerpunkt der vorgestellten Experimente lag auf der Untersuchung des Einflusses von lokalen Störstellen auf die platzspezifische Reaktivität des Ethens, ähnlich wie dies für die dissoziative Adsorption von  $H_2$  bereits erfolgreich durchgeführt wurde [131, 140]. Allerdings ergab sich aus diesen Experimenten, deren Ergebnisse in Abschnitt 4.1.2 dargestellt werden, dass die bisher gängige Beschreibung der Ethenadsorption auf Si(001) mit nur einer Adsorptionsgeometrie unvollständig ist. Aus diesem Grund wurden zusätzlich bedeckungsabhängige Experimente an der sauberen Si(001)-Oberfläche durchgeführt, die im nun folgenden Abschnitt 4.1.1 den Experimenten an wasserstoffvorbereiteten Si(001)-Oberflächen vorangestellt werden.

#### 4.1.1. Adsorption von Ethen auf sauberem Si(001)

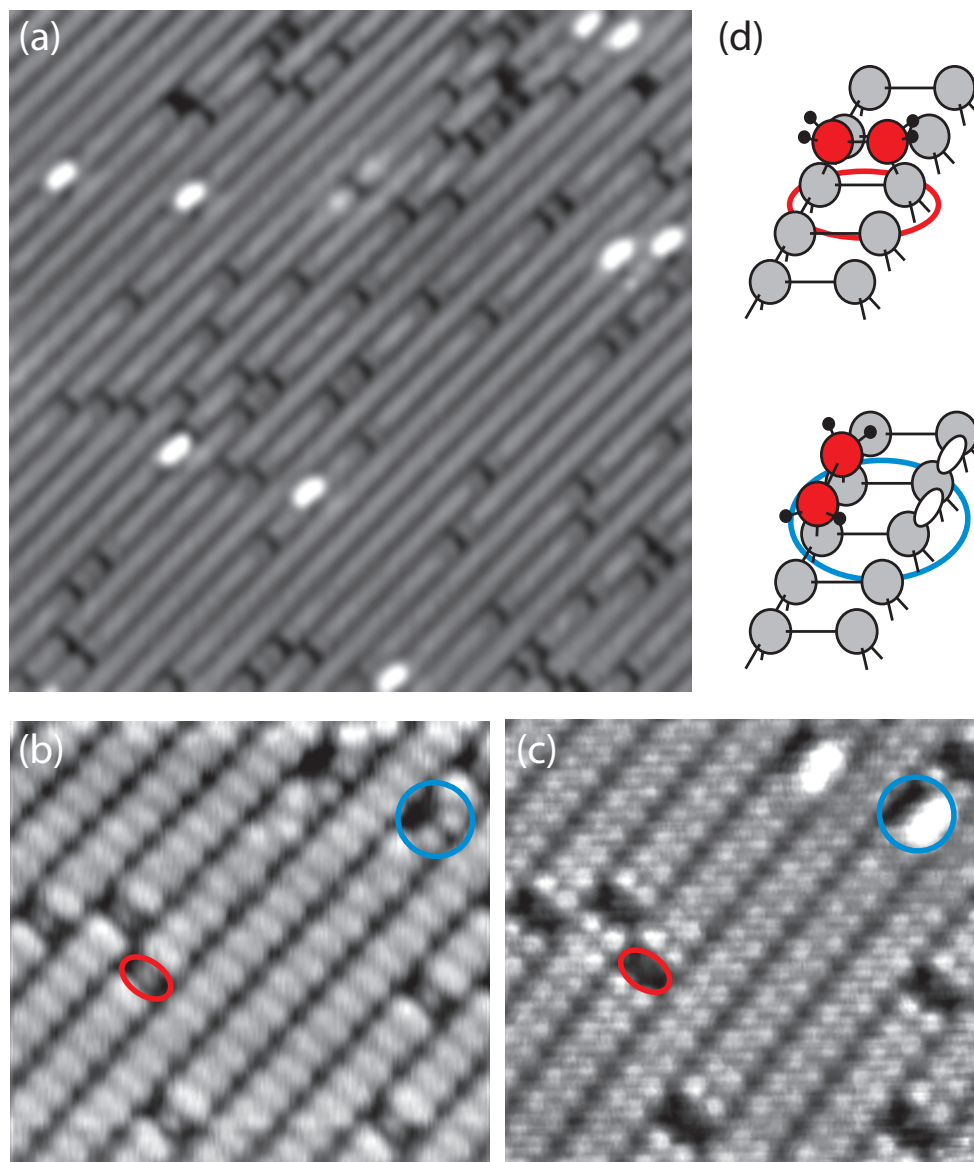
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Adsorption von Ethen auf der sauberen Si(001)-Oberfläche für kleine bis fast vollständige Bedeckungen von einer Monolage vorgestellt. Eine Monolage (1 ML) Ethen ist hierbei durch ein Ethenmolekül pro Dimer definiert. In Abbildung 4.1 sind STM-Aufnahmen der Si(001)-Oberfläche mit kleiner Ethenbedeckung von

0.06 ML dargestellt. Nach der Dosierung, während der sich die Probe bei zurückgezogener Spitze im STM befand, werden in Abbildung 4.1(a) zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien beobachtet. Diese sind in den Abbildungen 4.1(b) und (c) nochmals in hochaufgelösten STM-Aufnahmen gleicher Bedeckung gezeigt – allerdings hier nach der Dosierung in der Präparationskammer.

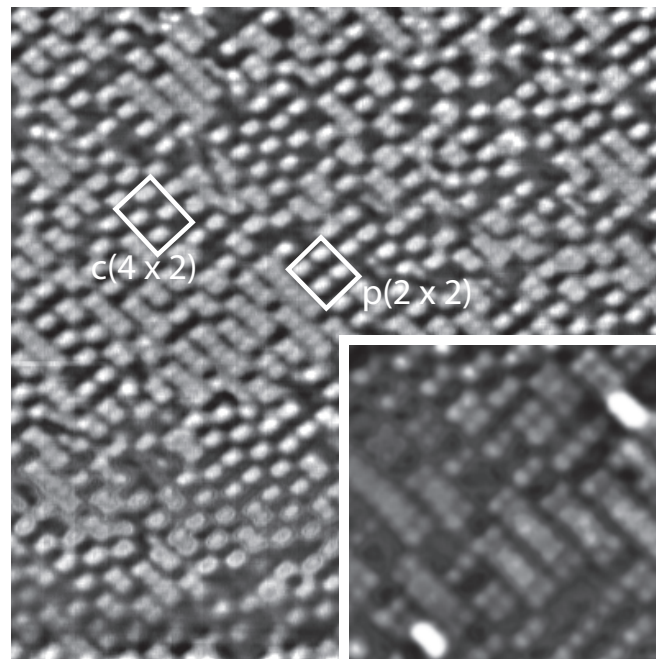
Bei der Topographie besetzter Zustände, dargestellt in Abbildung 4.1(b), werden dunkle Signaturen senkrecht und parallel zu den Dimerreihen beobachtet, die sich jeweils über ungefähr zwei Si-Atome erstrecken. Bei den Konfigurationen parallel zur Dimerreihe findet man bei Topographie unbesetzter Zustände, wie in Abbildung 4.1(a) und (c) gezeigt, zusätzlich helle dangling-bond-Konfigurationen auf den beiden gegenüberliegenden Dimeratomen. Anders als in der Literatur bisher angenommen, findet man also zwei unterschiedliche Adsorptionsgeometrien von Ethen auf Si(001): Die dunklen Konfigurationen, welche für besetzte und unbesetzte Zustände genau ein Dimer bedecken, werden dabei Ethenmolekülen zugeordnet, die direkt auf einem Siliziumdimer (daher auch *di- $\sigma$*  oder im Folgenden *one-dimer* Konfiguration genannt) adsorbieren, wie oben in Abbildung 4.1(d) skizziert. Diese Konfiguration wurde bereits in früheren STM-Arbeiten zur Adsorption von Ethen auf Si(001) beobachtet und beschrieben [72, 81, 84]. Zusätzlich können die parallel zu den Dimerreihen verlaufenden Konfigurationen als eine zweite Adsorptionsgeometrie interpretiert werden, wie unten in Abbildung 4.1(d) schematisch dargestellt. Hier adsorbieren die Ethenmoleküle auf zwei direkt benachbarten Atomen verschiedener Dimere (*end-bridge* beziehungsweise im Folgenden *two-dimer* Konfiguration genannt). Dies führt zu zwei dangling-bond-Konfigurationen an den beiden gegenüberliegenden Dimeratomen, die dann zusammen als helle, elliptische Signatur wahrgenommen werden. Die Existenz einer two-dimer Adsorptionsgeometrie konnte durch dieses Experiment damit erstmals nachgewiesen werden.

Bestimmt man die Zahl der beiden Konfigurationen bei kleinen Ethenbedeckungen für mehrere STM-Bilder mit insgesamt etwa 16400 sauberen Dimeren, so findet man  $N_1 = 1091$  Ethenmoleküle in der one-dimer Konfiguration, während nur  $N_2 = 79$  in der two-dimer Konfiguration adsorbieren. Die Reaktivität der two-dimer Konfiguration relativ zu der one-dimer Konfiguration kann somit zu  $N_2/N_1 = 7.2\%$  bestimmt werden. Neben one-dimer und two-dimer Konfigurationen lassen sich bei kleinen Bedeckungen noch 33 quadratische Signaturen mit zwei benachbarten reagierten Dimeren beobachten, deren Ursprung sich nicht eindeutig klären lässt. Sie könnten von zwei in one-dimer oder zwei in two-dimer Konfiguration adsorbierten Molekülen stammen. Auch ein Paar von fehlenden Dimeren, in der Literatur als B-Defekt bezeichnet, hätte die gleiche quadratische Signatur [166].

Mit steigenden Gasdosen und damit höheren Bedeckungen lassen sich weitere Besonderheiten des Adsorptionsverhaltens von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche beobachten. Bei mittlerer Ethenbedeckung von 0.44 ML nach einer wie in Kapitel 3.5.3 bestimmten effektiven Dosis von etwa 1.3 L Ethen findet man lokale  $p(2 \times 2)$ - und  $c(4 \times 2)$ -Überstrukturen des Adsorbats, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Diese Überstrukturen deuten darauf hin, dass die Adsorption einer one-dimer Konfiguration zu einer deutlich reduzierten Reaktivität von Ethen auf den beiden benachbarten Dimeren führt. Quantitativ lassen sich auf einer Fläche von 1735 Dimeren 462 one-dimer Konfigurationen mit beidseitig unreaktierten Nachbardimeren, 34 two-dimer Konfigurationen mit ihren charakteristischen gegenüberliegenden dangling bonds



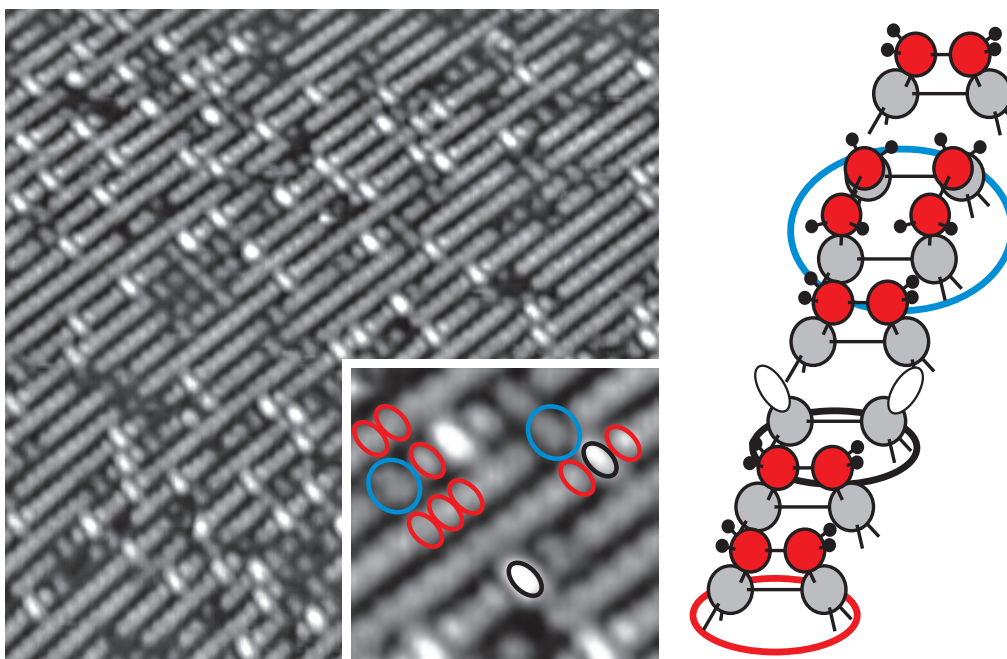
**Abbildung 4.1.:** (a) Die STM-Topographie ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.3 nA) von Si(001) bei einer Bedeckung mit 0.06 ML Ethen. Zu erkennen sind zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien, deren charakteristische Signatur sich in den hochauflösten STM-Aufnahmen ( $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) (b) besetzter (-1.4 V, 0.2 nA) und (c) unbesetzter Zustände (+1.0 V, 0.2 nA) besonders gut beobachten lässt: Ethenadsorption auf einem einzelnen Dimer (*one-dimer* Konfiguration) tritt bei Bildern besetzter wie unbesetzter Zustände in Form einer dunklen Signatur senkrecht zu den Dimerreihen auf (rot markiert). Die deutlich seltenere Ethenadsorption auf zwei Si-Atomen benachbarter Dimere (*two-dimer* Konfiguration) erscheint bei negativen Probenspannungen (b) als dunkle Signatur parallel zu den Dimerreihen (blau markiert). Dieser Adsorptionspfad führt zu zwei dangling bonds auf den gegenüberliegenden Dimeratomen, die bei Topographie unbesetzter Zustände, (a) und (c), als helle elliptische Signatur besonders auffallen. In (d) sind one-dimer und two-dimer Konfigurationen schematisch dargestellt. In (a) sind außerdem einige quadratische Konfigurationen der Größe zweier Dimere zu beobachten, die nicht eindeutig identifiziert werden können.



**Abbildung 4.2.:** STM-Topographie ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände ( $-2.0 \text{ V}$ ,  $0.4 \text{ nA}$ ) von Si(001) bei einer Bedeckung mit  $0.44 \text{ ML}$  Ethen. Der Inset zeigt einen Ausschnitt ( $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) einer STMAufnahme unbesetzter Zustände ( $+1.1 \text{ V}$ ,  $0.3 \text{ nA}$ ). Der Vergleich von unbesetzten und besetzten Zustandsbildern erleichtert die Interpretation der verschiedenen Konfigurationen. Saubere Siliziumdimere erscheinen als hellgraue Ellipsen, bei positiver Probenspannung aber auch mit einzeln aufgelösten Dimeratomen. Letzteres tritt insbesondere dann auf, wenn das Dimer neben einer dunklen, mit Ethen passivierten Konfiguration liegt. Wie bei kleineren Bedeckungen sind die dunklen Signaturen also bei besetzten wie unbesetzten Zustandsbildern als adsorbierte Ethenmoleküle zu interpretieren. Lokale  $p(2 \times 2)$ - und  $c(4 \times 2)$ -Überstrukturen deuten auf eine reduzierte Reaktivität der Dimere hin, die neben einem in one-dimer Konfiguration adsorbierten Ethenmolekül liegen. Im Inset sind außerdem zwei sehr helle elliptische dangling-bond-Konfigurationen zweier two-dimer Konfigurationen gut zu erkennen.

sowie 130 dunkle quadratische Konfigurationen auszählen. Letztere können durch ihre im Vergleich zu kleinen Bedeckungen stark erhöhte Häufigkeit von etwa  $0.15 \text{ ML}$  in diesem Fall der Adsorption zweier Ethenmoleküle zugeordnet werden, ihr Ursprung in Oberflächendefekten ist bei dieser Häufigkeit zu vernachlässigen. Auch hier können sie auflösungsbedingt jedoch wie bei kleinen Bedeckungen nicht eindeutig einem Paar von one-dimer oder two-dimer Konfigurationen zugeordnet werden. Das Verhältnis der identifizierbaren two-dimer zu one-dimer Konfigurationen ist mit  $7.9 \%$  ungefähr gleich groß wie bei kleinen Bedeckungen. Das tatsächliche Verhältnis von two-dimer zu one-dimer Konfigurationen könnte davon aber abweichen, da aufgrund der beobachteten reduzierten Reaktivität der Nachbardimere von one-dimer Konfigurationen ein sicher nicht geringer Anteil der 130 quadratischen Konfigurationen eben gerade durch zwei nebeneinander adsorbierte two-dimer Konfigurationen zustande kommt. Anzumerken sei in diesem Zusammenhang noch, dass bei 16 der 34 identifizierbaren two-dimer Konfigurationen einer der Nachbarn oder sogar beide ebenfalls mit Ethen reagiert





**Abbildung 4.3.:** STM-Topographie ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände ( $-2.0 \text{ V}$ ,  $0.4 \text{ nA}$ ) von Si(001) bei fast vollständiger Bedeckung mit  $0.90 \text{ ML}$  Ethen. Die hohe Bedeckung führt zu einer veränderten Auflösung der verschiedenen auftretenden Konfigurationen. Zur leichteren Interpretation und Zuordnung sind diese daher beispielhaft in einem vergrößerten Ausschnitt ( $4 \times 4 \text{ nm}^2$ ) farbig markiert und rechts schematisch dargestellt. Die wenigen verbliebenen sauberen Dimere lassen sich als sehr helle elliptische Signaturen beobachten (schwarz markiert). Ethenmoleküle in one-dimer Konfiguration treten nun stattdessen in hellgrauen, in langen Reihen angeordneten, elliptischen Konfigurationen auf (rot markiert). Diese wohlgeordneten Reihen werden jedoch unterbrochen durch Konfigurationen, die durch ein ebenfalls gräuliches Zentrum, aber dunklere Zwischenbereiche zu den benachbarten Konfigurationen auffallen (blau markiert). Da sich diese dunkleren Konfigurationen im Gegensatz zu den one-dimer Konfigurationen über zwei benachbarte Dimere ausdehnen, scheint es plausibel, diese Signaturen als zwei nebeneinander adsorbierte two-dimer Konfigurationen zu interpretieren.

vorgefunden wurden, das heißt Gruppen von drei oder vier reagierten Dimeren vorliegen. Dies deutet darauf hin, dass der Einfluss einer one-dimer Konfiguration auf die nachträgliche two-dimer Adsorption an ihren Nachbarn beziehungsweise andersherum auch der Einfluss einer two-dimer Konfiguration auf die nachträgliche Reaktion an ihren Nachbarn – sofern überhaupt vorhanden – deutlich kleiner ist als für den Fall zweier one-dimer Konfigurationen.

Die unreaktiveren sauberen Dimere neben den one-dimer Konfigurationen werden erst mit deutlich höherem Gasangebot von Ethen bedeckt. Erhöht man die effektive Dosis zum Beispiel um etwa einen Faktor 17 auf  $22 \text{ L}$ , werden auf einer Fläche von  $1267$  Dimeren  $938$  adsorbierte Ethenmoleküle beobachtet, was einer Bedeckung von  $0.74 \text{ ML}$  entspricht. Bei dieser Bedeckung treten keine einzelnen two-dimer Konfigurationen mehr auf. Stattdessen werden neben lokalen  $p(2 \times 2)$ - und  $c(4 \times 2)$ -Strukturen nun aber auch deutlich längere Reihen von zwei bis zu zehn nebeneinander adsorbierten Ethenmolekülen beobachtet, wobei auch hier

wieder nicht zwischen Paaren von two-dimer beziehungsweise one-dimer Konfigurationen unterschieden werden kann. Abbildung 4.3 zeigt eine STM-Aufnahme besetzter Zustände nach einer mit etwa 450 L nochmals 20 mal höheren effektiven Dosierung. Hier finden sich nur noch wenige saubere (isolierte) Dimere in Form heller elliptischer Signaturen. Bei ausreichendem Gasangebot ist die nominelle maximale Bedeckung also trotz der stark abnehmenden Reaktivität nahezu 100%. Bei hoher Bedeckung können durch eine veränderte Auflösung zwei nebeneinander adsorbierte two-dimer Konfigurationen von zwei nebeneinander adsorbierten one-dimer Konfigurationen unterschieden werden, im Gegensatz zu kleinen und mittleren Bedeckungen, wo die quadratischen Konfigurationen nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Der Tunnelstrom und damit der Kontrast scheinen bei diesen hohen Bedeckungen weniger von der Zustandsdichte der Si(001)-Oberfläche beeinflusst zu sein, sondern mehr von den Molekülorbitalen des Ethens, was bei one-dimer und two-dimer Konfiguration zu einer unterschiedlichen Signatur führt. Auf einer Fläche von 1451 Dimeren finden sich insgesamt 102 noch unreaktierte Dimere, 1091 one-dimer sowie 222 two-dimer Konfigurationen. Von letzteren werden allerdings 186 als gepaarte two-dimer Konfigurationen identifiziert. Bei den verbleibenden 36 Fällen scheint nur eine einzelne two-dimer Konfiguration vorzuliegen, da sich nur über einem der beiden two-dimer Adsorptionsplätze ein hellerer Kontrast beobachten lässt, während die beiden gegenüberliegenden Si-Atome deutlich dunkler sind. Anders als bei einzelnen two-dimer Konfigurationen bei kleineren Bedeckungen treten hier also keine dangling bonds auf den gegenüberliegenden Atomen auf. Das lässt im Grunde folgende möglichen Schlüsse zu: Die gegenüberliegenden Atome könnten vor oder nach der Ethendosierung von einem anderen Adsorbat, beispielsweise Wasser, abgesättigt worden sein, wodurch der beobachtete Kontrastunterschied erklärt werden könnte. Eine andere – wenn auch eher spekulative – Erklärung wäre, dass das Ethenmolekül neben den beiden bekannten Adsorptionsgeometrien noch in einer weiteren, dritten Form mit nochmals geringerer Reaktivität, beispielsweise dissoziativ, adsorbiert. Die einfachste Erklärung wäre allerdings, dass die two-dimer Konfigurationen nicht in allen Fällen gleich gut von der Spitze aufgelöst werden und damit 36 two-dimer Konfigurationen mehr als ausgezählt auf der Probe vorliegen. Da es sich hierbei aber nur um einen Effekt im Bereich von 2 % handelt und der tatsächliche Grund im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden konnte, sei er hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

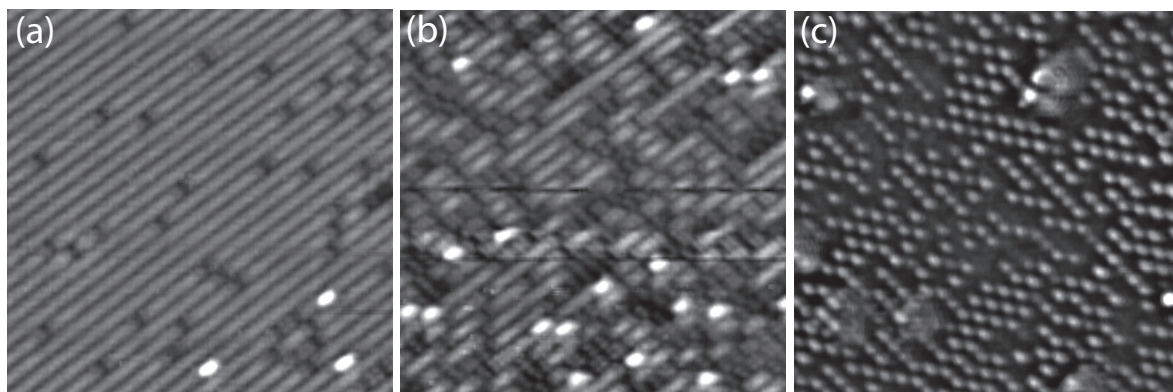
Nachdem für kleine Ethenbedeckungen auf Si(001) erstmals eine zweite Adsorptionsgeometrie identifiziert werden konnte, ergeben sich dadurch auch für mittlere und höhere Bedeckungen teilweise neue Erkenntnisse zum Adsorptionsverhalten des Ethens. Insbesondere zeigt sich, dass die two-dimer Adsorptionsgeometrie bei hohen Bedeckungen mit einer relativen Häufigkeit von fast 20 % gegenüber der one-dimer Konfiguration nicht vernachlässigt werden kann. Für einen leichteren Überblick sind die experimentellen Ergebnisse für alle untersuchten Bedeckungen nochmals in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Abschließend zu den Studien zur Adsorption von Ethen auf der sauberen Si(001)-Oberfläche wird nun noch ein Experiment vorgestellt, das insbesondere für die Durchführung der Messungen an der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche von Bedeutung ist. Um exakt das gleiche Oberflächenareal vor und nach der Dosierung von Ethen zu untersuchen, ist es notwendig, auch während des Tunnelns – also mit der Spitze im Tunnelkontakt – Ethen zu dosieren. Die



Bedeckung	Fläche	one-dimer		two-dimer		Paare	Verhältnis
		$N_1$	$N_1/N_0$	$N_2$	$N_2/N_0$		
$\Theta$ (ML)	$N_0$					$N_p$	$N_2/N_1$
0.075	16400	1091	0.067	79	0.005	33	0.072
0.436	1735	462	0.266	34	0.020	130	0.079
0.740	1267	268	0.211	-	-	335	-
0.905	1451	1091	0.752	222	0.153	-	0.203

**Tabelle 4.1.:** Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Adsorption von Ethen auf der sauberen Si(001)-Oberfläche für verschiedene Ethenbedeckungen. Die Größe der insgesamt ausgezählten STM-Bilder ist mit der Gesamtzahl der Dimere  $N_0$  angegeben, während die adsorbierten Ethenmoleküle je nach ihrer Adsorptionsgeometrie in one-dimer und two-dimer Konfiguration aufgeschlüsselt sind. Es sind zudem die Zahlen quadratischer Konfigurationen  $N_p$  angegeben, die bei kleinen und mittleren Bedeckungen nicht eindeutig einem Paar von one-dimer oder two-dimer Konfigurationen zugeordnet werden können. Bei hohen Bedeckungen lässt die Auflösung diese Unterscheidung dagegen zu. Für one-dimer und two-dimer Konfiguration ist das jeweilige Verhältnis zur Gesamtzahl von Dimeren angegeben sowie das Verhältnis der beiden Konfigurationen relativ zueinander. Hieraus lässt sich die deutlich höhere Wahrscheinlichkeit für Adsorption in der one-dimer Geometrie erkennen, aber auch, dass insbesondere mit steigender Bedeckung das Verhältnis zugunsten der two-dimer Konfiguration ansteigt.



**Abbildung 4.4.:** STM-Topographien ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.35 nA) von Si(001) nach der Dosierung von Ethen während des Tunnelns. In (a) ist das Oberflächenareal gezeigt, das während des Dosierens abgerastert wurde, während (b) eine Stelle circa 60 nm entfernt davon zeigt. (c) wurde dagegen einige  $\mu\text{m}$  von den anderen beiden Stellen entfernt aufgenommen. Der direkte Vergleich zeigt, dass sich die Bedeckungen durch Abschattung der Tunnelspitze stark unterscheiden: während direkt unter der Spitze (a) nur wenig adsorbiert, ist schon 60 nm entfernt deutlich mehr Ethen adsorbiert, aber immer noch weniger als in (c). In (a) zeigt sich zudem eine leicht asymmetrische Verteilung mit höheren Bedeckungen zum rechten Bildrand hin, was in größeren Bildausschnitten dieser Stelle (hier nicht gezeigt) noch deutlicher sichtbar wird. Abgesehen von diesen beiden Effekten beeinflusst die Spitze die Ethenadsorption aber nicht.

Ergebnisse dieses Vorexperimentes an der sauberen Si(001)-Oberfläche sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Es zeigt sich, dass durch Abschattung der Spitze eine deutlich niedrigere Bedeckung und eine inhomogenere räumliche Verteilung an der Stelle auftritt, an der die Spitze während des Dosierens über die Oberfläche rasterte. Schon 60 nm entfernt sind die Effekte weit weniger stark, jedoch ist die Bedeckung dort immer noch erkennbar geringer als auf einer mehrere  $\mu\text{m}$  weit entfernten Stelle. Abgesehen von dieser Abschattung werden aber keine anderen Spitzeneinflüsse beobachtet. Insbesondere ist das Verhältnis von two-dimer zu one-dimer Konfigurationen sowohl beim Dosieren mit zurückgezogener Spitze wie direkt unter der Spitze gleich. Das Experiment zeigt also, dass beim „Parken“ der Spitze 100 nm von dem zu untersuchenden Oberflächenareal entfernt, abgesehen von einer niedrigeren Ethenbedeckung, keine wesentlichen Einflüsse der Spitze zu erwarten sind. Somit kann in den folgenden Experimenten an der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche diese Vorgehensweise zur Anwendung kommen.

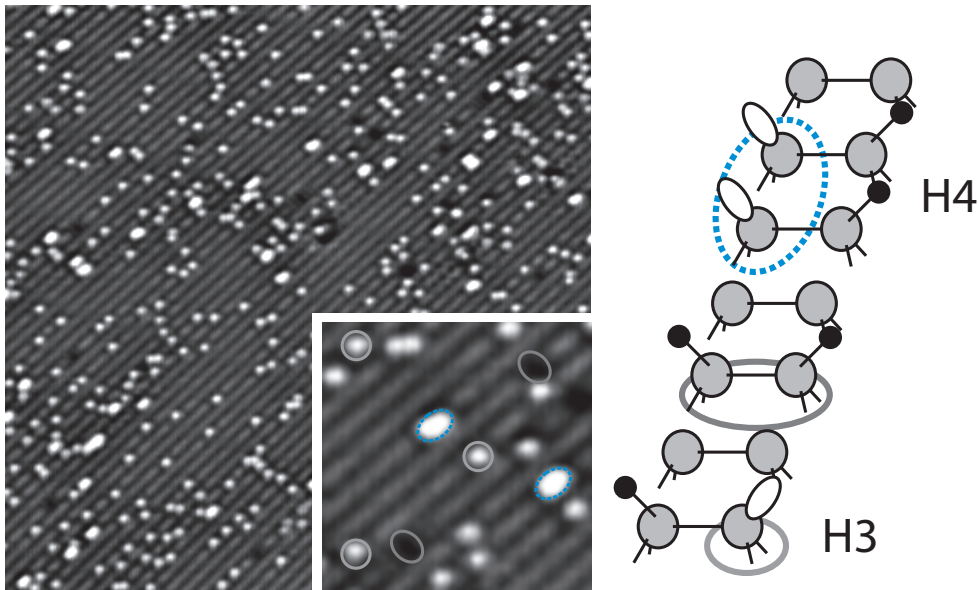
#### 4.1.2. Adsorption von Ethen auf H-vorbedecktem Si(001)

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt das Adsorptionsverhalten von Ethen auf der sauberen Si(001)-Oberfläche von sehr kleinen bis zu fast vollständigen Bedeckungen von einer Monolage eingehend studiert wurde, soll in diesem Abschnitt der Einfluss verschiedener dangling-bond-Konfigurationen auf die platzspezifische Reaktivität des Ethens untersucht werden. Im ersten Schritt werden dazu durch kleine Vorbedeckung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff die dangling-bond-Konfigurationen H3 und H4 erzeugt (vgl. Kapitel 2.4) und durch nachfolgende Ethendosierung eine mögliche Beeinflussung untersucht. Im zweiten Teil wird die Reaktivität des Ethens an isolierten Dimeren und einzelnen dangling bonds der fast vollständig mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche studiert. Im dritten Teil wird der Anfangshafteffizient von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche bestimmt.

##### a) kleine Wasserstoffbedeckung

Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft die auftretenden Konfigurationen einer mit 0.06 ML Wasserstoff vorbedeckten Si(001)-Oberfläche nach der Dosierung bei Raumtemperatur. Adsorbiert ein einzelnes Wasserstoffatom und bildet dabei eine kovalente Bindung mit einem der beiden Dimeratome, so hebt dies die  $\pi$ -artige Wechselwirkung des Dimers auf und erzeugt ein einzelnes dangling bond am gegenüberliegenden Dimeratom (sogenannte H3-Konfiguration). Dieses erscheint in der Topographie unbesetzter Zustände hell. Adsorbieren zwei Wasserstoffatome zufällig auf zwei benachbarten Atomen unterschiedlicher Dimere, so resultiert dies in zwei ebenfalls nebeneinander sitzenden dangling bonds, die im STM-Bild als besonders helle Ellipsen auffallen und als H4-Konfigurationen bezeichnet werden. Dagegen werden bei Adsorption zweier Wasserstoffatome auf dem gleichen Dimer keine dangling bonds beobachtet, sondern diese wasserstoffpassivierten Dimere erscheinen verglichen mit unreaktierten sauberen Dimeren stattdessen dunkel.

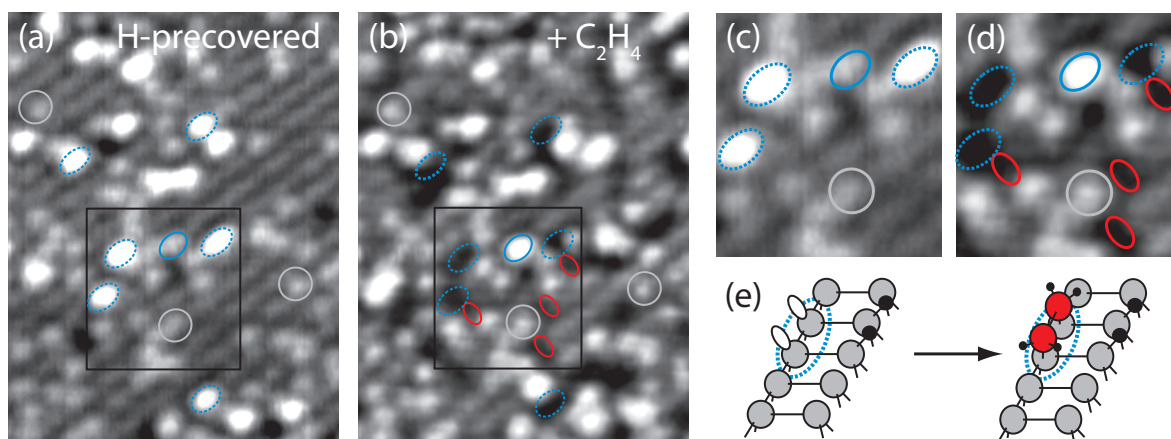
Um für die folgenden Experimente und die Fragestellung, ob und wie sehr die dangling-bond-Konfigurationen H3 und H4 eine nachfolgende Ethenadsorption beeinflussen, eine mög-



**Abbildung 4.5.:** STM-Topographie ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.42 nA) einer mit 0.06 ML Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche. Die Adsorption des atomaren Wasserstoffs führt auf der Oberfläche zu verschiedenen Konfigurationen, von denen im vergrößerten Ausschnitt ( $8 \times 8 \text{ nm}^2$ ) einige farblich markiert und in nebenstehender Zeichnung schematisch dargestellt sind. Die Adsorption eines einzelnen Wasserstoffatoms auf einem Si-Atom erzeugt am gegenüberliegenden Dimeratom ein einzelnes dangling bond (grauer Kreis), was auch als H3-Konfiguration bezeichnet wird. Adsorbiert zufällig am gegenüberliegenden Dimeratom ein weiteres Wasserstoffatom, führt dies zu dunklen, passivierten Dimeren (dunkelgraue Ellipsen), wobei einige dieser Konfigurationen auch Oberflächendefekte sein könnten. Die zufällige Adsorption zweier Wasserstoffatome auf zwei benachbarten Atomen verschiedener Dimere führt auf den beiden gegenüberliegenden Atomen zu zwei nebeneinander sitzenden dangling bonds (H4-Konfiguration), die als helle Ellipsen besonders auffällig und mit blau gestrichelten Ellipsen markiert sind.

lichst aussagekräftige Statistik zu erhalten, musste ein Kompromiss zwischen möglichst vielen H3- und H4-Konfigurationen und einer gerade noch akzeptablen Auflösung der verschiedenen Konfigurationen vor und nach der Dosierung von Ethen gefunden werden. Leider dominieren bei höheren Wasserstoffvorbedeckungen die dangling-bond-Konfigurationen die STM-Bilder derart, dass komplett mit Wasserstoff bedeckte, passivierte Dimere zwar teilweise beobachtet, aber nur schwer in ihrer Gesamtzahl ausgezählt werden können. Die Wasserstoffvorbedeckung wurde daher im Folgenden nur bezogen auf H3- und H4-Konfigurationen bestimmt, das heißt, ihr tatsächlicher Wert wird also unterschätzt. Es wurden typische Bedeckungen zwischen 0.10 – 0.20 ML realisiert.

Abbildung 4.6 zeigt einen Ausschnitt einer wasserstoffvorbedeckten Oberfläche vor und nach einer zusätzlichen Dosierung von Ethen. Vor der Ethenadsorption [Abbildung 4.6(a)] findet man die bereits aus Abbildung 4.5 bekannten H3- und H4-Konfigurationen sowie wasserstoffpassivierte Dimere. Für die nachfolgende Ethendosierung wurde die STM-Spitze 100 nm von der untersuchten Stelle positioniert und erst danach wieder zur ursprünglichen



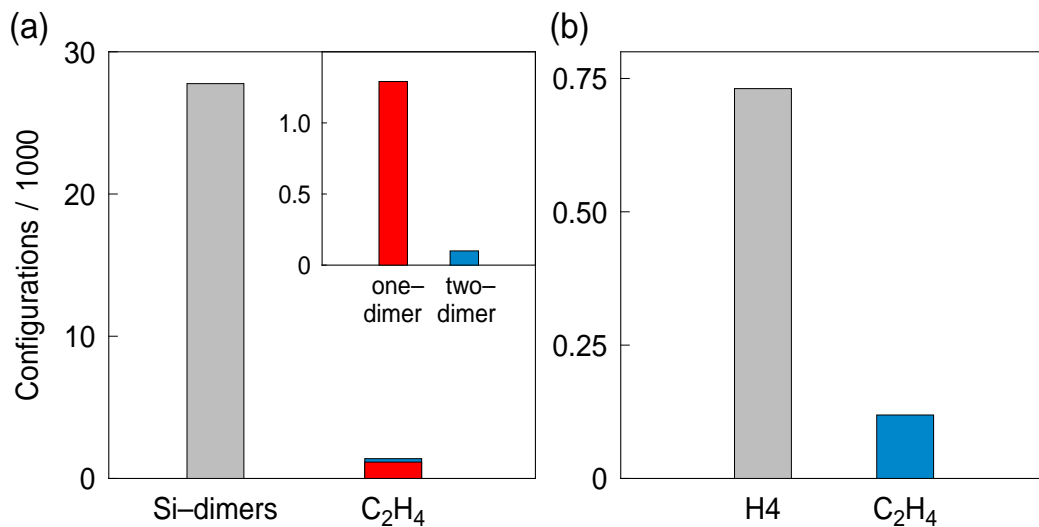
**Abbildung 4.6.:** STM-Topographien ( $16 \times 11 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.2 nA) von Si(001) nach (a) Vorbedeckung mit atomarem Wasserstoff und (b) einer zusätzlichen Ethendosierung. (c) und (d) zeigen einen jeweils vergrößerten Teilausschnitt. Nach der Wasserstoffvorbedeckung werden zahlreiche H3- und H4-Konfigurationen beobachtet, von denen einige beispielhaft mit grauem Kreis beziehungsweise blau gestrichelter Ellipse gekennzeichnet sind. Nach der Ethendosierung werden zusätzlich dunkle elliptische Signaturen senkrecht zu den Dimerreihen (rot markiert) und helle elliptische Signaturen parallel zu den Dimerreihen (blau markiert) beobachtet, die durch Adsorption von Ethen auf sauberen Teilen der vorbedeckten Oberfläche hervorgerufen werden und damit als one-dimer und two-dimer Konfigurationen bereits bekannt sind. Darüber hinaus verschwinden aber durch die Ethendosierung auch einige der H4-Konfigurationen (markiert mit blau gestrichelten Ellipsen), was auf eine Passivierung ihrer beiden dangling bonds durch adsorbierte Ethenmoleküle schließen lässt. Diese spezielle Adsorptionsgeometrie von Ethen an einer H4-Konfiguration ist in (e) schematisch dargestellt.

Stelle zurückgefahren. Abbildung 4.6(b) zeigt daher wieder die gleiche Stelle der Oberfläche wie in (a), aber nun nach der zusätzlichen Adsorption von Ethen. Drei verschiedene Veränderungen können beobachtet werden: Zunächst einmal – wie bei den Experimenten auf der sauberen Si(001)-Oberfläche – tauchen nach der Ethendosierung sowohl dunkle Konfigurationen senkrecht zu den Dimerreihen als auch neue helle elliptische Konfigurationen parallel zu den Dimerreihen auf. Dabei handelt es sich um Ethenmoleküle, die in one-dimer und two-dimer Konfiguration auf den sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche adsorbieren und damit bereits aus dem vorigen Abschnitt 4.1.1 bekannt sind.

Zusätzlich zu diesen beiden Veränderungen beobachtet man aber außerdem, dass eine beträchtliche Zahl an hellen H4-Konfigurationen durch das Ethenangebot verschwinden und als dunkle Signaturen zurückbleiben. Dies kann als Adsorption eines Ethenmoleküls an den beiden dangling bonds der H4-Konfiguration interpretiert werden, was in Abbildung 4.6(e) schematisch dargestellt ist. Wie man sieht, handelt es sich hierbei also um eine Art two-dimer Adsorption, allerdings an speziellen Reaktionsplätzen. Die Endzustände der reagierten H4-Konfiguration und der two-dimer Konfiguration unterscheiden sich dabei durch die von Wasserstoff abgesättigten gegenüberliegenden Si-Atome. An den vorliegenden H3-Konfigurationen wird keine Adsorption von Ethen festgestellt.

Adsorptionsplatz	Ausgangszahl $N_0$	one-dimer		two-dimer		Verhältnis $N_2/N_1$
		$N_1$	$N_1/N_0$	$N_2$	$N_2/N_0$	
saubere Dimere	27762	1291	<b>0.047</b>	100	<b>0.004</b>	0.077
H4-Konfigurationen	731	-	-	119	<b>0.163</b>	-

**Tabelle 4.2.:** Zahl der Konfigurationen vor und nach der Adsorption von Ethen auf einer mit Wasserstoff vorbedeckten Si(001)-Oberfläche.  $N_0$  stellt die Gesamtanzahl möglicher Adsorptionsplätze der verschiedenen Reaktionspfade dar, das heißt saubere Dimere und H4-Konfigurationen.  $N_i$  ist die Zahl der dann schließlich tatsächlich adsorbierten Ethenmoleküle in den verschiedenen Konfigurationen und  $N_i/N_0$  damit deren relative Häufigkeit. Das Verhältnis  $N_2/N_1$  zeigt die bereits in Abschnitt 4.1.1 beobachtete Bevorzugung des one-dimer gegenüber dem two-dimer Adsorptionspfad auf den sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche. Der Vergleich von  $N_i/N_0$  der verschiedenen Konfigurationen verdeutlicht die Erhöhung der platspezifischen Reaktivität der H4-Konfigurationen gegenüber der Adsorption auf den sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche.



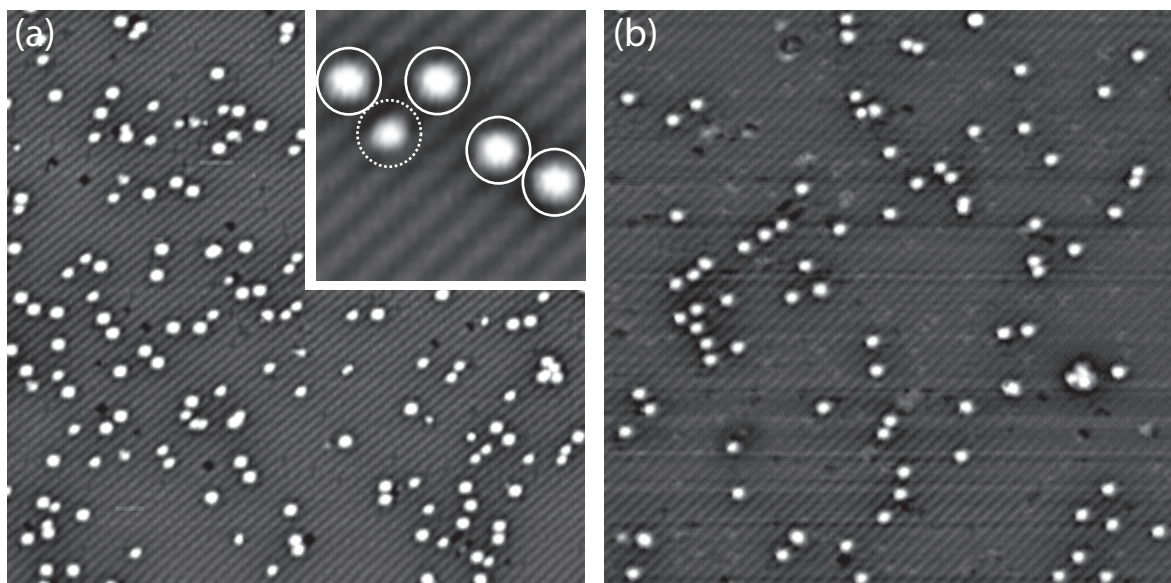
**Abbildung 4.7.:** Gegenüberstellung von Anfangs- und Endkonfigurationen der adsorbierten Ethenmoleküle auf den sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche (a) mit denen an den H4-Konfigurationen reagierten Molekülen (b). Die Skalen sind dabei so gewählt, dass die Balken der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze in den Diagrammen etwa gleich groß sind. Der Vergleich zeigt deutlich eine erhöhte Reaktivität an den H4-Konfigurationen, verglichen mit der Adsorption auf den sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche. Der Inset zeigt zudem das Verhältnis zwischen one-dimer (rot) und two-dimer (blau) Konfigurationen, die in der Hauptabbildung zusammengefasst sind.



Zur quantitativen Bestimmung der Adsorptionswahrscheinlichkeiten auf der wasserstoffvorbereiteten Si(001)-Oberfläche werden alle relevanten Konfigurationen vor und nach der Ethendosierung ausgezählt. Die Ergebnisse in Form der absoluten Zahlen von Anfangs- und Endkonfiguration der verschiedenen Adsorptionsgeometrien sowie der relativen Häufigkeiten der jeweiligen Endkonfiguration verglichen mit ihrer Anfangskonfiguration sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Das Experiment wurde an fünf verschiedenen Stellen der Oberfläche mit insgesamt fast 33000 Dimeren durchgeführt und ausgewertet. Auf der wasserstoffvorbereiteten Si(001)-Oberfläche wurden 731 H4- und 3482 H3-Konfigurationen gezählt, dies entspricht (bezogen auf jeweils ein Dimer) Bedeckungen von 0.02 ML beziehungsweise 0.11 ML. Neben den verschiedenen Wasserstoffkonfigurationen verbleiben demnach etwa 28000 saubere Dimere. Auf diesen sauberen Teilen der wasserstoffvorbereiteten Oberfläche adsorbieren 1291 Ethenmoleküle in der one-dimer und 100 Ethenmoleküle in der two-dimer Konfiguration. Das Verhältnis beider Zahlen ergibt eine relative Reaktivität der two-dimer Konfiguration von 7.7 %, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 7.2 %, der auf der sauberen Oberfläche bei kleinen Bedeckungen beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.1.1). Zur Bestimmung der lokalen Reaktivität der H4-Konfigurationen werden die 119 H4-Konfigurationen, die durch Ethen abgesättigt werden, mit den 731 möglichen, ursprünglich vorhandenen Adsorptionsplätzen verglichen. Während bei gleicher Dosis also 16 % der H4-Konfigurationen abgesättigt wurden, sind nur 0.4 % der sauberen Dimer durch Ethen in der two-dimer Konfiguration reagiert worden (vgl. Tabelle 4.2). Dies entspricht einer Erhöhung der platzspezifischen Reaktivität der H4-Konfiguration um einen Faktor 45 verglichen zur two-dimer Konfiguration an sauberen Dimeren. Auch im Vergleich mit der relativen Häufigkeit der one-dimer Konfiguration von 4.7 % ist die Reaktivität der H4-Konfigurationen immer noch um einen Faktor 3.5 größer und damit deutlich reaktiver. Anders ausgedrückt übertrifft damit die eigentlich auf der sauberen Oberfläche weniger reaktive two-dimer Adsorptionsgeometrie an den H4-Konfigurationen sogar den eigentlichen Majoritätskanal der sauberen Si(001)-Oberfläche in ihrer platzspezifischen Reaktivität. Abhängig vom Grad der Wasserstoffvorbereitung sollte es demnach möglich sein, die platzspezifische Reaktivität und damit zum Beispiel die Verhältnisse zwischen one-dimer und two-dimer Konfiguration zu beeinflussen. Angemerkt sei hier noch, dass durch die erschwerte Auflösung keine quadratischen Konfigurationen ausgezählt werden konnten, die nebeneinander adsorbierten Paaren zweier one-dimer beziehungsweise zweier two-dimer Konfigurationen auf vorher sauberen Teilen der Oberfläche hätten zugeordnet werden können. Da in diesem Experiment allerdings nur eine Ethenbedeckung von etwa 0.05 ML vorlag, ist deren statistische Häufigkeit auf einige wenige solcher Konfigurationen beschränkt. Die Ergebnisse zur Steigerung der platzspezifischen Reaktivität der H4-Konfiguration sind in Abbildung 4.7 grafisch zusammengefasst.

#### **b) hohe Wasserstoffbedeckung**

In Abschnitt 4.1.1 wurde eine verminderte Reaktivität der Dimere neben bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen beobachtet. Wie außerdem bereits in Kapitel 2.4 erwähnt wurde, zeigen auch die sogenannten isolierten Dimeren auf der fast vollständig mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche eine veränderte elektronische und geometrische Struktur, die



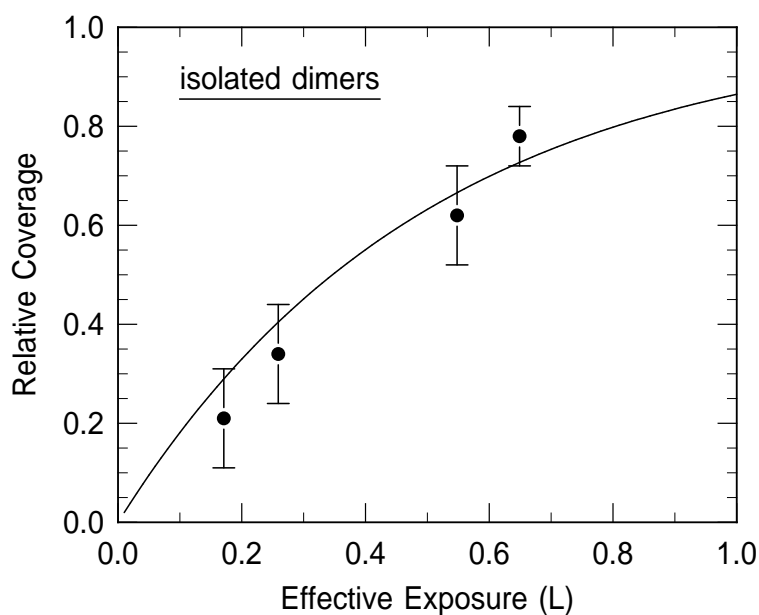
**Abbildung 4.8.:** STM-Topographien ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände ( $-1.9 \text{ V}$ ,  $0.2 \text{ nA}$ ) (a) vor und (b) nach der Adsorption von Ethen auf einer fast vollständig wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche. (a) zeigt isolierte Dimere und einzelne dangling bonds, die durch kurzzeitiges Erhitzen der komplett mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche erzeugt wurden und in dem vergrößerten Ausschnitt ( $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) beispielhaft mit durchgezogenem beziehungsweise gestricheltem Kreis markiert sind. (b) zeigt ein Oberflächenareal gleicher Größe wie in (a) nach einer effektiven Dosierung von  $0.65 \text{ L}$  Ethen. Während die Anzahl der asymmetrischen einzelnen dangling bonds in etwa gleich bleibt, werden nach der Dosierung deutlich weniger isolierte Dimere gezählt, was auf eine Adsorption des Ethens an diesen isolierten Dimeren schließen lässt.

ebenfalls auf eine Änderung ihrer Reaktivität schließen lassen. Um möglichen Ursachen dieser Effekte auf den Grund zu gehen, insbesondere um zu überprüfen, ob die isolierten Dimere ähnlich wie die Plätze neben adsorbierten Ethenmolekülen eine verminderte Reaktivität für Ethen zeigen, wurde das folgende Experiment<sup>1</sup> zur Adsorption von Ethen auf der fast vollständig wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche durchgeführt. Unter der Annahme, dass die H-Si- und die C-Si-Bindung ähnlich ist, sollte sich aus diesen Messungen die Information erschließen, ob die verminderte Reaktivität über das Substrat – aufgrund des speziellen Adsorptionsplatzes zwischen bereits reagierten Dimeren – oder das Adsorbat – in Form von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen – vermittelt wird.

Bei komplett mit Wasserstoff bedeckten Oberflächen kann durch kurzzeitiges Erhitzen und damit einhergehender Desorption einiger  $\text{H}_2$ -Moleküle sowie Diffusion von atomarem Wasserstoff eine Oberfläche mit isolierten, unreaktierten Dimeren und einzelnen dangling bonds erzeugt werden. Eine STM-Abbildung einer so präparierten Oberfläche ist in Abbildung 4.8(a) dargestellt. Sowohl isolierte, unreaktierte Dimere als auch einzelne dangling bonds

<sup>1</sup>Dieses Experiment wurde gemeinsam mit Herrn Peter Stromberger im Rahmen seines von mir betreuten Projektpraktikums durchgeführt.





**Abbildung 4.9.:** Relative Bedeckung der isolierten Dimere in Abhängigkeit verschiedener effektiver Dosierungen mit Ethen. Die Zahl der reagierten isolierten Dimere wurde dabei auf die Ausgangszahl des jeweiligen Experimentes normiert. Beobachtet wird ein linearer Anstieg der relativen Bedeckung mit der effektiven Dosis. Innerhalb des experimentellen Fehlers ist aber auch die zu erwartende Adsorptionskinetik 1. Ordnung möglich, wie die angepasste Exponentialfunktion zeigt. Aus der anfänglichen Steigung lässt sich der Haftkoeffizient der isolierten Dimere zu ungefähr Eins abschätzen.

erscheinen hell, wobei die einzelnen dangling bonds verglichen zu den isolierten Dimeren einerseits weniger hell sind und andererseits asymmetrisch auf der Dimerreihe vorliegen, was eine Unterscheidung beider Konfigurationen ermöglicht. Bei im STM befindlicher Probe, aber zurückgezogener Spitze, wurde für unterschiedliche Dosierungen die Reaktivität von Ethen an einzelnen dangling bonds oder isolierten Dimeren gemessen. Beispielhaft ist in Abbildung 4.8(b) eine STM-Aufnahme nach der effektiven Dosierung von 0.65 L Ethen dargestellt. Im direkten Vergleich mit der Ausgangssituation ist eine deutlich geringere Dichte der verschiedenen dangling-bond-Konfigurationen zu erkennen. Auf den wasserstoffpassivierten Teilen der Si(001)-Oberfläche lassen sich dagegen keine Reaktionen feststellen.

