

Technische Universität München  
Fakultät für Physik  
Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20

**Organische Moleküle auf Halbleitern:  
Adsorption und elektronische Struktur  
ungesättigter Kohlenwasserstoffe  
auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberflächen**

**Andreas Fink**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Kleber  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel  
2. Univ.-Prof. Dr. M. Stutzmann

Die Dissertation wurde am 21.06.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Physik am 07.08.2001 angenommen.

für meine Eltern

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>1 Physikalische Grundlagen</b>	<b>11</b>
1.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	11
1.2 Beugung langsamer Elektronen (LEED)	13
1.3 Winkelaufgelöste Photoemission (ARUPS)	14
1.3.1 Energie der Photoelektronen	14
1.3.2 Bestimmung von Bandstrukturen	15
1.3.3 Photoemissionsprozeß und Übergangsmatrixelement	16
1.3.4 Gruppentheorie und Dipolauswahlregeln	18
1.4 Rumpfelektronenspektroskopie (XPS)	22
1.4.1 Energien bei XPS-Messungen	22
1.4.2 Peakverschiebungen	24
1.4.3 Peakaufspaltungen	26
<b>2 Experiment</b>	<b>29</b>
2.1 WUPSSY Apparatur	29
2.1.1 Vakuumsystem und Instrumentierung	29
2.1.2 Elektronenanalysator und Meßgeometrien	30
2.1.3 Wasserstoffquelle	34
2.1.4 Ge-Verdampfer	36
2.2 Super ESCA Apparatur	36
2.3 Synchrotronstrahlungsquellen	37
2.3.1 BESSY-I / TGM-1 Beamline	37
2.3.2 ELETTRA / Super ESCA Beamline	38
2.4 Probenaufbau und Probenpräparation	40
2.4.1 Aufbau der Probe	40
2.4.2 Probenreinigung und Präparation von Adsorbatschichten	41
2.5 Experimentelle Einschränkungen	41
<b>3 Substrate</b>	<b>45</b>
3.1 Geometrische Struktur der (100) Oberflächen	45
3.1.1 Kristallvolumen und Rekonstruktion der (100) Oberflächen	45

3.1.2	Phasenübergang von der (2×1)-Rekonstruktion zur (2×2)- oder c(4×2)-Rekonstruktion . . . . .	48
3.1.3	Gestufte (100) Oberflächen . . . . .	49
3.1.4	LEED-Analyse der gestuften (100) Oberflächen . . . . .	52
3.1.5	Präparation der Ge/Si(100) Oberfläche . . . . .	54
3.2	Elektronische Struktur der (100) Oberflächen . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Modellsystem mit einfacher <math>\pi</math>-Bindung: Ethylen</b>	<b>65</b>
4.1	Frühere Untersuchungen zu Ethylen auf Si(100) und Ge(100) . . . . .	65
4.2	Thermodesorption von Ethylen . . . . .	67
4.2.1	Vergleich von Ethylen auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) . . . . .	67
4.2.2	Details der Adsorption und Desorption von Ethylen auf Ge(100) . . . . .	70
4.3	Elektronische Struktur von Ethylen . . . . .	77
4.3.1	UPS-Vergleich für Ethylen auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) . . . . .	77
4.3.2	Winkelaufgelöste Photoemission und Adsorptionssymmetrie . . . . .	80
4.3.3	Eindimensionale Bandstruktur . . . . .	84
4.4	Zusammenfassung der Ethylenenergebnisse . . . . .	94
<b>5</b>	<b>Modellsystem mit doppelter <math>\pi</math>-Bindung: Acetylen</b>	<b>97</b>
5.1	Überblick über die relevanten Ergebnisse für Acetylen auf Si(100) . . . . .	97
5.2	Thermische Desorptionsspektroskopie von Acetylen . . . . .	101
5.2.1	Vergleich der Desorption und Dissoziation von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) . . . . .	101
5.2.2	Bedeckungsabhängigkeit der Desorption von Acetylen auf Ge(100) . . . . .	104
5.2.3	Vergleich des Haftfaktors und der Bedeckung von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) . . . . .	106
5.3	Photoemission von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) . . . . .	110
5.3.1	Identifikation der Emissionspeaks . . . . .	110
5.3.2	Vergleich der Photoemission von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) mit Gasphasendaten . . . . .	112
5.3.3	Thermische Entwicklung auf Ge(100) . . . . .	115
5.3.4	Thermische Entwicklung auf Si(100) . . . . .	116
5.3.5	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Acetylen auf Si(100) und Ge(100) . . . . .	118
5.4	Zusammenfassung der Acetylenenergebnisse . . . . .	121
<b>6</b>	<b>Modellsystem mit konjugierten <math>\pi</math>-Bindungen: Butadien</b>	<b>123</b>
6.1	Einführende Vorbemerkungen . . . . .	123
6.1.1	Eigenschaften konjugierter Diene am Beispiel des Butadiens . . . . .	123
6.1.2	Ergebnisse aus der Literatur für Butadien auf Si(100) . . . . .	127
6.2	Thermische Desorptionsspektroskopie von Butadien . . . . .	129
6.2.1	Vergleich von Butadien auf Si(100) und Ge(100) . . . . .	129
6.2.2	Bedeckungsabhängigkeit und Haftfaktor von Butadien auf Ge(100) . . . . .	135

6.3	Photoemission von Butadien auf Si(100) und Ge(100) . . . . .	138
6.3.1	Molekülorbitale des Butadiens auf Ge(100) und Si(100) . . . . .	138
6.3.2	Vergleich von 1 ML Butadien mit 0.4 ML Butadien auf Si(100) . . . . .	141
6.3.3	Vergleich Butadien auf Si(100) und Ge(100): Experiment und Theorie . .	143
6.3.4	Winkelaufgelöste Photoemission von Butadien auf Si(100) und Ge(100) .	145
6.3.5	Thermische Entwicklung der Valenzorbitale von Butadien auf Ge(100) . .	149
6.4	Zusammenfassung der Butadienergebnisse . . . . .	151
<b>7</b>	<b>Modellsystem mit aromatischem <math>\pi</math>-Elektronensystem: Benzol</b>	<b>153</b>
7.1	Einführung und Rückblick . . . . .	153
7.2	Thermodesorption (TDS) von Benzol . . . . .	155
7.2.1	Vergleich der Benzoldesorption von den unterschiedlichen Substraten . .	155
7.2.2	Benzoldesorption von Ge(100) . . . . .	156
7.3	Photoemission (ARUPS) von Benzol . . . . .	159
7.3.1	Chemisorbiertes Benzol auf Ge(100) und Ge/Si(100) . . . . .	159
7.3.2	Schwach gebundenes Benzol auf Ge(100) . . . . .	168
7.4	Abschließende Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	171
<b>8</b>	<b>Rumpfelektronenspektroskopie an Kohlenwasserstoffen</b>	<b>175</b>
8.1	Vorbemerkungen . . . . .	175
8.2	C 1s Rumpfniveaus . . . . .	177
8.2.1	C 1s Daten der einzelnen Adsorptionssysteme . . . . .	177
8.2.2	Thermische Entwicklung der C 1s Niveaus von Acetylen und Butadien .	180
8.2.3	Absolute Sättigungsbedeckungen . . . . .	184
8.3	Si 2p Rumpfniveaus . . . . .	187
8.3.1	Erläuterungen zu der Methodik beim Fitten der Spektren . . . . .	188
8.3.2	Diskussion der einzelnen Adsorptionssysteme . . . . .	191
8.4	Relative Verschiebungen der Rumpfniveaus . . . . .	198
8.4.1	Generelle Betrachtungen . . . . .	198
8.4.2	Vergleich mit der Gasphase . . . . .	199
8.4.3	Reihenfolge der Rumpfniveaushiftungen . . . . .	200
8.4.4	Besonderheiten einzelner Systeme . . . . .	203
8.5	Zusammenfassung der XPS-Ergebnisse . . . . .	205
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>207</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>213</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>217</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>219</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>237</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>239</b>



# Einleitung

Während Metalle gute elektrische Stromleiter im Gegensatz zu nicht leitenden keramischen Isolatoren (z.B. bei Hochspannungsleitungen) sind, nehmen Halbleiter diesbezüglich eine Mittelstellung ein. Sie leiten den Strom nur dann, wenn sie entweder auf eine bestimmte Temperatur erwärmt werden, mit Licht bestrahlt werden oder ein elektrisches Feld angelegt wird. Durch geeignete Ausnutzung dieser Eigenschaften läßt sich somit Stromfluß kontrollieren, ohne zusätzliche mechanische Hilfsmittel zu verwenden. Mehrere halbleitende Materialien können kombiniert oder durch den zusätzlichen Einsatz von Isolatoren und Metallen als komplette Schaltungen in einem einzigen Bauelement realisiert werden. Halbleiter kommen heute in fast allen technischen Geräten des Alltags zur Anwendung, und moderne Computer bzw. Mobiltelefone wären ohne Halbleiterbauelemente in ihrer heutigen Form überhaupt nicht realisierbar. Der Beginn der Entwicklung technischer Halbleiterprodukte liegt nur etwa 50 Jahre zurück, als eines der wichtigsten Bauelemente, der Transistor, von Bardeen, Shockley und Brattain 1947 erfunden wurde [1]. Damit war ein Verstärker für elektrische Signale verfügbar, der nicht auf der bis dahin üblichen Röhrentechnik beruhte, welche sich nur in sehr begrenztem Umfang in kleinen Bauformen herstellen ließ. Obwohl bei diesem “Ur”-Transistor Germanium als halbleitendes Material verwendet wurde, werden die meisten Bauelemente heute auf Siliziumbasis<sup>a</sup> gefertigt [1]. Der rapide Fortschritt der Mikroelektronik in den letzten Jahren ist der immer stärkeren Miniaturisierung von Bauelementen zu verdanken, die es ermöglicht, kleinere und trotzdem leistungsstärkere Geräte zu bauen. Derzeit ist z.B. ein Pentium 4 Prozessor mit  $0.18 \mu\text{m}$  strukturiert (ab 2001  $0.13 \mu\text{m}$ ) und besitzt 42 Millionen Transistoren auf einem einzigen Baustein [3]. Komplexe Halbleiterbauelemente werden in mehreren Arbeitsgängen durch Aufbringen [2] und selektives Entfernen [4] unterschiedlicher Schichten auf Halbleiteroberflächen hergestellt. Das Aufwachsen von Schichten erfolgt häufig durch Anlagerung (Adsorption) von Atomen oder Molekülen aus der Gasphase (CVD, MBE) [5]; für die Beherrschung dieses Prozeßschritts ist es daher wichtig, die Physik und die Chemie der Oberfläche in einem atomaren Bild zu verstehen. In der Mikroelektronik werden bis heute in der Produktion mit wenigen Ausnahmen einkristalline Halbleiter verwendet [5], die sich im Gegensatz zu amorphen Materialien durch eine periodische Anordnung von Atomen in festen Abständen auszeichnen. Desweiteren kommen von den verschiedenen Oberflächen eines kristallinen Festkörpers fast ausschließlich die in dieser Arbeit untersuchten (100) Oberflächen bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen zur Anwendung [6] (siehe auch Kapitel 3). Neben den Si(100) und Ge(100) Oberflächen spielen auch zunehmend Si/Ge Heterostrukturen eine Rolle [7], nachdem bei deren Präparation deutli-

---

<sup>a</sup>Auf Verbindungshalbleiter wie z.B. GaAs, das für bestimmte Aufgaben verwendet wird [2], soll hier nicht eingegangen werden.

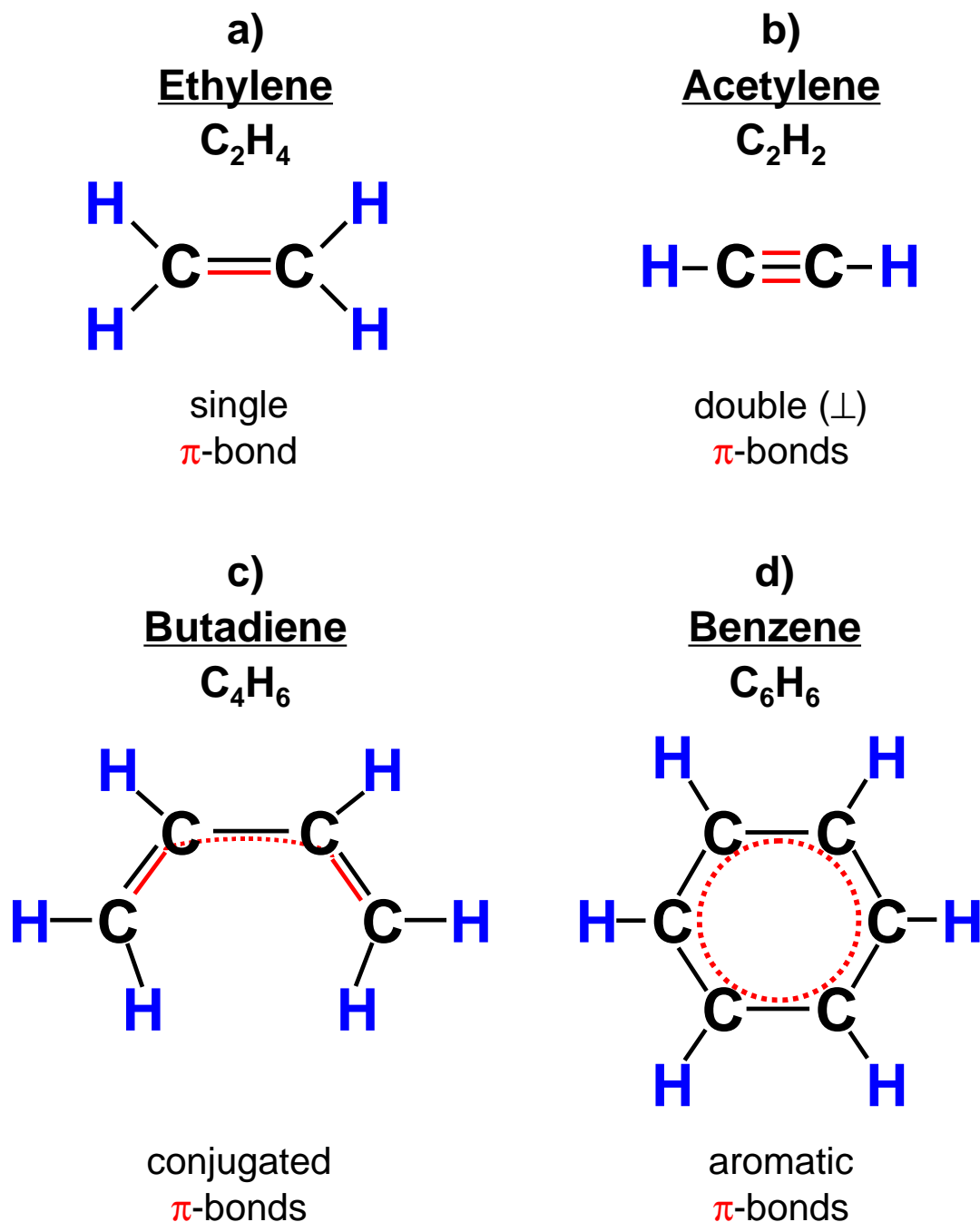
che Fortschritte erzielt worden sind [8, 9], so daß die Anwendungen von Heterostrukturen nicht mehr ausschließlich den GaAs basierten Systemen vorbehalten sind.

Die reinen Oberflächen können im Herstellungsprozeß der Bauelemente durch die Adsorption von Atomen oder Molekülen in gezielter Weise modifiziert werden. Von besonderer Bedeutung sind hierbei organische Moleküle, insbesondere Kohlenwasserstoffe. Lange Zeit wurde z.B. die Wechselwirkung von organischen Molekülen mit der Si(100) Oberfläche hinsichtlich der Herstellungsmöglichkeiten von Siliziumkarbid (SiC) [6] untersucht, welches die günstigen Eigenschaften des GaAs wie eine hohe Elektronenbeweglichkeit [2] und Strahlungsresistenz [10] mit der mechanischen Stabilität und guten Wärmeleitfähigkeit [5] des Siliziums kombiniert und daher ein vielversprechender Halbleiter für Hochgeschwindigkeitsanwendungen ist [6]. Inzwischen hat sich das Anwendungsgebiet organischer Materialien auf Halbleiteroberflächen erweitert, da sie zunehmend eine wichtige Rolle in Gebieten der Biotechnologie und der molekularen Elektronik spielen [11] und alternative Möglichkeiten in der Herstellung von Bildschirmen (TFT-Displays) [12] und Speichermedien [13] bieten, sowie erstmalig die Fertigung flexibler Displays ermöglichen [14].

Für die Wechselwirkung organischer Moleküle mit den Halbleiteroberflächen ist sowohl die geometrische und elektronische Struktur der Oberfläche, als auch die der Moleküle selbst wichtig. Im Unterschied zu Metalloberflächen gibt es bei Halbleitern gerichtete (kovalente) Bindungen, insbesondere liegen bei Silizium und Germanium durch die vier Valenzelektronen Bindungen bevorzugt in der Tetraederkonfiguration ( $sp^3$ -Hybridisierung) [15] vor. Neben den Bindungswinkeln sind auch bestimmte Bindungslängen zwischen benachbarten Atomen bevorzugt (siehe Kapitel 3). In gleicher Weise gibt es bei den zu adsorbierenden Kohlenwasserstoffen günstige Bindungslängen und Winkel. Daher kommt es bei der Adsorption von Molekülen auf diesen Halbleiteroberflächen zu einem Wechselspiel zwischen der Optimierung der Bindungsgeometrie und der Minimierung von Oberflächenverspannungen aufgrund von Abweichungen von der Tetraederkonfiguration. Besonders reaktiv sind hierbei ungesättigte Moleküle mit einer oder mehrerer  $\pi$ -Bindungen, da sie leicht Elektronen für die Ausbildung chemischer Bindungen zur Verfügung stellen können. Darüberhinaus verbleiben bei mehrfach ungesättigten Molekülen nach der Adsorption eventuell noch ungesättigte Bindungen, so daß diese Moleküle weiterhin reaktiv sind und somit prinzipiell die Möglichkeit besteht, das Wachstum organischer Schichten moleküllagenweise zu kontrollieren und gewünschte geometrische bzw. elektronische Eigenschaften maßzuschneidern.

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ( $C_xH_y$ ) mit den Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberflächen untersucht, um die fundamentalen Eigenschaften der Adsorption, Desorption und der elektronischen Struktur zu verstehen. Bewußt wurden ungesättigte Kohlenwasserstoffe gewählt, welche mit ihren verschiedenartigen  $\pi$ -Elektronensystemen unterschiedliche funktionelle Eigenschaften besitzen, wie im Folgenden erläutert wird. In Abbildung 1 (a) ist das planare Ethylenmolekül ( $C_2H_4$ ) skizziert, welches zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung besitzt. Hierbei wird die Doppelbindung durch eine  $\sigma$ -Bindung, d.h. die beteiligten Orbitale überlappen entlang der C-C Bindungsachse, und eine  $\pi$ -Bindung gebildet, bei der die beteiligten Orbitale oberhalb und unterhalb der C-C Bindungsachse überlappen. Diese  $\pi$ -Bindung ist an der Adsorption auf den





**Abbildung 1:** Schematische Skizze verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen  $\pi$ -Elektronensystemen (Erläuterungen siehe Text).

(100) Halbleiteroberflächen beteiligt (siehe Kapitel 4), so daß das Molekül nach der Adsorption gesättigt ist. Acetylen ( $C_2H_2$ ) (Abbildung 1 (b)) ist ein lineares Molekül und besitzt in der Gasphase zwei zueinander senkrecht stehende  $\pi$ -Bindungen; es stellt somit den einfachsten mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoff dar. Wie Acetylen besitzt Butadien ( $C_4H_6$ ) (Abbildung 1 (c)) zwei  $\pi$ -Bindungen, die allerdings nicht senkrecht zueinander stehen, sondern in einer Ebene liegen. Aufgrund ihres geringen räumlichen Abstands können sie zudem miteinander wechselwirken (gestrichelte Linie in Abbildung 1 (c)). Derartige  $\pi$ -Bindungssysteme bezeichnet man als konjugiert. Beim Benzol ( $C_6H_6$ ) (Abbildung 1 (d)) handelt es sich um einen

aromatischen Kohlenwasserstoff mit einer planaren Ringstruktur und drei miteinander wechselwirkenden  $\pi$ -Bindungen. Während die  $\pi$ -Elektronen beim Butadien nur teilweise delokalisiert sind, da sie sich trotz ihrer Wechselwirkung hauptsächlich zwischen den beiden äußeren Kohlenstoffpaaren befinden, besitzt Benzol ein *vollständig delokalisiertes* Elektronensystem, d.h. alle  $\pi$ -Elektronen sind gleichmäßig über den gesamten Kohlenstoffring verteilt (In Abbildung 1 (d) durch den gestrichelten Ring gekennzeichnet.). Die  $\pi$ -Systeme der untersuchten Kohlenwasserstoffe variieren also in definierter Weise von einfach ungesättigt, lokalisiert, zu mehrfach ungesättigt, vollkommen delokalisiert und können als Modellsysteme verstanden werden, die die Wechselwirkung von verschiedenen  $\pi$ -Systemen mit den (100) Halbleiteroberflächen charakterisieren.

Zusätzlich zum Vergleich der verschiedenen Kohlenwasserstoffe wurde in dieser Arbeit das Substrat in gezielter Weise variiert. Die Si(100) und Ge(100) Oberflächen besitzen aufgrund der Rekonstruktion in der obersten Atomlage sogenannte Dimere. In einfacher Näherung befindet sich zwischen den beiden Atomen des Dimers ebenfalls eine Doppelbindung, so daß diese Oberflächen ihrerseits wiederum ein  $\pi$ -System darstellen und aufgrund ihrer besonderen Reaktionseigenschaften auch als "dienophil" bezeichnet werden (siehe Kapitel 6). Trotz dieser Ähnlichkeit der beiden Oberflächen ist der Atomabstand im Germanium-Festkörper um ca. 4% größer als im Silizium-Festkörper (entsprechendes gilt für die Einheitszelle der Oberfläche), und die Dimerlänge ist auf der Ge(100) Oberfläche um ca. 14% größer als auf Si(100). Ebenso sind die elektronischen Zustände auf der Ge(100) Oberfläche modifiziert, so daß im Vergleich von Si(100) und Ge(100) trotz ähnlicher Rekonstruktion der Oberfläche die Geometrie und die elektronische Struktur verschieden sind. Die Ge/Si(100) Oberfläche, bei der im Vergleich zu Si(100) idealerweise die beiden Atome des Dimers durch Germanium ersetzt sind, nimmt hierbei eine Mittelstellung ein. Kombiniert man nun die Variation der organischen Moleküle mit den verschiedenen (100) Oberflächen, dann läßt sich nicht nur das unterschiedliche Verhalten der einzelnen  $\pi$ -Systeme untersuchen, sondern man kann zusätzlich den geometrischen und elektronischen Einfluß der Oberflächen analysieren. Das Verständnis dieser Effekte ermöglicht es unter bestimmten Bedingungen organische Schichten maßzuschneidern und elektronische Eigenschaften gezielt zu beeinflussen.

Zunächst wird in dieser Arbeit eine kurze theoretische Einführung in die verwendeten Meßmethoden (Kapitel 1) und die experimentellen Aufbauten (Kapitel 2) gegeben. In Kapitel 3 werden die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Si(100), Ge(100) und Ge/Si(100) Oberflächen erläutert. Die Kapitel 4 bis 7 präsentieren dann die experimentellen Ergebnisse der untersuchten Kohlenwasserstoffe ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_4H_6$  und  $C_6H_6$ ) zur Adsorption, Desorption und elektronischen Struktur im Bereich der Valenzelektronen und deren Interpretation. Den Untersuchungen mittels Rumpfelektronenspektroskopie ist allen Adsorbaten gemeinsam Kapitel 8 gewidmet. Zum Schluß erfolgt in Kapitel 9 eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

# Kapitel 1

## Physikalische Grundlagen

Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden im wesentlichen durch vier verschiedene Untersuchungsmethoden gewonnen. Hierbei handelt es sich um die Thermische Desorptionsspektroskopie (**TDS: Thermal Desorption Spectroscopy**), die Beugung von Elektronen mit niedriger kinetischer Energie (**LEED: Low Energy Electron Diffraction**), die winkelaufgelöste Photoemission im Energiebereich der Valenzelektronen (**ARUPS: Angle Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy**) und die Rumpfelektronenspektroskopie (**XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy**). Die folgenden Abschnitte erläutern die wesentlichen Grundlagen dieser Methoden, wobei eine vollständige theoretische Abhandlung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, so daß hierfür auf entsprechende Lehrbücher verwiesen wird [16, 17, 18, 19].

### 1.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Unter Desorption versteht man im allgemeinen den inversen Prozeß zur Adsorption, bei der sich Atome oder Moleküle aus der Gasphase auf einer Oberfläche “anlagern”, d.h. adsorbieren. Lösen sich diese Teilchen wieder von der Oberfläche ab und gelangen somit wieder in die Gasphase, dann spricht man von Desorption. Desorption kann prinzipiell verschiedene Ursachen haben; im Falle der thermischen Desorptionsspektroskopie ist die Ursache durch die Erhöhung der Proben temperatur gegeben. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde die Probe, deren Oberfläche zuvor bei einer bestimmten Temperatur mit einer definierten Menge von Adsorbateilchen bedeckt worden war, mit einer konstanten Heizrate  $\beta=dT/dt$  auf eine Endtemperatur geheizt, wobei währenddessen der Partialdruck der desorbierenden Teilchen mit einem Quadrupolmassenspektrometer [16] gemessen wurde. In den TD-Spektren ist in der Regel die Desorptionsrate ( $R_{des}$ = Anzahl der desorbierenden Teilchen pro Zeiteinheit,  $dN_{des}/dt$ ) als Funktion der Proben temperatur (T) dargestellt. Stellt man die Teilchenbilanz der adsorbierenden und desorbierenden Teilchen auf, so ergibt sich unter Verwendung der idealen Gasgleichung und der Änderung der Teilchenzahl aufgrund der Pumpen des Vakuumsystems nach Ref. [16, 17]:

$$N^{des} \propto \int_{t_0}^{t_1} p(t)dt \propto \int_{t_0}^{t_1} \frac{dN^{des}}{dt} dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_1} R_{des} dT \quad (1.1.1)$$

Aus der Integration der TD-Spektren erhält man also die Menge der desorbierenden Teilchen und damit auch die Menge der vor dem Experiment adsorbierten Teilchen. Desweiteren ist aus Gleichung 1.1.1 ersichtlich, daß zwei TD-Spektren, die mit zwei verschiedenen Heizraten  $\beta$  aufgenommen wurden, durch Skalierung mit der Heizrate verglichen werden können.

Die tatsächliche Menge der desorbierenden Teilchen wird häufig nicht benötigt, sondern es ist üblich diese Menge in Monolagen auszudrücken. Unter einer Monolage versteht man i.a. die Anzahl von Atomen oder Molekülen, die pro Oberflächenatom adsorbiert sind. Eine andere Definition der Monolage, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist die Angabe in Molekülen pro Einheitszelle, d.h. eine komplette Monolage ist in diesem Fall bei einem Molekül pro Einheitszelle der Oberfläche gegeben.

Die Desorptionsrate, also die Änderung der Bedeckung ( $\Theta$ ) mit der Zeit, wird durch die Polanyi-Wigner oder auch Arrhenius-Gleichung beschrieben [20, 21, 22]. Sie lautet:

$$R_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu_0^{(m)} \Theta^m \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.1.2)$$

In Gleichung 1.1.2 bedeuten  $E_a$  die Aktivierungsenergie (i.a. bedeckungsabhängig) für die Desorption,  $\nu_0^{(m)}$  der Vorfaktor (i.a. temperaturabhängig) und  $\Theta^m$  die Bedeckung, wobei  $m$  die sogenannte Desorptionsordnung bezeichnet. Bei den meisten TDS-Messungen in dieser Arbeit läßt sich keine eindeutige Desorptionsordnung festlegen, da sie sich entweder verändert, wenn man TD-Spektren unterschiedlicher Anfangsbedeckung vergleicht, bzw. durch zusätzliche Effekte wie laterale Wechselwirkungen von Teilchen oder Dissoziation von Molekülen physikalisch nicht sinnvoll ist. Daher wird auf sie hier nicht näher eingegangen (siehe [23, 24, 25]).

Näherungsweise kann man die Bedeckung als konstant ansehen, wenn auf einer Oberfläche nur wenige Teilchen (<5% Bedeckungsänderung) desorbiert sind [26, 27]. Dies ermöglicht aus Gleichung 1.1.2 durch logarithmieren und einsetzen von  $m=0$  die Aktivierungsenergie  $E_a$  und den Vorfaktor  $\nu_0$  zu bestimmen. Die Gleichung lautet dann:

$$\ln(R_{des}) = \ln(\nu_0) - \frac{E_a}{kT} \quad (1.1.3)$$

Trägt man also den Logarithmus der Desorptionsrate als Funktion von  $(1/T)$  auf, so erhält man aus der Steigung einer Regressionsgeraden an der ansteigenden Flanke des Spektrums die Aktivierungsenergie  $E_a$  und aus dem Achsenabschnitt den Vorfaktor  $\nu_0$ . Diese Auswertemethode wird als Anstiegsflankenanalyse bezeichnet [27].

Wie bereits zu Anfang erwähnt ist Desorption der inverse Prozeß zur Adsorption. Daher ist es möglich, aus den TDS-Daten Informationen über den Haftfaktor zu gewinnen. Unter dem Haftfaktor versteht man die Wahrscheinlichkeit, daß ein auf der Oberfläche auftreffendes Teilchen tatsächlich adsorbiert wird, d.h. der Haftfaktor ( $S$ ) bewegt sich zwischen 0 und 1. Im allgemeinen hängt der Haftfaktor von sehr vielen Größen ab. Am offensichtlichsten ist die Bedeckungsabhängigkeit, denn die Haftwahrscheinlichkeit ist umso geringer, je mehr freie Plätze der Oberfläche schon belegt sind, so daß ganz allgemein eine Abnahme des Haftfaktors mit steigender Bedeckung zu erwarten ist. In vielen Fällen existiert desweiteren ein Aktivierungsbarriere, die zur Chemisorption überwunden werden muß, so daß der Haftfaktor zusätzlich einen Boltzmann-Term  $\exp(-E_{bar}/kT)$  enthält. Schließlich spielen für die Haftwahrscheinlichkeit auch noch Punkte wie sterische Orientierung der ankommenden Moleküle, Energieübertrag auf die

Oberfläche und die Beweglichkeit auf der Oberfläche eine Rolle, um nur die wichtigsten zu nennen. Diese komplexen Zusammenhänge können nur in verschiedenen Experimenten geklärt werden oder müssen in theoretischen Arbeiten untersucht werden. Den relativen Verlauf des Haftfaktors als Funktion der Bedeckung bei einer bestimmten Adsorptionstemperatur kann man jedoch bestimmen, indem man die Bedeckung (ermittelt aus den Integralen der TD-Spektren) als Funktion der verwendeten Exposition aufträgt. Die Steigung dieser Kurve spiegelt dann den Verlauf des Haftfaktors wieder.

## 1.2 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Bei der Beugung langsamer Elektronen, d.h. mit niedriger kinetischer Energie, werden Elektronen auf eine Kristalloberfläche geschossen, wobei dann die elastisch rückgestreuten Elektronen auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden. Aufgrund der periodischen Anordnung der Atome im Einkristall, bzw. im Falle von wohlgeordneten Adsorbatatomen auf der Oberfläche verursachen die rückgestreuten Elektronen ein Beugungsmuster auf dem Leuchtschirm, das zur Auswertung herangezogen wird. LEED ist eine relativ oberflächenempfindliche Methode, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei typischen kinetischen Energien von 30-400 eV nur wenige Å bzw. Atomlagen beträgt [16]. Elektronen, die im Festkörper Energie verlieren, tragen nicht zum Beugungssignal der elastisch gestreuten Elektronen bei (Verlust der Kohärenz), sondern erhöhen gegebenenfalls lediglich die Hintergrundintensität auf dem Leuchtschirm. Der Wirkungsquerschnitt für elastische Rückstreuung ist für Elektronen mit niedriger kinetischer Energie sehr hoch, so daß nacheinander folgende Atomlagen immer weniger zum Streusignal beitragen [19]. Neben der Oberflächensensitivität haben die verwendeten Elektronenenergien noch den Vorteil, daß bei niedrigen kinetischen Energien die Wellenlänge der Elektronen in etwa im Bereich typischer Kristallgitterkonstanten liegt. Mittels der de Broglie Beziehung erhält man als Abschätzung für die Wellenlänge  $\lambda$  [Å] unter Einbeziehung der kinetischen Energie  $E_{kin}$  [eV] der Elektronen:

$$\lambda [\text{Å}] \approx \sqrt{\frac{150}{E_{kin} [\text{eV}]}} \quad (1.2.4)$$

Für eine typische kinetische Energie von 100 eV erhält man also eine Wellenlänge von 1.2 Å. Im Rahmen der kinematischen Streutheorie [16], die nur Einfachstreuung berücksichtigt, kann eine Beugungsbedingung abgeleitet werden, die das Auftreten von Beugungsreflexen erklärt<sup>a</sup>. Aufgrund der gebrochenen Translationssymmetrie an der Oberfläche wird lediglich der Wellenvektor des Elektrons parallel zur Oberfläche erhalten, wobei sich im Falle eines beobachteten Beugungsreflexes folgender Zusammenhang zwischen dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  des einlaufenden Elektrons und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  des rückgestreuten Elektrons ergibt:

$$\Delta \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}'_{\parallel} = \mathbf{G} \quad (1.2.5)$$

---

<sup>a</sup>Um die Intensitäten der Beugungsreflexe zu berechnen, ist die Berücksichtigung von Mehrfachstreuung im Rahmen der dynamischen Streutheorie notwendig, die in dieser Arbeit keine Anwendung findet und daher hier nicht näher erläutert wird [16, 17, 18, 19].

Gleichung 1.2.5 besagt, daß ein Beugungsreflex im Prinzip dann beobachtet werden kann, wenn die Differenz der parallelen Komponente der Wellenvektoren von ein- und auslaufendem Elektron einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  entspricht. Eine geometrische Deutung dieser Beugungsbedingung wird oft durch eine ‘‘Ewald-Konstruktion’’ dargestellt (siehe z.B. Ref. [16, 18]). Im Experiment in dieser Arbeit sind die Elektronen senkrecht auf die Oberfläche eingeschossen worden, so daß  $\mathbf{k}_{\parallel}=0$  ist und  $\Delta\mathbf{k}_{\parallel}$  allein von  $\mathbf{k}'_{\parallel}$  des auslaufenden Elektrons bestimmt wird. Durch die Variation der kinetischen Energie  $E_{kin}$  und damit des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  kann die Beugungsbedingung 1.2.5 für verschiedene reziproke Gittervektoren  $\mathbf{G}$  realisiert werden, so daß Reflexe unterschiedlicher Beugungsordnung auf dem Schirm beobachtet werden können.

