

**Untersuchung der Adsorption organischer
Moleküle auf Si(001) sowie ioneninduzierter
Desorptionsphänomene auf H/Si(001)
mittels XPS und STM**

**Investigation of Adsorption Reactions of Organic Molecules on
Si(001) and Ion-induced Desorption Phenomena on H/Si(001)
by Means of XPS and STM**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

M.Sc.

Christian Länger

geboren am 01.12.1987 in Rotenburg a. d. Fulda



Institut für Angewandte Physik

Mai 2018

Eingereicht am: 11.05.2018
Als Dissertation angenommen am: 28.06.2018
Mündliche Prüfung am: 20.08.2018
Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Dürr
Zweitgutachter: Prof. Dr. André Schirmeisen

1N73LL1G3NC3 15 7H3 4B1L17Y 70 4D4P7 70 CH4NG3

Stephen Hawking

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit teilt sich in zwei Hauptaspekte auf, die Adsorption organischer Moleküle auf Si(001) und ioneninduzierte Prozesse auf der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche.

Aus den Experimenten zur Adsorption von Methanol auf Si(001) bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen ging hervor, dass selbst bei Oberflächentemperaturen von 50 K mittels Rastertunnelmikroskopie bzw. 90 K mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie nur die Endzustände der jeweiligen Konfigurationen zu beobachten waren, was auf sehr geringe Konversionsbarrieren zwischen dem dativ gebundenen Zwischenzustand und den kovalent gebundenen Endzuständen hindeutet. Es wurde keinerlei Temperaturabhängigkeit für das Verzweigungsverhältnis der untersuchten Adsorptionskonfigurationen beobachtet, was zudem auf vergleichbare Konversionsbarrieren schließen lässt. Die Ergebnisse dienen als Referenz für zukünftige Experimente zur Adsorption von Cyclooctinalkoholen als Vertreter der bifunktionalen Cyclooctine, für die im Fall von Cyclooctinether und Cyclooctinester eine chemoselektive Reaktivität auf Si(001) über die verspannte C≡C-Dreifachbindung nachgewiesen wurde. In dieser Arbeit wurde insbesondere die Adsorption von Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin auf Si(001) untersucht, das es ermöglichen soll, durch die Bereitstellung einer zweiten C≡C-Dreifachbindung weitere organische Moleküle an die Oberfläche anzubinden. Die Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie können im Rahmen einer intakten Anbindung des Moleküls über die verspannte Dreifachbindung interpretiert werden.

Für die Untersuchung der Wechselwirkungen von unterschiedlichen Ionenstrahlarten mit einkristallinem Silizium wurden wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberflächen präpariert und vor bzw. nach der Bestrahlung mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Die Passivierung mit Wasserstoff diente der Erhöhung der Empfindlichkeit der Messung auf Ionenschäden. Untersucht wurde die Wechselwirkung der H/Si(001)-Oberfläche mit langsamen, hochgeladenen Xenon-Ionen und schnellen Uran-Ionen. Es konnte dabei erstmals die Wechselwirkung von schnellen Schwerionen auf Halbleiteroberflächen mit atomarer Auflösung untersucht werden. Dies ermöglichte die Bestimmung einer oberen Grenze für ioneninduzierte Schäden auf 1–2 Oberflächenatome. Im Gegensatz dazu wurden für langsame, hochgeladene Xenon-Ionen ausgedehnte Strahlenschäden im Größenbereich weniger Nanometer beobachtet, was einen signifikanten Unterschied zu den Ergebnissen mit schnellen Uran-Ionen darstellt.

Abstract

The presented work is divided into two main aspects, the adsorption of organic molecules on Si(001) and ion-induced processes on hydrogen terminated Si(001). Adsorption experiments of methanol on Si(001) have shown that only the final states of the reaction could be observed, even at surface temperatures as low as 50 K in the case of scanning tunneling microscopy experiments and 90 K in the case of X-ray photoelectron spectroscopy experiments. This indicates very small conversion barriers between the datively bonded intermediate state and the covalently bonded final states. No temperature dependence was observed for the branching ratio of the investigated adsorption configurations indicating very similar conversion barriers for the two pathways. These results can be used as reference for future adsorption experiments with cyclooctyne alcohols as representatives of bifunctional cyclooctynes; for which a chemoselective reaction via the cyclooctynes' C \equiv C-triple bond has been shown in the case of cyclooctyne ether and cyclooctyne ester. In this work the adsorption of ethynyl cyclopropyl cyclooctyne on Si(001) was in the focus of our investigations, motivated by its potential to enable the adsorption of further organic molecules through the second C \equiv C-triple bond if it is accessible after adsorption on Si(001). The results of the X-ray photoelectron spectroscopy experiments indeed can be interpreted in terms of a linkage of the intact molecule to the surface through the strained triple bond only.

To investigate the interaction of different types of ions with crystalline silicon, hydrogen-terminated Si(001) surfaces were prepared and characterized with scanning tunneling microscopy before and after irradiation. The hydrogen passivation was used to increase the sensitivity of the measurements for ion-induced damage. Both, the interaction of the H/Si(001) surface with slow, highly charged xenon ions and swift uranium ions was studied. For the first time the interaction of swift heavy ions with semiconductor surfaces has been investigated with atomic resolution. This enabled us to determine the upper limit for the ion-induced damage on silicon to be in the range of 1–2 surface atoms. On the contrary, the irradiation experiments with slow, highly charged xenon ions revealed ion-induced damage of the size of a few nanometers thus showing a significant difference to the results obtained with swift uranium ions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Saubere Si(001)-Oberfläche	5
2.2	Wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberfläche	8
2.3	Reaktionen von organischen Molekülen auf Si(001)	9
2.4	Ioneninduzierte Prozesse in Festkörpern	13
2.5	Experimentelle Techniken	22
2.5.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	22
2.5.2	Rastertunnelmikroskopie	25
3	Experimentelles	31
3.1	XPS/STM-UHV-Anlage	31
3.1.1	Stickstoff-/Heliumkühlung	34
3.1.2	UHV-Transportsystem	35
3.2	Probenpräparation und experimenteller Ablauf	37
3.3	Ionenquellen	40
3.3.1	Erzeugung von HCl	40
3.3.2	Erzeugung von SHI	41
3.4	Ionenbestrahlung	42
3.4.1	Bestrahlung mit HCl	43
3.4.2	Bestrahlung mit SHI	43
4	Methanol auf Si(001)	47
4.1	Experimentelle Ergebnisse	48
4.1.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	48
4.1.2	Rastertunnelmikroskopie	50
4.2	Diskussion	53

5 Bifunktionale Cyclooctine auf Si(001)	59
5.1 Einführung – Cyclooctinderivate	60
5.2 ECCO auf Si(001)	62
6 Ioneninduzierte Prozesse auf H/Si(001)	67
6.1 HCI auf H/Si(001)	67
6.2 SHI auf H/Si(001)	72
6.3 Vergleichende Diskussion: HCI–SHI	81
Anhang A	XV
Protokoll zur Probenpräparation	XV
Anhang B	XVII
Häufigkeitsverteilungen der Signaturgrößen	XVII
Abbildungsverzeichnis	XIX
Tabellenverzeichnis	XXIII
Literaturverzeichnis	XXV
Danksagung	XLV

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Zeit von März 2014 bis April 2018 unter der Betreuung von Prof. Dr. Michael Dürr angefertigt. In der gesamten Arbeit sind die Abbildungen in englischer Sprache beschriftet und als Dezimaltrennzeichen wurde in Anlehnung an die englischsprachige Fachliteratur durchgängig ein Punkt anstelle eines Kommas verwendet.

1

Einleitung

Silizium kann ohne Übertreibung als das wichtigste Halbleitermaterial der Welt bezeichnet werden. Neben der Verwendung für regenerative Energien gibt es besonders im Bereich der Mikroelektronik einen großen Bedarf. 2012 lag die Nachfrage an Rohsilizium allein in Deutschland bei 200 000 t, weltweit wurden 2014 etwa 2.7 Mio. Tonnen Rohsilizium produziert¹. Anhand dieser Zahlen ist es verständlich, dass auch im Bereich der Forschung in der Vergangenheit wie auch aktuell ein enormes Interesse an dem Materialsystem Silizium besteht.

Eine treibende Kraft für die Erforschung und Entwicklung neuer Silizium-basierter Technologien ist die Mikroelektronik und deren kommerzielle Nutzung. In der digitalen Revolution, die durch die Erfindung des ersten universell programmierbaren Computers durch Konrad Zuse im Jahr 1941 begann, und deren Fortschritt, der insbesondere durch die Entwicklung des Mikroprozessors 1971 stark beschleunigt wurde, spielt Silizium bis heute eine bedeutende Rolle [1]. Die Miniaturisierung, die zu immer schnelleren, leistungsstärkeren und kostengünstigeren elektronischen Bauelementen führt, war und ist dabei noch immer ein entscheidender Faktor. Ein Maß für die einzelnen Entwicklungsschritte ist der halbe Abstand zweier Leiterbahnen eines Bauelements. Dieser kennzeichnet zum jeweiligen Zeitpunkt die aktuell kleinste fotolithographisch herstellbare Struktur. Im Jahr 2014 wurde die 10 nm-Technologie vorgestellt [2], die 2017 in Serie ging². Der Miniaturisierungsfortschritt war bislang stetig, dennoch wird die auf Silizium-basierende *Complementary-Metal-Oxid-Semiconductor* (CMOS)-Technologie in wenigen Jahren zwangsläufig an ihre Grenzen stoßen, z. B. wenn Transistoren nur noch wenige Atomlagen dick sind. Neben der Problematik, solche kleinen Strukturen fotolithographisch herzustellen, können bei Bauteilen auf

¹*Rohstoffwirtschaftlicher Steckbrief - Silizium*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, August 2016

²*Samsung Starts Industry's First Mass Production of System-on-Chip with 10-Nanometer FinFET Technology*, Samsung Press Release, Oktober 2016

der Größenskala von Nanometern Effekte auftreten, die die eigentliche Funktion des Bauteils stark beeinflussen können [3].

Die Erforschung und Entwicklung neuer Technologien, die unter dem Begriff der *molekularen Elektronik* zusammengefasst werden können, sind daher von großer Bedeutung [4]. Einzelne Moleküle oder auch größere Einheiten an Molekülen sollen für die Anwendung in elektronischen Bauteilen bewusst nutzbar gemacht werden. In organischen Molekülen können auf kleinstem Raum unterschiedliche elektronische Eigenschaften vereint sein. Ein Ansatz der molekularen Elektronik verfolgt das Ziel, die molekularen (meist organischen) Bausteine und deren elektronische Eigenschaften in die konventionelle Siliziumtechnologie zu integrieren [5], dies läuft typischerweise über die Anbindung an der Oberfläche ab.

Durch die hohe Bedeutung für die Industrie der Mikroelektronik ist die Si(001)-Oberfläche mit einem ganzen Arsenal an experimentellen Oberflächenanalysemethoden weitreichend erforscht [6–12]. Nur ein kleiner Teil der Forschung befasst sich mit der chemischen Reaktivität dieser wichtigen Si-Oberfläche in Verbindung mit organischen Molekülen [13–15], der derzeitige Fokus liegt auf dem Verständnis der Reaktionsmechanismen von organischen Molekülen auf Silizium. Die Reaktivität und Selektivität von multifunktionalen, organischen Molekülen auf Siliziumoberflächen stellt dabei eine wichtige Fragestellung dar: Wenn eine oder mehrere der molekularen funktionellen Gruppen selektiv an das Si-Substrat anbinden, können die verbleibenden funktionellen Gruppen für weitere Modifikationen und Synthesen genutzt werden. Ausgehend von einer wohl definierten Funktionalisierung der Oberfläche und durch die große Bandbreite der organischen Chemie wäre es möglich, eine Vielzahl an gewünschten Oberflächeneigenschaften zu erzeugen. Die Verknüpfung der organischen Chemie mit der auf Silizium-basierenden Halbleitertechnologie ist also ein vielversprechendes Forschungsgebiet.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen Adsorptionsprozesse von Methanol als Beispiel für die Reaktion der O–H-Gruppe auf Si(001) untersucht werden. Die Untersuchung der Reaktionsprozesse der O–H-Gruppe auf Si(001) erfolgt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*; kurz: XPS) sowie Rastertunnelmikroskopie (engl.: *Scanning Tunneling Microscopy*; kurz: STM) und ist relevant für deren Einsatz in bifunktionalen Molekülen. Des Weiteren soll die Adsorption des Bisalkins *Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin*, welches im weiteren Verlauf dieser Arbeit als *ECCO* bezeichnet wird, vorgestellt werden. Die Adsorption dieses Moleküls ist Teil eines Ansatzes zur selektiven Adsorption von organischen Molekülen, die auf der außergewöhnlichen Reaktivität des Cyclooctins auf Si(001) beruht [16–18] und das Wachstum von organischen Architekturen auf Halbleiteroberflächen ermöglichen soll. Die Adsorption

von Methanol bzw. ECCO auf Si(001) ist in Abbildungen 1.1(a) und (b) schematisch dargestellt und den ioneninduzierten Desorptionsprozessen, dem zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit, gegenübergestellt.

Während die molekulare Elektronik in Zukunft wichtig werden könnte, sind schon heute die Belastbarkeit und Funktionalität von elektronischen Bauteilen unter verschiedensten Bedingungen von enormer Bedeutung für deren kommerzielle Nutzung. Nicht zuletzt für die Raumfahrt ist die Zuverlässigkeit von elektronischen Bauteilen von großer Wichtigkeit. Satelliten und Raumfahrzeuge sind extremen Bedingungen ausgesetzt; um den Einfluss der kosmischen Strahlung auf die an Bord befindlichen Bauteile zu erforschen, können durch Strahllexperimente an Beschleunigereinrichtungen Ionenstrahlen mit vergleichbaren Energien erzeugt und deren Wechselwirkungen mit verschiedenen Materialien untersucht werden [19].

Neben unerwünschten Strahlschäden, können Wechselwirkungen von Ionenstrahlen mit unterschiedlichen Materialien aber auch ausgenutzt werden, um gezielt Nanostrukturierungen durchzuführen. So können z. B. durch Beschuss mit einzel-

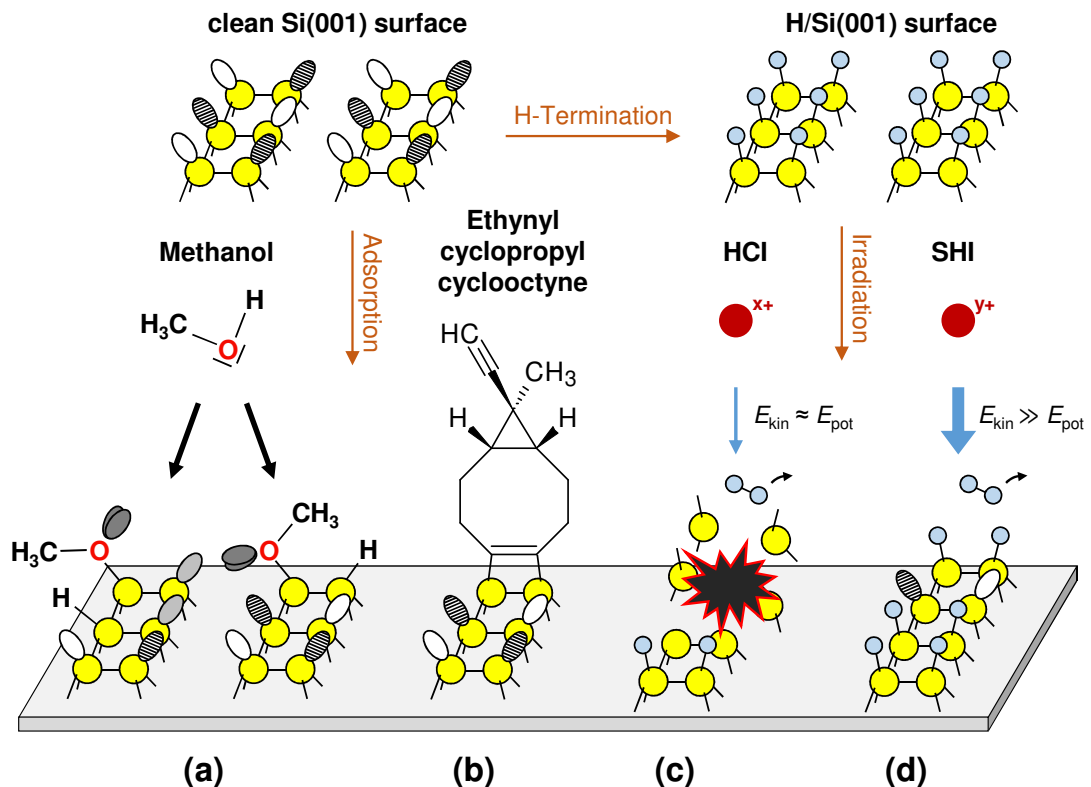


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Prozesse auf Si(001) bzw. H/Si(001). Links: Adsorption von (a) Methanol und (b) Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin auf Si(001). Rechts: Ioneninduzierte Wechselwirkung von (c) HCl und (d) SHI auf H/Si(001)-Oberflächen.

nen Schwerionen in Polymeren Kanäle mit außergewöhnlich hohem Aspektverhältnis erzeugt werden [20]. In Silizium konnte der Einfluss einzelner schneller Schwerionen experimentell bisher allerdings nicht nachgewiesen werden [21]. Daher war die grundlegende Idee für die in dieser Arbeit vorgestellten Strahlexperimente die Erhöhung der Empfindlichkeit auf Ionenbeschuss durch die Oberflächenpräparation mit atomarem Wasserstoff. Die Erhöhung der Empfindlichkeit ergibt sich durch die irreversible Desorption des Wasserstoffs und die durch die Desorption eindeutig zu identifizierenden Signaturen in den STM-Messungen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Experimente, bei denen wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberflächen mit unterschiedlichen Ionenstrahlarten bestrahlt wurden, vorgestellt. Die Wechselwirkung dieser Ionen mit Silizium wurde erstmals mit atomarer Auflösung untersucht. Dazu wurden die Proben mittels STM charakterisiert, mit einem Ultrahochvakuum(kurz: UHV)-Transportsystem zu den jeweiligen Strahleinrichtungen transportiert und vor Ort mit langsamen, hochgeladenen Ionen (engl.: *slow Highly Charged Ions*; kurz: HCI) bzw. schnellen Schwerionen (engl.: *Swift Heavy Ions*; kurz: SHI) bestrahlt. Nach anschließendem Rücktransport wurden die bestrahlten Proben erneut mittels STM charakterisiert. Dabei wurden deutliche Unterschiede in den Signaturen, die von HCI und SHI erzeugt wurden, beobachtet. In Abbildungen 1.1(c) und (d) sind die unterschiedlichen Wechselwirkungen von HCI bzw. SHI mit Si(001) schematisch dargestellt.

2

Physikalische Grundlagen

Die wissenschaftliche und technologische Entwicklung im Bereich der auf Silizium-basierenden Mikroelektronik ist einer der Hauptfaktoren für die intensive Erforschung der Oberflächenchemie von organischen Molekülen auf Siliziumoberflächen. Die Reaktivität organischer Moleküle auf Si(001) ist stark verknüpft mit der geometrischen und elektronischen Struktur der Si-Atome auf dieser technologisch wichtigen Si-Oberfläche. Deshalb soll im Folgenden zunächst die saubere, rekonstruierte Si(001)-Oberfläche, welche als Substrat für alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente verwendet wurde, näher erläutert werden. Anschließend sollen die wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberfläche und Reaktionen mit organischen Molekülen beschrieben werden.

Die Wechselwirkung von Ionen, insbesondere von SHI und HCl , mit Festkörpern ist von großem Interesse in der Materialforschung. Die physikalischen Prozesse und hauptsächlich verwendeten Modelle zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen sollen im Anschluss vorgestellt werden.

Im letzten Teil dieses Kapitels werden die Grundlagen zu den in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden erläutert.

2.1 Saubere Si(001)-Oberfläche

Siliziumkristalle weisen eine Diamantstruktur auf, d.h. jedes einzelne Si-Atom ist sp^3 -hybridisiert und tetraedrisch koordiniert an vier nächste Nachbarn gebunden. Die kovalenten Bindungen haben eine Bindungslänge von 2.35 \AA und je eine Bindungsenergie von 226 kJ/mol [22]. Ein Schnitt durch die Festkörperstruktur senkrecht zur [001]-Richtung eines Siliziumkristalls hinterlässt jedes Oberflächenatom mit zwei σ -Bindungen an den Kristall und zwei gebrochenen Bindungen (engl.: *dangling bonds*), die mit jeweils einem einzelnen Elektron besetzt sind.

Genauer betrachtet hat die {001}-Ebene eine quadratische Einheitszelle. Dabei

ist jedes Si-Atom unterhalb der Oberfläche an zwei Atome in der darunter bzw. darüber liegenden Ebene gebunden. Die Struktur der sog. *idealen* Oberfläche ist links in Abbildung 2.1 gezeigt.

Die Oberflächenenergie wird durch Verringerung der Anzahl an dangling bonds vermindert, indem diese miteinander Bindungen eingehen. Dies führt zu unterschiedlichen Rekonstruktionen der Siliziumoberfläche. Das allgemein akzeptierte Modell für die rekonstruierte Si(001)-Oberfläche ist das Dimer-Modell. Es wurde von Schlier und Farnsworth etabliert und basiert auf der Beobachtung des 2×1 -Beugungsmusters der Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: *Low Energy Electron Diffraction*; kurz: LEED) [23]. Das Dimer-Modell besagt, dass die Oberflächenatome Dimer-Paare bilden und sich damit die Zahl an dangling bonds um den Faktor 2 reduziert. Die dabei ausgebildeten langen Ketten parallel zur $[110]$ -Richtung werden als Dimerreihen bezeichnet. Das Schema der Dimerbildung ist rechts in Abbildung 2.1 gezeigt. Bestätigt wurde das Modell durch STM-Messungen in den Jahren 1985/86 [24–26]. Mit Bindungslängen von 2.2–2.4 Å ähnelt die Dimerbindung den Bindungen von Kristallatomen (2.35 Å), unterscheidet sich jedoch deutlich von der idealen Oberfläche (3.84 Å) [27–29]. Die Gesamtenergie der Oberfläche wird durch die Entstehung einer zusätzlichen Si–Si-Bindung unter gleichzeitiger Eliminierung zweier dangling bonds verringert, gleichzeitig

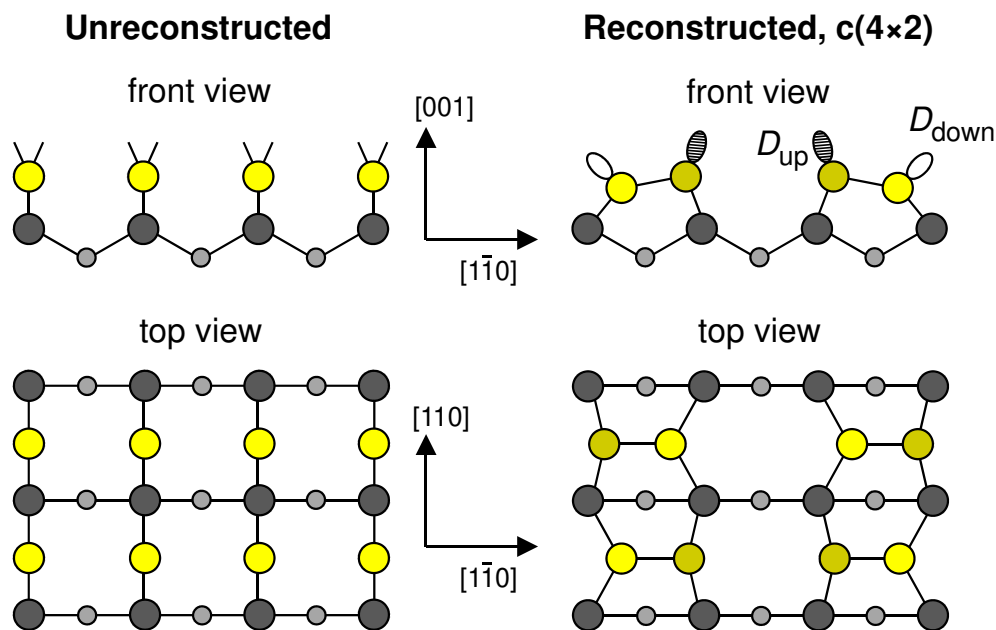


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche ohne und mit Rekonstruktion jeweils in Vorderansicht und in Draufsicht. Gelbe Kreise zeigen die Oberflächenatome, graue Kreise die Volumenatome. Unterschiedliche Größen der grauen Kreise sollen die Entfernung zur Oberfläche verdeutlichen. Abbildung nach Referenz [11].

wird jedoch die Gitterverspannung erhöht. Applebaum und Hamann [30] zeigten mit Berechnungen nach dem Keating Modell [31], dass die Oberflächendimerisierung starke Störungen im Volumenmaterial hervorruft, welche über vier bis fünf Atomlagen unterhalb der Oberfläche noch zu beobachten sind.

Das ursprüngliche Dimer-Modell wurde von Levine [32] und Chadi [33] durch die Einführung asymmetrischer Dimer-Strukturen erweitert. Mittels Tight-binding-Berechnungen machte Chadi die Annahme, dass die Oberflächenenergie noch weiter verringert werden kann, wenn es den Dimeren erlaubt ist, sich aus der Oberflächenebene zu verkippen, das sogenannte „*Buckling*“. Um die Verzerrung der Bindungslängen zu minimieren, geht mit dem Buckling eine laterale Dimer-Verschiebung einher. Eine alternierende Richtungsänderung des Bucklings innerhalb einer Dimerreihe führt zu Strukturen mit $p(2\times 2)$ - und durch schwache Kopplungen benachbarter Dimerreihen zu $c(4\times 2)$ -Symmetrien, welche mit LEED [34–36] und Helium-Atom-Streuung [37, 38] beobachtet wurden. Chadis 2×1 -Struktur mit geringster Energie weist eine Verkipfung von 15° zur $\{001\}$ -Ebene auf. Andere Berechnungen haben Dimer-Strukturen mit Verkipfungen zwischen 8° und 15° vorausgesagt [39–41].

Das Buckling führt zu einer Aufspaltung der entsprechenden elektronischen Bänder, wie sie im Bandstrukturdiagramm in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Die Oberflächen-Zustände D_{up} am oberen Si-Atom werden bevorzugt gefüllt, da diese energetisch tiefer liegen, wohingegen die am tieferliegenden Si-Atom lokalisierten Zustände D_{down} unbesetzt sind. Die daraus resultierende Bandlücke führt zum halbleitenden Charakter der Si(001)-Oberfläche. Die Verkipfung hat demnach einen Ladungstransfer vom unteren zum oberen Atom des Dimers zur Folge. Dieser Jahn-Teller-artige Effekt wird durch den damit verbundenen Energiegewinn von etwa 0.14 eV pro Dimer gegenüber der symmetrischen Dimer-Anordnung hervorgerufen [28].

Bei Raumtemperatur zeigen Si–Si-Dimere in STM-Bildern typischerweise keine Asymmetrie. Dies liegt an deutlich schnelleren dynamischen Umklappprozessen (engl.: *flipping*) zwischen zwei möglichen Buckling-Orientierungen im Vergleich zu den langsameren STM-Messungen. Bei 120 K beobachteten Lopinski *et al.* eine große Anzahl an verkippten Dimeren und bestätigten damit die asymmetrische Konfiguration von Dimeren für niedrige Oberflächentemperaturen [42]. Der alternierende Wechsel der Buckling-Richtung zwischen benachbarten Dimeren innerhalb der gleichen Reihe konnte abgebildet werden und äußerte sich in den STM-Bildern als Zick-Zack-Strukturen.

Des Weiteren konnten mehrere theoretische Arbeiten zeigen, dass unterschiedliche Spitzenspannungen in STM-Experimenten einen sichtbaren Einfluss auf das

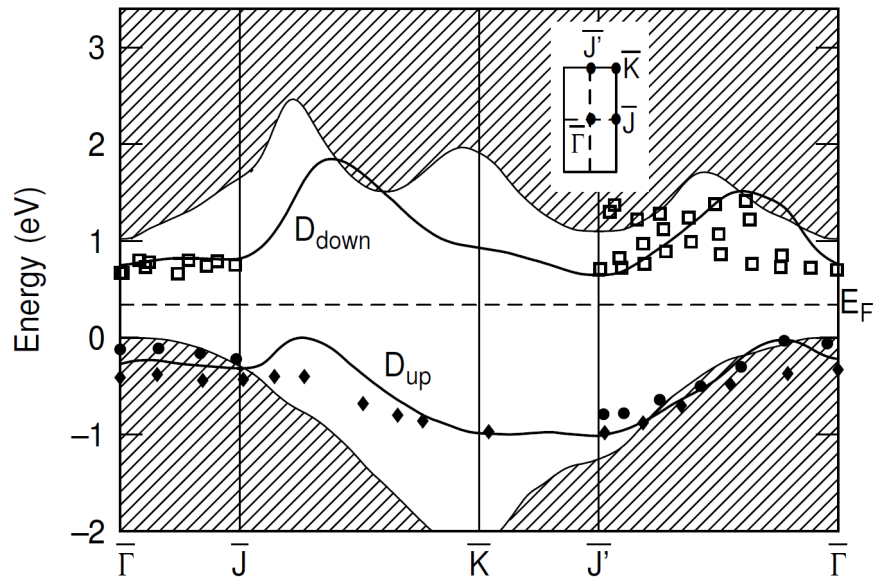


Abbildung 2.2: Bandstrukturdiagramm von Si(001) 2×1 nach Rechnungen von Krüger und Pollmann [28]. Auf die Oberfläche projizierte Festkörper-Zustände sind schraffiert dargestellt. Die Oberflächen-Zustände, die zu großen Teilen in der Bandlücke liegen und von den dangling bonds induziert werden, sind mit D_{up} für die besetzten und D_{down} für die unbesetzten Zustände gekennzeichnet. Gefüllte Datenpunkte aus winkelaufgelöster Photoemission [43, 44], offene Symbole aus inverser Photoemission [45]. Charakteristische Punkte der Brillouin-Zone sind in der eingefügten Skizze gezeigt. Abbildung aus Referenz [11].

entstehende STM-Bild haben [46–48]. Im Fall der Si(001)- 2×1 -Oberfläche bedeutet dies, dass das Buckling in Abhängigkeit der angelegten Spannung stärker bzw. schwächer auftritt.

Die reale Si(001)-Oberfläche stellt keine atomar flache und unendlich große Oberfläche dar. Durch Zugspannungen parallel zur Dimerbindung zerfallen auch nominal flache Oberflächen in Domänen mit einfach-hohen Stufen. Auf diesen Domänen sind auf Grund der Diamantstruktur des Si-Kristalls die Dimerreihen jeweils um 90° gegeneinander verdreht [49].

2.2 Wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberfläche

Wird einer geheizten Si(001)-Oberfläche bei Temperaturen zwischen 300–650 K atomarer Wasserstoff angeboten, reagieren die Wasserstoffatome mit den dangling bonds und es bildet sich eine H/Si(001)-Monolage aus. Dabei entstehen je nach Anbindung des Wasserstoffes unterschiedliche Rekonstruktionen, welche durch die Adsorptionstemperatur beeinflusst werden.

Zu beobachten sind für höhere Temperaturen ($T \simeq 650$ K) die Monohydridphase mit einer 2×1 -Rekonstruktion unter Beibehalt der Dimerbindung [50, 51] und bei niedrigeren Temperaturen ($T \simeq 400$ K) eine Mischphase aus alternierenden Mono- und Dihydriden mit 3×1 -Rekonstruktion und teilweisem Aufbruch der Dimerbindung [52]. Als Sonderfall kann bei Raumtemperaturadsorption eine reine Dihydridphase mit 1×1 -Rekonstruktion erzeugt werden [51]. In Abbildung 2.3 sind die drei möglichen Rekonstruktionen schematisch dargestellt.

Das typische Buckling der Si-Dimere der sauberen Si(001)-Oberfläche wird bei der Passivierung durch den Wasserstoff aufgehoben und die Reaktivität der Oberfläche extrem gesenkt, wodurch die H-terminierten Si-Proben auch bei schlechteren Vakuumbedingungen über viele Stunden stabil sind. Dies stellte bei den Experimenten mit Ionenbestrahlung einen Vorteil dar, da der Transport und die Bestrahlung der Proben über einen längeren Zeitraum möglich waren.

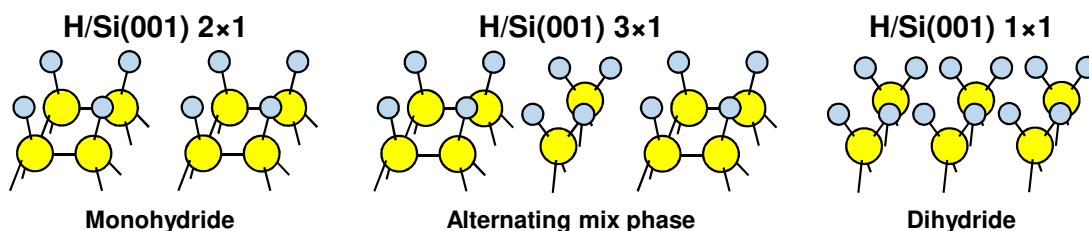


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der möglichen Rekonstruktionen der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche. Si-Atome sind in gelb dargestellt, Wasserstoffatome in hellem blau.

2.3 Reaktionen von organischen Molekülen auf Si(001)

Die kovalente Anbindung von organischen Molekülen auf Halbleiteroberflächen hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen [13–15]. Die Modifizierung und Funktionalisierung von Oberflächen ist ein wichtiger Aspekt für potentielle Anwendungen in der Halbleitertechnologie [5, 53]. Um die benötigte Kontrolle zur Übertragung von organischen Funktionen in bestehende Technologien zu erlangen, ist es wichtig, die Adsorption organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen grundlegend zu verstehen [7, 13, 54]. Oberflächenmodifikationen könnten es dann ermöglichen, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Grenzflächen genau einzustellen [13, 55].

Die Si-Dimere wurden in Kapitel 2.1 eingehend besprochen. Trotz Wechselwirkungen zwischen den dangling bonds auf einem Dimer [28], wird der Dimer für die Reaktion mit organischen Molekülen am besten durch seinen zwitterionischen

Charakter beschrieben. Damit können auch Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verstanden werden, die nach Woodward und Hoffmann als konzertierte Reaktion mit einem symmetrischen Dimer verboten wären [56]. Viele Arbeiten in diesem Gebiet beschäftigen sich mit der Chemie der kovalenten Anbindung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen [57–71]. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe binden kovalent an Si(001) durch [2+2]- und/oder [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Alkenen, Alkinen bzw. Dienen mit den Si-Oberflächendimeren.

Als Beispiel soll hier die Adsorption von Ethen, einer der einfachsten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, auf Si(001) dienen, welche bereits Gegenstand vieler theoretischer [72–85] und experimenteller [63, 80, 84, 86–107] Arbeiten war.

Für das Ethen-Molekül auf Si(001) konnte gezeigt werden, dass bei geringen Bedeckungen die Adsorption des Moleküls hauptsächlich auf einem Dimer abläuft. Diese Konfiguration, die für das Ethen als Majorität beobachtet wurde, wird allgemein als *On-top*-Konfiguration bezeichnet. Eine Adsorption auf zwei benachbarten Dimeren, die sog. *End-bridge*-Konfiguration, bildet bei Raumtemperatur mit Anteilen von wenigen Prozent die Minorität [102, 103]. Die [2+2]-Cycloaddition von Ethen ist reversibel, verläuft ohne Dissoziation des Moleküls und es desorbiert intakt bei etwa 550 K [86, 104]. Der Anfangshaftkoeffizient für die Adsorption auf Si(001) wurde von Clemen *et al.* und Lipponer *et al.* mit $s_0 \approx 1$ angegeben [86, 105]. Von Coustel *et al.* wurde gezeigt, dass dies nur bis zu einer Bedeckung von etwa 0.5 ML Gültigkeit hat. Für höhere Bedeckungen ist der Haftkoeffizient mehrere hundert mal geringer und eine maximale Bedeckung von 1 ML wird erst in einer zweiten Adsorptionsphase bei deutlich größeren Dosierungen erreicht [106]. Begründet wird die zweistufige Adsorption durch die Repulsion der neu ankommenden Ethen-Moleküle durch bereits auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle [107]. Die hohe Reaktivität von Ethen auf Si(001) beruht auf der oben beschriebenen Asymmetrie der Dimere. Zudem erhöht die Asymmetrie des Dimers die Wahrscheinlichkeit für einen mehrstufigen Adsorptionsprozess. In DFT-Rechnungen zur Adsorption von Acetylen auf Si(001) fanden Liu und Hoffmann einen niedersymmetrischen Adsorptionspfad mit kleiner Aktivierungsenergie [108]. Dabei verläuft die Adsorption über eine π -komplexartige Vorstufe und einen diradikalen Übergangszustand. DFT-Rechnungen zur Adsorption von Ethen auf Si(001) ergaben vergleichbare Zwischenzustände [72–76]. Links in Abbildung 2.4 sind beispielhaft Zwischen- und Endzustand der *On-top*-Adsorptionskonfiguration von Ethen auf Si(001) gezeigt. Rechts im Bild sind die Potentialkurven für die zwei möglichen Adsorptionskonfigurationen qualitativ dargestellt und in der Tabelle sind die dazugehörigen errechneten Energiebarrieren aufgeführt.

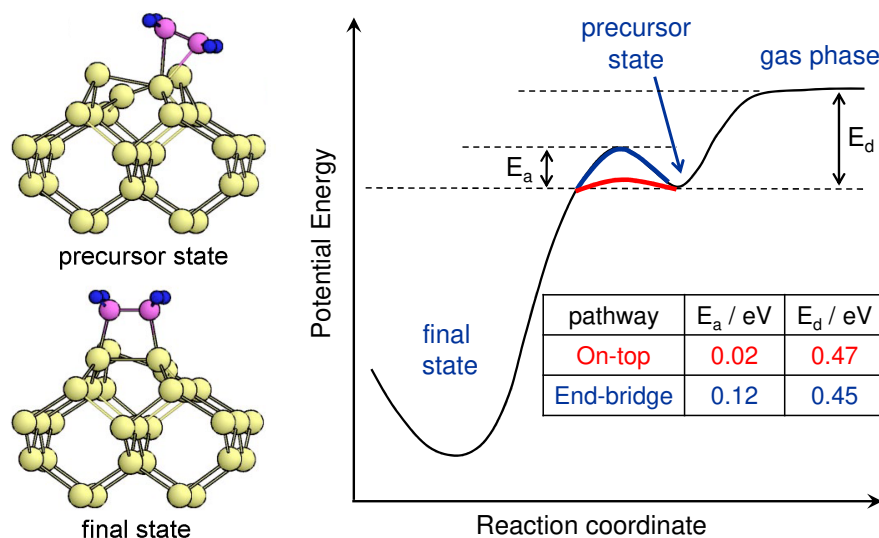


Abbildung 2.4: Links: Schematische Darstellung des Zwischen- und Endzustandes am Beispiel der On-top-Konfiguration von Ethen auf Si(001). Rechts: Qualitative Darstellung der Potentialkurven mit entsprechenden Energiebarrieren nach DFT-Rechnungen. Abbildungen und Daten aus Referenz [73].

