

Ether-Moleküle und bifunktionale Cyclooctine auf Si(001) - vom mikroskopischen Verständnis der Adsorption zur chemoselektiven Anbindung



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

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

M.Sc.
Marcel Reutzel
aus Lich

Universitätsstadt Marburg, 2015

Eingereicht am: 04.12.2015
Als Dissertation angenommen am: 27.01.2016
Tag der mündliche Prüfung: 22.02.2016
Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Kerstin Volz
Hochschulkenziffer: 1180

REUTZEL, Marcel:

Ether-Moleküle und bifunktionale Cyclooctine auf Si(001) - vom mikroskopischen Verständnis der Adsorption zur chemoselektiven Anbindung,

Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2015

Textsatz durch den Autor mit L^AT_EX

FÜR
MEINE ELTERN

UND

KATHARINA

Zusammenfassung

In dieser kumulativen Doktorarbeit wurde die Problemstellung der Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen durch organische Moleküle bearbeitet: Zum einen wurden die Bindungsverhältnisse sowie die Kinetik und die Dynamik der Adsorption von Ether-Molekülen auf Si(001) untersucht. Dadurch wurde ein mikroskopisches Verständnis des zugrunde liegenden Mechanismus der Adsorption entwickelt. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, weiteren Studien unserer Arbeitsgruppe und Methoden der Biologischen Chemie wurde ein Konzept zur chemoselektiven Anbindung bifunktionaler Moleküle auf Halbleiteroberflächen entwickelt. Dafür wurde insbesondere die qualitativ unterschiedliche Reaktionsdynamik der unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgenutzt.

Für Ether-Moleküle wurde gezeigt, dass die Adsorption auf Si(001) nichtaktiviert über einen dativ gebundenen Zwischenzustand abläuft. In diesem Zwischenzustand wird die Elektronendichte der freien Elektronenpaare des Sauerstoff-Atoms in das unbesetzte D_{down} -Orbital eines Silizium-Dimers übertragen. Bei 80 K ist die Rate der Konversion in den Endzustand vernachlässigbar klein, der Zwischenzustand konnte in STM-, XPS- und UPS-Experimenten charakterisiert werden. Thermische Aktivierung des Zwischenzustandes führt zu der Dissoziation einer O-C Bindung und damit zur Knüpfung von kovalenten Si-O und Si-C Bindungen auf benachbarten Dimerreihen. Für THF konnte eine Si-O-(CH₂)₄-Si Konfiguration bestimmt werden, für Et₂O wurden Si-C₂H₅ und Si-O-C₂H₅ Fragmente beobachtet. Diese unübliche Adsorption über zwei Dimerreihen wird der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem D_{up} -Orbital der benachbarten Dimerreihe zugeschrieben. Die Separation von Diethyl Ether in zwei Fragmente ermöglicht zusätzlich die Beobachtung eines spitzeninduzierten Hüpf-Prozesses des -C₂H₅-Fragmentes auf einem Dimer. Die getrennte Charakterisierung des Zwischen- und des Endzustandes erlaubt ein quantitatives Studium der Kinetik der Konversion aus dem Zwischen- in den Endzustand. Mittels optischer Frequenzverdopplung konnte die Barriere der Konversion in den Endzustand zu $\epsilon_a = 0.38 \pm 0.05$ eV ($\nu_a = 10^{4\pm 1}$ s⁻¹) bestimmt werden. Durch Kombination mit Experimenten zur Messung des Haftkoeffizienten als Funktion der Oberflächentemperatur konnte die Differenz der Barrieren der Desorption und der Konversion, $\epsilon_d - \epsilon_a = 0.24 \pm 0.03$ eV ($\nu_d/\nu_a = (7 \pm 3) \times 10^2$) und damit die Bindungsenergie des dativ gebundenen Zwischenzustandes $\epsilon_d = 0.62 \pm 0.08$ eV ($\nu_d = 10^{7\pm 1.3}$ s⁻¹) gemessen werden.

Die für das Modellsystem Ether/Si(001) gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen mittels bifunktionaler Moleküle übertragen. Die Herausforderung bei der selektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle ist die hohe Reaktivität der (001) Halbleiteroberflächen gegenüber den einzelnen funktionellen Gruppen. Für Cyclooctin Ether und Cyclooctin Ester konnte in XPS- und STM-Experimenten dennoch eine chemoselektive Reaktion der verspannten Dreifachbindung mit einem Silizium Dimer beobachtet werden; die Ether-(Ester-)Gruppe bleibt intakt. Diese Chemoselektivität kann mit der grundlegend unterschiedlichen Adsorptionsdynamik der getrennten funktionellen Gruppen erklärt werden: Während die verspannte Dreifachbindung *direkt* - das heißt ohne Zwischenzustand - in den Endzustand adsorbiert, wird die zweite Funktionalität (Ether, Ester) zunächst mit einer endlichen Lebensdauer in einem Zwischenzustand gebunden. In diesem Zustand kann auch die verspannte Dreifachbindung von Cyclooctin in Kontakt mit der Oberfläche treten; die Dreifachbindung reagiert mit einem Silizium Dimer und die schwache Bindung der zweiten Funktionalität im Zwischenzustand wird gelöst. Der qualitativ unterschiedliche Potentialverlauf der funktionellen Gruppen führt zu einer selektiven Adsorption mit der verspannten Dreifachbindung. Die zweite Funktionalität erscheint orthogonal zur Reaktion (\rightarrow oberflächenorthogonale Chemie) und kann damit zum Aufbau molekularer Architekturen genutzt werden.

Abstract

In this thesis, the functionalization of semiconductor surfaces with organic molecules was investigated. By analyzing the adsorption configurations, kinetics, and dynamics of ether molecules on Si(001), a understanding of the adsorption process on the microscopic level could be obtained. Based on these results, further studies of our group, and methods adopted from biological chemistry, a concept for the chemoselective adsorption of bifunctional organic molecules on Si(001) was developed.

For tetrahydrofuran (THF) and diethyl ether (Et₂O), it was shown that these ether molecules adsorb in a nonactivated process via an intermediate state on Si(001). In the datively bonded intermediate state, electron density of the oxygen lone pairs is donated into an empty D_{down}-state of a zwitterionic silicon dimer. At 80 K, the conversion rate into the final state is negligible, the intermediate state could thus be characterized in STM-, XPS- and UPS-experiments. Thermal activation leads to the cleavage of the O-C bond of the ether group and thus the formation of covalent Si-O and Si-C bonds on two neighboring dimer rows. A Si-O-(CH₂)₄-Si configuration is observed in the case of THF; Et₂O dissociates into Si-C₂H₅ and Si-O-C₂H₅ fragments. As both, the ringlike and the linear ether molecule adsorb over two neighboring dimer rows, arguments based on a geometrically more favorable final state can be excluded for this unusual final state. Instead, this final state might be preferred by the nature of the surface mediated reaction mechanism, e.g., due to an interaction with the D_{up}-state of the neighboring dimer row. The fragmentation of diethyl ether into two parts further leads to the observation of a tip induced hopping-process of the -C₂H₅ fragment. The key parameters of the potential energy curve of Et₂O, the barrier ϵ_a for the conversion into the final state and the binding energy ϵ_d of the intermediate state, were measured by a combination of optical second-harmonic generation and molecular beam techniques: Using optical second-harmonic generation, the conversion rates from the intermediate state into the final state were measured as a function of surface temperature; the barrier $\epsilon_a = 0.38 \pm 0.05$ eV ($\nu_a = 10^{4 \pm 1}$ s⁻¹) was determined. By measuring the initial sticking coefficient as a function of surface temperature, the energy difference between desorption and conversion barrier, $\epsilon_d - \epsilon_a = 0.24 \pm 0.03$ eV ($\nu_d/\nu_a = (7 \pm 3) \times 10^2$), and thus the binding energy of the datively bonded intermediate state $\epsilon_d = 0.62 \pm 0.08$ eV ($\nu_d = 10^{7 \pm 1.3}$ s⁻¹) was determined.

The insights obtained for these model systems were applied to the functionalization of semiconductor surfaces with bifunctional organic molecules. The major hinderance

for the chemoselective adsorption of such bifunctional molecules is the high reactivity of the Si(001) surface. In STM- and XPS-experiments, a chemoselective adsorption process of cyclooctyne ether and cyclooctyne ester with the strained triple bond was observed; the second functionality (ether, ester) remained unreacted. This chemoselectivity can be explained with the qualitatively different adsorption dynamics of both functional groups: The strained triple bond of cyclooctyne adsorbs directly into the final state of the underlying potential energy curve. If the second functionality reaches the surface first, the molecule is trapped in an intermediate state with a finite lifetime. In the intermediate state, the molecule can sample the surface with the strained triple bond, thus enabling a conversion into the direct pathway of the strained triple bond with the concomitant cleavage of the weak bonding of the second functionality. The qualitatively different potential energy curves thus enable the chemoselective adsorption of bifunctional molecules Si(001). In analogy to bio-orthogonal chemistry, we term this type of selectivity “surface-orthogonal chemistry“. Such chemoselective adsorption of bifunctional molecules is the first step for building molecular architectures on semiconductor surfaces.

Liste der Publikationen

Diese kumulative Dissertation basiert auf den **Artikeln I bis IV**. **Artikel IV** ist eingereicht, aber noch nicht zur Publikation angenommen. Die jeweilige Eigenleistung des Autors ist im folgenden benannt.

I Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001)

G. Mette, M. Reutzel, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, and U. Höfer;
ChemPhysChem **15**, 3725-3728 (2014).

In **Artikel I** werden die Adsorptionskonfigurationen und Bindungsverhältnisse von Tetrahydrofuran auf Si(001) untersucht. Tetrahydrofuran adsorbiert bei 80 K in einem dativ gebundenen Zwischenzustand; durch thermische Aktivierung dissoziiert der ringförmige Ether in einen kovalent gebundenen Endzustand. MR führte die XPS- und UPS-Experimente durch und interpretierte diese gemeinsam mit GM, MD, UK und UH. MR arbeitete an der schriftlichen Ausführung des Manuskriptes mit.

II Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy

M. Reutzel, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer;
J. Phys. Chem. C **119**, 6018-6023 (2015).

In **Artikel II** werden die Adsorptionskonfigurationen und Bindungsverhältnisse von Diethyl Ether auf Si(001) untersucht. Analog zu Tetrahydrofuran adsorbiert Diethyl Ether bei 80 K in einem dativ gebundenen Zwischenzustand; durch thermische Aktivierung dissoziiert dieser lineare Ether in einen kovalent gebundenen Endzustand. Durch den Vergleich mit Tetrahydrofuran kann ein allgemeiner Reaktionsmechanismus für die funktionelle Gruppe der Ether formuliert werden. Aufbauend auf vorläufigen STM-Experimenten von GM und PS führte MR alle Experimente durch und interpretierte diese mit Unterstützung durch MD, UK und UH. MR verfasste die erste Version des Manuskripts, welches gemeinsam mit MD und UH verbessert wurde.

III Binding Energy and Dissociation Barrier: Experimental Determination of the Key Parameters of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001)

M. Reutzel, M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer;

J. Phys. Chem. Lett. **6**, 3971-3975 (2015).

In **Artikel III** werden durch Kombination der optischen Frequenzverdopplung und der Molekularstrahltechnik die zentralen Parameter der Potentialkurve von Diethyl Ether auf Si(001) quantitativ gemessen; die Barriere für die Konversion ϵ_a aus dem Zwischen- in den Endzustand und die Barriere ϵ_d für die Desorption in die Gasphase. MR plante die Experimente und führte diese mit anfänglicher Unterstützung durch ML durch. MR interpretierte die Experimente mit Unterstützung durch MD und UH. MR verfasste die erste Version des Manuskripts, welches gemeinsam mit MD und UH verbessert wurde.

IV Surface Orthogonal Chemistry on Si(001) Using Functionalized Cyclooctynes

M. Reutzel, N. Münster, M. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr;

(submitted).

In **Artikel IV** wird ein Konzept zur chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Cyclooctinderivate auf Si(001) vorgestellt. Trotz der hohen Reaktivität aller organischer Funktionalitäten auf Si(001), konnte auf Grund eines direkten Adsorptionspfades der verspannten Dreifachbindung von Cyclooctin dennoch eine chemoselektive Adsorption beobachtet werden. MR führte die STM-, XPS- und einen Teil der Molekularstrahlexperimente durch, interpretierte diese mit Unterstützung durch UH, UK und MD und verfasste die erste Fassung des Manuskripts.

Weitere Publikationen des Autors, die nicht Teil dieser Dissertation sind.

M. Lipponer, M. Reutzel, M. Dürr, and U. Höfer;

Energy Dependent Sticking Coefficients of Trimethylamine on Si(001) - Influence of the Datively Bonded Intermediate State on the Adsorption Dynamics,

(submitted)

A. Stegmüller, K. Werner, M. Reutzel, A. Beyer, P. Rosenow, M. Dürr, W. Stolz, K. Volz, U. Höfer, and R. Tonner;

Surface Chemistry of *tert*-Butylphosphine (TBP) on Si(001) in the Nucleation Phase of Thin-Film Growth from Density Functional Theory and Scanning Probe Microscopy,

(in preparation)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VII
Abstract	IX
Liste der Publikationen	XI
Inhaltsverzeichnis	XIV
1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	5
2.1 Die Si(001)-Oberfläche	5
2.2 Adsorption organischer Moleküle auf Si(001)	7
2.3 Experimentelle Techniken	10
2.3.1 Rastertunnelmikroskopie	10
2.3.2 Photoelektronenspektroskopie	12
2.3.3 Optische Frequenzverdopplung an Si(001)	14
2.3.4 Molekularstrahltechnik	15
3. Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Ether/Si(001)	19
3.1.1 Adsorptionskonfigurationen und Bindungsverhältnisse	20
3.1.2 Dativ gebundener Zwischenzustand	21
3.1.3 Kovalent gebundener Endzustand	22
3.1.4 Mechanismus der Dissoziation	23
3.1.5 Konversionsbarriere und Bindungsenergie: Potentialkurve der Adsorption	26
3.2 Oberflächenorthogonale Chemie	30
3.2.1 Konzept zur chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle	30
3.2.2 Oberflächenorthogonale Chemie bifunktionaler Cyclooctinderi- vate	32
3.2.3 Ausblick: Aufbau molekularer Architekturen auf Halbleiterober- flächen	34

Literaturverzeichnis	48
Abbildungsverzeichnis	49
Publikationen	51
Wissenschaftlicher Werdegang	55
Danksagung	57

Kapitel 1

Einleitung

Mit der Entwicklung des ersten Mikroprozessors 1971 [1] begann die rasante Digitalisierung unseres Alltages. Die bis heute fortschreitende Miniaturisierung dieser Halbleiterbauelemente wird jedoch in naher Zukunft an ihr natürliches Limit stoßen: Bereits 2014 wurde die 14-nm-Technologie eingeführt [2]; in den nächsten Jahren werden Transistoren von der Größe weniger Atomlagen hergestellt. Die Miniaturisierung dieser Bauteile auf der Nanometerskala führt zu unterschiedlichen Herausforderungen: Einerseits treten neue physikalische Phänomene an den nun dominierenden Grenzflächen in den Vordergrund. Zusätzlich stoßen typische Methoden zum Aufbau dieser Strukturen - das heißt *top-down* Prozesse wie beispielsweise die Fotolithographie [3] - an ihre physikalischen Grenzen; nur konzeptionell neue Ansätze können dann zu kleineren und besseren Mikroprozessoren führen.

Basierend auf der bereits bestehenden Silizium-Technologie ermöglicht das Forschungsgebiet der Funktionalisierung von Halbleitern einen möglichen Zugang für die weitere Miniaturisierung [5–7]. Das Wachstum organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen kann zum Aufbau molekularer Architekturen mit frei definierbaren Eigenschaften führen. Für den ersten Schritt dieses Wachstums - die kontrollierte Adsorption organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen - sind jedoch noch nicht alle nötigen Methoden und Konzepte entwickelt [6, 7]. Die stark lokalisierten freien Valenzen der Halbleiteroberflächen - insbesondere von Si(001) - führen grundsätzlich zu einer hohen Reaktivität gegenüber organischen Molekülen. Jede organische Funktionalisierung

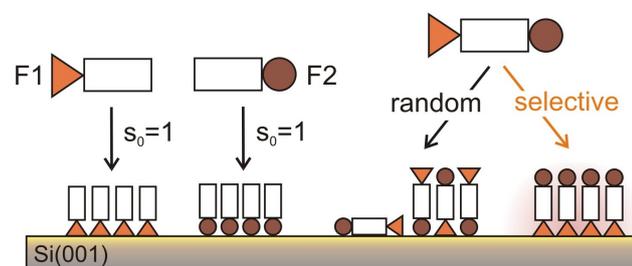


Abb. 1.1: Darstellung der grundlegenden Problematik bei der Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen mit bifunktionalen organischen Molekülen. Abbildung aus Referenz [4].

lität $F1$ oder $F2$ adsorbiert mit einem Haftkoeffizienten nahe $s_0 \approx 1$ unter Knüpfung von gerichteten, kovalenten Bindungen auf der Oberfläche (Abb. 1.1) [6]; die molekulare Orientierung eines Moleküls während der Adsorption bestimmt weitgehend über die finale Adsorptionskonfiguration. Für bifunktionale Moleküle mit unterschiedlichen Funktionellen Gruppen $F1$ und $F2$ wird somit eine zufällige Adsorption mit diesen Funktionalitäten beobachtet (Abb. 1.1) [8]. Zum Aufbau von molekularen Architekturen muss jedoch $F1$ selektiv adsorbieren, während $F2$ zum späteren Wachstum molekularer Schichten intakt bleibt. Ein besseres mikroskopisches Verständnis der Adsorptionsprozesse kann zur Lösung dieser Herausforderungen beitragen.

Mit dem Studium dieser Adsorptionsprozesse auf der atomaren Skala ist diese Thematik auch von einem Grundlagen orientierten Standpunkt interessant. Dazu wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten die Adsorptionsstrukturen und die Bindungsverhältnisse einer Vielzahl von funktionellen Gruppen auf Halbleiteroberflächen untersucht [6, 7, 9–13]. Aus experimenteller Sicht wurde die zugehörige Adsorptionskinetik und -dynamik jedoch kaum beachtet [14–21], obwohl gerade ein quantitatives Verständnis der zugrunde liegenden Potentialflächen zu einem mikroskopischen Verständnis des Adsorptionsprozesses führt.

Für einfache Moleküle wurde in den letzten Jahrzehnten die Gas-Oberflächen-Reaktionsdynamik intensiv untersucht; es konnten dabei erfolgreich Konzepte zur Beschreibung der Adsorptionsprozesse entwickelt werden und die Potentialkurven, beziehungsweise die zentralen Parameter der Potentialkurve für eine Vielzahl von Adsorbaten auf unterschiedlichsten Oberflächen ermittelt werden [22–26]. Anders als in dem einfachen Adsorptionsmodell nach Langmuir [27], können Adsorbate zunächst auch in einem Zwischenzustand oder Precursor gefangen werden, bevor sie in den Endzustand konvergieren (Abb. 1.2) [28–31]. Bei der Adsorption organischer Mole-

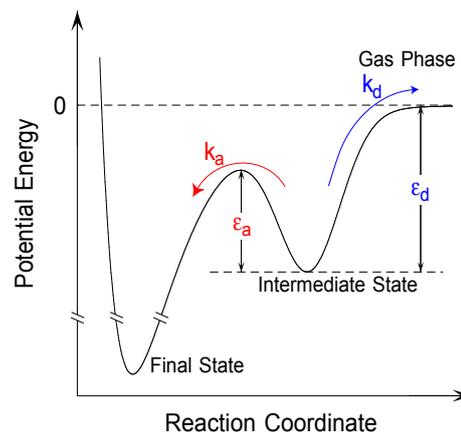


Abb. 1.2: Potentialkurve eines nichtaktivierten Adsorptionsprozesses. Ein Adsorbat im Zwischenzustand kann mit einer Rate k_a in den Endzustand konvergieren oder mit einer Rate k_d in die Gasphase desorbieren.

küle auf Halbleiteroberflächen sind diese Zwischenzustände von besonderer Bedeutung [14, 15]: In einem nichtaktivierten Adsorptionsprozess bilden die freien Valenzen der Oberfläche koordinative Bindungen mit den am höchsten besetzten oder den am niedrigsten unbesetzten Orbitalen der Moleküle [6, 7, 32]. In vielen Fällen führt erst daran anschließend ein Bindungsbruch im Molekül zu einer kovalenten Anbindung der organischen Moleküle auf den Halbleiteroberflächen [6, 33–35]. Sind verschiedene Adsorptionskonfigurationen im Endzustand möglich, bestimmt damit die Rate der Konversion k_a aus dem Zwischenzustand über die Häufigkeit der im Experiment gebildeten Endzustände [36–39].