Wertet man die Bilder statistisch aus, ergibt sich, dass die Zahl einzelner dangling bonds innerhalb des statistischen Fehlers bei allen Dosierungen gleich bleibt, während die Zahl der isolierten Dimere abnimmt. Daraus lässt sich eine Adsorption des Ethens ausschließlich an den isolierten Dimeren ableiten, was aufgrund der bekannten one-dimer Adsorptionsgeometrie des Ethens auch plausibel erscheint. In Abbildung 4.9 ist die relative Bedeckung isolierter Dimere nach der Dosierung unterschiedlicher Mengen von Ethen jeweils bezogen auf ihre Ausgangszahl dargestellt. Es sei angemerkt, dass hier jeweils effektive Dosen angegeben sind, der Einfluss des Probenortes auf die Dosierung wurde also berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.5.3). Die relative Bedeckung der isolierten Dimere zeigt einen ungefähr linearen Anstieg mit der effektiven Dosis. Innerhalb des experimentellen Fehlers ist aber auch die eigentlich

Probenposition	Fläche $N_0$	ads. Moleküle $N$	Bedeckung $\Theta(\text{ML})$	eff. Dosis (L)	Haftkoeffizient $s_0$
Präp.-Kammer	8500	309	0.036	0.033	0.99
STM	16400	1236	0.075	0.066	1.02

**Tabelle 4.3.:** Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  von Ethen für Dosierungen mit in der Präparationskammer und im STM befindlicher Probe. Die angegebenen effektiven Dosen wurden durch die entsprechenden Vergleichsexperimente mit Wasser kalibriert (vgl. Abschnitt 3.5.3).  $N_0$  stellt die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze dar, das heißt die Gesamtzahl von Dimeren auf den ausgewerteten STM-Aufnahmen.  $N$  ist die Summe aller adsorbierten Moleküle in allen jeweils möglichen Adsorptionsgeometrien.  $\Theta = N/N_0$  ist damit die Bedeckung, die durch die jeweilige effektive Dosis erreicht wurde. Der daraus bestimmte, auf  $s_{0,\text{H}_2\text{O}}$  kalibrierte Anfangshaftkoeffizient des Ethens bei Raumtemperatur ist an beiden Probenpositionen  $s_0 \approx 1$ .

zu erwartende Adsorptionskinetik 1. Ordnung möglich, wie die entsprechend angepasste Exponentialfunktion in Abbildung 4.9 verdeutlicht. Aus der anfänglichen Steigung lässt sich der Haftkoeffizient der isolierten Dimere zu ungefähr Eins abschätzen. Der Haftkoeffizient von Ethen an den isolierten Dimeren ist damit vergleichbar groß wie der Anfangshaftkoeffizient des Ethens auf der sauberen Oberfläche, der im folgenden Abschnitt bestimmt wird.

### c) Bestimmung des Anfangshaftkoeffizienten von Ethen auf Si(001)

Zur besseren Einordnung der Reaktivitätsunterschiede von Ethen auf der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche wurde der Haftkoeffizient  $s_0$  auf der sauberen Oberfläche bestimmt. Zwar wurde in einer früheren Studie zu Ethen/Si(001) von Clemen und Mitarbeitern bereits der Anfangshaftkoeffizient  $s_0 \approx 1$  angegeben; da dieser für das Verständnis und die Interpretation der bereits vorgestellten Ergebnisse zur Adsorption von Ethen insbesondere auf der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche aber von höherer Wichtigkeit ist, sollte diese Angabe im Rahmen dieser Arbeit zumindest nochmals überprüft werden [53].

Durch die bereits in Abschnitt 4.1.1 ausgewerteten STM-Bilder mit kleiner Ethenbedeckung kann der Anfangshaftkoeffizient mit den Gleichungen 3.1 und 3.2 berechnet werden. Berücksichtigt man die in Abschnitt 3.5 diskutierten Druckunterschiede innerhalb der UHV-Kammer, so ergeben sich die in Tabelle 4.3 angegebenen effektiven Dosen und die daraus berechneten Anfangshaftkoeffizienten des Ethens an beiden Probenpositionen. Man erhält für die kalibrierten Anfangshaftkoeffizienten an beiden Orten einen nahezu identischen Wert von  $s_0 \approx 1$ . Durch die Kalibrierung ergibt sich für den Anfangshaftkoeffizienten also ein physikalisch sinnvoller Wert, der nicht mehr vom Ort der Dosierung abhängt und der den Literaturwert bestätigt [53].

Da der Kalibrierung aber einige Annahmen zugrunde liegen, kann der tatsächliche Anfangshaftkoeffizient von Ethen allerdings auch unter dem hier bestimmten Wert liegen. Einerseits kann natürlich der tatsächliche Anfangshaftkoeffizient von Wasser von dem angenommenen

Wert  $s_{0,\text{H}_2\text{O}} = 1$  abweichen. Andererseits ist es auch möglich, dass sich das Verhalten des Ethens bei der Dosierung in der UHV-Kammer von dem des Wassers unterscheidet. Die Kalibrierung stellt also nur eine erste Näherung dar. Kürzlich innerhalb unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Molekularstrahl-Experimente bestimmten den Anfangshaftkoeffizienten der Si(001)-Oberfläche für Ethenmoleküle mit enger Energieverteilung ( $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 77$  meV) bei Proben Temperaturen von 300 K zu  $s_0 = 0.6$  [168]. Für thermische Moleküle mit breiter Energieverteilung und ungerichtetem Einfall erscheint ein leicht höherer Anfangshaftkoeffizient von  $s_0 \geq 0.7$  plausibel, in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit bestimmten Anfangshaftkoeffizienten.

### 4.1.3. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Bevor im nächsten Abschnitt weitergehende Simulationen zur Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche durchgeführt werden, sollen hier die experimentellen Ergebnisse zunächst qualitativ diskutiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals zwei Adsorptionskonfigurationen von Ethen auf der sauberen Si(001)-Oberfläche nachgewiesen werden: die one-dimer Konfiguration, in welcher bei kleinen Bedeckungen über 90 % aller Ethenmoleküle adsorbieren, und die deutlich seltenere two-dimer Konfiguration. Während im Fall der Adsorption von Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) auf Si(001) die gleichen beiden Adsorptionsgeometrien in der Literatur beschrieben sind [90, 91, 95, 104], wurde die two-dimer Konfiguration im Fall von  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Si}(001)$  in früheren Experimenten nicht nachgewiesen. Ein Grund dafür könnte sein, dass ein Großteil der experimentellen Techniken der Oberflächenphysik, insbesondere spektroskopische Methoden wie NEXAFS oder Photoelektronenspektroskopie, über ein größeres Areal der Oberfläche mitteln und daher meist weniger sensitiv auf Minoritätskonfigurationen sind. Die two-dimer Konfiguration wurde aber auch in keiner der STM-Studien zur Adsorption von Ethen auf Si(001) beobachtet beziehungsweise als solche identifiziert [72, 81, 84]. Dies wiederum könnte möglicherweise dadurch begründet sein, dass die C-Defekte des dissoziierten Wassers eine der two-dimer Konfiguration sehr ähnliche Signatur in den STM-Bildern aufweisen und je nach Präparation der Si(001)-Oberfläche beziehungsweise Ultrahochvakuumbedingungen mitunter sehr viele (manchmal bis zu mehreren Prozent einer Monolage) dieser C-Defekte auftreten [158, 159, 161, 162, 167]. Möglicherweise wurden die two-dimer Konfigurationen also in früheren STM-Arbeiten zu den C-Defekten gezählt – zumindest im Fall von Mayne und Mitarbeitern lassen sich in den STM-Aufnahmen einige solcher Konfigurationen ausmachen [72]. Im Fall von Shimomura und Mitarbeitern ist der STM-Bildausschnitt bei kleinen Bedeckungen auf wenige Dimere rund um eine einzelne one-dimer Adsorption begrenzt, womit weder über das Auftreten von Defekten noch andersartiger Konfigurationen eine Aussage getroffen werden kann [81]. Dass im Fall der Tieftemperatur-STM-Studie von Chung und Mitarbeitern mit sehr guter atomarer Auflösung und relativ großen Bildausschnitten ebenfalls keinerlei two-dimer Konfigurationen beobachtet werden, überrascht zunächst, kann aber durch den Einfluss der Oberflächentemperatur auf den Adsorptionsvorgang erklärt werden [84], worauf in der abschließenden Diskussion 4.3 nochmals näher eingegangen wird.

Mittlerweile konnte die Existenz der two-dimer Konfiguration des Ethens auch in weiteren Experimenten bestätigt werden [169, 170], worauf in der abschließenden Diskussion in Abschnitt 4.3 noch näher eingegangen wird. Dennoch könnte bei der Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit auch über einen möglichen Beitrag von C-Defekten durch das Vorhandensein von zuviel Wasser im Restgas der UHV-Kammer oder bei Verunreinigung des Ethens im Dosiersystem spekuliert werden. Ersteres kann aber durch die in Abbildung 3.2 dargestellte, wohlpräparierte Si(001)-Oberfläche und regelmäßige Kontrollmessungen an der sauberen Probe mit jeweils niedriger Defektdichte ausgeräumt werden. Letzteres ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da wie bereits diskutiert, Wasser und Ethen einen vergleichbaren Haftkoeffizienten auf Si(001) besitzen; es müsste somit eine Wasser-Verunreinigung des Ethengases von mehreren Prozent vorliegen. Darüber hinaus macht der Vergleich der Abbildungen 3.3 und 4.1 deutlich, dass die C-Defekte des dissoziierten Wassers bei guter Auflösung eine Asymmetrie aufweisen, was bei hochaufgelösten STM-Aufnahmen der two-dimer Konfigurationen dagegen nicht beobachtet wird. Ebenso könnte man über einen möglichen spitzeninduzierten Effekt spekulieren, wie er zum Beispiel im Fall des Tetrahydrofurans beobachtet wird (vgl. Kapitel 6). Ein spitzeninduziertes Wechseln aus der one-dimer in die two-dimer Adsorptionsgeometrie oder umgekehrt kann hier aber ausgeschlossen werden, da trotz mehrmaligen Rastern über die gleiche Stelle der Oberfläche keinerlei Veränderungen der Ethenkonfigurationen beobachtet wurden.

Die reduzierte Reaktivität an den benachbarten Dimeren eines adsorbierten Ethenmoleküls sowie die damit einhergehenden Überstrukturen wurden bereits in früheren STM-Studien beobachtet und motivierten Mayne und Mitarbeiter zu Rastertunnelspektroskopiemessungen an diesem System [72, 81]. Bei Bedeckungen von etwa 0.5 ML wurden Tunnelspektren mit der Spitze über adsorbierten one-dimer Konfigurationen und über deren benachbarten, unreaktierten Dimeren aufgenommen und mit Tunnelspektren der sauberen Si(001)-Oberfläche verglichen. Sowohl für die mit Ethen besetzten Dimere als auch für ihre eigentlich unreaktierten Nachbarn findet man eine Verschiebung von besetzten wie unbesetzten Zuständen weg von der Fermikante, wenn man sie mit Tunnelspektren von Dimeren der sauberen Si(001)-Oberfläche vergleicht. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die isolierten Dimere im Falle der fast vollständig mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche gefunden [143, 171], was bereits in Abschnitt 2.4 diskutiert wurde. In diesem Zusammenhang sind die Experimente zur Adsorption von Ethen bei hoher Wasserstoffbedeckung recht bemerkenswert. Obwohl die unreaktierten Dimere zwischen zwei adsorbierten one-dimer Konfigurationen und die isolierten Dimere des Wasserstoffs die besagte Verschiebung ihrer elektronischen Zustände weg von der Fermikante aufweisen, was auf eine reduzierte Reaktivität hindeutet, zeigen beide Konfigurationen erhebliche Reaktivitätsunterschiede für die Adsorption von Ethen. Während es an den Adsorptionsplätzen zwischen zwei one-dimer Konfigurationen nur unter sehr hohen Ethendosierungen zu einer Reaktion kommt, zeigen die isolierten Dimere der wasserstoffvorbereiteten Si(001)-Oberfläche einen sehr hohen Haftkoeffizienten für Ethen von etwa Eins. Dies deutet darauf hin, dass weniger die elektronische Struktur des Adsorptionsplatzes selbst, also ein Substrat-vermittelter Effekt, als vielmehr ein Adsorbat-vermittelter Effekt in Form einer Molekül-Molekül-Wechselwirkung oder einer sterischen Hinderung zu der unterschiedlichen Reaktivität führt. Widdra und Mitarbeiter beobachten in diesem Zusammen-

hang bei hohen Ethenbedeckungen  $\Theta \approx 1$  in winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten von den Molekülorbitalen des Ethens vermittelte Blochzustände, die parallel zur Dimerreihe delokalisiert und senkrecht dazu lokalisiert sind [77]. Es ist daher durchaus denkbar, dass es durch Überlappung der Adsorbatorbitale auf zwei benachbarten Plätzen, wie sie in der Photoemissionsuntersuchung bei hohen Bedeckungen beobachtet wurden, zu einer sterischen Hinderung des Adsorptionsprozesses auf den Zwischenplätzen kommt.

Als wichtigstes Ergebnis unserer Untersuchungen zu Ethen auf Si(001) beobachtet man im Fall der Si(001)-Oberfläche mit kleiner Wasserstoffvorbedeckung eine – im Vergleich zur Adsorption auf sauberen Dimeren – deutlich erhöhte Reaktivität für die Adsorption an H4-Konfigurationen. Diese stark erhöhte Reaktivität überrascht um so mehr, als im Abschnitt 4.1.2 nochmals verifiziert werden konnte, dass Ethen bereits auf der sauberen Si(001)-Oberfläche einen Anfangshaftkoeffizienten nahe Eins hat. Unsere experimentellen Ergebnisse ergeben damit einen scheinbaren Haftkoeffizienten für Ethen an den H4-Konfigurationen, der einen Faktor 3.5 größer als Eins ist. Diese erstaunliche Beobachtung kann aber durch die Existenz eines mobilen Precursors erklärt werden, was im Folgenden weiter ausgeführt werden soll. Ein solcher mobiler Zwischenzustand des Ethens wurde bereits in einer der ersten Adsorptionsstudien mittels eines King-and-Wells Experiments vorgeschlagen [53] und in verschiedenen theoretischen Arbeiten intensiver untersucht [55–59, 74]. In zwei aktuelleren Tieftemperaturstudien konnte darüber hinaus mittels HREELS und STM die für die Erklärung unserer experimentellen Ergebnisse sehr wichtige Beobachtung gemacht werden, dass dieser mobile Precursor auf der Oberfläche eine vergleichbar hohe Lebenszeit besitzt [83, 84].

Der dem Precursorzustand zugrunde liegende Mechanismus wurde erstmals von Kisliuk beschrieben, um das zunächst unerwartete Verhalten des Haftkoeffizienten von  $N_2$  auf Wolframoberflächen mit steigender Bedeckung erklären zu können [172]. Für die dissoziative Adsorption des  $N_2$  hätte man erwartet, dass der Haftkoeffizient entsprechend einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung mit der Bedeckung nach  $s(\Theta) \propto (1 - \Theta)^2$  abnimmt. Stattdessen wurde experimentell beobachtet, dass der Haftkoeffizient bis zu fast vollständigen Bedeckungen weitgehend konstant bleibt und erst dann abrupt abfällt [173, 174]. Mit der Einführung eines mobilen, physisorbierten Zwischenzustandes (Precursor) konnte Kisliuk dieses Adsorptionsverhalten erklären [172].

Der von Kisliuk in Referenz [172] beschriebene Ansatz soll im Folgenden etwas ausführlicher diskutiert werden, um ihn im nächsten Abschnitt im Rahmen einer Monte-Carlo-Simulation auf die Adsorption des Ethens zu übertragen. Im Grunde genommen wird die Adsorption eines Moleküls im Precursor-Modell in zwei Teilprozesse mit voneinander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten unterteilt: die eigentliche Adsorption des Moleküls aus der Gasphase in den Precursorzustand und die nachfolgende *Konversion* aus diesem Precursor in den jeweiligen (chemisorbierten) Endzustand. Die Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{pre}}$  bestimmt die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül, aus der Gasphase in den Precursor zu gelangen. Es sei hier angemerkt, dass diese Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{pre}}$  in der zitierten Arbeit von Kisliuk so explizit keine Erwähnung findet, da sie in seinem Ansatz stets als  $p_{\text{pre}} = 1$  angenommen wurde. Befindet sich ein Molekül dann in einem Precursorzustand über einem noch unreaktierten Adsorptionsplatz, kann es mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{con}}$  in den Endzustand übergehen oder mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{des}}$  wieder desorbieren und in die



Gasphase zurückkehren. Mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{dif}} = 1 - p_{\text{con}} - p_{\text{des}}$  kann das Molekül zudem auf einen Nachbarplatz diffundieren. Ist der Zwischenzustand über einem nicht reagierten Adsorptionsplatz lokalisiert, spricht man von einem *intrinsischen* Precursor. Ist darüber hinaus die Existenz des Precursorzustandes auch auf bereits schon reagierten Plätzen der Oberfläche möglich, spricht man von einem *extrinsischen* Precursor [175]. An bereits reagierten Adsorptionsplätzen ist die Konversionswahrscheinlichkeit  $p'_{\text{con}} = 0$  und dementsprechend im extrinsischen Precursorzustand nur Desorption mit  $p'_{\text{des}}$  oder Diffusion mit  $p'_{\text{dif}}$  möglich. Im ursprünglichen Ansatz von Kisliuk war gerade der extrinsische Precursor nötig, um das langsamere Abfallen des Haftkoeffizienten bei höheren Bedeckungen zu erklären. Im extrinsischen Precursor haben die Moleküle die Möglichkeit, auf der Suche nach einem freien Adsorptionsplatz über bereits reagierte Stellen der Oberfläche zu diffundieren, anstatt beim Auftreffen auf bereits reagierte Adsorptionsplätze direkt in die Gasphase reflektiert zu werden.

Innerhalb eines Precursor-Modells könnte der Adsorptionsprozess des Ethens auf der Si(001)-Oberfläche motiviert durch die experimentellen Ergebnisse nun wie folgt beschrieben werden: Die Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit, dass ein Ethenmolekül in einen solchen Zwischenzustand gelangt, der auch chemisch gebunden sein kann, sollte aufgrund des hohen Anfangshaftkoeffizienten nahe Eins sein und nicht vom jeweiligen Adsorptionsplatz beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu sollten sich jedoch die Konversionswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Adsorptionsgeometrien  $p_{\text{con},X}$  ( $X = \text{one-dimer}$ ,  $\text{two-dimer}$  und  $\text{H4-Konfiguration}$ ) stark voneinander unterscheiden. Insbesondere sollten die Konversionswahrscheinlichkeiten von one-dimer und two-dimer Konfiguration deutlich kleiner sein als die der H4-Konfiguration. In dieser Beschreibung würde ein Ethenmolekül im mobilen Precursor-Zustand vor seiner Konversion im Mittel also zunächst einige Gitterkonstanten mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{dif}} = 1 - p_{\text{con}} - p_{\text{des}}$  über die Oberfläche diffundieren und dabei mehrere Adsorptionsplätze „testen“. Während das Molekül so auf der sauberen Oberfläche letztendlich nach einigen Diffusionsschritten immer in one-dimer oder two-dimer Konfiguration adsorbiert, kommt es auf der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche zu einer bevorzugten Konversion an H4-Konfigurationen, sofern das Ethenmolekül auf seinem Weg eine solche erreicht. Dieser qualitative Ansatz zur Beschreibung des Adsorptionsprozesses könnte so die erhöhte Reaktivität der H4-Konfiguration trotz des absoluten Anfangshaftkoeffizienten nahe Eins erklären, insbesondere auch den scheinbaren Haftkoeffizienten  $s_0 > 1$ . Dies soll unter anderem im nun folgenden Abschnitt in einer Monte-Carlo-Simulation zur Ethenadsorption auf Si(001) nochmals quantitativ überprüft werden.

## 4.2. Monte-Carlo-Simulation zur Ethenadsorption

Im vorigen Abschnitt wurden die experimentellen Ergebnisse bereits im Zusammenhang eines Precursor-Modells diskutiert. Während das dort vorgestellte Kisliuk-Modell typischerweise dazu genutzt wird, das Verhalten des Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Bedeckung zu beschreiben, soll in der in diesem Abschnitt vorgestellten Monte-Carlo-Simulation darüber hinaus der Einfluss des mobilen Precursors auf die verschiedenen auftretenden Adsorbatverteilungen analysiert und mit den jeweiligen experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Hauptziel dieser Simulationen ist dabei zunächst, wie in Abschnitt 4.2.1 ausgeführt wird, den Einfluss des mobilen Precursors auf die deutlich erhöhte platzspezifische Reaktivität der H4-Konfigurationen beziehungsweise den zugehörigen Haftkoeffizienten, der einen Faktor 3.5 größer als Eins zu sein scheint, quantitativ zu überprüfen. Darüber hinaus soll in Abschnitt 4.2.2 untersucht werden, ob sich innerhalb eines solchen Precursor-Modells auch die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Adsorbatverteilungen von Ethen auf Si(001) für kleine bis maximale Bedeckungen von einer Monolage hinreichend gut mit einem einheitlichen Parametersatz beschreiben lassen. Dies dient zum Einen als Plausibilitätstest des durch diese Arbeit erweiterten Gesamtbilds der Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche. Zum Anderen können die dadurch extrahierten Parameter zur Vertiefung des Verständnisses der verschiedenen zugrunde liegenden Mechanismen beitragen.

Der Einfluss eines mobilen Precursors auf die Adsorptionsdynamik wurde in Rechnungen und Monte-Carlo-Simulationen bereits für verschiedene Systeme theoretisch untersucht [175–179]. Einem im Precursorzustand befindlichen Molekül wird dabei jeweils eine gewisse Möglichkeit zur Desorption zurück in die Gasphase, zur Konversion in einen Endzustand oder eben zur Diffusion über die Oberfläche gegeben. Von dieser prinzipiellen Gemeinsamkeit abgesehen, unterscheiden sich die konkreten Umsetzungen der verschiedenen Ansätze von Fall zu Fall teilweise aber erheblich. So werden beispielsweise manchmal nur intrinsische beziehungsweise nur extrinsische Precursor angenommen oder in manchen Fällen zwar beide berücksichtigt, aber nur letzteren die Möglichkeit zur Diffusion gegeben. All diese getroffenen Annahmen beeinflussen das simulierte Adsorptionsverhalten natürlich unmittelbar, weshalb sie für jedes Adsorbat-Substrat-System anhand der experimentellen Befunde sorgfältig geprüft und festgelegt werden müssen. Hier sei noch angemerkt, dass das Öfteren die Diffusion im Precursorzustand auch als *Migration* bezeichnet wird, um die sich mitunter erheblich unterscheidenden Mechanismen der Diffusion eines Moleküls im Precursor und der Diffusion eines Moleküls im Endzustand klarer voneinander zu trennen. Da in dieser Arbeit nur die Diffusion innerhalb des Precursors betrachtet wird, soll auf diese Unterscheidung aber im Folgenden verzichtet werden.

Um den Adsorptionsprozess von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche innerhalb des Precursor-Modells zu simulieren, werden die experimentellen Befunde nun mit den verschiedenen Parametern des im letzten Abschnitt beschriebenen Kisliuk-Modells in Verbindung gebracht. Ethen zeigt für kleine Bedeckungen einen sehr hohen Anfangshaftkoeffizienten  $s_0 \approx 1$ , welcher aber bereits für mittlere Bedeckungen sehr stark abfällt. Dies stellt die Existenz eines extrinsischen Precursors eher in Frage, weshalb zur Vereinfachung in der Simulation nur intrinsische Precursor und dementsprechend auch nur Diffusion auf unbesetzten Adsorptionsplätzen berücksichtigt werden. Aufgrund des hohen Anfangshaftkoeffizienten ist außerdem anzunehmen, dass die Precursor-Desorptionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{des}}$  relativ klein ist, während für die Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{pre}}$  dagegen hohe Werte in der Nähe von Eins zu erwarten sind. Unter diesen Voraussetzungen ist sichergestellt, dass nahezu alle auf die Oberfläche treffenden Moleküle auch in den Endzustand gelangen. Für die Wahrscheinlichkeit zur Konversion des Precursors muss zunächst zwischen den beiden beobachteten Endzuständen auf der sauberen Oberfläche unterschieden werden. Einerseits sollten sich deren Wahrscheinlichkeiten für die Konversion in one-dimer beziehungsweise two-dimer

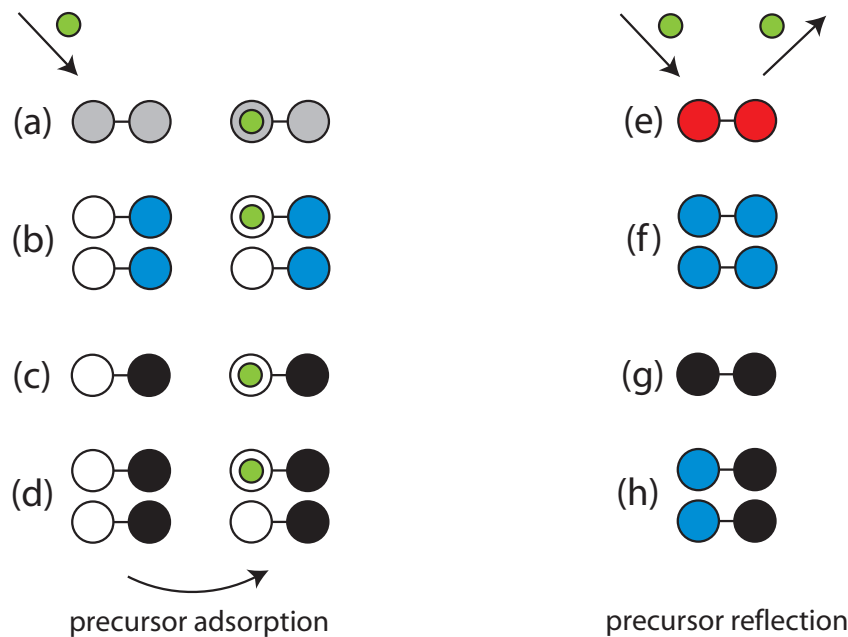


Konfiguration um etwa einen Faktor 15 unterscheiden. Andererseits sollten beide Wahrscheinlichkeiten deutlich kleiner als Eins bezogen auf die Verweilzeit pro Adsorptionsplatz sein, also  $p_{\text{con},1}/15 \approx p_{\text{con},2} \ll 1$ . Bei entsprechend höherer Konversionswahrscheinlichkeit an der H4-Konfiguration  $p_{\text{con},\text{H4}} > p_{\text{con},1} \gg p_{\text{con},2}$  kann auf diese Weise, wie oben bereits ausgeführt, die gegenüber der sauberen Oberfläche stark erhöhte Reaktivität der H4-Konfiguration erklärt werden.

Um die mit steigender Bedeckung stark abnehmende Reaktivität an Dimeren neben bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen sowie die damit einhergehenden Überstrukturen ebenfalls innerhalb des Precursor-Modells zu beschreiben, ist es notwendig, die Nachbarplätze von one-dimer Konfigurationen gesondert zu behandeln. Die einfachste Möglichkeit dafür besteht darin, die Konversion an allen Nachbardimeren von bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen einzuschränken. Die zugehörige Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{con},\text{NB}}$  an diesen Plätzen ebenfalls in einer one-dimer Konfiguration zu adsorbieren, sollte also deutlich kleiner sein als  $p_{\text{con},1}$ . Für eine ähnliche Beeinflussung der Konversionswahrscheinlichkeit der two-dimer Konfiguration neben bereits adsorbierten Ethen-Konfigurationen beziehungsweise der Konversionswahrscheinlichkeit einer one-dimer Konfiguration neben einer bereits adsorbierten two-dimer Konfiguration gibt es dagegen keine experimentellen Hinweise.

### 4.2.1. Simulation der Experimente mit Wasserstoffvorbedeckung

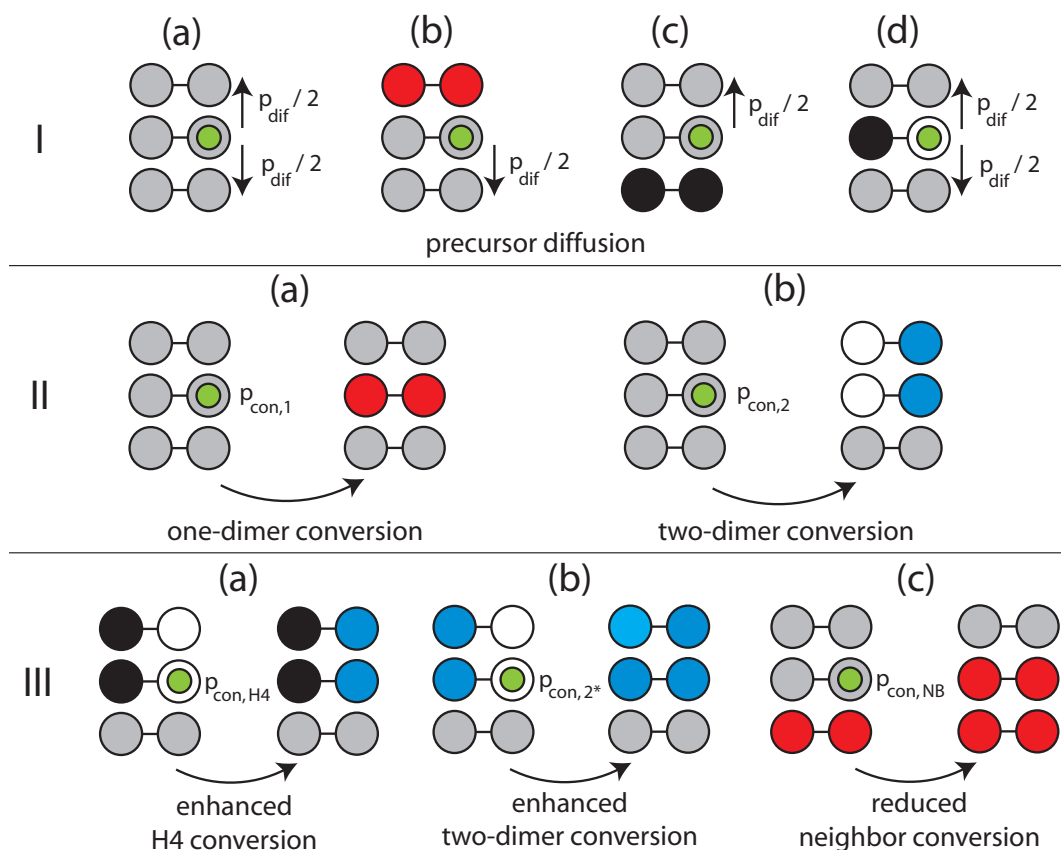
In diesem ersten Teil soll zunächst das in Abschnitt 4.1.2 vorgestellte Experiment mit kleiner Wasserstoffvorbedeckung simuliert werden, um zu quantifizieren, ob und unter welchen weiteren Randbedingungen sich tatsächlich ein wie im Experiment beobachteter, stark erhöhter Haftkoeffizient an den H4-Konfigurationen simulieren lässt. Die Größe des simulierten Oberflächen-Arrays mit 32768 Si-Dimeren und die Anzahl der H3- und H4-Konfigurationen sind daher entsprechend so gewählt, dass das komplette Experiment zur Ethenadsorption auf der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche in einem Durchlauf der Simulation reproduziert wird. Vor der simulierten Ethenadsorption wird zunächst die aus dem Experiment bekannte Ausgangsbedingung durch zufällige Verteilung der 3482 H3- und 731 H4-Konfigurationen hergestellt. Der Vollständigkeit halber werden außerdem 450 komplett mit Wasserstoff passivierte Dimere ebenfalls zufällig über das Array verteilt. Da die genaue Zahl komplett wasserstoffpassivierter Dimere im Experiment nicht bestimmt wurde, handelt es sich hierbei um eine durch statistische Überlegungen motivierte Abschätzung. Es sei jedoch angemerkt, dass die Simulation selbst bei Extremwerten von 0 beziehungsweise 900 komplett mit Wasserstoff passivierten Dimeren nur minimal veränderte Ergebnisse verglichen mit der Simulation mit 450 passivierten Dimeren ergibt, so dass die mit dieser Konfiguration verbundene Korrektur klein ist. Auf das mit Wasserstoff vorbedeckte Array treffen in der eigentlichen Simulation nacheinander solange Ethenmoleküle, bis die Summe der in one-dimer, two-dimer sowie an H4-Konfigurationen adsorbierten Moleküle die im Experiment ausgezählte Gesamtzahl von 1510 erreicht. Der Ort des Eintreffens wird dabei jeweils durch Zufallszahlen bestimmt. Um die Simulation so einfach wie möglich zu gestalten, werden einige der im vorigen Abschnitt vorgestellten Parameter des Kisliuk-Modells aufgrund der experimentellen Befunde auf einen bestimmten Wert festgelegt oder bleiben zunächst ganz



**Abbildung 4.10.:** Die schematische Darstellung zeigt die in der Simulation auftretenden Fälle bei der Adsorption eines Ethenmoleküls in den mobilen Precursorzustand. Die farblichen Markierungen sind wie folgt festgelegt: unreaktierte Atome (grau), wasserstoffpassivierte Atome (schwarz), one-dimer Konfigurationen (rot), two-dimer Konfigurationen (blau), dangling-bond-Konfigurationen (weiß). Das Ethenmolekül in der Gasphase und im Precursorzustand wird mit grünem Kreis dargestellt. Precursor-Adsorption ist nur an unreaktierten Dimeren (a) sowie an den dangling-bond-Konfigurationen der two-dimer Konfiguration (b), der H3-Konfiguration (c) und der H4-Konfiguration (d) möglich. An bereits reaktierten Adsorptionsplätzen (e-h) wird das Molekül dagegen in die Gasphase reflektiert.

unberücksichtigt. Die in der Simulation berücksichtigten Prozesse und Adsorptionsgeometrien sind in den Abbildungen 4.10 und 4.11 schematisch dargestellt.

Wie oben bereits motiviert, werden in der Simulation nur intrinsische Zwischenzustände betrachtet. Die Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit an noch unreaktierten Dimeren wird aufgrund des hohen Anfangshaftkoeffizienten auf  $p_{\text{pre}} = 1$  gesetzt [Abbildung 4.10 (a)]. Das heißt, jedes auf eine solche Stelle der Oberfläche auftreffende Molekül gelangt dort auch in den Precursorzustand. Dies gilt auch für H3-Konfigurationen sowie noch nicht mit Ethen reagierte H4-Konfigurationen und einzelne two-dimer Konfigurationen, an deren gegenüberliegenden dangling bonds ja noch ein Adsorptionsplatz mit erhöhter Reaktivität vorliegt [Abbildung 4.10 (b-d)]. Nur an bereits mit Ethen oder Wasserstoff besetzten Dimeren kommt es zur direkten Reflexion der eintreffenden Moleküle zurück in die Gasphase [Abbildung 4.10 (e-g)]. Wegen des hohen Anfangshaftkoeffizienten bleibt auch Desorption aus dem Precursor zunächst unberücksichtigt, es gilt also  $p_{\text{des}} = 0$ . Dem Molekül im Precursor bleibt demnach nur die Möglichkeit zur Konversion oder zur Diffusion, deren Wahrscheinlichkeiten über  $p_{\text{con}} + p_{\text{dif}} = 1$  direkt miteinander verknüpft sind. Sofern ein im

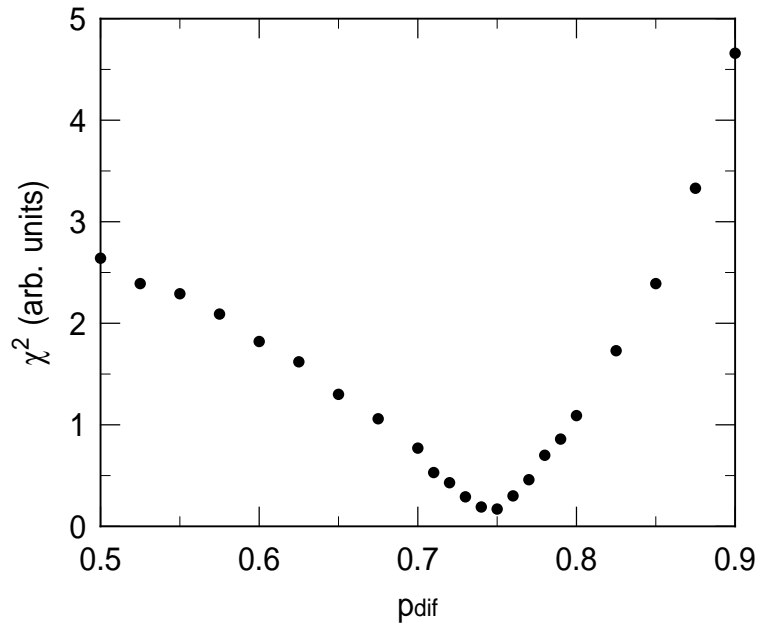


**Abbildung 4.11.:** Die schematische Darstellung zeigt die in der Simulation auftretenden Prozesse von Diffusion (I) und Konversion (II+III) innerhalb des Modells eines mobilen Precursors. Desorption aus dem Precursorzustand ist nicht dargestellt. Die farblichen Markierungen sind wie folgt festgelegt: unreaktierte Atome (grau), wasserstoffpassivierte Atome (schwarz), one-dimer Konfigurationen (rot), two-dimer Konfigurationen (blau), dangling-bond-Konfigurationen (weiß). Das im Precursorzustand befindliche Molekül wird mit grünem Kreis dargestellt. Diffusion im Precursorzustand kann in beide Richtungen der Dimerreihe stattfinden (I a), sofern die Nachbardimere nicht bereits reagiert vorliegen (I b+c). Daneben kann es an unreaktierten Adsorptionsplätzen zur Konversion in one-dimer und two-dimer Konfigurationen (II a+b) kommen. Mit erhöhter Reaktivität kommt es zur Konversion an den dangling-bond-Konfigurationen der H4-Konfiguration beziehungsweise einer einzelnen adsorbierten two-dimer Konfiguration (III a+b). Nachbarplätze von bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen (III c) zeigen dagegen eine verminderte Reaktivität für eine weitere one-dimer Konversion und werden daher in der Simulation gesondert behandelt. An H3-Konfigurationen ist zwar die Adsorption in den Precursor [vgl. Abbildung 4.10 (c)], aber keine Konversion möglich (I d).

Precursorzustand befindliches Molekül also nicht in einen der Endzustände übergeht, kann es jeweils mit Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{dif}}/2$  in eine der beiden Richtungen entlang der Dimerreihe diffundieren [Abbildung 4.11 (I a)]. Diffundiert es dabei gegen einen bereits reagierten Adsorptionsplatz – unreaktierte H4-Konfigurationen und einzelne two-dimer Konfigurationen wieder ausgenommen – wird es an diesem reflektiert und bleibt zunächst an dem Dimer, von dem es gekommen ist [Abbildung 4.11 (I b+c)]. Diffusion über die Dimerreihen hinweg bleibt in dieser Simulation durchweg unberücksichtigt.

Daneben kann es auf den noch unreaktierten Teilen der Oberfläche zur Konversion in one-dimer und two-dimer Konfiguration kommen, wobei letztere selbstverständlich nur auftreten kann, wenn auch zwei unreaktierte Dimere nebeneinander vorliegen [Abbildung 4.11 (II a+b)]. Die jeweiligen Konversionswahrscheinlichkeiten summieren sich zur Gesamtkonversionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{con}} = p_{\text{con},1} + p_{\text{con},2}$ . Das Verhältnis zwischen den beiden Konversionswahrscheinlichkeiten ist  $R = p_{\text{con},2}/p_{\text{con},1}$ . Sofern man wie in diesem Abschnitt nur die Experimente zur Wasserstoffvorbedeckung simulieren will, kann für das Verhältnis der entsprechende experimentelle Wert aus Abschnitt 4.1.2 benutzt werden, das heißt  $R = 0.077$ . Darüber hinaus werden zur weiteren Vereinfachung one-dimer Konversionen neben bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen in diesem Teil der Simulation komplett ausgeschlossen, das heißt  $p_{\text{con,NB}} = 0$ , da wie oben bereits diskutiert, bei der vorliegenden kleinen Ethenbedeckung von nur etwa 0.05 ML nur wenige nebeneinander adsorbierte one-dimer Konfigurationen vorliegen [vgl. Abschnitt 4.1.1 und Abbildung 4.11 (III c)].

Falls ein Molekül im Precursorzustand durch Diffusion oder durch direkte Adsorption an eine H4-Konfiguration oder eine einzelne adsorbierte two-dimer Konfiguration gelangt, kommt es dort mit erhöhten Wahrscheinlichkeiten zur Konversion an den noch unreaktierten dangling bonds dieser Konfigurationen [Abbildung 4.11 (III a+b)]. Die entsprechenden Konversionswahrscheinlichkeiten werden in beiden Fällen zu  $p_{\text{con,H4}} = p_{\text{con},2^*} = 1$  angenommen, das heißt, jedes an diese Konfigurationen gelangende Ethenmolekül adsorbiert dort auch endgültig. In der Simulation werden demnach zur Vereinfachung H4-Konfigurationen und einzelne adsorbierte two-dimer Konfigurationen aufgrund ihrer ähnlichen dangling-bond-Konfigurationen gleich behandelt, auch wenn eine unterschiedliche Reaktivität beider Konfigurationen aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung natürlich denkbar ist. Adsorbiert ein Ethen an einer bereits adsorbierten, einzelnen two-dimer Konfiguration, wird dies in der Simulation als ein Paar von two-dimer Konfigurationen gezählt. An den H3-Konfigurationen, bei denen im Experiment keine Adsorption festgestellt werden konnte, wird dem Precursor in der Simulation im Gegensatz zu den H4-Konfigurationen nur die Möglichkeit zur Diffusion gegeben, das heißt  $p_{\text{con,H3}} = 0$  [Abbildung 4.11 (I d)]. Sollte bei Diffusion oder Konversion, aus welchem Grund auch immer, eine der Möglichkeiten ausgeschlossen sein, indem zum Beispiel der entsprechende Nachbarplatz bei der Diffusion bereits besetzt ist, verbleibt das Molekül einfach ein Zeitintervall länger im Precursorzustand an seinem Ausgangsplatz, das heißt, der Ausschluss einer Möglichkeit lässt die Wahrscheinlichkeit der anderen Prozesse unverändert. Neben den absoluten Zahlen der verschiedenen Endkonfigurationen kann in der Simulation auch die jeweilige mittlere Anzahl von Diffusionsschritten bestimmt werden, die die Moleküle im Precursorzustand vor ihrer Konversion in die verschiedenen Endzustände im Durchschnitt durchgeführt haben.



**Abbildung 4.12.:** Relatives Abweichungsquadrat  $\chi^2$  von Simulation und Experiment in Abhängigkeit der Diffusionswahrscheinlichkeit. Die beste Beschreibung des Experiments mit Wasserstoffvorbedeckung liefert die Simulation für die Diffusionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{dif}} = 0.75$ , für die  $\chi^2$  seinen kleinsten Wert erreicht.

Aufgrund all dieser oben beschriebenen Annahmen und Vereinfachungen und unter der Berücksichtigung, dass Diffusion und Konversion wegen  $p_{\text{con}} + p_{\text{dif}} = 1$  keine unabhängigen Parameter sind, verbleibt als einziger relevanter Fitparameter zur Simulation des Experiments zur Ethenadsorption bei kleiner Wasserstoffvorbedeckung eine dieser beiden Wahrscheinlichkeiten. Für variierende Werte von  $p_{\text{dif}}$  wird daher nun das Experiment zur Ethenadsorption bei kleiner Wasserstoffvorbedeckung jeweils 1000 mal simuliert und aus den gemittelten Häufigkeiten  $N_{\text{sim},i}$  der drei Adsorptionsgeometrien one-dimer, two-dimer sowie der reagierten H4-Konfiguration die Abweichungen  $(N_{\text{sim},i} - N_{\text{exp},i})$  zwischen Simulation und Experiment berechnet. Um hohe Zahlen dabei nicht zu stark zu gewichten, wird für die Berechnung der Gesamtabweichung der Simulation das relative Abweichungsquadrat  $\chi^2$  bestimmt:

$$\chi^2 = \sqrt{\sum_i \frac{(N_{\text{sim},i} - N_{\text{exp},i})^2}{N_{\text{exp},i}}}. \quad (4.1)$$

Wie in Abbildung 4.12 dargestellt, ergibt sich ein minimales relatives Abweichungsquadrat  $\chi^2$  zwischen Simulation und Experiment für eine Diffusionswahrscheinlichkeit von  $p_{\text{dif}} = 0.75$ . Damit folgt für die Konversionswahrscheinlichkeiten in one-dimer beziehungsweise two-dimer Konfiguration  $p_{\text{con},1} = 0.23$  und  $p_{\text{con},2} = 0.02$ , die damit beide deutlich kleiner sind als die entsprechend auf Eins gesetzte Konversionswahrscheinlichkeit der H4-Konfiguration. Die genaue Anzahl der verschiedenen Adsorptionsgeometrien für diese beste Simulation ist mit den entsprechenden Vergleichswerten des Experiments in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

	one-dimer	two-dimer	reagierte H4
Experiment	1291	100	119
Simulation	1289	101	120
mittl. Diffusionsschritte	3.5	3.8	1.3

**Tabelle 4.4.:** Zusammenfassung der Ergebnisse zur Simulation der Adsorption von Ethen bei kleiner Wasserstoffvorbedeckung. Gegenübergestellt sind die absoluten Zahlen der verschiedenen Adsorptionsgeometrien von Experiment und der besten Simulation. Der Vergleich zeigt, dass die experimentellen Resultate mit Hilfe eines mobilen Precursor-Modells sehr gut beschrieben werden können. Angegeben ist außerdem die Zahl einzelner Diffusionsschritte, die in der Simulation ein Molekül im Precursorzustand im Mittel durchführt, bevor es in den jeweiligen Endzustand adsorbiert.

Der Vergleich zeigt, dass die experimentell beobachteten Verteilungen durch die Simulation hervorragend wiedergegeben werden können. Die um einen Faktor 3.5 erhöhte Reaktivität der H4-Konfigurationen bei gleichzeitig maximalem Anfangshafteffizienten der sauberen Si(001)-Oberfläche lässt sich also tatsächlich mit Hilfe eines mobilen Precursors quantitativ beschreiben. In der Tabelle 4.4 sind darüber hinaus die Zahl der Diffusionsschritte in die verschiedenen Endzustände aufgeführt, die die Moleküle im Precursorzustand vor ihrer Konversion durchschnittlich durchführen. Der Vergleich zeigt, dass sich die Mobilität des Precursors bei Raumtemperatur tatsächlich auf einige wenige Gitterkonstanten beschränkt, bevor es zur Konversion in den jeweiligen Endzustand kommt. Aufgrund der erhöhten Reaktivität der H4-Konfigurationen kommt es für diese zu einer deutlichen Verringerung der mittleren Diffusionsschritte um etwa einen Faktor 2.5. Zusätzlich zu den in der Tabelle angegebenen Adsorptionsgeometrien ergeben sich in der Simulation noch 10 quadratische Konfigurationen zweier nebeneinander adsorbierten two-dimer Konfigurationen – one-dimer Paare waren ja in diesem Teil der Simulation durch  $p_{\text{con,NB}} = 0$  grundsätzlich nicht zugelassen. In den Experimenten konnten die quadratischen Konfigurationen auflösungsbedingt zwar nicht ausgewertet werden, der kleine Zahlenwert der Simulation zeigt aber, dass diese Konfigurationen bei solch kleinen Ethenbedeckungen auch nur eine untergeordnete Rolle spielen sollten.

#### 4.2.2. Simulation des bedeckungsabhängigen Adsorptionsverhaltens

Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse zur Adsorption von Ethen auf der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche in sehr guter Übereinstimmung innerhalb eines mobilen Precursor-Modells simulieren lassen. In diesem Teil der Simulation soll nun geprüft werden, ob sich innerhalb dieses Modells auch das komplexe Adsorptionsverhalten von Ethen auf Si(001) für kleine bis maximale Bedeckungen von einer Monolage hinreichend gut beschreiben lässt. Dazu wird die Simulation entsprechend auf fünf Teil-Simulationen ausgeweitet, die zusätzlich zu dem Experiment mit kleiner Wasserstoffvorbedeckung auch die vier verschiedenen Bedeckungen der sauberen Oberfläche (vgl. Tabelle 4.1) mit einem einzigen Parametersatz zu beschreiben versuchen. Für jede Teil-Simulation werden jeweils für



alle dort auftretenden Adsorptionsgeometrien die einzelnen Abweichungen ( $N_{\text{sim},i} - N_{\text{exp},i}$ ) von Simulation und Experiment bestimmt und anschließend die Gesamtabweichung aller fünf Teil-Simulationen über das relative Abweichungsquadrat  $\chi^2$  nach Gleichung 4.1 berechnet. Um das Minimierungsproblem der Gesamtabweichung mit mehreren Parametern im Folgenden möglichst effizient zu lösen, wurde als mehrdimensionaler Minimierungsalgorithmus die „Downhill Simplex Methode“ nach Nelder und Mead an das Problem angepasst [180, 181]. Die Funktionsweise und der Ablauf dieses Algorithmus sind im Anhang A erläutert.

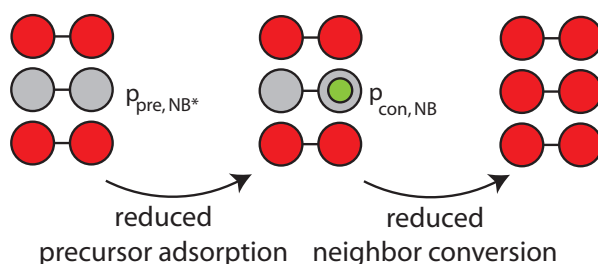
In den einzelnen Teil-Simulationen wird jeweils wieder solange Ethen adsorbiert, bis die in den verschiedenen Experimenten ausgezählte Gesamtzahl von Molekülen auf der Oberfläche adsorbiert ist. Da im Experiment der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche keine quadratischen Konfigurationen ausgezählt wurden, werden Paare von one-dimer oder two-dimer Konfigurationen zwar in der Simulation prinzipiell zugelassen, bleiben bei der Gesamtzahl adsorbierter Moleküle in diesem Fall aber unberücksichtigt. Bei der kleinen und den mittleren Bedeckungen der sauberen Si(001)-Oberfläche werden dagegen die simulierten Paare von one-dimer und two-dimer Konfiguration zwar berücksichtigt, aber zusammengezählt, da sie im Experiment nicht voneinander zu unterscheiden waren. Bei hohen Bedeckungen ist die Unterscheidung der verschiedenen Paare dagegen möglich. Allerdings wird hier zur Vereinfachung eine Zahl von 258 statt 222 two-dimer Konfigurationen für den Vergleich mit der Simulation herangezogen, auch wenn bei diesen zusätzlichen 36 Konfigurationen im Experiment keine eindeutige Identifikation möglich war (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Der Versuch, das experimentell beobachtete Adsorptionsverhalten von Ethen für alle Bedeckungen innerhalb des Precursor-Modells zu beschreiben, führt zu einer komplexeren Simulation mit mehreren Fitparametern, die hier nochmals kurz beurteilt werden sollen: Wie im vorigen Abschnitt bleibt die Diffusionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{dif}}$  des mobilen Precursors ein ganz zentraler Parameter der Simulation. Das Verhältnis der Konversionswahrscheinlichkeiten von two-dimer und one-dimer Adsorption  $R = \frac{p_{\text{con},2}}{p_{\text{con},1}}$  wurde im vorigen Abschnitt auf den experimentellen Wert des Wasserstoff-Experiments festgesetzt. In diesem Abschnitt wird  $R$  dagegen als freier Parameter variiert, um alle Experimente bestmöglich zu beschreiben. Letztendlich ist  $R$  aber durch die Experimente mit kleinen Bedeckungen bereits weitgehend vorgegeben, so dass es sich hierbei um keinen echten Fitparameter handelt. Die Wahrscheinlichkeiten zur Konversion an H4-Konfigurationen, H3-Konfigurationen und einzelnen bereits adsorbierten two-dimer Konfigurationen werden wieder auf  $p_{\text{con},\text{H4}} = 1$ ,  $p_{\text{con},\text{H3}} = 0$  sowie  $p_{\text{con},2*} = 1$  festgesetzt. Dagegen kann die one-dimer Konversion neben bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen nicht, wie im vorhergehenden Abschnitt, einfach ausgeschlossen werden, da auch mittlere und hohe Ethenbedeckungen simuliert werden sollen. Die zugehörige Konversionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{con},\text{NB}}$  sollte dabei einerseits deutlich kleiner sein als die normale one-dimer Konversionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{con},1}$ , um die  $p(2 \times 2)$ - und  $c(4 \times 2)$ -Überstrukturen bei mittleren Bedeckungen zu beschreiben. Andererseits kann sie auch nicht Null sein, da ja auch Bedeckungen  $\Theta > 0.5$  ML im Experiment beobachtet werden. In der Simulation wird daher der Fitparameter  $X$  eingeführt, der die Konversionswahrscheinlichkeiten der one-dimer Adsorption an Nachbarplätzen mit der normalen one-dimer Konversionswahrscheinlichkeit über  $p_{\text{con},\text{NB}} = p_{\text{con},1} \cdot X$  verknüpft, wobei  $0 < X < 1$  ist.

Der Versuch, nur mit diesen drei Fitparametern – also  $p_{\text{dif}}$ ,  $R$  und  $X$  – die Simulation durchzuführen, liefert selbst für den besten mit der Downhill-Simplex Methode ermittelten Parametersatz noch relativ große Abweichungen zu den experimentellen Verteilungen. Die Abweichungen liegen in mehreren Fällen im Bereich des zweifachen Fehlerintervalls  $\sqrt{N_{\text{exp}}}$ , in einem Fall sogar im vierfachen Fehlerintervall. Darüber hinaus gelingt es mit dieser Simulation mit nur drei Fitparametern nicht, die für mittlere und hohe Bedeckungen notwendigen Gasdosen des Experiments zu reproduzieren. Die simulierten Dosen für eine bestimmte Bedeckung liegen jeweils wesentlich unter den experimentellen Werten und die zugehörige Uptake-Kurve, die in Abbildung 4.14 gemeinsam mit der besten Simulation und den experimentellen Werten dargestellt wird, suggeriert so, im Widerspruch zum Experiment, dass es mit einer Dosis von nur 10 L möglich sein sollte, eine Bedeckung von ungefähr einer Monolage herzustellen. Insgesamt zeigt sich also, dass diese drei Fitparameter nicht ausreichen, um das Adsorptionsverhalten von Ethen in seiner Gesamtheit richtig zu beschreiben.