Pecher *et al.* führten DFT-Rechnungen zur Ethen-Adsorption auf Si(001) durch, in denen für die Bindungssituation folgende Beiträge unterschieden wurden: Pauli-Repulsion, Dispersion, Elektrostatik und orbitale Beiträge. Anhand der Rechnungen wurde gezeigt, dass sich der Zwischenzustand durch einen Ladungstransfer ausgehend von dem Ethenmolekül zum unbesetzten D_{down} -Orbital eines Si-Dimers ausbildet und die großen orbitalen Beiträge der erzeugten Bindung einer starken Donor-Akzeptor-Bindung ähnelt [85].

In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Cycloadditionsreaktionen auf Si(001)-Oberflächen nicht nur auf Alkene limitiert sind. Mögliche Cycloadditionen bei Molekülen mit N=N- und C=O-Doppelbindungen wurden ebenfalls vorgestellt [109, 110].

Die Fähigkeit des Siliziums als Elektronenakzeptor zu fungieren, ist auch für die Reaktion von Gruppe-V-Molekülen, wie Ammoniak, wichtig [111–118]. Dieser reagiert mit der Si(001)-Oberfläche über einen Zwischenzustand mit dativen Bindungen unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs und der unbesetzten dangling bonds des Siliziums. Im weiteren Verlauf der Reaktion findet ein Protontransfer vom Ammoniak zum Silizium statt, wodurch Si-H- und Si-NH₂-Einheiten gebildet werden. Theoretische Arbeiten beschreiben die Reaktionen über den Mechanismus der dativen Bindung, durch deren Ausbildung die N-H-Bindung geschwächt wird, was zur dissoziativen Adsorption führt [119, 120]. Dative Bindungen können auch von sauerstoffhaltigen, organischen Molekülen, wie Ethern und Alkoholen ausgebildet werden. Beispielfhaft konnten Mette *et al.*

für Tetrahydrofuran und Reutzel *et al.* für Diethylether auf Si(001) die Existenz eines dativ gebundenen Zwischenzustandes mit nachfolgender Etherspaltung in den Endzustand mittels XPS-, STM- und Molekularstrahl-Experimenten nachweisen [121–123]. Abbildung 2.5(a) zeigt Zwischen- und Endzustände von Diethylether auf Si(001) und Abbildung 2.5(b) die Potentialkurve mit den entsprechenden experimentell bestimmten Barrieren.

In dieser Arbeit soll die Adsorption von Methanol, dem einfachsten aller Alkohole, auf Si(001) untersucht werden. Dabei liegen der mögliche dativ gebundene Zwischenzustand, der zwar theoretisch berechnet [124–127] wurde, aber bislang experimentell nicht beobachtet werden konnte, und die Adsorptionskonfigurationen der Endzustände im Fokus der Untersuchungen.

Ein weiterer Aspekt ist die Anbindung von bifunktionalen, organischen Molekü-

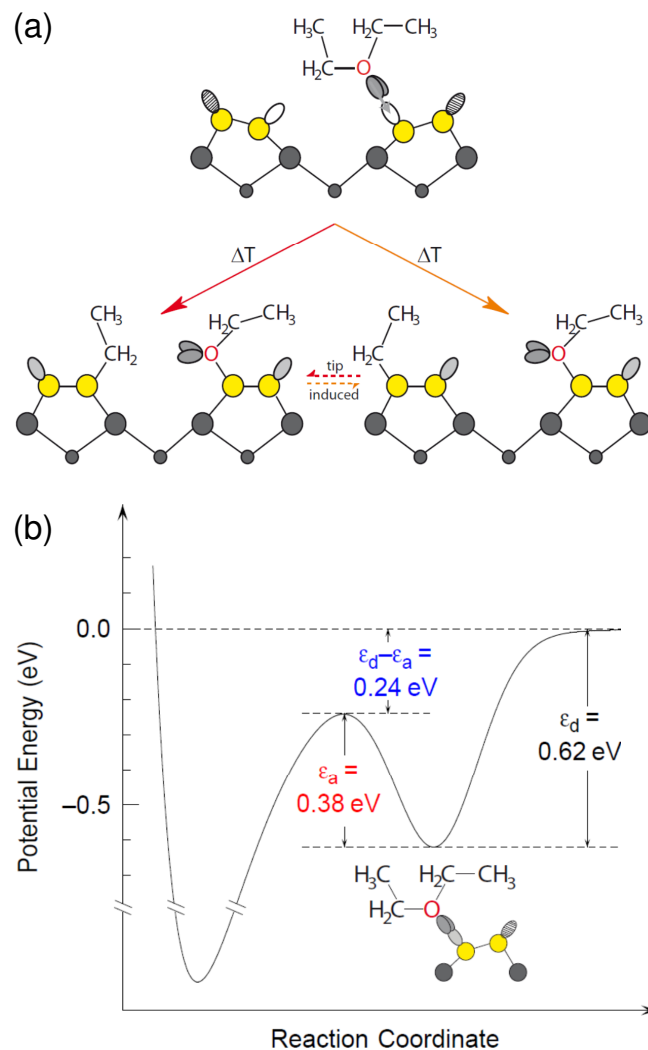


Abbildung 2.5: (a) Zwischen- und Endzustände von Diethylether auf Si(001). (b) Potentialkurve mit den entsprechenden experimentell bestimmten Barrieren. Abbildungen aus den Referenzen [122, 123].

len, deren Reaktionen mit der Si-Oberfläche neue Wege zum Wachstum organischer Strukturen auf Halbleiteroberflächen eröffnen könnte. Es gibt bisher nur wenige Arbeiten zur selektiven Adsorption [128–132], die alle sehr spezifisch für die verwendeten funktionellen Gruppen sind.

Ein allgemeinerer Ansatz zur Funktionalisierung von Si(001)-Oberflächen durch Reaktionen mit bifunktionalen Molekülen basiert auf Cyclooctin und Cyclooctinderivaten [16, 17]. Auf diesen Ansatz wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

2.4 Ioneninduzierte Prozesse in Festkörpern

In diesem Unterkapitel sollen die grundlegenden Prozesse der Interaktion von Ionen mit Festkörpern kurz erläutert werden. Dabei werden theoretische Modelle vorgestellt, die die Wechselwirkungen bei Beschuss mit Ionen unterschiedlicher Energien beschreiben.

Trifft ein Ion auf einen Festkörper, wird es abgebremst und überträgt dabei kinetische Energie auf den Festkörper. Der Energieverlust der Ionen an ihre Umgebung während des Abbremsens hängt von ihrer Geschwindigkeit ab. Die Menge an übertragener Energie über eine gegebene Wegstrecke ist allgemein als Energieverlust $S = -(dE/dx)$ mit der gebräuchlichsten Einheit keV/nm definiert und wird auch als sog. Bremsvermögen (engl.: *stopping power*) bezeichnet. Für den Abbremsprozess eines Ions werden zwei unterschiedliche Bereiche unterschieden, zum einen der nukleare Energieverlust (engl.: *nuclear stopping* oder *nuclear energy loss*) und zum anderen der elektronische Energieverlust (engl.: *electronic stopping* oder *electronic energy loss*) [133]. In Abbildung 2.6 ist beispielhaft der Energieverlust von Uran-Ionen in Silizium dargestellt, die zwei zuvor beschriebenen Bereiche äußern sich als einzelne Maxima bei unterschiedlichen Energien, welche mit den nuklearen bzw. elektronischen Wirkungsquerschnitten begründet werden. Es muss eine gewisse Energie vorhanden sein, damit überhaupt Wechselwirkungen auftreten können. Gleichzeitig sind die Wechselwirkungsprozesse zeitlich begrenzt, sodass sich bei höher werdenden Projektilenergien der Zeitraum für den Energieübertrag verringert und folglich auch der entsprechende Wirkungsquerschnitt. Sowohl für das nuclear stopping als auch für das electronic stopping gibt es Bereiche bei denen die Wechselwirkungen für eine spezifische Energie am stärksten ist und sich im Energieverlust als Maxima äußern. Welcher der beiden Mechanismen dominiert, hängt gänzlich von der Geschwindigkeit bzw. der kinetischen Energie des Ions ab. Im gegebenen Beispiel dominiert für Energien unter 1 MeV das nuclear stopping und es treten vor allem elastische Kollisionen und Rückstoßverluste

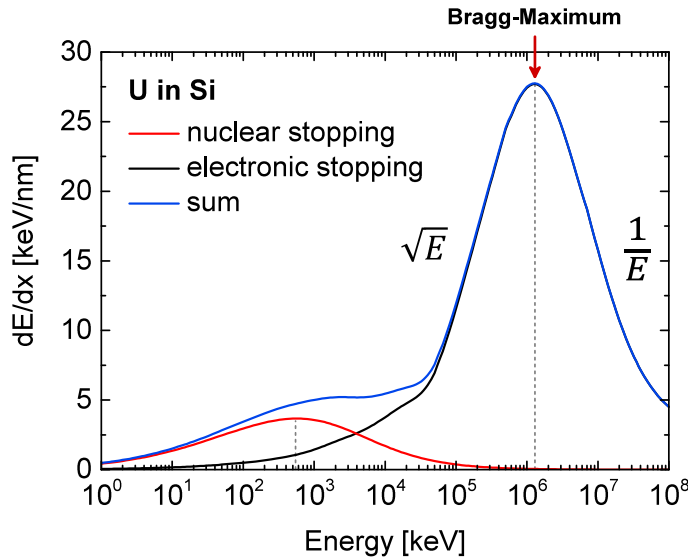


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Energieverlustes dE/dx von Uran in Silizium in Anlehnung an mit dem SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*)-Code erzielte Simulationsergebnisse [134, 135]. Darstellung des nuklearen Energieverlustes (rot), des elektronischen Energieverlustes (schwarz) und der Summe beider Prozesse (blau) in Abhängigkeit der Projektilenergie. Gekennzeichnet sind das Bragg-Maximum und die Abhängigkeiten des elektronischen Energieverlustes von der kinetischen Energie der Projektile unter- und oberhalb des Bragg-Maximums.

auf. Bei Energien über 10 MeV tritt hauptsächlich das electronic stopping auf, elektronische Anregung und Ionisation sind hier die dominanten Prozesse. Beim nuclear stopping wird Energie direkt auf die Atomkerne übertragen, während beim electronic stopping Energie hauptsächlich auf Elektronen übergeht. Der totale Energieverlust ist als Summe beider stopping-Prozesse definiert [136, 137]. Auf die beiden Energieverlustarten wird im Folgenden genauer eingegangen.

Nuklearer Energieverlust

Ionen mit geringen kinetischen Energien, wie sie in dieser Arbeit in den HCI-Experimenten verwendet wurden, erfahren bei der Interaktion mit Materie hauptsächlich, jedoch nicht nur, nuklearen Energieverlust durch Kollision mit Atomkernen. Der nukleare Energieverlust spielt für schnelle Ionen erst in den letzten Bereichen der Ionenflugbahn, oft auf nur wenigen Mikrometern, eine Rolle [137]. Kurz vor Abstoppen des Ions dominiert der nukleare Energieverlust, wobei Ionen die Atomkerne des Ziels treffen und diese durch elastische Kollisionen anstoßen, was zu weiteren Kollisionskaskaden führt [136]. Im Englischen werden die Vorgänge als „*knock-on processes*“ bezeichnet. Diese Art von elastischen Kollisionen

erzeugen Defekte im Gitter des Zielmaterials. Leerstellen und Zwischengitteratome sind dabei die wichtigsten Defekte, welche durch nuklearen Energieverlust erzeugt werden. Wenn ein Zielatom aus der Ursprungsposition heraus gestoßen wird, entsteht an dieser Position eine Leerstelle innerhalb des Gitters und das Atom wird in eine neue Position im Zwischenraum des Gitters gestoßen. Diese Verlagerung der Zielatome hat weitreichende Gitterstörungen zur Folge und/oder erzeugt Stapelfehler im Gitter. Es ist ebenso möglich, dass Leerstellen größere Cluster, wiederholte Dislokationen und Poren bilden.

Der Verlauf des nuklearen Energieverlustes für Uran in Silizium in Abhängigkeit der kinetischen Energie ist in Abbildung 2.6 rot dargestellt. Zur erkennen ist, dass der Energieverlust mit steigender kinetischer Energie ansteigt bis ein Maximum bei etwa 500 keV erreicht wird. Danach sinkt der Anteil des nuklearen Energieverlustes für höhere kinetische Energien der Projektile.

Die positiv geladenen Ionen erfahren bei Annäherung an die Atomkerne durch deren positive Ladung eine abstoßende Kraft. Beschrieben wird dies mittels eines Coulomb-Repulsionspotentials [134]

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \cdot \Phi(r) , \quad (2.1)$$

mit Z_1 und Z_2 als Kernladungszahlen der Projektile und Zielatome, e als Elementarladung, r als Abstand des Projektils zum Atomkern und $\Phi(r)$ als kernabschirmendes Potential der Elektronen.

Ausgehend von der Überlegung, dass ein geladenes Teilchen in Bewegung das obige Repulsionspotential erfährt, kann für den mittleren nuklearen Energieverlust S_n in Abhängigkeit der Projektilenergie E folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$S_n(E) = \frac{\pi \cdot a_U^2 \cdot \gamma \cdot E}{\epsilon} \cdot S_n(\epsilon) , \quad (2.2)$$

mit dem Radius

$$a_U = 0.8854 \cdot \frac{a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} \quad (a_0 = \text{Bohrscher Radius}), \quad (2.3)$$

dem Massenverhältnis

$$\gamma = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2.4)$$

und der dimensionslosen reduzierten Energie

$$\epsilon = \frac{32.53 \cdot M_2}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot (M_1 + M_2) \cdot (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \cdot E . \quad (2.5)$$

Der nukleare Energieverlust $S_n(E)$ kann anhand von experimentellen Daten bestimmt werden und Gleichung (2.2) ermöglicht anschließend eine analytische Näherung für den reduzierten nuklearen Energieverlust:

$$S_n(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\ln(1 + 1.1383 \cdot \epsilon)}{2 \cdot (\epsilon + 0.01321 \cdot \epsilon^{0.21226} + 0.19593 \cdot \epsilon^{0.5})} & \text{für } \epsilon \leq 30 \\ \frac{\ln(\epsilon)}{2 \cdot \epsilon} & \text{für } \epsilon > 30 \end{cases} \quad (2.6)$$

Laut dieser Näherung weist $S_n(\epsilon)$ ein Maximum bei $\epsilon = 0.327$ auf, welches sich folglich auch für den mittleren nuklearen Energieverlust $S_n(E)$ in Gleichung (2.2) niederschlägt. Aus Gleichung 2.5 ist ersichtlich, dass dieses Maximum von den Kernladungen sowie den Massen der Projektil- bzw. Zielatome abhängt und sich für jede Elementkombination eine andere kinetische Energie für den maximalen Energieverlust $S_n(E)$ ergibt. Der Term in Gleichung (2.2) liegt dem SRIM-Code zu Grunde und besitzt mit den entsprechenden Korrekturfaktoren für alle Elementkombinationen Gültigkeit [134, 135].

Elektronischer Energieverlust

Ionen mit hohen kinetischen Energien, wie sie in dieser Arbeit in den SHI-Experimenten verwendet wurden, erfahren hauptsächlich elektronischen Energieverlust, was zur elektronischen Anregung und Ionisation der Zielatome führt. Der Impulsübertrag einer Kollision zwischen einem Projektil und einem Elektron ist limitiert durch die kleine Masse der Elektronen. Durch diesen limitierten Energietransfer, wird das Ion nicht von seiner Flugbahn abgelenkt. Änderungen der Ionenflugbahn durch laterale und transversale Streuung treten hauptsächlich bei Energien auf, bei denen der nukleare Energieverlust dominiert. Der elektronische Energieverlust eines Ions in einem Medium hängt von dessen Ladung Z und Geschwindigkeit v ab.

Basierend auf den Arbeiten von Bohr [138] wird der elektronische Energieverlust S_e für Energien unterhalb des Bragg-Maximums von Lindhard und Scharff durch ein geladenes Teilchen beschrieben, welches sich durch ein Elektronengas mit konstanter Dichte bewegt [139]. Es ergibt sich für den Energieverlust

$$S_e = 8 \pi e^2 a_0 \cdot \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z} \cdot \frac{v}{v_0} \cdot \xi_e, \quad (2.7)$$

mit:

e = Elementarladung

a_0 = Bohrscher Radius

Z_1/Z_2 = Kernladungszahl der Projektil- bzw. Zielatome

$$Z = \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{2/3}$$

v = Geschwindigkeit des Projektils

v_0 = Anfangsgeschwindigkeit des Projektils

$$\xi_e \approx Z_1^{1/6} \text{ (Korrekturfaktor)}$$

Aus Gleichung (2.7) geht hervor, dass der Energieverlust abhängig von der Projektilgeschwindigkeit v und somit von \sqrt{E} ist, wodurch der Verlauf in diesem Energiebereich, wie er in Abbildung 2.6 gezeigt ist, erklärt werden kann.

Für hohe Energien oberhalb des Bragg-Maximums wird der elektronische Energieverlust durch die Bethe-Bloch-Gleichung beschrieben. Diese berücksichtigt den Impulsübertrag auf das Zielelektron innerhalb eines Coulomb-Potentials und enthält einige Korrekturfaktoren [136, 140, 141].

$$S_e = \frac{4\pi e^4}{m_e} \cdot \frac{Z_1^2}{v^2} \cdot Z_2 \cdot N \left[\ln \left(\frac{2m_e \cdot v^2}{I} \right) - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right], \quad (2.8)$$

mit:

e = Elementarladung

m_e = Masse der Elektronen

Z_1/Z_2 = Kernladungszahl der Projektil- bzw. Zielatome

v = Geschwindigkeit des Projektils

N = Teilchendichte im Zielmaterial

I = Effektives Ionisationspotential des Zielmaterials

β = Verhältnis der Ionengeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit

Gleichung (2.8) zeigt, dass der elektronische Energieverlust S_e für hohe Energien von $1/v^2$ und damit von $1/E$ abhängt. Der Verlauf in dem Energiebereich oberhalb des Bragg-Maximums, wie er in Abbildung 2.6 gezeigt ist, kann somit erklärt werden. Soll in Strahl-Experimenten der ioneninduzierte Schaden maximiert werden, wird ein großer Energieverlust S_e innerhalb der Probe erzeugt, indem Projektile mit großer Kernladungszahl Z_1 verwendet werden. Gleichzeitig sind Zielmaterialien mit kleiner Kernladungszahl zu bevorzugen, da das effektive Ionisationspotential I proportional zu Z_2 ist.

Bildung von ion tracks

In den meisten Isolatoren, manchen Halbleitern und wenigen Metallen richten SHI entlang ihrer Flugbahn Schaden in Form eines Pfades an. Dieser Pfad wurde von Fleischer *et al.* als „ion track“ eingeführt [142].

Energie wird zunächst auf die Elektronen des Festkörpers und anschließend über Elektron-Phonon-Kopplung auf die Atomkerne übertragen. Ein Großteil der Energie führt zu Lumineszenz und Gitterschwingungen, dennoch erzeugt ein signifikanter Anteil Defekte, wie Leerstellen, Zwischengitteratome, Gitterstörungen oder sogar Phasenänderungen und Amorphisierung [143]. Wie bereits beschrieben, weisen SHI ein großes Ionisationspotential auf, da diese Ionen ihre kinetische Energie hauptsächlich durch elektronischen Energieverlust in das Gitter übertragen. Bei der Ionisation der Zielatome werden freie Elektronen erzeugt, die weitere Atome ionisieren können, was zu Ionisationskaskaden führt, zudem werden Auger-Elektronen erzeugt. Diese Sekundärelektronen werden auch als „ δ -Elektronen“ bezeichnet [136]. Hierbei zu beachten sind die sehr kleinen Zeitskalen in der Größenordnung von 10^{-17} bis 10^{-16} s, in denen die Ionisationsprozesse stattfinden. Nach etwa 10^{-14} s sind die ausgelösten Ionisationskaskaden aller δ -Elektronen beendet [142]. Das ionisierende Projektil transferiert seine Energie in einer radialen Verteilung ($1/r^2$), mit r als Distanz zur Flugbahn des Ions. Dies führt zu einer Ausbildung von zylindrischen Schadensbereichen. Die Größe der ion tracks und ob diese überhaupt erzeugt werden, hängt von dem Zielmaterial und dem entsprechenden Energieverlust S_e des Projektils ab [136, 144]. Die erzeugten ion tracks haben typischerweise Durchmesser bis zu 10 nm. Innerhalb des beschädigten Bereichs sind Defekte inhomogen verteilt, wobei die Defektdichte nahe am Zentrum der Ionenflugbahn am höchsten ist und nach außen abnimmt. Die Ionisationsprozesse treten auf ohne mit den Gitteratomen zu wechselwirken. Ein Energieeintrag in das Zielgitter ist nur nach einer Relaxationszeit von etwa 10^{-13} s möglich, was etwa einer Gitterschwingung entspricht [136]. Der genaue Mechanismus, wie die Anregungsenergien zur Bildung der ion tracks übertragen werden, wird noch immer diskutiert und mehrere Modelle wurden postuliert. Zwei weit verbreitete Modelle sind die Coulomb-Explosion [145] und das Thermal-Spike-Modell [146], die im Folgenden näher erläutert werden.

Coulomb-Explosion

Die Coulomb-Explosion beschreibt die Prozesse, die direkt nach dem Ioneneinschlag in den Festkörper stattfinden. Das Modell unterteilt die Entstehung von ion tracks in mehrere Schritte. Wie bereits beschrieben, wird durch Ionenkaskaden

entlang der Flugbahn des Ions ein zylindrisches Volumen an positiv geladenen Ionen im Zielgitter erzeugt. Infolgedessen stoßen sich diese positiven Ionen gegenseitig ab und verzerren das Atomgitter [142, 147]. Die Erzeugung von vielen Zwischengitteratomen erzeugt große Spannungen im Gitter. Diese Spannung kann durch Gitterbewegungen und Neuansordnungen relaxieren, wobei ein großer Kern mit vielen Leerstellen umhüllt von ebenso vielen Zwischengitteratomen entlang der Ionenflugbahn entsteht. Auf Grund der Leerstellen kommt es zu einer Volumenzunahme bzw. einer Verringerung der Dichte radial verteilt um die Flugbahn des Ions. Die Dichte ist im Kern des zylindrischen Volumens geringer als an der Grenzfläche zum umgebenden Material. Das beschriebene Phänomen verursacht Schwellungen, welche experimentell beobachtet werden können. Der Durchmesser der ion tracks kann bei diesem Modell mehrere Nanometer betragen und hängt stark von folgenden Parametern ab: Energie, Ladung und Masse der Ionen, Zahl an freien Elektronen im Zielmaterial und dessen thermische Stabilität [142, 147].

Inelastisches Thermal-Spike-Modell

Das inelastische Thermal-Spike-Modell beschreibt einen anderen Ansatz zur Energieübertragung in das Gitter des Zielmaterials und wurde von Dessauer bereits 1923 postuliert [148]. Durch weitere Annahmen wurde das Modell optimiert, zuletzt u. a. durch Arbeiten von Toulemonde *et al.* [146, 149, 150].

Das Modell konzentriert sich auf die Wärme, die in das elektronische Untersystem kurz nach dem Einschlag des Ions eingetragen wird. Die Energie wird zunächst auf die Elektronen übertragen, was eine ultraschnelle Aufheizung des elektronischen Untersystems auf Temperaturen nahe dem Fermi-Niveau zur Folge hat [151]. Dies führt zu einem starken Unterschied zwischen den heißen Elektronen und dem kalten Gitter [149]. Die Energie wird anschließend durch Elektron-Phonon-Kopplung von den Elektronen in das Gitter übertragen, was wiederum zur Aufheizung des Zielgitters führt. In diesem Zwei-Temperatur-Modell wird die Entwicklung dieser Heizprozesse und Wärmeübertragung unter Berücksichtigung des lokalen Energieübertrags durch die SHI mit den folgenden Differentialgleichungen beschrieben [151]:

$$C_e(T_e) \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot K_e(T_e) \cdot \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) - g \cdot (T_e - T_a) + A(r, v, t) \quad (2.9)$$

und

$$C_a(T_a) \cdot \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot K_a(T_a) \cdot \frac{\partial T_a}{\partial r} \right) + g \cdot (T_e - T_a) \quad (2.10)$$

mit:

C_a = Spezifische Wärme der Atome

C_e = Spezifische Wärme der Elektronen

K_a = Thermische Leitfähigkeit des Gitter-Untersystems

K_e = Thermische Leitfähigkeit des elektronischen Untersystems

T_a = Temperatur der Gitteratome

T_e = Temperatur des der elektronischen Untersystems

r = Radius

t = Zeit ab dem ersten Ioneneinschlag

$A(r, t)$ = Deponierte Energie in das elektronische Untersystem in Abhängigkeit von r und t

g = Elektron-Phonon-Kopplungskonstante

In diesen Gleichungen ist nur die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g ein freier Parameter und ist direkt mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Gitter, $\lambda^2 = K_e/g$, verknüpft [150, 151].

Das aktuelle Thermal-Spike-Modell beschreibt die Temperatur der Elektronen und des Gitters als Zustände im Ungleichgewicht. Nach einer gewissen Zeit findet ein Energieaustausch zwischen den Elektronen und dem Gitter statt. Dieser Austauschprozess wird bestimmt durch die Temperaturdifferenz und die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g [152]. Existiert eine starke Elektron-Phonon-Kopplung und der Schmelzpunkt des Zielmaterials ist niedriger als der induzierte Temperaturanstieg, schmilzt das Material entlang der Ionenflugbahn lokal auf. Eine rapide Abkühlung der Schmelze resultiert in ausgefrorenem, ungeordnetem Volumenmaterial. Das ungeordnete Material wird in diesem Modell als ion track beschrieben und kann reich an Defekten, amorph oder in anderen kristallinen Phasen als das ursprüngliche Material vorliegen [150, 152].

Vergleich von HCI und SHI

Auf Grund der großen energetischen Unterschiede der beiden Ionenstrahlen unterscheiden sich die Arten der Energieübertragung von HCI und SHI in einen Festkörper deutlich. Abbildung 2.7 soll die Wechselwirkungen für beide Fälle schematisch darstellen [153]. HCI besitzen durch den hohen Ladungszustand eine große potentielle Energie, weisen auf Grund ihrer niedrigen kinetischen Energie jedoch nur eine geringe Eindringtiefe auf. Die gesamte Energie wird bereits

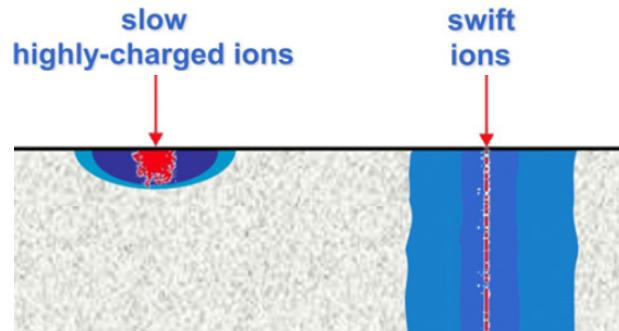


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Energietransfers beim Beschuss von einem Festkörper mit HCI und SHI. HCI mit großer potentieller Energie (keV) und kleiner kinetischer Energie (eV–keV) zeigen eine geringe Eindringtiefe und es dominiert das nuclear stopping. SHI mit hoher kinetischer Energie (MeV–GeV) zeigen eine große Eindringtiefe und das electronic stopping dominiert. Die Trajektorien der Rückstöße sind rot dargestellt, während elektronische Anregung im Festkörper blau markiert ist. Abbildung aus Referenz [153].

nahe der Oberfläche in den Festkörper übertragen, wobei das nuclear stopping dominiert und ein sehr großer Übertrag an potentieller Energie möglich wird. Diese Prozesse sind in Abbildung 2.7 rot dargestellt. Im Gegensatz dazu dringen SHI tief in den Festkörper ein und übertragen, hauptsächlich durch elektronische Wechselwirkungen entlang der Flugbahn, Teile ihrer kinetischen Energie an die Umgebung. Dieser Energieübertrag ist in Abbildung 2.7 blau dargestellt. Erst kurz vor dem Abstoppen (in der Abbildung nicht gezeigt) wird der Restanteil der Energie durch nuclear stopping in das Material übertragen [153].

In Abbildung 2.8 ist die zeitliche Entwicklung der Wechselwirkungen von HCI und SHI mit einem Festkörper dargestellt. In beiden Fällen finden bei der Annäherung des geladenen Projektils zunächst elektronische Anregungen statt. Für HCI wird diese erste Phase durch die Ausbildung eines sogenannten „*hollow atoms*“ beschrieben. Das positiv geladene Ion nimmt Elektronen des Zielmaterials auf und bildet damit das hollow atom, welches anschließend auf oder unter der Oberfläche zerfällt und dabei durch Elektronen- bzw. Strahlungsemission eine große Menge an potentieller Energie im Festkörper deponiert. Diese Prozesse laufen auf einer Zeitskala im Femtosekundenbereich ab. Die deponierte Energie wird durch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen, welche im Pikosekundenbereich ablaufen, in das Zielmaterial transferiert, es kommt zu Vibrationsanregung und einer Aufheizung des Systems. Bei ausreichendem Energietransfer kann das Zielmaterial lokal aufgeschmolzen und der Schaden kann, durch rapide Wärmeabfuhr über das Volumenmaterial, ausgefroren werden. Für viele Materialien ähneln sich die grundlegenden Anregungsprozesse und die zu beobachtenden Effekte an der Festkörperoberfläche für HCI und SHI [154–164].

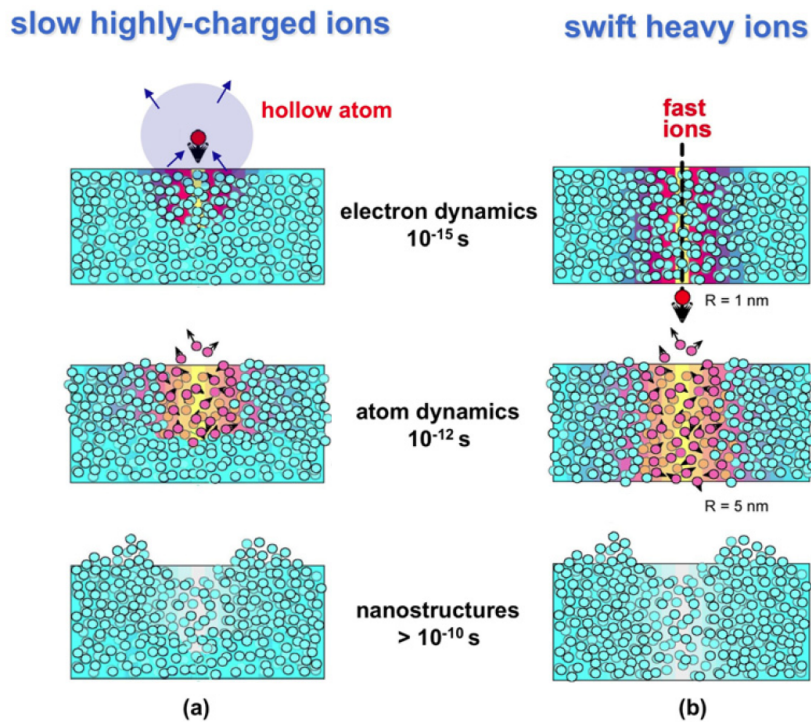


Abbildung 2.8: Zeitliche Entwicklung der Wechselwirkung von (a) HCI und (b) SHI mit einem Festkörper. In beiden Fällen werden zunächst Elektronen auf einer Zeitskala von Femtosekunden angeregt, während Atombewegungen und Gitterverzerrungen auf einer Zeitskala von Pikosekunden ablaufen. Durch rapides Abkühlen können die Gitterverzerrungen ausgefroren werden. An der Oberfläche werden Krater und Aufschübe im Nanometerbereich gebildet. Für SHI reicht der Schaden weit in das Volumenmaterial unter Ausbildung von zylindrischen ion tracks. Abbildung aus Referenz [153].

2.5 Experimentelle Techniken

In dieser Arbeit wurden unter anderem zwei wichtige Techniken zur Oberflächenanalyse verwendet, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie und die Rastertunnelmikroskopie. Die Kombination dieser beiden Methoden ermöglicht es, eine Vielzahl an Informationen, z. B. über Reaktionsprozesse von organischen Molekülen auf Halbleiteroberflächen, zu erlangen. In den folgenden Abschnitten sollen die physikalischen Grundlagen der Messmethoden erläutert werden.

2.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine technisch ausgereifte und weit verbreitete Methode zur Oberflächenanalyse. Der große Vorteil ist die Möglichkeit, sowohl elementspezifische als auch chemische Eigenschaften des vorliegenden Materials untersuchen zu können und stellt eine wichtige Methode in vielen Ober-

physik auf das Fermi-Niveau E_F referenziert. In Abbildung 2.9 ist das Energiediagramm für den XPS-Prozess einer elektrisch leitenden Probe in Kontakt mit einer Metalloberfläche gezeigt. Die Probe ist elektrisch mit dem Spektrometer kontaktiert, sodass ihre Fermi-Niveaus ausgeglichen sind. Dadurch ergibt sich mit der Austrittsarbeit des Detektors Φ_{sp} folgende Ergänzung für die kinetische Energie der Photoelektronen:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi_{sp} . \quad (2.12)$$

XPS-Messungen liefern darüber hinaus Informationen über chemische Verschiebungen der Rumpfniveaus und die Valenzbandstruktur des untersuchten Materials. Die Rumpfniveau-Bindungsenergie eines Elements kann sich je nach chemischer Umgebung um einige eV unterscheiden. Eine Rolle spielen dabei unter anderem Oxidationsstufen, Gitterplätze und die molekulare Umgebung [167].

Als Beispiel soll das C 1s-Spektrum von gasförmigem Ethyltrifluoracetat dienen, welches 1978 von Gelius *et al.* aufgenommen wurde [168] und in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Jedes Kohlenstoffatom im Molekül weist eine andere chemische Umgebung auf, was sich in den gemessenen Bindungsenergien niederschlägt. Ausgehend von einer Bindungsenergie von 291.2 eV für das ganz rechts gezeigte Kohlenstoff-Atom, welches für die XPS-Messung die Umgebung C–C–H₃ aufweist, konnten chemische Verschiebungen von etwa 2, 5 bzw. 8 eV beobachtet werden. Die Trifluormethylgruppe, in der Darstellung am linken Ende des Moleküls,

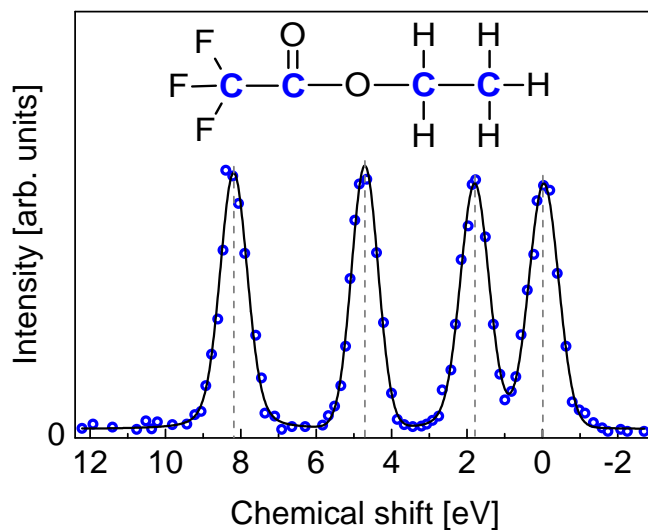


Abbildung 2.10: C 1s-Spektrum von gasförmigem Ethyltrifluoracetat. Die Bindungsenergie für das ganz rechts gezeigte Kohlenstoffatom entspricht 291.2 eV. Die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Kohlenstoff-Atome führen zu chemischen Verschiebungen von bis zu 8 eV. Die Strukturformel des Moleküls ist über den Daten gezeigt. Datensatz aus Referenz [168].

weist die größte chemische Verschiebung von etwa 8 eV auf. Die Verschiebungen beruhen auf der Anbindung der C-Atome an elektronegativeren Sauerstoff bzw. Fluor. Durch die hohe Elektronegativität wird dem Kohlenstoff lokal Elektronendichte entzogen, was die effektive Kernladung und damit die Bindungsenergie der Valenzelektronen erhöht.

Die Auflösung einer XPS-Anlage hängt hauptsächlich von der verwendeten Röntgenquelle ab. Die Al K_{α1,2}-Linie mit $h\nu = 1486.6$ eV und die Mg K_{α1,2}-Linie mit $h\nu = 1253.6$ eV sind die meist verwendeten Strahlungsarten, da diese ausreichend hohe Energien aufweisen, um Elektronen aus den Rumpfniveaus jedes Elementes auszulösen. Zudem weisen sie kaum Satelliten oder andere Störsignale auf und ihre charakteristische Linienbreite ist mit 0.70 eV für Mg K_{α1,2} und 0.85 eV für Al K_{α1,2} recht schmal [169].

2.5.2 Rastertunnelmikroskopie

Das physikalische Prinzip hinter der Rastertunnelmikroskopie ist der Tunneleffekt. Dieser quantenmechanische Prozess beschreibt die Möglichkeit für Partikel, in diesem Fall Elektronen, eine Potentialbarriere zu überwinden, obwohl dies im klassischen Sinne energetisch nicht möglich wäre. Im eindimensionalen Fall mit z als räumlicher Variable, wird die Wellenfunktion eines Elektrons in einer solchen Barriere beschrieben als:

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{-\kappa z}, \quad (2.13)$$

mit κ als Abklingkonstante, die sich wiederum zusammensetzt aus:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e(V_B - E_e)}{\hbar^2}}, \quad (2.14)$$

mit Masse der Elektronen m_e , Höhe der Potentialbarriere V_B , Energie der Elektronen E_e und reduziertem Planckschen Wirkungsquantum \hbar .

Der Tunnelstrom I_t ist proportional zur Transmissionswahrscheinlichkeit, im Bild einer einfallenden ebenen Welle, die zu Teilen transmittiert und zu Teilen reflektiert wird, ergibt sich [170]:

$$I_t \propto e^{-2\kappa z} \quad (2.15)$$

Das Elektron hat also eine endliche Wahrscheinlichkeit, die Potentialbarriere zu durchdringen, wodurch ein Tunnelstrom I_t erzeugt wird, der mit steigender Distanz z exponentiell abnimmt.

Die Rastertunnelmikroskopie nutzt diese exponentielle Abhängigkeit, um atomar aufgelöste Bilder von leitenden und halbleitenden Oberflächen aufzunehmen [171–174]. Dazu wird eine metallische Spitze, meist aus Platin-Iridium oder

Wolfram, an die Oberfläche bis in den Subnanometerbereich angenähert und eine konstante Bezugsspannung U angelegt. Ist die angelegte Spannung hinreichend groß, fließt ein messbarer Tunnelstrom I_t .