Im Grenzfall kleiner Barrieren der Konversion ($\epsilon_a \approx 0$ eV) geht der nichtaktivierte Adsorptionsprozess mit Zwischenzustand in einen direkten Prozess über; auftreffende Moleküle adsorbieren direkt im Endzustand. Gegenüber der Adsorption mit Zwischenzustand führt diese qualitativ unterschiedliche Potentialkurve zu einer deutlich unterschiedlichen Kinetik des Adsorptionsprozesses: Im Falle konkurrierender Adsorptionsprozesse mit und ohne Zwischenzustand ist zu erwarten, dass stark bevorzugt oder sogar ausschließlich das Produkt des direkten Pfades gebildet wird. Die gezielte Manipulation der Adsorptionsdynamik der getrennten Funktionalitäten $F1$ und $F2$ in einem bifunktionalen Molekül kann so zu einer selektiven Adsorption mit einer funktionellen Gruppe $F1$ führen; $F2$ bleibt intakt und kann zum Wachstum molekularer Architekturen genutzt werden (Abb. 1.1).

Die vorliegende Arbeit nähert sich der Problemstellungen der Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen in drei Schritten:

In **Artikel I** und **II** wurden die Adsorptionskonfigurationen und Bindungsverhältnisse von einem ringförmigen Ether (Tetrahydrofuran, THF) und einem linearen Ether (Diethyl Ether, Et₂O) auf Si(001) untersucht. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Photoelektronenspektroskopie konnten sowohl der Zwischenzustand als auch der Endzustand beobachtet werden. Die getrennte Charakterisierung der Zustände macht die Adsorption von Ether Molekülen auf Si(001) zu einem Modellsystem für das spätere Studium der Adsorptionskinetik und -dynamik.

In **Artikel III** wurde die Kinetik der Adsorption von Diethyl Ether auf Si(001) quantitativ untersucht; die zentralen Parameter der Potentialkurve wurden experimentell bestimmt. Der Prozess der Konversion in den Endzustand wurde mit der optischen Frequenzverdopplung in Realzeit verfolgt; die Reaktionsrate k_a und die dazugehörige Energiebarriere ϵ_a wurden experimentell bestimmt. Durch Messung des Haftkoeffizienten s_0 als Funktion der Oberflächentemperatur T_S konnte die Differenz der Barrieren der Desorption und der Konversion, $\epsilon_d - \epsilon_a$, und damit für nichtaktivierte Prozesse die Bindungsenergie ϵ_d des Zwischenzustandes bestimmt werden.

In **Artikel IV** wird ein Konzept zur chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle auf der Si(001)-Oberfläche vorgestellt. Durch Verwendung von Cyclooctin und dessen verspannter Dreifachbindung und dem damit verbundenen direkten Adsorptionspfad konnte eine Selektivität gegenüber der zweiten funktionellen Gruppe

F_2 (Ether, Ester) realisiert werden. Diese Selektivität wurde mit STM- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Experimenten belegt und anschließend anhand der Adsorptionsdynamik der bifunktionalen Moleküle erklärt.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

In dieser Arbeit wird die Adsorptionen von Ether-Molekülen und bifunktionalen Cyclooctinderivaten auf Si(001) untersucht. Um ein grundlegendes Verständnis des Adsorptionsprozesses zu entwickeln, ist die Kenntnis der zugrunde liegenden Bindungsverhältnisse sowie der Kinetik und der Dynamik der Adsorption nötig. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Phänomene der Adsorption organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen vorgestellt. Im Anschluss werden die in dieser Arbeit genutzten experimentellen Techniken eingeführt.

2.1 Die Si(001)-Oberfläche

Silizium - als höheres Homolog des vierwertigen Kohlenstoffes - kristallisiert in der Diamantstruktur; die sp^3 -Hybridisierung der einzelnen Atome führt zu einer tetraedrischen Koordination mit vier kovalenten Bindungspartnern [40]. Wird kristallines Silizium in (001) Richtung gespalten, werden pro Atom zwei σ -Bindungen gebrochen und je zwei instabile freie Valenzen (dangling-bonds) gebildet (Abb. 2.1). Unter

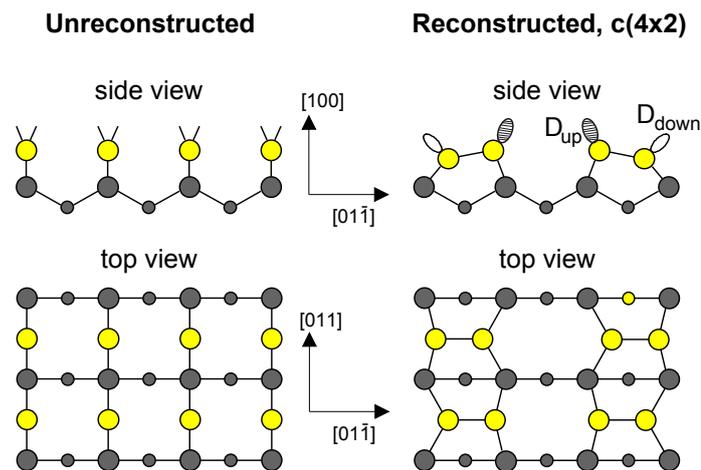


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der unrekonstruierten (links) und rekonstruierten (rechts) Si(001)-Oberfläche. Abbildung nach Referenz [26].

Rekonstruktion der obersten Lage werden σ -artige Bindungen zwischen zwei benachbarten Oberflächenatomen geknüpft und damit die Anzahl freier Valenzen halbiert. Durch eine Jahn-Teller-artige Verkipfung (buckling) dieser Dimere [41] kommt es zu einer Aufspaltung der elektronischen Bänder und zur Bildung eines unbesetzten D_{down} -Orbitals am tieferliegenden Dimeratom und eines doppelt besetzten D_{up} -Orbitals am höher liegenden Dimeratom; es bildet sich somit ein zwitterionisches Dimer [13]. Die alternierende Anordnung der verkippten Dimere und eine schwache Wechselwirkung mit den Nachbarreihen führt zu der bekannten $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche [42].

Thermische Aktivierung kann zu einer Aufweichung dieser $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion führen: Ein Wechsel zwischen den beiden asymmetrischen Konfigurationen (flipping) lässt die Dimere in langsamen Experimenten symmetrisch und damit in einer (2×1) Rekonstruktion erscheinen [42–45]. Die aus dieser Bewegung des Gitters resultierende Dynamik kann Adsorptionsprozesse signifikant beeinflussen [26].

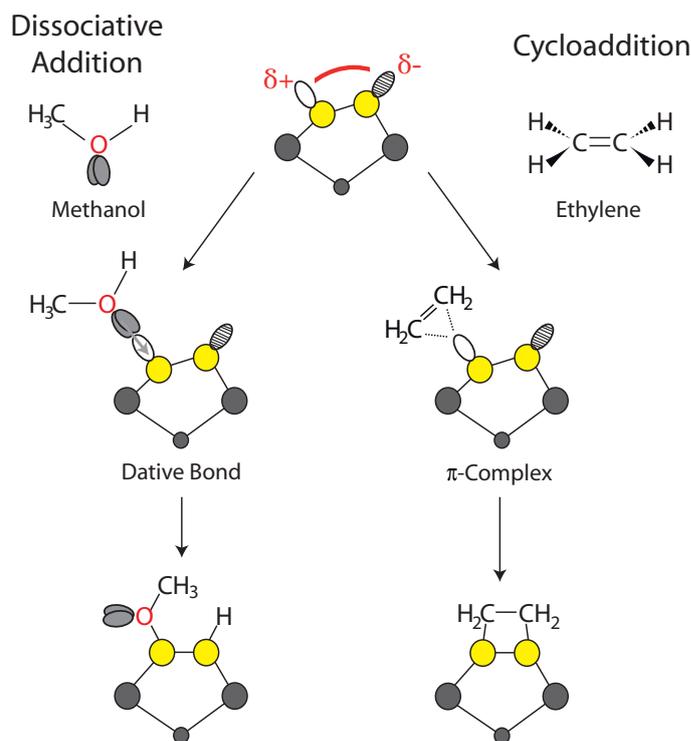


Abb. 2.2: Schematische Darstellung typischer Adsorptionsmechanismen von organischen Molekülen auf Si(001). Links: Mechanismus der dissoziativen Addition am Beispiel von Methanol. Über den Zwischenzustand einer dativen Bindung spaltet die O-H Bindung unter Knüpfung von kovalenten Si-O und Si-H Bindungen, nach Referenz [36]. Rechts: Mechanismus der Cycloaddition am Beispiel von Ethen. Über den Zwischenzustand eines π -Komplexes folgt in einer [2+2] Cycloaddition die Bildung eines viergliedrigen Ringes mit zwei Si-C Bindungen, nach Referenz [10, 37].

2.2 Adsorption organischer Moleküle auf Si(001)

Organische Moleküle adsorbieren typischerweise auf einem zwitterionischen Dimer. In Abb. 2.2 sind die Adsorptionspfade von Methanol und Ethen exemplarisch für die Reaktionsmechanismen der pericyclischen Cycloaddition und der polaren dissoziativen Addition skizziert. Obwohl [2+2]-Cycloadditionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [46] als konzertierte Reaktion in der Gasphase symmetrieverboten sind, werden sie in einer Vielzahl von Oberflächenreaktionen beobachtet [6, 7]. Anders als die Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung sind die Siliziumdimere nicht symmetrisch; auf der Oberfläche wird in einem nicht-konzertierten Prozess ein asymmetrischer π -Komplexes gebildet, welcher schließlich zum Produkt der [2+2] Cycloaddition führt [10, 37]. Der zweite wichtige Mechanismus ist am Beispiel von Methanol vorgestellt: Organische Moleküle mit Heteroatomen, die freie Elektronenpaare haben, binden zunächst in einem dativ gebundenen Zwischenzustand [47]. In dieser dativen Bindung wird Elektronendichte der freien Elektronenpaare in das unbesetzte D_{down} -Orbital eines Silizium Dimers übertragen. Die Dissoziation der polaren O-H Bindung und der damit einhergehende Protonentransfer führt zur Knüpfung kovalenter Si-O und Si-H Bindungen [12, 36].

Um das zwitterionische Dimer näher als Reaktionspartner in nucleophilen und elektrophilen Additionsreaktionen vorzustellen, ist in Abb. 2.3 die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes skizziert. Hamers und Mitarbeiter [32] konnten zeigen, dass die Elektronendichte des freien Stickstoff Elektronenpaares von TMA in das unbesetzte D_{Down} -Orbital der Oberfläche übertragen wird und so eine dative Bindung ausgebildet wird [48, 49]. Wird auch die Lewis-Säure Bortrifluorid (BF_3) angeboten, doniert das besetzte D_{up} -Orbital Elektronendichte in das unbesetzte p -Orbital von BF_3 ; eine dative Bindung wird gebildet [32].

Adsorptionsprozesse dieser Art werden typischerweise über Potentialkurven beschrieben (Abb. 2.4). Ein adsorbierendes Molekül tritt in Wechselwirkung mit der Oberfläche, die Gesamtenergie des Systems sinkt. Bevor das organische Adsorbat im

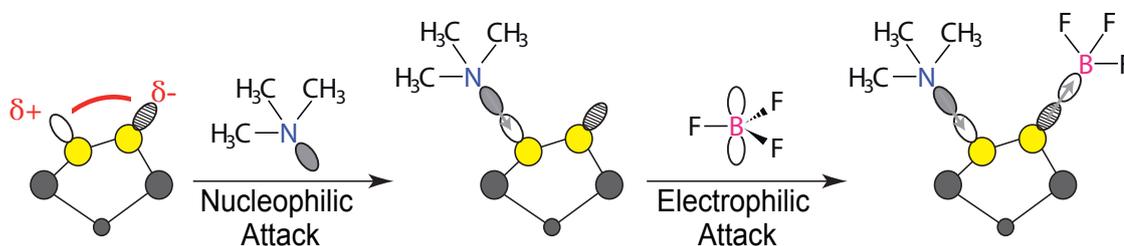


Abb. 2.3: Mögliche Adsorptionsmechanismen für elektronenreiche (TMA) und elektronenarme (BF_3) Adsorbate. Aufgrund des zwitterionischen Charakters des Dimers kann ein Donor-Akzeptor-Komplex gebildet werden (rechts), nach Referenz [32].

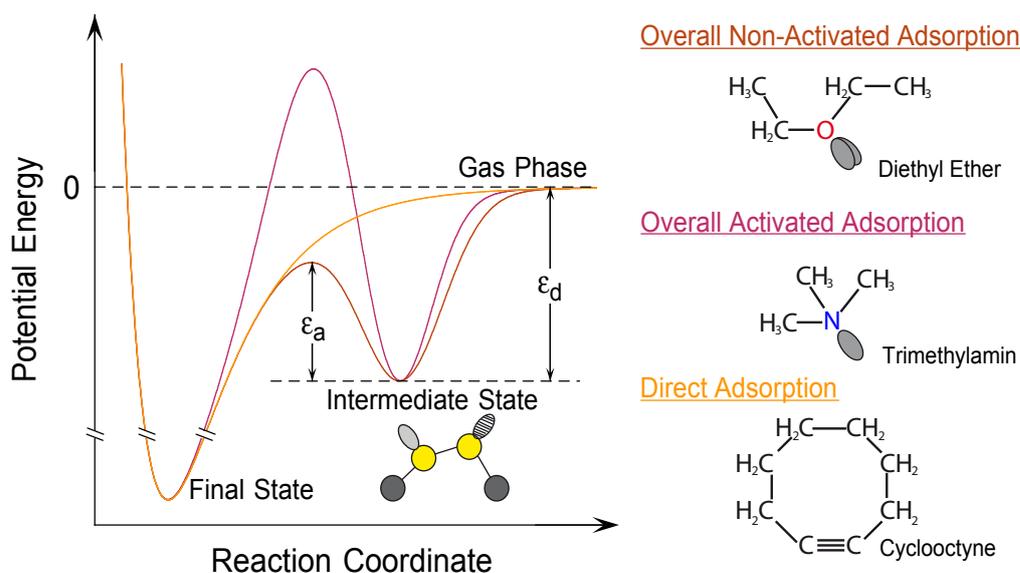


Abb. 2.4: Mögliche Potentialkurven der Adsorption organischer Moleküle auf Si(001). Neben der direkten Adsorption in den Endzustand (Cyclooctin, orange, nach Referenz [52, 53]) werden Potentialkurven mit kinetisch stabilisierten Zwischenzuständen beobachtet: Ausgehend vom Zwischenzustand wird je nach Verhältnis der Energiebarrieren zur Konversion in den Endzustand ϵ_a und zur Desorption ϵ_d in die Gasphase zwischen nichtaktivierten (Et_2O , braun) und aktivierten (TMA, violett, nach Referenz [48, 53]) Prozessen unterschieden.

Endzustand bindet, wird dieses typischerweise zunächst mit einer endlichen Lebensdauer [14, 15, 50] in einem Zwischenzustand gefangen. Dieser Zwischenzustand ist kinetisch gegenüber der Konversion in den Endzustand beziehungsweise der Desorption in die Gasphase stabilisiert. Falls die Barriere in den Endzustand ϵ_a kleiner ist als die Barriere der Desorption ϵ_d , handelt es sich um einen nicht-aktivierten Adsorptionsprozess (braun). Für das in dieser Arbeit untersuchte Et_2O - wie auch für die oben diskutierten Methanol- [36] und Ethen-Moleküle [14, 19] - wurde ein solcher nicht-aktivierter Adsorptionsprozess festgestellt. Für Trimethylamin (TMA) dagegen ist die Barriere der Konversion in den Endzustand größer als die der Desorption; es folgt ein aktivierter Adsorptionsprozess (violett) [48, 49]. Der dritte Adsorptionsspfad in Abb. 2.4 (orange) zeigt dagegen einen qualitativ anderen, für organische Moleküle auf Silizium ungewöhnlichen Potentialverlauf: Cyclooctin adsorbiert direkt in den Endzustand [51–53] ohne zunächst für eine endliche Zeit in einem Zwischenzustand zu binden. Während Adsorbate im Zwischenzustand typischerweise nur schwach gebunden sind ($\epsilon_d \leq 1$ eV), sind Adsorbate im Endzustand stark gebunden ($\epsilon_d \geq 2$ eV). Wie **Artikel IV** zeigt, kann dieser grundlegende Unterschied des Potentialverlaufs zur chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle führen.

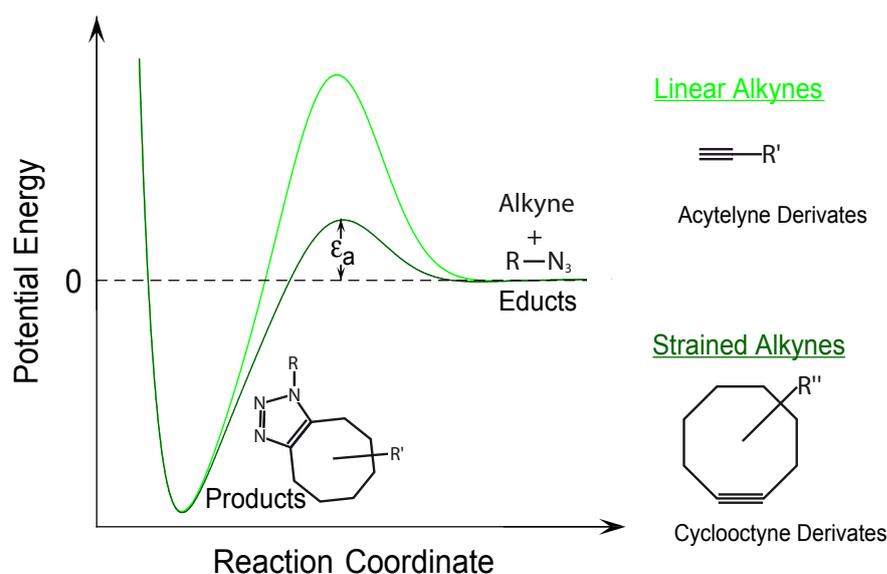


Abb. 2.5: Vergleich der Cycloaddition von linearen und verspannten Alkinen. Während die Reaktion von linearen Alkinen und Aziden kinetisch gehemmt ist (großes ϵ_a), führt die Ringspannung von Cyclooctinen zu einer kleineren Barriere (kleines ϵ_a) und damit zur ausschließlichen Reaktion der verspannten Dreifachbindung in der [3+2]-Cycloaddition unter physiologischen Bedingungen, nach Referenz [54].

Exkurs: Bioorthogonale Chemie

In **Artikel IV** wird das Konzept der bioorthogonalen Chemie unter Verwendung von Cyclooctinen [54, 55] auf Oberflächen übertragen. Dieser Exkurs soll kurz das Konzept der bioorthogonalen Chemie vorstellen.