Unter anderem auch motiviert durch neue Erkenntnisse zur Adsorptionsdynamik von Ethen auf Si(001)-Oberfläche, die in einer kürzlich durchgeführten Molekularstrahlstudie innerhalb unserer Arbeitsgruppe gewonnen wurden, wird die Simulation daher im Folgenden erweitert. Lipponer und Mitarbeiter konnten in diesem Molekularstrahl-Experiment zeigen, dass der Anfangshaftkoeffizient bei Raumtemperatur bereits kleiner als bei tiefen Temperaturen und insbesondere bei diesen schon messbar kleiner als Eins ist [168]. Letzteres weist auf eine generelle Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{pre}} < 1$  hin. Ersteres dagegen kann durch Desorption aus dem Precursorzustand erklärt werden. Aus den Daten von Lipponer und Mitarbeitern lässt sich bei Proben Temperaturen von 300 K das Verhältnis der Raten von Desorption zu Konversion zu  $\frac{k_d}{k_c} \approx 23\%$  abschätzen [168]. Da die Molekularstrahl-Experimente allerdings stets mit Molekülen mit enger Energieverteilung ( $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 77$  meV) durchgeführt wurden, lassen sich die konkreten Zahlenwerte des Haftkoeffizienten beziehungsweise des Verhältnisses vom Haftkoeffizienten zur Desorptionsrate nicht direkt für unseren Fall mit thermischen Molekülen ( $E \approx 25$  meV, breite Energieverteilung) übertragen. Aufgrund dieser neuen Erkenntnisse kann aber die Desorptionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{des}}$  nicht, wie bisher angenommen, vernachlässigt werden, sondern muss in der Simulation berücksichtigt werden. Das Molekül im Precursor hat demnach anders als im letzten Abschnitt neben Diffusion und Konversion bei jedem Simulationsschritt auch die Möglichkeit zur Desorption. Alle Wahrscheinlichkeiten summieren sich dann jeweils zu  $p_{\text{dif}} + p_{\text{con}} + p_{\text{des}} = 1$ .

Die Einführung einer Desorptionswahrscheinlichkeit aus dem Precursorzustand allein reicht jedoch selbst bei Annahme recht hoher Werte von  $p_{\text{des}} = 25\%$  nicht aus, um die oben geschilderten Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment vollends aufzulösen. Dies gelingt nur, wenn man zum Beispiel zusätzlich die Wahrscheinlichkeit einschränkt, dass Moleküle an Adsorptionsplätzen zwischen zwei one-dimer Konfigurationen überhaupt in den Precursorzustand gelangen. Andernfalls kommt es an diesen Stellen, sofern es nicht vorher zur Desorption kommt, zwingend zur Konversion, da der mobile Precursor dort nicht seitlich wegdiffundieren kann. Um dieses Problem zu lösen, muss man entweder die Desorptionswahrscheinlichkeit an diesem speziellen Adsorptionsplatz zwischen zwei one-dimer Konfigurationen separat behandeln (und erhöhen) oder ihn in seiner Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{pre,NB*}}$



**Abbildung 4.13.:** Schematische Darstellung eines noch unreaktierten Adsorptionsplatzes (grau) zwischen zwei bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen (rot). Einem Molekül im Precursorzustand (Mitte) bleibt an diesen Plätzen außer der Desorption von der Oberfläche nur die Möglichkeit zur Konversion, da Diffusion über bereits reagierte Plätze in der Simulation nicht zugelassen wird. Die reduzierte Konversionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{con,NB}}$  an diesen Stellen, die auch für Plätze mit nur einem besetzten Nachbardimer gilt, reicht allein nicht aus, um die Experimente insbesondere bei hohen Bedeckungen in der Simulation zu beschreiben. Daher wurde darüber hinaus die Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{pre,NB}^*}$  eingeschränkt, dass Moleküle an diesen speziellen Adsorptionsplätzen zwischen zwei one-dimer Konfigurationen überhaupt in den Precursorzustand gelangen.

einschränken, die bisher für alle unreaktierten Adsorptionsplätze auf Eins gesetzt war. In beiden Betrachtungen ergibt sich ein weiterer freier Parameter, in der Simulation sollten beide Ansätze aber die gleichen Ergebnisse liefern. Im Folgenden soll daher die Möglichkeit einer reduzierten Precursoradsorptionswahrscheinlichkeit näher besprochen werden. Diese Annahme scheint aufgrund der bereits in Abschnitt 4.1.3 diskutierten Ergebnisse zur Wechselwirkung zwischen adsorbierten Ethenmolekülen zumindest plausibel [77]. Eine solche Wechselwirkung könnte dahingehend interpretiert werden, dass auch bei Bedeckungen von etwa 0.5 ML die Potentiallandschaft der Oberfläche derart beeinflusst ist, dass die Wahrscheinlichkeit für ein eintreffendes Molekül, aus der Gasphase in den Precursor zu gelangen, verringert wird. In der Simulation erfahren diese Plätze zwischen zwei one-dimer Konfigurationen, wie in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt, damit neben der bereits eingeschränkten Wahrscheinlichkeit für die Konversion aus dem Precursor in eine one-dimer Konfiguration nun also eine zusätzliche Einschränkung für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül an dieser Stelle überhaupt in den Precursorzustand gelangt.

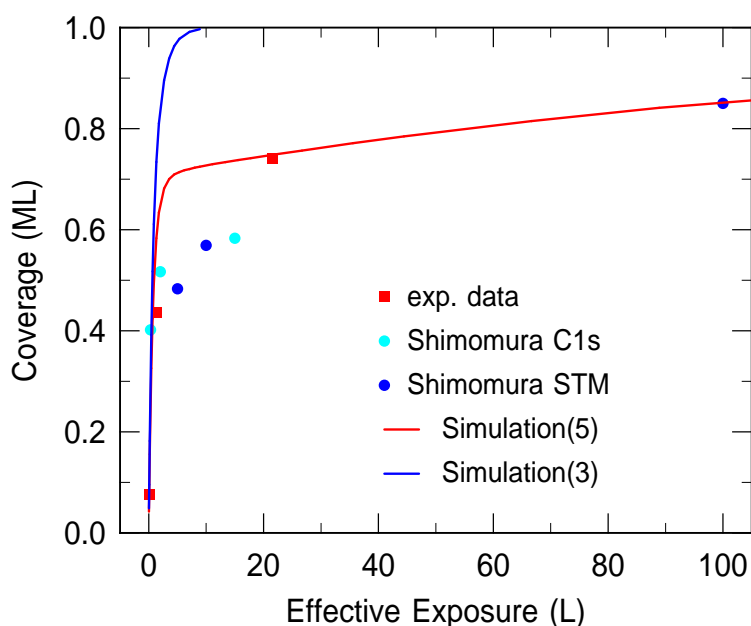
Mit den beiden zusätzlichen Fitparametern  $p_{\text{pre,NB}^*}$  und  $p_{\text{des}}$  wurde erneut der Minimierungsalgorithmus durchgeführt, um den Parametersatz der fünf Variablen mit dem kleinsten relativen Abweichungsquadrat  $\chi^2$  zu finden. Der minimale Gesamtfehler für die erweiterte Simulation mit nun fünf Fitparametern ergibt sich für die folgenden Werte:  $p_{\text{dif}} = 0.628$ ,  $p_{\text{des}} = 0.047$ ,  $R = 0.069$ ,  $X = 0.127$  und  $p_{\text{pre,NB}^*} = 0.014$ . Für die Konversionswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Adsorptionsgeometrien folgt daraus  $p_{\text{con,1}} = 0.302$ ,  $p_{\text{con,2}} = 0.022$  sowie  $p_{\text{con,NB}} = 0.038$ . Wie der Vergleich der simulierten und experimentellen Verteilungen in Tabelle 4.5 zeigt, kann das erweiterte Modell das experimentell beobachtete Adsorptionsverhalten des Ethens für kleine, mittlere und hohe Bedeckungen sowie auch die Experimente mit kleiner Wasserstoffvorbedeckung sehr gut beschreiben.

#### 4. Ethen auf Si(001)

Ethenbedeckung $\Theta$ (ML)	one-dimer		two-dimer		Paare		reagierte H4	
	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.
<b>sauberes Si(001)</b>								
0.075	1092	1091	82	79	31	33	-	-
0.436	462	462	34	34	130	130	-	-
0.740	257	268	0.1	0	340	335	-	-
0.930	1080	1091	269	258	-	-	-	-
<b>H-vorbedeckt</b>								
0.046	1299	1291	91	100	23	*	120	119
mittl. Diffusionsschritte	2.2		2.5		-		0.8	

**Tabelle 4.5.:** Zusammenfassung der Ergebnisse zur Simulation der Adsorption von Ethen auf der sauberen und der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche für den Parametersatz mit dem kleinsten Gesamtfehler. In der linken Spalte steht jeweils die simulierte Häufigkeit der verschiedenen Konfigurationen, rechts der entsprechende experimentelle Wert. Im Fall der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche sind darüber hinaus wieder die mittleren Diffusionsschritte des Precursors vor seiner Konversion in die verschiedenen Adsorptionsgeometrien angegeben. Die Anzahl quadratischer Konfigurationen (\*) konnte auflösungsbedingt bei den Experimenten mit wasserstoffvorbedeckter Si(001)-Oberfläche nicht bestimmt werden.

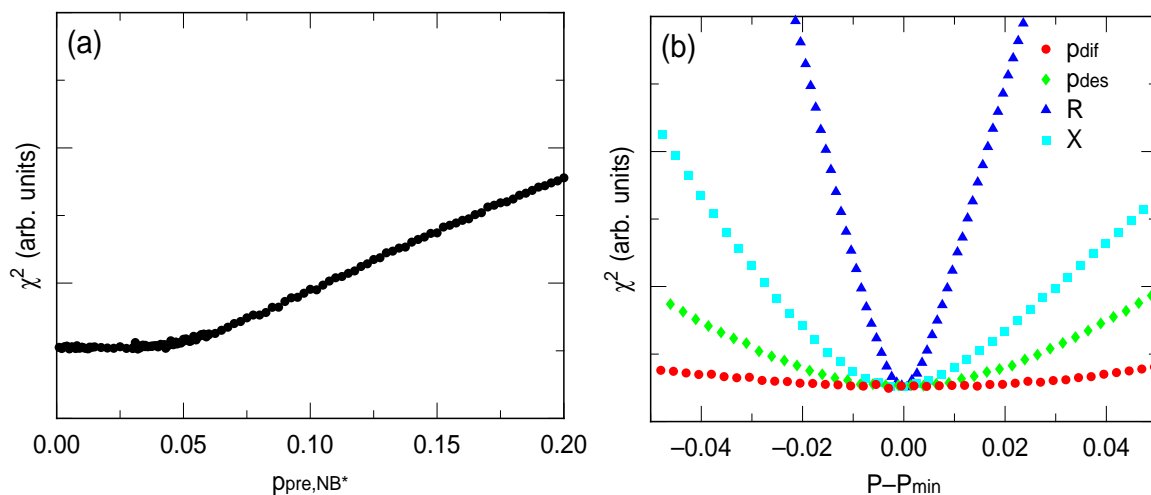
Für die Desorptionswahrscheinlichkeit aus dem Precursorzustand ergibt sich in dieser besten Simulation ein Wert von  $p_{\text{des}} = 0.047$ . Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von Desorption zu Konversion zeigt mit  $\frac{p_{\text{des}}}{p_{\text{con}}} \approx 15\%$  recht gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Molekularstrahlexperimente (23 %) [168]. Das Ergebnis der Simulation für die Diffusionswahrscheinlichkeit ist bei Beachtung der Desorption mit  $p_{\text{dif}} = 0.628$  kleiner als für die reine Simulation der Experimente mit Wasserstoffvorbedeckung im vorhergehenden Abschnitt ( $p_{\text{dif}} = 0.75$ ). Dieser Einfluss lässt sich insofern nachvollziehen, als in der Simulation an H4- und einzelnen adsorbierten two-dimer Konfigurationen mit ihren angenommenen Konversionswahrscheinlichkeiten von Eins keine Desorption aus dem Precursorzustand zugelassen wurde. Diese erfahren damit indirekt also eine nochmalige Bevorzugung gegenüber der sauberen Oberfläche. Um nun aber die Reaktivitätserhöhung an den Konfigurationen trotzdem auf dem gleichen experimentellen Wert zu halten, muss die Diffusion im mobilen Precursorzustand weniger stark sein als ohne Berücksichtigung der Desorption. Dies erklärt auch die um etwa einen Faktor 1.5 kleineren Werte für die mittlere Zahl an Sprüngen des mobilen Precursors vor seiner Konversion in die verschiedenen Konfigurationen, die beispielhaft wieder für die Simulation mit Wasserstoffvorbedeckung in Tabelle 4.5 angegeben sind. Es muss aber beachtet werden, dass Änderungen von  $p_{\text{dif}}$  keinen so großen Einfluss haben (Abbildung 4.15). Von dem relativ starken Effekt auf die Diffusionswahrscheinlichkeit abgesehen, spielt auch der Einfluss der Desorption auf das Gesamtergebnis der Simulation eher eine untergeordnete Rolle.



**Abbildung 4.14.:** Diese Uptake-Kurven stellen die resultierenden Ethenbedeckungen in Abhängigkeit der verwendeten Gasdosis für die Experimente dieser Arbeit sowie für zwei verschiedene Simulationsansätze gegenüber. Die beste Simulation mit fünf Fitparametern reproduziert die experimentellen Beobachtungen verhältnismäßig gut, während die Simulation mit nur drei Fitparametern den experimentellen Verlauf nicht sinnvoll beschreiben kann. Des Weiteren sind zum direkten Vergleich Literaturwerte aus Referenz [81] eingezeichnet, denen STM- beziehungsweise Photoelektronenspektroskopie-Experimente zugrunde liegen. Diese implizieren anders als die Ergebnisse dieser Arbeit ein deutlich früheres Abknicken des Kurvenverlaufs bei etwa 0.5 ML, was durch keine Simulation beschrieben werden kann. Der Literaturwert bei hoher Dosis wird dagegen wieder gut durch die beste Simulation beschrieben.

Setzt man die Desorption beispielsweise wie im vorhergehenden Abschnitt auf  $p_{\text{des}} = 0$  und führt die erweiterte Simulation nur mit den verbleibenden vier Fitparametern durch, verändert dies bis auf den diskutierten Einfluss auf die Diffusionswahrscheinlichkeit ( $p_{\text{dif}} = 0.758$ ) die anderen Fitparameter nur geringfügig und erhöht auch das relative Abweichungsquadrat  $\chi^2$  der Simulation nur um etwa 10%. Dagegen führt beispielsweise die bereits diskutierte Simulation mit nur drei Fitparametern zu einem um 400% höheren relativen Abweichungsquadrat. Da die Desorption aber zumindest zu einer leicht besseren Beschreibung des Experiments beiträgt, erscheint es dennoch sinnvoll, sie innerhalb dieses Simulationsansatzes zu berücksichtigen.

Die entscheidende Verbesserung der 5-Parameter-Simulation im Vergleich zur 3-Parameter-Simulation wurde dementsprechend durch die Einführung der reduzierten Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit zwischen zwei in one-dimer Konfiguration adsorbierten Ethenmolekülen erreicht. Die Wahrscheinlichkeit, an diesen Zwischenplätzen überhaupt in den Precursorzustand zu gelangen, ergibt sich mit Hilfe der Downhill-Simplex Methode zu  $p_{\text{pre,NB}^*} = 1.4\%$ . Verglichen mit den anderen erlaubten Precursor-Adsorptionsplätzen, deren Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit ja mit  $p_{\text{pre}} = 1$  angenommen wurde, stellt dies eine drastische



**Abbildung 4.15.:** Einfluss der einzelnen Fitparameter auf den Gesamtfehler. Das relative Abweichungsquadrat  $\chi^2$  zeigt für steigende Werte von  $p_{\text{pre,NB}^*}$  in (a) ein flaches Plateau in einem Bereich zwischen 0 – 4 % und steigt erst für größere Werte an. Alle anderen Parameter der Simulation werden gleichzeitig festgehalten. In (b) sind die entsprechenden Abhängigkeiten des relativen Abweichungsquadrats  $\chi^2$  der anderen vier Fitparameter  $p_{\text{dif}}$ ,  $p_{\text{des}}$ ,  $R$  und  $X$  gezeigt, für die jeweils ein eindeutiges Minimum beobachtet werden kann. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden hierzu jeweils die Abweichungen in einem Bereich von 2 – 5 % um den Minimalwert des jeweiligen Parameters  $P_{\text{min}}$  aufgetragen.

Reduzierung dar. Allerdings muss hier angemerkt werden, dass der simulierte Wert von  $p_{\text{pre,NB}^*} = 1.4\%$  einer relativ starken Unsicherheit unterliegt. Diese Erkenntnis ergibt sich aus Simulationen, in denen jeweils nur einer der Parameter variiert wurde, während alle anderen Parameter jeweils auf dem Wert der besten Simulation festgehalten wurden. Wie in Abbildung 4.15 deutlich zu erkennen, zeigt das relative Abweichungsquadrat  $\chi^2$  in Abhängigkeit von  $p_{\text{pre,NB}^*}$  kein eindeutiges Minimum wie die anderen Fitparameter, sondern ein relativ flaches Plateau für alle Werte  $p_{\text{pre,NB}^*} \leq 0.04$ . Für verschiedene Werte von  $p_{\text{pre,NB}^*}$  innerhalb des Plateaus wurde daher ein möglicher Einfluss auf die anderen Fitparameter getestet, in dem die Downhill-Simplex Methode bei festgehaltenem  $p_{\text{pre,NB}^*}$  nur mit den verbleibenden vier Fitparametern durchgeführt wurde. Die Unterschiede in den resultierenden Wahrscheinlichkeiten waren allerdings auch hier nur geringfügig, weshalb sich aus der Simulation letztendlich ein Wert von  $p_{\text{pre,NB}^*}$  zwischen 0 – 4 % ergibt. Allerdings ist hier anzumerken, dass  $p_{\text{pre,NB}^*}$  natürlich den Verlauf der simulierten Uptake-Kurven relativ stark beeinflusst. Würde man die Abweichung zwischen simuliertem und experimentellem Uptake als zusätzlichen Fehler in der Simulation miteinbeziehen, sollte sich daraus auch ein eindeutiger Wert von  $p_{\text{pre,NB}^*}$  bestimmen lassen.

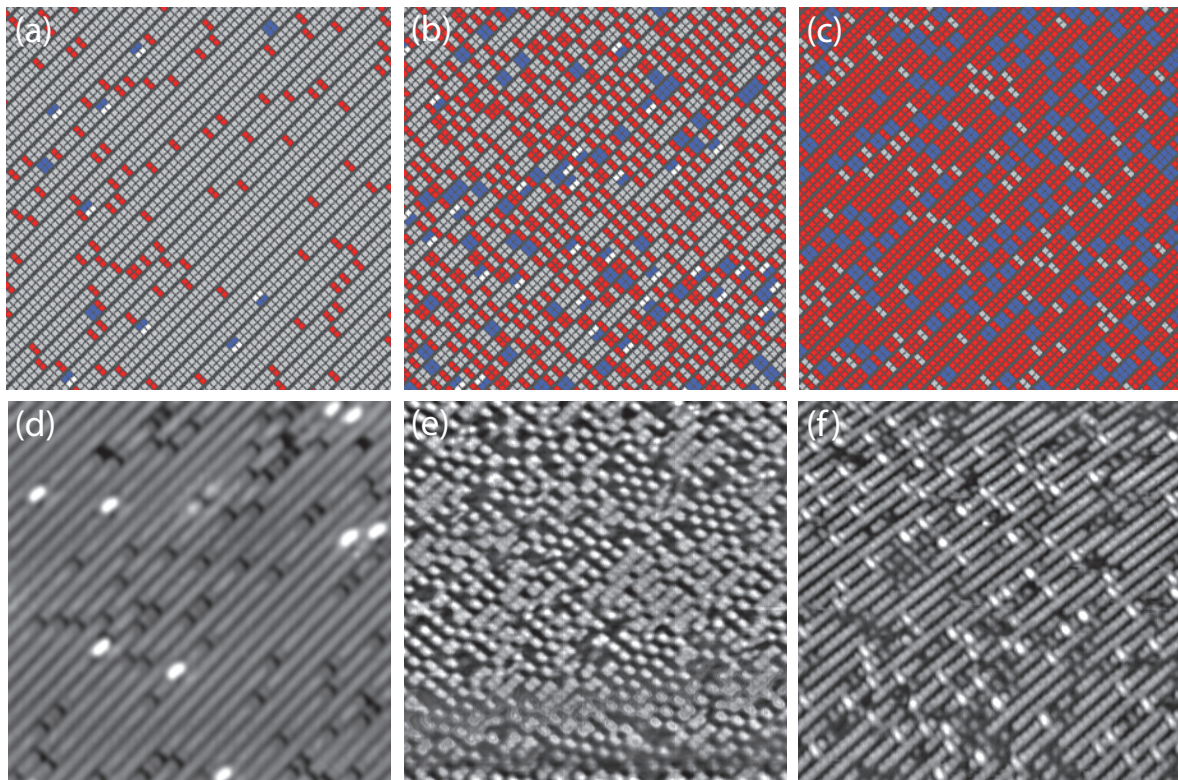
Zusätzlich zu der stark reduzierten Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{pre,NB}^*}$  an unreaktierten Dimeren zwischen zwei one-dimer Konfigurationen ergibt sich aus der Simulation auch eine um  $1 - X = 87.3\%$  deutlich reduzierte Konversionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{con,NB}}$  an Adsorptionsplätzen mit zumindest einer benachbarten one-dimer Konfiguration. In diesem Zusammenhang wurden bereits in einer früheren Studie STM-Bilder mittlerer Ethenbedeckung



mittels statistischer Analysen ausgewertet und eine um 76.5 % reduzierte Adsorptionswahrscheinlichkeit an den Nachbardimeren festgestellt [182]. Die verschiedenen Analysen führen also zu vergleichbaren Ergebnissen für die reduzierte Reaktivität an den Nachbardimeren, obwohl in der zitierten Studie nur mittlere Bedeckungen analysiert und dementsprechend das bei höheren Bedeckungen veränderte Adsorptionsverhalten zwischen zwei adsorbierten one-dimer Konfigurationen gar nicht berücksichtigt wurde. Im Zusammenhang der reduzierten Reaktivität an den Nachbardimeren sei hier noch angemerkt, dass der Versuch, die Simulation nur mit  $p_{\text{pre,NB}^*}$  durchzuführen, während die reduzierte Konversionswahrscheinlichkeit mit  $X = 1$  unberücksichtigt bleibt, zu deutlich schlechteren Ergebnissen führt. Dies gilt selbst dann, wenn zusätzlich die Precursor-Adsorptionswahrscheinlichkeit für Adsorptionsplätze mit nur einer benachbarten one-dimer Konfiguration einschränkt wird.

In Abbildung 4.14 sind die simulierten und experimentellen Uptake-Kurven, also die Verläufe der Bedeckung in Abhängigkeit der effektiven Gasdosis gegenübergestellt. Ebenfalls dargestellt sind dort Literaturwerte, denen STM- und Photoelektronenspektroskopie-Experimente zugrunde liegen [81]. Der direkte Vergleich der Uptake-Kurven zeigt dabei einerseits, dass die Simulation mit fünf Fitparametern die experimentellen Werte dieser Arbeit im Gegensatz zu der Simulation mit drei Fitparametern gut reproduziert. Andererseits zeigt sich aber auch eine deutliche Abweichung zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den Literaturwerten bei mittleren Bedeckungen. Während die beste Simulation zu den Experimenten dieser Arbeit ein deutliches Abknicken des Uptake-Verlaufs bei einer Bedeckung von etwa 0.7 ML zeigt, deutet sich bei den Literaturwerten ein deutlich früheres Abknicken des Kurvenverlaufs bei 0.5 ML an, was sich durch keine der durchgeführten Simulationen reproduzieren ließ. Dass der Kurvenverlauf, wie in unserem Fall beobachtet, erst bei einer Bedeckung deutlich größer als 0.5 ML abknickt, erscheint allerdings recht plausibel, wenn man die experimentellen Beobachtungen aus Abschnitt 4.1.1 berücksichtigt. Der Einfluss der wesentlich unreaktiveren Nachbardimere auf den Kurvenverlauf in Form eines Abknickens sollte im Wesentlichen erst dann zum Tragen kommen, wenn primär nur noch Adsorptionsplätze zwischen zwei one-dimer Konfigurationen vorliegen. Diese Situation tritt aber erst bei Bedeckungen größer als 0.5 ML ein, da die two-dimer Konfigurationen durch ihre Adsorptionsgeometrie stets einen zweiten, sehr reaktiven Adsorptionsplatz für eine weitere two-dimer Konfiguration „reservieren“ und so gepaarte reagierte Dimere entstehen können.

Über den Grund der Abweichung zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und der Literatur lässt sich nur spekulieren, da die vorgenommene Auswertung der Literatur nur eingeschränkt beurteilt werden kann. Zwei relativ naheliegende Gründe könnten die Abweichung aber eventuell mitverantworten: Auf der einen Seite könnten bei den damaligen STM-Aufnahmen Paare von two-dimer oder one-dimer Konfigurationen in der Auswertung als Oberflächendefekte bewertet worden sein, da diese bei Bedeckungen bis 0.5 ML nach der damals vorherrschenden Vorstellung ja eigentlich so gut wie nicht auftreten sollten. Auf der anderen Seite fehlt in der Veröffentlichung eine Angabe über die Korrektur der Druckmessung des Ethens. Sollten die Dosierungen tatsächlich nicht um einen Faktor 2.3 zu kleineren Werten korrigiert worden sein, würde dies – nachträglich durchgeführt – zumindest zu einer etwas besseren Übereinstimmung führen.



**Abbildung 4.16.:** Simulierte STM-Bilder für die Parameter mit minimalem Gesamtfehler für Bedeckungen von (a) 0.075 ML, (b) 0.436 ML und (c) 0.93 ML und im direkten Vergleich die zugehörigen experimentellen STM-Topographien (d-f) aus den Abbildungen 4.1 bis 4.3. Unbesetzte Dimere sind grau, adsorbierte Ethenmoleküle in one-dimer beziehungsweise two-dimer Konfiguration rot beziehungsweise blau dargestellt. Die dangling bonds auf den gegenüberliegenden Dimeratomen der two-dimer Konfigurationen sind weiß markiert.

Insgesamt kann die hier vorgestellte erweiterte Simulation mit einem Satz von fünf Fitparametern das Experiment bezogen auf die experimentellen Verteilungen der verschiedenen Bedeckungen sowie auf die dafür notwendigen Gasdosens also sehr gut beschreiben. Die Fitparameter begründen sich dabei durch das Experiment selbst und zeigen einen unmittelbaren Einfluss sowohl bei ihrer Veränderung als auch bei dem Versuch, das Experiment mit weniger Parametern zu beschreiben. Am geringsten ist der Einfluss der Desorption  $p_{des}$ . In der Simulation ergeben sich für die Parameter  $p_{dif}$ ,  $p_{des}$ ,  $R$  und  $X$  jeweils eindeutige Minima, nur im Fall von  $p_{pre,NB^*}$  ergibt sich ein relativ unsicherer Wert zwischen 0 – 4 %, wenn nur die mittels STM beobachteten Konfigurationen zur Fehlerminimierung herangezogen werden. Bei zusätzlicher Betrachtung der Uptake-Kurven sollte sich aber auch für  $p_{pre,NB^*}$  ein eindeutiges Minimum identifizieren lassen. Die grafische Ausgabe des Simulationsprogramms macht es außerdem möglich, die simulierten Bedeckungen direkt mit dem tatsächlichen Experiment zu vergleichen. Beispielhaft sind daher in Abbildung 4.16 simulierte Oberflächen mit den gleichen kleinen, mittleren und hohen Ethenbedeckungen dargestellt, wie sie in den ent-

sprechenden experimentellen STM-Bildern im Abschnitt 4.1.1 auftraten. In den simulierten Bildern können adsorbierte one-dimer Konfigurationen von two-dimer-Konfigurationen durch die farbliche Darstellung sehr gut unterschieden werden. Anders als im Experiment ist es in der Simulation also insbesondere möglich, Paare adsorbierter one-dimer beziehungsweise two-dimer Konfigurationen auch bei kleinen und mittleren Bedeckungen voneinander zu unterscheiden. Es zeigt sich, dass jeweils ungefähr ein Drittel aller gepaarten Konfigurationen durch die Adsorption von zwei two-dimer Konfigurationen zustande kommt. Auf diese Weise können mit Hilfe der Simulation Abschätzungen bezüglich des jeweiligen Verhältnisses von two-dimer zu one-dimer Konfigurationen für unterschiedliche Bedeckungen getroffen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Simulation die Aspekte beziehungsweise Parameter aufzeigt, welche das im Experiment beobachtete Adsorptionsverhalten mehr und welche es weniger beeinflussen. Sie gibt damit Hinweise auf die grundlegenden Prozesse der Adsorption. Die wichtigsten „Stellschrauben“ sind demnach die Diffusionswahrscheinlichkeit  $p_{\text{dif}}$ , das Verhältnis von two-dimer zu one-dimer Konversionswahrscheinlichkeit  $R$ , die um den Faktor  $X$  reduzierte Konversionswahrscheinlichkeit an Adsorptionsplätzen neben bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen sowie die reduzierte Precursoradsorptionswahrscheinlichkeit zwischen zwei one-dimer Konfigurationen  $p_{\text{pre,NB*}}$ . Folgende Annahmen, die festgelegt wurden, um die Simulation so einfach wie möglich zu halten, könnten im realen Ablauf der Adsorption allerdings ebenfalls eine Rolle spielen und sollen daher hier zumindest stichpunktartig Erwähnung finden: Zum Einen die bereits diskutierte Gleichbehandlung von H4- und einzelner two-dimer Konfigurationen, deren Reaktivität hier gleichgesetzt wurde, aber natürlich unterschiedlich sein kann. Es wäre außerdem vorstellbar, dass eine verminderte Precursoradsorptionswahrscheinlichkeit auch an Dimeren mit nur einer benachbarten one-dimer Konfiguration vorliegt und nicht nur wie in der Simulation angenommen an Plätzen mit zwei reagierten Nachbardimeren. Des Weiteren könnte auch für die two-dimer Konfigurationen an Dimeren neben bereits adsorbierten one-dimer Konfigurationen eine verminderte Konversionswahrscheinlichkeit und/oder Precursoradsorptionswahrscheinlichkeit vorliegen. Wechselwirkung zwischen Molekülen verschiedener Dimerreihen sowie Diffusion über die Reihen hinweg könnten das Adsorptionsverhalten ebenfalls beeinflussen.

Demnach hat die Simulation mit guter Sicherheit die folgenden quantitativen Ergebnisse gebracht: Der erhöhte Haftkoeffizient von Ethen an den H4-Konfigurationen insbesondere im Vergleich zu one-dimer und two-dimer Konfiguration konnte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment quantifiziert und somit der Existenz eines mobilen Precursors zugeschrieben werden. Dessen Mobilität konnte in der Simulation für die Konversion in one-dimer und two-dimer Konfiguration auf eine mittlere Anzahl von 3 – 4 Sprüngen bestimmt werden. An den H4-Konfigurationen zeigt sich die bevorzugte Konversion durch eine deutlich geringere mittlere Sprunganzahl. Hier kommt es nach nur durchschnittlich 1.3 Hüpfprozessen zu einer Reaktion. Innerhalb dieses Precursor-Modells ist es außerdem möglich, das Adsorptionsverhalten für Bedeckungen bis 1 ML ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten zu beschreiben. Darauf aufbauend sollen die experimentellen Ergebnisse nochmals eingehend im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

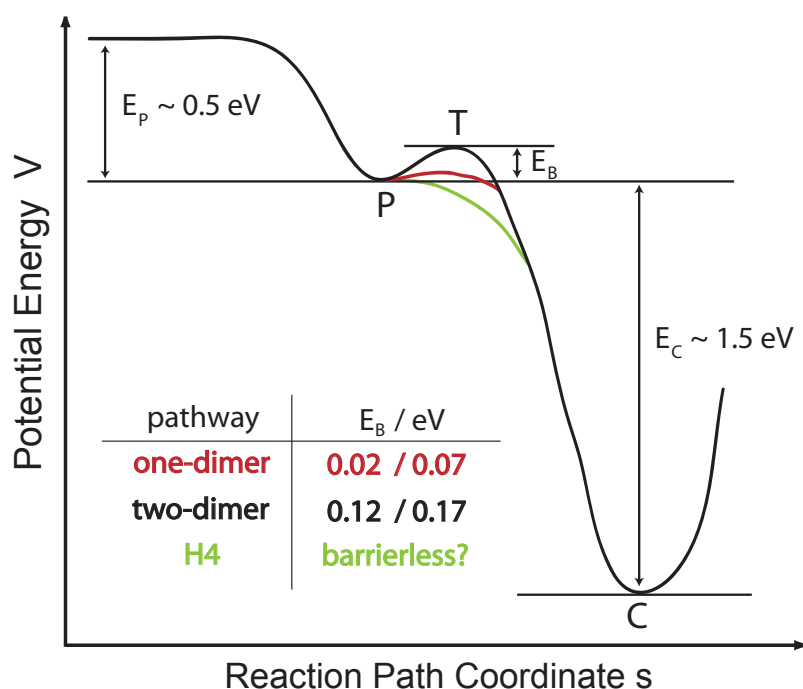


### 4.3. Diskussion

Aus Experiment und Simulation, die in den beiden vorhergehenden Abschnitten ausführlich vorgestellt wurden, ergibt sich ein insgesamt recht schlüssiges Gesamtbild der Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche, in das sich auch die experimentelle wie theoretische Literatur der jüngeren Zeit mit größtenteils guter Übereinstimmung einfügen lässt.

Erstmals wurde in dieser Arbeit mit der two-dimer Konfiguration eine zweite Adsorptionsgeometrie für Ethen identifiziert und ihr Einfluss von kleinen bis zu fast vollständigen Bedeckungen einer Monolage Ethen aufgezeigt. Insbesondere bei höheren Bedeckungen liegen etwa 17 % der Moleküle in dieser zweiten Adsorptionsgeometrie vor. Wie bereits in Abschnitt 4.1.3 erwähnt, wurde die Existenz der two-dimer Konfiguration nach unserer Publikation in Referenz [183] innerhalb kurzer Zeit durch eine weitere STM-Studie sowie durch HREELS- und TPD-Messungen in Kombination mit DFT-Clusterrechnungen bestätigt [169, 170]. Kostov und Mitarbeiter, die ihre Messungen an der vollständig mit Ethen bedeckten Si(001)-Oberfläche durchführten, schätzen in ihrer Arbeit den Anteil von two-dimer Konfigurationen zu etwa 14 % ab, was im Rahmen der jeweiligen Messgenauigkeiten eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit darstellt [169]. Die beobachtete niedrigere Wahrscheinlichkeit für die Konversion in eine two-dimer Konfiguration auf der sauberen Si(001)-Oberfläche wird auch durch DFT-Rechnungen untermauert, in denen für die Adsorption eines Ethenmoleküls sowohl für den one-dimer als auch den two-dimer Adsorptionpfad ein Precursor-Zwischenzustand identifiziert wurde [56, 59]. In diesem Precursor-Zustand ist das Ethenmolekül dativ an das untere Atom des verkippten Dimers gebunden, an dem sich im Fall der sauberen Oberfläche das mehr p-artige, energetisch ungünstigere dangling bond befindet. Cho und Kleinman berechnen die Energiebarrieren aus dem Precursor in die one-dimer beziehungsweise two-dimer Endzustände zu 0.02 eV beziehungsweise 0.12 eV [56], während Zhang und Mitarbeiter leicht höhere Energiebarrieren von 0.07 eV beziehungsweise 0.17 eV bei gleicher Differenz beider Werte finden [59]. Ein entsprechendes qualitatives Energieschema der Precursor-Adsorption ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Der kleine Unterschied der beiden Barrieren warf bereits bei Zhang und Mitarbeitern die Frage auf, warum die two-dimer Konfiguration bis dato nicht experimentell beobachtet wurde [59]. Berücksichtigt man nur den Unterschied der berechneten Energiebarrieren von 0.1 eV, so sollte bei Raumtemperatur  $T = 300$  K ein Verhältnis zwischen two-dimer zu one-dimer Konfiguration von  $N_2/N_1 \approx 2.1$  % beobachtet werden können. Dies unterschätzt zwar den experimentellen Wert immer noch deutlich, eine exakte Übereinstimmung ist in Anbetracht der relativ großen Unsicherheiten von 50 – 100 meV, die für die theoretischen Energiebarrieren angegeben sind, aber auch nicht zu erwarten. Der Unterschied der Energiebarrieren der beiden Konfigurationen erklärt gleichzeitig, warum bei Tieftemperatur-STM Studien von Chung und Mitarbeitern zur Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche keine two-dimer Konfigurationen identifiziert werden konnten [84]. Für tiefe Temperaturen von  $T \approx 100$  K kann nämlich das zu erwartende Verhältnis zwischen two-dimer zu one-dimer Konfiguration aus dem Barrierenunterschied auf  $N_2/N_1 < 10^{-5}$  abgeschätzt werden.

Im Experiment wurde eine deutliche Bedeckungsabhängigkeit des Verhältnisses von two-dimer zu one-dimer Konfigurationen beobachtet. Dies liegt zunächst daran, dass eine einzelne



**Abbildung 4.17.:** Diese Schemazeichnung stellt rein qualitativ die energetischen Verhältnisse während der Adsorption eines Ethenmoleküls aus der Gasphase in den Precursorzustand  $P$  und über einen Übergangszustand  $T$  in den Endzustand  $C$  für die verschiedenen Adsorptionsgeometrien dar. Die angegebenen Barrieren  $E_B$  für one-dimer und two-dimer Adsorption entstammen DFT-Rechnungen aus den Referenzen [56, 59]. Da die H4-Konfiguration eine gegenüber der one-dimer Adsorption nochmals deutlich erhöhte Reaktivität zeigt, scheint für diese Geometrie eine barrierelose Adsorption plausibel.

two-dimer Konfiguration automatisch noch einen reaktiven Adsorptionsplatz für eine weitere two-dimer Konfiguration erzeugt, ähnlich dem H4-Platz. Allerdings zeigt die Simulation, dass dieser Effekt allein die experimentellen Verteilungen nicht erklären kann. Für eine adäquate Beschreibung muss die Reaktivität auf Nachbarplätzen bereits adsorbierter one-dimer Konfigurationen in der Simulation zusätzlich eingeschränkt werden in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass lokale  $p(2 \times 2)$ - und  $c(4 \times 2)$ -Überstrukturen auftreten. Dies lässt sich möglicherweise durch eine Molekül-Molekül-Wechselwirkung der Ethenmoleküle in one-dimer Konfiguration entlang der Dimerreihe erklären. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 erwähnt, beobachteten Widdra und Mitarbeiter in winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten von den Molekülorbitalen des Ethens vermittelte Blochzustände, die parallel zu den Dimerreihen delokalisiert und senkrecht dazu lokalisiert sind [77]. Dies zeigt also, dass die entsprechenden Molekülorbitale so weit ausgedehnt sind, dass sich die Moleküle gegenseitig beeinflussen können. Daher erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass es auch bei mittleren Bedeckungen zumindest im Augenblick der Adsorption zu einer in diesem Fall abstoßenden Wechselwirkung zwischen bereits adsorbierten und eintreffenden Molekülen kommt. In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse zur Adsorption von Ethen an isolierten Dimeren

der wasserstoffbedeckten Oberfläche von besonderem Interesse. Obwohl die elektronische Zustandsdichte des Si-Substrats dieser speziellen Adsorptionsplätze ähnlich wie die der unreaktierten Dimere zwischen zwei adsorbierten one-dimer Konfigurationen modifiziert ist, zeigen die isolierten Dimere auf der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche für Ethen einen sehr hohen Haftkoeffizienten von nahezu Eins im Gegensatz zu den deutlich unreaktiveren Ethen-Nachbarplätzen. Auch diese Ergebnisse deuten also daraufhin, dass die niedrigere Reaktivität der one-dimer Nachbarplätze weniger durch die elektronische Struktur des Substrates bedingt ist, als vielmehr auf eine Wechselwirkung der Adsorbate untereinander zurückzuführen ist.

Das wohl wichtigste Ergebnis dieser Studie zur Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche war die stark erhöhte Reaktivität der H4-Konfiguration, die sich in einem scheinbaren Haftkoeffizienten  $s_{0,H4} > 1$  manifestierte. Innerhalb des Modells eines mobilen Precursor-Zwischenzustandes konnten die experimentellen Beobachtungen qualitativ erklärt und in der durchgeführten Simulation auch quantitativ sehr gut reproduziert werden: Hier führen die adsorbierten Wasserstoffatome zu lokalen, elektronisch stark veränderten Konfigurationen an den H4-Plätzen, die möglicherweise die Energiebarriere aus dem Precursor in den Endzustand beeinflussen. Ähnlich wie im Fall der aktivierten dissoziativen Adsorption von molekularem Wasserstoff auf Si(001) [140] sprechen die experimentellen Beobachtungen tatsächlich für eine reduzierte Barriere beziehungsweise möglicherweise sogar für eine barrierefreie Konversion an den H4-Konfigurationen, wie in Abbildung 4.17 angedeutet. Speziell für den two-dimer Adsorptionsspfad scheint eine solche erniedrigte Barriere an den H4-Konfigurationen auch aus energetischen Gründen plausibel. Bei der Konversion aus dem Precursorzustand in den two-dimer Endzustand muss auf der sauberen Si(001)-Oberfläche nämlich anders als bei der one-dimer Konfiguration unter Energieaufwand eine zweite  $\pi$ -artige Bindung zwischen den dangling bonds eines Dimers gebrochen werden. An den H4-Konfigurationen dagegen muss diese zusätzliche Bindung nicht gebrochen werden, da die Wechselwirkung beziehungsweise Bindung der dangling bonds des sauberen Dimers durch die Wasserstoff-Adsorption bereits aufgehoben wurde, was eine mögliche Reduzierung der Energiebarriere erklären würde. Darüber hinaus liegen die elektronischen Zustände der beiden einzelnen dangling bonds einer H4-Konfiguration energetisch näher am Fermi-niveau und sind beide mit einem Elektron gefüllt, so dass keine aufwändigere Ladungsumverteilung notwendig ist, wenn die beiden Si-C  $\sigma$ -Bindungen der two-dimer Konfiguration ausgebildet werden, anders als dies zum Beispiel bei der one-dimer Konfiguration der Fall wäre. Bei der Adsorption in einer one-dimer Geometrie muss nämlich ein Elektron vom energetisch günstigeren, doppelt besetzten  $sp^3$ -artigen dangling bond  $D_{up}$  des verkippten Dimers in die Si-C Bindung des gegenüberliegenden Atoms transferiert werden. Auch letztere Überlegung spricht für eine höhere Konversionswahrscheinlichkeit des H4-Adsorptionskanals im Vergleich mit dem one-dimer Adsorptionsspfad. Sie wird zudem unterstützt durch Experimente zur Adsorption von Ethen auf einer gestuften Si(114)-Oberfläche, wo rückgebundene, nicht-dimerisierte Stufenatome die höchste Reaktivität für eine nachfolgende Ethenadsorption zeigten [184].

Reaktionen an H3-Konfigurationen werden im Experiment dagegen überhaupt nicht beobachtet. Während die H3-Konfigurationen wie die H4-Konfigurationen im Fall der dissoziativen Adsorption von molekularem Wasserstoff einen erhöhten Haftkoeffizienten zeigen [140], muss im Fall der Adsorption von Ethen also stattdessen von einer deutlich verminderten



Reaktivität der H3-Konfiguration ausgegangen werden. Da die Zahl der dangling-bond-Konfigurationen bei einer möglichen Reaktion an den H3-Konfigurationen insgesamt gleich bleibt, erscheint aus energetischer Sicht zumindest plausibel, warum keine erhöhte Reaktivität der H3-Konfigurationen beobachtet wird. Allerdings kann damit nicht erklärt werden, warum die platzspezifische Reaktivität der H3-Konfiguration dann noch unter der Reaktivität der beobachteten two-dimer Adsorption auf zwei unreaktierten Dimeren liegt, die aus dieser Sicht eigentlich noch ungünstiger sein sollte. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich aber eventuell dadurch erklären, dass es erst überhaupt nicht zur Adsorption in den Precursorzustand an einer H3-Konfiguration kommt. Durch die Adsorption eines einzelnen Wasserstoffatoms werden die  $\pi$ -artige Wechselwirkung sowie die Verkipfung des Dimers aufgehoben, der vormals mögliche Elektronentransfer zwischen den beiden Si-Atomen wird dadurch unterbunden. Da dieser Elektronentransfer bei der dativen Bindung eines Moleküls an das elektronenärmere Dimeratom aber notwendig ist, könnte dies dazu führen, dass das Ethen möglicherweise gar nicht mehr dativ an die Oberfläche ankoppeln kann. In der bereits in Abschnitt 2.3.2 diskutierten Studie zur Adsorption von Trimethylamin auf Si(001), das bei Raumtemperatur eine metastabile dative Bindung ebenfalls zum tieferliegenden Dimeratom ausbildet, wurde der Einfluss eines Wasserstoffatoms auf die nachfolgende Reaktion des Trimethylamins in DFT-Rechnungen untersucht [60]. Dort wird durch die Adsorption eines einzelnen Wasserstoffatoms ebenfalls die Bindung des Trimethylamins am gegenüberliegenden Dimeratom unterdrückt. Eine Übertragbarkeit dieses Effektes für die Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche erscheint aufgrund der DFT-Rechnungen zum Adsorptionsmechanismus des Ethens über einen dativ gebundenen Precursorzustand gerechtfertigt [56, 59]. Es kommt hinzu, dass die energetisch bevorzugte Adsorptionsgeometrie des einzelnen Wasserstoffatoms das vormals höherliegende Dimeratom ist [141]. Es scheint daher plausibel, dass es bei Raumtemperatur trotz des thermisch aktivierten Wechsels der Verkipfung der Dimere im Mittel häufiger zu einer H3-Geometrie kommt, an dem die direkt benachbarten Si-Atome des dangling bonds der H3-Konfiguration die jeweils höherliegenden, elektronenreichen Dimeratome sind. Da in diesem Fall somit der dativ gebundene Precursor auch an den direkten Nachbarn des dangling bonds der H3-Konfiguration nicht ankoppeln kann, wird die Reaktivität der H3-Konfiguration zusätzlich eingeschränkt. Dieses Beispiel macht deutlich, dass selbst an reaktiven dangling-bond-Konfigurationen unterschiedliche Adsorptionsmechanismen zu völlig gegensätzlichen platzspezifischen Reaktivitäten führen können.

Die Simulation liefert im Rahmen des vorgestellten Precursor-Adsorptionsmodells weitere interessante Ergebnisse, die das Verständnis der Adsorption von Ethen auf der Si(001)-Oberfläche weiter vertiefen. Das Verhältnis zwischen Diffusions- und Konversionswahrscheinlichkeit auf der sauberen Si(001)-Oberfläche wird im Rahmen der Simulation zu

$$\frac{p_{\text{dif}}}{p_{\text{con}}} = \frac{P_{\text{dif}}}{p_{\text{con},1} + p_{\text{con},2}} \approx 1.9 \quad (4.2)$$

bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit zur Konversion ist damit an allen Adsorptionsplätzen ohne dangling-bond-Konfigurationen etwa halb so groß wie die Wahrscheinlichkeit zur Diffusion auf einen Nachbarplatz. Wie bereits oben erwähnt, konnten Chung und Mitarbeiter in ihren Tieftemperatur-STM Studien die Konversion von Ethen aus dem Precursor in den chemisor-

bierten Endzustand beobachten [84]. Aus den STM-Bildern bei verschiedenen Temperaturen konnten sie innerhalb eines Kisliuk-Ansatzes die Übergangsraten für Desorption und insbesondere Konversion bestimmen. Extrapoliert man die Arrheniuskurve der berechneten Konversionsraten bei Proben temperaturen zwischen 80 K und 96 K von Chung und Mitarbeitern für unseren Fall mit der Probe bei Raumtemperatur, so lässt sich eine Konversionsrate von  $k_{\text{con}}(300 \text{ K}) \approx 1 \text{ s}^{-1}$  abschätzen. Diese Extrapolation über mehr als vier Größenordnungen ist natürlich mit einem großen Fehler behaftet, dennoch gibt der Zahlenwert eine grobe Vorstellung davon, in welchem Bereich die Raten der Konversion bei Raumtemperatur in etwa liegen könnten, das heißt  $0.1 \text{ s}^{-1} \leq k_{\text{con}}(300 \text{ K}) \leq 10 \text{ s}^{-1}$ . Aus dem durch die Simulation bekannten Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von Diffusion und Konversion ergäbe sich dann folglich indirekt durch das Experiment auch eine Information über die Hüpftrate des mobilen Precursors  $k_{\text{dif}}(300 \text{ K})$ , die dementsprechend in einem Bereich zwischen  $0.2 - 20 \text{ s}^{-1}$  liegen könnte. Diese Hüpftrate des mobilen Precursors soll im Weiteren kurz eingeordnet werden: Auf der einen Seite werden ähnlich hohe Raten für Acetylen auf Cu(001) mit  $k_{\text{dif,Cu}}(200 \text{ K}) \approx 1.3 \text{ s}^{-1}$  bei allerdings deutlich niedrigeren Proben temperaturen beobachtet [185]. Bei Raumtemperatur sind dementsprechend höhere Diffusionsraten zu erwarten ( $k_{\text{dif,Cu}}(300 \text{ K}) \approx 3.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Auf der anderen Seite findet man für die Diffusion eines Si-Ad-Dimers auf der Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit  $k_{\text{dif,Si}}(300 \text{ K}) \approx 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  oder auch für die Wasserstoffdiffusion entlang der Dimerreihe selbst bei erhöhten Temperaturen  $k_{\text{dif,H}}(500 \text{ K}) \approx 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  deutlich kleinere Raten als die erwartete Hüpftrate des Ethens im Precursorzustand [129, 186]. Dies weist daraufhin, dass die Korrugation, die der mobile Precursor auf der Si(001)-Oberfläche erfährt, zwischen der eines organischen Moleküls auf einer Metalloberfläche und der von relativ stark gebundenen Adsorbaten auf der Si(001)-Oberfläche liegt. Eine solche Vorstellung erscheint recht plausibel und ist gut vereinbar mit den bereits diskutierten DFT-Rechnungen, die einen mit  $0.4 - 0.5 \text{ eV}$  Bindungsenergie schwach gebundenen  $\pi$ -Komplex Precursor identifizieren, der am unteren Dimeratom lokalisiert ist [56, 59].

Abschließend sei hier noch anzumerken, dass die zu erwartenden Diffusionsraten in einer Größenordnung liegen, die es bei geschickter Konzeption eines Experimentes auch möglich machen sollten, die Diffusion mittels STM zu beobachten, wenn man es gleichzeitig schafft, den Precursor selbst mit dem STM aufzulösen, was zumindest Chung und Mitarbeitern in ihrem Experiment nicht gelungen ist [84].

## 5. Cyclooctin auf Si(001)

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der Studien zur Adsorption von Cyclooctin ( $C_8H_{12}$ ) auf der Si(001)-Oberfläche vor. Cyclooctin zeichnet sich durch die starre Dreifachbindung und die lineare Geometrie der sp-hybridisierten C-Atome und ihrer direkten Nachbarn aus. Dadurch ergibt sich eine starke Ring-Verspannung, die eine hohe Reaktivität des Moleküls erwarten lässt [109, 110]. Während die Adsorption von Alkinen (wie beispielsweise Acetylen [54, 56, 59, 61, 65, 70, 71, 76, 79, 88–104] oder Butin [187, 188]) sowie von Cycloalkenen (wie beispielsweise Cyclopenten [58, 189–191], Cyclohexadien [63, 192–195] oder Cyclooctadien [190, 196]) auf Si(001) bereits eingehend untersucht wurden, stellt dies nach bestem Wissen die erste experimentelle Forschungsarbeit zur Adsorption von Cycloalkinen auf der Si(001)-Oberfläche dar. Cyclooctin ist das kleinste bei Raumtemperatur stabil vorliegende Cycloalkin, da die kleineren Ringe eine noch höhere Verspannung aufweisen und damit leichter polymerisieren oder mit Luftsauerstoff reagieren [111].

Wie eingangs in Abschnitt 2.3 bereits ausgeführt wurde, weisen viele organische Adsorbate mit ihren verschiedensten funktionellen Gruppen eine relativ hohe Reaktivität auf der Si(001)-Oberfläche auf. Im Hinblick auf die Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche steht daher zwar auch die Reaktivität eines Moleküls, aber noch mehr eine hohe Selektivität einer seiner funktionellen Gruppen für eine bevorzugte Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche im Mittelpunkt des Interesses. Im Rahmen dieser Experimente zur Adsorption von Cyclooctin soll daher insbesondere untersucht werden, welche Auswirkung die starke Verspannung des Moleküls bei seiner Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche auf den Adsorptionsmechanismus hat. Falls sich tatsächlich, wie vermutet, ein direkter Adsorptionspfad ohne (Precursor-) Zwischenzustand herausstellt und es zusätzlich gelingt, möglichst hohe und geordnete Cyclooctinbedeckungen herzustellen, wäre das Molekül ein vielversprechender Kandidat für chemo-selektive Cycloadditionen.

### 5.1. Experimentelle Ergebnisse

Zur Adsorption von Cyclooctin wurden Experimente auf der sauberen und der wasserstoffvorbereiteten Si(001)-Oberfläche durchgeführt, die in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Auf der sauberen Oberfläche werden zunächst die prinzipiellen Adsorptionsgeometrien sowie das Verhalten bei steigender Bedeckung und bei verschiedenen Proben-temperaturen untersucht, um den Adsorptionsprozess grundsätzlich zu charakterisieren. Die Experimente mit Wasserstoffvorbereitung sollen dagegen, wie bereits im Fall von Ethen, der Frage nachgehen, ob sich die Adsorption mittels induzierter Störstellen beeinflussen lässt.

