

XPS- und STM-Untersuchung zur Adsorption bifunktionaler organischer Moleküle auf Si(001)

*XPS- and STM-studies of the adsorption of bifunctional
organic molecules on Si(001)*

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

M.Sc.

Julian Heep

November 2020



Institut für Angewandte Physik

Aus der Arbeitsgruppe Dürr im Institut für Angewandte Physik (IAP) der Justus-Liebig-Universität Gießen unter der Leitung von Prof. Dr. Michael Dürr.
In dieser Arbeit sind die Abbildungen in englischer Sprache beschriftet und als Dezimaltrennzeichen wurde in Übereinstimmung mit der englischsprachigen Fachliteratur stets ein Punkt anstelle eines Kommas verwendet.
Diese Dissertation wurde mit Hilfe von KOMA-Script und L^AT_EX gesetzt.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Dürr
Zweitgutachter: Prof. Dr. André Schirmeisen
Eingereicht am: 27.11.2020
Tag der Disputation:

FÜR ELISA

I look not back, I look in front.

Lothar Matthäus

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt verschiedene Aspekte der Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche mit bifunktionalen organischen Molekülen und ist dabei in drei Teilprojekte gegliedert.

Mit der Reaktion des Benzylazids 1-(azidomethyl)-4-methylbenzol auf Si(001) wurde zuerst ein System untersucht, bei dem die möglichen Endzustände im Vordergrund standen. Es konnte mittels STM- und XPS-Messungen sowie durch DFT-Rechnungen unserer Kooperationspartner gezeigt werden, dass das Benzylazid via N_2 -Eliminierung in zwei verschiedene Endzustände reagiert. Es existiert ein ausschließlich über den verbleibenden Stickstoff an die Oberfläche gebundener Zustand und ein zusätzlich mit dem Benzolring anbindender zweiter Endzustand. Die Verteilung der Zustände liegt bei etwa 1 : 1, wobei eine Konversion zwischen den Konfigurationen nur in sehr kleiner Zahl beobachtet wurde. Außerdem wurde mittels STM und mit Hilfe der DFT-Rechnungen ein bei 50 K stabiler Zwischenzustand gefunden, bei dem die drei Stickstoffatome des Azids gemeinsam mit einem Si-Dimer einen Fünf-Ring bilden.

Ausgehend von der Kenntnis zur Adsorption auf sauberem Silizium konnten diese Ergebnisse als Referenz für die Adsorption organischer Schichten bifunktionaler Moleküle genutzt werden, da sich das Azid sehr gut für die zweite Lage auf mittels Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin (ECCO) funktionalisiertem Silizium eignet. ECCO bindet selektiv an die Si-Oberfläche, sodass stets die Ethinylgruppe als Angriffspunkt für weitere Adsorptionen zur Verfügung steht. Es konnten, unter bestimmten experimentellen Rahmenbedingungen und in geringem Maße, die Kupplung zwischen der Azidgruppe und der Ethinylgruppe des Cyclooctins mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden.

Die Wechselwirkung zwischen funktionellen Gruppen in einem Molekül und deren gegenseitige Beeinflussung bei der Adsorption wurde anhand der Allylether Allyl-Methylether und Allyl-Ethylether untersucht. Die Allylether reagieren, wie vom Diethylether bekannt, dissoziativ. Es konnten jeweils vier potentielle Endkonfigurationen detektiert werden, wobei je zwei, abhängig von der Position der Etherspaltung, nicht voneinander unterscheidbar sind. Bei Temperaturen von 150 K konnte nur ein kleiner Anteil des Gesamtsignals einem dativ gebundenen, zeitlich stabilen Zwischenzustand zugeordnet werden. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen der Adsorption des Diethylethers bei dieser Temperatur, für den nahezu ausschließlich der dative Zwischenzustand beobachtet wird.

In allen drei Fällen zeigte sich die Komplexität der untersuchten Reaktionen. Nur bei einem guten Verständnis dieser Prozesse ist es möglich, diese organischen Moleküle in Anwendungen wie zum Beispiel der molekularen Elektronik einzusetzen.

Abstract

This work covers different aspects of functionalization of the Si(001) surface with bifunctional organic molecules, it is divided in three parts.

For the first system, the reaction of the benzylazide 1-(azidomethyl)-4-methylbenzol on Si(001) was studied. The focus of the study was on possible final states. Using STM- and XPS-measurements, as well as DFT-calculations by our collaboration partners, we could show that the benzylazide reacts via N₂-elimination into two different final states. One state is exclusively bound to the surface via the remaining nitrogen-atom, the other state is additionally bound to the surface via the benzyl ring. The distribution of these two states is approximately 1 : 1, the conversion between the two states is only observed with low rate at room temperature. Furthermore, an intermediate state, stable at 50 K, with its three nitrogen-atoms forming a five-ring with the silicon dimer, was identified by means of STM and in combination with DFT-calculations.

Starting with this knowledge on the adsorption of benzylazide on clean silicon, the results could be used as reference for the studies on organic layers of bifunctional molecules, because the azide is very well suited as second layer on top of ethynyl-cyclopropyl-cyclooctyne (ECCO)-functionalized silicon. ECCO adsorbs selectively on the silicon surface via the strained triple bond, thus the ethynyl group can act as a binding site for further adsorption. Under particular experimental conditions and in small measure, coupling between the azide group and the ethynyl group of ECCO could be confirmed by means of XPS at well chosen experimental conditions and in small measure.

Interaction between different functional groups in one molecule and their mutual influence on the adsorption on Si(001) was studied with two allyl ethers: allyl methyl ether and allyl ethyl ether. These allyl ethers react under dissociation of the ether group as known from diethyl ether. Four potential final configurations were identified, pairs of two were not distinguishable by means of XPS. At temperatures of 150 K, just a small fraction of the total signal could be assigned to a datively bound, stable intermediate state. This is in contrast to results of diethyl ether at this temperature, for which the intermediate state is detected almost exclusively.

All three systems showed rather complex reaction schemes, good understanding of these processes is thus necessary to use these organic molecules in applications such as, e.g., in molecular electronics.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	III
1. Einleitung	1
2. Physikalische und chemische Grundlagen	5
2.1. Die Si(001)-Oberfläche	5
2.2. Reaktion organischer Moleküle auf Si(001)	8
2.2.1. Reaktionsmechanismen	9
2.2.2. Chemoselektive Reaktionen	14
2.3. Experimentelle Methoden	19
2.3.1. Rastertunnelmikroskopie (STM)	19
2.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	23
3. Experimentelles	27
3.1. Aufbau der XPS/STM-UHV-Anlage	27
3.2. Probenpräparation	29
3.3. Adsorption organischer Moleküle	30
3.4. XPS-Messungen	31
3.5. STM-Messungen	32
4. Benzylazid auf Si(001)	33
4.1. Experimentelle Ergebnisse	33
4.2. Vergleich mit theoretischen Ergebnissen und Diskussion	41
5. Benzylazid auf Cyclooctin-funktionalisiertem Si(001)	49
5.1. Selektivität von ECCO auf Si(001)	50
5.2. Bedeckungsabhängigkeit von ECCO auf Si(001)	52
5.3. Benzylazid auf mit ECCO funktionalisiertem Si(001)	53
6. Reaktion von Allylethern auf Si(001)	59
6.1. Allyl-Methylether (AME) auf Si(001)	60
6.2. Allyl-Ethylether (AEE) auf Si(001)	67
6.3. Vergleich mit Diethylether auf Si(001)	73
7. Schlussfolgerungen und Ausblick	77
7.1. Benzylazid auf Si(001)	77
7.2. Schichten organischer, bifunktionaler Moleküle auf Si(001)	78

7.3. Reaktion von Allylethern auf Si(001)	78
A. Anhang	
Präparation von Si(001) durch Laserheizen	81
Abbildungsverzeichnis	90
Tabellenverzeichnis	91
Literaturverzeichnis	106
Erklärung zur Dissertation	107
Danksagung	109

1 | Einleitung

In der heutigen Zeit ist es selbstverständlich, von Computern umgeben zu sein. Vom Smartphone über den Smart-TV bis hin zum Smart-Kühlschrank nimmt die Digitalisierung immer weiter ihren Lauf. Dass diese Entwicklung eintreten konnte, ist der Miniaturisierung der Computer bzw. ihrer Bauteile zu verdanken, die mit dem ersten Computer von Conrad Zuse 1941 startete und Anfang der 70er durch den ersten Mikrocontroller beschleunigt wurde [1]. Durch die Herstellung immer kleinerer Bauteile werden die Endgeräte stetig leistungsstärker, was bereits 1965 durch die erwartete Zunahme der Zahl der Transistoren pro Einheitsvolumen beschrieben und vorhergesagt wurde, was heute wiederum als *Moore'sches Gesetz* bekannt ist [2]. Die Entwicklung, die diese Miniaturisierung zur Zeit vorantreibt, ist die Verkleinerung des fotolithografisch realisierbaren halben Abstands zweier Leiterbahnen. Während 2017 erstmals die 10-nm-Technologie in Serie ging, wird aktuell an noch kleineren Strukturen, wie der 3-nm-Technologie geforscht [3,4]. Das wichtigste Material ist in diesem Zusammenhang der Halbleiter Silizium, auf dem die Strukturen durch Fotolithografie hergestellt werden. Die Wichtigkeit von Silizium unterstreichen die Tatsachen, dass 2014 weltweit rund 2.7 Mio. Tonnen Rohsilizium sowie 8.2 Mio. Tonnen der Vorstufe Ferrosilizium produziert wurden und die Halbleiterindustrie und weitere Zukunftstechnologien unter den wichtigsten Abnehmern zu finden sind [5]. Da abzusehen ist, dass die Miniaturisierung durch Fotolithografie auf Silizium in Zukunft an ihre Grenzen stoßen wird, ist ein neuer Forschungsbereich entstanden, der als molekulare Elektronik bezeichnet wird [6]. Ziel dieser Entwicklung ist es, Moleküle oder Molekülkonglomerate für die Konstruktion kleiner elektronischer Bauteile zu nutzen [7]. Die Möglichkeiten der molekularen Elektronik reichen von einfachen Leiterbahnen bis hin zu aktiven Komponenten, wie das Beispiel eines einzelnen Moleküls zwischen zwei Goldelektroden, das transistorartiges Verhalten zeigt [8], verdeutlicht. Aufgrund der jahrzehntelangen Erfahrung mit siliziumbasierter Technologie ist es wünschenswert, molekulare Elektronik auf Silizium zu realisieren, um eine Kombination der Technologien zu ermöglichen. Die Si(001)-Oberfläche ist nicht zuletzt durch ihre Wichtigkeit in der Mikroelektronik eingehend erforscht, ein Fo-

kus aktueller Forschungsarbeiten liegt auf der chemischen Reaktion mit organischen Molekülen, die als Bausteine für die molekulare Elektronik dienen können [9–13].

Um den Aufbau molekularer Strukturen auf der Siliziumoberfläche für elektronische Bauteile nutzbar zu machen, ist es notwendig, das Verhalten und die Reaktion von in Frage kommenden Molekülen und funktionellen Gruppen auf Silizium zu untersuchen. Im Vordergrund steht dabei die Frage, wie die einzelnen molekularen Bausteine in der gewünschten Konfiguration an der vorgesehenen Position angebunden werden können.

An dieser Stelle knüpft die molekulare Elektronik an das Forschungsgebiet der Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen an. Die Adsorption von Molekülen mit bestimmten funktionellen Gruppen dient dabei nicht dem Aufbau elektronischer Bauteile, sondern beispielsweise der Herstellung chemisch, biologisch oder optisch aktiver Oberflächen, die zum Beispiel in Sensoren Verwendung finden können. Auch im Bereich von Solarzellen spielt die Funktionalisierung von Halbleitern eine grundlegende Rolle beim Aufbau komplexer Schichtsysteme. Für viele der möglichen Spezialisierungen dieser Forschungsgebiete ist ein einfacher zweidimensionaler Aufbau nicht ausreichend. Für Systeme, die aus mehr als einer Moleküllage bestehen, ist es notwendig, multifunktionale Moleküle zu verwenden. Im einfachsten Fall werden bifunktionale Moleküle genutzt, von denen eine funktionelle Gruppe an das Substrat bzw. die sich unterhalb befindende Lage adsorbiert und die zweite funktionelle Gruppe den Angriffspunkt für die nächste Lage darstellt. Bei solchen Reaktionen ist es in der Regel das Ziel, die Gruppen selektiv zu adsorbieren, das heißt es geht bei allen Molekülen stets die gleiche funktionelle Gruppe eine Bindung zum Beispiel mit dem Substrat ein.

Die Experimente zur Reaktion organischer Moleküle auf Siliziumoberflächen, die sowohl auf die molekulare Elektronik als auch auf die Funktionalisierung von Halbleitern im Allgemeinen abzielen, lassen sich demnach in zwei Kategorien einteilen. Zum einen die Reaktion der Moleküle mit der Siliziumoberfläche selbst und zum anderen der Aufbau geordneter Multilagen durch die selektive Reaktion multifunktionaler Moleküle miteinander auf der Siliziumoberfläche.

Die Adsorption organischer Moleküle direkt auf Silizium dient dabei als Schnittstelle zwischen anorganischen und organischen Komponenten. Die Herausforderung bei der Bildung dieser Grenzfläche ist die zumeist sehr hohe Reaktivität von organischen Molekülen auf der Si(001)-Oberfläche. Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, auf der Basis von Cyclooctinen bifunktionale Moleküle selektiv auf Si(001) zu adsorbieren [14–17]. In dieser Arbeit sollen unter anderem die Grundlagen für die Anbindung einer zweiten Lage mittels Alkin-Azid-Kupplung untersucht werden. Das dafür ver-

wendete Benzylazid (1-(azidomethyl)-4-methylbenzol) stellt in gewisser Weise selbst ein bifunktionales Molekül dar. Deshalb ist die Untersuchung der Adsorption auf Si(001), die in Kapitel 4 behandelt wird, nicht nur eine notwendige Voraussetzung für die Experimente zur Adsorption der zweiten Lage, sondern stellt an sich eine interessante Fragestellung dar.

Bei der Anbindung aller Lagen oberhalb der ersten Lage kommt zur Herausforderung der Selektivität noch die Schwierigkeit hinzu, dass die Reaktivitäten der funktionellen Gruppen untereinander in der Regel geringer sind als mit Si(001) selbst. In Kapitel 5 wurden die Ergebnisse der Referenzen [16,17] aufgegriffen und die mit Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin (kurz: ECCO) funktionalisierte Si(001)-Oberfläche dem beschriebenen Benzylazid ausgesetzt, um die Adsorption einer zweiten Lage zu untersuchen.

Die in Kapitel 6 genutzten Allylether (Allyl-Methylether und Allyl-Ethylether) werden ebenfalls bezüglich ihres Reaktionspfades auf Si(001) untersucht. Durch ihre reaktive Doppelbindung und die bekannt hohe Reaktivität von Ethern auf Si(001) sowie durch die gute Vergleichbarkeit mit dem bekannten Diethylether [18,19] sind sie in besonderer Weise geeignet, die Adsorption komplexer Moleküle auf Si(001) und insbesondere die Wechselwirkung der unterschiedlichen funktionellen Gruppen in einem Molekül und deren Auswirkung auf die Adsorption zu untersuchen.

In Abbildung 1.1 sind die beschriebenen Experimente schematisch dargestellt und

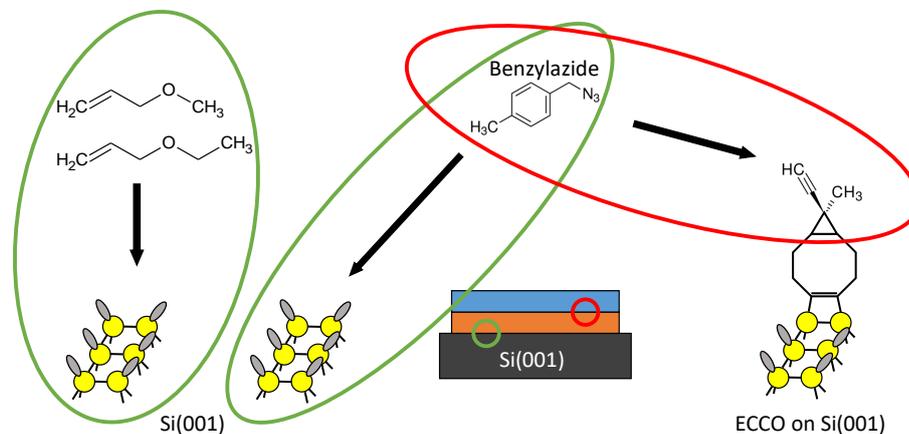


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Links: Experimente zur Adsorption organischer Moleküle auf Si(001), die Reaktion von Benzylazid (1-(azidomethyl)-4-methylbenzol) wird in Kapitel 4 und die Reaktion der Allylether Allyl-Methylether und Allyl-Ethylether werden in Kapitel 6 beschrieben. Rechts: Reaktion des Benzylazids mit der mittels ECCO funktionalisierten Si(001)-Oberfläche, wie sie in Kapitel 5 beschrieben wird.

den entsprechenden Positionen im Schichtsystem auf Si(001) zugeordnet. Bevor die Ergebnisse dieser Experimente in den Kapiteln 4 bis 6 gezeigt und diskutiert werden, sollen zunächst einige Grundlagen erläutert werden. In Kapitel 2 werden dabei sowohl die physikalischen Grundlagen der Siliziumoberfläche und der Reaktion organischer Moleküle auf eben dieser Oberfläche als auch die Prozesse, die den in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden zu Grunde liegen, behandelt. Außerdem werden in Kapitel 3 die Rahmenbedingungen und die Vorgehensweise der durchgeführten Experimente dargelegt. Nach den Kapiteln 4 bis 6, die die Ergebnisse behandeln, werden diese zum Abschluss in Kapitel 7 in das Gesamtprojekt eingeordnet und es werden mögliche, weiterführende Experimente besprochen.

2 | Physikalische und chemische Grundlagen

Als Grundlage für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente diente die Si(001)-Oberfläche. Auf Grund ihrer Wichtigkeit in der Mikroelektronik sowie dem grundlegenden Interesse an ihr auf Grund der durch die *dangling bonds* vorgegebenen elektronischen Struktur mit einer starken Lokalisierung der elektronischen Zustände, wurde diese Oberfläche als Substrat ausgewählt. Es werden zunächst die Si(001)-Oberfläche an sich und ihre Besonderheiten näher erläutert.

Anschließend werden Reaktionen organischer Moleküle auf eben dieser Oberfläche beschrieben. Es existieren verschiedene Mechanismen und Arten der Adsorption auf Si(001), die für die Funktionalisierung dieser Oberfläche von Bedeutung sind. Insbesondere gilt es, direkte und indirekte Reaktionskanäle zu unterscheiden. Darüber hinaus sollen die unterschiedlichen Zwischenzustände im Fall eines indirekten Reaktionskanals diskutiert werden.

Zum Abschluss dieses Kapitels werden die verwendeten Analysemethoden, das heißt die Rastertunnelmikroskopie (engl.: *Scanning Tunneling Microscopy*, STM) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), in Bezug auf die ihnen zu Grunde liegenden physikalischen Phänomene vorgestellt.

2.1. Die Si(001)-Oberfläche

Im Volumenkristall des Halbleiters Silizium sind die Atome in einer Diamantstruktur angeordnet. Das bedeutet, die Siliziumatome sind sp^3 -hybridisiert und haben vier weitere Si-Atome als direkte kovalente Bindungspartner, die sich in einem Tetraeder anordnen. Die Bindungsenergie beträgt 226 kJ/mol und die Bindungslänge ist 2.35 Å [20].

Spaltet man gedanklich einen Halbleiter-Volumenkristall, erhält man die ideale Oberfläche mit einer Struktur identisch zu der des Inneren des Volumenkristalls.

Im realen Halbleiter führt das Brechen der kovalenten Bindungen an der Oberfläche jedoch zu instabilen Zuständen aufgrund von ungesättigten Bindungen (engl.: *dangling bonds*). Um ein energetisch günstigeres System zu erreichen, kommt es an der Oberfläche zu sogenannten Rekonstruktionen durch zusätzliche Bindungen der Oberflächenatome untereinander [21]. Es kann dabei auch zu weitergehenden Umordnungen in den obersten Atomlagen kommen.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Si(001)-Oberfläche ist das Prinzip der Rekonstruktion sehr deutlich zu sehen. Bei einer Spaltung des Siliziumkristalls senkrecht zur [001]-Richtung werden 2 der 4 kovalenten Bindungen der obersten Atome gebrochen. Diese gebrochenen Bindungen sind mit je einem Elektron besetzt. Alle Atome unterhalb der obersten Lage im Festkörper sind weiter tetraedrisch an vier weitere Atome gebunden. In Abbildung 2.1 ist auf der linken Seite die ideale Si(001)-Oberfläche dargestellt.

Gemäß der Prinzipien der Rekonstruktion gehen die Oberflächenatome in der Realität untereinander Bindungen ein, um die Energie zu verringern. Die Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche wird durch das Dimer-Modell nach Schlier und Farnsworth beschrieben [23]. Nach diesem Modell gehen je zwei Oberflächenatome eine kovalente Bindung miteinander ein, wodurch die Zahl der *dangling bonds* halbiert wird. Dieses Paar aus Atomen wird als Dimer bezeichnet. Parallel zur [011]-Richtung bilden sich sogenannte Dimerreihen aus [23]. Das Modell, das durch die Beobachtung einer 2×1 -Struktur in LEED-Experimenten (engl.: *Low Energy Electron Diffraction*, Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen) von Schlier und Farnsworth

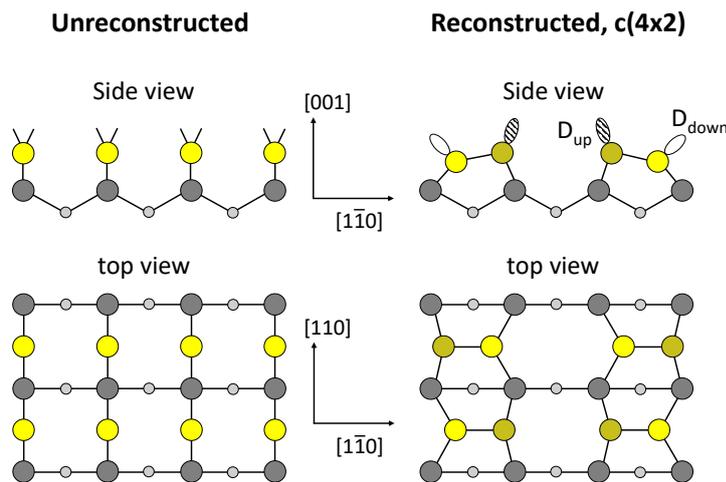


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche in Seiten- und Draufsicht. Links: Ideale Oberfläche ohne Rekonstruktion. Rechts: Rekonstruierte $c(4 \times 2)$ Oberfläche. Oberflächenatome sind gelb dargestellt. Nach Referenz [22].

entwickelt wurde, wurde später durch STM-Bilder bestätigt [24–26]. Bei der idealen Oberfläche ist der Abstand der Oberflächenatome 3.84 \AA . Durch die Rekonstruktion rücken die Atome eines Dimers auf $2.2 - 2.4 \text{ \AA}$ zusammen, was im Bereich der Bindungslänge innerhalb des Festkörpers liegt [27–29]. Diese starke Veränderung der Oberfläche hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Festkörper, in dem bis zu einer Tiefe von $4 - 5$ Atomlagen Abweichungen vom idealen Volumenkristall auftreten [30]. Diese Änderungen resultieren zum Beispiel in Zugspannung, die senkrecht zu den Dimerreihen wirkt. Daraus resultiert, dass die Si(001)-Oberfläche auf einer beliebig großen Fläche nicht atomar flach ist, sondern Bereiche entstehen, die durch ein-atomar hohe Stufen voneinander getrennt sind. Aufgrund der Diamantstruktur des Siliziums sind die Terrassen bezüglich der Richtung ihrer Dimerreihen um 90° zueinander gedreht [31].

In Abbildung 2.1 auf der rechten Seite ist diese Rekonstruktion mit einer zusätzlichen asymmetrischen Verkipfung der Dimere, gekennzeichnet durch D_{up} und D_{down} , gezeigt. Diese Erweiterung des Modells durch Chadi [32] war unter anderem deshalb notwendig, da es bei symmetrischer Anordnung zu einer π -artigen Wechselwirkung der dangling bonds kommt, was zur Ausbildung eines bindenden und eines antibindenden Bandes führt [28]. Diese müssten theoretisch aufgrund der starken Dispersion allerdings überlappen und für Leitfähigkeit sorgen, was sich experimentell nicht bestätigt.

Die von Chadi vorgeschlagene Rekonstruktion senkt die Oberflächenenergie weiter durch das asymmetrische Verkippen der Dimere aus der Ebene der Oberfläche hinaus (engl.: *buckling*) ab [32]. Das beschriebene Buckling hat eine stärkere Aufspaltung der Bandstruktur zur Folge, die in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Die am oberen Si-Atom lokalisierten Zustände D_{up} sind eher sp^3 -hybridisiert und liegen energetisch niedriger als die Zustände D_{down} des näher an der Oberfläche lokalisierten Si-Atoms des Dimers, die eher sp^2 -hybridisiert sind und bei denen das dangling bond eher p-Charakter hat. Dadurch werden die Zustände D_{up} bevorzugt gefüllt und die Zustände D_{down} bleiben unbesetzt. Der Ladungstransfer durch die einseitige Besetzung des Dimers sorgt für einen Energiegewinn von etwa 0.14 eV pro Dimer, verglichen mit symmetrischen Dimeren [28]. Zusätzlich zur Verkipfung verschieben sich die Dimere in Richtung ihrer Längsachse, was die Änderung der Bindungslängen minimiert. Die Richtung des Buckling alterniert sowohl innerhalb der Dimerreihe als auch senkrecht dazu von Reihe zu Reihe. LEED- und Helium-Atom-Streuungsmessungen bestätigten diese, durch das Buckling verursachte, $c(4 \times 2)$ -Struktur [33–37]. Die Asymmetrie kann durch STM-Messungen bei tiefen Temperaturen, zum Beispiel einem Experiment bei 120 K , abgebildet werden [38,39]. Bei Raumtemperatur ist sie

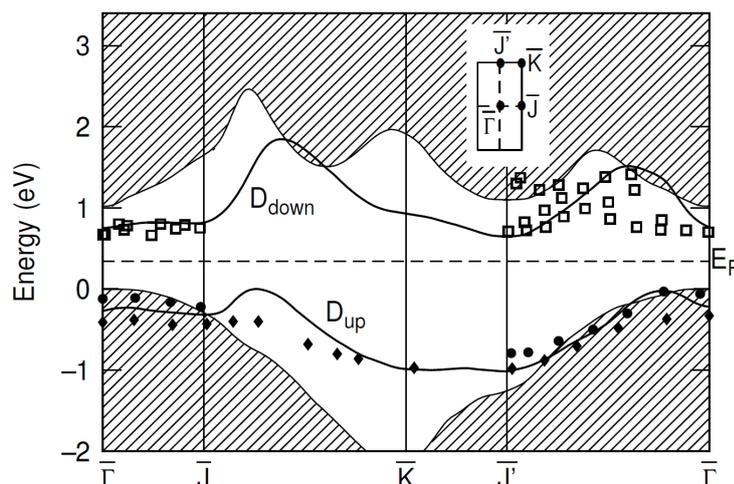


Abbildung 2.2.: Bandstruktur von $\text{Si}(001)2 \times 1$ nach Berechnungen von Pollmann *et al.* [43]. Schraffiert dargestellt sind auf die Oberfläche projizierte Festkörperzustände. Die Zustände D_{up} des oberen Dimeratoms liegen energetisch günstiger als die Zustände D_{down} und werden dadurch bevorzugt besetzt. Gefüllte Datenpunkte wurden experimentell durch winkelaufgelöste Photoemission [44,45], offene Datenpunkte durch inverse Photoemission [46] bestimmt. Das Inset zeigt entsprechende Punkte der Oberflächen-Brillouin-Zone. Aus Referenz [22].

nicht zu beobachten, dies wird mit thermisch angeregtem Alternieren des Dimers zwischen seinen beiden möglichen Verkippungskonfigurationen begründet, das für die Zeitskala einer STM-Messung zu schnell abläuft [38,40–42].

2.2. Reaktion organischer Moleküle auf $\text{Si}(001)$

Die Adsorption organischer Moleküle auf $\text{Si}(001)$ ist für viele potentielle Anwendungen interessant [7,47]. Auf der Halbleiteroberfläche adsorbierte Moleküle ermöglichen die gezielte Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften, um sie für die gewünschte Anwendung maßzuschneidern [11,48]. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die grundlegenden Mechanismen der Adsorption verstanden sind [9,49]. Aber auch ohne eine direkte Anwendung als Ziel, sind Reaktion organischer Moleküle auf $\text{Si}(001)$ und ihre Grundlagen überaus interessant, zum Beispiel in Hinsicht auf die Vergleichbarkeit der Konzepte aus der organischen Chemie mit Reaktionsmechanismen auf der Oberfläche [50]. Aus diesem Grund wurden bereits viele Reaktionen unterschiedlicher Moleküle und Funktionalitäten auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche untersucht [51–55]. Eine ausführliche Übersicht in Tabellenform ist in Referenz [13] veröffentlicht.

2.2.1. Reaktionsmechanismen

Auf Grund der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Struktur der Dimere mit ihren ungesättigten dangling bonds reagieren Adsorbate in der Regel kovalent auf Si(001), es werden Bindungsenergien etwa im Bereich von 1 bis 4 eV erreicht [13]. In Analogie zur organischen Chemie kann das elektronenreichere Atom des zwitterionischen Dimers als Lewis-Base oder als Elektronendonator und das elektronenärmere Dimeratom als Lewis-Säure bzw. Elektronenakzeptor angesehen werden [58]. In diesem Zusammenhang sind dative Bindungen (auch koordinative Bindungen genannt) bekannt, bei denen nur ein Bindungspartner Elektronen in die Bindung einbringt [59]. Ein Beispiel hierfür ist die Adsorption von Trimethylamin (TMA, siehe Abbildung 2.3) auf Si(001). Häufig bilden die dativen Bindungen einen metastabilen Zwischenzustand, aus dem das Molekül, je nach Höhe der Barriere, in den kovalent gebundenen Endzustand weiterreagieren kann [59–63]. Im Beispiel von TMA, das über eine nucleophile Addition mit dem elektronenärmeren Dimeratom [59] in einen dativ gebundenen Zustand reagiert, kommt es auf Grund der hohen Barriere, die überwunden werden müsste, um die N-C-Spaltung durchzuführen, nicht zu einer entsprechenden Weiterreaktion. Für andere Moleküle, wie zum Beispiel Diethylether, ist die Barriere in den dissoziativ angebondenen Endzustand niedriger und der dative Zustand ist lediglich ein Zwischenzustand. Sowohl der Zwischenzustand als auch die Endzustände des Diethylethers sind in Abbildung 2.4 dargestellt, ein Vergleich der Potentialkurven der verschiedenen Adsorptionsarten ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Dativ gebundene (Zwischen-)Zustände auf Si(001) konnten für viele weitere Adsorbate gefunden werden [16,18,19,57,64–66].

Die Reaktionen ungesättigter organischer Moleküle mit dem Siliziumdimer führen zu Cycloadditionen [28,67]. Die beiden wohl prominentesten Vertreter dieser Gattung sind die [2 + 2]-Cycloaddition bei der Reaktion eines Adsorbates mit einer Doppelbindung und die [4 + 2]-Cycloaddition bei Adsorbaten mit zwei konjugier-

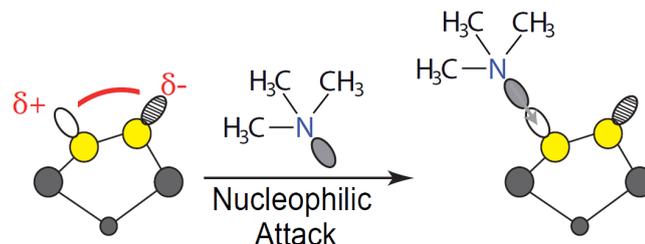


Abbildung 2.3.: Nucleophile Addition von TMA auf Si(001). Das elektronenreiche TMA bindet dativ an das elektronenarme Dimeratom. Aus Referenz [56,57].

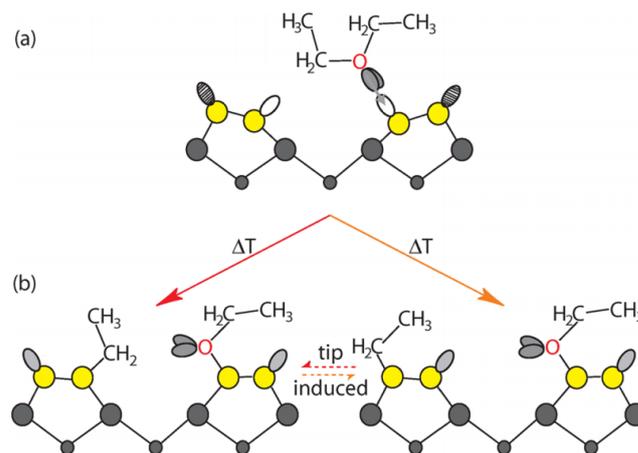


Abbildung 2.4.: (a): Dativ gebundener Zwischenzustand von Diethylether auf Si(001). (b): Kovalent gebundene Endzustände nach Etherspaltung. Die beiden Zustände unterscheiden sich in der Position der Ethylgruppe auf dem Dimer. Aus Referenz [19].

ten Doppelbindungen. Nach klassischer Betrachtung zeigt die [2 + 2]-Cycloaddition als konzertierter Prozess eine geringe Reaktivität [67], was jedoch auf Si(001) nicht beobachtet wird. Dies zeigt sich am Beispiel des Ethens (C_2H_4), dessen Adsorption auf Si(001) bereits ausgiebig untersucht [69–89] und dessen Haftkoeffizient s_0 auf

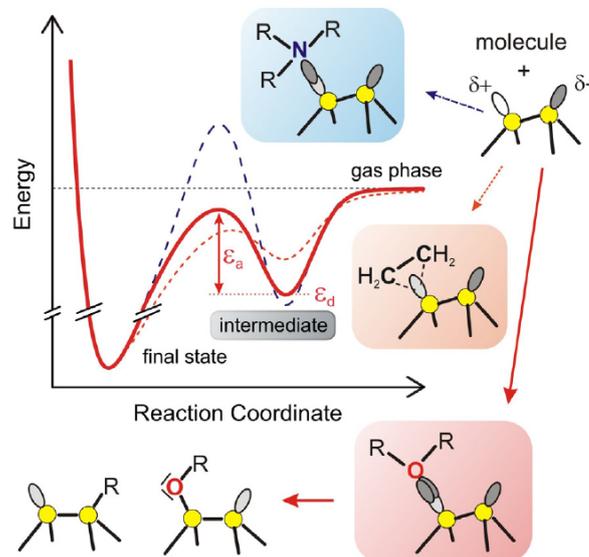


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Energiediagramme von Reaktionen verschiedener organische Moleküle auf Si(001). In der Regel läuft die Reaktion in den Zwischenzustand (engl.: *intermediate*) ohne Energiebarriere ab. Die Konversion in den Endzustand (engl.: *final state*) hingegen hat für verschiedene Moleküle verschieden hohe Barrieren ϵ_a . Die Farben der Energiekurven entsprechen den Kastenfarben der Moleküle. Blau: Tertiäres Amin, rot: Ether, orange: Ethen. Aus Referenz [68].

etwa 1 bestimmt wurde [64,90]. Diese Abweichung im Reaktionsverhalten wird auf die asymmetrische Verkippung des Siliziumdimers zurückgeführt. Es gilt dementsprechend zu beachten, dass die Analogie zu den Cycloadditionen in der organischen Chemie in diesem Fall bezüglich des Reaktionspfads nicht anwendbar ist, da diese Reaktionen auf der Oberfläche über einen Zwischenzustand ablaufen. In diesem Zwischenzustand bildet eines der beiden C-Atome des Ethen eine schwach gebundene, koordinierte Bindung, eine sogenannte π -Komplex-Bindung, mit dem unteren Siliziumatom des Dimers aus [91].