Das Ziel der Biologischen Chemie ist die Kontrolle von chemischen Reaktionen in lebenden Zellen. Dieses Reaktionsmedium ist dahingehend komplex, dass eine Vielzahl an Reaktionspartnern vorhanden ist und somit durch die Wahl falscher Reaktionsbedingungen leicht ungewünschte Produkte gebildet werden. Die gewünschten Produkte müssen daher bei hohen Reaktionsraten k_a gebildet werden. Beispielsweise ist die [3+2] Cycloaddition von Alkinen und Aziden ($R-N_3$) eine wichtige Reaktion in der organischen Chemie [56]. Nach der Methodik der Klick-Chemie [57] können so stereospezifische Produkte bei hoher Ausbeute und leicht abtrennbaren Nebenprodukten gebildet werden. Die [3+2] Cycloaddition von linearen Alkinen und Aziden ist allerdings nur bei hohen Temperaturen oder unter Cu(I)-Katalyse zugänglich [56, 57]. Beide Ansätze zur Kontrolle der Reaktion können jedoch nicht in lebenden Zellen genutzt werden: Sowohl hohe Temperaturen als auch Cu(I)-Katalysatoren würden die Zellen schädigen. Stattdessen wurde von Bertozzi und Mitarbeitern [54, 55] die unter physiologischen Bedingungen stattfindende Reaktion von verspannten Dreifachbindungen mit Aziden vorgestellt. Durch die Wahl eines verspannten Alkins sinkt die Barriere ϵ_a ,

die Reaktionsrate k_a kann bei Raumtemperatur um bis zu einen Faktor 60 gegenüber der Reaktion mit einem linearen Alkin gesteigert werden (Abb. 2.5) [58, 59]. Funktionalisierte Cyclooctine ermöglichen somit die Bildung von Cycloadditionsprodukten unter physiologischen Bedingungen. Dies erlaubt beispielsweise die Markierung von Zellen und damit die Untersuchung dieser mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie [60, 61].

2.3 Experimentelle Techniken

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der in dieser Arbeit genutzten experimentellen Techniken eingeführt. Eine Beschreibung der genutzten experimentellen Aufbauten ist in älteren Abschlussarbeiten unserer Arbeitsgruppe gegeben (STM [51], XPS/UPS [62–64] und SHG/Molekularstrahl [53, 65, 66]).

2.3.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie ermöglicht die atomare Auflösung von Oberflächen und damit von Adsorptionskonfigurationen im Realraum [68–72]. Wird eine metallische Spitze einer leitenden oder halbleitenden Oberfläche bis in den Sub-Nanometer Bereich angenähert, ist bei angelegter Spannung U ein Strom I im Bereich weniger Nanoampere messbar. Für eine ausführliche Beschreibung dieses quantenmechanischen Tunneleffektes sei auf die Literatur verwiesen [67]. Hier ist in Abb. 2.6 (a) ein

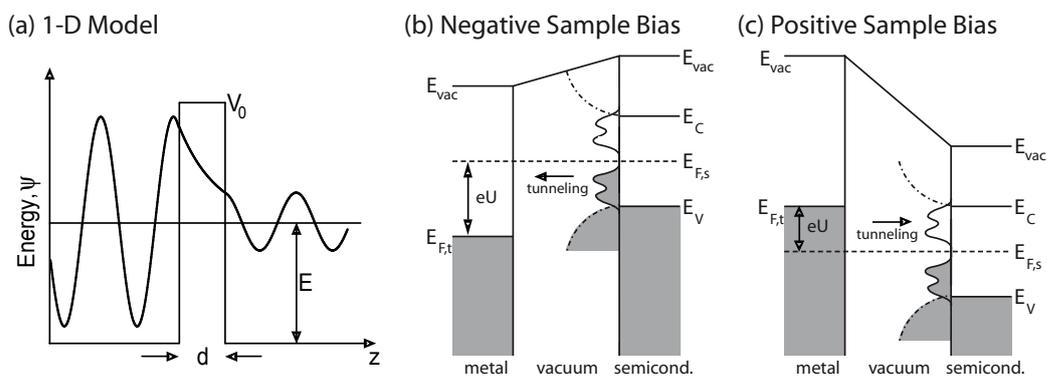


Abb. 2.6: (a) Eindimensionales quantenmechanisches Modell des Tunnelprinzips durch eine Potentialbarriere, nach Referenz [67]. (b, c) Energieschemata des Tunnelprozesses für negative und positive Probenspannungen einer halbleitenden Probe und einer metallischen Spitze. Abbildung nach Referenz [68]. Die angelegte Tunnelspannung eU führt zu einer relativen Verschiebung des Fermi-niveaus $E_{F,i}$ zwischen Probe s und Spitze t ; Tunnelprozesse in unbesetzte (positive Probenspannung) und aus besetzten (negative Probenspannung) Probenzuständen werden möglich. Schemata aus Referenz [51].

einfaches, eindimensionales Modell skizziert. Während klassisch nur Elektronen mit Energien E größer V_0 die Potentialbarriere überwinden können, führt die Wellennatur des Elektrons zum quantenmechanischen Tunneleffekt: Die einfallende Welle wird zum Teil an der Potentialbarriere reflektiert, der andere Teil kann durch die Potentialbarriere transmittieren. Die Wahrscheinlichkeit der Transmission durch diese Barriere ist mit

$$T \approx \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} \exp(-4\kappa d) \quad (2.1)$$

gegeben; $k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}$ ist der zugehörige Wellenvektor und $\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_0 - E)}}{\hbar}$ die Zerfallskonstante. Die exponentielle Abhängigkeit der Transmission von der Breite der Potentialbarriere d führt zur hohen axialen und lateralen Auflösung des STM: Schon kleinste Änderungen der Topographie der Oberfläche führen zu großen Änderungen des Tunnelstromes und damit des Messsignales.

Zur Diskussion der spannungsabhängigen STM-Bilder dieser Arbeit soll ein mikroskopisches Bild des Tunnelprozesses eingeführt werden. Die folgenden Ausführungen berufen sich auf die Arbeiten von Bardeen, Tersoff und Hamann [73–75]. Durch die Separation der Potentiallandschaft des Gesamtsystems in ein Potential der Spitze und ein Potential der Oberfläche folgt mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] \times |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.2)$$

für den Tunnelstrom. Dabei ist $M_{\mu,\nu}$ das Übergangs-Matrixelement zwischen ungestörten Spitzen- und Oberflächenzuständen und $f(E)$ die Fermifunktion. Ein direkter mikroskopischer Ausdruck des Tunnelstroms für ein gegebenes System aus Spitze und Oberfläche ist dahingehend kompliziert, dass insbesondere die atomare Struktur der Spitze und damit die Wellenfunktion dieser nicht bekannt ist. Das Modell von Tersoff und Hamann ist für halbleitende Proben aufgrund der Tunnelspannungen im Bereich einiger Volt allerdings nicht mehr gültig. Stattdessen kann die Proportionalität

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_t(E') \cdot \rho_s(E') \cdot T(E', U) dE' \quad (2.3)$$

für den Tunnelstrom genähert werden [72, 76, 77]. Dabei sind ρ_i die lokalen Zustandsdichten der Probe s und der Spitze t und $T(E, U) = \exp(-2\kappa' d)$ der Transmissionskoeffizient, wobei $\kappa'(E, U)$ über die Tunnelspannung U und die Austrittsarbeiten der Probe ϕ_s und der Spitze ϕ_t gegeben ist [76]. Die zugehörigen Energieschemata für halbleitende Proben und metallische Spitzen sind in Abb. 2.6 (b, c) skizziert. Während bei negativer Probenspannung durch die Gewichtung der Transmissionsfunktion die am höchsten besetzten Zustände der Oberfläche zum Tunnelstrom beitragen, ist bei positiven Probenspannungen der Beitrag der am niedrigsten liegenden unbesetzten

Zustände am größten. Eine Konsequenz dieses Zusammenhanges ist in dieser Arbeit in Experimenten bei tiefer Temperatur zu beobachten: Bei positiven Probenspannungen werden unbesetzte Probenzustände aufgelöst; das voll besetzte D_{up} -Orbital der Si(001)-Oberfläche trägt nur wenig zum Tunnelstrom bei; es wird die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion Si(001)-Oberfläche beobachtet [72].

2.3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie erlaubt die experimentelle Untersuchung der elektronischen Struktur von Materie. Wird elektromagnetische Strahlung einer bekannten Photonenenergie $\hbar\omega$ auf eine Oberfläche eingestrahlt, werden Photoelektronen der kinetischen Energie

$$E_{\text{Kin}} = \hbar\omega - E_B - \phi_{\text{spec}} \quad (2.4)$$

emittiert (E_B : Bindungsenergie relativ zur Fermi-Energie E_F , ϕ_{spec} : Austrittsarbeit des Spektrometers). Je nach Photonenenergie können unterschiedliche elektronische Zustände und damit unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften untersucht werden. Dieser Abschnitt ist auf die Röntgenphotoelektronenspektroskopie und die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) beschränkt; eine umfassendere Einführung ist beispielsweise im Lehrbuch von S. Hüfner [79] gegeben.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Spektroskopie von Rumpfelektronen mit Bindungsenergien E_B im Bereich von

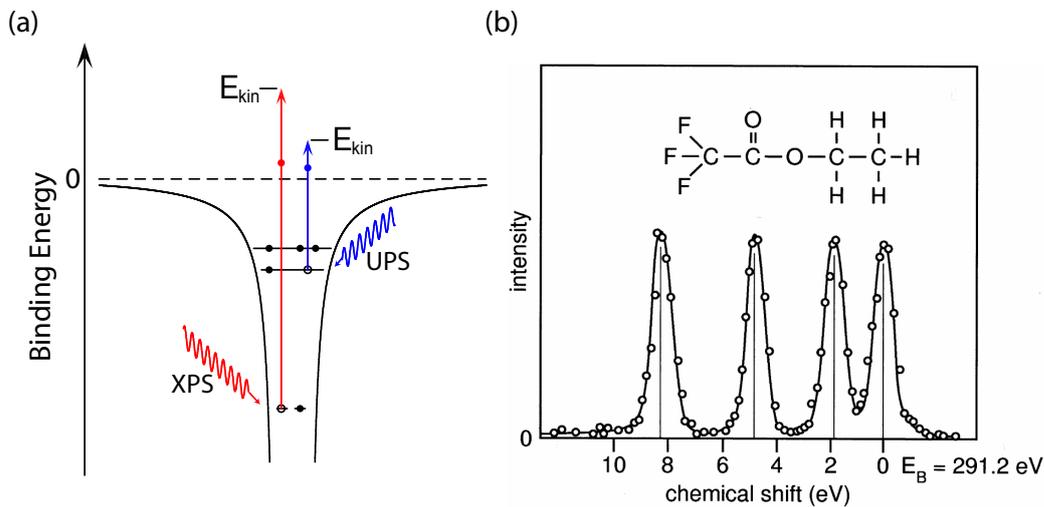


Abb. 2.7: (a) Schematische Darstellung der Photoemission in einem einatomaren System. (b) C 1s Spektrum von gasförmigem Ethyl Trifluoroacetat aus Referenz [78]. Die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Kohlenstoff-Atome führen zu chemischen Verschiebungen von bis zu 8 eV.

100...1000 eV [Abb. 2.7 (a)] kann zum Studium grundlegender Eigenschaften von Materie genutzt werden: (i) Eine mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Bereich weniger Nanometer ermöglicht oberflächensensitive Studien [80]. (ii) Unterschiedliche Elemente zeigen deutlich unterschiedliche Bindungsenergien der Rumpfniveaus; die damit elementspezifische Methode XPS erlaubt eine qualitative und quantitative Analyse der Zusammensetzung [81]. (iii) Die chemische Umgebung des spektroskopierten Elementes beeinflusst die Bindungsenergie der Rumpfelektronen [82, 83]. (iv) Der Wirkungsquerschnitt der Photoemission ist auf dem Energiebereich dieser chemischen Verschiebung konstant [81].

In Abb. 2.7 (b) [78] ist die chemische Verschiebung (iii) am Beispiel von gasförmigem Ethyl Trifluoroacetat verdeutlicht. Mit zunehmender Elektronegativität der Bindungspartner sinkt die Valenzelektronendichte am spektroskopierten Kohlenstoff-Atom. Die effektive Kernladung auf dessen C 1s Elektronen steigt und deren Bindungsenergie E_B steigt. Für unterschiedlich koordinierte Kohlenstoff-Atome können so chemische Verschiebungen von bis zu 8 eV beobachtet werden.

Ein konstanter Wirkungsquerschnitt (iv) der Photoemission im Energiebereich der chemischen Verschiebung erlaubt dann eine quantitative Interpretation der Spektren. In den **Artikeln I, II** und **IV** konnte durch Kurvenanpassungen die getrennten Intensitäten unterschiedlicher chemischer Umgebungen extrahiert werden. Die zugehörige Fitroutine wurde auf die Si2p-Linie kalibriert: Die Si2p-Linie und die Magnesium K_α -Strahlung wurde durch Lorentz-Verteilungen (L_{Si2p} , L_{K_α}) parametrisiert [84–86]. Eine gaußförmige Verbreiterung dieser Linien wurden durch Faltung mit G_{exp} beachtet

$$I(\text{Si2p}) = \left(L_{\text{Si2p}(1/2)} + L_{\text{Si2p}(3/2)} \right) * (L_{K_{\alpha 1}} + L_{K_{\alpha 2}}) * G_{\text{exp}}. \quad (2.5)$$

$L_{K_{\alpha i}}$ beinhaltet zudem eine lorentzförmige Verbreiterung durch das Experiment. Zur Anpassung der C 1s und O 1s Spektren wurde die Verbreiterung $(L_{K_{\alpha 1}} + L_{K_{\alpha 2}}) * G_{\text{exp}}$ mit dem Signal der jeweiligen Photoemissionslinien V_i selbst gefaltet

$$I(\text{C 1s, O 1s}) = \sum_i V_i * (L_{K_{\alpha 1}} + L_{K_{\alpha 2}}) * G_{\text{exp}}. \quad (2.6)$$

Die Voigt-Profile $V_i = L_i * G_i$ beschreiben mit dem Lorentz-Anteil L_i die intrinsische Linienbreite der kernnahen Elektronen [87, 88] und mit dem Gauß-Anteil G_i zusätzliche Verbreiterungen durch das Experiment. Wenn nicht anders beschrieben, wurde der Gauß-Anteil auf das Spektrum von dativ gebundenem THF kalibriert (**Artikel I**) und für alle weiteren Auswertungen konstant gehalten.

Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie

In der UPS werden schwach gebundene Elektronen spektroskopiert. Auch hier führt die kleine mittlere freie Weglänge dieser Elektronen zu einer hohen Oberflächensensitivität [80]. So kann auf der Si(001)-Oberfläche beispielsweise der besetzte D_{up} -

Oberflächenzustand aufgelöst werden [89, 90]. Werden zusätzlich Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert, können die Molekülorbitale dieser Moleküle [91] und die für die chemische Anbindung an die Oberfläche verantwortlichen Orbitale spektroskopiert werden.

2.3.3 Optische Frequenzverdopplung an Si(001)

In diesem Abschnitt wird die optische Frequenzverdopplung (second-harmonic generation, SHG) zur Untersuchung der Adsorptionskinetik organischer Moleküle auf der Si(001)-Oberfläche eingeführt. Eine allgemeine Einführung in die nichtlineare Optik und insbesondere der SHG wird in den Artikeln von Shen [92], Heinz [93] und Reider [94] gegeben.

Die optische Frequenzverdopplung ist ideal für das Studium von physikalischen und chemischen Prozessen an Oberflächen geeignet: Während SHG in zentrosymmetrischen Festkörpern in Dipolnäherung symmetrieverboten ist, erlaubt der Symmetriebruch der Oberfläche die Erzeugung von SHG, einem damit oberflächensensitiven Signal. In einer makroskopischen Beschreibung der SHG tragen bei intensiven elektrischen Feldern nichtlineare Beiträge zur Polarisation bei

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}, \nabla\vec{E}, \dots). \quad (2.7)$$

In Dipolnäherung ist für Silizium nur der oberflächensensitive Beitrag $\chi_s^{(2)}$

$$\vec{P}^{\text{nls}}(\Omega) = \chi_s^{(2)}(\Omega = 2\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (2.8)$$

der nichtlinearen Suszeptibilität zu beachten. Intensive Felder der Frequenz ω können damit Licht der doppelten Frequenz 2ω erzeugen.

Mikroskopisch kann SHG in einem Dreiphotonenprozess beschrieben werden [Abb. 2.8 (a)] [92]: Wird ein Elektron aus seinem Grundzustand $|g\rangle$ durch die Absorption zweier Photonen der Energie $\hbar\omega$ über einen Zwischenzustand $|n'\rangle$ in einen Endzustand $|n\rangle$ angeregt, kann das Elektron unter Emission eines Photons der doppelten Energie $2\hbar\omega$ wieder in den Grundzustand relaxieren. Dieser Prozess ist nach quantenmechanischer Störungstheorie in 2. Ordnung mit

$$\chi_{s,ijk}^{(2)}(\Omega = 2\omega) = -N \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{g,n,n'} \left[\frac{\langle g|r_i|n\rangle\langle n|r_j|n'\rangle\langle n'|r_k|g\rangle}{(\Omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} + \dots \right] \rho_g^{(0)} \quad (2.9)$$

beschrieben [92]. Je nach Wahl der Photonenenergie $\hbar\omega$ und der energetischen Lage des Zwischenzustandes $|n'\rangle$ und des Endzustandes $|n\rangle$ kann es zu einer resonanten Überhöhung des SHG Signales kommen [Abb. 2.8 (a)]: Bei Si(001) führen die Oberflächenzustände der dangling-bonds gerade zu einer solchen resonanten Anregung für Photonenenergien um $\hbar\omega \approx 1.5$ eV [95]. Werden diese dangling-bond Orbitale durch

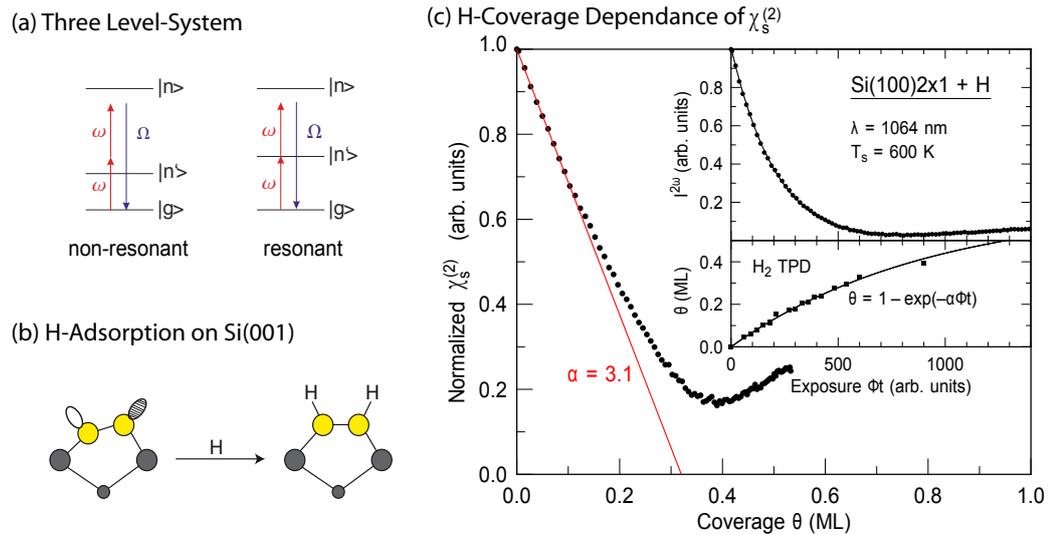


Abb. 2.8: (a) Mikroskopisches Bild der optischen Frequenzverdopplung in einem Drei-Niveau-System. Schemata aus Referenz [101]. (b) Skizze der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Si(001), nach Referenz [26, 102]. (c) Bedeckungsabhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$ aus Referenz [97]. Für kleine Wasserstoff-Bedeckungen sinkt die nichtlineare Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$ linear mit der Bedeckung.