### 5.1.1. Adsorption von Cyclooctin auf sauberem Si(001)

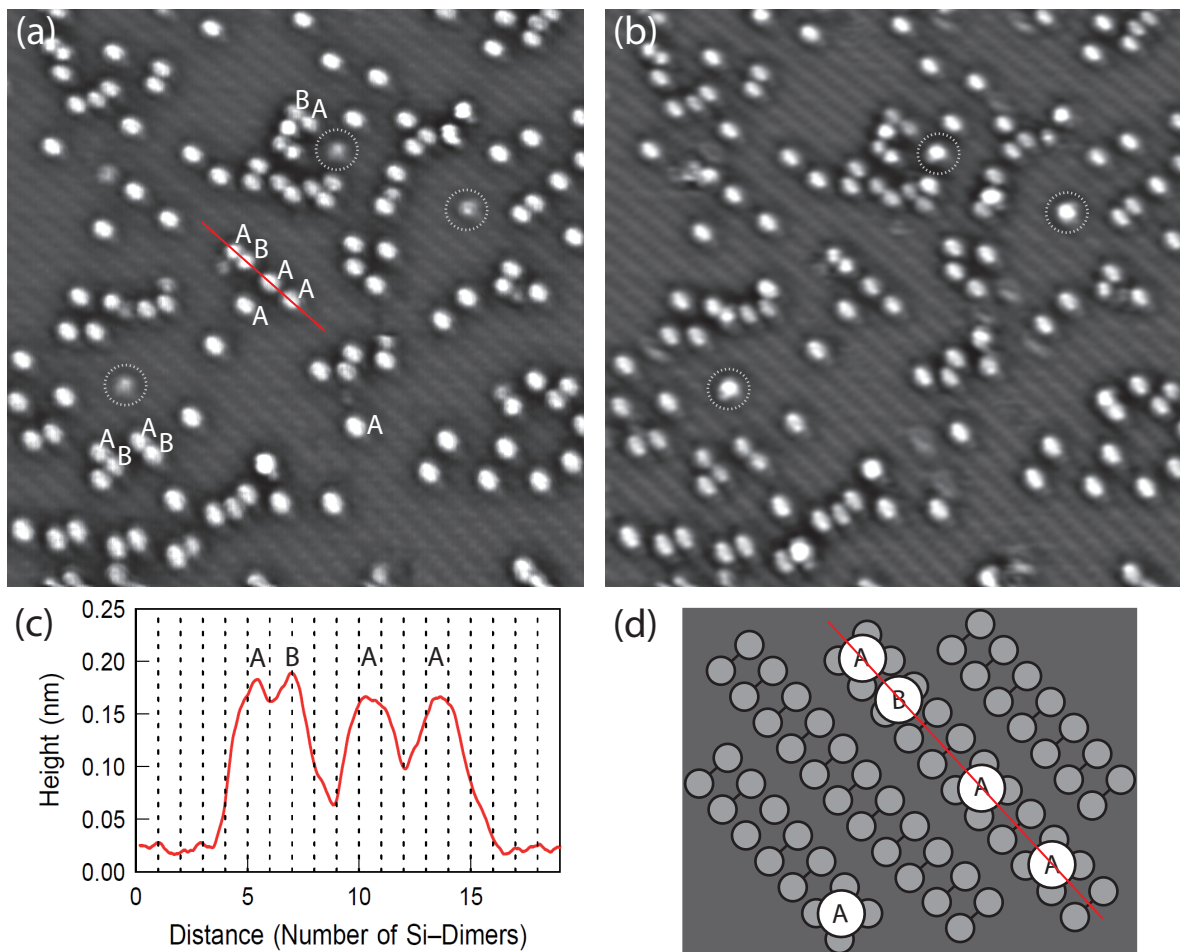
#### a) Adsorption von Cyclooctin bei 300 K

Zunächst wurde für die saubere Si(001)-Oberfläche die Adsorption von Cyclooctin bei einer Proben temperatur von 300 K untersucht. Eine kleine Bedeckung von 0.06 ML nach einer Dosis von etwa 0.015 L Cyclooctin ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Eine Monolage (1 ML) Cyclooctin ist hierbei durch ein Cyclooctinmolekül pro Dimer definiert. Die angegebene Dosis muss im Prinzip noch um die relative Ionisationswahrscheinlichkeit der Druckmessröhre und die verfälschte Druckmessung aufgrund der Probenposition korrigiert werden (vgl. Abschnitt 3.5). In den STM-Aufnahmen ist zunächst auffällig, dass alle adsorbierten Cyclooctinmoleküle bei besetzten und unbesetzten Zustandsbildern als helle Signaturen auftreten. Anders als im Fall der beiden jeweils dunklen Ethenkonfigurationen scheinen hier also die Topographie und elektronischen Zustände des adsorbierten Moleküls und nicht der Oberfläche den Beitrag zum Tunnelstrom zu dominieren. STM-Aufnahmen besetzter Zustände wie in Abbildung 5.1(a) lösen die Moleküle als entlang der Dimerreihe meist über mehrere Dimere ausgedehnte Scheiben auf, die bei Abbildung der unbesetzten Zustände, wie in Abbildung 5.1(b) gezeigt, deutlich diffuser wirken.

Um die Positionen der Moleküle relativ zum Substrat genauer zu bestimmen, wurden die Höhenprofile von insgesamt 130 auftretenden Konfigurationen ausgewertet, wie beispielhaft in Abbildung 5.1(c) für ein Höhenprofil entlang einer Dimerreihe mit vier adsorbierten Konfigurationen gezeigt. Die Auswertung ergibt, dass mit 111 Konfigurationen mehr als 85 % der Moleküle bei dieser kleinen Bedeckung mittig über der Dimerreihe sowie symmetrisch über zwei benachbarten Dimeren orientiert sind. Diese Moleküle werden im Folgenden als Konfiguration „A“ bezeichnet. Eine Abweichung zu dieser Symmetrie über zwei Dimeren tritt in 9 Fällen bei direkter Nachbarschaft zweier Moleküle auf, wo zusätzlich Konfigurationen „B“ beobachtet werden, die symmetrisch zu einem einzelnen Dimer sind. Der kleinste gemessene Abstand zwischen zwei Molekülen entspricht 1.5 Dimerabständen, Molekülabstände von nur einem Dimerabstand wurden nicht beobachtet. Hier sei bereits angemerkt, dass bei leicht höheren Bedeckungen neben den 1.5-fachen Dimerabständen auch Moleküle mit 2-fachen Dimerabständen beobachtet werden, die bei diesen immer noch kleinen Bedeckungen dann aber beide in der Konfiguration A vorliegen. In Abbildung 5.1(d) sind die Positionen der beobachteten Konfigurationen A und B relativ zum Substrat schematisch dargestellt.

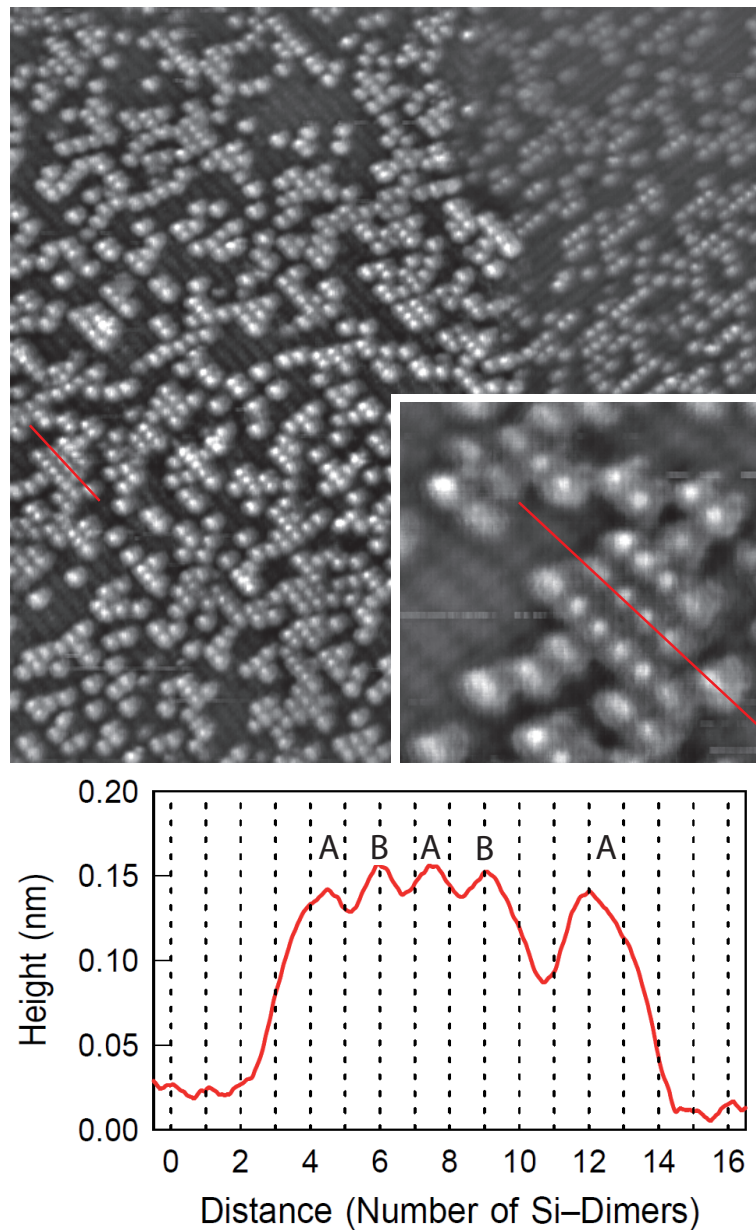
Zusätzlich zu diesen zur Dimerreihe symmetrischen Konfigurationen A und B werden außerdem 10 Moleküle beobachtet, die über einem einzelnen Dimer und asymmetrisch zur Dimerreihe orientiert sind. Bei diesen asymmetrischen Konfigurationen, die im Folgenden mit „C“ bezeichnet werden, fällt zudem ein deutlich stärkerer Unterschied zwischen STM-Aufnahmen besetzter und unbesetzter Zustände auf, was der direkte Vergleich der Abbildungen 5.1(a) und (b) verdeutlicht.

Nach höherer Dosierung von etwa 0.05 L Cyclooctin ergibt sich eine Bedeckung von 0.2 ML, die in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Besonders auffällig bei diesen Bedeckungen ist das gehäufte Vorkommen längerer Ketten von Molekülen entlang der Dimerreihe. Innerhalb dieser Ketten treten vor allem 1.5-fache und 2-fache Dimerabstände auf. Wie im Höhenpro-



**Abbildung 5.1.:** STM-Topographien ( $25 \times 25 \text{ nm}^2$ ) (a) besetzter (-2.0 V, 0.3 nA) und (b) unbesetzter Zustände (+1.0 V, 0.2 nA) von Si(001) bei einer Bedeckung mit 0.06 ML Cyclooctin. Bei beiden Probenspannungen werden die adsorbierten Moleküle als helle Konfigurationen aufgelöst. Etwa 90 % der Moleküle sind bei diesen Bedeckungen mittig über der Dimerreihe sowie symmetrisch über zwei benachbarten Dimeren orientiert. Das in (c) dargestellte Höhenprofil entlang einer Dimerreihe zeigt die Maxima dieser mit „A“ markierten Konfigurationen mittig zwischen den interpolierten Maxima der Dimere, auf deren Abstand die Skala normiert ist. Eine Abweichung zu dieser Symmetrie tritt bei direkter Nachbarschaft zweier Moleküle auf, wo zusätzlich Konfigurationen „B“ symmetrisch zu einzelnen Dimeren beobachtet werden. Der kleinste gemessene Abstand zwischen zwei Molekülen beträgt somit 1.5 Dimerabstände, einfache Dimerabstände werden nicht gefunden. Die Positionen dieser beiden zur Dimerreihe symmetrischen Konfigurationen A und B relativ zu den Dimeren sind schematisch in (d) dargestellt. Zusätzlich zu diesen Konfigurationen werden noch einige wenige Moleküle beobachtet, die über einem einzelnen Dimer und asymmetrisch zur Dimerreihe orientiert sind. Diese beispielhaft gestrichelt markierten Konfigurationen zeigen zudem einen deutlich stärkeren Unterschied zwischen STM-Aufnahmen besetzter und unbesetzter Zustände.



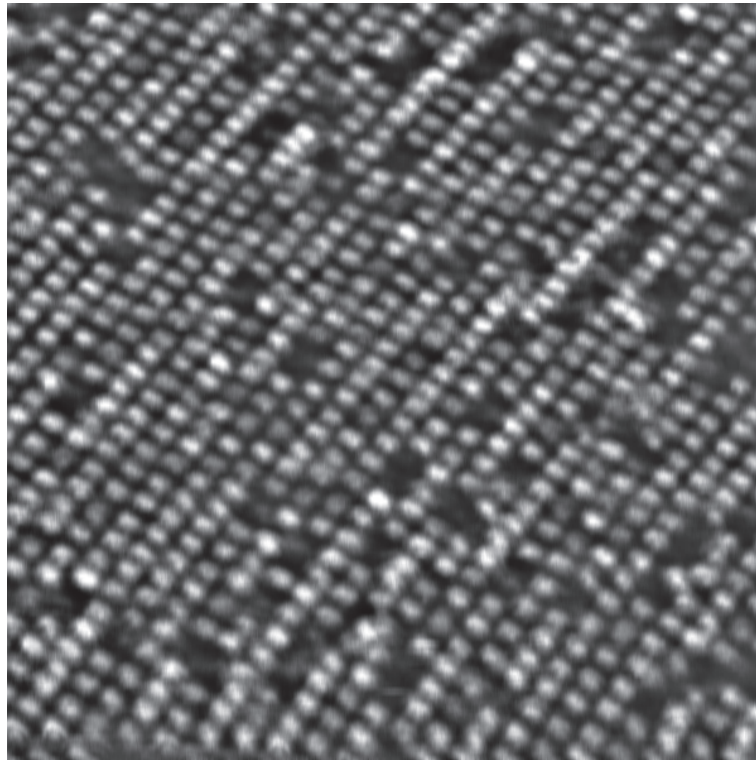


**Abbildung 5.2.:** STM-Topographie ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände (-2.0 V, 0.5 nA) von Si(001) bei Bedeckungen mit 0.2 ML Cyclooctin. Teilweise werden längere Ketten von Molekülen mit 1.5-fachem und/oder 2-fachem Dimerabstand entlang der Dimerreihe beobachtet. In dem vergrößerten Ausschnitt lassen sich neben den Cyclooctinmolekülen auch die Dimere der sauberen Oberfläche gut auflösen. Demnach ist es wie bei kleinen Bedeckungen möglich, die Maxima der Molekül-Konfigurationen der relativen Position zu den Dimeren zuzuordnen. Im rot gezeichneten Höhenprofil identifiziert man auf diese Weise eine Kette von vier Molekülen mit jeweils 1.5-fachem Dimerabstand untereinander.



fil in Abbildung 5.2 beispielhaft dargestellt, können für 1.5-fache Dimerabstände, wie bei kleinen Bedeckungen, wieder die sich abwechselnden Konfigurationen A und B identifiziert werden. Für 2-fache Dimerabständen können dagegen anders als bei kleinen Bedeckungen neben Paaren zweier A-Konfigurationen auch zwei nebeneinander liegende B-Konfigurationen beobachtet werden. Bei einer Auswertung der Abstände von insgesamt 985 Molekülen findet man in 230 Fällen 1.5-fache Dimerabstände sowie in 116 Fällen 2-fache Dimerabstände, 406 Moleküle befinden sich einzeln auf der Oberfläche, das heißt mit mindestens 2.5-fachem Dimerabstand zum nächsten Molekül. Darüber hinaus kann die Länge der Molekülketten ausgewertet werden, wobei zwischen Ketten mit nur 1.5-fachen beziehungsweise nur 2-fachen Dimerabständen unterschieden wird. Treten also Ketten mit beiden Abständen auf, werden die jeweiligen Kettenabschnitte jeweils separat ausgewertet. Die in Tabelle 5.1 aufgeführten Ergebnisse machen deutlich, dass beim Vergleich von Molekülketten mit 1.5-fachen beziehungsweise 2-fachen Dimerabständen erstere nicht nur häufiger auftreten, sondern im Mittel die Ketten auch länger sind. Es sei noch darauf hingewiesen, dass aufgrund der erschwerten Auflösung bei höheren Bedeckungen die bei kleinen Bedeckungen beobachteten asymmetrischen C-Konfigurationen nicht mehr zweifelsfrei von den ebenfalls entlang der Dimerreihe zu einem Dimer symmetrischen B-Konfigurationen unterschieden werden können. Sie werden daher möglicherweise zu Letzteren hinzugezählt. In der Tabelle 5.1 wurden die Paare aus A- und C-Konfiguration, die bei kleinen Bedeckungen beobachtet werden, daher dementsprechend ebenfalls zu den Paaren aus A- und B-Konfiguration hinzugezählt.

Nach einer nochmals höheren Dosis von etwa 0.3 L Cyclooctin kann mit 0.51 ML eine relativ hohe Bedeckung beobachtet werden, wie in Abbildung 5.3 dargestellt. Die fast vollständige Cyclooctinbedeckung zeigt eine recht wohlgeordnete Anordnung von Molekülen mit hauptsächlich 1.5- und 2-fachen Dimerabständen. Mit 412 ausgezählten Fällen dominieren die 1.5-fachen Dimerabstände wieder die 2-fachen Dimerabstände mit nur 198 Fällen bei insgesamt 695 ausgezählten Molekülen. Unterbrochen werden die Molekülketten durch einzelne unreaktierte Bereiche, die allerdings nur noch ungefähr 12 % der Gesamtfläche ausmachen. Bei Annahme eines Platzbedarfs von  $2 * 1.5 = 3$  Dimerabständen für die Adsorption eines Cyclooctinmoleküls, wäre an über 90 % der unreaktierten Bereiche mindestens eine weitere Adsorption möglich. Eine nahezu perfekt präparierte Monolage Cyclooctin sollte sich bei nochmals höherer Dosierung also herstellen lassen. Auf der in Abbildung 5.3 dargestellten Oberfläche könnten beispielsweise insgesamt noch etwa 75 weitere Moleküle adsorbieren. Daraus kann eine maximal mögliche Bedeckung von  $\Theta_{\max, \text{exp.}} \approx 0.57$  ML abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt erwartungsgemäß zwischen 0.5 ML und 0.66 ML. Diese Bedeckungen würden sich rechnerisch ergeben, wenn alle Moleküle entweder nur 2-fache oder nur 1.5-fache Dimerabstände aufweisen würden. Auch für diese hohen Bedeckungen können die Kettenlängen wieder differenziert nach Ketten mit nur 1.5-fachen beziehungsweise nur 2-fachen Dimerabständen ausgewertet werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 5.1 dargestellt und setzen den bei mittleren Bedeckungen beobachteten Trend, dass Ketten mit 1.5-fachen Dimerabständen im Mittel deutlich länger sind als Ketten mit 2-fachen Dimerabständen, weiter fort.



**Abbildung 5.3.:** STM-Topographie ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände ( $-2.0 \text{ V}$ ,  $0.2 \text{ nA}$ ) von Si(001) bei mit  $0.5 \text{ ML}$  fast vollständiger, wohlgeordneter Cyclooctinbedeckung. Beobachtet werden lange Ketten von Molekülen mit 1.5- und 2-fachem Dimerabstand. Unterbrochen werden diese Ketten von den wenigen verbliebenen unreaktierten Bereichen, die ungefähr  $12 \%$  der Gesamtfläche ausmachen. Da diese größtenteils ausreichend Platz für weitere Adsorptionen bieten, sollte es möglich sein, die Bedeckung bei höherer Dosis noch leicht zu erhöhen.

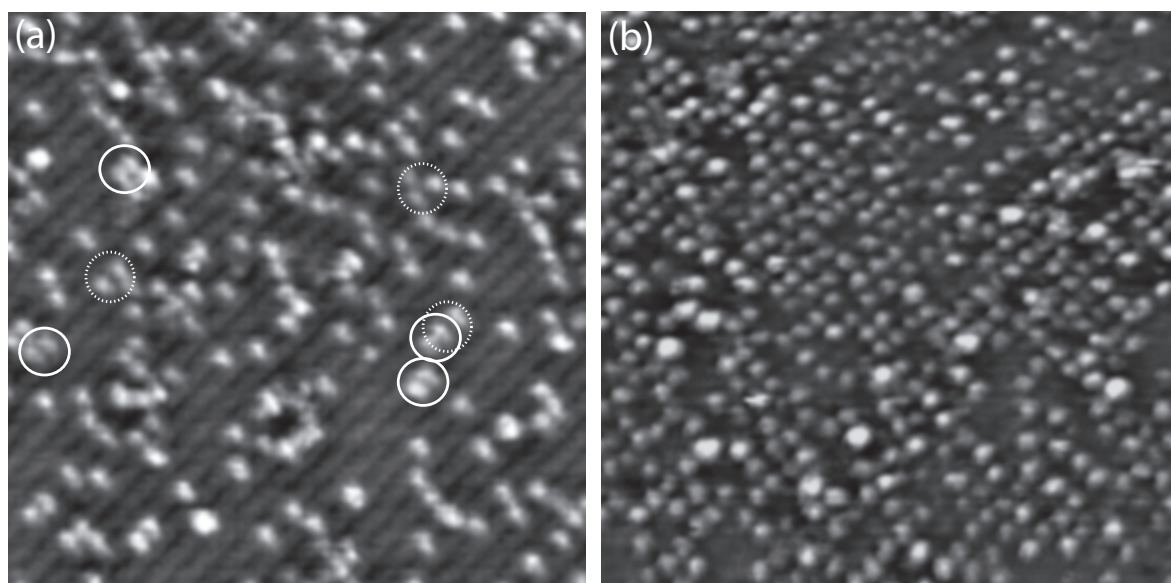
Der Anfangshaftkoeffizient des Cyclooctins auf der Si(001)-Oberfläche bei  $300 \text{ K}$  konnte nicht absolut bestimmt werden, da einerseits für den Korrekturfaktor der Druckmessröhre nur eine Abschätzung vorliegt und andererseits auch die vorgenommene Kalibration mit Wasser für Cyclooctin möglicherweise zu ungenau ist.

### **b) Adsorption von Cyclooctin bei $50 \text{ K}$**

Nach diesen Experimenten bei Raumtemperatur wurde die Adsorption von Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche bei Proben Temperaturen von etwa  $50 \text{ K}$  untersucht. Die Ergebnisse für Bedeckungen mit  $0.14 \text{ ML}$  und  $0.37 \text{ ML}$  sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Der direkte Vergleich der STM-Aufnahmen bei  $50 \text{ K}$  mit den Ergebnissen bei Proben Temperaturen von  $300 \text{ K}$  ist aufgrund der leicht unterschiedlichen Bedeckungen und der deutlich schlechteren Auflösung bei tiefen Temperaturen nicht ganz einfach, dennoch lassen sich wesentliche Übereinstimmungen ausmachen. Wie bei Raumtemperatur liegen auch bei tiefen Proben Temperaturen zwischen nächsten Nachbarn wieder 1.5- und 2-fache Dimerabstände vor,

$\Theta$ (ML)	Ketten	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	$\geq 14$
0.06	1.5-fach	106	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-fach		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.20	1.5-fach	406	127	31	8	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-fach		68	15	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.51	1.5-fach	6	65	13	22	11	5	6	5	3	1	3	2	-	2
	2-fach		68	18	15	8	1	2	-	-	-	-	-	-	-

**Tabelle 5.1.:** Häufigkeit der Ketten einer bestimmten Anzahl von Molekülen, die untereinander entweder nur 1.5- oder nur 2-fache Dimerabstände haben, bei verschiedenen Cyclooctinbedeckungen  $\Theta$ . In der ersten Spalte sind die Zahlen einzelner Moleküle angegeben, die sich dementsprechend keiner der beiden Kategorien von Ketten zuordnen lassen. Einige Moleküle gehören Ketten unterschiedlicher Typen an: Bei mittleren Bedeckungen tritt dies 26 mal auf, bei hohen Bedeckungen 171 mal.

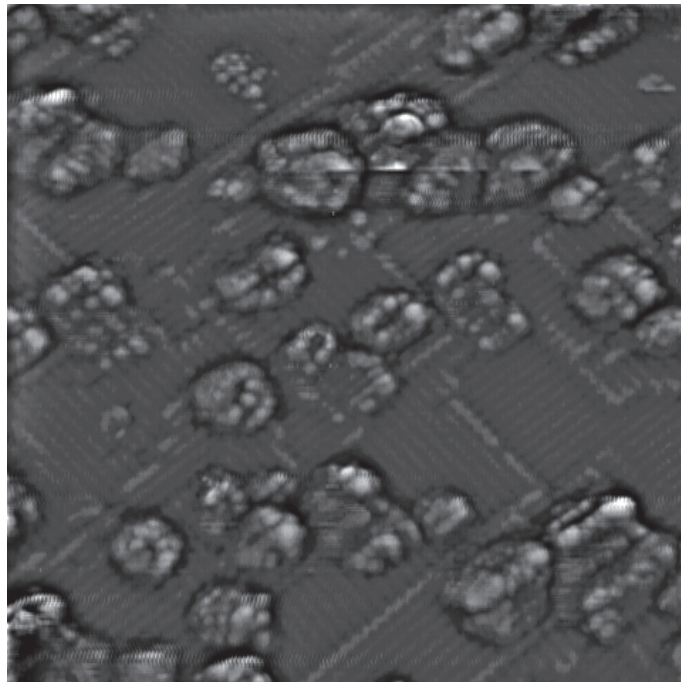


**Abbildung 5.4.:** STM-Topographien ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+2.0 V, 0.2 nA) von Si(001) bei Bedeckungen mit (a) 0.14 ML und (b) 0.37 ML nach Adsorption von Cyclooctin bei Proben-temperaturen von etwa 50 K. Bei tiefen Temperaturen werden wie bei Raumtemperatur zwischen nächsten Nachbarn 1.5-fache (durchgezogene Kreise) und 2-fache (gestrichelte Kreise) Dimerabstände beobachtet. Zudem treten insbesondere bei höheren Bedeckungen ebenfalls wie bei Raumtemperatur längere Ketten von adsorbierten Molekülen auf.

wie für einige Beispiele bei der kleineren Bedeckung in Abbildung 5.4(a) markiert. Einfache Dimerabstände werden auch hier nicht beobachtet. Neben sehr vielen einzelnen Molekülen lassen sich bei kleinen Bedeckungen bereits viele Paare, aber auch schon Ketten mehrerer Moleküle beobachten, während andere, größere Bereiche der Oberfläche noch unregiert vorliegen. Diese Bildung von Molekülketten bei kleineren Bedeckungen zeigt sehr ähnliches Verhalten wie bei Raumtemperatur. Bei höheren Bedeckungen treten ebenfalls wie bei der Adsorption bei Raumtemperatur wieder teilweise sehr lange Ketten von Molekülen auf, die von unregierten Bereichen unterbrochen werden. Die Verteilung der Moleküle beziehungsweise der unregierten Bereiche über die Oberfläche ist weitgehend homogen und den hohen Bedeckungen bei Raumtemperatur somit sehr ähnlich. Im Rahmen der bei tiefen Temperaturen schlechteren Auflösung lassen sich hier also keine wesentlichen Unterschiede im Adsorptionsverhalten von Cyclooctin bei tiefen Temperaturen feststellen.

### c) Tempern einer cyclooctinbedeckten Si(001)-Oberfläche

Untersucht wurde außerdem die Auswirkung eines fünfminütigen Temprens bei Temperaturen von etwa 700 K auf eine mit 0.05 ML Cyclooctin bedeckte Si(001)-Oberfläche. Abbildung 5.5 zeigt die nach dem Tempern sehr stark facettierte Oberfläche mit diversen lokal separierten Konglomeraten. Diese Inseln sind teilweise bis zu 1.5 nm hoch. Die Ergebnisse ähneln sehr



**Abbildung 5.5.:** STM-Topographie ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände (-2.0 V, 0.2 nA) einer mit 0.05 ML Cyclooctin bedeckten Si(001)-Oberfläche nach fünfminütigem Tempern auf Temperaturen von etwa 700 K. Beobachtet werden lokal separierte Inseln auf ansonsten sauberen, aber stark facettierten Si-Terrassen.



stark Experimenten von Li und Mitarbeitern zu Acetylen auf Si(001) [100]. Dort wurde – allerdings bei deutlichen höheren Temperaturen von etwa 1275 K – ebenfalls von einer starken Facettierung sowie der Bildung von Inseln berichtet, was auf die Bildung von SiC-Inseln auf sonst sauberen Si(001)-Oberflächen zurückgeführt wurde. In diesem Zusammenhang sei hier anzumerken, dass sich in unserem Fall von Cyclooctin bereits nach einem Heizzyklus auf Temperaturen von etwa 1300 K wieder eine weitgehend saubere Si(001)-Oberfläche einstellt. Man kann demnach davon ausgehen, dass, falls es beim Tempern tatsächlich zu einer chemischen Reorganisation des Adsorbat-Substrat-Komplexes kommt, zumindest alle dabei entstehenden Verbindungen innerhalb dieses Temperaturbereichs vollständig desorbieren.

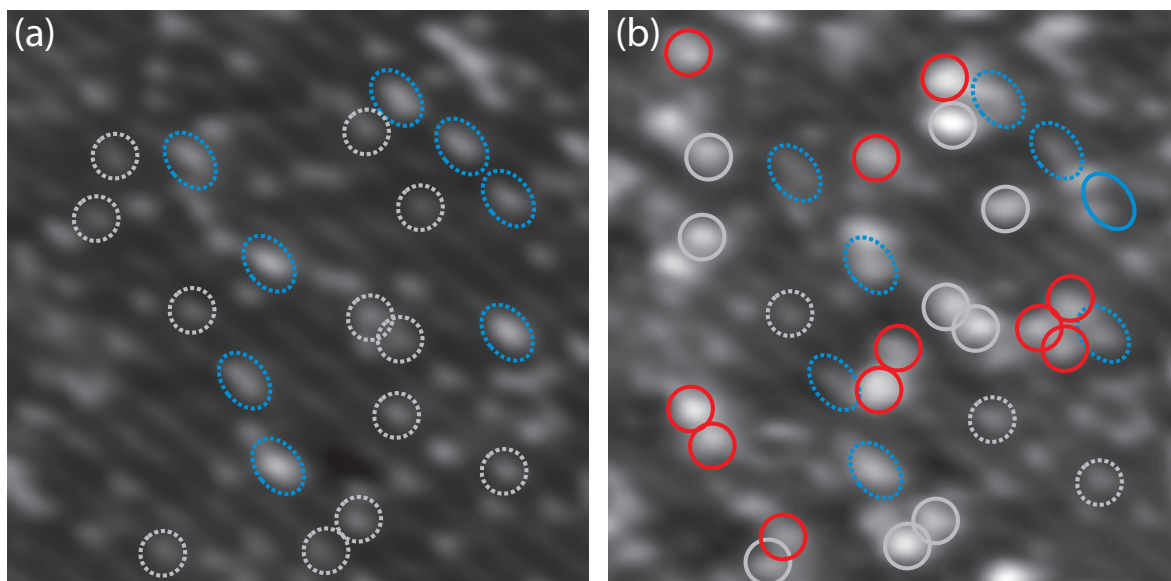
### 5.1.2. Adsorption von Cyclooctin auf H-vorbedecktem Si(001)

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt das Adsorptionsverhalten von Cyclooctin auf der sauberen Si(001)-Oberfläche von kleinen bis fast vollständigen Bedeckungen vorgestellt wurde, soll in diesem Abschnitt der Einfluss verschiedener dangling-bond-Konfigurationen auf die platzspezifische Reaktivität des Cyclooctins untersucht werden. Diese dangling-bond-Konfigurationen werden wieder durch Vorbedeckung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff erzeugt. Zunächst werden die Ergebnisse bei kleiner Wasserstoffvorbedeckung, danach bei fast vollständiger Wasserstoffvorbedeckung vorgestellt.

#### a) kleine Wasserstoffbedeckung

Abbildung 5.6 zeigt einen Ausschnitt einer wasserstoffvorbedeckten Oberfläche vor und nach einer zusätzlichen Dosierung von Cyclooctin. Vor der Cyclooctinadsorption (Abbildung 5.6(a)) lassen sich wieder die bekannten H3- und H4-Konfigurationen beobachten. Für die nachfolgende Dosierung von etwa 0.9 L Cyclooctin wurde die STM-Spitze nicht wie im Fall von Ethen 100 nm von der untersuchten Stelle „geparkt“, sondern rasterte diese währenddessen mehrfach ab. Dies war notwendig, da die Cyclooctinmoleküle im Gegensatz zu Ethen als helle Signaturen in den STM-Aufnahmen auftreten und damit schwerer von den ebenfalls hellen H3- und H4-Konfigurationen zu unterscheiden sind. Dies macht ein Wiederauffinden der gleichen Stelle im Nachhinein sehr viel schwieriger. Abbildung 5.6(b) zeigt die gleiche Stelle der Oberfläche wie in (a) nach der zusätzlichen Adsorption von Cyclooctin. Nur durch einen sorgfältigen Vergleich beider Bilder und teilweise nur aufgrund leichter Kontrastunterschiede lassen sich die im Folgenden beschriebenen Veränderungen beobachten.

Im Vergleich der Bilder tauchen zunächst helle Konfigurationen in vorher sauberen Bereichen der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche auf, die aus dem vorigen Abschnitt 5.1.1 bekannt sind und somit als Cyclooctinadsorptionen identifiziert werden können. Auflösungsbedingt konnte hier keine Unterscheidung der Konfigurationen A und B oder der asymmetrischen C-Konfiguration vorgenommen werden. Neben diesen Adsorptionsereignissen auf den sauberen Teilen der Oberfläche sind, anders als bei Ethen, Reaktionen an beziehungsweise in der direkten Umgebung von H3-Konfigurationen zu beobachten. In etwa 80 % der Fälle treten diese in Form einer, verglichen mit den unreaktierten H3-Konfigurationen, deutlich helleren und ausgedehnteren Signatur auf. Diese ist allerdings so groß, dass nicht genau unterschieden



**Abbildung 5.6.:** STM-Topographien ( $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+1.0 V, 0.2 nA) (a) nach Vorbedeckung mit atomarem Wasserstoff und (b) nach einer zusätzlichen Cyclooctindosierung. Nach der Wasserstoffvorbedeckung werden zahlreiche H3- und H4-Konfigurationen beobachtet, von denen einige beispielhaft mit grau gestricheltem Kreis beziehungsweise blau gestrichelter Ellipse gekennzeichnet sind. Die Cyclooctindosierung führt fast ausschließlich zu zusätzlichen Konfigurationen, die ebenfalls hell sind und sich nur im direkten Vergleich von (a) und (b) genauer zuordnen lassen. Adsorption auf vorher sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche ist an einigen Beispielen mit rotem Kreis markiert. Zahlreiche Reaktionen finden aber auch an oder in direkter Nähe von H3-Konfigurationen statt. In etwa 80 % der Fälle macht sich dies durch einen deutlich stärkeren Kontrast bemerkbar, was mit entsprechend durchgezogenen grauen Kreisen markiert ist. Bei den restlichen 20 % der Reaktionen beobachtet man dagegen ein Verschwinden des einzelnen dangling bond der H3-Konfiguration. Eine ähnliche Reaktion zeigt sich an H4-Konfigurationen, deren dangling bonds durch die Dosierung in einigen Fällen ebenfalls verschwinden. Das einzige Beispiel einer reagierten H4-Konfiguration ist im Bild mit einer durchgezogenen blauen Ellipse gekennzeichnet.

werden kann, ob die Reaktion an der H3-Konfiguration und/oder einem benachbarten Dimer stattgefunden hat. In den restlichen 20 % der beobachtbaren Reaktionen scheint das dangling bond der H3-Konfiguration durch die Dosierung des Cyclooctins zu verschwinden. Ob dies aber tatsächlich durch die Adsorption eines Cyclooctinmoleküls oder durch eine andere Reaktion begründet ist oder ob durch benachbarte Cyclooctinadsorptionen der Kontrast der H3-Konfiguration einfach nur schwächer wird, lässt sich leider im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufklären. Zusätzlich lassen sich auch Reaktionen an H4-Konfigurationen beobachten. Anders als bei der Mehrheit der H3-Konfigurationen geht die Reaktion an diesen auch mit dem Verschwinden der beiden dangling bonds einher, ähnlich wie dies auch im Fall von Ethen beobachtet wurde. Helle Signaturen, die durch Cyclooctinadsorption direkt an H4-Konfigurationen entstehen, werden dagegen nicht gefunden. Zur quantitativen Bestimmung der relativen Adsorptionswahrscheinlichkeiten auf der wasserstoffvorbedeckten

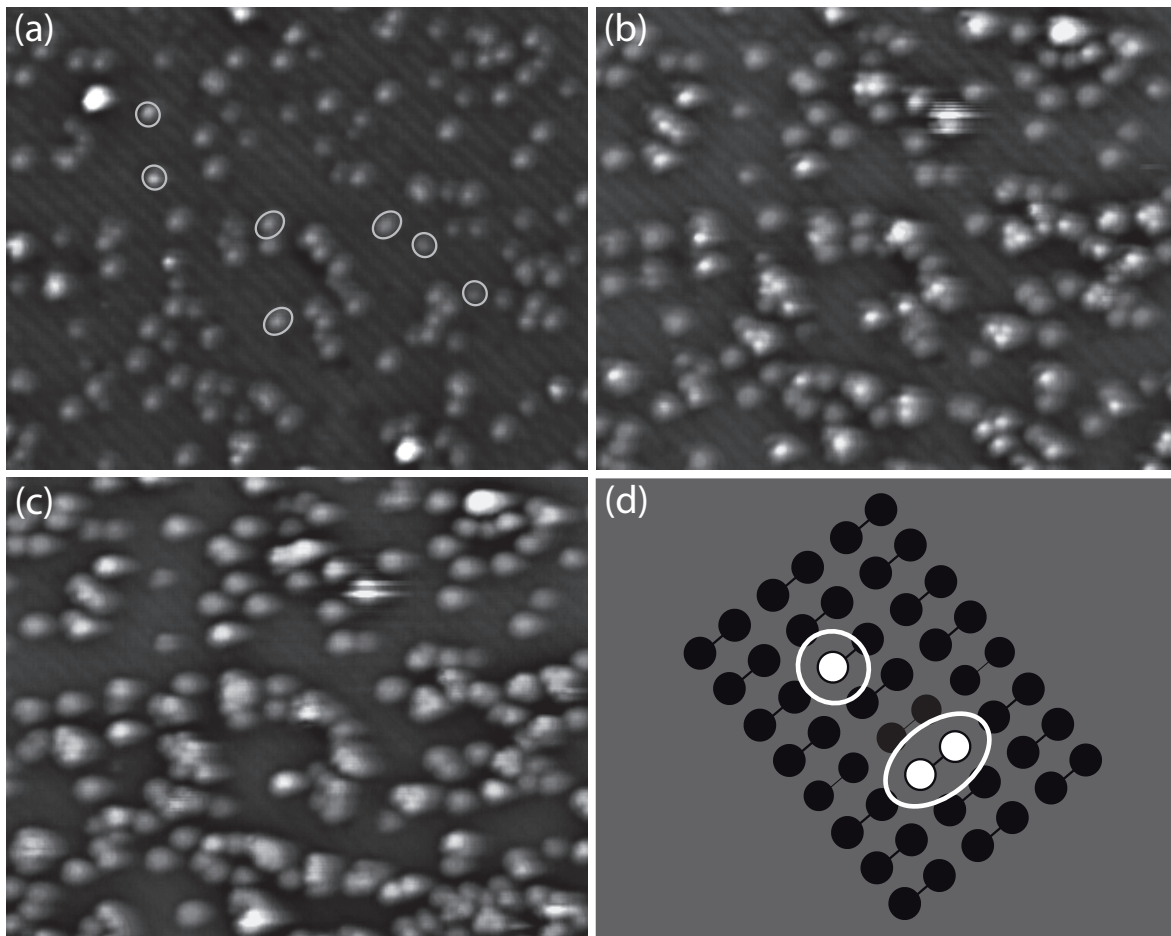


Adsorptionsplatz	Ausgangszahl $N_0$	Reaktionen $N$	Verhältnis $N/N_0$
saubere Dimere	4900	260	0.053
H3-Konfig. inkl. Nachbardimere	3200	161	0.050
H4-Konfigurationen	181	14	0.077

**Tabelle 5.2.:** Zahl der Konfigurationen vor und nach der Adsorption von Cyclooctin auf einer mit Wasserstoff vorbedeckten Si(001)-Oberfläche.  $N_0$  stellt die Gesamtanzahl möglicher Adsorptionsplätze der verschiedenen Reaktionspfade dar, das heißt H4-Konfigurationen, H3-Konfigurationen inklusive ihrer (sauberen) Nachbardimere sowie die verbleibenden sauberen Dimere.  $N$  ist die Zahl der mit Cyclooctin reagierten Konfigurationen und  $N/N_0$  damit deren relative Häufigkeit. Der Vergleich von  $N/N_0$  der verschiedenen Konfigurationen verdeutlicht, dass im Rahmen der Messgenauigkeit des Experimentes keine Erhöhung der platzspezifischen Reaktivität der H4- oder H3-Konfigurationen gegenüber der Adsorption auf den sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche zu beobachten ist.

Si(001)-Oberfläche wurden die relevanten Konfigurationen vor und nach der Ethendosierung ausgezählt. Die Ergebnisse in Form der absoluten Zahlen von Anfangs- und Endkonfiguration der verschiedenen Adsorptionsgeometrien sowie der relativen Häufigkeiten der jeweiligen Endkonfiguration verglichen mit ihrer Anfangskonfiguration sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Das Experiment wurde für eine Oberfläche mit insgesamt etwa 8500 Dimeren durchgeführt und ausgewertet. Auf der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche wurden 181 H4- und 1067 H3-Konfigurationen gezählt, was bezogen auf jeweils ein Dimer einer Bedeckung von 0.02 ML beziehungsweise 0.13 ML entspricht. Da die meisten Reaktionen an H3-Konfigurationen aber zu ausgedehnten hellen Signaturen führen, werden im Folgenden in der Auswertung die Nachbardimere der H3-Konfigurationen ebenfalls zu diesen hinzugezählt. Demnach verbleiben neben diesen wasserstoffinduzierten dangling-bond-Konfigurationen (beziehungsweise den H3-Nachbarn) etwa 4900 saubere Dimere. Auf diesen sauberen Teilen der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche adsorbieren 260 Cyclooctinmoleküle, was einer Bedeckung auf diesen Teilen der Oberfläche von etwa 5 % entspricht. An den etwa 3200 Dimeren der H3-Konfigurationen und ihrer Nachbarn wurden dagegen 133 helle, ausgedehnte Konfigurationen sowie in 28 Fällen das Verschwinden des dangling bonds beobachtet. Zählt man beiden Fälle zusammen, entspricht dies ebenfalls einer Reaktion an 5 % der Konfigurationen. An H4 Konfigurationen wurden 14 Reaktionen ausgezählt, was etwa einer relativen Bedeckung von 7.5 % entspricht. Die ähnlichen Ergebnisse machen deutlich, dass verglichen mit der Reaktivität der sauberen Oberfläche Cyclooctin im Rahmen der Messgenauigkeit dieses Experimentes keine erhöhte platzspezifische Reaktivität an den dangling-bond-Konfigurationen H3 und H4 aufweist.



**Abbildung 5.7.:** STM-Topographien ( $30 \times 23 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände ( $-1.9 \text{ V}$ ,  $0.2 \text{ nA}$ ) zur Adsorption von Cyclooctin auf der fast vollständig mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche. (a) zeigt einzelne dangling bonds (Kreise) und isolierte Dimere (Ellipsen), die durch kurzzeitiges Erhitzen der komplett mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche erzeugt wurden und in (d) schematisch dargestellt sind. (b) und (c) zeigen das gleiche Oberflächenareal nach der Dosierung von  $1.3 \text{ L}$  beziehungsweise  $6.5 \text{ L}$  Cyclooctin. An fast allen unbesetzten Konfigurationen werden Reaktionen durch Veränderung von Größe und Kontrast beobachtet, während auf den wasserstoffbedeckten Stellen der Oberfläche weitgehend keine Reaktionen auftreten. Teilweise erscheinen die adsorbierten Konfigurationen ungewöhnlich groß, was auf Folgereaktionen schließen lässt.

### b) hohe Wasserstoffbedeckung

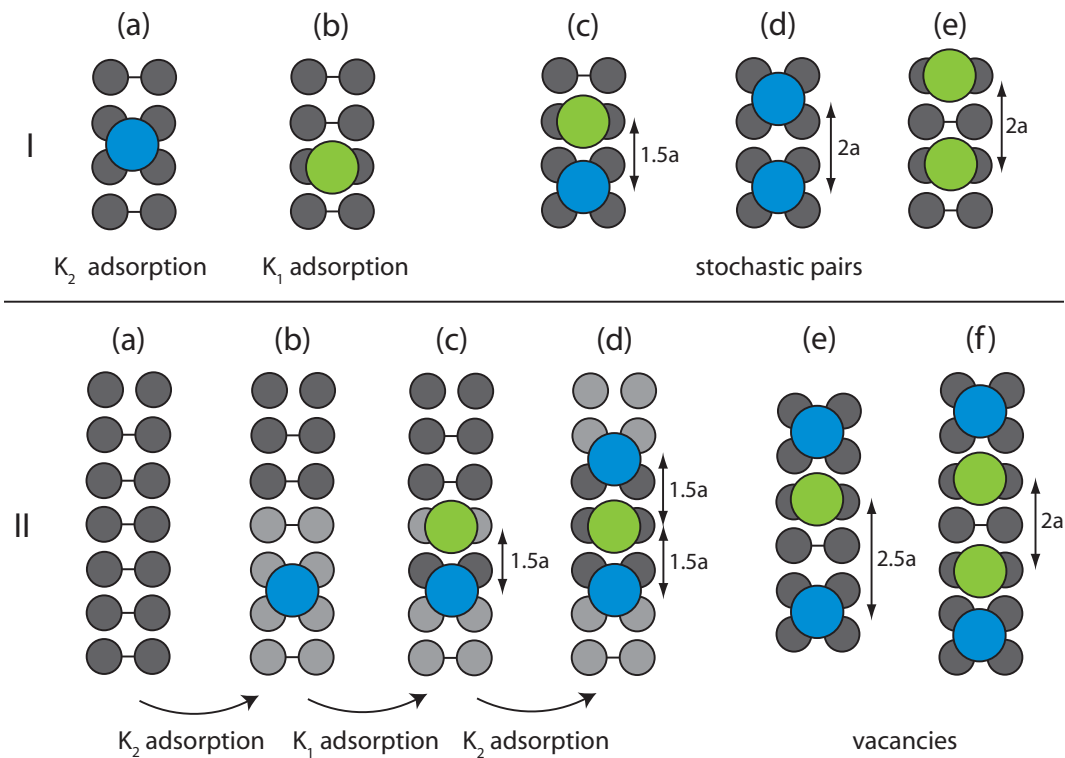
Die Adsorption von Cyclooctin auf einer fast vollständig mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Durch kurzzeitiges Erhitzen und damit einhergehender Desorption einiger  $\text{H}_2$ -Moleküle wurde zunächst wieder, wie schon im Fall von Ethen, eine Oberfläche mit isolierten Dimeren und einzelnen dangling bonds erzeugt. Die so präparierte Oberfläche wurde nun verschiedenen Dosierungen von Cyclooctin ausgesetzt, um zu untersuchen, ob an den erzeugten dangling-bond-Konfigurationen beziehungsweise viel-

leicht sogar auf den wasserstoffbesetzten Teilen der Oberfläche eine Reaktion des Cyclooctins stattfindet. Während des Dosierens blieb die Spitze wie bei kleinen Wasserstoffvorbedeckungen an der gleichen Stelle und rasterte das entsprechende Oberflächenareal mehrmals ab. Wie man in der Entwicklung in Abbildung 5.7(b) und (c) beobachten kann, kommt es an fast allen unbesetzten Konfigurationen aus (a) zu einer Reaktion mit Cyclooctin. Teilweise scheinen die reagierten Konfigurationen ungewöhnlich groß und über mehrere Dimere ausgedehnt, ähnlich wie dies bei den hellen reagierten H3-Konfigurationen der Fall war. Mit steigender Bedeckung erscheinen diese Bereiche ungewöhnlich ungeordnet und dehnen sich auch auf eigentlich wasserstoffbesetzte Teile der Si(001)-Oberfläche aus. Diese Effekte lassen auf Folgereaktionen an schon reagierten dangling-bond-Konfigurationen schließen, worauf in der Diskussion in Abschnitt 5.3 noch näher eingegangen wird. Auf den wasserstoffbedeckten Teilen der Si(001)-Oberfläche werden im Rahmen der Messgenauigkeit keine Reaktionen beobachtet.

## 5.2. Monte-Carlo-Simulation zur Cyclooctinadsorption

Wie in der anschließenden Diskussion in Abschnitt 5.3 noch näher ausgeführt werden soll, deuten alle experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass Cyclooctin über einen direkten Adsorptionspfad ohne (mobilen) Zwischenzustand auf der Si(001)-Oberfläche adsorbiert. Dennoch wird mit der Ausbildung von relativ langen, kettenartigen Anordnungen von Molekülen entlang der Dimerreihe eine langreichweitige Ordnung beobachtet, die bei rein statistischer Adsorption nach dem Langmuir-Modell nicht auftreten sollte. In der folgenden Simulation soll daher geprüft werden, ob die Verteilung der Cyclooctinmoleküle tatsächlich als nicht-statistisch betrachtet werden kann und mit welchen Simulationsansätzen es gegebenenfalls möglich ist, die experimentell beobachteten Verteilungen zu beschreiben. Da die asymmetrischen C-Konfigurationen im Experiment nur bei kleinen Bedeckungen von den Konfigurationen B zu unterscheiden sind, wurden in der Simulation zur Vereinfachung nur zwei Konfigurationen betrachtet, nämlich die Adsorptionsgeometrien symmetrisch zu zwei Dimeren ( $K_2$ ) beziehungsweise zu einem Dimer ( $K_1$ ). Die vom Experiment abweichende Bezeichnung wurde gewählt, da die Konfigurationen  $K_1$  sowohl die Konfigurationen B und C enthalten. Warum gerade diese beiden Symmetrien bei adsorbierten Konfigurationen auftreten, kann und soll durch die Simulation nicht geklärt werden. Darauf wird aber noch in der Diskussion in Abschnitt 5.3 eingegangen werden.

In einem ersten statistischen Simulationsansatz treffen die Moleküle zufällig auf ein simuliertes Array von Dimeren, wobei es an bereits besetzten Adsorptionsplätzen zur Reflektion der eintreffenden Moleküle zurück in die Gasphase kommt. An unreaktierten Dimeren kommt es mit den Adsorptionswahrscheinlichkeiten  $p_1$  und  $p_2$  zur Adsorption in die Konfigurationen  $K_1$  und  $K_2$ , wobei  $p_1 + p_2 = 1$ . Die Werte von  $p_1$  und  $p_2$  werden an das experimentell beobachtete Verhältnis der beiden Konfigurationen bei kleinen Bedeckungen angepasst. Mit  $N(K_1) = 10 + 9 = 19$ ,  $N(K_2) = 111$  folgt demnach  $p_1 = N(K_1)/130 = 0.15$  und  $p_2 = N(K_2)/130 = 0.85$ . Das heißt, jedes auf die Oberfläche eintreffende Cyclooctinmolekül adsorbiert auch in einer der beiden Konfigurationen, wie in Abbildung 5.8(I, a)



**Abbildung 5.8.:** Schematische Darstellung zur Simulation der Cyclooctinadsorption. In einem statistischen Ansatz (I) kommt es bei jeder Adsorption auf saubere Dimere (dunkelgrau) zufällig zur Adsorption in die Konfigurationen  $K_2$  (blau) oder  $K_1$  (grün). An allen bereits reagierten Adsorptionsplätzen werden die eintreffenden Moleküle dagegen in die Gasphase reflektiert. Durch zufällige Anordnung kommt es dann zu Paaren und Ketten von Molekülen [(c) bis (e)]. In einem nicht-statistischen Ansatz (II) kommt es dagegen auf unreaktierten Stellen der Oberfläche ohne bereits reagierte Nachbarn nur zur Adsorption in die Konfiguration  $K_2$  (b). Lediglich für den Fall, dass ein Molekül zufällig auf ein bereits adsorbiertes Dimer mit noch unreaktiertem Nachbarplatz oder direkt auf diesen noch unreaktierten Nachbarplatz trifft – die entsprechenden möglichen Stellen sind hellgrau markiert –, kann es dort in der Konfiguration  $K_1$  adsorbieren (c). Analog wird auch ein auf eine reagierte  $K_1$ -Konfiguration treffendes Molekül zum Nachbarplatz abgelenkt und adsorbiert dort in Konfiguration  $K_2$ , sofern noch ein freier Adsorptionsplatz zur Verfügung steht (d). Auf diese Weise können längere Ketten von Molekülen entstehen, die Fehlstellen von 2-fachen (f) und 2.5-fachen (e) Dimerabständen aufweisen.

und (I, b) dargestellt. Die einzige Einschränkung bei dieser rein statistischen Adsorption ist, dass zwischen zwei Konfigurationen  $K_1$  mindestens ein freies Dimer bleiben muss, da im Experiment keine Abstände zwischen Molekülen von nur einem Dimer beobachtet wurden. Durch rein zufällige Anordnung treten mit steigenden Bedeckungen Paare und auch längere Ketten von Molekülen auf [Abbildung 5.8(I, c-e)].