Auch Adsorbate mit Dreifachbindungen reagieren in Konfigurationen, die an zwei Dimeratome gebunden sind. Solche Reaktionen wurden unter anderem am Beispiel des Acetylens (C_2H_2) umfassend untersucht, wobei in diesem Fall sowohl ein Endzustand auf einem Dimer als auch ein an je ein Dimeratom zweier benachbarter Dimere gebundener Zustand gefunden wurden [52,92–99]. Bei diesen Reaktionen bricht die Dreifachbindung in eine Doppelbindung auf. Im Falle von Acetylen konnte ein Zwischenzustand auf dem Reaktionspfad zum kovalent gebundenen Endzustand gefunden werden, wie es für fast alle organischen Moleküle der Fall ist. Nur in Ausnahmefällen adsorbieren diese über einen direkten Pfad, wie zum Beispiel das Molekül Cyclooctin, das sich durch seine verspannte Dreifachbindung auszeichnet [15,17].

Eine Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen direktem und indirektem Pfad ist die Messung des Haftkoeffizienten s_0 in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur, wie sie in Abbildung 2.6 für Acetylen und Cyclooctin zu sehen ist. Der Haftkoeffizient von Acetylen sinkt mit steigender Temperatur, es kann mit dem Kisliuk-Modell die Differenz zwischen den Energiebarrieren der Desorption und der Konversion in den Endzustand bestimmt werden [100,101] und es kann auf einen indirekten Adsorptionspfad mit Zwischenzustand geschlossen werden [15,18,102,103]. Das Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Desorption der weniger stark gebundenen Zwischenzustände bei höheren Temperaturen an Wichtigkeit gegenüber der Konversion in den Endzustand gewinnt, der Einfluss der Differenz der jeweiligen Energiebarrieren wird kleiner. Beim Cyclooctin hingegen bleibt der Haftkoeffizient s_0 konstant, ein klarer Hinweis für den direkten Adsorptionspfad ohne Barriere und Zwischenzustand [15,17]. Die Pfade sind in den Insets von Abbildung 2.6 qualitativ dargestellt.

Weitere für diese Arbeit wichtige funktionelle Gruppen sind die Azid-Gruppe und der Benzolring. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die N_3 -Gruppe des Benzylazids wahrscheinlich über einen dissoziativen Zwischenzustand und eine $[1 + 2]$ -Cycloaddition an Si(001) anbindet [104]. In Abbildung 2.7 ist der

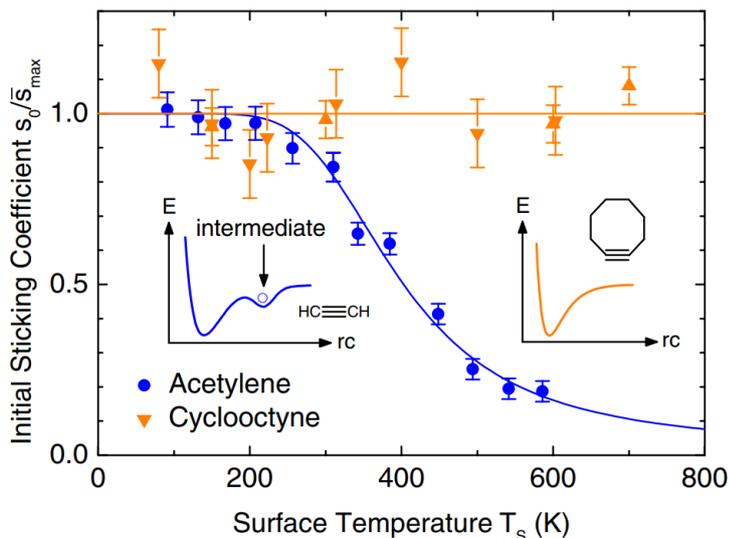


Abbildung 2.6.: Normierte Haftkoeffizienten s_0 von Acetylen (blau) und Cyclooctin (orange) auf Si(001) als Funktion der Oberflächentemperatur. s_0 von Cyclooctin ist konstant, was auf einen direkten Adsorptionspfad hindeutet. s_0 von Acetylen nimmt mit steigender Temperatur ab, was auf einen indirekten Adsorptionspfad schließen lässt. Die Insets zeigen diese Adsorptionspfade qualitativ. Aus Referenz [15,17].

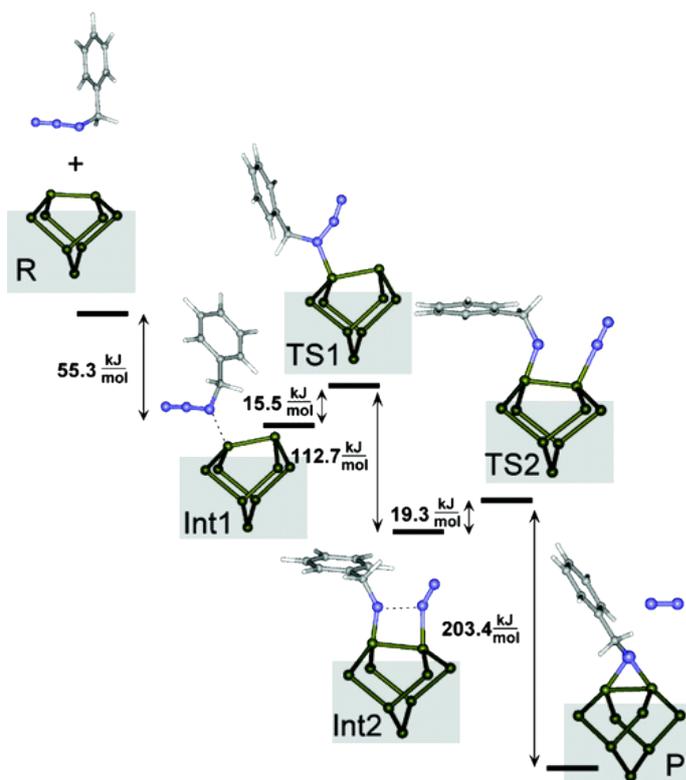


Abbildung 2.7.: Von Bocharov *et al.* errechnete Reaktionspfade von Benzylazid auf der Si(001)-Oberfläche, die durch einen Si_9H_{12} -Cluster simuliert wurde. Dunkelgrün: Silizium. Blau: Stickstoff. Grau: Kohlenstoff. Weiß: Wasserstoff. Aus Referenz [104].

entsprechende Reaktionspfad aus dieser Referenz gezeigt. Eine N_2 -Gruppe spaltet sich ab und bindet zunächst mit einem der Stickstoffatome an das Silizium. Das dritte Stickstoffatom mit dem Rest des Moleküls bindet an das zweite Siliziumatom des Dimers. Anschließend geht die N_2 -Gruppe in die Gasphase über, während das verbleibende Stickstoffatom einen Ring mit den beiden Siliziumatomen des Dimers bildet [104]. Alternativ wurde auch die $[2+3]$ -Cycloaddition berechnet, aber mittels Infrarot-Spektroskopie als unwahrscheinlicher bewertet [104].

Benzolringe zeigen eine gute Reaktivität auf Si(001) und können auf dieser Oberfläche in zwei Endzustände adsorbieren, die in Abbildung 2.8 gezeigt sind [105–109]. Bei der sogenannten *butterfly*-Konfiguration (deutsch: Schmetterling, Abb. 2.8(a)) binden zwei gegenüberliegende Kohlenstoffatome des Rings jeweils mit einem Siliziumatom eines Dimers. Die unreaktierten Seiten mit je zwei C-Atomen kippen leicht nach oben, was an die Flügel eines Schmetterlings erinnert und der Konfiguration ihren Namen gibt. Bei der *tight-bridge*-Konfiguration (deutsch: Enge Brücke, Abb. 2.8(b)) binden vier aufeinanderfolgende C-Atome des Rings an die vier Atome zweier benachbarter Siliziumdimere einer Reihe. Die zwei unreaktierten C-Atome kippen nach oben [108,109].

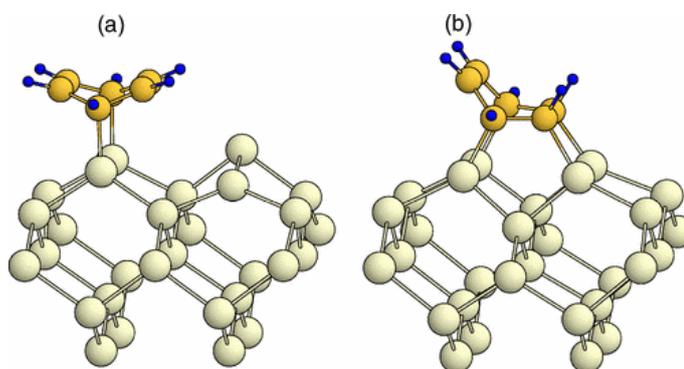


Abbildung 2.8.: Konfigurationen nach der Adsorption von Benzol auf Si(001). (a) Butterfly-Konfiguration. (b) Tight-Bridge-Konfiguration. Weiß: Silizium. Gelb: Kohlenstoff. Blau: Wasserstoff. Aus Referenz [108]

In dieser Arbeit werden zur Adsorption auf Si(001) Moleküle mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen verwendet. Das in Kapitel 4 genutzte Benzylazid besitzt eine Azidgruppe und einen Benzolring, jedoch keine Mehrfachbindungen, wohingegen ECCO (Kapitel 5) gleich zwei Dreifachbindungen, eine verspannte im Cyclooctinring und eine unverspannte in der terminalen Ethinylgruppe, enthält. Die Allylether, deren Adsorption in Kapitel 6 beschrieben wird, sind Ether und besitzen zusätzlich jeweils eine Doppelbindung.

2.2.2. Chemoselektive Reaktionen

Da in Kapitel 5 das Benzylazid auf mit ECCO funktionalisiertes Si(001) adsorbiert werden soll, muss die selektive Anbindung des ECCO sichergestellt werden [110]. Die Herausforderung besteht darin, dass organische Moleküle eine sehr hohe Reaktivität gegenüber den dangling-bonds der Siliziumdimere zeigen [13,111]. Das Prinzip der selektiven Anbindung ist in Abbildung 2.9a schematisch gezeigt. Verschiedene

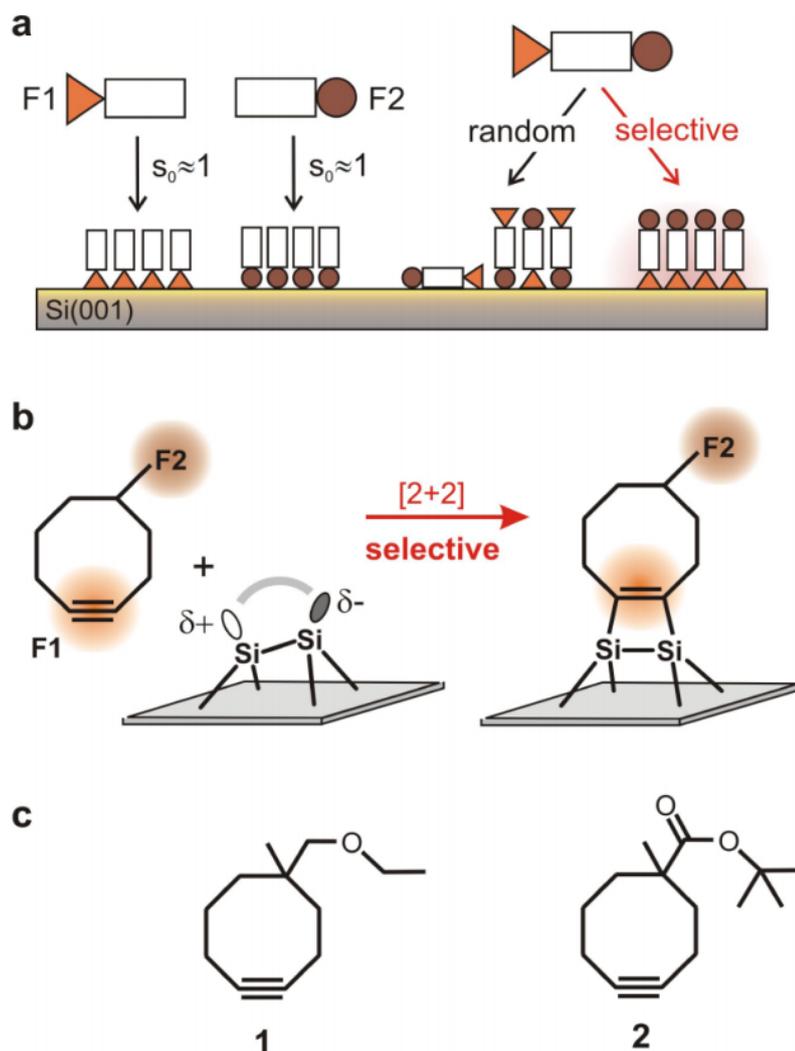


Abbildung 2.9.: a: Schematische Darstellung eines bifunktionalen, organischen Moleküls und seine Anbindung an die Si(001)-Oberfläche. Beide Funktionalitäten haben eine hohe Reaktivität, was in der Regel zu nicht-selektiver Adsorption (*random*) führt. Rechts ist die gewünschte selektive Anbindung zu sehen. b: Realisierung dieses Schemas durch die Verwendung von bifunktionalen Cyclooctinen auf Si(001), **F2** wird nach Bedarf ausgewählt. c: Zwei Testmoleküle, Cyclooctin Ether (**1**) und Cyclooctin Ester (**2**). Aus Referenz [15]

bifunktionale Moleküle konnten bereits selektiv anbindend beobachtet werden [112–116]. Das im Folgenden vorgestellte Konzept, das auf Cyclooctin als Basiseinheit aufbaut, hat den Vorteil, dass die nicht mit dem Silizium reagierende Funktionalität **F2** weitgehend frei wählbar ist (siehe Abbildung 2.9b).

Aus der Chemie ist das Prinzip der kinetischen Kontrolle bekannt, um die Reaktion von mehrfunktionalen Molekülen in die gewünschten Produkte zu steuern [117]. Dieses Prinzip besagt, dass, trotz der Möglichkeit zur Bildung mehrerer Produkte, das Produkt mit der kleinsten Barriere bzw. der größten Reaktionsrate (bevorzugt) gebildet wird. Übertragen auf die Siliziumoberfläche, auf der die meisten organischen Funktionalitäten einen Haftkoeffizienten von ungefähr eins haben, kann sich dafür die Präsenz von Zwischenzuständen zu Nutze gemacht werden. Da viele organische Moleküle über einen solchen metastabilen Zustand mit einer endlichen Lebensdauer in ihren Endzustand auf Si(001) reagieren [13,111], kann eine Funktionalität, die einen direkten Reaktionspfad aufweist, die Reaktion deutlich beeinflussen. Der direkte Pfad ohne Zwischenzustand und damit ohne Barriere läuft somit schneller und in der Regel bevorzugt ab. Ein organisches, bifunktionales Molekül, das je eine Funktionalität mit direktem und eine Funktionalität mit indirektem Reaktionskanal besitzt, sollte folglich selektiv mit der direkt anbindenden funktionellen Gruppe an die Si(001)-Oberfläche binden. Voraussetzung dafür ist die Möglichkeit, aus dem Zwischenzustand der einen, in den direkten Reaktionspfad der anderen Funktionalität zu reagieren.

Eine für diesen Fall sehr interessante Molekülgruppe sind Cyclooctine mit ihrer verspannten Dreifachbindung [118,119] (siehe Abbildung 2.9b), da für sie, in komplexen Reaktionsmedien, schon Selektivität nachgewiesen werden konnte [120,121]. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Cyclooctin auf Si(001) via [2 + 2]-Cycloaddition direkt und ohne Energiebarriere adsorbiert [14,64,122]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Cyclooctin auf Si(001) in geordneten Strukturen reagiert [14]. In Abbildung 2.10a ist ein STM-Bild von Cyclooctin auf Si(001) bei hoher Bedeckung gezeigt. Es sind Reihen des Cyclooctins entlang den Dimerreihen zu beobachten, wobei die einzelnen Moleküle einen Abstand von etwa dem 1.5- bis 2-fachen Dimerabstand zeigen [14]. Folglich bleiben auch Dimere aus sterischen Gründen unregiert, was bei späteren Experimenten zu beachten ist. Abbildung 2.10b zeigt dies schematisch.

Die zu erwartende Selektivität auf Si(001) konnte anschließend für die zwei Testmoleküle 5-(ethoxymethyl)-5-methylcyclooctin (Cyclooctin Ether, Abb. 2.9c, **1**) und tert-butyl 1-methylcyclooct-4-carboxylate (Cyclooctin Ester, Abb. 2.9c, **2**) gezeigt

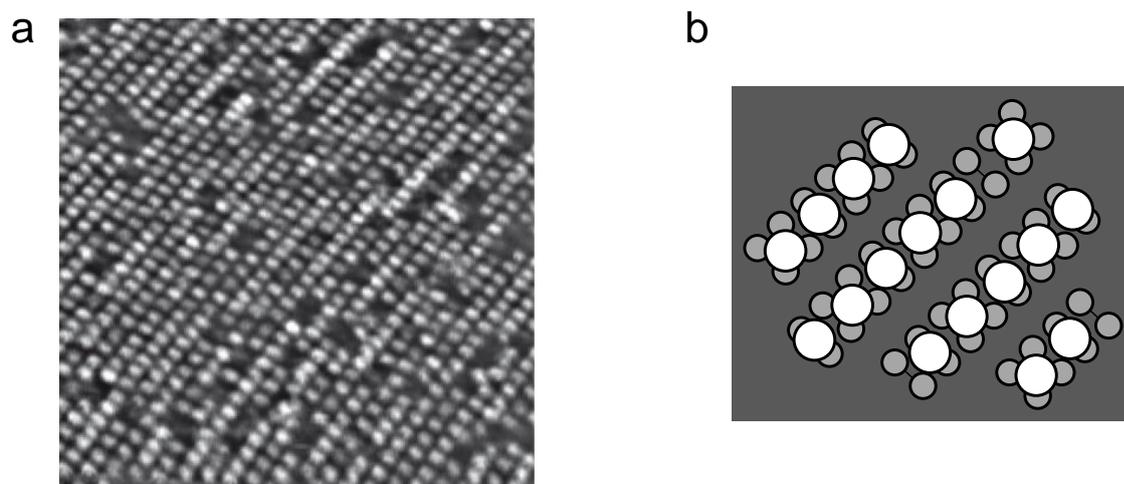


Abbildung 2.10.: a: STM-Bild von monofunktionalem Cyclooctin auf Si(001) bei -2 V ($20 \times 20\text{ nm}^2$, 0.2 nA). Etwa 88% der Oberfläche sind wohl geordnet bedeckt. Die Abstände zwischen den Molekülen betragen etwa das 1.5- bis 2-fache des Dimerabstands. b: Schematische Darstellung dieser Anbindung. Grau: Silizium. Weiß: Cyclooctin. Aus dem Abstand der Moleküle folgt, dass einige Dimere unreaktiv bleiben. Auch Cyclooctin-Moleküle, die über zwei Dimere beobachtet werden, sind nur an einen Dimer adsorbiert. Aus Referenz [14,64].

werden [15,57]. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Der Vergleich des Cyclooctin Ethers mit Diethylether (Abb. 2.11b) und die Analyse der enthaltenen Komponenten in den Spektren der Testmoleküle lässt auf die selektive Anbindung über die Dreifachbindung des Cyclooctinrings schließen.

Das Ziel, definierte Schichten aus organischen bifunktionalen Molekülen zu präparieren, wie es in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt ist, erfordert, dass die Funktionalität F2 des Cyclooctins entsprechend des gewünschten Reaktionsmechanismus zwischen den Molekülen der ersten und zweiten Lage gewählt wird. Auf Basis der sogenannten Klick-Chemie (engl.: *click-chemistry*) [117] wurde als mögliche Reaktion die Reaktion zwischen Ethinylcyclooctinen und Bisaziden identifiziert, die in Lösung für Multilagengestaltung geeignet ist [110].

Nach diesen Überlegungen wurde Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin (ECCO) für die erste Lage auf Si(001) ausgewählt, um mit der verspannten Dreifachbindung

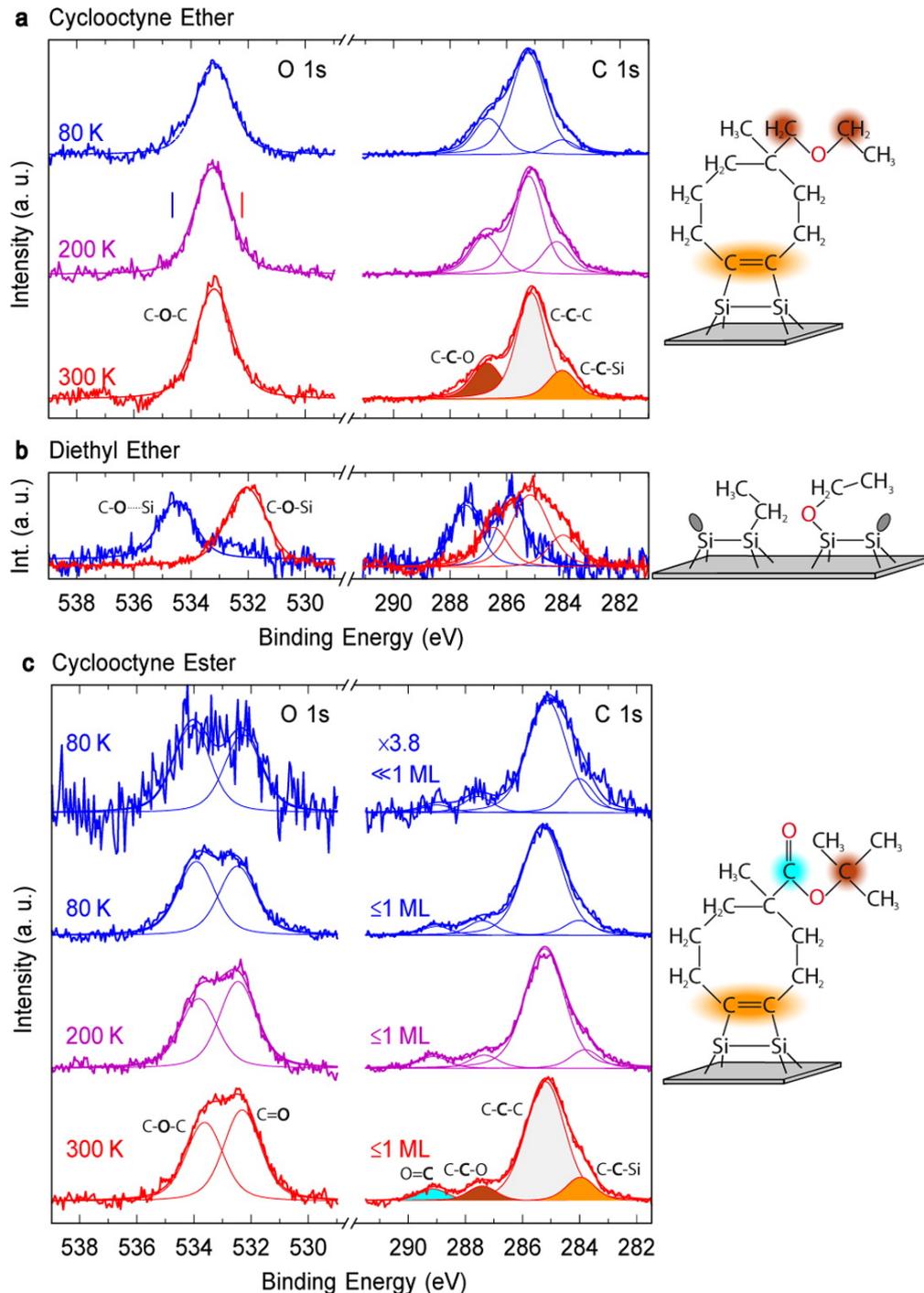


Abbildung 2.11.: O 1s und C 1s Spektren der Testmoleküle Cyclooctin Ether (a) und Cyclooctin Ester (c) auf Si(001). Zusätzlich sind Vergleichsspektren des Diethylether (b) gezeigt. Adsorption und Messung bei 80 K, zwischenzeitliches Heizen zur jeweils angegebenen Temperatur. Aus dem Vergleich von a und b sowie aus den internen Intensitätsverhältnissen der Spektren kann auf die selektive Anbindung, wie sie in den Skizzen rechts gezeigt ist, geschlossen werden. Aus Referenz [15].

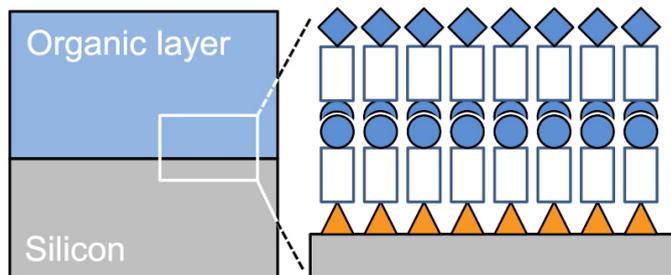


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung einer idealen Zwei-Lagen-Struktur aus bifunktionalen organischen Molekülen auf einem Siliziumsubstrat. Die Reaktion verläuft selektiv, nur eine funktionelle Gruppe (orangefarbenes Dreieck) bindet an das Silizium und nur je eine funktionelle Gruppe pro Molekül kuppelt mit der des anderen Moleküls (blauer Kreis, blaue Sichel). Aus Referenz [17].

selektiv an die Siliziumoberfläche zu binden und die unverspannte Dreifachbindung der Ethinylgruppe (F2) als Angriffspunkt für die zweite Lage zur Verfügung zu haben [17].

In Kapitel 5 wird die Selektivität von ECCO eingehend und vor allem mit Blick auf die Bedeckungsabhängigkeit untersucht. Anschließend wird die Reaktion des Benzylazids in der zweiten Lage beschrieben.

2.3. Experimentelle Methoden

Zur Analyse von Reaktionen mit und auf der Siliziumoberfläche wurden in dieser Arbeit hauptsächlich zwei experimentelle Techniken verwendet: Die Rastertunnelmikroskopie (engl.: *Scanning Tunneling Microscopy*, STM) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). Die Kombination einer bildgebenden und einer spektroskopischen Methode ermöglicht eine sehr detaillierte Analyse der Oberflächenreaktionen. Im Folgenden werden die experimentellen Techniken und ihre physikalischen Grundlagen näher erklärt.

2.3.1. Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie ist ein Verfahren, das es ermöglicht, atomar aufgelöste Abbildungen der Oberfläche zu erzeugen, die, wie in dieser Arbeit, Aufschluss über die Konfiguration von Molekülen auf Oberflächen geben können. Die Basis für die Rastertunnelmikroskopie bildet der Tunneleffekt, der besagt, dass ein Teilchen eine endliche Potentialbarriere überwinden kann, auch wenn seine Energie geringer ist als die der Barriere. Bei diesem von Binnig und Rohrer entwickelten Verfahren tunneln Elektronen von einer Metallspitze, die über eine makroskopisch ebene Probe rastert, in die Probenoberfläche oder umgekehrt [123]. Spitze und Probe liegen während des Messvorgangs auf unterschiedlichen Potentialen, sodass bei Abständen weniger Ångström ein Tunnelstrom detektiert werden kann. Im Folgenden wird ein einfaches Beispiel aus Referenz [124] für den Tunneleffekt erläutert, es ist in Abbildung 2.13 skizziert. Eine Ebene Welle eines Teilchens mit der Energie E und der Masse m trifft auf eine Potentialbarriere der Höhe $V_0 > E$ mit endlicher Breite d . Ein Teil der Welle wird an der Barriere reflektiert, sie tritt aber auch teilweise in die Barriere ein. Dort wird sie exponentiell abgeschwächt, bis sie mit kleinerer Amplitude am Ende der Barriere austritt und weiter läuft.

Die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar}{2m}\psi'' + [V(z) - E]\psi = 0 \quad (2.1)$$

hat in diesem Fall die Lösung

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

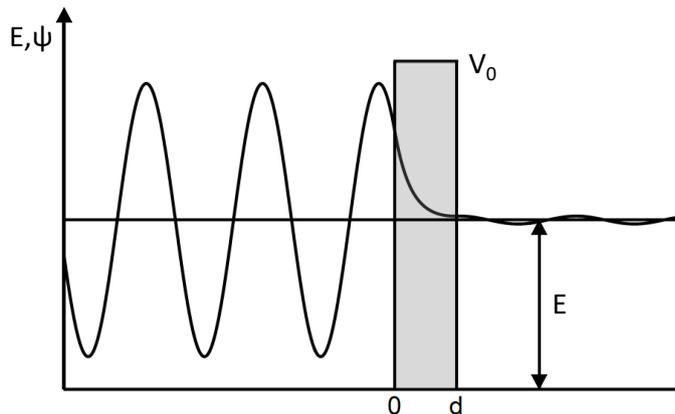


Abbildung 2.13.: Wellenfunktion eines von links auf eine Potentialbarriere treffenden Teilchens ($V_0 > E$). Der Großteil wird beim Auftreffen auf die Barriere reflektiert. Im Bereich der Barriere wird der eingedrungene Teil der Welle exponentiell abgeschwächt. Ein kleiner Anteil der Gesamtwelle existiert hinter der Barriere im Bereich $> d$ und hat somit die klassisch nicht zu überwindende Potentialbarriere durchtunnelt. Nach Referenz [124].

wobei

$$\hbar k = (2mE)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

$$\hbar \kappa = (2m[V_0 - E])^{\frac{1}{2}}. \quad (2.4)$$

Die Transmission ist damit

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

Aus dieser Gleichung kann vor allem entnommen werden, dass der Tunnelstrom mit der Breite der Barriere exponentiell abnimmt. Diese Tatsache macht sich die Rastertunnelmikroskopie zu Nutze, um Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit zu gewinnen. Dabei ist zu beachten, dass nicht direkt die Topographie abgebildet wird, sondern die Zustandsdichte der Oberfläche. Aus dieser lassen sich jedoch Rückschlüsse auf die Topographie und Geometrie ziehen. Dies zeigten Tersoff und Hamann in der theoretischen Beschreibung des Vakuumtunnels zwischen einem Festkörper und einer sphärischen Spitze aus Metall [125,126]. Mittels zeitabhängiger Störungsrechnung 1. Ordnung wird der Tunnelstrom näherungsweise beschrieben durch

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

mit der Fermienergie E_F , der angelegten Spannung U , dem Übergangsmatrixelement $M_{\mu\nu}$ zwischen den ungestörten Zuständen der Spitze ψ_μ und der Oberfläche ψ_ν und der Fermifunktion

$$f(E) = (1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}})^{-1}. \quad (2.7)$$

Bei kleinen Temperaturen und Spannungen sowie einer punktförmig angenommenen Spitze, wodurch die Wellenfunktionen vollständig lokalisiert sind und das Übergangsmatrixelement ausschließlich proportional zur Amplitude der Wellenfunktion an der Spitzenposition \vec{r}_0 ist, folgt dann

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) = \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (2.8)$$

Damit ist der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte bei der Fermienergie E_F .

Da in dieser Arbeit Halbleiter mit Bandlücken der Größenordnung eV verwendet wurden, für welche die Annahme kleiner Tunnelspannungen nicht gültig ist, ist die Vereinfachung von Tersoff und Hamann hier nicht ausreichend. Für diesen Fall gilt nach Selloni, Lang und Feenstra [127–129] näherungsweise

$$I(\vec{r}_0, U) \propto \int_{E_F}^{E_F+eU} \rho_t(\vec{r}_0, E) \rho_s(\vec{r}_0, E) T(\vec{r}_0, E, eU) dE \quad (2.9)$$

mit den Zustandsdichten der Spitze ρ_t und der Probe ρ_s . Dabei ist die Transmission

$$T(\vec{r}_0, E, eU) = e^{-2\kappa d} \quad (2.10)$$

mit dem Abstand zwischen Probe und Spitze d und der Zerfallskonstanten

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2} + k^2}, \quad (2.11)$$

wobei wiederum die mittlere Barrierenhöhe zwischen Spitze und Probe

$$\phi = \left[\frac{1}{2}(\phi_t + \phi_s) - E + \frac{1}{2}eU \right] \quad (2.12)$$

mit den Austrittsarbeiten ϕ_s und ϕ_t eingeht. Dies zeigt, dass der Tunnelstrom eine mit der Transmission gewichtete Faltung der lokalen Zustandsdichten von Probe und Spitze ist, aber auch der Abstand d und damit die Topographie mit eingeht. Somit stecken in einem STM-Bild elektronische Informationen von Probe und

Spitze sowie topographische Informationen der Probe, was bei der Interpretation berücksichtigt werden muss. Beispiel-STM-Bilder sind in Abbildung 2.14 zu sehen. Abbildung 2.14(a) zeigt die Si(001)-Oberfläche, aufgenommen bei 63 K und einer Probenspannung von -1 V. Es sind helle Reihen zu sehen, die die Dimerreihen der Si(001)-Oberfläche darstellen. Diese Reihen verlaufen zick-zack-artig, da die Verkipfung der dangling bonds bei 63 K eingefroren ist. Das besetzte dangling bond erscheint jeweils hell bei der hier verwendeten negativen Probenspannung. Abbildungen 2.14(b) und (c) zeigen hochaufgelöste Nahaufnahmen bei negativer und positiver Probenspannung.

Die Rastertunnelmikroskopie kann in zwei unterschiedlichen Betriebsmodi betrieben werden, die sich vor allem in der detektierten Messgröße unterscheiden. Im Konstantstrom-Modus (engl.: *constant current mode*) halten Piezos durch Variation des Probe-Spitze-Abstands über einen Regelkreis den Tunnelstrom konstant, im Konstanthöhen-Modus (engl.: *constant height mode*) wird bei gleichbleibendem Abstand der Tunnelstrom als Funktion der Position detektiert. Der Konstanthöhen-Modus ermöglicht ein schnelleres Scannen der Oberfläche, da das Nachregeln der Höhe durch die Piezos ein zeitlimitierender Faktor ist; er birgt aber auch die Gefahr von Kollisionen zwischen Spitze und Probe bei Unebenheiten größer als $5 - 10 \text{ \AA}$ [130].

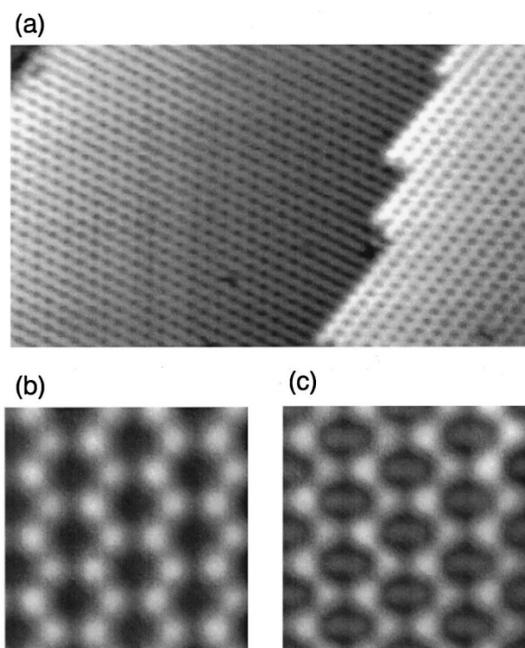


Abbildung 2.14.: STM-Bilder von Si(001) bei 63 K. (a) Großflächige Aufnahme der Oberfläche; das *buckling* ist durch den zick-zack-artigen Verlauf zu erkennen ($32 \times 25 \text{ nm}^2$, $U = -1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). (b),(c) Hochauflösende Nahaufnahmen bei negativer und positiver Probenspannung ($3.1 \times 3.1 \text{ nm}^2$, $U = \pm 1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). Aus Referenz [131].

2.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die zweite für diese Arbeit wichtige Analysemethode ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Sie ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden der Oberflächenanalytik. In XPS-Experimenten können Oberflächen sowohl qualitativ als auch quantitativ in Bezug auf vorhandene Elemente und deren jeweilige chemische Umgebung untersucht werden.