Adsorbate abgesättigt - wie zum Beispiel durch die Adsorption von atomarem Wasserstoff [Abb. 2.8 (b)] - sinkt die nichtlineare Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$ für kleine Bedeckungen Θ linear mit der Dosierung [Abb. 2.8 (c)]

$$\chi_s^{(2)}(\Theta) = (1 - \alpha\Theta) \chi_{s,0}^{(2)}. \quad (2.10)$$

Mit der Abhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität von der Anzahl abgesättigter *dangling-bond* Orbitale können neben Adsorptionsprozessen [26, 95–98] auch beispielsweise Diffusionen [95, 99] oder chemische Reaktionen [100] auf Oberflächen verfolgt werden.

2.3.4 Molekularstrahltechnik

Zur Untersuchung der Gas-Oberflächen-Reaktionsdynamik bietet die Molekularstrahltechnik besondere Vorzüge: Wird ein Gas aus einer Umgebung hohen Staudruckes in ein Hochvakuum expandiert, entsteht in einer Überschall-expansion durch intermolekulare Stöße eine Umverteilung der thermischen Energie in eine gerichtete kinetische Energie. Anders als in üblichen Adsorptionsexperimenten mit thermischen Gasen kann durch die so erzeugte schmale Geschwindigkeitsverteilung des Molekularstrahls der Zusammenhang zwischen dem Haftkoeffizienten s und der kinetischen Energie E_{kin} untersucht werden. Da in dieser Arbeit keine Experimente in Abhängigkeit der

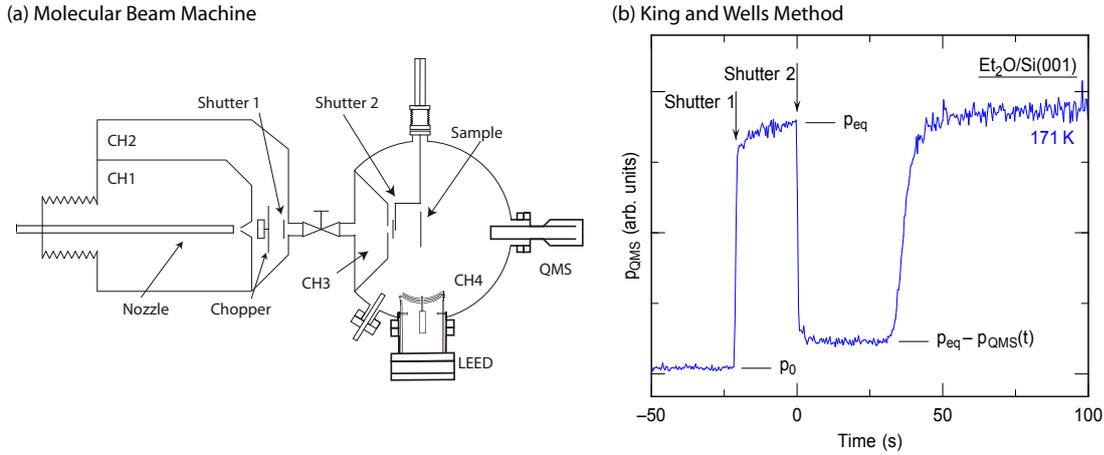


Abb. 2.9: (a) Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus der Molekularstrahlanlage, aus den Referenzen [53, 66, 104]. Linkshändig sind die differentiellen Pumpstufen CH1 und CH2 zur Erzeugung des Molekularstrahls in einer Überschallexpansion gezeigt. Getrennt durch ein Ventil und die Shutter 1 und 2 trifft der Molekularstrahl auf die Probe in der Hauptkammer (CH4); ein QMS misst den Hintergrunddruck während der Experimente. (b) Exemplarisches Experiment [21] zur Bestimmung von Haftkoeffizienten nach King und Wells [28].

kinetischen Energie durchgeführt wurden, wird für nähere Informationen zur Strahlcharakterisierung und damit zu energetischen Betrachtungen auf die Referenz [103] verwiesen. In dieser Arbeit wurde stattdessen die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten als Funktion der Oberflächentemperatur für organische Moleküle mit Haftkoeffizienten nahe $s_0 \approx 1$ untersucht; an dieser Stelle soll die Methode nach King und Wells [28] zur Bestimmung dieser großen Haftkoeffizienten beschrieben werden.

Diese Methode misst den Haftkoeffizient dynamisch als Verhältnis aus Gesamtteilchenfluss Φ_0 und reflektiertem Teilchenfluss Φ von der Probe

$$s = 1 - \frac{\Phi}{\Phi_0}. \quad (2.11)$$

In Abb. 2.9 (a) ist eine Skizze der Molekularstrahlanlage gezeigt. Zu Beginn eines Experimentes wird der Molekularstrahl von Shutter 1 geblockt und gelangt nicht in die Hauptkammer mit der Probe; der Hintergrunddruck p_0 des untersuchten Moleküles ist klein [Abb. 2.9 (b)]. Wird Shutter 1 geöffnet, trifft der Molekularstrahl auf den unreaktiven Shutter 2, der Hintergrunddruck des Moleküles steigt und sättigt bei p_{eq} . Durch Entfernen des Shutters 2 trifft der Molekularstrahl auf die Probe; auftreffende Teilchen adsorbieren. Der Abfall des Hintergrunddrucks $p_{eq} - p_{QMS}(t)$ ist proportional zum Haftkoeffizienten

$$s(t) = \frac{p_{eq} - p_{QMS}(t)}{p_{eq} - p_0}. \quad (2.12)$$

Bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche sättigt der Hintergrunddruck wieder bei p_{eq} .

In den **Artikeln III** und **IV** wird über die Bestimmung von Haftkoeffizienten die Kinetik der Adsorption ermittelt. Dabei wird die Abhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s(t=0) = s_0$ von der Oberflächentemperatur im Rahmen des Modells nach Kisliuk [29, 105, 106] interpretiert: Adsorbiert ein Teilchen in einem nichtaktivierten Prozess zunächst in einem Zwischenzustand, kann das Teilchen mit einer Rate k_a in den Endzustand konvergieren oder mit einer Rate k_d in die Gasphase desorbieren (vergleiche Abb. 1.2). Dies führt zu der Abhängigkeit

$$s_0 = s_p \cdot \frac{k_a}{k_a + k_d} \quad (2.13)$$

des Anfangshaftkoeffizienten [29, 105, 106], wobei s_p die Wahrscheinlichkeit der Adsorption in diesen Zwischenzustand ist. Die explizite Abhängigkeit der Raten k_i von T_S ist durch

$$k_i = \nu_i \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T_S}\right) \quad (2.14)$$

gegeben, mit dem Vorfaktor ν_i und der Boltzmann Konstanten k_B . Durch Auftragung des logarithmierten Anfangshaftkoeffizienten gegen die inverse Oberflächentemperatur

$$\ln\left(\frac{s_p}{s_0} - 1\right) = \ln\left(\frac{\nu_d}{\nu_a}\right) - \left(\frac{\epsilon_d - \epsilon_a}{k_B T_S}\right) \quad (2.15)$$

kann die Differenz der Barrieren $\epsilon_d - \epsilon_a$ und das Verhältnis der Vorfaktoren ν_d/ν_a ermittelt werden.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

Das mikroskopische Verständnis von Reaktionen auf Oberflächen setzt die genaue Kenntnis der Bindungsverhältnisse sowie der Adsorptionskinetik und -dynamik voraus. In dieser Arbeit wurde dieses mikroskopische Bild ausführlich für die funktionelle Gruppe der Ether erarbeitet (**Artikel I-III**, Abschnitt 3.1, Abb. 3.1). Aufbauend auf diesen und weiteren Ergebnissen unserer Arbeitsgruppe [20, 51–53] sowie der Adaption von Konzepten aus der Biologischen Chemie [54, 55] nach einem Vorschlag von Ulrich Koert (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg) konnte in **Artikel IV** (Abschnitt 3.2) ein Konzept zur chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle vorgestellt werden.

3.1 Ether/Si(001)

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die experimentell ermittelten Adsorptionskonfigurationen von Et_2O und THF auf Si(001) anhand von XPS-Spektren und STM-Bildern zusammengefasst. Die Zwischen- und Endzustände der Adsorption werden näher diskutiert und der Einfluss der unterschiedlichen geometrischen Strukturen der Ether erklärt. Anschließend wird der Prozess der Etherspaltung aus mechanistischer

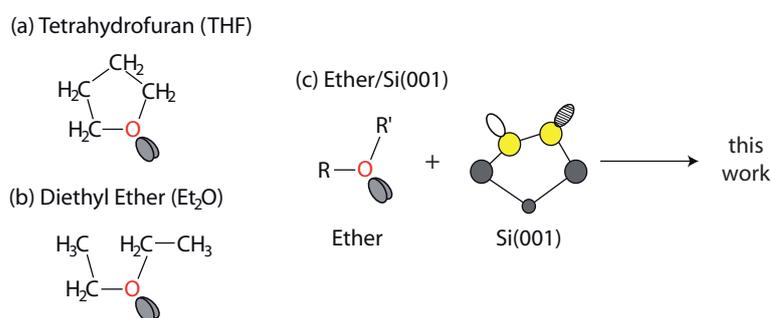


Abb. 3.1: Strukturformeln der verwendeten Ether-Moleküle: (a) Tetrahydrofuran (THF) und (b) Diethyl Ether (Et_2O). (c) In dieser Arbeit wird die Adsorption dieser Moleküle auf Si(001) untersucht.

Sicht diskutiert. Für die Adsorption von Et_2O werden die Barriere der Konversion in den Endzustand und die Bindungsenergie der dativen Bindung experimentell bestimmt und unter Einbeziehung der Kenntnis des Zwischen- und des Endzustandes diskutiert.

3.1.1 Adsorptionskonfigurationen und Bindungsverhältnisse

In den **Artikeln I** und **II** wurden die Adsorptionskonfigurationen und die Bindungsverhältnisse von THF und Et_2O auf der Si(001)-Oberfläche in STM-, XPS- und UPS-Experimenten untersucht. In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Adsorption von Et_2O nochmals kurz vorgestellt werden (Abb. 3.2). Für THF wurden ähnliche Bindungsverhältnisse und Adsorptionskonfigurationen beobachtet (Abb. 3.3). Unterschiede gegenüber Et_2O werden in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 diskutiert.

Für das System $\text{Et}_2\text{O}/\text{Si}(001)$ werden sowohl in den XPS-Spektren als auch in den STM-Bildern unterschiedliche Adsorptionskonfigurationen bei tiefer Temperatur (50-80 K) und Raumtemperatur beobachtet (Abb. 3.2). Während bei 50 K die Adsorption auf eine Dimerreihe beschränkt ist, ist bei 300 K eine Adsorption über zwei benachbarte Dimerreihen zu beobachten. Die zugrunde liegenden Bindungsverhältnisse können durch die chemische Verschiebung der O 1s und C 1s Elektronen aufgeklärt werden: Bei 80 K deutet die hohe Bindungsenergie der O 1s Elektronen auf eine kleine Valenzelektronendichte am Sauerstoff-Atom hin; unter Ausbildung einer dativen Bindung kann auf eine Übertragung dieser Elektronendichte in das leere D_{down} -Orbital der Oberfläche geschlossen werden. Bei 300 K kann die kleine Bindungsenergie der O 1s Elektronen einer kovalenten Si-O Bindung zugeordnet werden [107]. Zur Ausbildung dieser Si-O Bindung ist die Dissoziation einer C-O Bindung des Ethers nötig.

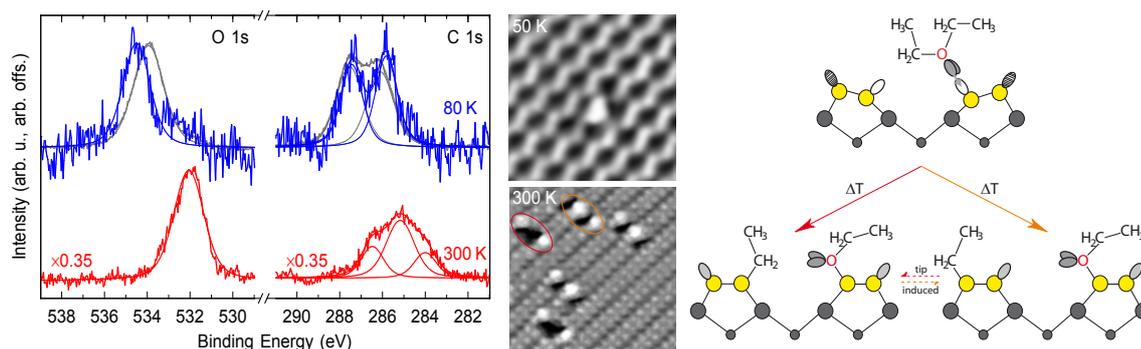


Abb. 3.2: XPS-Spektren (links) und STM-Bilder (mitte, 50 K: +1.1 V, 0.3 nA; 300 K: +0.8 V, 0.5 nA) zur Bestimmung der Adsorptionskonfigurationen und Bindungsverhältnisse von Et_2O auf Si(001). Bei 80 K wird ein dativ gebundener Zwischenzustand beobachtet; thermische Aktivierung führt zur Spaltung einer O-C Bindung unter Knüpfung von kovalenten Si-O und Si-C Bindungen auf benachbarten Dimerreihen.

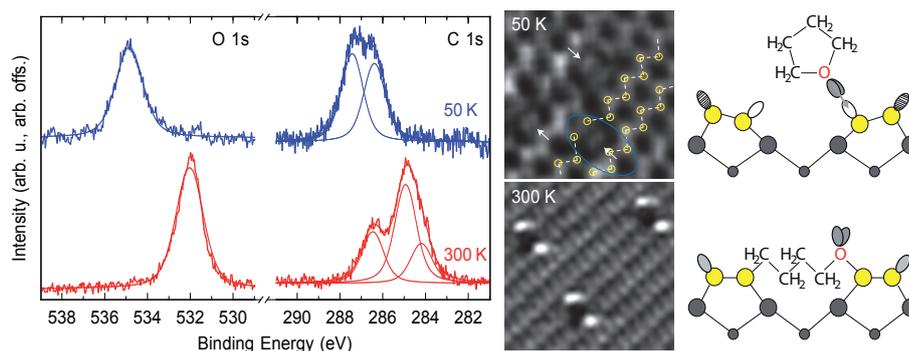


Abb. 3.3: XPS-Spektren (links), STM-Bilder (mitte, 50 K: +0.8 V, 0.3 nA; 300 K: +0.8 V, 0.5 nA) und Schemata (rechts) der Adsorption von THF auf Si(001). Analog zu Et₂O wird für THF bei 50 K ein dativ gebundener Zwischenzustand und bei 300 K ein zwei Dimerreihen verbrückender Endzustand beobachtet.

Diese Etherspaltung führt zur Bildung von Si-O-C₂H₅ und Si-C₂H₅ Fragmenten auf benachbarten Dimerreihen (Abb. 3.2 mitte). Die chemische Zusammensetzung dieser Fragmente kann durch die chemische Verschiebung der C 1s Elektronen bestätigt werden: Die drei Photoemissionslinien können den chemischen Umgebungen C-C-O : C-C-C : C-C-Si im Verhältnis 1 : 2.2 : 0.8 und damit den -O-C₂H₅ und -C₂H₅ Fragmenten zugeordnet werden (erwartet: 1 : 2 : 1).

3.1.2 Dativ gebundener Zwischenzustand

Sowohl das ringförmige THF- als auch das lineare Et₂O-Molekül binden bei tiefer Temperatur dativ auf der Si(001)-Oberfläche (Abb. 3.2 und 3.3). In dieser koordinativen Bindung wird die Elektronendichte der freien Elektronenpaare des Sauerstoff-Atoms in das unbesetzte D_{down}-Orbital des zwitterionischen Silizium-Dimers übertragen. Derartige dative Bindungen werden für eine Vielzahl von funktionellen Gruppen mit Heteroatomen erwartet [6, 47]; experimentell wurden bislang aufgrund von typischerweise hoher Konversionsraten k_a in den Endzustand nur wenige Zwischenzustände beobachtet [32, 48, 49, 108–111]. Während auf Ge(001) bereits ein dativ gebundener Zwischenzustand für ein sauerstoffhaltiges Molekül nachgewiesen werden konnte [109], wurde diese koordinative Bindung auf der reaktiveren Si(001)-Oberfläche zwar theoretisch vorhergesagt [36, 47, 112–115], aber noch nicht experimentell bestätigt. In den **Artikeln I** und **II** wurden die ersten dativen Bindungen sauerstoffhaltiger Moleküle auf Si(001) mit Hilfe von STM- und XPS/UPS-Experimenten charakterisiert; die theoretisch erwarteten Zwischenzustände sauerstoffhaltiger Moleküle auf Si(001) konnten experimentell bestätigt werden.

Mit dem Vergleich der geometrisch unterschiedlichen Ether-Moleküle kann diese dative Bindung näher charakterisiert werden. Während THF in den STM-Bildern eine

lokalisierte Struktur über dem D_{down} -Orbital zeigt (Abb. 3.3), konnte für Et_2O keine derartige platzspezifische Adsorption beobachtet werden (Abb. 3.2); zusätzliche Freiheitsgrade des linearen Et_2O gegenüber dem ringförmigen THF könnten zu einer lateralen Verbreiterung der Adsorptionskonfiguration führen. Die ringförmige Struktur von THF hat zusätzlich einen direkten Einfluss auf die an der dativen Bindung beteiligten Orbitale: Aus der größeren chemischen Verschiebung der C 1s Elektronen kann für THF auf eine stärkere Beteiligung der elektronischen Zustände der Kohlenstoff-Atome an der dativen Bindung geschlossen werden. Die ringförmige Struktur führt damit zu einer stärkeren Koordination der Oberfläche durch das THF-Molekül gegenüber dem linearen Et_2O -Molekül. Diese unterschiedliche Stärke der koordinativen Bindungen wurde auch in der Metallorganischen Chemie beobachtet: Gegenüber Et_2O ist THF ist der bessere Elektronendonator [116].

3.1.3 Kovalent gebundener Endzustand

Thermische Aktivierung kann zu einer Dissoziation der O-C Bindung des Ethers unter Knüpfung von kovalenten Si-C und Si-O Bindungen führen. Die Endzustände der Moleküle binden wie in den STM-Bildern ersichtlich über zwei benachbarten Dimerreihen: Für THF konnte unter Ringöffnung eine $\text{Si-O-(CH}_2)_4\text{-Si}$ Konfiguration identifiziert werden (Abb. 3.3). Im Fall des linearen Et_2O wurde dagegen eine Dissoziation in $\text{Si-C}_2\text{H}_5$ und $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ Fragmente beobachtet (Abb. 3.2). Diese Dissoziation in zwei Fragmente führt gegenüber der Ringöffnung von THF zu wichtigen Unterschieden: (i) Während für THF nur ein symmetrischer Endzustand auftritt (Abb. 3.3), kann für Et_2O sowohl ein symmetrischer (Abb. 3.2, rot) als auch ein asymmetrischer Endzustand (orange) beobachtet werden. (ii) Die Separation in zwei Fragmente ermöglicht einen elektronisch induzierten Hüpf-Prozess der $-\text{C}_2\text{H}_5$ Einheit und damit einen Übergang aus dem symmetrischen in den asymmetrischen Endzustand und umgekehrt (vergleiche **Artikel II**). (iii) Da sowohl für das lineare als auch für das ringförmige Molekül eine Adsorption über zwei Dimerreihen beobachtet wird, können insbesondere geometrische Effekte im Endzustand als Ursache für diesen unüblichen Endzustand ausgeschlossen werden; ein bevorzugter Reaktionsmechanismus muss zu diesem Endzustand führen. Um diese untypische Adsorption [6, 7] über zwei Dimerreihen hinweg besser einzuordnen, sind in Abb. 3.4 Potentialkurven für Methanol (H_3COH) [36] und Et_2O skizziert.