Da bei der Beugung gemäß Gleichung 1.2.5 die Periodizität im  $\mathbf{k}$ -Raum ausgenutzt wird und ein fester Zusammenhang zwischen den Basisvektoren des reziproken und des realen Gitters besteht [17], lassen sich aus der Analyse des LEED-Bildes (= Abbild des reziproken Raums) Rückschlüsse auf die Periodizität im Realraum machen und Änderungen der Periodizität aufdecken. Desweiteren können aus den Abständen der Reflexe im LEED-Bild Abstände periodischer Strukturen der Oberfläche ermittelt werden.

## 1.3 Winkelaufgelöste Photoemission (ARUPS)

Unter Ausnutzung des Photoeffekts werden bei der winkelaufgelösten Photoemission (ARUPS) durch Einstrahlung von Licht Elektronen aus dem Valenzband eines Substrats oder den Valenzorbitalen eines adsorbierten Moleküls entfernt, wobei die kinetische Energie  $E_{kin}$  der emittierten Photoelektronen, sowie deren Intensität unter einem bestimmten Emissionswinkel (Raumwinkel) gemessen wird [28, 29]<sup>b</sup>.

### 1.3.1 Energie der Photoelektronen

Für die kinetische Energie eines Photoelektrons gilt die Energiebilanz:

$$E_{kin} = \hbar\omega - (E_f^{N-1} - E_i^N) \quad (1.3.6)$$

Hierbei ist  $\hbar\omega$  die Energie des einfallenden Photons,  $E_i^N$  die Energie des Systems im Grundzustand und  $E_f^{N-1}$  die Energie des Systems, nachdem ein Elektron entfernt wurde. Die Indizes  $i$  und  $f$  stehen für Anfangs- (initial) und Endzustand (final). Gleichung 1.3.6 macht deutlich, daß es sich bei der Photoemission strenggenommen nicht um eine Spektroskopie des Grundzustandes handelt, da das System durch die Messung ionisiert wird. Die Ionisierungsenergie  $E_{ion}$  ist dann gegeben durch:

$$E_{ion} = (E_f^{N-1} - E_i^N) = \hbar\omega - E_{kin} \approx E_b^{vac} \quad (1.3.7)$$

---

<sup>b</sup>Der Spin der Photoelektronen kann prinzipiell auch gemessen werden. Für die experimentellen Fragestellungen dieser Arbeit war dies jedoch nicht nötig und ist mit den verwendeten Apparaturen (Kapitel 2) auch nicht zu detektieren, so daß hier nicht darauf eingegangen wird. Zur Erläuterung von Spin-Effekten in der Photoemission sei auf Ref. [30] verwiesen.

Speziell im Bereich der Valenzelektronenspektroskopie wird häufig eine Näherung verwendet: Koopmans Theorem [31] sagt aus, daß sich die Konfiguration der nach der Emission verbleibenden (N-1) Elektronen nicht ändert, bzw. diese Änderung keinen Einfluß auf das emittierte Photoelektron nimmt. Diese Näherung wird auch als “frozen orbital approximation” bezeichnet und entspricht einer Einteilchennäherung. In diesem Sinne entspricht dann die Ionisierungsenergie in Gleichung 1.3.7 der Bindungsenergie eines Elektrons in einem bestimmten Orbital bezüglich des Vakuumniveaus. Es ist in der Festkörperphysik üblich Bindungsenergien bezüglich des Fermi-niveaus anzugeben, so daß Gleichung 1.3.7 noch durch die Austrittsarbeit  $\Phi$  modifiziert werden muß.

$$E_b = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi \quad (1.3.8)$$

Es ist also auf diese Weise möglich Bindungsenergien von Orbitalen zu bestimmen, obgleich Abschirm- und Korrelationseffekte aufgrund der anderen Elektronen diese Energien modifizieren können. Auf diesen Punkt wird noch in Abschnitt 1.4 und Kapitel 8 über Rumpfelektronenspektroskopie eingegangen, da im Fall der Entfernung eines Rumpfelektrons stärkere Abschirmeffekte auftreten können, sowie weitere Mehrteilcheneffekte. Dennoch ist es möglich durch den Vergleich der ermittelten Bindungsenergien mit denen der Gasphase Aussagen über die Änderungen aufgrund der Adsorption zu machen, wobei insbesondere die Orbitale, die für die Bindung zum Substrat verantwortlich sind, häufig differentielle Verschiebungen zeigen. Unabhängig von der Photonenenergie wird für Oberflächenzustände immer dieselbe Bindungsenergie ermittelt.

### 1.3.2 Bestimmung von Bandstrukturen

Detektiert man die Photoemissionsintensität bei verschiedenen Emissionswinkeln, so kann in manchen Fällen eine Abhängigkeit der Bindungsenergie bzw. kinetischen Energie vom Emissionswinkel  $\Theta$  auftreten. Dies läßt sich wie folgt deuten. Für die Dispersion der kinetischen Energie eines freien Elektrons mit dem Wellenvektor gilt die parabolische Beziehung:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \mathbf{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (\mathbf{k}_\perp + \mathbf{k}_\parallel)^2 \quad (1.3.9)$$

Wie bereits im vorigen Abschnitt ist eine Zerlegung des Wellenvektors in eine senkrechte und eine parallele Komponente bezüglich der Oberfläche möglich. Wegen der fehlenden Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche wird nur die parallele Komponente erhalten ( $\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{k}_\parallel^{\text{vac}}$ ) [16]<sup>c</sup>. Obwohl  $\mathbf{k}_\perp$  beim Durchgang durch die Oberfläche nicht erhalten ist, ist sein Wert *im Vakuum* aufgrund der Energieerhaltung nach Gleichung 1.3.9 festgelegt. Die Dispersionsbeziehung für  $k_\parallel$  erhält man dann, wenn man in Gleichung 1.3.9 nur diesen Anteil berücksichtigt, wobei aufgrund einer einfachen geometrischen Zerlegung gilt:

$$\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{k} \cdot \sin \Theta \quad (1.3.10)$$

---

<sup>c</sup>Exakt ist die parallele Komponente nur bis auf reziproke Gittervektoren  $\mathbf{G}_\parallel$  (Adsorbat und/oder Substrat) erhalten.

Nach Umformung erhält man:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot E_{kin}} \cdot \sin \Theta \quad (1.3.11)$$

Gleichung 1.3.11 besagt, daß die Dispersion eines Orbitals, d.h. die Bandstruktur, durch die Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen und ihrer Emissionswinkel festgelegt ist. Ein Beispiel für eine Bandstruktur findet sich in dieser Arbeit in Kapitel 4 über  $C_2H_4$  auf Si(100), Ge(100) und Ge/Si(100)<sup>d</sup>. Meßtechnisch wird die Richtung von  $\mathbf{k}_{\parallel}$  durch Drehen der Probe senkrecht zur Detektionsebene des Detektors (siehe Abschnitt 2.1.2) variiert, so daß prinzipiell in jeder beliebigen Richtung in der Oberflächenbrillouinzone gemessen werden kann. Üblicherweise beschränkt man sich jedoch darauf entlang der Hochsymmetrierichtungen zu messen, die durch die Oberflächeneinheitszelle gegeben sind. Desweiteren ist erwähnenswert, daß durch Messen bei senkrechtem Elektronenausfall (hier gilt  $\mathbf{k}_{\parallel}=0$ , was dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der Oberflächenbrillouinzone entspricht) und verschiedenen Photonenenergien zwischen zweidimensionalen Bändern der Oberfläche und dreidimensionalen des Festkörpers unterschieden werden kann, da bei einem Oberflächenband immer der  $\bar{\Gamma}$ -Punkt detektiert wird, während bei einem Volumenband die Bindungsenergie mit der Photonenenergie variiert, da  $E_b(k)$  in diesem Fall auch von  $\mathbf{k}_{\perp}$  abhängt.

### 1.3.3 Photoemissionsprozeß und Übergangsmatrixelement

Neben der Bestimmung von Bindungsenergien und Bandstrukturen bietet die winkelaufgelöste Photoemission unter Verwendung von linear polarisiertem Licht, wie es bei Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung steht, die Möglichkeit Adsorptionssymmetrien zu bestimmen, d.h. welche Symmetrie ein adsorbiertes Molekül bezüglich der Symmetrie der Oberfläche besitzt. Für diese Analyse ist es notwendig, sich den Photoemissionsprozeß [30, 33, 34] etwas genauer anzusehen, um Aussagen über die Emissionsintensität treffen zu können. Generell gibt es zwei Modelle den Photoemissionsprozeß zu betrachten. Im 3-Stufen Modell wird im ersten Schritt ein Elektron vom Anfangszustand  $\Psi_i$  in den Endzustand  $\Psi_f$  angeregt. Danach erfolgt im zweiten Schritt die Wanderung des Elektrons durch den Kristall an die Oberfläche und schließlich im dritten Schritt der Austritt des Elektrons aus der Oberfläche in das Vakuum mit anschließender Detektion. Obwohl dieses Modell recht anschaulich ist, birgt es die Schwierigkeit, daß die drei Schritte prinzipiell nicht unabhängig voneinander sind. Theoretische Beschreibungen des Photoemissionsprozesses verwenden daher meistens ein 1-Stufen Modell, wobei ein Elektron aus einem Anfangszustand  $\Psi_i$  im Festkörper direkt in den Endzustand  $\Psi_f$  zur Detektion im Detektor überführt wird, wobei  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  hier zunächst Mehrteilchenwellenfunktionen darstellen und daher den Übergang von einem neutralen Grundzustand in einen ionischen Endzustand beschreiben. Dieser Übergang wird im allgemeinen im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie [35] behandelt, wobei die Störung durch die elektromagnetische Welle gegeben ist und die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs-  $\Psi_i$  in den Endzustand  $\Psi_f$  durch Fermi's Goldene Regel [35] beschrieben wird:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.3.12)$$

<sup>d</sup>Allgemeine Eigenschaften von Bandstrukturen sind übersichtlich in Ref. [32] beschrieben.



Hierbei beschreibt der Störoperator  $H'$  die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld. Er lautet gemäß Ref. [35]:

$$H' = \frac{e}{2mc} \cdot (\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A}) - e\Phi + \frac{e^2}{2mc^2} \cdot |\mathbf{A}|^2 \quad (1.3.13)$$

In Gleichung 1.3.13 beschreibt  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  den Impulsoperator,  $\mathbf{A}$  das Vektor- und  $\Phi$  das Skalarpotential. Um zu einem einfacher zu interpretierenden Ausdruck zu gelangen, ist es üblich Gleichung 1.3.13 durch einige Umformungen bzw. Näherungen zu modifizieren.

Durch die Wahl einer geeigneten Eichtransformation kann  $\Phi=0$  gewählt werden, so daß dieser Term wegfällt [29]. Desweiteren stellt der letzte Term in Gleichung 1.3.13  $\propto |\mathbf{A}|^2$  einen Term höherer Ordnung dar und wird gegenüber den anderen Termen vernachlässigt [31]. Die im UPS-Bereich verwendeten Wellenlängen sind bei typischen Energien von 25-100 eV groß. Man kann abschätzen:

$$\lambda[\text{\AA}] \approx \frac{12420}{E[\text{eV}]} \quad (1.3.14)$$

Demnach ergibt sich aus Gleichung 1.3.14 für 50 eV Photonenenergie eine Wellenlänge von ca. 250 Å. Da die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, welche durch das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  beschrieben wird, wesentlich größer ist als die typischen Gitterkonstanten im Kristall von ca. 4 Å bzw. größer als die Ausdehnung eines Orbitals, wird das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  als räumlich konstant angesehen und in Gleichung 1.3.13 durch  $A_0$  ersetzt. Diese Näherung wird auch als "Dipolnäherung" bezeichnet. Hieraus folgt unmittelbar  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , so daß der zweite Term in Gleichung 1.3.13  $\mathbf{p}\mathbf{A}$  wegfällt. Es ist zu bemerken, daß die Näherung  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  an Oberflächen ungenau sein kann, da sich das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  an der Oberfläche sprunghaft ändern kann und damit die räumliche Konstanz verletzt wäre [29]. Bei den Wellenfunktionen  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  in Gleichung 1.3.12 handelt es sich um Vielteilchenwellenfunktionen, d.h. sie beschreiben alle Elektronen des betrachteten Systems. Da die Vielteilchenwellenfunktionen in der Regel unbekannt sind, werden sie in einfacher Näherung durch die Einteilchenwellenfunktionen  $\psi_i$  und  $\psi_f$  ersetzt. Hierbei beschreibt  $\psi_i$  eine Einteilchenwellenfunktion und  $\psi_f$  die auslaufende Elektronenwelle. Die Konsequenzen dieser Näherung, die auch als "single particle picture" bezeichnet wird, sind weitreichend, da sämtliche Vielteilcheneffekte vernachlässigt werden. Jedes Orbital trägt mit genau einem Peak zum Spektrum bei, dessen Intensität durch das entsprechende Matrixelement gemäß Gleichung 1.3.12 bestimmt wird.

Unter Anwendung der obengenannten Näherungen ergibt sich aus den Gleichungen 1.3.12 und 1.3.13 für die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{if}$  der Ausdruck:

$$P_{if} \propto |A_0 \langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.3.15)$$

Mit Hilfe der Kommutatorrelation  $[\mathbf{H}, \mathbf{r}] = -\frac{i\hbar}{m}\mathbf{p}$  [35] läßt sich Gleichung 1.3.15 schließlich noch umformen zu:

$$P_{if} \propto |A_0 \langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.3.16)$$

Die Intensität der Photoemission, die man für ein bestimmtes Orbital beobachtet, könnte man nun im Prinzip aus Gleichung 1.3.16 berechnen. Dies ist schwierig, jedoch ist es für eine Analyse der Adsorptionssymmetrie eines Moleküls ausreichend, wenn man bestimmen kann,

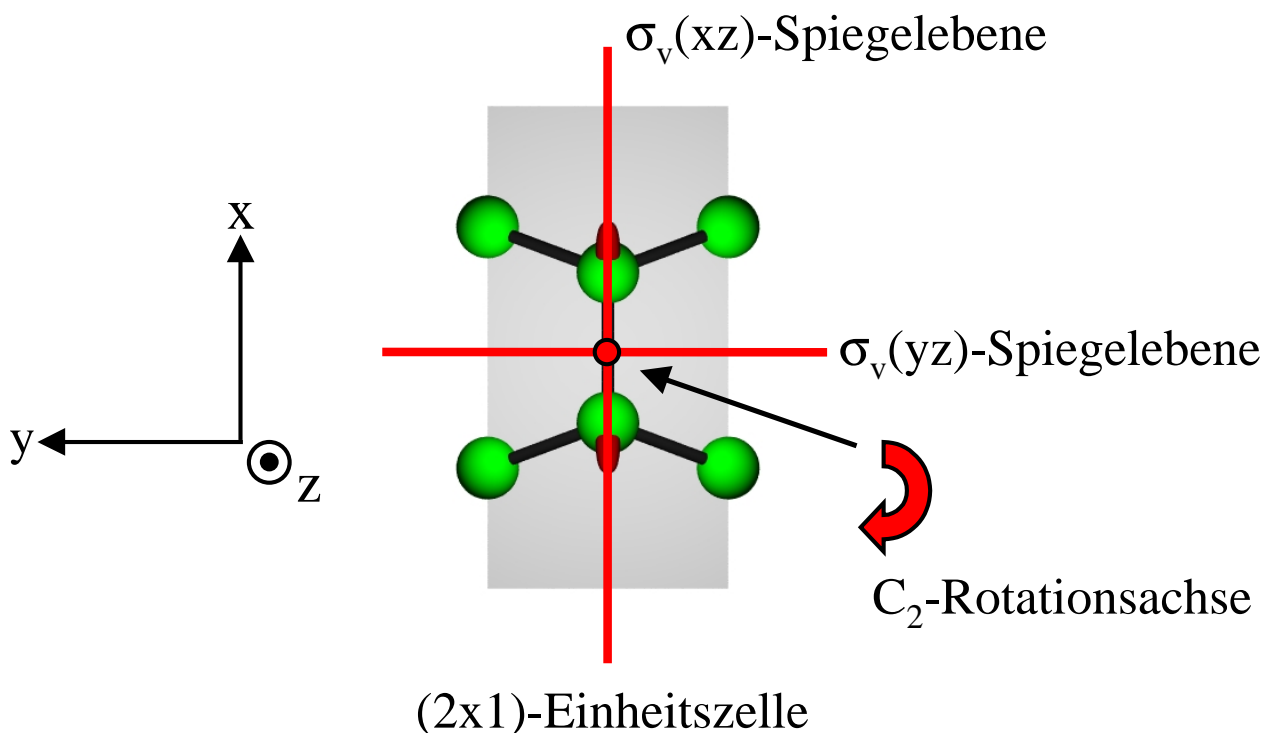
wann das Matrixelement  $M_{if} = \langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$  zu Null wird. Eine einfache Möglichkeit hierfür stellt die Anwendung der Gruppentheorie dar, die basierend auf der Symmetrie von Anfangs- und Endzustand, sowie der Lichtpolarisation Aussagen über das Verschwinden des Matrixelements in Gleichung 1.3.16 macht.

### 1.3.4 Gruppentheorie und Dipolauswahlregeln

Im Folgenden werden einige Begriffe der Gruppentheorie eingeführt, sowie die daraus ableitbaren Dipolauswahlregeln erläutert. Eine detaillierte und vollständige theoretische Abhandlung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, so daß hierfür auf die Fachliteratur verwiesen werden muß, z.B. [36, 37]. Moleküle, aber auch Oberflächen besitzen eine Symmetrie (z.B. Spiegelsymmetrie, Rotationssymmetrie), die auch die Symmetrie der zugehörigen Molekülorbitale bzw. deren Wellenfunktionen festlegt. Den Symmetrien lassen sich Symmetrieeoperationen zuordnen. Hierbei sind die in dieser Arbeit relevanten Operationen (andere nicht erwähnt) gegeben durch: Die Rotation um eine n-fache Rotationsachse mit einem Rotationswinkel von  $\frac{2\pi}{n}$ , welche mit  $C_n$  bezeichnet wird. Desweiteren wird eine Spiegelung an einer Ebene, die vertikal (Index: v) zu einer Drehachse ist, mit  $\sigma_v$  beschrieben. Die Identitätsoperation  $E$  ist generell möglich und entspricht einer Abbildung auf sich selbst.

Basierend auf ihrer Symmetrie lassen sich Moleküle und Oberflächen in eine Punktgruppe ein-

## $C_{2v}$ -Symmetrie: Si(100)/Ge(100)-(2x1)



**Abbildung 1.1:** Symmetrieelemente der reinen Si(100) bzw. Ge(100) Oberfläche mit  $C_{2v}$  Symmetrie am Beispiel einer  $(2 \times 1)$ -Einheitszelle (Details siehe Text).

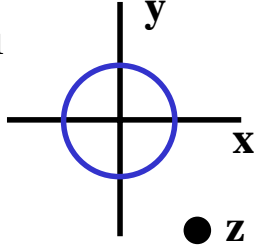



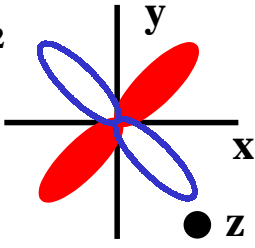



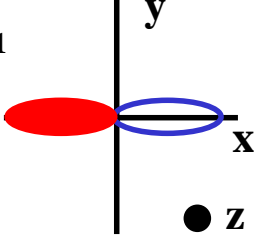



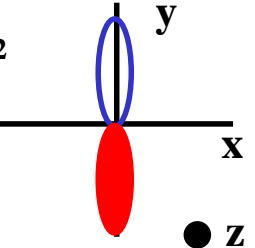



ordnen, die die maximale Anzahl von Symmetrieoperationen enthält, unter denen das Molekül oder die Oberfläche invariant ist. Dies läßt sich am Beispiel der reinen Si(100) oder Ge(100) Oberfläche veranschaulichen, die  $C_{2v}$  Symmetrie besitzt und der entsprechenden Punktgruppe zugeordnet wird. Hierzu betrachtet man Abbildung 1.1, welche die Symmetrieelemente einer  $(2 \times 1)$ -Einheitszelle der reinen Oberflächen deutlich macht. Durch eine Rotation um die z-Achse (=Oberflächennormale) mit einem Rotationswinkel von  $180^\circ$  ( $=\frac{2\pi}{2}$ ) kann die Einheitszelle in sich selbst überführt werden. D.h. die Oberfläche besitzt eine zweizählige Rotationssymmetrie, die mit  $C_2$  bezeichnet wird. Senkrecht zu dieser Rotationsachse gibt es zwei Spiegelebenen, unter denen die Oberfläche bei einer Spiegelung invariant liegt. Gemäß dem Koordinatensystem in Abbildung 1.1 handelt es sich hierbei um die xz- und yz-Ebene. Die Spiegelebenen werden daher mit  $\sigma_v(xz)$  und  $\sigma_v(yz)$  bezeichnet. Weitere Symmetrieoperationen, unter denen die Oberfläche invariant ist, außer der trivialen Identitätsabbildung, existieren nicht. Insbesondere existiert nie eine Spiegelebene parallel zur Oberfläche, ebenso auch keine parallele Rotationsachse. Die Punktgruppe, welche die Symmetrie der Oberfläche widerspiegelt und alle erwähnten Symmetrieoperationen enthält ist die  $C_{2v}$  Punktgruppe.

Wird ein Molekül auf einer Oberfläche adsorbiert, so kann die höchste mögliche Symmetrie des gesamten Adsorptionskomplexes die der reinen Oberfläche sein. Für die Adsorption auf der Si(100) oder Ge(100) Oberfläche ist dies also  $C_{2v}$  Symmetrie, wobei der  $C_{2v}$  Punktgruppe dann auch die Wellenfunktionen der Molekülorbitale des adsorbierten Moleküls angehören. Ist die Symmetrie des gesamten Adsorptionskomplexes niedriger als  $C_{2v}$ , z.B. bei Fehlen der Spiegelebenen  $C_2$  Symmetrie, so findet die entsprechende Punktgruppe Anwendung. Unter den gegebenen Symmetrieoperationen einer Punktgruppe verhalten sich die Molekülorbitale, die Eigenfunktionen der Symmetrieoperatoren sind, unter denen das Molekül invariant ist, entweder *symmetrisch* oder *antisymmetrisch*. Mathematisch geschrieben bedeutet dies für einen Symmetrieoperator S, der auf eine Eigenfunktion  $\psi$  wirkt:  $S\psi = \pm 1\psi$  (+1: symmetrisch, -1: antisymmetrisch). Der Eigenwert einer Symmetrieoperation S, also  $\pm 1$  wird als Charakter bezeichnet. Die Eigenfunktionen einer Symmetrieoperation, unter denen das Molekül invariant ist, werden als irreduzible Darstellungen bezeichnet. Symmetrieoperationen, irreduzible Darstellungen und Charaktere für eine bestimmte Punktgruppe werden in einer Charaktertafel zusammengestellt, wie sie in Tabelle 1.1 für die  $C_{2v}$  Punktgruppe dargestellt ist.

C <sub>2v</sub> -Punktgruppe					
irreduzible Darstellung	Symmetrieoperation				Polarisation
	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
<b>a<sub>1</sub></b>	+1	+1	+1	+1	A <sub>z</sub> , z
<b>a<sub>2</sub></b>	+1	+1	-1	-1	
<b>b<sub>1</sub></b>	+1	-1	+1	-1	A <sub>x</sub> , x
<b>b<sub>2</sub></b>	+1	-1	-1	+1	A <sub>y</sub> , y

**Tabelle 1.1:** Charaktertafel der  $C_{2v}$  Punktgruppe (Daten aus Ref. [38]). Die oberste Zeile zeigt die Symmetrieoperationen, die erste Spalte die irreduziblen Darstellungen. In der letzten Spalte ist dargestellt, welche Lichtpolarisation welcher irreduziblen Darstellung entspricht. Aus der Tabelle kann der Charakter einer Symmetrieoperation für eine irreduzible Darstellung abgelesen werden.

**Direkte Produkte bei  $C_{2v}$  Symmetrie**

$\Psi_i$	$\otimes$	$A$	$=$	$\Psi_f$
<p><math>a_1</math></p> 		<p><math>A_x \rightarrow</math></p> <p><math>A_y \uparrow</math></p> <p><math>A_z \bullet</math></p>		<p><math>b_1</math></p>  <p><math>b_2</math></p>  <p><math>a_1</math></p> 
<p><math>a_2</math></p> 		<p><math>A_x \rightarrow</math></p> <p><math>A_y \uparrow</math></p> <p><math>A_z \bullet</math></p>		<p><math>b_2</math></p>  <p><math>b_1</math></p>  <p><math>a_2</math></p> 
<p><math>b_1</math></p> 		<p><math>A_x \rightarrow</math></p> <p><math>A_y \uparrow</math></p> <p><math>A_z \bullet</math></p>		<p><math>a_1</math></p>  <p><math>a_2</math></p>  <p><math>b_1</math></p> 
<p><math>b_2</math></p> 		<p><math>A_x \rightarrow</math></p> <p><math>A_y \uparrow</math></p> <p><math>A_z \bullet</math></p>		<p><math>a_2</math></p>  <p><math>a_1</math></p>  <p><math>b_2</math></p> 

**Abbildung 1.2:** Direkte Produkte für  $C_{2v}$  Symmetrie für verschiedene Kombinationen von Anfangszuständen und linearer Lichtpolarisation. Die Anfangs- und Endzustände sind gemäß ihrer Symmetrieeigenschaften skizziert und die Lichtpolarisation ist als Pfeil (x,y-Polarisation) oder als Punkt (z-Polarisation) dargestellt.

Kommen wir nun zur eigentlichen Fragestellung zurück, wann das Matrixelement in Gleichung 1.3.16 von Null verschieden ist. Basierend auf Symmetrieüberlegungen zeigt die Grup-

pentheorie, daß die Symmetrie der Endzustände, die ein Matrixelement ungleich Null ergeben, durch das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen des Anfangszustandes  $\psi_i$  und der Lichtpolarisation  $\mathbf{A}$  bzw.  $\mathbf{E}$  gegeben ist:

$$\psi_i \otimes \mathbf{A} = \psi_f \quad (1.3.17)$$

Das direkte Produkt ist leicht mit Hilfe einer Charaktertafel durch Multiplikation der Charaktere einzelner Symmetrioperationen auszurechnen. Eine Auswertung der direkten Produkte für  $C_{2v}$  Symmetrie für alle möglichen Anfangszustände und linearen Lichtpolarisationen ist grafisch in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Anfangs- und Endzustände sind gemäß ihrer Symmetrieeigen-

Dipolauswahlregeln							
$C_{2v}$	$C_{2v}$						
		$E_x D_x$	$E_y D_y$	$E_x D_y$	$E_y D_x$	$E_z D_x$	$E_z D_y$
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}_1$	+	+	-	-	N	N
$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}_2$	-	-	+	+	-	-
$\mathbf{b}_1$	$\mathbf{b}_1$	N	-	N	-	+	-
$\mathbf{b}_2$	$\mathbf{b}_2$	-	N	-	N	-	+
$C_{2v}$	$C_{s,\sigma xz}$						
		$E_x D_x$	$E_y D_y$	$E_x D_y$	$E_y D_x$	$E_z D_x$	$E_z D_y$
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}'$	N	+	N	-	N	N
$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}''$	-	N	+	N	-	+
$\mathbf{b}_1$	$\mathbf{a}'$	N	+	N	-	N	N
$\mathbf{b}_2$	$\mathbf{a}''$	-	N	+	N	-	+
$C_{2v}$	$C_{s,\sigma yz}$						
		$E_x D_x$	$E_y D_y$	$E_x D_y$	$E_y D_x$	$E_z D_x$	$E_z D_y$
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}'$	+	N	-	N	N	N
$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}''$	N	-	N	+	+	-
$\mathbf{b}_1$	$\mathbf{a}''$	N	-	N	+	+	-
$\mathbf{b}_2$	$\mathbf{a}'$	+	N	-	N	N	N
$C_{2v}$	$C_2$						
		$E_x D_x$	$E_y D_y$	$E_x D_y$	$E_y D_x$	$E_z D_x$	$E_z D_y$
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}$	+	+	+	+	N	N
$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}$	+	+	+	+	N	N
$\mathbf{b}_1$	$\mathbf{b}$	N	N	N	N	+	+
$\mathbf{b}_2$	$\mathbf{b}$	N	N	N	N	+	+

**Tabelle 1.2:** Dipolauswahlregeln für  $C_{2v}$ ,  $C_{s,\sigma xz}$ ,  $C_{s,\sigma yz}$  und  $C_2$  Symmetrie. Die erste Spalte enthält die irreduziblen Darstellungen der  $C_{2v}$  Symmetrie, die zweite Spalte die korrespondierenden Darstellungen bei reduzierter Symmetrie. In den folgenden Spalten sind die Auswahlregeln für Emission aus Zuständen unterschiedlicher Symmetrie (2. Spalte), bezüglich der möglichen experimentellen Meßgeometrien (siehe Abschnitt 2.1.2) angegeben. Hierbei bedeutet ein N: Emission in alle Richtungen, inklusive Normalemission erlaubt, +: Emission in alle Richtungen, aber nicht Normalemission erlaubt, -: Emission ist verboten.

schaften skizziert und die Lichtpolarisation ist als Pfeil dargestellt, bzw. als Punkt, falls der **A**-Vektor, welcher in der Richtung auch dem **E**-Vektor des elektrischen Feldes entspricht, in die Zeichenebene zeigt. Beispielsweise zeigt Abbildung 1.2, daß für einen totalsymmetrischen Anfangszustand ( $a_1$  bei  $C_{2v}$ ) und Wahl der Polarisation parallel zur Oberfläche in x-Richtung ( $b_1$ -artige Polarisation) ein  $b_1$ -artiger Endzustand resultiert, der eine yz-Knotenebene besitzt und somit bei Detektion in dieser Ebene nicht nachgewiesen werden kann. Generell macht Abbildung 1.2 deutlich, daß Emission prinzipiell nur dann beobachtet werden kann, wenn die Detektionsebene nicht mit einer Knotenebene des Endzustandes zusammenfällt. Desweiteren fällt auf, daß Normalemission, d.h. in z-Richtung, nur bei totalsymmetrischen Endzuständen beobachtet werden kann. Es ist zu beachten, daß trotz geeigneter Wahl der Lichtpolarisation und der Detektionsebene ein Zustand nicht unbedingt detektiert wird, da der Wirkungsquerschnitt für die Photoemission Null sein kann. Dieses Problem läßt sich durch Variation der Photonenenergien und der experimentellen Geometrien meist umgehen. Die Auswertung aller direkten Produkte für eine bestimmte Adsorptionssymmetrie erlaubt Regeln anzugeben, unter welchen experimentellen Bedingungen die Emission eines Zustandes verboten oder möglich ist. Diese Regeln werden als Dipolauswahlregeln bezeichnet. Da in dieser Arbeit die  $C_{2v}$  Symmetrie die höchstmögliche Adsorptionssymmetrie darstellt, welche jedoch auch reduziert sein kann, sind die zur Symmetrieanalyse der ARUP-Spektren notwendigen Dipolauswahlregeln in Tabelle 1.2 übersichtlich dargestellt. Erläuterungen zur Nomenklatur sind unterhalb der Tabelle angegeben. Mit Hilfe dieser Auswahlregeln ist es also auf einfache Weise möglich zu beurteilen, ob bei einer bestimmten Orbitalsymmetrie Emission bei einer gegebenen experimentellen Meßgeometrie beobachtet werden darf. Hierdurch kann die Symmetrie des Adsorptionskomplexes bestimmt werden.

## 1.4 Rumpfelektronenspektroskopie (XPS)

Der Unterschied zwischen Rumpfelektronenspektroskopie und Valenzelektronenspektroskopie besteht darin, daß bei XPS ein Elektron aus einer *inneren* Schale durch Photoemission entfernt wird, wobei die Erläuterungen des letzten Abschnitts 1.3 prinzipiell auch für die Rumpfelektronenspektroskopie gelten. Allerdings spielen bei XPS in verstärktem Maße weitere Effekte, teilweise Vielteilcheneffekte, eine Rolle, die einen wesentlichen Einfluß auf die beobachtete Bindungsenergie haben können bzw. Ursache für Bindungsenergieverschiebungen sind.

### 1.4.1 Energien bei XPS-Messungen

Die Energiebilanz

$$E_{ion} = (E_f^{N-1} - E_i^N) \quad (1.4.18)$$

beschreibt die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand und die daraus resultierende Bindungsenergie in exakter Weise. Im vorigen Abschnitt wurde an dieser Stelle die "frozen orbital approximation" eingeführt, die besagte, daß die (N-1) Elektronen keine Reaktion auf die Entfernung des Photoelektrons zeigen. Ist diese Einteilchennäherung gerechtfertigt, so lassen

sich die Orbital- bzw. Bindungsenergien z.B. durch Hartree-Fock (HF) Rechnungen bezüglich des Grundzustandes [34] ermitteln, d.h. es gilt:

$$E'_{ion} = (E_f^{N-1}(HF) - E_i^N(HF)) \quad (1.4.19)$$

Spielt hingegen die Reaktion der übrigen (N-1) Elektronen eine Rolle, so daß  $E_{ion} \neq E'_{ion}$ , dann muß ein zusätzlicher Korrekturterm eingeführt werden, so daß man wiederum aus Gleichung 1.4.19 die exakte Form erhält:

$$E_{ion} = (E_f^{N-1}(HF) - E_i^N(HF)) + \Delta SCF \quad (1.4.20)$$

Diesen Korrekturterm  $\Delta SCF$  erhält man experimentell nicht, sondern nur indem man die Hartree-Fock-Rechnungen selbstkonsistent (SCF: "self consistent field") für einen ionischen Endzustand durchführt und mit den Grundzustandsrechnungen vergleicht. Da dieser Term die Relaxation der Elektronen beschreibt, bezeichnet man die durch ihn hervorgerufene Änderung der Bindungsenergie auch als Relaxationsverschiebung. Die Entfernung eines Rumpfelektrons stellt eine große Veränderung in der Elektronendichte eines Atoms dar. Für Valenzelektronen stellt sich die Entfernung eines Rumpfelektrons analog zu der Erhöhung der Kernladungszahl um eins dar, so daß man die Rumpffionisation auch häufig in der Näherung der "equivalent core approximation" betrachtet, d.h. ein rumpffionisiertes Kohlenstoffatom entspricht näherungsweise einem Stickstoffatom. Dieser "positivere" Kern bzw. das Rumpfloch wird dann von den äußeren Elektronen abgeschirmt, wodurch sich deren Konfiguration ändert und somit zu einer Relaxationsverschiebung führt. Da bei der Photoionisation eines Valenzelektrons keine äußeren Elektronen zur Abschirmung<sup>e</sup> zur Verfügung stehen, bzw. die inneren Elektronen nach wie vor den gleichen Atomkern sehen, ist es plausibel anzunehmen, daß der Term  $\Delta SCF$  in Gleichung 1.4.20 für die Valenzionisation nur eine untergeordnete Rolle spielt und Koopmans-Näherung für die Valenzelektronenspektroskopie in aller Regel adäquat ist. Da der Absolutbetrag von  $\Delta SCF$  nicht meßbar ist, bezeichnet man aus experimenteller Sicht mit Relaxationsverschiebungen solche Rumpfniveaushiftungen, die ihre Ursache in der *Änderung der Relaxation* haben. Neben der Relaxation, die auch bei isolierten Atomen auftritt, gibt es noch andere Ursachen für Bindungsenergieverschiebungen, die im Folgenden aufgeschlüsselt werden sollen.