Für den Übergang eines Elektrons aus einem ungestörten Probenzustand in einen ungestörten Spitzenzustand und unter Anwendung des Bardeen-Formalismus [175] zur Berechnung von $M_{\mu\nu}$ konnten Tersoff und Hamann zeigen, dass der Tunnelstrom I_t nach der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung gegeben ist durch [176, 177]:

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] \times |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) , \quad (2.16)$$

mit der Fermi-Funktion $f(E)$, der angelegten Spannung U , dem Übergangsmatrixelement $M_{\mu\nu}$ zwischen den Zuständen Ψ_μ der Spitze und Ψ_ν der Probe und den jeweiligen Energien E_μ und E_ν . Dabei werden nur elastische Tunnelprozesse berücksichtigt, was durch die Delta-Funktion verdeutlicht wird.

Mit der Betrachtung der Spitzenzustände als einfache s-Zustände und für geringe Temperaturen sowie niedrige Spannungen ergibt sich aus der obigen Formulierung die Proportionalität:

$$I_t \propto U \cdot \rho_s(E_F, z) \cdot e^{-2\kappa z} , \quad (2.17)$$

vereinfacht mit $\rho_s(E_F, z)$ als Zustandsdichte der Probe am Fermi-Niveau E_F im Mittelpunkt der radialen Spitze z vor der Oberfläche.

κ ist die Abklingkonstante, die in Analogie zum eindimensionalen Fall in Gleichung (2.14) definiert ist als:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}} , \quad (2.18)$$

mit der lokalen effektiven Höhe der Potentialbarriere $\Phi = (\Phi_t + \Phi_s)/2$, wobei Φ_t und Φ_s die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe darstellen.

Die einfache Interpretation von Tersoff und Hamann gilt jedoch nicht mehr für den Fall höherer Tunnelspannungen, wie sie gerade bei Halbleitern mit Bandlücken im eV-Bereich notwendig sind. Auf Grund der angelegten Tunnelspannung U muss über alle zum Tunnelstrom beitragenden Zustände summiert werden. Für den Tunnelstrom I_t ergibt sich in diesem Fall nach Lang und Selloni folgende Proportionalität [178, 179]:

$$I_t \propto \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_t(E') \cdot \rho_s(E') \cdot T(E', U) dE' , \quad (2.19)$$

mit den lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe $\rho_t(E)$ bzw. $\rho_s(E)$ und

dem Transmissionskoeffizienten

$$T(E, U) = \exp(-2\kappa'd) . \quad (2.20)$$

$T(E, U)$ ist vom Abstand d zwischen Spitze und Probe und über die Abklingkonstante

$$\kappa'(E, U) = \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{\Phi_t + \Phi_s}{2} + \frac{eU}{2} - E \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

von der Energie E des jeweiligen Zustands abhängig. Durch die Tunnelspannung U und die Austrittsarbeiten von Spitze Φ_t und Probe Φ_s wird dann die effektive Höhe der Tunnelbarriere bestimmt.

Gleichung (2.19) zeigt, dass mittels STM aufgenommene Bilder eine mit T gewichtete Faltung der lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe wiedergeben. Sie repräsentieren somit sowohl elektronische (Zustände) als auch topographische Effekte (Stufen, etc.), was die Interpretation der Bilder erschwert, aber neben der Topographie auch Zugang zu weiteren Informationen bietet, wie im nachfolgenden Abschnitt erläutert wird.

Bei der Aufnahme von STM-Bildern wird typischerweise die Spitze über die Probenoberfläche gerastert und der Abstand der Spitze zur Probe mit einer Rückkopplungsschleife so variiert, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Ein STM-Bild bildet also die Kontur konstanter Zustandsdichte ab, unter der Annahme, dass Φ ebenfalls konstant bleibt.

Spannungsabhängige STM-Bilder

Abbildung 2.11 zeigt schematisch den Tunnelprozess zwischen einer metallischen Spitze und einer halbleitenden Probe bei unterschiedlichen Probenspannungen U . Die Zustandsdichte der Probe ist strukturiert, während die der Spitze als konstant angesehen wird. Die angelegte Spannung U bestimmt das Energiefenster der Zustände, die zum Tunnelstrom beitragen. Ohne angelegte Spannung befinden sich die Fermi-Niveaus von Spitze $E_{F,t}$ und Probe $E_{F,s}$ auf gleicher Höhe (2.11(a)). Bei negativer Probenspannung tragen die höchsten besetzten Zustände der Probe am meisten zum Tunnelstrom bei (2.11(b)), im Fall positiver Probenspannungen die unbesetzten Zustände nahe unterhalb von $E_{F,t}$ (2.11(c)). Hat die Probe gegenüber der Spitze eine negative Polarität, tunneln die Elektronen von den besetzten Zuständen der Probe hin zur Spitze und die STM-Messung bildet dann auch nur diese ab. Im Gegensatz dazu werden die unbesetzten Zustände der Probe abgebildet, wenn die Probe gegenüber der Spitze eine positive Polarität aufweist.

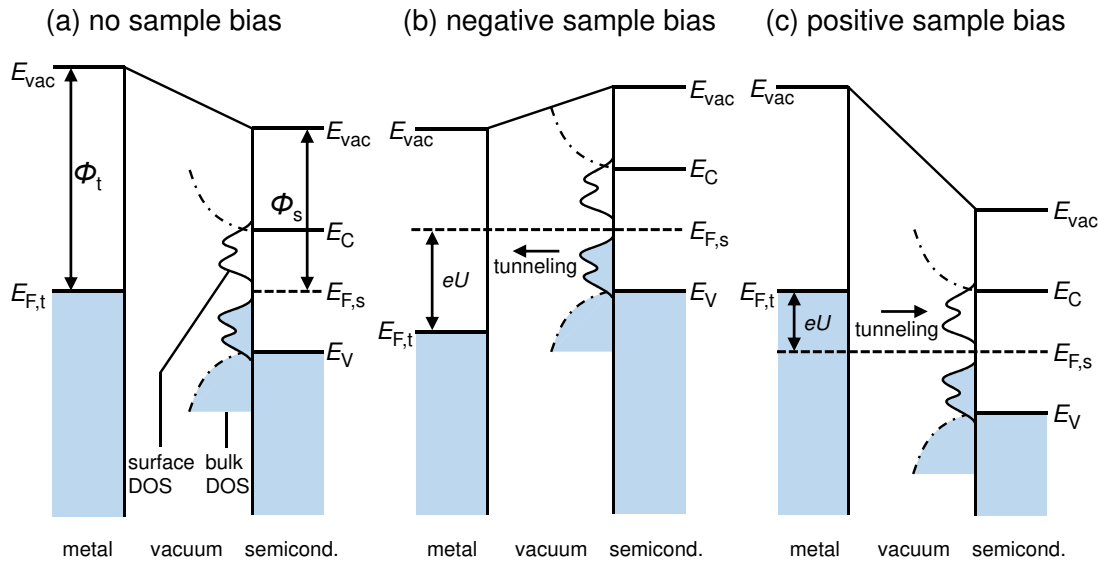


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Energieniveaus für den Tunnelprozess zwischen einer metallischen Spitze und einer halbleitenden Probe bei unterschiedlichen Probenspannungen U . **(a)** Ist keine Spannung angelegt, sind die Fermi-Niveaus von Spitze $E_{F,t}$ und Probe $E_{F,s}$ ausgeglichen. **(b)** Für negative Probenspannungen wird der Tunnelstrom hauptsächlich durch Beiträge von den höchsten besetzten Zuständen der Probe bestimmt. **(c)** Für positive Probenspannungen dominieren die Beiträge der unbesetzten Zustände nahe unterhalb von $E_{F,t}$. Zudem sind die Austrittsarbeiten von Spitze Φ_t und Probe Φ_s sowie die Zustandsdichte der Probe, bestehend aus Festkörper- und Oberflächenanteil, welche durch gestrichelte bzw. durchgezogene Linien gekennzeichnet sind, eingezeichnet. Die besetzten Zustände sind blau eingefärbt. Bandverbiegungseffekte wurden in dieser Darstellung nicht berücksichtigt. Abbildung editiert aus [180] und nach Referenz [181].

Die Möglichkeit, die unbesetzten oder besetzten Zustände einer Probe zu messen, führt in manchen Fällen bei wechselnder Polarität zu einer Änderung oder sogar Inversion des Kontrastes in den STM-Bildern. Beispielhaft ist dies in Abbildung 2.12 anhand von STM-Bildern einer Si(001)-Oberfläche mit atomarer Auflösung gezeigt [181]. Die beiden Bilder zeigen die selbe Stelle der Si(001)-Oberfläche gemessen mit unterschiedlichen Polaritäten. Die Oberfläche weist eine (2×1) -Einheitszelle bestehend aus Si-Dimerpaaren auf, welche schematisch im Zentrum zwischen den beiden STM-Bildern dargestellt sind. Das linke Bild ist bei negativer Probenspannung von -1.6 V aufgenommen und zeigt demzufolge die besetzten Zustände der Probe. Zu sehen sind längliche helle Signaturen, die Reihen bilden, welche von dunklen Vertiefungen getrennt sind. Jede Signatur entspricht einem Si-Dimer. Gegensätzlich dazu zeigt das rechte Bild bei positiver Probenspannung von $+1.6\text{ V}$ die unbesetzten Zustände der Probe. Hier sind in den Dimerreihen zusätzlich Vertiefungen zu erkennen, die es erlauben, die einzel-

nen Dimer-Atome aufzulösen. Diese Unterschiede, die auf räumliche Unterschiede der besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände hinweisen, können unter Betrachtung der elektronischen Struktur des Systems erklärt werden. Im Bild einer Si–Si-Doppelbindung liegen die besetzten π -Orbitale unter der Fermi-Energie und haben eine hohe Elektronendichte oberhalb der Si–Si-Bindungen. Im Gegensatz dazu liegen die unbesetzten, antibindenden π^* -Orbitale oberhalb der Fermi-Energie und haben zudem einen Knotenpunkt der Wellenfunktion im Zentrum der Dimerbindung. Dieser Knotenpunkt ist verantwortlich für die Minima zwischen den Si-Atompaaren, die bei positiver Polarität gemessen werden.

In diesem System kann die elektronische Struktur unter Betrachtung der STM-Bilder gut verstanden werden. Bei der Anbindung von z. B. organischen Adsorbaten ist die Separation der Beiträge der elektronischen und geometrischen Struktur anhand von STM-Bildern oft nicht ganz eindeutig aufzuklären. Dennoch können Kontrast-Inversionsphänomene, welche bei Messungen der Oberfläche mit unterschiedlichen Polaritäten auftreten, gut zur Aufklärung der elektronischen Struktur und zum Verständnis von Adsorptions- bzw. Desorptionsprozessen beitragen.

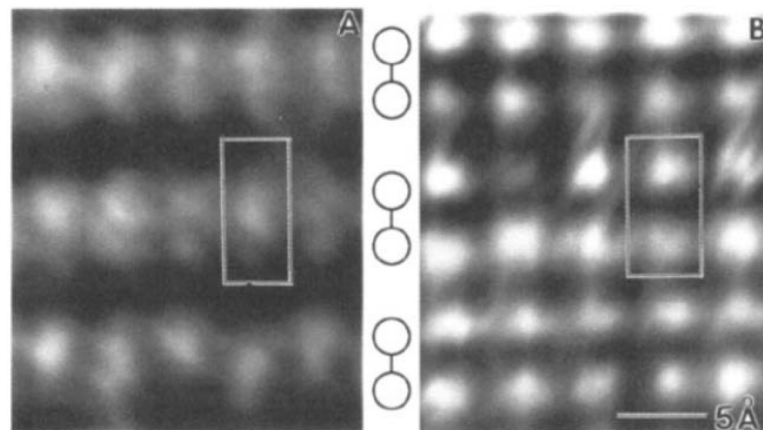


Abbildung 2.12: Beispiel für polarisationsabhängige Kontraständerung in STM-Bildern. **(A)** STM-Bild von Si(001) bei negativer Probenspannung von -1.6 V. **(B)** STM-Bild von Si(001) bei positiver Probenspannung von $+1.6$ V. Die 2×1 -Einheitszelle ist umrandet und im Zentrum der Abbildung sind die relativen Positionen der Dimere gezeigt. Abbildung aus Referenz [181].

3

Experimentelles

In diesem Kapitel sollen die verwendeten Apparaturen und die Abläufe der Experimente kurz erläutert werden. Zunächst werden der Aufbau der verwendeten XPS/STM-UHV-Anlage, die Systeme zur Kühlung der Si-Proben und das UHV-Probentransportsystem beschrieben. Danach wird die Probenpräparation und der Ablauf der XPS- und STM-Experimente vorgestellt. Zum Schluss sollen die Quellen zur Erzeugung von HCI und SHI und die Strahlexperimente an der Universität Duisburg-Essen und am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt beschrieben werden.

3.1 XPS/STM-UHV-Anlage

Der schematische Aufbau der XPS/STM-UHV-Anlage, an der für diese Arbeit gemessen wurde, und das verwendete Dosiersystem sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Anlage besteht aus zwei direkt miteinander verbundenen Rezipienten, der sog. Hauptkammer und der STM-Kammer. In der Hauptkammer werden die Proben präpariert sowie Dosierungen und XPS-Analysen durchgeführt. Gepumpt wird das System mittels Drehschieber- und Turbomolekularpumpen, welche durch ein pneumatisches Plattenventil von der Kammer entkoppelt werden können. Durch die Kombination einer Ionengetterpumpe mit einer Titansublimationspumpe wird nach Ausheizen der Apparatur bei typischerweise 125 °C für 68 h ein Enddruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht. Mittels rotierbarem xyz-Manipulator können die Proben für unterschiedliche Anwendungen auf die entsprechenden Positionen gefahren werden. Für die XPS-Messungen wird eine Al-K $_{\alpha}$ -Röntgenquelle mit Monochromator (OMICRON NANOTECHNOLOGY XM1000 MkII) und ein hemisphärischer Energieanalysator (OMICRON NANOTECHNOLOGY EA 125X) verwendet. Die monochromatisierte Röntgenstrahlung ermöglicht eine Energieauflösung von 0.3 eV [182]. Für die Restgasanalyse steht ein Quadrupolmassenspektrometer

(kurz: QMS, PFEIFFER PrismaPlus QMG 220) zur Verfügung. Aus dem Manipulator können Proben mit dem Wobblestick (WS) in das VT-STM (engl.: *Variable Temperature-STM*, OMICRON NANOTECHNOLOGY) oder in ein Probenkarussell überführt werden. Das Karussell ermöglicht die Lagerung von 12 Proben- bzw. Spitzenhaltern.

Für die Adsorptionsexperimente mit organischen Molekülen und die Terminierung mit Wasserstoff wurde ein Dosiersystem installiert. Realisiert wurde der Aufbau über 6×1 mm Edelstahlrohre, die mit SWAGELOK-Bauteilen verbunden sind. Der schematische Aufbau des Dosiersystems ist als Teil der UHV-Anlage in Abbildung 3.1 gezeigt. Gepumpt wird das Dosiersystem mit eigener Vorvakuum- und Turbomolekularpumpe. Die eingezeichneten Sperr- und Feindosierventile können bei Bedarf, zusammen mit den Gasleitungen, ausgeheizt werden. Im ausgeheizten Zustand wird im Dosiersystem ein Enddruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Das Dosiersystem besteht aus zwei Bereichen, die nur über das Pumpensystem ver-

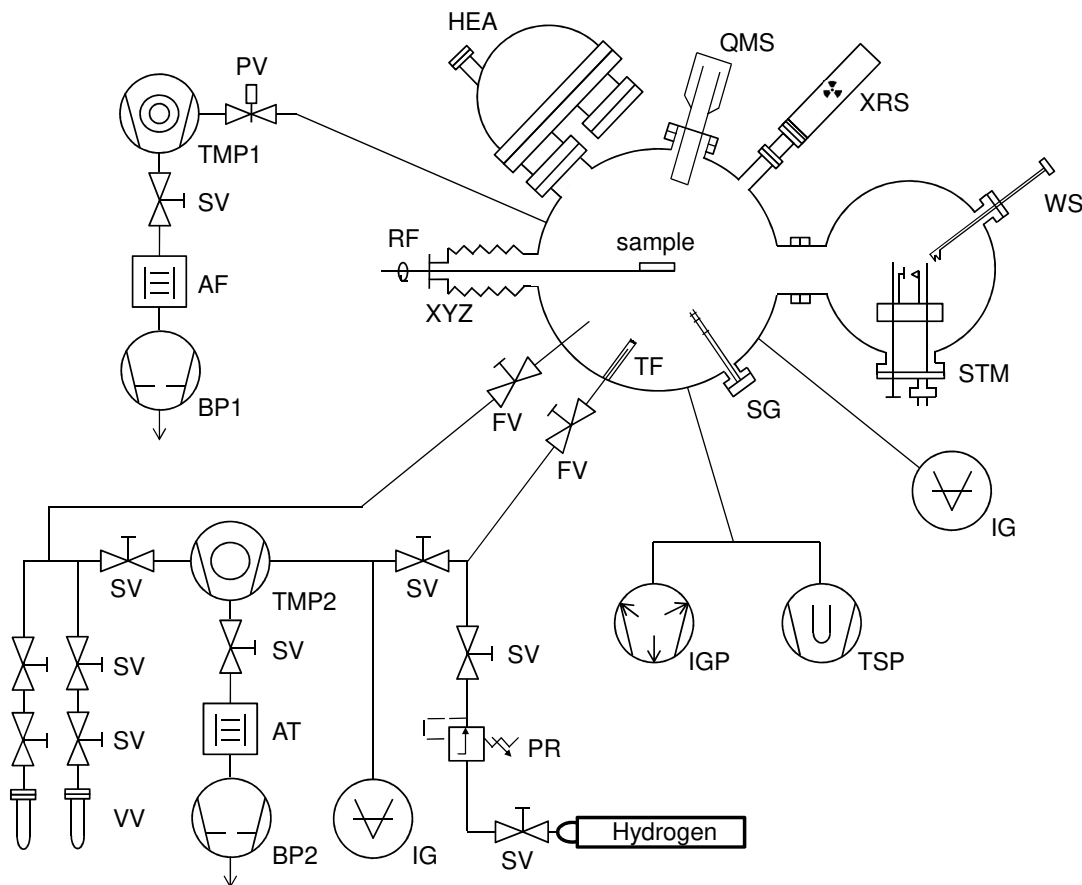


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der XPS/STM-UHV-Anlage inkl. Dosiersystem. Der Transport der Proben von der Präparationskammer in die STM-Kammer erfolgt über den vollständig nach rechts gefahrenen Manipulator (XYZ) und den Wobblestick (WS). Weitere Abkürzungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Auflistung der in der verwendeten UHV-Anlage verbauten Komponenten mit Abkürzungen wie sie in Abbildung 3.1 verwendet sind.

AT	Adsorptions-/Katalysatorfalle
BP1	Vorvakuumpumpe (Saugvermögen: 3.7 m ³ /h)
BP2	Vorvakuumpumpe (Saugvermögen: 15 m ³ /h)
FV	Feindosierventil
HEA	Hemisphärischer Energieanalysator
IG	Ionisationsvakuummeter
IGP	Ionengetterpumpe (Saugvermögen: 500 l/s)
PR	Druckminderer
PV	Pneumatisches Plattenventil
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RF	Differentiell gepumpte Drehdurchführung
SG	Sputterkanone
SV	Handbetriebenes Sperrventil
TF	Wolfram-Filament
TMP1	Turbomolekularpumpe (Saugvermögen: 260 l/s)
TMP2	Turbomolekularpumpe (Saugvermögen: 220 l/s)
TSP	Titansublimationspumpe (Saugvermögen: 2200 l/s)
VV	UHV-gedichtetes Vakuumgefäß
XRS	Monochromatisierte Röntgenquelle (Al-K _α)

bunden sind. Einer der Bereiche dient zur Dosierung von organischen Molekülen, welche in UHV-gedichteten Glasgefäßen gelagert und falls notwendig auf bis zu -30°C gekühlt werden können. Die Moleküle liegen in flüssiger Phase vor, dosiert wird aus der Gasphase, die sich im Glasgefäß über der Flüssigkeit ausbildet. Der zweite Bereich ermöglicht die Adsorption von hochreinen Gasen aus Hochdruckbehältern. In dieser Arbeit wurde Wasserstoff 5.0 verwendet.

An der UHV-Kammer befinden sich zwei Durchführungen zum Einlassen der Gase, wobei der Gasfluss über Feindosierventile geregelt werden kann. Die Probe kann mittels Manipulator direkt vor dem jeweiligen Gaseinlass positioniert werden. Der Gaseinlass des Wasserstoffs verfügt zudem über ein Glühfilament aus Wolfram, welches mit einem Labornetzteil durch direkte Widerstandsheizung ($I = 2.3\text{ A}$; $U = 8.0\text{ V}$) auf etwa 2000°C geheizt werden kann, um den molekularen Wasserstoff aufzuspalten und so die Adsorption von atomarem Wasserstoff zu ermöglichen.

3.1.1 Stickstoff-/Heliumkühlung

Zur Analyse von Adsorptionsprozessen auf Halbleiteroberflächen ist es hilfreich, die Adsorptionsexperimente bei unterschiedlichen Proben Temperaturen durchzuführen, um damit Aussagen über die Energiebarrieren und die Existenz von Zwischenzuständen treffen zu können. Die XPS/STM-UHV-Anlage verfügt hierfür über zwei Kühlsysteme, mit denen auf der Probe Oberflächentemperaturen von 90 K mit der Stickstoffkühlung im Manipulator und ≥ 20 K mit der Heliumkühlung im STM erreicht werden können. Die Differenz zu den Siedetemperaturen der beiden Gase ($T_{s,N_2} = 77$ K; $T_{s,He} = 4$ K) ist bedingt durch den Aufbau der Probenhalter, wie er in Kapitel 3.2 beschrieben ist.

Für XPS- bzw. STM-Experimente bei 90 K kann die Probe direkt im Manipulator eingekühlt werden. Die XPS-Messungen können ebenfalls bei 90 K durchgeführt werden. Für die STM-Experimente wurde die Kühlung des Halters zur Adsorption bei 90 K genutzt, die eigentliche STM-Messung fand in dieser Arbeit bei 300 K statt.

Der Prozess der Stickstoffkühlung verläuft indirekt über zwei Schritte. Außerhalb der Vakuumkammer wird gasförmiger Stickstoff, welcher mittels eines kommerziellen Stickstoffgenerators (NITROX UHPLCMS18) erzeugt wird, durch eine Kupfer-Kühlwendel geleitet. Die Kühlwendel selbst wird in flüssigen Stickstoff getaucht und kühlt somit das durchfließende Gas. Der Manipulator verfügt über Edelstahlleitungen, die von außen über Durchführungen bis in die Vakuumkammer führen, wo sie ein Kältereservoir aus Kupfer durchlaufen. Kupferlitzen verbinden das Reservoir mit der Probenaufnahme und führen von dort Wärme ab, um die Probe zu kühlen. In Abbildung 3.2 ist schematisch der Aufbau der Stick-

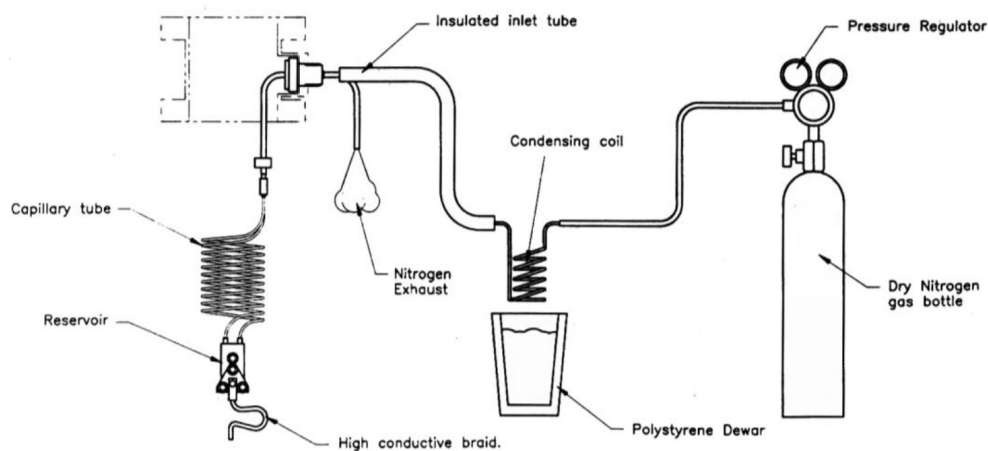


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Stickstoffkühlung zum Erreichen von 90 K Oberflächentemperatur. Entnommen aus Referenz [183].

stoffkühlung gezeigt.

Die Heliumkühlung auf ≥ 20 K Oberflächentemperatur ist Teil des STM-Aufbaus, weshalb hier nicht im Manipulator eingekühlt wird, sondern in der Probenaufnahme des STM. Es wird tiefkaltes Helium durch das Kühlreservoir geleitet, welches über Goldlitzen mit einem vergoldeten Kühlblock verbunden ist. Dieser kann in der Probenaufnahme des STM auf den Probenhalter abgesenkt und in direkten Kontakt mit dessen Grundplatte gebracht werden. Der Kühlblock selbst erreicht eine Temperatur von etwa 20 K, je nach Ausführung des Probenhalters werden Oberflächentemperaturen zwischen 20 und 50 K erreicht. Für die Kühlung wird Wärme von der Probe über den Probenhalter und anschließend über die gut wärmeleitenden Litzen abgeführt. Das Helium wird über ein Rückführsystem zur hauseigenen Gasrückgewinnung geleitet, dort aufgefangen und erneut verflüssigt. In Abbildung 3.3 ist links der schematische Aufbau der Heliumkühlung und rechts der Kühlblock angedockt an den Probenhalter gezeigt.

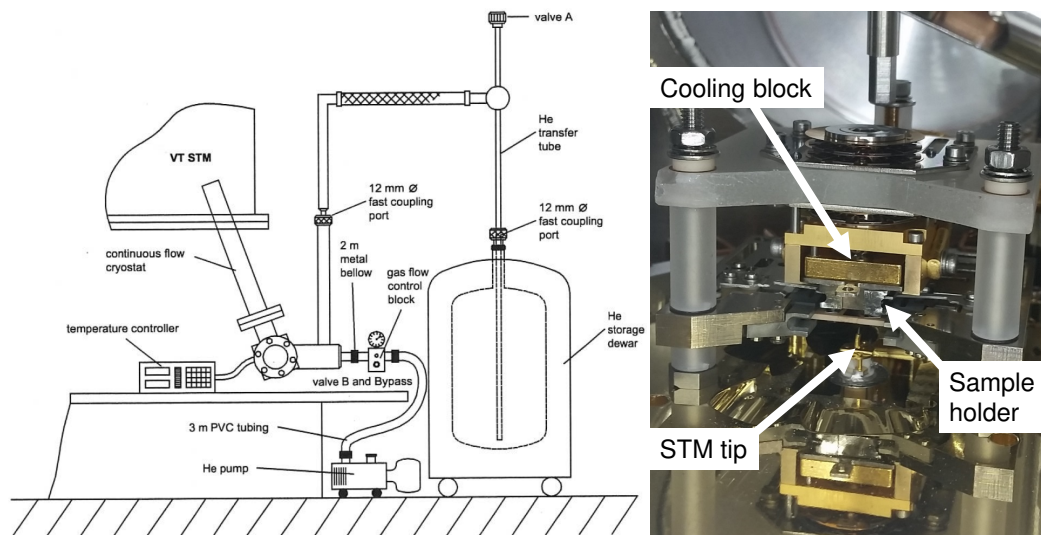


Abbildung 3.3: Links: Schematischer Aufbau der Heliumkühlung zum Erreichen von Oberflächentemperaturen ≥ 20 K. Schemaskizze entnommen aus Referenz [184]. Rechts: Kühlblock angedockt an den Probenhalter im STM.

3.1.2 UHV-Transportsystem

Das in Abbildung 3.4 gezeigte UHV-Transportsystem ermöglicht es, Proben, die im UHV präpariert wurden, bei konstantem Druck von $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar von einer Apparatur zu einer anderen Apparatur, beispielsweise die Bestrahlungskammer eines Beschleunigerexperimentes, zu transportieren. Das Transportsystem besteht aus einem frei rotierbaren Transferstab mit modularisierbarem Kopfteil für drei Probenhalter, einem Flanschkreuz mit Fenster, einer Pumpeinheit mit por-

tabler Energieversorgung und einem UHV-Handventil. Alle Bauteile enthalten DN40 CF-Flansche, sind mit Kupfer gedichtet und bei 150 °C ausheizbar. Der ausgebaute Transferkopf ist im grauen Kasten in Abbildung 3.4 gezeigt, dieser besteht aus drei Modulen und kann pro Modul einen Probenhalter aufnehmen. Die Probenhalter können mittels Wobblestick in eine der drei Transferpositionen gesetzt bzw. daraus entnommen werden. Die Pumpeinheit ist eine NEX Torr D 100-5 (SAES GETTERS) und setzt sich aus einem NEG (*Non Evaporable Getter*)-Element und einer Ionengetterpumpe zusammen. Das zusätzliche NEG-Element pumpt insbesondere reaktive Gase, wie Wasser und Kohlenstoffoxide und erhöht damit das Saugvermögen gegenüber einer reinen Ionengetterpumpe. Durch die portable Hochspannungsversorgung ist die Pumpeinheit sehr gut für den mobilen Einsatz geeignet.

Zur Erzeugung der UHV-Bedingungen im Transportsystem wird in dem angeflanschten System zunächst unter Verwendung von Vorvakuum- und Turbomolekularpumpen Hochvakuum erzeugt. Danach wird das Transportsystem bei 150 °C für mindestens 24 h ausgeheizt. Dies kann auch zusammen mit der Analyse kammer durchgeführt werden, sofern diese belüftet war. Vor dem Ausheizen ist zu beachten, dass die magnetischen Bauteile am Transferstab und der Pumpeinheit abmontiert werden müssen, um diese nicht zu beschädigen. Nach vollständigem Abkühlen des Transportsystems wird das NEG-Element ausgegast, indem der integrierte Heizer für 60 min mit einer Leistung von 45 W ($U = 9\text{ V}$; $I = 5\text{ A}$) versorgt wird. Nach Abkühlen des Heizelementes kann die Ionengetterpumpe bei 3 kV Hochspannung in Betrieb genommen werden. Das Transportsystem erreicht nach der Durchführung der beschriebenen Maßnahmen einen Enddruck von $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

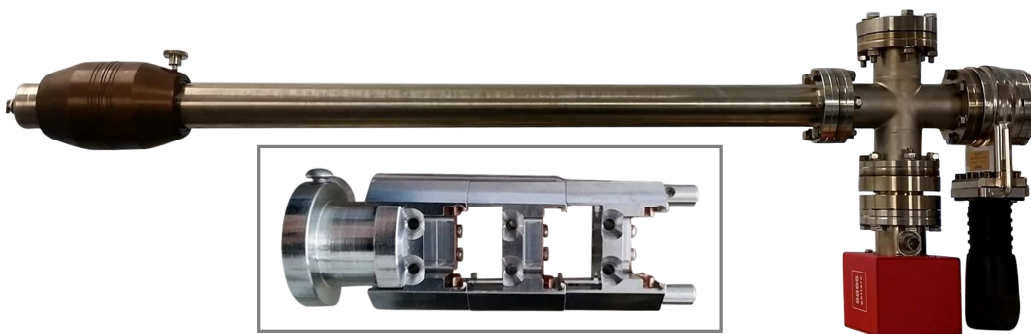


Abbildung 3.4: UHV-Transportsystem bestehend aus einem frei rotierbaren Transferstab mit modularisierbarem Kopf für drei Probenhalter (nicht sichtbar), einem Flanschkreuz mit Fenster, einer Pumpeinheit mit portabler Energieversorgung (nicht gezeigt) und einem UHV-Handventil. Grauer Kasten: Ausgebauter Transferkopf mit drei Haltermodulen (im Transferstab auf Höhe des Flanschkreuzes).

3.2 Probenpräparation und Ablauf der XPS- und STM-Experimente

Für die XPS- und STM-Experimente wurden kommerzielle Probenhalter von OMICRON NANOTECHNOLOGY verwendet. Diese ermöglichen sowohl resistives Heizen des Halters inkl. der Probe über die Heizung des Manipulators, sowie eine Direktstromheizung zur Präparation der Si-Proben. Bei Kühlung mit flüssigem Helium mit diesem Halter können Probentemperaturen von etwa 50 K erreicht werden. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft einen zusammengebauten Probenhalter mit eingespannter Si(001)-Probe. Die Proben weisen eine Breite von 1 mm auf und sind typischerweise 9 mm lang.

Die Metallteile des Probenhalters sind aus Molybdän gefertigt. Dies ist notwendig, da während der Probenpräparation sehr hohe Temperaturen von bis zu 1500 K erreicht werden und es weitgehend zu vermeiden gilt, dass verwendete Bauteile ausgasen. Molybdän hoher Reinheit ist mit einer Schmelztemperatur von 2896 K daher gut geeignet, um eine saubere Präparation zu ermöglichen. Einer der Kontakte des Probenhalters ist durch Keramikisolierungen aus Al_2O_3 elektrisch entkoppelt, wodurch die Präparation der Si-Probe mittels Direktstromheizung möglich wird. Dabei werden Leistungen bis zu 30 W direkt in der Probe umgesetzt.

Im Folgenden soll kurz Ablauf zur Präparation einer sauberen Si(001)-Oberfläche beschrieben werden. Eine detaillierte Zusammenfassung der einzelnen Schritte mit den verwendeten Parametern ist in Anhang A aufgeführt.

Der Probenhalter wird entsprechend der Betriebsanleitung zur UHV-Anlage [184] aufgebaut, mit einer Si(001)-Probe mit den Abmessungen $1 \times 9 \text{ mm}^2$ bestückt und anschließend in hochreinem Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt. Beim Aufbau eines komplett neuen Halters werden alle Einzelteile schon vor dem Zusam-

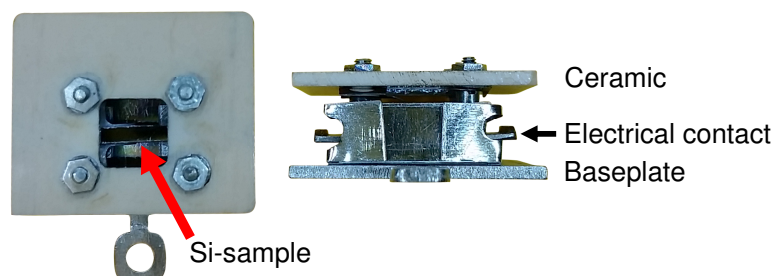


Abbildung 3.5: VT-STM-Probenhalter für Si-Proben, geeignet für XPS- und STM-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen. Links: Draufsicht, Rechts: Vorderansicht. Metallteile sind aus Molybdän, die isolierenden Keramiken aus Aluminiumoxid und die eingespannte Probe aus Si(001) ($1 \times 9 \text{ mm}^2$).

menbau gereinigt. Nach der Ultraschallbehandlung wird der Probenhalter mit hochreinem Ethanol abgespült und mit Stickstoff getrocknet, um die Bildung von Trocknungsrändern auf der Probe zu vermeiden. Der gereinigte Probenhalter wird im Anschluss über die Schleuse der Vakuumkammer in den Transferstab eingesetzt und die Schleuse wird mindestens 3 h abgepumpt. Das Ausheizen der Schleuse ist typischerweise nicht notwendig, da nach der angegebenen Pumpzeit der Druck in der Hauptkammer durch den Schleusvorgang nicht negativ beeinflusst wird. Nach Abpumpen der Schleuse wird der Probenhalter in die Probenaufnahme des Manipulators transferiert und mittels der resistiven Heizung im Manipulator bei 35 W, was einer Temperatur von etwa 500 °C entspricht, für mehrere Stunden ausgegast. Dieser Prozess soll den Probenhalter inkl. der Probe von Adsorbaten, hauptsächlich Wasser, befreien. Anschließend kann die Probe über die Direktstromheizung in Eigenleitung gebracht werden. Für die Erstpräparation wird die Probe zur weiteren Desorption von Adsorbatmolekülen 45 min auf $T \simeq 900$ K gehalten, die eingetragene Leistung entspricht dabei etwa 7 W. Anschließend wird die Probe mittels einer selbstgeschriebenen Software mehrfach kurz geheizt und langsam abgekühlt, das sogenannte „Flashen“. Ziel des Flashens ist es, Verunreinigungen, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, Oxide und Wasser, von der Oberfläche zu entfernen und durch langsames Abkühlen bei einer Rate von etwa 1 K/s die Ausbildung der Si(001)2×1-Rekonstruktion zu ermöglichen. Die hohen Temperaturen von bis zu 1500 K sind notwendig, da unter anderem die Si–C-Bindungen sehr stark sind.

Sowohl bei den Adsorptionsexperimenten von organischen Molekülen als auch für die Terminierung mit Wasserstoff auf Si(001) wurde das in Kapitel 3.1 beschriebene Dosiersystem verwendet. Für Dosierungen bei Raumtemperatur und 90 K sowie für die Wasserstoffterminierung kann die Probe im Manipulator direkt vor den jeweiligen Gaseinlass positioniert werden. Die Adsorption bei 50 K geschieht im STM, also in größerem Abstand zum Gaseinlass. Daher unterscheiden sich die Parameter für Dosierungen im Manipulator (90 und 300 K) gegenüber Dosierun-

Tabelle 3.2: Unterschiede bei der Dosierung von organischen Molekülen in Abhängigkeit der Probenposition am Beispiel von Methanol. Bei 50 K befindet sich die Probe während der Dosierung im STM, bei 300 K im Manipulator direkt vor dem Gaseinlass.

sample position	T_{sample} [K]	pressure [mbar]	time [s]	coverage [ML]
STM	50	$1 \cdot 10^{-9}$	90	0.05
manipulator	300	$1 \cdot 10^{-9}$	60	0.04

gen im STM (50 K). In Tabelle 3.2 ist am Beispiel der Adsorption von Methanol zu erkennen, dass auf Grund der Unterschiede in der Temperatur und des Abstandes zum Gaseinlass während der Dosierung bei 300 K trotz geringerer Dosis eine vergleichbare Bedeckung auf der Probe erreicht wird.

Der Ablauf der Probenpräparation und der Dosierung ist für XPS- und STM-Experimente gleich, es unterscheiden sich nur die Parameter der Dosierung. In beiden Fällen wird eine saubere Si(001)-Probe präpariert und anschließend mit der jeweiligen Methode auf Sauberkeit untersucht.