Der Vergleich dieser Potentialkurven bietet sich an, da sich die funktionellen Gruppen leicht durch den Austausch von O-H und O-C Bindungen ineinander überführen lassen. Beide funktionellen Gruppen adsorbieren über den Zwischenzustand einer dativen Bindung. Methanol kann unter Dissoziation der O-H Bindung und durch Knüpfung kovalenter Si-H und Si-O Bindungen auf einem Dimer adsorbieren (Abb. 3.4, blau) [117–120]. Die Barriere ϵ_a zur Spaltung der O-H Bindung ist dabei kleiner als die der Desorption in die Gasphase. Alternativ ist auch eine Spaltung der O-C Bin-

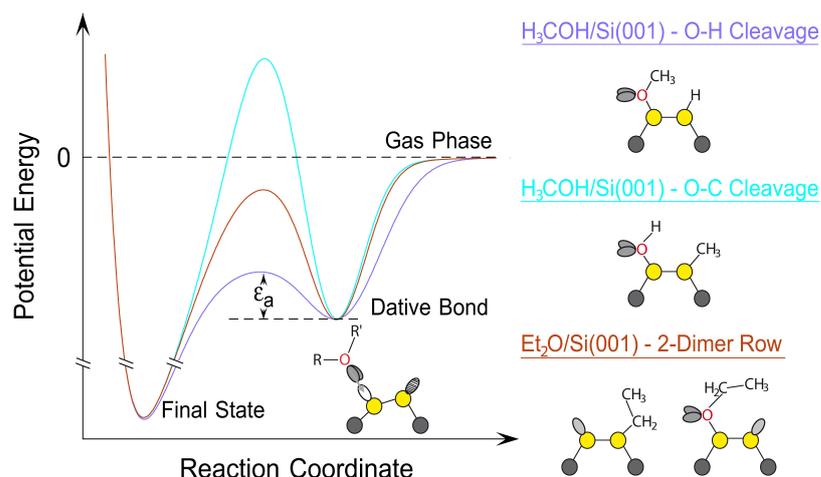


Abb. 3.4: Vergleich der Potentialkurven von Et_2O (braun) und Methanol (blau, cyan), Methanol nach Referenz [36]. Beide Moleküle adsorbieren zunächst in einem dativ gebundenen Zwischenzustand. Die Barriere ϵ_a bestimmt die im Experiment beobachteten Endzustände (rechts).

dung und die Ausbildung von kovalenten Si-C und Si-O Bindungen auf einem Dimer denkbar (cyan). Man erwartet eine höhere Barriere, da es sich bei der O-H Spaltungen um einen Protonentransfer handelt, was die Barriere der Dissoziation besonders klein hält. Eine theoretische Studie von Kato *et al.* [36] schließt in diesem Fall sogar auf einen aktivierten Prozess ($\epsilon_a > \epsilon_d$); ausschließlich der Endzustand des nichtaktivierten Prozesses wird experimentell beobachtet [118]. Auch für die funktionelle Gruppe der Ether erwartet man damit, dass die O-C Spaltung auf einem Dimer ein aktivierter Prozess ist. In der Tat wurde auf der Si(001)-Oberfläche weder für THF noch für Et_2O eine Struktur auf einem Dimer gefunden.

Die Adsorption über zwei Dimerreihen eröffnet sich stattdessen als alternativer, nichtaktivierter Reaktionspfad (braun). Diese Beobachtung ermöglicht eine qualitative Einordnung der Höhe der Barriere ϵ_a (Abb. 3.4). In Temperexperimenten wurde keine Desorption beobachtet; die Barriere ϵ_a zur Konversion in den zwei Dimerreihen überbrückenden Endzustand muss deutlich kleiner sein als die Barriere der Desorption ϵ_d . Dagegen muss ϵ_a deutlich größer sein als die Barriere der O-H Spaltung. Ansonsten müsste auch für Alkohole [118] der zwei Dimerreihen verbrückende Endzustand beobachtet werden.

3.1.4 Mechanismus der Dissoziation

Der Vergleich von THF und Et_2O zeigt, dass die unübliche Ausbildung von Si-O und Si-C Bindungen auf benachbarten Dimerreihen nicht mit der Geometrie des Endzustandes verknüpft ist. Es liegt daher nahe, dass die Art des Übergangszustandes und

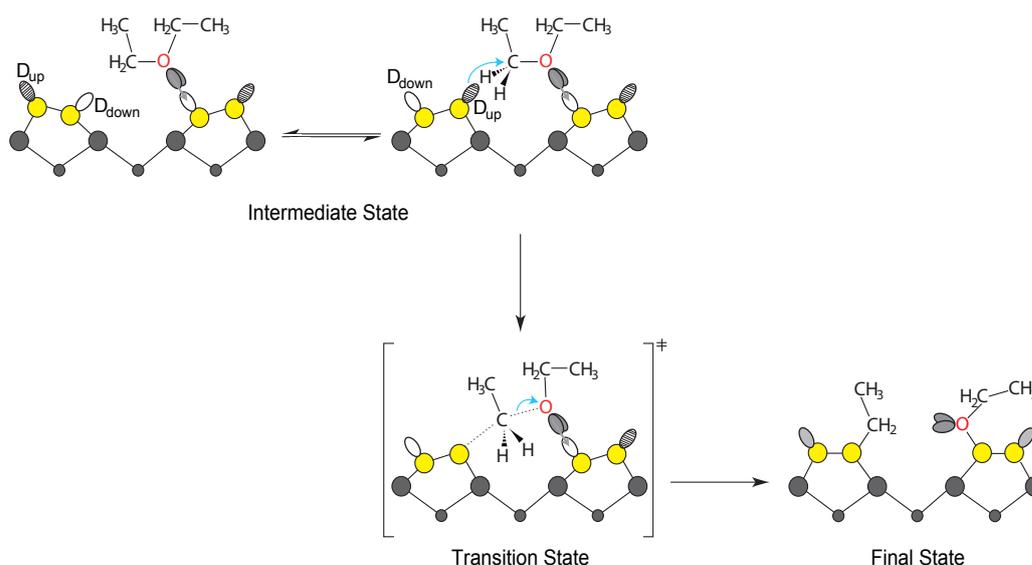


Abb. 3.5: Möglicher Mechanismus der Konversion aus dem dativ gebundenen Zwischenzustand in den kovalent gebundenen Endzustand. Unter flipping eines benachbarten Dimers kann der Übergangszustand einer S_N2-Reaktion und damit der zwei Dimerreihen verrückende Endzustand gebildet werden.

damit die Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche zu diesem unüblichen Endzustand führt. Die $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion der (001) Oberflächen führt im statischen Fall zunächst zu einer Stabilisierung der dativen Bindung bei tiefen Temperaturen: In nächster Nachbarschaft zum Adsorbat führt die regelmäßige Verkippung der Dimere zu einem unbesetzten D_{down}-Orbital; das Adsorbat ist lateral von der lokalisierten Elektronendichte der Oberfläche separiert (Abb. 3.5 links). Thermisch aktiviert kann es auf Si(001) zu einer Umwandlung der asymmetrischen Anordnung der Dimere kommen [72] (Abb. 3.5 mitte). Schon ab einer Oberflächentemperatur von 200 K wird dieser flipping-Prozess ausreichend oft beobachtet [44], sodass das D_{up}-Orbital effektiv in Wechselwirkung mit dem dativ gebundenen Ether treten kann. Nach dem Mechanismus einer nucleophilen Substitution zweiter Ordnung (S_N2) [121, 122] kann es zu einem Rückseitenangriff des elektronenreichen D_{up}-Orbitals und damit zum Transfer von Elektronendichte in ein antibindendes σ^* -Orbital der O-C Bindung kommen [123]. Im Übergangszustand ist sowohl das D_{up}-Orbital als auch das Sauerstoff-Atom am elektrophilen Kohlenstoff-Atom koordiniert (Abb. 3.5 mitte); die Dissoziation der O-C Bindung führt zur Knüpfung kovalenter Si-C und Si-O Bindungen auf benachbarten Dimerreihen. Im Falle von Si(001) ist die Etherspaltung damit ein von der Oberfläche induzierter Prozess.

Dagegen wird auf Ge(001) eine Desorption intakter Et₂O-Moleküle beobachtet [109]. Wie auch die Etherspaltung auf Si(001) kann diese Desorption mit der Rekonstruktion der Ge(001)-Oberfläche erklärt werden: Selbst bei 300 K wird eine statische

$c(4 \times 2)$ Rekonstruktion der Oberfläche beobachtet [124, 125]; das statische Dimer der Nachbarreihe erlaubt eine Desorption des Adsorbates ($T_S \approx 250$ K) bevor eine Konversion in den Endzustand stattfinden kann [109]. Auf Ge(001) ist die Barriere der Konversion in den zwei Dimerreihen überspannenden Endzustand damit größer als die Barriere der Desorption in die Gasphase.

Parallel zu dieser experimentellen Arbeit wurden theoretische Studien auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Adsorption von Ether auf Si(001) durchgeführt. Die Rechnungen der Arbeitsgruppe von Ralf Tonner (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg) unterstützen den skizzierten Reaktionsmechanismus. Die theoretischen Arbeiten erklären dabei insbesondere auch, warum keine Adsorption auf zwei benachbarten Dimeren einer Dimerreihe beobachtet wird: Für eine Dissoziation der O-C Bindung muss diese ausreichend gut zu den lokalisierten Elektronendichten der Oberfläche orientiert sein. Dies ist für die Adsorption auf einer Dimerreihe durch die starke Ausrichtung der dangling-bonds nicht gegeben [126].

Zur weiteren Diskussion soll an dieser Stelle ein alternatives Adsorbat vorgestellt werden, das über einen ähnlichen Adsorptionsmechanismus reagiert [18, 39, 127, 128]. Lim *et al.* [39] konnten für die Adsorption von Brommethan (H_3CBr) auf Si(001) zeigen, dass neben der Adsorption auf einer Dimerreihe auch Endzustände über zwei Dimerreihen realisiert werden. Vergleicht man die berechneten Barrieren ϵ_a der Konversion in die jeweiligen Endzustände mit der relativen Häufigkeit dieser Endzustände in STM-Experimenten, wird eine direkte Korrelation dieser sichtbar: Erneut wird vermehrt der Zustand mit der kleinsten Barriere ϵ_a gebildet; die Dissoziation der C-Br Bindung ist über die Dimerreihen hinweg kinetisch am günstigsten. In der Lösungschemie ist Brommethan ein typisches Edukt in einer nucleophilen Substitution zweiter Ordnung [121, 122]. Diesen $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus konnten Wang *et al.* [128] in einer DFT-Studie auf die Si(001)-Oberfläche übertragen: Wird zunächst thermische Energie aufgewandt, um das asymmetrische Dimer der benachbarten Reihe zu flippen, sinkt die Barriere der Adsorption über zwei Dimerreihen gegenüber einer C-Br Spaltung bei einem statischen Nachbardimer.

Auch für Trimethylphosphit $[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{P}]$ auf Ge(001) berichten Wong *et al.* [129] die Adsorption über einen $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus; unter Spaltung einer O-C Bindung würden Ge-P und Ge-C Bindungen auf Dimeren benachbarter Reihen geknüpft. Die Autoren folgern dies allerdings ausschließlich aus raumintegrierenden experimentellen Methoden und DFT-Rechnungen. Insbesondere basierend auf der unterschiedlichen Adsorption von Et_2O auf Si(001) und Ge(001) [109] müsste eine Adsorption über zwei Dimerreihen mit dem STM überprüft werden.

3.1.5 Konversionsbarriere und Bindungsenergie: Potentialkurve der Adsorption

Ein vollständiges Verständnis von Adsorptionsprozessen setzt die quantitative Kenntnis der zugrunde liegenden Potentialkurven voraus. Anders als die Bindungsverhältnisse [6, 7], wurden die zugehörige Kinetik und Dynamik organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen bisher kaum untersucht. Wie der Vergleich von Methanol und Et₂O in Abschnitt 3.1.3 zeigt, kann allerdings gerade diese Kinetik zur Kontrolle der Endzustände führen.

Der experimentelle Zugang zu dieser Kinetik der Adsorption ist jedoch schwierig. Insbesondere zur Bestimmung der Barriere der Konversion ϵ_a in einem nichtaktivierten Adsorptionsprozess muss ein Experiment zwei nicht-triviale Voraussetzungen erfüllen: Das Experiment muss spektroskopisch zwischen dem Zwischen- und dem Endzustand differenzieren können und ausreichend schnell sein, um die Konversion in den Endzustand in Realzeit zu verfolgen. Die Rate der Konversion in den Endzustand k_a ist typischerweise groß; bei üblichen experimentellen Bedingungen ist das Studium des Zwischenzustandes mit langsamen experimentellen Methoden wie STM oder XPS nur schwer möglich. Mit diesen Methoden können die Raten k_a nur mit erheblichem Aufwand, das heißt langen Messzeiten, bestimmt werden. Als Konsequenz sind nur wenige experimentelle Studien zur Bestimmung der Rate k_a veröffentlicht, die zudem auf eine fixe Temperatur [15, 18] oder einen kleinen Temperaturbereich [16, 17] beschränkt sind.

In dieser Arbeit wurde SHG zur Beobachtung der Konversion in Realzeit genutzt (**Artikel III**). Mit der in Abschnitt 2.3.3 eingeführten Zuordnung zwischen der Änderung der nichtlinearen Suszeptibilität und der Anzahl freier dangling-bond Orbitale [95] ist ein Studium chemischer Reaktionen auf der Si(001)-Oberfläche möglich. Dazu ist die Methode SHG anders als andere experimentelle Ansätze nichtinvasiv und beeinflusst damit nicht das Messergebnis: Beispielsweise die hohen Photonenflüsse in XPS-Experimenten am Synchrotron können die untersuchten Prozesse beeinflussen und sogar zu Strahlenschäden am System führen [130]. Auch in STM-Experimenten können spitzeninduzierte Effekte zu elektronischen Übergängen und damit zu einer Beeinflussung des Ergebnisses beitragen [131, 132].

Wird der Prozess der Konversion aus dem Zwischen- in den Endzustand für verschiedene Oberflächentemperaturen mit der SHG beobachtet, kann aus der Änderung der nichtlinearen Suszeptibilität auf die Raten der Konversion geschlossen werden. Durch Auftragung in einem Arrhenius-Plot [133] wurde die zugehörige Barriere $\epsilon_a = 0.38 \pm 0.05$ eV ($\nu_a = 10^{4\pm 1}$ s⁻¹) bestimmt (Abb. 3.6, rot). Durch Messung des Haftkoeffizienten als Funktion der Oberflächentemperatur nach der Methode von King und Wells [28] und einer Auswertung nach dem Modell von Kisliuk [29, 105, 106] wurde die Differenz der Barrieren der Desorption und der Konversion, $\epsilon_d - \epsilon_a = 0.24 \pm 0.03$ eV ($\nu_d/\nu_a = (7 \pm 3) \times 10^2$) ermittelt (Abb. 3.6, blau). Die Kombination beider Techniken

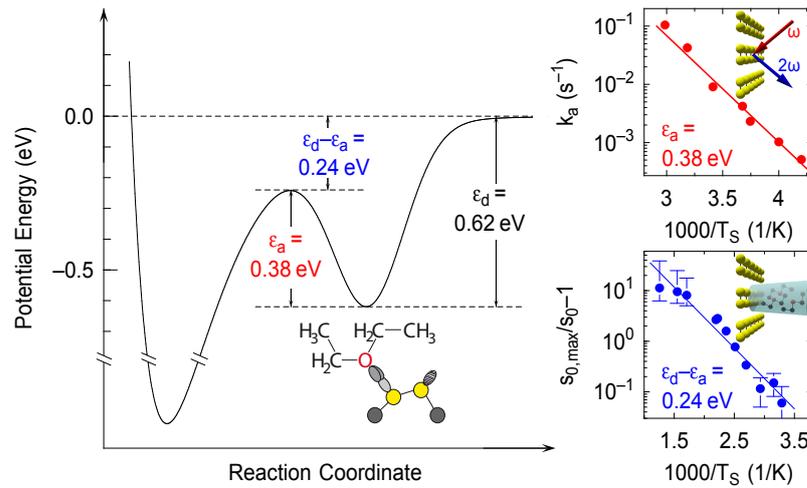


Abb. 3.6: Potentialkurve der Adsorption von Et_2O auf $\text{Si}(001)$. Die Barriere der Konversion in den Endzustand ϵ_a konnte mit SHG bestimmt werden (Arrhenius-Plot, rot). In Kombination mit Molekularstrahltechniken wurde die Differenz der Barrieren $\epsilon_d - \epsilon_a$ (Kisliuk-Plot, blau) und damit die Bindungsenergie der dativen Bindung ϵ_d gemessen. Abbildung aus Referenz [21].

erlaubt die Berechnung der Bindungsenergie des dativ gebundenen Zwischenzustandes $\epsilon_d = 0.652 \pm 0.08 \text{ eV}$ ($\nu_d = 10^{7 \pm 1.3} \text{ s}^{-1}$).

Die in dieser Arbeit quantitativ bestimmten Barrieren können durch den Vergleich mit weiteren Adsorbaten in die Literatur eingeordnet werden. Für dative Bindungen wird eine sinkende Bindungsenergie mit zunehmender Elektronegativität des Heteroatoms erwartet [47, 109]. Dies wird beispielsweise durch den Vergleich mit dem System $\text{TMA}/\text{Si}(001)$ [53, 134] bestätigt (vergleiche Abb. 2.4): Die dative Si-N Bindung ist mit $\epsilon_d = 1.1 \text{ eV}$ stärker als die dative Si-O Bindung (Et_2O). Die Barriere der Konversion in den Endzustand ϵ_a kann durch den Vergleich mit dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(001)$ [135] eingeordnet werden: Während für Wasser die Barriere der O-H Spaltung (Protonentransfer) vernachlässigbar klein ist [136, 137], wird für Et_2O eine ausreichend große Barriere beobachtet, um die dative Bindung bei 80 K zu stabilisieren. Die Barriere der O-C Spaltung ist größer als die Barriere der O-H Spaltung. Auch Ethen und Ethin binden in einem koordinativen Zwischenzustand [17, 33, 37]. Für Ethen ist sowohl die Barriere der Konversion ($\epsilon_a = 0.13 \text{ eV}$) [17] als auch die Bindungsenergie des Zwischenzustandes ($\epsilon_d = 0.33 \text{ eV}$) [17, 19] kleiner als für dativ gebundenes Et_2O . Es kann auf eine stärkere Koordination des D_{down} -Orbitals der Oberfläche durch die freien Elektronenpaare des Ethers als durch die π -Elektronen von Ethen geschlossen werden.

Die Vorfaktoren der Konversion $\nu_a = 10^{4 \pm 1} \text{ s}^{-1}$ und der Desorption $\nu_d = 10^{7 \pm 1.3} \text{ s}^{-1}$ erscheinen zunächst unerwartet klein gegenüber üblichen Vorfaktoren im Bereich 10^{12} - 10^{13} s^{-1} . Die kleinen Vorfaktoren können jedoch durch eine hohe Zahl an Freiheits-

graden der dativ gebundenen Adsorbate im Zwischenzustand erklärt werden: Im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes (Transition-State-Theorie, TST) [138–140] ist der Vorfaktor ν_a proportional zum Verhältnis der Zustandssummen Z_{\ddagger}/Z_I im Übergangszustand Z_{\ddagger} und im Zwischenzustand Z_I . Eine kleine Zustandssumme Z_{\ddagger} gegenüber Z_I führt damit zu einem kleinen Vorfaktor ν_a . Eine ähnliche Argumentation nutzen auch Chung *et al.* [17] zur Erklärung des kleinen Vorfaktors $\nu_a = 10^2 \text{ s}^{-1}$ für das System Ethen/Si(001). Auch der kleine Vorfaktor der Desorption $\nu_d = 10^{7\pm 1.3} \text{ s}^{-1}$ kann auf diesen Argumenten basierend erklärt werden: Während für steif gebundene Adsorbate die Zahl der Freiheitsgrade bei der Desorption stark zunimmt [141], ändert sich die Zahl der Freiheitsgrade bei der Desorption aus dem dativ gebundenen Zwischenzustand nur schwach. Diese Verminderung des Vorfaktors der Desorption mit der Anzahl der Freiheitsgrade im Zwischenzustand wurde auch für weitere Systeme beobachtet [142, 143].