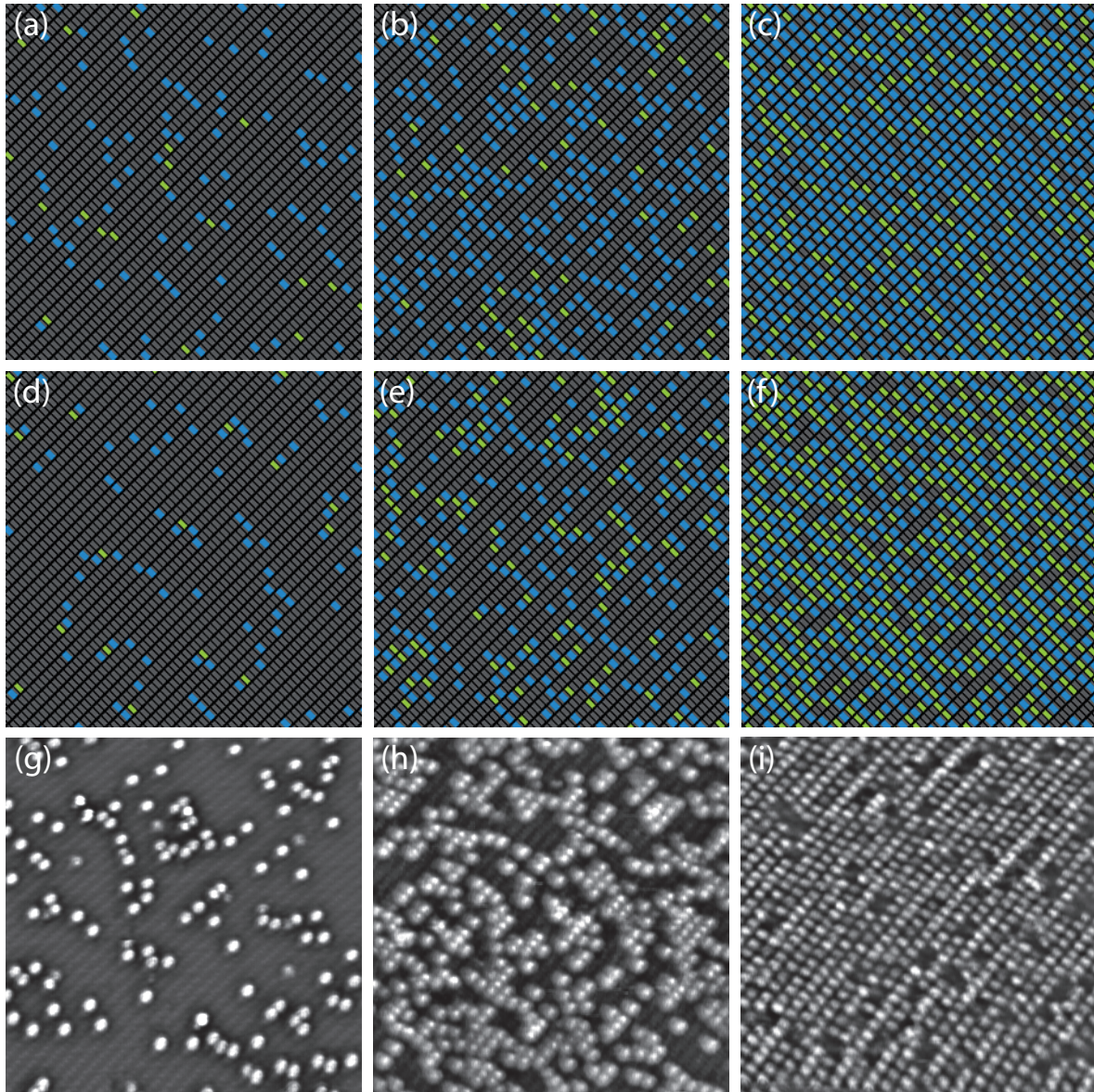
In einem zweiten Ansatz wird dagegen versucht, der beobachteten Bildung von Molekülketten wie folgt Rechnung zu tragen: Alle auf noch unreaktierte Stellen der Oberfläche eintreffenden Moleküle können zunächst nur mit  $p_2 = 1$  in der Konfiguration  $K_2$  adsorbieren,

wie Abbildung 5.8(II, a+b) zeigt. Nur falls ein Molekül zufällig auf einen bereits reagierten Adsorptionsplatz mit noch unreaktiertem Nachbardimer oder direkt auf dieses noch unreaktierte Dimer trifft, adsorbiert es dort wiederum mit  $p_1 = 1$  immer in der Konfiguration  $K_1$  [Abbildung 5.8(II, b+c)]. Dieser Ansatz ist durch die experimentellen Ergebnisse mit kleinen Cyclooctinbedeckungen motiviert: Abgesehen von den C-Konfigurationen, liegen bei kleinen Bedeckungen alle einzelnen Moleküle auf der Oberfläche in der A-Konfiguration, also symmetrisch auf zwei Dimeren vor. Dagegen ist nur bei benachbarten Molekülen eines der beiden Moleküle in der B-Konfiguration zu finden. Physikalisch könnte dieser Ansatz dadurch motiviert werden, dass ein einzelnes adsorbiertes Cyclooctinmolekül die Potentiallandschaft entsprechend so beeinflusst, dass ein auf die selbe Stelle eintreffendes Molekül entsprechend von diesem Potential an den noch freien Nachbarplatz „abgelenkt“ wird. Analog zum Prozess an der  $K_2$ -Konfiguration werden in der Simulation Moleküle, die auf adsorbierte  $K_1$ -Konfigurationen treffen, zur Seite abgelenkt, sofern daneben noch zwei Dimere unreaktiert vorliegen, also noch ein  $K_2$ -Adsorptionsplatz zur Verfügung steht [Abbildung 5.8(II, c+d)]. Steht kein ausreichender Platz zur Verfügung, wird das Molekül in die Gasphase zurück reflektiert und es verbleiben auf diese Weise Fehlstellen von 2-fachen und 2.5-fachen Dimerabständen [Abbildung 5.8(II, e+f)], die nicht mehr gefüllt werden können. Fehlstellen mit 3-fachem Dimerabstand bieten dagegen die Möglichkeit für eine weitere Adsorption. Von der diskutierten Ablenkung um maximal eine Gitterkonstante auf einen unreaktierten Nachbarplatz abgesehen, bleiben Diffusion oder Desorption in beiden Ansätzen dieser Simulation zur Cyclooctinadsorption unberücksichtigt.

Die Größe des simulierten Arrays und die Anzahl der darauf adsorbierenden Moleküle werden jeweils an die Raumtemperatur-Experimente mit kleiner, mittlerer und hoher Cyclooctinbedeckung angepasst. Für einen ersten Überblick können die simulierten Cyclooctin-Verteilungen der verschiedenen Ansätze über die graphische Ausgabe direkt miteinander und mit dem Experiment verglichen werden. Wie in Abbildung 5.9 zu erkennen ist, führen die beiden Ansätze erwartungsgemäß zu unterschiedlichen Adsorbat-Verteilungen. Innerhalb des statistischen Ansatzes zeigen sich bei mittleren Bedeckungen deutlich weniger und insbesondere kürzere Ketten von adsorbierten Molekülen. Anders als im nicht-statistischen Fall weisen diese fast ausschließlich Abstände zwischen den Molekülen von 2-fachen Dimerabständen auf. Bei hohen Bedeckungen lässt sich im statistischen Ansatz eine recht homogen wirkende Verteilung über die gesamte Oberfläche beobachten, allerdings liegen auch hier primär 2-fache Dimerabstände zwischen den adsorbierten Molekülen vor. Im Gegensatz dazu sind im nicht-statistischen Ansatz noch einige unreaktierte Stellen zu erkennen, die weitere Adsorptionen möglich machen würden, genau wie dies auch im Experiment beobachtet wurde. Die Verteilung wirkt bei dieser Bedeckung zwar inhomogener, was aber auf die lokal dichtere Packung bei gleicher mittlerer Bedeckung zurückzuführen ist. Schon dieser rein qualitative Vergleich der simulierten Verteilungen mit den entsprechenden STM-Bildern aus Abschnitt 5.1.1 lässt vermuten, dass der nicht-statistische Ansatz die experimentellen Verteilungen insgesamt besser beschreibt.

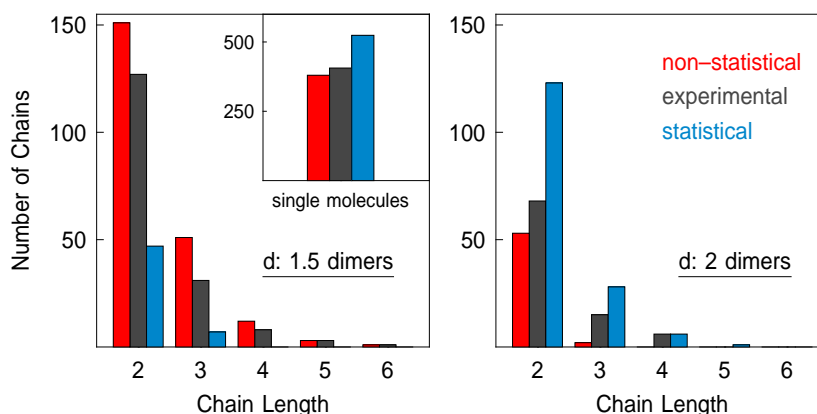
Zum quantitativen Vergleich werden die beiden Simulationen jeweils 1000 mal durchgeführt und die Häufigkeiten der auftretenden Ketten mit einer bestimmten Anzahl von Molekülen mit nur 1.5-fachem beziehungsweise mit nur 2-fachem Dimerabstand statistisch ausgewertet.



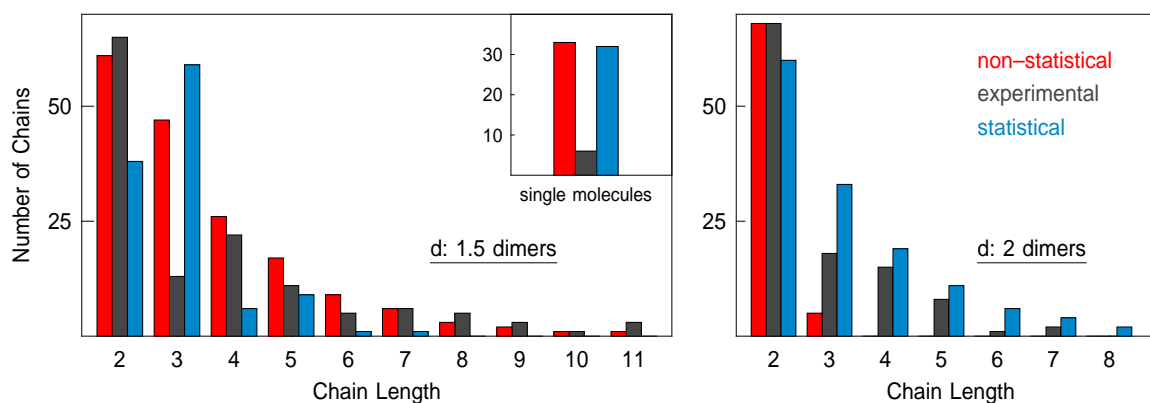


**Abbildung 5.9.:** Simulierte und experimentelle STM-Bilder ( $25 \times 25 \text{ nm}^2$ ) für Bedeckungen von 0.06 ML (a,d,g), 0.20 ML (b,e,h) und 0.51 ML (c,f,i) für den statistischen (oben) sowie den nicht-statistischen (mittig) Simulationsansatz. Unreagierte Dimere sind dunkelgrau, adsorbierte Cyclooctinmoleküle in Konfiguration  $K_2$  blau beziehungsweise in Konfiguration  $K_1$  grün dargestellt. Zum direkten Vergleich sind unten die entsprechenden STM-Aufnahmen aus den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 eingefügt.

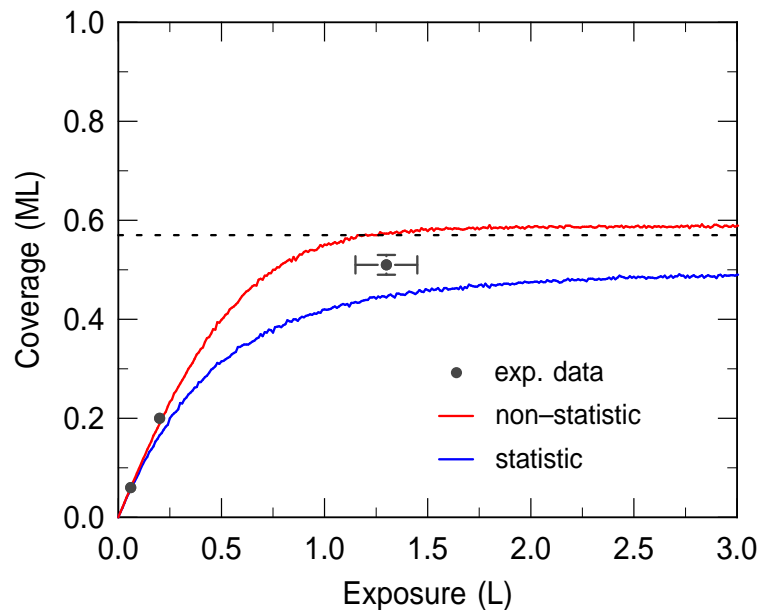




**Abbildung 5.10.:** Häufigkeiten der Molekülketten mit (links) 1.5-fachen und (rechts) 2-fachen Dimerabständen mit steigender Kettenlänge bei einer Bedeckung mit  $\Theta = 0.2$  ML. Die experimentellen Werte sind grau, die Simulationsergebnisse für den nicht-statistischen Ansatz rot beziehungsweise für den statistischen Ansatz blau dargestellt. Der Inset zeigt zudem die Zahl einzelner Moleküle, die keiner Kette angehören. Die nicht-statistische Simulation kann insbesondere die langen Ketten mit 1.5-fachen Dimerabständen deutlich besser beschreiben, allerdings wird ihr Auftreten leicht überschätzt, das der Ketten mit 2-fachen Dimerabständen dagegen deutlich unterschätzt.



**Abbildung 5.11.:** Häufigkeiten der Molekülketten mit (links) 1.5-fachen und (rechts) 2-fachen Dimerabständen mit steigender Kettenlänge bei einer Bedeckung mit  $\Theta = 0.51$  ML. Die experimentellen Werte sind grau, die Simulationsergebnisse für den nicht-statistischen Ansatz rot beziehungsweise für den statistischen Ansatz blau dargestellt. Der Inset zeigt zudem die Zahl einzelner Moleküle, die keiner Kette angehören. Dort zeigt sich für beide Simulationen eine stärkere Abweichung. Insgesamt reproduziert aber auch bei dieser Bedeckung die nicht-statistische Simulation die langen Ketten mit 1.5-fachen Dimerabständen deutlich besser. Ketten mit 2-fachen Dimerabständen werden dagegen wieder deutlich unterschätzt.



**Abbildung 5.12.:** Dosisabhängige Bedeckung mit Cyclooctin wie für die Simulation ermittelt. Die beiden verschiedenen Simulationsansätze zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten zwischen simulierter Gasdosis und resultierender Bedeckung. Die nicht-statistische Simulation sättigt deutlich schneller und auf einem höheren Niveau. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der abgeschätzten experimentellen Maximalbedeckung  $\Theta_{\max, \text{exp.}} \approx 0.57$  ML (gestrichelte Linie). Die simulierten und die experimentellen Dosen wurden für kleine Bedeckungen auf den gleichen Anfangskoeffizienten  $s_0 = 1$  bei kleinen Bedeckungen normiert.

Die Ergebnisse sind in jeweils einem Balkendiagramm für die Bedeckung von  $\Theta = 0.2$  ML in Abbildung 5.10 und für die Bedeckung von  $\Theta = 0.51$  ML in Abbildung 5.11 zusammengefasst. Die zugehörigen Zahlenwerte sind zudem im Anhang in den Tabellen B.1 und B.2 zu finden. In den beiden Abbildungen 5.10 und 5.11 wird sichtbar, dass der nicht-statistische Ansatz die experimentellen Verteilungen für beide Bedeckungen insgesamt besser beschreibt. Allerdings wird das Auftreten von Ketten mit 1.5-fachen Dimerabständen in diesem Ansatz leicht über- und Ketten mit 2-fachen Dimerabständen dagegen unterschätzt. Dies kann unterschiedlich gedeutet werden: Einerseits könnte dies bedeuten, dass das nicht-statistische Verhalten in der Realität weniger stark ist als hier angenommen. Eine Ablenkung auf unreaktierte Nachbarn würde also nicht in jedem Fall auftreten und es käme häufiger zur Reflektion der Moleküle zurück in die Gasphase. Andererseits könnte umgekehrt aber auch eine stärkere Ablenkung der auf bereits reagierte Adsorptionsplätze treffenden Moleküle diesen Effekt erklären. Käme es beispielsweise nicht nur zur Ablenkung und Adsorption auf dem Nachbardimer, sondern gelegentlich auch auf dem übernächsten Dimer, würde dies ebenfalls zu häufigeren 2-fachen Dimerabständen führen.

Wie in Abschnitt 5.1.1 bereits ausgeführt, konnte der Anfangskoeffizient von Cyclooctin auf Si(001) nicht bestimmt werden. Deshalb werden in den entsprechenden Uptake-Kurven in Abbildung 5.12 die experimentellen und simulierten Dosierungen auf den gleichen An-

fangshftkoeffizienten bei kleinen Bedeckungen normiert – in diesem Fall jeweils auf  $s_0 = 1$ . Die dort angegebenen absoluten Dosiswerte sind also gegebenenfalls durch den tatsächlichen Anfangshftkoeffizienten zu dividieren, falls dieser von  $s_0 = 1$  abweichen sollte. Wie die Abbildung 5.12 zeigt, ergibt sich in der nicht-statistischen Simulation eine maximale Cyclooctinbedeckung  $\Theta_{\max, n\text{-stat.}} \approx 0.58$  ML bereits ab einer Dosierung von 1.3 L Cyclooctin. Diese liegt damit nur knapp über dem aus dem Experiment abgeschätzten Maximalwert von  $\Theta_{\max, \text{exp.}} \approx 0.57$  ML (gestrichelte Linie in Abbildung 5.12). Die statistische Simulation zeigt dagegen einen langsameren Anstieg der Bedeckung und sättigt erst bei deutlich höheren Dosen von etwa 17 L Cyclooctin auf einem niedrigeren Wert von  $\Theta_{\max, \text{stat.}} \approx 0.55$  ML. Dass der experimentelle Messwert mit höchster Bedeckung in Abbildung 5.12 genau zwischen den beiden simulierten Uptake-Kurven liegt, könnte suggerieren, dass tatsächlich nur ein schwaches nicht-statistisches Adsorptionsverhalten vorliegt. Diesbezüglich sei zunächst nochmals darauf hingewiesen, dass die nicht-statistische Simulation mit einer simulierten Dosis von  $\approx 0.8$  L für eine Bedeckung von 0.51 ML die experimentelle Dosis (1.2 L) deutlich besser beschreibt als die statistische Simulation, wo sich solche Bedeckungen erst nach einer Dosis von  $> 5$  L einstellen. Darüber hinaus lässt sich aus der Abweichung auch hier nicht zwingend ein schwächeres nicht-statistisches Adsorptionsverhalten schlussfolgern. Wie im Zusammenhang mit den beobachteten Molekülketten bereits diskutiert, würde beispielsweise eine stärkere Ablenkung der auf bereits reagierte Adsorptionsplätze treffenden Moleküle auch in der simulierten Uptake-Kurve zu einer kleineren Steigung und einer etwas kleineren Maximalbedeckung führen, was wiederum die experimentellen Ergebnisse noch besser beschreiben könnte. Insgesamt ist daher festzuhalten, dass die nicht-statistische Simulation die experimentellen Ergebnisse deutlich besser wiedergibt.

### 5.3. Diskussion

Durch die in den beiden vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Ergebnisse aus Experiment und Simulation ergibt sich folgendes Gesamtbild zur Adsorption von Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche:

Cyclooctin zeigt auf der sauberen und wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche eine hohe Reaktivität, der entsprechende Anfangshftkoeffizient ist in der Größenordnung von Eins, konnte aufgrund der Unsicherheit in der Druckmessung hier allerdings nicht exakt bestimmt werden. In den Tieftemperaturexperimenten bei Probertemperaturen von etwa 50 K wurden keine wesentlichen Unterschiede im Adsorptionsverhalten des Cyclooctins beobachtet. Hier unterscheidet sich Cyclooctin also ganz erheblich von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Adsorbaten. Wie bereits in Kapitel 4 diskutiert, wurde bei der Adsorption von Ethen auf Si(001) in Tieftemperaturexperimenten ein ganz anderes Adsorptionsverhalten als bei Raumtemperatur beobachtet [83, 84]. Selbiges wird sich auch bei der Adsorption des Tetrahydrofurans auf der Si(001)-Oberfläche in Kapitel 6 zeigen. Dass bei der Adsorption von Cyclooctin keine solche Temperaturabhängigkeit beobachtet werden kann, deutet auf einen direkten Adsorptionspfad hin. In Anbetracht des ebenfalls vorliegenden nicht-statistischen Adsorptionsverhaltens, auf das unten noch eingegangen wird, ist dies eine äußerst wichtige

Beobachtung. Abweichungen vom Langmuir-Adsorptionsmodell könnten möglicherweise auf die Existenz eines mobilen Precursorzustandes hinweisen, was im Zusammenhang mit dem Kisliuk-Modell in Kapitel 4 bereits eingehend diskutiert wurde [172]. Sofern tatsächlich vorhanden, sollte dieser Precursorzustand allerdings eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, was für Cyclooctin nun aber gerade nicht beobachtet werden kann. Auch die Experimente bei kleiner Wasserstoffvorbedeckung deuten eher auf einen direkten Adsorptionspfad ohne mobilen Zwischenzustand hin. Anders als beispielsweise bei Ethen konnte für Cyclooctin an den dangling-bond-Konfigurationen H3 und H4 keine erhöhte platzspezifische Reaktivität nachgewiesen werden. Sofern ein mobiler Precursorzustand existieren würde, hätte man auch hier andere experimentelle Befunde erwartet.

Cyclooctin zeigt primär zwei unterschiedliche Adsorptionsgeometrien, von denen die eine eine Symmetrie entlang der Dimerreihe zu zwei Dimeren, die andere eine Symmetrie zu einem Dimer aufweist. Darüber hinaus findet man bei kleinen Bedeckungen in deutlich geringerer Zahl Konfigurationen, die asymmetrisch auf einem Dimer lokalisiert sind. Der kleinste Abstand zwischen zwei adsorbierten Molekülen beträgt 1.5 Dimerabstände. Mit steigenden Bedeckungen treten längere Ketten von Molekülen auf. Mit Hilfe der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Simulation konnte nachgewiesen werden, dass die experimentellen Verteilungen bei höheren Bedeckungen nicht rein statistischen Ursprungs sein können. Dieser nicht-statistische Effekt könnte, wie die Simulation zeigt, dadurch erklärt werden, dass die auf ein Adsorbat am Kettenende eintreffenden Moleküle nicht in die Gasphase reflektiert, sondern durch eine von dem adsorbierten Cyclooctin gestörte Potentialfläche bei der Annäherung zum freien Nachbarplatz abgelenkt werden. Analog kann dieser Effekt auch im Bild eines extrinsischen Precursors betrachtet werden, in den ein Molekül an bereits reagierten Stellen der Oberfläche gelangen kann und dort die Möglichkeit zur Diffusion bis zu einem freien Adsorptionsplatz hat. Übertragen auf den hier verwendeten nicht-statistischen Ansatz würde dem extrinsischen Precursor diesbezüglich eine Diffusion von maximal einer Gitterkonstante zur Verfügung stehen, bevor es wieder zur Desorption kommt. Die Ergebnisse der Simulation lassen sich also innerhalb beider Interpretationen deuten.

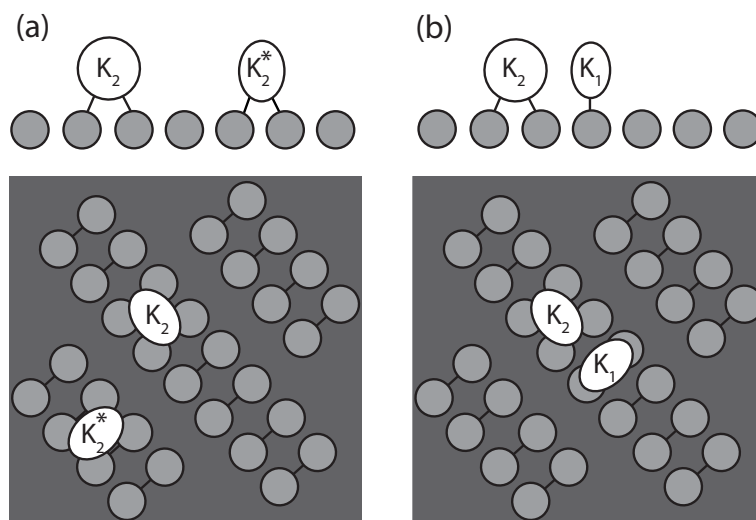
Auf der fast vollständig mit Wasserstoff bedeckten Si(001)-Oberfläche werden Reaktionen an isolierten Dimeren und auch einzelnen dangling-bond-Konfigurationen beobachtet. Reaktionen direkt auf der wasserstoffpassivierten Oberfläche werden jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtet. In der Nähe der ursprünglichen dangling-bond-Konfigurationen kommt es aber zu stark ungeordneten Bereichen, die sich mit steigender Dosierung auch auf die wasserstoffbesetzten Teile der Oberfläche auszudehnen scheinen. Diese Ergebnisse deuten auf Folgereaktionen hin, was insbesondere bei einer Reaktion eines Cyclooctinmoleküls an einem einzelnen dangling bond nicht unwahrscheinlich erscheint, da eine solche Reaktion zu einer gebrochenen Bindung des Cyclooctins – sprich einem Radikal – führen würde. Die STM-Aufnahmen in Abbildung 5.7 lassen hier leider keine exakte Interpretation der stattfindenden Reaktionen zu, dennoch sollen zumindest zwei mögliche Reaktionsmechanismen kurz diskutiert werden. Angenommen es käme tatsächlich zu einer Adsorption des Cyclooctinmoleküls mit einem einzelnen dangling bond und es bliebe durch den Bruch der Dreifachbindung somit ein Radikal zurück, könnte ein Wasserstoffatom der passivierten Si(001)-Oberfläche dieses Radikal des reagierten Cyclooctins absättigen. Durch den damit

verbundenen Bruch einer Si-H Bindung bliebe auch nach dieser Reaktion wieder ein dangling bond auf der Si(001)-Oberfläche zurück. Eine andere Möglichkeit wäre, dass es bereits während des Adsorptionsprozesses von Cyclooctin an einem einzelnen dangling bond zur Desorption von H<sub>2</sub> an dieser Stelle käme. Das Cyclooctinmolekül könnte somit an einem freien Dimer durch den Bruch der Dreifachbindung und Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen reagieren. Auch hier bliebe nach der Reaktion wieder ein freies dangling bond zurück. Betrachtet man lediglich die mittleren Bindungsenergien der Anfangs- und Endzustände der beiden hier diskutierten Mechanismen, so wären diese in beiden Fällen mit einem Energiegewinn von etwa 2.5 – 3 eV verbunden und damit prinzipiell, zumindest aus energetischer Sicht vorstellbar. Beide Reaktionen würden auf der Oberfläche letztendlich wieder zu unreaktierten dangling-bond-Konfigurationen führen, an denen weitere Reaktionen möglich wären und könnten somit insbesondere die sich ungeordnet ausdehnenden Bereiche erklären. Da ein genaueres Verständnis dieser Reaktionen und der zugrunde liegenden Mechanismen besonders für eine Präparation von Cyclooctin auf Si(001) mittels organischer Chemie in Lösung von Bedeutung ist, sind weitergehende Experimente und auch theoretische Betrachtungen zu diesem Aspekt wünschenswert.

Die Ergebnisse des Experiments und der bezüglich der Adsorptionsplätze rein beschreibenden Simulation lassen einige Fragen offen, die durch die vorliegende Arbeit leider nicht geklärt werden können, beispielsweise zur genauen Geometrie der Adsorbate und insbesondere zum Unterschied zwischen den beiden beobachteten Adsorptionsgeometrien. Zwei unterschiedliche, relativ naheliegende Modelle, die das beobachtete Adsorptionsverhalten und die Abstände von 1.5 Dimeren erklären könnten, sollen im Folgenden zumindest kurz skizziert werden.

Modell 1: Angenommen es existieren tatsächlich zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien  $K_2$  und  $K_1$ , die hier gemäß der in der Simulation vorgenommenen Nomenklatur bezeichnet werden sollen, so reagiert  $K_2$  demnach mit zwei Dimeren,  $K_1$  dagegen mit einem einzelnen Dimer. Durch die in Abbildung 5.13(a) schematisch dargestellte Position der  $K_2$ -Konfiguration ist anzunehmen, dass eine solche Adsorptionsgeometrie mit den beiden beteiligten Dimeren insgesamt vier  $\sigma$ -Bindungen ausbildet. Dafür kämen wiederum zwei naheliegende Möglichkeiten in Betracht. Einmal könnten Dreifach- und Doppelbindung des Cyclooctins brechen und das Molekül zwischen den beiden Dimeren einen tetra- $\sigma$  Adsorptionsplatz einnehmen. Wie bereits im Abschnitt 2.3.2 diskutiert, wurde eine solche Adsorptionsgeometrie bereits für die Adsorption von Acetylen auf Si(001) in Betracht gezogen [48, 79, 88, 91]. Dies wurde allerdings kontrovers diskutiert und aufgrund neuerer Daten aus Experiment und Theorie wieder verworfen [90, 92, 93, 95, 96, 98, 102, 104]. Nichtsdestotrotz könnte eine solche Adsorptionsgeometrie im Fall von Cyclooctin existieren. Eine andere Möglichkeit, vier  $\sigma$ -Bindungen mit der Oberfläche auszubilden, wäre eine Art „Brücke“ des Cyclooctins, wobei jeweils zwei sich gegenüberliegende Kohlenstoffpaare des Moleküls mit den beiden benachbarten Dimeren jeweils zwei mal zwei  $\sigma$ -Bindungen ausbilden. Eine solche Geometrie wird unter anderem für die Adsorption von Cyclooctatetraen diskutiert [190, 197, 198]. Diese Variante erfordert im Fall von Cyclooctin allerdings aufwändigere chemische beziehungsweise elektronische Umordnungen und ist deshalb wohl unwahrscheinlich. Die wie auch immer geartete  $K_2$ -Konfiguration sollte jedenfalls bei der Adsorption auf der unreaktierten Oberfläche

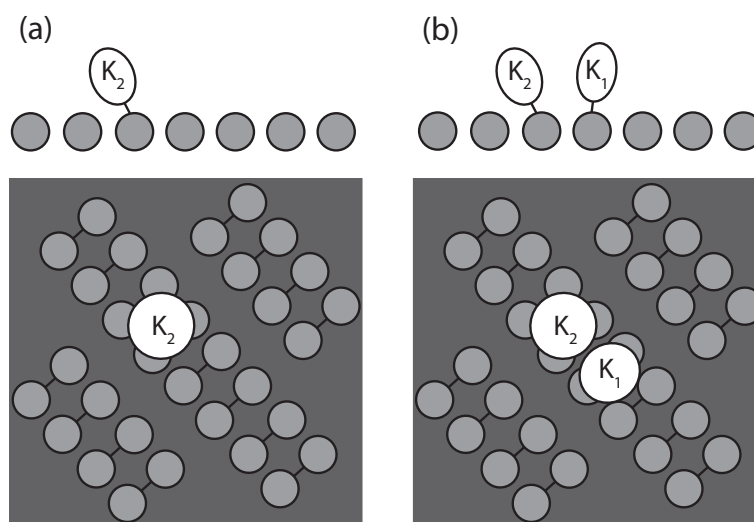




**Abbildung 5.13.:** Schematische Darstellung zur möglichen Erklärung der beobachteten Adsorptionsgeometrien des Cyclooctins zu Modell 1. (a) Adsorptionsgeometrie des Cyclooctins  $K_2$  auf zwei benachbarten Dimeren. Mit einem Stern ist eine Variante von  $K_2$  gekennzeichnet, die sich im Wesentlichen durch die gedrehte Molekülachse unterscheidet. Die Adsorptionsgeometrie auf zwei Dimeren lässt die Ausbildung von vier  $\sigma$ -Bindungen vermuten und sollte gegenüber der Konfiguration  $K_1$  auf einem Dimer stark bevorzugt adsorbieren. (b) Lediglich an bereits adsorbierten  $K_2$ -Konfigurationen ergibt sich durch die Störung ein weiterer Adsorptionskanal, der die Adsorption in einer Konfiguration  $K_1$  auf einem Dimer zulässt.

gegenüber der Konfiguration  $K_1$  deutlich bevorzugt sein, so dass sich nur an bereits adsorbierten Stellen durch die Störungen ein weiterer Reaktionskanal eröffnet. Dieser Reaktionskanal führt entsprechend zur Adsorption in einer di- $\sigma$  Adsorptionsgeometrie mit nur einem Dimer,  $K_1$  (Abbildung 5.13(b)).

Modell 2: Eine andere sehr viel einfachere Erklärung der Adsorptionsgeometrien und insbesondere der Abstände wäre eine sterische Hinderung der Adsorbate untereinander, wie in Abbildung 5.14 dargestellt. Adsorbiert ein Cyclooctin auf einem Dimer durch Bruch der Dreifachbindung und Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen mit den beiden Dimeratomen, könnte das in Modell 1 als aufrecht stehend angenommene Molekül stattdessen auch zu einer Seite der Dimerreihe verkippt vorliegen. Der entsprechende Nachbarplatz könnte dann für eine weitere Adsorption eines Cyclooctinmoleküls für weitere eintreffende Moleküle nicht mehr zu erreichen sein und bliebe unreaktiv, während dies auf der anderen Seite des Moleküls nicht der Fall wäre. Von jeweils drei Dimeren würden somit maximal nur zwei Dimere reagieren können. Durch eine Wechselwirkung der Moleküle untereinander erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass sich bei höheren Bedeckungen die Verkipnungen der Moleküle entlang der Dimerreihe entsprechend so anpassen, dass dadurch im Mittel die Schwerpunkte der Moleküle gerade 1.5-Dimerabstände auseinander liegen. Eine ähnliche Begründung wurde bereits für die Adsorption von 1,4-Cyclohexadien auf Si(001) herangezogen, wo mittels STM bei Bedeckungen von 0.6 ML ebenfalls Ketten von Molekülen entlang der Dimerreihe

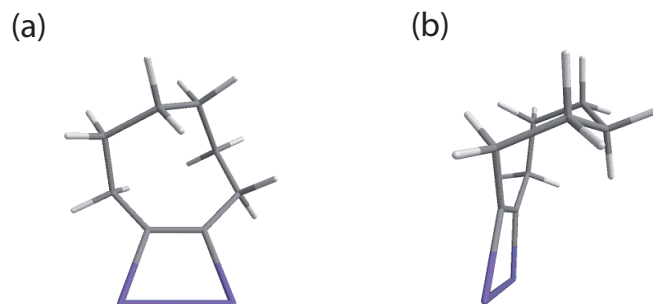


**Abbildung 5.14.:** Schematische Darstellung zur möglichen Erklärung der beobachteten Adsorptionsgeometrien des Cyclooctins zu Modell 2. (a) Adsorptionsgeometrie eines Cyclooctinmoleküls, das nach der Adsorption auf einem einzelnen Dimer zu einer Seite entlang der Dimerreihe verkippt und daher in den STM-Aufnahmen symmetrisch zu zwei Dimern aufgelöst wird. Durch die Verkipfung könnte eine weitere Adsorption an dem entsprechenden Nachbarplatz des Moleküls sterisch verhindert werden, während eine Adsorption an dem anderen Nachbardimer dagegen möglich ist. Eine zusätzliche Anpassung der Kippwinkel insbesondere bei höheren Bedeckungen könnte dann die im Experiment beobachteten Abstände erklären.

mit Molekülabständen von etwa 1.5 Dimern beobachtet wurden [195]. In begleitenden DFT-Rechnungen wurde untersucht, ob sich diese Abstände durch zwei unterschiedliche Adsorptionsgeometrien wie in dem hier diskutierten Modell 1 oder durch sterische Hinderung (Modell 2) erklären lassen. Ersteres führt in den Rechnungen zwar zu einem Zustand mit höherer Bindungsenergie, weist allerdings auch die deutlich höhere Energiebarriere auf, weshalb Akagi und Mitarbeiter sich für die sterische Hinderung als Grund für den beobachteten Molekülabstand aussprechen.

Dass das Modell der sterischen Hinderung auch für Cyclooctin nicht unplausibel ist, zeigt Abbildung 5.15, in der mit Hilfe des Programms *Chem3D* die Struktur eines einzelnen Cyclooctinmoleküls, das mit einem Si-Dimer reagiert ist, visualisiert wurde. Wie in der Seitenansicht des reagierten Moleküls in Abbildung 5.15(b) zu erkennen ist, verkippt das Molekül deutlich zu einer Seite. Eine ähnliche Verkipfung von einem im Prinzip an zwei Si-Atomen reagierten Cyclooctinmolekül konnte auch experimentell mittels Röntgenbeugung an Disilacyclobuten-Festkörpern nachgewiesen werden [199]. Jedoch ist auch dies nur als ein Indiz zu werten. Diese eher spekulativen Überlegungen können nur Grundlage für weitere Experimente und Rechnungen zur Adsorption von Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche sein, die hoffentlich schon bald mehr Klarheit in die noch offenen Fragen bringen.

Abschließend sei noch einmal auf die Bedeutung der experimentellen Ergebnisse dieser Studie zur Adsorption von Cyclooctin auf Si(001) hingewiesen. Es konnte gezeigt werden,



**Abbildung 5.15.:** Mit dem Programm *Chem3D* visualisierte Struktur eines Cyclooctinmoleküls, das mit einem Si-Dimer (blau) reagiert ist, in zwei verschiedenen Ansichten: (a) entlang der virtuellen Dimerreihe, (b) von der Seite.

dass Cyclooctin von kleinen bis zu fast vollständigen und wohlgeordneten Bedeckungen mit hoher Reaktivität auf der Si(001)-Oberfläche adsorbiert. In guter Übereinstimmung von Experiment und Simulation konnte als Maximalbedeckung des Cyclooctins ein Wert von  $\Theta \approx 0.58$  ML bestimmt werden. Eine so präparierte Oberfläche zeigt neben den wechselnden Molekülabständen von 1.5- beziehungsweise 2-fachen Dimerabständen darüber hinaus nur noch sehr wenige Fehlstellen von 2.5-fachen Dimerabständen, an denen keine Adsorption mehr möglich erscheint.

Wie bereits in Abschnitt 2.3 diskutiert, zeigen viele organische Moleküle mit ihren funktionellen Gruppen einen hohen Haftkoeffizienten  $s_0 \approx 1$  auf der Si(001)-Oberfläche. Am Beispiel der Adsorption von Ethen auf Si(001) wurde deutlich, dass im Zusammenhang der platzspezifischen Reaktivität die Details des jeweiligen Adsorptionsmechanismus von hoher Bedeutung sind. Im Fall von Cyclooctin deuten die Ergebnisse auf einen direkten Adsorptionspfad ohne Precursorzustand hin, der eine bevorzugte Adsorption über diese funktionelle Gruppe ermöglichen könnte. Falls sich die dadurch erwartete hohe chemische Selektivität tatsächlich im direkten Vergleich mit anderen funktionellen Gruppen bestätigt, könnte Cyclooctin damit eine geeignete Ausgangsbasis beziehungsweise Untereinheit einer komplexeren, multifunktionellen Verbindung darstellen.

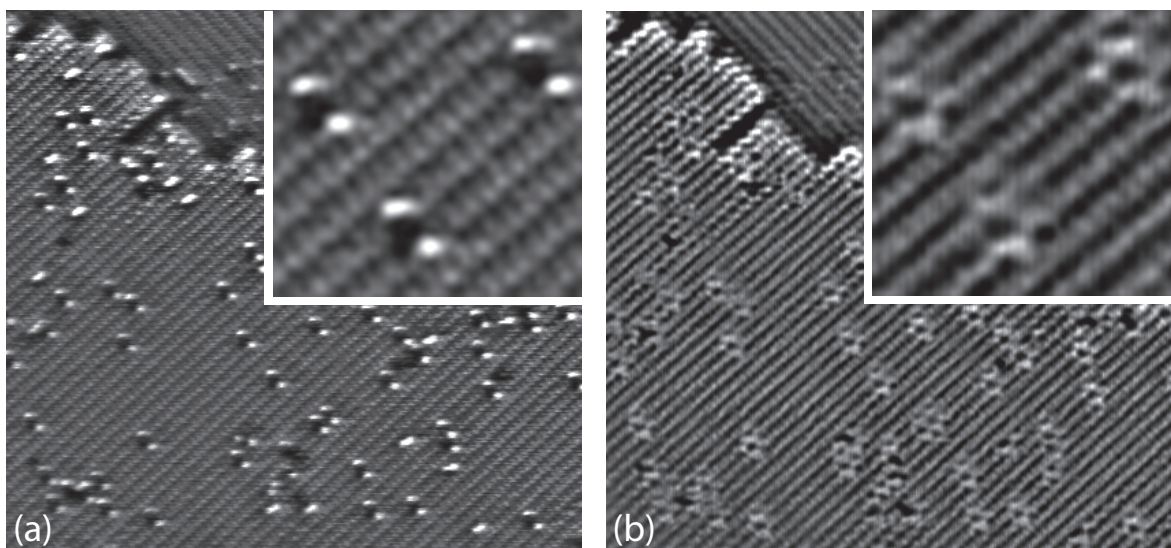
## 6. Tetrahydrofuran auf Si(001)

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln die Adsorption zweier ungesättigter Kohlenwasserstoffe untersucht wurde, widmet sich dieses Kapitel der Adsorption von Tetrahydrofuran ( $C_4H_8O$ ) auf der Si(001)-Oberfläche. Tetrahydrofuran ist ein organisches Lösungsmittel und gehört zu der Stoffklasse der cyclischen Ether. Als einzige funktionelle Gruppe des Tetrahydrofurans kann das Sauerstoffatom angesehen werden, da der Fünfring keine Mehrfachbindungen aufweist, anders als beispielsweise Furan ( $C_4H_4O$ ). Während Furan/Si(001) bereits in experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht wurde [200–205], stellt diese Untersuchung nach bestem Wissen die erste Arbeit überhaupt zur Adsorption von Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche dar. Die experimentellen Ergebnisse, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden, zeigen trotz der Reaktionsträgheit von Tetrahydrofuran in der flüssigen Phase eine sehr komplexe Oberflächenchemie auf der Si(001)-Oberfläche. Insbesondere zeigt sich eine sehr starke Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens von der Proben temperatur.

### 6.1. Experimentelle Ergebnisse

#### 6.1.1. Adsorption von Tetrahydrofuran auf Si(001) bei 300 K

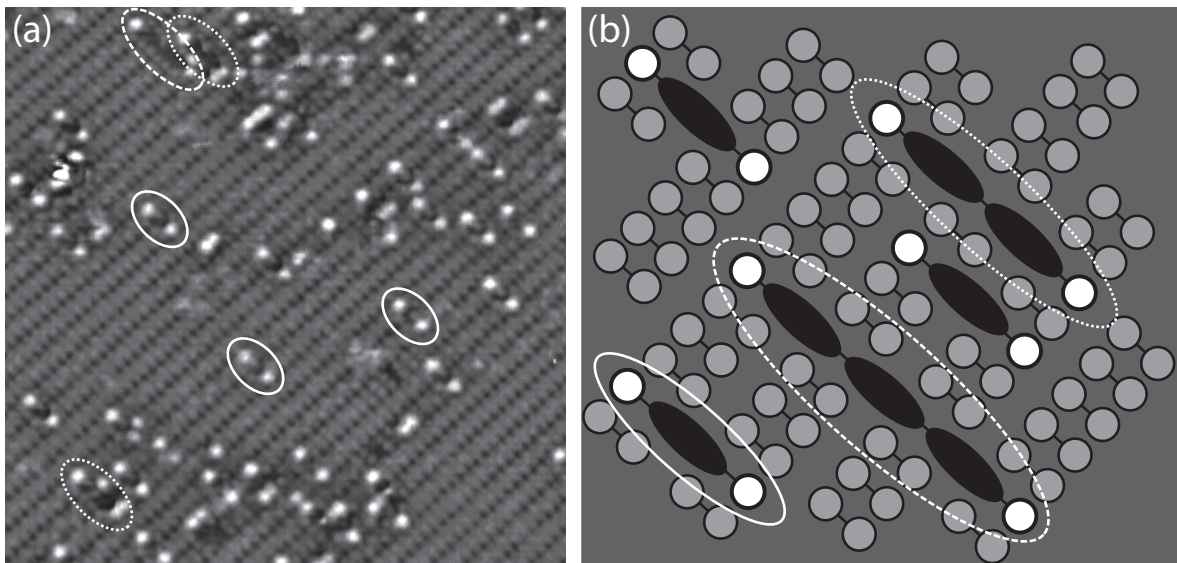
In diesem Abschnitt werden zunächst die experimentellen Ergebnisse zur Adsorption von Tetrahydrofuran bei Proben temperaturen von 300 K präsentiert. Abbildung 6.1 zeigt die Si(001)-Oberfläche mit kleiner Bedeckung von 0.02 ML Tetrahydrofuran. Eine Monolage (1 ML) ist auch hier wieder durch ein Tetrahydrofuranmolekül pro Dimer definiert. Wie in der Abbildung 6.1 gut zu erkennen ist, wird ausschließlich eine Adsorptionsgeometrie des Tetrahydrofurans beobachtet, die sich über zwei Dimere benachbarter Dimerreihen ausdehnt. Besonders charakteristisch für diese Konfigurationen sind bei STM-Aufnahmen unbesetzter Zustände, wie in Abbildung 6.1(a) zu sehen, die hellen Signaturen an den jeweils außenliegenden Atomen der beiden beteiligten Dimere. Das Zentrum der Adsorptionsgeometrie ist dagegen bei beiden Proben polaritäten deutlich dunkler als die umgebenden Dimere, wie der Vergleich mit Abbildung 6.1(b) verdeutlicht. Je nach Auflösung zeigt das Zentrum manchmal eine Asymmetrie zwischen den beiden Dimeren, was beispielsweise bei manchen Konfigurationen in Abbildung 6.2(a) beobachtet werden kann. Die dort abgebildete STM-Aufnahme bei leicht höherer Tetrahydrofuranbedeckung von 0.04 ML zeigt wieder die charakteristischen Konfigurationen über zwei Dimere. Zusätzlich können hier jedoch auch Konfigurationen beobachtet werden, die symmetrisch zu drei oder vier Dimerreihen sind. Diese Konfigurationen zeigen ebenfalls sehr helle Signaturen an den außenliegenden Dimeratomen, ihr dunkles Zentrum erstreckt sich jedoch nun über zwei oder drei benachbarte Dimere. Diese



**Abbildung 6.1.:** STM-Topographien ( $35 \times 33 \text{ nm}^2$ ) und jeweils vergrößerte Ausschnitte ( $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ) (a) unbesetzter (+0.8 V, 0.5 nA) und (b) besetzter Zustände (-2.0 V, 0.5 nA) von Si(001) bei einer Bedeckung mit 0.02 ML Tetrahydrofuran. Es wird ausschließlich eine Adsorptionsgeometrie beobachtet, die sich über zwei Dimere benachbarter Dimerreihen erstreckt. Besonders charakteristisch für diese Adsorptionsgeometrie bei STM-Aufnahmen unbesetzter Zustände in (a) sind die beiden sehr hellen Signaturen an den jeweils außenliegenden Dimeratomen bei gleichzeitig dunklem Zentrum. Die Auflösung bei negativer Probenspannung wie in (b) wirkt verglichen dazu meist verschwommener und kontrastärmer, aber prinzipiell ähnlich mit helleren Außenbereichen und dunklem Zentrum.

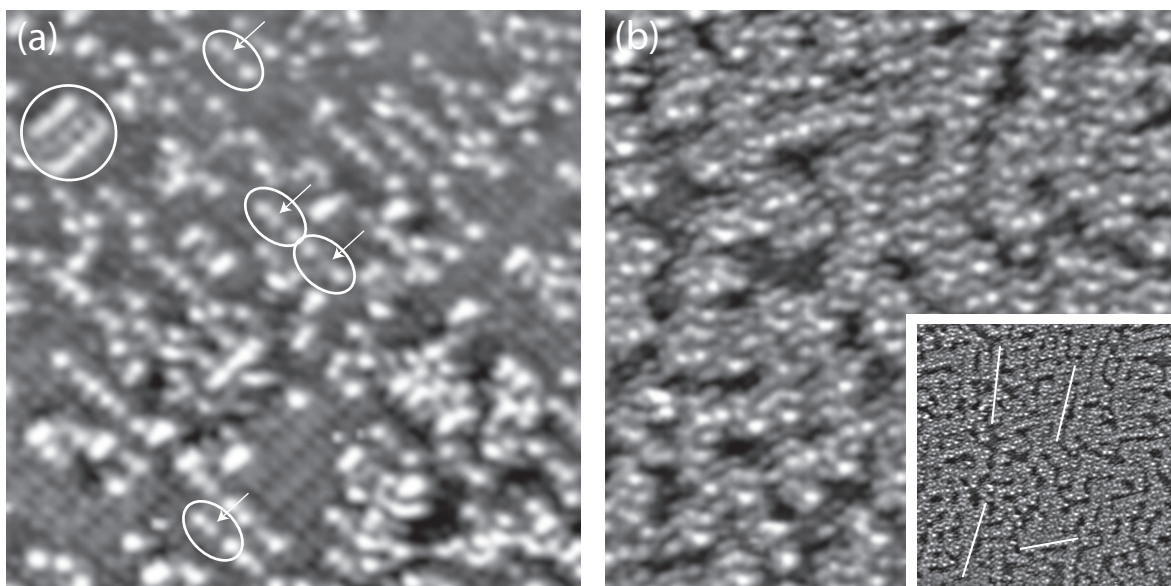
Beobachtung deutet darauf hin, dass die eigentliche Tetrahydrofuran-Adsorptionsgeometrie jeweils das dunkle Zentrum zwischen den Dimerreihen darstellt und das Tetrahydrofuranmolekül demnach also mit zwei benachbarten Si-Atomen verschiedener Dimerreihen reagiert. Die hellen Signaturen könnten dann als unabgesättigte dangling bonds interpretiert werden, die durch den Bruch der  $\pi$ -artigen Dimerbindungen an den jeweils außenliegenden Atomen auftreten. In diesem Fall könnte ein weiteres Tetrahydrofuranmolekül an einem dieser dangling bonds und einem Si-Atom der benachbarten Dimerreihe reagieren. Durch die Reaktion würde das bestehende dangling bond abgesättigt, dafür würde aber auf der nächsten Dimerreihe ein neues dangling bond erzeugt. Auf diese Weise könnten die über mehrere Reihen auftretenden Konfigurationen recht plausibel erklärt werden, wie in [Abbildung 6.2\(b\)](#) schematisch dargestellt ist. Im Umkehrschluss folgt aus der Interpretation der hellen Signaturen als dangling bonds wiederum die Annahme, dass die Tetrahydrofuran-Adsorptionsgeometrie zwei neue Bindungen mit den beiden anderen Si-Atomen der benachbarten Dimerreihen ausgebildet hat, da es ansonsten ja nicht zum Bruch der  $\pi$ -artigen Dimerbindungen und damit den ungesättigten dangling bonds käme. Ein weiteres Indiz für eine recht stabile Bindung der beobachteten Adsorptionsgeometrie des Tetrahydrofurans auf der Si(001)-Oberfläche ist, dass auch nach mehrmaligem Abrastern der gleichen Stelle keinerlei Veränderungen der Adsorptionsgeometrien an sich oder Diffusion beobachtet werden konnte.





**Abbildung 6.2.:** (a) STM-Topographie ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+1.2 V, 0.25 nA) von Si(001) bei einer Bedeckung mit 0.04 ML Tetrahydrofuran. Neben den über zwei Dimerreihen ausgedehnten Adsorptionsgeometrien, von denen einige eine leichte Asymmetrie zwischen den beiden beteiligten Dimeren zeigen, treten bei höheren Bedeckungen auch Konfigurationen auf, die symmetrisch zu drei oder sogar vier Dimerreihen sind. Diese sind ebenfalls durch zwei helle Signaturen an den außenliegenden Dimeratomen und ein dunkles Zentrum gekennzeichnet. Wie in (b) schematisch dargestellt, deutet dies darauf hin, dass die hellen Signaturen unbesetzte dangling bonds darstellen und die breiteren Konfigurationen durch Adsorption mehrerer Moleküle nebeneinander entstehen. Unreagierte Dimere sind grau, Tetrahydrofurankonfigurationen schwarz und dangling bonds weiß dargestellt.

Nach einer höheren Dosierung von etwa 0.05 L werden die STM-Aufnahmen deutlich unübersichtlicher, wie in Abbildung 6.3(a) dargestellt ist. Nur noch in Teilen des Bildes können hier die charakteristischen Konfigurationen mit jeweils zwei dangling bonds auf den außenliegenden Dimeratomen identifiziert werden. Bei einem Großteil der Tetrahydrofurankonfigurationen lässt sich zudem wieder eine – in diesem Fall sehr hell aufscheinende – Asymmetrie im Zentrum zwischen den beiden Dimeren erkennen. Teilweise adsorbieren bei diesen Bedeckungen auch mehrere Tetrahydrofuranmoleküle entlang der Dimerreihe nebeneinander, so dass die jeweiligen dangling bonds nicht mehr einzeln, sondern als kurze Linien entlang der Dimerreihe aufgelöst werden. In einigen Bereichen des Bildes können die auftretenden Konfigurationen allerdings nicht mehr eindeutig zugeordnet werden, so dass auch eine Auswertung der Bedeckung hier nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden konnte. Bei noch höheren Dosierungen von etwa 0.2 L konnte mit positiven Proben Spannungen keine vernünftige Auflösung mehr erzielt werden. Abbildung 6.3(b) zeigt daher eine STM-Aufnahme besetzter Zustände (negative Proben Spannung). Auch hier ist eine Zuordnung und Interpretation der einzelnen Tetrahydrofuranmoleküle und damit eine Bestimmung der Bedeckung schwierig. Die Dimerreihen sind nur noch schwer zu erkennen, der Gesamteindruck des Bildes lässt jedoch erahnen, dass sie von unten links nach oben rechts verlaufen. Auffällig ist,

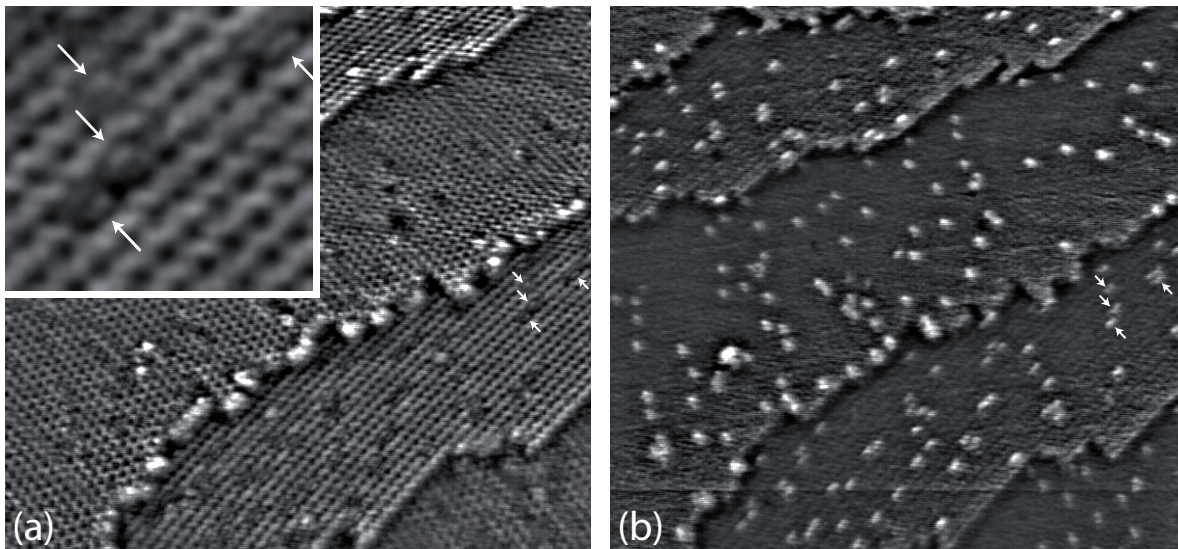


**Abbildung 6.3.:** STM-Topographien ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ) von Si(001) bei höheren Bedeckungen nach der Dosierung von (a) 0.05 L und (b) 0.2 L Tetrahydrofuran. (a) Die STM-Aufnahme unbesetzter Zustände (+1.0 V, 1.0 nA) zeigt in Teilen des Bildes die charakteristischen Adsorptionsgeometrien des Tetrahydrofurans (Ellipsen), die allerdings teilweise eine sehr hell aufscheinende Asymmetrie im Zentrum der beiden Dimere aufzeigen (Pfeile). Darüber hinaus werden hellere längliche Konfigurationen entlang der Dimerreihe beobachtet (Kreis). Diese lassen sich auf direkt nebeneinander adsorbierte Moleküle zurückführen, deren zugehörige dangling bonds nicht mehr einzeln aufgelöst werden. Insbesondere am unteren rechten Rand der STM-Aufnahme ist die Situation aber so unübersichtlich, dass sich die adsorbierten Konfigurationen nicht mehr eindeutig identifizieren lassen. (b) Bei noch höheren Bedeckungen ergab sich nur für STM-Aufnahmen besetzter Zustände (-2.1 V, 0.4 nA) eine adäquate Auflösung, jedoch ist auch hier eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Im Inset, der einen etwas größeren Ausschnitt ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) zeigt, lässt sich allerdings erkennen, dass Anordnungen adsorbierter Konfigurationen vermehrt nicht entlang der Dimerreihe, sondern in Winkeln von etwa  $30 - 45^\circ$  zu diesen orientiert sind. Einige dieser Anordnungen sind beispielhaft mit Linien gekennzeichnet.

dass die Moleküle in längeren kettenartigen Anordnungen auftreten. Diese Anordnungen von Molekülen scheinen allerdings nicht parallel zu den Dimerreihen, sondern mit einem Winkel von etwa  $30 - 45^\circ$  zu diesen zu verlaufen, wie im Inset von Abbildung 6.3(b) in einigen Fällen markiert ist.