Sei  $E_b$  die gemessene Bindungsenergie eines Photoelektrons und  $E'_B$  diejenige im Einelektronenbild ohne zusätzliche Modifikationen, dann kann man schreiben:

$$E_b = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi = E'_b + \Delta E_b \quad (1.4.21)$$

$\Delta E_b$  beinhaltet dann alle Änderungen der Bindungsenergie. Man kann zwei Arten von Effekten unterscheiden, wobei die Einen eine Verschiebung einer Photoemissionslinie bewirken, während die Anderen zu einer Peakaufspaltung führen. Verschiebungen eines Rumpfniveaus kann man entweder durch den energetischen Unterschied eines Rumpfniveaus bei zwei verschiedenen Molekülen oder durch den Vergleich eines Rumpfniveaus im Molekül mit der Bindungsenergie im entsprechenden Festkörper angeben. Ist eine Rumpfniveaushiftung (CLS: "core level shift") darauf zurückzuführen, daß sich das ionisierte Atom nicht mehr im Volumen des

<sup>e</sup>Im Moment wird das ionisierte Atom als isoliert betrachtet, so daß keine Ladungstransferprozesse in Betracht gezogen werden.

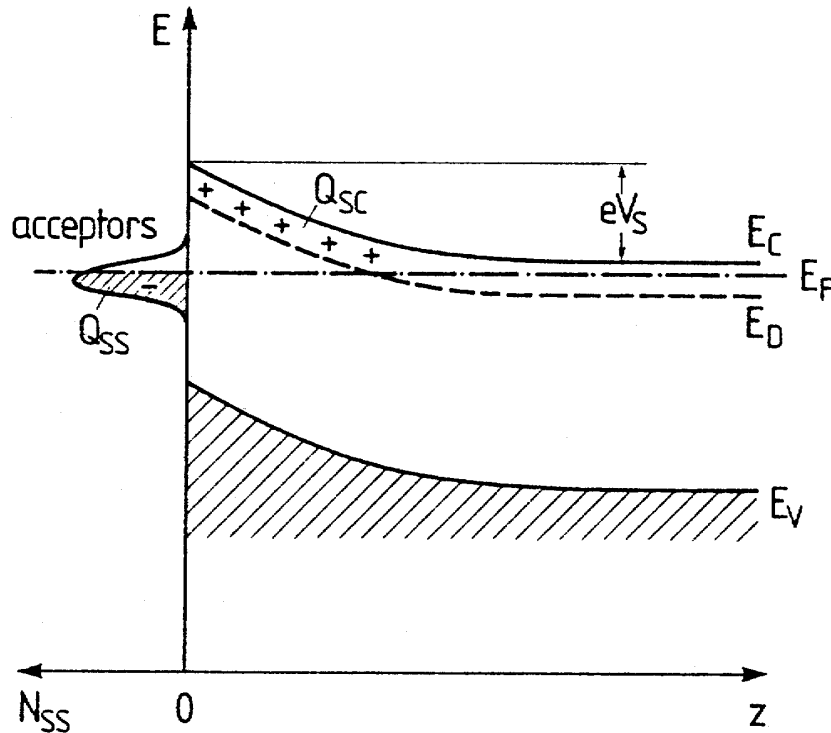
Festkörpers, sondern an der Oberfläche befindet, dann bezeichnet man diese Verschiebung als Rumpfniveaushiftung der Oberflächenatome (SCLS: “surface core level shift”).

### 1.4.2 Peakverschiebungen

Die Relaxationsverschiebung wurde oben schon erwähnt und rührt von der Abschirmung eines Rumpflochs durch die verbliebenen Elektronen her. Da die Relaxation den Endzustand betrifft, wird sie auch als Endzustandseffekt bezeichnet. Änderungen in der Relaxation können sowohl an der Oberfläche, als auch im Vergleich von freien zu adsorbierten Molekülen entstehen. Da in diesen Fällen sich auch die Umgebung des betrachteten Atoms ändert, lassen sich chemische Verschiebungen im Anfangszustand und Relaxationsverschiebungen nicht immer trennen, so daß unter dem Begriff der chemischen Verschiebung im allgemeinen Anfangs- und Endzustandseffekte zusammengefaßt werden. Eine Relaxationsänderung im Sinne einer verstärkten Relaxation bewirkt eine bessere Abschirmung des Rumpflochs und damit eine höhere kinetische Energie des Photoelektrons. Auf der Bindungsenergieskala bedeutet dies eine Verschiebung zu kleineren Energien. Befinden sich also identische Atome in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung, so kann zusätzlich zur Relaxationsverschiebung eine chemische Verschiebung des Anfangszustandes auftreten. Modifikationen im Anfangszustand können in einem Molekül vorliegen, wenn identische Atome unterschiedliche Nachbaratome haben, oder im Vergleich zweier Moleküle mit unterschiedlichen Nachbarn, z.B.  $H_2C=CH_2$  verglichen mit  $HClC=CCLH$ . In analoger Weise ändert sich die chemische Umgebung, wenn ein Molekül auf einer Oberfläche adsorbiert ist. Bei der Adsorption werden im allgemeinen die an der Bindung beteiligten Valenzorbitale eine differentielle Verschiebung zeigen, aber auch Rumpfniveaus können stark beeinflußt sein, wie z.B. bei dem Si 2p Rumpfniveau der Si(100) Oberfläche, wenn die Si-Atome in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen [39]. Zusätzlich zur Modifikation des Anfangszustandes kann die chemische Umgebung die Relaxation beeinflussen, wenn z.B. durch Adsorption Ladungstransfer zwischen Atomen möglich wird, so daß zusätzliche Elektronen zur Abschirmung zur Verfügung gestellt werden. Ein gleichartiger Effekt kann durch die chemisch veränderte Polarisierbarkeit eines Atoms hervorgerufen werden. Dies unterstreicht, daß Relaxationsverschiebung und chemische Verschiebung nicht unbedingt voneinander zu trennen sind. Eine chemische Verschiebung kann daher prinzipiell die Bindungsenergie sowohl erhöhen, wie auch erniedrigen.

Bei Halbleitern können zusätzliche Bindungsenergieverschiebungen durch Bandverbiegungen im oberflächennahen Bereich entstehen. Bindungsenergien von Rumpfniveaus im Festkörper, an der Oberfläche oder in adsorbierten Molekülen werden üblicherweise auf das Fermi-niveau bezogen. Beim Halbleiter liegt das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke in Abhängigkeit der Dotierung des Kristalls. Gibt es an der Oberfläche in der Bandlücke in hoher Konzentration Zustände, dann bestimmt der höchste besetzte Oberflächenzustand die Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche, das mit dem im Inneren des Halbleiters identisch sein muß (“fermi level pinning”). Dies führt dann zu einer Bandverbiegung an der Oberfläche, wie in Abbildung 1.3 für einen n-dotierten Halbleiter dargestellt ist und im folgenden erläutert werden soll. Im Volumen des Festkörpers ( $z \gg 0$ ) wird das Fermi-niveau durch die Donator-niveaus bestimmt. Befinden sich an der Oberfläche (“zunächst”) unbesetzte Zustände, die energetisch unterhalb des Volumen-





**Abbildung 1.3:** Schema der Bandverbiegung an der Oberfläche eines n-dotierten Halbleiters aufgrund von Oberflächenzuständen. Die Abszisse bezeichnet den Abstand zur Oberfläche ( $z=0$ ), die Ordinate die Energie,  $E_V$  das Valenzniveau,  $E_C$  das Leitungsband,  $E_F$  das Fermi-niveau,  $E_D$  das Niveau der Donatorzustände im Volumen des Festkörpers,  $Q_{SS}$  die Ladung der Oberflächenzustände,  $Q_{SC}$  die durch  $Q_{SS}$  induzierte Raumladung und  $eV_S$  die Größe der Bandverbiegung. Das Bild stammt aus Ref. [16].

Fermi-niveaus liegen, so fließen Elektronen vom Leitungsband  $E_C$  in diese Oberflächenzustände, bis alle bis zum Fermi-niveau besetzt sind. Die Oberfläche wird dadurch mit der Ladung  $Q_{SS}$  negativ geladen, wodurch im Grenzbereich zwischen Oberfläche und Volumen des Festkörpers eine positive Raumladungszone  $Q_{SC}$  entsteht, die die negative Ladung der Oberflächenzustände kompensiert. Dieser Ladungstransfer verursacht eine Änderung des elektrostatischen Potentials zwischen dem Volumen des Festkörpers und der Oberfläche, so daß hieraus eine Verbiegung  $eV_S$  des Leitungs- und Valenzbandes (‘‘band bending’’) in der Nähe der Oberfläche resultiert, wie in Abbildung 1.3 gezeigt ist. Die Eindringtiefe der Bandverbiegung hängt davon ab, wie weit das Leitungsband an Elektronen verarmt werden muß, bis der höchste besetzte Oberflächenzustand energetisch dem Volumen-Fermi-niveau entspricht. In Abhängigkeit der Dotierung und der Dichte der Oberflächenzustände reicht die Bandverbiegung 100-10000 Å tief in den Festkörper rein [40]. Die Bandverbiegung in Oberflächennähe, die einem zusätzlichen elektrostatischen Feld entspricht, führt zu einer Bindungsenergieverschiebung der Rumpfniveaus bezüglich des Fermi-niveaus, die in ihrer Größe maximal der Bandlücke entsprechen kann. Da die Ausdringtiefe der Photoelektronen gering (5 Å bei den verwendeten Photonenenergien [41]) gegenüber der Ausdehnung der Bandverbiegung ist, sind die Bindungsenergien der Photoemissionsspektren der Oberfläche in etwa um den maximalen Wert der Bandverbiegung  $eV_S$  verschoben. Adsorbiert man nun verschiedene Moleküle auf der Oberfläche, so können Oberflächenzustände abgesättigt oder ihre Ladungsdichte modifiziert werden. Hierdurch wird dann auch die Größe der Band-

verbiegung beeinflusst, so daß im Vergleich von XP-Spektren unterschiedlicher Adsorbate eine zusätzliche differentielle Verschiebung aufgrund einer geänderten Bandverbiegung auftritt. In dieser Arbeit wurde der Absolutwert der Bandverbiegung nicht bestimmt. Bindungsenergien von Rumpfniveaus nach der Adsorption unterschiedlicher Moleküle können jedoch dennoch verglichen werden, wenn man auf eine bekannte XPS-Linie (in dieser Arbeit z.B. Si 2p im Festkörper) normiert, wodurch differentielle Verschiebungen aufgrund geänderter Bandverbiegungen eliminiert werden können.

### 1.4.3 Peakaufspaltungen

Neben den oben erwähnten Effekten, die zu einer Verschiebung der Photoemissionslinie führen, gibt es weitere, die zu einer Aufspaltung der Hauptlinie führen und eine oder auch mehrere weitere Photoemissionspeaks verursachen. Außer der Spin-Bahn-Aufspaltung gibt es auch sogenannte Verlustpeaks, die durch Mehrteilcheneffekte zustande kommen und sich dadurch auszeichnen, daß sie immer bei höherer Bindungsenergie als der Hauptpeak auftauchen. Hierzu zählen “shake up/off” Satelliten [40], Exzitonen [42], Plasmonen [43] und Phononen [40]. Auf einige dieser Punkte, die im Verlauf dieser Arbeit diskutiert werden, wird im Folgenden eingegangen.

Eine Peakaufspaltung aufgrund der Spin-Bahn Kopplung tritt dann auf, wenn ein Rumpfelektron aus einer Schale mit nicht-verschwindendem Bahndrehimpuls angeregt wird<sup>f</sup>. Das Photoelektron kann dann seinen Spin entweder parallel oder antiparallel zum Bahndrehimpuls einstellen, so daß zwei Photoemissionslinien beobachtet werden können, die um den Betrag der Spin-Bahn-Aufspaltung voneinander getrennt sind, wobei diese für ein gegebenes Niveau mit steigender Kernladungszahl zunimmt. In dieser Arbeit tritt die Spin-Bahn-Aufspaltung bei den Si 2p Rumpfniveaus auf, d.h. es wird ein Dublett bestehend aus Si 2p<sub>3/2</sub> und Si 2p<sub>1/2</sub> beobachtet.

Unter “Shake up” Satelliten versteht man Photoemissionspeaks, die zusätzlich zu einem Hauptpeak auftreten, wenn beim Photoemissionsprozeß neben dem Photoelektron ein weiteres Elektron von einem besetzten in ein unbesetztes gebundenes Niveau angeregt wird. Da die Energieniveaus diskret sind, beobachtet man scharfe Peaks. Ein “Shake off” Satellit ist ein vergleichbarer Prozeß mit dem Unterschied, daß die Anregung in das Kontinuum erfolgt, so daß das Elektron vom rumpfonisierten Atom zusätzlich entfernt wird.

Eine Schwingungsanregung bei XPS-Messungen wird im allgemeinen im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung durch das Franck-Condon Prinzip betrachtet. Die Potentialkurven der bei der Photoemission auftretenden neutralen Anfangszustände und ionischen Endzustände haben ihr Potentialminimum nicht notwendigerweise bei denselben Kernkoordinaten. Daher kann bei der Photoemission ein Übergang vom neutralen Grundzustand zu einem schwingungsangeregten ionischen Endzustand stattfinden. Der Wirkungsquerschnitt für Schwingungsanregung wird durch sogenannte Franck-Condon Faktoren beschrieben, die aus dem Überlappintegral zwischen dem Schwingungsanfangszustand und Schwingungsendzustand gewonnen werden [34].

<sup>f</sup>Auf Spezialfälle, wie sie z.B. aufgrund von Spin-Spin Kopplung beim N 1s Elektron im NO-Molekül auftreten, wo man zwei Linien aufgrund der Wechselwirkung mit einem ungepaarten Elektron im einfach besetzten  $2\pi$  Orbital beobachtet [17], soll hier nicht eingegangen werden.

Als anschauliches Beispiel kann man sich vorstellen, daß die Adsorptionsgeometrie eines neutralen Moleküls nach der Rumpfionisation nicht mehr der energetisch günstigsten Konfiguration entspricht, so daß es sich dann auf seine neue Gleichgewichtsposition zubewegt und zu schwingen beginnt. Dieses Bild ist im Grenzfall der “sudden approximation” zu sehen, d.h. das Rumpfloch wird plötzlich erzeugt im Vergleich zur Zeitdauer von Schwingungen, so daß das wegfliegende Elektron mit dem relaxierenden System wechselwirkt. In diesem Bild führt Schwingungsanregung zu einem Energieverlust, so daß sich eine Schwingungsaufspaltung im XP-Spektrum durch zusätzliche Satellitenpeaks bei höheren Bindungsenergien als der Hauptpeak ausdrückt. Häufig ist die Schwingungsaufspaltung klein, so daß einzelne Verlustpeaks aufgrund der experimentellen Auflösung nicht voneinander getrennt werden können. In so einem Fall zeigen sich Schwingungsanregungen als Verbreiterung des Hauptpeaks [43].



# Kapitel 2

## Experiment

Beide Meßapparaturen (WUPSSY, Super ESCA), an denen die Experimente dieser Arbeit durchgeführt worden sind, bestehen in ihrer grundlegenden Form schon seit mehreren Jahren und sind deshalb bereits ausführlich beschrieben worden [44, 45, 46, 47, 48, 49]. Daher werden beide Anlagen in den Abschnitten 2.1 und 2.2 nur kurz beschrieben, um einen Überblick zu geben und neuere Detailverbesserungen zu erwähnen. Die Funktionsweise von Standardkomponenten, wie sie in jedem Vakuumsystem, in dem oberflächenphysikalische Experimente durchgeführt werden, zu finden sind, kann in weiterführender Literatur z.B. [50, 51, 52, 53] nachgeschlagen werden. Zusatzausstattungen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit eingebaut wurden und Erweiterungen der beiden Meßapparaturen darstellen, werden im Einzelnen vorgestellt. Da ein Großteil der Experimente an den Synchrotron-Beamlines TGM-1/BESSY (Berlin, Deutschland) und Super ESCA/ELETTRA (Triest, Italien) durchgeführt wurden, werden in Abschnitt 2.3 die für die Experimente wichtigsten Eckdaten dieser beiden Strahlungsquellen beschrieben. In Abschnitt 2.4 wird der Aufbau der Kristallproben vorgestellt, bei denen ein neuartiges Konzept Anwendung fand, das bei Halbleiterproben eine vergleichbar genaue Temperaturmessung und -kontrolle wie bei Metallproben ermöglicht. Abschließend wird dann in Abschnitt 2.5 auf experimentelle Einschränkungen eingegangen, die die in Abschnitt 1.3 vorgestellten Dipolauswahlregeln “aufweichen” und bei der Beurteilung von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren im Rahmen einer Symmetrieanalyse zu berücksichtigen sind.

### 2.1 WUPSSY Apparatur

#### 2.1.1 Vakuumsystem und Instrumentierung

Das Vakuumsystem des WUPSSY-Experiments besteht aus zwei horizontal angeordneten Vakuumkammern, die durch ein Plattenventil voneinander zu trennen sind und jeweils diverse Instrumentierungen und Ableitungen zu den Vakuumpumpen haben. Die ursprüngliche Pumpenanlage (siehe auch Ref. [46, 47, 48]) zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Ultrahochvakuums wurde im Rahmen dieser Arbeit größtenteils erneuert. Als Hauptpumpe, angeschlossen an die erste Kammer des Systems (Präparationskammer), steht nunmehr eine Kombination aus einer Turbomolekularpumpe (500 l/s) mit einer weiteren vorgeschalteten Turbomolekularpumpe (65 l/s), die als Vorpumpe eine Membranpumpe (3.3 m<sup>3</sup>/h) hat, zur Verfügung.

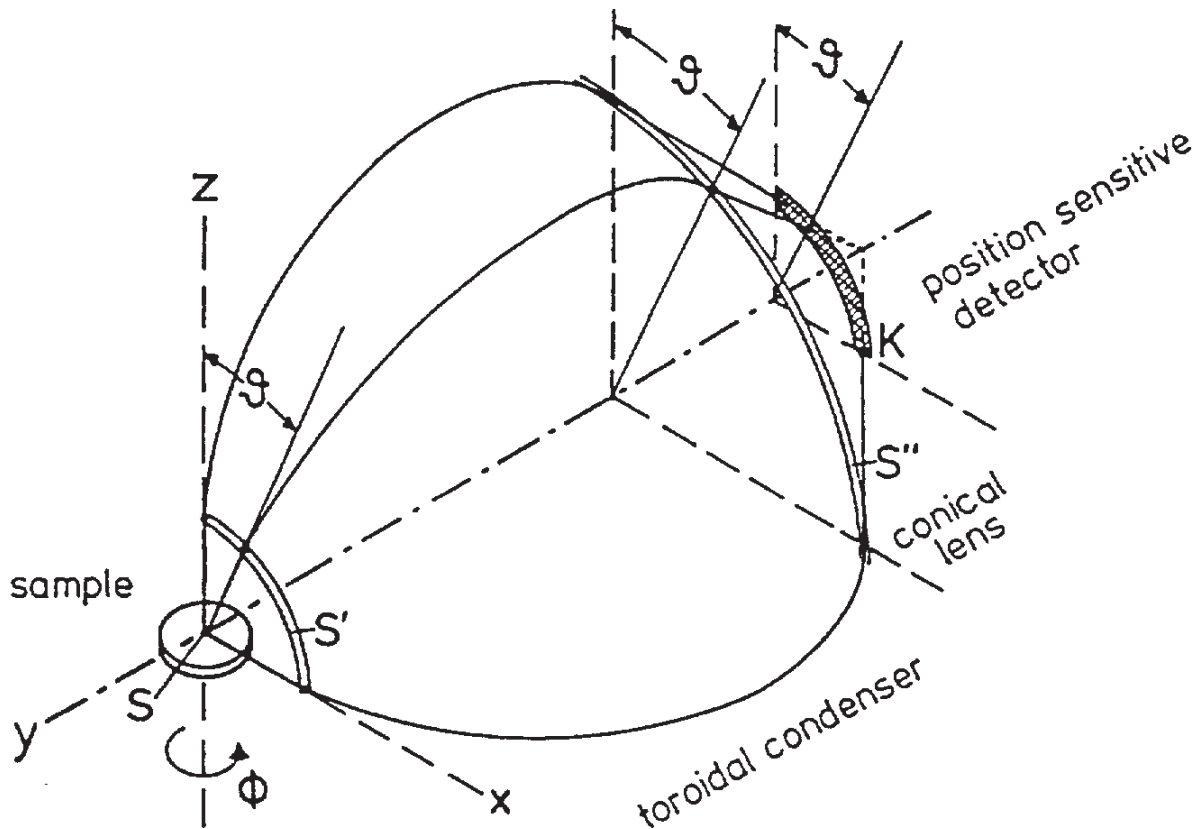
Desweiteren gibt es eine zweite größere Turbomolekularpumpe (270 l/s) mit einer Drehschiebervorpumpe (5 m<sup>3</sup>/h), die selektiv beide Kammern des Vakuumsystems (Präparationskammer und Analysatorkammer) pumpen kann, aber im normalen Betriebszustand der Maschine dazu verwendet wird, das Gaseinlaßsystem, welches eine Ansammlung von mehreren Dosierventilen mit angeschlossenen Dosiergasen darstellt, abzupumpen. Außerdem besitzen beide Vakuorkammern je eine Kombination aus einer einkühlbaren Titansublimationspumpe und einer Ionenzerstäuberpumpe (max. 1900 l/s). Mit diesem Pumpensystem wird nach 24-36 Stunden Ausheizzeit, wobei hierbei das gesamte Vakuumsystem auf etwa 150°C erhitzt wird, und 12 Stunden Abkühlzeit ein konstanter Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht.

Die Präparationskammer dient sowohl zum Reinigen der Probe und der Präparation definierter Schichten, wie auch zur Durchführung von TDS- und LEED-Messungen. Deshalb beinhaltet die Instrumentierung dieser Kammer eine Ar-Ionen Sputterkanone (Reinigung der Probe), einen Multikapillardoser (Exposition von Gasen), eine Quelle für atomaren Wasserstoff (siehe auch Abschnitt 2.1.3), einen Ge-Verdampfer (Abschnitt 2.1.4), ein Quadrupolmassenspektrometer mit Feulner-Kappe [54], eine LEED-Optik, sowie Pirani- und Bayard-Alpert-Druckmeßköpfe. Die Analysatorkammer dient ausschließlich zur Durchführung von Photoemissionsmessungen und beinhaltet daher neben Vorrichtungen zur Druckmessung den Elektronenanalysator, der etwas detaillierter im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Diese Kammer wird dann bei Messungen am Synchrotron an die Beamline angeschlossen, wobei alternativ auch zwei Heliumlampen für 0° und 45° Lichteinfall für Laborexperimente anschließbar sind, die in dieser Arbeit allerdings keine Verwendung fanden. Horizontal an die Präparationskammer ist ein Manipulator angeflanscht, mit dem die Probe vor die verschiedenen Instrumente gefahren bzw. zwischen der Präparations- und Analysatorkammer transferiert werden kann. Die Probenoberfläche kann durch einen Flippmechanismus parallel zur Manipulatorachse eingestellt werden. Besonders wichtig für die Photoemissionsmessungen (siehe nächster Abschnitt) ist die Möglichkeit die Probe um 360° um die Oberflächennormale drehen zu können, wenn die Oberflächennormale parallel zur Manipulatorachse orientiert ist. Neben den Translations- und Rotationsmöglichkeiten kann die Probe über den Manipulator mit flüssigem Stickstoff (tiefste erreichbare Temperatur ca. 81 K) oder flüssigem Helium (tiefste erreichbare Temperatur ca. 29 K) gekühlt und durch Ohmsche Heizung mit Wechselstrom geheizt werden. Die Temperatur wird hierbei über ein Chromel-Alumel Thermoelement gemessen. Zur Regelung der Heizleistung wird ein Heizrechner verwendet, der außer dem Halten einer bestimmten Temperatur auch konstante Heizraten, die bei den hier durchgeführten Experimenten zwischen 1.00 und 10.00 K/s lagen, mit einer Abweichung von weniger als 0.03 K/s ermöglicht. Die Steuerung der Thermodesorptions- und Photoemissionsexperimente erfolgte ebenfalls durch Rechner, wie auch die Aufnahme der Meßdaten [48, 55].

## 2.1.2 Elektronenanalysator und Meßgeometrien

### 2.1.2.1 Aufbau und Funktionsweise des Elektronenanalysators

Die winkelintegrierten und winkelaufgelösten Photoemissionsspektren, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden mit einem am Institut E20 entwickelten toroidalen elektrostatischen



**Abbildung 2.1:** Schematische Zeichnung des winkel- und energieauflösenden Elektronenanalysators. Die Zeichnung wurde aus [44] entnommen.

Elektronenanalysator [44, 45] aufgenommen, der sowohl energie-, wie auch ortsauflösend ist. Das Funktionsprinzip soll anhand von Abbildung 2.1 kurz erläutert werden, die eine vereinfachte schematische Zeichnung des Analysators zeigt. Das Licht einer bestimmten Energie, welches in Abbildung 2.1 am Punkt S der Probe auftritt, verursacht durch den Photoeffekt die Emission von Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie. Da sich die Probe im sogenannten Herzog-Becher des Analysators befindet, der auf demselben Potential wie die Probe liegt, durchlaufen sie zunächst einen feldfreien Raum bis zum Schlitz S', der alle Elektronen durchläßt, die unter *einem bestimmten* Azimutalwinkel  $\Phi$  und *beliebigem* polaren Emissionswinkel  $\vartheta$  ( $-10^\circ$  bis  $90^\circ$ ) emittiert wurden. Der Herzog-Becher wird von einem zweiten Becher mit einem identischen Schlitz umgeben, welcher auf Erdpotential liegt. Durch Anlegen einer Spannung zwischen der inneren und der äußeren Becherschale können die emittierten Elektronen entweder nachbeschleunigt oder abgebremst werden (Retardierung). Nach passieren des Schlitzes S' gelangen die Elektronen in einen Sektor ( $135^\circ$ ) eines toroidalen Kondensators, der das energiedispersive Element des Analysators darstellt. Zwischen der inneren und äußeren Kugelschale dieses Analysators wird eine definierte Spannung angelegt, so daß nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie den Austrittsspalt S'' erreichen. Diese Energie wird auch Pass-Energie genannt. Die Information des Emissionswinkels bleibt beim Durchlaufen des toroidalen Kondensators erhalten. Ein konisches Linsensystem bildet den Austrittsspalt S'' auf

zwei hintereinandergeschaltete Channelplates zur Elektronenverstärkung und einen dahinterliegenden Widerstandstreifen K ab, der den ortsauflösenden Teil des Detektors darstellt. Je nach Auftreffort der Elektronen auf dem Widerstandstreifen fließt ein Teil der Ladung zum einen oder anderen Ende des Streifens. Durch Vergleich der Ladung, die an einem Ende des Streifens ankommt, mit der Gesamtladung, kann der Emissionswinkel eines primären Photoelektrons rückgerechnet werden [55].

Weitere nennenswerte technische Daten des Analysators sind das Auflösungsverhältnis von  $E_{pass}/\Delta E=180$ , d.h. eine Pass-Energie von 30 eV, die typischerweise bei den Messungen verwendet wurde, entspricht einer Auflösung von 170 meV. Die polare und azimutale Winkelakzeptanz des Analysators liegt bei weniger als 2 bzw.  $3^\circ$  [44, 45]. Eine weitere Besonderheit des Analysators ist die Möglichkeit diesen um  $90^\circ$  um die z-Achse (parallel Probennormalen) in Abbildung 2.1 zu drehen, wodurch zusätzliche Meßgeometrien möglich werden, wie unten erläutert wird. Die Photoemissionsmessungen können unter senkrechtem Lichteinfall ( $0^\circ$ ), d.h. entlang der Probennormalen, oder unter  $45^\circ$  Einfallswinkel zur Probennormalen durchgeführt werden.

Bei der Aufnahme von Photoemissionsspektren mißt man Winkelverteilungen für jeweils eine bestimmte kinetische Energie der Photoelektronen und simultan alle Emissionswinkel im Bereich zwischen  $-10^\circ$  und  $+90^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen. Die kinetische Energie der Elektronen wird über einen gewünschten Energiebereich variiert, indem die Probenspannung (Retardierung) in kleinen Schritten von typischerweise 100 bis 150 meV für jede Winkelverteilung verändert wird. Hierdurch erhält man einen Datensatz, aus dem sich Serien von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren bestimmen lassen, wie sie in dieser Arbeit für eine Winkelauflösung von 3 bzw.  $10^\circ$  gezeigt sind. Einzelne Spektren einer Serie zeigen also die Emissionsintensität als Funktion der kinetischen Energie (bzw. Bindungsenergie) der Elektronen in Abhängigkeit des Emissionswinkels. Integriert man über alle Emissionswinkel, so erhält man ein winkelintegriertes Photoemissionsspektrum.

### 2.1.2.2 Experimentelle Meßgeometrien

Aufgrund der Möglichkeit, die Probe und den Detektor unabhängig zu drehen, besteht die Möglichkeit unter verschiedenen Meßgeometrien zu messen. Diese sollen im Folgenden hauptsächlich für senkrechten Lichteinfall erläutert werden, da die Messungen in dieser Arbeit so durchgeführt wurden. Prinzipiell existieren zwei Gruppen von Meßgeometrien, die als “Even” und “Odd” bezeichnet werden. Die Detektionsebene wird durch die Lage des Schlitzes S' des Detektors in Abbildung 2.1 vorgegeben und kann somit durch Drehen des Detektors variiert werden. Da das verwendete Licht am Synchrotron linear polarisiert ist (Abschnitt 2.3.1), gibt es zwei Grenzfälle der Lage der Detektionsebene zur Lichtpolarisation. Stehen Lichtpolarisation (E-Vektor des Lichts) und Detektionsebene parallel zueinander, so wird dies als “Even” Geometrie bezeichnet, stehen sie senkrecht zueinander, dann bezeichnet man dies als “Odd” Geometrie. Das Drehen der Probe, was einer Änderung des Azimuts entspricht, ermöglicht eine weitere Unterteilung beider Fälle. Obwohl jeder Azimut und damit jede Richtung im Ortsraum und reziproken Raum vermessen werden kann, ist es sinnvoll, wenn man eine Symmetrieanalyse (siehe Abschnitt 1.3) durchführen will, entlang der Hochsymmetrierichtungen der Oberfläche



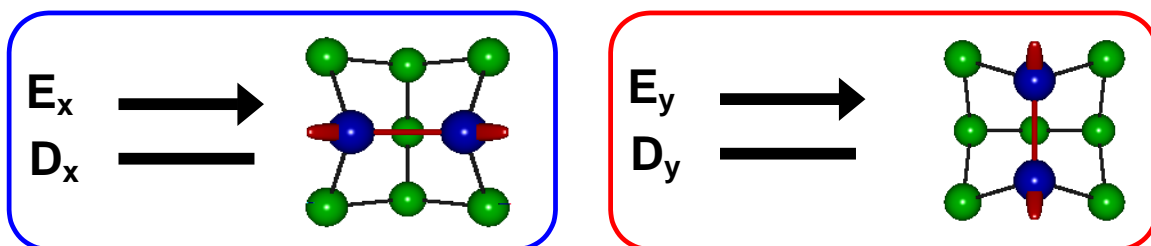
zu messen. Bei den (100) Oberflächen der untersuchten Halbleitersubstrate entspricht dies den  $[0\bar{1}1]$  und  $[011]$  Richtungen. Im Folgenden wird die  $[0\bar{1}1]$ -Richtung (parallel zu den Dimeren der Oberfläche) als x-Richtung und die  $[011]$  Richtung (senkrecht zu den Dimeren der Oberfläche) als y-Richtung bezeichnet. Durch Rotation der Probe um  $90^\circ$  kann also einer der beiden Symmetrieazimute parallel zur Detektionsebene des Analysators ausgerichtet werden, die wiederum parallel oder senkrecht zur Lichtpolarisation steht, so daß insgesamt vier unterschiedliche Meßgeometrien bei hochsymmetrischer Ausrichtung möglich sind. Zur Veranschaulichung sind diese in Abbildung 2.2 dargestellt. Hierbei kennzeichnen der Pfeil die Ausrichtung des E-Vektors ( $E_x$  oder  $E_y$ ) und der Balken die Ausrichtung der Detektionsebene ( $D_x$  oder  $D_y$ ) bezüglich eines Oberflächendimers, welcher im Modell einer Oberflächeneinheit zelle (Draufsicht) zu erkennen ist (Dimeratome dunkel eingefärbt). Angaben in der Form  $E_x D_x$  oder  $E_x D_y$  (etc.), wie sie im Zusammenhang mit den Photoemissionsspektren zu finden sind, charakterisieren daher

### ARUPS:

## Experimentelle Geometrien bei senkrechtem Lichteinfall

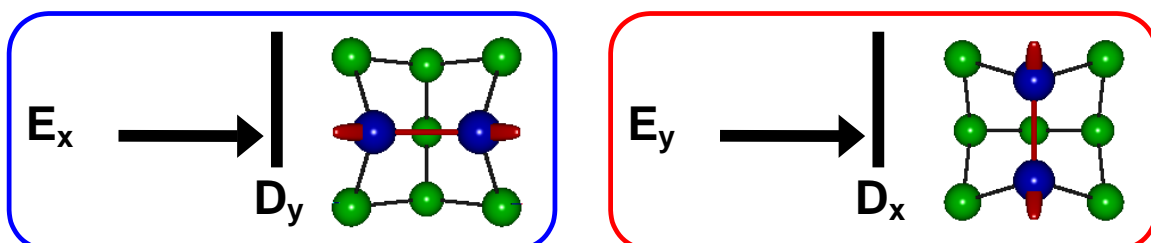
### Even:

#### Lichtpolarisation $\parallel$ Detektor



### Odd:

#### Lichtpolarisation $\perp$ Detektor



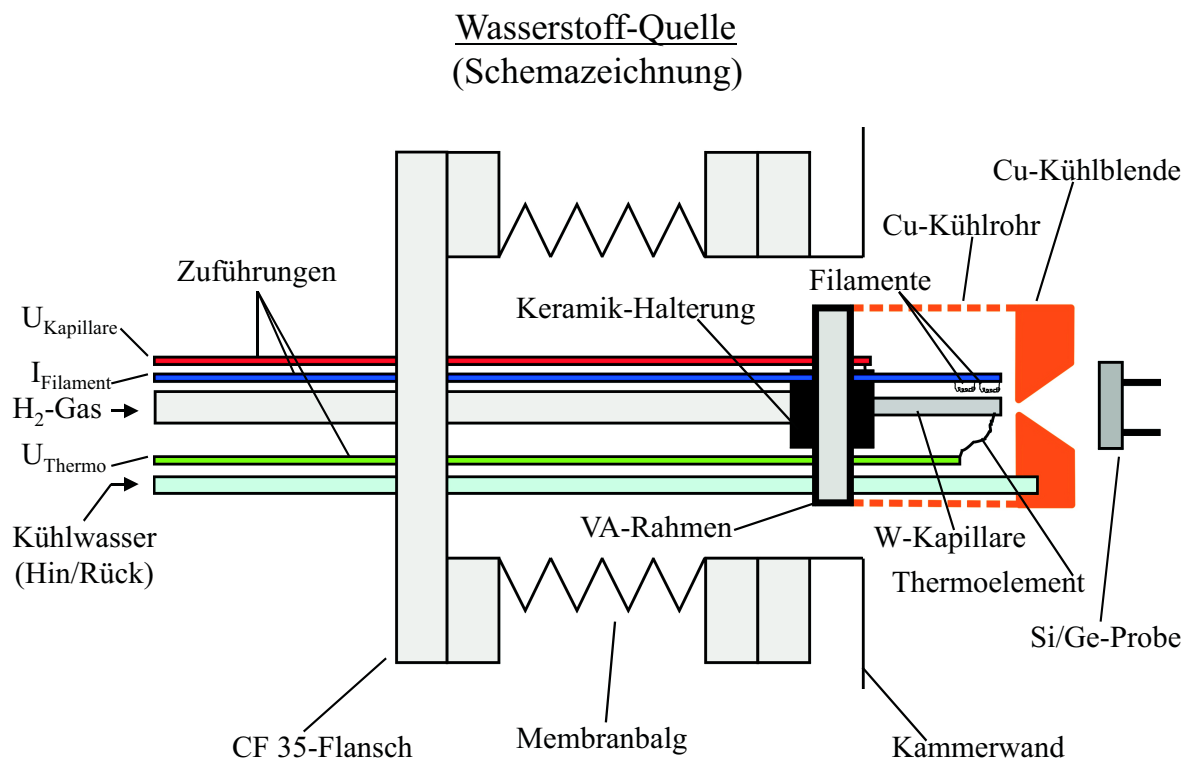
**Abbildung 2.2:** Meßgeometrien ("Even" und "Odd") der ARUPS-Messungen bei senkrechtem Lichteinfall in Abhängigkeit der Lichtpolarisation (Ausrichtung des E-Vektors), der relativen Orientierung der Detektionsebene (D) und der Probenoberfläche entlang ihrer Hochsymmetrierichtungen.

vollständig die verwendete Meßgeometrie und legen die relevanten Dipolauswahlregeln (siehe Tabelle 1.2) für eine bestimmte Orbitalsymmetrie fest.