Im Fall typischer XPS-Messungen werden als Referenz zunächst die C 1s- und O 1s-Spektren aufgenommen, da Kohlenstoff und Sauerstoff die Hauptbestandteile der untersuchten organischen Moleküle darstellen. Die Spektren sollten frei von Kohlen- bzw. Sauerstoffsignalen sein, um bei den Adsorptionsexperimenten den reinen Einfluss der verwendeten organischen Moleküle untersuchen zu können. Sollen Moleküle dosiert werden, die noch weitere Elemente enthalten, wie zum Beispiel Stickstoff oder Fluor, werden auch hierfür Referenzmessungen auf der sauberen Oberfläche durchgeführt. Nach der Dosierung werden Detailspektren von allen nötigen Signalen und zudem ein Übersichtsspektrum sowie das Si 2p-Signal aufgenommen. Letzteres dient zur Kalibrierung der Bindungsenergien auf die Si 2p(3/2)-Position mit 99.4 eV [61]. Die gemessenen Signale werden mit Voigt-Profilen angefitet und entsprechend der energetischen Positionen der Maxima und der bestimmten Flächenintegrale können Aussagen über die Bindungsverhältnisse und die chemische Umgebung getroffen werden. Bei quantitativer Analyse sind die relativen Wirkungsquerschnitte jedes Elements zu berücksichtigen, was anhand des Datensatzes aus Referenz [185] möglich ist.

In den STM-Experimenten werden, nachdem die Oberfläche auf ausreichende Sauberkeit überprüft wurde, entweder organische Moleküle dosiert oder die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert und anschließend mit Ionen (HCl oder SHI) bestrahlt. Bei den Experimenten mit organischen Molekülen werden Submonolagen adsorbiert, da typischerweise alleinstehende Signaturen beobachtet werden sollen, um die Adsorptionskonfigurationen untersuchen zu können. Aufgenommen werden die STM-Bilder bei positiver Probenspannung, typischerweise +0.8 V, sowie bei negativer Probenspannung, meist -2.0 V. Der Tunnelstrom wird typischerweise konstant bei 0.5 nA gehalten. STM-Bilder von gleichen Positionen bei unterschiedlichen Polaritäten können, wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, Informationen über unbesetzte bzw. besetzte Zustände der gleichen Konfigurationen liefern und somit die Identifikation und die Unterscheidbarkeit der einzelnen Signaturen ermöglichen.

Für die Terminierung der Si(001)-Oberfläche mit atomarem Wasserstoff wird die

Probe durch einen geringen Stromfluss aufgeheizt, bleibt jedoch unterhalb des Eigenleitungsbereiches von Silizium ($T < 700$ K). Wie in Kapitel 2.2 bereits beschrieben, ist für die Erzeugung von H/Si(001)-Oberflächen mit 2×1 - bzw. 3×1 -Rekonstruktion eine erhöhte Oberflächentemperatur notwendig. Der molekulare Wasserstoff wird am Gaseinlass über ein Glühfilament aus Wolfram geleitet, um diesen aufzuspalten und der Probe den reaktiven, atomaren Wasserstoff anzubieten. Für eine nahezu vollständige Bedeckung wird der Oberfläche für 450 s Wasserstoff bei einem Kammerdruck von $2.5 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Filamenttemperatur von 2000°C angeboten.

3.3 Ionenquellen

Im Folgenden soll kurz die Erzeugung und Beschleunigung von HCl in den Laboren der AG Schleberger an der Universität Duisburg-Essen und von SHI im UNILAC des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung erläutert werden.

3.3.1 Erzeugung von HCl

Die verwendeten langsamen, hochgeladenen Xenon-Ionen werden an der Universität Duisburg-Essen mit einer kommerziellen EBIS-A Ionenquelle der Firma DREEBIT GmbH erzeugt. EBIS steht für *Electron Beam Ion Source*. Durch eine Kathode mit einem hohen Elektronenemissionsgrad werden starke Elektronenströme erzeugt und magnetisch komprimiert, wodurch sehr hohe Elektronen-

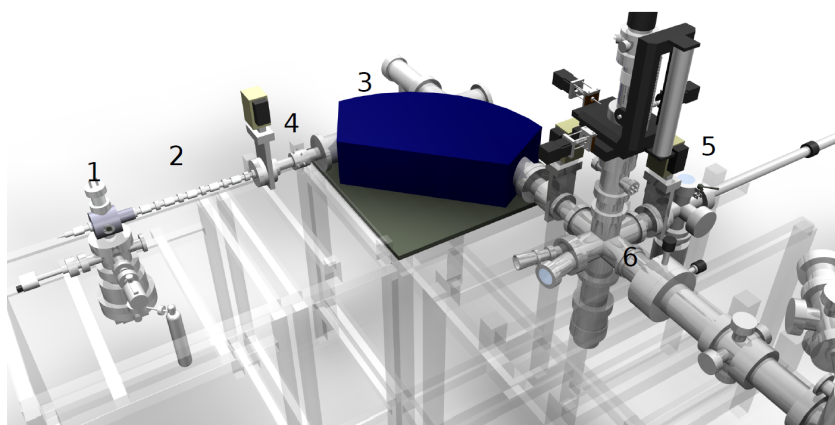


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Strahlexperimentes an der Universität Duisburg-Essen. (1) Ionenquelle EBIS-A; (2) Mehrstufiges Linsensystem; (3) Umlenkmagnet; (4) Faraday-Cup; (5) Transfersystem; (6) Bestrahlkammer. Abbildung aus Referenz [186].

strahldichten erreicht werden. Unter anderem können Gase (z.B. Xenon) in die Quelle eingeleitet und durch den starken Elektronenstrahl ionisiert werden [187]. Dabei wird immer eine Verteilung an Ladungszuständen der Ionen erzeugt [188]. Der Aufbau der gesamten Strahlapparatur vor Ort ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Aus der Quelle können Ionen extrahiert und der Strahl mittels elektrostatischer Linsen fokussiert werden. Durch einen Umlenkmagnet ist es möglich, nur Ionen mit dem gewünschten Ladungszustand in die Bestrahlungskammer zu einzuleiten. Mit diesem Aufbau können HCI-Strahlen mit potentiellen Energien von bis zu 66 keV, z. B. Xe^{46+} erzeugt werden [186].

3.3.2 Erzeugung von SHI

Die Beschleunigereinrichtung an der GSI besteht aus zwei miteinander verbundenen Hauptbeschleunigern, dem Linearbeschleuniger UNILAC (engl.: *UNI*versal *LI*near *AC*celerator) und dem Schwerionensynchrotron SIS18. Der UNILAC ist in der Lage, jede Art von positiven Ionen von einfachen Protonen ($^1\text{H}^+$) bis hin zu $^{238}\text{U}^{29+}$ auf Energien von max. 11.4 MeV/u zu beschleunigen. Es besteht die Möglichkeit, dass die vorbeschleunigten Ionen aus dem UNILAC an das SIS18 weitergeleitet werden. Das SIS18 kann Ionen mittels Magneten mit maximalen Feldstärken von 1.8 T und einer maximalen magnetischen Steifigkeit von 18 Tm auf bis zu 1000 MeV/u beschleunigen. Für die Experimente dieser Arbeit wurden im UNILAC beschleunigte Uran-Ionen verwendet.

Ein Überblick über den Aufbau der UNILAC Strahleinrichtung ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Der UNILAC setzt sich zusammen aus verschiedenen Ionenquellen, einem sog. *Bunching*-Bereich (deutsch: Anhäufung), zwei Gas-Stripper-Bereichen und einem Alvarez-Beschleuniger. Die in dieser Arbeit verwendeten Uran-Ionen werden in einer Vakuumbogenentladungs-Quelle (engl.: *Vacuum Arc Ion Source*; kurz: VARIS) erzeugt. Durch Hochspannung wird ein Lichtbogen erzeugt, welcher das Zielmaterial aufschmilzt und zum Großteil ionisiert. Im Fall der VARIS werden U^{4+} -Ionen erzeugt und extrahiert. Im Bunching-Bereich wird der Ionenstrahl verdichtet und durch ein Hochfrequenz-Quadrupol (engl.: *Radio Frequency Quadrupol*; kurz: RFQ) vorbeschleunigt (~ 1.4 MeV/u). In Gas-Strippern treffen die Ionen auf neutrale Gasatome (Ar), wodurch Elektronen entfernt (*gestrippt*) werden und sich somit der Ladungszustand der Ionen weiter erhöht. Der erhöhte Ladungszustand ermöglicht die Beschleunigung zu hohen Energien (max. 11.4 MeV/u) im Alvarez-Beschleuniger. Für die Strahlexperimente im M-Zweig wurden Ionen aus dem Strahlverlauf extrahiert und die eingebauten Proben damit bestrahlt [189–191].

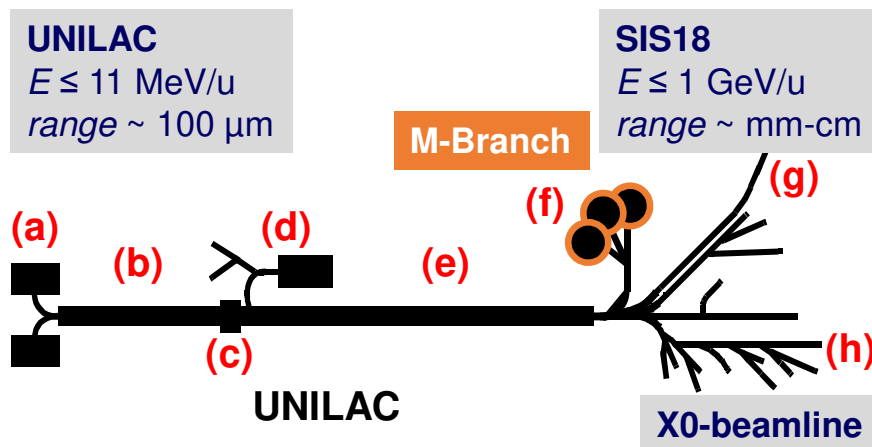


Abbildung 3.7: Schematische Übersicht über den Linearbeschleuniger UNILAC am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung. (a) Ionenquellen (VARIS und Penning); (b) Hochfrequenz-Quadrupol zur Vorbeschleunigung; (c) Gas-Stripper; (d) Hochladungsinjektor; (e) Alvarez-Beschleuniger; (f) M-Zweig; (g) Umleitung zum Schwerionensynchrotron SIS18; (h) X0-Zweig. Abbildung nach Referenz [192].

3.4 Ionenbestrahlung

In diesem Kapitel soll der Ablauf der Experimente mit HCI und SHI beschrieben werden. Dieser ist schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Präparation der H/Si(001)-Oberflächen wurde in der XPS/STM-Apparatur der AG Dürr an der JLU Gießen durchgeführt. Die Proben wurden mit dem im Kapitel 3.1.2 beschriebenen UHV-Transportsystem an die jeweilige Strahleinrichtung transportiert.

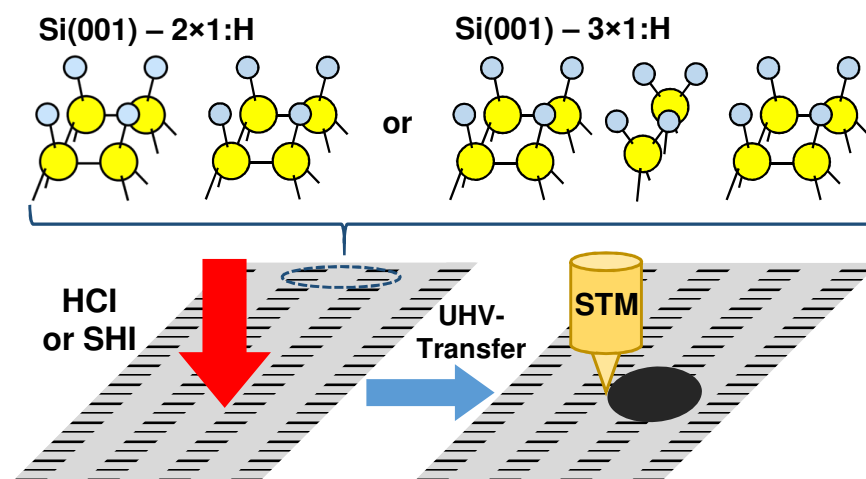


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der H/Si(001)-Rekonstruktionen und Ablauf der Strahlexperimente. Probenpräparation an der JLU Gießen, Bestrahlung mit HCI in Duisburg oder mit SHI an der GSI Darmstadt, Transport mit dem UHV-Transportsystem, STM-Analyse in Gießen.

tiert und dort an eine Schleuse der entsprechenden Bestrahlkammer angeflanscht und in diese transferiert. Nach der Bestrahlung wurden die Proben unter UHV-Bedingungen zurück nach Gießen transportiert und mittels STM charakterisiert.

3.4.1 Bestrahlung mit HCI

Die Bestrahlung mit HCI an der Universität Duisburg-Essen wurde in den Laboren der AG Schleberger durchgeführt. Der Aufbau der Anlage wurde bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Ionenflüsse konnten mittels Faraday-Detektor bestimmt und die Strahldauer entsprechend der gewünschten Fluenzen berechnet und eingestellt werden (Tabelle 3.3). Der Strahldurchmesser betrug etwa 1.5 mm, sodass nur das Zentrum der Proben bestrahlt wurde und die Randbereiche als unbestrahlte Referenz dienen konnten. Bestrahlt wurde unter einem Winkel von 90° , der Ionenstrahl traf also senkrecht auf die Probenoberfläche.

Sowohl in den Laboren in Duisburg als auch in Gießen konnten die jeweiligen Vakuumschleusen vor dem Probentransfer für einige Stunden ausgeheizt werden. Dies sollte ermöglichen, die gute Qualität der Oberflächen möglichst lange zu erhalten. In Tabelle 3.3 sind die Parameter der Bestrahlungen mit Xe^{40+} - und Xe^{45+} -Ionen aufgeführt.

Tabelle 3.3: Parameter der Bestrahlung von H/Si(001) mit langsamen, hochgeladenen Xenon-Ionen.

ion beam	E_{kin} [keV]	E_{pot} [keV]	fluence [cm^{-2}]	time [min]
$^{129}\text{Xe}^{40+}$	225	38.5	$3.5 \cdot 10^{11}$	210
$^{129}\text{Xe}^{45+}$	225	58.8	$1.0 \cdot 10^{11}$	630

3.4.2 Bestrahlung mit SHI

Die Strahlexperimente zur Bestrahlung mit SHI wurden im M-Zweig des GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung durchgeführt. Der M-Zweig ist Teil der Experimentierhalle I, welche direkt an den UNILAC angrenzt und wird von der materialwissenschaftlichen Abteilung der GSI unter der Leitung von Prof. Trautmann betrieben. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, können aus dem Strahlverlauf des UNILAC Uran-Ionen extrahiert und in die Bestrahlkammer geleitet werden. In Abbildung 3.9 ist ein Überblick über die Anlagen im M-Zweig gezeigt. Dieser teilt sich in drei Bereiche auf. Der M1-Zweig, an dem die Proben dieser Arbeit bestrahlt wurden, verfügt über ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop, ein Flugzeitmassenspektrometer, ein Quadrupolmassenspektrometer zur

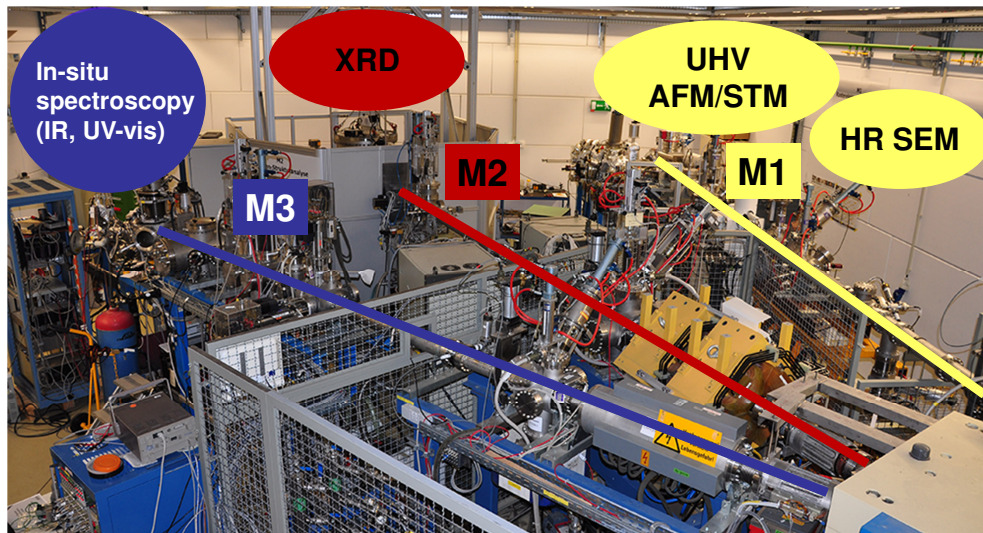


Abbildung 3.9: Übersicht über die drei Bereiche des M-Zweiges an der GSI. **M1** mit hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop, Flugzeitmassenspektrometer, Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse, Rasterkraft/-tunnelmikroskop und Präparationskammer inkl. Schleusensystem; **M2** mit Röntgendiffraktometer; **M3** mit In-situ Spektrometrie (IR, UV-vis) [193].

Restgasanalyse, ein Rasterkraft/-tunnelmikroskop und eine Präparationskammer inkl. Schleusensystem. In den Zweigen M2 und M3 können Röntgendiffraktometrie und verschiedene Spektrometriemethoden durchgeführt werden.

Ursprünglich war geplant, dass die H/Si(001)-Proben direkt an der Anlage des M1-Zweiges präpariert und nach der Bestrahlung analysiert werden sollten. Im Laufe der Vorbereitungen der zeitlich begrenzten Strahlzeit stellte sich allerdings heraus, dass die Probenpräparation vor Ort, trotz aller Bemühungen, den hohen Anforderungen der STM-Experimente nicht gerecht werden konnte. Die Präparation möglichst sauberer Silizium-Oberflächen hängt stark von der Restgaszusammensetzung und den Bedingungen während der Präparation ab. Um die Strahlzeit möglichst effizient nutzen zu können, wurden alle Experimente mittels Proben-transport von und nach Gießen realisiert.

Für jede Bestrahlung konnten zwei Proben präpariert und transportiert werden. Dabei wurde jeweils eine Probe bestrahlt und die zweite diente als Referenzprobe, die sich ebenfalls in der Bestrahlkammer, jedoch nicht im Strahlengang befand. Die Referenzprobe sollte aufzeigen, ob die Qualität der H/Si-Oberfläche durch den Transport und die Umgebungsbedingungen während der Bestrahlung beeinträchtigt wurde. Nach der Bestrahlung wurden die Proben mit dem Transportsystem zurück an die JLU überführt und konnten dort mit dem STM charakterisiert werden. Sowohl an der GSI als auch an der JLU wurden die Vakuumschleusen jeweils etwa 3 h abgepumpt. Die Abpumpzeit wurde auf Grund der begrenzten

Strahlzeit so kurz wie möglich gewählt und sollte dennoch einen ausreichend geringen Druck für den Schleusvorgang gewährleisten. Im Gegensatz zu den HCI-Experimenten wurden die Vakuumschleusen zur Zeitersparnis nicht ausgeheizt. Bei den ersten Bestrahlungen war der Ionenstrom zu hoch gewählt, ein deutlicher Druckanstieg in der Bestrahlkammer von $\Delta p \approx 1.5 \cdot 10^{-9}$ mbar war während der Bestrahlung zu beobachten. Bei den STM-Messungen dieser Probenoberflächen konnten keinerlei Rekonstruktionen mehr beobachtet und somit keine Ergebnisse ausgewertet werden. Für die weiteren Bestrahlungen wurde der Ionenstrom auf $2.5 \cdot 10^{-10}$ A reduziert, was zu einem Druckanstieg in der Bestrahlkammer von nur $\Delta p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar führte. Der Basisdruck war unter Verwendung einer heliumgekühlten Kühlfalle bei $p_{\text{base}} \approx 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Bestrahlt wurde unter einem Winkel von 45° , streifender Einfall war bedingt durch den Aufbau der Probenhalter nicht möglich. Es konnten in der gegebenen Zeit drei erfolgreiche Bestrahlungen mit unterschiedlichen Fluenzen durchgeführt werden.

Zur Ermittlung der Fluenzen wurde zunächst der Ionenstrom mittels Faraday-Detektor bestimmt. Der Ionenstrahl wurde mit einer Blende auf einen Durchmesser von etwa 12 mm reduziert. Um Schwankungen während der Bestrahlung zu berücksichtigen, wurde der Ionenstrom, der noch auf die Blende traf, gemessen und aufgezeichnet. Dieses Signal gibt bei zeitlich konstantem Strahlprofil ein relatives Maß für den Ionenstrom auf der Probe und es konnte mittels der Messung des Stroms über die gesamte Bestrahlungsdauer die im Experiment verwendete Fluenz bestimmt werden. In Tabelle 3.4 sind die Parameter der Bestrahlungen mit schnellen Uran-Ionen bei den drei unterschiedlichen Fluenzen aufgeführt.

Tabelle 3.4: Parameter für die Bestrahlung von H/Si(001) mit schnellen Uran-Ionen.

ion beam	E_{kin} [MeV/u]	fluence [cm^{-2}]	time [min]
$^{238}\text{U}^{28+}$	4.7	$0.2 \cdot 10^{11}$	15
$^{238}\text{U}^{28+}$	4.7	$1.8 \cdot 10^{11}$	75
$^{238}\text{U}^{28+}$	4.7	$5.0 \cdot 10^{11}$	225

4

Methanol auf Si(001)

Um die Adsorption komplexer organischer Moleküle, z. B. Ringmoleküle mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, verstehen zu können, ist es notwendig, zunächst die ablaufenden Prozesse bei der Adsorption der jeweiligen isolierten funktionellen Gruppen zu untersuchen. Methanol als einfachster aller Alkohole fungiert hierfür als Modellsystem für die O–H-Gruppe.

Die Adsorption von Methanol in die kovalent gebundenen Endzustände verläuft dissoziativ [124, 126, 194] und auch für Ethanol auf Si(001) wurde mittels IR-Spektroskopie eine dissoziative Anbindung nachgewiesen [195]. Aus theoretischen Arbeiten [125, 127, 196] geht hervor, dass der Sauerstoff des Methanolmoleküls zunächst dativ an das D_{down} -Orbital eines Si-Oberflächendimers bindet. Dies konnte jedoch bislang nicht experimentell nachgewiesen werden.

Die drei möglichen Adsorptionspfade für Methanol auf Si(001), ausgehend von dem dativ gebundenen Zwischenzustand, sind in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Der ganz linke Pfad auf einem einzelnen Dimer reagiert über eine C–O-Spaltung (grau gestrichelt). Der Endzustand wäre zwar energetisch stabiler als die Produkte der O–H-Spaltung, tritt laut der Theorie für Versuchsbedingungen, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, jedoch nicht auf, da die Energiebarriere für eine C–O-Spaltung sehr groß ist [125, 126, 197], und für Alkohole experimentell nicht beobachtet wurde. Der Potentialverlauf oben links in Abbildung 4.1 soll die Energiebarriere der C–O-Spaltung qualitativ verdeutlichen.

Die beiden anderen gezeigten Adsorptionspfade verlaufen über einen Protontransfer, dieser weist den Rechnungen zufolge nur eine kleine Energiebarriere auf [124–127, 197]. Dabei wird in den Rechnungen nur der Pfad in den in Abbildung 4.1 als „one dimer“ bezeichneten Endzustand berücksichtigt, bei dem das Proton an das zweite Si-Atom des Dimers transferiert wird (Abbildung 4.1 orange). In dieser Arbeit wird ein weiterer möglicher Fall unterschieden: Der zweite Adsorptionspfad beschreibt die Reaktion auf zwei Dimeren, bei der das Proton

zu einem der beiden benachbarten Dimere transferiert wird, die sog. Zwei-Dimer-Konfiguration, welche in Abbildung 4.1 blau markiert ist.

In den folgenden Abschnitten sollen die Ergebnisse der XPS- und STM-Messungen zur Adsorption von Methanol auf Si(001) vorgestellt werden. Die dargestellten theoretischen Adsorptionspfade sollen anschließend anhand der vorgestellten Ergebnisse und vorhandener Literatur diskutiert werden.

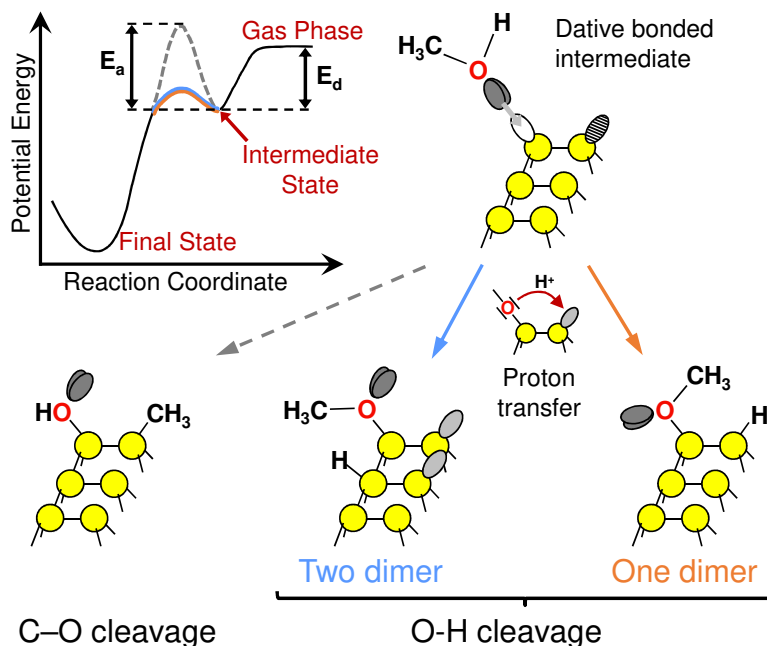


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der möglichen Adsorptionspfade von Methanol auf Si(001). Der Sauerstoff des Moleküls bindet im Zwischenzustand dativ an das D_{down} -Orbital eines Si-Oberflächendimers. Drei mögliche Adsorptionskonfigurationen für den Endzustand sind gezeigt: Die Adsorption auf einem einzelnen Dimer über eine C–O-Spaltung (grau gestrichelt), eine weitere Ein-Dimer-Adsorption über einen Protonentransfer zum zweiten Si-Atom des selben Dimers (orange) und eine Adsorption auf zwei Dimeren, bei der das Wasserstoffproton zu einem benachbarten Dimer transferiert wird (blau). Oben links ist der Potentialverlauf für die aufgeführten Adsorptionspfade auf Basis der Rechnungen und unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit skizziert.

4.1 Experimentelle Ergebnisse

4.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Für die XPS-Messungen wurden die Si(001)-Proben wie in Kapitel 3.2 beschrieben präpariert. Abbildung 4.2 zeigt die C 1s- und O 1s-Spektren für die Adsorption

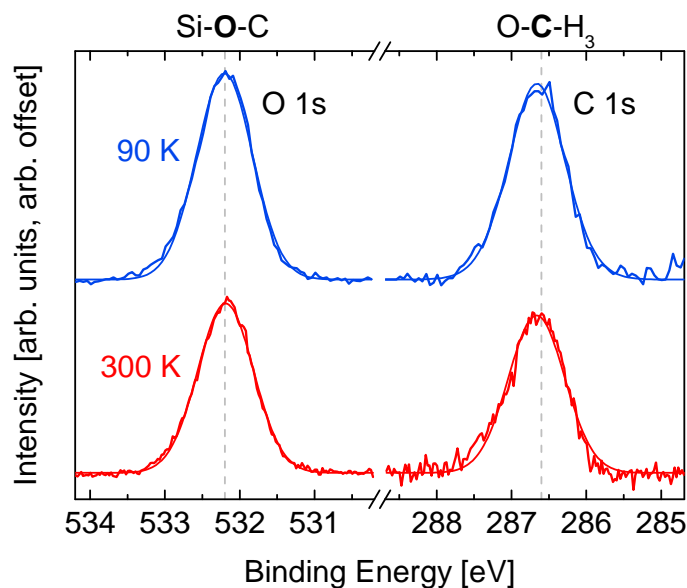


Abbildung 4.2: O 1s und C 1s XPS-Spektren bei 90 K und 300 K nach der Adsorption von 0.5 ML bzw. 0.3 ML Methanol auf Si(001) unter Berücksichtigung der relativen Wirkungsquerschnitte [185]. Für alle Signale wird jeweils nur ein einzelnes Maximum (Halbwertsbreite 0.9 eV) beobachtet. Das O 1s-Maximum liegt bei 532.2 eV und das C 1s-Maximum bei 286.7 eV. Literaturwerte für vergleichbare chemische Umgebungen bei der Adsorption von Diethylether aus [122] sind grau gestrichelt dargestellt.

von Methanol bei 90 K und 300 K mit Bedeckungen von 0.5 ML bzw. 0.3 ML. Die Signalintensitäten wurden unter Berücksichtigung der relativen Wirkungsquerschnitte nach [185] korrigiert. Die korrigierten Intensitätsverhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff liegen für 90 K bei 1.07:1 und für 300 K bei 1.06:1. Die gemessenen Signale sind mit Methanol vereinbar, für das ein korrigiertes Verhältnis der Intensitäten von 1:1 zu erwarten wäre. Die Spektren sind für 90 K und 300 K nahezu identisch.

Die Positionen der Signalmaxima deuten für das O 1s-Signal mit einer Bindungsenergie von 532.2 eV auf eine kovalente Bindung direkt an die Siliziumoberfläche (chemische Umgebung Si-O-C). Der Wert stimmt mit Literaturwerten der entsprechenden chemischen Umgebungen für die Adsorption von Diethylether mit einer Bindungsenergie von 532.2 eV [122] sehr gut überein. Das bei hohen Bindungsenergien gelegene C 1s-Signal weist mit 286.7 eV auf eine Bindung des Kohlenstoffes an den Sauerstoff, entsprechend der chemischen Umgebung O-C-H₃, hin. Hier stimmt die Position mit Literaturwerten von 286.9 eV für kondensiertes Methanol [198] und 286.6 eV für auf Si(001) dissoziierten Diethylether [122] gut überein. Es gibt keinerlei Anzeichen für eine direkte Anbindung des Kohlenstoffes

an die Si(001)-Oberfläche. Ein kovalent an das Silizium gebundener Kohlenstoff würde eine Bindungsenergie von etwa 284 eV aufweisen [122]. Die Messungen deuten also eindeutig auf eine dissoziative Adsorption in Folge einer O–H-Spaltung hin.

Für alle Signale wird jeweils nur ein einzelnes Maximum mit einer entsprechenden Halbwertsbreite von 0.9 eV beobachtet und eine Abhängigkeit der Bindungsenergie für unterschiedliche Adsorptionstemperaturen ist nicht festzustellen. Es kann also auch bei 90 K nur der Endzustand der Adsorption beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Energiebarriere vom vorausgesagten Zwischenzustand hin zum Endzustand nur sehr gering ist oder die Adsorption direkt, also ohne Zwischenzustand abläuft.

4.1.2 Rastertunnelmikroskopie

Um die Adsorptionskonfigurationen von Methanol auf Si(001) zu untersuchen, wurden STM-Messungen bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen durchgeführt. Zum einen wurde im Vergleich zu den XPS-Messungen bei noch tieferen Temperaturen adsorbiert, sodass eventuell der Zwischenzustand als neue Signatur identifiziert und damit nachgewiesen werden könnte. Zum anderen wurden die Ein- und Zwei-Dimer-Adsorptionspfade untersucht. Ein möglicher Unterschied der Energiebarrieren für die beiden Adsorptionspfade könnte anhand des relativen Verzweigungsverhältnisses der auftretenden Adsorptionskonfigurationen bestimmt werden.

Die Präparation der Proben und der Ablauf der Experimente wurden in Kapitel 3.2 beschrieben. Abbildung 4.3 zeigt STM-Bilder bei negativer ($U_t = -2\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) und positiver ($U_t = +0.8\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) Probenspannung nach der Adsorption von 0.04 ML Methanol auf Si(001). Die Ein-Dimer-Konfiguration zeigt für beide Polarisierungen dunkle Signaturen und ist in dem vergrößerten Ausschnitt mit einer orangefarbenen Ellipse markiert. Die Zwei-Dimer-Konfiguration ist auf zwei Dimeren entlang einer Dimerreihe lokalisiert, markiert durch eine hellblaue Ellipse. Diese weist bei -2.0 V dunkle Signaturen auf, erscheint bei $+0.8\text{ V}$ jedoch hell auf Grund der einzelnen dangling bonds am anderen Ende der zwei Dimere, auf denen das Methanol-Molekül dissoziiert ist [181]. Das Schema in Abbildung 4.3(e) soll die beschriebenen Signaturen noch einmal verdeutlichen. In seltenen Fällen adsorbieren Methanol-Moleküle an zwei direkt benachbarten Dimeren (*Double*-Konfiguration). Dabei können sowohl zwei Ein-Dimer-Signaturen als auch zwei Zwei-Dimer-Signaturen auftreten. Da in beiden Fällen keine ungesättigten Bindungen zurückbleiben, erscheinen diese Doppelsignaturen für beide Polarisierungen als breitere dunkle Signaturen entlang einer Dimerreihe und es ist

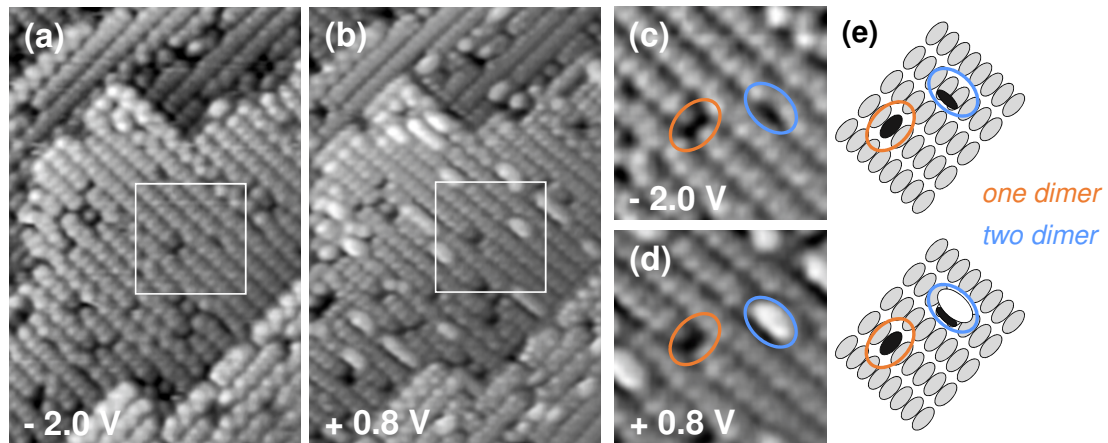


Abbildung 4.3: STM-Bilder ((a) und (b): $10 \times 15\text{ nm}^2$) von 0.04 ML Methanol auf $\text{Si}(001)$ bei einer Adsorptionstemperatur von 300 K . Die Bilder wurden bei (a) negativer ($U_t = -2\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) und (b) positiver ($U_t = +0.8\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) Probenspannung aufgenommen. (c) und (d) sind die entsprechenden Ausschnittsvergrößerungen. Die Ein-Dimer-Konfiguration zeigt für beide Polarisierungen dunkle Signaturen. Die Zwei-Dimer-Konfiguration ist am Ende zweier Dimere entlang einer Dimerreihe lokalisiert. Diese weist bei -2.0 V dunkle Signaturen auf, erscheint auf Grund der einzelnen dangling bonds auf der gegenüberliegenden Seite bei $+0.8\text{ V}$ jedoch hell, vgl. Schema (e) in der Abbildung.

anhand der Bilder nicht zu unterscheiden, welcher Adsorptionskonfiguration sie zuzuordnen sind. Daher wurden die Doppelsignaturen mit nicht identifizierbaren Signaturen, welche z.B. durch Defekte im Siliziumgitter entstehen, als *Sonstige* zusammengefasst. Für die Adsorption bei 300 K Oberflächentemperatur ergaben sich zu 19% die Ein-Dimer-Konfiguration, zu 76% die Zwei-Dimer-Konfiguration und zu 5% sonstige Signaturen, deren Hauptanteil aus Double-Konfigurationen besteht und einer rein statistischen Verteilung entspricht.

Die STM-Messungen für die Adsorption bei 90 K wurden mit einer Bedeckung von 0.1 ML durchgeführt. Die Oberflächentemperatur von 90 K wurde mit der Stickstoffkühlung des Manipulators realisiert und die anschließenden STM-Messungen wurden bei 300 K durchgeführt. Für 90 K wurden die gleichen Adsorptionskonfigurationen beobachtet wie für 300 K . Das experimentell bestimmte Verzweungsverhältnis der Konfigurationen sind 20% für die Ein-Dimer-Konfiguration, 75% für die Zwei-Dimer-Konfiguration und 5% für sonstige Konfigurationen.

Die Durchführung der Adsorption und der STM-Messungen bei 50 K sind in Kapitel 3.2 beschrieben. Im Gegensatz zur Adsorption bei 90 K wurden die STM-Messungen hier nicht bei 300 K , sondern ebenfalls bei 50 K durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt ein STM-Bild bei positiver Probenspannung ($U_t = +1.2\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) nach der Adsorption von 0.05 ML Methanol auf $\text{Si}(001)$. Es treten die gleichen Adsorptionskonfigurationen wie bei 300 K und 90 K auf. Eine neue

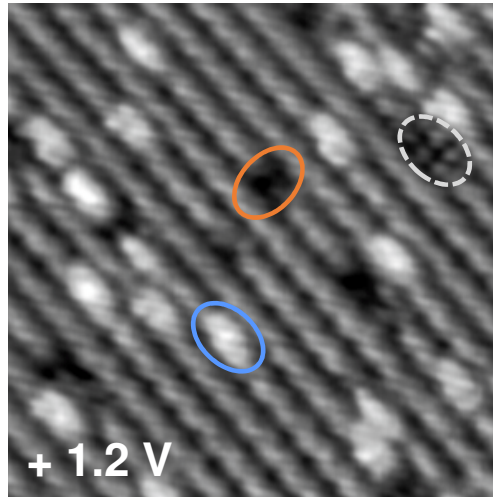


Abbildung 4.4: STM-Bild ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) von 0.05 ML Methanol auf Si(001) bei einer Oberflächentemperatur von 50 K und bei positiver Probenspannung ($U_t = +1.2 \text{ V}$; $I_t = 0.5 \text{ nA}$). Es werden die gleichen Adsorptionskonfigurationen wie bei 300 K und 90 K beobachtet (orange: Ein-Dimer-Konfiguration; blau: Zwei-Dimer-Konfiguration). Zudem tritt eine neue Konfiguration auf, die sich in vier kleinen, hellen Signaturen äußert, beschränkt auf zwei benachbarte Dimere der selben Dimerreihe (grau gestrichelt).

zusätzliche Konfiguration wird jedoch beobachtet. Diese äußert sich in vier kleinen, hellen Signaturen, die auf zwei benachbarte Dimere der selben Dimerreihe beschränkt sind. Bei Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Dosierungen zeigt sich, dass diese unbekannte Signatur mit zunehmender Dosis nicht vermehrt auftritt und somit nicht der Methanol-Adsorption zuzuordnen ist. Da sie relativ selten auftritt und anhand der STM-Ergebnisse nicht genau identifiziert werden kann, wird diese Signatur der Kategorie „Sonstige“ zugeordnet. Für die Adsorption von Methanol bei einer Oberflächentemperatur von 50 K ergaben sich damit 19 % Ein-Dimer-Konfiguration, 77 % Zwei-Dimer-Konfiguration und 4% sonstige

Tabelle 4.1: Relatives Verzweungsverhältnis der beobachteten Konfigurationen für die Adsorption von Methanol auf Si(001) bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen. Unter der Kategorie Sonstige werden Doppelsignaturen, die nicht eindeutig einer der beiden prominenten Konfigurationen zugeordnet werden können, und die bei 50 K neu auftretenden Signaturen zusammengefasst.

	one dimer	two dimer	other
50 K	19 %	77 %	4 %
90 K	20 %	75 %	5 %
300 K	19 %	76 %	5 %

Signaturen.