Die Basis für diese Art der Spektroskopie bildet der Photoeffekt. Niederenergetische Röntgenstrahlung trifft auf die Probe und löst dort Elektronen heraus, indem diese die Photonenenergie $h\nu$ aufnehmen und damit die Bindungsenergie E_B überwinden. Die überschüssige Energie der Elektronen wird in kinetische Energie E_{kin} umgesetzt. Dieser Vorgang lässt sich über die Einsteinrelation wie folgt ausdrücken [132]:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (2.13)$$

Bei Messung der kinetischen Energie der Elektronen kann also, wenn die verwendete Energie der Röntgenstrahlen bekannt ist, auf die Bindungsenergie der Elektronen geschlossen. Dafür muss jedoch noch die Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ_S berücksichtigt werden. Leitende Proben befinden sich durch eine gemeinsame Masse im elektrischen Kontakt mit dem Spektrometer, so dass sich ihre Fermi-niveaus angleichen, was im Energiediagramm in Abbildung 2.15 gezeigt ist. Die Austrittsarbeit ϕ_S ist der Unterschied zwischen Fermi- und Vakuumniveau (E_F und $E_{v,s}$):

$$\phi_S = E_F - E_{v,s} \quad (2.14)$$

Folglich muss die Einsteinrelation zur Bestimmung der Bindungsenergie angepasst werden zu [132]:

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi_S \quad (2.15)$$

Die Austrittsarbeit ϕ_S kann mit Hilfe von Referenzmessungen ermittelt werden. Da die Austrittsarbeiten von Probe und Detektor oftmals ähnlich sind, wird die Bindungsenergie bei XPS-Experimenten häufig auf das Vakuumniveau statt auf das Fermi-niveau referenziert.

Die auf diese Weise ausgelösten Photoelektronen haben mittlere freie Weglängen in den Probenmaterialien von wenigen Nanometern, was XPS zu einer oberflächensensitiven Analysemethode macht [133]. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung ist möglich, da die ausgelösten Rumpfelektronen unterschiedlicher Elemente starke Unterschiede in der Bindungsenergie zeigen, diese liegen in der Größenordnung von

100 eV bis 1000 eV [134]. Beispiele für Bindungsenergien typischer 1s Signale sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Zusätzlich sind die Scofield-Wirkungsquerschnitte gezeigt, die Faktoren wie Photoemissionswahrscheinlichkeiten und mittlere freie Weglängen berücksichtigen und mit Hilfe derer eine quantitative Auswertung der Ergebnisse möglich ist [135].

Eine genauere Untersuchung der chemischen Umgebung hingegen kann durch die Verschiebung der Bindungsenergie im Bereich weniger eV, abhängig von benachbar-

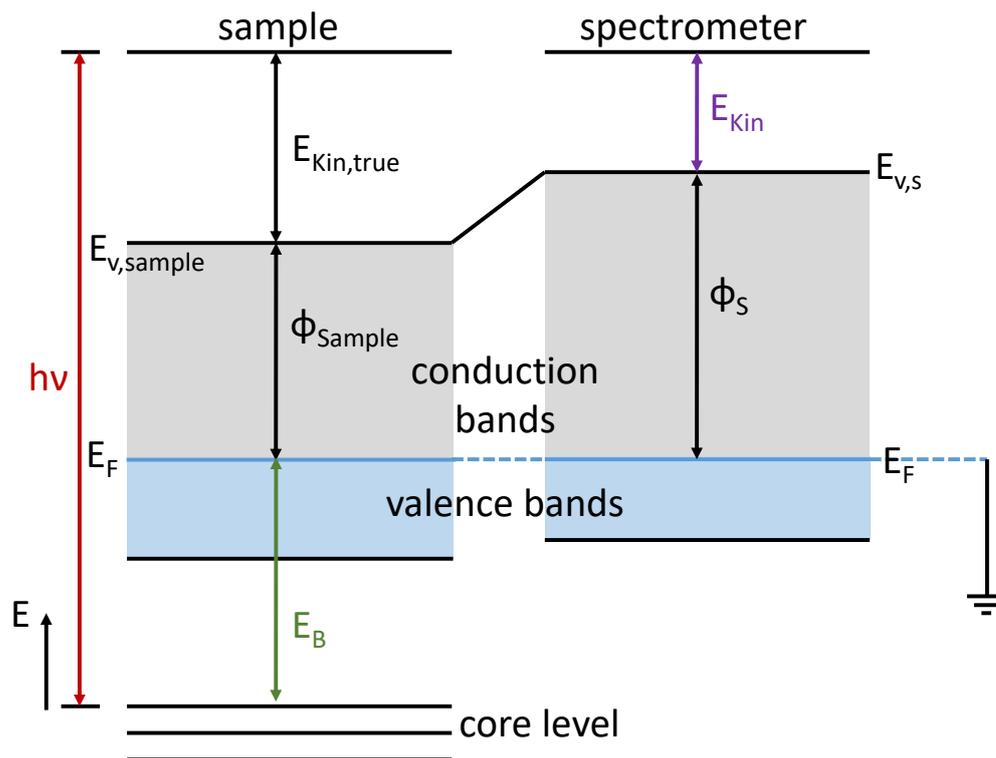


Abbildung 2.15.: Energiediagramm des XPS Prozesses auf einer leitenden Probe. Durch die gemeinsame Masse gleichen sich die Fermi-niveaus (E_F) von Probe und Detektor an, sodass die Bindungsenergie E_B darauf referenziert wird. Die Messgröße E_{kin} ist unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe, jedoch nicht von der Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ_s . Nach Referenz [132].

Tabelle 2.1.: Typische 1s-Bindungsenergien und Scofield-Wirkungsquerschnitte einiger Elemente. Daten aus Referenzen [132,135].

Element	1s Bindungsenergie [eV]	Scofield Wirkungsquerschnitt
C	284	1.00
N	399	1.80
O	532	2.93
F	686	4.43

ten Elementen und Bindungsarten erfolgen [136–138]. Diese Verschiebungen können sehr gut am Beispiel des XPS-Spektrums von gasförmigen Ethyltrifluoracetat beobachtet werden, ein Experiment, das bereits 1973 von Gelius *et al.* durchgeführt wurde [139]. Das C 1s Spektrum dieser Messung ist in Abbildung 2.16 gezeigt. Dort ist auch die Strukturformel des Moleküls mit vier Kohlenstoffatomen, die jeweils unterschiedliche chemische Umgebungen aufweisen, zu sehen. Diese vier verschiedenen chemischen Umgebungen führen im Spektrum zu vier klar trennbaren Signalen, wobei das Atom der Konfiguration C-C-H₃ dem Signal bei einer chemischen Verschiebung (engl.: *chemical shift*) von 0 eV, was einer Bindungsenergie von 291.2 eV entspricht, zugeschrieben wurde. Die Bindungsenergie unterscheidet sich stark von den in dieser Arbeit ermittelten, was auf den Unterschied zwischen Oberflächen- und Gasphasenexperimenten und verschiedene Referenzpunkte zurückgeführt wird. Die drei übrigen Kohlenstoffatome besitzen auf unterschiedliche Weise Bindungen mit Sauerstoff und Fluor, was zu chemischen Verschiebungen von etwa 2 eV, 5 eV und 8 eV führt. Grund für diese Verschiebungen sind die höheren Elektronegativitäten von Sauerstoff und Fluor, sodass die lokale Elektronendichte am C-Atom reduziert

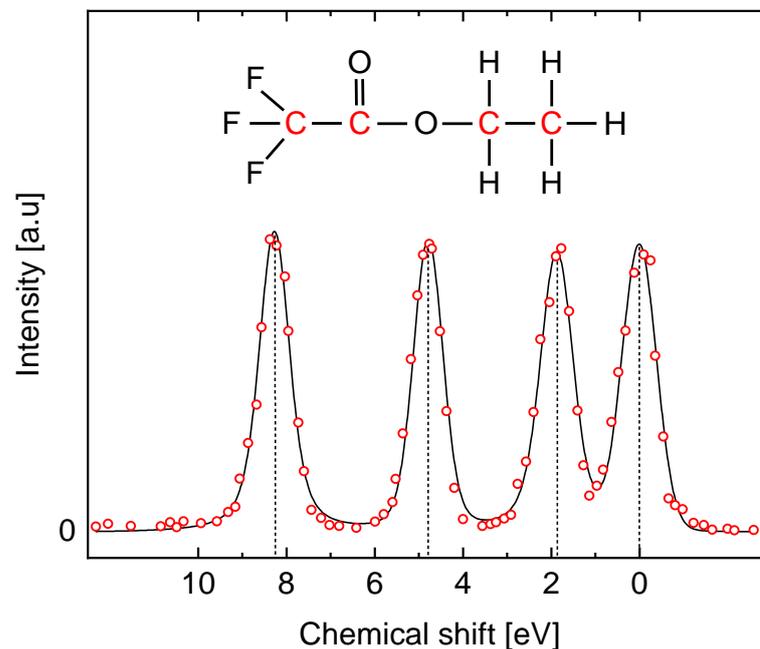


Abbildung 2.16.: C 1s Spektrum von gasförmigem Ethyltrifluoracetat. Ein *chemical shift* von 0 eV entspricht einer Bindungsenergie von 291.2 eV. Oben ist die Strukturformel des Moleküls mit seinen vier Kohlenstoffatomen (rot) gezeigt. Diese vier Atome mit jeweils unterschiedlicher Umgebung führen zu vier klar trennbaren Signalen im C 1s Spektrum mit einer Verschiebung von bis zu 8 eV. Nach Referenz [139].

ist. Dies erhöht die effektive Ladung des Atomkerns und steigert so die Bindungsenergie der Elektronen im Kohlenstoff, was wiederum im C 1s Spektrum abgebildet wurde.

XPS-Experimente können mit unterschiedlichen Arten von Röntgenstrahlung durchgeführt werden, was unter anderem die Auflösung des Experiments beeinflusst. So können die Linien des charakteristischen Röntgenspektrums verschiedener Anodenmaterialien genutzt werden, aber auch Synchrotronstrahlung [140]. Die beiden in Laborgeräten am häufigsten verwendeten Spektrallinien sind die K_α -Linien von Magnesium und Aluminium. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 2.2 gezeigt. Sie zeichnen sich sowohl durch ihre geringen Linienbreiten als auch durch die nur gering vorhandenen Satelliten und Störsignale aus [132,141].

Tabelle 2.2.: Eigenschaften der Spektrallinien Mg K_α und Al K_α . Daten aus Referenz [132].

Spektrallinie	Energie [eV]	Linienbreite [eV]
Mg K_α	1253.6	0.70
Al K_α	1486.6	0.85

3 | Experimentelles

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten experimentellen Anlagen sowie die Durchführung der Experimente beschrieben. Die Experimente fanden in einer kombinierten XPS/STM-UHV-Anlage statt, die Spezifikationen der einzelnen Messeinheiten werden im Verlauf dieses Kapitels beschrieben. Der verwendete Aufbau ermöglichte Untersuchungen mittels XPS und STM auf der selben Probe, ohne sie in eine andere Kammer schleusen zu müssen, was die Probe vor äußeren Einflüssen schützt. Im Folgenden sollen der Aufbau der Anlage, die Präparation der Proben, die Adsorption der zu untersuchenden Moleküle und anschließend die beiden verwendeten Messmethoden näher betrachtet werden.

3.1. Aufbau der XPS/STM-UHV-Anlage

Der schematische Aufbau der UHV-Anlage, in der sowohl XPS- als auch STM-Messungen durchgeführt werden können, ist in Abbildung 3.1 gezeigt (Erläuterungen der Abkürzungen s. Tab. 3.1). Sie besteht aus zwei miteinander verbundenen Kammern. Die größere Kammer (in Abbildung 3.1 links), dient zur Präparation der Proben und zur Dosierung sowie zur Durchführung von XPS-Experimenten. Die zweite Kammer ist die STM-Kammer (rechts), in der Rastertunnelmikroskopie durchgeführt wird. Die Anlage wird vor dem Ausheizen auf 125 °C mit Drehschieber- und Turbomolekularpumpen gepumpt, anschließend werden Ionengetter- und Titansublimationspumpen verwendet. Der Basisdruck in der Anlage liegt mit dieser Methode bei $< 10^{-10}$ mbar. Die Proben werden mittels xyz-Manipulator und Wobble-Stick in der Anlage und insbesondere zwischen den Kammern bewegt. Zusätzlich zu den beiden Oberflächen-Analysemethoden befindet sich in der Anlage ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS, PrismaPlus QMG 220 von PFEIFFER) zur Restgasanalyse und zur Analyse der dosierten Moleküle.

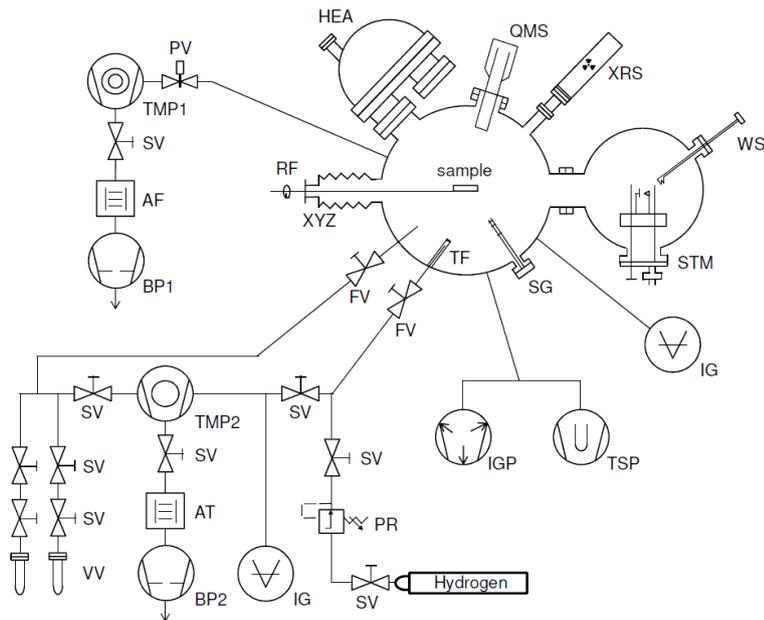


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der XPS/STM-UHV-Anlage, an der die Experimente dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die Erläuterung der Abkürzungen ist in Tabelle 3.1 zu finden. Aus Referenz [16].

Tabelle 3.1.: Erläuterung der Abkürzungen aus Abbildung 3.1 zu den in der XPS/STM-UHV-Anlage verwendeten Bauteilen. Aus Referenz [16].

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)

3.2. Probenpräparation

Die bei allen Experimenten verwendeten Si(001)-Proben wurden aus n-dotierten Silizium-Wafern in Stücke des Formats $1 \times 9 \text{ mm}^2$ geschnitten und anschließend in kommerziell erhältliche Probenhalter der Firma SCIENTA OMICRON eingebaut. Die Halter können über die resistive Heizung des Manipulators geheizt werden, ermöglichen aber auch die Direktstromheizung der Siliziumproben mit bis zu 30 W Heizleistung. Außerdem können die verwendeten Probenhalter im Manipulator mit Stickstoff und im STM mit Helium gekühlt werden. Um die bei der Präparation benötigten hohen Temperaturen von bis zu 1500 K ohne Verunreinigung der Proben oder Beschädigung des Halters anwenden zu können, ist der Halter aus Molybdän sowie aus der elektrisch isolierenden Keramik Al_2O_3 gefertigt.

Der mit einer Probe bestückte Halter wird vor dem Einbau im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, mit Aceton und Ethanol gespült und anschließend mit gasförmigem Stickstoff getrocknet. Über eine Schleuse wird der Probenhalter in die UHV-Kammer transferiert. In der Kammer wird der Probenhalter zuerst mehrere Stunden, häufig über Nacht, mittels Manipulator bei etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Durch diesen als Ausgasen bezeichneten Vorgang werden Adsorbate wie Wasser sowohl vom Halter als auch von der Probe beseitigt.

Als nächstes folgt die sogenannte Erstpräparation, bei der die Probe einige Direktstrom-Heizzyklen durchläuft. Dazu wird die Silizium-Probe zunächst mittels Direktstrom in den Temperaturbereich der Eigenleitung von Silizium gebracht und anschließend für 45 Minuten bei ca. 7 W bzw. 900 K gehalten. Nach Ablauf der 45 Minuten werden die Heizzyklen gestartet, um insbesondere die Oxidschicht von der Probenoberfläche zu entfernen und die Si(001) 2×1 -Rekonstruktion zu ermöglichen. Notwendig dazu sind kleine Abkühlraten von etwa 1 K/s . Die maximale Temperatur der Heizzyklen wird schrittweise bis auf 1500 K erhöht. Der Heizvorgang wird per PC gesteuert. Nach ca. 20 Heizzyklen ist die Erstpräparation abgeschlossen.

Für jedes weitere Experiment mit einer auf diese Weise präparierten Probe sind lediglich noch ein bis vier Heizzyklen mit Spitztemperaturen im Bereich von 1500 K notwendig. Zwischen der Präparation der Siliziumoberfläche und den Messungen wird die Probe auf Raum- bzw. Experimenttemperatur (wenn von RT abweichend) abgekühlt.

Nach der Präparation der Silizium-Probe werden sowohl bei STM- als auch bei XPS-Experimenten Referenzmessungen der sauberen Oberfläche durchgeführt. Ein solches STM-Bild der sauberen Si(001)-Oberfläche ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Es zeigt die typischen, zueinander um 90° verdrehten Dimerreihen auf zwei Terras-

sen, die von einer Stufenkante getrennt sind. Bei erfolgreicher Referenzmessung, das heißt bei sauberer Probe, werden Adsorptionsexperimente durchgeführt.

Zusätzlich wurde eine alternative Variante der Probenpräparation erprobt, bei der die unpräparierte Probe mittels gepulstem Laser geheizt wurde. Einzelheiten sind in Anhang A zu finden.

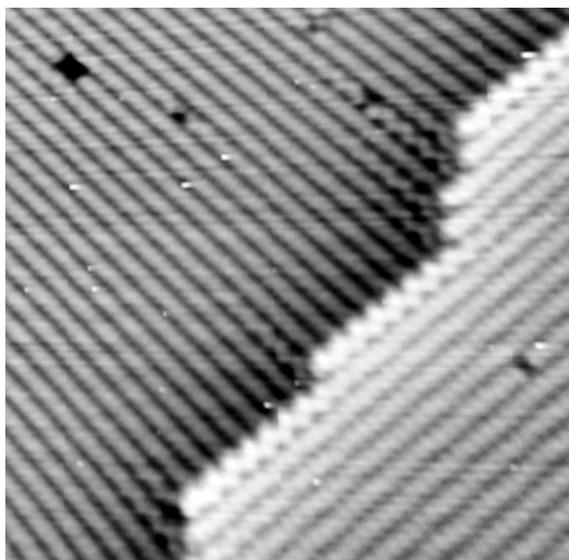


Abbildung 3.2.: STM-Bild von Si(001) bei Raumtemperatur ($28 \times 28 \text{ nm}^2$, $U = +1 \text{ V}$, $I = 0.5 \text{ nA}$). Die von einer Stufenkante getrennten Terrassen unterscheiden sich bezüglich der Ausrichtung ihrer Reihen um 90° .

3.3. Adsorption organischer Moleküle

Auf der wie beschrieben präparierten Si(001)-Oberfläche wurden anschließend organische Moleküle in verschiedenen Bedeckungen adsorbiert. Das Vorgehen ist für die unterschiedlichen Moleküle prinzipiell gleich.

Die Adsorption erfolgte immer aus der Gasphase. Um die Moleküle in der Gasphase in die Kammer zu leiten, wurde ein separat zu pumpendes, vollständig ausheizbares Dosiersystem verwendet, an das Vakuum-Reagenzgläser mit den zu untersuchenden Substanzen angeschlossen werden können. Das System besteht zum überwiegenden Teil aus $6 \times 1 \text{ mm}$ Edelstahlrohren, die mit Bauteilen der Firma SWAGELOK verbunden sind.

Entsprechend dem Dampfdruck der Probenmoleküle bildet sich nach Abpumpen der Atmosphäre oder des gegebenenfalls vorhandenen Schutzgases eine Dampfphase des zu dosierenden Moleküls. Im evakuierten Dosiersystem breitet sich diese Phase aus, sobald das Sperrventil direkt über dem Reagenzglas geöffnet und das Sperrventil zu

den Pumpen geschlossen wurde. Der Übergang vom Dosiersystem in die Kammer erfolgt über ein Feindosierventil, welches die genaue Regulierung der Dosierung ermöglicht.

In der Kammer besteht die Möglichkeit, mit Hilfe des Manipulators die Siliziumprobe direkt vor den Gaseinlass zu positionieren, jedoch ist eine Dosierung auch möglich, wenn sich die Probe im STM befindet. Aufgrund der größeren Entfernung zum Gaseinlass ist die nominelle Dosis in diesem Fall zu erhöhen. Typische Dosierungen liegen im Bereich von 1 bis 5×10^{-9} mbar für Zeiten von < 1 Minute bis etwa 20 Minuten bzw. im Bereich < 1 L bis ca. 5 L, abhängig von Faktoren wie Haftkoeffizient und angestrebter Bedeckung.

3.4. XPS-Messungen

Die für die XPS-Experimente notwendige Röntgenstrahlung wurde mit einer Röntgenröhre mit Monochromator (XM1000 MkII von OMICRON NANOTECHNOLOGY, heute: SCIENTA OMICRON) erzeugt. Die verwendete Spektrallinie war die Al K_{α} -Linie. Durch die Verwendung des Monochromators erreicht dieses System eine Energieauflösung von 0.3 eV [142]. Die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen wurde mittels hemisphärischem Energieanalysator (EA 125X von OMICRON NANOTECHNOLOGY) gemessen.

XPS-Untersuchungen beginnen typischerweise mit Referenzmessungen der Si(001)-Oberfläche. Diese finden nach der Präparation statt, um die Sauberkeit der Probe zu prüfen. In der Regel setzen sich diese Messungen aus C 1s, O 1s sowie weiteren Spektren von eventuell im zu untersuchenden Molekül enthaltenen Elementen wie z. B. N 1s zusammen. Die Spektren sollten im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses keine Signale der zu überprüfenden Elemente enthalten, was eine Bedeckung unterhalb von 3 % bedeutet, um die Adsorption der organischen Moleküle unbeeinträchtigt untersuchen zu können.

Nach erfolgreicher Referenzmessung und durchgeführter Dosierung werden ein Übersichtsspektrum, Detailspektren in den interessanten Energiebereichen und das Si-2p-Spektrum aufgenommen. Letzteres wird für die Kalibrierung der Bindungsenergie verwendet. Das Si-2p_{3/2}-Signal wird auf die Position 99.4 eV festgelegt [143]. Die verwendeten Bedeckungen bei den XPS-Experimenten liegen im Bereich von wenigen Prozent der Sättigungsbedeckung Θ_{sat} bis hin zur vollen Sättigung. Bei Experimenten im Temperaturbereich, in dem die verwendeten Moleküle auf der Oberfläche kondensieren können, wurden auch Multilagen adsorbiert. Zur quantitativen Auswertung wurden die Daten mit Voigt-Profilen gefittet, eine Faltung aus Gauss- und

Lorentzkurve, die die XPS-Daten am besten widerspiegeln [144]. Durch die Kombination der Informationen über die Positionen, die die chemische Zusammensetzung beschreiben, und die Flächenintegrale, die auf die Verhältnisse schließen lässt (bei Berücksichtigung des Wirkungsquerschnitts, siehe Tabelle 2.1), können die Adsorptionskonfigurationen auf der Oberfläche oftmals beschrieben werden. Die Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum*, FWHM) aller in dieser Arbeit genutzten Voigt-Profile ist, sofern nicht anderweitig genannt, 0.9 eV. Experimente verschiedener organischer Moleküle auf Si(001) in unserem Labor zeigen dies als typische Breite [16,17,66].

3.5. STM-Messungen

Das verwendete Rastertunnelmikroskop ist ein STM zur Verwendung bei variablen Temperaturen (engl.: *Variable Temperature-STM*, VT-STM) der Firma OMICRON NANOTECHNOLOGY. Variable Temperatur bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sowohl bei Raumtemperatur, als auch unter Heizen und bei Heliumkühlung gearbeitet werden kann. Als Spitzen wurden sowohl selbst geätzte als auch kommerzielle Spitzen (von SCIENTA OMICRON) aus Wolfram verwendet.

Wie bei den XPS-Experimenten wurden typischerweise nach der Probenpräparation zunächst Referenzmessungen auf der sauberen Siliziumoberfläche durchgeführt. So können gegebenenfalls in geringer Zahl vorhandene Verunreinigungen von im Experiment gefundenen Signaturen der adsorbierten Moleküle unterschieden werden.

Bei STM Experimenten wurde im Gegensatz zu XPS stets mit Submonolagen-Bedeckungen im Bereich von 5 – 10 % einer Monolage gearbeitet, um möglichst isolierte Moleküle abbilden zu können. Nach der Adsorption wurden mittels Rastertunnelmikroskopie Bilder der bedeckten Oberfläche aufgenommen, die anschließend sowohl qualitativ bezüglich der vorliegenden Konfigurationen als auch statistisch ausgewertet wurden. Anhand der Eigenschaften Helligkeit, Form, Größe und Position relativ zu den Siliziumdimeren können die abgebildeten Signaturen unterschieden und analysiert werden. Es wurde im *Constant Current*-Modus gemessen, wobei der Tunnelstrom meist bei 0.5 nA lag. In der Regel wurden Probenspannungen von +1 V und –2 V verwendet. Das Aufnehmen von STM-Bildern unterschiedlicher Polarität an der identischen Position auf der Oberfläche kann wichtige Informationen zur Analyse der gefundenen Signaturen und der Identifikation der vorliegenden Konfigurationen liefern, wie in Kapitel 4.1 zu sehen ist.

4 | Benzylazid auf Si(001)

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der Anbindung des Benzylazids 1-(azidomethyl)-4-methylbenzol, $C_8H_9N_3$ (Strukturformel siehe Abbildung 4.2), an die Si(001)-Oberfläche vorgestellt.

Das Molekül wurde in dieser Arbeit vor allem verwendet, da es als Testmolekül für die zweite Lage auf einer Monolage ECCO (Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin) beim Aufbau organischer Schichten auf Si(001) geeignet ist (weitere Erläuterungen dazu siehe Kapitel 2.2.2 und 5) [110,117]. Zusätzlich besitzt das Benzylazid bifunktionale Eigenschaften durch den Benzolring und die Azidgruppe, sodass die Adsorption auf Si(001) auch ohne den geplanten Schichtaufbau bezüglich der resultierenden Konfigurationen von Interesse ist.

In dieser Arbeit wurde das Benzylazid auf Si(001) zunächst mittels XPS untersucht. Dabei wurden Adsorption und Messung jeweils bei 150 K durchgeführt. Ausgewählte Proben wurden vor der Messung auf 300 K erwärmt, für die Messung jedoch wieder eingekühlt, um definierte und vergleichbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Die so gefundenen Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein. Die Analyse von bei Raumtemperatur und 50 K gewonnenen STM-Bildern zeigte aber, dass die Anbindung des Benzylazids komplexer ist als zunächst angenommen, insbesondere wurden zwei Endkonfigurationen beobachtet. Um die mittels STM und XPS gewonnenen Ergebnisse besser verstehen zu können, wurden zusätzlich DFT-Berechnungen von unseren Kooperationspartnern (Arbeitsgruppe Prof. Tonner, Universität Leipzig) durchgeführt und so gemeinsam ein Reaktionsmodell entwickelt, das die experimentellen Ergebnisse gut widerspiegelt. Die Resultate sind in Referenz [145] veröffentlicht.

4.1. Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 4.1 sind drei Spektren von bei 150 K adsorbiertem Benzylazid auf Si(001) zu sehen, es ist jeweils das N 1s und C 1s Spektrum gezeigt. Die unteren beiden Spektren (blau) zeigen Messungen bei 150 K für die Bedeckungen $0.05 \Theta_{\text{Sat}}$

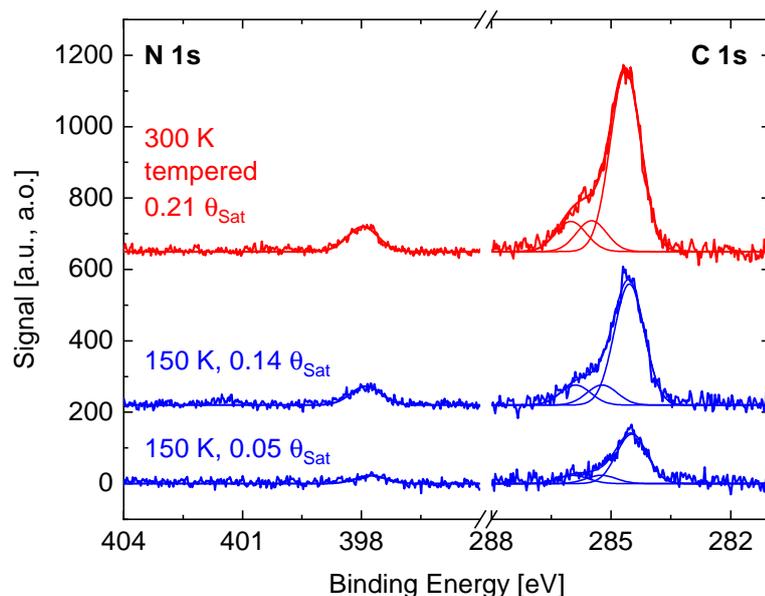


Abbildung 4.1.: N 1s und C 1s XPS-Spektren des Benzylazids auf Si(001). Das Molekül wurde bei 150 K sowohl adsorbiert als auch vermessen. Rot: Die Probe wurde nach der Adsorption auf 300 K erwärmt und zur Messung wieder eingekühlt. Blau: Messung von zwei verschiedenen Bedeckungen ohne zwischenzeitliches Erwärmen. Die Spektren sind entsprechend ihrer Empfindlichkeitsfaktoren korrigiert. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen N 1s und C 1s ist 1 : 8 für alle Messungen. Die drei in jedes C 1s Signal gelegten Fits haben ein Verhältnis untereinander von 1 : 1 : 6.

und $0.14 \Theta_{\text{Sat}}$ (Θ_{Sat} : Sättigungsbedeckung, siehe Abbildung 4.2). In rot ist das XPS Spektrum einer auf 300 K erwärmten Probe bei einer Bedeckung von $0.21 \Theta_{\text{Sat}}$ gezeigt. Die Messung wurde bei 150 K durchgeführt. Die Messdaten wurden, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, angefitet.

Alle drei Spektren verlaufen qualitativ gleich, was auf ebenfalls gleiche Konfigurationen des Benzylazids auf der Oberfläche schließen lässt. Damit ist die Existenz eines Zwischenzustands bei Temperaturen > 150 K auszuschließen, da dieser sich bei Raumtemperatur weiter umwandeln sollte. Das N 1s Signal wurde entsprechend der Empfindlichkeitsfaktoren skaliert. Der Vergleich der skalierten Signalintensität ergibt ein Verhältnis zwischen N 1s und C 1s von 1 : 8. Da im intakten Molekül drei Stickstoff- und 8 Kohlenstoffatome enthalten sind, ist in Einklang mit der Literatur von einer N_2 -Eliminierung bei der Reaktion auf Si(001) auszugehen [104].

Das Hauptsignal im N 1s Bereich der Messungen liegt bei 398 eV und besteht aus nur einer Komponente. Dieses Signal wird der Bindung von Stickstoff an Silizium zugeordnet. Das kleine, nur bei 150 K und $0.14 \Theta_{\text{Sat}}$ auftretende Signal bei 401 eV wird physisorbierten Molekülen zugeschrieben, die bei kleiner Temperatur und hoher

Bedeckung auftreten und Multilagenn bilden können.

Das komplexere C 1s Spektrum zeigt jeweils sein Hauptsignal bei 284.6 eV, enthält jedoch auch eine deutliche Schulter zu höheren Bindungsenergien. In diesen Bereich können zwei weitere Komponenten mit Bindungsenergien von 285.5 eV und 286.0 eV angefügt werden. Das Verhältnis der Signalintensität der drei Komponenten beträgt 1 : 1 : 6, von hohen zu niedrigen Bindungsenergien gelesen. Das Hauptsignal wird den Kohlenstoffatomen im Ring des Benzylazids zugeordnet, die anderen beiden Signale dem C-Atom der Methylgruppe und dem C-Atom zwischen Ring und verbleibendem Stickstoff.

Dieses Experiment sowie die Adsorption und Messung bei Raumtemperatur wurden für verschiedene Bedeckungen bis zur Sättigung durchgeführt. Die Spektren der einzelnen Messungen sind bis auf die Signalintensität identisch.

Eine Zusammenfassung der Signalintensitäten der Raumtemperaturexperimente als Funktion der Dosis ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Das N 1s Signal wurde der Empfindlichkeit entsprechend korrigiert, das C 1s Signal zur besseren Veranschaulichung und Vergleichbarkeit durch 8 dividiert. Das N/C-Verhältnis ist für alle Messungen, von kleinen Bedeckungen bis zur Sättigung, konstant bei 1 : 8. Daraus lässt sich schließen, dass das Benzylazid bei Raumtemperatur bei allen Bedeckungen via N₂-Eliminierung mit der Si(001)-Oberfläche reagiert.

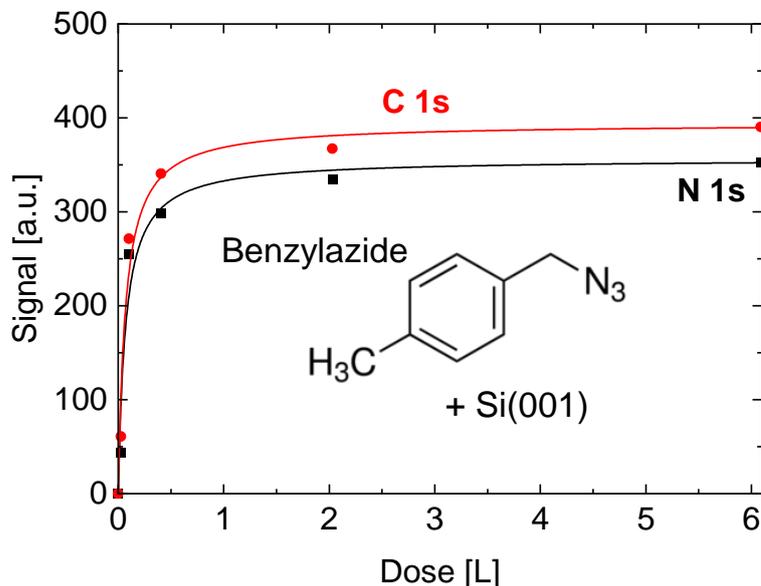


Abbildung 4.2.: Intensität der XPS Messungen von C 1s (rot) und N 1s (schwarz) als Funktion der Aziddosis. Die Signale wurden entsprechend der Empfindlichkeit korrigiert. Zusätzlich wurde das C 1s Signal aus Gründen der Veranschaulichung durch 8 geteilt. Die Signale sättigen bei höheren Dosen. Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde das N-zu-C-Verhältnis von 1 : 8 für alle Dosen gefunden.

Eine weitere Möglichkeit, das C 1s Signal zu interpretieren ergibt sich, wenn statt der gezeigten drei Fits eine zusätzliche Komponente verwendet wird. Ein Spektrum mit vier angefitteten Kurven ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die Daten stammen aus einem Experiment bei Raumtemperatur mit einer Bedeckung von $0.10 \Theta_{\text{Sat}}$, vergleichbar zu den später folgenden STM-Bildern. Die weitere Komponente wurde bei einer Bindungsenergie von 284.2 eV eingefügt, was an Silizium gebundenem Kohlenstoff zugeordnet wird [65,146]. Dies weist auf die Möglichkeit einer Reaktion des Kohlenstoffringes mit der Siliziumoberfläche hin. Da, wie im Folgenden gezeigt wird, im STM-Bild zwei Signaturen mit einer relativen Häufigkeit von je 0.5 gefunden wurden, wurden die Komponenten (von hoher zu niedriger Bindungsenergie) im Verhältnis von etwa 1 : 1 : 5 : 1 angefittet. Dies entspricht der Reaktion in zwei gleich häufige Konfigurationen. Bei der ersten Konfiguration bindet das Azid, wie bereits beschrieben, lediglich mit dem verbleibenden Stickstoffatom nach der N_2 -Eliminierung an die Oberfläche (Int.: 1 : 1 : 6 : 0), bei der zweiten zusätzlich mit zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings (Int.: 1 : 1 : 4 : 2). Da beide Arten, die Messdaten anzufitten möglich sind, lässt sich anhand der XPS-Messungen nicht abschließend klären, ob die Ringanbindung an die Oberfläche existiert.