Für schrägen Lichteinfall ( $45^\circ$ ) sind zwei weitere Meßgeometrien (in Abbildung 2.2 nicht gezeigt) möglich. Sie entsprechen denen der “Even” Geometrie, wobei der E-Vektor allerdings eine zusätzliche Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzt ( $E_z$ ). Die Dipolauswahlregeln für  $E_z$  Lichtpolarisation sind ebenfalls in Tabelle 1.2 angegeben.

### 2.1.3 Wasserstoffquelle

Für einige Experimente in dieser Arbeit, insbesondere für Mengeneichungen dissoziierender wasserstoffhaltiger Adsorbate war die Präparation von Wasserstoffschichten auf den (100) Halbleiteroberflächen notwendig. Ein Problem in der Adsorption von Wasserstoff besteht darin, daß der Haftfaktor für molekularen Wasserstoff auf Ge(100) oder Si(100) sehr klein ist, so daß atomarer Wasserstoff angeboten werden muß, um eine hinreichend hohe Bedeckung bis hin zur Monolage auf diesen Oberflächen zu erreichen. Eine übliche Methode zur Produktion von atomarem Wasserstoff besteht darin, Wasserstoff an einem heißen Wolframfilament zu dissoziieren. Diese Methode besitzt jedoch mehrere Nachteile. Um einen ausreichenden Fluß an atomarem Wasserstoff zu erhalten, muß die Probe unmittelbar vor dem heißen Filament plaziert werden, so daß ein Aufheizen der Probe nicht verhindert werden kann. Da desweiteren vergleichsweise wenige Wasserstoffmoleküle das Filament treffen, so daß der Anteil an dissoziiertem Wasserstoff



**Abbildung 2.3:** Schemazeichnung der Wasserstoffquelle. Für Erklärungen siehe Text.

Typische Betriebsparameter der Wasserstoffquelle	
Parameter	Wert
Filamentstrom (bei 12 V)	2.6 A
Hochspannung an W-Kapillare	ca. 500-1000 V
Emissionsstrom	25-50 mA
mittlere Heizleistung	25 W
Temperatur W-Kapillare	ca. 2000 K
Dissoziationsgrad (bei 2000 K)	> 75% [56]
Kammerdruck beim Dosieren	$2\cdot 5\cdot 10^{-9}$ mbar
Probenabstand zur Kapillare	1 cm
Dosierzeit für 1 ML H	ca. 6 Min.

**Tabelle 2.1:** Typische Betriebsparameter der Wasserstoffquelle, wie sie zur Präparation der Wasserstoffsichten auf Ge(100)-(2×1) und Si(100)-(2×1) eingestellt wurden.

gering ist, benötigt man sehr lange Dosierzeiten und hohe  $H_2$  Drücke in der Vakuumkammer, was zusätzlich die Gefahr von Verunreinigung der Oberfläche mit sich bringt. Um diese Probleme zu beseitigen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Wasserstoffquelle gebaut, die auf einer Entwicklung von Bischler et. al. [56, 57] basiert, in einigen Punkten aber weiterentwickelt und verbessert wurde. Kernstück ist, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, eine Wolframkapillare (Länge: 5 cm, Außendurchmesser: 2 mm, Innendurchmesser: 0.6 mm), die durch Elektronenstoßheizung auf typischerweise 1700-2000 K geheizt werden kann, so daß Wasserstoff, der die heiße Kapillare durchströmt, an den Wänden der Kapillare adsorbiert, dissoziiert und dann atomar desorbiert. Für die Elektronenstoßheizung wird die W-Kapillare auf Hochspannung gelegt, die zur Isolation in einer Keramik-Halterung montiert ist, in der auch das VA-Rohr zur Zuführung des Wasserstoffs steckt. Die beiden handelsüblichen Osram-Filamente (12 V/50 W), die zur Glühemission von Elektronen benötigt werden, befinden sich über dem vorderen Teil der Wolframkapillare und sind auf zwei Tantalträger punktgeschweißt. Zur Temperaturmessung ist ein Thermoelement (W-Re(5%)/W-Re(26%)) an der Unterseite im Bereich der Spitze der Kapillare angebracht. Um ein Aufheizen der Probe zu verhindern, ist eine wassergekühlte Cu-Blende vor den Filamenten angebracht, die lediglich ein Loch in der Größe der W-Kapillare besitzt. Da die Keramik-Halterung mittels Justage-Schrauben im VA-Rahmen befestigt ist, kann die Kapillare exakt vor der Öffnung der Cu-Blende positioniert werden. Desgleichen wurde, um ein Aufheizen der Kammerwände und dem damit verbundenen Ausgasen zu verhindern, ein gekühltes Cu-Rohr über die Blende bis hin zum VA-Rahmen gestülpt (gestrichelte Linie in Abbildung 2.3), das lediglich einige Löcher zum Abpumpen von Restgas enthält. Die gesamte Wasserstoffquelle ist auf einem CF35 Flansch montiert, welcher an einem Membranbalg angeflanscht ist, so daß die Wasserstoffquelle direkt vor die Probe gefahren werden kann. Zum Ein- und Ausschalten der  $H_2$ -Zufuhr wird ein elektrisches Preßluftventil verwendet, das an die Computersteuerung der Dosiereinrichtung angeschlossen werden kann, so daß auch beim Dosieren mit atomarem Wasserstoff das Druck- Zeitintegral überwacht wird, was die Reproduzierbarkeit der Expositionen erhöht (siehe Abschnitt 2.4.2).

Typische Betriebsparameter der Wasserstoffquelle, wie sie zur Präparation der Wasserstoff-

schichten auf Ge(100)-(2×1) und Si(100)-(2×1) eingestellt wurden, sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Während des Dosierens von atomarem Wasserstoff konnte ein Aufheizen der Probe durch die Wasserstoffquelle bei einer Probentemperatur von 90 K nicht beobachtet werden.

### 2.1.4 Ge-Verdampfer

Zur Präparation der Ge-Schichten auf Si(100)-(2×1) wurde ein kommerzieller Verdampfer vom Typ Omicron/EFM-3 verwendet. Das Germanium wurde aus einem Molybdän-Tiegel heraus verdampft, der durch Elektronenstoßheizung geheizt wird. Ein Aufheizen der Vakuumkammer und der Probe wird analog zur Wasserstoffquelle durch vollständige Kapselung des Verdampfungsraums mit einem wassergekühlten Kupfergehäuse verhindert. Durch Öffnen und Schließen einer Blende kann die Bedampfungszeit der Probe, die unmittelbar vor den Verdampfer gefahren werden kann, festgelegt werden. Eine Besonderheit dieses Verdampfers stellt der sogenannte Flußmonitor dar, mit dem sich der Fluß des verdampften Germaniums messen läßt. Das Meßprinzip beruht auf der Tatsache, daß ein bestimmter Anteil der abgedampften Ge-Atome ionisiert ist. Diese Ionen verursachen beim Auftreffen auf die Wand des Mündungsrohrs des Ge-Verdampfers einen Strom (einige nA), der proportional zum Gesamtfluß des verdampften Germaniums ist. Durch Messung dieses Stromes lassen sich daher auf einfache Weise reproduzierbare Ge-Flüsse einstellen. Ist die Bedeckung, die bei einem bestimmten Fluß und einer bestimmten Expositionszeit erreicht wird, bekannt, dann können durch Variation dieser Zeit unterschiedliche Bedeckungen präpariert werden. Weitere Details bezüglich der Eichung der verdampften Ge-Menge sind in Kapitel 3 zu finden und für zusätzliche technische Informationen zum Ge-Verdampfer sei auf die zugehörige Betriebsanleitung [58] verwiesen.

## 2.2 Super ESCA Apparatur

Das Super ESCA Experiment, das ständig an der Synchrotronstrahlungsquelle ELETTRA in Triest steht, besitzt eine sehr umfangreiche Instrumentierung, die viele unterschiedliche Experimente ermöglicht. Daher werden im Folgenden nur die Komponenten beschrieben, die tatsächlich bei den Experimenten dieser Arbeit verwendet wurden. Die Hauptkammer des Vakuumsystems besteht aus zwei übereinander liegenden Teilkammern. Senkrecht von oben ist ein Manipulator angeflanscht, der die Probe vor die verschiedenen Meßinstrumente fahren kann. Ein Basisdruck von  $< 10^{-10}$  mbar wird von zwei Turbomolekularpumpen (je 400 l/s) mit einer vorgeschalteten weiteren Turbomolekularpumpe und einer Membranvorpumpe nach 24 stündigem Ausheizen auf etwa 100-150°C erreicht. Zur Reinigung und Schichtpräparation sind eine Ar-Ionen Sputterkanone, ein Gasdosiersystem, ein Quadrupolmassenspektrometer und eine LEED-Optik vorhanden. Für die Aufnahme der XPS-Spektren stand zur Zeit dieser Messungen ein hemisphärischer Analysator (VSW Class150) zur Verfügung, der in einem festen Winkel von 45° zum einfallenden Licht montiert ist und eine nominelle Winkelakzeptanz von  $\pm 4^\circ$  hat. Durch Rotation der Probenoberfläche werden daher simultan der Einfallswinkel des Lichts und der Ausfallswinkel der Photoelektronen variiert. Während der Experimente wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt, wodurch eine Probentemperatur von etwa 80 K erreicht werden konnte. Geheizt wurde die Probe durch Elektronenstoßheizung und die Temperaturregelung

erfolgte wie auch im WUPSSY-Experiment durch einen Heizrechner (siehe oben). Informationen zu den Eigenschaften der Beamline und des Monochromators werden im Zusammenhang mit der Vorstellung der Synchrotronstrahlungsquellen in Abschnitt 2.3.2 gegeben. Weitere Informationen sind auch im ELETTRA Handbuch [49] erhältlich.

## 2.3 Synchrotronstrahlungsquellen

Synchrotronstrahlungsquellen zeichnen sich gegenüber Laborquellen (z.B. Heliumlampe, Röntgenröhre) durch einen höheren Photonenfluß und eine über weite Bereiche durchstimmbare Lichtenergie aus. Es können daher an das Experiment angepaßte Lichtenergien ausgewählt werden und die Meßzeiten sind bei gleicher Qualität der Spektren deutlich kürzer. Zusätzlich ist das Synchrotronlicht linear<sup>a</sup> polarisiert, was eine Symmetrieanalyse durch winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen (Abschnitt 1.3) überhaupt erst möglich macht. Im Labor müßte man hierzu Polarisationsfilter einsetzen, die die ohnehin schon geringere Intensität einer Heliumlampe noch weiter reduzieren würden. Im Falle der Rumpfelektronenspektroskopie läßt sich durch Verwendung einer Röntgenröhre auch nicht die energetische Auflösung erzielen, wie sie mit Synchrotronlicht möglich ist.

Wegen der Vielzahl der Vorteile von Synchrotronstrahlung wurden alle Photoemissionsmessungen am Synchrotron durchgeführt, wobei die Messungen im Valenzbereich (UPS, ARUPS) an der TGM-1 Beamline bei BESSY in Berlin und die Messungen im Energiebereich der Rumpfelektronen (XPS) an der Super ESCA Beamline bei ELETTRA in Triest durchgeführt wurden. Daher werden in den beiden folgenden Abschnitten die wesentlichen Eigenschaften dieser beiden Beamlines beschrieben. Weitere Detailinformationen können in den Referenzen [59, 60] bzw. [49], sowie allgemeine Informationen über Synchrotronstrahlung beispielsweise in den Referenzen [61, 62] nachgelesen werden.

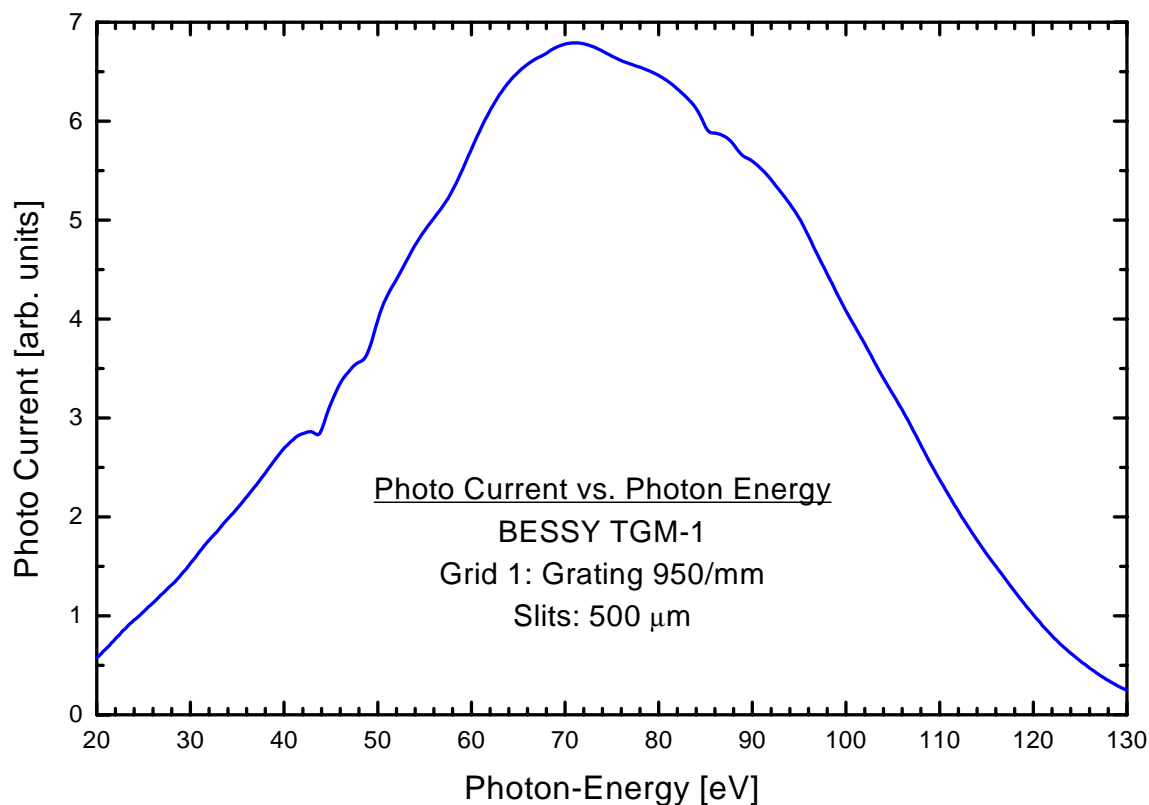
### 2.3.1 BESSY-I / TGM-1 Beamline

Die TGM-1 Beamline war bei BESSY-I hinter einem Biegemagneten des Speicherrings aufgebaut und besaß einen toroidalen Gittermonochromator zur Energieselektion. Vor und hinter dem Monochromator befanden sich zwei Spalte, die variiert werden konnten und die Auflösung und den Photonenfluß festlegten. Der Monochromator verfügte über drei in situ austauschbare Beugungsgitter, von denen jedoch nur das mit 950 Linien/mm verwendet wurde, welches die Variation der Photonenenergie in einem Energiebereich von etwa 20-120 eV erlaubte. Eine gemessene Kurve des Photostroms<sup>b</sup> als Funktion der Photonenenergie ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Der Ein- und Austrittsspalt hatte eine Weite von 500  $\mu\text{m}$ . Das Intensitätsmaximum lag bei etwa 70 eV und fiel zu höheren und niedrigeren Energien hin ab. Die energetische Auflösung des Monochromators nahm bei einer konstanten Spaltweite von 400  $\mu\text{m}$  mit steigender Photonenenergie ab und variierte zwischen etwa 100 und 500 meV für Photonenenergien zwischen 25

---

<sup>a</sup>Elliptische Polarisation ist oberhalb und unterhalb der Ebene der Elektronenbahn im Synchrotron gegeben und kann bei manchen Beamlines gezielt variiert werden. Bei den verwendeten Beamlines wurde aber linear polarisiertes Licht verwendet, so daß auf diesen Punkt hier nicht näher eingegangen werden muß.

<sup>b</sup>Unter Berücksichtigung der Photoausbeute ist dies ein Maß für den Photonenfluß.



**Abbildung 2.4:** Photostrom als Funktion der Photonenenergie des TGM-1 Monochromators. Der Ein- und Austrittsspalt hatte eine Weite von 500  $\mu\text{m}$ .

und 70 eV [59]. Im Wesentlichen hing die Auflösung jedoch von der Spaltweite der Ein- und Austrittsspalte ab. Zusätzlich konnte sich die Auflösung durch Mißorientierung der optischen Elemente und Schwankungen in der Strahlage der Elektronen im Synchrotron um einen Faktor 2 verschlechtern [59]. Für die Photoemissionsmessungen ist desweiteren die energetische Auflösung des Analysators entscheidend, der im vorliegenden Fall ein Auflösungsverhältnis von  $E_{pass}/\Delta E=180$  besaß (siehe vorne). Im Experiment konnte bei einer typischen Photonenenergie von 50 eV und Spaltweiten von 500  $\mu\text{m}$  eine gesamte Energieauflösung besser als 250 meV<sup>c</sup> erzielt werden.

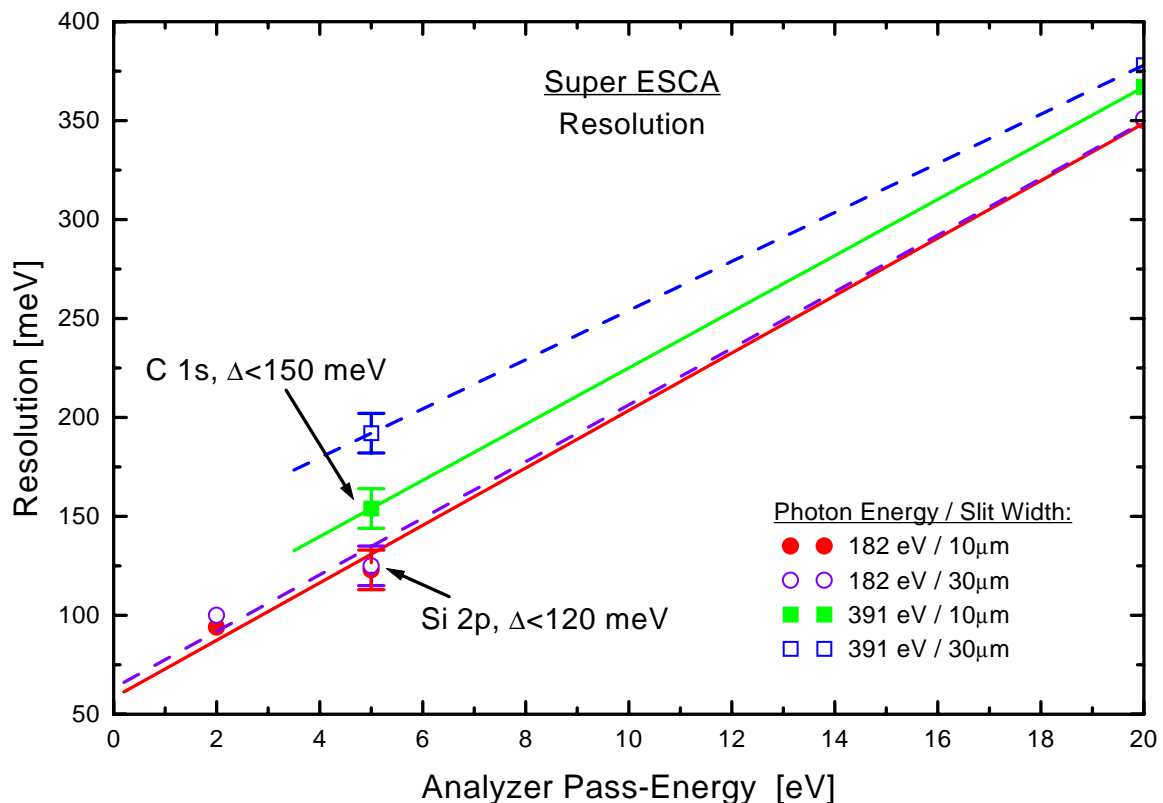
Ein weiterer wichtiger Parameter des TGM-1 Monochromators war der Grad der linearen Polarisation. Zwischen 30 und 50 eV, in dem typischer Weise die Photoemissionsmessungen durchgeführt wurden, nahm er mit steigender Photonenenergie ab und betrug 75-85% [59]. Dies ist bei der Analyse der winkelaufgelösten Photoemissionsspektren zu berücksichtigen (siehe auch Abschnitt 2.5).

### 2.3.2 ELETTRA / Super ESCA Beamline

Die Super ESCA Beamline ist eine Undulator Beamline und bietet eine große Intensität über einen weiten durchstimmbaren Energiebereich von 180-2040 eV. Zur weiteren Energieselektion

<sup>c</sup>Dieser Wert wurde aus der Breite der Fermikante bei halber Höhe an einem Ruthenium Kristall bestimmt.

befindet sich hinter dem Undulator ein Monochromator (SX700). Durch diese Kombination wird ein Auflösungsvermögen der Beamline von bis zu  $E/\Delta E=10000$  erreicht. Man erhält bei einer Photonenenergie von 200 eV eine Energieauflösung von 20 meV (Spaltweite 10  $\mu\text{m}$ ) [49]. Wie auch beim WUPSSY-Experiment hängt die gesamte experimentelle Auflösung des Super ESCA Experiments nicht nur von der Photonenenergie, sondern auch von der Weite des Austrittsspalts und der Pass-Energie des Analysators ab. Diese energetische Auflösung ist in Abbildung 2.5 als Funktion der Pass-Energie des Analysators für die Photonenenergien 182 und 391 eV bei Spaltweiten von 10 und 30  $\mu\text{m}$  angegeben. Es ist ersichtlich, daß die Spaltweite erst



**Abbildung 2.5:** Gesamte experimentelle Energieauflösung des Super ESCA Experiments als Funktion der Pass-Energie des Analysators für die Photonenenergien 182 und 391 eV bei Spaltweiten von 10 und 30  $\mu\text{m}$ . Die Auflösung wurde an einer Iridium Fermikante bestimmt.

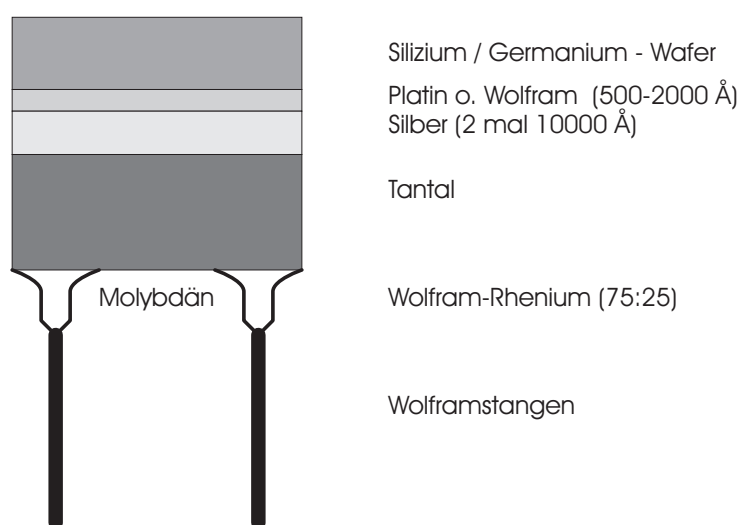
bei größeren Photonenenergien eine wesentliche Rolle spielt. Da die Auflösung an einer Iridium Fermikante bestimmt wurde, zeigen die Messungen weiterhin, daß die Auflösung des Analysators mit steigender kinetischer Energie der Photoelektronen und damit größerer notwendiger Retardierungsspannung schlechter wird. Aus diesem Grund sind die energetischen Auflösungen bei der Messung der Si 2p und C 1s Rumpfniveaus auch besser als die in Abbildung 2.5 angegebenen Werte, da die kinetische Energie der Photoelektronen der beiden Rumpfniveaus kleiner ist als die der Fermikantenelektronen bei gleicher Anregungsenergie. Weil diese exakten Werte aber nicht bestimmt werden konnten, kann man als Untergrenze für die Auflösung bei der verwendeten Pass-Energie von 5 eV und einer Spaltweite von 10  $\mu\text{m}$  einen Wert von 150 meV für

die Messung der C 1s Niveaus und 120 meV für die Messung der Si 2p Niveaus angeben.

## 2.4 Probenaufbau und Probenpräparation

### 2.4.1 Aufbau der Probe

Die komplette Kristallprobe ist in einer aufwendigen Sandwich-Konstruktion gefertigt, die eine präzise Temperaturmessung, sowie gutes Kühlen und Heizen mit geringen Temperaturgradienten ( $<1$  K) auf der Oberfläche ermöglicht. Eine detaillierte Beschreibung dieses Probenaufbaus findet man in Ref. [63]. Der Vollständigkeit halber sollen aber hier dennoch die wesentlichen Punkte mit Hilfe von Abbildung 2.6 skizziert werden. Der Silizium- (aus einem Wafer



**Abbildung 2.6:** Schematische Zeichnung des Aufbaus einer Germanium- oder Siliziumkristallprobe für das WUPSSY-Experiment. Die einzelnen Bestandteile sind im Bild beschriftet.

$10 \times 10$  mm<sup>2</sup>, 0.5 mm dick, Hersteller TOPSIL, N/P dotiert) bzw. Germaniumkristall (aus einem Rundstab, Durchmesser 10mm, 2mm dick, Hersteller PPM Pure Metals, nominell keine Dotierung) wird zunächst naßchemisch in einem  $HNO_3/HF$  Ätzbad [64] gereinigt, ebenso wie der 2 mm dicke Tantalträger der Probe. Auf die Unterseite des Einkristalls wird dann eine 500-2000 Å dicke Wolframschicht<sup>d</sup> aufgedampft, auf die dann wiederum etwa 10000 Å Silber aufgebracht werden. Die Wolframzwichenschicht ist als Diffusionsbarriere notwendig, um die Bildung von Silbersilizid beim Heizen der Probe zu verhindern, welches den Kristall zerstören kann. An den Tantalträger werden zwei U-förmige Beinchen aus Molybdän (für die Kühlung der Probe) und einer Wolfram-Rhenium-Legierung (75:25) (zum Heizen der Probe) punktgeschweißt, welche wiederum an zwei Wolframstangen (Durchmesser 2 mm) angeschweißt sind, die in den Manipulator eingeklemmt werden können<sup>e</sup>. Zur Temperaturmessung ist zusätzlich

<sup>d</sup>Bei den frühen Proben wurde als Diffusionsbarriere Platin verwendet, was sich in Langzeittests allerdings als etwas weniger stabil erwies und deshalb durch Wolfram ersetzt wurde.

<sup>e</sup>Beim Super ESCA Experiment ist hiervon abweichend lediglich ein Iridium-Vierkantstab mit einer Kantenlänge von 0.7 mm an den Tantalträger angeschweißt, da aufgrund der Elektronenstoßheizung in diesem Experiment keine zwei Kontakte notwendig sind.



an der Unterseite des Tantal-Trägers ein Chromel-Alumel-Thermoelement angeschweißt (in Abbildung 2.6 nicht gezeigt). Auf der Oberseite des spiegelnd polierten Tantal-Trägers wird dann ebenfalls eine 10000 Å dicke Silberschicht aufgedampft. Anschließend wird dann die W/Ag bedampfte Unterseite des Kristallstücks mit Molybdänklammern auf die Ag bedampfte Seite des Tantal-Trägers geklemmt und das ganze im UHV auf 1100 K geheizt. Nach Abkühlen der Probe können die Klammern wieder entfernt werden, da die beiden Silberschichten eine feste Verbindung eingegangen sind. Die fertige Probe wird in den Manipulator eingebaut.

Diese Art des Probenaufbaus hat gezeigt, daß hunderte von Heiz- und Kühlzyklen möglich sind, ohne daß eine Verschlechterung des thermischen Kontakts eintritt, wenn die W-Diffusionsbarriere mit ausreichender Qualität hergestellt wurde [63].

### 2.4.2 Probenreinigung und Präparation von Adsorbatschichten

Nach Einbau der Probe in den Manipulator muß diese zunächst gereinigt werden. Hierzu werden die Ge- und Si-Proben zunächst 5 Minuten bei 90 K und dann 5 Minuten bei 750-800 K mit Ar<sup>+</sup>-Ionen gesputtert (800 eV kinetische Energie, ca.  $4 \cdot 10^{16}$  Ionen/s·cm<sup>2</sup>). Dadurch werden sowohl Verunreinigungen auf der Oberfläche, wie auch im oberflächennahen Volumen abgereichert. Anschließend werden die Proben zum Ausheilen von Defekten auf 1050-1100 K geheizt und bei dieser Temperatur für 10 s gehalten, bevor sie dann langsam mit -2 K/s bis auf 400 K abgekühlt werden, von wo ab die Temperatur dann frei in Abhängigkeit der Kühlleistung fallen kann. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Sputter-/Heiz-/Kühlzyklen sind mittels XPS keine Verschmutzungen mehr feststellbar und im LEED-Bild zeigen sich die scharfen Reflexe einer wohlgeordneten, eindomänigen (2×1) Oberfläche. Dieses Reinigungsverfahren wurde standardmäßig täglich vor Beginn der Messungen und nach der Untersuchung von dissoziativen Adsorbaten angewandt.