### 6.1.2. Adsorption von Tetrahydrofuran auf Si(001) bei 50 K

Die Dosierung von Tetrahydrofuran bei Proben Temperaturen von etwa 50 K führt, wie in Abbildung 6.4 gezeigt, wieder zu einer einzigen, aber völlig andersartigen Adsorptionskonfiguration als sie bei den Raumtemperatur-Experimenten beobachtet wurde. Die für die Adsorption bei 300 K charakteristischen Konfigurationen symmetrisch zu zwei Dimeren mit ihren prägnanten dangling bonds werden bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet. Stattdessen sind bei

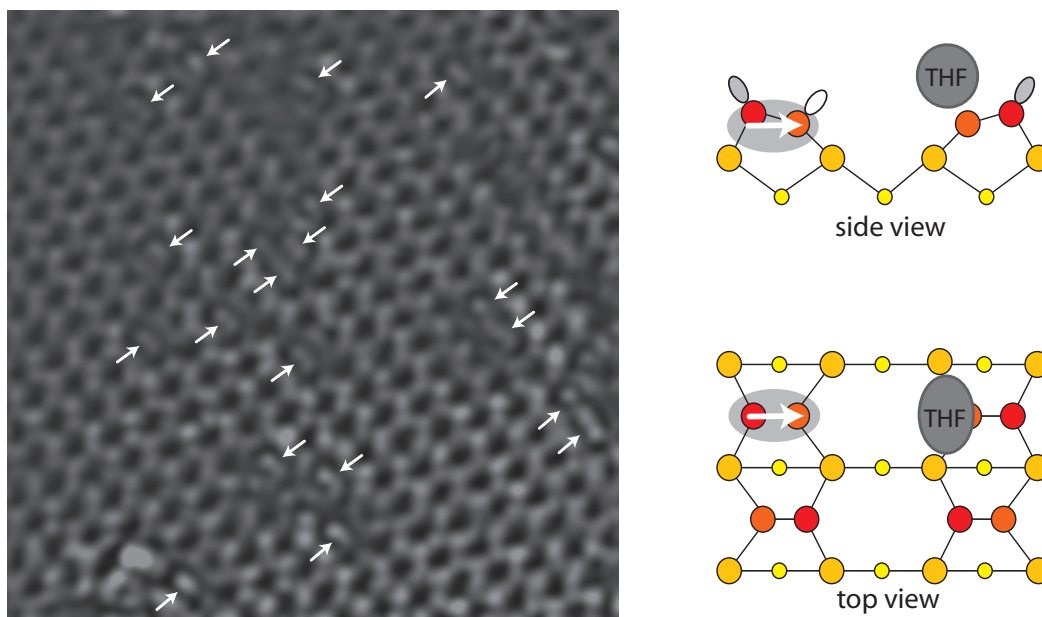


**Abbildung 6.4.:** STM-Topographien ( $47 \times 50 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände einer mit 0.02 ML Tetrahydrofuran bedeckten Si(001)-Oberfläche bei einer Proben temperatur von 50 K aufgenommen bei unterschiedlichen Tunnelspannungen (a: +0.8 V, b: +2.4 V, jeweils 0.3 nA). Im Gegensatz zu der prägnanten Raumtemperatur-Adsorptionsgeometrie mit zwei hellen dangling bonds treten bei tiefen Temperaturen elliptische Konfigurationen auf, die asymmetrisch auf einer Seite des Dimers und mit ihrer längeren Halbachse in Richtung der Dimerreihe orientiert sind. Wie in dem Inset in (a) (vergrößerter Ausschnitt,  $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) gut zu erkennen ist, sind die elliptischen Zentren bei kleinen Tunnelspannungen von einem im Vergleich zur saubereren Oberfläche dunkleren Bereich umgeben, während man bei höheren Spannungen wie in (b) nur die hellen elliptischen Zentren der Adsorptionsgeometrie beobachtet.

positiven Proben spannungen mit deutlich schwächerem Kontrast elliptische Konfigurationen zu erkennen, die asymmetrisch auf einer Seite eines einzelnen Dimers und mit ihrer längeren Halbachse entlang der Dimerreihe orientiert sind. Die elliptische Signatur ist bei kleineren positiven Proben spannungen, wie in Abbildungen 6.4(a), von einem verglichen mit der sauberen Oberfläche deutlich dunkleren Bereich umgeben. Dies erleichtert die Identifikation trotz des schwachen Kontrastes der elliptischen Konfiguration zumindest etwas. Bei höheren Tunnelspannungen verbessert sich der Kontrast durch die deutlich heller wirkenden elliptischen Konfigurationen, was der Vergleich der Abbildungen 6.4(a) und (b) zeigt.

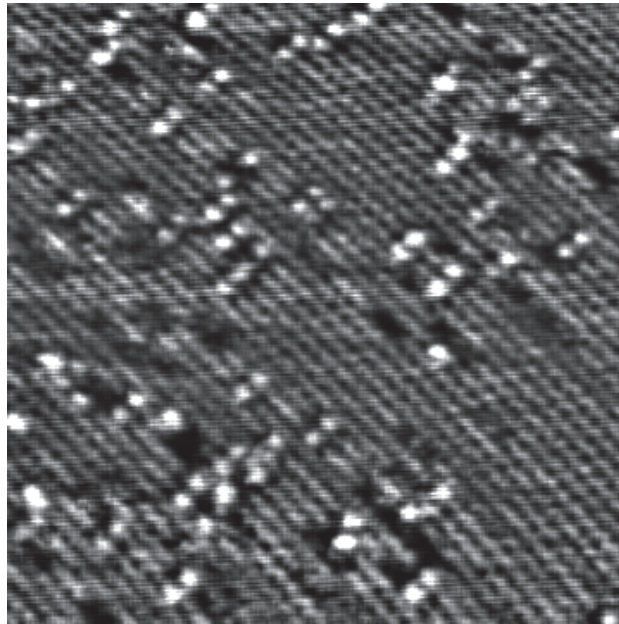
Abbildung 6.5 zeigt einen größeren Detailausschnitt einer einzelnen Terrasse der in Abbildung 6.4 bereits dargestellten STM-Aufnahme. Durch die sehr gut aufgelöste  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der eingekühlten Si(001)-Oberfläche lassen sich hier die Positionen der einzelnen adsorbierten Tieftemperatur-Konfigurationen genauer auswerten. Die elliptischen Konfigurationen sind, wie Abbildung 6.5 nochmals zeigt, entlang der Dimerreihe symmetrisch zu einem einzelnen Dimer orientiert. Senkrecht zur Dimerreihe zeigt sich jedoch eine Asymmetrie. Die Tieftemperatur-Konfigurationen liegen jeweils deutlich näher an einem Dimeratom orientiert. Zwar lässt sich an dem reagierten Dimer nicht direkt feststellen, über welchem Atom des (ehemals) verkippten Dimers das Molekül orientiert ist, jedoch kann dies aufgrund





**Abbildung 6.5.:** STM-Topographie ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.3 nA) der mit 0.02 ML Tetrahydrofuran bedeckten Si(001)-Oberfläche bei einer Proben temperatur von 50 K. Aufgrund der hier sehr schön aufgelösten  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur kann die Position der beobachteten Tieftemperatur-Konfiguration bestimmt werden. Die Pfeile markieren jeweils die Dimere, die den auf der benachbarten Dimerreihe adsorbierten Tetrahydrofurankonfigurationen am nächsten sind. Die Orientierung der Pfeile stimmt dabei stets mit der asymmetrischen Verkippung der Dimere überein, wie in der nebenstehenden Abbildung entsprechend eingezeichnet ist. Die Pfeilspitzen zeigen dabei jeweils auf das heller aufgelöste Dimeratom, bei dem es sich im Fall der Topographie unbesetzter Zustände demnach um das tieferliegende Dimeratom mit seinem unbesetzten  $D_{\text{down}}$ -Orbital handelt. Aufgrund der vorliegenden  $c(4 \times 2)$ -Struktur kann daraus geschlossen werden, dass die Tetrahydrofurankonfigurationen (THF) bei tiefen Temperaturen also immer an diesem tieferliegenden Dimeratom orientiert sind, wie rechts ebenfalls schematisch dargestellt ist.

der durchgängigen  $c(4 \times 2)$ -Struktur aus der Verkippung des jeweils benachbarten Dimers der angrenzenden Dimerreihe geschlossen werden. Wie in der Abbildung 6.5 ersichtlich ist, handelt es sich in allen Fällen der adsorbierten Tieftemperatur-Konfigurationen bei den jeweils direkt benachbarten Si-Atomen um das jeweils tieferliegende Dimeratom. Da sich die verkipperten Dimere entlang und senkrecht zu den Dimerreihen in einer  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur stets alternierend anordnen, folgt daraus direkt, dass auch die Tieftemperatur-Konfiguration immer nur über einem solchen (ehemals) tieferliegenden und elektronenärmeren Dimeratom orientiert ist. Die entsprechende Position der Tieftemperatur-Adsorptionsgeometrie ist in der schematischen Darstellung der Oberfläche in Abbildung 6.5 beispielhaft markiert. Diesbezüglich sei hier jedoch angemerkt, dass die eingezeichnete Verkippung des reagierten Dimers in der Seitenansicht der schematischen Darstellung lediglich die Ausgangssituation der noch unreaktierten Oberfläche wiedergeben soll. Über die Geometrie des Dimers nach der Reaktion lässt sich aus den STM-Aufnahmen keine Aussage treffen.



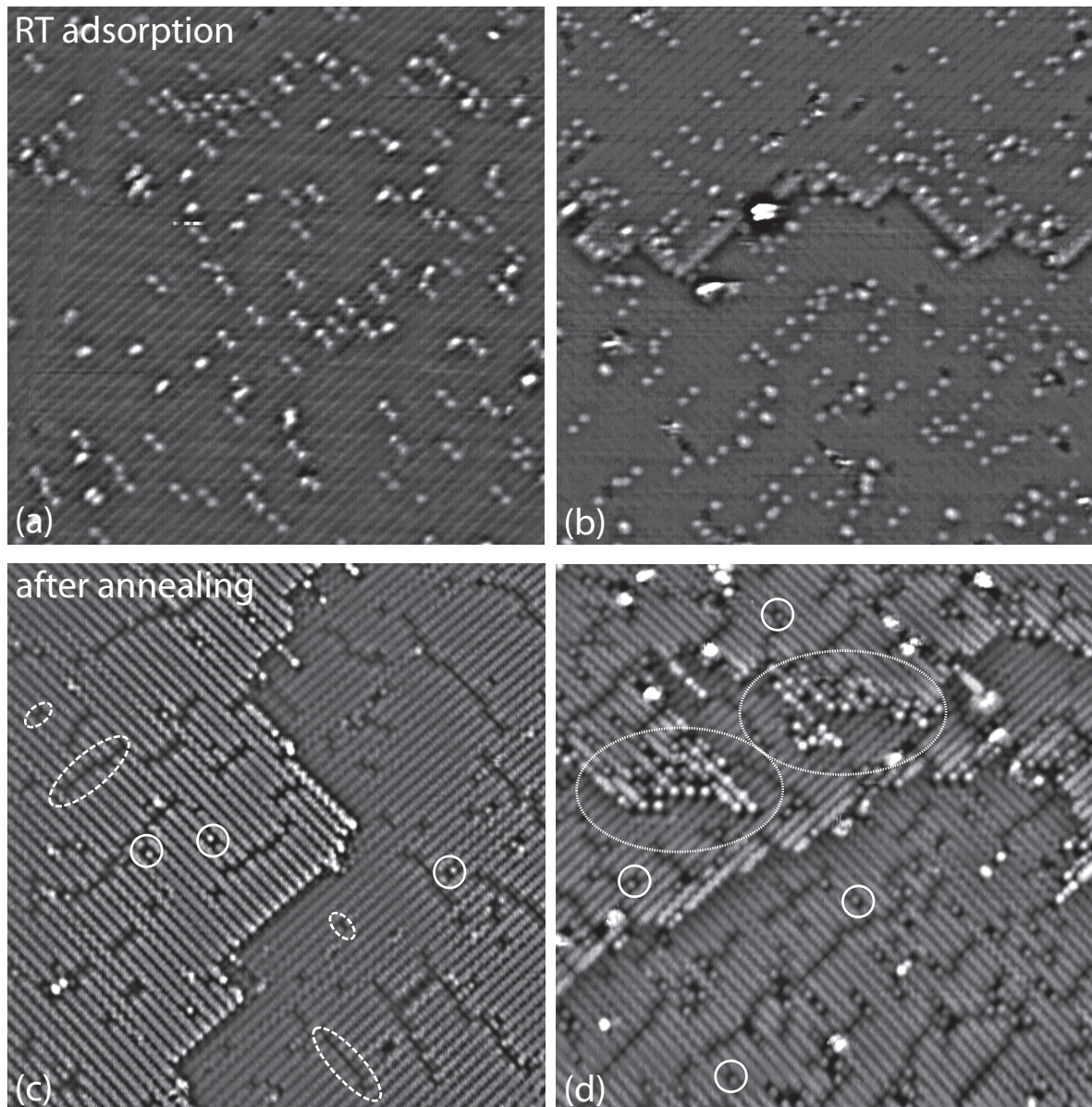
**Abbildung 6.6.:** STM-Topographie ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.3 nA) einer bei 50 K mit 0.02 ML Tetrahydrofuran bedeckten Si(001)-Oberfläche nach kurzzeitigem Auftauen auf dem Manipulator und anschließendem Wiedereinkühlen auf 50 K. Neben einigen verbleibenden dunklen Bereichen, die den Tieftemperatur-Konfigurationen zuzuordnen sind, tauchen nach dem kurzzeitigen Erwärmen zahlreiche helle Konfigurationen auf. Bis auf einige wenige Ausnahmen sind darunter vor allem die charakteristischen Raumtemperatur-Konfigurationen mit ihren zwei hellen dangling bonds ausgedehnt über zwei Si-Dimere benachbarter Dimerreihen zu beobachten. Dies deutet auf eine temperaturbedingte Konversion aus der Tieftemperatur- in die Raumtemperatur-Konfiguration hin.

Nach der Identifikation einer Tieftemperatur-Konfiguration des Tetrahydrofurans soll im folgenden Experiment überprüft werden, ob und wenn ja, wie sich diese durch thermische Anregung beeinflussen lässt. Dazu wurde die Probe durch ihre Lagerung auf dem ungekühlten Manipulator für eine Dauer von zehn Minuten kurzzeitig erwärmt und anschließend wieder im STM auf Temperaturen von 50 K eingekühlt. Wie in Abbildung 6.6 dargestellt ist, sind nach der kurzzeitigen Erwärmung nur noch wenige Tieftemperatur-Konfigurationen zu beobachten. Stattdessen treten gehäuft die aus Abschnitt 6.1.1 bekannten Raumtemperatur-Konfigurationen mit ihren charakteristischen beiden dangling bonds auf. Dies deutet darauf hin, dass es durch thermische Anregung zur Konversion aus der Tieftemperatur- in die Raumtemperatur-Konfiguration kommt. Diese Folgerung ist natürlich nicht zwingend, da man sich die experimentellen Befunde auch anders erklären könnte, beispielsweise durch Desorption und Re-Adsorption während des Aufwärmens. Sie wird jedoch dadurch erhärtet, dass es während des Tunnelns an der gekühlten Si(001)-Oberfläche bei bestimmten Tunnelbedingungen auch zu spitzeninduzierter Konversion der Tieftemperatur-Konfiguration in die Raumtemperatur-Konfiguration kommen kann, worauf in Abschnitt 6.1.5 ausführlich eingegangen wird. Hier soll nun zunächst das Verhalten bei noch höheren Temperaturen vorgestellt werden.



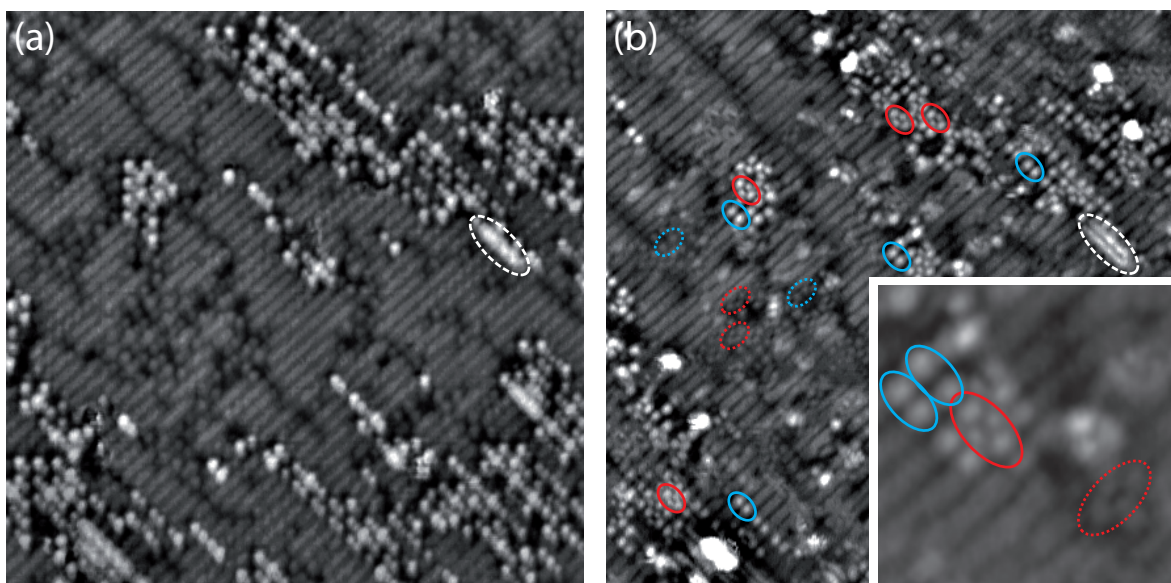
### 6.1.3. Umordnung durch Tempern

Zusätzlich zu den Experimenten bei 300 K und 50 K wurde untersucht, wie sich die bei Raumtemperatur adsorbierten Tetrahydrofurankonfigurationen beim Heizen der Probe auf etwa 700 K verhalten. Dazu wurde die Probe fünf Minuten auf dem Manipulator bei dieser Temperatur gehalten und erst nach dem Wiederabkühlen auf Raumtemperatur das STM-Experiment fortgesetzt. Abbildung 6.7 zeigt die Situation vor und nach dem Tempern für zwei unterschiedliche Ausgangsbedeckungen mit Tetrahydrofuran. Für die mit 0.01 ML kleinste Tetrahydrofuranbedeckung, mit der das Temperexperiment durchgeführt wurde, beobachtet man in Abbildung 6.7(c) nach dem Tempern zahlreiche dunkle Konfigurationen auf einzelnen Dimeren, die teilweise lange Ketten senkrecht zu den Dimerreihen zu bilden scheinen. Da diese den bekannten Nickeldefekten der Si(001)-Oberfläche sehr ähnlich sind [206], wurde zur Kontrolle ein Temperexperiment ohne Tetrahydrofuranvorbereitung durchgeführt. Bei diesem wurden jedoch nach dem Heizen keine solchen Defekte beobachtet, weshalb die dunklen Konfigurationen also auf Reaktionen des Tetrahydrofurans zurückgeführt werden können. Neben diesen dunklen Konfigurationen auf einzelnen Dimeren beobachtet man zusätzlich, wenn auch deutlich seltener, Konfigurationen, die sich über zwei Dimere ausdehnen. Eines der Dimere liegt dabei dunkler vor, das andere weist dagegen eine etwas hellere Signatur auf. Bei leicht höheren Bedeckungen treten diese über zwei Dimere ausgedehnten Konfigurationen deutlich häufiger auf [Abbildung 6.7(d)]. Darüber hinaus lassen sich bei etwas höheren Bedeckungen helle Konfigurationen beobachten, die ausgehend von einer Stufenkante des Siliziums in größeren Gruppen angeordnet sind und dabei senkrecht zu den unterliegenden Dimerreihen zu verlaufen scheinen. Diese Cluster werden nach dem Tempern einer nochmals höheren Tetrahydrofuranbedeckung, wie in Abbildung 6.8 gezeigt, auch auf einzelnen Terrassen beobachtet. In STM-Bildern unbesetzter Zustände [Abbildung 6.8(b)] lassen sich innerhalb der Cluster außerdem zwei Unterstrukturen identifizieren, aus denen diese „zusammengesetzt“ scheinen. Diese Strukturen lassen sich insbesondere auch auf den dunkleren Terrassenteilen wiederfinden, dort allerdings um einen Winkel von  $90^\circ$  gedreht. Diese Beobachtung in Verbindung mit der Tatsache, dass sich die Cluster senkrecht zu den unterliegenden Dimerreihen ausbilden, könnte darauf hinweisen, dass diese hellen Cluster möglicherweise auf die Bildung einer zusätzlichen Si-Atomlage zurückzuführen sind. Der direkte Vergleich der STM-Topographien besetzter und unbesetzter Zustände des gleichen Oberflächenareals in den Abbildungen 6.8(a) und (b) deutet zudem darauf hin, dass die identifizierten Untereinheiten der Cluster, die sich auf den dunkleren Terrassenteilen wiederfinden, möglicherweise identisch sind mit den bei kleineren Bedeckungen beobachteten Konfigurationen, die sich über zwei Dimere ausdehnen. Hingewiesen sei hier noch auf die in Abbildung 6.8 beispielhaft mit einer gestrichelten Ellipse gekennzeichneten hellen Signaturen, die anders als die Cluster senkrecht zu den Dimerreihen durchgehend erscheinen und bei unbesetzten Zuständen ein dunkles Zentrum aufweisen, das ebenfalls senkrecht zu den Dimerreihen verläuft. Ähnlich aussehende Konfigurationen wurden bei Experimenten zur Adsorption von Sauerstoff auf der Si(001)-Oberfläche beobachtet, was für die spätere Interpretation der Ergebnisse dieser Tetrahydrofuran-Temperexperimente von Interesse sein wird.



**Abbildung 6.7.:** STM-Topographien ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.4 nA) von Si(001) bei Bedeckungen mit (a) 0.01 ML beziehungsweise (b) 0.02 ML Tetrahydrofuran. (c) beziehungsweise (d) sind jeweils die zugehörigen STM-Topographien ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) besetzter Zustände (-2.0 V, 0.4 nA) nach Tempern für fünf Minuten auf Temperaturen von etwa 700 K. Für kleine Bedeckungen zeigen sich nach dem Tempern in (c) vor allem dunkle Konfigurationen auf einzelnen Dimeren, die teilweise lange Ketten senkrecht zu den Dimerreihen bilden (gestrichelte Ellipsen). Auffällig sind außerdem Konfigurationen, die sich über zwei Dimere der gleichen Dimerreihe ausdehnen und bei denen ein Dimer deutlich dunkler und das andere heller im Vergleich mit unreaktierten Dimeren wirken (Kreise). Diese treten bei etwas höheren Bedeckungen (d) deutlich gehäuft auf. Zudem können bei höheren Ausgangsbedeckungen helle Konfigurationen beobachtet werden, die sich zunächst von den Stufenkanten ausgehend, senkrecht zu den Dimerreihen in größeren Clustern auszubilden scheinen (gepunktete Ovale, vergleiche Abbildung 6.8).





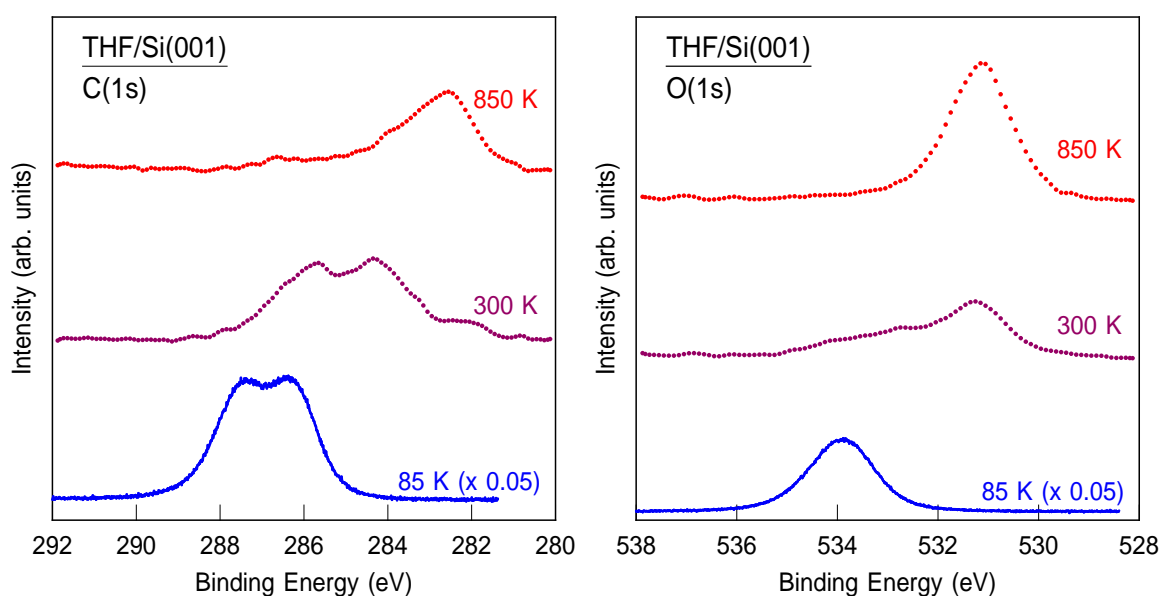
**Abbildung 6.8.:** STM-Topographien ( $35 \times 35 \text{ nm}^2$ ) (a) besetzter (-1.5 V, 0.35 nA) und (b) unbesetzter Zustände (+1.5 V, 0.35 nA) einer mit 0.04 ML Tetrahydrofuran bedeckten Si(001)-Oberfläche nach Tempern für fünf Minuten auf Temperaturen von etwa 700 K. Der Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt ( $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) aus (b). Die bei höheren Bedeckungen in Abbildung 6.7 beobachteten Cluster treten bei diesen noch höheren Ausgangsbedeckungen auch direkt auf den Terrassen der Si(001)-Oberfläche auf. Bei unbesetzten Zuständen lassen sich in den Clustern zwei Unterstrukturen erkennen, zum einen eine Konfiguration mit vier hellen Signaturen und dunklem Zentrum (rote Ellipse) sowie zum anderen Konfigurationen mit zwei hellen Signaturen und dunklem Zentrum (blaue Ellipse). Beide Strukturen lassen sich auch auf den dunkleren Terrassenteilen wiederfinden, dort aber um  $90^\circ$  gedreht (jeweils als gepunktete Ellipsen mit gleicher Farbe markiert), was auf die Bildung einer neuen Si-Atomlage hindeutet. Darüber hinaus lassen sich einige hellere und breitere Ketten erkennen, die bei unbesetzten Zuständen in der Mitte ein dunkles Zentrum haben, das entlang der Ketten verläuft (gestrichelte Ellipse).

Für die kleinste Cyclooctinbedeckung von 0.01 ML wurde die Anzahl der vor und nach dem Tempern auftretenden Konfigurationen für eine Fläche von über 42000 Dimeren ausgewertet. Vor dem Tempern findet man 530 Raumtemperatur-Konfigurationen. Nach dem Tempern werden demgegenüber 1520 dunkle Konfigurationen der Größe eines Dimers gezählt. Diese im Vergleich zur Ausgangszahl von Raumtemperatur-Konfigurationen fast einen Faktor 3 höhere Zahl an dunklen Konfigurationen nach dem Tempern deutet auf eine Zerlegung des Tetrahydrofurans in mehrere Bruchstücke hin, worauf in der Diskussion noch näher eingegangen wird. Darüber hinaus werden aber noch 285 der über zwei Dimere ausgedehnten Konfigurationen beobachtet, bei denen eines der Dimere eine dunkle und das andere eine helle Signatur aufweist. Bei positiven Probenspannungen konnten zusätzlich 92 asymmetrische Konfigurationen der Größe eines Dimers beobachtet werden, bei denen ein Dimeratom heller und sein Konterpart dunkler als die unreaktierten Si-Dimere vorlagen.

### 6.1.4. XPS-Messungen von Tetrahydrofuran auf Si(001)

Wie in den vorhergehenden Abschnitten ausgeführt wurde, konnte in den temperaturabhängigen STM-Experimenten ein unerwartet komplexes Verhalten des Tetrahydrofurans beobachtet werden. Um den Adsorptionsmechanismus und die Adsorptionsgeometrien bei den verschiedenen Temperaturen genauer zu untersuchen, wurden von Herrn Benjamin Schmidt innerhalb seiner Masterarbeit temperaturabhängige XPS-Messungen zur Adsorption von Tetrahydrofuran auf Si(001) durchgeführt [207]. Die für die späteren Betrachtungen in Abschnitt 6.2 wichtigen Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 zusammengefasst [207].

Bei relativ hohen Dosierungen von etwa 6 L beobachtet man bei Proben Temperaturen von 85 K in den zugehörigen XP-Spektren die gut aufgelösten Signale einer Multilage von Tetrahydrofuran auf Si(001). Zwar wurden solch hohe Dosierungen und Bedeckungen



**Abbildung 6.9.:** XP-Spektren von Tetrahydrofuran auf Si(001) bei unterschiedlichen Adsorptions- beziehungsweise Temper-Temperaturen aus Referenz [207]. Dosierungen von 6 L führen bei Proben-temperaturen von 85 K (blau) zu der Ausbildung einer Multilage Tetrahydrofuran. In dem zugehörigen C(1s)-Spektrum (links) lässt sich die unterschiedliche chemische Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Positionen der Kohlenstoffatome zum Sauerstoff des Moleküls gut erkennen. Nach der Dosierung von 4 L bei 300 K (violett) beobachtet man ebenfalls zwei gleich hohe Maxima allerdings bei kleineren Bindungsenergien. Zusätzlich ist dort bereits eine kleine Schulter bei etwa 283 eV zu erkennen. Nach dem Tempern einer bei 85 K mit einer Dosierung von 12 L aufgebrauchten Multilage von Tetrahydrofuran auf Temperaturen von 850 K (rot) zeigt sich an der gleichen Stelle ein einziger Peak im C(1s)-Spektrum. Im O(1s)-Spektrum (rechts) kommt es bereits für die Adsorption bei Raumtemperatur zu einer deutlichen Verschiebung des größten Maximums, allerdings treten auch hier einige kleinere Nebenmaxima bei höheren Bindungsenergien auf. Tempern auf 850 K führt zu keiner weiteren merklichen chemischen Verschiebung des Raumtemperatur-Maximums. Die XPS-Messungen wurden jeweils bei einer Proben Temperatur von 85 K durchgeführt.

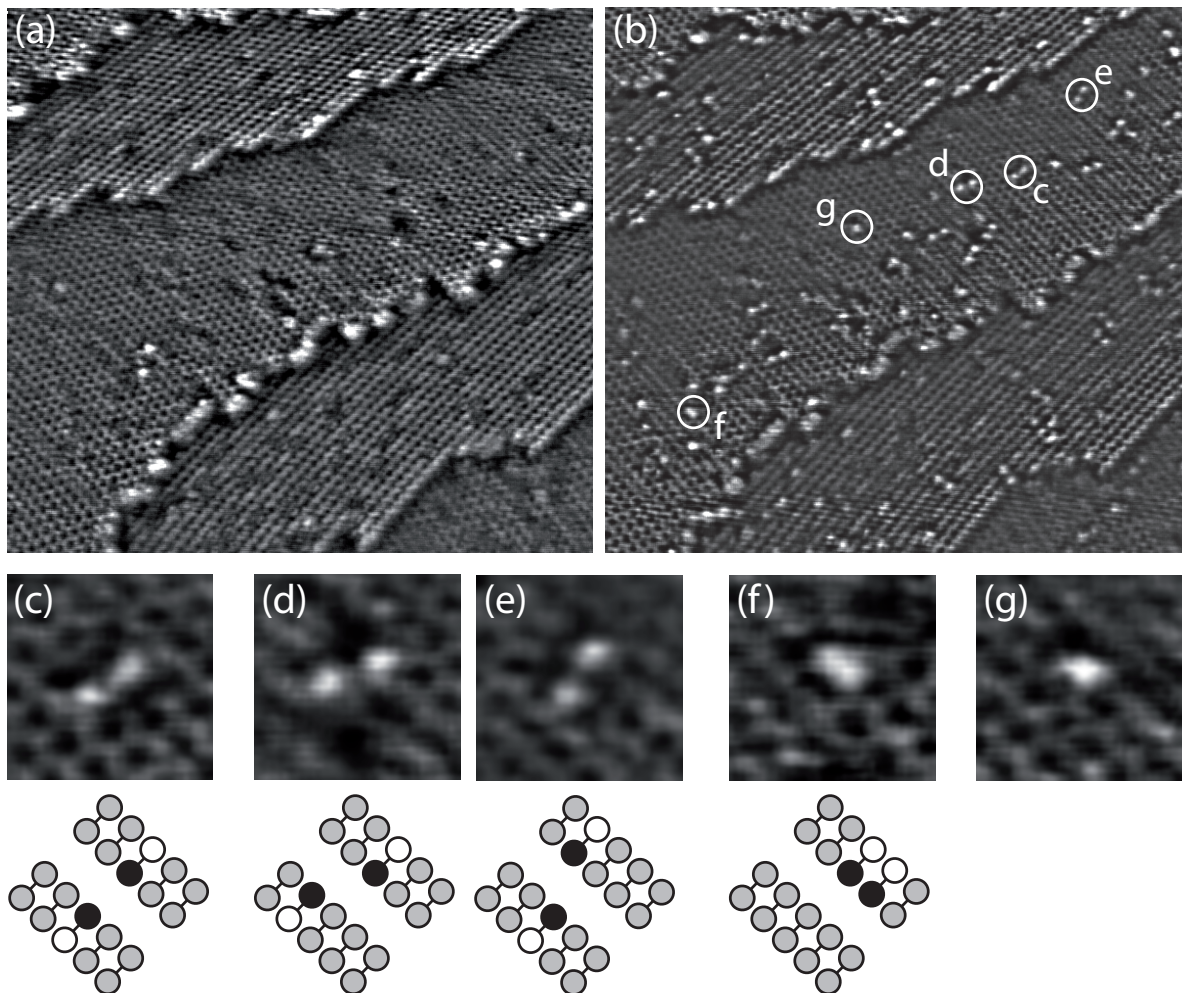
in den STM-Experimenten nicht untersucht, jedoch können durch die Messungen an der Multilage die auftretenden chemischen Verschiebungen der beteiligten Kohlenstoffatome im XPS-Signal gut identifiziert werden. Die beiden Kohlenstoffatome, die jeweils mit dem Sauerstoffatom im Tetrahydrofuran binden, verschieben dabei zu höheren Bindungsenergien im C(1s)-Spektrum. Anzumerken sei hier außerdem, dass die absoluten Werte der Dosierungen des STM- und des XPS-Experimentes nur bedingt vergleichbar sind, da die Messungen an unterschiedlichen Apparaturen durchgeführt wurden. Begleitende TPD-Messungen der bei 85 K aufgebrauchten Multilage für Massen von  $m = 72$  u zeigen ein wesentliches Desorptionsmaximum des Moleküls bei einer Temperatur von etwa 140 K [207]. Dies weist darauf hin, dass bei Raumtemperatur keine Multilagenadsorption mehr zu erwarten ist. Die Adsorption bei Probentemperaturen von 300 K führt selbst bei Dosierungen von etwa 4 L dann auch in den XP-Spektren zu deutlich schwächeren Sauerstoff- und Kohlenstoffsignalen.

Im C(1s)-Spektrum sind nach der Dosierung von Tetrahydrofuran bei 300 K im Wesentlichen wieder zwei Maxima vergleichbarer Intensität zu erkennen, die allerdings verglichen mit den Multilagen-Spektren jeweils um etwa 2 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind. Zusätzlich ist dort bereits eine kleine Schulter bei etwa 283 eV zu erkennen. Bei der gleichen Energie wird nach dem Tempern auf Temperaturen von 850 K im Wesentlichen nur noch ein ausgeprägtes Maximum mit kleinerer Schulter zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Im O(1s)-Spektrum kommt es bei Temperaturen von 300 K ebenfalls zu einer starken chemischen Verschiebung im Vergleich zur Multilage. Der stärkste Peak liegt nun um etwa 3 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben bei etwa 531 eV. Bei höheren Bindungsenergien sind noch zwei weitere aber deutlich kleinere Peaks auszumachen. Nach dem Tempern auf deutlich höhere Temperaturen von 850 K, wird nur noch ein Maximum bei einer Bindungsenergie von 531 eV beobachtet. Im Vergleich zu der Adsorption bei 300 K kommt es also durch das Tempern hier zu keiner weiteren chemischen Verschiebung. Die Ergebnisse dieser XPS-Messungen werden in die Diskussion der möglichen Adsorptionsgeometrien des Tetrahydrofurans in Abschnitt 6.2.1 mit einfließen.

### 6.1.5. Spitzeninduzierter Effekt bei tiefen Temperaturen

Nachdem in Abschnitt 6.1.2 beobachtet werden konnte, dass es zu thermisch induzierten Konversionen zwischen den Tieftemperatur- und den Raumtemperatur-Konfigurationen kommt, sollen in diesem Abschnitt Experimente vorgestellt werden, die untersuchen, ob auch elektronische Anregungen durch den Tunnelprozess eine Konversion zwischen den beiden Konfigurationen ermöglichen. Dazu werden strom- und spannungsabhängige STM-Messungen durchgeführt, die wie folgt ablaufen: Zunächst wird eine STM-Aufnahme bei normalen Tunnelbedingungen aufgenommen, bei welchen sich keine Änderungen der Konfigurationen feststellen lassen. Anschließend wird diese Stelle einmal mit den erhöhten Strom- beziehungsweise Spannungswerten abgerastert und anschließend wieder eine Vergleichsmessung mit den Anfangswerten durchgeführt. Abbildung 6.10 zeigt das bereits aus Abbildung 6.4 bekannte Oberflächenareal vor und nach einem Abrastern bei einer Spannung von 2.8 V und einem Tunnelstrom von 0.3 nA. Der direkte Vergleich der Abbildungen 6.10(a) und (b) zeigt diverse Umwandlungen von Tieftemperatur-Konfigurationen in verschiedene Konfigurationen,

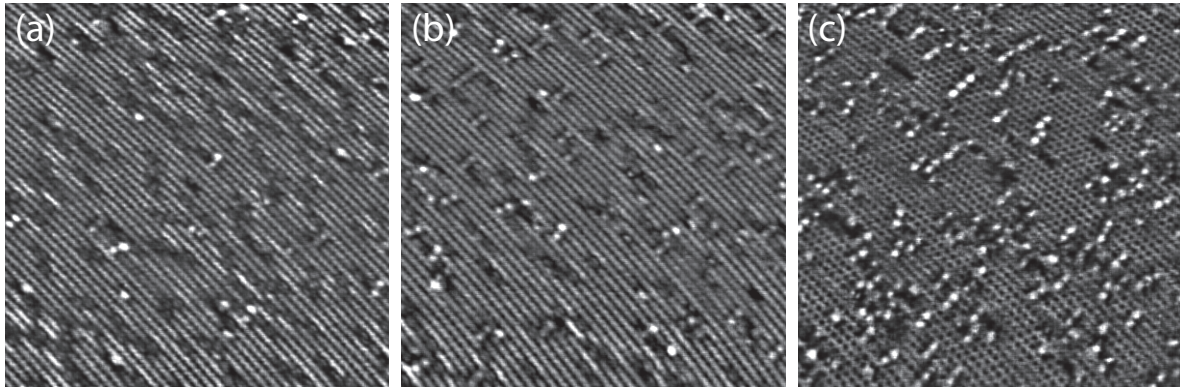




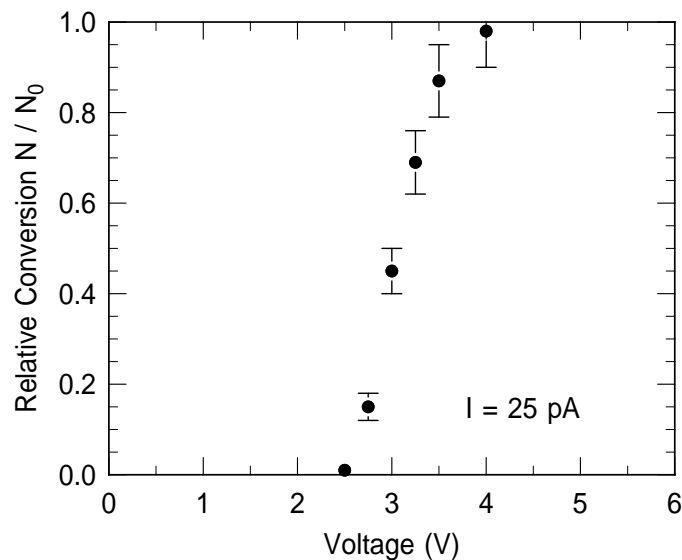
**Abbildung 6.10.:** (a) und (b) STM-Topographien ( $47 \times 50 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände (+0.8 V, 0.3 nA) einer mit 0.02 ML Tetrahydrofuran bedeckten Si(001)-Oberfläche bei 50 K. (b) zeigt die gleiche Stelle wie in (a) nach einmaligem Abrastern der Oberfläche bei  $U = 2.8 \text{ V}$  und 0.3 nA. Durch das Abrastern mit hoher Tunnelspannung werden viele Tieftemperatur-Konfigurationen in deutlich hellere Konfigurationen umgewandelt, die in den vergrößerten Ausschnitten [(c) bis (g),  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ ] im Detail und darunter schematisch dargestellt sind. Überwiegend treten dabei Konfigurationen mit zwei hellen dangling-bond-artigen Signaturen ähnlich der bei Raumtemperatur adsorbierten Konfigurationen auf [(c) bis (e)], hier allerdings gehäuft auch um ein Dimer gegeneinander versetzt [(d),(e)]. Seltener treten auch Konfigurationen auf einer Dimerreihe auf [(f),(g)].

die alle durch helle dangling bonds gekennzeichnet sind. Anders als bei der thermischen Anregung treten hier jedoch nicht nur die typischen Raumtemperatur-Konfigurationen mit den beiden dangling bonds auf zwei Dimeren benachbarter Dimerreihen auf. Diese Konfigurationen werden zwar am häufigsten beobachtet [Abbildung 6.10(c)], zusätzlich sind aber auch zahlreiche dangling-bond-Paare auf benachbarten Dimerreihen zu erkennen, die um ein Dimer versetzt vorliegen, wie die Abbildungen 6.10(d) und (e) zeigen. Darüber hinaus werden auch elliptische Signaturen entlang der Dimerreihe ähnlich den H4-Konfigurationen beobachtet, die analog als zwei dangling bonds auf benachbarten Dimeren der gleichen Dimerreihe identifiziert werden könnten, wie in Abbildung 6.10(f) dargestellt. Einige wenige Konfigurationen lassen sich nicht eindeutig einer bestimmten Adsorptionsgeometrie zuordnen. So könnte das Beispiel in Abbildung 6.10(g) eventuell als einzelnes dangling bond oder auch als sogenannte *trans*-Konfiguration mit zwei auf benachbarten Dimeren schräg versetzt sitzenden dangling bonds interpretiert werden. Die helle Signatur muss auch nicht durch Tetrahydrofuran verursacht sein. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass die generelle Interpretation der hellen Konfigurationen als dangling bonds natürlich wieder einer gewissen Unsicherheit unterliegt. Aufgrund der Ähnlichkeit zu der charakteristischen Raumtemperatur-Konfiguration und aufgrund der experimentellen Ergebnisse der Experimente bei 300 K aus Abschnitt 6.1.1 scheint diese Annahme aber gerechtfertigt. Dies bedeutet dann allerdings, dass durch die spitzeninduzierte Anregung die Tetrahydrofuranmoleküle nicht nur wie bei Raumtemperatur mit direkt benachbarten Si-Atomen verschiedener Reihen, sondern auch mit zwei Si-Atomen mit leicht größeren Abständen [Abbildungen 6.10(d) und (e)] sowie auch deutlich kleineren Abständen [Abbildung 6.10(f)] reagieren. Warum diese Konfigurationen nur hier und nicht bei den Raumtemperatur-Experimenten beobachtet werden, könnte einerseits thermodynamische Ursachen haben. Andererseits ist auch sehr gut vorstellbar, dass die Tunnelspitze die Konversion nicht nur anregt, sondern durch ihre Bewegung oder reine Anwesenheit das Molekül bei der Konversion auch stark beeinflusst und auf diese Weise weitere Reaktionskanäle eröffnet.

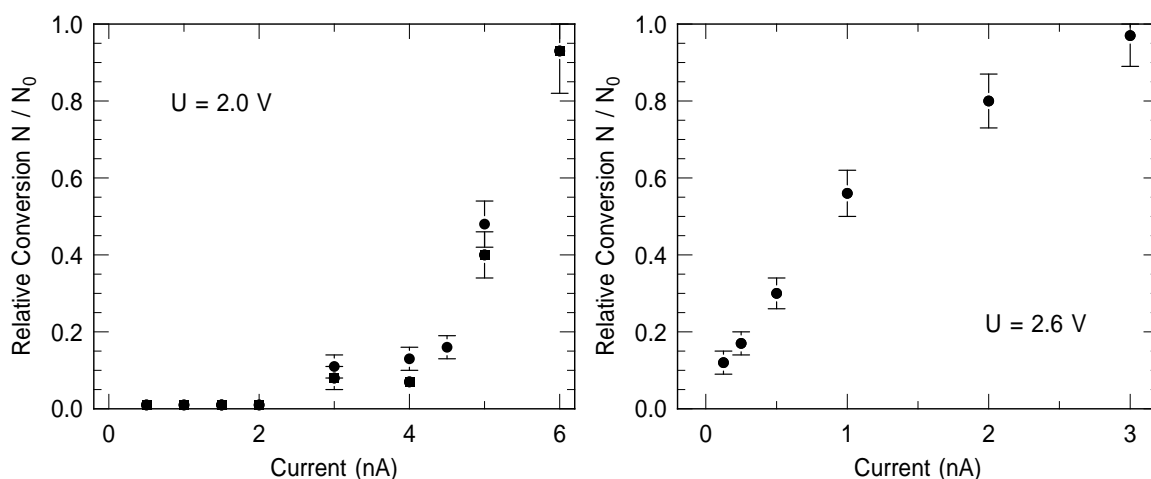
Um die Abhängigkeit der Konversion von der angelegten Tunnelspannung über einen möglichst großen Spannungsbereich zu untersuchen, wird der Tunnelstrom für die folgende Messserie mit 0.025 nA sehr klein gewählt. Für verschiedene Tunnelspannungen werden nun Oberflächenareale, auf denen zu Beginn jeweils nur Tieftemperatur-Konfigurationen vorliegen, einmal mit der entsprechenden Spannung abgerastert und die Zahl der dadurch umgewandelten Konfigurationen ausgewertet. Abbildung 6.11 zeigt beispielhaft die STM-Aufnahmen nach der spitzeninduzierten Umwandlung für drei verschiedene Tunnelspannungen. Für kleine Spannungen werden bei diesen kleinen Tunnelströmen nur einige wenige spitzeninduzierte Umwandlungen beobachtet [Abbildung 6.11(a)], während die Zahl mit nur einer geringfügig größeren Tunnelspannung deutlich ansteigt [Abbildung 6.11(b)]. Nach einem Abrastern bei 4 V sind hingegen fast alle vorher vorhandenen Tieftemperatur-Konfigurationen umgewandelt worden [Abbildung 6.11(c)]. Für die quantitative Auswertung werden jeweils alle in den Abbildungen 6.10(c) bis (f) dargestellten Konfigurationen zusammengezählt und die Anzahl umgewandelter Konfigurationen relativ zur Zahl der ursprünglichen Tieftemperatur-Konfigurationen in Abhängigkeit der Tunnelspannung aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die spitzeninduzierte Konversion bei diesem gewählten Tunnelstrom erst für Tunnelspannungen von etwa 2.5 V einsetzt. Die Zahl



**Abbildung 6.11.:** STM-Topographien ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände ( $+0.8 \text{ V}$ ,  $0.025 \text{ nA}$ ) einer mit  $0.03 \text{ ML}$  Tetrahydrofuran bedeckten  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche bei  $50 \text{ K}$  nach vorherigem Abrastern der Probe mit unterschiedlichen Tunnelspannungen und kleinem Tunnelstrom von  $0.025 \text{ nA}$ . Nach Abrastern mit (a)  $U = 2.75 \text{ V}$  lassen sich nur sehr wenige spitzeninduzierte Umwandlungen registrieren. Höhere Tunnelspannungen wie in (b)  $U = 3.0 \text{ V}$  oder (c)  $U = 4.0 \text{ V}$  führen an jeweils neuen Stellen der Probe zu deutlich häufigeren Umwandlungen.



**Abbildung 6.12.:** Relative Zahl der umgewandelten Konfigurationen in Abhängigkeit der Tunnelspannung bei kleinem Tunnelstrom von  $0.025 \text{ nA}$ . Die Zahl der spitzeninduzierten Umwandlungen  $N$  wurde dabei jeweils auf die anfängliche Anzahl der Tieftemperatur-Konfigurationen des Tetrahydrofurans  $N_0$  normiert. Erst für Spannungen größer  $2.5 \text{ V}$  werden bei diesen Strömen spitzeninduzierte Konversionen beobachtet. Durch die experimentellen Bedingungen sättigt die Kurve bereits für Spannungen von etwa  $4 \text{ V}$ .



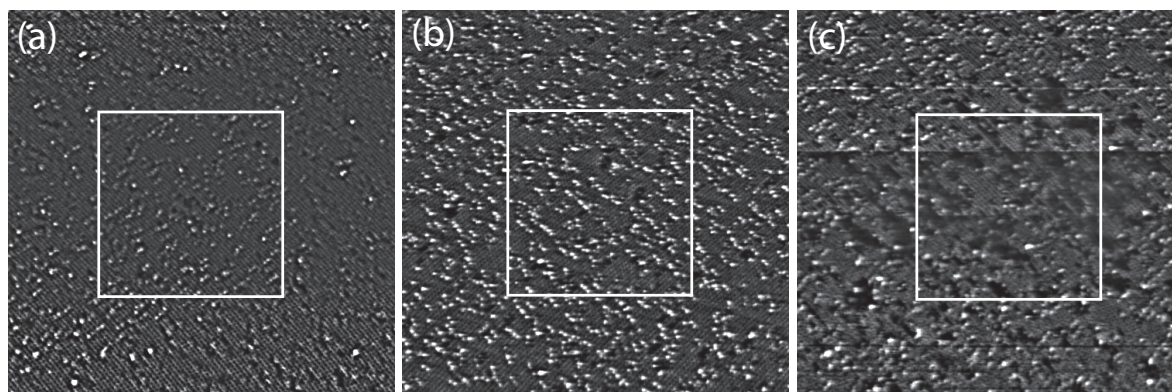
**Abbildung 6.13.:** Links: Stromabhängigkeit der spitzeninduzierten Konversion für  $U = 2.0$  V. Die relative Anzahl umgewandelter Konfigurationen ist für Werte bis etwa 2 nA sehr klein. Erst für höhere Tunnelströme zeigt sich dann ein sehr starker Anstieg. Rechts: Stromabhängigkeit der spitzeninduzierten Konversion für  $U = 2.6$  V. Bereits für kleine Ströme kann ein linearer Anstieg der relativen Zahl umgewandelter Konfigurationen in Abhängigkeit des Tunnelstroms beobachtet werden, der bei höheren Strömen in seiner Steigung leicht zurückgeht und bereits bei Werten von etwa 3 nA die experimentell bedingte Sättigung erreicht.

umgewandelter Konfigurationen steigt dann sehr stark mit der Tunnelspannung an und sättigt bereits bei Werten von etwa 4 V. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nahezu alle vorhandenen Tieftemperatur-Konfigurationen bei diesen Tunnelspannungen und -strömen umgewandelt werden. Um einen größeren Spannungsbereich zu untersuchen, müsste man entweder den Tunnelstrom weiter reduzieren oder aber schneller rastern, um die Zeit der STM-Spitze über einem einzelnen Tetrahydrofuranmolekül zu reduzieren. Eine Erhöhung der Ausgangsbedeckung der Tieftemperatur-Konfigurationen allein würde zwar die Statistik an sich verbessern, hätte aber nur wenig Auswirkung auf den Dynamikbereich, zumindest was die Untersuchung der höheren Tunnelspannungen angeht. Mit Hilfe der durchgeführten Experimente konnte aber klar eine Schwellenspannung  $U = 2.5$  V identifiziert werden.