Um die Reaktion des Benzylazids auf Si(001) genauer zu analysieren, wurde das System zusätzlich mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. In Abbildung 4.4(a) und (b) sind zwei STM-Bilder bei positiver (+1 V) und negativer (−2 V) Probenspannung an der gleichen Position auf der Siliziumprobe zu sehen. Das Benzylazid

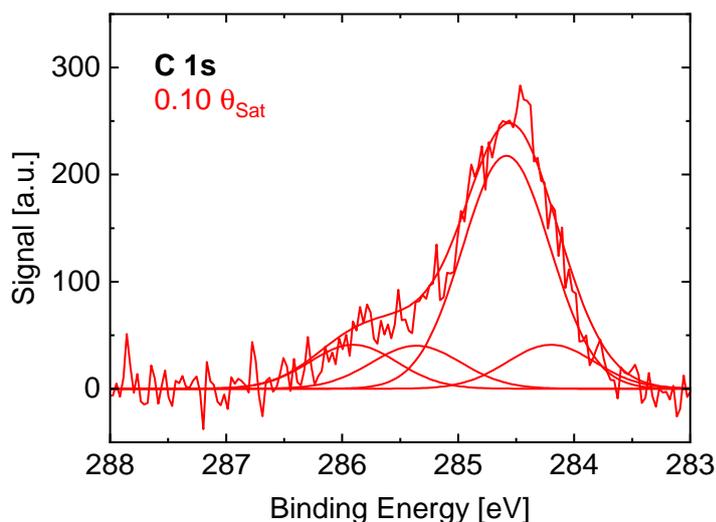


Abbildung 4.3.: C 1s Spektrum des Benzylazids auf Si(001) mit vier statt drei Komponenten, die angefittet wurden. Das zusätzliche Profil liegt bei einer Bindungsenergie von 284.2 eV, was an Silizium gebundenem Kohlenstoff entspricht.

wurde für diese Raumtemperaturmessung auch bei Raumtemperatur adsorbiert. In Abbildung 4.4(a) sind sowohl helle als auch dunkle Signaturen in etwa gleicher Häufigkeit sichtbar. Die als hell bezeichneten Strukturen zeigen auf jeweils einer Seite zusätzlich einen dunklen Anteil entlang der Dimerreihe. Diese hell erscheinenden Strukturen wurden mit einem blauen Kreis markiert, die ausschließlich dunklen mit einem roten. Diese Markierungen wurden in Abbildung 4.4(b) transferiert. Auch bei negativer Probenspannung sind zwei unterschiedliche Arten von Signaturen zu er-

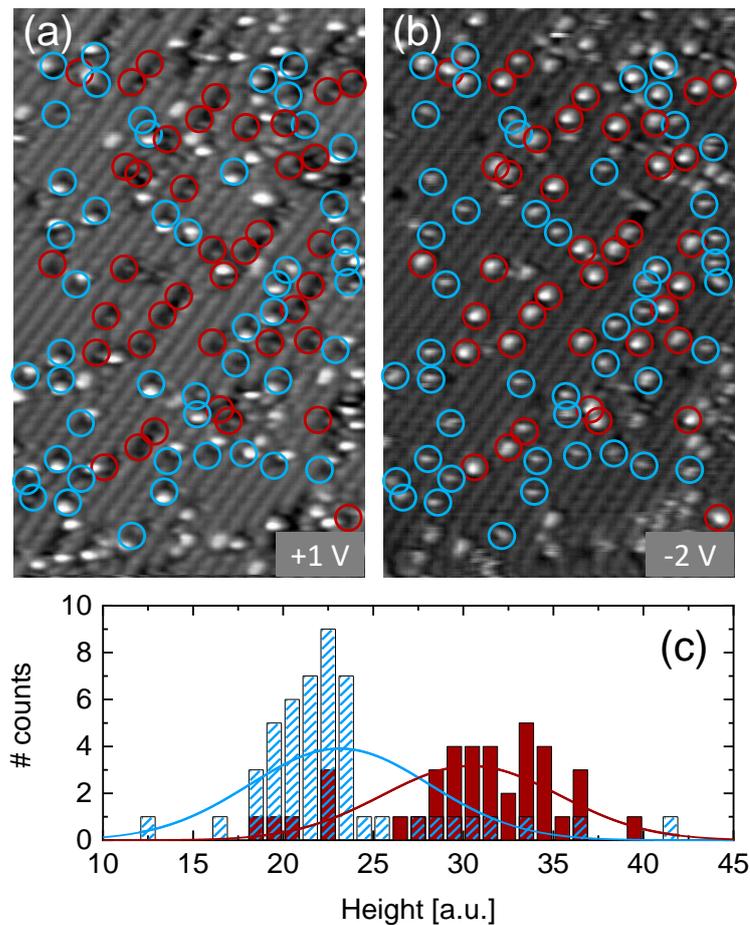


Abbildung 4.4.: (a) und (b): Raumtemperatur-STM-Bilder ($28 \times 18 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$) des Benzylazids auf Si(001), aufgenommen bei +1 V und -2 V an der selben Probenposition. Blaue Kreise: Helle Signatur bei positiver Probenspannung. Rote Kreise: Dunkle Signatur bei positiver Probenspannung. Die Kreise wurden jeweils in Teil (b) übertragen. (c): Histogramm der Höhenverteilung der Signaturen bei negativer Probenspannung (b). Das Histogramm wurde entsprechend der Zuordnung der untersuchten Konfigurationen in (a) eingefärbt. Die beiden beobachteten Spezies in (a) zeigen klar unterschiedliche Höhenverteilungen in (b).

kennen, deren Zuordnung sich weitestgehend mit den übertragenen Markierungen deckt. Beide Arten erscheinen hell, die mit roten Kreisen markierten jedoch deutlich heller. Um zu prüfen, ob dieser Unterschied quantifizierbar ist, wurden alle Strukturen mittels Höhenprofil entlang der Dimerreihe untersucht. Die so gewonnenen Höhen sind in Abbildung 4.4(c) als Histogramm dargestellt. Hier zeigt sich deutlich eine bimodale Verteilung. Um die Korrelation zwischen der Erscheinung im mit positiver Probenspannung aufgenommenen STM-Bild (a) und der im mit negativer Probenspannung aufgenommenen Bild (b) ermittelten Höhe zu untersuchen, wurde das Histogramm entsprechend der beitragenden Signaturen in (a) eingefärbt. So zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang. Die Existenz zweier deutlich unterschiedlicher Signaturen weist auf die Reaktion des Benzylazids auf der Si(001)-Oberfläche in zwei unterschiedliche Endzustände mit etwa gleicher Häufigkeit hin. Beide gefundenen Zustände entstehen via N_2 -Eliminierung, da die XPS-Analyse ausschließt, das auch nur die Hälfte der Moleküle drei Stickstoffatome enthält.

Für eine möglichst vollständige Analyse des Reaktionswegs wurde die Adsorption des Benzylazids auf Si(001) deshalb auch bei 50 K durchgeführt und mittels STM bei dieser Temperatur analysiert. Eine Untersuchung mit XPS ist in der verwendeten Apparatur bei diesen Temperaturen nicht möglich. Ein auf diese Weise aufgenommenes STM-Bild bei positiver Probenspannung ist in Abbildung 4.5(a) zu sehen. Nur eine Art der Signatur ist zu erkennen, diese ist hell. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.5(b) ein STM-Bild positiver Probenspannung und ähnlicher Bedeckung bei Raumtemperatur dargestellt. Wie in Abbildung 4.4(a) sind in diesem Bild zwei verschiedene Signaturen, eine helle und eine dunkle, zu sehen. Eine genauere Analyse der Strukturen zeigt, dass sich auch die bei 300 K hell erscheinenden Merkmale klar von den hellen Signaturen bei 50 K unterscheiden. Die bei 50 K abgebildeten Signaturen sind annähernd symmetrisch und zeigen nicht den bei Raumtemperatur gefundenen dunklen Anteil. In den beiden Bildern wurde je eine repräsentative helle Signatur mit einem grünen bzw. blauen Kreis markiert. Diese wurden mittels Linienprofil entlang der Dimerreihe vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.5(c) gezeigt. Die Farbzuordnung entspricht der Markierungen aus (a) und (b), zusätzlich ist in dunkelblau das Profil einer typischen dunklen Signatur aus den Raumtemperaturexperimenten dargestellt. Letzteres zeigt einen annähernd symmetrischen Verlauf, in Ausdehnung und Betrag der Höhe vergleichbar zu den bei 50 K gefundenen hellen Signaturen. Der Unterschied zwischen den hellen Strukturen bei Raumtemperatur und 50 K wird in dieser Darstellung besonders deutlich. Die hellen Raumtemperatur-Signaturen zeigen etwa die doppelte Höhe der bei 50 K gemessenen. Außerdem zeigt sich bei Raumtemperatur deutlich eine einseitige Senke in

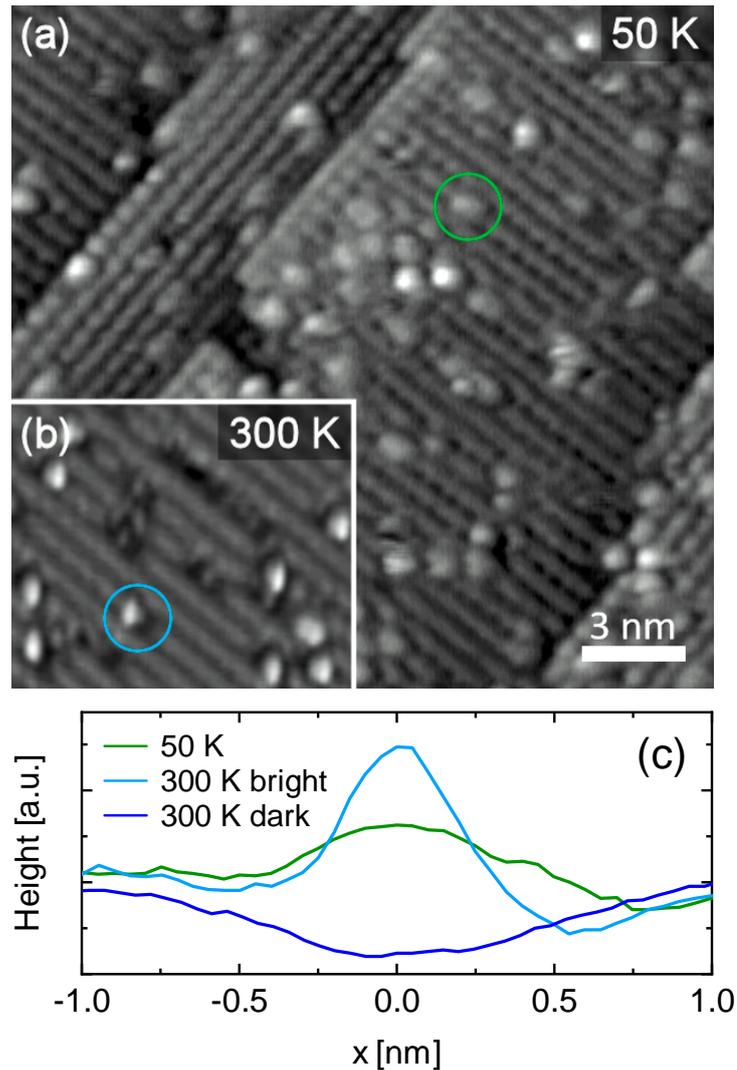


Abbildung 4.5.: (a): STM-Bild des Benzylazids auf Si(001). Bei 50 K wurden zunächst 0.18 ML adsorbiert und anschließend STM-Bilder ($U_t = +1$ V, $I_t = 0.5$ nA) aufgenommen. Es wurden nur helle Signaturen gefunden. (b): STM-Bild, bei dem Adsorption und Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wurden ($U_t = +1$ V, $I_t = 0.5$ nA). Helle und dunkle Signaturen sind sichtbar. Zum Vergleich wurde jeweils eine helle Struktur in grün bzw. blau markiert. Die Längenskala gilt für beide Bilder. (c): Linienprofile für die beiden markierten hellen Signaturen und für eine dunkle Signatur bei 300 K jeweils entlang der Dimerreihe aufgenommen. Die 50-K-Strukturen haben eine geringere Höhe als die hellen Strukturen bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 4.6). Zusätzlich zeigen die hellen Signaturen bei 300 K eine einseitige Absenkung unter das Basisniveau, wobei ein Spitzeneffekt auszuschließen ist, da die Absenkung auf beiden Seiten der Signaturen gefunden wurde.

den negativen Bereich, die den im Bild gefundenen dunklen Anteil repräsentiert. Dieser dunkle Anteil und die damit verbundene Absenkung des Linienprofils unter das Basisniveau entstehen nicht durch Spitzeneffekte, da sie entlang der Dimerreihe auf beiden Seiten der hellen Signatur auftreten können.

Die in Abbildung 4.5(c) gezeigten Linienprofile wurden auch für viele weitere Signaturen gemessen. In Abbildung 4.6 sind die so gewonnenen Höhen als Histogramm dargestellt, die Farbzweisung basiert auf der Farbe der Markierungen in Abbildung 4.5. Die Höhenverteilung ist eindeutig bimodal und korreliert sehr stark mit der Balkenfarbe. Im Allgemeinen sind die bei 50 K adsorbierten und gemessenen, hellen Signaturen deutlich kleiner als die hellen Signaturen bei Raumtemperatur. Aus diesen Analysen kann eindeutig gefolgert werden, dass es sich bei den hellen Signaturen bei den beiden Temperaturen um unterschiedliche Spezies handelt. Daraus kann geschlossen werden, dass, zusätzlich zu den zwei gefundenen Endzuständen, ein Zwischenzustand existiert, der bei 50 K stabil ist und bei ausreichend hohen Temperaturen (zwischen 50 K und 150 K, vgl. XPS-Analyse) in die beiden Endzustände weiterreagiert. Dieser mögliche Zwischenzustand konnte folglich in Abbildung 4.5(a) abgebildet werden.

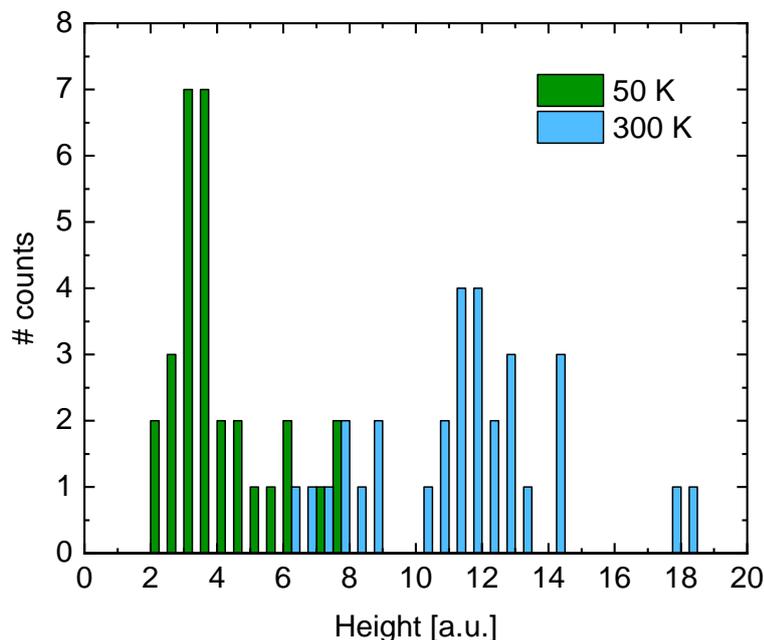


Abbildung 4.6.: Höhenverteilung der hellen Signaturen aus bei positiver Probenspannung aufgenommenen STM-Bildern des Benzylazids auf Si(001). Grün: Höhen der Signaturen der bei 50 K aufgenommenen STM-Bilder. Blau: Höhen der Signaturen der bei 300 K aufgenommenen STM-Bilder. Die gemessenen Höhen im 50-K-Bild sind im Allgemeinen kleiner als die Höhen bei Raumtemperatur.

4.2. Vergleich mit theoretischen Ergebnissen und Diskussion

Motiviert durch die Reaktion über einen Zwischenzustand in zwei verschiedene, bisher nicht beobachtete Endzustände sollte das Benzylazid auf Si(001) noch genauer analysiert werden. In Kooperation wurden durch die Arbeitsgruppe Tonner an der Philipps-Universität Marburg (jetzt: Universität Leipzig) die Adsorption und die möglichen Reaktionen auf der Oberfläche mit DFT-Berechnungen untersucht. Die Berechnungen wurden hauptsächlich von Jan-Niclas Luy durchgeführt und gemeinsam mit den experimentellen Daten in Referenz [145] veröffentlicht. Verwendet wurde dabei ein *slab*-Modell, das die vollständige Periodizität der Oberfläche berücksichtigt [91]. Für die Berechnungen wurde die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion mit Buckling der Dimere als Basis gewählt. Eine Zusammenfassung des errechneten Reaktionswegs des Benzylazids auf Si(001) ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Sie zeigt die wichtigsten Zustände und Übergänge mit den zugehörigen Gibbs-Energien, die relativ zum freien Molekül und der sauberen Siliziumoberfläche angegeben sind.

Entsprechend dieser Rechnungen reagiert das Benzylazid ohne Barriere in einen stabilen Zwischenzustand **IM** mit einer Gibbs-Energie von $\Delta G = -263 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktion läuft via $[3+2]$ -Cycloaddition ab, wodurch sich ein Ring aus drei Stickstoff- und zwei Siliziumatomen bildet. Diese Reaktion wurde auch in Referenz [104] gefunden, dort jedoch im Vergleich zum dissoziativ angebundenen Zwischenzustand als unwahrscheinlich eingeschätzt. Durch die Überwindung einer Barriere der Höhe $\Delta G^\ddagger = 142 \text{ kJ mol}^{-1}$ kommt es zur Spaltung einer N-N-Bindung. Anschließend wird die N_2 -Gruppe abgespalten und es bildet sich ein Ring aus den beiden Siliziumatomen des Dimers und dem verbleibenden Stickstoffatom. Dieser Zustand **C1** ist thermodynamisch stabil mit einer Gibbs-Energie von $\Delta G = -346 \text{ kJ mol}^{-1}$. Über eine weitere, niedrige Barriere der Höhe $\Delta G^\ddagger = 29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist der Zustand **C2** erreichbar, der um $\Delta G^\circ = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler ist. In diesem Zustand kommt es zur zusätzlichen Reaktion der Benzylgruppe mit dem benachbarten Siliziumdimer, vergleichbar zur *butterfly*-Struktur bei der Reaktion von Benzol auf Si(001) [147,148]. Möglicherweise wurde dieser Zustand in früheren Berechnungen übersehen, da er bei der Verwendung von Ein-Dimer-Basen nicht zugänglich ist [145].

Durch diese Erkenntnisse kann der experimentell gefundene Zwischenzustand bei kleinen Temperaturen als **IM** identifiziert werden. Diese Zuordnung wird außerdem durch den Vergleich der experimentellen 50-K-STM-Bilder und des simulierten STM-Bildes von **IM** bestärkt. Beide Bilder sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Im Rahmen der Messgenauigkeit scheint die innere Struktur der Signaturen übereinzustimmen. Zusätzlich ist ein Modell des Benzylazids im simulierten STM-Bild eingezeichnet.

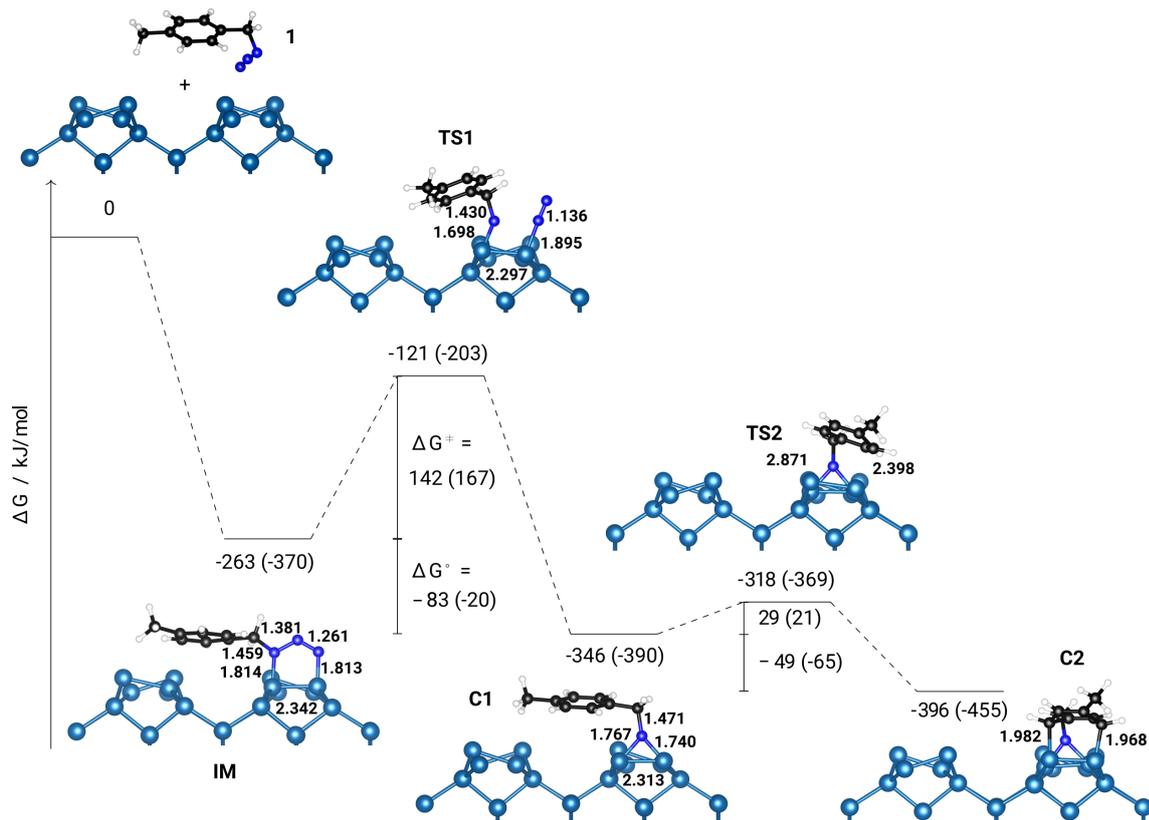


Abbildung 4.7.: Berechnung der Adsorptions- und Reaktionspfade des Benzylazids auf Si(001). Die Änderung der Gibbs Energie ΔG ist relativ zum unreaktierten Zustand von Molekül und Oberfläche (elektronische Energien ΔE in Klammern) angegeben. Energien wurden mittels HSE06-D3 und die Korrekturterme mit PBE-D3 berechnet. Schwarz: Kohlenstoff. Weiß: Wasserstoff. Blau: Stickstoff. Türkis: Silizium. Aus Referenz [145].

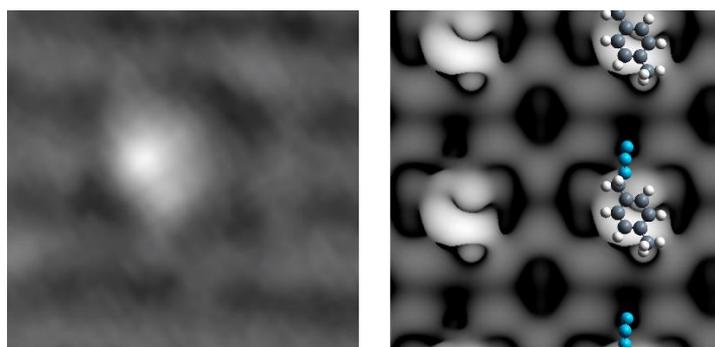


Abbildung 4.8.: Vergleich eines experimentell aufgenommenem 50-K-STM-Bildes des Benzylazids auf Si(001) (links, $U_t = +1$ V, $I_t = 0.5$ nA, Messung analog zu Abb. 4.5(a)) mit einem berechneten STM-Bild von IM (rechts, $U_t = +1$ V). Zum besseren Verständnis ist zusätzlich die Molekülstruktur eingezeichnet. Aus Referenz [145].

Durch das Erwärmen auf 300 K konnten experimentell zwei verschiedene Konfigurationen des Benzylazids auf Si(001) gefunden werden. Diese zwei Konfigurationen können nun den berechneten Endzuständen **C1** und **C2** zugeordnet werden, da beide Zustände auch mit dem mittels XPS gefundenen N-C-Verhältnis von 1 : 8 kompatibel sind. Außerdem zeigen sich die XPS-Daten mit vier gefitteten Komponenten (s. Abb. 4.3) kompatibel mit dem Zustand **C2**.

In Abbildung 4.9 sind die experimentellen STM-Bilder bei 300 K den simulierten STM-Bildern von **C1** und **C2** gegenübergestellt. Bei positiver Probenspannung (+1 V, Abb. 4.9 oben) sind im simulierten STM-Bild, analog zum Experiment, hellere (**C1**) und dunklere (**C2**) Signaturen zu sehen. Bei negativer Probenspannung (−2 V, Abb. 4.9 unten) zeigt das simulierte STM-Bild für beide Zustände ovale, helle Signaturen, wie sie auch experimentell detektiert wurden.

Auf Grund der kleinen Barriere zwischen **C1** und **C2** liegt es nahe, dass sich die beiden Konfigurationen bei Raumtemperatur ineinander umwandeln können. Der Vergleich aufeinanderfolgender, experimentell erzeugter STM-Bilder bei 300 K bestätigt diese Annahme, eine geringe Anzahl Konfigurationen wechselt von **C1** zu **C2**

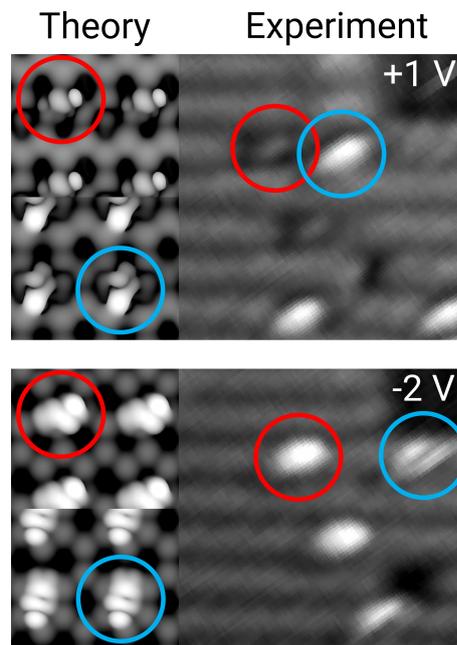


Abbildung 4.9.: Vergleich von experimentell aufgenommenen Raumtemperatur-STM-Bildern des Benzylazids auf Si(001) (rechts, $I_t = 0.5$ nA) und errechneten STM-Bildern (links) bei positiver (oben, +1 V) und negativer Probenspannung (unten, −2 V). Die errechneten STM-Bilder zeigen **C1** (blau) und **C2** (rot). Die ihnen zugeordneten Signaturen im experimentellen Bild sind entsprechend markiert. Aus Referenz [145].

und umgekehrt. Tabelle 4.1 zeigt das Verhalten für eine Testreihe von fünf STM-Bildern.

Tabelle 4.1.: Häufigkeit der Umwandlung der Konfigurationen des Benzylazids auf Si(001), ermittelt über fünf aufeinanderfolgende STM-Bilder ($U = +1$ V, 30×30 nm², $t_{\text{frame}} \approx 1.5$ min).

	zu Bild 2	zu Bild 3	zu Bild 4	zu Bild 5
C1 → C2	2	1	1	1
C2 → C1	1	1	1	0

Um die getroffenen Annahmen weiter zu überprüfen, müssen auch alternative potentielle Reaktionspfade diskutiert werden. In früheren theoretischen Untersuchungen, die einen Cluster-Ansatz verwendeten, wurde ebenfalls die [3 + 2]-Cycloaddition der Azidgruppe mit dem Siliziumdimer gefunden [104,149]. Außerdem wurde ein alternativer Pfad mittels [1 + 2]-Cycloaddition gefunden, der über einen kurzlebigen Zwischenzustand abläuft, bei dem die Stickstoff-Stickstoff-Bindung schon gebrochen ist. Auf Grund von spektroskopischen Merkmalen wurde dieser Pfad als dominant eingeschätzt [13,150], ist jedoch schlecht mit den Experimenten vereinbar, die einen stabilen Zwischenzustand identifiziert haben. Im Bezug auf diese Ergebnisse konnte mit dem verwendeten slab-Ansatz der Zwischenzustand **IM2** bestimmt werden, bei dem nur ein Stickstoffatom an die Oberfläche gebunden ist (siehe Abbildung 4.10). Durch eine Rotation um die N-Si-Bindung kann ohne Barriere der Zustand **IM3** erreicht werden, der im Vergleich zum vorher gefundenen Zwischenzustand **IM** um 125 kJ mol⁻¹ ungünstiger ist. Der im Cluster-Ansatz von Bocharov gefundene Übergangszustand **TS3** existiert mit dem slab-Ansatz nicht als stationärer Zustand. Der Übergang in den Endzustand **C1** hat bei diesem Pfad eine Barriere von $\Delta E^\ddagger = 10$ kJ mol⁻¹ und muss auf dieser Grundlage als möglich angenommen werden. Da die STM-Experimente bei 50 K jedoch auf einen stabilen Zwischenzustand schließen lassen, sind die Zustände **IM2** und **IM3** nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu vereinbaren.

Es ist bekannt, dass bei Methyl-substituierten aromatischen Komponenten die Methyl-Funktionalität über eine dissoziative Reaktion mit einem benachbarten Dimer binden kann [151]. Für diesen Fall bei den Zuständen **C1** und **C2** bezeichnen wir die entstehenden Zustände als **C1'** und **C2'**. Berechnungen dieser Pfade ergaben die Barrierenhöhe vom nicht-dissoziierten in den dissoziierten Zustand als $\Delta G^\ddagger = 166$ kJ mol⁻¹ bzw. $\Delta G^\ddagger = 140$ kJ mol⁻¹ (Abbildung 4.11 (a) und (c)). Die Barriere zu **C1'** ist deutlich höher als die Barriere von **IM** zu **C1** (vgl. Abb. 4.7)

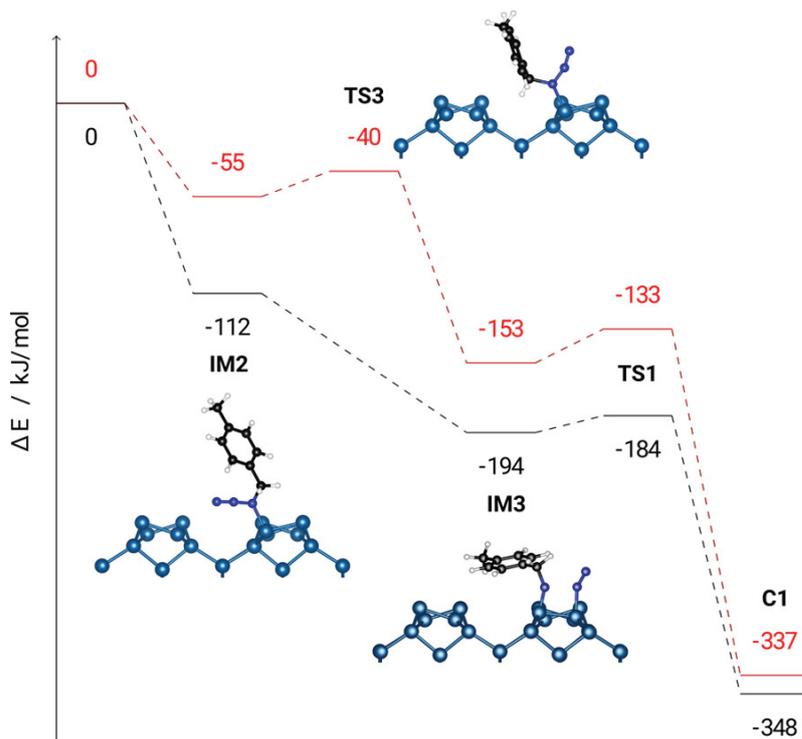


Abbildung 4.10.: Errechnete alternative Reaktionspfade des Benzylazids auf Si(001) in der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, basierend auf den Ergebnissen von Bocharov aus Referenz [104]. Rot: Berechnungen mit dem Cluster-Ansatz und mittels B3LYP/6-311+G(d,p)-Funktional, entnommen aus [104]. Schwarz: Berechnung mit slab-Ansatz und PBE-D3. Der Graph zeigt die Unterschiede der elektronischen Energien. Die Energie von **C1** weicht von der vorher gezeigten leicht ab, da die Definition des Endzustandes zur Vergleichbarkeit an Bocharov angepasst wurde. Aus Referenz [145].

und die simulierten STM-Bilder (s. Abb. 4.11 (b)) passen nicht zu den gemessenen, da **C1'** bei positiver Probenspannung dunkel erscheint wohingegen **C1** helle Signaturen erzeugt. Für die Reaktion von **C2** zu **C2'** bewegt sich die Höhe der Barriere im Bereich des Übergangs von **IM** zu **C1**. Auch die simulierten STM-Signaturen (s. Abb. 4.11 (d)) passen zu den experimentellen Ergebnissen. Der Fall, dass **C1**, **C2** und **C2'** auftreten, wird dennoch ausgeschlossen, da die XPS Daten keinen guten Fit mit noch mehr an Silizium angebondenen Kohlenstoff ergeben. Auch die STM Experimente sprechen eindeutig für zwei und nicht für drei Spezies.

Durch die Kombination der experimentellen Techniken XPS und STM sowie der theoretischen Betrachtung mittels DFT-Berechnungen unter Verwendung des *slab*-Ansatzes, der mehr als ein Siliziumdimer berücksichtigt, konnte die Reaktion des Benzylazids auf Si(001) detailliert analysiert werden. Im Zusammenspiel von XPS und STM konnten Informationen gewonnen werden, die mit einem rein spektro-

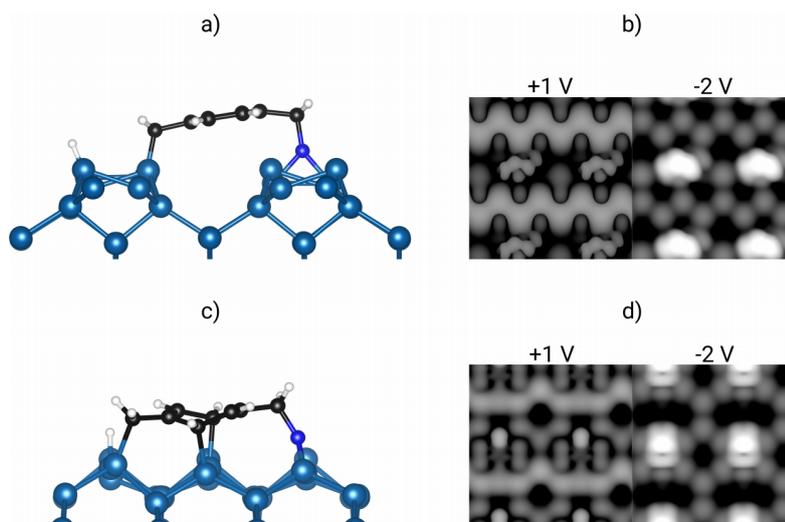


Abbildung 4.11.: Produkte der dissoziativen Reaktion der Methyl-Gruppe von **C1** und **C2**. a und c: Konfiguration **C1'** und **C2'**. b und d: simulierte STM-Bilder der Zustände **C1'** und **C2'** (links +1 V, rechts -2 V). Aus Referenz [145].

skopischen Ansatz nicht zugänglich gewesen wären, wobei vor allem die Existenz zweier Endzustände zu nennen ist. Mit Hilfe der theoretischen Analyse konnten diese Zustände klar identifiziert werden und alternative Reaktionskanäle ausgeschlossen werden.