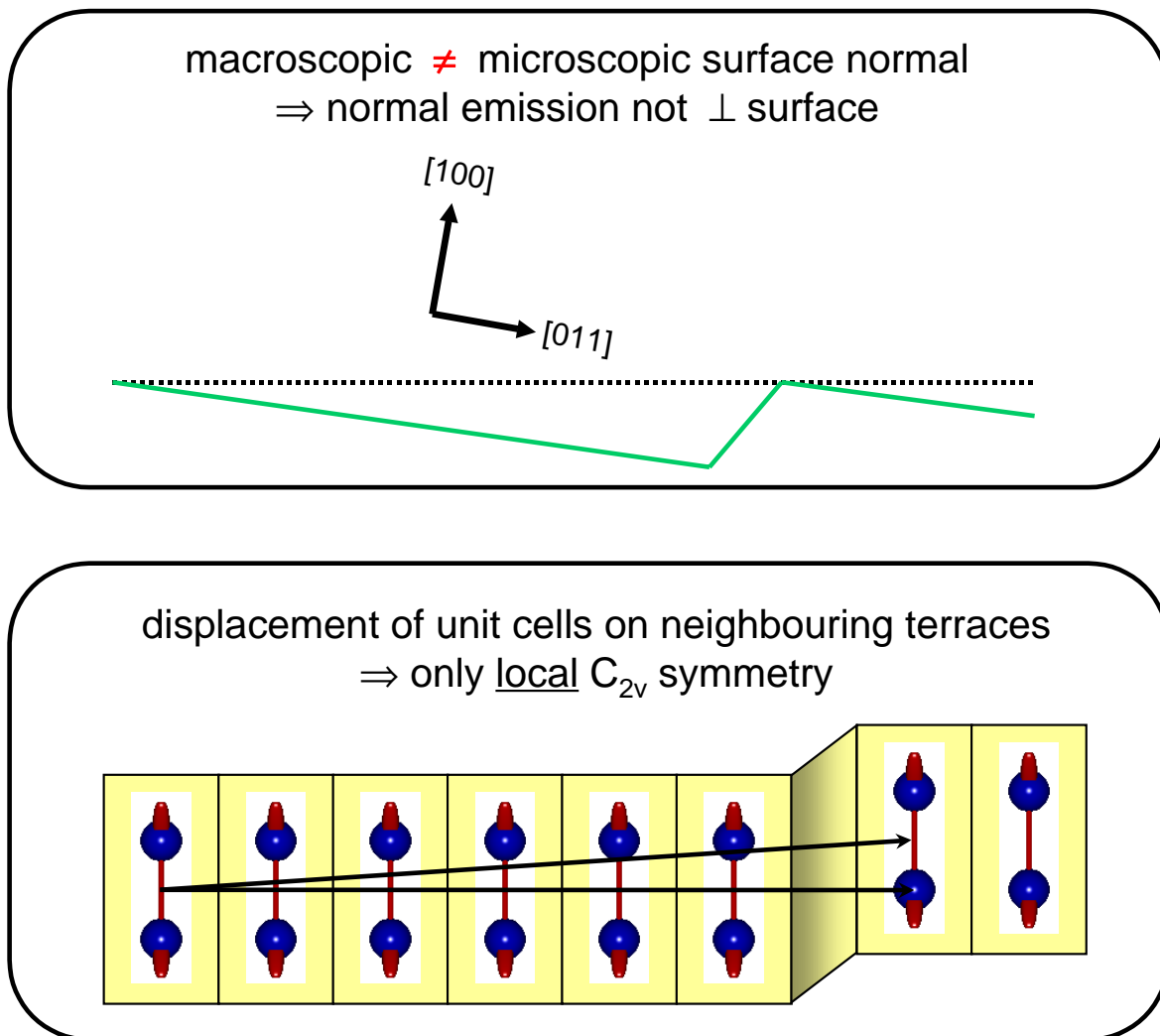
Zur Präparation von Adsorbatschichten<sup>f</sup> wird die saubere und im allgemeinen gekühlte Probe vor dem Multikapillardoser für eine bestimmte Zeit (bei einem voreingestellten Druck im Gasdosiersystem) dem Gasfluß der zu adsorbierenden Moleküle ausgesetzt. Die Kontrolle des Zeit-Druck-Integrals wird dabei von einem Rechner übernommen und ermöglicht eine gute Reproduzierbarkeit der präparierten Schichten unabhängig von Schwankungen des Gasdrucks im Gasdosiersystem. Die Reproduzierbarkeit einer bestimmten Bedeckung lag typischerweise bei etwa 3-5%.

## 2.5 Experimentelle Einschränkungen

In Abschnitt 1.3 wurde bereits erläutert, wie eine Symmetrieanalyse basierend auf winkelaufgelösten Photoemissionsspektren unter der Verwendung von Dipolauswahlregeln (siehe Tabelle 1.2) durchgeführt werden kann. Theoretisch sind die Dipolauswahlregeln strikte Vorschriften, die angeben unter welchen experimentellen Bedingungen bei einer bestimmten Symmetrie des anzuregenden Orbitals keine Photoemission beobachtet werden kann. Aus experimenteller

---

<sup>f</sup>Eine Ausnahme stellt hier die Präparation einer Wasserstoff- oder Ge-Schicht dar, die aber hinsichtlich der technischen Besonderheiten in den Abschnitten 2.1.3 und 2.1.4 beschrieben wurde.



**Abbildung 2.7:** Experimentelle Besonderheiten der in  $[011]$ -Richtung um  $5^\circ$  mißorientierten Si(100)- $(2 \times 1)$  und Ge(100)- $(2 \times 1)$  Oberflächen mit Doppelstufen.

Sicht existieren jedoch Einschränkungen, die auch bei perfekter Symmetrie “verbotene” Emission ermöglichen und somit zu einer “Aufweichung” der an sich strikten Dipolauswahlregeln führen. Trivialer Weise führen z.B. systematische Fehler aufgrund einer mangelhaften polaren und/oder azimuthalen Justage der Probe zu einem scheinbaren Symmetriebruch und damit “verbotener” Emission. Solche Fehler können jedoch bei sorgfältiger Durchführung der Experimente weitgehend vermieden werden. Präparationsbedingt läßt sich in der Regel keine perfekte eindomänige Oberfläche herstellen, so daß auf den gestuften Si(100)- $(2 \times 1)$  und Ge(100)- $(2 \times 1)$  Oberflächen stets ein gewisser Anteil ( $<10-15\%$ ) der  $(1 \times 2)$  Minoritätsdomäne existiert, die um  $90^\circ$  um die Oberflächennormale gegen die  $(2 \times 1)$  Majoritätsdomäne rotiert ist. Hierbei werden x- und y-Richtung vertauscht, so daß bestimmte Orbitale von Molekülen in einer Domäne nicht, aber möglicherweise in der anderen Domäne angeregt werden können, wie es anhand der Dipolauswahlregeln in Tabelle 1.2 ersichtlich ist. Darüberhinaus gibt es noch drei Punkte, die zu “verbotener” Emission führen können und generell nicht zu vermeiden sind. Das für die Messungen verwendete Synchrotronlicht des TGM-1 Monochromators ist nur zu 75-85%

polarisiert [59] (siehe auch Abschnitt 2.3.1). Die “fehlpolarisierte” Lichtkomponente (15-25%) kann dann zu Emission führen kann, die für die Hauptkomponente gemäß Tabelle 1.2 verboten wäre. Die beiden anderen Ursachen für “verbotene Emission”, die in Abbildung 2.7 skizziert sind, sind mit den geometrischen Besonderheiten der in [011]-Richtung um  $5^\circ$  mißorientierten Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1) Oberflächen mit Doppelstufen verknüpft. Diese sollen hier nur kurz erwähnt werden, da eine detaillierte Vorstellung der Halbleiteroberflächen im Kapitel 3 erfolgt. Aufgrund der gewollten “Mißorientierung” der Oberflächen weichen die mikroskopische und die makroskopische Oberflächennormale, die zur experimentellen Ausrichtung des Kristalls verwendet wird, voneinander ab. Deshalb ist generell die parallele Komponente des Wellenvektors der Photoelektronen ( $k_{||}$ ) nur bezüglich der makroskopischen Oberflächennormale erhalten. Insbesondere wird daher bei der Detektion der Photoelektronen entlang der [100]-Richtung die Normalemission, die für die Beurteilung einer Adsorptionssymmetrie von besonderer Bedeutung sein kann (siehe Tabelle 1.2), um den Betrag des Schnittwinkels der Oberfläche ( $5^\circ$ ) verschoben und erfolgt nicht mehr senkrecht zur mikroskopischen Oberfläche. Die Verschiebung kann in beide Richtungen erfolgen, da man in der Regel nicht weiß, ob man die Terrasse in [011]-Richtung “aufwärts” oder “abwärts” vermißt. Drittens sind die (2×1) Einheitszellen der gestuften (100) Oberflächen auf benachbarten Terrassen um eine viertel Einheitszelle entlang der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung gegeneinander versetzt (siehe Abbildung 2.7), wie ausführlich in Kapitel 3 erläutert wird. Dies hat zur Folge, daß streng genommen lediglich eine lokale  $C_{2v}$  Symmetrie auf einer Terrasse vorliegt. Betrachtet man mehrere Terrassen gleichzeitig, so liegt ein Symmetriebruch vor, der ebenfalls “verbotene” Emission verursachen kann. Obige Erläuterungen zeigen, daß eine Symmetrieanalyse sehr sorgfältig durchgeführt werden und beobachtete “verbotene” Emission dahingehend beurteilt werden muß, ob die Emissionsintensität mit den experimentellen Einschränkungen erklärt werden kann, oder ob tatsächlich ein Symmetriebruch vorliegt, der zum Ausschluß einer Adsorptionssymmetrie und damit auch eines bestimmten Adsorptionsmodells führt.



# Kapitel 3

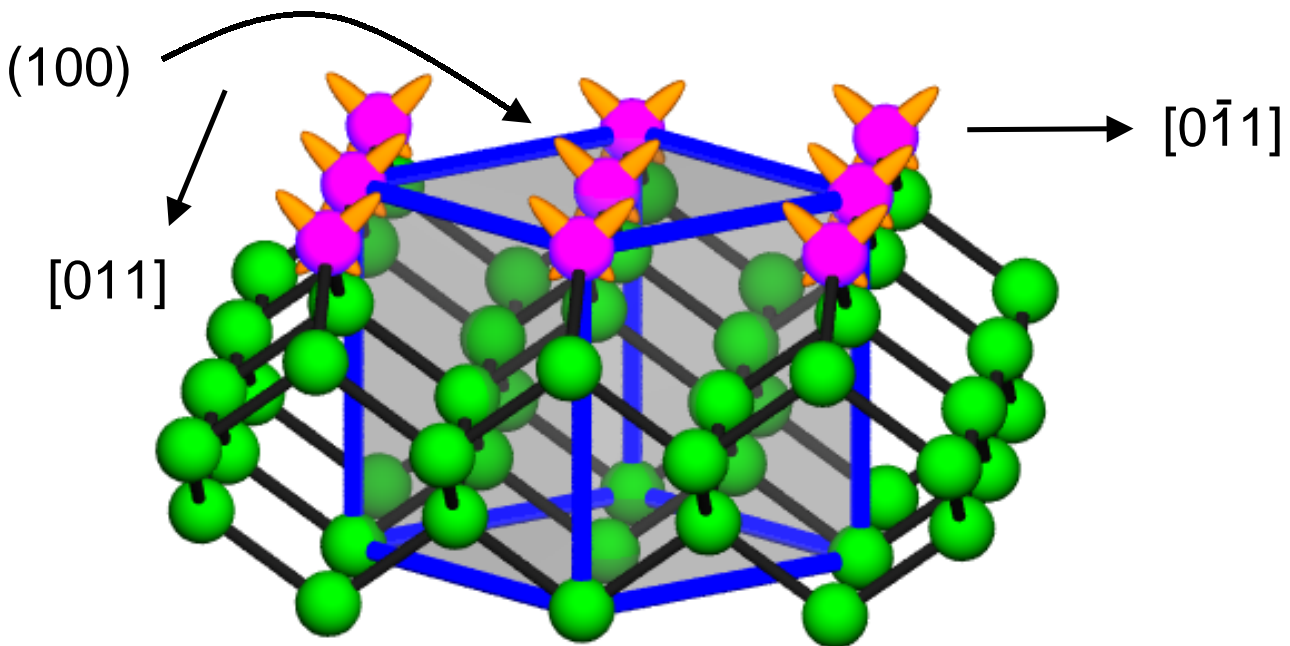
## Substrate

Die Experimente in dieser Arbeit wurden auf den (100) Oberflächen von Silizium, Germanium und einer Germanium-Monolage auf Si(100) durchgeführt. Diese Oberflächen werden im Folgenden kurz vorgestellt, um einige wichtige Begriffe einzuführen und wesentliche Eigenschaften zu erläutern.

### 3.1 Geometrische Struktur der (100) Oberflächen

#### 3.1.1 Kristallvolumen und Rekonstruktion der (100) Oberflächen

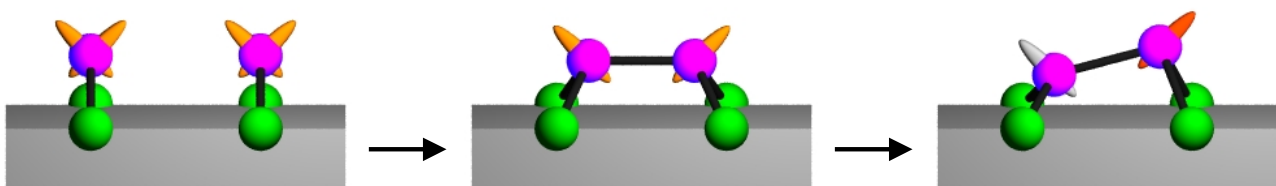
Germanium und Silizium sind Elemente der vierten Hauptgruppe und kristallisieren in der Diamantstruktur. Die kubischen Einheitszellen besitzen Kantenlängen von 5.43 Å (Si) und 5.66 Å (Ge) [65, 66]. Im Kristall bilden die Atome jeweils vier kovalente Bindungen im Tetraederwinkel zu ihren nächsten Nachbarn aus. Flächen parallel zu den Oberflächen der kubischen Einheitszelle stellen äquivalente {100} Oberflächen dar. Der Ausschnitt aus einem Kristall mit einer unrekonstruierten (100) Oberfläche ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Aufgrund der fehlenden nächsten Nachbarn auf der Vakuumseite der Oberfläche besitzt jedes Oberflächenatom zwei ungesättigte Bindungen (“dangling bonds”). Um die Oberflächenenergie zu minimieren, bilden zwei benachbarte Oberflächenatome einen Dimer, indem sie aufeinander zurücken und aus zwei ungesättigten Bindungen eine  $\sigma$ -Bindung bilden. Es wird deutlich, daß die Richtung der Dimerisierung durch die Orientierung der “dangling bonds” vorgegeben ist. Durch die Dimerisierung reduziert sich die Anzahl der ungesättigten Bindungen auf die Hälfte und die Oberflächeneinheitszelle verdoppelt sich in Richtung der Dimerachse gegenüber der projizierten (1×1)-Volumeneinheitszelle (nicht dargestellt), so daß man von einer (2×1)-Rekonstruktion spricht. Pro Dimer besitzt die (2×1) Rekonstruktion eine um 1.7 eV kleinere Energie verglichen mit den undimerisierten Atomen bei einer (1×1) Rekonstruktion [67]. Die Rekonstruktion ist detailliert in Abbildung 3.2 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß diese Rekonstruktion in einem symmetrischen Dimer resultieren würde, bei dem beide Dimeratome denselben Abstand zur unterliegenden Atomlage haben. Dies stellt jedoch noch nicht die energetisch günstigste Konfiguration dar. Zwischen den beiden verbleibenden “dangling bonds” des Dimers, die jeweils mit einem Elektron besetzt sind, kommt es zur Wechselwirkung. Dies führt zu einer Verkippung des Dimers gegen die Oberfläche (Abbildung 3.2 (rechts)), begleitet von einem Ladungstransfer



**Abbildung 3.1:** Volumenausschnitt aus einem Ge oder Si-Kristall mit kubischer Einheitszelle und unrekonstruierter (100) Oberfläche. Die Atome der Oberfläche besitzen je zwei ungesättigte Bindungen.

von 0.1 bis 0.3  $e^-$  vom unteren zum oberen “dangling bond” [68, 69]. Es resultiert ein fast volles s-artiges “dangling bond” mit niedrigerer Energie, das stärker am äußeren Dimeratom lokalisiert ist, und zu einem fast leeres p-artiges unteres “dangling bond” mit höherer Energie. Hierdurch wird der energetische Abstand zwischen HOMO (höchstes besetztes Orbital) und LUMO (tiefstes unbesetztes Orbital) der Oberfläche vergrößert, was eine weitere Reduktion der Oberflächenenergie zur Folge hat [69, 70]. Beide Prozesse, Dimerisierung und Verkippung, finden simultan statt. Aufgrund der asymmetrischen Verkippung der Dimere wird die Energie um 0.48 eV pro Dimer im Vergleich zum symmetrischen Dimer abgesenkt [71], wobei eine neuere theoretische Studie [72] niedrigere Werte von 0.14 eV für Silizium und 0.30 eV für Germanium ermittelte. Die physikalischen Vorgänge der Rekonstruktion, sind wie eben beschrieben ausführlich in Ref. [69] nachzulesen. Weitere Übersichtsartikel zur Struktur der Si(100) und Ge(100) Oberflächen sind Ref. [67] und [68].

Verschiedene theoretische Untersuchungen bestätigen das asymmetrische Dimermodell [72, 73, 74] und ermittelten für die Dimerlänge 2.25 Å für Si(100) und 2.41 Å für Ge(100), sowie in

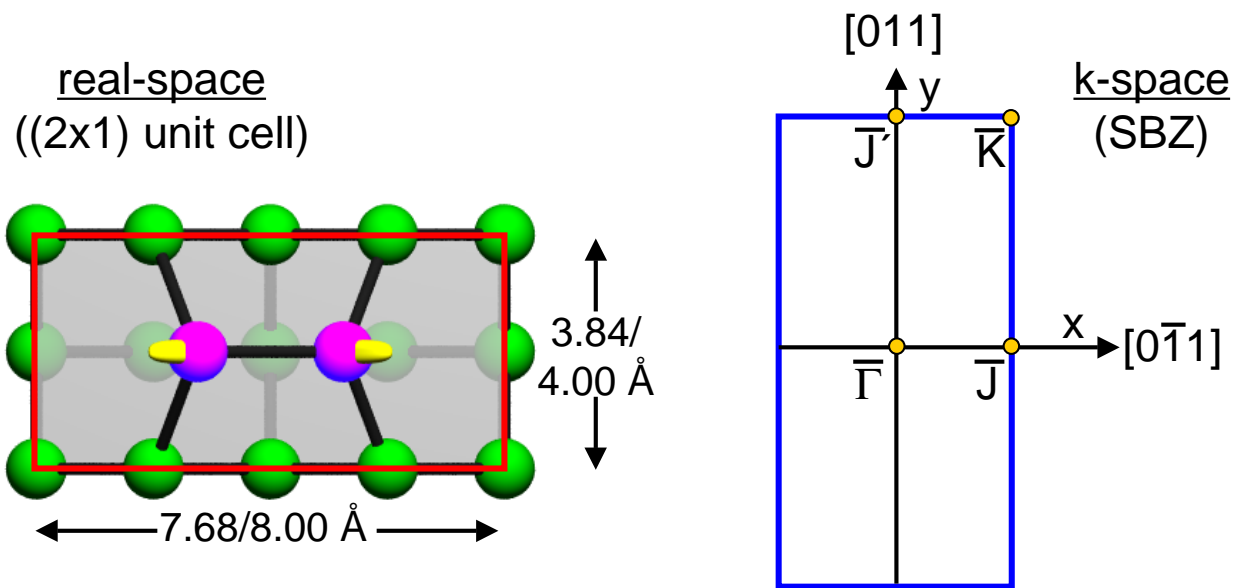


**Abbildung 3.2:** Schema der (2×1)-Rekonstruktion einer Ge- oder Si(100)-Oberfläche.

beiden Fällen Kippwinkel von  $19^\circ$  [72]. Die experimentellen Werte früherer Arbeiten weichen hiervon ab. Mittels Ionenstreuung wurde für den Si-Si Dimer eine Länge von  $2.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$  bestimmt [75, 76] und gezeigt, daß der Dimer nicht aus der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung rotiert ist. Dieser Wert wurde von einer Holographie-Studie bestätigt [77]. Der Kippwinkel der Si-Si Dimere wurde in einer Röntgenbeugungsstudie mit  $7.4^\circ$  angegeben [78], allerdings unter der Annahme, daß die Bindungen der Dimeratome zum Substrat (“back bonds”) den Volumenwerten entsprechen. Neuere experimentelle Arbeiten ohne derartige Einschränkungen ermittelten Werte für die Dimerlänge, die relativ gut mit den theoretischen übereinstimmen. So ergab eine Studie mittels Photoelektronenbeugung [79] für den Verkippungswinkel  $19^\circ$  und für die Dimerlänge  $2.25 \text{ \AA}$  in Übereinstimmung mit einer nachfolgenden LEED-Studie [80] ( $19 \pm 2^\circ$ ,  $2.24 \pm 0.08 \text{ \AA}$ ). Für die Ge-Ge Dimere sind beide Werte deutlich größer. Theoretisch wurde durch Molekulardynamikrechnungen eine Ge-Ge Dimerlänge von  $2.51 \text{ \AA}$  und ein Kippwinkel der Ge-Ge Dimere von  $17.1^\circ$  ermittelt [81]. Dies paßt relativ gut zu den experimentellen Werten, wobei eine frühere Studie basierend auf Röntgenbeugung eine Dimerlänge von  $2.46 \text{ \AA}$  und einen Verkippungswinkel von  $17\text{-}21^\circ$  [82] bestimmte, während etwas neuere Studien mit derselben Methode eine Dimerlänge von  $2.55 \text{ \AA}$  und einen Kippwinkel von  $15.6 \pm 0.6^\circ$  finden [83, 84]. Ebenso konnte auch für Germanium gezeigt werden, daß der Dimer entlang der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert ist [84]. Die mit 1 ML Germanium bedeckte Si(100) Oberfläche hat idealerweise Ge-Ge Dimere, wobei die zweite und folgende Lagen von Silizium-Atomen gebildet werden (Details siehe Abschnitt 3.1.5). Diskrepanzen bestehen allerdings ebenfalls zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten für die Ge-Ge Dimere auf Ge/Si(100). Die theoretischen Kippwinkel variieren zwischen  $16$  und  $18.5^\circ$  und die Dimerlänge wird mit  $2.38$  bis  $2.39 \text{ \AA}$  angegeben [85, 86, 87]. Experimentell wurden die Ge-Ge Dimere auf Si(100) mit vier verschiedenen Methoden untersucht, wobei im Vergleich zur Theorie übereinstimmend größere Dimerlängen (SEXAFS:  $2.51 \pm 0.04 \text{ \AA}$  [88], Transmission-ion-channeling [89], TOF-SARS [90], XSW [91, 92]:  $2.60 \text{ \AA}$  (XSW:  $\pm 0.04 \text{ \AA}$ )), und kleinere Verkippungswinkel ( $12^\circ$  [89] bzw.  $12.4^\circ \pm 0.2^\circ$  [91, 92]) bestimmt worden sind. Zur besseren Übersicht sind die Strukturparameter der verschiedenen (100) Oberflächen in Tabelle 3.1 zusammengefaßt, wobei die Zahlenwerte die experimentell sichersten Werte wiedergeben. Da die Eigenschaften der  $(2 \times 1)$  Einheitszelle der (100) Oberflächen für die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit wichtig sind, werden die wesentlichen Details im Folgenden vorgestellt. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3.3 eine  $(2 \times 1)$  Einheitszelle der Si(100) (oder

Strukturparameter der (100) Oberflächen			
Parameter	Si(100)	Ge/Si(100)	Ge(100)
Gitterkonstante	$5.43 \text{ \AA}$ [66]	-	$5.66 \text{ \AA}$ [66]
Bindungslänge	$2.35 \text{ \AA}$	-	$2.45 \text{ \AA}$
$(2 \times 1)$ Einheitszelle	$7.68 \times 3.84 \text{ \AA}$	$7.68 \times 3.84 \text{ \AA}$	$8.00 \times 4.00 \text{ \AA}$
Dimerlänge	$2.24 \pm 0.08 \text{ \AA}$ [80]	$2.60 \pm 0.04 \text{ \AA}$ [91, 92]	$2.55 \text{ \AA}$ [84]
Dimerkippwinkel	$19 \pm 2^\circ$ [80]	$12.4^\circ \pm 0.2^\circ$ [91, 92]	$15.6 \pm 0.6^\circ$ [84]

**Tabelle 3.1:** Experimentelle Strukturparameter der Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberfläche verglichen mit Volumenwerten. Erläuterungen siehe Text.



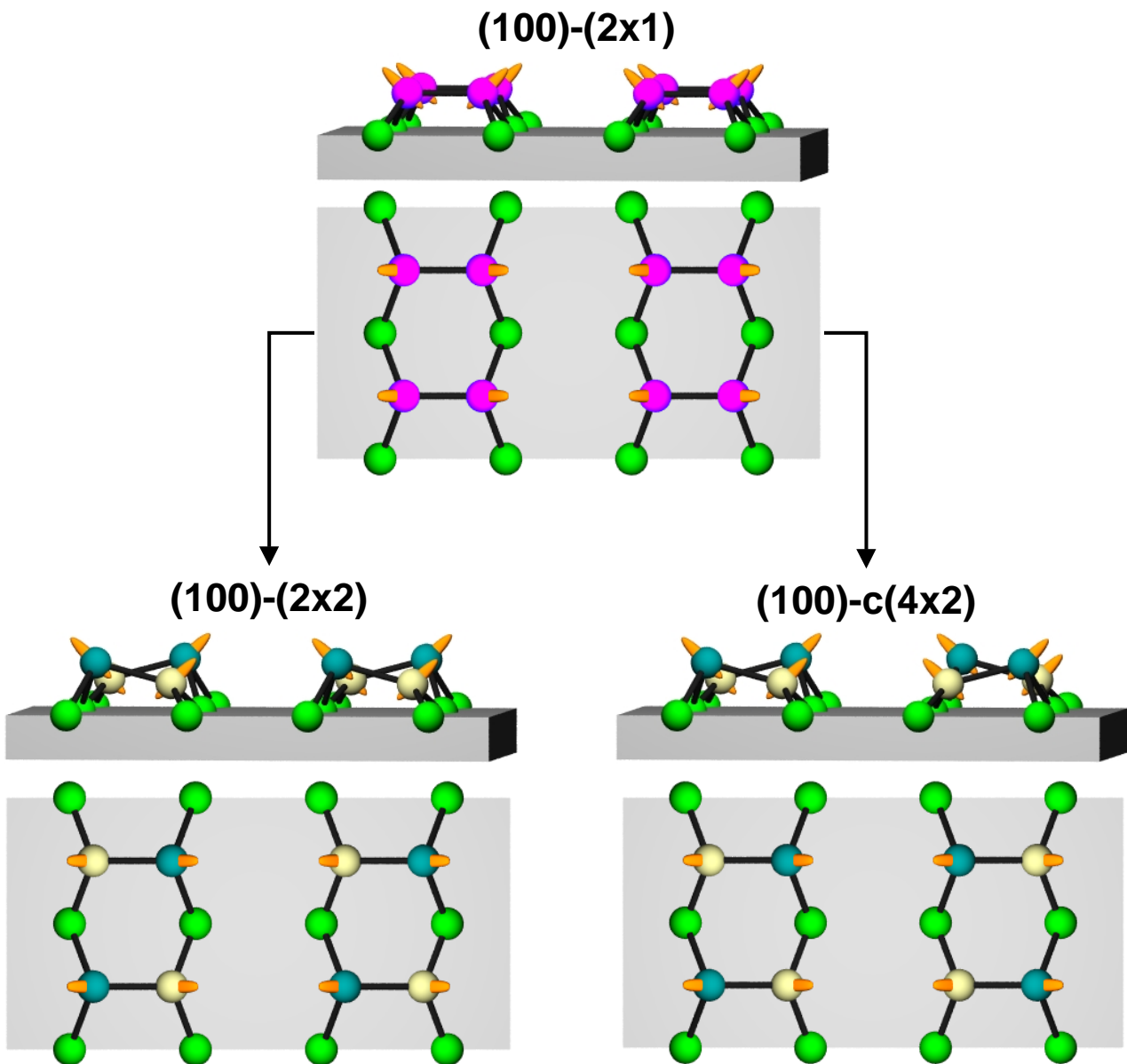
**Abbildung 3.3:**  $(2 \times 1)$  Einheitszelle im Ortsraum (linke Seite) der Si(100) und Ge(100) Oberflächen mit Größenangaben (größere Werte für Germanium). Die zugehörige Brillouin-Zone (SBZ) mit Kennzeichnung der Hochsymmetriepunkte und kristallographischen Richtungen ist auf der rechten Seite dargestellt.

Ge(100) Oberfläche im Ortsraum, sowie die zugehörige Brillouin-Zone (SBZ) im k-Raum dargestellt, wobei zusätzlich die kristallographischen Richtungen entlang der Spiegelebenen, sowie die Hochsymmetriepunkte im k-Raum eingezeichnet sind. Die  $[0\bar{1}1]$ -Richtung wird künftig auch mit x- und die  $[011]$ -Richtung mit y-Richtung bezeichnet. In  $[0\bar{1}1]$ -Richtung wird der Symmetriepunkt am Zonenrand mit  $\bar{J}$  bezeichnet und in  $[011]$ -Richtung mit  $\bar{J}'$ . In dieser Richtung sind die reziproken Abstände der Symmetriepunkte gegenüber der x-Richtung verdoppelt. Der Symmetriepunkt in der Ecke der Brillouin-Zone wird mit  $\bar{K}$  bezeichnet.

### 3.1.2 Phasenübergang von der $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion zur $(2 \times 2)$ - oder $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion

Anordnungen von benachbarten Dimeren in  $[011]$  Richtung, d.h. senkrecht zur Dimerlängsachse, bezeichnet man als Dimerreihen. Innerhalb einer Dimerreihe gibt es zwischen den Dimeren der reinen Oberflächen eine stärkere Wechselwirkung, so daß die Verkipfung der Dimere ("Buckling") nicht unabhängig voneinander erfolgt: Unmittelbar benachbarten Dimere einer Reihe sind immer zu unterschiedlichen Seiten verkippt. Betrachtet man nun benachbarte Dimerreihen, so existieren bei tiefen Temperaturen zwei unterschiedliche Konfigurationen, die in Abbildung 3.4 gezeigt sind. Sind die Dimere benachbarter Reihen in Phase verkippt, dann ergibt sich eine  $(2 \times 2)$  Rekonstruktion, sind sie hingegen außer Phase verkippt so ergibt sich eine  $c(4 \times 2)$  Rekonstruktion. Im Experiment wurden mittels Ionenstreuung [75] und Rastertunnelmikroskopie [93, 94] beide Rekonstruktionen in Koexistenz beobachtet. Bei hohen Temperaturen oszillieren die Dimere und erscheinen daher in STM-Experimenten bei Raumtemperatur unverkippt, so daß also eine  $(2 \times 1)$  Rekonstruktion beobachtet wird [95]. Die





**Abbildung 3.4:** Phasenübergang zwischen der (100)-(2x1) rekonstruierten Oberfläche bei Raumtemperatur und den (2x2) bzw. c(4x2) rekonstruierten Oberflächen bei tiefen Temperaturen (Details siehe Text). Die nach unten verkippten Dimeratome sind hell eingefärbt.

Dimeroszillationen frieren dann bei tiefen Temperaturen aus, wobei mittels LEED bei Si(100) der Phasenübergang der Rekonstruktion unterhalb von 220 K [96] beobachtet wurde und bei Ge(100) im Rahmen einer Monte Carlo Simulation bei 315 K theoretisch ermittelt wurde [97], aber ebenfalls bei tiefen Temperaturen zwischen 174 und 194 K bei Röntgenbeugungsmessungen gefunden wurde [98].

### 3.1.3 Gestufte (100) Oberflächen

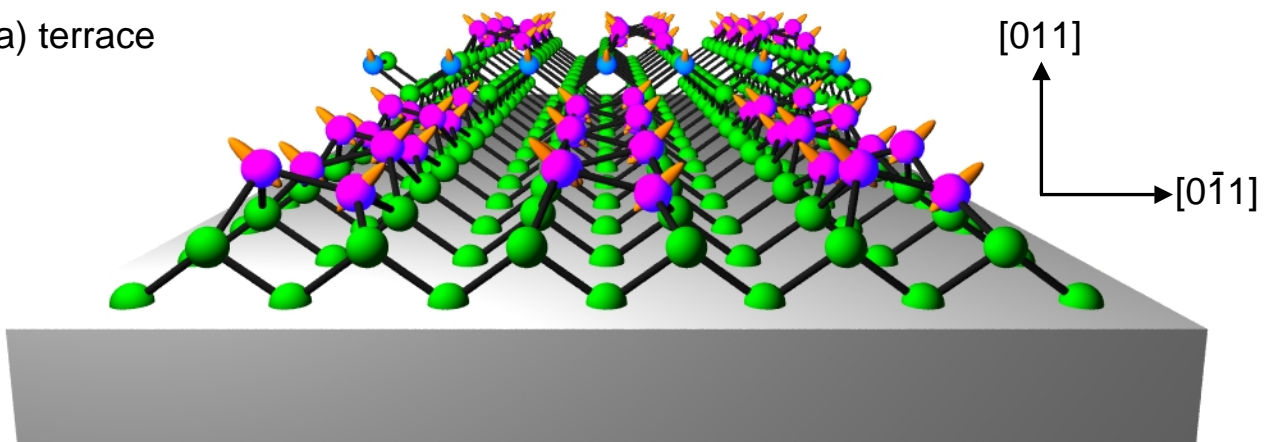
Selbst nominell flache Oberflächen sind mikroskopisch nicht glatt, sondern bestehen aus Terrassen, die durch Stufen mit einer Höhe von einer Atomlage voneinander getrennt sind. Bei den

(100) Oberflächen von Si und Ge hat dies zur Folge, daß die Dimere auf benachbarten Terrassen um  $90^\circ$  zueinander rotiert sind. Daher liegen auf einer flachen Si oder Ge(100) Oberfläche zu gleichen Teilen zwei Domänen mit  $(2\times 1)$  und  $(1\times 2)$  Rekonstruktion vor. Zweidomänige Oberflächen sind für eine Symmetrieanalyse mittels winkelaufgelöster Photoemission von Nachteil, da z.B. im Falle einer  $C_{2v}$  Symmetrie  $b_1$ - und  $b_2$ -artige Zustände, die Molekülorbitale mit unterschiedlicher Spiegelsymmetrie charakterisieren, nicht voneinander unterschieden werden können (Details siehe Kapitel 1). Um die Präparation eindomäniger Oberflächen zu ermöglichen, wurden Kristalle verwendet, deren (100) Oberfläche  $5^\circ \pm 0.5^\circ$  in  $[011]$  Richtung fehlorientiert war. Die mikroskopische Ursache für die Entstehung einer "single-domain" Oberfläche liegt in der Ausbildung von zwei Atomlagen hohen Stufen (Höhe= $0.5\times$ Gitterkonstante), die zwei benachbarte Terrassen begrenzen. Alle zwei Atomlagen sind die kovalenten Bindungen des Substrats in dieselbe Richtung orientiert, so daß entsprechend an der Oberfläche die Dimerisierung in derselben Richtung erfolgt. Auf benachbarten Terrassen, die sich in der Höhe um zwei Atomlagen unterscheiden, verlaufen daher die Dimerreihen in derselben Richtung, wie in Abbildung 3.5 (a) dargestellt.