Nach der Bestimmung der Schwellenspannung wurden stromabhängige Messungen bei Tunnelspannungen ober- und unterhalb dieser Schwellenspannung durchgeführt, um dadurch möglicherweise mehr über den Mechanismus der spitzeninduzierten Konversion und insbesondere die Art der Anregung zu erfahren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 für beide Messserien dargestellt. Für  $U = 2.0$  V, das heißt eine Tunnelspannung unterhalb der Schwellenspannung, liegt die relative Anzahl umgewandelter Konfigurationen für Tunnelströme bis etwa 2 nA bei sehr kleinen Werten und steigt erst für Ströme größer 4 nA relativ stark an. Für Tunnelspannungen oberhalb der Schwellenspannung kann ein linearer Anstieg der relativen Anzahl umgewandelter Konfigurationen mit dem Tunnelstrom beobachtet werden. Für Werte größer 1 nA kommt es bereits wieder zu der experimentell bedingten Sättigung.

Bei höheren Tunnelspannungen  $U \geq 5$  V lassen sich zusätzliche Effekte beobachten, die in Abbildung 6.14 dargestellt sind. Nach einem Abrastern bei höheren Tunnelspannungen kommt





**Abbildung 6.14.:** STM-Topographien ( $85 \times 85 \text{ nm}^2$ ) unbesetzter Zustände ( $+0.8 \text{ V}$ ,  $0.05 \text{ nA}$ ) einer bei  $50 \text{ K}$  mit  $0.04 \text{ ML}$  Tetrahydrofuran bedeckten  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche nach dem Abrastern der mit weißem Kasten markierten  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  großen Fläche mit unterschiedlichen Tunnelspannungen und kleinem Tunnelstrom von  $0.05 \text{ nA}$ . In allen Fällen lassen sich auch Konversionen außerhalb des eigentlich mit hoher Tunnelspannung abgerasterten Bereichs beobachten. (a) Nach Abrastern mit  $U = 3.5 \text{ V}$  sind diese noch weitgehend auf die direkte Umgebung beschränkt. Die Umwandlungen unten links im Bild ließen sich eventuell noch durch stärkeren Drift erklären. (b) Bei  $U = 5 \text{ V}$  kommt es jedoch über den gesamten Bildausschnitt zu Konversionen, also auch dort, wo die Spitze nicht unmittelbar mit hoher Spannung die Oberfläche abrasterte. (c) Bei sehr hohen Spannungen von  $U = 7 \text{ V}$  treten darüber hinaus noch zusätzliche Effekte auf, da große dunkle Bereiche, vor allem im direkt abgerasterten Oberflächenareal auf weitergehende Reaktionen schließen lassen.

es dort zum Einen auch außerhalb des eigentlich abgerasterten Bereichs zur Konversion der Tieftemperatur-Konfigurationen. So zeigt sich beispielsweise bei einem  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  großen mit  $5 \text{ V}$  abgerasterten Oberflächenareal eine recht homogene Umwandlung auch noch mehr als  $25 \text{ nm}$  außerhalb des mit hoher Spannung abgerasterten Areals [Abbildung 6.14(b)]. Zum Anderen treten, wie in Abbildung 6.14(c) gezeigt, bei Spannungen von  $7 \text{ V}$  dunkle, passiviert wirkende Areale über große Teile der Oberfläche auf. Dies deutet auf weitergehende Reaktionen hin – möglicherweise eine weitergehende Dissoziation der Tetrahydrofurankonfigurationen. Um zu überprüfen, ob die dunklen Areale tatsächlich auf die Tetrahydrofurankonfigurationen zurückzuführen sind, wurden Kontrollmessungen an der sauberen  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche mit Spannungen von bis zu  $8 \text{ V}$  durchgeführt, die keinerlei Veränderungen der Oberfläche nach Rastern mit solch hohen Tunnelspannungen aufzeigten.

## 6.2. Diskussion

Wie die Ergebnisse der STM- und XPS-Experimente aus Abschnitt 6.1 zeigen, beobachtet man in den unterschiedlichen Temperaturbereichen ein völlig unterschiedliches Reaktionsverhalten des Tetrahydrofurans auf der  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche. Im Folgenden sollen in Abschnitt 6.2.1 zunächst die einzelnen Beobachtungen mit steigender Probertemperatur diskutiert werden. Auf die spitzeninduzierten Effekte wird dann in Abschnitt 6.2.2 eingegangen.



## 6.2.1. Temperaturabhängiges Reaktionsverhalten von Tetrahydrofuran

### a) Tieftemperatur-Konfiguration von Tetrahydrofuran

Bei tiefen Proben Temperaturen von 50 K zeigen die STM-Aufnahmen eine einzige Adsorptionsgeometrie des Tetrahydrofurans, welche über dem tieferliegenden Dimeratom positioniert ist. Die Tatsache, dass diese Konfiguration einerseits nur bei tiefen Temperaturen beobachtet wird und sie andererseits irreversibel durch spitzeninduzierte oder thermische Anregung in die noch zu diskutierende Raumtemperatur-Konfiguration umgewandelt werden kann, deutet auf einen metastabilen Zwischenzustand hin. Tetrahydrofuran hat aufgrund seiner beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs eine gewisse Ähnlichkeit mit dem in Abschnitt 2.3.2 vorgestellten Trimethylamin, bei welchem ebenfalls ein freies Elektronenpaar an seinem Stickstoffatom vorliegt. Wie bei Tetrahydrofuran wurde auch bei Trimethylamin bei gekühlter Probe eine Adsorption am unteren Dimeratom beobachtet [107, 108]. Im Fall von Trimethylamin wurde diese Adsorptionsgeometrie als dativ gebundener, metastabiler Zwischenzustand identifiziert [60, 105–108].

Da insbesondere die experimentelle Datenlage zu dativ-gebundenen Adsorbaten auf Si(001)-Oberflächen relativ schlecht ist, sollen hier kurz auch entsprechende Reaktionen auf einer Ge(001)-Oberfläche betrachtet werden, die der Si(001)-Oberfläche sehr ähnlich ist [208]. Für Trimethylamin kann experimentell auch bei der Adsorption auf einer Ge(001)-Oberfläche eine dative Bindung des Stickstoffatoms beobachtet werden [106]. Anders als bei der Adsorption von Trimethylamin auf Si(001) wird im Fall von Ge(001) bei Raumtemperatur aber noch keine Dissoziation des Trimethylamins beobachtet [60, 106]. Da die berechneten Bindungsenergien des dativ-gebundenen Zustands des Trimethylamins auf Si(001) und Ge(001) mit jeweils etwa 1 eV nahezu identisch sind, führen Mui und Mitarbeiter eine höhere Barriere in den dissoziierten Endzustand im Fall von Ge(001) auf die im Vergleich zu Silizium geringere Nukleophilie des elektronenreichen und höherliegenden Dimeratoms zurück [106]. Für die Adsorption von Aceton auf Ge(001) konnte in Tieftemperaturexperimenten auch eine dative Bindung eines Sauerstoffatoms nachgewiesen werden [209]. Für die Adsorption von Aceton und auch von Tetrahydrofuran auf Ge(001) berechnen Wang und Mitarbeiter jeweils die Bindungsenergie eines dativ-gebundenen Precursor zu 0.5 eV, jedoch konnte bei Raumtemperatur auf der Ge(001)-Oberfläche experimentell keine signifikante Adsorption von Tetrahydrofuran beobachtet werden [209]. Der Vergleich verschiedener DFT-Rechnungen zur Adsorption unterschiedlicher organischer Moleküle auf der Ge(001)-Oberfläche zeigt, dass die über ein Sauerstoffatom dativ-gebundenen Zustände im Vergleich zu Stickstoff in der Regel einerseits kleinere Bindungsenergien und andererseits auch kleinere Barrieren in stabiler gebundene Endzustände aufweisen, was auf die größere Elektronegativität des Sauerstoffs zurückgeführt wird [106, 209]. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass der über ein Sauerstoffatom dativ-gebundene Zustand im Fall von Aceton auf Ge(001), wie auch in unserem Fall von Tetrahydrofuran auf Si(001), nur bei tiefen Proben Temperaturen beobachtet wird – im Gegensatz zu Trimethylamin, wo dies für beide Oberflächen auch noch bei Raumtemperatur möglich ist.

Auf der Basis unterschiedlicher DFT-Rechnungen wird in der Literatur eine dative Bindung des Sauerstoffatoms auch für verschiedene Adsorbate auf der Si(001)-Oberfläche als

möglicher Zwischenzustand bei ihrer Adsorption diskutiert. Rechnungen zur Cycloaddition verschiedener Carbonylverbindungen – unter anderem Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton – zeigen, dass deren Reaktionsmechanismen durch eine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit der Oberfläche initiiert werden [210, 211]. Auch bei der Adsorption ungesättigter Ketone wie Ethylvinylketon auf Si(001) deuten die theoretischen Ergebnisse für die Si(001)-Oberfläche auf eine dative Bindung des Sauerstoffatoms in einem Precursorzustand hin [212]. Demnach erscheint es insgesamt wahrscheinlich, dass es sich bei der Tieftemperatur-Konfiguration des Tetrahydrofurans ebenfalls um eine dative Bindung handelt, bei der ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms mit dem unbesetzten dangling-bond-Orbital  $D_{\text{down}}$  des tieferliegenden Dimeratoms eine gerichtete Bindung ausbildet. Mittels thermischer Anregung oder elektronischer Anregung durch den Tunnelprozess selbst können dann aufgrund der oben diskutierten kleinen Bindungsenergien und Barrieren Umwandlungen in stabilere Adsorptionskonfigurationen stattfinden, wie sie in den Experimenten in den Abschnitten 6.1.2 und 6.1.5 auch beobachtet werden konnten.

### b) Raumtemperatur-Konfiguration von Tetrahydrofuran

Auch bei einer Proben temperatur von 300 K kann eine Adsorption von Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche nachgewiesen werden. Es wird dabei in den STM-Experimenten wie bei tiefen Temperaturen nur eine einzige Adsorptionsgeometrie beobachtet, die allerdings eine völlig andere Signatur als die Tieftemperatur-Konfiguration aufweist. Diese Raumtemperatur-Adsorptionsgeometrie ist symmetrisch zu zwei Dimeren benachbarter Dimerreihen. Besonders charakteristisch sind bei STM-Aufnahmen unbesetzter Zustände die hellen punktförmigen Signaturen auf den jeweils außenliegenden Dimeratomen [Abbildung 6.1(a)]. Die bei leicht höheren Bedeckungen beobachteten Konfigurationen symmetrisch zu mehr als zwei Dimerreihen deuten klar darauf hin, dass es sich bei diesen hellen Signaturen um dangling-bond-Konfigurationen handelt. Das dunkle Zentrum, das je nach Auflösung manchmal auch eine leichte [Abbildung 6.2(a)] bis teilweise sehr deutliche Asymmetrie aufweist [Abbildung 6.3(a)], sollte demnach auf die Reaktion des Tetrahydrofurans mit Ausbildung zweier kovalenter Bindungen an den beiden innenliegenden Atomen der benachbarten Dimere zurückzuführen sein [Abbildung 6.2(b)]. Dass das Sauerstoffatom mit seinen zwei freien Elektronenpaaren diese beiden Bindungen zu den Si-Atomen der verschiedenen Dimerreihen ausbildet, erscheint schon allein aus geometrischen Überlegungen sehr unwahrscheinlich, da der Abstand der Si-Atome zweier Dimerreihen ja etwa 5.2 – 5.4 Å beträgt. Da Tetrahydrofuran keine Doppelbindungen aufweist, kann daher wohl eine Adsorptionsgeometrie mit intakt bleibendem Molekül ausgeschlossen werden.

Die nächst kompliziertere Erklärung wäre eine Ringöffnung des Tetrahydrofurans durch das Aufbrechen einer der bestehenden C-O-Bindungen. Dies erscheint zunächst ganz plausibel, da beispielsweise die dadurch entstehende Molekülkette aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom nach rein geometrischen Überlegungen eine Art „Brücken“-Geometrie zwischen den beiden Dimerreihen einnehmen könnte. Die Position des Sauerstoffatoms könnte dann auch die teilweise in den STM-Aufnahmen beobachtete Asymmetrie erklären. Aus energetischer Sicht wäre der Bruch einer C-O-Bindung und die Ausbildung einer neuen Si-

O- sowie einer neuen Si-C-Bindung mit einem Energiegewinn von etwa 3.7 eV verbunden und damit ebenfalls plausibel. Ähnliche Brückengeometrien zwischen zwei Dimerreihen wurden bereits für die Adsorption verschiedener anderer Moleküle – darunter Pyrazin [213, 214], Acrylnitril [215–218] und Maleinsäureanhydrid [219–221] – auf der Si(001)-Oberfläche diskutiert.

Die XPS-Experimente zur Adsorption von Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche bei Proben Temperaturen von 300 K sind mit der Vorstellung einer Brückengeometrie aus einer Kette aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom (Si-O-C-C-C-C-Si) allerdings nicht in Einklang zu bringen. Im C(1s)-Spektrum werden, wie in Abbildung 6.9 dargestellt, auch bei 300 K im Wesentlichen wieder nur zwei Maxima gleicher Intensität beobachtet, die allerdings verglichen mit dem Multilagen-Spektrum zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind. Würde es tatsächlich zu einer solchen Brückengeometrie kommen, wären durch die chemische Verschiebung des zusätzlich an die Siliziumoberfläche angebondenen Kohlenstoffs im C(1s)-Spektrum drei Peakmaxima mit einem Verhältnis von 1 : 2 : 1 zu erwarten gewesen. Ebenso kann aufgrund der XPS-Ergebnisse bei 300 K wohl auch eine symmetrische Anordnung des Sauerstoffatoms in einer Brückengeometrie (Si-C-C-O-C-C-Si) ausgeschlossen werden, da im C(1s)-Spektrum bei 300 K der entsprechende Peak, welcher in der Multilage den mit dem Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatomen zugeordnet wurde, nicht mehr vorliegt. Auch sollte in dieser Geometrie der O(1s)-Peak bei 300 K nicht verschoben sein.

Daher muss wohl stattdessen von mehreren Bindungsbrüchen und einer Teilung des Moleküls in mehrere Bruchstücke ausgegangen werden. Hierfür sind eine ganze Reihe möglicher Varianten vorstellbar, jedoch zeigen die STM-Aufnahmen eine einzige stabile Raumtemperatur-Konfiguration des Tetrahydrofurans. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass es zu Bruchstücken kommt, die nach der Bindung an je ein Si-Atom mit einer weiteren gebrochenen Bindung als Radikal auf der Oberfläche vorliegen würden. Dies wäre energetisch ungünstig und Folgereaktionen wären zu erwarten. Solche werden aber auf der Zeitskala des Experimentes nicht beobachtet. Da insbesondere die beobachteten dangling bonds der Raumtemperatur-Konfiguration bereits durch ihre Anordnung auf verschiedenen Dimeren eine energetisch ungünstige Verteilung einnehmen (vgl. Abschnitt 2.4) [125–128], ist nicht ersichtlich, warum ein möglicherweise vorhandenes Radikal nicht mit diesem direkt benachbarten dangling bond reagieren sollte.

Weitergehende Umordnungen und die Bildung zusätzlicher Radikale werden also wegen der oben genannten Gründe eher ausgeschlossen. Dass es nach dem Tempern auf Temperaturen von 850 K in den XPS-Spektren zu keiner weiteren chemischen Verschiebung des O(1s)-Peaks im Vergleich zu der Adsorption bei 300 K kommt, deutet stark darauf hin, dass es bereits bei der Raumtemperatur-Adsorption des Tetrahydrofurans zu einer Abspaltung des Sauerstoffatoms kommt. Das abgespaltene Sauerstoffatom könnte dann separat mit der Si(001)-Oberfläche reagieren, was mit einem Energiegewinn von etwa 6.5 eV verbunden wäre. Die zurückbleibende Kette von vier C-Atomen könnte dann die besagte Brückengeometrie (Si-C-C-C-C-Si) einnehmen, was nach einfachen geometrischen Überlegungen prinzipiell möglich sein sollte. Energetisch wäre ein solcher hypothetischer Adsorptionsmechanismus mit einem Gesamtenergiegewinn von etwa 5.2 eV ebenfalls gut vorstellbar. Auch wenn für eine definitive Bestimmung der Adsorptionsgeometrie also weitere Experimente notwendig

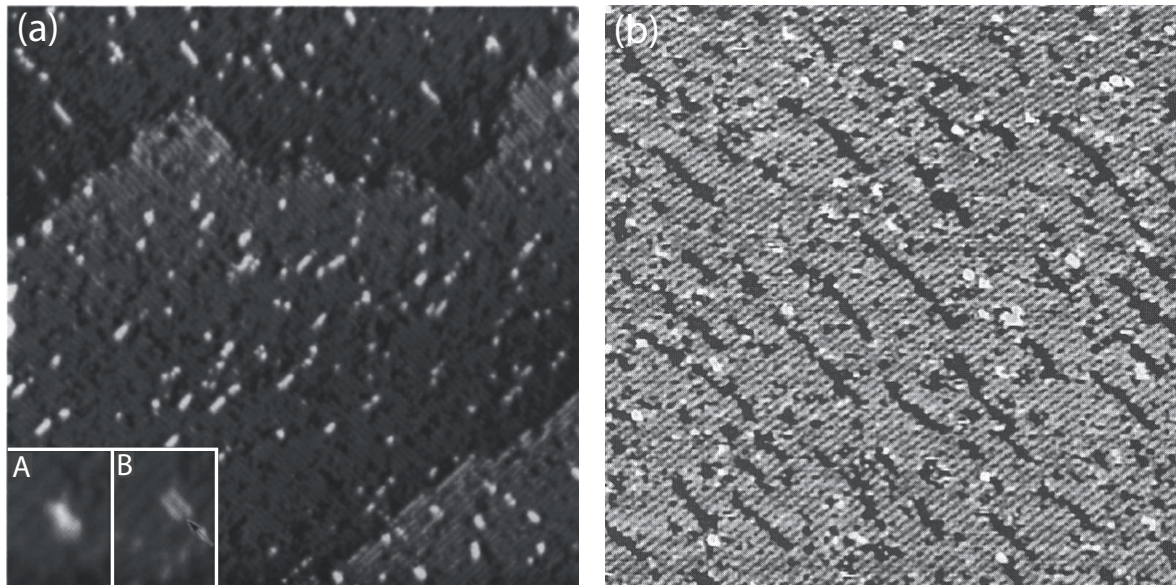
und auch DFT-Rechnungen wünschenswert sind, erscheint dieser skizzierte Adsorptionsmechanismus nach derzeitigem Kenntnisstand am geeignetsten, um die Ergebnisse der STM- und XPS-Experimente zur Adsorption von Tetrahydrofuran bei 300 K zu erklären.

### c) Reaktionen bei hohen Temperaturen

Auch die STM-Experimente, bei denen die mit Tetrahydrofuran bedeckte Si(001)-Oberfläche auf Temperaturen von 700 K getempert wurden, lassen sich innerhalb dieses Adsorptionsmechanismus nachvollziehen. Wie bereits in Abschnitt 6.1.3 angedeutet, weisen die dort beobachteten Konfigurationen sehr stark auf einen Zusammenhang mit der Adsorption beziehungsweise einer Reaktion von Sauerstoff mit der Si(001)-Oberfläche hin. Avouris und Cahill beobachten bei ihren STM-Experimenten zur Adsorption von O<sub>2</sub> auf der Si(001)-Oberfläche ebenfalls zahlreiche dunkle Konfigurationen der Größe eines, zweier oder auch mehrerer Dimere [222]. Zusätzlich treten auch hier helle Konfigurationen auf, die sich senkrecht zu den eigentlichen Dimerreihen ausbilden, wie in Abbildung 6.15(a) dargestellt. Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit in den Abbildungen 6.7 und 6.8, insbesondere der Vergleich der dort mit gestrichelter Ellipse markierten Konfiguration mit dem Inset der Abbildung 6.15(a), macht die markanten Ähnlichkeiten deutlich. Adsorptionsexperimente zu O<sub>2</sub> auf Si(001) bei etwas höheren Temperaturen von 820 K weisen ebenfalls Ähnlichkeiten mit den Ergebnissen dieser Arbeit auf [223]. Hier führen die erhöhten Temperaturen zu größeren Clustern der hellen Konfigurationen und auch die dunklen Konfigurationen scheinen teilweise in längeren Ketten senkrecht zu den Dimerreihen angeordnet. Bei noch höheren Proben Temperaturen von 870 – 970 K beobachteten Wei und Mitarbeiter im Wesentlichen nur noch die dunklen Konfigurationen, die sich aber ebenfalls wieder in langen Ketten senkrecht zu den Dimerreihen anordnen [224], wie in Abbildung 6.15(b) dargestellt ist. All diese bei der Adsorption von O<sub>2</sub> beobachteten Konfigurationen wurden in der Literatur unterschiedlich gedeutet. Unter anderem wird davon ausgegangen, dass die fehlenden Konfigurationen durch Desorption von Si-O entstehen könnten, es also zu einem sauerstoffinduzierten Ätzen kommt. Die hellen Konfigurationen wurden zunächst als Adsorptionsgeometrien des Sauerstoffs interpretiert [225]. Aufgrund der bei höheren Dosierungen auftretenden Kettenbildung senkrecht zu den Dimerreihen deuteten Avouris und Cahill diese aber stattdessen als herausgeschleuderte Si-Dimere. DFT-Rechnungen von Yu und Mitarbeitern bestärken diese Interpretation [226].

Übertragen auf die in Abschnitt 6.1.3 beobachteten Konfigurationen nach dem Tempern der tetrahydrofuranbedeckten Si(001)-Oberfläche, könnte demnach der Sauerstoff des Tetrahydrofurans bei der Adsorption bei 300 K durch den Bruch der zwei C-O-Bindungen mit der Si(001)-Oberfläche reagieren und dabei eine energetisch günstige Position beispielsweise an den sogenannten „backbonds“ zwischen einem Dimeratom und einem Si-Atom der unterliegenden Atomlage einnehmen [226–228]. Durch das Tempern kommt es dann zu einer Umordnung und dabei möglicherweise zu dem Herausschleudern von Si-Dimeren, wie von Yu und Mitarbeitern als energetisch günstigere Anordnung berechnet [226]. Durch die bei diesen erhöhten Proben Temperaturen erleichterte Diffusion der herausgeschleuderten Si-Ad-Dimere können sich diese in den beobachteten hellen Ketten und Clustern anordnen [186]. Durch die Sauerstoff-Adsorption und die thermisch induzierten Umordnungen könnten also die hellen





**Abbildung 6.15.:** STM-Topographien besetzter Zustände (-2 V) der Si(001)-Oberfläche nach der Dosierung von molekularem Sauerstoff bei unterschiedlichen Proben Temperaturen. (a) zeigt die entsprechende STM-Aufnahme nach einer Dosierung 1 L O<sub>2</sub> bei einer Proben Temperatur von 570 K aus Referenz [222]. Der Inset zeigt eine Topographie besetzter Zustände (A) und unbesetzter Zustände (B) einer sauerstoffinduzierten hellen Konfiguration. (b) zeigt eine STM-Aufnahme nach der Dosierung von 40 L O<sub>2</sub> bei einer Proben Temperatur von 880 K aus Referenz [224].

und dunklen Konfigurationen in den Abbildungen 6.7 und 6.8 zumindest teilweise erklärt werden. Dass die Zahl der dunklen Konfigurationen nach dem Tempern die Zahl der Ausgangskonfigurationen deutlich übertrifft, ist in Anbetracht der zusätzlich erwarteten Reaktionen der Kohlenwasserstoff-Kette mit der Oberfläche während des Temperns nachvollziehbar. In den STM-Aufnahmen in Abbildung 6.7 lassen sich bei den dunklen Konfigurationen der Größe eines Dimers bei genauerer Betrachtung auch damit verbundene Unterschiede feststellen, die in dieser Interpretation auf unterschiedliche Ursachen – wie zum Beispiel Sauerstoff-Ätzen und Kohlen(wasser)stoff-Adsorption – zurückgeführt werden können. In den C(1s)-Spektren wird zudem nach dem Tempern auf Temperaturen von 850 K ein nochmals deutlich verschobenes Maximum bei etwa 283 eV beobachtet, was auf die Bildung von Siliziumkarbid hindeutet [229]. Die in dem angenommenen Adsorptionsmodell nach dem Abspalten des Sauerstoffatoms zurückbleibende Kette aus vier C-Atomen könnte demnach bei den erhöhten Temperaturen zumindest teilweise dissoziieren und in Form von Si-C auf der Oberfläche zurückbleiben. Da die Peakintensität des C(1s)-Spektrums nach dem Tempern auf 850 K nur noch etwa 60 % des entsprechenden Spektrums bei 300 K entspricht, kann auch eine Desorption von Kohlenwasserstoff-Bruchstücken nicht ausgeschlossen werden.



### 6.2.2. Spitzeninduzierte Effekte

Abschließend sollen nun noch die in den Tieftemperaturexperimenten beobachteten spitzeninduzierten Effekte zur Konversion der Tieftemperatur-Konfiguration in die Raumtemperatur-Konfiguration diskutiert werden. Solche spitzeninduzierten Effekte wurden bereits verschiedentlich auch in anderen STM-Studien insbesondere auf Metalloberflächen [230–233] beobachtet. Auf Halbleiteroberflächen konnten im Wesentlichen spitzeninduzierte Desorption, wie im Fall der vollständig wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche [234–237], oder auch spitzeninduzierte Dissoziation von einzelnen adsorbierten Molekülen beobachtet werden [238, 239]. In den meisten Fällen wurden die beobachteten Reaktionen einer elektronischen Anregung zugeschrieben, beispielsweise wurde die spitzeninduzierte Desorption von der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche auf eine elektronische Anregung der Si-H-Bindung zurückgeführt [235, 236].

In dieser Arbeit konnte nun die spitzeninduzierte und irreversible Konversion eines metastabilen Zwischenzustandes in Form der Tieftemperatur-Konfiguration des Tetrahydrofurans in den ansonsten nur bei thermischer Anregung beobachteten Endzustand nachgewiesen werden. Auch in unserem Fall passen die Ergebnisse der beiden in Abbildung 6.13 dargestellten Messserien für Spannungen  $U < 5$  V ebenfalls sehr gut in das Bild einer elektronischen Anregung. Für Spannungen oberhalb der Schwellenspannung  $U = 2.5$  V beobachtet man einen linearen Anstieg der relativen Anzahl umgewandelter Konfigurationen mit dem Tunnelstrom. Da naturgemäß auch die Zahl der Elektronen linear mit dem Tunnelstrom ansteigt, deutet dies darauf hin, dass bereits die Anregung eines einzelnen Elektrons zur Umwandlung in den Endzustand führt. Unterhalb der Schwellenspannung  $U = 2.5$  V zeigt sich ein stark nicht-lineares Verhalten der relativen Umwandlungen in Abhängigkeit des Tunnelstroms. Die Energie eines einzelnen Elektrons reicht hier also nicht mehr aus, um den Endzustand zu erreichen. Stattdessen sind Mehrelektronen-Anregungen notwendig.

Für einen Plausibilitätstest dieser Mehrelektronen-Anregung unterhalb der Schwellenspannung erscheint es zunächst sinnvoll, den mittleren Zeitabstand zwischen zwei Tunnelelektronen zu betrachten. Bei einem Tunnelstrom von 4 nA, bei dem im Experiment im Wesentlichen das Einsetzen der spitzeninduzierten Konversion beobachtet wurde, beträgt dieser mittlere Zeitabstand zwischen zwei Tunnelelektronen etwa 40 ps. Dies scheint im Zusammenhang eines Mehrelektronenprozesses zumindest für Adsorbate auf einer Halbleiteroberfläche eine ausreichend kurze Zeit zu sein, so dass eine Anregung des Moleküls bis zum Eintreffen eines weiteren Elektrons noch nicht vollständig dissipiert ist. Kuhnke und Mitarbeiter berichten beispielsweise in ihren Experimenten an wasserstoffbedeckten Si(111)-Oberflächen von Lebensdauern der vibronischen Anregungen der Moleküle im Bereich von 60 ps bis zu 1.4 ns [240], also lang im Vergleich zu Experimenten an Metalloberflächen [241]. Zusätzlich kann auch die Anzahl der Tunnelelektronen abgeschätzt werden, die während eines einmaligen Abrasterns durch das Molekül fließen. Aus den STM-Aufnahmen wird dazu die ungefähre Größe der Tieftemperatur-Konfiguration des Tetrahydrofurans auf etwa  $10 \text{ \AA}^2$  abgeschätzt. Aus der Scangeschwindigkeit der Spitze (595 nm/s) und dem Zeilenabstand von etwa 0.03 nm kann dann die Zeit des Spitzenaufenthaltes über dem Molekül und daraus wiederum die durch das Molekül geflossene Ladung bestimmt werden. Bei Tunnelströmen von 4 nA ergibt

sich eine Zahl von etwa  $1 \times 10^8$  Elektronen. Für die Konversionswahrscheinlichkeit beziehungsweise -effizienz ergibt sich dann unterhalb der Schwellenspannung bei  $U = 2$  V und einem Tunnelstrom von 4 nA ein Wert von  $p \approx 1 \times 10^{-9}$  Konversionen pro Molekül und Elektron, dagegen oberhalb der Schwellenspannung bei  $U = 2.6$  V und einem Tunnelstrom von 0.125 nA ein Wert von  $p \approx 4 \times 10^{-8}$  Konversionen pro Molekül und Elektron. Auch diese Werte erscheinen im Zusammenhang einer elektronischen Anregung plausibel [235].

Von besonderem Interesse ist nun, die identifizierte Schwellenspannung von  $U = 2.5$  V einem elektronischen Übergang des Tetrahydrofurans in seiner auf der Oberfläche gebundenen Tieftemperatur-Konfiguration zuordnen zu können. Unterschiedliche Photoemissionsexperimente geben die Ionisierungsenergie des Tetrahydrofurans mit 9.5 – 9.7 eV an [242, 243]. DFT-Rechnungen zum freien Tetrahydrofuran ergeben in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten eine Ionisierungsenergie von etwa 10 eV [244]. Der energetische Abstand von HOMO und LUMO wird zu etwa 6.2 – 6.4 eV berechnet [244]. Berücksichtigt man nun die Ionisierungsenergie des Si-Substrats von 5.4 eV [245] und nimmt man ferner näherungsweise ein Fermilevelpinning durch die Oberflächenzustände genau in der Mitte der Bandlücke des Siliziums (1 eV) an, so läge ohne eine zusätzlich angenommene Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat das LUMO des Tetrahydrofurans etwa 1.4 – 1.8 eV über dem Fermineveau. Diese einfache Abschätzung kommt der experimentell beobachteten Schwelle von  $U = 2.5$  V schon sehr nahe. Für eine genauere Betrachtung muss natürlich auch die konkrete Wechselwirkung des Adsorbats im Zwischenzustand mit dem Substrat berücksichtigt werden. DFT-Rechnungen zur Adsorption von Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche sollten demnach auch in diesem Zusammenhang sehr hilfreich sein, die Mechanismen der spitzeninduzierten Konversion genauer aufzuklären.

Nachdem also die Annahme einer elektronischen Anregung für die Konversion von der Tieftemperatur- in die Raumtemperatur-Konfiguration gerechtfertigt scheint, sollen nun noch abschließend die bei hohen Tunnelspannungen beobachteten Effekte diskutiert werden. Die bei Spannungen  $U \geq 5$  V ( $I = 0.05$  nA) beobachteten Konversionen außerhalb des eigentlichen Scanbereichs scheinen im Zusammenhang mit einer elektronischen Anregung zunächst unverständlich, da diese aufgrund der lokalen Natur des Tunnelstroms nicht erwartet werden. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass die auftretenden elektrischen Felder bei diesen hohen Spannungen und einem angenommenen Abstand zwischen Probe und Spitze von etwa 5 Å in der Größenordnung von  $E \geq 1 \times 10^{10}$  V/m liegen. Somit befindet man sich im Übergangsbereich zum Fowler-Nordheim-Regime, in dem Feldemission von Elektronen aus der metallischen Spitze zu berücksichtigen ist [17, 26, 246]. Die Elektronen könnten demnach allein aufgrund des hohen elektrischen Feldes von der Spitze emittiert und dem elektrischen Feld der Spitze folgend auf einem größeren Bereich der Probe eintreffen. Diese Feldemission der STM-Tunnelspitze wurde unter anderem in Experimenten zur Lithographie genutzt, um mit dem resultierenden Elektronenstrahl Strukturen auf einer Nanometerskala auf die Oberfläche zu „schreiben“ [17, 247]. In diesem Zusammenhang sei die Arbeit von Marian und Colton hervorgehoben, die bei relativ kleinen Spannungen von  $U \geq 8$  V und kleinen Tunnelströmen von 0.05 – 0.5 nA Strukturen mit Durchmessern von 20 – 60 nm auf der Oberfläche lithographisch herstellten [247]. In Anbetracht dessen erscheint es plausibel, dass aufgrund der vergleichbaren Tunnelparameter in der hier vorliegenden Arbeit Konversionen

aus der Tieftemperatur- in die Raumtemperatur-Konfiguration auch 25 nm außerhalb des abgerasterten Bereichs gefunden werden. Natürlich ist es stattdessen auch vorstellbar, dass allein das hohe elektrische Feld die Konversion entweder selbst verursacht oder zumindest begünstigt und dass es sich demnach um eine Kombination aus einer elektronischen Anregung und einem Einfluss des elektrischen Feldes handeln könnte.



## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die selektive Reaktivität dreier prototypischer organischer Adsorbate (Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran) mit der Si(001)-Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Das Rastertunnelmikroskop ermöglicht hierbei die direkte Beobachtung der Oberfläche im Realraum mit atomarer Auflösung. Auf diese Weise ist es möglich, die auftretenden Adsorptionsgeometrien relativ zur Struktur der Oberfläche zu identifizieren. Ein einzelnes Adsorbat kann dabei durchaus mehrere Adsorptionsgeometrien mit teilweise stark verschiedenen Häufigkeiten aufweisen. Durch sorgfältige, bedeckungsabhängige Experimente können diese relativen Reaktivitätsunterschiede untersucht werden. Durch Variation der Proben temperatur während der Dosierung der Adsorbate sind zudem weitere Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen der Adsorption möglich, beispielsweise die Existenz von Zwischenzuständen. Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit gezielt lokal gestörte Adsorptionsplätze durch verschiedene Wasserstoffvorbedeckungen hergestellt und deren platzspezifische Reaktivität für die Adsorption der verschiedenen Moleküle untersucht, was ebenfalls Rückschlüsse auf den jeweiligen Reaktionsmechanismus zulässt.

Ethen ist das kleinste einfach-ungesättigte organische Molekül, dessen nicht-dissoziative Adsorption an einem Dimer der Si(001)-Oberfläche bereits seit vielen Jahren intensiv untersucht wurde. Überraschenderweise konnte in dieser Arbeit eine zweite, bisher nicht identifizierte Adsorptionsgeometrie nachgewiesen werden, die über zwei Dimere erfolgt. Obwohl die neue Adsorptionsgeometrie mit einer geringeren platzspezifischen Reaktivität verbunden ist, liegen bei höheren Bedeckungen annähernd 20 % der Moleküle in dieser Adsorptionsgeometrie vor. Als wichtigstes Ergebnis der Untersuchungen zu Ethen auf Si(001) ist allerdings die – im Vergleich zur Adsorption auf der sauberen Oberfläche – deutlich erhöhte platzspezifische Reaktivität von Ethen an lokal gestörten Konfigurationen des voradsorbierten Wasserstoffs hervorzuheben. Durch diese Experimente konnte somit erfolgreich gezeigt werden, dass es auch im Fall einer nicht-dissoziativen Adsorption eines organischen Moleküls auf Si(001) prinzipiell möglich ist, das Adsorptionsverhalten durch lokale Störungen stark zu beeinflussen beziehungsweise zu steuern. Die beobachteten Effekte können durch die Adsorption des Ethens über einen mobilen Precursorzustand erklärt werden, was durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt wurde. Innerhalb eines Precursor-Modells konnten weitergehende Simulationen auch die experimentell beobachteten Adsorbatverteilungen des Ethens auf der sauberen Si(001)-Oberfläche von kleinen bis maximalen Bedeckungen von einer Monolage zufriedenstellend beschreiben. Insgesamt konnte somit in dieser Arbeit ein schlüssiges neues Gesamtbild der Adsorption von Ethen auf der sauberen Si(001)-Oberfläche entwickelt werden.



Cycloalkine sind cyclische Kohlenwasserstoffe, die sich durch eine Dreifachbindung und eine damit zusammenhängende starke Verspannung des Molekülrings auszeichnen. Der Einfluss dieser Kombination aus Dreifachbindung und zusätzlicher Ringspannung auf den Adsorptionsmechanismus wurde in dieser Arbeit am Beispiel von Cyclooctin untersucht. Als wichtigstes Ergebnis kann zunächst festgehalten werden, dass sich bei der Adsorption von Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche in Raumtemperatur- und Tieftemperaturexperimenten im Wesentlichen das gleiche Adsorptionsverhalten beobachten lässt, im Gegensatz zu vielen anderen untersuchten Molekülen. Diese Beobachtung deutet auf einen direkten (barrierelosen) Adsorptionspfad ohne Precursorzustand hin. Ferner konnte gezeigt werden, dass Cyclooctin von kleinen bis zu fast vollständigen und wohlgeordneten Bedeckungen mit hoher Reaktivität auf der Si(001)-Oberfläche adsorbiert. Cyclooctin zeigt dabei primär zwei unterschiedliche Adsorptionsgeometrien, die symmetrisch zu einem Dimer beziehungsweise zu zwei Dimeren sind. Dies führt entlang der Dimerreihe zu wechselnden Molekülabständen von 1.5- beziehungsweise 2-fachen Dimerabständen. In guter Übereinstimmung von Experiment und ebenfalls durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen konnte die Maximalbedeckung des Cyclooctins zu  $\Theta \approx 0.58$  ML bestimmt werden. In Experimenten an wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberflächen konnte keine erhöhte platzspezifische Reaktivität an lokal gestörten Adsorptionsplätzen festgestellt werden. Diese Beobachtung untermauert das Vorliegen eines direkten Adsorptionsmechanismus, wodurch sich Cyclooctin sehr wahrscheinlich durch eine, verglichen mit anderen Molekülen, erhöhte chemische Selektivität für die Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche auszeichnet. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit gilt Cyclooctin im Zusammenhang der Funktionalisierung von Halbleitern daher als vielversprechender Kandidat für den Übergang von einer Halbleiteroberfläche zu einer organischen Multilage.

Die Untersuchungen zur Adsorption von Tetrahydrofuran auf der Si(001)-Oberfläche sollten unter anderem der Frage nach möglichen Reaktionen eines Lösungsmittels mit der Halbleiteroberfläche nachgehen. Trotz der Reaktionsträgheit von Tetrahydrofuran in der flüssigen Phase konnte eine unerwartete und erstaunlich komplexe Oberflächenchemie des Tetrahydrofurans auf der Si(001)-Oberfläche festgestellt werden. So werden bei unterschiedlichen Proben-temperaturen grundverschiedene Adsorptionsgeometrien und außerdem eine vielschichtige Umordnung nach dem Tempern auf höhere Temperaturen beobachtet. Bei tiefen Temperaturen deuten die Ergebnisse auf einen dativ-gebundenen, metastabilen Zwischenzustand hin, der sich durch thermische Anregung irreversibel in die bei Raumtemperaturexperimenten beobachtete Adsorptionsgeometrie umwandeln lässt. Tempern der mit Tetrahydrofuran bedeckten Si(001)-Oberfläche auf Temperaturen von 700 K führt zu einer Reihe von unterschiedlichen Konfigurationen, die auf eine Zerlegung des Moleküls und insbesondere den Einbau von Sauerstoff in das Siliziumsubstrat hindeuten. Die bei thermischer Anregung beobachtete Umwandlung der Tieftemperatur-Konfiguration in die Raumtemperatur-Konfiguration kann auch durch den Tunnelprozess selbst, das heißt spitzeninduziert, hervorgerufen werden. Diese Effekte wurden eingehend untersucht und konnten auf eine elektronische Anregung zurückgeführt werden.

## 8. Summary

The site-selective reactivity of three prototypic organic molecules (ethylene, cyclooctyne and tetrahydrofuran) on a Si(001) surface was studied by means of scanning tunneling microscopy (STM). This technique permits the real-space study of clean and adsorbate covered surfaces with atomic resolution; detailed information on adsorbate geometry was obtained with respect to the underlying substrate structure. As a local probe, STM furthermore allows to distinguish between different adsorption geometries of one and the same adsorbate on the surface which may occur with varying frequency due to different site-selective reactivities. By means of careful coverage dependent measurements, the reactivity of different adsorption sites was deduced for all three molecules. Details of the adsorption mechanisms were accessible by varying the surface temperature during adsorption. Precoverage of atomic hydrogen leads to locally distorted configurations on the surface. The site-selective reactivity of these configurations for the respective molecules was studied in order to get deeper insight into the adsorption mechanism of the adsorbates.

Ethylene is the smallest unsaturated organic molecule. The adsorption of ethylene on Si(001) surfaces has been studied extensively over the last years. It is well established that ethylene adsorbs non-dissociatively on one silicon dimer. In the present study, a second adsorption geometry was identified with an ethylene molecule adsorbed on two dimers. Although this second reaction path exhibits much lower reactivity on the clean Si(001) surface, nearly 20 % of the molecules adsorb via this two-dimer pathway at high ethylene coverage. Preadsorption of atomic hydrogen is found to increase the site-selective reactivity of ethylene at locally distorted dangling bond configurations in comparison to the clean surface. Thus, also in the case of non-dissociative adsorption of an organic molecule, the site-selective reactivity can be controlled by changing the local electronic structure. This can be explained by a precursor mediated chemisorption process which was corroborated by means of Monte Carlo simulations. In the framework of this precursor model, the adsorbate distributions for different coverages were simulated and good agreement with the experimental results was obtained. In summary, a conclusive and advanced understanding of the adsorption process of ethylene on Si(001) has been achieved.

Cycloalkynes are cyclic hydrocarbons with one triple bond leading to high ringstrain, especially in the case of smaller rings. The influence of these characteristics on the adsorption mechanism was studied for the adsorption of cyclooctyne on Si(001). Interestingly, the same adsorption behavior was found at low and at room temperatures, in contrast to most other organic adsorbates. This observation indicates a direct (barrierless) adsorption pathway. Two adsorption geometries were identified with the molecule situated symmetrically above one and two surface dimers, respectively. This leads to varying nearest neighbor distances of the adsorbed molecules of 1.5 and 2 dimer distances. At high coverage, cyclooctyne

forms a well-ordered first layer on Si(001). Both the experimental results and Monte Carlo simulations yield a maximum coverage of  $\Theta \approx 0.58$  ML. Preadsorption of atomic hydrogen does not influence the site-selective reactivity of cyclooctyne at locally distorted dangling bond configurations. This result supports the interpretation of a direct adsorption mechanism. Based on these results, cyclooctyne is likely to show a higher chemical selectivity for the reaction with Si(001) than other molecules. As a consequence, cyclooctyne is a promising candidate for the synthesis of semiconductor-organic interfaces.

The adsorption of tetrahydrofuran on Si(001) was studied in order to investigate possible reactions of organic solvents with semiconductor surfaces. Despite of the inert behavior of tetrahydrofuran in the liquid phase, an unexpectedly rich surface chemistry of tetrahydrofuran on Si(001) was observed. Entirely different adsorption geometries were identified at low temperature and at room temperature. Furthermore, at elevated surface temperatures, a complex reorganization occurs. The adsorption geometry at low temperature is likely to be a dative-bonded intermediate state. An irreversible conversion into the room temperature configuration is possible by thermal excitation of the low-temperature configuration. Further heating of the tetrahydrofuran covered surface to temperatures above room temperature leads to several new configurations which indicate decomposition of the molecule and in particular the insertion of oxygen into the substrate. In addition to the thermal excitation, a tip-induced conversion from the low temperature configuration into the room temperature adsorption geometry was identified at low temperature. Based on detailed investigations of its voltage and current dependence, this effect could be attributed to an electronic excitation.

## A. Downhill Simplex Algorithmus

Um in der Simulation zur Adsorption von Ethen die Minimierung des Gesamtfehlers möglichst effizient zu lösen, wurde die mehrdimensionale „Downhill Simplex Methode“ nach Nelder und Mead an das Problem angepasst [180, 181]. Der *Simplex* ist dabei eine geometrische Figur, die bei  $N$  Fitvariablen durch  $N+1$  Punkte mit jeweils  $N$  Koordinaten definiert wird. Für einen selbst zu wählenden Startsimplex wird dabei zunächst für jeden Punkt die Simulation durchgeführt und der Gesamtfehler bestimmt. Danach wird der schlechteste der  $N+1$  Punkte am Schwerpunkt aller anderen Punkte gespiegelt. Sollte der Gesamtfehler der Simulation des gespiegelten Punktes besser sein als der bisher beste Punkt, wird zusätzlich getestet, ob es bei *Expansion* der Spiegelung um die doppelte Distanz zu einer weiteren Verbesserung kommt. Der bessere von beiden Punkten ersetzt nun den bisher schlechtesten Punkt. Führt die Spiegelung allerdings nicht zu einem neuen besten Punkt, wird zunächst getestet, ob dieser wenigstens besser als einer der anderen bisherigen Punkte ist. Falls dies der Fall ist, wird der schlechteste Punkt durch diesen etwas besseren Punkt ersetzt. Sollte der gespiegelte Punkt allerdings nur besser als der schlechteste Punkt sein (beziehungsweise sogar schlechter), wird zusätzlich getestet, ob der Punkt, der auf halber Strecke zwischen dem gespiegelten (beziehungsweise dem ursprünglichen) Punkt und dem Schwerpunkt der drei besten Punkte liegt, wenigstens besser ist als der bisher schlechteste Punkt, und falls ja, von ihm abgelöst (*Kontraktion*). Falls auch dieser Punkt nicht besser ist – das heißt, keiner der neu berechneten Punkte ist besser als der bisherige Ausgangssimplex – muss eine sinnvolle Notmaßnahme ergriffen werden. In dieser Arbeit wurde in einem solchen Fall der beste Punkt beibehalten und für die anderen Punkte eine Mittelung ihrer bisherigen Koordinaten mit den Koordinaten des besten Punktes durchgeführt. Danach wurde diese Prozedur solange wiederholt bis ein Konvergenzkriterium eintritt, welches die Iteration unterbricht.





## B. Tabellen zur Simulation der Cyclooctinadsorption

Kettenlänge	statistische Sim.		nicht-statistische Sim.		Experiment	
	1.5-fach	2-fach	1.5-fach	2-fach	1.5-fach	2-fach
1	524.5		380.7		406	
2	47.8	123.9	151.2	53.6	127	68
3	7.5	28.8	51.2	2.6	31	15
4	0.4	6.7	12.3	0.1	8	6
5	-	1.6	3.5	-	3	-
6	-	0.4	0.9	-	1	-
7	-	0.1	0.3	-	-	-
8	-	-	0.1	-	-	-

**Tabelle B.1.:** Vergleich der Häufigkeiten von Ketten einer bestimmten Molekülanzahl der beiden Simulationsansätze mit dem Experiment bei einer Bedeckung mit 0.2 ML Cyclooctin. Ketten mit nur 1.5-fachen und nur 2-fachen Dimerabständen werden separat verglichen. In der ersten Zeile sind die Zahlen einzelner Moleküle angegeben. Es wurde jeweils ermittelt, wie oft ein Molekül gleichzeitig Kettenende und Kettenanfang der beiden Kettentypen ist. Dies trat in der statistischen Simulation im Schnitt in 28.4, in der nicht-statistischen Simulation in 38.4 und im Experiment in 26 Fällen auf. Gestrichene Simulationswerte (-) sind kleiner als 0.05.

B. Tabellen zur Simulation der Cyclooctinadsorption

---

Kettenlänge	statistische Sim.		nicht-statistische Sim.		Experiment	
	1.5-fach	2-fach	1.5-fach	2-fach	1.5-fach	2-fach
1	32.8		33.6		6	
2	38.7	60.8	61.9	68.8	65	68
3	59.0	33.2	47.1	5.5	13	18
4	6.5	19.2	26.5	0.5	22	15
5	9.7	11.5	17.1	-	11	8
6	1.1	6.7	9.3	-	5	1
7	1.7	4.0	6.1	-	6	2
8	0.2	2.3	3.3	-	5	-
9	0.3	1.4	2.2	-	3	-
10	-	0.8	1.1	-	1	-
11	-	0.5	0.8	-	3	-
12	-	0.3	0.4	-	2	-
13	-	0.2	0.3	-	-	-
14	-	0.1	0.2	-	1	-
15	-	-	0.1	-	-	-
16	-	-	0.1	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	1	-

**Tabelle B.2.:** Vergleich der Häufigkeiten von Ketten einer bestimmten Molekülanzahl der beiden Simulationsansätze mit dem Experiment bei einer Bedeckung mit 0.51 ML Cyclooctin. Ketten mit nur 1.5-fachen und nur 2-fachen Dimerabständen werden separat verglichen. In der ersten Zeile sind die Zahlen einzelner Moleküle angegeben. Es wurde jeweils ermittelt, wie oft ein Molekül gleichzeitig Kettenende und Kettenanfang der beiden Kettentypen ist. Dies trat in der statistischen Simulation im Schnitt in 159.1, in der nicht-statistischen Simulation in 120.7 und im Experiment in 171 Fällen auf. Gestrichene Simulationswerte (-) sind kleiner als 0.05.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. S. Tanenbaum, *Computerarchitektur*, 5th ed. (Pearson Studium, München, 2006).
- [2] *The International Technology Roadmap for Semiconductors - Executive Summary*, (2011).
- [3] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, and J. R. Heath, *Whence molecular electronics?*, *Science* **306**, 2055 (2004).
- [4] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors*, *Nature* **417**, 722 (2002).
- [5] J. T. Yates, *A new opportunity in silicon-based microelectronics*, *Science* **279**, 335 (1998).
- [6] M. A. Filler and S. F. Bent, *The surface as molecular reagent: Organic chemistry at the semiconductor interface*, *Prog. Surf. Sci.* **73**, 1 (2003).
- [7] T. R. Leftwich and A. V. Teplyakov, *Chemical manipulation of multifunctional hydrocarbons on silicon surfaces*, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 1 (2008).
- [8] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, and T. B. Bright, *Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces*, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 249 (1986).
- [9] P. Dumas, Y. J. Chabal, and P. Jakob, *Morphology of hydrogen-terminated Si(111) and Si(100) surfaces upon etching in HF and buffered-HF solutions*, *Surf. Sci.* **269-270**, 867 (1992).
- [10] J. M. Schmeltzer, L. A. Porter Jr., M. P. Stewart, and J. M. Buriak, *Hydride abstraction initiated hydrosilylation of terminal alkenes and alkynes on porous silicon*, *Langmuir* **18**, 2971 (2002).
- [11] S. S. S. Vegunta, J. N. Ngunjiri, and J. C. Flake, *Electrochemical and thermal grafting of alkyl grignard reagents onto (100) silicon surfaces*, *Langmuir* **25**, 12750 (2009).
- [12] T. D. Wickard, E. Nelsen, N. Madaan, N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, R. C. Davis, and M. R. Linford, *Attachment of polybutadienes to hydrogen-terminated silicon and post-derivatization of the adsorbed species*, *Langmuir* **26**, 1923 (2010).

- [13] B. Mudryk and T. Cohen, *Synthetically useful dianions via reductive lithiation of tetrahydrofurans by aromatic radical anions*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 1866 (1991).
- [14] M. Dürr and U. Höfer, *Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces*, Surf. Sci. Rep. **61**, 465 (2006).
- [15] D. Heber, P. Rösner, and W. Tochtermann, *Cyclooctyne and 4-cyclooctyn-1-ol – Versatile building blocks in organic synthesis*, European Journal of Organic Chemistry **2005**, 4231 (2005).
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [17] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [18] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*, 2nd ed. (Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 2000).
- [19] *Springer Handbook of Nanotechnology*, edited by B. Bhushan (Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 2010).
- [20] R. J. Hamers, *Atomic-resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscope*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989).
- [21] R. M. Feenstra, *Scanning tunneling spectroscopy*, Surf. Sci. **299/300**, 965 (1994).
- [22] H. Neddermeyer, *Scanning tunnelling microscopy of semiconductor surfaces*, Rep. Prog. Phys. **59**, 701 (1996).
- [23] F. Besenbacher, *Scanning tunnelling microscopy studies of metal surfaces*, Rep. Prog. Phys. **59**, 1737 (1996).
- [24] J. Kubby and J. J. Boland, *Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces*, Surf. Sci. Rep. **26**, 61 (1996).
- [25] W. Ho, *Single-molecule chemistry*, J. Chem. Phys. **117**, 11033 (2002).
- [26] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, New York - Oxford, 1993).
- [27] J. Bardeen, *Tunnelling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [28] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [29] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

- 
- [30] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen, *Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite*, Phys. Rev. B **31**, 2602 (1985).
- [31] N. D. Lang, *Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [32] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, *Tunneling spectroscopy of the Si(111)  $2 \times 1$  surface*, Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [33] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [34] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon*, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
- [35] Y. Wang, M. Shi, and J. W. Rabalais, *Structure of the Si(100) surface in the clean  $(2 \times 1)$ ,  $(2 \times 1)$ -H monohydride,  $(1 \times 1)$ -H dihydride, and  $(4 \times 4)$ -H phases*, Phys. Rev. B **48**, 1678 (1993).
- [36] P. Krüger and J. Pollmann, *Dimer reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [37] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, and W. Moritz, *Surface atomic geometry of Si(001)- $(2 \times 1)$ : A low-energy electron-diffraction structure analysis*, Phys. Rev. B **55**, 4731 (1997).
- [38] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and S. A. Flodström, *Experimental studies of the dangling- and dimer-bond-related surface electron bands on Si(100)  $(2 \times 1)$* , Phys. Rev. B **24**, 4684 (1981).
- [39] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, and G. V. Hansson, *Surface-state band-structure of the Si(100)  $2 \times 1$  surface studied with polarization-dependent angle-resolved photoemission on single-domain surfaces*, Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- [40] L. S. O. Johansson and B. Reihl, *Unoccupied surface-state bands on the single-domain Si(100)  $2 \times 1$  surface*, Surf. Sci. **269/270**, 810 (1992).
- [41] E. L. Bullock, R. Gunella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, C. R. Natoli, and L. S. O. Johansson, *Surface core-level photoelectron diffraction from Si dimers at the Si(001)- $(2 \times 1)$  surface*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2756 (1995).
- [42] J. Dabrowski and M. Scheffler, *Self-consistent study of the electronic and structural-properties of the clean Si(001)- $(2 \times 1)$  surface*, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 15 (1992).
- [43] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Si(001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- [44] R. A. Wolkow, *Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low-temperature*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).