Aus diesen Experimenten und Berechnungen kann für die Reaktion des Benzylazids auf Si(001) ein Pfad bestimmt werden, der in Abbildung 4.12 schematisch zusammengefasst ist. Es kann geschlossen werden, dass das Benzylazid auf Si(001) zunächst mit einer [3 + 2]-Cycloaddition der Azidgruppe an einen Siliziumdimer bindet und

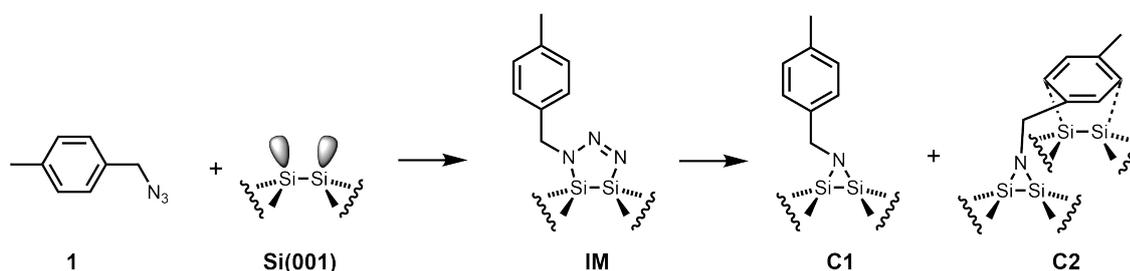


Abbildung 4.12.: Schematische Darstellung des gefundenen Reaktionspfades des Benzylazids (**1**) auf Si(001). Zunächst entsteht der Zwischenzustand **IM**, bei dem sich ein Ring aus zwei Si- und drei N-Atomen bildet. Er tritt bei Temperaturen < 150 K auf. **IM** reagiert weiter zu **C1** und **C2** via N_2 -Elimination. Das verbleibende Stickstoffatom ist an den Si-Dimer gebunden. Bei **C2** ist zusätzlich der Benzolring an einen weiteren Dimer gebunden.

einen bei 50 K stabilen Zwischenzustand **IM** bildet. Bei höheren Temperaturen wandelt sich **IM** in die Endzustände **C1** und **C2** um. Es kommt zur N₂-Elimination und das verbleibende Stickstoffatom bildet einen Ring mit dem Dimer. Bei **C2** bindet zusätzlich der Benzolring an ein benachbartes Siliziumdimer. Es bleibt festzuhalten, dass die Kombination der hier verwendeten experimentellen und theoretischen Methoden eine sehr wichtige Rolle bei der Untersuchung der Adsorption von bi- oder multifunktionalen Molekülen und beim Aufbau komplexer Strukturen und Schichten auf Halbleiteroberflächen einnehmen kann.

5 | Benzylazid auf Cyclooctin-funktionalisiertem Si(001)

Im folgenden Kapitel sollen Experimente zur Kupplung des aus dem vorherigen Kapitel bekannten Benzylazids an eine Schicht aus Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin (ECCO, Strukturformel und Reaktionsablauf siehe Abbildung 5.1) beschrieben werden. Damit sollen perspektivisch definierte Schichten aus bifunktionalen, organischen Molekülen auf Si(001) präpariert werden. Der erste Schritt dazu ist es, ein organisches Molekül mit zwei funktionellen Gruppen, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, selektiv, das heißt mit nur einer der beiden funktionellen Gruppen, an die Oberfläche anzubinden. Die darauf folgende Adsorption der zweiten Lage ist die Reaktion, deren Untersuchung in diesem Kapitel den Schwerpunkt bildet. Diese Reaktion ist aus mehreren Gründen eine Herausforderung: Zum einen muss zunächst eine ausreichend gute Schicht ECCO präpariert werden, anschließend muss das Benzylazid aus der Gasphase adsorbiert werden, wobei bekannt ist, dass diese Reaktion in Lösung

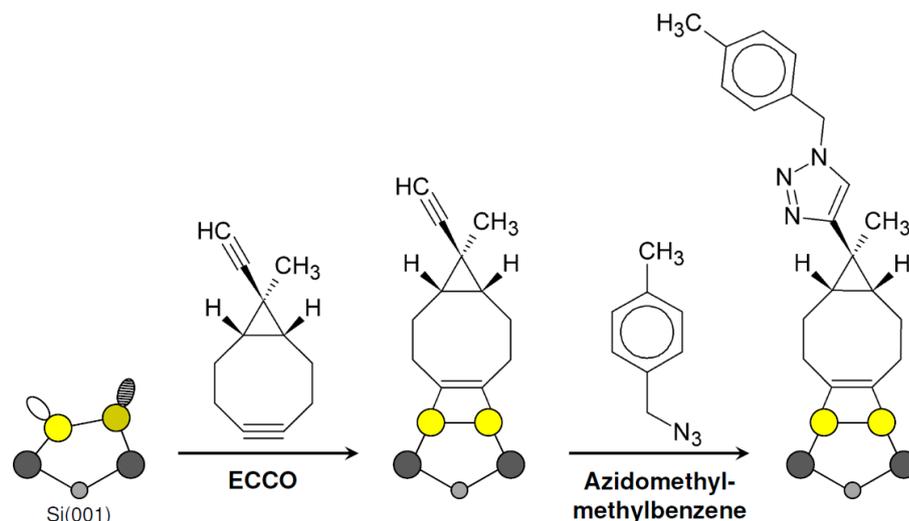


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Reaktion, die in diesem Kapitel beschrieben werden soll. Zunächst wird eine Lage ECCO auf Si(001) adsorbiert, an die wiederum das Benzylazid anbindet. Aus Referenz [16].

nur unter Zugabe eines Katalysators oder bei erhöhter Temperatur abläuft [110]. Im Folgenden wird deshalb die Präparation wohldefinierter ECCO-Schichten, besonders mit Blick auf die Bedeckungsabhängigkeit, beschrieben. Außerdem werden die Experimente der Anbindung des Benzylazids an eine ECCO Lage und die Ergebnisse dieser Reaktion im Anschluss diskutiert.

5.1. Selektivität von ECCO auf Si(001)

Die Chemoselektivität der Reaktion von ECCO auf Si(001) konnte mittels XPS und STM gezeigt werden [16,17]. Die Ergebnisse werden anhand eines in dieser Arbeit aufgenommenen XPS-Spektrums, das in Abbildung 5.2 zu sehen ist, erläutert.

Die Abbildung zeigt das C 1s Spektrum einer gesättigten Lage ECCO auf Si(001), adsorbiert und gemessen bei Raumtemperatur. Das Hauptsignal liegt im Bereich einer Bindungsenergie von etwa 285 eV, wobei eine klare Schulter zu kleineren Bindungsenergien zu sehen ist. Diese Schulter entsteht durch das Signal bei ca. 284.2 eV (orange) und repräsentiert C-C-Si [19]. Die Position dieser Komponente wurde beim Fit des Gesamtsignals fest vorgegeben. Die Signale bei höheren Bindungsenergien zwischen 284.5 eV und 286 eV entstehen durch C-C-C Atome in leicht verschiedenen

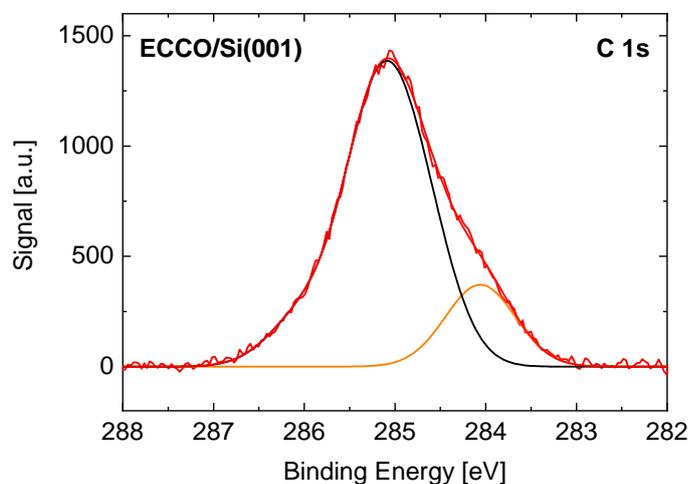


Abbildung 5.2.: C 1s XPS-Spektrum von ECCO auf Si(001). Sowohl Adsorption als Messung wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Signal zeigt eine deutliche Schulter zu kleineren Bindungsenergien. Orange: Fit-Komponente bei der Bindungsenergie, die an Silizium gebundenem Kohlenstoff zugeordnet wird (284.2 eV). Diese Komponente erzeugt die Schulter im Messsignal. Schwarz: Summe der restlichen Einzelkomponenten, die Atomen zugeordnet werden, die nicht an Silizium gebunden sind. Das Verhältnis der Intensität der beiden hervorgehobenen Kurven beträgt 1 : 5.

Konfigurationen. Sie wurden in einem breiten Profil (schwarz) zusammengefasst. Das Verhältnis der Flächenintegrale von oranger zu schwarzer Kurve liegt dann bei 1 : 5 bzw. 2 : 10. Wie in den Experimenten aus den Referenzen [16,17], die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 150 K durchgeführt wurden, sind also zwei Kohlenstoffatome an die Oberfläche gebunden, die zehn Verbliebenen ausschließlich an andere C- und H-Atome. Daraus kann geschlossen werden, dass ECCO entweder mit der Dreifachbindung des Cyclooctins oder der Ethinylgruppe (F2), aber nicht mit beiden gleichzeitig, adsorbiert.

Die STM-Analyse bei 50 K aus Referenz [17], die in Abbildung 5.3(a) zu sehen ist, zeigt nur eine Art von Signatur, sodass die Selektivität bestätigt werden konnte. Die Folgerung, dass diese Signatur zur Anbindung über die verspannte Dreifachbindung der Cyclooctingruppe gehört, konnte auf Grund der Größe der beobachteten Signatur getroffen werden. Die Ausdehnung im STM-Bild ist nicht groß genug für eine Anbindung über Gruppe F2. Zusätzlich ist bekannt, dass die unverspannte Dreifachbindung in die zwei Konfigurationen *on-top* und *end-bridge* reagiert, sodass sich im STM-Bild zwei verschiedene Signaturen zeigen sollten [17]. Das an Si(001) adsorbierte ECCO ist in Abbildung 5.3(b) schematisch dargestellt.

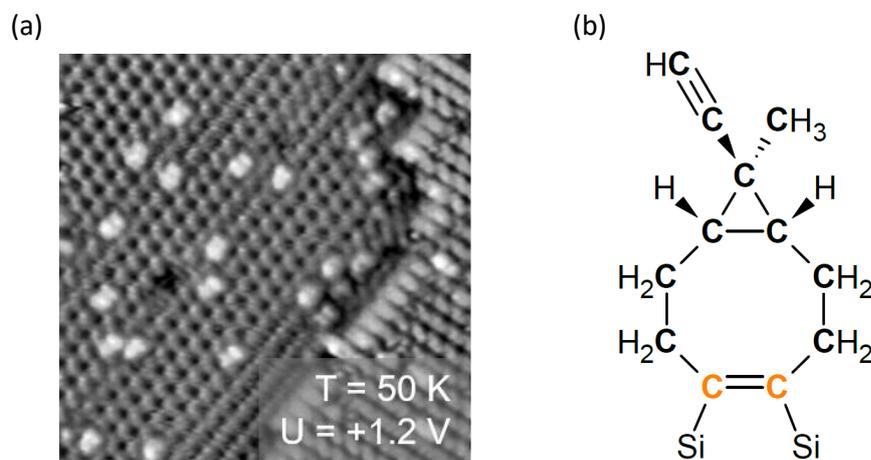


Abbildung 5.3.: (a): STM-Bild von ECCO auf Si(001) bei 50 K und +1.2 V. Es wurde nur eine Spezies gefunden und deren Ausdehnung passt nicht zur Reaktion der unverspannten Dreifachbindung F2 an die Oberfläche, die in *on-top*- und *end-bridge*-Konfigurationen mit größerer Ausdehnung adsorbieren würde [17]. (b): Darstellung des an Si(001) gebundenen ECCO. Abbildungen zusammengefügt aus Referenzen [16,17].

5.2. Bedeckungsabhängigkeit von ECCO auf Si(001)

Bevor das Azid an eine Lage ECCO adsorbiert werden kann, muss diese Lage in guter Qualität präpariert werden. Dazu wurde besonders die Bedeckungsabhängigkeit der Adsorption von ECCO auf Si(001) bei Raumtemperatur untersucht.

Diese ist in Abbildung 5.4 dargestellt, die die Gesamtintensität des C 1s Spektrums in Abhängigkeit der Dosis zeigt. Die Signalintensität sättigt ab einer Dosis zwischen 1 L und 2 L, sodass davon ausgegangen werden kann, dass ECCO bei Raumtemperatur keine Multilagen bildet. Der eingezeichnete Fit entspricht einer Langmuir-Funktion, die den Verlauf der Datenpunkte recht gut beschreibt. Alle zu den eingezeichneten Datenpunkten gehörigen C 1s Spektren zeigen den bekannten Verlauf, insbesondere die Schulter zu kleinen Bindungsenergien. Auch das Verhältnis von 2 : 10 konnte für alle Bedeckungen bestätigt werden. Exemplarisch sind diesbezüglich in Abbildung 5.5 die C 1s Spektren der beiden kleinsten verwendeten Dosierungen abgebildet. Die Bedeckungen entsprechen 13 % und 40 % der Sättigungsbedeckung Θ_{Sat} . Diese ist referenziert auf die maximal gemessene Signalintensität der Experimente aus Abbildung 5.4. Der Anteil der C-C-C Komponenten ist in diesen Graphen wieder in schwarz, die C-C-Si Komponente in orange gezeigt.

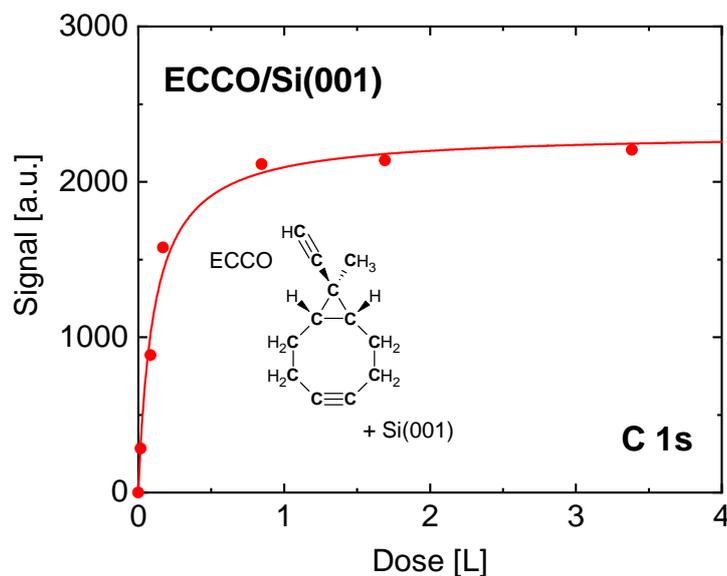


Abbildung 5.4.: XPS Intensität des C 1s Signals von ECCO auf Si(001) als Funktion der Dosis. Adsorption und Messung wurden bei 300 K durchgeführt. Bei höheren Dosierungen sättigt das Signal. Die eingezeichnete Kurve ist ein Fit basierend auf einer Langmuir-Funktion.

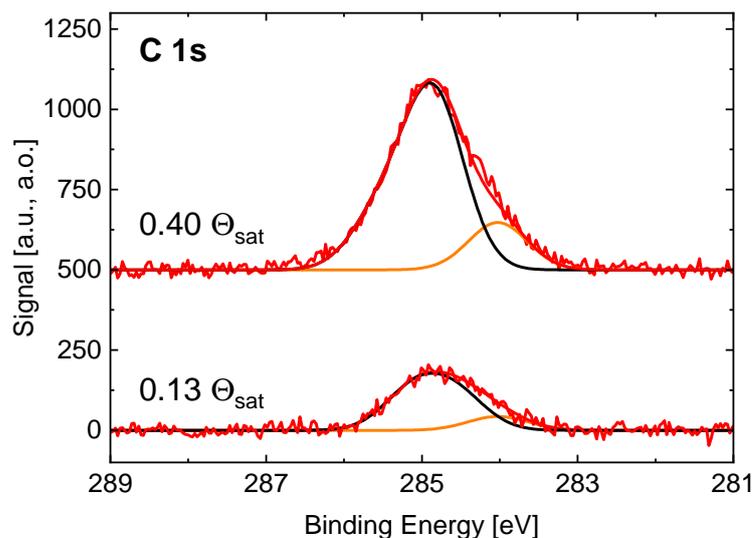


Abbildung 5.5.: C 1s Spektrum von ECCO auf Si(001) für kleinere Bedeckungen (13 % und 40 % der Sättigungsbedeckung). Die gefitteten Kurven entsprechen dem Vorgehen aus Abb. 5.2. Für die zwei gezeigten und alle anderen, im Rahmen der bedeckungsabhängigen Messungen aufgenommenen Spektren wurde das bekannte 1 : 5 Verhältnis zwischen den zu den Konfigurationen C-C-Si und C-C-C gehörigen Komponenten ermittelt.

Wie oben beschrieben, unterscheiden sich die Messungen lediglich in ihrer Intensität von der vollen Lage ECCO auf Si(001); die Form und die Verhältnisse der einzelnen Komponenten sind, wie in dieser Abbildung zu sehen, identisch.

In diesem Abschnitt konnte folglich gezeigt werden, dass ECCO auf Si(001) bei Raumtemperatur bei allen Bedeckungen bis zur Sättigung selektiv mit der verspannten Dreifachbindung der Cyclooctingruppe anbindet. Die Ethinylgruppe kann daher im Folgenden als Anknüpfungspunkt für die Moleküle der zweiten Lage, in diesem Fall das Benzylazid, verwendet werden. Um für diese Experimente eine volle Lage ECCO sicherzustellen, wurden Dosierungen > 3 L genutzt. Das C 1s Spektrum von ECCO auf Si(001) wurde vor allen Experimenten zur Anbindung des Benzylazids als zweiter Lage zuerst aufgenommen und überprüft.

5.3. Benzylazid auf mit ECCO funktionalisiertem Si(001)

Aufbauend auf der Präparation der ersten Lage, bestehend aus ECCO, soll nun eine Lage des Benzylazids an diese angebunden werden. Zur Untersuchung der Anbindung wurden N 1s Spektren gemessen, analysiert und mit den Raumtemperatur-

Spektren des Benzylazids auf Si(001) verglichen. Ein solches Referenzspektrum ist in Abbildung 5.6 unten (schwarz) zu sehen. Die verwendete Dosis wird als Referenzdosis D_0 bezeichnet und liegt bei etwa 0.7×10^{-6} mbar·s, was einer Bedeckung knapp unterhalb der Sättigung entspricht (vgl. Abb. 4.2). Wie aus Kapitel 4.1 bekannt, ist ausschließlich ein Signal bei ca. 398 eV zu sehen, das dem einen Stickstoffatom pro Molekül zugeordnet wird, das nach der N_2 -Eliminierung im Molekül verbleibt und an den Si-Dimer gebunden ist.

Auf Grund der hohen Reaktivität von organischen Funktionalitäten auf Si(001) und des in Lösung verwendeten Katalysators [110] ist davon auszugehen, dass die Reaktion des Benzylazids an die Ethinylgruppe des ECCO deutlich weniger leicht abläuft. Deshalb wurden für diese Experimente Dosierungen im Bereich großer Vielfacher von D_0 genutzt. Die N 1s Spektren mit der 10-, 100- und 1000-fachen Menge des Benzylazids im Vergleich zu D_0 sind in Abbildung 5.6 oben (hellblau) gezeigt.

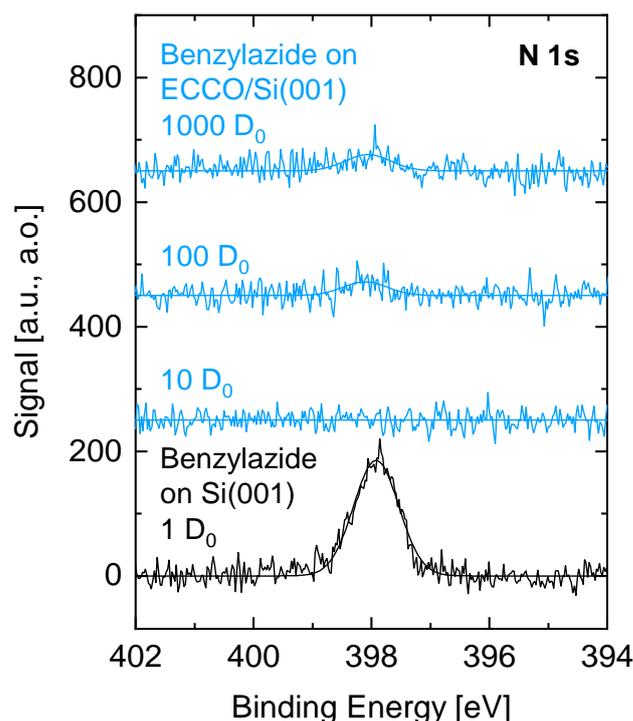


Abbildung 5.6.: Blau: N 1s Spektren des Benzylazids auf einer Monolage ECCO auf Si(001). Schwarz: Referenzspektrum des Benzylazids auf Si(001) mit der Referenzdosis D_0 . Das Signal bei 398 eV wird dem an Silizium gebundenen Stickstoff zugeordnet. Die verwendeten Dosen des Benzylazids sind in Abhängigkeit von D_0 angegeben. Bei Dosierungen $> 100 D_0$ tritt das von der Referenzmessung bekannte Signal bei 398 eV auf. Bei diesen Messungen bis $1000 D_0$ konnte kein weiteres Signal detektiert werden.

Bei einer Dosierung von $10 D_0$ ist im N 1s Spektrum nur Rauschen zu messen. Dies bedeutet zwar, dass keine *click*-Reaktion abgelaufen ist, es zeigt aber auch, dass die ECCO-Schicht dicht genug ist, um eine große Menge des Benzylazids an der Reaktion mit der Siliziumoberfläche zu hindern. Die beiden Spektren bei $100 D_0$ und $1000 D_0$ zeigen ein kleines Signal bei ca. 398 eV, das, wie bekannt, dem an die Siliziumoberfläche angebondenen Stickstoff zugeordnet wird. Bei sehr hohen Dosen können folglich wenige Moleküle in die Zwischenräume der ECCO-Schicht eindringen und an die aus Abbildung 2.10 bekannten, unreaktierten Dimere adsorbieren. Es konnte keine Reaktion zwischen dem Benzylazid und der Ethinylgruppe des ECCO detektiert werden.

Auch in einem alternativen Ansatz zur Durchführung des Experiments wurde keine Anbindung beobachtet. In dieser Variante wurde das Azid bei 150 K in großer Menge dosiert und die Probe anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Dadurch sollte geprüft werden, ob die Schicht aus physisorbiertem Azid auf der ECCO-Lage weiterreagiert und an das ECCO kuppelt. Die XPS-Spektren dieses Experiments sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Das C 1s Spektrum bei 150 K zeigt eine breite Verteilung,

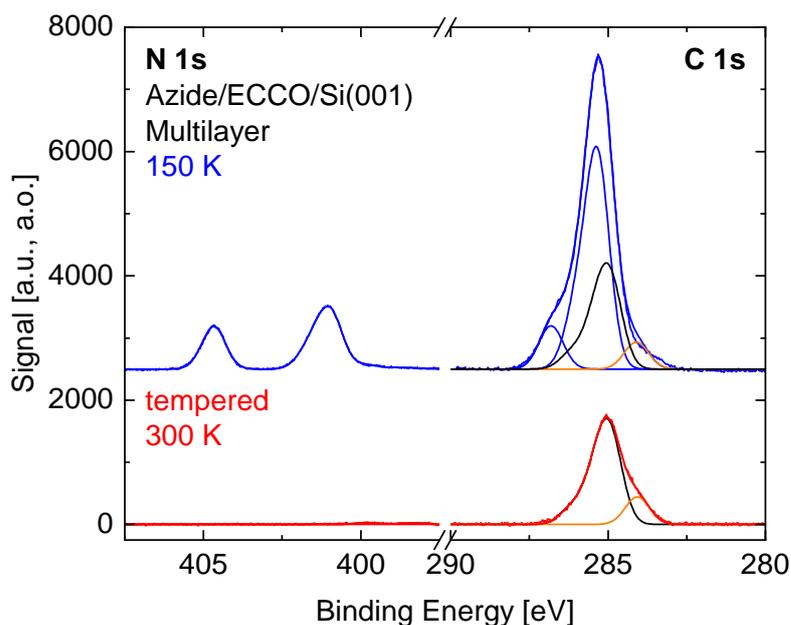


Abbildung 5.7.: XPS-Spektren des Benzylazids auf ECCO-funktionalisiertem Si(001) bei 150 K und nach Erwärmen auf Raumtemperatur. Die Messungen wurden jeweils bei 150 K durchgeführt. Vor dem Erwärmen ist physisorbiertes Azid zu sehen, danach ist im N 1s Spektrum kein Signal und im C 1s Spektrum das Signal des reinen ECCO zu beobachten. Die zu ECCO gehörigen Komponenten wurden wie in vorherigen Abbildungen in schwarz und orange eingefärbt, die restlichen, dem Azid zugeordneten Komponenten ($\text{FWHM} \geq 0.9 \text{ eV}$) in blau.

hauptsächlich hervorgerufen durch das intakte Azid. Im zugehörigen N 1s Spektrum sind die aus Kapitel 4 bekannten Signale bei etwa 401 eV und 405 eV zu beobachten, die physisorbiertem Azid zugeschrieben werden. Dabei wird das Signal bei 401 eV den beiden äußeren Stickstoffatomen der N₃-Gruppe zugeordnet, das Signal bei 405 eV dem Mittleren [152]. Diese Zuordnung wird durch das Intensitätsverhältnis der beiden Signale zueinander bestätigt ($I(401 \text{ eV}) : I(405 \text{ eV}) = 2 : 1$). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur ist im C 1s Spektrum das bekannte Signal des ECCO zu sehen (vgl. Abb. 5.2). Das N 1s Spektrum zeigt kein Signal außerhalb des Rauschens. Es kam in diesem Experiment folglich nicht zur Azid-Alkin-Kupplung. In einem weiteren Ansatz wurde, zusätzlich zu einer hohen Dosis ($1000 \times D_0$), die Temperatur der Oberfläche auf etwa 400 K erhöht, um die möglicherweise zu hohe Barriere der Alkin-Azid-Kupplung zu überwinden. Das N 1s Spektrum dieses Experiments ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Das größte Signal des Spektrums ist das bekannte 398 eV-Signal (C-N-Si), dessen Intensität in etwa den Experimenten bei Raumtemperatur und einer hohen Dosis des Benzylazids entspricht. Bei etwa 400 eV wurde ein zweites Signal beobachtet. Dieses kann dem Stickstoff im Fünf-Ring, der durch die Alkin-Azid-Kupplung entsteht, wie es in Abbildung 5.1 zu sehen ist, zu-

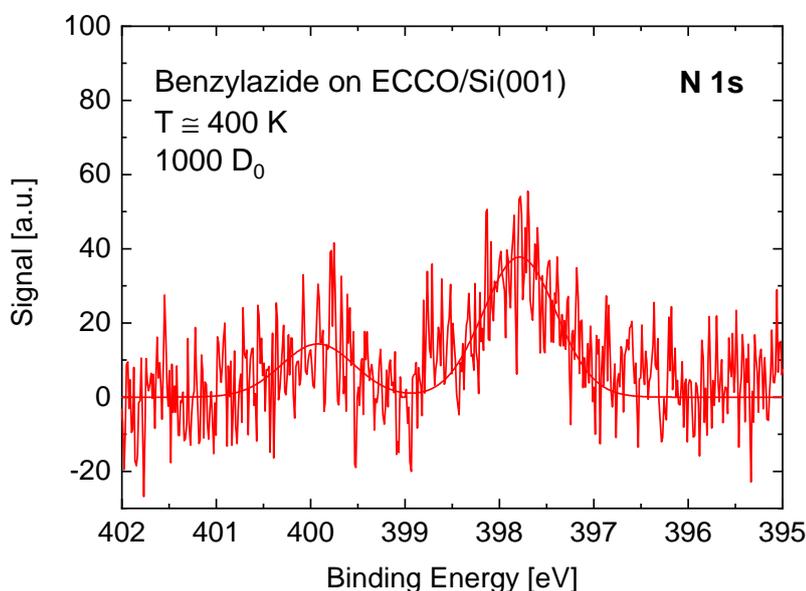


Abbildung 5.8.: N 1s Spektrum des Benzylazids auf einer Monolage ECCO auf Si(001) bei einer Proben­temperatur von ≈ 400 K und einer Dosisierung von $1000 D_0$. Das größte Signal wurde bei den bekannten 398 eV detektiert und kann Benzylazid auf Silizium zugeordnet werden. Ein zweites Signal wurde bei ≈ 400 eV gemessen. Es kann der erfolgreichen Alkin-Azid-Kupplung zugerechnet werden [153,154].

geordnet werden [153,154]. Es wird also mit der erfolgreichen Kupplung verknüpft. Auf Grund der Signalintensität lässt sich abschätzen, dass an ca. 1.5 % der ECCO-Moleküle Benzylazid angekuppelt wurde. Es konnte jedoch trotz geringer Ausbeute klar gezeigt werden, dass die Reaktion des Benzylazids mit der Ethinylgruppe des ECCO in der Gasphase und ohne Katalysator ablaufen und detektiert werden kann.

6 | Reaktion von Allylethern auf Si(001)

Eine weitere interessante Gruppe bifunktionaler Moleküle, insbesondere zur Untersuchung der Wechselwirkung unterschiedlicher funktioneller Gruppen bei der Adsorption auf Si(001), bilden die Allylether. In dieser Arbeit wurden Allyl-Methylether (AME, C_4H_8O) und Allyl-Ethylether (AEE, $C_5H_{10}O$) in Bezug auf ihre Reaktion mit der Siliziumoberfläche mittels XPS bei Raumtemperatur und bei 150 K untersucht. Die Ergebnisse werden anschließend mit dem symmetrischen und bereits gut untersuchten Diethylether ($C_4H_{10}O$) verglichen. Die drei Moleküle sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Die Allylether können theoretisch mit beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung an zwei Atome eines Si-Dimers oder zweier benachbarter Dimere anbinden oder via Etherspaltung eine kovalente Bindung zwischen dem Sauerstoff- und einem Siliziumatom ausbilden. Die Reaktion beider Gruppen ist ebenfalls möglich; bei reduzierten Temperaturen ist auch eine Anbindung über eine dative Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Silizium prinzipiell möglich.

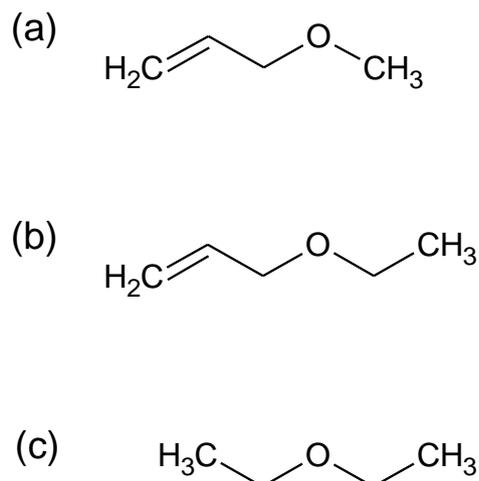


Abbildung 6.1.: Strukturformeln der in den beschriebenen Experimenten verwendeten Allylether. (a) Allyl-Methylether (AME, C_4H_8O). (b) Allyl-Ethylether (AEE, $C_5H_{10}O$). (c) Diethylether ($C_4H_{10}O$) zum Vergleich.

6.1. Allyl-Methylether (AME) auf Si(001)

In Abbildung 6.2 ist ein Massenspektrum gezeigt, das während der Dosierung von AME mittels Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen wurde. Es ist ein klares Signal bei $m/z = 72$ zu sehen, was der Molekülmasse von AME (72.1057 u [155]) entspricht. Weitere markante Signale konnten unter anderem bei m/z -Werten von 15, 29, 41, 45 und 57 detektiert werden.

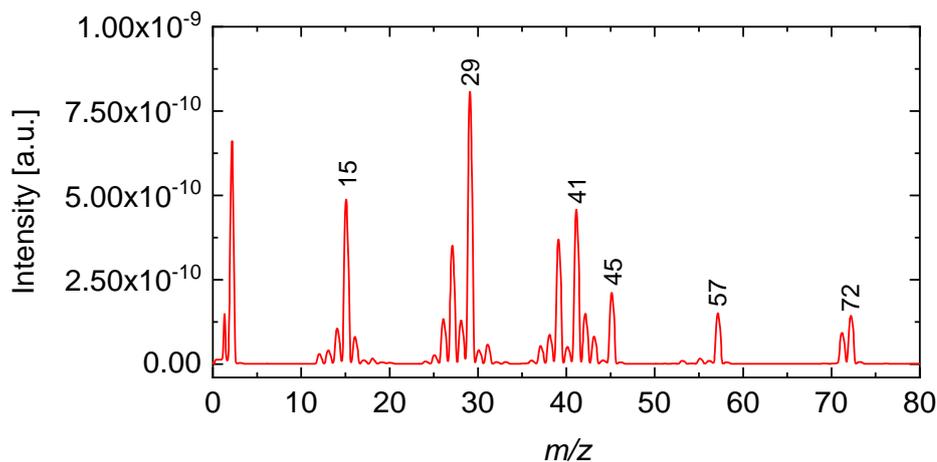


Abbildung 6.2.: Massenspektrum während der Dosierung von AME bei einem Druck von 5×10^{-9} mbar. Das Spektrum wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen.

Der Vergleich mit einem Referenz-Massenspektrum von AME der NIST-Datenbank [155], welches in Abbildung 6.3 zu sehen ist, zeigt gute Übereinstimmung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass bei den Experimenten AME dosiert

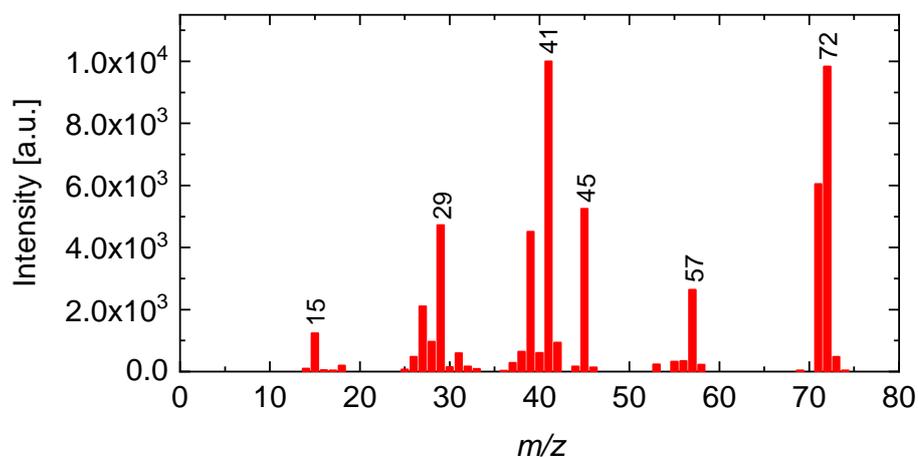


Abbildung 6.3.: Massenspektrum von AME, ebenfalls unter Verwendung von Elektronenstoßionisation. Daten aus Referenz [155].

wird. Zusätzlich zum Peak bei $m/z = 72$ beobachtete Signale können auf Fragmente von AME zurückgeführt werden. Die prominenten Signale beider Spektren stimmen überein, lediglich die relativen Intensitäten unterscheiden sich, was zum Beispiel mit unterschiedlichen Energien bei der Elektronenstoßionisation zu erklären ist.