Die Verringerung der Anzahl an Freiheitsgraden beim Übergang vom Zwischenzustand in den Übergangszustand kann im Rahmen der TST auch mit der Eyring-Gleichung [133, 138–140]

$$k_a = \frac{k_B T_S}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_a^\ddagger}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\ddagger}{k_B T_S}\right) \quad (3.1)$$

beschrieben werden; ΔH_a^\ddagger und ΔS_a^\ddagger sind die Änderungen der Enthalpie und der Entropie beim Übergang aus dem Zwischen- in den Übergangszustand. Die logarithmierte

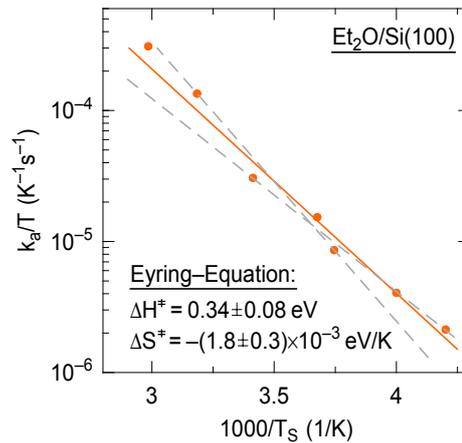


Abb. 3.7: Auftragung der temperaturabhängigen Raten k_a mit der Eyring-Gleichung 3.2. Die Änderung der Enthalpie ΔH_a^\ddagger und der Entropie ΔS_a^\ddagger beim Übergang aus dem Zwischenzustand in den Übergangszustand kann aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden abgelesen werden. Zur Abschätzung des Fehlers sind die Grenzgeraden (grau) eingezeichnet.

Form dieser Gleichung

$$\ln \left(\frac{k_a}{T_S} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S_a^\ddagger}{k_B} - \frac{\Delta H_a^\ddagger}{k_B T_S} \quad (3.2)$$

und die Auftragung von $\ln(k_a/T_S)$ als Funktion der inversen Temperatur $1/T_S$ ermöglicht die experimentelle Bestimmung von $\Delta H_a^\ddagger = 0.34 \pm 0.08$ eV und $\Delta S_a^\ddagger = -(1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ eV/K über die Steigung und den Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden (Abb. 3.7). Im Folgenden soll ausschließlich das Vorzeichen der Änderung der Entropie diskutiert werden: Negative ΔS_a^\ddagger werden bei einer Verringerung der Anzahl an Freiheitsgrade beim Überang aus dem Zwischenzustand in den Übergangszustand beobachtet [133, 144]. Für den hier diskutierten Fall der Etherspaltung könnte dies mit einer starren Anordnung der Reaktionspartner im Übergangszustand erklärt werden (kleines Z_\ddagger), möglicherweise durch die fünffache Koordination des Kohlenstoff-Atoms (vergleiche Abb. 3.5).

Die Potentialflächen der Adsorption werden typischerweise auf eine eindimensionale Reaktionskoordinate projiziert (vergleiche Abb. 3.6). Dies ist allerdings nur eine

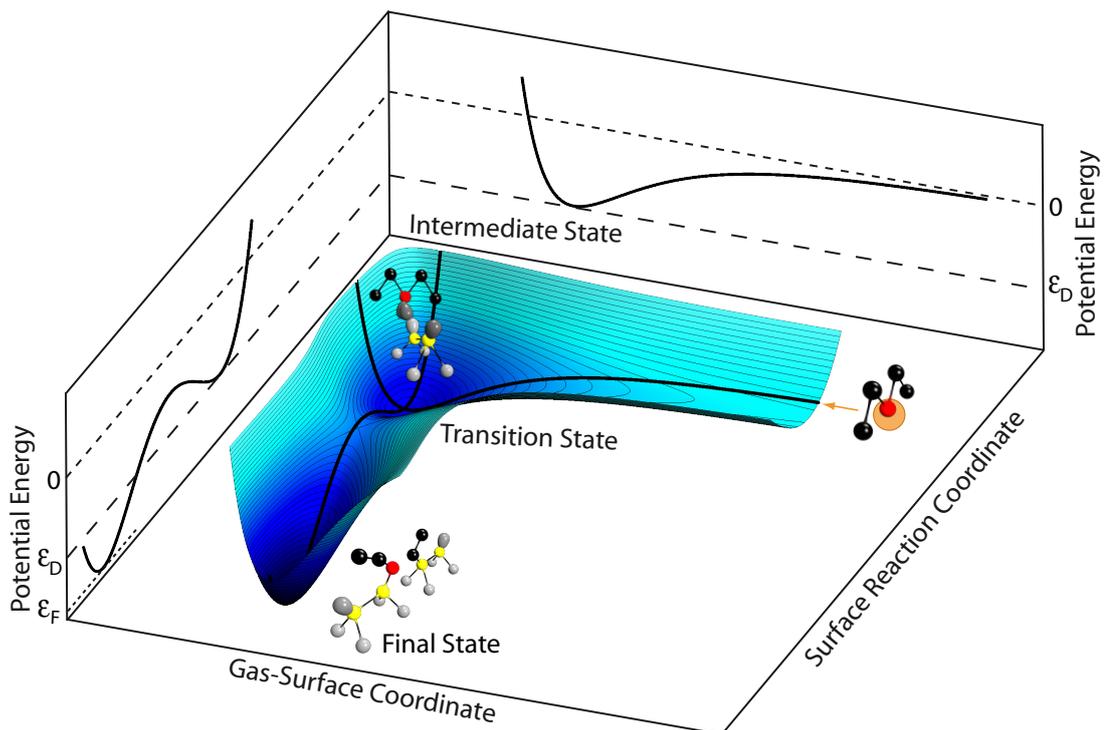


Abb. 3.8: Potentialfläche der Adsorption von Ether auf Si(001). Tritt ein Ether-Molekül in Wechselwirkung der Oberfläche, adsorbiert es in einem dativ gebundenen Zwischenzustand ϵ_d . In einer nicht parallelen Reaktionskoordinate kann der kovalent gebundene Endzustand ϵ_f gebildet werden.

vereinfachte Darstellung eines multidimensionalen Problems. So kann beispielsweise die dissoziative Adsorption von H_2 auf Metalloberflächen nur mit mindestens zwei Reaktionskoordinaten ausreichend gut beschrieben werden [145]. Durch experimentelle Studien unserer Arbeitsgruppe können auch die Reaktionskoordinaten der Adsorption von Ether-Molekülen auf Si(001) näher beschrieben werden [53]: Trägt man den Anfangshafteffizienten s_0 von THF und TMA als Funktion der kinetischen Energie auf, wird die gleiche Abhängigkeit beobachtet [20, 53]: Mit zunehmender kinetischer Energie sinkt s_0 annähernd linear; für beide Moleküle kann auf einen nichtaktivierten Adsorptionspfad geschlossen werden. Die formgleiche Abnahme von s_0 erscheint jedoch zunächst unerwartet: Während Ether-Moleküle in einem nichtaktivierten Prozess über einen Zwischenzustand in einem kovalent gebundenen Endzustand adsorbieren, adsorbiert TMA bei kleinen Bedeckungen ausschließlich im Zwischenzustand (vergleiche Abb. 2.4). In Konsequenz wird die Adsorptionsdynamik von Ether-Molekülen durch den dativ gebundenen Zwischenzustand dominiert; die Reaktion in den Endzustand beeinflusst *nicht* die Gas-Oberflächen-Reaktionsdynamik: Die Reaktionskoordinaten der Adsorption in den Zwischenzustand und der Konversion in den Endzustand sind unterschiedlich (Abb. 3.8). Diese nicht parallelen Reaktionskoordinaten verstärken das Bild einer oberflächeninduzierten Etherspaltung: Ein Ether-Molekül muss zunächst dativ auf der Oberfläche binden, um dann unter Wechselwirkung mit der Oberfläche zu dissoziieren.

3.2 Oberflächenorthogonale Chemie

In **Artikel IV** wird das Konzept der oberflächenorthogonalen Chemie zur selektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle vorgestellt. Die Kontrolle des Endzustandes wird dabei durch die qualitativ unterschiedlichen Potentialkurven der einzelnen funktionellen Gruppen erreicht.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Idee der oberflächenorthogonalen Chemie motiviert, bevor sie anschließend am Beispiel von zwei Cyclooctinderivaten belegt und erklärt wird. Die verwendeten Derivate wurden in der Arbeitsgruppe Koert (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg) synthetisiert [146] und sind speziell für einen guten Nachweis der chemoselektiven Anbindung ausgelegt (Abb. 3.9).

3.2.1 Konzept zur chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle

Das grundlegende Problem der selektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle ist die hohe Reaktivität der lokalisierten dangling-bond Orbitale gegenüber organischen Funktionalitäten [6, 7]. In der Literatur konnten bereits einige wenige selektive Adsorptionsversuche bifunktionaler Moleküle beobachtet werden [147–151]. Anders als

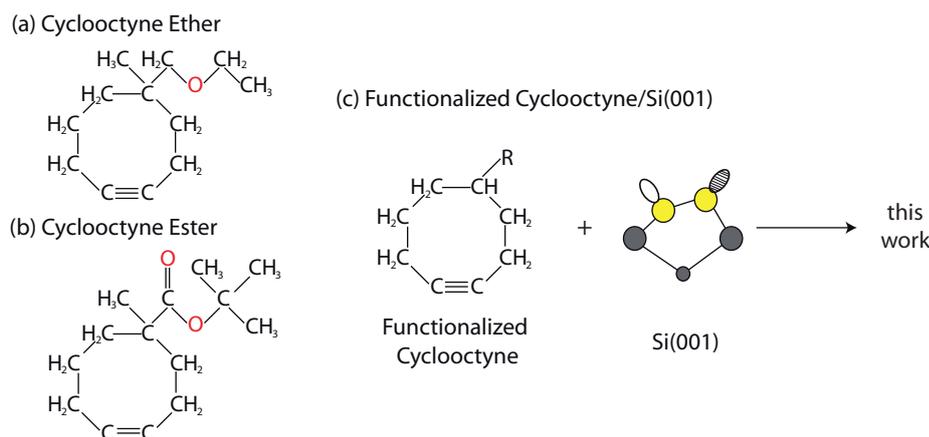


Abb. 3.9: Strukturformeln der verwendeten Cyclooctinderivate: (a) Cyclooctin Ether und (b) Cyclooctin Ester. (c) In dieser Arbeit wird die Adsorption dieser Moleküle auf Si(001) untersucht.

die in dieser Arbeit vorgestellte Chemoselektivität, ist beispielsweise die Adsorption von 3-Dimethylamino-1-propyne zwar selektiv [147], aber zunächst nur für dieses Molekül gültig. Im Fall der hier untersuchten Cyclooctinderivate ist nur die verspannte Dreifachbindung essentiell für die Chemoselektivität, die zweite Funktionalität ist austauschbar.

In der synthetischen Chemie wird das Prinzip der kinetischen Kontrolle genutzt, um gezielte Produkte bei multifunktionalen Edukten zu bilden [57]. Sind mehrere Produkte möglich, wird das Produkt mit der kleinsten Barriere ϵ_a und damit der größten Reaktionsrate k_a gebildet. Diese Selektivität erscheint auf Halbleiteroberflächen zunächst nicht möglich; organische Moleküle mit interessanten Funktionalitäten adsorbieren mit einem Haftkoeffizienten $s \approx 1$. Ein genaueres Studium des Adsorptionsprozesses zeigt jedoch, dass aufgrund von metastabilen Zwischenzuständen dennoch eine kinetische Kontrolle erreicht werden kann. Die meisten organischen Moleküle adsorbieren mit einer endlichen Lebensdauer in diesem Zwischenzustand [6, 7]. Wird jedoch ein Molekül mit einem direkten Adsorptionspfad genutzt ($\epsilon_a = 0$), führt dies zu einer qualitativ unterschiedlichen Adsorption: Der Pfad führt deutlich *schneller* in den Endzustand als übliche Pfade über einen Zwischenzustand. Vorausgesetzt das Molekül kann aus diesem Zwischenzustand auch in den direkten Pfad der anderen funktionellen Gruppe binden, sollte immer das Produkt des direkten Pfades gebildet werden.

3.2.2 Oberflächenorthogonale Chemie bifunktionaler Cyclooctinderivate

Studien der Biologischen Chemie zeigen, dass funktionalisierte Cyclooctine aufgrund der verspannten Dreifachbindung auch in komplexen Reaktionsmedien zu selektiven Produkten führen [54, 55]. Das Ziel dieser Arbeit war die Übertragung dieser Selektivität auf Halbleiteroberflächen.

In Dissertationen unserer Arbeitsgruppe konnten Mette [51, 52] und Lipponer [53] zeigen, dass Cyclooctin direkt ($\epsilon_a = 0$) auf einem Dimer der Oberfläche über eine [2+2] Cycloaddition reagiert [152]. In **Artikel IV** wurde die Adsorptionskonfiguration und das Bindungsverhältnis des bifunktionalen Cyclooctinderivates 5-(ethoxymethyl)-5-methylcyclooctin [Cyclooctin Ether, Abb. 3.9 (a)] untersucht. Die Funktionalität des Ethers wurde genutzt, da mit den **Artikeln I bis III** und Referenz [20, 53] ein umfassendes Bild der Bindungsverhältnisse sowie der Kinetik und der Dynamik der Adsorption bekannt ist. Zudem kann in den STM-Experimenten die zwei Dimerreihen verbrückende Struktur der Ether-Funktionalität leicht von der Adsorption der verspannten Dreifachbindung auf einer Dimerreihe [52] unterschieden werden. Diese Selektivität wurde anschließend mit *tert*-butyl 1-methylcyclooctyne-4-carboxylate [Cyclooctin Ester, Abb. 3.9 (b)] an einem zweiten Cyclooctinderivat überprüft.

In Abb. 3.10 sind die XPS-Spektren und die STM-Bilder der Adsorption von Cyclooctin Ether auf Si(001) zusammengefasst. Die O 1s Elektronen können sowohl bei 80 K als auch bei 300 K durch eine Photoemissionslinie beschrieben werden. Die Bin-

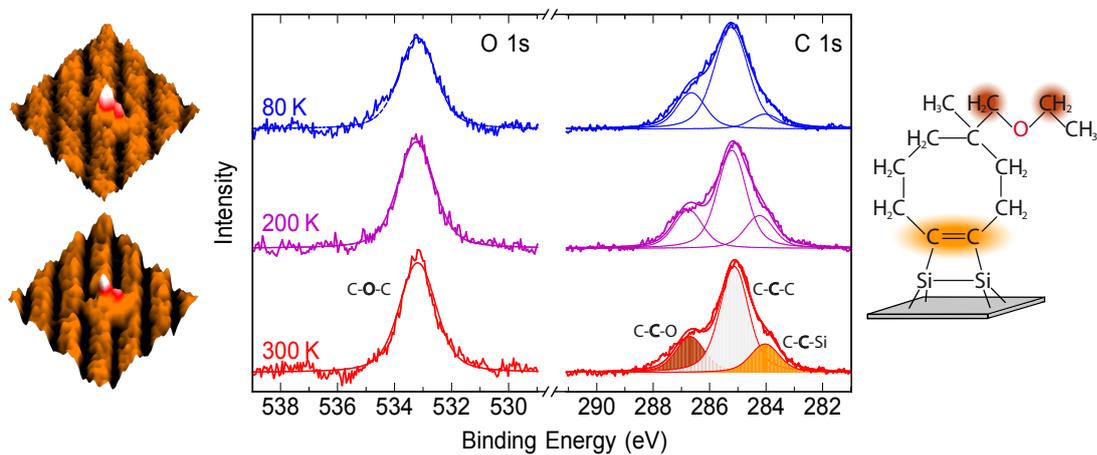


Abb. 3.10: STM-Bilder und XPS-Spektren der Adsorption von Cyclooctin Ether auf Si(001). Als Funktion der Oberflächentemperatur werden die gleichen Konfigurationen und Photoemissionslinien in den STM-Bildern und XPS-Spektren beobachtet. Die Bindungsenergie der O 1s und C 1s Elektronen sowie die relativen Intensitäten dieser können durch eine selektive Adsorption der Dreifachbindung und eine intakte Ether-Funktionalität beschrieben werden.

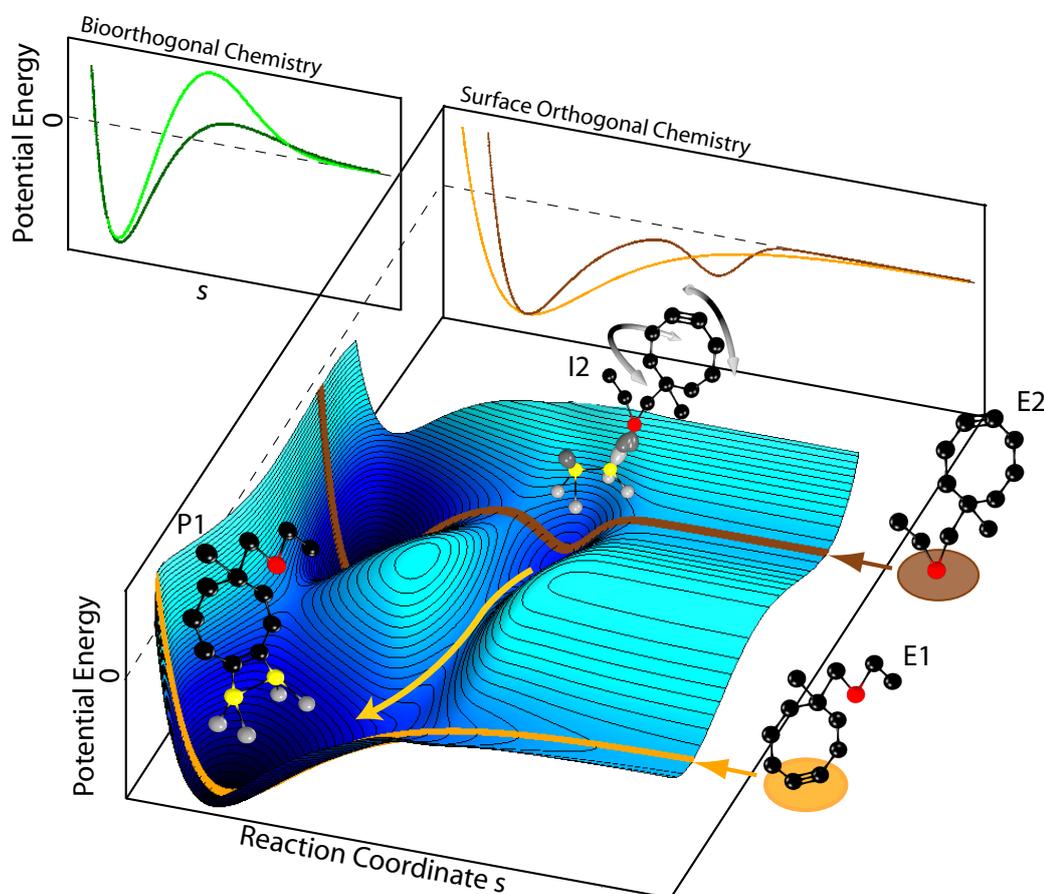


Abb. 3.11: Qualitative Potentiallandschaft der Adsorption bifunktionaler Cyclooctinderivate auf Si(001). Je nach Orientierung der Moleküle (Edukt E1, E2) adsorbiert das Molekül direkt im kovalent gebundenen Endzustand P1 oder wird mit einer endlichen Lebensdauer in einem Zwischenzustand I2 gefangen. Ein Übergang auf die Potentialkurve der verspannten Dreifachbindung (gelber Pfeil) führt auch hier zum Produkt P1. Die Projektion der Potentiallandschaft verdeutlicht den Unterschied der oberflächenorthogonalen Chemie und der bioorthogonalen Chemie: Während die Orthogonalität auf der Oberfläche in einem bereits gebundenen Zustand beobachtet wird, wird solch ein gebundener Zustand in der chemischen Biologie nicht gebildet.