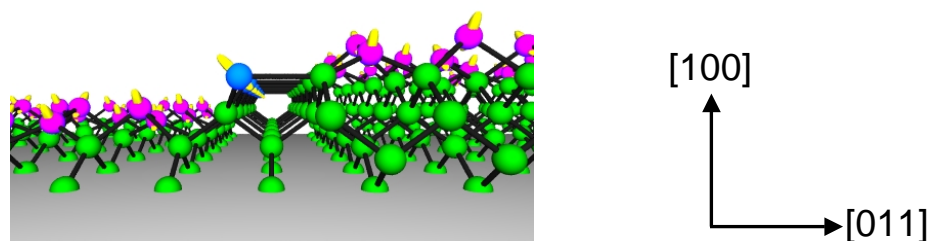
Die Geometrie der gestuften Oberflächen wird durch die Stufen-Stufen-Wechselwirkung beein-

### (100) surface model

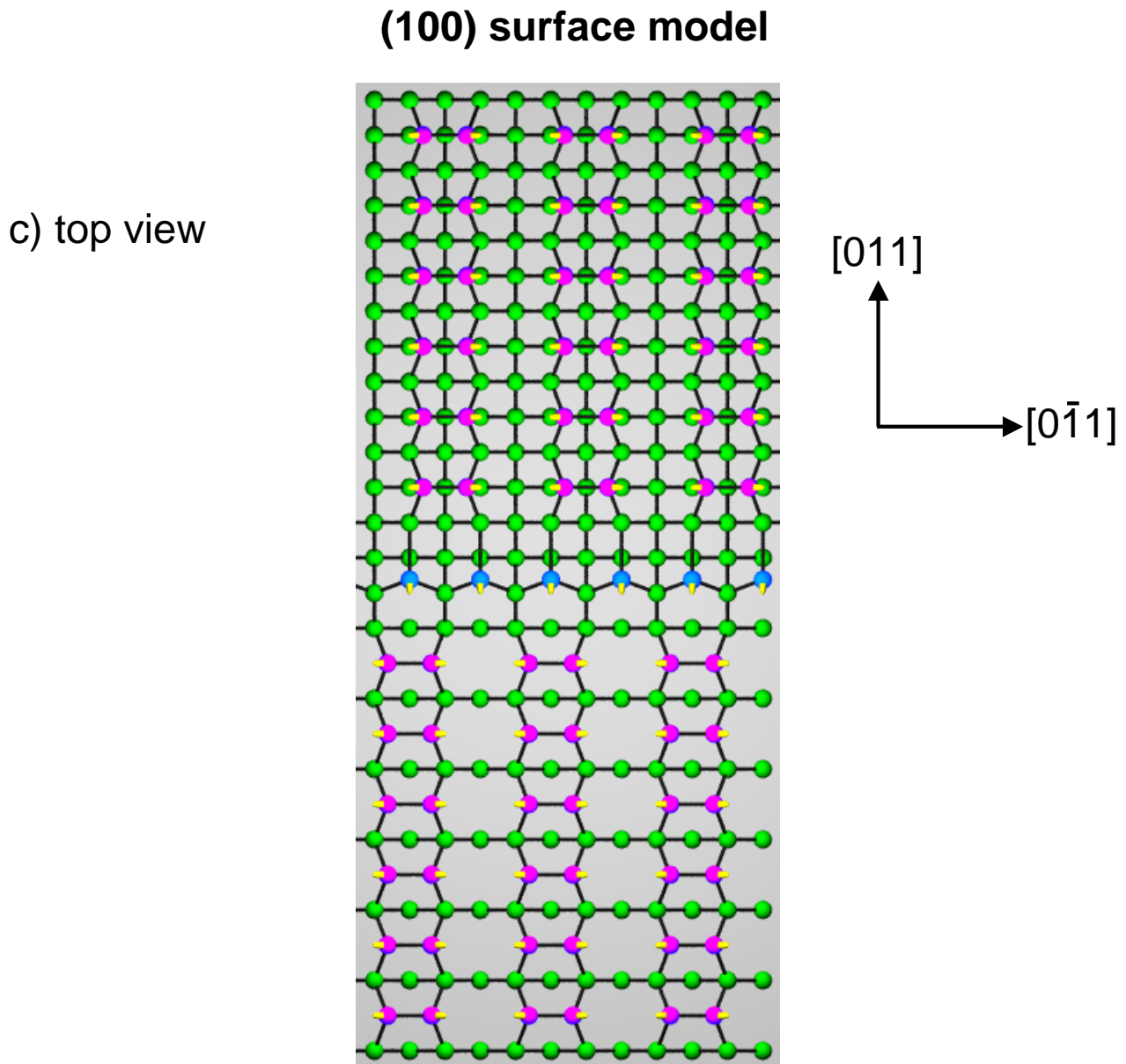
a) terrace



b) step



**Abbildung 3.5:** Modell der gestuften Si(100)- $(2\times 1)$  und Ge(100)- $(2\times 1)$  Oberfläche. Die Mißorientierung beträgt  $5^\circ \pm 0.5^\circ$  in  $[011]$ -Richtung. Dimerreihen verlaufen in  $[011]$  Richtung senkrecht zu den Stufen. (a) Ansicht zweier  $(2\times 1)$  rekonstruierten Terrassen mit parallelen Dimerreihen. (b) Ausschnitt mit zwei Atomlagen hoher  $D_B$  Stufe zwischen zwei benachbarten Terrassen.



**Abbildung 3.6:** Draufsicht auf das Modell einer gestuften Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1) Oberfläche. Die Mißorientierung beträgt  $5 \pm 0.5^\circ$  in [011]-Richtung. Dimerreihen verlaufen in [011]-Richtung senkrecht zu den Stufen und sind auf benachbarten Terrassen um  $1/4$  einer (2×1) Einheitszelle in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung versetzt.

flußt, die vom Winkel der Mißorientierung, Verspannungen und kinetischen Prozessen während dem Tempern der Oberfläche oder beim epitaktischen Wachstum abhängt [68]. Eine Ausbildung von Doppelstufen ist dabei gegenüber einlagigen Stufen energetisch begünstigt, da für eine Mißorientierung von  $5.4^\circ$  die einlagige Stufe etwa dreimal soviel Energie wie die Doppelstufe besitzt [68]. In einer STM-Studie [99] für Si(100) konnte gezeigt werden, daß der Übergang von einlagigen zu zweilagigen Stufen ab einem Grenzwinkel von  $1.5^\circ$  für die Mißorientierung in [011] Richtung stattfindet. Die durch die Mißorientierung unterdrückte Minoritätsdomäne wird mit steigendem Winkel kleiner, nimmt aber mit steigender Temperatur zu [100]. Bei Raumtemperatur beträgt der Anteil der Minoritätsdomäne für Si(100) für einen Mißorientierungswinkel

von  $5^\circ$  lediglich 5% und steigt beim Heizen auf etwa 1000 K auf ca. 30% an [100]. Für Ge(100) konnte ebenfalls die Existenz von zwei Lagen hohen Stufen bei mißorientierten (Winkel  $5\text{--}15^\circ$ ) Oberflächen nachgewiesen werden [101, 102]. Auf den gestuften Ge(100) Oberflächen konnten im Gegensatz zu Si(100) jedoch auch noch deutlich Anteile der  $(1\times 2)$  Minoritätsdomäne und das Vorhandensein unterschiedlicher Stufentypen, auf die hier nicht im Detail eingegangen werden soll, festgestellt werden [103, 104, 105]<sup>a</sup>. Der energetisch günstigste und auf einer Si(100) Oberfläche mit einer Fehlorientierung von  $5^\circ$  in  $[011]$ -Richtung am häufigsten vorkommende Stufentyp wird mit  $D_B$  bezeichnet [99]; er ist in Abbildung 3.5 (b) dargestellt. Die Atome an der Kante der Stufe besitzen hierbei eine ungesättigte Bindung, analog zu den Atomen der Dimere. Eine weitere Besonderheit der gestuften Si(100) und Ge(100) ist in Abbildung 3.6 (c) dargestellt, die eine Draufsicht auf die (100) Oberfläche zeigt. Die Dimerreihen auf benachbarten Terrassen verlaufen in  $[011]$ -Richtung, sind aber um  $1/4$  einer  $(2\times 1)$  Einheitszelle in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung gegeneinander versetzt, so daß bei Betrachtung mehrerer Terrassen eine vergrößerte schiefwinklige Einheitszelle vorliegt. Diese Eigenschaft wird im folgenden Abschnitt etwas näher erläutert.

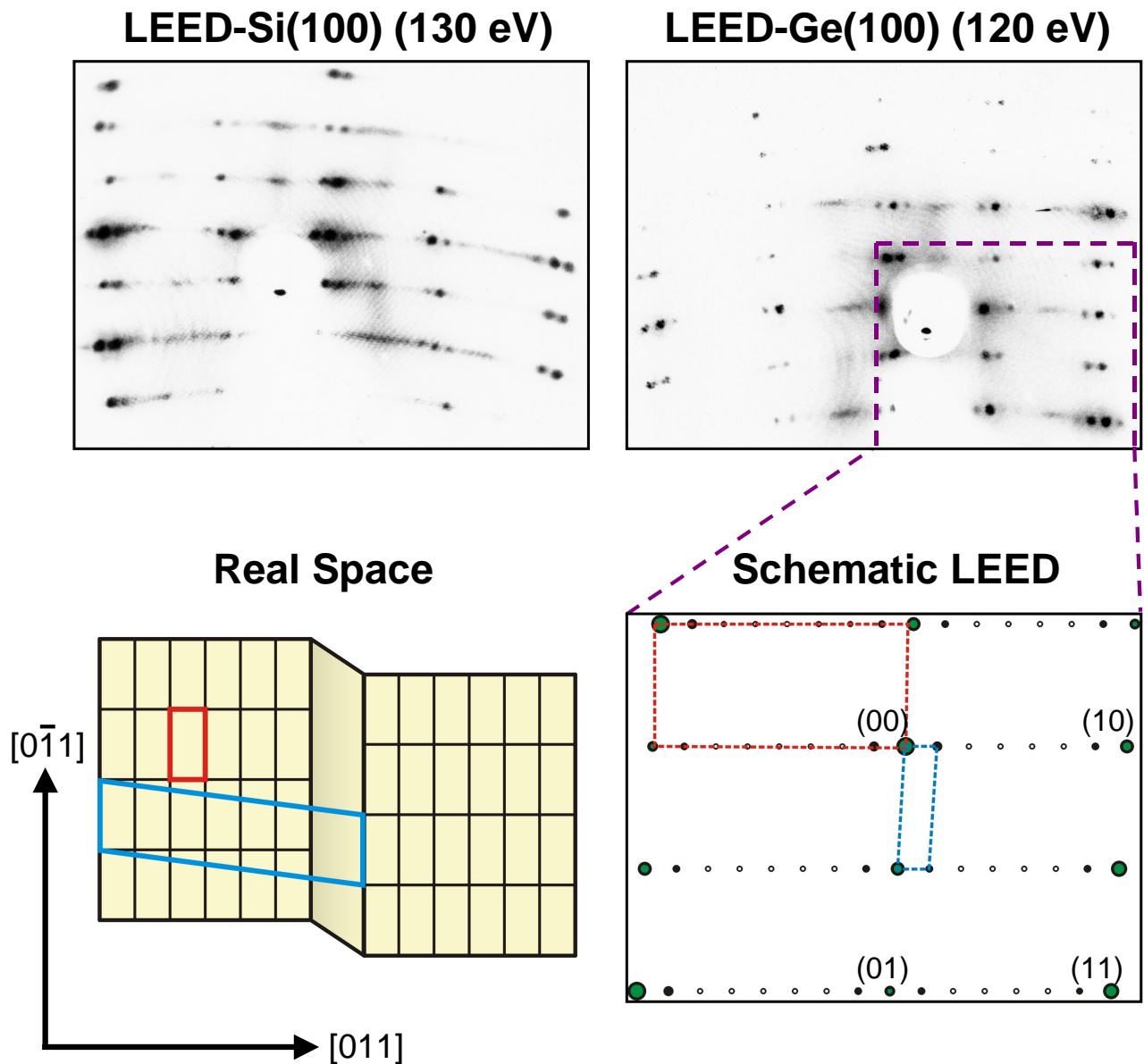
Die in den Abbildungen 3.5 und 3.6 dargestellten Modelle der Oberfläche, stellen ein Idealbild dar, das in der Natur in dieser Perfektion nicht gegeben ist. Jede Oberfläche besitzt Defekte, wobei auf Si(100) und Ge(100) fehlende Dimere (“missing dimer”) und Gruppierungen von fehlenden Dimeren die häufigsten strukturellen Fehler darstellen [95, 106]. Auf einer Si(100) Oberfläche wurde in einer STM-Untersuchung eine Defektdichte von 10% festgestellt [95].

Die Dimere der reinen Oberflächen sind bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen stabil, wobei als untere Grenze für das Brechen der Dimere für Si(100) eine Temperatur von 1485 K [107] und für Ge(100) 1140 K [108] ermittelt wurde.

### 3.1.4 LEED-Analyse der gestuften (100) Oberflächen

Mittels Beugung langsamer Elektronen lassen sich einige strukturelle Parameter der (100) Oberflächen quantitativ auswerten. LEED-Aufnahmen der reinen Si(100) und Ge(100), aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 130 bzw. 120 eV sind in Abbildung 3.7 dargestellt, wobei die Helligkeit der Bilder invertiert wurde, so daß LEED-Reflexe als dunkle Punkte zu sehen sind. Zusätzlich ist in Abbildung 3.7 eine Schemazeichnung des Ortsraums und eines LEED-Bildes dargestellt, wobei die  $(2\times 1)$  Einheitszelle innerhalb einer Terrasse und die vergrößerte Einheitszelle aufgrund der Stufenperiodizität eingezeichnet sind. In beiden LEED-Aufnahmen sind dominant Reflexe einer  $(2\times 1)$ -artigen eindomänigen Rekonstruktion zu sehen, die allerdings in kleinen Abständen in einer Richtung von weiteren Reflexen mit abnehmender Intensität begleitet werden. Zusätzlich kann an einigen Stellen schwache Intensität auf  $(1/2)$ -Positionen beobachtet werden, wie man sie für geringfügig vorhandene Anteile einer  $(1\times 2)$  und  $(2\times 2)$  Domäne erwarten würde. Auf  $(1/4)$ -Positionen kann jedoch keine signifikante Intensität beobachtet werden, wie sie beim Vorhandensein einer  $c(4\times 2)$  Überstruktur auftreten sollte. Trotz der technisch bedingten Verzerrung (Wölbung) der LEED-Bilder fällt auf, daß LEED-Reflexe

<sup>a</sup>Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß die Qualität der Oberflächen maßgeblich von der Präparation abhängt. Die Struktur der Oberflächen, insbesondere die Unterdrückung der Minoritätsdomäne zu etwa 90%, war für Si(100) und Ge(100) in gleicher Weise gut.



**Abbildung 3.7:** LEED-Aufnahmen der reinen Si(100) und Ge(100) Oberflächen für Elektronenenergien von 130 und 120 eV. Die Helligkeitsinformation der Bilder ist invertiert, so daß LEED-Reflexe dunkel erscheinen. Zusätzlich sind Schemazeichnungen des Ortsraums und eines LEED-Bildes dargestellt, wobei die  $(2 \times 1)$  Einheitszelle innerhalb einer Terrasse und die vergrößerte Einheitszelle aufgrund der Stufenperiodizität markiert sind.

der dominanten  $(2 \times 1)$ -Struktur mit ähnlicher Intensität nicht exakt untereinander liegen. Dies liegt an der bereits erwähnten vergrößerten schiefwinkligen Einheitszelle, aufgrund der Versetzung von Dimerreihen auf benachbarten Terrassen. Sie besitzt in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung die Ausdehnung einer  $(2 \times 1)$  Einheitszelle (7.68 (Si) bzw. 8.00 Å (Ge)) und in  $[011]$  Richtung bei einer Terrassenlänge von sechs  $(2 \times 1)$  Einheitszellen mit anschließender Stufe die Länge von 28.8 (Si) bzw. 30 Å (Ge). Diese schiefwinklige Einheitszelle kann in der Matrixschreibweise mit

$$M = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0.5 & 7.5 \end{pmatrix} \quad (3.1.1)$$

bezeichnet werden. Die Reflexe dieser Einheitszelle (kleine Zelle im schematischen LEED-Bild) werden tatsächlich beobachtet, so daß in  $[0\bar{1}1]$  Richtung jeder vierte Reflex an derselben Position liegt. Die beobachtete Intensität wird hierbei durch den Strukturfaktor moduliert, so daß die einzelnen Reflexe unterschiedliche Helligkeit aufweisen, wie es in Abbildung 3.7 im schematischen LEED-Bild durch unterschiedlich große Kreise angedeutet ist. Da die Größe der  $(2\times 1)$  Einheitszelle bekannt ist und die "Stufen"-Einheitszelle in ihrer Ausdehnung in  $[0\bar{1}1]$  Richtung der  $(2\times 1)$  Einheitszelle entspricht, kann aus dem Verhältnis der Abstände der Stufenreflexe zu den Abständen der  $[(0,0),(0,1/2)]$  und äquivalenter Reflexe die mittlere Terrassenlänge in  $[011]$  Richtung bestimmt werden. Bei einer Stufenausdehnung von 1.5  $(2\times 1)$  Einheitszellen in  $[011]$  Richtung ergibt sich, daß die Terrassen auf den gestuften Si(100) und Ge(100) Oberflächen eine Länge von 6-7  $(2\times 1)$  Einheitszellen haben, d.h., daß die Dimerreihen 6-7 Dimere lang sind. Anders formuliert beträgt die Terrassenlänge bei Si(100) ca. 23-27 Å und bei Ge(100) 24-28 Å, was Fehlorientierungswinkeln von  $5.4^\circ$  bzw.  $4.8^\circ$  entspricht. Die (100) Oberflächen mit einem Fehlorientierungswinkel von  $5.4^\circ$  in  $[011]$  Richtung, d.h. mit Dimerreihen bestehend aus 6 Dimeren, entsprechen nominell einer Si(15,1,1) bzw. Ge(15,1,1) Oberfläche. Für die Chemisorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind die Dimere bzw. Dimerreihen auf den einzelnen Terrassen von Bedeutung und es gibt keine Anhaltspunkte, die auf eine Wechselwirkung von Molekülen schließen ließe, welche auf benachbarten Terrassen adsorbiert sind. Die Bandstruktur von Ethylen (Kapitel 4) zeigt z.B. eine Periodizität, die aus der reziproken  $(2\times 1)$  Einheitszelle abgeleitet werden kann. Die Si(15,1,1) und Ge(15,1,1) Oberflächen entsprechen daher in ihren funktionellen Eigenschaften den Si(100)- $(2\times 1)$  und Ge(100)- $(2\times 1)$  "single-domain" Oberflächen, so daß im Folgenden die Eigenschaften und Symmetrien der  $(2\times 1)$  Einheitszellen einzelner Terrassen im Vordergrund stehen sollen und nur gegebenenfalls auf den Einfluß der Stufen hingewiesen wird.

### 3.1.5 Präparation der Ge/Si(100) Oberfläche

#### 3.1.5.1 Wachstum von Ge auf Si(100) Oberflächen

Ausgangspunkt für die Ge/Si(100) Oberfläche ist die reine Si(100) Oberfläche, auf die dann mit Hilfe eines Verdampfers (Abschnitt 2.1.4) Germanium aufgewachsen wird. Aufgrund der Gitterfehlpassung von etwa 4% zwischen Germanium und Silizium zeigt Germanium auf Si(100) Stranski-Krastanov Wachstum. D.h. zunächst wächst Germanium lagenweise auf und bildet dann präparationsabhängig zwischen 1.4 ML [109] und 3 ML [110] drei-dimensionale Inseln [111]. Oberhalb dieser Bedeckungen bilden sich dann "Hut"-Cluster aus, die je nach Wachstumsbedingungen typische Längen von 10-25 nm haben [112]. Da in dieser Arbeit nur die Monolage Germanium auf Si(100) von Bedeutung ist, werden im Folgenden noch einige Eigenschaften des Germaniumwachstums im Monolagenbereich diskutiert. Bereits unterhalb einer Monolage Germanium treten in der aufgewachsenen Schicht Verspannungen auf, die auch bei kleinen Bedeckungen die drei nächsten Substratdimere neben den Germanium Ad-Dimeren beeinflussen [113]. Aufgrund der Gitterfehlpassung relaxiert die Oberfläche, indem einzelne Dimere beim Wachstum ausgelassen werden, wodurch die Oberflächenenergie abgesenkt wird [114]. Bei steigenden Bedeckungen wurde in STM-Untersuchungen die Ausbildung von Linien

fehlender Dimere (“missing dimer lines”) senkrecht zu den Dimerreihen beobachtet [115, 116]. Der Abstand der Linien fehlender Ad-Dimere, der im STM am häufigsten beobachtet wird, beträgt etwa acht Dimere bei einer Bedeckung von 0.8 ML und elf bei 1.6 ML, so daß lokale ( $2 \times n$ ) Rekonstruktionen mit  $n=8-11$  zu beobachten sind [116]. Da die Abstände der “missing dimer lines” jedoch variieren (bei 0.8 ML Ge: 4-15 Dimere [116]) können bei LEED-Aufnahmen keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden, da hier der Elektronenstrahl über einen makroskopischen Bereich mittelt.

Das Wachstum von Germanium auf Si(100) wird in der Regel bei Temperaturen zwischen 500 und 800 K durchgeführt, um eine Diffusion der Germaniumatome zu ermöglichen. Neben der Diffusion kommt es allerdings zum Austausch von Silizium- und Germaniumatomen, sowohl an der Oberfläche, als auch in tieferen Lagen. In einer theoretischen Arbeit [117] wurde berechnet, daß für Germaniumwachstum bei Temperaturen zwischen 770 und 970 K, im Falle einer Bedeckung von 2 ML Germanium weniger als 1/4 einer Lage mit dem Siliziumsubstrat mischen kann. Daraus wurde geschlossen, daß bei den typischen Wachstumsbedingungen ausreichend hohe Barrieren gegen Interdiffusion existieren [117]. Eine experimentelle Studie mittels Ionenstreuung ergab, daß auch bei tieferen Temperaturen und kleineren Bedeckungen eine größere Durchmischung von Germanium und Silizium auftritt, wobei bei einer Bedeckung von 1 ML bei 670 K das Germanium auf die ersten drei Lagen im Verhältnis 4:2:2 verteilt ist [118]. Bezugnehmend auf die Untersuchung mittels Ionenstreuung [118] kam eine nachfolgende theoretische Studie [119] zu vergleichbaren Ergebnissen und zeigte zusätzlich, daß beim Aufwachsen von Germanium bei Raumtemperatur Germanium an der Oberfläche verbleibt und erst mit steigender Temperatur im Volumen eingebaut wird. Bei Bedeckungen kleiner als eine Monolage kommt es zu gemischten Si-Ge Dimeren, wobei die Germanium Atome die Plätze der “Dimer up”-Atome einnehmen [119]. Neben gemischten Ge-Si Dimeren bilden sich reine Ge-Ge Dimere beim Ge-Wachstum bei 620 K oberhalb einer Bedeckung von 0.2 ML, wie in einer Photoemissionsstudie gezeigt wurde [120].

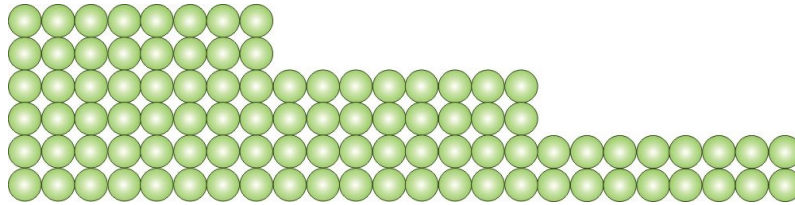
Als ideale Vergleichsoberfläche zu den Si(100) und Ge(100) Oberflächen wäre eine wohlgeordnete Ge-Monolage auf Si(100) wünschenswert, bei der die Si-Si Dimere durch reine Ge-Ge Dimere ersetzt sind und möglichst wenig Germanium in tiefere Lagen diffundiert ist. Um diesem Ziel möglichst nahe zu kommen, wurde das Germanium in dieser Arbeit bei einer Temperatur von 500 K aufgewachsen und anschließend kurz auf 800 K (5 K/s) geheizt. LEED-Untersuchungen (hier nicht gezeigt) an einer derartig präparierten Schicht ergaben, daß nach dem Aufdampfen des Germaniums wieder eine eindomänige Oberfläche mit ( $2 \times 1$ ) Rekonstruktion vorliegt.

Da eine gestufte, eindomänige Si(100) Oberfläche als Substrat verwendet wurde, weichen die Wachstumsmodi möglicherweise von denen flacher Siliziumoberflächen ab. An einem einfachen Modell, welches in Abbildung 3.8 dargestellt ist und immer dieselbe Menge Germanium auf Si(100) zeigt, sollen die verschiedenen Möglichkeiten erörtert werden. Abbildung 3.8 (b) zeigt das Germaniumwachstum auf Si(100) in Form einer Adsorbatlage, d.h. das Germanium bleibt nach Auftreffen auf der Oberfläche an der Adsorptionsstelle oder diffundiert in lateraler Richtung, bis es einen energetisch günstigen Platz gefunden hat. Diffusion in tiefere Lagen findet nicht statt. Dieses Adsorptionsmodell ist auszuschließen, denn selbst wenn die Diffusion in das Volumen des Festkörpers keine dominante Rolle spielt, so würden in diesem Adsorptionsmodell

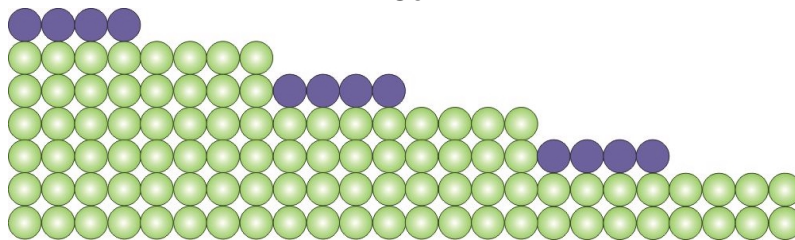
### Ge/Si(100): growth models

● Si      ● Ge

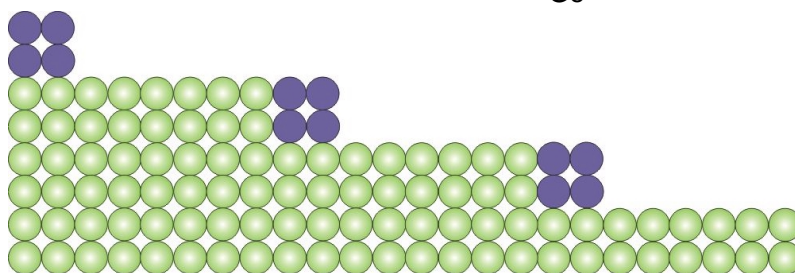
a) clean surface ( $\Theta_{\text{Ge}} = 0 \text{ ML}$ )



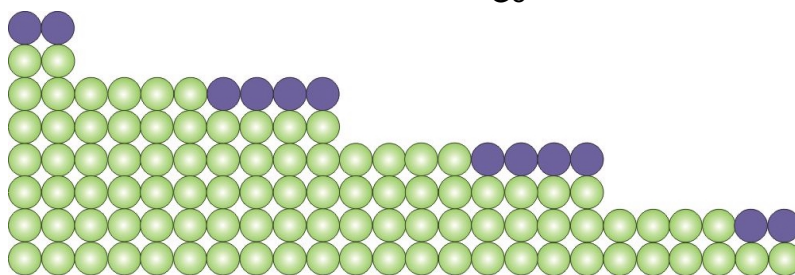
b) adlayer growth ( $\Theta_{\text{Ge}} = 0.5 \text{ ML}$ )



c) fractional bilayer growth ( $\Theta_{\text{Ge}} = 0.25 \text{ BL}$ )



d) incorporation growth ( $\Theta_{\text{Ge}} = 0.5 \text{ ML}$ )



**Abbildung 3.8:** Modellzeichnungen für verschiedene Wachstumsmodi von Germanium auf einer gestuften Si(100) Oberfläche (Si-Atome hell, Ge-Atome dunkel). (a) Modell einer reinen Si(100) Oberfläche mit Doppelstufen. (b) Germaniumwachstum in Form einer Adsorbatlage auf der Oberfläche. (c) Wachstum in Bruchteilen von Ge-Doppellagen. (d) Wachstum mit Diffusion der Si-Atome.

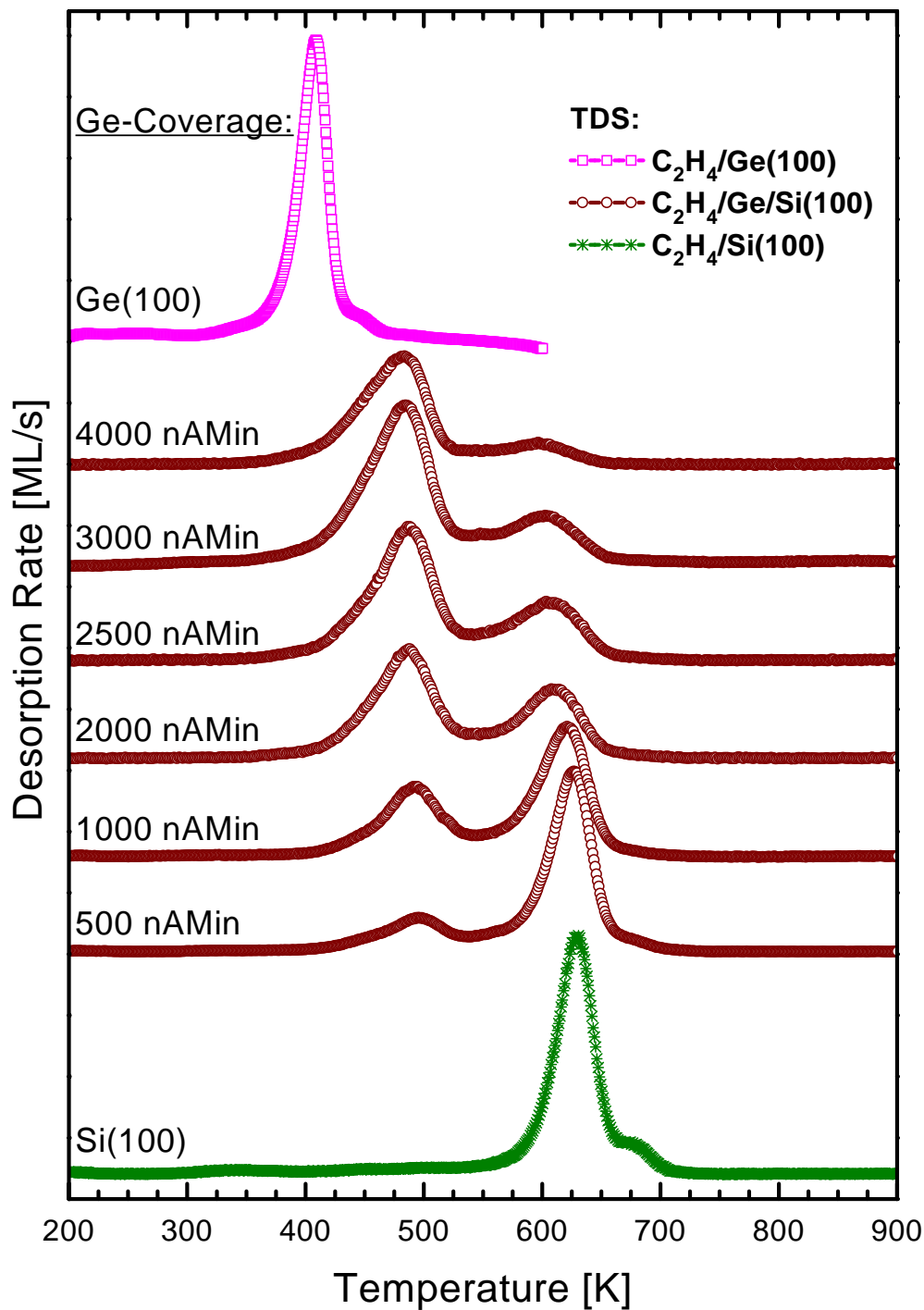
monoatomare Stufen auf der Oberfläche entstehen. Wie bereits oben erläutert wurde, hätte dies zur Folge, daß sich die Rekonstruktion auf benachbarten Terrassen von  $(2 \times 1)$  zu  $(1 \times 2)$  ändert, so daß in einer LEED-Untersuchung die Reflexe beider Domänen beobachtet werden müßten, was jedoch nicht der Fall ist. [Abbildung 3.8 \(c\)](#) zeigt das Germaniumwachstum in



Bruchteilen von Bilagen. Ein derartiges Wachstum wäre mit den LEED-Ergebnissen kompatibel, da die Doppelstufenstruktur der Oberfläche erhalten bleibt. Allerdings widerspräche ein solches Wachstum dem Stranski-Krastanov-Wachstum. Beim Modell in Abbildung 3.8 (d) wird das Germanium in die Terrasse eingebaut, bei gleichzeitigem Materialtransport von Siliziumatomen. Ein Germaniumwachstum in dieser Form erhält die eindomänige Oberfläche und ist mit den oben beschriebenen Wachstumseigenschaften von Germanium auf flachen Si(100) Oberflächen kompatibel, weshalb dieses Modell zu favorisieren ist. Prinzipiell kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß es mehrere konkurrierende, möglicherweise auch bedeckungs- und temperaturabhängige Wachstumsmodi auf gestuften Oberflächen gibt. Dennoch zeigt Abbildung 3.8 (d), daß ein Wachstumsmodell vorstellbar ist, das die “single-domain” Eigenschaft einer gestuften (100) Oberfläche erhält. Bisher existieren keine Untersuchungen, die belegen, daß es auf germaniumbedeckten fehlorientierten (100) Oberflächen mit Doppelstufen aufgrund der Minimierung der Oberflächenverspannung zur Ausbildung von “missing dimer lines” kommt, wie oben für flache Oberflächen beschrieben, zumal die mittlere Terrassenlänge des Si(100) Substrates lediglich gerade dem Abstand entspricht, bei dem Linien fehlender Ad-Dimere beobachtet werden. Alternativ könnte bei gestuften Oberflächen eine Relaxation an der Stufenkante erfolgen, d.h. die Ge-Ge Dimere könnten sich in Richtung der Stufenkanten zur Seite neigen, um so die 4% Gitterfehlانpassung zwischen Germanium und Silizium zu minimieren. Eine weiterführende Diskussion erfolgt in Zusammenhang mit den beobachteten Bandstrukturen des Ethylens auf den verschiedenen Halbleitersubstraten in Kapitel 4.