Insgesamt wurden für jede Adsorptionstemperatur ≥ 1000 Signaturen gezählt. In Tabelle 4.1 ist das daraus ermittelte relative Verzweigungsverhältnis der Adsorptionskonfigurationen für alle Temperaturen zusammengefasst.

4.2 Diskussion

Die Adsorption von Methanol auf Si(001) wird in der Literatur noch immer rege diskutiert. Dass das Molekül dissoziativ adsorbiert, wurde mehrfach theoretisch vorausgesagt [125, 196, 199] und auch experimentell nachgewiesen [124, 126, 194]. Die hier vorgestellten XPS-Ergebnisse bestätigen die dissoziative Adsorption in Folge einer O–H-Spaltung, zeigen zudem, dass auch bei tiefen Adsorptionstemperaturen von 90 K keinerlei Unterschiede in den Spektroskopiesignalen zu beobachten sind und somit für den gemessenen Temperaturbereich keine Temperaturabhängigkeit vorliegt.

Carbone *et al.* haben mögliche Adsorptionskonfigurationen von Methanol auf Si(001) berechnet [196]. Bei den DFT-Rechnungen wurden fünf Konfigurationen berücksichtigt, wobei die Anbindung der Methoxy-Gruppe namensgebend für die jeweiligen Konfigurationen war. Die *Top*-Konfiguration beschreibt eine Anbindung an das D_{down} -Orbital eines Si-Oberflächendimers und einen H-Protontransfer zu dem D_{up} -Orbital desselben Dimers oder zu einem benachbarten Dimer. Die in dieser Arbeit beschriebenen Ein- und Zwei-Dimer-Konfigurationen, bei denen die Pfade des H-Protontransfers unterscheiden werden, werden in dieser Publikation gemeinsam als Top-Konfiguration beschrieben. Die übrigen Konfigurationen sind: *Pedestal*, *Valley-bridge*, *Bridge* und *Cave*. Im Gegensatz zur Top-Konfiguration, in der die Methoxy-Gruppe nur eine Bindung zur Si-Oberfläche aufweist, sind bei allen übrigen Konfigurationen jeweils zwei Si-Atome an den Sauerstoff des Methanols gebunden, wobei das Wasserstoffatom an ein nahegelegenes freies Si-Atom bindet. *Pedestal* überbrückt diagonal zwei D_{down} -Orbitale von benachbarten Dimeren. *Valley-bridge* und *Bridge* überbrücken D_{down} -Orbital und D_{up} -Orbitale zweier benachbarter Dimere bzw. eines Dimers. *Cave* stellt eine Bindung eines Oberflächendimers mit einem Si-Atom aus der zweiten Atomlage dar. Für jede angenommene Konfiguration wurde die Adsorptionsenergie und die geometrische Verzerrung des Si-Gitters berechnet. Die Top-Konfiguration und die Valley-bridge-Konfiguration weisen die höchsten Adsorptionsenergien auf. Zudem ist für beide Konfigurationen die Gitter-Verzerrung vergleichbar oder geringer als bei den drei übrigen Konfigurationen.

Aus den Rechnungen geht also hervor, dass die Top-Konfiguration sowie die

Valley-bridge-Konfiguration in Bezug auf die Adsorptionsenergie am wahrscheinlichsten sind. Anhand der hier gezeigten XPS-Ergebnisse kann die Valley-Bridge-Konfiguration ausgeschlossen werden, da die O 1s-Spektren eindeutig auf eine einzelne Si–O-Bindung hinweisen. Die Bindungsenergie würde für ein Sauerstoffatom, das an zwei Si-Atome gebunden ist, messbar höher liegen [200]. Somit sind ebenfalls die drei Konfigurationen ausgeschlossen, die bereits theoretisch als unwahrscheinlich beschrieben wurden. Zudem sind die STM-Ergebnisse nicht mit der Pedestal-Konfiguration, welche sich über zwei Dimerreihen erstreckt, vereinbar.

In einer aktuellen Publikation von Lee *et al.* [127] wurde die Adsorption von Methanol auf Si(001) bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen mittels DFT-basierten Berechnungen der Molekulardynamik theoretisch untersucht. Berücksichtigt wurden Temperaturen von 100 K, 200 K und 300 K. Nach den Rechnungen bindet das Methanol-Molekül über einen dativen Zwischenzustand zunächst an das D_{down} -Orbital eines Si-Dimers. Für 100 K und 200 K soll dieser Zwischenzustand erhalten bleiben. Nach den Rechnungen stünde erst bei 300 K genügend Energie zur Verfügung, um die O–H-Bindung aufzubrechen. In diesem Fall würde das H-Atom in Form eines Protons an das D_{up} -Si-Dimeratom transferiert werden. Ein Protontransfer zu einem benachbarten Dimer wurde nicht berücksichtigt.

In früheren Arbeiten von Lu, Kato und Zhang *et al.* wurden Energiebarrieren für unterschiedliche Adsorptionspfade berechnet [124–126]. In den vorgestellten theoretischen Arbeiten wird die Adsorption von Methanol auf Si(001) immer über einen dativ gebundenen Zwischenzustand beschrieben. Der H-Protontransfer weist demnach eine Energiebarriere von 0.18, 0.17 bzw. 0.02 eV auf. Im Gegensatz dazu wurde die O–C-Spaltung von Kato und Zhang als aktivierter Prozess mit einer Barriere von 1.23 bzw. 0.86 eV berechnet [125, 126].

Silvestrelli hat, wie auch Zhang, Berechnungen zur Adsorption von Ethanol auf Si(001) durchgeführt, jedoch mit größeren Si-Clustern, um die Si-Oberfläche und deren Buckling besser zu simulieren [197]. Die drei vorher genannten Arbeiten bezogen sich immer auf vergleichsweise kleine Si-Cluster. Silvestrelli fand im Vergleich zu Zhang, der für den H-Protontransfer eine Barriere von 0.03 eV angibt [126], eine deutlich größere Barriere von 0.50 eV und begründet den Unterschied mit der besseren Simulation der Si-Oberfläche. Die O–C-Spaltung ist mit 1.00 eV mit den Ergebnissen für Methanol von Kato und Zhang vergleichbar. Alle Rechnungen zeigen eindeutig, dass für kleine Bedeckungen ($\theta < 0.5$ ML) der H-Protontransfer energetisch favorisiert ist. Erst bei hohen Bedeckungen könnte durch Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn zusätzlich die O–C-Spaltung auftreten.

In Tabelle 4.1 ist gut zu erkennen, dass das Verzweigungsverhältnis der beiden prominenten Adsorptionskonfigurationen nicht von der Oberflächentemperatur abhängt. Das Auftreten der Endzustände selbst bei Adsorptionstemperaturen von 50 K lässt, wie bei den XPS-Ergebnissen, den Schluss zu, dass die Energiebarrieren für die Adsorption von Methanol auf Si(001) sehr gering sind oder sogar ein direkter Adsorptionspfad vorliegt. Dies unterstützt die theoretische Voraussetzung eines Protontransfers, der mit einer kleinen Barriere verbunden sein sollte. Zudem lässt das konstante Verzweigungsverhältnis, sofern es sich um einen aktivierten Prozess handelt, auf sehr ähnliche Konversionsbarrieren für die Ein- und Zwei-Dimer-Konfiguration schließen. Die experimentell beobachteten Endzustände sind mit den theoretischen Arbeiten vereinbar. Die großen Energiebarrieren, wie sie von Lee [127] und Silvestrelli [197] vorausgesagt wurden, sind jedoch quantitativ nicht korrekt, da experimentell kein Zwischenzustand für die Adsorption von Methanol auf Si(001) beobachtet wurde. Zudem wird aus Tabelle 4.1 ersichtlich, dass die Zwei-Dimer-Konfiguration um den Faktor 4 häufiger auftritt als die Ein-Dimer-Konfiguration. Dafür soll zunächst die Statistik berücksichtigt werden. Unter der Voraussetzung, dass das Methanol-Molekül mit dem Sauerstoff dativ an ein Dimeratom bindet, hat es für die Ein-Dimer-Konfiguration nur eine Möglichkeit für den Protontransfer, nämlich zum zweiten Atom desselben Dimers. Im Gegensatz dazu gibt es für die Zwei-Dimer-Konfiguration zwei Möglichkeiten für den Protontransfer an ein benachbartes Dimeratom entlang der Dimerreihe. Daher ist es nachvollziehbar, dass die Zwei-Dimer-Konfiguration schon rein statistisch um den Faktor 2 häufiger auftreten müsste. Für die hier beschriebenen Ergebnisse liegt das Verhältnis jedoch noch stärker auf der Seite der Zwei-Dimer-Konfiguration, was den Schluss zulässt, dass zwar beide Energiebarrieren in den Endzustand gering sind, sich die Reaktionskanäle dennoch geringfügig unterscheiden.

Für Diethylether und Tetrahydrofuran wurde in STM-Experimenten für die C–O-Spaltung jeweils nur ein einzelner Endzustand mit kovalent gebundenen Si–O- und Si–C-Bindungen, die einander auf zwei benachbarten Dimerreihen gegenüberliegen, beobachtet [121, 122]. Diese Endzustände entstehen durch starke Einschränkungen des Zwischenzustands, da nur das dangling bond des Si-Dimers der benachbarten Dimerreihe effektiv mit dem antibindenden C–O-Orbital hybridisieren kann, was wiederum notwendig ist, um die Etherspaltung zu induzieren [121, 122, 201]. Bei der Adsorption von Methanol auf Si(001) wurden keinerlei Signaturen beobachtet, die sich über zwei oder mehrere Dimerreihen erstrecken. Offensichtlich ist dieser Kanal für die O–H-Spaltung, welche als Protontransfer weniger von der Ausrichtung der Orbitale abhängt, auf Grund des größeren Ab-

stands deutlich ungünstiger als die Pfade auf einem Dimer bzw. in der gleichen Dimerreihe.

Eine abschließende Klärung, ob für die Methanol-Adsorption ein Zwischenzustand existiert, ist mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht möglich. Daher sollen im Folgenden kurz die Ergebnisse eines Molekularstrahlexperimentes von Tamam Bohamud aus der AG Höfer von der Philipps-Universität Marburg vorgestellt werden, welche in Abbildung 4.5 gezeigt sind [202]. Gemessen wurden die Anfangshaftkoeffizienten von Methanol auf Si(001) in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur bei der Adsorption. Bis 400 K ist der Anfangshaftkoeffizient konstant bei etwa 0.9. Dieser fällt jedoch mit steigender Oberflächentemperatur immer weiter ab. Bei einem direkten Adsorptionspfad würde der Anfangshaftkoeffizient auch für hohe Temperaturen konstant bleiben. Der Abfall bei erhöhten Oberflächentemperaturen ist ein eindeutiger Hinweis auf die Existenz des Zwischenzustandes bei der Adsorption von Methanol. Durch eine endliche Verweildauer des Moleküls im Zwischenzustand hat dieses die Möglichkeit zur Adsorption in den Endzustand oder zur Desorption zurück in die Gasphase. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis von der deutlich höheren Wahrscheinlichkeit, in den Endzustand überzugehen, hin zur Desorption, sodass dieser Prozess immer dominanter wird und der Anfangshaftkoeffizient sinkt.

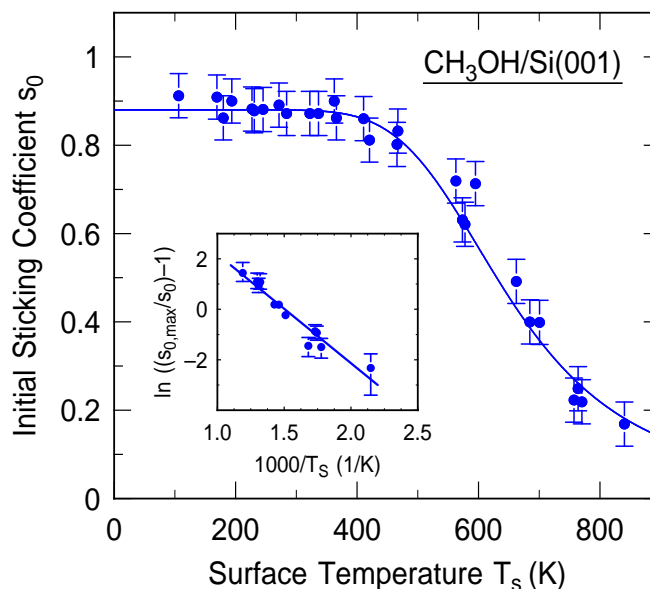


Abbildung 4.5: Anfangshaftkoeffizient s_0 von Methanol auf Si(001) in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur. Bis etwa 400 K ist der Anfangshaftkoeffizient konstant bei $s_0 \simeq 0.9$. Dieser fällt jedoch für $T_s > 400$ K mit steigender Oberflächentemperatur immer weiter ab. Eingefügt ist die Auftragung der Daten nach dem Kisliuk-Modell [203], aus welcher die Differenz der Barrieren $E_d - E_a = 0.4$ eV bestimmt wurde. Abbildung aus Referenz [202].

Unter Betrachtung der STM- und Molekularstrahlergebnisse kann also zusammenfassend gesagt werden, dass für die Adsorption von Methanol auf Si(001) ein Zwischenzustand existiert, die Energiebarrieren für die Adsorptionspfade der Ein- bzw. Zwei-Dimer-Konfigurationen jedoch sehr gering und für beide Reaktionskanäle ähnlich groß sind.

5

Bifunktionale Cyclooctine auf Si(001)

In diesem Kapitel soll die Adsorption bifunktionaler, organischer Moleküle auf Si(001) vorgestellt werden. Langfristiges Ziel dieser Arbeit ist es, eine geordnete Struktur organischer Moleküle auf der Halbleiteroberfläche herzustellen, um damit die Oberfläche zu funktionalisieren und gezielte Eigenschaften zu definieren. Dies soll z. B. mit dem Prinzip der sogenannten *Klick-Chemie* [204] realisiert werden. In der Klick-Chemie werden komplexe organische Strukturen in Lösung durch selektive, aufeinanderfolgende Reaktionsschritte aufgebaut. Um auf Halbleiteroberflächen kontrolliert organische Schichten aufbringen zu können, muss zunächst eine erste Lage an bifunktionalen Molekülen geordnet und gleich ausgerichtet an die Oberfläche anbinden. Die Ausrichtung soll hierbei durch die Chemo-selektivität einer der funktionellen Gruppen erreicht werden, während die zweite Gruppe für weitere Reaktionsschritte verfügbar bleiben soll. In Abbildung 5.1 ist das beschriebene Prinzip schematisch dargestellt. Die gezeigten Moleküle mit den

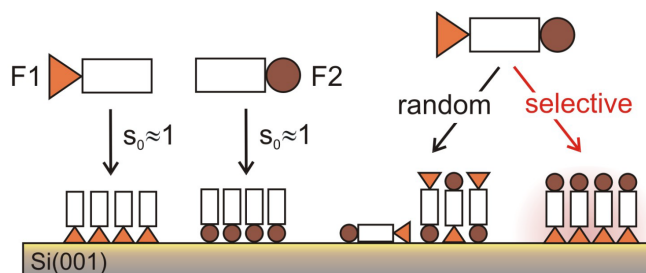


Abbildung 5.1: Konzept organischer Chemo-selektivität von bifunktionalen Molekülen auf Si(001). Links: Funktionelle Gruppen F1 und F2 sind beide reaktiv auf Si(001) mit Anfangshafteffizienzienzen $s_0 \approx 1$. Rechts: Zufällige Anordnung von bifunktionalen Molekülen auf der Oberfläche, insofern die Zwischenzustände ähnliche Adsorptionsbarrieren aufweisen (*random*). Selektive Adsorption von F1, z. B. durch einen direkten Adsorptionspfad (*selective*). Abbildung aus Referenz [17]

funktionellen Gruppen F1 und F2 sind beide reaktiv auf Si(001) und weisen einen Anfangshaftkoeffizient $s_0 \approx 1$ auf. Bei bifunktionalen Molekülen mit funktionellen Gruppen F1 und F2, die über Zwischenzustände mit ähnlichen Adsorptionsbarrieren reagieren, würde dies zu rein zufälligen Anordnungen auf der Oberfläche führen (*random*). Für eine selektive Adsorption muss die Adsorption mit F1, z. B. durch einen direkten Adsorptionspfad, stark begünstigt sein (*selective*).

5.1 Einführung – Cyclooctinderivate

Als Ausgangspunkt für die selektive Anbindung von organischen Molekülen dient das Cyclooctin, welches das kleinste cyclische Alkin darstellt, das unter typischen Laborbedingungen stabil ist. Die hohe Reaktivität des Moleküls wurde von Wittig *et al.* bereits 1961 beschrieben [205] und basiert auf dessen verspannter C \equiv C-Dreifachbindung. Cyclooctin findet in der organischen Chemie und der chemischen Biologie vielfältigen Einsatz [206,207]. Mette *et al.* haben die Adsorption von Cyclooctin auf Si(001) mit dem STM für unterschiedliche Adsorptionstemperaturen untersucht [16]. Dabei wurden für alle Temperaturen gleiche Adsorptionsverhältnisse beobachtet und es konnten wohl geordnete Strukturen bis zu einer maximalen Bedeckung von 0.57 ML auf der Si(001)-Oberfläche erzeugt werden. Molekularstrahlexperimente zur Temperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten konnten für Cyclooctin auf Si(001) nachweisen, dass es sich um einen direkten Adsorptionspfad handelt [17,208].

Der Nachweis für den direkten Adsorptionspfad des Cyclooctins ermöglichte weiterführende Experimente zur selektiven Adsorption von bifunktionalen Cyclooctinen. Die bereits angesprochene Chemoselektivität konnte auf Basis von Cyclooctinether und -ester von Mitarbeitern der Philipps-Universität Marburg in STM- und XPS-Experimenten, an denen ich während meiner Hospitanz in den Laboren der AG Höfer beteiligt war, nachgewiesen werden [17]. In Abbildung 5.2 sind beispielhaft XPS-Spektren der O 1s- und C 1s-Signale für die Adsorption von Cyclooctinether auf Si(001) bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen dargestellt. Es wurde beobachtet, dass die untersuchten Cyclooctinderivate im Endzustand immer mit der verspannten C \equiv C-Dreifachbindung an die Si(001)-Oberfläche anbinden. Die Selektivität basiert dabei auf dem direkten Reaktionskanal der verspannten Dreifachbindung, welcher gegenüber der Reaktion über einen Zwischenzustand immer bevorzugt ist. Die Cyclooctinderivate dienen dabei als Modellsysteme und waren nicht für die Anbindung weiterer organischer Moleküle vorgesehen.

Nach dem Nachweis der Chemoselektivität für unterschiedliche Cyclooctinderi-

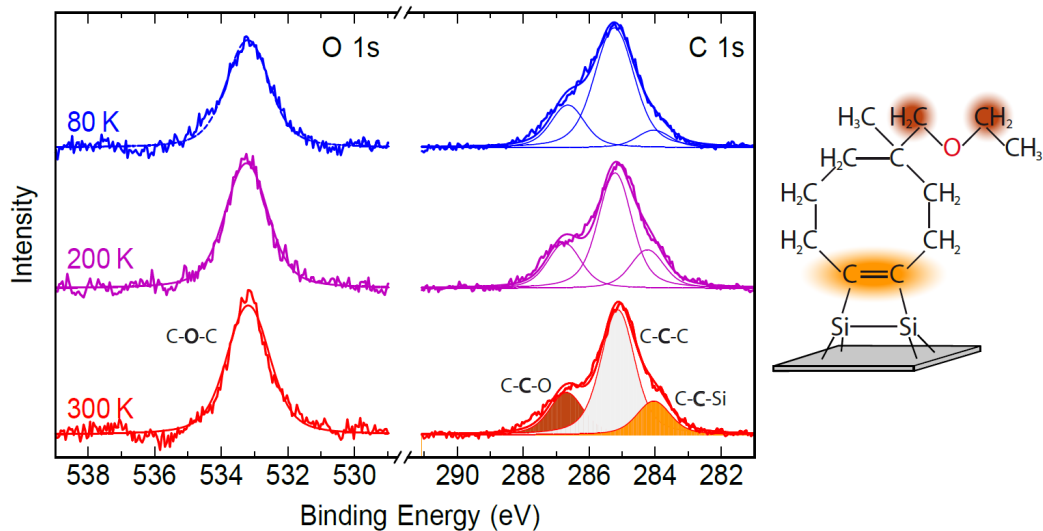


Abbildung 5.2: Links: XPS-Spektren der Adsorption einer Submonolage Cyclooctinether auf Si(001). Anhand der Bindungsenergien der O 1s- und C 1s-Signale sowie der relativen Intensitäten der zugeordneten Maxima, kann auf eine selektive Adsorption der Dreifachbindung und eine intakte Ether-Funktionalität geschlossen werden. Rechts: Struktur des an die Si(001)-Oberfläche gebundenen Moleküls mit farbiger Kennzeichnung der entsprechenden Intensitätsbeiträge. Abbildung aus Referenz [17].

vate ist der nächste Schritt die Adsorption eines Cyclooctinderivates, welches eine geeignete funktionelle Gruppe zur Anbindung weiterer organischer Moleküle aufweist. Mitarbeiter der AG Koert von der Philipps-Universität Marburg konnten für zwei unterschiedliche Ethinylcyclooctine in Kombination mit Bisaziden ein Multilagenwachstum in Lösung nachweisen, welches ebenfalls für das Lagenwachstum auf Halbleiteroberflächen geeignet ist [209]. Eines der untersuchten Ethinylcyclooctine ist das Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin (ECCO), welches im Gegensatz zu dem zweiten in Referenz [209] verwendeten Ethinylcyclooctin steifer ist und keine Stereoselektivität aufweist. Auf Grund dieser beiden Punkte ist es für die Adsorption auf Si(001) besser geeignet und wurde daher in dieser Arbeit verwendet.

Die Struktur des ECCO ist in Abbildung 5.3 über dem linken Reaktionspfeil dargestellt. Das Molekül soll mit der verspannten $C\equiv C$ -Dreifachbindung des Cyclooctin-Rings an die Si(001)-Oberfläche anbinden. Infolgedessen soll die lineare $C\equiv C$ -Dreifachbindung abgewandt von der Oberfläche in den Raum hineinragen und für die Anbindung weiterer Moleküle zur Verfügung stehen. In Abbildung 5.3 ist die beschriebene Anbindung dargestellt. Zudem ist in der Abbildung ein weiterer Reaktionsschritt gezeigt. Die Grundidee ist, als zweite Lage ein Bisazid-Molekül anzubinden, welches ähnlich dem Bisalkin, eine weitere funktionelle Gruppe aufweist, an die wiederum organische Moleküle angehängt werden

könnten. Somit wäre es möglich, gezielt dreidimensionale Strukturen kovalent gebundener, organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen zu wachsen. Als Adsorbat für die zweite Lage ist auf dem zweiten Reaktionspfeil in Abbildung 5.3 ein Azidobenzol dargestellt. Das Molekül soll als Modellsystem für die Anbindung an das ECCO dienen und kann ohne eine zweite Azid-Gruppe nicht zur Anbindung weiterer Moleküle verwendet werden.

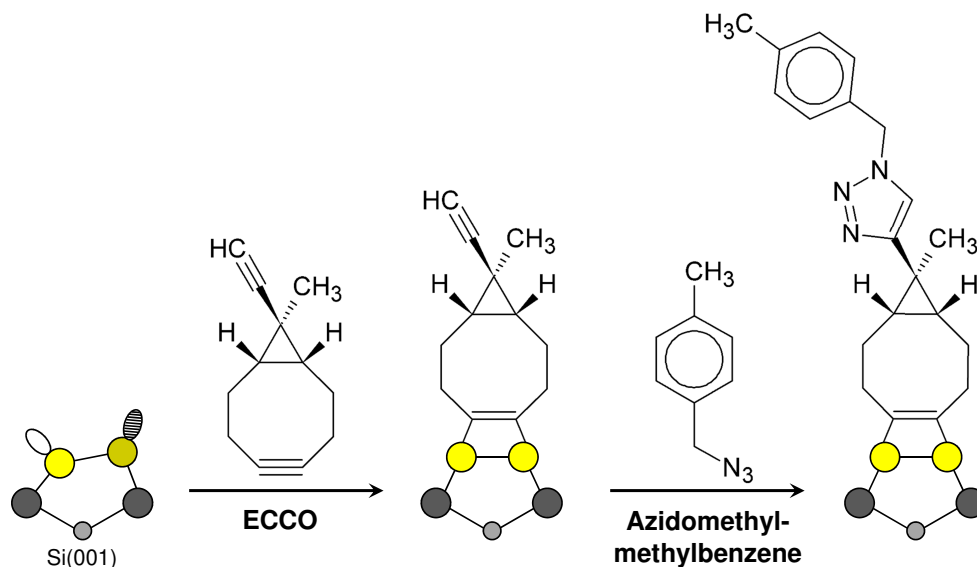


Abbildung 5.3: Konzept zum kontrollierten Wachstum kovalent gebundener, organischer Multilagen auf Si(001) unter Verwendung bifunktionaler Cyclooctine und einer Azid/Alkyl-Kopplungsreaktion.

5.2 ECCO auf Si(001)

Bevor jedoch das Wachstum von Multilagen durchgeführt und untersucht werden kann, ist es notwendig, die Adsorption des ECCO selbst zu untersuchen, insbesondere, ob die unverspannte C≡C-Dreifachbindung nach Anbindung des Moleküls noch intakt ist. Hierzu wurden XPS-Messungen nach der Adsorption von ECCO auf Si(001) für unterschiedliche Bedeckungen und Adsorptionstemperaturen durchgeführt. Bei 90 K wurde zunächst etwa die Hälfte der Sättigungsbedeckung θ_{sat} , die aus vorherigen Experimenten bekannt war, adsorbiert (Abbildung 5.4(a)). Anschließend wurde erneut die gleiche Dosierung durchgeführt (Abbildung 5.4(b)). Dabei war eine lineare Zunahme der integrierten Signalintensitäten zu beobachten. Die Vorbedeckung scheint die weitere Adsorption zur Vollbedeckung also nicht zu beeinflussen. Im Anschluss wurde die Probe für 60 min auf 300 K getempert und erneut bei 90 K das C 1s-Signal aufgenommen (Abbildung 5.4(c)).

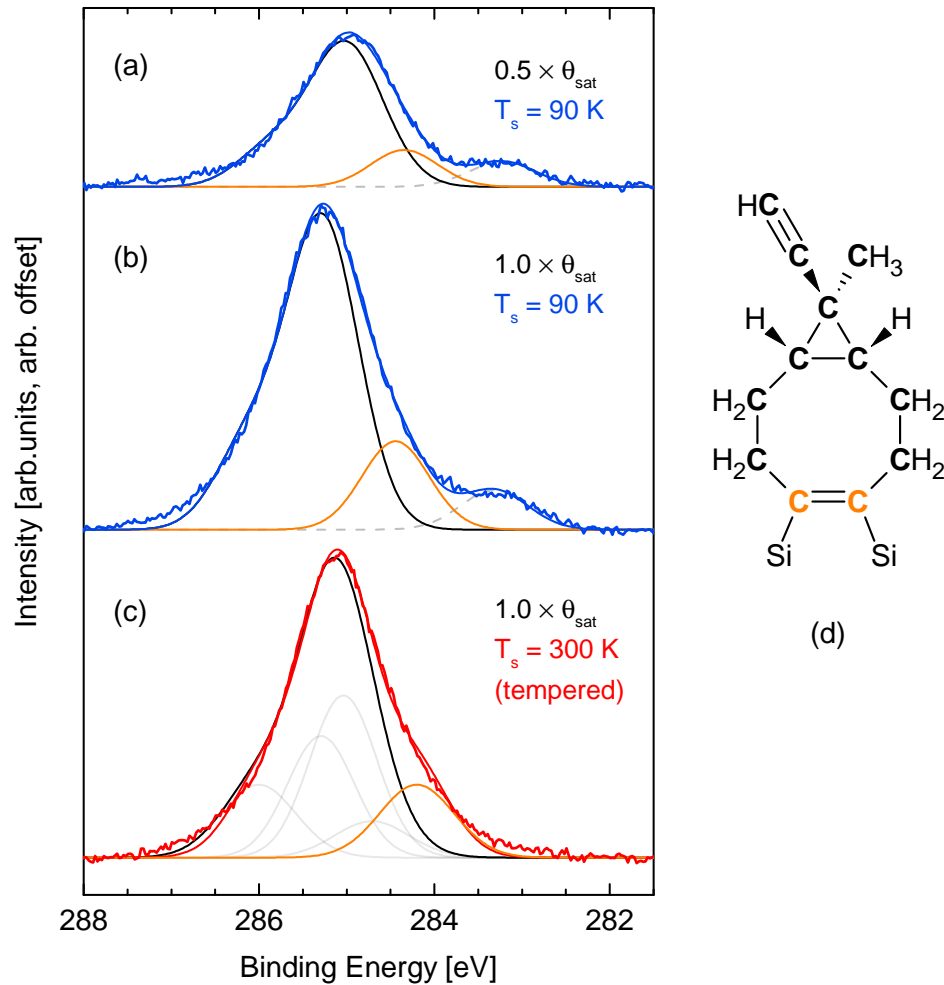


Abbildung 5.4: C 1s XPS-Spektren von ECCO auf Si(001) für unterschiedliche Bedeckungen und Oberflächentemperaturen (a)–(c). Struktur des auf Si(001) adsorbierten ECCO mit farbiger Zuordnung der jeweiligen Signalmaxima (d).

Sowohl für die Adsorption bei 90 K als auch nach dem Tempern auf 300 K sind für das C 1s-Signal jeweils ein ähnliches, breites Spektrum mit dem Hauptmaximum bei etwa 285 eV zu beobachten. Für die Spektren bei 90 K zeigt sich zudem bei etwa 283 eV ein Nebenmaximum. Alle Spektren wurden mit Voigt-Profilen mit Halbwertsbreiten (engl.: *Full Width at Half Maximum*; kurz: FWHM) von 0.8–1.5 eV angefitet. Die Flächenintensität und die Bindungsenergie wurden in den Fits als freie Parameter behandelt. Dadurch ergaben sich für das Hauptsignal je zwei Maxima bei 285.3 eV (FWHM = 1.2 eV) und 284.4 eV (FWHM = 0.9 eV), die in Abbildung 5.4 in schwarz bzw. orange dargestellt sind. Das bei 90 K beobachtete Nebenmaximum (FWHM = 0.9 eV) ist als hellgrau gestrichelte Linie gekennzeichnet.

In Tabelle 5.1 sind die relativen Intensitäten entsprechend der Bindungsenergieposition der jeweiligen Maxima aufgeführt. Die Intensitätsverhältnisse bleiben bei erhöhter Dosis und auch nach Tempern auf 300 K nahezu gleich, jeweils bei

etwa 5:1 für die Maxima bei 285 und 284 eV im Hauptmaximum. Das Nebenmaximum steigt nicht linear mit der Dosierung und verschwindet nach dem Tempern gänzlich, daher wird es einer Verunreinigung im Dosiersystem zugeschrieben. Wie bereits beschrieben, haben Reutzel *et al.* ebenfalls bifunktionale Cyclooctine mittels XPS untersucht [17]. Hier wurden den per [2+2]-Cycloaddition selektiv an die Si-Oberfläche angebondenen C-Atomen die Bindungsenergie 284.2 eV zugeordnet. Der Komponente bei etwa 284.4 eV, in Abbildung 5.4 orange dargestellt, kann somit ebenfalls die kovalente Si-C-Anbindung zugeordnet werden. Entsprechend der Werte, die in Tabelle 5.1 aufgeführt sind, liegt für alle Messungen ein Intensitätsverhältnis von etwa 5:1 zwischen der Hauptkomponente und der Komponente bei etwa 284 eV vor. Eine Anbindung über eine der C≡C-Dreifachbindungen des Moleküls würde in Bezug auf die Kohlenstoffatome einem Intensitätsverhältnis von 10:2 entsprechen. Dies deutet also darauf hin, dass nur eine der beiden C≡C-Dreifachbindungen kovalent an die Si-Oberfläche gebunden ist. Die mögliche Bindungssituation, wie sie in Abbildung 5.4(d) skizziert ist, wäre gut mit den beschriebenen Beobachtungen vereinbar. Zwei Kohlenstoffatome weisen eine kovalente Si-C-Bindung auf und liegen dementsprechend bei einer Bindungsenergie von etwa 284 eV. Das Hauptmaximum mit dem Äquivalent von zehn Kohlenstoffatomen liegt mit etwa 285 eV bei typischen Bindungsenergien für Kohlenstoffe, die weitere Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome in ihrer Umgebung aufweisen. Die um etwa 0.3 eV größere Halbwertsbreite des Hauptmaximums kann mit den unterschiedlichen Bindungssituationen der Kohlenstoffatome, die nicht an die Oberfläche gebunden sind erklärt werden. Der Unterschied der Elektronegativitäten von Kohlenstoff (2.55) und Wasserstoff (2.2) ist nicht sonderlich groß, kann dennoch zu einer Verbreiterung des Messsignals führen. Ein möglicher Ansatz für einzelne Beiträge ist in Abbildung 5.4(c) gezeigt. Hier sind vier hellgraue Maxima dargestellt, deren Summe dem schwarzen Hauptmaximum entspricht. Die Positionen der Bindungsenergien für die einzelnen Maxima weisen Abstände zwischen 0.2 und 0.7 eV auf und wären den C-Atomen mit keinem ($2\times$), einem

Tabelle 5.1: C 1s Bindungsenergien und relative Intensitäten für unterschiedliche Bedeckungen von ECCO auf Si(001) bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen.

binding energy E_B		≈ 285 eV	≈ 284 eV	≈ 283 eV
relative intensity	90 K low coverage	5.3	1.0	0.7
	90 K high coverage	4.6	1.0	0.4
	300 K high coverage (tempered)	4.6	1.0	/

(3×), zwei (4×) und drei H-Atomen (1×) zuzuordnen. Grundlegend wäre dies vorstellbar, allerdings sind Verschiebungen bis 286 eV allein mit fehlenden Wasserstoffatomen schwer zu erklären.

C 1s-Signale bei Energien von etwa 286 eV werden in der Literatur oft mit Sauerstoff- oder Stickstoffumgebungen in Verbindung gebracht, was für die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle nicht zutrifft. Dennoch muss die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass in den Messungen Beiträge durch Rückstände der Synthese zu beobachten sind. Unter anderem wird bei der Aufreinigung des ECCO Diethylether verwendet. Ein Beitrag dieses Restmoleküls konnte tatsächlich in anfänglichen Messungen beobachtet werden und der Diethylether wurde daraufhin durch mehrere Stunden unter aktivem Pumpen im Dosiersystem bestmöglich entfernt. Bestätigt wurde dies damit, dass das für den Diethylether typische C 1s-Signal bei 286.6 eV [122] nach einer Dosierung des ECCO nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Da bei den vorgestellten Messungen in dem gemessenen Temperaturbereich keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden konnte, spricht dies im Rahmen der XPS-Analyse für eine Adsorption mit sehr kleiner Barriere oder einem direkten Adsorptionspfad, wie er für die verspannte C≡C-Dreifachbindung bereits beschrieben wurde. Die unverspannte C≡C-Dreifachbindung des ECCO ist abgesehen von der sterischen Hinderung durch den organischen Ring dem einfachen Acetylen sehr ähnlich. Liu *et al.* haben für die Adsorption von Acetylen auf Si(001) einen Zwischenzustand und eine Konversionsbarriere von etwa 0.2 eV vorausgesagt [108]. Die Konversionsbarriere ist zwar nicht direkt auf das ECCO übertragbar, dennoch sollte dieser aktivierte Prozess, analog zu den Ergebnissen mit Cyclooctinether und Cyclooctinester, zu einer chemoselektiven Anbindung über die verspannte C≡C-Dreifachbindung führen.

Zusammenfassend kann sicher gesagt werden, dass nur eine der C≡C-Dreifachbindungen an die Si-Oberfläche anbindet, wobei mit der obigen Begründung die verspannte Dreifachbindung deutlich wahrscheinlicher erscheint.

Zur weiteren Analyse des ECCO sind Tieftemperatur-STM-Experimente in Vorbereitung, welche die Untersuchung der Adsorptionskonfigurationen ermöglichen sollen. Zudem könnte die intakte Dreifachbindung mit der Adsorption der bereits beschriebenen zweiten organischen Lage nachgewiesen werden. Dies könnte durch die Anbindung des in Abbildung 5.3 gezeigten Azid-Moleküls und geeignete Vorexperimente zur Adsorption des Azids direkt auf Si(001) geschehen.

6

Ioneninduzierte Prozesse auf wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberflächen

In diesem Kapitel soll die experimentelle Untersuchung zur Wechselwirkung von HCI und SHI mit Halbleiteroberflächen beschrieben werden. Dazu werden die Ergebnisse zu ioneninduzierten Prozessen auf H/Si(001) unter Verwendung der unterschiedlichen Ionenstrahlen vorgestellt und im Detail diskutiert.

Bei den HCI-Experimenten wurden vor und nach der Bestrahlung mit langsamen, hochgeladenen Xenon-Ionen STM-Bilder der H/Si(001)-Oberfläche aufgenommen, um die Effekte der Bestrahlung beobachten zu können. Es konnten Signaturen im Größenbereich weniger Nanometer beobachtet werden. Von den gemessenen Signaturen wurden Höhenprofile erstellt und vergleichbaren Ergebnissen aus der Literatur gegenübergestellt.

Für die SHI-Experimente mit schnellen Uran-Ionen wurden ebenfalls vor und nach der Bestrahlung STM-Bilder aufgenommen. Es konnten erstmals Wechselwirkungen von SHI mit Halbleiteroberflächen unter atomarer Auflösung untersucht werden. Dabei zeigten sich, wenn überhaupt, deutlich kleinere Signaturen als bei den HCI-Experimenten. Diese werden im entsprechenden Kapitel diskutiert und mit den Ergebnissen aus den HCI-Experimenten verglichen.