dungsenergie dieser unterscheidet sich sowohl von der einer kovalenten Si-O Bindung als auch von der einer dativen Si-O Bindung [34, 35]; es kann auf eine C-O-C Umgebung und damit auf eine intakte Ether-Gruppe geschlossen werden. Mit dem C 1s Spektrum kann auch die chemische Anbindung an die Oberfläche geklärt werden: Das Verhältnis der Intensitäten C-C-O : C-C-C : C-C-Si = 2 : 8.8 : 1.6 kann mit einer [2+2]

Cycloaddition der Dreifachbindung und einer intakten Ether-Gruppe erklärt werden (erwartet: 2 : 8 : 2, vergleiche Abb. 3.10 rechts). Auch in den STM-Bildern wird für Temperaturen zwischen 50 K und 300 K die gleiche Adsorptionsstruktur beobachtet (Abb. 3.10 links). Die Struktur ist wie für die Cycloaddition einer Dreifachbindung erwartet auf einer Dimerreihe lokalisiert. Erst bei höheren Temperaturen reagiert auch die Ether-Funktionalität mit der Si(001)-Oberfläche, die dafür charakteristische Adsorptionsstruktur über zwei benachbarte Dimerreihen wird beobachtet (450 K, vergleiche **Artikel IV**). In Analogie zur bioorthogonalen Chemie bezeichnen wir diese Selektivität als oberflächenorthogonale Chemie. Die oberflächenorthogonale Chemie kann mit der unterschiedlichen Adsorptionsdynamik der getrennten Funktionalitäten erklärt werden: Beschreibt man die Bewegung der bifunktionalen Moleküle auf einer schematischen Potentialfläche mit Berücksichtigung der Orientierung der Moleküle (Abb. 3.11), führt die Annäherung mit der verspannten Dreifachbindung von Cyclooctin zu einer direkten Bewegung in den Endzustand P1. Die Ether-Funktionalität dagegen wird mit einer endlichen Lebensdauer im Zwischenzustand I2 gefangen. In dieser Zeit kann das bifunktionale Molekül aufgrund der noch vorhandenen Beweglichkeit die Oberfläche abtasten. Wenn die Dreifachbindung in Kontakt mit der Oberfläche kommt, kann die dative Si-O Bindung dissoziieren; das Molekül adsorbiert mit der Dreifachbindung direkt in den Endzustand P1. Dieses Adsorptionsverhalten ist für alle bifunktionalen Moleküle zu erwarten, falls zwei essentielle Voraussetzungen erfüllt sind: (i) Das Molekül muss ausreichend steif sein, sodass eine Adsorption mit beiden Funktionalitäten ungünstig ist [111, 153]. (ii) Die Barriere ϵ_a der Konversion in den Endzustand der funktionellen Gruppe F2 muss ausreichend groß gegenüber einer möglichen Barriere zum Übergang in den direkten Pfad von Cyclooctin sein (gelber Pfeil, Abb. 3.11).

Die in **Artikel IV** als oberflächenorthogonale Chemie eingeführte selektive Adsorption bifunktionaler Moleküle überträgt damit die kinetische Kontrolle chemischer Prozesse auf bereits gebundene Zustände. Diese Beobachtung grenzt die Selektivität auf Oberflächen von der bioorthogonalen Chemie ab [54, 55]: Hier wird die kinetische Kontrolle bei noch ungebundenen Zuständen erreicht (Abb. 3.11).

3.2.3 Ausblick: Aufbau molekularer Architekturen auf Halbleiteroberflächen

Das übergeordnete Ziel der Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen ist der Aufbau molekularer Architekturen mit weitgehend frei definierbaren Eigenschaften. Um das in dieser Arbeit vorgestellte Konzept effektiv zu nutzen, sind dementsprechend noch Herausforderungen zu lösen: Die in **Artikel IV** genutzten Funktionalitäten F2 (Ether, Ester) boten sich aufgrund ihrer guten Nachweisbarkeit in STM- und XPS-Experimenten als Modellfunktionalitäten an. Für das Schichtwachstum unter ultrahochvakuumbedingungen bieten alternative Cyclooctinderivate jedoch Vorteile:

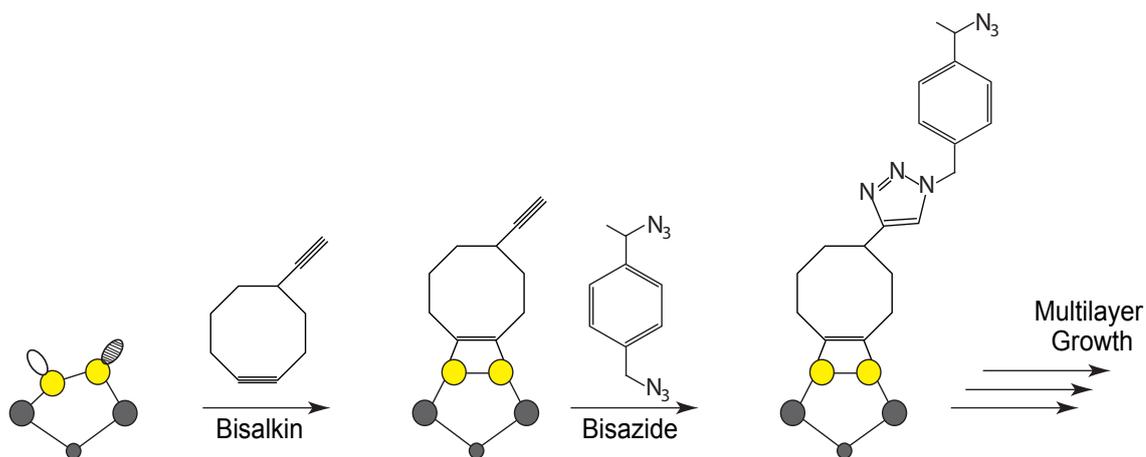


Abb. 3.12: Ausblick zum Wachstum molekularer Architekturen auf Si(001). Die alternierende Dosierung von Bisalkinen und Bisaziden könnte auf Basis der Klick-Chemie [57] zum Wachstum von dreidimensionalen Strukturen unter Ultrahochvakuumbedingungen führen, nach Referenz [154].

So bieten beispielsweise Bisalkine einen effektiven Zugang zum Wachstum von Multilagen mit der Methodik der Klick-Chemie an [57, 154] (Abb. 3.12). Für diese ist die Chemo-selektivität und das weitere Wachstum experimentell noch zu zeigen.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Lojek, *History of Semiconductor Engineering*, 1st ed. (Springer, Berlin, 2006).
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors - Executive Summary, 2013.
- [3] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication: Volume 5 of Modular Series on Solid State Devices*, 2nd ed. (Addison Wesley Pub Co Inc, New Jersey, 2001).
- [4] M. Reutzler, N. Münster, M. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr, *Surface Orthogonal Chemistry - Selective Adsorption of Functionalized Cyclooctynes on Si(001)*, submitted .
- [5] J. T. Yates, *A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics*, *Science* **279**, 335 (1998).
- [6] T. R. Leftwich and A. V. Teplyakov, *Chemical Manipulation of Multifunctional Hydrocarbons on Silicon Surfaces*, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 1 (2008).
- [7] *Functionalization of Semiconductor Surfaces*, 1 ed., edited by F. Tao and S. Barnasek (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012).
- [8] A. Lopez, T. Heller, T. Bitzer, and N. V. Richardson, *A Vibrational Study of the Adsorption of Glycine on Clean and Na Modified Si (100)-2x1 Surfaces*, *Chem. Phys.* **277**, 1 (2002).
- [9] R. A. Wolkow, *Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 413 (1999).
- [10] R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, C. M. Greenlief, and J. N. Russell, *Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces*, *Accounts Chem. Res.* **33**, 617 (2000).
- [11] S. F. Bent, *Attaching Organic Layers to Semiconductor Surfaces*, *J. Phys. Chem. B* **106**, 2830 (2002).

- [12] M. A. Filler and S. F. Bent, *The Surface as Molecular Reagent: Organic Chemistry at the Semiconductor Interface*, Prog. Surf. Sci. **73**, 1 (2003).
- [13] J. Yoshinobu, *Physical Properties and Chemical Reactivity of the Buckled Dimer on Si(100)*, Prog. Surf. Sci. **77**, 37 (2004).
- [14] L. Clemen, R. M. Wallace, P. A. Taylor, M. J. Dresser, W. J. Choyke, W. H. Weinberg, and J. T. Yates, *Adsorption and Thermal-Behavior of Ethylene on Si(100)-(2×1)*, Surf. Sci. **268**, 205 (1992).
- [15] D. E. Brown, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow, *Isolation of an Intrinsic Precursor to Molecular Chemisorption*, Science **279**, 542 (1998).
- [16] M. Nagao, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu, *The Precursor Mediated Chemisorption of Vinyl Bromide on Si(100)c(4×2)*, J. Phys. Chem. B **108**, 5703 (2004).
- [17] 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).
- [18] M. Ebrahimi, S. Y. Guo, K. Huang, T. B. Lim, I. R. McNab, Z. Y. Ning, J. C. Polanyi, M. Shaper, and J. Yang, *Effect of Alkyl Chain-Length on Dissociative Attachment: 1-Bromoalkanes on Si(100)-c(4×2)*, J. Phys. Chem. C **116**, 10129 (2012).
- [19] M. A. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer, *Adsorption Dynamics of Ethylene on Si(001)*, J. Chem. Phys. **136**, 144703 (2012).
- [20] M. A. Lipponer, M. Duerr, and U. Hoefler, *Adsorption Dynamics of Tetrahydrofuran on Si(001) Studied by Means of Molecular Beam Techniques*, Chem. Phys. Lett. **624**, 69 (2015).
- [21] M. Reutzel, M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer, *Binding Energy and Dissociation Barrier - Experimental Determination of the Key Parameters of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001)*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 3971 (2015).
- [22] G. R. Darling and S. Holloway, *The Dissociation of Diatomic Molecules at Surfaces*, Rep. Prog. Phys. **58**, 1595 (1995).
- [23] A. Gross, *Reactions at Surfaces Studied by Ab Initio Dynamics Calculations*, Surf. Sci. Rep. **32**, 291 (1998).
- [24] G. J. Kroes, *Six-Dimensional Quantum Dynamics of Dissociative Chemisorption of H-2 on Metal Surfaces*, Prog. Surf. Sci. **60**, 1 (1999).

- [25] A. Hodgson, *State Resolved Desorption Measurements as a Probe of Surface Reactions*, Prog. Surf. Sci. **63**, 1 (2000).
- [26] M. Dürr and U. Höfer, *Dissociative Adsorption of Molecular Hydrogen on Silicon Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **61**, 465 (2006).
- [27] I. Langmuir, *The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption*, Phys. Rev. **8**, 149 (1916).
- [28] 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).
- [29] P. Kisliuk, *The Sticking Probabilities of Gases Chemisorbed on the Surfaces of Solids*, J. Phys. Chem. Solids **3**, 95 (1957).
- [30] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, *Chemical Dynamics at the Gas-Surface Interface*, J. Phys. Chem. **100**, 13021 (1996).
- [31] A. W. Kleyn, *Molecular beams and chemical dynamics at surfaces*, Chem. Soc. Rev. **32**, 87 (2003).
- [32] X. P. Cao and R. J. Hamers, *Formation of a Surface-Mediated Donor-Acceptor Complex: Coadsorption of Trimethylamine and Boron Trifluoride on the Silicon (001) Surface*, J. Phys. Chem. B **106**, 1840 (2002).
- [33] 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).
- [34] G. Mette, M. Reutzel, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, and U. Höfer, *Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001)*, ChemPhysChem **15**, 3725 (2014).
- [35] M. Reutzel, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer, *Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C **119**, 6018 (2015).
- [36] T. Kato, S. Y. Kang, X. Xu, and T. Yamabe, *Possible Dissociative Adsorption of CH₃OH and CH₃NH₂ on Si(100)-2×1 Surface*, J. Phys. Chem. B **105**, 10340 (2001).
- [37] J. H. Cho and L. Kleinman, *Adsorption Kinetics of Acetylene and Ethylene on Si(001)*, Phys. Rev. B **69**, 075303 (2004).

- [38] 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).
- [39] T. B. Lim, L. R. McNab, J. C. Polanyi, H. Guo, and W. Ji, *Multiple Pathways of Dissociative Attachment: CH₃Br on Si(100)-2×1*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 11534 (2011).
- [40] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New York, 1996).
- [41] D. J. Chadi, *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [42] R. A. Wolkow, *Direct Observation of an Increase in Buckled Dimers on Si(001) at Low-Temperature*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (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] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata, *Order-Disorder Transition on Si(001)-c(4×2) to (2×1)*, Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [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] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Conservation of Orbital Symmetry*, Angew. Chem. Int. Edit. **8**, 781 (1969).
- [47] Y. H. Min, H. Lee, D. H. Kim, and S. Kim, in *Functionalization of Semiconductor Surfaces*, 1 ed., edited by F. Tao and S. L. Bernasek (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012), pp. 193–231.
- [48] X. P. 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).
- [49] 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).
- [50] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science: An Introduction* (Springer, Berlin Heidelberg, 2003).
- [51] G. Mette, *Untersuchungen zur selektiven Reaktivität von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran mit Si(001)-Oberflächen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2012.

- [52] G. Mette, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, and U. Höfer, *Real-Space Adsorption Studies of Cyclooctyne on Si(001)*, Chem. Phys. Lett. **556**, 70 (2013).
- [53] M. Lipponer, *Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran, Trimethylamin und Cyclooctin auf Silizium-(001)*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2015.
- [54] E. M. Sletten and C. R. Bertozzi, *Bioorthogonal Chemistry: Fishing for Selectivity in a Sea of Functionality*, Angew. Chem. Int. Edit. **48**, 6974 (2009).
- [55] N. J. Agard, J. A. Prescher, and C. R. Bertozzi, *A Strain-Promoted 3+2 Azide-Alkyne Cycloaddition for Covalent Modification of Biomolecules in Living Systems*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 15046 (2004).
- [56] R. Huisgen, *1,3-Dipolare Cycloadditionen - Rückschau und Ausblick*, Angewandte Chemie-International Edition **75**, 604 (1963).
- [57] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*, Angew. Chem. Int. Edit. **40**, 2004 (2001).
- [58] G. Wittig and A. Krebs, *Zur Existenz Niedergliedriger Cycloalkine .1*, Chem. Ber.-Recl. **94**, 3260 (1961).
- [59] J. M. Baskin, J. A. Prescher, S. T. Laughlin, N. J. Agard, P. V. Chang, I. A. Miller, A. Lo, J. A. Codelli, and C. R. Bertozzi, *Copper-Free Click Chemistry for Dynamic in Vivo Imaging*, P. Natl. Acad. Sci. USA **104**, 16793 (2007).
- [60] A. A. Poloukhine, N. E. Mbua, M. A. Wolfert, G.-J. Boons, and V. V. Popik, *Selective Labeling of Living Cells by a Photo-Triggered Click Reaction*, Journal of the American Chemical Society **131**, 15769 (2009).
- [61] J. C. Jewett and C. R. Bertozzi, *Synthesis of a Fluorogenic Cyclooctyne Activated by Cu-Free Click Chemistry*, Organic Letters **13**, 5937 (2011).
- [62] W. Berthold, *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie Von Bildpotentialzuständen: Winkelabhängigkeit Und Entkopplung Durch Edelgasschichten*, Dissertation, Technische Universität München, 2001.
- [63] A. Damm, *Untersuchung der Elektronendynamik von Si(111)7×7 und Entwicklung eines Flugzeitspektrometers für die zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2011.
- [64] M. Reutzler, *Untersuchungen zur CEO-Phasenabhängigkeit der Mehrphotonenphotoemission von Cu(111)*, Master-Thesis, Philipps-Universität Marburg, 2012.

- [65] M. Dürr, *Reaktionsdynamik Von Wasserstoff Auf Silizium: Eine Untersuchung Mittels Optischer Frequenzverdoppelung, Molekularstrahltechnik Und Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation, Technische Universität München, 2000.
- [66] M. Lipponer, *Untersuchung der Adsorptionsdynamik von Ethen auf Silizium (001)*, Master-Thesis, Philipps-Universität Marburg, 2010.
- [67] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, New York - Oxford, 1993).
- [68] R. J. Hamers, *Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope*, Annual Review of Physical Chemistry **40**, 531 (1989).
- [69] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [70] *Springer Handbook of Nanotechnology*, edited by B. Bhushan (Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 2010).
- [71] H. Neddermeyer, *Scanning Tunnelling Microscopy of Semiconductor Surfaces*, Rep. Prog. Phys. **59**, 701 (1996).
- [72] J. A. Kubby and J. J. Boland, *Scanning Tunneling Microscopy of Semiconductor Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **26**, 61 (1996).
- [73] J. Bardeen, *Tunneling from a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [74] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [75] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [76] 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).
- [77] N. D. Lang, *Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [78] U. Gelius, E. Basilier, E. Svensson, T. Bergmark, and K. Siegbahn, *A High Resolution ESCA Instrument with X-Ray Monochromator for Gases and Solids*, J. Electron Spectrosc. **2**, 405 (1974).
- [79] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 2003).

- [80] M. P. Seah and W. A. Dench, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surf. and Interf. Analys. **1**, 2 (1979).
- [81] J. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., 1992).
- [82] U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, and K. Siegbahn, *Molecular Spectroscopy by Means of ESCA*, Phys. Scripta **2**, 70 (1970).
- [83] U. Gelius, *Binding-Energies and Chemical-Shifts in ESCA*, Phys. Scripta **9**, 133 (1974).
- [84] R. D. Bringans, M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg, and R. Z. Bachrach, *Interface formation of GaAs with Si(100), Si(111), and Ge(111): Core-level spectroscopy for monolayer coverages of GaAs, Ga, and As*, Phys. Rev. B **36**, 9569 (1987).
- [85] M. O. Krause and J. H. Oliver, *Natural widths of atomic K and L levels, K alpha X-ray lines and several KLL Auger lines*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **8**, 329 (1979).
- [86] J. Schweppe, R. Deslattes, T. Mooney, and C. Powell, *Accurate measurement of Mg and Al $K\alpha_{1,2}$ X-ray energy profiles*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **67**, 463 (1994).
- [87] T. X. Carroll, N. Berrah, J. Bozek, J. Hahne, E. Kukk, L. J. Saethre, and T. D. Thomas, *Carbon 1s Photoelectron Spectrum of Methane: Vibrational Excitation and Core-Hole Lifetime*, Phys. Rev. A **59**, 3386 (1999).
- [88] A. Kivimaki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Koppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, *Vibrationally Resolved O 1s Photoelectron Spectrum of CO₂: Vibronic Coupling and Dynamic Core-Hole Localization*, Phys. Rev. Lett. **79**, 998 (1997).
- [89] F. J. Himpsel and D. E. Eastman, *Photoemission-Studies of Intrinsic Surface-States on Si(100)*, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1297 (1979).
- [90] G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg, *Photoelectron-Spectroscopy of Surface-States on Semiconductor Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **9**, 197 (1988).