- [45] P. C. Weakliem, W. Smith, and E. A. Carter, *Subpicosecond interconversion of buckled and symmetric dimers on Si(100)*, Surf. Sci. **232**, L219 (1990).
- [46] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata, *Order-disorder transition on Si(001):  $c(4 \times 2)$  to  $(2 \times 1)$* , Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [47] D. J. Chadi, *Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1691 (1987).
- [48] R. A. Wolkow, *Controlled molecular adsorption on silicon: Laying a foundation for molecular devices*, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 413 (1999).
- [49] J. Yoshinobu, *Physical properties and chemical reactivity of the buckled dimer on Si(100)*, Prog. Surf. Sci. **77**, 37 (2004).
- [50] R. J. Hamers, *Formation and characterization of organic monolayers on semiconductor surfaces*, Annu. Rev. Anal. Chem. **1**, 707 (2008).
- [51] R. Hoffmann and R. B. Woodward, *Selection rules for concerted cycloaddition reactions*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2046 (1965).
- [52] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* (Wiley, New York, 2009).
- [53] L. Clemen, R. M. Wallace, P. A. Taylor, M. J. Dresser, W. J. Choyke, W. H. Weinberg, and J. T. Yates Jr., *Adsorption and thermal behavior of ethylene on Si(100)- $(2 \times 1)$* , Surf. Sci. **268**, 205 (1992).
- [54] Q. Liu and R. Hoffmann, *The bare and acetylene chemisorbed Si(001) surface, and the mechanism of acetylene chemisorption*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 4082 (1995).
- [55] X. Lu, *Diradical mechanism for the  $[2+2]$  cycloaddition of ethylene on Si(100) surface*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 6384 (2003).
- [56] J.-H. Cho and L. Kleinman, *Adsorption kinetics of acetylene and ethylene on Si(001)*, Phys. Rev. B **69**, 075303 (2004).
- [57] X. L. Fan, Y. F. Zhang, W. M. Lau, and Z. F. Liu, *Violation of the symmetry rule for the  $[2+2]$  addition in the chemisorption of  $C_2H_4$  on Si(100)*, Phys. Rev. B **72**, 165305 (2005).
- [58] G. Cantele, F. Trani, D. Ninno, M. Cossi, and V. Barone, *A theoretical study of ethylene, cyclopentene and 1-amino-3-cyclopentene adsorption on the silicon (001) surface*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2349 (2006).
- [59] Q. J. Zhang, X. L. Fan, W. M. Lau, and Z.-F. Liu, *Sublayer Si atoms as reactive centers in the chemisorption on Si(100): Adsorption of  $C_2H_2$  and  $C_2H_4$* , Phys. Rev. B **79**, 195303 (2009).

- 
- [60] X. Cao and R. J. Hamers, *Silicon surfaces as electron acceptors: dative bonding of amines with Si(001) and Si(111) surfaces*, J. Am. Chem. Soc. **123**, 10988 (2001).
- [61] A. J. Fisher, P. E. Blöchl, and G. A. D. Briggs, *Hydrocarbon adsorption on Si(001): When does the Si dimer bond break?*, Surf. Sci. **374**, 298 (1997).
- [62] W. Pan, T. Zhu, and W. Yang, *First-principles study of the structural and electronic properties of ethylene adsorption on Si(100)-(2 × 1) surface*, J. Chem. Phys. **107**, 3981 (1997).
- [63] R. Konečný and D. J. Doren, *Cycloaddition reactions of unsaturated hydrocarbons on the Si(100)-(2 × 1) surface: Theoretical predictions*, Surf. Sci. **417**, 169 (1998).
- [64] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, A. Fink, S. Gokhale, D. Menzel, P. Trischberger, and W. Widdra, *Density functional investigation of the geometric and electronic structure of ethylene adsorbed on Si(001)*, J. Chem. Phys. **108**, 9868 (1998).
- [65] J.-H. Cho, L. Kleinman, C. T. Chan, and K. S. Kim, *First-principles study of the adsorption of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Si(100)*, Phys. Rev. B **63**, 073306 (2001).
- [66] H. S. Lee, C. H. Choi, and M. S. Gordon, *Comparative study of surface cycloadditions of ethylene and 2-butene on the Si(100) - 2 × 1 surface*, J. Phys. Chem. B **109**, 5067 (2005).
- [67] N. A. Besley and A. Noble, *Time-dependent density functional theory study of the X-ray absorption spectroscopy of acetylene, ethylene, and benzene on Si(100)*, J. Phys. Chem. C **111**, 3333 (2007).
- [68] M. Marsili, N. Witkowski, O. Pulci, O. Pluchery, P. L. Silvestrelli, R. Del Sole, and Y. Borenzstein, *Adsorption of small hydrocarbon molecules on Si surfaces: Ethylene on Si(001)*, Phys. Rev. B **77**, 125337 (2008).
- [69] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima, *The adsorbed states of ethylene on Si(100)c(4 × 2), Si(100)(2 × 1), and vicinal Si(100) 9°: Electron energy loss spectroscopy and low-energy electron diffraction studies*, J. Chem. Phys. **87**, 7332 (1987).
- [70] C. C. Cheng, R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke, and J. T. Yates Jr., *Direct determination of absolute monolayer coverages of chemisorbed C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Si(001)*, J. Appl. Phys. **67**, 3693 (1990).
- [71] C. C. Cheng, P. A. Taylor, R. M. Wallace, H. Gutleben, L. Clemen, M. L. Colaianni, P. J. Chen, W. H. Weinberg, W. J. Choyke, and J. T. Yates Jr., *Hydrocarbon surface chemistry on Si(001)*, Thin Solid Films **225**, 196 (1993).

- [72] A. J. Mayne, A. R. Avery, J. Knall, T. S. Jones, G. A. D. Briggs, and W. H. Weinberg, *An STM study of the chemisorption of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Si(001)(2 × 1)*, Surf. Sci. **284**, 247 (1993).
- [73] C. Huang, W. Widdra, and W. H. Weinberg, *Adsorption of ethylene on the Si(100)-(2 × 1) surface*, Surf. Sci. **315**, L953 (1994).
- [74] H. Liu and R. J. Hamers, *Stereoselectivity in molecule-surface reactions: Adsorption of ethylene on the Silicon(001) surface*, J. Am. Chem. Soc. **119**, 7593 (1997).
- [75] F. Rochet, F. Jolly, F. Bournel, G. Dufour, F. Sirotti, and J.-L. Cantin, *Ethylene on Si(001) - 2 × 1 and Si(111) - 7 × 7: X-ray photoemission spectroscopy with synchrotron radiation*, Phys. Rev. B **58**, 11029 (1998).
- [76] F. Matsui, H. W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda, and T. Ohta, *Adsorption of acetylene and ethylene on the Si(001) 2 × 1 surface studied by NEXAFS and UPS*, Surf. Sci. **401**, L413 (1998).
- [77] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch, *One-dimensional delocalized adsorbate Bloch states on a semiconductor surface: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Si(001)-(2 × 1)*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4269 (1998).
- [78] P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, R. Terborg, J. T. Hoeft, M. Polcik, A. M. Bradshaw, M. Carbone, M. N. Piancastelli, R. Zanoni, R. L. Toomes, and D. P. Woodruff, *The dimers stay intact: a quantitative photoelectron study of the adsorption system Si(001)(2 × 1)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*, New J. Phys. **1**, 20.1 (1999).
- [79] S. Xu, M. Keeffe, Y. Yang, C. Chen, M. Yu, G. Lapeyre, E. Rotenberg, J. Denlinger, and J. T. Yates Jr., *Photoelectron diffraction imaging for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> chemisorbed on Si(100) reveals a new bonding configuration*, Phys. Rev. Lett. **84**, 939 (2000).
- [80] A. Fink, W. Widdra, W. Wurth, C. Keller, M. Stichler, A. Achleitner, G. Comelli, S. Lizzit, A. Baraldi, and D. Menzel, *Core-level spectroscopy of hydrocarbons adsorbed on Si(100)-(2 × 1): A systematic comparison*, Phys. Rev. B **64**, 045308 (2001).
- [81] M. Shimomura, M. Munakata, A. Iwasaki, M. Ikeda, T. Abukawa, K. Sato, T. Kawawa, H. Shimizu, N. Nagashima, and S. Kono, *Atomistic morphology and structure of ethylene-chemisorbed Si(001) 2 × 1 surface*, Surf. Sci. **504**, 19 (2002).
- [82] F. Hennies, A. Föhlisch, W. Wurth, N. Witkowski, M. Nagasono, and M. N. Piancastelli, *Fully polarization resolved X-ray absorption spectroscopy of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on single-domain Si(001)-(2 × 1)*, Surf. Sci. **529**, 144 (2003).
- [83] M. Nagao, H. Umeyama, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Akagi, and S. Tsuneyuki, *Precursor mediated cycloaddition reaction of ethylene to the Si(100) c(4 × 2) surface*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 9922 (2004).

- 
- [84] C.-H. Chung, W.-J. Jung, and I.-W. Lyo, *Trapping-mediated chemisorption of ethylene on Si(001)-c(4 × 2)*, Phys. Rev. Lett. **97**, 116102 (2006).
- [85] B. I. Craig, *Comment on „Adsorption of ethylene on the Si(100)-(2 × 1) surface“ by C. Huang, W. Widdra and W. Henry Weinberg*, Surf. Sci. **329**, 293 (1995).
- [86] W. Widdra, C. Huang, and W. H. Weinberg, *Reply to „Comment on „Adsorption of ethylene on the Si(100)-(2 × 1) surface“ by B. I. Craig“*, Surf. Sci. **329**, 295 (1995).
- [87] A. Bondi, *Van der Waals volumes and radii*, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).
- [88] C. S. Carmer, B. Weiner, and M. Frenklach, *Molecular dynamics with combined quantum and empirical potentials: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adsorption on Si(100)*, J. Chem. Phys. **99**, 1356 (1993).
- [89] Y. Morikawa, *Adsorption geometries and vibrational modes of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on the Si(001) surface*, Phys. Rev. B **63**, 033405 (2001).
- [90] W. Kim, H. Kim, G. Lee, Y.-K. Hong, K. Lee, C. Hwang, D.-H. Kim, and J.-Y. Koo, *Initial adsorption configurations of acetylene molecules on the Si(001) surface*, Phys. Rev. B **64**, 193313 (2001).
- [91] S. Mezheny, I. Lyubinetsky, W. J. Choyke, R. A. Wolkow, and J. T. Yates Jr., *Multiple bonding structures of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> chemisorbed on Si(100)*, Chem. Phys. Lett. **344**, 7 (2001).
- [92] F. Wang, D. C. Sorescu, and K. D. Jordan, *Theoretical calculations of voltage-dependent STM images of acetylene on the Si(001) surface*, J. Phys. Chem. B **106**, 1316 (2002).
- [93] P. L. Silvestrelli, O. Pulci, M. Palumbo, R. Del Sole, and F. Ancilotto, *First-principles study of acetylene adsorption on Si(100): The end-bridge structure*, Phys. Rev. B **68**, 235306 (2003).
- [94] R. Di Felice, C. A. Pignedoli, C. M. Bertoni, A. Catellani, P. L. Silvestrelli, C. Sbraccia, F. Ancilotto, M. Palumbo, and O. Pulci, *Ab initio investigation of the adsorption of organic molecules at Si(111) and Si(100) surfaces*, Surf. Sci. **532-535**, 982 (2003).
- [95] T. Mineva, R. Nathaniel, K. L. Kostov, and W. Widdra, *Two bonding configurations of acetylene on Si(001)-(2 × 1): A combined high-resolution electron energy loss spectroscopy and density functional theory study*, J. Chem. Phys. **125**, 194712 (2006).
- [96] N. Takeuchi, *First principles calculations of the adsorption of acetylene on the Si(001) surface at low and full coverage*, Surf. Sci. **601**, 3361 (2007).
- [97] F. A. Asmuruf and N. A. Besley, *Density functional theory study of the near edge X-ray absorption fine structure and infrared spectroscopy of acetylene and benzene on group IV semiconductor surfaces*, Surf. Sci. **603**, 158 (2009).

- [98] P. T. Czekala, H. Lin, W. A. Hofer, and A. Gulans, *Acetylene adsorption on silicon (100)-(4 × 2) revisited*, Surf. Sci. **605**, 1341 (2011).
- [99] P. A. Taylor, R. M. Wallace, C. C. Cheng, W. H. Weinberg, M. J. Dresser, W. J. Choyke, and J. T. Yates Jr., *Adsorption and decomposition of acetylene on Si(100)-(2 × 1)*, J. Am. Chem. Soc. **114**, 6754 (1992).
- [100] L. Li, C. Tindall, O. Takaoka, Y. Hasegawa, and T. Sakurai, *STM study of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adsorption on Si(001)*, Phys. Rev. B **56**, 4648 (1997).
- [101] R. Terborg, P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, J. T. Hoeft, M. Polcik, R. L. Toomes, S. Kulkarni, A. M. Bradshaw, and D. P. Woodruff, *Local adsorption geometry of acetylene on Si(100)(2 × 1)*, Phys. Rev. B **61**, 16697 (2000).
- [102] R. Terborg, M. Polcik, J. T. Hoeft, M. Kittel, D. I. Sayago, R. L. Toomes, and D. P. Woodruff, *Local adsorption geometry of acetylene on Si(100)(2 × 1): Multiple sites and the role of substrate temperature*, Phys. Rev. B **66**, 085333 (2002).
- [103] W. Kim, H. Kim, G. Lee, Y.-K. Hong, S. Lee, and J.-Y. Koo, *Empty-state scanning tunneling microscopy image of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on Si(001) – new evidence for paired end-bridge di-σ configuration*, Surf. Sci. **538**, L477 (2003).
- [104] A. Pietzsch, F. Hennies, A. Föhlich, W. Wurth, M. Nagasono, N. Witkowski, and M. N. Piancastelli, *Adsorption geometry of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on the single-domain Si(001)-(2 × 1) surface: Fully polarization resolved NEXAFS*, Surf. Sci. **562**, 65 (2004).
- [105] C. Mui, G. T. Wang, S. F. Bent, and C. B. Musgrave, *Reactions of methylamines at the Si(100)-2 × 1 surface*, J. Chem. Phys. **114**, 10170 (2001).
- [106] C. Mui, J. H. Han, G. T. Wang, C. B. Musgrave, and S. F. Bent, *Proton transfer reactions on semiconductor surfaces*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 4027 (2002).
- [107] M. Z. Hossain, S. Machida, M. Nagao, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Highly selective surface Lewis acid-base reaction: Trimethylamine on Si(100) c(4 × 2)*, J. Phys. Chem. B **108**, 4737 (2004).
- [108] M. Z. Hossain, S. Machida, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Purely site-specific chemisorption and conformation of trimethylamine on Si(100) c(4 × 2)*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 9252 (2003).
- [109] R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, and B. J. Mallon, *Heats of hydrogenation. IX. Cyclic acetylenes and some miscellaneous olefins*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 790 (1973).
- [110] H. Detert and H. Meier, *Chemical and spectroscopical properties of medium sized trans- and cis-bicyclo[n.1.0]alk-2-yne*s, Liebigs Ann./Recueil 1565 (1997).



- 
- [111] G. Wittig and A. Krebs, *Zur Existenz niedergliedriger Cycloalkine, I*, *Chemische Berichte* **94**, 3260 (1961).
- [112] J. J. Boland, *Scanning tunneling microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces*, *Adv. Phys.* **42**, 129 (1993).
- [113] U. Höfer, *Nonlinear optical investigations of the dynamics of hydrogen interaction with silicon surfaces*, *Appl. Phys. A* **63**, 533 (1996).
- [114] A. Namiki, *Desorption related to adsorption of hydrogen via detailed balance on the Si(100) surfaces*, *Prog. Surf. Sci.* **81**, 337 (2006).
- [115] M. Dürr and U. Höfer, *Hydrogen diffusion on silicon surfaces*, *Prog. Surf. Sci.* (submitted) (2012).
- [116] H. Ibach and J. E. Rowe, *Hydrogen adsorption and surface structures of silicon*, *Surf. Sci.* **43**, 481 (1974).
- [117] T. Sakurai and H. D. Hagstrum, *Interplay of the monohydride phase and a newly discovered dihydride phase in chemisorption of H on Si(100)  $2 \times 1$* , *Phys. Rev. B* **14**, 1593 (1976).
- [118] Y. J. Chabal and K. Raghavachari, *Surface infrared study of Si(100)-(2  $\times$  1) H*, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 282 (1984).
- [119] Y. J. Chabal and K. Raghavachari, *New ordered structure for the H-saturated Si(100) surface: The (3  $\times$  1) phase*, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1055 (1985).
- [120] Y. J. Chabal, A. L. Harris, K. Raghavachari, and J. C. Tully, *Infrared-spectroscopy of H-terminated silicon surfaces*, *Int. J. Mod. Phys. B* **7**, 1031 (1993).
- [121] P. Kratzer, B. Hammer, and J. K. Nørskov, *The coupling between adsorption dynamics and the surface structure: H<sub>2</sub> on Si(100)*, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 645 (1994).
- [122] P. Nachtigall, K. D. Jordan, and C. Sosa, *Theoretical study of the mechanism of recombinative hydrogen desorption from the monohydride phase of Si(100): The role of defect migration*, *J. Chem. Phys.* **101**, 8073 (1994).
- [123] U. Höfer, L. P. Li, and T. F. Heinz, *Desorption of hydrogen from Si(100)  $2 \times 1$  at low coverages: The influence of  $\pi$ -bonded dimers on the kinetics*, *Phys. Rev. B* **45**, 9485 (1992).
- [124] M. P. D'Evelyn, Y. L. Yang, and L. F. Suctu,  *$\pi$ -bonded dimers, preferential pairing, and first-order desorption kinetics of hydrogen on Si(100)-(2  $\times$  1)*, *J. Chem. Phys.* **96**, 852 (1992).
- [125] A. Vittadini, A. Selloni, and M. Casarin, *Pairing of hydrogen atoms on the Si(100)- $2 \times 1$  surface: The role of interactions among dimers*, *Phys. Rev. B* **49**, 11191 (1994).

- [126] J. E. Northrup, *Theoretical studies of arsine adsorption on Si(100)*, Phys. Rev. B **51**, 2218 (1995).
- [127] Z. H. Hu, A. Biedermann, E. Knoesel, and T. F. Heinz, *Quantitative study of adsorbate-adsorbate interactions of hydrogen on the Si(100) surface*, Phys. Rev. B **68**, 155418 (2003).
- [128] C. H. Schwalb, M. Lawrenz, M. Dürr, and U. Höfer, *Real-space investigation of fast diffusion processes of hydrogen on Si(001) by combination of nanosecond laser heating and STM*, Phys. Rev. B **75**, 85439 (2007).
- [129] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, C. M. Goringe, K. Miki, and G. A. D. Briggs, *Hydrogen diffusion on Si(100)*, Phys. Rev. B **54**, 14153 (1996).
- [130] M. McEllistrem, M. Allgeier, and J. J. Boland, *Dangling bond dynamics on the silicon (100) -  $2 \times 1$  surface: Dissociation, diffusion, and recombination*, Science **279**, 545 (1998).
- [131] A. Biedermann, E. Knoesel, Z. Hu, and T. F. Heinz, *Dissociative adsorption of  $H_2$  on Si(100) induced by atomic H*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1810 (1999).
- [132] P. Bratu, K. L. Kompa, and U. Höfer, *Optical second-harmonic investigations of  $H_2$  and  $D_2$  adsorption on Si(100)  $2 \times 1$ : The surface temperature dependence of the sticking coefficient*, Chem. Phys. Lett. **251**, 1 (1996).
- [133] P. Bratu, W. Brenig, A. Groß, M. Hartmann, U. Höfer, P. Kratzer, and R. Russ, *Reaction dynamics of molecular hydrogen on silicon surfaces*, Phys. Rev. B **54**, 5978 (1996).
- [134] M. Dürr, M. B. Raschke, and U. Höfer, *Effect of beam energy and surface temperature on the dissociative adsorption of  $H_2$  on Si(001)*, J. Chem. Phys. **111**, 10411 (1999).
- [135] M. Dürr, Z. Hu, A. Biedermann, U. Höfer, and T. F. Heinz, *Real-space study of the pathway for dissociative adsorption of  $H_2$  on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. **88**, 46104 (2002).
- [136] W. Brenig, A. Gross, and R. Russ, *Detailed balance and phonon assisted sticking in adsorption and desorption of  $H_2$ /Si*, Z. Phys. B **96**, 231 (1994).
- [137] K. W. Kolasinski, W. Nessler, A. de Meijere, and E. Hasselbrink, *Hydrogen adsorption on and desorption from Si: Considerations on the applicability of detailed balance*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1356 (1994).
- [138] T. Matsuno, T. Niida, H. Tsurumaki, and A. Namiki, *Coverage dependent desorption dynamics of deuterium on Si(100) surfaces: Interpretation with a diffusion-promoted desorption model*, J. Chem. Phys. **122**, 024702 (2005).

- 
- [139] P. Kratzer, E. Pehlke, M. Scheffler, M. B. Raschke, and U. Höfer, *Highly site-specific H<sub>2</sub> adsorption on vicinal Si(001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5596 (1998).
- [140] M. Dürr, M. B. Raschke, E. Pehlke, and U. Höfer, *Structure sensitive reaction channels of molecular hydrogen on silicon surfaces*, Phys. Rev. Lett. **86**, 123 (2001).
- [141] E. Pehlke, *Highly reactive dissociative adsorption of hydrogen molecules on partially H-covered Si(001) surfaces: A density-functional study*, Phys. Rev. B **62**, 12932 (2000).
- [142] D. X. Chen and J. J. Boland, *Chemisorption-induced disruption of surface electronic structure: Hydrogen adsorption on the Si(100) - 2 × 1 surface*, Phys. Rev. B **65**, 165336 (2002).
- [143] G. Mette, *Aufbau eines Experiments zur Rastertunnelspektroskopie und erste Messungen auf der Si(001)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [144] L. Brandsma and H. D. Verkruijsse, *Improved synthesis of cyclooctyne*, Synthesis 290 (1978).
- [145] *Instruction manual UHV-24 ionization gauge* (Varian, Inc., Lexington, 2004).
- [146] R. L. Summers, *NASA Technical Note TND-5285* (National Aeronautics and Space Administration, Washington (DC), 1969).
- [147] J. E. Bartmess and R. M. Georgiadis, *Empirical methods for determination of ionization gauge relative sensitivities for different gases*, Vacuum **33**, 149 (1983).
- [148] <http://www.chemicalize.org/structure/#!mol=Cyclooctyne&source>, Abruf: 16.06.2012.
- [149] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.120907.html>, Abruf: 19.06.2012.
- [150] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 1996).
- [151] K. J. Miller and J. A. Savchik, *A new empirical method to calculate average molecular polarizabilities*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7206 (1979).
- [152] D. A. King and M. G. Wells, *Molecular beam investigation of adsorption kinetics on bulk metal targets: Nitrogen on tungsten*, Surf. Sci. **29**, 454 (1972).
- [153] K. Fujiwara, *Localized bond model for H<sub>2</sub>O chemisorption on silicon surfaces*, Surf. Sci. **108**, 124 (1981).
- [154] H. Ibach, H. Wagner, and D. Bruchmann, *Dissociative chemisorption of H<sub>2</sub>O on Si(100) and Si(111) - A vibrational study*, Solid State Commun. **42**, 457 (1982).
- [155] Y. J. Chabal and S. B. Christman, *Evidence of dissociation of water on the Si(100) 2 × 1 surface*, Phys. Rev. B **29**, 6974 (1984).

- [156] D. Schmeisser, *A comparative study of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption on Si(100)*, Surf. Sci. **137**, 197 (1984).
- [157] E. Schröder-Bergen and W. Ranke, *The structure-sensitive adsorption of H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S on flat and stepped Si(001) surfaces*, Surf. Sci. **236**, 103 (1990).
- [158] M. Chander, Y. Z. Li, J. C. Patrin, and J. H. Weaver, *Si(100)-(2 × 1) surface defects and dissociative and nondissociative adsorption of H<sub>2</sub>O studied with scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B **48**, 2493 (1993).
- [159] M. Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Model for C defect on Si(100): The dissociative adsorption of a single water molecule on two adjacent dimers*, Phys. Rev. B **67**, 153307 (2003).
- [160] M. C. Flowers, N. B. H. Jonathan, A. Morris, and S. Wright, *The adsorption and reactions of water on Si(100) - 2 × 1 and Si(111) - 7 × 7 surfaces*, Surf. Sci. **351**, 87 (1996).
- [161] O. Warschkow, S. R. Schofield, N. A. Marks, M. W. Radny, P. V. Smith, and D. R. McKenzie, *Water on silicon (001): C defects and initial steps of surface oxidation*, Phys. Rev. B **77**, 201305(R) (2008).
- [162] S.-Y. Yu, H. Kim, and J.-Y. Koo, *Extrinsic nature of point defects on the Si(001) surface: Dissociated water molecules*, Phys. Rev. Lett. **100**, 036107 (2008).
- [163] D. Schmeisser, F. J. Himpsel, and G. Hollinger, *Chemisorption of H<sub>2</sub>O on Si(100)*, Phys. Rev. B **27**, 7813 (1983).
- [164] S. Okano and A. Oshiyama, *A new alternative model of type-C defects on Si(100) surfaces*, Surf. Sci. **554**, 272 (2004).
- [165] J.-Y. Lee and J.-H. Cho, *Two dissociation pathways of water and ammonia on the Si(001) surface*, J. Phys. Chem. B **110**, 18455 (2006).
- [166] R. J. Hamers and U. K. Köhler, *Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2854 (1989).
- [167] M. Nishizawa, T. Yasuda, S. Yamasaki, K. Miki, M. Shinohara, N. Kamakura, Y. Kimura, and M. Niwano, *Origin of type-C defects on the Si(100)-(2 × 1) surface*, Phys. Rev. B **65**, 161302(R) (2002).
- [168] M. A. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer, *Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)*, J. Chem. Phys. **136**, 144703 (2012).
- [169] K. L. Kostov, R. Nathaniel, T. Mineva, and W. Widdra, *Vibrational characterization of ethylene adsorption and its thermal evolution on Si(001)-(2 × 1): Identification of majority and minority species*, J. Chem. Phys. **133**, 054705 (2010).

- 
- [170] K. R. Harikumar, J. C. Polanyi, A. Zabet-Khosousi, P. Czekala, H. Lin, and W. A. Hofer, *Directed long-range molecular migration energized by surface reaction*, *Nature Chem.* **3**, 400 (2011).
- [171] E. J. Buehler and J. J. Boland, *Dimer preparation that mimics the transition state for the adsorption of  $H_2$  on the  $Si(100) - 2 \times 1$  surface*, *Science* **290**, 506 (2000).
- [172] P. Kisliuk, *The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids*, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95 (1957).
- [173] G. Ehrlich, *Interaction of nitrogen with a tungsten surface*, *J. Phys. Chem.* **60**, 1388 (1956).
- [174] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science - An Introduction* (Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 2003).
- [175] D. J. Doren and J. C. Tully, *Precursor-mediated adsorption and desorption: A theoretical analysis*, *Langmuir* **4**, 256 (1988).
- [176] E. S. Hood, B. H. Toby, and W. H. Weinberg, *Precursor-mediated molecular chemisorption and thermal desorption: The interrelationships among energetics, kinetics, and adsorbate lattice structure*, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2437 (1985).
- [177] D. J. Doren and J. C. Tully, *Dynamics of precursor-mediated chemisorption*, *J. Chem. Phys.* **94**, 8428 (1991).
- [178] F. D. Jong and A. P. J. Jansen, *Molecular dynamics simulations of adsorption and diffusion of Xe on bare and Xe covered Pt(111)*, *Surf. Sci.* **317**, 1 (1994).
- [179] M. Izawa and T. Kumihashi, *Surface migration as a determinate factor of the sticking coefficient derived from the chemisorption model*, *J. Chem. Phys.* **103**, 9418 (1995).
- [180] J. A. Nelder and R. Mead, *A simplex method for function minimization*, *The Computer Journal* **7**, 308 (1965).
- [181] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [182] A. J. Mayne, C. M. Goringe, C. W. Smith, and G. A. D. Briggs, *Statistical analysis of adsorbates*, *Surf. Sci.* **348**, 209 (1996).
- [183] G. Mette, C. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer, *Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered  $Si(001)$* , **483**, 209 (2009).
- [184] D. E. Barlow, S. C. Erwin, A. R. Laracuenta, J. N. Russell, and L. J. Whitman, *Site-specific chemistry of ethylene on  $Si(114)-(2 \times 1)$* , *J. Phys. Chem. C* **112**, 3349 (2008).



- [185] L. J. Lauhon and W. Ho, *Single molecule thermal rotation and diffusion: Acetylene on Cu(001)*, J. Chem. Phys. **111**, 5633 (1999).
- [186] B. S. Swartzentruber, *Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **76**, 459 (1996).
- [187] K.-Y. Kim, J.-H. Kim, J.-H. Cho, L. Kleinman, and H. Kang, *Adsorption structure of 2-butyne on Si(100)-(2 × 1)*, J. Chem. Phys. **118**, 6083 (2003).
- [188] F. Bournel, J.-J. Gallet, F. Rochet, J. Fujii, and G. Panaccione, *Adsorption of 2-butyne on Si(001) at room temperature: A valence band photoemission study*, Surf. Sci. **601**, 3750 (2007).
- [189] R. J. Hamers, J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and J. Shan, *Formation of ordered, anisotropic organic monolayers on the Si(001) surface*, J. Phys. Chem. B **101**, 1489 (1997).
- [190] D. F. Padowitz and R. J. Hamers, *Voltage-dependent STM images of covalently bound molecules on Si(100)*, J. Phys. Chem. B **102**, 8541 (1998).
- [191] J.-H. Cho and L. Kleinman, *Adsorption of cyclopentene on the Si(001) surface: A first-principles study*, Phys. Rev. B **64**, 235420 (2001).
- [192] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers, *Cycloaddition chemistry of 1,3-Dienes on the Silicon(001) surface: Competition between [4+2] and [2+2] reactions*, J. Phys. Chem. B **102**, 6873 (1998).
- [193] K. Hamaguchi, S. Machida, M. Nagao, F. Yasui, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, H. S. Kato, H. Okuyama, M. Kawai, T. Sato, and I. Masashi, *Bonding and structure of 1,4-cyclohexadiene chemisorbed on Si(100)(2 × 1)*, J. Phys. Chem. B **105**, 3718 (2001).
- [194] J.-H. Cho, D.-H. Oh, K. S. Kim, and L. Kleinman, *Adsorption structure of 1,4-cyclohexadiene on Si(001)*, J. Chem. Phys. **116**, 3800 (2002).
- [195] K. Akagi, S. Tsuneyuki, Y. Yamashita, K. Hamaguchi, and J. Yoshinobu, *Structural and chemical property of unsaturated cyclic-hydrocarbon molecules regularly chemisorbed on Si(001) surface*, Appl. Surf. Sci. **234**, 162 (2004).
- [196] J. S. Hovis and R. J. Hamers, *Structure and bonding of ordered organic monolayers of 1,5-cyclooctadiene on the Silicon(001) surface*, J. Phys. Chem. B **101**, 9581 (1997).
- [197] J. S. Hovis and R. J. Hamers, *Structure and bonding of ordered organic monolayers of 1,3,5,7-cyclooctatetraene on the Si(001) surface: Surface cycloaddition chemistry of an antiaromatic molecule*, J. Phys. Chem. B **102**, 687 (1998).
- [198] F. Rochet, F. Bournel, J.-J. Gallet, G. Dufour, L. Lozzi, and F. Sirotti, *Electronic structure of 1,3,5,7-cyclooctatetraene chemisorbed on Si(001) - 2 × 1 at 300 K studied by PES, NEXAFS, and resonant valence band spectroscopy*, J. Phys. Chem. B **106**, 4967 (2002).

- [199] J. Belzner, H. Ihmels, B. O. Kneisel, and R. Herbst-Irmer, *Reactions of a cyclotrisilane with alkynes: Synthesis and first crystal structure of 1,2-disilacyclobut-3-enes*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989 (1994).
- [200] M. H. Qiao, F. Tao, Y. Cao, Z. H. Li, W. L. Dai, J. F. Deng, and G. Q. Xu, *Cycloaddition reaction of furan with Si(100) - 2 × 1*, J. Chem. Phys. **114**, 2766 (2001).
- [201] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, and M. C. Lin, *Chemisorption and decomposition of thiophene and furan on the Si(100) - 2 × 1 surface: A quantum chemical study*, J. Phys. Chem. B **105**, 10069 (2001).
- [202] X. Lu, M. C. Lin, X. Xu, N. Wang, and Q. Zhang, *Theoretical study of [4+2] cycloadditions of some 6- and 5-member ring aromatic compounds on the Si(001) 2 × 1 surface: Correlation between binding energy and resonance energy*, PhysChemComm **13**, 1 (2001).
- [203] H.-K. Lee, K.-j. Kim, T.-H. Kang, J. Chung, and B. Kim, *Adsorption geometry of furan on Si(100) - 2 × 1*, Surf. Sci. **602**, 914 (2008).
- [204] C. Kaderoğlu, B. Kutlu, B. Alkan, and M. Çakmak, *Atomic and electronic properties of furan on the Si(001)-(2 × 2) surface*, Surf. Sci. **602**, 2845 (2008).
- [205] R. Miotto and A. C. Ferraz, *Furan interaction with the Si(001)-(2 × 2) surface: Structural, energetics, and vibrational spectra from first-principles*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 055006 (2009).
- [206] V. A. Ukraintsev and J. T. Yates Jr., *The role of nickel in Si(001) roughening*, Surf. Sci. **346**, 31 (1996).
- [207] B. Schmidt, *Untersuchung der Adsorption von Tetrahydrofuran auf Si(001) mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [208] J. A. Kubby, J. E. Griffith, R. S. Becker, and J. S. Vickers, *Tunneling microscopy of Ge(001)*, Phys. Rev. B **36**, 6079 (1987).
- [209] G. T. Wang, C. Mui, C. B. Musgrave, and S. F. Bent, *Example of a thermodynamically controlled reaction on a semiconductor surface: Acetone on Ge(100) - 2 × 1*, J. Phys. Chem. B **105**, 12559 (2001).
- [210] J. A. Barriocanal and D. J. Doren, *Cycloaddition of carbonyl compounds on Si(100): New mechanisms and approaches to selectivity for surface cycloaddition reactions*, J. Am. Chem. Soc. **123**, 7340 (2001).
- [211] J.-H. Lee, J. Y. Lee, and J.-H. Cho, *First-principles study of thermal and electron-activated dissociation of acetone on Si(001)*, J. Chem. Phys. **129**, 194110 (2008).

- [212] G. T. Wang, C. Mui, C. B. Musgrave, and S. F. Bent, *Competition and selectivity of organic reactions on semiconductor surfaces: Reaction of unsaturated ketones on Si(100) -  $2 \times 1$  and Ge(100) -  $2 \times 1$* , J. Am. Chem. Soc. **124**, 8990 (2002).
- [213] M. Shimomura, D. Ichikawa, Y. Fukuda, T. Abukawa, T. Aoyama, and S. Kono, *Formation of one-dimensional molecular chains on a solid surface: Pyrazine/Si(001)*, Phys. Rev. B **72**, 033303 (2005).
- [214] S. C. Jung and M. H. Kang, *Adsorption structure of pyrazine on Si(100): Density-functional calculations*, Phys. Rev. B **80**, 235312 (2009).
- [215] M. P. Schwartz and R. J. Hamers, *The role of Pi-conjugation in attachment of organic molecules to the silicon (001) surface*, Surf. Sci. **515**, 75 (2002).
- [216] J.-H. Cho and L. Kleinman, *Theoretical study of the reaction of acrylonitrile on Si(001)*, J. Chem. Phys. **121**, 1557 (2004).
- [217] S. Rangan, S. Kubsky, J.-J. Gallet, F. Bournel, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, R. Funke, M. Knepe, G. Piaszenski, U. Köhler, and F. Sirotti, *Dynamic and kinetic aspects of the adsorption of acrylonitrile on Si(001) -  $2 \times 1$* , Phys. Rev. B **71**, 125320 (2005).
- [218] M. Cobian, G. Boureau, J. Hafner, and G. Kresse, *Ab initio density-functional study of the bridging addition of acrylonitrile on the Si(100) surface*, J. Chem. Phys. **123**, 174705 (2005).
- [219] T. Bitzer, T. Rada, and N. V. Richardson, *Inhibition of the [2+2] cycloaddition: Maleic anhydride on Si (100) -  $2 \times 1$* , J. Phys. Chem. B **105**, 4535 (2001).
- [220] W. A. Hofer, A. J. Fisher, T. Bitzer, T. Rada, and N. V. Richardson, *Tuning in on single molecular states: Adsorption sites and STM images of maleic anhydride on Si(100)*, Chem. Phys. Lett. **355**, 347 (2002).
- [221] R. Miotto, A. C. Ferraz, and G. P. Srivastava, *Maleic anhydride adsorption on silicon (001)*, J. Chem. Phys. **123**, 074708 (2005).
- [222] P. Avouris and D. Cahill, *STM studies of Si(100) -  $2 \times 1$  oxidation: Defect chemistry and Si ejection*, Ultramicroscopy **42-44**, 838 (1992).
- [223] K. Wurm, R. Kliese, Y. Hong, B. Röttger, Y. Wei, H. Neddermeyer, and I. S. T. Tsong, *Evolution of surface morphology of Si(100)-( $2 \times 1$ ) during oxygen adsorption at elevated temperatures*, Phys. Rev. B **50**, 1567 (1994).
- [224] Y. Wei, Y. Hong, and I. S. T. Tsong, *Oxygen etching of the Si(100)-( $2 \times 1$ ) surface*, Appl. Surf. Sci. **92**, 491 (1996).

- 
- [225] R. Kliese, B. Röttger, D. Badt, and H. Neddermeyer, *Real-time STM investigation of the initial stages of oxygen interaction with Si(100)  $2 \times 1$* , *Ultramicroscopy* **42-44**, 824 (1992).
- [226] B. D. Yu, Y. J. Kim, J. Jeon, H. Kim, H. W. Yeom, I. W. Lyo, K. Kong, Y. Miyamoto, O. Sugino, and T. Ohno, *Ab initio study of incorporation of O<sub>2</sub> molecules into Si(001) surfaces: Oxidation by Si ejection*, *Phys. Rev. B* **70**, 033307 (2004).
- [227] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, *Energetics in the initial stage of oxidation of silicon*, *Phys. Rev. B* **43**, 9287 (1991).
- [228] K. Kato, T. Uda, and K. Terakura, *Backbond oxidation of the Si(001) surface: Narrow channel of barrierless oxidation*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2000 (1998).
- [229] W. F. Bergerson, J. A. Mulder, R. P. Hsung, and X.-Y. Zhu, *Assembly of organic molecules on silicon surfaces via the Si-N linkage*, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 454 (1999).
- [230] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, and B. I. Lundqvist, *Single-molecule dissociation by tunneling electrons*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4410 (1997).
- [231] G. Meyer, L. Bartels, S. Zöphel, E. Henze, and K. H. Rieder, *Controlled atom by atom restructuring of a metal surface with the scanning tunneling microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1512 (1997).
- [232] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, *Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule*, *Science* **279**, 1907 (1998).
- [233] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, and H. Ueba, *Lateral hopping of molecules induced by excitation of internal vibration mode*, *Science* **295**, 2055 (2002).
- [234] R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, and A. J. Becker, *Atomic scale conversion of clean Si(111):H-  $1 \times 1$  to Si(111)-  $2 \times 1$  by electron-stimulated desorption*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1917 (1990).
- [235] T.-C. Shen, C. Wang, G. C. Abeln, J. R. Tucker, J. W. Lyding, P. Avouris, and R. E. Walkup, *Atomic-scale desorption through electronic and vibrational excitation mechanisms*, *Science* **268**, 1590 (1995).
- [236] P. Avouris, R. E. Walkup, A. R. Rossi, T.-C. Shen, G. C. Abeln, J. R. Tucker, and J. W. Lyding, *STM-induced H atom desorption from Si(100): Isotope effects and site selectivity*, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 148 (1996).
- [237] J. W. Lyding, T.-C. Shen, G. C. Abeln, C. Wang, and J. R. Tucker, *Nanoscale patterning and selective chemistry of silicon surfaces by ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscopy*, *Nanotechnology* **7**, 128 (1996).

- [238] G. Dujardin, R. E. Walkup, and P. Avouris, *Dissociation of individual molecules with electrons from the tip of a scanning tunneling microscope*, *Science* **255**, 1232 (1992).
- [239] R. Martel, P. Avouris, and I.-W. Lyo, *Molecularly adsorbed oxygen species on Si(111)-(7 × 7): STM-induced dissociative attachment studies*, *Science* **272**, 385 (1996).
- [240] K. Kuhnke, M. Morin, P. Jakob, N. J. Levinos, Y. J. Chabal, and A. L. Harris, *Vibrational energy transfer among adsorbate modes: Picosecond dynamics on stepped H/Si(111)*, *J. Chem. Phys.* **99**, 6114 (1993).
- [241] B. N. J. Persson, *Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers*, *Phys. Rev. B* **44**, 3277 (1991).
- [242] S. Pignataro and G. Distefano, *n-σ mixing in pentatomic heterocyclic compounds of sixth group by photoelectron spectroscopy*, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 356 (1974).
- [243] T. Yang, G. Su, C. Ning, J. Deng, F. Wang, S. Zhang, X. Ren, and Y. Huang, *New diagnostic of the most populated conformer of tetrahydrofuran in the gas phase*, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4927 (2007).
- [244] P. Duffy, J. A. Sordo, and F. Wang, *Valence orbital response to pseudorotation of tetrahydrofuran: A snapshot using dual space analysis*, *J. Chem. Phys.* **128**, 125102 (2008).
- [245] M. Weinelt, M. Kutschera, T. Fauster, and M. Rohlfing, *Dynamics of exciton formation at the Si(100)c(4 × 2) surface*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126801 (2004).
- [246] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Electron emission in intense electric fields*, *Proc. R. Soc. London* **A119**, 173 (1928).
- [247] C. R. K. Marrian and R. J. Colton, *Low-voltage electron beam lithography with a scanning tunneling microscope*, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 755 (1990).

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Eindimensionales Modell des Tunneleffekts . . . . .	7
2.2. Energieschema eines Metall-Halbleiter-Übergangs . . . . .	9
2.3. Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche . . . . .	11
2.4. Bandstruktur von Si(001) . . . . .	12
2.5. Schematische Darstellung von [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition . . . . .	14
2.6. Schematische Darstellung verschiedener Reaktionspfade von Ethen auf Si(001)	15
2.7. Geometrie von Precursor- und Endzustand von Ethen auf Si(001) . . . . .	17
2.8. Adsorption von Acetylen auf Si(001) . . . . .	18
2.9. Adsorption von Trimethylamin auf Si(001) . . . . .	19
2.10. Geometrische Struktur von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran . . . . .	21
2.11. Adsorptionsgeometrien und Reaktionspfade von H <sub>2</sub> auf Si(001) . . . . .	22
2.12. Isolierte Dimere auf fast vollständig wasserstoffbedeckter Si(001)-Oberfläche	23
3.1. Schematische Darstellung der UHV-Apparatur. . . . .	26
3.2. STM-Topographien von Si(001) bei Probertemperaturen von 300 K und 50 K	30
3.3. STM-Topographie mit kleiner Wasserbedeckung . . . . .	35
4.1. STM Topographien bei kleiner Ethenbedeckung . . . . .	39
4.2. STM Topographie bei mittlerer Ethenbedeckung . . . . .	40
4.3. STM Topographie bei hoher Ethenbedeckung . . . . .	41
4.4. Abschattung der Spitze bei der Dosierung während des Tunnelns . . . . .	43
4.5. STM-Topographie der teilweise wasserstoffvorbedeckten Oberfläche . . . . .	45
4.6. Ethenadsorption auf der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche . . . . .	46
4.7. Anfangs- und Endkonfigurationen von Ethen bei Wasserstoffvorbedeckung .	47
4.8. Ethenadsorption auf der fast vollständig wasserstoffbedeckten Oberfläche . .	49
4.9. Ethenadsorption an isolierten Dimeren für verschiedene Dosierungen . . . . .	50
4.10. Schematische Darstellung zur simulierten Precursoradsorption . . . . .	58
4.11. Schematische Darstellung zur simulierten Precursordiffusion und -konversion	59
4.12. Abweichung von Simulation und Experiment in Abhängigkeit der Diffusi- onswahrscheinlichkeit . . . . .	61
4.13. Schematische Darstellung zur Simulation bei mittleren Bedeckungen . . . . .	65
4.14. Ethenbedeckung in Abhängigkeit der Dosis . . . . .	67
4.15. Abweichung von Simulation und Experiment in Abhängigkeit der einzelnen Fitparameter . . . . .	68
4.16. Vergleich der simulierten und experimentellen STM-Bilder . . . . .	70
4.17. Qualitatives Energieschema der Precursor-Adsorption . . . . .	73



5.1. STM Topographien bei kleiner Cyclooctinbedeckung . . . . .	79
5.2. STM-Topographie bei mittlerer Cyclooctinbedeckung . . . . .	80
5.3. STM-Topographie bei hoher Cyclooctinbedeckung . . . . .	82
5.4. STM-Topographien zur Cyclooctinadsorption bei tiefen Temperaturen . . . . .	83
5.5. STM-Topographie nach Tempern einer kleinen Cyclooctinbedeckung . . . . .	84
5.6. Cyclooctinadsorption auf der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche . . . . .	86
5.7. Cyclooctinadsorption auf der fast vollständig wasserstoffbedeckten Oberfläche . . . . .	88
5.8. Schematische Darstellung zur Simulation der Cyclooctinadsorption . . . . .	90
5.9. Vergleich der simulierten und experimentellen STM-Bilder . . . . .	92
5.10. Verteilung der Molekülketten bei mittlerer Cyclooctinbedeckung . . . . .	93
5.11. Verteilung der Molekülketten bei hoher Cyclooctinbedeckung . . . . .	93
5.12. Cyclooctinbedeckung in Abhängigkeit der Dosis . . . . .	94
5.13. Schematische Darstellung zu Modell 1 – Zwei Adsorptionsgeometrien . . . . .	98
5.14. Schematische Darstellung zu Modell 2 – Sterische Hinderung . . . . .	99
5.15. Verkipfung eines reagierten Cyclooctinmoleküls . . . . .	100
6.1. STM-Topographien bei kleiner Tetrahydrofuranbedeckung . . . . .	102
6.2. STM-Topographie bei leicht höherer Tetrahydrofuranbedeckung . . . . .	103
6.3. STM-Topographien bei höheren Tetrahydrofuranbedeckungen . . . . .	104
6.4. Tetrahydrofuranadsorption bei tiefen Temperaturen . . . . .	105
6.5. Position der Tetrahydrofuran-Adsorptionsgeometrie bei tiefen Temperaturen . . . . .	106
6.6. STM-Topographie nach kurzzeitigen Auftauen und Wiedereinkühlen . . . . .	107
6.7. STM-Topographien vor und nach Tempern der tetrahydrofuranbedeckten Oberfläche . . . . .	109
6.8. STM-Topographie nach Tempern der tetrahydrofuranbedeckten Oberfläche . . . . .	110
6.9. XPS-Messungen von Tetrahydrofuran auf Si(001) . . . . .	111
6.10. STM-Topographien vor und nach der spitzeninduzierten Konversion . . . . .	113
6.11. Spitzeninduzierte Konversion für unterschiedliche Tunnelspannungen . . . . .	115
6.12. Spannungsabhängigkeit der spitzeninduzierten Konversion . . . . .	115
6.13. Stromabhängigkeit der spitzeninduzierten Konversion . . . . .	116
6.14. Spitzeninduzierte Effekte bei höheren Tunnelspannungen . . . . .	117
6.15. Adsorption von molekularem Sauerstoff bei hohen Proben-temperaturen . . . . .	122

# Tabellenverzeichnis

3.1. Verschiedene Eigenschaften und Daten der verwendeten Adsorbate . . . . .	31
3.2. Anfangshafkoeffizient von Wasser . . . . .	35
4.1. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Adsorption von Ethen auf der sauberen Si(001)-Oberfläche . . . . .	43
4.2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Adsorption von Ethen auf der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche . . . . .	47
4.3. Anfangshafkoeffizient von Ethen . . . . .	51
4.4. Ergebnisse der Simulation zur Adsorption von Ethen auf der wasserstoffvor- bedeckten Si(001)-Oberfläche . . . . .	62
4.5. Ergebnisse der Simulation zur Adsorption von Ethen auf der sauberen und der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche . . . . .	66
5.1. Länge der Molekülketten bei verschiedenen Bedeckungen . . . . .	83
5.2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Adsorption von Cyclo- octin auf der wasserstoffvorbedeckten Si(001)-Oberfläche . . . . .	87
B.1. Vergleich von Simulation und Experiment bei mittlerer Cyclooctinbedeckung	133
B.2. Vergleich von Simulation und Experiment bei hoher Cyclooctinbedeckung . .	134



# Liste der Publikationen

G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer  
*Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered Si(001)*  
Chem. Phys. Lett. **483**, 209 (2009)

K. Klass, G. Mette, J. Güdde, M. Dürr and U. Höfer  
*Second-harmonic microscopy for fluence-dependent investigation of laser-induced surface reactions*  
Phys. Rev. B **83**, 125116 (2011)

J. Götzen, C. H. Schwalb, C. Schmidt, G. Mette, M. Marks, U. Höfer and G. Witte  
*Structural evolution of Perfluoro-Pentacene films on Ag(111): Transition from 2D to 3D growth*  
Langmuir **27**, 993 (2011)

## Beiträge zu internationalen Konferenzen

G. Mette, K. Klass, J. Güdde, M. Dürr and U. Höfer  
*Time-resolved investigation of laser-induced diffusion by optical second-harmonic microscopy*  
Passion for Knowledge  
(San Sebastian, Spain, 2010)

G. Mette, K. Klass, M. Dürr, J. Güdde and U. Höfer  
*Design and operation of a microscopy setup for optical second harmonic generation*  
DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics  
(Regensburg, Germany, 2010)

G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer  
*Site-selective reactivity of ethylene on Si(001) induced by local electronic distortions*  
26<sup>th</sup> European Conference on Surface Science  
(Parma, Italy, 2009)

G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer  
*Site-selective reactivity of hydrogen and ethylene on Si(001)*  
Materialforschungstag Mittelhessen  
(Gießen, Germany, 2009)

G. Mette, M. Dürr, and U. Höfer

*Site-selective reactivity of ethylene on hydrogen precovered Si(001)*

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics

(Dresden, Germany, 2009)

G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer

*Site-selective adsorption of ethylene on Si(001) induced by hydrogen precoverage*

Winterschool on Ultrafast Processes in Condensed Matter

(Reit im Winkl, Germany, 2009)

G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer

*Site-selective reactivity of ethylene on Si(001)*

European Graduate College Seminar „Electron-Electron Interactions in Solids“

(Riezlern, Austria, 2008)

G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer

*Site-selective reactivity on Si(001)*

Materialforschungstag Mittelhessen

(Marburg, Germany, 2008)

G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer

*Scanning tunneling spectroscopy on silicon surfaces*

European Graduate College Seminar „Electron-Electron Interactions in Solids“

(Ráckeve, Hungary, 2007)

# Wissenschaftlicher Werdegang

- 06/2002 Allgemeine Hochschulreife
- 10/2002–11/2007 Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
- 10/2006–11/2007 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik  
bei Prof. Dr. U. Höfer:  
*Aufbau eines Experimentes zur Rastertunnelspektroskopie  
und erste Messungen auf der Si(001)-Oberfläche*
- 11/2007 Diplom in Physik
- 12/2007–08/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand  
in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik  
Doktorvater: Prof. Dr. U. Höfer





# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen und mich während meiner Promotion unterstützt haben.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer für das entgegengebrachte Vertrauen, für seine vielfältige Unterstützung während der letzten Jahre und vor allem für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe unter hervorragenden experimentellen Bedingungen promovieren zu können.

Prof. Dr. Kerstin Volz danke ich für ihr langjähriges Interesse an meiner Arbeit und für ihre Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen. Ebenso danke ich Prof. Dr. Wolfram Heimbrod und Dr. Ralf Tonner für ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Ein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Michael Dürr, der meine Experimente, diese Arbeit und insbesondere mich auf vielfältigste Weise über die Jahre begleitet und ganz entscheidend geprägt hat. Danken möchte ich auch PD Dr. Jens Güdde für seine stets offene Tür bei jeglicher Art von Fragen oder Problemen experimenteller oder theoretischer Natur.

Prof. Dr. Ulrich Koert und Ruben Bartholomäus danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen der Experimente zur Adsorption von Cyclooctin und Tetrahydrofuran. Benjamin Schmidt und Peter Stromberger haben durch ihre Experimente an Tetrahydrofuran beziehungsweise an Ethen ebenfalls zu dieser Arbeit beitragen. Vielen Dank!

Manfred Preis und der feinmechanischen Werkstatt sowie Dr. Matthias Born, Carsten Schindler und dem  $\overline{\text{E}\Phi\text{MR}}$ -Team danke ich für die äußerst kompetente und unkomplizierte Unterstützung bei mechanischen oder elektronischen Fragen und Problemen.

Darüber hinaus danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik für all ihre Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Die täglichen – nicht nur zur wissenschaftlichen Diskussion genutzten – Kaffee- und Mittagspausen, aber auch die gemeinsamen Gruppenausflüge und Konferenzbesuche stellten für mich eine große Bereicherung dar. Insbesondere möchte ich meinen langjährigen Doktoranden-Kollegen Chris Schwalb, Andreas Damm, Manuel Marks, Nico Armbrust, Kristina Klaß, Marcus Lipponer und Andreas Namgalies für die gemeinsam verbrachte Zeit – in und außerhalb des Labors – danken.

Auch allen Korrekturlesern sei auf diesem Wege nochmals gedankt: Ruben Bartholomäus, Martin Galbraith, Kristina Klaß, Anita Mette, Miriam Mette und Jens Ohlmann.

Zum Schluss seien die Menschen genannt, denen mein allergrößter Dank gilt. Meiner ganzen Familie, insbesondere meinen Eltern Anita und Wilhelm Mette, danke ich für all das, was sie mir an Zeit, Kraft, Vertrauen und Liebe geschenkt haben, und für all ihre Unterstützung. Meiner Frau Miriam möchte ich aus tiefstem Herzen für den Rückhalt und die Kraft danken, die sie mir während der gesamten Arbeit durch Höhen und Tiefen gegeben hat. Besonders aber danke ich ihr für ihre Liebe, durch die sie mir jeden Tag neu dabei hilft, die Welt mit etwas anderen Augen zu sehen!