Abbildung 6.4 zeigt O 1s Spektren von AME auf Si(001) vor (blau) und nach (rot) dem Erwärmen auf Raumtemperatur. Die Proben wurden bei einer Manipulator-temperatur von 150 K präpariert und gemessen, die Bedeckung ist gesättigt. Die Sättigungsbedeckung Θ_{Sat} wurde bestimmt, indem die maximal gemessene Signalintensität aus Messungen, bei denen eine Erhöhung der Dosierung keinen weiteren Signalanstieg zur Folge hatte, als Referenz verwendet wurde. Die Probe wurde für die untere Messung (rot) auf Raumtemperatur gebracht und anschließend wieder bei 150 K vermessen. Das Hauptsignal bei beiden Messungen liegt bei einer Bindungsenergie von etwa 532 eV, was auf kovalent an die Oberfläche gebundenen Sauerstoff und damit auf eine dissoziative Reaktion hindeutet [19,65,156]. Ein Signal bei etwa 535 eV, welches vom Diethylether bekannt ist und den dort dativ gebundenen Zwischenzustand repräsentiert [19], kann bei der nicht erwärmten Probe mit geringer Intensität beobachtet werden. Das detektierte Signal im Bereich von etwa 533–534 eV kann unreaktiertem Sauerstoff in den intakten Ethergruppen zugeschrieben werden [15].

Zwei weitere O 1s Spektren sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Das obere Spektrum

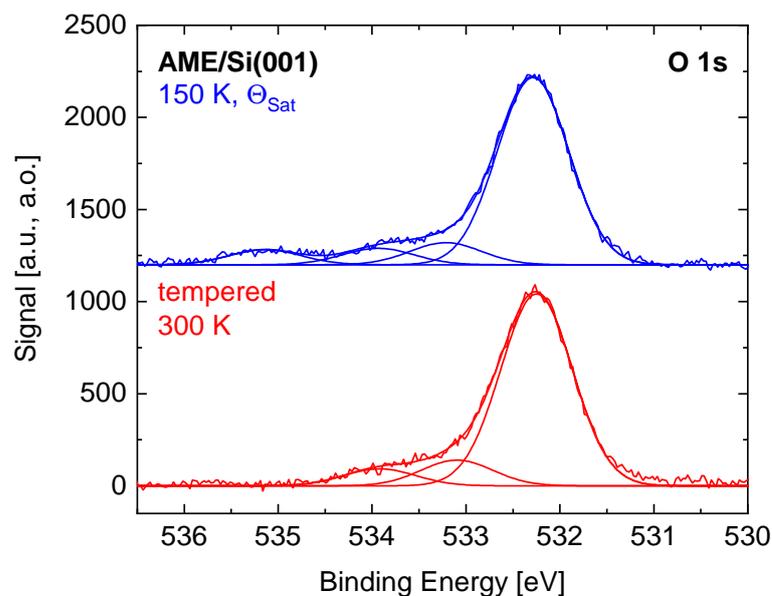


Abbildung 6.4.: O 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K. Die Bedeckung entspricht Θ_{Sat} . Vor der unteren Messung (rot) wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt.

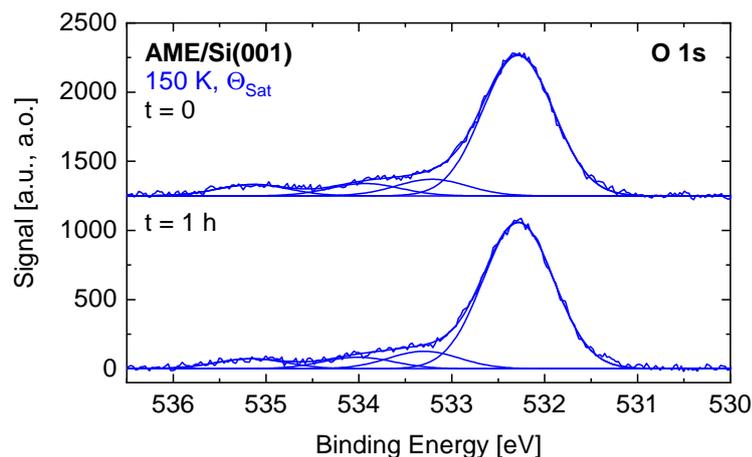


Abbildung 6.5.: O 1s Spektren von AME auf Si(001) gemessen direkt nach der Präparation und nach einer Stunde. Präparation und Messung bei 150 K.

zeigt die Messung direkt nach der Präparation bei einer Temperatur von 150 K, das untere Spektrum wurde nach einer Wartezeit von einer Stunde aufgenommen. Die Probe wurde durchgängig gekühlt. Es konnte keine Veränderung festgestellt werden, insbesondere nicht für das Signal bei 535 eV. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass sich der mögliche Zwischenzustand bei der vorliegenden Temperatur nicht, beziehungsweise nicht auf der Zeitskala weniger Stunden, in den kovalent und dissoziativ gebundenen Zustand umwandelt. Es darf jedoch die Möglichkeit nicht vernachlässigt werden, dass durch eine zu hohe Bedeckung kein freier Platz zur Umwandlung verfügbar ist.

Die zu den Experimenten von Abbildung 6.4 gehörigen C 1s Spektren sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Die experimentellen Parameter sind daher identisch zu den vorher beschriebenen. Beide Spektren zeigen ein Signal bei etwa 286.5 eV mit kleiner Schulter zu hohen Bindungsenergien und ein höheres und breiteres Signal etwa zwischen 284.0 eV und 285.5 eV. Das Signal bei 286.5 eV kann an Sauerstoff gebundenem Kohlenstoff zugeordnet werden, dessen Schulter kann eventuell durch eine unterschiedliche Umgebung des Sauerstoffs bzw. den zweiten Bindungspartner des Kohlenstoffs erklärt werden. Bei Raumtemperaturexperimenten, die anschließend beschrieben werden, ist diese Schulter weniger stark ausgeprägt. Die Signale bei 284.0 eV und 285.0 eV können dem an die Oberfläche gebundenem Kohlenstoff und dem ausschließlich an andere Kohlenstoffe und Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff zugeschrieben werden. Die Signalintensität der Komponente bei 284.0 eV ist in etwa doppelt so groß wie die der beiden übrigen Komponenten.

Das Adsorptions-Experiment bei 150 K wurde zusätzlich für vier weitere Bedeckungen zwischen $0.05 \Theta_{\text{Sat}}$ und $0.8 \Theta_{\text{Sat}}$ durchgeführt. Die XPS-Spektren sind in Abbildung 6.7 zu sehen. Es zeigt sich für alle Bedeckungen der bekannte und oben

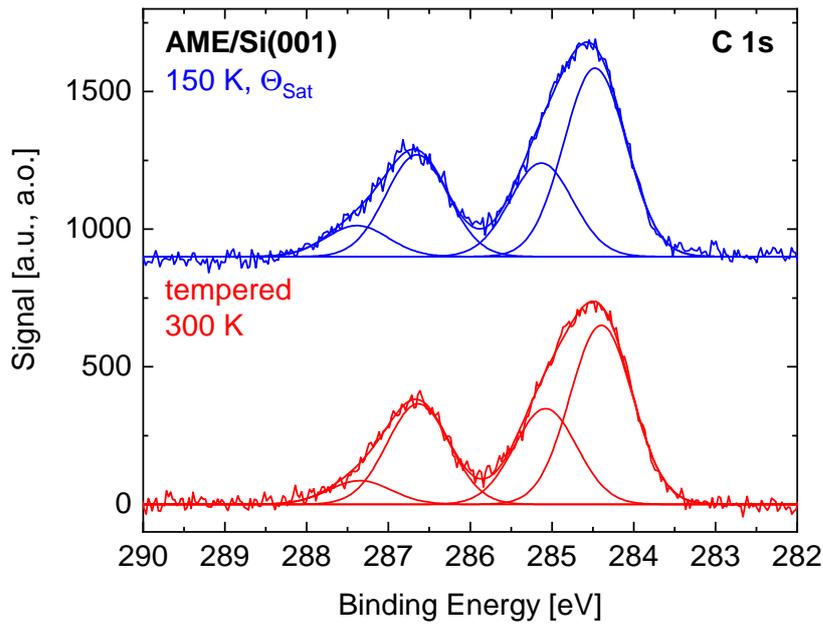


Abbildung 6.6.: C 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K. Die Bedeckung entspricht Θ_{Sat} . Vor der unteren Messung (rot) wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt (Vgl. Abb. 6.4).

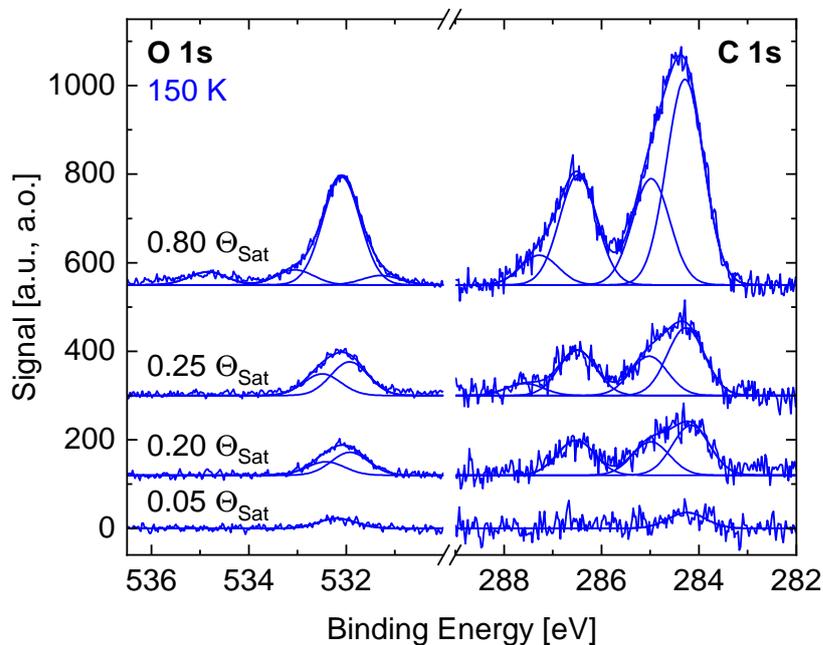


Abbildung 6.7.: C 1s und O 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K für verschiedene Bedeckungen zwischen $0.05 \Theta_{\text{Sat}}$ und $0.8 \Theta_{\text{Sat}}$. Die O 1s Spektren wurden entsprechend der relativen Empfindlichkeit skaliert.

beschriebene Verlauf, sodass die Adsorption von AME auf Si(001) bei 150 K als nicht bedeckungsabhängig bezeichnet werden kann. Für Bedeckungen von $0.25 \Theta_{\text{Sat}}$ und kleiner konnte im Rahmen Signal-Rausch-Verhältnisses kein Signal des dativ gebundenen Zwischenzustands gefunden werden.

Sowohl für die 150-K-Experimente als auch für die in Abbildung 6.8 gezeigten Experimente, bei denen Präparation und Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wurden die relativen Intensitäten der Komponenten analysiert, um herauszufinden, wie AME auf Si(001) adsorbiert. Die Raumtemperatur-Spektren unterscheiden sich nicht von den Spektren, die bei 150 K mit zwischenzeitlichem Erwärmen adsorbiert und gemessen wurden. Das Intensitätsverhältnis zwischen O 1s und C 1s ist in allen Fällen etwa 1 : 4, was mit der Summenformel des Moleküls übereinstimmt. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden voneinander getrennten Peaks im C 1s Spektrum liegt bei etwa 1 : 3, wobei sich das Hauptsignal aus den zwei Komponenten bei 285.0 eV und 284.0 eV zusammensetzt, deren Verhältnis wiederum bei 1 : 2 liegt. Verhältnisse werden hier immer von hohen zu niedrigen Bindungsenergien angegeben. Unter Berücksichtigung dieser Zuordnungen und der Verhältnisse lässt sich, wie in Abbildung 6.9 dargestellt, keine eindeutige, chemisch mögliche Konfiguration für das auf Si(001) adsorbierte AME-Molekül finden, die alleine für diese Ergebnisse verantwortlich sein könnte. Die dort gezeigten Konfigurationen sollen im Folgenden zuerst motiviert und anschließend eine mögliche Verteilung diskutiert werden. Die Raumtemperatur-XPS-Messung bei voller Bedeckung dient dabei als

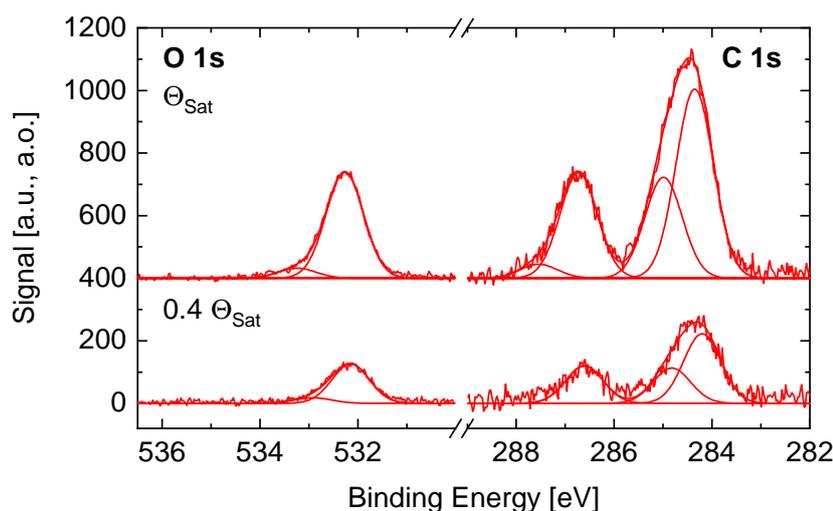
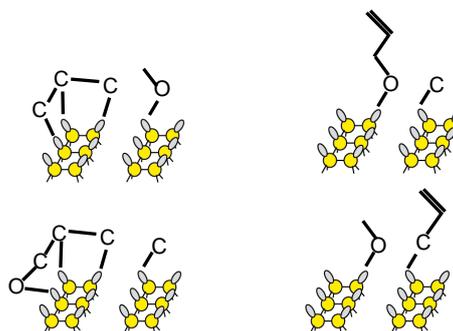


Abbildung 6.8.: C 1s und O 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur. Oben: Sättigungsbedeckung Θ_{Sat} . Unten: Bedeckung von $0.4 \Theta_{\text{Sat}}$. Die O 1s Spektren wurden entsprechend der Sensitivität korrigiert.

Configuration A Configuration B



Verhältnisse C 1s: **1 : 0 : 3**

1 : 2 : 1

Abbildung 6.9.: Schematische Darstellung möglicher Konfigurationen von AME auf Si(001). Zusätzlich sind die Verhältnisse der drei Komponenten im C 1s Spektrum angegeben ($I_{287} : I_{285} : I_{284}$), die zu erwarten sind. Die zwei Varianten jeder Konfiguration können auf Basis der gezeigten XPS-Daten nicht unterschieden werden.

Basis für die folgenden Überlegungen.

Aus den O 1s Spektren ist bekannt, dass alle AME-Moleküle mit ihrem Sauerstoffatom kovalent an die Oberfläche binden. Des Weiteren ist dies nur unter Dissoziation einer der beiden O-C-Bindungen möglich. Das C 1s Spektrum zeigt jedoch, dass eine Adsorption ausschließlich über die Etherspaltung nicht möglich ist, da die Komponente bei ca. 284 eV (Si-C-C) in hoher Signalintensität gemessen wurde. Dieses Signal lässt auf eine Anbindung über die C=C-Gruppe schließen; auf Grund des erwähnten O 1s Spektrums ist dies jedoch wiederum auch nicht alleine für die Beschreibung der Adsorption ausreichend. Eine Kombination dieser Reaktionen kann unter der Berücksichtigung zweier verschiedener Konfigurationsarten (vgl. Abb. 6.9) eine Erklärung der Adsorption von AME auf Si(001) liefern.

Dazu ist in Abbildung 6.10 das C 1s Spektrum der Sättigungsbedeckung bei Raumtemperatur mit entsprechend gefitteten Komponenten zwei mal dargestellt. Der Unterschied besteht lediglich in der Einfärbung der gefitteten Kurven. Jedes Profil in den drei Hauptkomponenten ist genau ein Mal eingefärbt. Das in (a) eingefärbte Spektrum repräsentiert die Gruppe der Konfigurationen, bei denen, zusätzlich zum Sauerstoff, drei Kohlenstoffatome eine Bindung mit der Oberfläche eingehen. Zwei dieser drei Kohlenstoffatome stammen aus der C-C-Doppelbindung. Die im Spektrum (b) eingefärbten Komponenten repräsentieren die Konfigurationsgruppe, die im Gegensatz dazu nur mit je einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom an die Siliziumoberfläche bindet, die Doppelbindung bleibt unreaktiert. Da ein AME-Molekül vier Kohlenstoffatome enthält, gibt es in der oberen Konfigurationengruppe keine Kohlenstoffatome, die nur an Kohlen- und bzw. oder Wasserstoffatome gebunden

sind, bei der Gruppe im unteren Spektrum gibt es derer zwei. Die Fits ergeben, dass die Wahrscheinlichkeit der Gruppen jeweils 50 % beträgt.

Zu jeder der zwei Gruppen gibt es zwei Konfigurationen, die denkbar sind, abhängig davon, auf der Seite welcher Funktionalität die Etherspaltung auftritt; sie sind in Abbildung 6.9 schematisch zu sehen. Diese können mit der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenphotoelektronenspektroskopie nicht voneinander unterschieden werden.

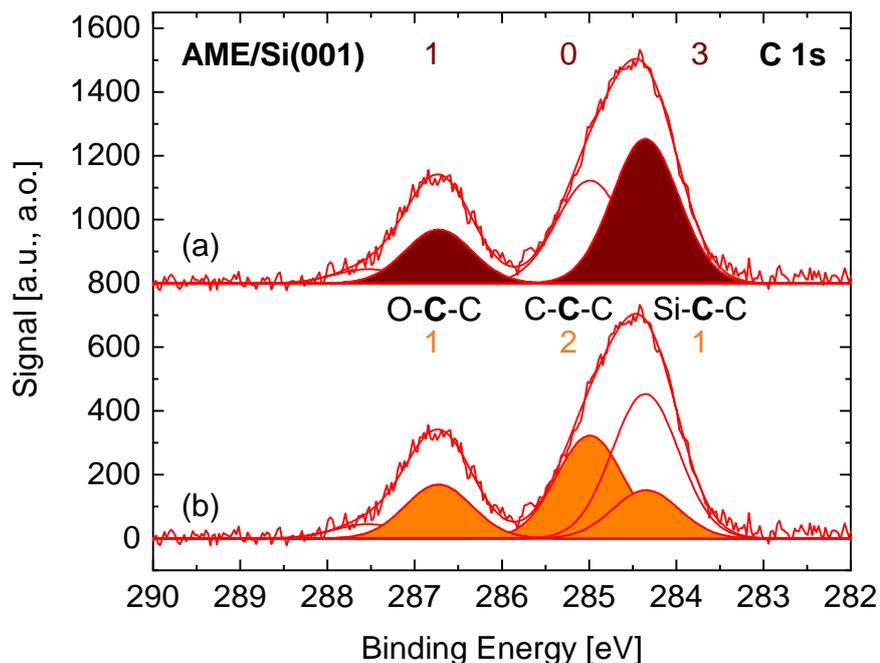


Abbildung 6.10.: C 1s Spektrum von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur ($\Theta = \Theta_{\text{Sat}}$). Beide Spektren sind identisch in Bezug auf Daten und gefittete Kurven, sie unterscheiden sich lediglich durch die Einfärbung der einzelnen Komponenten. In (a) sind die Komponenten, die der Konfiguration mit einem Kohlenstoffatom an einem Sauerstoffatom, keinem Kohlenstoffatom, das nur an andere Kohlenstoffatome bindet und drei an die Si-Oberfläche gebundenen Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind eingefärbt (vgl. Abb. 6.9 Config. A). In (b) sind die Komponenten, die der Konfiguration mit einem Kohlenstoffatom an einem Sauerstoffatom, zwei Kohlenstoffatomen, die nur an andere Kohlenstoffatome gebunden sind und einem an die Si-Oberfläche gebundenen Kohlenstoffatom zuzuordnen sind eingefärbt (vgl. Abb. 6.9 Config. B).

6.2. Allyl-Ethylether (AEE) auf Si(001)

Während der Dosierung von AEE wurde ebenfalls ein Massenspektrum aufgenommen. Es ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Der Kammerdruck lag während der Dosierung bei 5×10^{-9} mbar. Bei $m/z = 86$ ist das Signal des intakten AEE zu sehen ($m = 86.1323$ u [155]). Weitere prominente Signale werden bei m/z -Werten von 15, 29, 41 und 58 beobachtet. Abbildung 6.12 zeigt ein Referenzmassenspektrum, die m/z -Werte der Signale stimmen sehr gut mit den gemessenen überein. Wie auch bei AME unterscheiden sich auf Grund unterschiedlicher Energien beim Ionisierungsprozess lediglich die relativen Intensitäten der detektierten Fragmente voneinander.

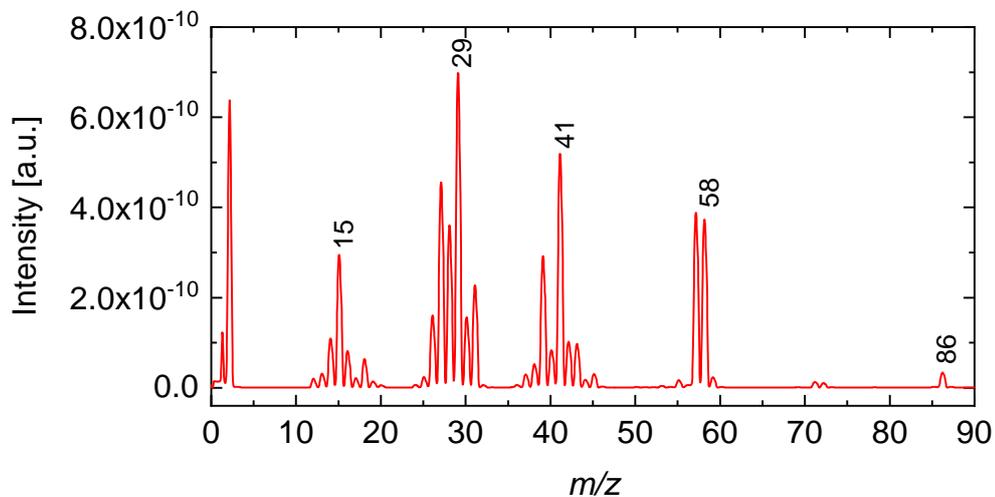


Abbildung 6.11.: Massenspektrum während der Dosierung von AEE bei einem Druck von 5×10^{-9} mbar. Das Spektrum wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen.

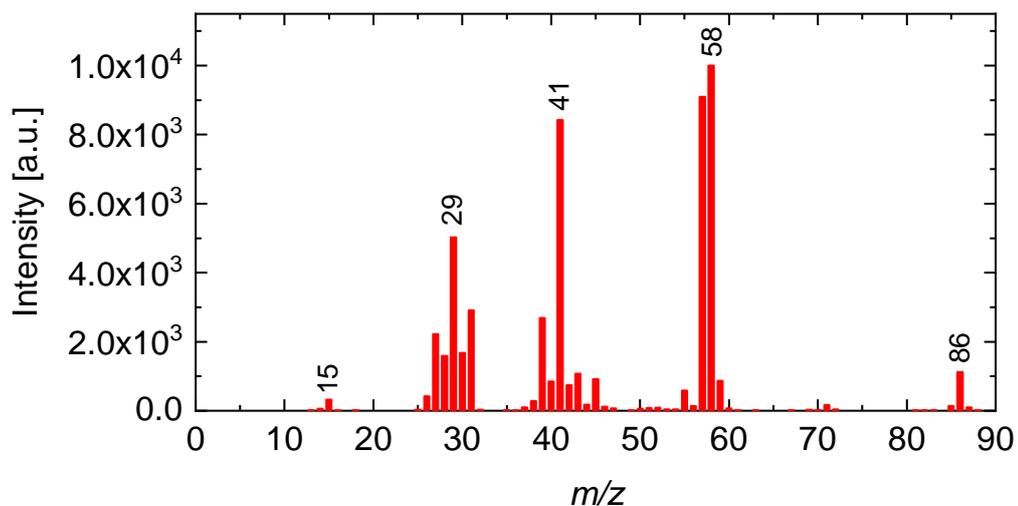


Abbildung 6.12.: Massenspektrum von AEE unter Verwendung von Elektronenstoßionisation. Daten aus Referenz [155].

In Abbildung 6.13 sind O 1s Spektren von AEE auf Si(001) zu sehen. Sie wurden alle bei einer Proben temperatur von 150 K präpariert und gemessen, vor der Messung des unteren Spektrums (rot) wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt. Das obere Spektrum zeigt eine Bedeckung von $2/3 \Theta_{\text{Sat}}$, die Bedeckung der unteren beiden Spektren ist gesättigt. Äquivalent zur Messung von AME auf Si(001) liegt das Hauptsignal aller drei Spektren bei einer Bindungsenergie von etwa 532 eV. Die Messungen der nicht erwärmten Proben zeigen ein kleines Signal bei einer Bindungsenergie von etwa 535 eV, was dem dativ gebundenen Sauerstoff zugeordnet wird. Auch bei AEE ist der Anteil dieses Signals nach einer Stunde unverändert. Bei den Messungen von bis zur Sättigung bedeckten Proben sind zusätzlich kleine Signale bei 533 eV bis 534 eV detektierbar, die auch hier dem unreaktierten Sauerstoff zugeschrieben werden. Abbildung 6.14 zeigt die zugehörigen C 1s Spektren, bei denen ebenfalls keine Bedeckungsabhängigkeit festzustellen ist. Das Spektrum zeigt für alle Messungen eine breite Verteilung zwischen ca. 284 eV und 287 eV mit unterschiedlich starken Komponenten. Im Folgenden wird dieses Experiment analog zu AME bei Raumtemperatur durchgeführt. Da sich insbesondere das C 1s Spektrum bei den unterschiedlichen Temperaturen nicht unterscheidet, wird es anhand des Raumtemperaturexperiments genauer erläutert. An diesem werden anschließend auch die Überlegungen zu möglichen Konfigurationen des AEE auf Si(001) dargelegt.

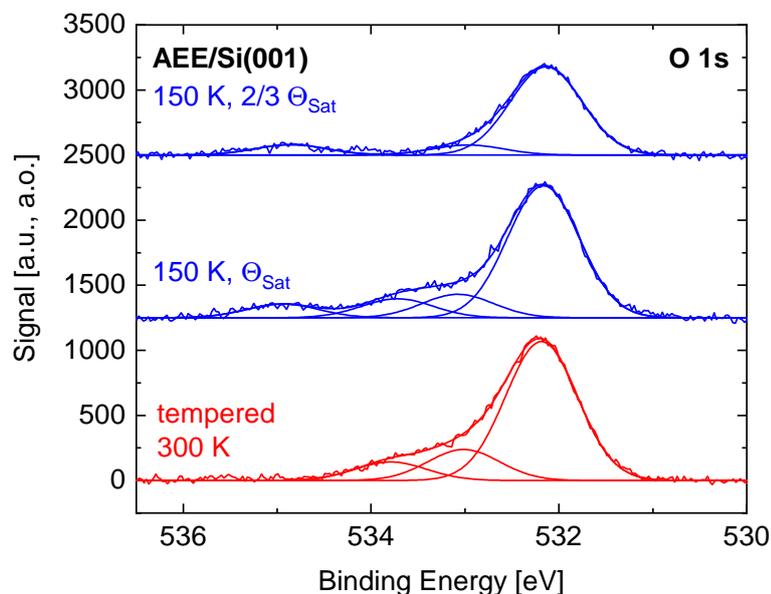


Abbildung 6.13.: O 1s Spektren von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K. Das obere Spektrum zeigt eine Bedeckung von $2/3 \Theta_{\text{Sat}}$, die unteren beiden von Θ_{Sat} . Vor der unteren Messung (rot) wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt.

Die O 1s und C 1s Spektren von bei Raumtemperatur bis zur Sättigung präparierten und vermessenen Proben sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Das Sauerstoffsignal wurde bezüglich der Empfindlichkeit korrigiert. Das Verhältnis der Gesamtintensitäten von O 1s zu C 1s liegt bei etwa 1 : 5, dies stimmt mit der Zusammensetzung im Molekül überein.

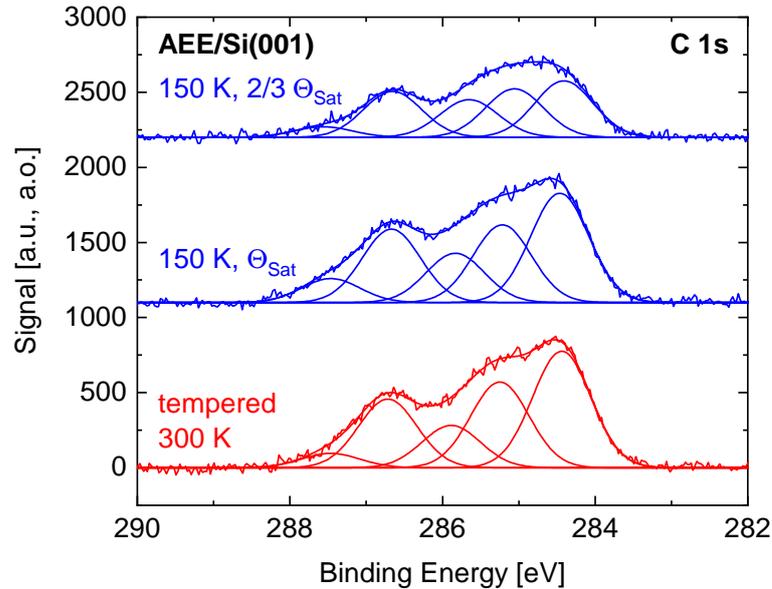


Abbildung 6.14.: C 1s Spektren von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K. Das obere Spektrum zeigt eine Bedeckung von $2/3 \Theta_{\text{Sat}}$, die unteren beiden von Θ_{Sat} . Vor der unteren Messung (rot) wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt.

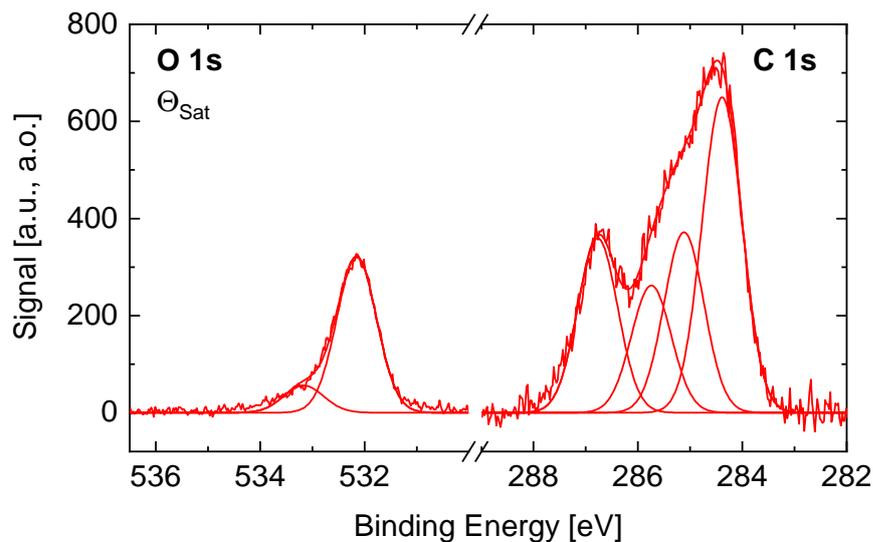


Abbildung 6.15.: C 1s und O 1s Spektren der Bedeckung Θ_{Sat} von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur. Das O 1s Spektrum wurde entsprechend der relativen Empfindlichkeit skaliert.

Das O 1s Spektrum besteht hauptsächlich aus einem Signal bei einer Bindungsenergie von ungefähr 532 eV, was das dissoziativ und kovalent an die Oberfläche gebundene Sauerstoffatom repräsentiert. Ein Anteil von weniger als 10 % ist leicht zu größeren Bindungsenergien verschoben, ein Hinweis auf unreaktierten Sauerstoff im AEE Molekül.

Im Gegensatz dazu besteht das C 1s Spektrum, wie schon in Abbildung 6.14 gesehen, aus einer breiten Verteilung mehrerer Komponenten, wobei der größte Anteil bei einer Bindungsenergie von etwa 284 eV gemessen wurde. Dieses Signal besitzt eine deutliche Schulter zu höheren Bindungsenergien, die sich aus mindestens zwei weiteren Komponenten zusammensetzt. Diese Komponenten werden durch Kohlenstoffatome erzeugt, die nur an weitere Kohlen- oder Wasserstoffatome gebunden sind. Eventuelle Unterschiede in der Anbindung des Moleküls bzw. des Molekülfragments an die Oberfläche oder in der weiter gefassten chemischen Umgebung des entsprechenden Atoms sorgen für leichte Verschiebungen in diesem Bereich. Außerdem konnte bei einer Bindungsenergie von etwa 287 eV das Signal von an Sauerstoff gebundenem Kohlenstoff mit einer Intensität ähnlich zum Hauptsignal im O 1s Spektrum detektiert werden. Das Verhältnis von dieser Komponente bei 287 eV zu der bei 284 eV liegt bei etwa 1 : 2.

Analog zu AME lässt sich die Anbindung aus diesen Beobachtungen nicht durch eine einzige Konfiguration beschreiben, da das C 1s Spektrum die Anbindung einzig über eine Etherspaltung und das O 1s Spektrum die Anbindung einzig über die C-C-Doppelbindung ausschließen. Folglich ist wieder eine Kombination verschiedener Konfigurationen zu betrachten. Für genauere Überlegungen wurde das C 1s Spektrum aus Abbildung 6.15 in Abbildung 6.16, analog zu AME im vorherigen Abschnitt, zweimal dargestellt und entsprechend möglicher Konfigurationen, die in Abbildung 6.17 gezeigt sind, unterschiedlich eingefärbt. Der Bereich zwischen 285 eV und 286 eV, dessen Signal Kohlenstoff (C-C-C) in unterschiedlichen chemischen Umgebungen (z. B. übernächster Nachbar unterschiedlich) repräsentiert, wurde mit einer breiteren Komponente angefügt, um diese Unterschiede zu berücksichtigen. Auch bei diesem Molekül gibt es zwei verschiedene Arten der Anbindung, mit drei Kohlenstoffatomen (a) oder mit nur einem (b) an die Siliziumoberfläche gebunden. In jedem Fall existiert genau ein Kohlenstoffatom, das ein Sauerstoffatom als nächsten Nachbar besitzt. Damit bleiben ein bzw. drei Kohlenstoffatome übrig, die nur an weitere Kohlenstoffatome gebunden sind. Wie schon bei AME auf Si(001) gibt es in jeder Gruppe zwei mögliche Zustände, abhängig von der Seite der Etherspaltung, die hier nicht unterschieden werden können. Diese vier möglichen Konfigurationen sind in Abbildung 6.17 schematisch dargestellt. Um die einzelnen Komponenten in

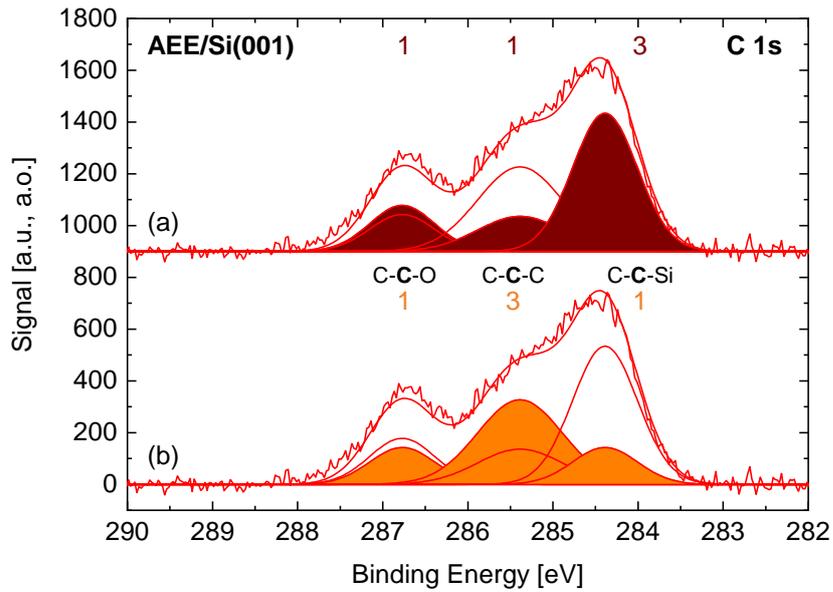
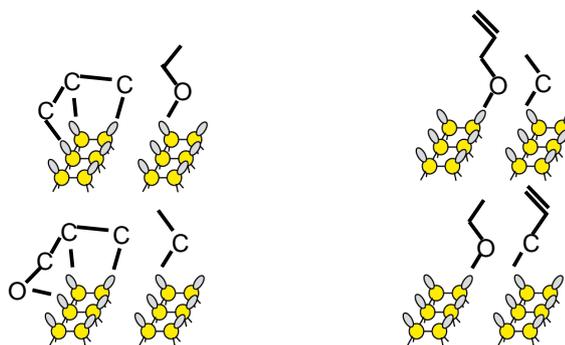


Abbildung 6.16.: C 1s Spektrum von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur. Beide Spektren sind identisch in Bezug auf Daten und gefittete Kurven. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Einfärbung der Fits. (a): Konfiguration mit einem Kohlenstoffatom an einem Sauerstoffatom, drei Kohlenstoffatomen, die nur an andere Kohlenstoffatome gebunden sind und einem an die Si-Oberfläche gebundenen Kohlenstoffatom. (b): Konfiguration mit einem Kohlenstoffatom an einem Sauerstoffatom, einem Kohlenstoffatom, das nur an andere Kohlenstoffatome gebunden ist und drei an die Si-Oberfläche gebundenen Kohlenstoffatomen.