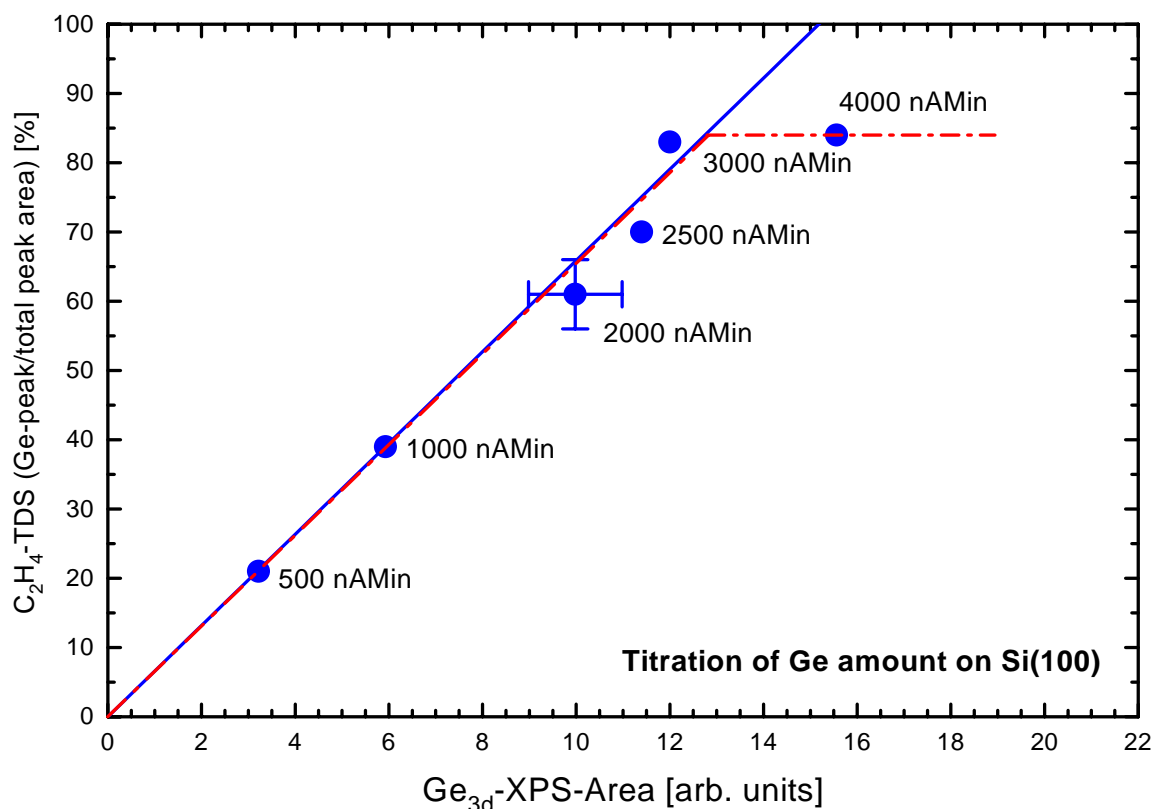
### 3.1.5.2 Titration mit Ethylen

Die Bestimmung der Germaniumbedeckung auf der Si(100) Oberfläche kann nicht durch thermische Desorption erfolgen, da sich Germanium bei hohen Temperaturen im Si-Festkörper löst. Aus diesem Grund wurde ein indirektes Verfahren gewählt, bei dem Ethylen als Testmolekül verwendet wurde. Dabei werden die Eigenschaften des Ethylens ausgenutzt, daß es von Ge(100) bei etwa 200 K niedrigeren Temperaturen desorbiert als von Si(100) und in beiden Fällen nicht dissoziiert. Zunächst wurde auf die reine Oberfläche Germanium aufgedampft. Auf diese Ge/Si(100) Oberfläche wurde dann Ethylen bei 170 K bis zur Sättigung adsorbiert und anschließend eine Thermodesorptionsmessung durchgeführt. TD-Spektren des Ethylens für unterschiedliche Ge-Bedeckungen auf Si(100) (Kreise, 5 K/s), sowie auf der reinen Si(100) (Sterne, 5 K/s) und Ge(100) Oberfläche (Quadrate, 3 K/s) sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Ge-Exposition ist hierbei in willkürlichen Einheiten (nAMin) angegeben. Im Folgenden wird nur auf die für die Titration relevanten Punkte der TD-Spektren eingegangen, während eine ausführliche Diskussion in Kapitel 4 folgt. Vergleicht man die Spektren von  $C_2H_4$  auf Si(100) und Ge(100), so zeigen beide im Wesentlichen einen Hauptdesorptionspeak bei etwa 620 und 410 K. Bei den Spektren von  $C_2H_4$  auf einer germaniumvorbereiteten Si(100) Oberfläche sind hingegen zwei Desorptionspeaks bei etwa 480 und 600 K zu beobachten. Der Desorptionspeak bei tiefen Temperaturen wird der Ethylendesorption von Germanium zugeordnet, der bei hohen Temperaturen der Ethylendesorption von Silizium. Bei steigender Germaniumbedeckung wird daher der Desorptionspeak bei 600 K kleiner, während der Desorptionspeak bei 480 K wächst. Da die Flächen der einzelnen Peaks proportional zu den desorbierenden



**Abbildung 3.9:** Ethylen-Titration: TD-Spektren von  $C_2H_4$  auf Si(100) (Sterne, 5 K/s), Ge(100) (Quadrate, 3 K/s) und Ge/Si(100) (Kreise, 5 K/s) für unterschiedliche Ge-Anfangsbedeckungen (willkürliche Einheiten: nAmin). Ethylen wurde jeweils bei 170 K bis zur Sättigung adsorbiert.

Anteilen des Ethylens von der reinen Si(100) und der germaniumbedeckten Si(100) Oberfläche sind, kann aus dem Verhältnis beider Peaks die Germaniumbedeckung abgeschätzt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß dieses Titrationsverfahren prinzipbedingt nur bis zu einer



**Abbildung 3.10:** Vergleich der Ergebnisse der Ethylen-Titration mit der quantitativen Auswertung von Ge 3d XPS-Messungen zur Bestimmung der Germaniumbedeckung auf Si(100) Oberflächen, die verschiedenen Ge-Expositionen (500-4000 nAMin) ausgesetzt waren. Meßpunkte sind durch Kreise gekennzeichnet, ein linearer Fit ist als Linie dargestellt.

Germaniumbedeckung von ca. 1 ML funktioniert. Unsicherheiten in der ermittelten Bedeckung sind aufgrund der vermutlich erhöhten Defektdichte in der aufgewachsenen Germaniumschicht in Kauf zu nehmen, da hierdurch das Adsorptionsverhalten des Ethylens und die absolute Sättigungsbedeckung modifiziert werden könnte. Berücksichtigt man ferner eventuell vorhandene “missing dimer lines”, sowie mögliche Abweichungen vom Lagenwachstum des Germaniums auf gestuften Oberflächen und der vorzeitigen Ausbildung von 3-dimensionalen Inseln, so läßt sich die Monolage Germanium auf Si(100) schätzungsweise mit einer Unsicherheit von 15-25% präparieren.

Mittels Photoemission wurde an den Ge 3d Rumpfniveaus (Bindungsenergie ca. 29 eV) eine quantitative XPS-Analyse zur Bestimmung der Germaniumbedeckung durchgeführt. Die Fläche unter den Ge 3d Spektren (hier nicht gezeigt) ist ebenfalls näherungsweise proportional zur Germaniumbedeckung auf der Oberfläche<sup>b</sup>. Ein Vergleich zwischen dem Ge 3d Signal und den Ergebnissen aus der Ethylen-Titration ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Auf der Abszisse ist die Fläche des Ge 3d Dubletts aufgetragen, während die Ordinate das Verhältnis des

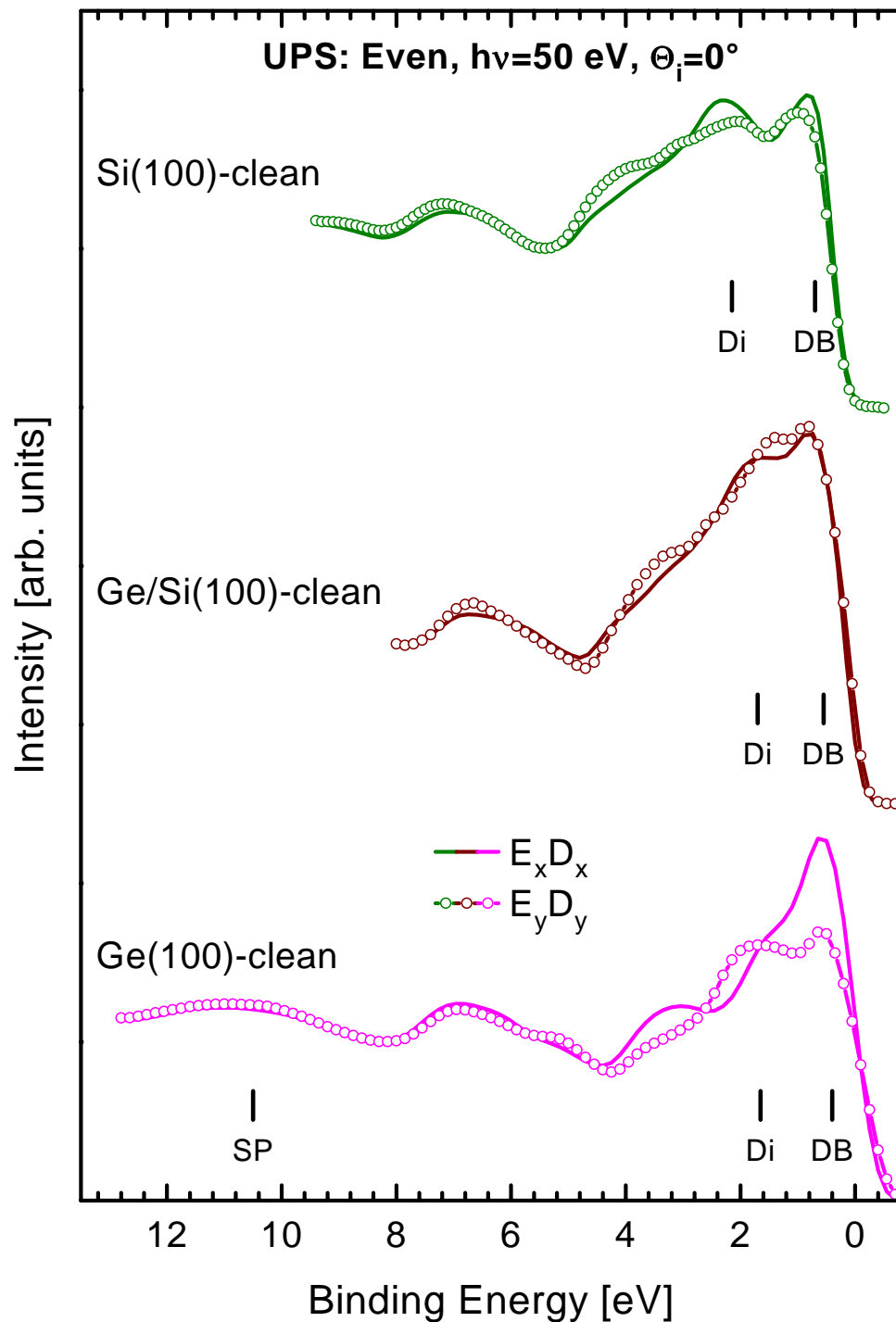
<sup>b</sup>Für detaillierte Erläuterungen zu quantitativen XPS-Auswertungen sei auf Kapitel 8 verwiesen, wo eine analoge Auswertung für die C 1s Rumpfniveaus durchgeführt wurde.

Ethylendesorptionssignals vom Anteil der germaniumbedeckten Si(100) Oberfläche zum gesamten Desorptionssignal zeigt (aus Ethylen-Titration ermittelt). Abbildung 3.10 zeigt, daß das Ge 3d Signal bis zu einer Exposition von etwa 3000 nAmin proportional zum Verhältnis der TD-Signale wächst, während für höhere Ge-Expositionen das “TD-Verhältnis” nahezu konstant bleibt. Dies zeigt, daß bei einer Ge-Exposition von 3000 nAmin Wachstum der zweiten Lage oder 3-dimensionales Inselwachstum einsetzt. Bei dieser Exposition läßt die Ethylen-Titration auf eine Germaniumbedeckung von ca. 85% in der Monolage schließen. Obwohl durch Steigerung der Exposition die Germaniummenge basierend auf den Ge 3d Daten nachweislich erhöht wird, kann keine höhere Sättigung in der Monolage erreicht werden. Dies zeigt, daß die hier gewählten Wachstumsbedingungen für Germanium auf gestuften Oberflächen keine vollständig gesättigte Monolage zulassen. Dieses Ergebnis war durch Variation der Temperatur (500-800 K) beim Aufwachsen der Germaniumschicht nicht zu verbessern. Mit dieser Eichung der Ge 3d Spektren wurde eine einfache spektroskopische Kontrolle der Ge-Schichten auf Si(100) vor der Adsorption und nach der Desorption von Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Um möglichst geringe Anteile einer zweiten Germaniumlage zu haben, wurden die Messungen auf Ge/Si(100) in dieser Arbeit an Si(100) Oberflächen ausgeführt, die einer Ge-Exposition von 2500-3000 nAmin ausgesetzt waren.

## 3.2 Elektronische Struktur der (100) Oberflächen

Es existieren bereits zahlreiche Arbeiten, die die elektronische Struktur der reinen Si(100) [121, 122, 123, 124, 125, 126, 127] und Ge(100) [128, 129, 130, 131] Oberflächen untersucht haben, so daß in dieser Arbeit nur kurz darauf eingegangen werden soll. Die Kenntnis der Photoemissionsspektren ist für die Analyse der Messungen an den Adsorbatschichten von Bedeutung, da die Substratmission bei kleinen Bindungsenergien relativ stark ist und die Adsorbatemission teilweise überlagert. Erst der Vergleich der Spektren der reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen ermöglicht eine zweifelsfreie Identifikation der Adsorbatemission, die Grundlage für die Zuordnung von Molekülorbitalen zu einzelnen Emissionspeaks ist. Im Folgenden wird zunächst die winkelintegrierte Emission im Valenzbereich für die verschiedenen untersuchten Substrate verglichen und anschließend werden winkelaufgelöste Photoemissionsdaten für einzelne Systeme vorgestellt. In beiden Fällen wird als Schwerpunkt die Emission der “dangling bond” Zustände diskutiert, da sie die reaktive Komponente der (100) Oberflächen darstellen und durch die Adsorption von Kohlenwasserstoffen am stärksten modifiziert werden.

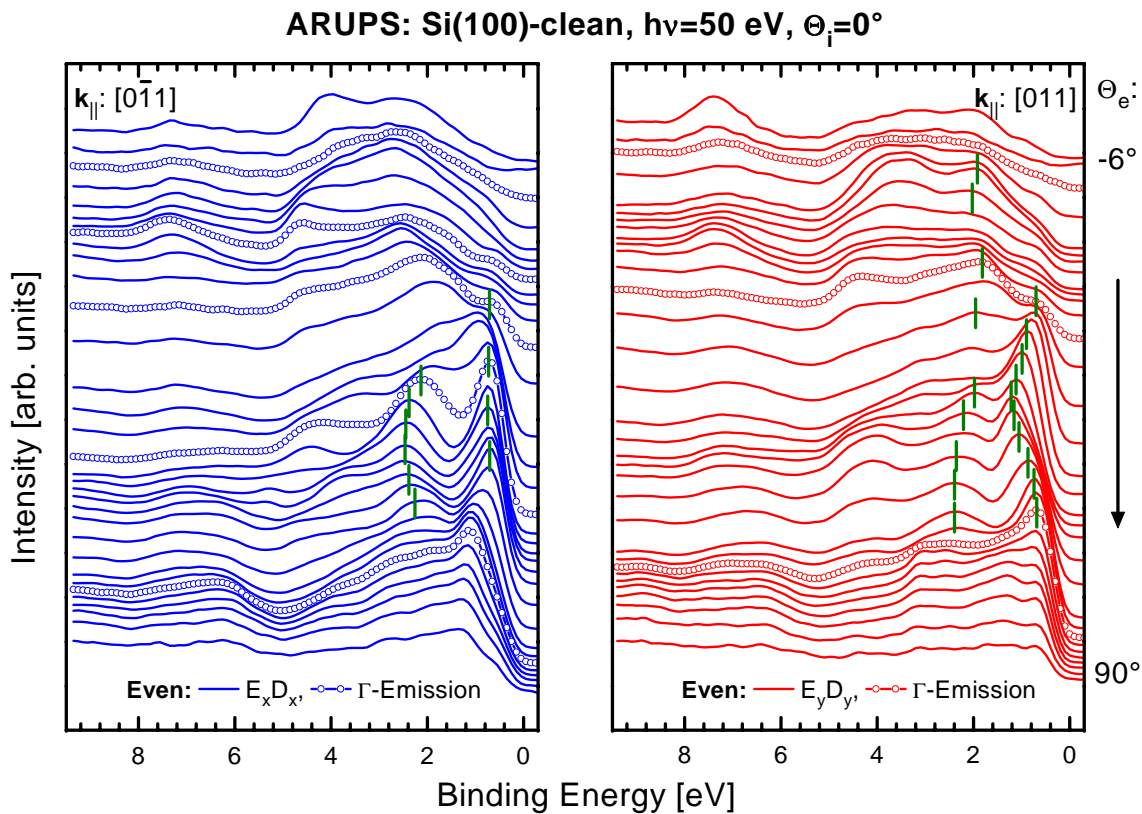
Abbildung 3.11 zeigt winkelintegrierte Photoemissionsspektren der reinen Si(100) und Ge(100) Oberfläche, sowie der Ge-Monolage auf Si(100), aufgenommen bei 50 eV Photonenenergie und senkrechtem Lichteinfall in der “Even” Meßgeometrie ( $E_x D_x$  (Linien) und  $E_y D_y$  (Kreise)). Einige Energiepositionen von Substratzuständen sind durch Balken gekennzeichnet. Bis auf Intensitätsunterschiede sind die Spektren in Abbildung 3.11 relativ ähnlich, wobei bei Ge(100) die Emission in der “ $E_x D_x$ ” Meßgeometrie besonders stark ist. Zwei charakteristische Orbitale der (2×1)-rekonstruierten Oberfläche sind die ungesättigten Bindungen der beiden Dimeratome



**Abbildung 3.11:** Winkelintegrierte Photoemissionsspektren der reinen Si(100) und Ge(100) Oberfläche, sowie der Ge-Monolage auf Si(100). Energiepositionen von Substratzuständen sind durch Balken gekennzeichnet.

(“dangling bonds” (DB)) bei  $0.4$  eV<sup>c</sup> und die Ge-Ge Dimerbindung (Di) bei  $1.65$  eV. Bei ca.

<sup>c</sup>Die absolute Energieeichung bei Photoemissionsspektren von Halbleiteroberflächen ist schwierig, da sich das Fermi-Niveau nicht identifizieren läßt. Aus diesem Grund wird das Fermi-Niveau an einer zusätzlich eingebauten Metallprobe unter identischen Meßbedingungen bestimmt [130]. Bei den Experimenten in der vorliegenden Arbeit war diese Möglichkeit aus technischen Gründen nicht gegeben. Die Spektren in Abbildung 3.11 sind daher so geeicht, daß die “dangling bonds” bei Ge(100) bei  $0.4$  eV [130] und bei Si(100) bei  $0.7$  eV [121]



**Abbildung 3.12:** ARUP-Spektren der reinen Si(100)-(2 $\times$ 1) Oberfläche, aufgenommen bei 50 eV Photonenenergie und senkrechtem Lichteinfall für die Even Meßgeometrien und unterschiedliche Emissionswinkel ( $\Theta_e$ ). Emission vom  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ist durch Kreise gekennzeichnet und Peakpositionen der Dimerbindung und der “dangling bonds” sind durch Balken markiert.

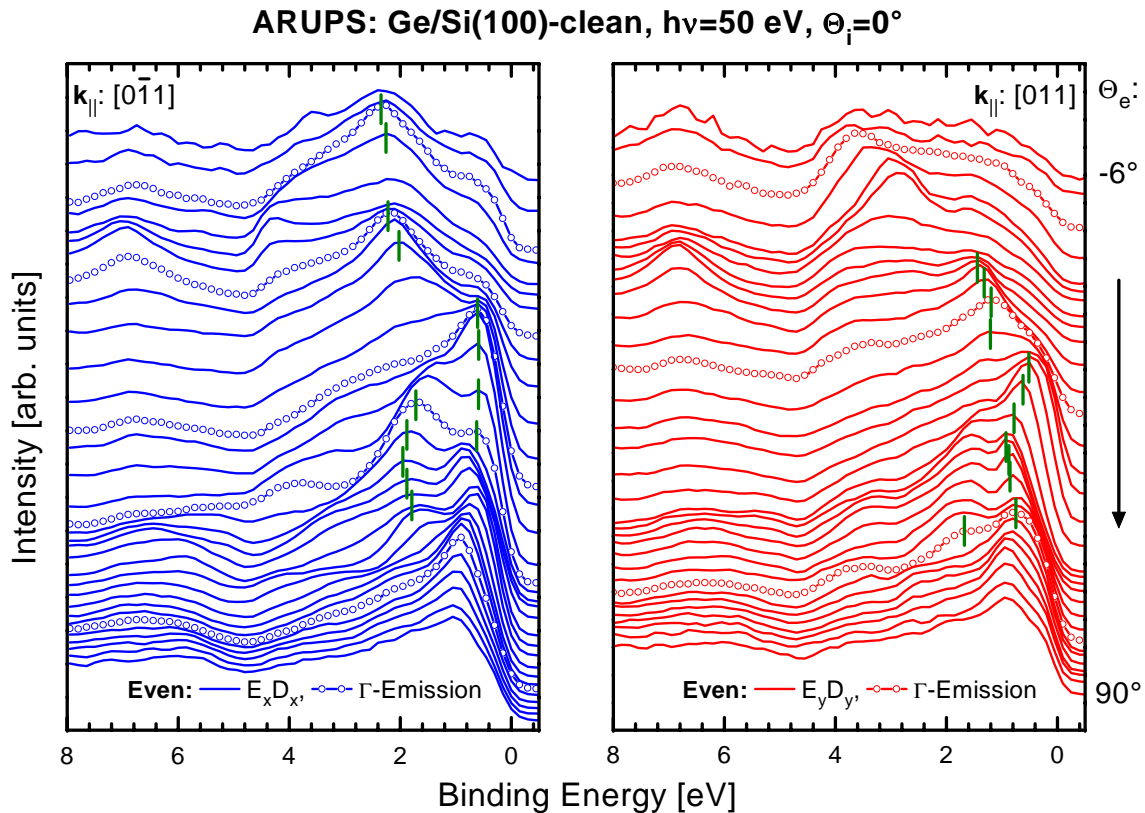
10.5 eV ist Emission des sp-Bandes (SP) [132] sichtbar. Die Identifikation der “dangling bond” Zustände ist einfach, da sie den höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMOs) der Oberfläche entsprechen und die zugehörigen Emissionspeaks somit bei der niedrigsten Bindungsenergie liegen. Die Identifikation der Dimerbindung erfolgt mit Hilfe einer theoretischen Studie [129]. Im Fall von Ge/Si(100) liegt der Emissionspeak der Dimerbindung bei etwa 0.8 eV für ein Emissionsmaximum der “dangling bonds” bei 0.55 eV. Aufgrund der verkürzten Dimerbindung bei Si(100) [80] im Vergleich zu Ge(100) [83] ist eine stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Dimeratomen möglich, so daß die “dangling bonds” und die Dimerbindung energetisch abgesenkt werden und bei 0.7 bzw. 2.15 eV zu finden sind [121, 133].

Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren für die reine Si(100)-(2 $\times$ 1) Oberfläche, aufgenommen bei 50 eV Photonenenergie und senkrechtem Lichteinfall, sind für die Meßgeometrien  $E_x D_x$

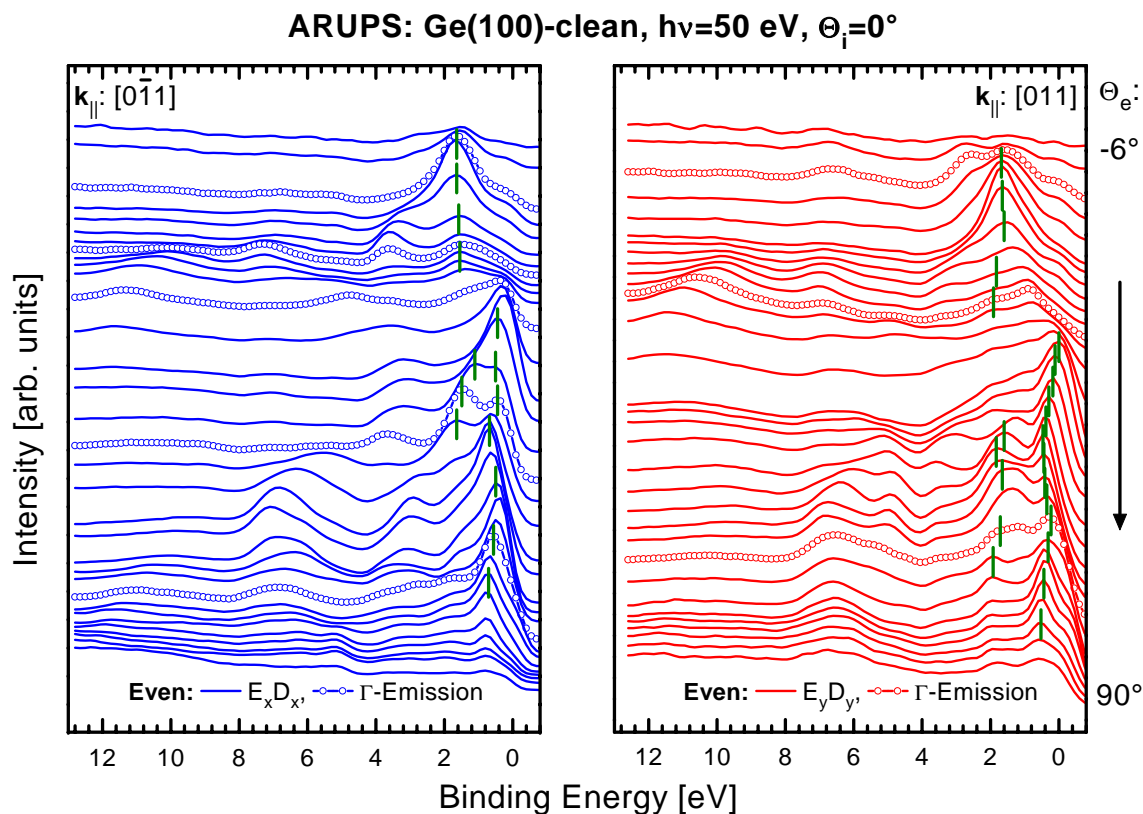
liegen. Für Ge/Si(100) wurde ein dazwischen liegender Wert von 0.55 eV angesetzt. Nach der Adsorption von Kohlenwasserstoffen sind die “dangling bonds” meistens nicht mehr vorhanden. Daher wurde in diesen Fällen auf die Fermikante einer Metallprobe aus einer früheren Messung normiert, wobei anschließend die Molekülorbitale bei den höchsten Bindungsenergien energetisch gleichgesetzt wurden, um einen Vergleich zwischen verschiedenen Substraten zu ermöglichen. Hierdurch kann die absolute Energieskala um etwa 0.7-1.0 eV variieren, während relative Verschiebungen lediglich einen Fehler von etwa  $\pm 0.15$  eV aufweisen.

(Detektion in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung) und  $E_y D_y$  (Detektion in  $[011]$ -Richtung) in Abbildung 3.12 dargestellt. Der Emissionswinkel variiert zwischen  $-6^\circ$  und  $90^\circ$  in Schritten von  $3^\circ$ . Spektren, die die Emission vom  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Brillouin-Zone zeigen, sind durch Kreise markiert. Peakpositionen der Dimerbindung und der “dangling bonds” sind in bestimmten Bereichen des  $k$ -Raums, d.h. bei unterschiedlichen Emissionswinkeln, durch Balken gekennzeichnet. Deutlich ist die Dispersion des besetzten “dangling bond” Zustandes zu erkennen, der am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt antibindend ist. Die Größe der Dispersion ist in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung kleiner als  $100$  meV, während sie entlang der Dimerreihen in  $[011]$ -Richtung etwa  $600$  meV beträgt. Diese Ergebnisse passen gut zu Literaturwerten, die in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung eine Dispersion von  $100$  meV [125, 127] und in  $[011]$ -Richtung eine Dispersion zwischen  $600$  und  $700$  meV [121, 125, 127] messen. Bei großen Emissionswinkeln tritt im Bereich der “dangling bonds” ein weiterer Zustand auf, der bei etwas höheren Energien liegt.

ARUP-Spektren für Ge/Si(100) sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Sie wurden unter identischen experimentellen Bedingungen wie die Spektren der Si(100) Oberfläche in Abbildung 3.12 aufgenommen (siehe oben). Die Ge/Si(100) Spektren sind mit denen von Si(100) qualitativ vergleichbar, wobei die Dispersionsbreite des “dangling bond” Zustandes entlang der Dimerreihen gegenüber Si(100) auf etwa  $400$  meV reduziert ist. Aus der geringen Dispersion senkrecht zu den Dimerreihen läßt sich schließen, daß die “single-domain” Eigenschaft auch auf Ge/Si(100)



**Abbildung 3.13:** ARUP-Spektren der reinen Ge/Si(100)-(2 $\times$ 1) Oberfläche, die unter identischen Bedingungen wie in Abbildung 3.12 aufgenommen wurden.



**Abbildung 3.14:** ARUP-Spektren der reinen Ge(100)-(2×1) Oberfläche, die unter identischen Bedingungen wie in Abbildung 3.12 aufgenommen wurden.

weitgehend erhalten bleibt, da bei einer zweidomänigen Oberfläche mit ähnlichen Anteilen beider Domänen identische Dispersionen und generell ähnliche Spektren bei der Detektion entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen ( $[0\bar{1}1]$  und  $[011]$ ) zu erwarten wären.

Die winkelaufgelösten UP-Spektren der reinen Ge(100) Oberfläche sind in Abbildung 3.14 dargestellt (Meßbedingungen wie für die Si(100) Oberfläche). Auch hier findet man eine ähnliche Dispersion der “dangling bond” Zustände mit einer Dispersionsbreite in Richtung der Dimerreihen von etwa 400 meV. Senkrecht dazu ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Dispersion zu beobachten. Die Spektren für Emissionswinkel um etwa  $45^\circ$  zeigen für die Detektion entlang der beiden Hochsymmetrierichtungen deutliche Unterschiede, insbesondere ist z.B. deutliche Emission der Dimerbindung nur bei Detektion entlang der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung sichtbar. Auch dies kennzeichnet die “Eindomänigkeit” der Ge(100) Oberfläche. Für eine weitergehende Analyse der elektronischen Struktur der Ge(100) Oberfläche sei auf Ref. [129] und [130] verwiesen.



# Kapitel 4

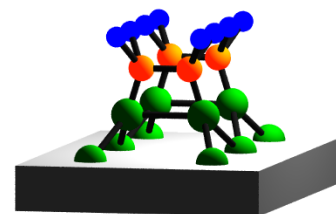
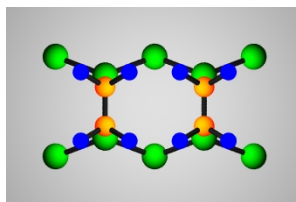
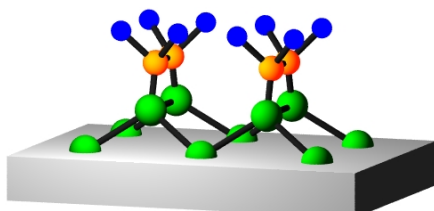
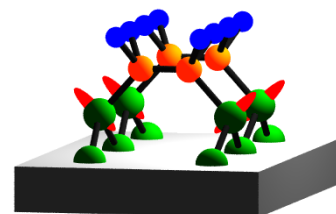
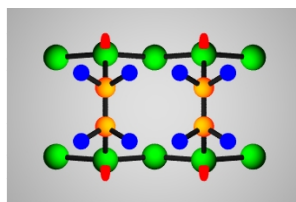
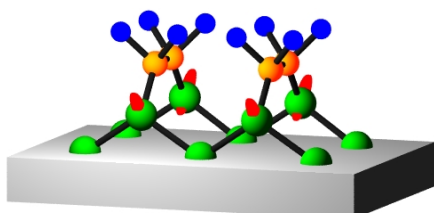
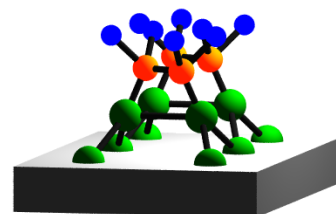
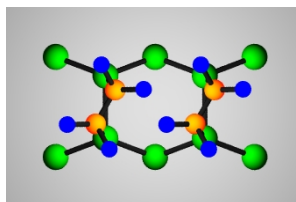
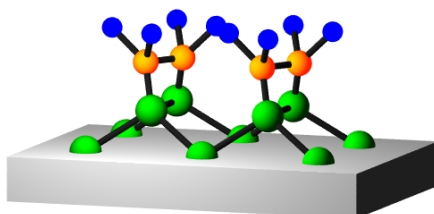
## Modellsystem mit einfacher $\pi$ -Bindung: Ethylen

Das Ethylenmolekül ( $C_2H_4$ ) besteht aus zwei Kohlenstoffatomen und vier Wasserstoffatomen, die alle in einer Ebene liegen. Es ist der einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff mit einer  $\pi$ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Bei der Adsorption auf den (100) Oberflächen reagiert diese  $\pi$ -Bindung mit den “dangling bonds” der Oberflächendimere, so daß das Ethylenmolekül nach der Adsorption gesättigt ist (keine verbleibende  $\pi$ -Bindung). Zunächst werden die bekannten Ergebnisse der  $C_2H_4$  Adsorption auf Si(100) vorgestellt, die dann anschließend mit den Daten der Ge(100) und Ge/Si(100) Oberfläche verglichen werden.