6.1 HCI auf H/Si(001)

In Abbildung 6.1 sind STM-Bilder ($U_t = -2\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) einer H/Si(001)-Oberfläche mit 3×1 -Rekonstruktion vor und nach der Bestrahlung mit Xe^{40+} -Ionen gezeigt. Vor der Bestrahlung weist die Oberfläche eine gut geordnete 3×1 -Rekonstruktion auf (Abbildung 6.1(a)). Die sehr geringe Anzahl an Defekten

oder Adsorbaten, welche sich in zusätzlichen dunklen oder hellen Signaturen äußern, zeigt die hohe Qualität der Oberfläche. Eine gute Oberflächenqualität ermöglicht es, die Effekte des Ionenbeschusses zweifelsfrei erkennen und beschreiben zu können. Nach Bestrahlung der Probe konnte außerhalb des bestrahlten Bereiches eine geringe Zunahme an hellen und dunklen Signaturen beobachtet werden (Abbildung 6.1(b)). Diese Zunahme ist eine Folge des schlechteren Vakuums bei den Schleusvorgängen und der Bestrahlung. Hierbei lagen Drücke von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar vor, im Gegensatz zur Präparation und Analyse mit $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Im bestrahlten Bereich der Probenoberfläche sind große, unge-

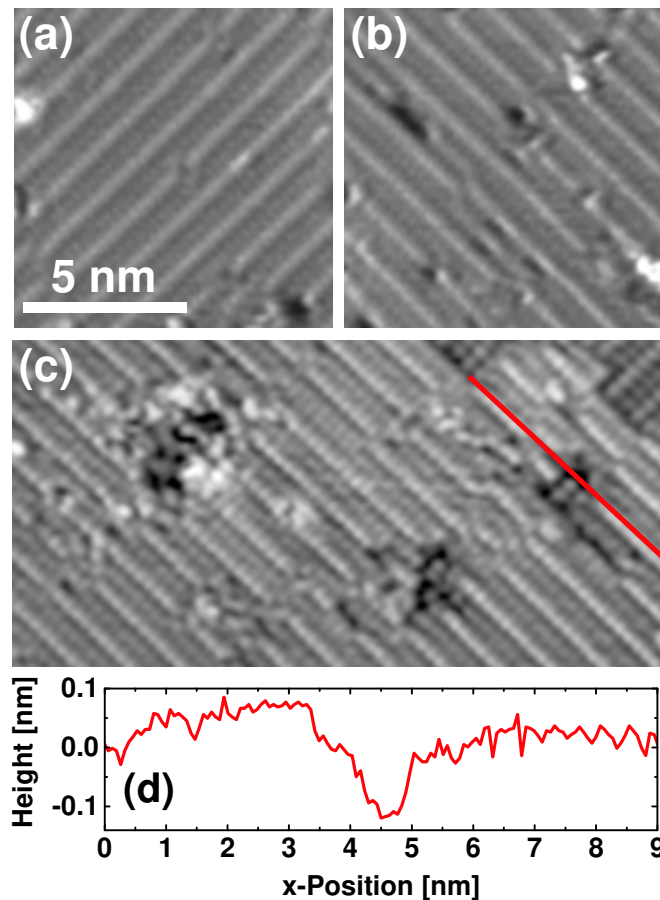


Abbildung 6.1: STM-Bilder ($U_t = -2$ V; $I_t = 0.5$ nA) einer wasserstoffbedeckten Si(001) 3×1 -Oberfläche vor und nach der Bestrahlung mit $^{129}\text{Xe}^{40+}$ -Ionen ($E_{\text{pot}} = 38.5$ keV; $E_{\text{kin}} = 225$ keV). (a) Vor der Bestrahlung sind auf der H/Si(001)-Oberfläche wenige kleine dunkle und helle Signaturen zu erkennen. (b) Nach der Bestrahlung ist am Rand der Probe, also außerhalb des bestrahlten Bereichs, eine geringe Zunahme an hellen und dunklen Signaturen zu beobachten. (c) Als Ergebnis der Bestrahlung mit Xe^{40+} -Ionen konnten im bestrahlten Bereich Signaturen, die sich über mehrere Dimerreihen erstrecken, beobachtet werden. An der Einschlagsstelle der Ionen entstehen Löcher und zum Rand des Loches ist Material aufgeschoben oder zumindest umgeordnet. Die durchgezogene rote Linie markiert den Verlauf des Linienprofils, welches in (d) gezeigt ist.

ordnete Aufwühlungen, die sich über mehrere Dimerreihen erstrecken, zu erkennen (Abbildung 6.1(c)). Die Einschlagsdichte, also Zahl der identifizierten Treffer pro Flächeneinheit, $\rho_E \simeq 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ stimmt gut mit der Fluenz der Bestrahlung $\Phi_i \simeq 3.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ überein, was die Interpretation als Strahlschaden durch den Xenon-Ionenbeschuss bestätigt. Im Einschlagszentrum scheint jedes Ion lokal großen Schaden anzurichten, wodurch Löcher in der Oberfläche entstehen. Beim Einschlag der Ionen wurde um das Zentrum der Signaturen Material bewegt und teilweise aufgeschoben, was im STM-Bild als ungeordneter Rand erscheint. Die durchgezogene rote Linie markiert den Verlauf eines Linienprofils, welches in Abbildung 6.1(d) gezeigt ist. Die gemessene Tiefe des Linienprofils beträgt etwa 0.2 nm, ist jedoch durch die Scangeschwindigkeit während der Rastertunnelmikroskopie begrenzt und in Wirklichkeit vermutlich tiefer.

Für den Bildausschnitt in Abbildung 6.1 sind insgesamt vier Treffer zu verzeichnen, zwei einzelne rechts und ein doppelter Treffer im linken Teil des Bildes. Insgesamt konnten 30 Einschläge mittels STM nachgewiesen werden. Indem die beobachteten Signaturen als kreisrund angenommen und Kreisprofile über jede Signatur gelegt wurden, konnten die Durchmesser grafisch ausgemessen werden. Abbildung 6.2 zeigt die gemessenen Durchmesser der dokumentierten Einschläge. Die beobachteten Löcher weisen im Mittel einen Durchmesser von etwa 1.9 nm auf. Wird auch der ungeordnete Randbereich hinzugezählt, liegt der Durchmesser bei etwa 2.6 nm.

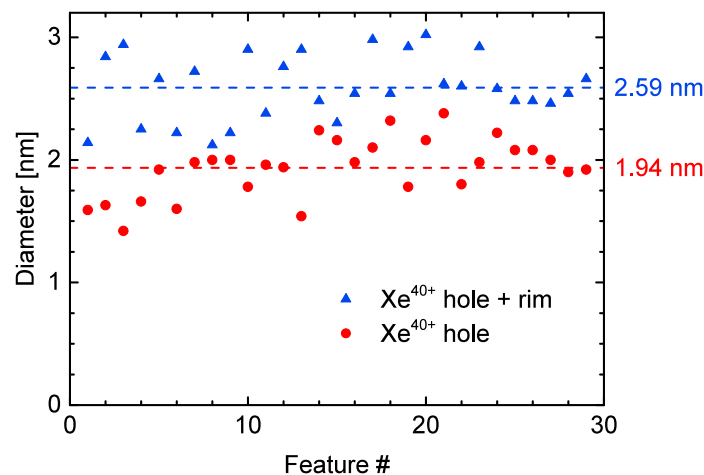


Abbildung 6.2: Gemessene Signaturgrößen der reinen Löcher (rote Kreise) und der Löcher inkl. Randbereiche (blaue Dreiecke) auf H/Si(001) nach Beschuss mit Xe⁴⁰⁺-Ionen. Im Mittel wurde für die Löcher ein Durchmesser von etwa 1.9 nm (rot gestrichelt) und für die Löcher inkl. deren Randbereiche 2.6 nm (blau gestrichelt) bestimmt.

In Abbildung 6.3 sind STM-Bilder zu den Experimenten mit Xe^{45+} -Ionen gezeigt. Die Abbildung ist genauso aufgebaut wie Abbildung 6.1 und die STM-Bilder sind bei den gleichen Tunnelparametern ($U_t = -2 \text{ V}$; $I_t = 0.5 \text{ nA}$) aufgenommen worden. Die unbestrahlte H/Si(001)-Oberfläche weist für diese Probe eine 2×1 -Rekonstruktion auf (Abbildung 6.3(a)). Auch hier sind nur wenige Defekte bzw. Adsorbate zu erkennen. Nach der Bestrahlung ist ein vergleichbarer Effekt wie bei der Bestrahlung der Xe^{40+} -Ionen zu beobachten (Abbildungen 6.3(b) und (c)). Die Oberfläche außerhalb des bestrahlten Bereichs weist hinzugekommene helle Signaturen auf, welche auch hier dem schlechteren Vakuum während des Schleusens und der Bestrahlung zugeschrieben werden. Im bestrahlten Bereich sind nach der

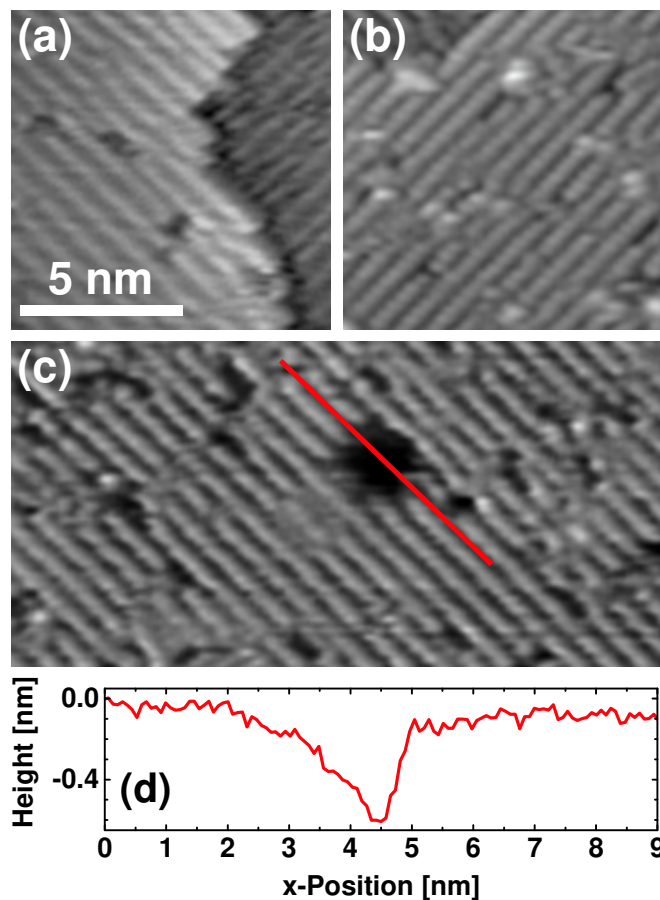


Abbildung 6.3: STM-Bilder ($U_t = -2 \text{ V}$; $I_t = 0.5 \text{ nA}$) einer wasserstoffbedeckten Si(001) 2×1 -Oberfläche vor und nach der Bestrahlung mit $^{129}\text{Xe}^{45+}$ -Ionen ($E_{\text{pot}} = 58.8 \text{ keV}$; $E_{\text{kin}} = 225 \text{ keV}$). (a) Vor der Bestrahlung ist auf der H/Si(001)-Oberfläche eine sehr geringe Anzahl an kleinen dunklen Stellen zu erkennen. (b) Nach der Bestrahlung ist am Rand der Probe, also außerhalb des bestrahlten Bereichs, eine geringe Zunahme an hellen und dunklen Signaturen zu beobachten. (c) Krater-ähnliche Löcher können als Ergebnis der Bestrahlung mit Xe^{45+} -Ionen beobachtet werden. Die durchgezogene rote Linie markiert den Verlauf des Liniensprofils, welches in (d) gezeigt ist.

Bestrahlung mit Xe^{45+} -Ionen sehr deutliche Einschläge auf der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 6.3(c)). Die Einschlagsdichte $\rho_E \simeq 0.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ stimmt auch für dieses Strahlexperiment gut mit der Fluenz der Bestrahlung $\Phi_i \simeq 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ überein. Die durchgezogene rote Linie markiert wieder den Verlauf eines Linienprofils, welches in Abbildung 6.3(d) gezeigt ist. Trotz der Begrenzung durch die Scangeschwindigkeit der STM-Messung konnte eine Tiefe von etwa 0.5 nm bestimmt werden. Das Loch reicht mehrere Si-Atomlagen in den Festkörper hinein und ist damit deutlich tiefer als bei den Signaturen nach der Bestrahlung mit Xe^{40+} -Ionen. Dies ist mit der größeren potentiellen Energie der höher geladenen Xenon-Ionen vereinbar.

Insgesamt konnten auch für das Experiment mit Xe^{45+} -Ionen 30 Einschläge nachgewiesen werden. Es wurden mit dem gleichen Verfahren wie für die Experimente mit Xe^{40+} -Ionen beschrieben die Durchmesser der beobachteten Signaturen bestimmt. Abbildung 6.4 zeigt die gemessenen Durchmesser der dokumentierten Einschläge. Die zu beobachtenden Löcher in Folge dieser Bestrahlung sind etwas breiter, im Mittel 2.3 nm, und weisen keinen ungeordneten Randbereich auf. Hier scheinen die Xe^{45+} -Ionen, die ungefähr doppelt so viel Energie deponieren, das Material beim Einschlag komplett zu desorbieren.

Ein zu dem in dieser Arbeit durchgeführten Experiment vergleichbares HCl-Experiment wurde von Tona *et al.* vorgestellt [210–212]. Hier wurde Si(111) mit Iod-Ionen unterschiedlicher Ladungszustände (I^{q+} mit $q = 30\text{--}50$) bestrahlt. Die Ionen wiesen kinetische Energien von $3 \text{ keV} \times q$ und potentielle Energien im Bereich von 16–100 keV auf. Mit steigender potentieller Energie der Ionen wurden

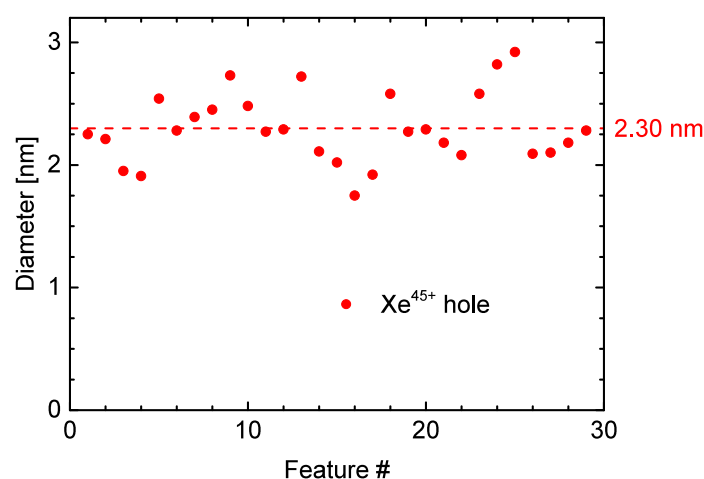


Abbildung 6.4: Gemessene Signaturgrößen auf H/Si(001) nach Beschuss mit Xe^{45+} -Ionen. Im Mittel wurde für die Löcher ein Durchmesser von etwa 2.3 nm bestimmt (rot gestrichelt).

größere Krater beobachtet. Diese wiesen Durchmesser zwischen 1.5 und 2.6 nm und Tiefen bis zu 0.35 nm auf. Diese Werte stimmen gut mit den hier vorgestellten Daten, d.h. Durchmesser zwischen 1.9 und 2.6 nm und Tiefen bis zu 0.5 nm, überein. Die Auswirkungen der Ionenbestrahlung scheinen also nicht von der Wasserstoffterminierung oder der Substratorientierung beeinflusst zu werden.

6.2 SHI auf H/Si(001)

Der Ablauf der Strahlexperimente mit SHI am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung wurde bereits in Kapitel 3.4.2 beschrieben. Hier sollen nun die Ergebnisse der zugehörigen STM-Messungen vorgestellt werden.

Abbildung 6.5(a) zeigt ein STM-Bild ($U_t = -2\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) einer wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche mit 3×1 -Rekonstruktion. Zu sehen ist die Oberfläche vor der Bestrahlung. Diese weist einige helle und dunkle Signaturen auf, welche während der Präparation durch Defekte in der Oberfläche, adsorbierte Restgasmoleküle oder unbesetzte dangling bonds entstanden sind. Die Qualität der Oberfläche war durch die zeitliche Einschränkung während der Strahlzeit nicht optimal, konnte aber durch hinreichend große Statistik kompensiert werden.

Um die Effekte der Bestrahlung mit $^{238}\text{U}^{28+}$ -Ionen mit 4.7 MeV/u aufzuzeigen, sind in Abbildungen 6.5(b) und (c) STM-Bilder jeweils nach einer Bestrahlung mit der niedrigsten Fluenz ($0.2 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$) und der höchsten Fluenz ($5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$) der experimentellen Serie gezeigt. Bei dem Experiment mit der höchsten Fluenz wies die Probe eine 2×1 -Rekonstruktion auf. Auch nach den Bestrahlungen sind die wohl definierten Rekonstruktionen der Oberflächen noch intakt und gut abzubilden.

Für die niedrige Fluenz ist mit bloßem Auge kaum ein Unterschied zur unbestrahlten Probe zu erkennen. Es zeigt sich jedoch bei der statistischen Betrachtung der Bilder vor und nach der Bestrahlung mit über 750 ausgezählten Signaturen, dass eine Zunahme an hellen Signaturen zu beobachten ist. Die Zunahme liegt bei 60 % der ursprünglich vorhandenen Zahl an Signaturen. Deutlicher sichtbar ist der Effekt für die höchste Fluenz in Abbildung 6.5(c). Für diese Bestrahlung ist die Zunahme an hellen Signaturen mit 220 % gegenüber der ursprünglichen Zahl auf der unbestrahlten Oberfläche signifikant. Ausgezählt wurden hier erneut mehrere Bildpaare vor und nach der Bestrahlung mit insgesamt 2000 einzelnen Signaturen. Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, wurden bei jeder Bestrahlung auch Referenzproben analysiert. Für alle Referenzproben blieb auch nach Transport und Bestrahlung der eigentlichen Proben die Qualität der Oberfläche erhalten. Daher sind die beschriebenen Beobachtungen in jedem Fall ein direkter oder in-

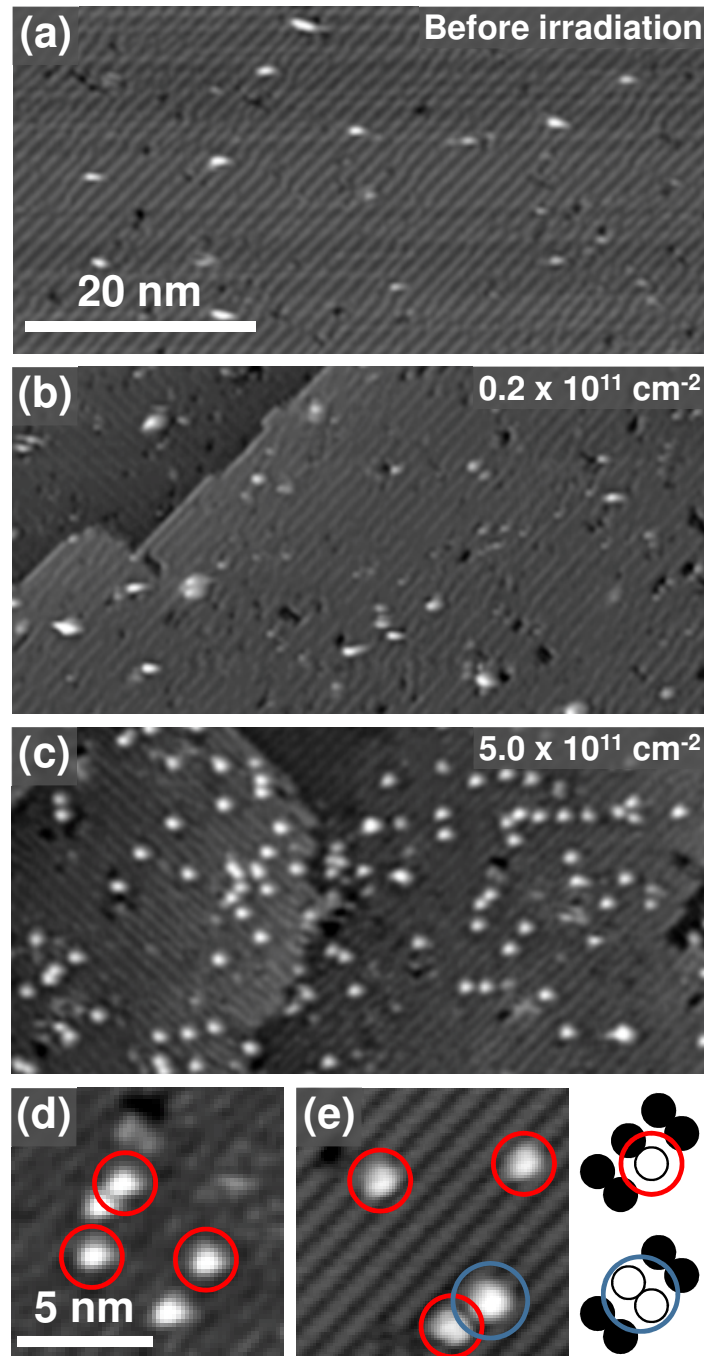


Abbildung 6.5: STM-Bilder ($U_t = -2\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) von wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberflächen vor und nach der Bestrahlung mit $^{238}\text{U}^{28+}$ -Ionen (4.7 MeV/u) bei unterschiedlichen Fluenzen. (a) Vor der Bestrahlung zeigt die H/Si(001)-Oberfläche mit 3×1 -Rekonstruktion wenige helle und dunkle Signaturen. (b) Die Probenoberfläche nach der Bestrahlung mit der geringsten Fluenz ($0.2 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$). (c) H/Si(001) 2×1 -Oberfläche nach der Bestrahlung mit der höchsten Fluenz ($5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$). Eine signifikante Zunahme an hellen Signaturen ist zu beobachten. (d) Ein vergrößerter Ausschnitt von (c) zeigt deutlicher die Größenordnung der hinzugekommenen Signaturen im Vergleich zu Signaturen nach thermischer Desorption auf H/Si(001) (e) [213].

direkter Effekt der Ionenbestrahlung. Abbildung 6.5(d) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 6.5(c) und soll die Größenordnung der zu beobachteten Signaturen aufzeigen. Zur besseren Einordnung der Größenordnung ist in Abbildung 6.5(e) eine H/Si(001)-Oberfläche nach thermischer Desorption gezeigt. Die durch thermische Desorption erzeugten einzelnen und nicht reagierten gepaarten dangling bonds führen zu Signaturen vergleichbarer Größenordnung [213].

Ob ein direkter Zusammenhang zwischen der Zunahme an Signaturen und dem Ionenbeschuss besteht, soll im Folgenden geklärt werden. Für alle Fluenzen wurde die Zunahme an Signaturen pro Fläche ermittelt und ist in Abbildung 6.6 in Abhängigkeit der Fluenz aufgetragen. Hier stellt die rote, durchgezogene Linie den Verlauf dar, der einem linearen Zusammenhang zwischen neu auftretenden Signaturen und der Fluenz entspricht, insofern jedes eintreffende Ion jeweils eine neue Signatur erzeugt hätte. Die tatsächlichen Zahlen zeigen jedoch für alle drei Fluenzen eine deutlich höhere Zunahme an Signaturen pro Fläche, was die Frage aufwirft, ob bei einem Ioneneinschlag mehrere Signaturen erzeugt werden oder ob es sich um eine indirekte Folge des Ionenbeschusses handelt. Deshalb soll im Folgenden die Verteilung der erzeugten Signaturen untersucht werden.

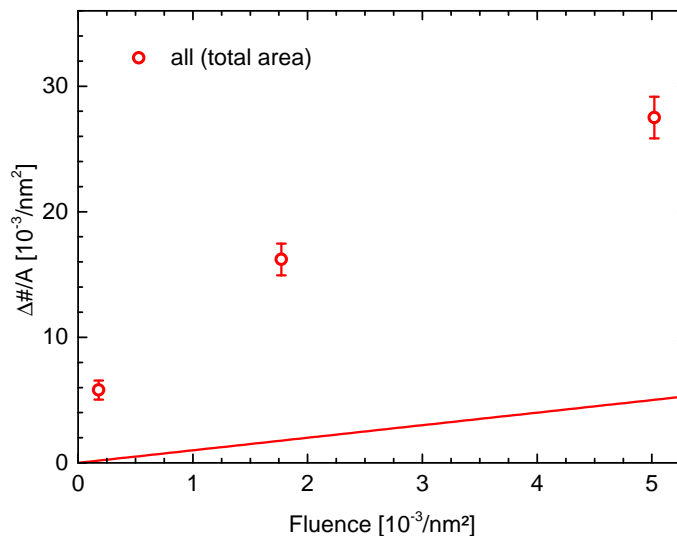


Abbildung 6.6: Zunahme der ausgezählten Signaturen pro Fläche in Abhängigkeit der Fluenz. Die durchgezogene rote Linie entspricht einem linearen Zusammenhang zwischen hinzukommenden Signaturen und der Fluenz bei einer angenommenen Effizienz von 1.

Verteilung der erzeugten Signaturen

Bei einer Effizienz größer als 1 für die Erzeugung der beobachteten Signaturen durch einzelne Ionen wären Häufungen einzelner Signaturen um die Position des

Ioneneinschlags herum zu erwarten. Solche Häufungen einzelner Signaturen, die mit bloßem Auge eventuell nicht ersichtlich wären, könnten Aufschluss über die Effekte der SHI-Bestrahlung und die Wechselwirkung mit der Halbleiteroberfläche geben. Deshalb ist zu klären, ob die auftretenden Signaturen rein statistisch verteilt sind oder eine Korrelation zwischen den Signaturen besteht. Dazu wurden zunächst Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, in denen auf einer perfekt geordneten H/Si(001) 2×1 -Oberfläche rein statistisch Wasserstoffatome desorbieren. Simuliert wurde die gleiche Bedeckung an hellen Signaturen, wie sie im Experiment beobachtet wurde. In Abbildung 6.7 ist beispielhaft ein Bild der größten Fluenz einem Durchlauf der Monte-Carlo-Simulation gegenübergestellt. Der Kontrast des STM-Bilds wurde zur Verdeutlichung der hellen Signaturen erhöht. Mit dem bloßen Auge erscheinen beide Fälle als sehr ähnlich. Für eine genaue Be-

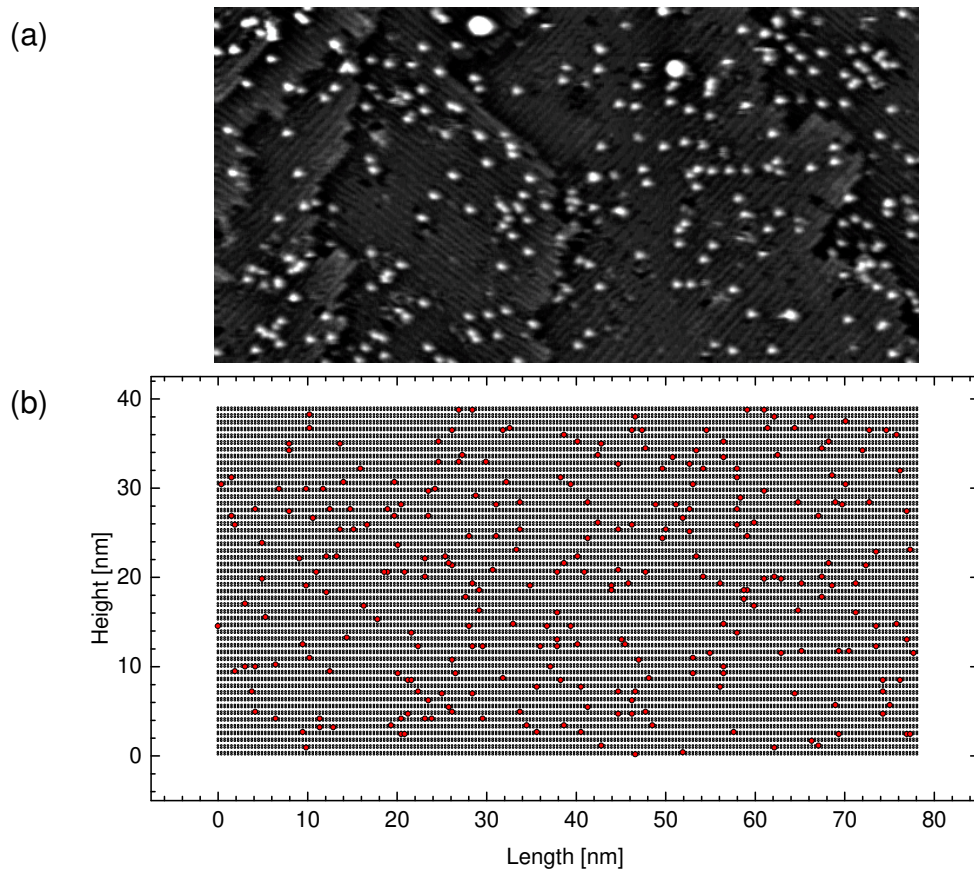


Abbildung 6.7: **(a)** STM-Bild ($U_t = -2\text{ V}$; $I_t = 0.5\text{ nA}$) von einer wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche nach der Bestrahlung mit $^{238}\text{U}^{28+}$ -Ionen (4.7 MeV/u ; $5.0 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$). Für den besseren Vergleich zur Simulation wurde der Kontrast in dem STM-Bild erhöht, um die erzeugten Signaturen hervorzuheben. **(b)** Ein beispielhafter Durchlauf der Monte-Carlo-Simulation nach rein statistischer H-Desorption. Das Grundgitter der Simulation stellt eine H/Si(001)-Oberfläche mit 2×1 -Rekonstruktion dar. Desorbierte Wasserstoffe sind als rote Kreise dargestellt.

trachtung wurden für alle Signaturen im STM-Bild der jeweilige Abstand zum nächsten Nachbarn bestimmt, ebenso im Fall der Simulation. In der Simulation wurden direkt aneinander liegende Nachbarn bei der Abstandsbestimmung nicht berücksichtigt, da diese in den STM-Bildern als eine einzelne Signatur erscheinen und daher nicht zu unterscheiden sind. Die Häufigkeitsverteilung der so bestimmten Abstände sowohl für die Messdaten der Strahlzeit (^{238}U ; 4.7 MeV/u) wie auch für die Simulation ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Die dargestellten Simulationsdaten basieren auf 1000 gemittelten Durchläufen für eine Fläche von 3000 nm^2 entsprechend dem gezeigten Beispiel der höchsten Fluenz ($5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$). Beide Datensätze zeigen ein Hauptmaximum bei 1.5 nm und ausgehend davon rechts und links jeweils ein Nebenmaximum im Abstand von 0.8 nm. Zur Erklärung der Häufungen bei diesen Abständen können die Atomabstände der H/Si(001) 2×1 -Oberfläche betrachtet werden. Der Abstand zweier Wasserstoffatome auf einem Dimer liegt bei 0.24 nm, für Wasserstoffe auf zwei benachbarten Dimeren bei 0.38 nm und von einer Dimerreihe zur nächsten bei 0.52 nm bzw. 0.76 nm [214]. Wie bereits erklärt, konnte der Abstand auf einem Dimer von 0.38 nm in den STM-Bildern nicht unterschieden werden und wurde in der Simulation ebenfalls nicht berücksichtigt. Der nächst größere Abstand für desorbierte Wasserstoffatome wäre somit der doppelte Dimerabstand bzw. der Reihenabstand, welche beide

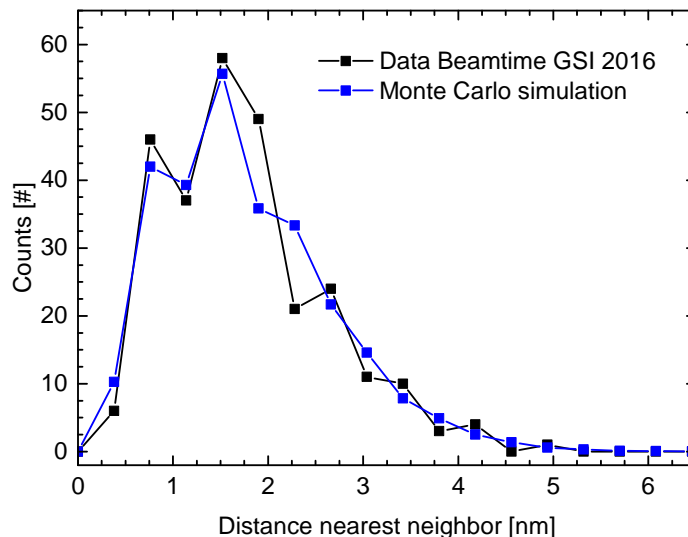


Abbildung 6.8: Häufigkeitsverteilung des Abstands einzelner Signaturen zum nächsten Nachbarn im Vergleich der Strahlzeitdaten (^{238}U ; 4.7 MeV/u) und der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation nach 1000 gemittelten Durchläufen für eine Fläche von 3000 nm^2 am Beispiel der höchsten Fluenz ($5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$). Beide Datensätze zeigen ein Hauptmaximum bei 1.5 nm und ausgehend davon rechts und links jeweils ein Nebenmaximum im Abstand von 0.8 nm.

0.76 nm betragen. Damit kann das erste Maximum bei 0.8 nm erklärt werden. Die beiden Maxima bei 1.5 nm und 2.5 nm liegen bei zweifachem bzw. ungefähr dreifachem Abstand der Dimerreihen.

Die Übereinstimmung der Messdaten mit den Daten der Simulation ist sehr gut, was auf eine rein statistische Verteilung der ioneninduzierten Signaturen schließen lässt. Da durch die Simulationsergebnisse keine Häufungen gefunden werden konnten, können nicht alle Signaturen als direkte Folge des Ionenbeschusses angesehen werden. Daher ist es notwendig, die Signaturen selbst auf Unterschiede zu untersuchen, da auch die Möglichkeit besteht, dass neben den Effekten durch den Ionenbeschuss weitere Sekundäreffekte auftraten, die zusätzliche Signaturen erzeugt haben, und diese sich von den Signaturen der Primäreffekte unterscheiden.

Prüfung auf Unterschiede in den Signaturen

Um die beobachteten Signaturen auf Unterschiede zu überprüfen, wurden in ausgewählten Bildern Linienprofile von allen hellen Signaturen, jeweils entlang der Dimerreihe, erstellt. In Abbildung 6.9(a) ist dies beispielhaft für eine Terrasse aus Abbildung 6.5(c) gezeigt. Die folgenden Graphen beziehen sich ebenfalls immer auf die Auswertung von Abbildung 6.5(c). Für alle Signaturen wurden nach Abzug des Untergrundes die FWHM bestimmt.

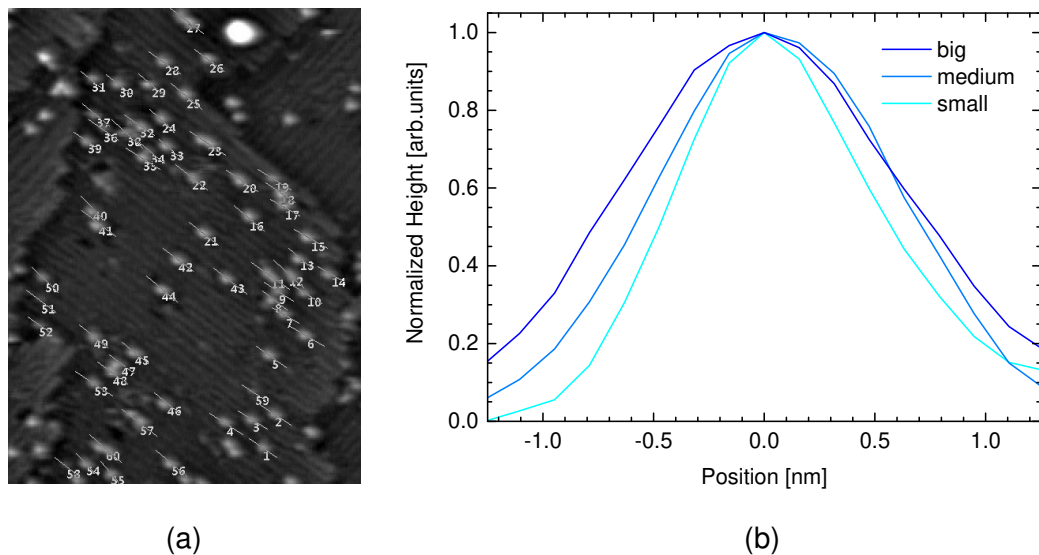


Abbildung 6.9: (a) STM-Bild mit Markierung der ausgemessenen Linienprofile. (b) ausgewählte Höhenprofile zur Einteilung nach Größe in drei unterschiedliche Gruppen am Beispiel eines STM-Bildes nach Bestrahlung mit der größten Fluenz. Darstellung von schmal nach breit in dunkler werdenden Blautönen. Die bestimmten mittleren Halbwertsbreiten sind: small \approx 1.1 nm; medium \approx 1.3 nm; big \approx 1.5 nm.

In Abbildung 6.10 sind die Häufigkeiten der Signaturen pro Fläche in Abhängigkeit der ermittelten Halbwertsbreiten in 0.1-nm-Schritten aufgetragen. Hier ist eine Verteilung in drei Gruppen mit unterschiedlichen Signaturbreiten zu erkennen. Die Verteilung wurde mit drei überlappenden Gauß-Profilen angefitet, das jeweilige Integral und somit der prozentuale Anteil an der Gesamtzahl an Signaturen für das entsprechende STM-Bild konnte daraus bestimmt werden. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Halbwertsbreiten ist in Abbildung 6.9(b) für jede Gruppe ein ausgewähltes Linienprofil dargestellt. Das beschriebene Verfahren wurde auch auf die STM-Bilder vor der Bestrahlung angewendet und das Resultat ist in Abbildung 6.11 zu sehen. Hierbei ist die unterschiedliche Skalierung in den Abbildungen 6.10 und 6.11 zu beachten. Es wurden deutlich weniger Signaturen gezählt, aber auch hier können drei Gruppen unterschieden werden. Im Folgenden werden die Gruppen in beiden Fällen als die gleichen angenommen. Die zu beobachtende Verschiebung der Maxima zu kleineren Halbwertsbreiten kann dabei zum einen durch einen Drift während der STM-Messungen erklärt werden. Der Drift bewirkt in einer bestimmten Richtung abweichende Längen in den dargestellten Signaturen, wodurch diese kleiner erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Auch können unterschiedliche Spitzeneigenschaften zu unterschiedlichen Breiten beitragen. Es ist jedoch wichtig anzumerken, dass die geringe Zahl an Signaturen vor der Bestrahlung, die Verteilung nach der Bestrahlung nur unwesentlich beeinflusst. Die entsprechenden Gruppen vor und nach der Bestrahlung müssen

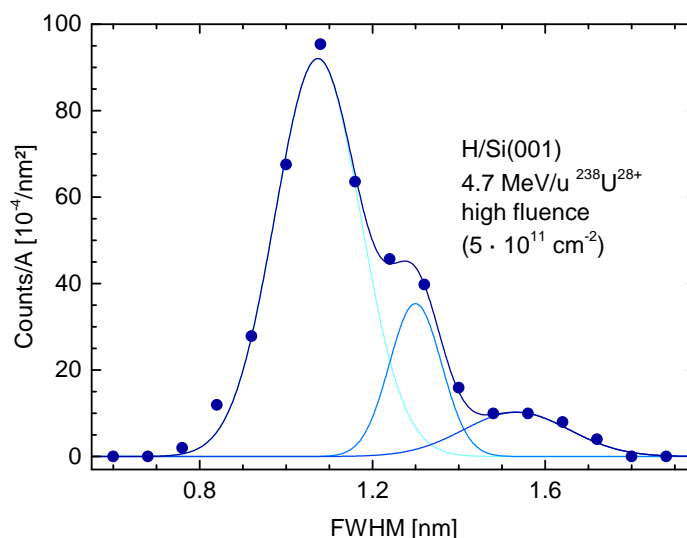


Abbildung 6.10: Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen nach der Bestrahlung mit der größten Fluenz. Drei deutliche Maxima sind zu erkennen. Ein Fit mittels drei Gaußverteilungen und deren Summe sind in dunkler werdenden Blautönen dargestellt.