Configuration A Configuration B



Verhältnisse C 1s: 1 : 1 : 3

1 : 3 : 1

Abbildung 6.17.: Schematische Darstellung möglicher Konfigurationen von AEE auf Si(001). Zusätzlich sind die Verhältnisse der drei Komponenten im C 1s Spektrum angegeben ($I_{287} : I_{285/286} : I_{284}$), die zu erwarten sind. Die zwei Varianten jeder Konfiguration können auf Basis der gezeigten XPS-Daten nicht unterschieden werden

Abbildung 6.16 anzufitten, wurde für diese Abbildung ein Verhältnis der beiden Zustandsgruppen (Config. A : Config. B) zueinander von 0.56 : 0.44, anhand der geringsten Abweichung der Einhüllenden zu den Messdaten, ermittelt.

Um den Zusammenhang zwischen den Konfigurationen und den zugehörigen Komponenten im C 1s Spektrum zu veranschaulichen, sind in Abbildung 6.18 die relativen Intensitäten der Konfigurationen in Abhängigkeit ihres Verhältnisses zueinander sowie die relativen Intensitäten der gefitteten Komponenten dargestellt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die theoretisch erwarteten Intensitäten, die gestrichelten Linien die Intensitäten der Fits. Referenziert sind alle Intensitäten auf die C-O-Komponente, deren Intensität auf 1 festgesetzt wurde. Das Inset zeigt den Verlauf über den kompletten Datenbereich. Bei einem Anteil von Konfiguration B von 0 %, das heißt bei ausschließlichem Vorhandensein von Konfiguration A, wird eine rel. Intensität für die C-C-Komponente von 1 und für die C-Si-Komponente von

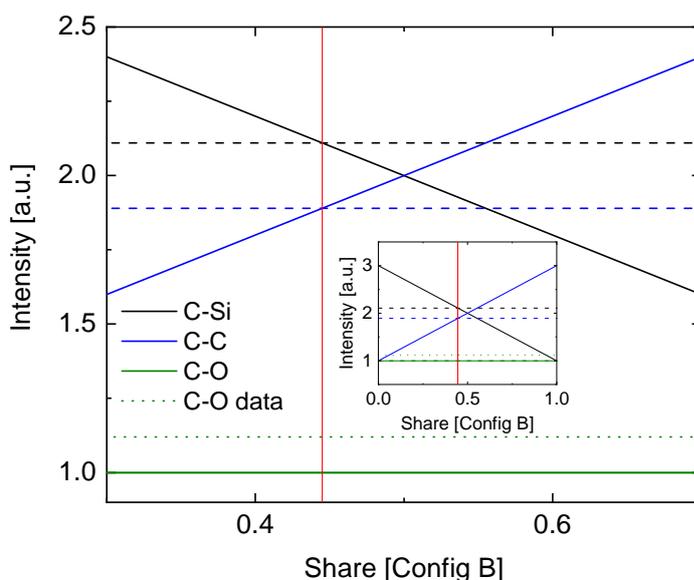


Abbildung 6.18.: Relative Intensität der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies in Abhängigkeit des Anteils von Konfiguration B. Die durchgezogenen Linien entsprechen den theoretischen Intensitäten beim jeweiligen Konfigurationsverhältnis. Die gestrichelten Linien zeigen die Intensitäten des Fits mit der geringsten Abweichung zu den Messdaten, referenziert auf das C-O-Signal. Beide C-O-Linien liegen deshalb aufeinander. Die rote Linie markiert den gemeinsamen Schnittpunkt der gefitteten Messdaten und der theoretischen Intensitäten sowie folglich der experimentell bestimmte Anteil der Konfigurationen (0.56 : 0.44). Wird die Abweichung zwischen Fit und Messdaten berücksichtigt, so verschiebt sich C-O, was durch die gepunktete grüne Linie dargestellt ist. Inset: Übersicht über gesamten Datenbereich.

3 erwartet. Bei einem Anteil von Konfiguration B von 100 % sind diese Intensitäten genau umgekehrt (rel. Int. C-C: 3, rel. Int. C-Si: 1). Die Position, bei der sich die durchgezogenen Linien mit ihren zugehörigen gestrichelten Linien schneiden, ist mit einer roten Linie markiert. Sie gibt den Anteil der Konfigurationen an, der nach diesem Modell experimentell bestimmt wurde ($c(A) : c(B) = 0.56 : 0.44$).

Wie zuvor erwähnt, existiert eine Abweichung zwischen den Messdaten und der im Rahmen dieses Zwei-Konfigurationen-Modells gefitteten Komponenten. Wird die C-O-Komponente unabhängig von diesem Modell berücksichtigt, so steigt ihre relative Intensität von 1 auf 1.12 an, was durch die gepunktete grüne Linie gekennzeichnet ist. Die Verschiebung der beiden anderen Komponenten ist klein genug, um keinen Einfluss auf die Verhältnisse der Konfigurationen zu haben. Diese Abweichung kann zum einen durch Messungenauigkeit, zum anderen aber auch durch andersartige Adsorptionsreaktionen, die nicht näher zu ermitteln sind, entstanden sein, sie ist mit ca. 10 % aber klein.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sowohl Allyl-Methylether (AME) als auch Allyl-Ethylether (AEE) auf Si(001) zu ungefähr gleichen Teilen mit entweder einem oder drei Kohlenstoffatomen kovalent an die Oberfläche anbinden. Dabei laufen alle beobachteten Reaktionen unter Etherspaltung ab und die finalen Zustände erstrecken sich so über mindestens zwei Dimere, wenn die Etherspaltung analog zum Diethylether und Tetrahydrofuran über zwei Dimere hinweg abläuft [19,65]. Pro Konfigurationsart gibt es jeweils zwei Zustände, die experimentell hier nicht weiter unterschieden werden konnten.

6.3. Vergleich mit Diethylether auf Si(001)

Für die Reaktionen von AME und AEE auf Si(001) konnte bei den verwendeten Temperaturen von 150 K zwar ein Hinweis für einen dativ gebundenen Zwischenzustand gefunden werden, die große Mehrheit der Moleküle befindet sich bei dieser Temperatur aber schon im Endzustand. Auffällig war auch, dass in beiden Experimenten keine Veränderung am Anteil des Zwischenzustands nach einer Stunde gefunden werden konnte. Im Gegensatz dazu bindet der vergleichbare Diethylether bei dieser Temperatur nahezu ausschließlich dativ an die Oberfläche und wandelt sich dann mit einer kleinen Rate in den Endzustand um, sodass nach einer Stunde etwa 10 % umgewandelt sind. Diese Umwandlung und der Vergleich zum AEE sind in Abbildung 6.19, in qualitativer Übereinstimmung mit Referenz [18], zu sehen. Der Unterschied bezüglich der Reaktivität zwischen dem Diethylether und den Allylethern ist aufgrund der ähnlichen Struktur, insbesondere zum Allyl-Ethylether,

überraschend, besonders, da die Reaktionen bei allen drei Molekülen über eine Etherspaltung ablaufen.

Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede könnte sein, dass die elektronische Konfiguration im Molekül durch die Doppelbindung so stark verändert ist, dass die Barrieren und Reaktionspfade unterschiedlich sind. Eine zweite Erklärung könnte die Beeinflussung der Reaktion durch eine Vorausrichtung des Moleküls auf der Oberfläche liefern. Durch die zusätzliche Adsorption der Doppelbindung an die Oberfläche, könnte die Mobilität und Flexibilität des Moleküls auf der Oberfläche eingeschränkt sein, was die Etherspaltung eventuell begünstigen könnte. So wurde für Diethylether gezeigt, dass insbesondere ein kleiner Vorfaktor, gegeben durch die hohe Flexibilität des Moleküls im Zwischenzustand, für die lange Lebensdauer dieses Zwischenzustands verantwortlich ist [18,19,57]. Gegen die Allgemeingültigkeit dieses Ansatzes

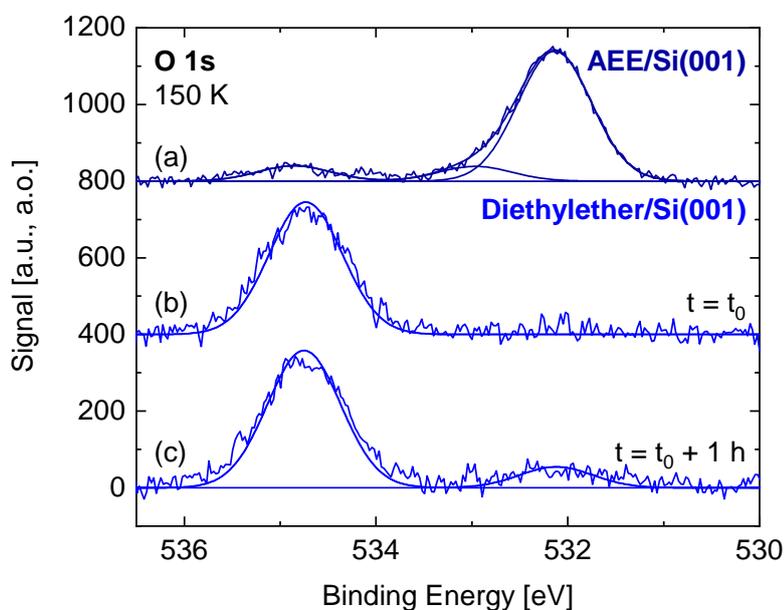


Abbildung 6.19.: O 1s Spektren von Diethylether auf Si(001) direkt nach Präparation (b) sowie eine Stunde nach Präparation (c) und O 1s Spektrum von AEE zum Vergleich (a). Präparation und Messung liefen bei einer Temperatur von 150 K ab. Der dative Zwischenzustand, der durch das Signal bei ca. 535 eV zu beobachten ist, wandelt sich beim Diethylether langsam in den kovalent gebundenen Endzustand, der für das Signal bei 532 eV verantwortlich ist, um. Bei AEE ist der Zwischenzustand nur in kleiner Signalintensität messbar, die Intensität ändert sich auf der Zeitskala von wenigen Stunden nicht (vgl. AME in Abb. 6.5). Die Dosierung lag in beiden Experimenten bei etwa 10^{-7} mbar·s, was für AEE etwa 75 % der Sättigungsbedeckung entspricht und auch für den Diethylether eine Bedeckung unterhalb der Sättigung bedeutet.

spricht allerdings, dass bei der Hälfte der beobachteten Zustände die Doppelbindung intakt ist, was wiederum auf eine reduzierte Reaktivität der C-C-Doppelbindung in dieser Konfiguration hinweisen würde.

Weitere Hinweise zum Verständnis der Reaktionen könnten die Grenzorbitale und insbesondere die Energiedifferenz zwischen HOMO (engl.: *Highest Occupied Molecular Orbital*, höchstes besetztes Orbital eines Moleküls) und LUMO (engl.: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls) liefern. Für AME wurde eine Differenz zwischen HOMO und LUMO von 8.6 eV errechnet [157]. Der zyklische Ether THF weist eine Energiedifferenz von ca. 8.0 eV [158] und Diethylether von ca. 9.3 eV [159] auf. Bei den letzten beiden werden die Grenzorbital hauptsächlich durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs bestimmt. Vergleicht man AME mit dem Molekül Allyl-Methylsulfid, bei dem im Vergleich zu AME das Sauerstoff- durch ein Schwefelatom ausgetauscht ist, und dessen Energiedifferenz bei ca. 7.5 eV liegt [157], kann geschlossen werden, dass auch bei AME das Heteroatom Einfluss auf die Grenzorbitalstruktur hat.

Betrachtet man den Allylethern ähnliche Moleküle ohne Heteroatom, wie zum Beispiel 1-Penten und 1-Hexen, so findet man für beide eine HOMO-LUMO-Differenz von ca. 7.5 eV [159]. Dies ist ein Hinweis auf einen großen Einfluss der Doppelbindung auf die Grenzorbitale.

Da AME und AEE sowohl ein Sauerstoff-Heteroatom als auch eine Doppelbindung, vergleichbar zu den genannten Alkenen aufweist, ist es denkbar, dass diese beiden Gruppen sich gegenseitig beeinflussen und beide für die Grenzorbitalstruktur von großer Bedeutung sind.

Mit diesen Überlegungen wird deutlich, dass eine einfache Übertragung der Reaktionspfade des Diethylethers auf die Allylether nicht unbedingt möglich sein muss, was die Experimente ebenfalls zeigen. Um nicht nur den Grund für die Abweichungen zu ähnlich aufgebauten Molekülen, sondern auch die genauen Reaktionskanäle der Allylether auf Si(001) vollständig zu verstehen und beschreiben zu können, sind weitere Experimente notwendig, auf die in Kapitel 7 näher eingegangen wird.

7 | Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Untersuchung zur Reaktion des Benzylazids auf Si(001) wurde mit dieser Arbeit und der Veröffentlichung von Referenz [145] zusammen mit den Kooperationspartnern aus der theoretischen Chemie abgeschlossen.

Die beiden anderen, in dieser Arbeit behandelten Themenschwerpunkte haben Potential für weitere Experimente. Besonders der Aufbau organischer Schichten aus bifunktionalen Molekülen ist ein langfristig ausgelegtes Projekt, an dem auch in Zukunft weiter geforscht werden wird. Im Folgenden sollen alle drei Themenschwerpunkte nochmals abschließend betrachtet werden.

7.1. Benzylazid auf Si(001)

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Reaktionspfad für das verwendete Benzylazid über einen via [2+3]-Cycloaddition angebondenen Zwischenzustand in zwei Endzustände gefunden werden. Die Reaktion in die Endzustände geht mit einer N₂-Eliminierung einher, sodass in beiden Fällen ein verbleibendes Stickstoffatom an die Si(001)-Oberfläche gebunden ist. Bei einem der beiden Zustände binden zusätzlich zwei Kohlenstoffatome des Benzolrings an ein weiteres Siliziumdimer.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass auch kleine organische bifunktionale Moleküle komplexes Adsorptionsverhalten zeigen können und es sich lohnt, auch diese genau zu untersuchen. Des Weiteren wurde deutlich, wie gewinnbringend das Zusammenspiel von Experimenten zur Spektroskopie und Mikroskopie in Kombination mit theoretischen Berechnungen für die Analyse der Adsorption von organischen (bifunktionalen) Molekülen auf Halbleiteroberflächen sein kann. Weder die Experimente noch die Berechnungen alleine hätten ausgereicht, die Adsorption des Benzylazids auf Si(001) in diesem Maße zu beschreiben.

7.2. Schichten organischer, bifunktionaler Moleküle auf Si(001)

Nach der reproduzierbaren Präparation einer selektiv an das Silizium bindenden Lage ECCO und der Detektion erster Kupplungen des Benzylazids aus der Gasphase an diese Schicht, ist der nächste logische Schritt die Präparation einer kompletten zweiten Lage. Basierend auf dieser Arbeit gibt es dafür verschiedene Ansatzpunkte. Da gezeigt wurde, dass die Erhöhung der Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion hat, ist eine naheliegende Möglichkeit die weitere Temperatur-Variation. Problematisch ist dabei allerdings, dass durch die Temperatur angeregte unerwünschte Reaktionen, wie zum Beispiel Reaktionen der adsorbierten ECCO-Schicht, wie sie experimentell auch schon beobachtet wurden, zum Tragen kommen. Deshalb wurde dieser Weg in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Auch eine weitere Erhöhung der Dosis ist denkbar, diese ist aber auf Grund der nötigen hohen Drücke im beschriebenen experimentellen Aufbau nicht realisierbar.

Eine weitere Möglichkeit, das Azid mit besserer Ausbeute anzubinden, ist der Transfer der in der Gasphase präparierten Probe mit ECCO-Schicht in Lösung. Der Vorteil wäre, dass die Anzahl der Moleküle, die auf die Probe treffen, in Lösung deutlich höher ist. Außerdem wird so auch die Verwendung von Katalysatoren ermöglicht. Eine an die UHV-Anlage angeschlossene Präparationskammer für diese Art der Experimente ist aktuell in unserer Arbeitsgruppe mit ersten Experimenten im Betrieb. Diese Kammer könnte außerdem genutzt werden um eine Gasphasenreaktion bei deutlich erhöhten Drücken durchzuführen, in dem die Probe über dem flüssigen Azid in dessen Gasphase platziert wird.

Sollten diese Experimente nicht zum gewünschten Erfolg führen, liegt eine Variation der verwendeten Kupplungsreaktion nahe. Die funktionelle Gruppe F2 des Cyclooctins könnte dann variiert werden, um ein anderes Reaktionsschema zu nutzen. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung eines Enol-Ethers als zweite Funktionalität des Cyclooctins mit der Anbindung eines Tetrazins in der zweiten Lage [160].

7.3. Reaktion von Allylethern auf Si(001)

Da bei den Allylethern der dativ gebundene Zwischenzustand bei 150 K wider Erwarten nur in sehr geringem Umfang detektiert wurde, kann keine sichere Aussage über den Ablauf der Reaktion gemacht werden. Besonders die Frage, ob zuerst der Sauerstoff oder die Doppelbindung mit der Siliziumoberfläche reagiert, bleibt offen. Um den Reaktionspfad besser zu verstehen, könnte es zum einen interessant sein,

XPS bei tieferen Temperaturen durchzuführen, um so Informationen bezüglich des Zwischenzustands und der Reaktionsablaufs zu erlangen. Zum anderen stellen in-situ-XPS-Messungen eine weitere Option dar. Bei gekühlter Probe könnten während der Adsorption Spektren aufgenommen und so die Reaktion in Echtzeit mitverfolgt werden. Alternativ könnte das Verhalten von adsorbiertem Allylether bei langsamem Aufheizen der Probe analysiert werden. Für solche in-situ-Experimente wird Synchrotron-Strahlung verwendet. Auf diese Weise wurden in unserer Arbeitsgruppe schon ähnliche Experimente am Synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, Frankreich) realisiert [140].

Um die beteiligten Konfigurationen genauer untersuchen zu können, sind außerdem STM-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen von Interesse.

A | Anhang

Präparation von Si(001) durch Laserheizen

Eine alternative, im Vergleich zu konventionellen Vorgehensweisen über entsprechende Heizzyklen zeitsparende Methode der Probenpräparation stellt das Heizen mittels eines gepulsten Lasers dar. Der Vorteil dabei ist, dass nur die Probenoberfläche heiß wird und die Wärme schnell abtransportiert wird. Verwendet wurde der Laser Minilite II von CONTINUUM mit einer Wellenlänge von 532 nm, einer Pulsenergie von 25 mJ und einer Pulsdauer von etwa 3–5 ns. Bei einer Fokussierung auf einen Strahldurchmesser von ca. 1.5–2 mm entspricht das einer Fluenz von etwa $0.8 - 1.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Zum Testen dieser Methode wurde zunächst die Si(001)-Oberfläche einer Probe mit Wasserstoff abgesättigt. Die so entstandene 3×1 -Überstruktur ist im STM-Bild in Abbildung A.1 gezeigt und durch die alternierenden hellen (Monohydrid) und

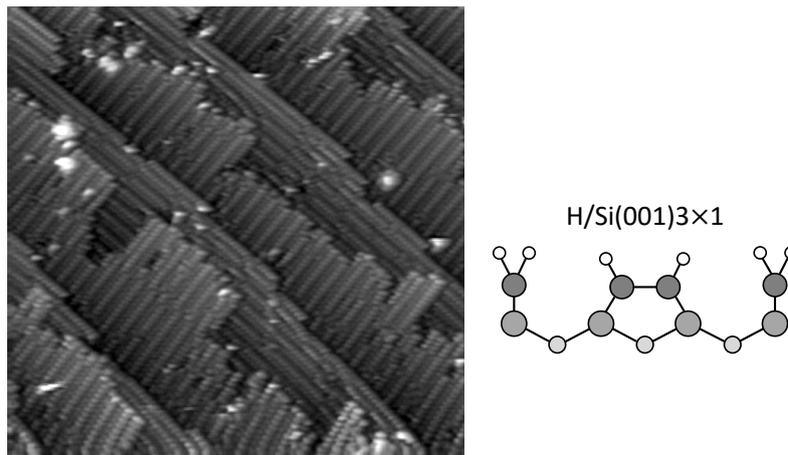


Abbildung A.1.: STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) bei Raumtemperatur ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$, $U = -2 \text{ V}$). Die 3×1 -Überstruktur des Wasserstoffs ist gut zu erkennen. Diese ist rechts in einer Skizze erläutert, wobei Siliziumatome grau und Wasserstoffatome weiß dargestellt sind. Skizze aus Referenz [22].

dunklen (Dihydrid) Reihen gut zu erkennen. Die Skizze, rechts in dieser Abbildung, zeigt das Schema der 3×1 -Struktur mit dem Wechsel zwischen Monohydrid- und Dihydrid-Reihen. Um die Auswirkungen des Lasers auf diese Probe zu untersuchen, wurden STM-Bilder an verschiedenen Stellen mit unterschiedlichen Entfernungen zum Zentrum des Laserprofils aufgenommen. Für dieses Experiment wurde die maximale Leistung des Lasers und genau ein Puls verwendet. In früheren Experimenten wurde die Wasserstoff-Desorption von Si(001) mittels Laserheizen bereits ausgiebig untersucht [22].

Abbildung A.2 zeigt ein STM-Bild bei positiver Probenspannung etwa 5 mm entfernt vom Zentrum des Laserspots. Vergleichbar mit dem schon gezeigten STM-Bild der mit Wasserstoff bedeckten Oberfläche sind die Reihen der 3×1 -Struktur zu erkennen. Zusätzlich sind viele helle Signaturen zu sehen, die hauptsächlich aus Ovalen mit leichter Krümmung bestehen. Bei diesen Strukturen handelt es sich um dangling bonds der Siliziumoberfläche. Damit diese sichtbar sind, muss vorher an sie gebundener Wasserstoff desorbiert sein. Die Form der Signaturen ist durch Spitzenartefakte stark beeinflusst, sodass keine genauere Aussage über die Desorption der Wasserstoffatome gemacht werden kann, was an dieser Stelle jedoch nicht weiter von Wichtigkeit ist. In der Literatur findet man für die Desorption des Dihydrids

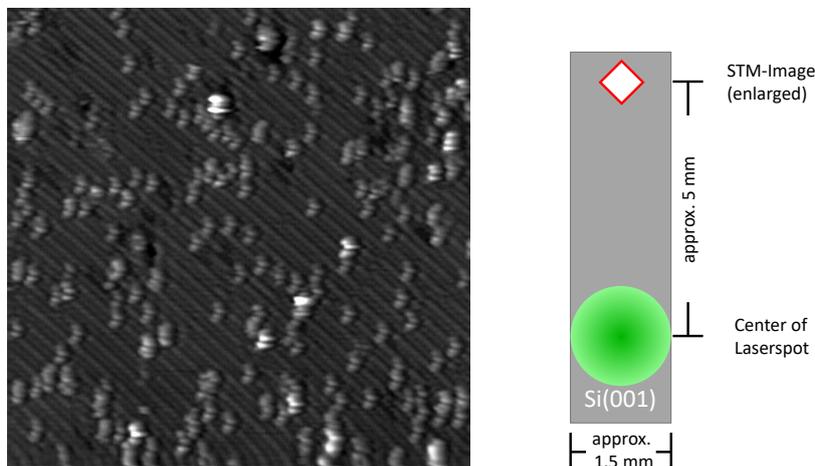


Abbildung A.2.: STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) nach einem Laserpuls bei voller Leistung ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$, $U = -2 \text{ V}$). Das Bild wurde weit entfernt (ca. 5 mm, siehe Skizze rechts) vom Zentrum des Laserspots aufgenommen. Es sind hauptsächlich helle Signaturen zu sehen, sie entsprechen dangling bonds ohne Wasserstoff. In wenigen Fällen sind auch einzeln desorbierte Wasserstoffatome zu beobachten.

bevorzugt eine Rekombination von zwei Wasserstoffatomen zweier, senkrecht zur Reihenrichtung benachbarter Siliziumatome zu H_2 , wobei die beiden Siliziumatome anschließend ein Monohydrid-Dimer bilden[161]. Die Wasserstoffatome im Monohydridbereich rekombinieren der Literatur zufolge entweder mit dem Nachbaratom des selben Dimers oder mit dem eines benachbarten Dimers entlang der Reihe [161,162]. Für die 3×1 -Oberfläche ist die beschriebene Desorption vom Dihydrid so nicht möglich, da auf eine Dihydrid-Reihe eine Monohydrid-Reihe folgt. Es konnten jedoch Umlagerungen gefunden werden, bei denen ein Dihydrid den Platz mit einem Monohydrid-Dimer tauscht und so anschließend die beschriebene Desorption ablaufen kann [161].

Ein STM-Bild, das näher am Laserspot aufgenommen wurde, ist in Abbildung A.3 dargestellt. Das Bild ist zum großen Teil mit hellen ovalen bis runden Signaturen bedeckt. Im Hintergrund sind Reihen zu erkennen, die durch die hohe Zahl an Signaturen jedoch nicht genauer zu charakterisieren sind. Die beobachteten Signaturen werden wieder dangling bonds, die von desorbiertem Wasserstoff hervorgerufen werden, zugeordnet. Durch die höhere Temperatur näher am Spot sollte auch mehr Wasserstoff desorbieren.

Abschließend wurde ein STM-Bild direkt im Bereich des Laserspots aufgenommen, das in Abbildung A.4 zu sehen ist. Es werden Reihen beobachtet, die jedoch nicht mehr die mit Wasserstoff bedeckte 3×1 -Oberfläche widerspiegeln. Es ist deshalb

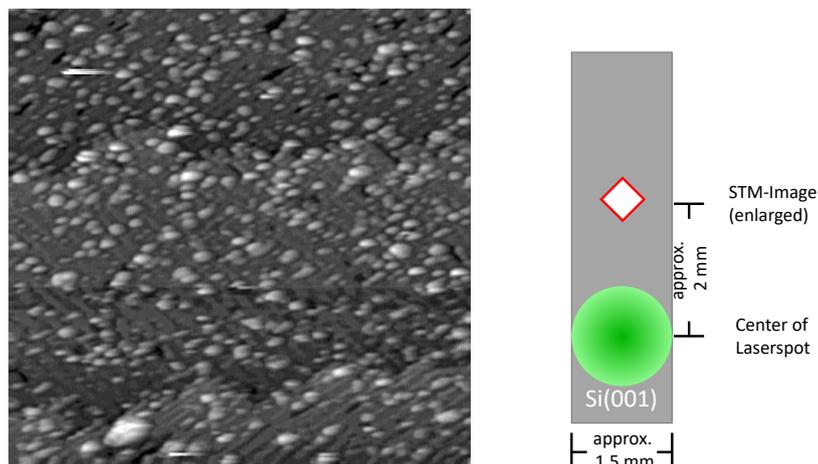


Abbildung A.3.: STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) nach einem Laserspuls bei voller Leistung ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$, $U = -2 \text{ V}$). Das Bild wurde nah (ca. 2 mm, siehe Skizze rechts) am Zentrum des Laserspots aufgenommen. Auf der Oberfläche sind viele Signaturen zu sehen, die zum Großteil durch desorbierten Wasserstoff hervorgerufen werden können.

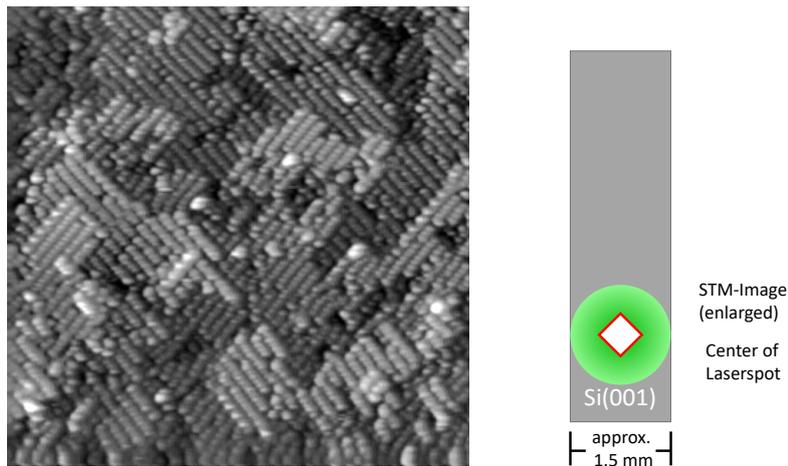


Abbildung A.4.: STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) nach einem Laserpuls bei voller Leistung ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$, $U = -2 \text{ V}$). Das Bild wurde im Zentrum des Laserspots aufgenommen (siehe Skizze rechts). Zu sehen sind die Dimerreihen des Siliziums ohne Wasserstoff. Die Oberfläche zeigt viele Stufen und nur kleine zusammenhängende Terrassen.

davon auszugehen, dass es sich dabei um Dimerreihen der Si(001)-Oberfläche handelt und der Wasserstoff vollständig desorbiert ist. Zusätzlich zeigt sich die Si(001)-Oberfläche, hervorgerufen durch die hohe Temperatur, als sehr stufig. Es besteht also die Möglichkeit, mit nur einem Puls die saubere Si(001)-Oberfläche, ausgehend von einer abgesättigten Oberfläche, zu präparieren. Weitere Experimente haben gezeigt, dass diese schnelle Methode der Präparation auch bei einer völlig unpräparierten, mit dem natürlichen Oxid bedeckten Siliziumprobe anzuwenden ist. Abbildung A.5 zeigt

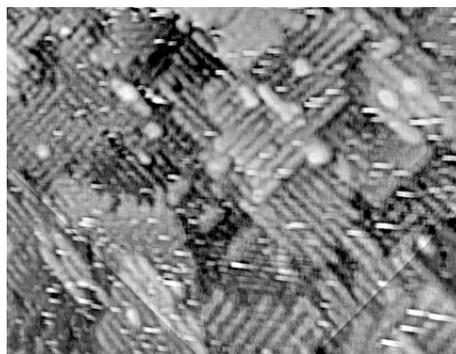


Abbildung A.5.: STM-Bild von unpräpariertem Si(001) nach einem Laserpuls bei voller Leistung ($27 \times 16 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$, $U = -2 \text{ V}$). Das Bild wurde im Auftreffpunkt des Lasers aufgenommen. Zu sehen sind die Dimerreihen des sauberen Siliziums. Die Oberfläche zeigt sich sehr stufig.

ein beispielhaftes STM-Bild dieses Experiments. Auch in diesem Fall zeigt sich eine durch Stufen charakterisierte, aber klar definierte Oberfläche mit den bekannten Dimerreihen, vergleichbar zu Abbildung A.4.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schema der in dieser Arbeit untersuchten Prozesse	3
2.1. Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche in Seiten- und Draufsicht, nach Referenz [22].	6
2.2. Bandstruktur von Si(001) 2×1 . Aus Referenz [22].	8
2.3. Nucleophile Addition von TMA. Aus Referenz [56,57].	9
2.4. Zwischen- und Endzustände von Diethylether auf Si(001). Aus Referenz [19].	10
2.5. Schematische Darstellung der Energiediagramme verschiedener Reaktionen. Aus Referenz [68].	10
2.6. Normierte Haftkoeffizienten von Acetylen und Cyclooctin auf Si(001). Aus Referenz [15,17].	12
2.7. Errechnete Reaktionspfade von Benzylazid auf Si(001). Aus Referenz [104].	12
2.8. Konfigurationen der Adsorption von Benzol auf Si(001). Aus Referenz [108].	13
2.9. Schematische Darstellung der selektiven Anbindung an Si(001) und Testmoleküle. Aus Referenz [15].	14
2.10. STM-Bild von monofunktionalem Cyclooctin auf Si(001) und schematische Darstellung. Aus Referenz [14,64].	16
2.11. XPS Spektren der Testmoleküle zur Analyse der Chemoselektivität. Aus Referenz [15].	17
2.12. Schematische Darstellung einer idealen Zwei-Lagen-Struktur aus bifunktionalen Molekülen. Aus Referenz [17].	18
2.13. Wellenfunktion eines auf eine Potentialbarriere treffenden Teilchens. Nach Referenz [124].	20
2.14. STM-Bilder von Si(001) bei 63 K. Aus Referenz [131].	22
2.15. Energiediagramm des XPS Prozesses einer leitenden Probe. Nach Referenz [132].	24

2.16. C 1s Spektrum von gasförmigem Ethyltrifluoracetat. Nach Referenz [139].	25
3.1. Schema der XPS/STM-UHV-Anlage. Aus Referenz [16].	28
3.2. STM-Bild von Si(001) bei Raumtemperatur.	30
4.1. N 1s und C 1s XPS-Spektren von Benzylazid auf Si(001)	34
4.2. Dosisabhängigkeit der XPS-Signale des Benzylazids auf Si(001)	35
4.3. C 1s Spektrum des Benzylazids auf Si(001) mit zusätzlicher Komponente.	36
4.4. RT-STM-Bild des Benzylazids auf Si(001) und Histogramm	37
4.5. 50 K STM-Bild des Benzylazids auf Si(001) mit RT-STM-Bild und Vergleich der Höhenprofile	39
4.6. Höhenverteilung der hellen Signaturen bei 50 K und 300 K.	40
4.7. Berechnung der Adsorptions- und Reaktionspfade des Benzylazids auf Si(001). Aus Referenz [145].	42
4.8. Vergleich von 50 K STM-Bild von 2 auf Si(001) und berechnetem STM-Bild von IM . Aus Referenz [145].	42
4.9. Vergleich von Raumtemperatur STM-Bildern des Benzylazids auf Si(001) und berechneten STM-Bildern von C1 und C2 . Aus Referenz [145].	43
4.10. Errechnete alternative Reaktionspfade des Benzylazids auf Si(001). Aus Referenz [145].	45
4.11. Dissoziative Reaktion der Methyl-Gruppe, simulierte Konfigurationen und simulierte STM-Bilder. Aus Referenz [145].	46
4.12. Schematische Darstellung des gefundenen Reaktionspfades des Benzylazids auf Si(001).	46
5.1. Schematischer Ablauf der Präparation von Schichten aus ECCO und dem Benzylazid. Aus Referenz [16].	49
5.2. Bestätigung der Anbindung von ECCO an Si(001) mittels XPS nach Referenzen [16,17].	50
5.3. STM-Bild von ECCO auf Si(001). Aus Referenzen [16,17].	51
5.4. XPS Intensität des C 1s Signals von ECCO auf Si(001) als Funktion der Dosis.	52
5.5. C 1s Spektrum von ECCO auf Si(001) für kleine Bedeckungen.	53
5.6. N 1s Spektren des Benzylazids auf ECCO für verschiedene Dosierungen.	54
5.7. Benzylazid auf ECCO-funktionalisiertem Si(001) bei 150 K.	55

5.8.	N 1s Spektrum des Benzylazids auf ECCO bei $\cong 400$ K.	56
6.1.	Strukturformeln der Allylether und des Diethylethers.	59
6.2.	Massenspektrum von AME.	60
6.3.	Massenspektrum von AME. Daten aus Referenz [155].	60
6.4.	O 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K.	61
6.5.	Zeitabhängiges O 1s Spektrum von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K.	62
6.6.	C 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K.	63
6.7.	C 1s und O 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K für verschiedene Bedeckungen.	63
6.8.	C 1s und O 1s Spektren von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur.	64
6.9.	Schematische Darstellung möglicher Konfigurationen von AME auf Si(001).	65
6.10.	C 1s Spektrum von AME auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur, mit Analyse möglicher Konfigurationen.	66
6.11.	Massenspektrum von AEE.	67
6.12.	Massenspektrum von AEE. Daten aus Referenz [155].	67
6.13.	O 1s Spektren von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K.	68
6.14.	C 1s Spektren von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei 150 K.	69
6.15.	C 1s und O 1s Spektren von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur.	69
6.16.	C 1s Spektrum von AEE auf Si(001), präpariert und gemessen bei Raumtemperatur, mit Analyse möglicher Konfigurationen.	71
6.17.	Schematische Darstellung möglicher Konfigurationen von AEE auf Si(001).	71
6.18.	Relative Intensität der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies, errechnet und experimentell ermittelt.	72
6.19.	O 1s Spektren von Diethylether auf Si(001) direkt nach Präparation und nach einer Stunde und von AEE.	74
A.1.	STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) und Skizze der 3×1 - Struktur. Skizze aus Referenz [22].	81
A.2.	STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) nach Laserpuls; Aufnahme weit entfernt.	82

A.3. STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) nach Laserpuls; Aufnahme nah am Laserspot.	83
A.4. STM-Bild von mit Wasserstoff bedecktem Si(001) nach Laserpuls; Aufnahme im Laserspot.	84
A.5. STM-Bild von unpräpariertem, mit dem Laser beschossenen Si(001). .	84

Tabellenverzeichnis

2.1. Typische 1s-Bindungsenergien und Scofield-Wirkungsquerschnitte einiger Elemente. Daten aus Referenzen [132,135].	24
2.2. Eigenschaften verschiedener Spektrallinien. Daten aus Referenz [132].	26
3.1. Erläuterung der Abkürzungen aus Abbildung 3.1. Aus Referenz [16]. .	28
4.1. Häufigkeit der Umwandlung der Konfigurationen des Benzylazids auf Si(001).	44

Literaturverzeichnis

1. Tanenbaum, A. S. & Austin, T. *Rechnerarchitektur : von der digitalen Logik zum Parallelrechner 6.*, aktualisierte Aufl. (Pearson Studium, Hallbergmoos, 2014).
2. Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* **38** (1965).
3. Samsung Electronics Co., Ltd. *Samsung Starts Industry's First Mass Production of System-on-Chip with 10-Nanometer FinFET Technology* 17.10.2016 [Press release], retrieved from <https://news.samsung.com/global/samsung-starts-industrys-first-mass-production-of-system-on-chip-with-10-nanometer-finfet-technology> on 07.09.2020.
4. Zhang, S. *Review of Modern Field Effect Transistor Technologies for Scaling* in *Journal of Physics: Conference Series* **1617** (2020), 012054.
5. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. *Rohstoffwirtschaftlicher Steckbrief für Silizium* August 2016, retrieved from https://www.bgr.bund.de/DERA/DE/Publikationen/Rohstoffwirtschaftliche%20Steckbriefe/rohstoffwirtschaftliche_steckbriefe_node.html on 07.09.2020.
6. Flood, A. H., Stoddart, J. F., Steuerman, D. W. & Heath, J. R. Whence molecular electronics? *Science* **306**, 2055–2056 (2004).
7. Yates, J. T. A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics. *Science* **279**, 335–36 (1998).
8. Park, J., Pasupathy, A. N., Goldsmith, J. I., Chang, C., Yaish, Y., Petta, J. R., Rinkoski, M., Sethna, J. P., Abruña, H. D., McEuen, P. L., *et al.* Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **417**, 722–725 (2002).
9. Waltenburg, H. N. & Yates, J. T. Surface-Chemistry of Silicon. *Chem. Rev.* **95**, 1589–673 (1995).