- [91] K. Kimura, *Handbook of He-I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules: Ionization Energies, Orbital Assignments, and Valence Electronic Structure for 200 Molecules* (Japan Scientific Societies Press, Tokio, 1981), Vol. 1.
- [92] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [93] T. F. Heinz, in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, edited by H.-E. Ponath and G. I. Stegeman (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991), pp. 353–416.
- [94] G. A. Reider and T. F. Heinz, in *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995), pp. 415–70.
- [95] U. Höfer, *Nonlinear Optical Investigations of the Dynamics of Hydrogen Interaction with Silicon Surfaces*, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **63**, 533 (1996).
- [96] G. A. Reider, U. Höfer, and T. F. Heinz, *Desorption Kinetics of Hydrogen from the Si(111)7x7 Surface*, J. Chem. Phys. **94**, 4080 (1991).
- [97] P. Bratu, K. L. Kompa, and U. Höfer, *Optical Second-Harmonic Investigations of H-2 and D-2 Adsorption on Si(100)2x1: The Surface Temperature Dependence of the Sticking Coefficient*, Chem. Phys. Lett. **251**, 1 (1996).
- [98] 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).
- [99] G. A. Reider, U. Höfer, and T. F. Heinz, *Surface-Diffusion of Hydrogen on Si(111)7 X 7*, Phys. Rev. Lett. **66**, 1994 (1991).
- [100] P. Bratu, K. L. Kompa, and U. Höfer, *Kinetics of Oxygen Dissociation on Si(111)7x7 Investigated with Optical Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. B **49**, 14070 (1994).
- [101] K. Brixius, *Nichtlineare optische Spektroskopie an der Galliumphosphid-Silizium(001)-Grenzfläche*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2014.
- [102] J. J. Boland, *Scanning-Tunneling-Microscopy of the Interaction of Hydrogen with Silicon Surfaces*, Adv. Phys. **42**, 129 (1993).
- [103] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Techniques* (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [104] M. Dürr and U. Höfer, *Molecular Beam Investigation of Hydrogen Dissociation on Si(001) and Si(111) Surfaces*, J. Chem. Phys. **121**, 8058 (2004).

- [105] P. Kisliuk, *The Sticking Probabilities of Gases Chemisorbed on the Surfaces of Solids* .2, J. Phys. Chem. Solids **5**, 78 (1958).
- [106] S. J. Lombardo and A. T. Bell, *A Review of Theoretical Models of Adsorption, Diffusion, Desorption, and Reaction of Gases on Metal Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **13**, 1 (1991).
- [107] H. N. Hwang, J. Y. Baik, K. S. An, S. S. Lee, Y. S. Kim, C. C. Hwang, and B. S. Kim, *Selectivity of the Chemisorption of Vinylacetic Acid on the Si(001)2x1 Surface*, J. Phys. Chem. B **108**, 8379 (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(4x2)*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 9252 (2003).
- [109] J. S. Kachian and S. F. Bent, *Sulfur Versus Oxygen Reactivity of Organic Molecules at the Ge(100)-2x1 Surface*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 7005 (2009).
- [110] B. G. Shong, K. T. Wong, and S. F. Bent, *Strong Carbon-Surface Dative Bond Formation by Tert-Butyl Isocyanide on the Ge(100)-2x1 Surface*, J. Am. Chem. Soc. **136**, 5848 (2014).
- [111] B. Shong, T. E. Sandoval, A. M. Crow, and S. F. Bent, *Unidirectional Adsorption of Bifunctional 1,4-Phenylene Diisocyanide on the Ge(100)-2x1 Surface*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 1037 (2015).
- [112] 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)-2x1*, J. Phys. Chem. B **105**, 12559 (2001).
- [113] L. H. Zhang, A. J. Carman, and S. M. Casey, *Adsorption and Thermal Decomposition Chemistry of 1-Propanol and Other Primary Alcohols on the Si(100) Surface*, J. Phys. Chem. B **107**, 8424 (2003).
- [114] P. L. Silvestrelli, *Adsorption of Ethanol on Si(100) from First Principles Calculations*, Surf. Sci. **552**, 17 (2004).
- [115] O. Warschkow, I. Gao, S. R. Schofield, D. R. Belcher, M. W. Radny, S. A. Saraireh, and P. V. Smith, *Acetone on Silicon (001): Ambiphilic Molecule Meets Ambiphilic Surface*, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 2747 (2009).
- [116] B. L. Lucht and D. B. Collum, *Lithium Hexamethyldisilazide: A View of Lithium Ion Solvation through a Glass-Bottom Boat*, Accounts Chem. Res. **32**, 1035 (1999).

- [117] M. P. Casaletto, R. Zanoni, M. Carbone, M. N. Piancastelli, L. Aballe, K. Weiss, and K. Horn, *High-Resolution Photoemission Study of Ethanol on Si(100)2×1*, Surf. Sci. **447**, 237 (2000).
- [118] M. P. Casaletto, R. Zanoni, M. Carbone, M. N. Piancastelli, L. Aballe, K. Weiss, and K. Horn, *Methanol Adsorption on Si(100)2×1 Investigated by High-Resolution Photoemission*, Surf. Sci. **505**, 251 (2002).
- [119] M. P. Casaletto, M. Carbone, M. N. Piancastelli, K. Horn, K. Weiss, and R. Zanoni, *A High Resolution Photoemission Study of Phenol Adsorption on Si(100)2×1*, Surf. Sci. **582**, 42 (2005).
- [120] J. W. Kim, M. Carbone, M. Tallarida, J. H. Dil, K. Horn, M. P. Casaletto, R. Flammini, and M. N. Piancastelli, *Adsorption of 2,3-Butanediol on Si(100)*, Surf. Sci. **559**, 179 (2004).
- [121] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden* (Spektrum Akademischer Verlag, Berlin Heidelberg, 2009).
- [122] K. Vollhardt, N. Schore, and H. Butenschön, *Organische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [123] B. Mudryk and T. Cohen, *Synthetically Useful Dianions Via Reductive Lithiation of Tetrahydrofurans by Aromatic Radical-Anions*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 1866 (1991).
- [124] J. A. Kubby, J. E. Griffith, R. S. Becker, and J. S. Vickers, *Tunneling microscopy of Ge(001)*, Phys. Rev. B **36**, 6079 (Oct 1987).
- [125] P. Krüger and J. Pollmann, *Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [126] R. Tonner, private communication.
- [127] T. B. Lim, J. C. Polanyi, H. Guo, and W. Ji, *Surface-Mediated Chain Reaction through Dissociative Attachment*, Nat. Chem. **3**, 85 (2011).
- [128] C.-G. Wang, K. Huang, and W. Ji, *Dissociative Adsorption of CH₃X (X = Br and Cl) on a Silicon(100) Surface Revisited by Density Functional Theory*, J. Chem. Phys. **141**, 174701 (2014).
- [129] K. T. Wong, B. Shong, W. Sun, and S. F. Bent, *Adsorption of Trimethyl Phosphite at the Ge(100)-2×1 Surface by Nucleophilic Reaction*, J. Phys. Chem. C **117**, 26628 (2013).

- [130] C. Papp and H.-P. Steinrück, *In Situ High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy - Fundamental Insights in Surface Reactions*, Surf. Sci. Rep. **68**, 446 (2013).
- [131] T.-C. Shen and et. al., *Atomic-Scale Desorption through Electronic and Vibrational Excitation Mechanisms*, Science **268**, 1590 (1995).
- [132] L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, and G. Ertl, *Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2004 (1998).
- [133] P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics* (Dover Publications, Mineola, New York, 2006).
- [134] A. J. Carman, L. H. Zhang, J. L. Liswood, and S. M. Casey, *Methylamine Adsorption on and Desorption from Si(100)*, J. Phys. Chem. B **107**, 5491 (2003).
- [135] W. Ranke, *Precursor Kinetics of Dissociative Water Adsorption on the Si(001) Surface*, Surf. Sci. **369**, 137 (1996).
- [136] Y. J. Chabal and S. B. Christman, *Evidence of Dissociation of Water on the Si(100)2x1 Surface*, Phys. Rev. B **29**, 6974 (1984).
- [137] 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).
- [138] H. Eyring, *The Activated Complex in Chemical Reactions*, J. Chem. Phys. **3**, 107 (1935).
- [139] H. A. Kramers, *Brownian Motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions*, Physica **7**, 284 (1940).
- [140] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Reaction-Rate Theory - 50 Years after Kramers*, Rev. Mod. Phys. **62**, 251 (1990).
- [141] C. T. Campbell, L. Arnadottir, and J. R. V. Sellers, *Kinetic Prefactors of Reactions on Solid Surfaces*, Z. Phys. Chem. **227**, 1435 (2013).
- [142] M. Roos, A. Breitruck, H. E. Hoster, and R. J. Behm, *Entropic stabilization of large adsorbates on weakly binding substrates—a thermal desorption and scanning tunneling microscopy study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 818 (2010).
- [143] T. Waldmann, J. Klein, H. E. Hoster, and R. J. Behm, *Stabilization of Large Adsorbates by Rotational Entropy: A Time-Resolved Variable-Temperature STM Study*, ChemPhysChem **14**, 162 (2013).

- [144] P. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, and C. Heinisch, *Physikalische Chemie* (Wiley, Weinheim, 2006), No. 1.
- [145] A. Gross and M. Scheffler, *Steering and Ro-Vibrational Effects on Dissociative Adsorption and Associative Desorption of H₂/Pd(100)*, Prog. Surf. Sci. **53**, 187 (1996).
- [146] N. Münster, *Diastereoselektive Synthese und Funktionalisierung von α -Bromsulfonen und Synthese und Charakterisierung von neuen Cyclooctinen und Diazaacenen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2015.
- [147] M. Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Selective Functionalization of the Si(100) Surface by Switching the Adsorption Linkage of a Bifunctional Organic Molecule*, Chem. Phys. Lett. **388**, 27 (2004).
- [148] M. Ebrahimi and K. T. Leung, *Selective Surface Chemistry of Allyl Alcohol and Allyl Aldehyde on Si(100)2 \times 1: Competition of 2+2 C=C Cycloaddition with O-H Dissociation and with 2+2 C=O Cycloaddition in Bifunctional Molecules*, Surf. Sci. **603**, 1203 (2009).
- [149] Y. X. Shao, Y. H. Cai, D. Dong, S. Wang, S. G. Ang, and G. Q. Xu, *Spectroscopic Study of Propargyl Chloride Attachment on Si(100)-2 \times 1*, Chem. Phys. Lett. **482**, 77 (2009).
- [150] Y. P. Zhang, J. H. He, G. Q. Xu, and E. S. Tok, *Selective Attachment of 4-Bromostyrene on the Si(111)-(7 \times 7) Surface*, J. Phys. Chem. C **115**, 15496 (2011).
- [151] Y. H. Min, E. H. Park, D. H. Kim, and S. Kim, *Functional Group-Selective Adsorption Using Scanning Tunneling Microscopy*, ACS Nano **6**, 3597 (2012).
- [152] C. Schober, *Theoretische Untersuchung der Adsorption von Ethin und Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche*, Master-Thesis, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [153] K. T. Wong, S. N. Chopra, and S. F. Bent, *Single Versus Dual Attachment in the Adsorption of Diisocyanates at the Ge(100)-2 \times 1 Surface*, J. Phys. Chem. C **116**, 12670 (2012).
- [154] U. Koert, *Organic Molecular Building Blocks for the Synthesis of Internal Interfaces*, Collaborative Research Centre Proposal, CRC 1083, 2013, private communication.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Problematik der chemoselektiven Adsorption auf Halbleiteroberflächen	1
1.2	Potentialkurve eines nichtaktivierten Adsorptionsprozesses	2
2.1	Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche	5
2.2	Exemplarische Adsorptionsmechanismen organischer Moleküle auf Si(001)	6
2.3	Donor-Akzeptor-Komplex	7
2.4	Qualitativ unterschiedliche Potentialkurven	8
2.5	Bioorthogonale Chemie	9
2.6	Rastertunnelmikroskopie	10
2.7	Photoelektronenspektroskopie	12
2.8	Optische Frequenzverdopplung an Halbleiteroberflächen	15
2.9	Molekularstrahltechnik und Methode nach King und Wells	16
3.1	Übersicht: Ether-Moleküle auf Si(001)	19
3.2	Et ₂ O/Si(001): Adsorptionskonfigurationen	20
3.3	THF/Si(001): Adsorptionskonfigurationen	21
3.4	Alkohole und Ether auf Si(001): Qualitative Potentialkurven	23
3.5	Ether/Si(001): Mechanismus der Adsorption	24
3.6	Et ₂ O/Si(001): Zentrale Parameter der Potentialkurve	27
3.7	Et ₂ O/Si(001): ΔH_a^\ddagger und ΔS_a^\ddagger	28
3.8	Ether/Si(001): Multidimensionale Potentialfläche	29
3.9	Übersicht: Bifunktionale Cyclooctine auf Si(001)	31
3.10	Cyclooctin Ether/Si(001): Adsorptionskonfiguration	32
3.11	Qualitative Potentialfläche bifunktionaler Cyclooctine auf Si(001) . .	33
3.12	Ausblick: Wachstum von Multilagenn	35

Publikationen

G. Mette, M. Reutzel, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, and U. Höfer

Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001)

ChemPhysChem **15**, 3725-3728 (2014)

M. Reutzel, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer

Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy

J. Phys. Chem. C **119**, 6018-6023 (2015)

M. Reutzel, M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer

Binding Energy and Dissociation Barrier: Experimental Determination of the Key Parameters of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001)

J. Phys. Chem. Lett. **6**, 3971-3975 (2015)

M. Reutzel, N. Münster, M. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr

Surface Orthogonal Chemistry on Si(001) Using Functionalized Cyclooctynes
(submitted)

M. Lipponer, M. Reutzel, M. Dürr, and U. Höfer

Energy Dependent Sticking Coefficients of Trimethylamine on Si(001) - Influence of the Datively Bonded Intermediate State on the Adsorption Dynamics

(submitted)

A. Stegmüller, K. Werner, M. Reutzel, A. Beyer, P. Rosenow, M. Dürr, W. Stolz, K. Volz, U. Höfer, and R. Tonner

Surface Chemistry of tert-Butylphosphine (TBP) on Si(001) in the Nucleation Phase of Thin-Film Growth from Density Functional Theory and Scanning Probe Microscopy

(in preparation)

Beiträge zu internationalen Konferenzen

M. Reutzel, G. Mette, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, U. Höfer
Adsorption of Tetrahydrofuran on the Si(001) Surface Studied by means of STM and XPS

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics
(Regensburg, Germany, 2013)

M. Reutzel, G. Mette, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, U. Höfer
Adsorption of Tetrahydrofuran and Diethylether on the Si(001) Surface Studied by means of STM, XPS and UPS

DPG-Spring Meeting of the Division of Condensed Matter Physics
(Dresden, Germany, 2014)

M. Reutzel, G. Mette, M. Dürr, U. Koert, U. Höfer
Breaking the O-C Bond: Reaction of Diethylether on Si(001)

International Summerschool on Semiconductor Interfaces and GRK Seminar
(San Sebastián, Spain, 2014)

M. Reutzel, G. Mette, P. Stromberger, R. Bartholomäus, U. Koert, M. Dürr, U. Höfer
Breaking the O-C Bond - Surface Reaction of Tetrahydrofuran and Diethylether on Si(001)

Gordon Research Conference: Surface Chemical Reactions
(Ventura, USA, 2015)

M. Reutzel, M. Lipponer, M. Dürr, U. Höfer
Determination of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001) - A Combined Optical Second-Harmonic Generation and Molecular Beam Study

31st European Conference on Surface Science
(Barcelona, Spain, 2015)

Beiträge zu internen Seminaren

M. Reutzel, G. Mette, B. Schmidt, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, U. Höfer
Adsorption and Dissociation of Tetrahydrofuran on Si(001)
GRK Kick-Off Meeting
(Rauischolzhausen, Germany, 2012)

M. Reutzel, G. Mette, R. Bartholomäus, M. Dürr, U. Koert, U. Höfer
Adsorption of Tetrahydrofuran on the Si(001) Surface studied by means of STM, XPS and UPS
GRK Seminar
(Hofheim, Germany, 2013)

M. Reutzel, M. Dürr, U. Höfer
Adsorption Studies by means of Second-Harmonic Generation
GRK Kindertagesseminar
(Marburg, Germany, 2014)

M. Reutzel, G. Mette, M. Lipponer, P. Stromberger, R. Bartholomäus, U. Koert, M. Dürr, U. Höfer
Diethyl Ether on Si(001) - Adsorption Mechanism, Kinetics, and Energy Barriers
Materialforschungstag Mittelhessen
(Marburg, Germany, 2015)

M. Reutzel, M. Lipponer, M. Dürr, U. Höfer
Determination of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001) - A Combined Optical Second-Harmonic Generation and Molecular Beam Study
GRK Seminar
(Hofheim, Germany, 2015)

Wissenschaftlicher Werdegang

Die Seite 55 (Wissenschaftlicher Werdegang) enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer für das entgegengebrachte Vertrauen und für die intensive Diskussion meiner Forschung und meiner Ergebnisse. Die ausgezeichnete experimentelle Ausstattung, die Möglichkeit der freien Entfaltung eigener Interessen und die Kooperation mit weiteren Arbeitsgruppen führte zu einem *einzigartigen* Arbeitsumfeld.

Ich danke Prof. Dr. Kerstin Volz für die Erstellung des Zweitgutachtens; Prof. Dr. Michael Dürr, Prof. Dr. Ulrich Koert und Prof. Dr. Florian Gebhard danke ich für die Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Insbesondere danken möchte ich Prof. Dr. Michael Dürr: Die Unterstützung und Hilfe im Labor, in vielen Diskussionen und nicht zuletzt in der Anfertigung der Publikationen dieser Arbeit war *außerordentlich*.

Prof. Dr. Ulrich Koert und Dr. Niels Münster danke ich für ausgezeichnete Kooperationen. Nur unsere direkte Zusammenarbeit konnte zu einem Konzept zur chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Moleküle führen.

Prof. Dr. Kerstin Volz, Dr. habil. Wolfgang Stolz, Dr. Katharina Werner und Dr. Andreas Beyer danke ich für eine erfolgreiche Kooperation zum Probentransfer aus dem MOVPE-Reaktor in das STM.

Für die nötige und spannende Unterstützung aus der Theoretischen Chemie möchte ich mich bei Dr. Ralf Tonner, Dr. Silmane Laref, Dr. Andreas Stegmüller und Josua Pecher bedanken.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung der DFG im Rahmen des GRK 1782 und des SFB 1083.

Bei Manfred Preis, der feinmechanischen Werkstatt und dem $\overline{\text{E}\Phi\text{MR}}$ -Team möchte ich mich für die Unterstützung bei mechanischen und elektronischen Herausforderungen bedanken.

Ich hatte das Glück in einer *unglaublichen* Gruppe zu promovieren: Dr. Nico Armbrust, Tamam Bohamud, Dr. Kristana Brixius, PD Dr. Jens Gütde, Dr. Kenta Kuroda, Christian Länger, Alexander Lerch, Dr. Marcus Lipponer, Dr. Manuel Marks, Dr. Gerson Mette, Andreas Namgalies, Johannes Reimann, Dr. Frederik Schiller und Jonas Zimmermann. Ohne die gemeinsamen Pausen, Abende, *Späße*, Konferenzen und auch wissenschaftliche Diskussion würde mir die vergangene Zeit weniger schön

in Erinnerung bleiben. Zum Gelingen dieser Arbeit möchte ich drei dieser *Freunde* besonders hervorheben: Gerson, danke ich für die Einarbeitung am STM, Marcus, danke ich für die Einarbeitung an der MOBEX, und Jens, danke ich für die Unterstützung bei kleinen und großen Problemen aller Art.

Das Beste kommt zuletzt: Diese Arbeit ist meinen Eltern gewidmet, die diesen - meinen - Weg immer unterstützt haben, *danke*. Auch bedanke ich mich bei meiner Schwester, meinen Schwiegereltern und allen anderen für die Unterstützung in den letzten Jahren.

Die *Allerbeste* kommt zuallerletzt: Danke Katharina - meine Liebe, nur du konntest und kannst mich zur Ruhe bringen. Alles was ich brauche, gibst du mir; alles was ich möchte, ist abends neben dir einzuschlafen.