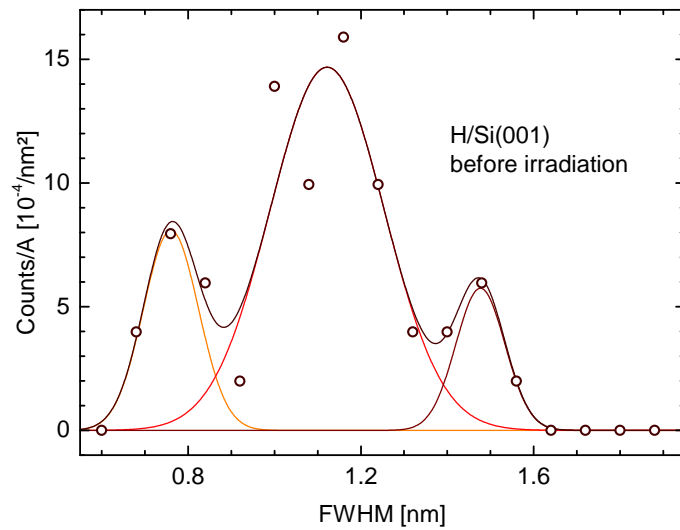


Abbildung 6.11: Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor der Bestrahlung mit der größten Fluenz. Drei deutliche Maxima sind zu erkennen. Ein Fit mittels drei Gauß-Verteilungen und deren Summe sind in dunkler werdenden Brauntönen dargestellt. Es ist die unterschiedliche Skalierung im Vergleich zu Abbildung 6.10 zu beachten.

also nicht unbedingt identisch sein. Unter der Annahme, dass die Gruppen einander entsprechen, wurde die Differenz und damit die Zunahme an Signaturen für die jeweilige Signaturgröße ermittelt. Auftragungen der Häufigkeiten für die einzelnen Fluenzen sind in Abbildungen B.1–B.3 in Anhang B aufgeführt.

Wird die beschriebene Vorgehensweise auf alle STM-Bilder aller Fluenzen, jeweils vor und nach der Bestrahlung, angewendet, kann die in Abbildung 6.12 gezeigte Auftragung erstellt werden, in der jeweils die Zunahme an Signaturen für jede Größe in Abhängigkeit der Fluenz aufgetragen ist. In schwarz sind die bekannten Daten aus Abbildung 6.6 für die Summe aller Signaturen zu sehen. Die einzelnen Gruppen der Signaturgrößen sind in unterschiedlichen Blautönen dargestellt. Die durchgezogene blaue Linie entspricht auch hier der linearen Abhängigkeit der Zunahme an Signaturen von der Fluenz bei angenommener Effizienz von 1.

Die Gruppe „big“ in dunklem blau zeigt hier einen nahezu linearen Verlauf bei Effizienz 1, wodurch die Annahme begründet wäre, dass eintreffende Ionen, wenn überhaupt, beim Einschlag Signaturen der größten Gruppe erzeugen. Die mittlere Gruppe zeigt keinen stetigen Anstieg, weshalb diese Signaturen zum Großteil gar nicht mit der Ionenbestrahlung in Zusammenhang steht. Den größten Anteil tragen die kleinsten gemessenen Signaturen bei, die ebenfalls nicht primär ionen-induzierten Phänomenen zuzuordnen sind, da deren Zahl zu groß ist und, wie im Abschnitt zur Verteilung der erzeugten Signaturen beschrieben wurde, keine

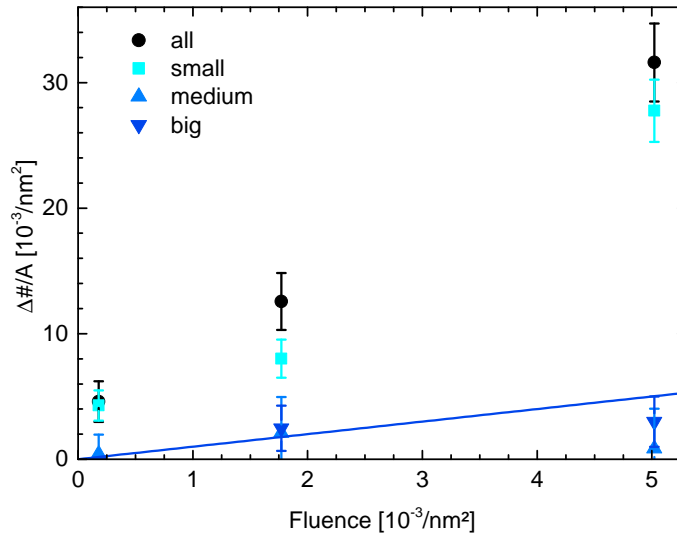


Abbildung 6.12: Zunahme der Signaturen pro Fläche der drei unterschiedlichen Größen-Gruppen (Blautöne) und aller gezählten Signaturen (schwarz) in Abhängigkeit der Fluenz. Mittlere Signatur-Halbwertsbreiten der unterschiedlichen Größen-Gruppen: small ≈ 1.1 nm; medium ≈ 1.3 nm; big ≈ 1.5 nm. Die durchgezogene blaue Linie entspricht einem linearen Zusammenhang zwischen hinzukommenden Signaturen und der Fluenz mit Effizienz 1.

Häufung dieser Signaturen vorliegt.

Den kleinsten im Experiment beobachteten Signaturen sind deshalb Sekundäreffekte der Ionenbestrahlung zuzuordnen. Es ist z. B. vorstellbar, dass der Ionenstrahl, welcher neben der Probe auch die anliegende Keramikisolierung traf, diese dabei teilweise abgesputtert hat und die Sputter-Produkte anschließend auf der Probenoberfläche deponiert wurden. Die Keramik des Probenhalters besteht aus Al_2O_3 , für das in der Literatur eine minimale stopping power zur Generierung von ion tracks von 10 keV/nm angegeben wird [215]. Durch die hier verwendeten Uran-Ionen mit einer stopping power von 27 keV/nm ist es also durchaus möglich, dass Material von der Oberfläche der Keramik abgetragen wurde.

Das mögliche Aufheizen der Si-Proben durch den Ionenbeschuss während der Bestrahlung soll ebenfalls berücksichtigt und kurz beschrieben werden. Um die Größenordnung der eingetragenen Leistung während des Ionenbeschusses einordnen zu können, soll diese mit der Leistung des thermischen Heizens zur Präparation der Si-Proben verglichen werden: Unter der Annahme eines konstanten Ionenflusses, welcher während der SHI-Experimente auf etwa $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestimmt wurde, und einer bestrahlten Fläche von 0.05 cm^2 , entspricht dies $5 \cdot 10^6$ an auftreffenden Ionen pro Sekunde. Die kinetische Energie eines Uran-Ions mit der Masse $m = 238 \text{ u}$, bei 4.7 MeV/u , entspricht $1.1 \cdot 10^8 \text{ eV}$ bzw. $1.8 \cdot 10^{-10} \text{ J}$. Es wur-

de also eine Heizleistung von etwa $9 \cdot 10^{-4}$ J/s, was knapp 1 mW entspricht, in die Probe eingetragen. Um die Si-Probe in Eigenleitung zu halten, ist eine Leistung von etwa 1.5 W notwendig. Die Temperatur der Si-Probe in Eigenleitung reicht aus, um den Wasserstoff einer H/Si-Probe komplett zu desorbieren. Die eingetragene Leistung durch den Ionenbeschuss ist nach der obigen Abschätzung also über drei Größenordnungen kleiner als die Leistung beim thermischen Heizen der Probe. Daher ist es unwahrscheinlich, dass sich die Proben bei der Bestrahlung ausreichend aufgeheizt haben, um einen sichtbaren Effekt zu erzeugen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass, wenn überhaupt, nur sehr lokal begrenzte Signaturen durch den Beschuss mit SHI auf H/Si(001) beobachtet werden konnten. Werden diese desorbiertem Wasserstoff zugeordnet, ergibt sich eine Größe von 1–2 desorbierten Wasserstoffatomen pro Einschlag eines Uran-Ions.

6.3 Vergleichende Diskussion: HCI – SHI

Für viele unterschiedliche Materialien wurden die Wechselwirkungen mit SHI und HCI untersucht [21, 154–164, 216–218]. AFM-Messungen auf $\text{CaF}_2(111)$ nach der Bestrahlung mit SHI, in diesem Fall ^{136}Xe mit einer kinetischen Energie von 870 MeV, konnten die Ausbildung von einzelnen Hügeln auf einer Nanometerskala zeigen [154]. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Bestrahlung mit HCI, hier Xe^{33+} ; $E_{\text{kin}} = 64$ keV; $E_{\text{pot}} = 21$ keV, beobachtet [155]. Auch hier führte jeder Ioneneinschlag zu Nano-Hügeln mit vergleichbarem Durchmesser, jedoch mit deutlich geringerer Höhe. Die beschriebene Ausbildung von Nano-Hügeln nach der Bestrahlung sowohl mit SHI als auch mit HCI wurde auch für BaF_2 [156, 157], $\text{LiF}(001)$ [156, 158], SrTiO_3 [159, 160] und Mica [161, 162] beobachtet. Für PMMA konnten nach der Bestrahlung mit $^{197}\text{Au}^{45+}$ (3 MeV/u) [163] und $^{129}\text{Xe}^{44+}$ ($E_{\text{kin}} = 44$ keV; $E_{\text{pot}} = 51$ keV) [164] Krater in der Oberfläche nachgewiesen werden. Bei den HCI-Experimenten wurden Krater mit einer Tiefe von etwa 1 nm und einem Durchmesser von etwa 20 nm beobachtet.

Ein Großteil der vorgestellten Ergebnisse wurden auf Isolatormaterialien erzielt. Hier ähneln sich die Ergebnisse für SHI und HCI und es wird angenommen, dass die Mechanismen der Energieübertragung und damit die Ausbildung von messbaren Oberflächenstrukturen grundlegend dieselben sind [156]. Die Effekte der Bestrahlung mit Ionen hängt in diesen Fällen also sehr stark von dem Zielmaterial, jedoch weniger von der Art des Ionenstrahls ab.

Halbleitende Materialien sind weniger gut untersucht, was unter anderem an dem erhöhten experimentellen Aufwand liegt, da Halbleiteroberflächen im sauberen Zustand oft eine hohe Reaktivität aufweisen und somit die Experimente unter

Atmosphäre nicht durchführbar sind. Erwähnt seien SHI-Experimente auf Verbindungshalbleitern, wie Ge/GeO_x [216], GaAs [217] und InP [218] bei denen jeweils unter streifendem Einfall ion tracks beobachtet wurden.

SHI-Experimente auf Elementhalbleitern sind in der Literatur nur wenige zu finden. Osmani *et al.* konnten in einem SHI-Experiment auf Si(111) nach der Bestrahlung mit Xenon-Ionen (0.9 MeV/u) unter flachem Eintreffwinkel mit dem STM keinerlei Effekte nachweisen [21]. Mit Rechnungen nach dem inelastischen Thermal-Spike-Modell wurde die notwendige stopping power für die Ausbildung von ion tracks in Si(111) abgeschätzt. Dazu wurde eine Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $g = 5 \times 10^{18} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ angenommen, da es in der Literatur keine Vergleichswerte gibt. Die Berechnung ergab eine minimal notwendige stopping power von 8 keV/nm. Das Experiment wurde mit einer stopping power von 12 keV/nm durchgeführt und hätte zur Ausbildung von ion tracks führen müssen, falls die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g annähernd korrekt war. Für die nicht beobachteten ion tracks wurden unterschiedliche Begründungen angeführt, so können mit dem STM z. B. nur permanente Schäden im Material nachgewiesen werden, eine Rekristallisation der erzeugten Schäden wird nicht ausgeschlossen und würde deren Beobachtung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen dementsprechend verhindern.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der als Begründung angeführt wird, sind die unterschiedlichen Zeitskalen, in denen die einzelnen Prozesse ablaufen. Diese können im inelastischen Thermal-Spike-Modell nur bedingt gut berücksichtigt werden. Medvedev *et al.* beschreiben einen Ansatz basierend auf Monte-Carlo-Simulationen, der die einzelnen zeitlichen Phasen der Ion-Festkörper-Wechselwirkung aufeinanderfolgend betrachtet [219, 220]. Hierbei wird die Dynamik der Elektronen direkt nach dem Ioneneinschlag im Detail beschrieben und Prozesse auf Zeitskalen von wenigen Femtosekunden können berücksichtigt werden. In einer theoretischen Arbeit zu SHI in SiO₂, die diesen Ansatz verfolgt, wurde gezeigt, dass bis zu 80 % der von den Ionen übertragenen Energie in Löchern, die durch die Ionisation von Atomen im Zielmaterial entstehen, akkumuliert und durch Auger-Prozesse über einen längeren Zeitraum abgebaut wird [221].

Unter der Annahme, dass diese Ergebnisse auf das SHI-Experiment von Osmani übertragbar sind, wurde in Referenz [21] erneut die nötige stopping power zum Aufschmelzen der Si-Oberfläche berechnet. Mit nur 20 % an verfügbarer Energie zur Erzeugung von ion tracks im Zielmaterial wären demnach 42 keV/nm notwendig, um das Silizium lokal aufzuschmelzen.

Ohne die Kenntnis über tatsächliche Werte für g sind die genannten Werte nur bedingt belastbar, es zeigt sich jedoch auch hier, dass die Effekte von SHI stark

von den Eigenschaften des Zielmaterials abhängen und bei hinreichend kleinem g und je nach Art der elektronischen Anregung ebenfalls große Unterschiede zwischen SHI und HCI beobachtet werden können. Deshalb war die Idee für das in dieser Arbeit beschriebene Experiment, die Empfindlichkeit auf Ionenbeschuss durch die Oberflächenpassivierung mit atomarem Wasserstoff zu erhöhen, wie in der Einleitung ausführlich beschrieben.

Mit den vorgestellten STM-Bildern und der weiterführenden Analyse der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass auch in diesem Experiment, wenn überhaupt, nur ein sehr lokaler Effekt durch die Bestrahlung mit schnellen Uran-Ionen erzeugt wurde. Insbesondere der Vergleich mit den Ergebnissen thermischer Desorptionsexperimente auf H/Si(001) zeigt sehr ähnliche Signaturen [213]. Unter der Annahme, dass im SHI-Experiment desorbierte Wasserstoffatome beobachtet wurden, entspräche dies einem sehr lokal auftretenden Effekt in der Größenordnung von 1–2 H-Atomen, was einen deutlichen Unterschied zu den Ergebnissen der HCI-Experimente darstellt.

An dieser Stelle soll anhand der zeitlichen Entwicklung der Gittertemperatur, wie sie in Abbildung 6.13 gezeigt ist, ein Zeitfenster für die Desorption von Wasserstoff abgeschätzt werden. In der Abbildung sind die von Osmani *et al.* berechneten zeitlichen Temperaturverläufe für Uran in Silizium mit einer stopping power von 10 keV/nm dargestellt. Verwendet wurde auch hier die

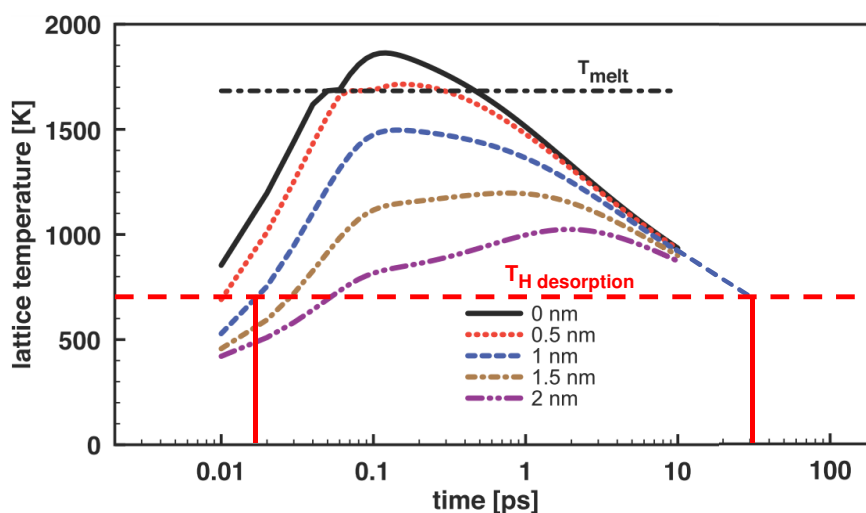


Abbildung 6.13: Zeitliche Temperaturverläufe für Uran in Silizium mit einer stopping power von 10 keV/nm. Für die Rechnungen wurde die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $g = 5 \times 10^{18} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ verwendet. Die einzelnen Linien spiegeln den zeitlichen Temperaturverlauf für unterschiedliche Radien im Abstand zum Ioneneinschlag wieder. Die Desorptionstemperatur von Wasserstoff auf Si(001) ($\approx 700 \text{ K}$) ist rot gestrichelt und das Zeitfenster oberhalb der Desorptionstemperatur als rote Linien gekennzeichnet. Abbildung editiert aus Referenz [21].

Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $g = 5 \times 10^{18} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$. Die einzelnen Linien spiegeln die zeitlichen Temperaturverläufe für unterschiedliche Radien im Abstand zum Ioneneinschlag wieder. Die Desorptionstemperatur von Wasserstoff auf Si(001) ($\approx 700 \text{ K}$) ist rot gestrichelt gekennzeichnet.

Dem Verlauf des 1 nm-Radius (blau gestrichelt) ist zu entnehmen, dass für einen Zeitraum von etwa 30 ps die Temperatur oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasserstoff liegt. Die Zeitskala ist für einen Desorptionsprozess zu gering, sodass selbst bei ausreichender Temperatur in so kurzer Zeit kein Effekt zu erwarten wäre. Unter der Annahme, dass g annähernd korrekt ist und die gesamte Energie zur Verfügung steht, würden alle Temperaturverläufe für die in dieser Arbeit verwendeten Uran-Ionen mit einer stopping power von 27 keV/nm zu höheren Temperaturen verschoben werden. Gleichzeitig würde die Zeit oberhalb der Wasserstoff-Desorptionstemperatur ebenfalls deutlich ansteigen, sodass Zeiten im Bereich von Nanosekunden vorstellbar wären. Für solche Zeiträume sind Desorptionsprozesse, unter Bedingungen wie sie für thermische Desorption bekannt sind [222], in kleinem Maße vorstellbar.

Zusammenfassend stellt sich die Situation folgendermaßen dar: Die Wechselwirkung von SHI mit Festkörpern basiert auf dem elektronischen Energieübertrag. Ein lokaler Stoß mit einzelnen Wasserstoffatomen ist für SHI unwahrscheinlich. Des Weiteren führt die schwache Elektron-Phonon-Kopplung im halbleitenden Silizium-Kristall, wie auch von Osmani beschrieben, dazu, dass die Energie nur schlecht in das Gitter übertragen wird bzw. der Energietransfer über längere Zeitskalen und größere räumliche Ausdehnungen abläuft. Somit kommt es im Zielmaterial nicht zu strukturverändernden Effekten und selbst für die empfindliche H-Desorption, wenn überhaupt, nur zu schwachen Effekten.

Abschließend lässt sich sagen, dass anhand der vorgestellten Ergebnisse ein signifikanter Unterschied der Wechselwirkungen von H/Si(001) mit HCI und SHI beobachtet werden konnte. Die HCI-Ergebnisse sind vergleichbar mit HCI-Experimenten in der Literatur [210–212]. Es konnte auch hier ein Einfluss der Höhe an potentieller Energie der Ionen beobachtet werden. In dieser Hinsicht ähneln die Ergebnisse mit HCI auf Halbleitern auch jenen auf Isolatormaterialien [155, 157, 158, 160, 162]. Durch die SHI-Experimente auf H/Si(001) konnten in dieser Arbeit erstmals die Effekte von SHI auf Halbleiteroberflächen mit atomarer Auflösung untersucht werden. Beobachtet wurden kleine Signaturen in der Größenordnung von 1–2 Wasserstoffatomen. Die Desorption von einzelnen oder gepaarten Wasserstoffen erscheint möglich, kann jedoch anhand der STM-Ergebnisse nicht eindeutig geklärt werden. Der Energieübertrag bei der SHI-Bestrahlung, dominiert durch das electronic stopping, wird in Silizium

demnach sehr ineffizient in Gitteranregung umgesetzt, was zu den kleinen Effekten der SHI und dem Unterschied zu den HCI führt, für die offensichtlich eine stärkere Lokalisierung der elektronischen Anregung und des Übertrags auf die Gitterfreiheitsgrade vorliegt.

Anhang A

Protokoll zur Probenpräparation

1. Reinigung der Bauteile des Probenhalter vor dem Zusammenbau im Ultraschallbad für 15 min in hochreinem Aceton
2. Aufbau des Probenhalters gemäß Referenz [184]
3. Zuschneiden der Si(001)-Probe mit Maßen $1 \times 9 \text{ mm}^2$ und Bestückung des Probenhalters
4. Reinigung des aufgebauten Probenhalters inkl. Probe im Ultraschallbad für 15 min in hochreinem Aceton
5. Entnahme des Probenhalters aus dem Ultraschallbad, Spülung mit hochreinem Ethanol und Trocknung mit Stickstoff
6. Einsetzen des gereinigten Probenhalters in den Probentransferstab der Schleuse zur UHV-Kammer
7. Abpumpen der Schleuse für mind. 3 h
8. Transfer des Probenhalters in den Manipulator der UHV-Kammer
9. Ausgasen des Probenhalters inkl. Probe über die resistive Heizung des Manipulators bei 500°C (35 W) für mind. 6 h (typischerweise über Nacht)
10. Probe in Eigenleitung über Direktstromheizung und weiteres Ausgasen bei etwa 900 K (7 W) für 45 min
11. Mehrfaches Flashen der Probe mit steigender Spitzenleistung mittels selbstgeschriebener Software (vgl. Abbildung A.1 auf der nächsten Seite); maximale Leistung typischerweise etwa 30 W ($T \approx 1500 \text{ K}$)
12. Abkühlung der Probe nach den Flashs mit Abkühlraten von etwa 1 K/s führt zu wohl definierten Oberflächen mit 2×1 -Rekonstruktion

13. Überprüfung der Oberflächenqualität je nach Experiment mittels STM oder XPS
14. Durchführung der Adsorptionsexperimente
15. Erneute Präparation der Oberfläche für weitere Experimente durch einzelne oder mehrere Flashes bei höchster Leistung

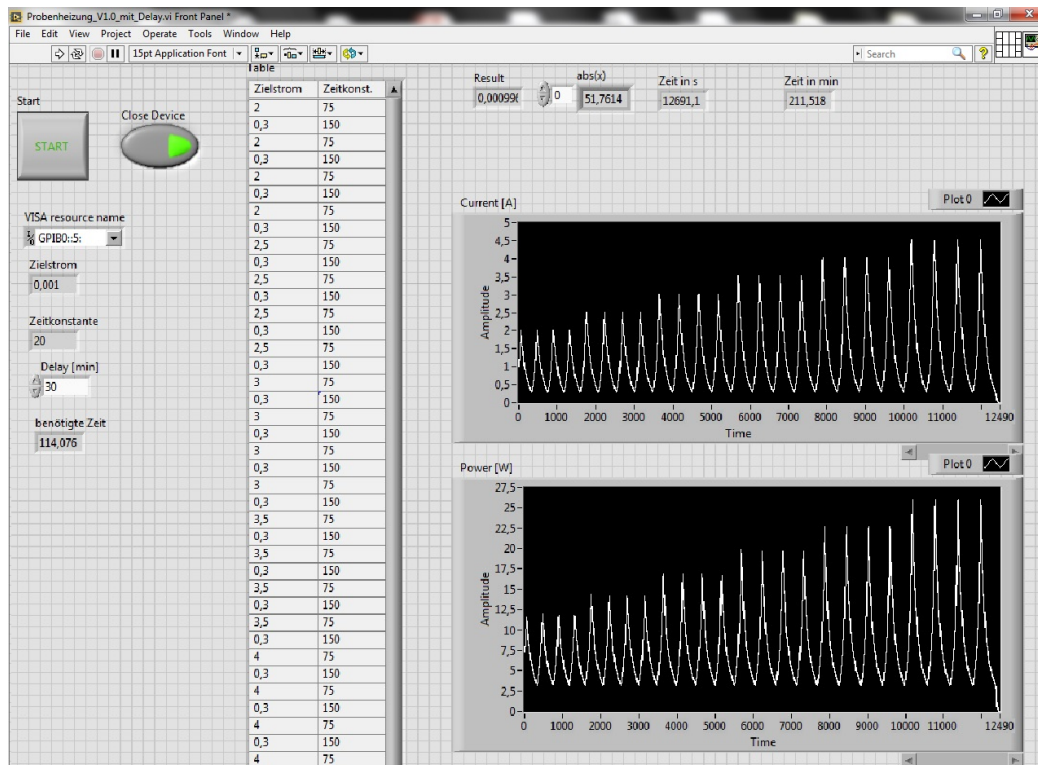


Abbildung A.1: Screenshot aus dem LabView-Programm zur Probenpräparation. Gezeigt sind die Bedien- und Eingabelemente (links) sowie die zeitlichen Verläufe des Stroms (oberer Graph) und der eingetragenen Leistung (unterer Graph) für die Erstpräparation einer Si-Probe.

Der Software wird für jeden Flash der Zielstrom I_T sowie eine Zeitkonstante T , welche auf Erfahrungswerten beruht, vorgegeben. Ein Flash besteht aus einer schnell ansteigenden und einer langsam abfallenden Flanke. Die Zeit Δt , die benötigt wird bis der Zielstrom I_T der jeweiligen Flanke (ansteigend oder abfallend) erreicht ist, kann über $\Delta t = \ln(I_T/I_0) \cdot T$ berechnet werden. I_0 entspricht dabei dem Ist-Wert des Stroms, der von dem verwendeten Netzteil ausgelesen wird. Anschließend kann über $I = I_0 \cdot \exp(t/T)$ der Strom zum jeweils aktuellen Zeitpunkt t , ausgehend vom Start des Flash-Vorganges, berechnet und von dem angesteuerten Netzteil ausgegeben werden. Sobald $t = \Delta t$ erreicht ist, startet die nächste Flanke.

Anhang B

Häufigkeitsverteilungen der Signaturgrößen vor und nach der Bestrahlung von H/Si(001) mit Uran-Ionen (4.7 MeV/u)

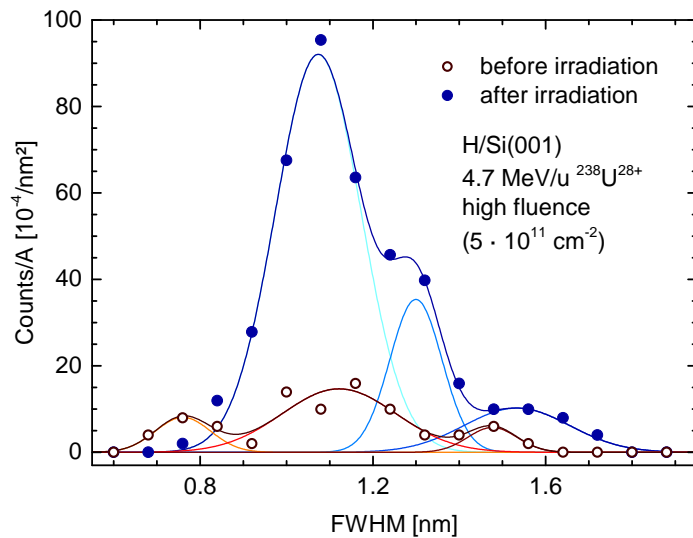


Abbildung B.1: Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor und nach der Bestrahlung mit der größten Fluenz in Abhängigkeit der ausgemessenen Halbwertsbreite. Es sind jeweils drei deutliche Maxima zu erkennen. Die Verteilungen wurden jeweils mit drei überlappenden Gauß-Profilen angefitet und sind zusammen mit den entsprechenden Summen vor der Bestrahlung in dunkler werdenden Brauntönen und nach der Bestrahlung in dunkler werdenden Blautönen dargestellt.

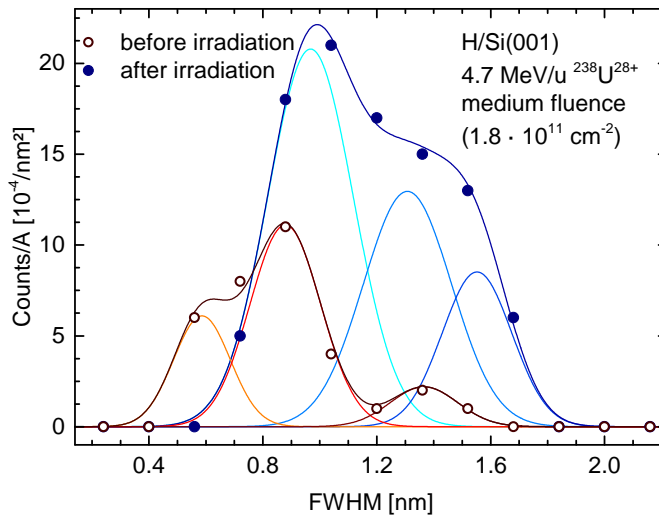


Abbildung B.2: Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor und nach der Bestrahlung mit der mittleren Fluenz in Abhängigkeit der ausgemessenen Halbwertsbreite. Es sind jeweils drei deutliche Maxima zu erkennen. Die Verteilungen wurden jeweils mit drei überlappenden Gauß-Profilen angefitet und sind zusammen mit den entsprechenden Summen vor der Bestrahlung in dunkler werdenden Brauntönen und nach der Bestrahlung in dunkler werdenden Blautönen dargestellt.

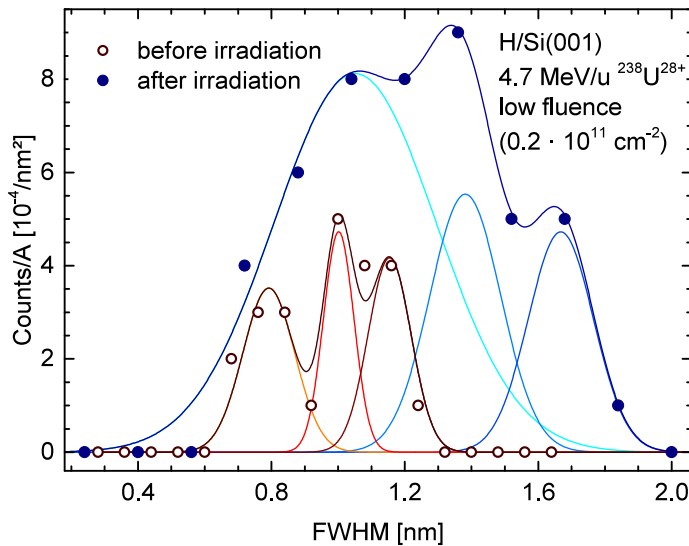


Abbildung B.3: Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor und nach der Bestrahlung mit der geringsten Fluenz in Abhängigkeit der ausgemessenen Halbwertsbreite. Es sind jeweils drei deutliche Maxima zu erkennen. Die Verteilungen wurden jeweils mit drei überlappenden Gauß-Profilen angefitet und sind zusammen mit den entsprechenden Summen vor der Bestrahlung in dunkler werdenden Brauntönen und nach der Bestrahlung in dunkler werdenden Blautönen dargestellt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Prozesse auf Si(001) bzw. H/Si(001)	3
2.1	Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche ohne und mit Rekonstruktion	6
2.2	Bandstrukturdiagramm von Si(001) 2×1	8
2.3	Rekonstruktionen der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche . .	9
2.4	Zwischen- und Endzustand der On-top-Konfiguration von Ethen auf Si(001) und errechnete Potentialkurven	11
2.5	Zwischen- und Endzustände von Diethylether auf Si(001) und Potentialkurve mit gemessenen Barrieren	12
2.6	Energieverlust dE/dx von Uran in Silizium	14
2.7	Vergleich des Energieeintrags von HCl und SHI in einen Festkörper	21
2.8	Zeitliche Entwicklung der Wechselwirkung von HCl und SHI mit einem Festkörper	22
2.9	Energiediagramm für den XPS-Prozess einer elektrisch leitenden Probe in Kontakt mit einer Metalloberfläche	23
2.10	C 1s-Spektrum von gasförmigem Ethyltrifluoracetat	24
2.11	Schematische Darstellung der Energieniveaus für den Tunnelprozess zwischen einer metallischen Spitze und einer halbleitenden Probe	28
2.12	Beispiel für polarisationsabhängige Kontraständerung in STM-Bildern	29
3.1	Schematischer Aufbau der XPS/STM-UHV-Anlage inkl. Dosiersystem	32
3.2	Schematischer Aufbau der Stickstoffkühlung	34
3.3	Schematischer Aufbau der Heliumkühlung und angedockter Kühlblock	35
3.4	UHV-Transportsystem und modularisierbarer Transferkopf	36

3.5	VT-STM-Probenhalter für XPS- und STM-Experimente	37
3.6	Aufbau des Strahlexperimentes an der Universität Duisburg-Essen	40
3.7	Übersicht über den Linearbeschleuniger UNILAC an der GSI . . .	42
3.8	H/Si(001)-Rekonstruktionen und Ablauf der Strahlexperimente . .	42
3.9	Drei Bereiche des M-Zweiges der GSI	44
4.1	Adsorptionspfade von Methanol auf Si(001) und deren Potential- verlauf	48
4.2	XPS-Spektren nach Adsorption von Methanol auf Si(001) für un- terschiedliche Oberflächentemperaturen	49
4.3	STM-Ergebnisse der Adsorption von Methanol auf Si(001) bei 300 K	51
4.4	STM-Ergebnisse der Adsorption von Methanol auf Si(001) bei 50 K	52
4.5	Anfangskoeffizient von Methanol auf Si(001) in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur	56
5.1	Organische Chemoselektivität von bifunktionalen Molekülen auf Si(001)	59
5.2	XPS-Spektren der Adsorption von Cyclooctinether auf Si(001) . .	61
5.3	Konzept zum Wachstum organischer Multilagen auf Si(001)	62
5.4	C 1s XPS-Spektren von ECCO auf Si(001)	63
6.1	STM-Ergebnisse der Bestrahlung von H/Si(001) mit Xe^{40+} -Ionen .	68
6.2	Gemessene Signaturgrößen der Löcher und der Löcher inkl. Rand- bereiche auf H/Si(001) nach Beschuss mit Xe^{40+} -Ionen	69
6.3	STM-Ergebnisse der Bestrahlung von H/Si(001) mit Xe^{45+} -Ionen .	70
6.4	Gemessene Signaturgrößen auf H/Si(001) nach Beschuss mit Xe^{45+} -Ionen	71
6.5	STM-Ergebnisse der Bestrahlung von H/Si(001) mit schnellen Uran-Ionen	73
6.6	Zunahme an Signaturen (undifferenziert) in Abhängigkeit der Fluenz	74
6.7	Bildliche Darstellung der Monte-Carlo-Simulation	75
6.8	Häufigkeitsverteilung des Abstands zum nächsten Nachbarn: Ver- gleich Strahlzeit und Simulation	76
6.9	Darstellung von Linienprofilen in beispielhaftem STM-Bild und Höhenprofile zur Bestimmung der Größenverteilung	77
6.10	Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen nach der Bestrahlung bei größter Fluenz	78
6.11	Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor der Bestrahlung bei größter Fluenz	79

6.12	Zunahme an Signaturen in Gruppen unterschiedlicher Größen in Abhängigkeit der Fluenz	80
6.13	Zeitliche Temperaturverläufe für Uran in Silizium	83
A.1	Screenshot aus dem LabView-Programm zur Probenpräparation .	XVI
B.1	Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor und nach der Be- strahlung bei größter Fluenz	XVII
B.2	Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor und nach der Be- strahlung bei mittlerer Fluenz	XVIII
B.3	Häufigkeitsverteilung der Signaturgrößen vor und nach der Be- strahlung bei kleinster Fluenz	XVIII

Tabellenverzeichnis

3.1	Auflistung der in der verwendeten UHV-Anlage verbauten Komponenten	33
3.2	Beispiel für Unterschiede bei der Dosierung von organischen Molekülen in Abhängigkeit der Probenposition	38
3.3	Parameter der Bestrahlung von H/Si(001) mit langsamen, hochgeladenen Xenon-Ionen.	43
3.4	Parameter für die Bestrahlung von H/Si(001) mit schnellen Uran-Ionen.	45
4.1	Relatives Verzweigungsverhältnis der beobachteten Konfigurationen für die Adsorption von Methanol auf Si(001) bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen.	52
5.1	C 1s Bindungsenergien und relative Intensitäten für unterschiedliche Bedeckungen von ECCO auf Si(001)	64

Literaturverzeichnis

- [1] A. S. Tanenbaum, *Computerarchitektur, 5th ed.*, Pearson Studium, München (2006).
- [2] K. I. Seo, B. Haran, D. Gupta, D. Guo, T. Standaert, R. Xie, and H. Shang, *A 10nm Platform Technology for Low Power and High Performance Application Featuring FINFET Devices with Multi Workfunction Gate Stack on Bulk and SOI*, IEEE, Honolulu (2014).
- [3] *International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0 - Executive Report*, Semiconductor Industry Association, Washington, D.C. (2015).
- [4] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, and J. R. Heath, *Whence Molecular Electronics*, Science **306**, 2055 (2004).
- [5] J. T. Yates, *A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics*, Science **279**, 335 (1998).
- [6] J. J. Boland, *Scanning-Tunneling-Microscopy of the Interaction of Hydrogen with Silicon Surfaces*, Adv. Phys. **42**, 129 (1993).
- [7] H. N. Waltenburg, and J. T. Yates, *Surface-Chemistry of Silicon*, Chem. Rev. **95**, 1589 (1995).
- [8] J. A. Kubby, and J. J. Boland, *Scanning Tunneling Microscopy of Semiconductor Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **26**, 61 (1996).
- [9] F. J. Giessibl, *Advances in atomic force microscopy*, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).
- [10] T. Uda, H. Shigekawa, Y. Sugawara, S. Mizuno, H. Tochihara, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Nakatsuji, H. Kawai, and F. Komori, *Ground state of the Si(001) surface revisit – is seeing believing?*, Progr. Surf. Sci. **76**, 147 (2004).