10. Uda, T., Shigekawa, H., Sugawara, Y., Mizuno, S., Tochihara, H., Yamashita, Y., Yoshinobu, J., Nakatsuji, K., Kawai, H. & Komori, F. Ground state of the Si(001) surface revisited—is seeing believing? *Prog. Surf. Sci.* **76**, 147–162 (2004).
11. Wolkow, R. A. Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 413–41 (1999).
12. Filler, M. A. & Bent, S. F. The Surface as Molecular Reagent: Organic Chemistry at the Semiconductor Interface. *Prog. Surf. Sci.* **73**, 1–56 (2003).
13. Leftwich, T. R. & Teplyakov, A. V. Chemical manipulation of multifunctional hydrocarbons on silicon surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 1–71 (2008).
14. Mette, G., Dürr, M., Bartholomäus, R., Koert, U. & Höfer, U. Real-space adsorption studies of cyclooctyne on Si(001). *Chem. Phys. Lett.* **556**, 70–76 (2013).
15. Reutzler, M., Münster, N., Lipponer, M. A., Länger, C., Höfer, U., Koert, U. & Dürr, M. Chemoselective Reactivity of Bifunctional Cyclooctynes on Si(001). *J. Phys. Chem. C* **120**, 26284–26289 (2016).
16. Länger, C. *Untersuchung der Adsorption organischer Moleküle auf Si(001) sowie ioneninduzierter Desorptionsphänomene auf H/Si(001) mittels XPS und STM* PhD thesis (Justus-Liebig-Universität Giessen, 2018).
17. Länger, C., Heep, J., Nikodemiak, P., Bohamud, T., Kirsten, P., Höfer, U., Koert, U. & Dürr, M. Formation of Si/organic interfaces using alkyne-functionalized cyclooctynes - precursor-mediated adsorption of linear alkynes versus direct adsorption of cyclooctyne on Si(001). *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 034001 (2019).
18. Reutzler, M., Lipponer, M., Dürr, M. & Höfer, U. Binding Energy and Dissociation Barrier: Experimental Determination of the Key Parameters of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001). *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3971–3975 (2015).
19. Reutzler, M., Mette, G., Stromberger, P., Koert, U., Dürr, M. & Höfer, U. Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **119**, 6018–6023 (2015).
20. Walsh, R. Bond Dissociation Energy Values in Silicon-Containing Compounds and Some of Their Implications. *Acc. Chem. Res.* **14**, 246–52 (1981).

21. Duke, C. B. Surface-Structures of Tetrahedrally Coordinated Semiconductors - Principles, Practice, and Universality. *Appl. Surf. Sci.* **65-66**, 543–52 (1993).
22. Dürr, M. & Höfer, U. Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 465–526 (2006).
23. Schlier, R. E. & Farnsworth, H. E. Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon. *J. Chem. Phys.* **30**, 917–26 (1959).
24. Hamers, R. J., Tromp, R. M. & Demuth, J. E. Scanning Tunneling Microscopy of Si(001). *Phys. Rev. B* **34**, 5343–57 (1986).
25. Tromp, R. M., Hamers, R. J. & Demuth, J. E. Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1303–06 (1985).
26. Hamers, R. J., Tromp, R. M. & Demuth, J. E. Electronic and Geometric Structure of Si(111)-(7×7) and Si(001) Surfaces. *Surf. Sci.* **181**, 346–55 (1987).
27. Wang, Y., Shi, M. & Rabalais, J. W. 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**, 1678–88 (1993).
28. Krüger, P. & Pollmann, J. Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1155 (1995).
29. Over, H., Wasserfall, J., Ranke, W., Ambiatello, C., Sawitzki, R., Wolf, D. & Moritz, W. Surface Atomic Geometry of Si(001)-(2×1): A Low-Energy Electron-Diffraction Structure Analysis. *Phys. Rev. B* **55**, 4731–36 (1997).
30. Appelbaum, J. A., Baraff, G. A., Hamann, D. R., Hagstrum, H. D. & Sakurai, T. Hydrogen Chemisorption on the 100 (2×1) Surfaces of Si and Ge. *Surf. Sci.* **70**, 654–73 (1978).
31. Chadi, D. J. Stabilities of Single-Layer and Bilayer Steps on Si(001) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1691 (1987).
32. Chadi, D. J. Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43–47 (1979).
33. Poppendieck, T. D., Ngoc, T. C. & Webb, M. B. An electron diffraction study of the structure of silicon (100). *Surf. Sci.* **75**, 287–315 (1978).
34. Jona, F., Shih, H. D., Ignatiev, A., Jepsen, D. W. & Marcus, P. M. 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).

35. Lander, J. J. & Morrison, J. Low Energy Electron Diffraction Study of Silicon Surface Structures. *J. Chem. Phys.* **37**, 729–746 (1962).
36. Cardillo, M. J. & Becker, G. E. Diffraction of He Atoms at a Si(100) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1148–1151 (1978).
37. Cardillo, M. J. & Becker, G. E. Diffraction of He at the reconstructed Si(100) surface. *Phys. Rev. B* **21**, 1497–1510 (4 1980).
38. Wolkow, R. A. Direct Observation of an Increase in Buckled Dimers on Si(001) at Low-Temperature. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2636–39 (1992).
39. Lopinski, G. P., Moffatt, D. J., Wayner, D. D. & Wolkow, R. A. Determination of the Absolute Chirality of Individual Adsorbed Molecules Using the Scanning Tunnelling Microscope. *Nature* **392**, 909–11 (1998).
40. Dabrowski, J. & Scheffler, M. Self-Consistent Study of the Electronic and Structural-Properties of the Clean Si(001)(2×1) Surface. *Appl. Surf. Sci.* **56-8**, 15–19 (1992).
41. Fritsch, J. & Pavone, P. Ab Initio Calculation of the Structure, Electronic States, and the Phonon Dispersion of the Si(100) Surface. *Surf. Sci.* **344**, 159–73 (1995).
42. Shkrebtii, A. I., Defelice, R., Bertoni, C. M. & Delsole, R. Ab-Initio Study of Structure and Dynamics of the Si(100) Surface. *Phys. Rev. B* **51**, 11201–04 (1995).
43. Pollmann, J., Krüger, P., Rohlfing, M., Sabisch, M. & Vogel, D. Ab initio calculations of structural and electronic properties of prototype surfaces of group IV, III–V and II–VI semiconductors. *Appl. Surf. Sci.* **104**, 1–16 (1996).
44. Uhrberg, R., Hansson, G., Nicholls, J. & Flodström, S. Experimental studies of the dangling-and dimer-bond-related surface electron bands on Si(100)(2×1). *Phys. Rev. B* **24**, 4684 (1981).
45. Johansson, L., Uhrberg, R., Mårtensson, P. & Hansson, G. 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).
46. Johansson, L. & Reihl, B. Unoccupied surface-state bands on the single-domain Si(100)2×1 surface. *Surf. Sci.* **269**, 810–816 (1992).
47. Lopinski, G. P., Wayner, D. D. M. & Wolkow, R. A. Self-Directed Growth of Molecular Nanostructures on Silicon. *Nature* **406**, 48–51 (2000).

-
48. Crooks, R. M. & Ricco, A. J. New organic materials suitable for use in chemical sensor arrays. *Accounts Chem. Res.* **31**, 219–227 (1998).
 49. Hamers, R. J., Coulter, S. K., Ellison, M. D., Hovis, J. S., Padowitz, D. F., Schwartz, M. P., Greenlief, C. M. & Russell, J. N. Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces. *Accounts Chem. Res.* **33**, 617–24 (2000).
 50. Pecher, L., Laref, S., Raupach, M. & Tonner, R. Ethers on Si(001): a prime example for the common ground between surface science and molecular organic chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15150–15154 (2017).
 51. Widdra, W., Fink, A., Gokhale, S., Trischberger, P., Menzel, D., Birkenheuer, U., Gutdeutsch, U. & Rösch, N. One-Dimensional Delocalized Adsorbate Bloch States on a Semiconductor Surface: C₂H₄/Si(001)-(2×1). *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4269 (1998).
 52. Xu, S., Keeffe, M., Yang, Y., Chen, C., Yu, M., Lapeyre, G., Rotenberg, E., Denlinger, J. & Yates Jr, J. Photoelectron diffraction imaging for C₂H₂ and C₂H₄ chemisorbed on Si(100) reveals a new bonding configuration. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 939 (2000).
 53. Coustel, R., Borensztein, Y., Pluchery, O. & Witkowski, N. 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).
 54. Chung, C.-H., Jung, W.-J. & Lyo, I.-W. Trapping-mediated chemisorption of ethylene on Si(001)-c(4×2). *Phys. Rev. Lett.* **97**, 116102 (2006).
 55. Hamers, R. J. Formation and Characterization of Organic Monolayers on Semiconductor Surfaces. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1**, 707–736 (2008).
 56. Cao, X. & Hamers, R. J. Formation of a Surface-Mediated Donor-Acceptor Complex: Coadsorption of Trimethylamine and Boron Trifluoride on the Silicon (001) Surface. *J. Phys. Chem. B* **106**, 1840–1842 (2002).
 57. Reutzler, M. *Ether-Moleküle und bifunktionale Cyclooctine auf Si(001) – vom mikroskopischen Verständnis der Adsorption zur chemoselektiven Anbindung* PhD thesis (Philipps-Universität Marburg, 2016).
 58. Yoshinobu, J. Physical Properties and Chemical Reactivity of the Buckled Dimer on Si(100). *Prog. Surf. Sci.* **77**, 37–70 (2004).
-

59. Cao, X. & Hamers, R. J. Silicon Surfaces as Electron Acceptors: Dative Bonding of Amines with Si(001) and Si(111) Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10988–10996 (2001).
60. Mui, C., Han, J. H., Wang, G. T., Musgrave, C. B. & Bent, S. F. Proton Transfer Reactions on Semiconductor Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4027–38 (2002).
61. Mui, C., Wang, G. T., Bent, S. F. & Musgrave, C. B. Reactions of methylamines at the Si(100)-2×1 surface. *J. Chem. Phys.* **114**, 10170–10180 (2001).
62. Hossain, M. Z., Machida, S.-i., Yamashita, Y., Mukai, K. & Yoshinobu, J. Purely site-specific chemisorption and conformation of trimethylamine on Si(100)c(4×2). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9252–9253 (2003).
63. Hossain, M. Z., Machida, S.-i., Nagao, M., Yamashita, Y., Mukai, K. & Yoshinobu, J. Highly Selective Surface Lewis Acid- Base Reaction: Trimethylamine on Si(100)c(4×2). *J. Phys. Chem. B* **108**, 4737–4742 (2004).
64. Mette, G. *Untersuchungen zur selektiven Reaktivität von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran mit Si(001)-Oberflächen* PhD thesis (Philipps-Universität Marburg, 2012).
65. Mette, G., Reutzler, M., Bartholomäus, R., Laref, S., Tonner, R., Dürr, M., Koert, U. & Höfer, U. Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001). *ChemPhysChem* **15**, 3725–3728 (2014).
66. Länger, C., Bohamud, T., Heep, J., Glaser, T., Reutzler, M., Höfer, U. & Dürr, M. Adsorption of Methanol on Si(001): Reaction Channels and Energetics. *J. Phys. Chem. C* **122**, 14756–14760 (2018).
67. Hoffmann, R. & Woodward, R. Selection rules for concerted cycloaddition reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2046–2048 (1965).
68. Dürr, M. in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, vol. 2* (ed Wandelt, K.) (Elsevier, 2018).
69. Lu, X. Diradical mechanism for the [2+2] cycloaddition of ethylene on Si(100) surface. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6384–6385 (2003).
70. Fan, X., Zhang, Y., Lau, W. & Liu, Z. Violation of the symmetry rule for the [2+2] addition in the chemisorption of C₂H₄ on Si(100). *Phys. Rev. B* **72**, 165305 (2005).

-
71. Cantele, G., Trani, F., Ninno, D., Cossi, M. & Barone, V. A theoretical study of ethylene, cyclopentene and 1-amino-3-cyclopentene adsorption on the silicon surface. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 2349 (2006).
 72. Pan, W., Zhu, T. & Yang, W. First-principles study of the structural and electronic properties of ethylene adsorption on Si(100)-(2×1) surface. *J. Chem. Phys.* **107**, 3981–3985 (1997).
 73. Konečný, R. & Doren, D. Cycloaddition reactions of unsaturated hydrocarbons on the Si(100)-(2×1) surface: theoretical predictions. *Surf. Sci.* **417**, 169–188 (1998).
 74. Birkenheuer, U., Gutdeutsch, U., Rösch, N., Fink, A., Gokhale, S., Menzel, D., Trischberger, P. & Widdra, W. Density functional investigation of the geometric and electronic structure of ethylene adsorbed on Si(001). *J. Chem. Phys.* **108**, 9868–9876 (1998).
 75. Lee, H. S., Choi, C. H. & Gordon, M. S. Comparative study of surface cycloadditions of ethylene and 2-butene on the Si(100)-2×1 surface. *J. Phys. Chem. B* **109**, 5067–5072 (2005).
 76. Besley, N. A. & Noble, A. 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**, 3333–3340 (2007).
 77. Marsili, M., Witkowski, N., Pulci, O., Pluchery, O., Silvestrelli, P. L., Del Sole, R. & Borensztein, Y. Adsorption of small hydrocarbon molecules on Si surfaces: Ethylene on Si(001). *Phys. Rev. B* **77**, 125337 (2008).
 78. Yoshinobu, J., Tsuda, H., Onchi, M. & Nishijima, M. The adsorbed states of ethylene on Si(100)c(4×2), Si(100)(2×1), and vicinal Si(100) 9°: Electron energy loss spectroscopy and low-energy electron diffraction studies. *J. Chem. Phys.* **87**, 7332–7340 (1987).
 79. Mayne, A., Avery, A., Knall, J., Jones, T., Briggs, G. & Weinberg, W. An STM study of the chemisorption of C₂H₄ on Si(001)(2×1). *Surf. Sci.* **284**, 247–256 (1993).
 80. Huang, C., Widdra, W. & Weinberg, W. H. Adsorption of ethylene on the Si(100)(2×1) surface. *Surf. Sci.* **315**, L953–L958 (1994).
 81. Rochet, F., Jolly, F., Bournel, F., Dufour, G., Sirotti, F. & Cantin, J.-L. Ethylene on Si(001)-2×1 and Si(111)-7×7: X-ray photoemission spectroscopy with synchrotron radiation. *Phys. Rev. B* **58**, 11029 (1998).
-

82. Baumgärtel, P., Lindsay, R., Schaff, O., Gießel, T., Terborg, R., Hoeft, J., Polcik, M., Bradshaw, A., Carbone, M., Piancastelli, M., *et al.* The dimers stay intact: a quantitative photoelectron study of the adsorption system Si(100)–(2×1)–C₂H₄. *New J. Phys.* **1**, 20 (1999).
83. Fink, A., Widdra, W., Wurth, W., Keller, C., Stichler, M., Achleitner, A., Comelli, G., Lizzit, S., Baraldi, A. & Menzel, D. Core-level spectroscopy of hydrocarbons adsorbed on Si(100)-(2×1): A systematic comparison. *Phys. Rev. B* **64**, 045308 (2001).
84. Shimomura, M., Munakata, M., Iwasaki, A., Ikeda, M., Abukawa, T., Sato, K., Kawawa, T., Shimizu, H., Nagashima, N. & Kono, S. Atomistic morphology and structure of ethylene-chemisorbed Si(001) 2×1 surface. *Surf. Sci.* **504**, 19–27 (2002).
85. Hennies, F., Föhlisch, A., Wurth, W., Witkowski, N., Nagasono, M. & Piancastelli, M. N. Fully polarization resolved X-ray absorption spectroscopy of C₂H₄ on single-domain Si(001)-(2×1). *Surf. Sci.* **529**, 144–150 (2003).
86. Nagao, M., Umeyama, H., Mukai, K., Yamashita, Y., Yoshinobu, J., Akagi, K. & Tsuneyuki, S. Precursor mediated cycloaddition reaction of ethylene to the Si(100)c(4×2) surface. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9922–9923 (2004).
87. Mette, G., Schwalb, C., Dürr, M. & Höfer, U. Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered Si(001). *Chem. Phys. Lett.* **483**, 209–213 (2009).
88. Kostov, K. L., Nathaniel, R., Mineva, T. & Widdra, W. 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).
89. Cheng, C., Choyke, W. & Yates Jr, J. Thermal stability of the carbon-carbon bond in Ethylene adsorbed on Si(100): An isotopic mixing study. *Surf. Sci.* **231**, 289–296 (1990).
90. Clemen, L., Wallace, R. M., Taylor, P. A., Dresser, M. J., Choyke, W. J., Weinberg, W. H. & Yates, J. T. Adsorption and Thermal-Behavior of Ethylene on Si(100)-(2×1). *Surf. Sci.* **268**, 205–16 (1992).
91. Pecher, J. & Tonner, R. Precursor States of Organic Adsorbates on Semiconductor Surfaces are Chemisorbed and Immobile. *ChemPhysChem* **18**, 34 (2017).

-
92. Liu, Q. & Hoffmann, R. The bare and acetylene chemisorbed Si(001) surface, and the mechanism of acetylene chemisorption. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4082–4092 (1995).
 93. Cho, J. H. & Kleinman, L. Adsorption Kinetics of Acetylene and Ethylene on Si(001). *Phys. Rev. B* **69**, 075303 (2004).
 94. Zhang, Q., Fan, X., Lau, W. & Liu, Z.-F. Sublayer Si atoms as reactive centers in the chemisorption on Si(100): Adsorption of C₂H₂ and C₂H₄. *Phys. Rev. B* **79**, 195303 (2009).
 95. Fisher, A. J., Blöchl, P. E. & Briggs, G. A. D. Hydrocarbon Adsorption on Si(001): When Does the Si Dimer Bond Break? *Surf. Sci.* **374**, 298–305 (1997).
 96. Cho, J.-H., Kleinman, L., Chan, C. T. & Kim, K. S. First-principles study of the adsorption of C₂H₂ and C₂H₄ on Si(100). *Phys. Rev. B* **63**, 073306 (2001).
 97. Cheng, C., Wallace, R., Taylor, P., Choyke, W. & Yates Jr, J. Direct determination of absolute monolayer coverages of chemisorbed C₂H₂ and C₂H₄ on Si(100). *J. Appl. Phys.* **67**, 3693–3699 (1990).
 98. Cheng, C., Taylor, P., Wallace, R., Gutleben, H., Clemen, L., Colaianni, M., Chen, P., Weinberg, W., Choyke, W. & Yates Jr, J. Hydrocarbon surface chemistry on Si(100). *Thin Solid Films* **225**, 196–202 (1993).
 99. Matsui, F., Yeom, H. W., Imanishi, A., Isawa, K., Matsuda, I. & Ohta, T. Adsorption of Acetylene and Ethylene on the Si(001)2×1 Surface Studied by Nexafs and Ups. *Surf. Sci.* **401**, L413–L19 (1998).
 100. Kisliuk, P. The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95–101 (1957).
 101. Lombardo, S. J. & Bell, A. T. A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **13**, 3–72 (1991).
 102. Lipponer, M., Armbrust, N., Dürr, M. & Höfer, U. Adsorption dynamics of ethylene on Si(001). *J. Chem. Phys.* **136**, 144703 (2012).
 103. Lipponer, M., Dürr, M. & Höfer, U. Adsorption dynamics of tetrahydrofuran on Si(001) studied by means of molecular beam techniques. *Chem. Phys. Lett.* **624**, 69–73 (2015).
 104. Bocharov, S., Dmitrenko, O., Méndez De Leo, L. P. & Teplyakov, A. V. Azide Reactions for Controlling Clean Silicon Surface Chemistry: Benzylazide on Si(100)-2×1. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9300–9301 (2006).

105. Birkenheuer, U., Gutdeutsch, U. & Rösch, N. Geometrical structure of benzene adsorbed on Si(001). *Surf. Sci.* **409**, 213–228 (1998).
106. Ellison, M. D. & Hamers, R. J. Adsorption of phenyl isothiocyanate on Si(001): A 1,2-dipolar surface addition reaction. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6243–6251 (1999).
107. Borovsky, B., Krueger, M. & Ganz, E. Metastable adsorption of benzene on the Si(001) surface. *Phys. Rev. B* **57**, R4269 (1998).
108. Lee, J.-Y. & Cho, J.-H. Conversion between two binding states of benzene on Si(001). *Phys. Rev. B* **72**, 235317 (2005).
109. Nisbet, G., Lamont, C. L., Polcik, M., Terborg, R., Sayago, D. I., Kittel, M., Hoeft, J. T., Toomes, R. L. & Woodruff, D. P. The local adsorption structure of benzene on Si(001)-(2×1): a photoelectron diffraction investigation. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 304206 (2008).
110. Münster, N., Nikodemiak, P. & Koert, U. Chemoselective Layer-by-Layer Approach Utilizing Click Reactions with Ethynylcyclooctynes and Diazides. *Org. Lett.* **18**, 4296–4299 (2016).
111. Tao, F. & Bernasek, S. L. *Functionalization of semiconductor surfaces* (Wiley, Hoboken, N.J., 2012).
112. Hossain, M., Yamashita, Y., Mukai, K. & Yoshinobu, J. Selective functionalization of the Si(100) surface by switching the adsorption linkage of a bifunctional organic molecule. *Chem. Phys. Lett.* **388**, 27–30 (2004).
113. Ebrahimi, M. & Leung, K. Selective surface chemistry of allyl alcohol and allyl aldehyde on Si(100)2×1: Competition of [2+2] CC cycloaddition with O–H dissociation and with [2+2] CO cycloaddition in bifunctional molecules. *Surf. Sci.* **603**, 1203–1211 (2009).
114. Shao, Y. X., Cai, Y. H., Dong, D., Wang, S., Ang, S. G. & Xu, G. Q. Spectroscopic study of propargyl chloride attachment on Si(100)2×1. *Chem. Phys. Lett.* **482**, 77–80 (2009).
115. Zhang, Y. P., He, J. H., Xu, G. Q. & Tok, E. S. Selective Attachment of 4-Bromostyrene on the Si(111)-(7×7) Surface. *J. Phys. Chem. C* **115**, 15496–15501 (2011).
116. Min, Y. H., Park, E. H., Kim, D. H. & Kim, S. Functional Group-Selective Adsorption Using Scanning Tunneling Microscopy. *ACS Nano* **6**, 3597–3603 (2012).

-
117. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
118. Wittig, G. & Krebs, A. Zur Existenz niedergliederiger cycloalkine, I. *Chem. Ber.* **94**, 3260–3275 (1961).
119. Heber, D., Rösner, P. & Tochtermann, W. Cyclooctyne and 4-Cyclooctyn-1-ol–Versatile Building Blocks in Organic Synthesis. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4231–4247 (2005).
120. Agard, N. J., Prescher, J. A. & Bertozzi, C. R. A Strain-Promoted [3+2] Azide–Alkyne Cycloaddition for Covalent Modification of Biomolecules in Living Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15046–15047 (2004).
121. Sletten, E. M. & Bertozzi, C. R. Bioorthogonal Chemistry: Fishing for Selectivity in a Sea of Functionality. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6974–6998 (2009).
122. Lipponer, M. *Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran, Trimethylamin und Cyclooctin auf Silizium-(001)* PhD thesis (Philipps-Universität Marburg, 2015).
123. Binning, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982).
124. Kubby, J. A. & Boland, J. J. Scanning Tunneling Microscopy of Semiconductor Surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **26**, 61–204 (1996).
125. Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998–2001 (1983).
126. Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **31**, 805–13 (1985).
127. Selloni, A., Carnevali, P., Tosatti, E. & Chen, C. D. Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal-Surface - Graphite. *Phys. Rev. B* **31**, 2602–05 (1985).
128. Lang, N. D. Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **34**, 5947–50 (1986).
129. Feenstra, R. M., Stroscio, J. A. & Fein, A. P. Tunneling Spectroscopy of the Si(111)2×1 Surface. *Surf. Sci.* **181**, 295–306 (1987).
130. Van de Leemput, L. & Van Kempen, H. Scanning tunnelling microscopy. *Rep. Prog. Phys.* **55**, 1165 (1992).
-

131. Yokoyama, T. & Takayanagi, K. Anomalous flipping motions of buckled dimers on the Si(001) surface at 5 K. *Phys. Rev. B* **61**, R5078 (2000).
132. Ratner, B. D. & Castner, D. G. in *Surface Analysis – The Principal Techniques* (eds Vickerman, J. C. & Gilmore, I. S.) 47–112 (John Wiley & Sons, Ltd, 2009).
133. Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
134. Moulder, J. & Chastain, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992).
135. Scofield, J. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8**, 129–137 (1976).
136. Lindberg, B. J., Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, U., Fahlman, A., Nordling, C. & Siegbahn, K. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure. *Phys. Scr.* **1**, 286–298 (1970).
137. Gelius, U. Binding Energies and Chemical Shifts in ESCA. *Phys. Scr.* **9**, 133–147 (1974).
138. Egelhoff, W. Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. *Surf. Sci. Rep.* **6**, 253–415 (1987).
139. Gelius, U., Basilier, E., Svensson, S., Bergmark, T. & Siegbahn, K. A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2**, 405–434 (1973).
140. Glaser, T., Länger, C., Heep, J., Meinecke, J., Silly, M. G., Koert, U. & Dürr, M. Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations. *J. Phys. Chem. C* **124**, 22619–22624 (2020).
141. Briggs, D. & Seah, M. *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, 1996).
142. *XM1000 MkII X-ray Source and Monochromator Version 2.3* OMICRON NANOTECHNOLOGY (2012).

-
143. Liu, H. & Hamers, R. J. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the bonding of unsaturated organic molecules to the Si(001) surface. *Surf. Sci.* **416**, 354–362 (1998).
144. Jain, V., Biesinger, M. C. & Linford, M. R. The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans. *Appl. Surf. Sci.* **447**, 548–553 (2018).
145. Heep, J., Luy, J.-N., Langer, C., Meinecke, J., Koert, U., Tonner, R. & Durr, M. Adsorption of Methyl-Substituted Benzylazide on Si(001): Reaction Channels and Final Configurations. *J. Phys. Chem. C* **124**, 9940–9946 (2020).
146. O’Donnell, K. M., Byron, C., Moore, G., Thomsen, L., Warschkow, O., Teplyakov, A. & Schofield, S. R. Dissociation of CH₃-O as a Driving Force for Methoxyacetophenone Adsorption on Si(001). *J. Phys. Chem. C* **123**, 22239–22249 (2019).
147. Self, K. W., Pelzel, R. I., Owen, J. H. G., Yan, C., Widdra, W. & Weinberg, W. H. Scanning tunneling microscopy study of benzene adsorption on Si(100)-(2×1). *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1031–1036 (1998).
148. Silvestrelli, P. L., Ancilotto, F. & Toigo, F. Adsorption of benzene on Si(100) from first principles. *Phys. Rev. B* **62**, 1596–1599 (2000).
149. Barriocanal, J. A. & Doren, D. J. 1,3-dipolar cycloadditions on Si(100)-2×1: Theoretical studies of novel attachment chemistry for organic monolayers. *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 1959–1964 (2000).
150. Leftwich, T. R. & Teplyakov, A. V. Cycloaddition Reactions of Phenylazide and Benzylazide on a Si(100)-2×1 Surface. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4297–4303 (2008).
151. Costanzo, F., Sbraccia, C., Silvestrelli, P. [& Ancilotto, F. Proton-transfer reaction of toluene on Si(100) surface. *Surf. Sci.* **566-568**. Proceedings of the 22nd European Conference on Surface Science, 971–976 (2004).
152. Gouget-Laemmel, A., Yang, J., Lodhi, M., Siriwardena, A., Aureau, D., Boukherroub, R., Chazalviel, J.-N., Ozanam, F. & Szunerits, S. Functionalization of azide-terminated silicon surfaces with glycans using click chemistry: XPS and FTIR study. *J. Phys. Chem. C* **117**, 368–375 (2013).
153. Collman, J. P., Devaraj, N. K., Eberspacher, T. P. A. & Chidsey, C. E. D. Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces. *Langmuir* **22**, 2457–2464 (2006).
-

154. Ciampi, S., Böcking, T., Kilian, K. A., James, M., Harper, J. B. & Gooding, J. J. Functionalization of Acetylene-Terminated Monolayers on Si(100) Surfaces: A Click Chemistry Approach. *Langmuir* **23**, 9320–9329 (2007).
155. William E. Wallace director, N. M. S. D. C. in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (eds Linstrom, P. & Mallard, W.) (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, retrieved July 15, 2020).
156. Hwang, H.-N., Baik, J. Y., An, K.-S., Lee, S. S., Kim, Y., Hwang, C. C. & Kim, B. Selectivity of the Chemisorption of Vinylacetic Acid on the Si(001)2×1 Surface. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8379–8384 (2004).
157. Oliaey, A. R., Shiroudi, A., Zahedi, E. & Deleuze, M. S. Theoretical study on the elimination kinetics in the gas phase of allyl methyl compounds. *Monatsh. Chem.* **149**, 1389–1400 (2018).
158. Dwivedi, A., Baboo, V. & Bajpai, A. Fukui function analysis and optical, electronic, and vibrational properties of tetrahydrofuran and its derivatives: A complete quantum chemical study. *Journal of Theoretical Chemistry* **2015** (2015).
159. Chemical Education Digital Library (ChemEd DL), *Models 360*. [online] Available at <http://www.chemeddl.org/resources/models360/models.php> [Accessed 15.10.2020].
160. Meinecke, J. & Koert, U. Copper-Free Click Reaction Sequence: A Chemoselective Layer-by-Layer Approach. *Org. Lett.* **21**, 7609–7612 (2019).
161. Ferng, S.-S., Lin, C.-T., Yang, K.-M., Lin, D.-S. & Chiang, T.-C. Atomistic View of the Recombinative Desorption of H₂ from H/Si(100). *Phys. Rev. Lett.* **94**, 196103 (2005).
162. Vittadini, A. & Selloni, A. Density functional study of H₂ desorption from monohydride and dihydride Si(100) surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **235**, 334–340 (1995).

Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 27. November 2020

Unterschrift:

Danksagung

Zuallererst gilt mein großer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Dürr, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe im Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität in Gießen durchzuführen. Seine herausragende Betreuung seit der Arbeit an meiner Bachelor-Thesis im Februar 2014 hat mich maßgeblich sowohl wissenschaftlich als auch menschlich geprägt.

Ich danke meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Dürr für das angenehme Arbeitsklima und die anregenden fachlichen und außerfachlichen Diskussionen. Hervorzuheben ist an dieser Stelle Dr. Christian Länger, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand und mich in die experimentellen Methoden meiner Arbeit eingearbeitet hat.

Bei der Arbeitsgruppe von Prof. Koert von der Universität Marburg und besonders bei Jannick Meinecke bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit im Allgemeinen, aber auch für die einwandfreie Synthese vieler in dieser Arbeit verwendeter Chemikalien im Speziellen.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit, die zu einer Publikation geführt hat, möchte ich mich bei Prof. Dr. Ralf Tonner und Jan-Niclas Luy bedanken. Mit ihren theoretischen Berechnungen haben sie maßgeblich zur Untersuchung des Benzylazids auf Si(001) beigetragen.

Für die Möglichkeit zur Teilnahme an zahlreichen Seminaren und Tagungen möchte ich mich sowohl beim GRK 1782 und beim SFB 1083 bedanken. Der Austausch mit Wissenschaftlern, die an vergleichbaren Themen arbeiten, hat neue Perspektiven und Ideen ermöglicht, die meine Arbeit weitergebracht haben.

Für die Finanzierung meiner Arbeit bedanke ich mich herzlich bei der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG).

Bei dem Zweitgutachter dieser Arbeit, Prof. Dr. André Schirmeisen und den weiteren Prüfern bedanke ich mich herzlich für die aufgewendete Zeit und Mühe.

Ein großes Dankeschön gilt natürlich auch meinen Eltern, die mir das Studium und die Promotion ermöglicht haben. Ich danke Alfred Weber für das Korrekturlesen dieser Arbeit und auch der vergangenen Arbeiten.

Zu guter Letzt gilt mein größter Dank Elisa Weber für die unglaubliche Unterstützung, für das Aufbauen bei Frust und das Feiern bei Erfolg und dafür, dass sie mich immer weiter antreibt. VIELEN DANK!