- [11] M. Dürr, and U. Höfer, *Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces*, Surf. Sci. Rep. **61**, 465 (2006).
- [12] A. Namiki, *Desorption Related to Adsorption of Hydrogen Via Detailed Balance on the Si(100) Surfaces*, Prog. Surf. Sci. **81**, 337 (2006).
- [13] R. A. Wolkow, *Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices*, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 413 (1999).
- [14] M. A. Filler, and S. F. Bent, *The Surface as Molecular Reagent: Organic Chemistry at the Semiconductor Interface*, Prog. Surf. Sci. **73**, 1 (2003).
- [15] T. R. Leftwich, and A. V. Teplyakov, *Chemical manipulation of multifunctional hydrocarbons on silicon surfaces*, Surf. Sci. Rep. **63**, 1 (2008).
- [16] 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).
- [17] M. Reutzler, N. Münster, M. A. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr, *Chemoselective Reactivity of Bifunctional Cyclooctynes on Si(001)*, J. Phys. Chem. C **120**, 26284 (2016).
- [18] L. Pecher, S. Schmidt, and R. Tonner, *Modeling the Complex Adsorption Dynamics of Large Organic Molecules: Cyclooctyne on Si(001)*, J. Phys. Chem. C **121**, 26840 (2017).
- [19] Dartois, E., Chabot, M., Pino, T., Beroff, K., Godard, M., Severin, D., Bender, M., and Trautmann, C., *Swift heavy ion irradiation of interstellar dust analogues - Small carbonaceous species released by cosmic rays*, A&A **599**, A130 (2017).
- [20] L. Movsesyan, I. Schubert, L. Yeranyan, C. Trautmann, and M. E. Toimil-Molares, *Influence of electrodeposition parameters on the structure and morphology of ZnO nanowire arrays and networks synthesized in etched ion-track membranes*, Semicond. Sci. Technol. **31**, 014006 (2016).
- [21] O. Osmani, I. Alzaher, T. Peters, B. B. d Etat, A. Cassimi, H. Lebius, I. Monnet, N. Medvedev, B. Rethfeld, and M. Schleberger, *Damage in crystalline silicon by swift heavy ion irradiation*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **282**, 43 (2012).
- [22] R. Walsh, *Bond Dissociation Energy Values in Silicon-Containing Compounds and Some of Their Implications*, Acc. Chem. Res. **14**, 246 (1981).

- [23] R. E. Schlier, and H. E. Farnsworth, *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
- [24] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Scanning Tunneling Microscopy of Si(001)*, Phys. Rev. B **34**, 5343 (1986).
- [25] 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).
- [26] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Electronic and Geometric Structure of Si(111)-(7×7) and Si(001) Surfaces*, Surf. Sci. **181**, 346 (1987).
- [27] Y. Wang, M. Shi, and J. W. Rabalais, *Structure of the Si(100) Surface in the Clean (2×1), (2×1)-H Monohydride, (1×1)-H Dihydride, and C(4×4)-H Phases*, Phys. Rev. B **48**, 1678 (1993).
- [28] P. Krüger, and J. Pollmann, *Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [29] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, and W. Moritz, *Surface Atomic Geometry of Si(001)-(2×1): A Low-Energy Electron-Diffraction Structure Analysis*, Phys. Rev. B **55**, 4731 (1997).
- [30] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, D. R. Hamann, H. D. Hagstrum, and T. Sakurai, *Hydrogen Chemisorption on the 100(2×1) Surfaces of Si and Ge*, Surf. Sci. **70**, 654 (1978).
- [31] P. N. Keating, *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure*, Phys. Rev. **145**, 637 (1966).
- [32] J. D. Levine, *Structural and electronic model of negative electron affinity on the Si/Cs/O surface*, Surf. Sci. **34**, 90 (1973).
- [33] D. J. Chadi, *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [34] T. D. Poppendieck, T. C. Ngoc, and M. B. Webb, *An electron diffraction study of the structure of silicon (100)*, Surf. Sci. **75**, 287 (1978).
- [35] F. Jona, H. D. Shih, A. Ignatiev, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Probable atomic structure of reconstructed Si(001)2×1 surfaces determined by low-energy electron diffraction*, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, L67 (1977).

- [36] J. J. Lander, and J. Morrison, *Low Energy Electron Diffraction Study of Silicon Surface Structures*, J. Chem. Phys. **37**, 729 (1962).
- [37] M. J. Cardillo, and G. E. Becker, *Diffraction of He Atoms at a Si(100) Surface*, Phys. Rev. Lett. **40**, 1148 (1978).
- [38] M. J. Cardillo, and G. E. Becker, *Diffraction of He at the reconstructed Si(100) surface*, Phys. Rev. B **21**, 1497 (1980).
- [39] G. P. Kerker, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Electronic structure of the ideal and reconstructed Si(001) surface*, Phys. Rev. B **17**, 706 (1978).
- [40] W. S. Verwoerd, *A study of the dimer bond on the reconstructed (100) surfaces of diamond and silicon*, Surf. Sci. **103**, 404 (1981).
- [41] M. T. Yin, and M. L. Cohen, *Theoretical determination of surface atomic geometry: Si(001)-(2×1)*, Phys. Rev. B **24**, 2303 (1981).
- [42] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. Wayner, and R. A. Wolkow, *Determination of the Absolute Chirality of Individual Adsorbed Molecules Using the Scanning Tunnelling Microscope*, Nature **392**, 909 (1998).
- [43] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and S. A. Flodstrom, *Experimental Studies of the Dangling-Bond and Dimer-Bond-Related Surface Electron Bands on Si(100) (2×1)*, Phys. Rev. B **24**, 4684 (1981).
- [44] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, and G. V. Hansson, *Surface-State Band-Structure of the Si(100)2×1 Surface Studied with Polarization-Dependent Angle-Resolved Photoemission on Single-Domain Surfaces*, Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- [45] L. S. O. Johansson, and B. Reihl, *Unoccupied Surface-State Bands on the Single-Domain Si(100)2×1 Surface*, Surf. Sci. **270**, 810 (1992).
- [46] P. Badziag, W. S. Verwoerd, and M. A. Van Hove, *Prediction of the effect of the sample biasing in scanning tunneling microscopy and of surface defects on the observed character of the dimers in the Si(001)-(2×1) surface*, Phys. Rev. B **43**, 2058 (1991).
- [47] G. P. Kochanski, and J. E. Griffith, *A Ginzberg-Landau model of dimers on the Si(100) surface*, Surf. Sci. **249**, L293 (1991).
- [48] K. Watanabe, and K. Watanabe, *Electronic States of Asymmetric Dimers at the Si(100)-(2×1) Surface in Electric Fields*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 419 (1992).

- [49] D. J. Chadi, *Stabilities of Single-Layer and Bilayer Steps on Si(001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1691 (1987).
- [50] T. Sakurai, and H. D. Hagstrum, *Interplay of the Monohydride Phase and a Newly Discovered Dihydride Phase in Chemisorption of H on Si(100)2×1*, Phys. Rev. B **14**, 1593 (1976).
- [51] S. Maruno, H. Iwasaki, K. Horioka, S. T. Li, and S. Nakamura, *Electronic-Structures of the Monohydride (2×1)-H and the Dihydride (1×1)-2H Si(001) Surfaces Studied by Angle-Resolved Electron-Energy-Loss Spectroscopy*, Phys. Rev. B **27**, 4110 (1983).
- [52] J. J. Boland, *Role of Bond-Strain in the Chemistry of Hydrogen on the Si(100) Surface*, Surf. Sci. **261**, 17 (1992).
- [53] G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow, *Self-Directed Growth of Molecular Nanostructures on Silicon*, Nature **406**, 48 (2000).
- [54] 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*, Acc. Chem. Res. **33**, 617 (2000).
- [55] R. M. Crooks, and A. J. Ricco, *New Organic Materials Suitable for Use in Chemical Sensor Arrays*, Acc. Chem. Res. **31**, 219 (1998).
- [56] R. Hoffmann, and R. B. Woodward, *Conservation of orbital symmetry*, Acc. Chem. Res. **1**, 17 (1968).
- [57] R. J. Hamers, J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and J. Shan, *Formation of Ordered, Anisotropic Organic Monolayers on the Si(001) Surface*, J. Phys. Chem. B **101**, 1489 (1997).
- [58] J. S. Hovis, and R. J. Hamers, *Structure and Bonding of Ordered Organic Monolayers of 1,5-Cyclooctadiene on the Silicon(001) Surface*, J. Phys. Chem. B **101**, 9581 (1997).
- [59] M. P. Schwartz, M. D. Ellison, S. K. Coulter, J. S. Hovis, and R. J. Hamers, *Interaction of π -Conjugated Organic Molecules with π -Bonded Semiconductor Surfaces: Structure, Selectivity, and Mechanistic Implications*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 8529 (2000).

- [60] J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and R. J. Hamers, *Controlled formation of organic layers on semiconductor surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1153 (1997).
- [61] H. Liu, and R. J. Hamers, *An X-ray photoelectron spectroscopy study of the bonding of unsaturated organic molecules to the Si(001) surface*, Surf. Sci. **416**, 354 (1998).
- [62] C. Huang, W. Widdra, X. S. Wang, and W. H. Weinberg, *Adsorption of acetylene on the Si(100)-(2×1) surface*, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2250 (1993).
- [63] H. Liu, and R. J. Hamers, *Stereoselectivity in Molecule Surface Reactions: Adsorption of Ethylene on the Silicon(001) Surface*, J. Am. Chem. Soc. **119**, 7593 (1997).
- [64] P. Lal, A. V. Teplyakov, Y. Noah, M. J. Kong, G. T. Wang, and S. F. Bent, *Adsorption of Ethylene on the Ge(100)-2×1 Surface: Coverage and Time-Dependent Behavior*, J. Chem. Phys. **110**, 10545 (1999).
- [65] A. V. Teplyakov, P. Lal, Y. A. Noah, and S. F. Bent, *Evidence for a Retro-Diels-Alder Reaction on a Single Crystalline Surface: Butadienes on Ge(100)*, J. Am. Chem. Soc. **120**, 7377 (1998).
- [66] A. V. Teplyakov, M. J. Kong, and S. F. Bent, *Vibrational Spectroscopic Studies of Diels-Alder Reactions with the Si(100)-2×1 Surface as a Dienophile*, J. Am. Chem. Soc. **119**, 11100 (1997).
- [67] G. P. Lopinski, T. M. Fortier, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow, *Multiple bonding geometries and binding state conversion of benzene/Si(100)*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1037 (1998).
- [68] D. F. Padowitz, and R. J. Hamers, *Voltage-Dependent STM Images of Covalently Bound Molecules on Si(100)*, J. Phys. Chem. B **102**, 8541 (1998).
- [69] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers, *Cycloaddition Chemistry of 1,3-Dienes on the Silicon(001) Surface: Competition between [4+2] and [2+2] Reactions*, J. Phys. Chem. B **102**, 6873 (1998).
- [70] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow, *Benzene/Si(100): Metastable Chemisorption and Binding State Conversion*, Chem. Phys. Lett. **282**, 305 (1998).

- [71] J. S. Hovis, R. J. Hamers, and C. Greenlief, *Preparation of clean and atomically flat germanium(001) surfaces*, Surf. Sci. **440**, L815 (1999).
- [72] X. Lu, *Diradical Mechanism for the [2+2] Cycloaddition of Ethylene on Si(100) Surface*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 6384 (2003).
- [73] J. H. Cho, and L. Kleinman, *Adsorption Kinetics of Acetylene and Ethylene on Si(001)*, Phys. Rev. B **69**, 075303 (2004).
- [74] X. L. Fan, Y. F. Zhang, W. M. Lau, and Z. F. Liu, *Violation of the Symmetry Rule for the 2+2 Addition in the Chemisorption of C₂H₄ on Si(100)*, Phys. Rev. B **72**, 165305 (2005).
- [75] G. Cantele, F. Trani, D. Ninno, M. Cossi, and V. Barone, *A theoretical study of ethylene, cyclopentene and 1-amino-3-cyclopentene adsorption on the silicon (100) surface*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2349 (2006).
- [76] Q. J. Zhang, X. L. Fan, W. M. Lau, and Z.-F. Liu, *Sublayer Si atoms as reactive centers in the chemisorption on Si(100): Adsorption of C₂H₂ and C₂H₄*, Phys. Rev. B **79**, 195303 (2009).
- [77] A. J. Fisher, P. E. Blöchl, and G. A. D. Briggs, *Hydrocarbon Adsorption on Si(001): When Does the Si Dimer Bond Break?*, Surf. Sci. **374**, 298 (1997).
- [78] W. Pan, T. H. Zhu, and W. T. Yang, *First-Principles Study of the Structural and Electronic Properties of Ethylene Adsorption on Si(100)-(2×1) Surface*, J. Chem. Phys. **107**, 3981 (1997).
- [79] R. Konecny, and D. Doren, *Cycloaddition reactions of unsaturated hydrocarbons on the Si(100)-(2×1) surface: Theoretical predictions*, Surf. Sci. **417**, 169 (1998).
- [80] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, A. Fink, S. Gokhale, D. Menzel, P. Trischberger, and W. Widdra, *Density Functional Investigation of the Geometric and Electronic Structure of Ethylene Adsorbed on Si(001)*, J. Chem. Phys. **108**, 9868 (1998).
- [81] J.-H. Cho, L. Kleinman, C. T. Chan, and K. S. Kim, *First-principles study of the adsorption of C₂H₂ and C₂H₄ on Si(100)*, Phys. Rev. B **63**, 073306 (2001).
- [82] H. S. Lee, C. H. Choi, and M. S. Gordon, *Comparative Study of Surface Cycloadditions of Ethylene and 2-Butene on the Si(100)-2×1 Surface*, J. Phys. Chem. B **109**, 5067 (2005).

- [83] N. A. Besley, and A. Noble, *Time-Dependent Density Functional Theory Study of the X-ray Absorption Spectroscopy of Acetylene, Ethylene, and Benzene on Si(100)*, J. Phys. Chem. C **111**, 3333 (2007).
- [84] M. Marsili, N. Witkowski, O. Pulci, O. Pluchery, P. L. Silvestrelli, R. D. Sole, and Y. Borensztein, *Adsorption of Small Hydrocarbon Molecules on Si Surfaces: Ethylene on Si(001)*, Phys. Rev. B **77**, 125337 (2008).
- [85] J. Pecher, and R. Tonner, *Precursor States of Organic Adsorbates on Semiconductor Surfaces are Chemisorbed and Immobile*, Chem. Phys. Chem. **18**(1), 34 (2017).
- [86] 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).
- [87] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima, *The Adsorbed States of Ethylene on Si(100)C(4×2), Si(100)(2×1), and Vicinal Si(100)9a): Electron Energy Loss Spectroscopy and Low-Energy Electron Diffraction Studies*, J. Chem. Phys. **87**, 7332 (1987).
- [88] C. C. Cheng, R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke, and J. T. Y. Jr., *Direct determination of absolute monolayer coverages of chemisorbed C₂H₂ and C₂H₄ on Si(100)*, J. Appl. Phys. **67**, 3693 (1990).
- [89] C. Cheng, P. Taylor, R. Wallace, H. Gutleben, L. Clemen, M. Colaiani, P. Chen, W. Weinberg, W. Choyke, and J. Yates, *Hydrocarbon surface chemistry on Si(100)*, Thin Solid Films **225**, 196 (1993).
- [90] A. J. Mayne, A. R. Avery, J. Knall, T. S. Jones, G. A. D. Briggs, and W. H. Weinberg, *An STM Study of the Chemisorption of C₂H₄ on Si(001)(2×1)*, Surf. Sci. **284**, 247 (1993).
- [91] C. Huang, W. Widdra, and W. Weinberg, *Adsorption of ethylene on the Si(100)-(2×1) surface*, Surf. Sci. **315**, L953 (1994).
- [92] F. Rochet, F. Jolly, F. Bournel, G. Dufour, F. Sirotti, and J.-L. Cantin, *Ethylene on Si(001)2×1 and Si(111)7×7: X-ray photoemission spectroscopy with synchrotron radiation*, Phys. Rev. B **58**, 11029 (1998).
- [93] F. Matsui, H. W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda, and T. Ohta, *Adsorption of Acetylene and Ethylene on the Si(001)2×1 Surface Studied by Nexafs and Ups*, Surf. Sci. **401**, L413 (1998).

- [94] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rosch, *One-Dimensional Delocalized Adsorbate Bloch States on a Semiconductor Surface: C₂H₄/Si(001)-(2×1)*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4269 (1998).
- [95] P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Giessel, R. Terborg, J. T. Hoeft, M. Polcik, A. M. Bradshaw, M. Carbone, M. N. Piancastelli, R. Zanoni, R. L. Toomes, and D. P. Woodruff, *The Dimers Stay Intact: A Quantitative Photoelectron Study of the Adsorption System Si100(2×1)-C₂H₄*, New J. Phys. **1**, 20.1 (1999).
- [96] S. H. Xu, M. Keeffe, Y. Yang, C. Chen, M. Yu, G. J. Lapeyre, E. Rotenberg, J. Denlinger, and J. T. Yates, *Photoelectron Diffraction Imaging for C₂H₂ and C₂H₄ Chemisorbed on Si(100) Reveals a New Bonding Configuration*, Phys. Rev. Lett. **84**, 939 (2000).
- [97] A. Fink, W. Widdra, W. Wurth, C. Keller, M. Stichler, A. Achleitner, G. Comelli, S. Lizzit, A. Baraldi, and D. Menzel, *Core-level spectroscopy of hydrocarbons adsorbed on Si(100)-(2×1): A systematic comparison*, Phys. Rev. B **64**, 045308 (2001).
- [98] M. Shimomura, M. Munakata, A. Iwasaki, M. Ikeda, T. Abukawa, K. Sato, T. Kawawa, H. Shimizu, N. Nagashima, and S. Kono, *Atomistic Morphology and Structure of Ethylene-Chemisorbed Si(001)2 X 1 Surface*, Surf. Sci. **504**, 19 (2002).
- [99] F. Hennies, A. Föhlisch, W. Wurth, N. Witkowski, M. Nagasono, and M. N. Piancastelli, *Fully polarization resolved X-ray absorption spectroscopy of C₂H₄ on single-domain Si(001)-(2×1)*, Surf. Sci. **529**, 144 (2003).
- [100] M. Nagao, H. Umeyama, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Akagi, and S. Tsuneyuki, *Precursor Mediated Cycloaddition Reaction of Ethylene to the Si(100)c(4×2) Surface*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 9922 (2004).
- [101] C. H. Chung, W. J. Jung, and I. W. Lyo, *Trapping-Mediated Chemisorption of Ethylene on Si(001)-C(4 X 2)*, Phys. Rev. Lett. **97**, 116102 (2006).
- [102] G. Mette, C. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer, *Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered Si(001)*, Chem. Phys. Lett. **483**, 209 (2009).

- [103] K. L. Kostov, R. Nathaniel, T. Mineva, and W. Widdra, *Vibrational characterization of ethylene adsorption and its thermal evolution on Si(001)-(2×1): Identification of majority and minority species*, J. Chem. Phys. **133**, 054705 (2010).
- [104] C. Cheng, W. Choyke, and J. Yates, *Thermal stability of the carbon-carbon bond in Ethylene adsorbed on Si(100): An isotopic mixing study*, Surf. Sci. **231**, 289 (1990).
- [105] M. A. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer, *Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)*, J. Chem. Phys. **136**, 144703 (2012).
- [106] R. Coustel, Y. Borensztein, O. Pluchery, and N. Witkowski, *Unusual Two-Stage Kinetics of Ethylene Adsorption on Si(100) Unraveled by Surface Optical Spectroscopy and Monte Carlo Simulation*, Phys. Rev. Lett. **111**, 096103 (2013).
- [107] J. Pecher, G. Mette, M. Dürr, and R. Tonner, *Site-Specific Reactivity of Ethylene at Distorted Dangling-Bond Configurations on Si(001)*, Chem. Phys. Chem. **18**(4), 357 (2017).
- [108] 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).
- [109] M. D. Ellison, J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers, *Cycloaddition Chemistry on Silicon(001) Surfaces: The Adsorption of Azo-tert-butane*, J. Phys. Chem. B **102**, 8510 (1998).
- [110] J. L. Armstrong, E. D. Pylant, and J. M. White, *Thermal chemistry of biacetyl on Si(100)*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 123 (1998).
- [111] P. Avouris, and R. Wolkow, *Atom-Resolved Surface Chemistry Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, Phys. Rev. B **39**, 5091 (1989).
- [112] J. Bischoff, F. Lutz, D. Bolmont, and L. Kubler, *Use of multilayer techniques for XPS identification of various nitrogen environments in the Si/NH₃ system*, Surf. Sci. **251-252**, 170 (1991).
- [113] F. Bozso, and P. Avouris, *Reaction of Si(100) with NH₃: Rate-Limiting Steps and Reactivity Enhancement via Electronic Excitation*, Phys. Rev. Lett. **57**, 1185 (1986).

- [114] F. Bozso, and P. Avouris, *Photoemission studies of the reactions of ammonia and N atoms with Si(100)-(2×1) and Si(111)-(7×7) surfaces*, Phys. Rev. B **38**, 3937 (1988).
- [115] G. Dufour, F. Rochet, H. Roulet, and F. Sirotti, *Contrasted behavior of Si(001) and Si(111) surfaces with respect to NH₃ adsorption and thermal nitridation: A N 1s and Si 2p core level study with synchrotron radiation*, Surf. Sci. **304**, 33 (1994).
- [116] M. Fujisawa, Y. Taguchi, Y. Kuwahara, M. Onchi, and M. Nishijima, *Electron-energy-loss spectra of the Si(100)-(2×1) surface exposed to NH₃*, Phys. Rev. B **39**, 12918 (1989).
- [117] R. J. Hamers, P. Avouris, and F. Bozso, *Imaging of Chemical-Bond Formation with the Scanning Tunneling Microscope - Nh₃ Dissociation on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2071 (1987).
- [118] E. K. Hlil, L. Kubler, J. L. Bischoff, and D. Bolmont, *Photoemission study of ammonia dissociation on Si(100) below 700 K*, Phys. Rev. B **35**, 5913 (1987).
- [119] E. Fattal, M. R. Radeke, G. Reynolds, and E. A. Carter, *Ab Initio Structure and Energetics for the Molecular and Dissociative Adsorption of NH₃ on Si(100)-2×1*, J. Phys. Chem. B **101**, 8658 (1997).
- [120] Y. Widjaja, M. M. Mysinger, and C. B. Musgrave, *Ab Initio Study of Adsorption and Decomposition of NH₃ on Si(100)-(2×1)*, J. Phys. Chem. B **104**, 2527 (2000).
- [121] G. Mette, M. Reutzler, 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)*, Chem. Phys. Chem. **15**, 3725 (2014).
- [122] M. Reutzler, 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).
- [123] M. Reutzler, 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).

- [124] X. Lu, Q. Zhang, and M. C. Lin, *Adsorption of methanol, formaldehyde and formic acid on the Si(100)-2×1 surface: A computational study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 2156 (2001).
- [125] 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).
- [126] L. 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).
- [127] Y. T. Lee, and J. S. Lin, *A novel theoretical study of thermally-induced reaction and vibration dynamics of methanol dissociative adsorption onto a Si(001) surface*, RSC Adv. **6**, 1491 (2016).
- [128] M. 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).
- [129] 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)2×1*, Chem. Phys. Lett. **482**, 77 (2009).
- [130] M. Ebrahimi, and K. Leung, *Selective surface chemistry of allyl alcohol and allyl aldehyde on Si(100)2×1: 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).
- [131] Y. P. Zhang, J. H. He, G. Q. Xu, and E. S. Tok, *Selective Attachment of 4-Bromostyrene on the Si(111)-(7×7) Surface*, J. Phys. Chem. C **115**, 15496 (2011).
- [132] B. Shong, T. E. Sandoval, A. M. Crow, and S. F. Bent, *Unidirectional Adsorption of Bifunctional 1,4-Phenylene Diisocyanide on the Ge(100)-2×1 Surface*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 1037 (2015).
- [133] P. Sigmund, *Stopping of Heavy Ions: A Theoretical Approach*, Springer-Verlag, Berlin (2004).
- [134] J. F. Ziegler, U. Littmark, and J. P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Matter Vol. 1*, Pergamon Press, New York (1985).

- [135] J. F. Ziegler, *Homepage SRIM-Code*, <http://www.srim.org/> (2006), [Online accessed 31-January-2018].
- [136] R. Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, (1990).
- [137] J. F. Ziegler, M. Ziegler, and J. Biersack, *SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010)*, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B **268**, 1818 (2010).
- [138] N. B. D. phil., *I. On the constitution of atoms and molecules*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **26**, 1 (1913).
- [139] J. Lindhard, and M. Scharff, *Energy Dissipation by Ions in the keV Region*, Phys. Rev. **124**, 128 (1961).
- [140] F. Bloch, *Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie*, Annalen der Physik **408**, 285 (1933).
- [141] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1982).
- [142] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, *Nuclear tracks in solids: Principles and applications*, University of California Press, Berkeley (1975).
- [143] N. Itoh, K. Tanimura, and Y. Nakai, *Radiation damage in nonmetallic solids under dense electronic excitation*, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B **65**, 21 (1992).
- [144] B. Gervais, and S. Bouffard, *Simulation of the primary stage of the interaction of swift heavy ions with condensed matter*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **88**, 355 (1994).
- [145] D. Lesueur, and A. Dunlop, *Damage creation via electronic excitations in metallic targets part II : A theoretical model*, Radiat. Eff. Defects Solids **126**, 163 (1993).
- [146] M. Toulemonde, C. Dufour, and E. Paumier, *Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors*, Phys. Rev. B **46**, 14362 (1992).
- [147] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, *Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged Particle Tracks in Solids*, J. Appl. Phys. **36**, 3645 (1965).

- [148] F. Dessauer, *Über einige Wirkungen von Strahlen. I*, Zeitschrift für Physik **12**, 38 (1923).
- [149] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour, *Thermal spike model in the electronic stopping power regime*, Radiat. Eff. Def. Sol. **126**(1-4), 201 (1993).
- [150] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier, *Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **166-167**, 903 (2000).
- [151] M. Lang, R. Devanathan, M. Toulemonde, and C. Trautmann, *Advances in understanding of swift heavy-ion tracks in complex ceramics*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **19**, 39 (2015).
- [152] S. Daraszewicz, and D. Duffy, *Extending the inelastic thermal spike model for semiconductors and insulators*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **269**, 1646 (2011).
- [153] F. Aumayr, and H. Winter, *Inelastic interactions of slow ions and atoms with surfaces*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **233**, 111 (2005).
- [154] N. Khalfaoui, C. Rotaru, S. Bouffard, M. Toulemonde, J. Stoquert, F. Haas, C. Trautmann, J. Jensen, and A. Dunlop, *Characterization of swift heavy ion tracks in CaF_2 by scanning force and transmission electron microscopy*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **240**, 819 (2005).
- [155] A. S. El-Said, R. Heller, W. Meissl, R. Ritter, S. Facsko, C. Lemell, B. Solleder, I. C. Gebeshuber, G. Betz, M. Toulemonde, W. Möller, J. Burgdörfer, and F. Aumayr, *Creation of Nanohillocks on CaF_2 Surfaces by Single Slow Highly Charged Ions*, Phys. Rev. Lett. **100**, 237601 (2008).
- [156] F. Aumayr, S. Facsko, A. S. El-Said, C. Trautmann, and M. Schleberger, *Single ion induced surface nanostructures: A comparison between slow highly charged and swift heavy ions*, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 393001 (2011).
- [157] A. El-Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde, and C. Trautmann, *Study of heavy-ion induced modifications in BaF_2 and LaF_3 single crystals*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **218**, 492 (2004).
- [158] A. S. El-Said, W. Meissl, M. C. Simon, J. R. C. Lopez-Urrutia, I. C. Gebeshuber, J. Laimer, H. P. Winter, J. Ullrich, and F. Aumayr, *Creation of*

- surface nanostructures by irradiation with slow, highly charged ions*, Radiat. Eff. Defects Solids **162**, 467 (2007).
- [159] S. Akçöltekin, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet, I. Alzaher, B. B. d Etat, H. Lebius, and M. Schleberger, *Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions*, Appl. Phys. Lett. **98**, 103103 (2011).
- [160] A. El-Said, R. Wilhelm, R. Heller, S. Facsko, C. Trautmann, and F. Aumayr, *Surface nanostructuring of SrTiO₃ single crystals by slow highly charged ions and swift heavy ions*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **269**, 1234 (2011).
- [161] D. H. Schneider, M. A. Briere, J. McDonald, and J. Biersack, *Ion/surface interaction studies with 1-3 keV/amu ions up to Th⁸⁰⁺*, Radiat. Eff. Defects Solids **127**, 113 (1993).
- [162] D. Parks, M. Stöckli, E. Bell, L. Ratliff, R. Schmieder, F. Serpa, and J. Gilaspary, *Non-kinetic damage on insulating materials by highly charged ion bombardment*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **134**, 46 (1998).
- [163] R. M. Papaléo, M. R. Silva, R. Leal, P. L. Grande, M. Roth, B. Schattat, and G. Schiwietz, *Direct Evidence for Projectile Charge-State Dependent Crater Formation Due to Fast Ions*, Phys. Rev. Lett. **101**, 167601 (2008).
- [164] R. Ginzler, S. Higgins, P. Mrowczynski, P. Northway, M. Simon, H. Tawara, J. C. Lopez-Urrutia, J. Ullrich, G. Kowarik, R. Ritter, W. Meissl, C. Vasko, C. Gösselsberger, A. El-Said, and F. Aumayr, *A deceleration system at the Heidelberg EBIT providing very slow highly charged ions for surface nanostructuring*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **268**, 2972 (2010).
- [165] 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. Interf. Anal. **1**, 2 (1979).
- [166] J. C. Vickerman, and I. Gilmore, *In Surface Analysis - The Principle Techniques, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons, New Jersey (2009).
- [167] W. Egelhoff, *Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids*, Surf. Sci. Rep. **6**, 253 (1987).
- [168] U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, and K. Siegbahn, *A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids*, J. Electron Spectrosc. **2**, 405 (1973).

- [169] D. Briggs, and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Second Edition, Volume 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1995).
- [170] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [171] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Tunneling through a Controllable Vacuum Gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [172] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [173] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications, 2nd ed.*, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [174] B. Voigtlaender, *Scanning Probe Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin (2015).
- [175] J. Bardeen, *Tunneling from a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [176] J. Tersoff, and D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [177] J. Tersoff, and D. R. Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [178] 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).
- [179] N. D. Lang, *Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [180] G. Mette, *Untersuchungen zur selektiven Reaktivität von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran mit Si(001)-Oberflächen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2012).
- [181] R. J. Hamers, *Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989).
- [182] OMICRON NANOTECHNOLOGY, *XM1000 MkII X-ray Source and Monochromator Version 2.3*, Omicron NanoTechnology, Taunusstein (2012).

- [183] OMICRON NANOTECHNOLOGY, *Multiprobe S System User's guide Projekt 123404*, Omicron NanoTechnology, Taunusstein (2014).
- [184] OMICRON NANOTECHNOLOGY, *VT-STM User's guide Version 2.1*, Omicron NanoTechnology, Taunusstein (2004).
- [185] J. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **8**(2), 129 (1976).
- [186] M. Schleberger, *AG Schleberger EBIS Ion Source*, https://www.uni-due.de/imperia/md/content/physik/schleberger/hics_1.png (2015), [Online accessed 26-January-2018].
- [187] DREEBIT, *Product Sheet of EBIS-A Ion Source from DREEBIT GmbH*, <http://www.dreebit-ibt.com/product/dresden-ebis-a.html> (2018), [Online accessed 26-January-2018].
- [188] DREEBIT, *Ion Production Processes*, <http://www.dreebit-ibt.com/ion-production.html> (2018), [Online accessed 26-January-2018].
- [189] K. Blasche, and H. Prange, *Die GSI in Darmstadt (I): Ein Laboratorium für die Schwerionenforschung*, Physikalische Blätter **33**, 249 (1977).
- [190] W. Barth, W. Bayer, L. Dahl, L. Groening, S. Richter, and S. Yaramyshev, *Upgrade program of the high current heavy ion UNILAC as an injector for FAIR*, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A **577**, 211 (2007).
- [191] R. Hollinger, and M. Galonska, *Status of vacuum arc ion source development for injection of high current uranium ion beams into the GSI accelerator facility*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **239**, 227 (2005).
- [192] M. Schwickert, *Linear Accelerator UNILAC at GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung*, http://www-bd.gsi.de/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?media=projects:bif-monitor:unilac_bif_new_3.png (2016), [Online accessed 26-January-2018].
- [193] GSI, *Experimental Hall I containing the three M-Branches at GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung*, <https://aries.web.cern.ch/sites/aries.web.cern.ch/files/image/TA/WP10UNILAC.png> (2017), [Online accessed 26-January-2018].
- [194] M. Casaletto, R. Zanoni, M. Carbone, M. 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).

- [195] J. Joseph Eng, K. Raghavachari, L. M. Struck, Y. J. Chabal, B. E. Bent, G. W. Flynn, S. B. Christman, E. E. Chaban, G. P. Williams, K. Radermacher, and S. Mantl, *A vibrational study of ethanol adsorption on Si(100)*, J. Chem. Phys. **106**, 9889 (1997).
- [196] M. Carbone, and K. Larsson, *Methanol adsorption on the Si(100)-2×1 surface: A first-principles calculation*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1289 (2005).
- [197] P. L. Silvestrelli, *Adsorption of ethanol on Si(100) from first principles calculations*, Surf. Sci. **552**, 17 (2004).
- [198] 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 III. Carbon compounds*, Phys. Scr. **2**, 70 (1970).
- [199] R. Miotto, G. Srivastava, and A. Ferraz, *Methanol adsorption on silicon (001)*, Surf. Sci. **575**, 287 (2005).
- [200] G. M. Bancroft, H. W. Nesbitt, R. Ho, D. M. Shaw, J. S. Tse, and M. C. Biesinger, *Toward a comprehensive understanding of solid-state core-level XPS linewidths: Experimental and theoretical studies on the Si 2p and O 1s linewidths in silicates*, Phys. Rev. B **80**, 075405 (2009).
- [201] L. Pecher, S. Laref, M. Raupach, and R. Tonner, *Ethers on Si(001): A Prime Example for the Common Ground between Surface Science and Molecular Organic Chemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 15150 (2017).
- [202] C. Länger, T. Bohamud, J. Heep, M. Reutzel, U. Höfer, and M. Dürr, *Adsorption of methanol on Si(001) – reaction channels and energetics*, In preparation (2018).
- [203] P. Kisliuk, *The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids*, J. Phys. Chem. Solids **3**, 95 (1957).
- [204] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*, Angew. Chem. Intern. Ed. **40**, 2004 (2001).
- [205] G. Wittig, and A. Krebs, *Zur Existenz niedergliedriger Cycloalkine, I*, Chemische Berichte **94**, 3260 (1961).

- [206] D. Heber, P. Rösner, and W. Tochtermann, *Cyclooctyne and 4-Cyclooctyn-1-ol – Versatile Building Blocks in Organic Synthesis*, Eur. J. Org. Chem. **2005**, 4231 (2005).
- [207] 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).
- [208] L. Pecher, and R. Tonner, *Computational analysis of the competitive bonding and reactivity pattern of a bifunctional cyclooctyne on Si(001)*, Theor. Chem. Acc. **137**, 48 (2018).
- [209] N. Münster, P. Nikodemiak, and U. Koert, *Chemoselective Layer-by-Layer Approach Utilizing Click Reactions with Ethynylcyclooctynes and Diazides*, Org. Lett. **18**, 4296 (2016).
- [210] M. Tona, H. Watanabe, S. Takahashi, N. Nakamura, N. Yoshiyasu, M. Sakurai, T. Terui, S. Mashiko, C. Yamada, and S. Ohtani, *Nano-crater formation on a Si(111)-(7×7) surface by slow highly charged ion-impact*, Surf. Sci. **601**, 723 (2007).
- [211] M. Tona, H. Watanabe, S. Takahashi, N. Nakamura, N. Yoshiyasu, M. Sakurai, T. Terui, S. Mashiko, C. Yamada, and S. Ohtani, *Nanofabrication on a Si surface by slow highly charged ion impact*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **256**, 543 (2007).
- [212] M. Tona, H. Watanabe, S. Takahashi, N. Nakamura, N. Yoshiyasu, M. Sakurai, C. Yamada, and S. Ohtani, *Potential sputtering from a Si surface by very highly charged ion impact*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **258**, 163 (2007).
- [213] M. Dürr, A. Biedermann, Z. Hu, U. Höfer, and T. F. Heinz, *Probing High-Barrier Pathways of Surface Reactions by Scanning Tunneling Microscopy*, Science **296**, 1838 (2002).
- [214] M. Dürr, and U. Höfer, *Hydrogen Diffusion on Silicon Surfaces*, Prog. Surf. Sci. **88**, 61 (2013).
- [215] G. Szenes, *Ion-induced amorphization in ceramic materials*, J. Nucl. Mat. **336**, 81 (2005).
- [216] Y. Batra, D. Kabiraj, S. Kumar, and D. Kanjilal, *Ion beam induced modification in GeO_x thin films: A phase separation study*, Surf. Coat. Technol. **203**, 2415 (2009).

- [217] C. S. Schnohr, P. Kluth, R. Giulian, D. J. Llewellyn, A. P. Byrne, D. J. Cookson, and M. C. Ridgway, *Swift-heavy-ion-induced damage formation in III-V binary and ternary semiconductors*, Phys. Rev. B **81**, 075201 (2010).
- [218] A. Kamarou, W. Wesch, E. Wendler, A. Undisz, and M. Rettenmayr, *Radiation damage formation in InP, InSb, GaAs, GaP, Ge, and Si due to fast ions*, Phys. Rev. B **78**, 054111 (2008).
- [219] N. A. Medvedev, A. E. Volkov, N. S. Shcheblanov, and B. Rethfeld, *Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics*, Phys. Rev. B **82**, 125425 (2010).
- [220] N. Medvedev, A. Volkov, B. Rethfeld, and N. Shcheblanov, *Effect of interatomic Auger processes on relaxation of electronic vacancies at deep levels of highly ionized atoms in swift heavy ion tracks*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **268**(19), 2870 (2010).
- [221] N. A. Medvedev, and A. E. Volkov, *Monte-Carlo simulations of electronic excitations in swift heavy ion tracks in SiO₂*, AIP Conf. Proc. **999**, 238 (2008).
- [222] U. Höfer, L. P. Li, and T. F. Heinz, *Desorption of Hydrogen from Si(100)2×1 at Low Coverages - the Influence of π-Bonded Dimers on the Kinetics*, Phys. Rev. B **45**, 9485 (1992).