### 4.1 Frühere Untersuchungen zu Ethylen auf Si(100) und Ge(100)

In einer HREELS-Studie [134] wurde gezeigt, daß Ethylen in einem Temperaturbereich zwischen 77 und 600 K auf flachen und gestuften Si(100) Oberflächen nicht-dissoziativ adsorbiert. Die Adsorption findet unterhalb von 120 K über einen mobilen “Precursor”-Zustand statt, wobei eine Sättigungsbedeckung von etwa 1 Molekül/Dimer erreicht wird [135]. In dieser Arbeit (siehe Kapitel 8) wurde die Sättigungsbedeckung mit 0.84 Molekülen pro Dimer quantifiziert, die im Rahmen des Fehlers und unter Berücksichtigung von Defekten mit 1 Molekül/Dimer kompatibel ist. Für Bedeckungen kleiner 0.5 ML findet man “alternate site adsorption”, d.h. Ethylen adsorbiert auf jedem zweiten Dimer einer Dimerreihe und erst bei größeren Bedeckungen werden die dazwischen liegenden Plätze besetzt [136, 137]. Die Desorption von Ethylen ist nahezu vollständig molekular [138], wobei als Obergrenze für die Dissoziation 2% ermittelt wurde [135], während bei Anwesenheit von koadsorbiertem Wasserstoff eine stärkere Dissoziation des Ethylens beim Heizen auftritt [139]. Alle Arbeiten waren sich darüber einig, daß Ethylen mit Verlust seiner  $\pi$ -Bindung und Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen zu einem Si-Si Dimer adsorbiert, was mit einer Rehybridisierung der beiden Kohlenstoffatome von  $sp^2$  zu  $sp^3$  verbunden ist. Dennoch wurden lange Zeit zwei verschiedene Adsorptionsmodelle für  $C_2H_4$ /Si(100) diskutiert. In kombinierten HREELS, LEED und TDS Untersuchungen, bei denen atomarer Wasserstoff auf eine gesättigte Ethylenschicht auf Si(100) nachadsorbiert wurde, wurde basierend auf der

## Ethylene adsorption models

Side view  $[0\bar{1}1]$ :Top view  $[100]$ :Side view  $[011]$ :a)  $C_{2v}$ -dimerizedb)  $C_{2v}$ -broken-dimerc)  $C_2$ -dimerized

**Abbildung 4.1:** Adsorptionsmodelle von  $C_2H_4/Si(100)$ ,  $Ge/Si(100)$  und  $Ge(100)$ . (a) Modell mit erhaltener Dimerbindung und  $C_{2v}$  Symmetrie, (b) Modell mit gebrochener Dimerbindung und  $C_{2v}$  Symmetrie, (c) Modell eines rotierten Moleküls mit reduzierter  $C_2$  Symmetrie und intakter Dimerbindung.

Tatsache, daß der Wasserstoff auf der Oberfläche chemisorbiert und die HREELS-Spektren nach der Wasserstoffnachadsorption im wesentlichen unverändert blieben, indirekt geschlossen, daß die Si-Si Dimerbindung bei der Ethylenadsorption bricht und somit die “dangling bonds” der reinen Oberfläche erhalten bleiben, die dann in einem weiteren Adsorptionsprozeß mit atomarem Wasserstoff reagieren können [140, 141]. Die Schemazeichnung dieses Adsorptionsmodells mit  $C_{2v}$  Symmetrie ist in Abbildung 4.1 (b) dargestellt. Eine spätere HREELS Publikation zeigte, daß die Spiegelsymmetrie senkrecht zur C-C Achse gebrochen ist und eine  $C_s$  oder  $C_1$  Symmetrie vorliegt [139]. Hingegen ermittelte eine semi-empirische Clusterrechnung ein Adsorptionsmodell, bei dem Ethylen di- $\sigma$ -gebunden in einem ethanartigen Zustand mit erhaltener Dimerbindung auf der Oberfläche vorliegt [142], welches in Abbildung 4.1 (a)

dargestellt ist und bereits von einer vorangegangenen HREELS-Studie vorgeschlagen wurde [134]. Da die “dangling bonds” mit UPS identifiziert werden können, war es möglich, das Modell mit gebrochener Dimerbindung und verbleibenden “dangling bonds” auszuschließen [143, 144]. Eine weitere kombinierte NEXAFS und UPS Studie konnte dies bestätigen [145], ebenso wie eine neuere theoretische Untersuchung [146]. In einer ARUPS-Untersuchung [144] kombiniert mit Dichtefunktionalrechnungen [147] zeigte sich, daß Ethylen unter Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen auf einem Dimer gebunden wird, was elektronisch einem ethanartigen Adsorptionskomplex entspricht, und die Dimerbindung hierbei intakt bleibt. Für die gesättigte Ethylenschicht auf Si(100) wurde dabei eine reduzierte  $C_2$ -Adsorptionssymmetrie bestimmt, wie es im Modell in Abbildung 4.1 (c) dargestellt ist. Zwei vollständig besetzte Molekülorbitale des Ethylens besitzen gegenüber dem Abstand benachbarter Dimere eine große laterale Ausdehnung, so daß es bei der gesättigten Ethylenschicht zu direktem Orbitalüberlapp kommt. Dies führt zur Delokalisation entlang der Dimerreihen und resultiert in einer eindimensionalen Bandstruktur [144]. Die durch den Überlapp bedingte Pauli-Repulsion ist die treibende Kraft für die Rotation des Moleküls um die Oberflächennormale, wobei die C-C Achse etwa  $10^\circ$  gegenüber der Dimerlängsachse verdreht ist, was einer  $C_2$  Adsorptionssymmetrie entspricht [147]<sup>a</sup>. Eine Studie mittels Photoelektronenbeugung unterstützt dieses Modell in allen Punkten, wobei eine Rotation des Moleküls bis zu einem Grenzwinkel von  $12^\circ$  möglich wäre [148].

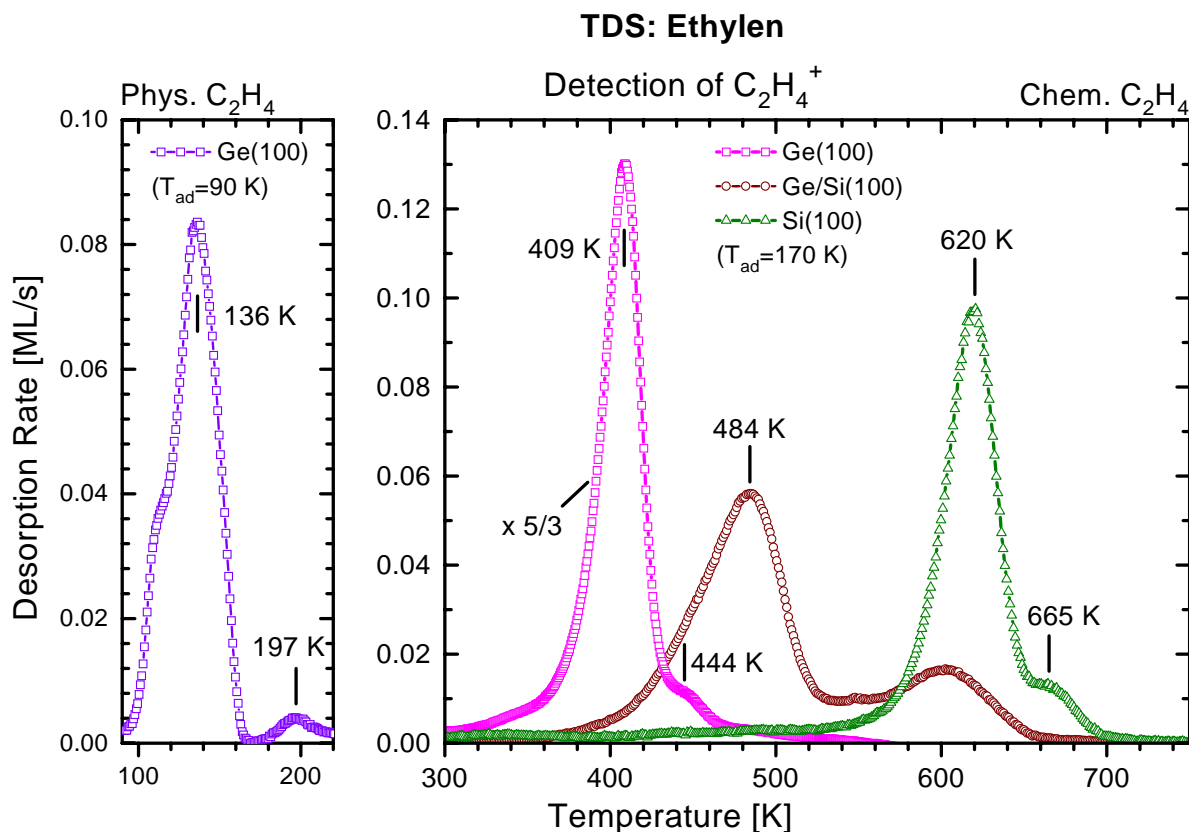
Über die Adsorption von  $C_2H_4/Ge(100)$  ist weniger bekannt. Semi-empirische Rechnungen favorisieren, daß Ethylen auf Ge(100) nicht-dissoziativ di- $\sigma$  gebunden wird, wobei die Kohlenstoffatome  $sp^3$  hybridisiert sind [149]. Diese Studie weist allerdings die Schwäche auf, daß die Modellcluster der Oberfläche nur die unrekonstruierte Volumengeometrie des Germaniums widerspiegeln, so daß prinzipbedingt keine Aussage über eine eventuelle Modifikation der Dimere durch die Ethylenadsorption getroffen werden kann. Experimentell wurde  $C_2H_4/Ge(100)$  lediglich in einer kombinierten Studie basierend auf Thermodesorptions- und Infrarotspektroskopie untersucht [150]. Hierbei ergab sich eine molekulare Adsorption des Ethylens bei Raumtemperatur, wobei eine di- $\sigma$  Bindung des Ethylens auf einem Ge-Ge Dimer als sehr wahrscheinlich angesehen wurde, entsprechend dem Adsorptionsmodell in Abbildung 4.1 (a) [150].

## 4.2 Thermodesorption von Ethylen

### 4.2.1 Vergleich von Ethylen auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100)

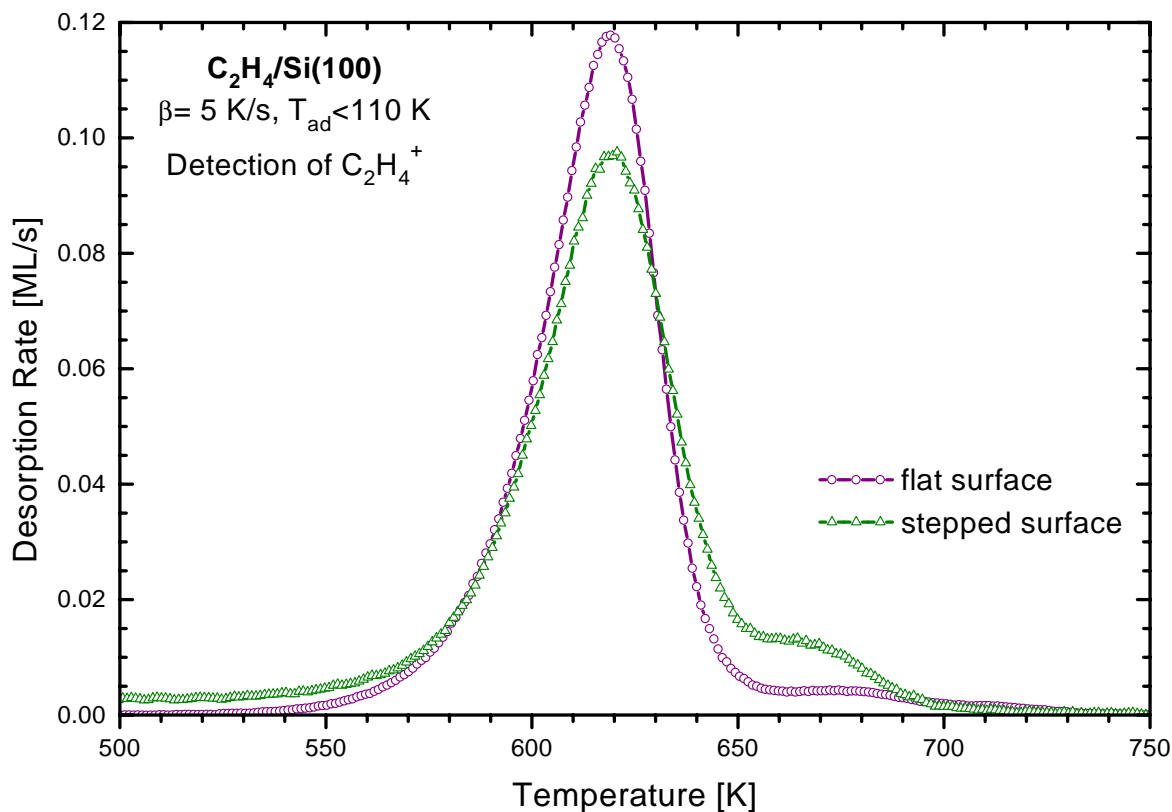
Thermodesorptionsspektren von  $C_2H_4$  auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) sind zum Vergleich in Abbildung 4.2 als Dreiecke, Kreise und Quadrate dargestellt, wobei Heizraten von 5 K/s für Si(100) und Ge/Si(100) bzw. 3 K/s für Ge(100) verwendet wurden. In allen Fällen wurde Ethylen bis zur Sättigung der Monolage adsorbiert, wobei die Adsorption auf Si(100) und Ge/Si(100) bei einer Temperatur von 90 K erfolgte. Auf Ge(100) wurde Ethylen bei 170 K adsorbiert, um eine vollständige Sättigung der chemisorbierten Monolage zu erreichen (siehe unten). Der linke Teil von Abbildung 4.2 zeigt ein TD-Spektrum von physisorbiertem Ethylen auf Ge(100), nach

<sup>a</sup>Obgleich das Adsorptionsmodell für  $C_2H_4/Si(100)$  (Abbildung 4.1 (c)) geklärt ist, ist der Reaktionspfad weitgehend ungeklärt. Details hierzu werden im Zusammenhang mit der Adsorption von Butadien in Kapitel 6 erläutert.



**Abbildung 4.2:** Thermodesorptionsspektren von  $C_2H_4$  auf Si(100) (Dreiecke, 5 K/s,  $T_{ad}=90$  K), Ge/Si(100) (Kreise, 5 K/s,  $T_{ad}=90$  K) und Ge(100) (Quadrate, 3 K/s). Ethylen wurde in allen Fällen bis zur Sättigung der Monolage adsorbiert. Auf Ge(100) wurde Ethylen bei 170 K (rechte Teilabbildung) und 90 K (linke Teilabbildung) adsorbiert (Details siehe Text).

Adsorption bei 90 K. Ethylen desorbiert von allen Oberflächen nahezu vollständig molekular (Dissoziation weniger als 5%), so daß in Abbildung 4.2 lediglich die Signale von  $C_2H_4^+$  wiedergegeben sind. Das Spektrum von Ethylen auf Si(100) zeigt einen Hauptdesorptionspeak bei etwa 620 K und eine Schulter bei etwa 665 K, die der Desorption von Terrassen- bzw. Stufenplätzen zugeordnet werden. Die schwache Desorptionsintensität im Bereich zwischen 410 und 520 K stammt von der Ethylendesorption vom Probenhalter. Für  $C_2H_4/Ge(100)$  wird ein ähnliches Desorptionsverhalten beobachtet, allerdings ist das gesamte Desorptionsspektrum um rund 200 K zu tieferen Temperaturen verschoben, d.h. der Hauptdesorptionspeak liegt bei 409 K und die Schulter bei etwa 444 K. Analog zur Desorption von Silizium wird dies der Terrassen- und Stufendesorption zugeordnet. Adsorbiert man Ethylen bei 90 K, so sind neben der Desorption der chemisorbierten Spezies zwischen 300 und 460 K zwei weitere Desorptionspeaks bei 136 und 197 K zu beobachten, die einer physisorbierten und/oder schwach chemisorbierten Ethylenpezies zugeordnet werden. Auf Si(100) desorbiert physisorbiertes Ethylen bei etwa 75 K nahe der Multilagendesorption (hier nicht gezeigt). Die Thermodesorptionsdaten von  $C_2H_4/Ge(100)$  passen qualitativ zu einer neueren Studie [150], wobei allerdings die beiden Desorptionspeaks bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden konnten, da Ethylen dort bei Raumtempera-



**Abbildung 4.3:** Vergleich der Ethylendesorption von einer gestuften (Dreiecke) und einer nominell flachen (Kreise) Si(100) Oberfläche (Heizrate: 5 K/s,  $T_{ad} < 110$  K). Die Daten der flachen Oberfläche wurden Ref. [151] entnommen.

tur adsorbiert wurde. Vermutlich aufgrund einer anderen Temperatureichung sind die beiden Desorptionspeaks dort bei etwa 30 bzw. 20 K höheren Temperaturen beobachtet worden [150]. Das Desorptionsspektrum von  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  zeigt eine ausgedehnte Struktur mit einem breiten Hauptpeak bei 484 K, der vermutlich die Beiträge der Terrassen- und Stufendesorption enthält, die im Einzelnen nicht auflösbar sind, da ein Schulterpeak von dem zweiten Peak mit einem Maximum bei etwa 600 K (Anteil ca. 30% der gesamten Desorptionsintensität) überdeckt würde. Dieser Peak repräsentiert die Ethylendesorption von Si-Si Dimeren, die aufgrund von Lücken in der Ge-Monolage noch vorhanden sind. Da die Ge-Monolage auf Si(100) nicht perfekt präpariert werden konnte (siehe Kapitel 3), kann die Ethylendesorption im Temperaturbereich zwischen 400 und 480 K teilweise durch geringe Anteile einer Germaniumbilage verursacht werden. Die Desorptionstemperaturen von Ethylen auf den unterschiedlichen Substraten weisen darauf hin, daß Ethylen am stärksten auf Si(100) und am schwächsten auf Ge(100) gebunden ist, während die Ge/Si(100) Oberfläche eine Mittelstellung in der Bindungsstärke des Ethylens einnimmt. Dies spiegeln auch die Aktivierungsenergien wider, die zusammen mit den zugehörigen Vorfaktoren für Si(100) und Ge/Si(100) im Rahmen einer Anstiegsflankenanalyse ermittelt wurden, während beide Werte für Ge(100) durch einen Fit des TD-Spektrums (TD-Simulationsprogramm ASTEK [152]) unter der Annahme Desorption erster Ordnung bestimmt wurden (Si(100): 1.8 eV,  $10^{14.1}$  1/s [143], Ge/Si(100): 1.3 eV,  $10^{12.5}$  1/s, Ge(100): 1.1 eV,  $10^{13.3}$  1/s).

Die Zuordnung der Haupt- und Schulterdesorptionspeaks von  $C_2H_4$  auf Si(100) und Ge(100) in

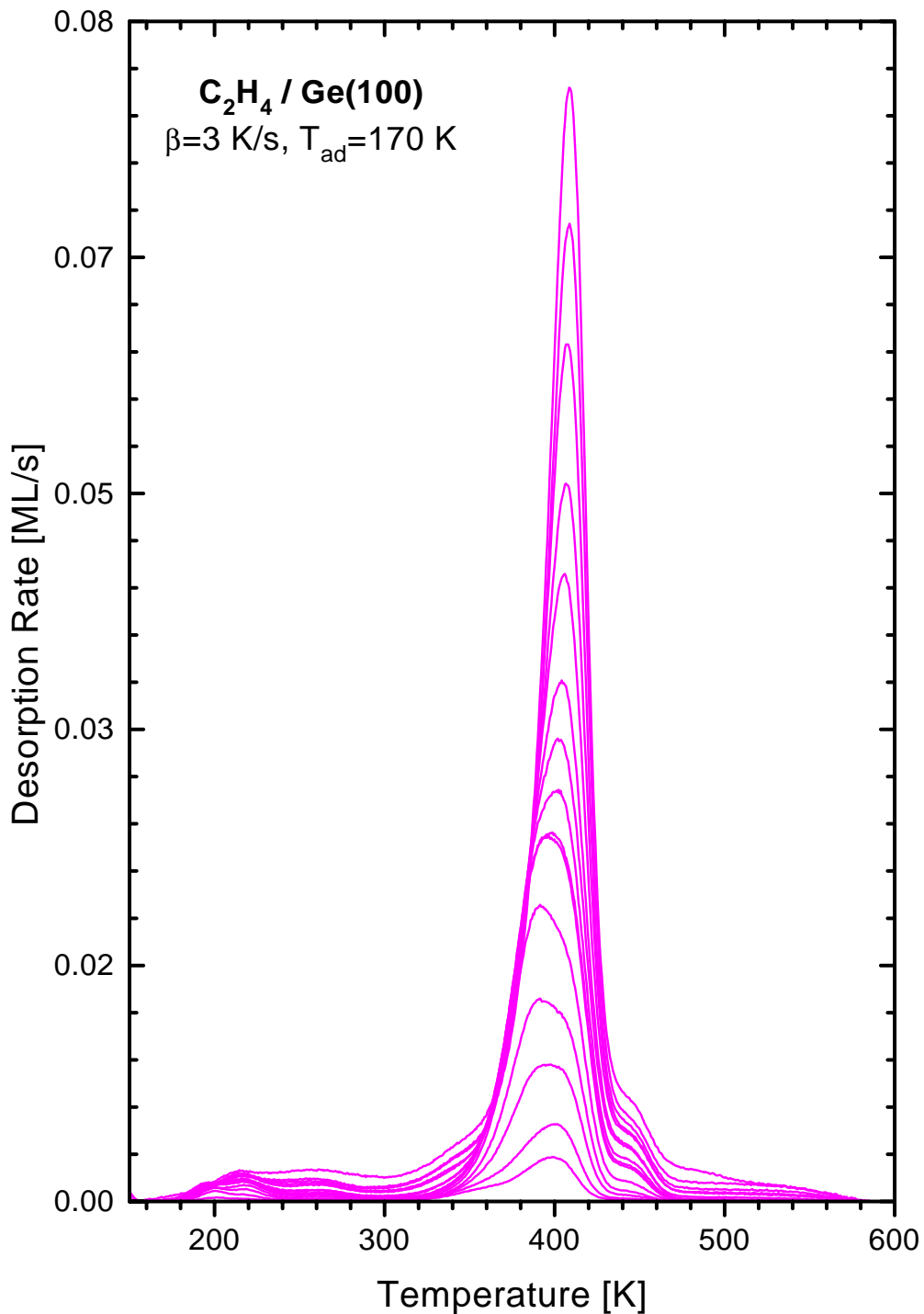
Abbildung 4.2 zur Ethylendesorption von Terrassen- und Stufenplätzen ist durch zwei Tatsachen begründet. Zum einen macht der Anteil des Schulterpeaks etwa 15% des Hauptdesorptionspeaks aus, was dem Verhältnis der Stufen- im Vergleich zu den Terrassenadsorptionsplätzen der verwendeten gestuften (100) Oberflächen entspricht. Desweiteren läßt sich die Hochtemperaturschulter auf einer nominell flachen (100) Oberfläche unterdrücken. Dies ist in Abbildung 4.3 im Vergleich dargestellt. Beide Desorptionsspektren wurden unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen aufgenommen und sind durch Symbole gekennzeichnet ( $C_2H_4/Si(100)$ -gestuft: Dreiecke,  $C_2H_4/Si(100)$ -flach: Kreise [151]). Abbildung 4.3 zeigt deutlich, daß der Schulterdesorptionspeak beim  $C_2H_4$  Spektrum der flachen Oberfläche nahezu weg ist. Die Restintensität in dem Temperaturbereich zwischen 650 und 700 K rührt von Defekten her, da auch eine nominell flache Oberfläche Stufen aufweist, wobei allerdings monoatomare Stufen dominant sind. Aufgrund der Ähnlichkeit der  $C_2H_4$  Spektren auf Ge(100) und Si(100) im Bereich der Monolage, wie in Abbildung 4.2 ersichtlich ist, werden daher die Schulterdesorptionspeaks sowohl für  $C_2H_4/Si(100)$ , als auch für  $C_2H_4/Ge(100)$  der Ethylendesorption von Stufenplätzen zugeordnet. Im Gegensatz zu dieser Zuordnung wird dieser Desorptionspeak auf Ge(100) in Ref. [150] einer zweiten Ethylenspezies auf der Terrasse zugeschrieben, die sich erst bei Heizen der Ethylenschicht bildet. Weitere Experimente auf sorgfältig präparierten flachen (100) Oberflächen könnten zusätzliche Beweise für die Zuordnung der Stufenspezies auf gestuften Oberflächen liefern.

## 4.2.2 Details der Adsorption und Desorption von Ethylen auf Ge(100)

Die Adsorption und Desorption von Ethylen auf Ge(100) wurde in dieser Arbeit im Bereich der Monolage in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Adsorptionstemperatur näher untersucht (für  $C_2H_4/Si(100)$  siehe Ref. [143]). TD-Spektren für unterschiedliche Anfangsbedeckungen (0.05-1.00 ML) von Ethylen adsorbiert bei 170 K sind in Abbildung 4.4 dargestellt, wobei eine Heizrate von 3 K/s verwendet wurde. Der Hauptpeak bei etwa 400 K wächst schon bei kleinen Bedeckungen, bevor der Desorptionspeak der Stufenspezies bei etwa 440 K gesättigt ist. Wenn die höhere Desorptionstemperatur dieser Stufenspezies eine stärkere Bindung zum Substrat widerspiegelt, bedeutet dies, daß die Terrassen- und die Stufenspezies nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Anders formuliert zeigt diese Beobachtung, daß die Desorption von der Terrasse stattfindet, bevor die Diffusion auf der Oberfläche zu einer Sättigung der energetisch günstigeren Stufenadsorptionsplätze führen kann. Aus den TD-Spektren in Abbildung 4.4 lassen sich weitere Daten extrahieren, die zusammen mit anderen Ergebnissen detaillierte Aussagen über die Adsorptionswahrscheinlichkeit und das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit der Bedeckung erlauben, was in den beiden folgenden Abschnitten diskutiert werden soll.

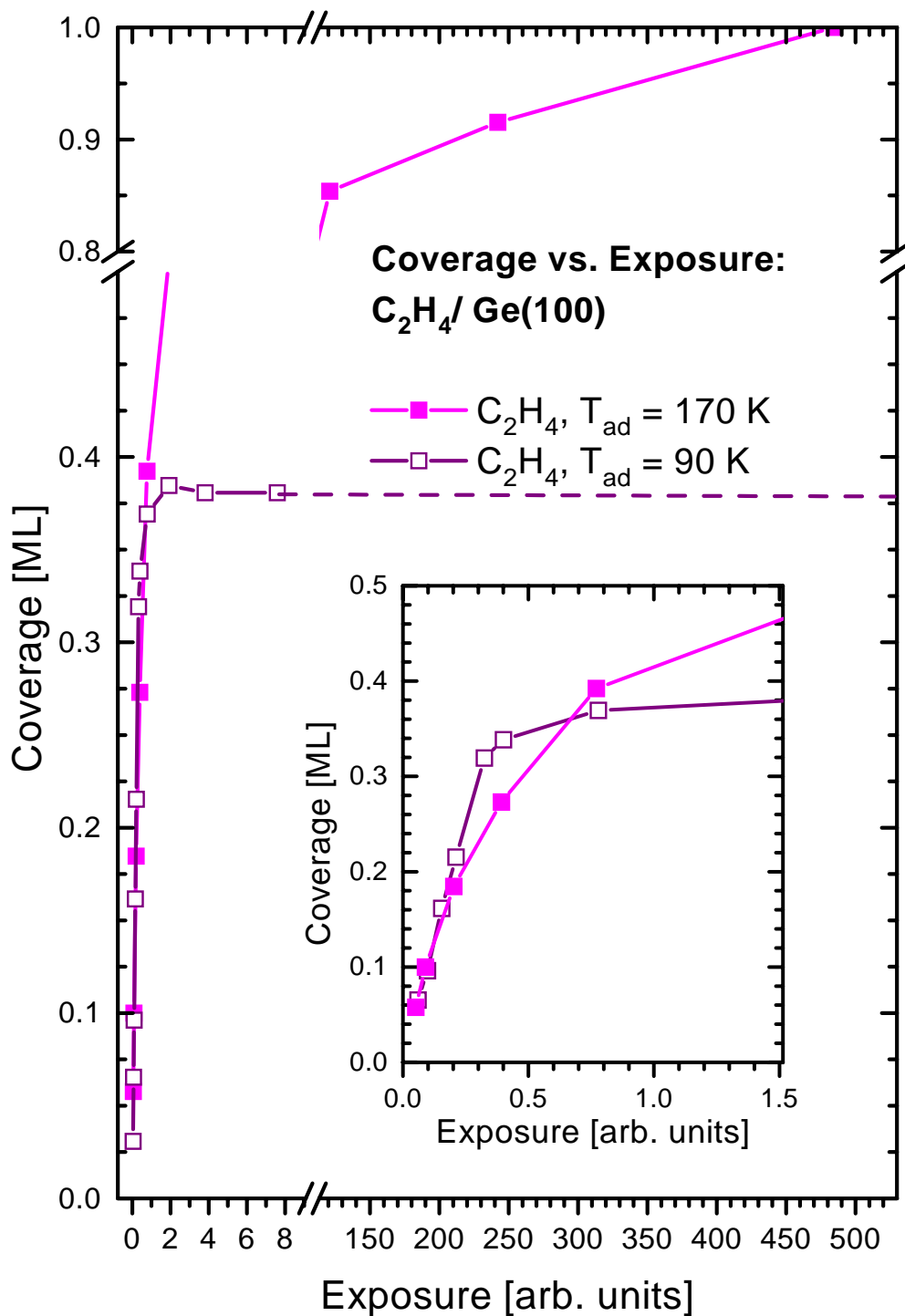
### 4.2.2.1 Adsorptionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Bedeckung und der Temperatur

Abbildung 4.5 zeigt die Ethylenbedeckung auf Ge(100) als Funktion der Exposition für Adsorptionstemperaturen von 90 K (offene Quadrate) und 170 K (ausgefüllte Quadrate). Im Inset ist



**Abbildung 4.4:** TD-Spektren von  $C_2H_4/Ge(100)$  ( $T_{ad}=170 \text{ K}$ ), aufgenommen bei einer Heizrate von  $3 \text{ K/s}$  und unterschiedlichen Anfangsbedeckungen (0.05, 0.10, 0.18, 0.27, 0.39, 0.50, 0.51, 0.55, 0.60, 0.65, 0.72, 0.77, 0.85, 0.92, 1.00 ML).

der Bereich kleiner Expositionen vergrößert dargestellt. Für die Adsorption bei  $90 \text{ K}$  nimmt die Bedeckung linear mit der Exposition bis zu einer Bedeckung von  $0.32 \text{ ML}$  zu, so daß in diesem Bedeckungsbereich ein konstanter Haftfaktor vorliegt. Für höhere Expositionen geht



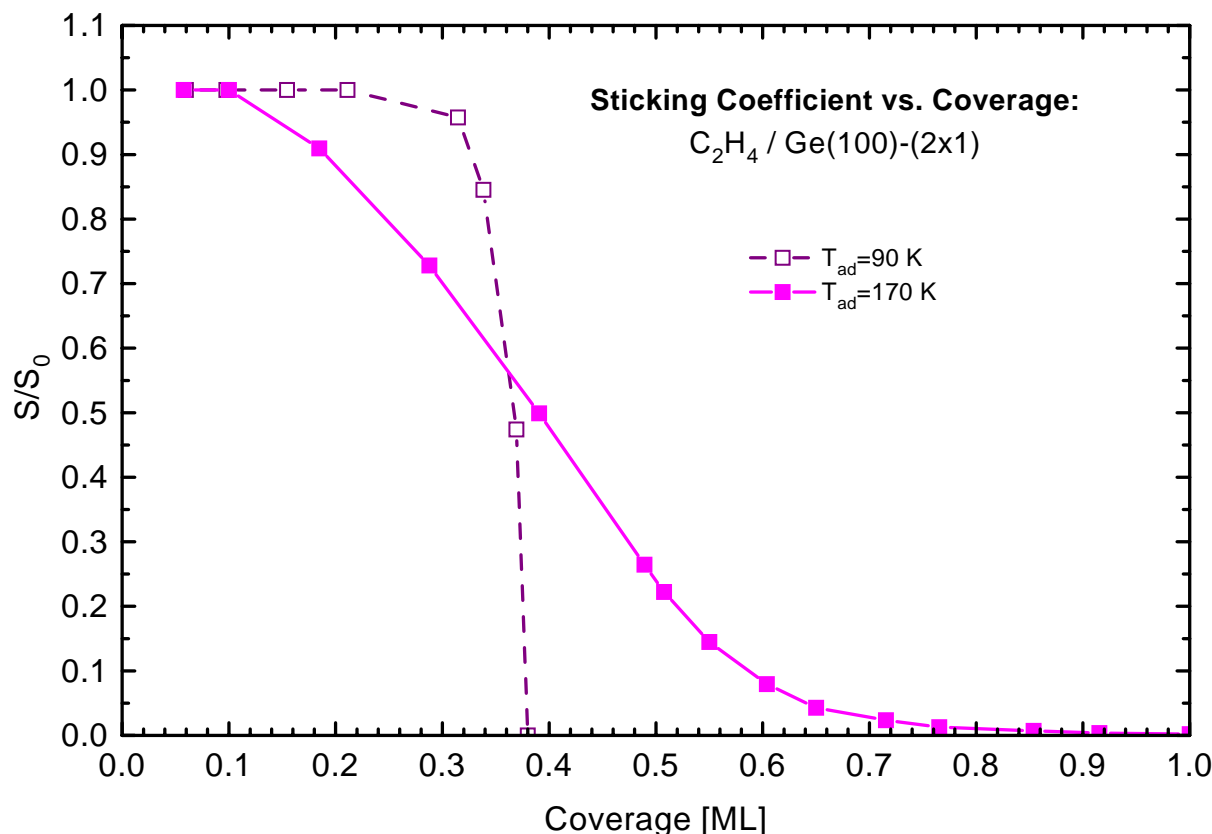
**Abbildung 4.5:** C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bedeckung auf Ge(100) als Funktion der Exposition für Adsorptionstemperaturen von 90 K (offene Quadrate) und 170 K (ausgefüllte Quadrate). Der Inset zeigt den Bereich kleiner Expositionen in einem vergrößerten Maßstab.

der Haftfaktor schließlich gegen Null, wobei sich eine Sättigung der chemisorbierten Spezies bei 0.38 ML einstellt. Es ist jedoch zu beachten, daß bei dieser Adsorptionstemperatur zusätzlich physisorbiertes Ethylen auftritt. Im Gegensatz zum Adsorptionsverhalten bei 90 K nimmt bei



einer Adsorptionstemperatur von 170 K die Bedeckung nur bis zu 0.18 ML linear mit der Exposition zu. Allerdings ist es in diesem Fall möglich, höhere Bedeckungen als 0.38 ML zu erzielen, wenn man sehr hohe Expositionen verwendet. Die Sättigungsbedeckung des chemisorbierten Ethylens bei 170 K ist mehr als zweimal so hoch als bei einer Adsorption bei 90 K<sup>b</sup>.

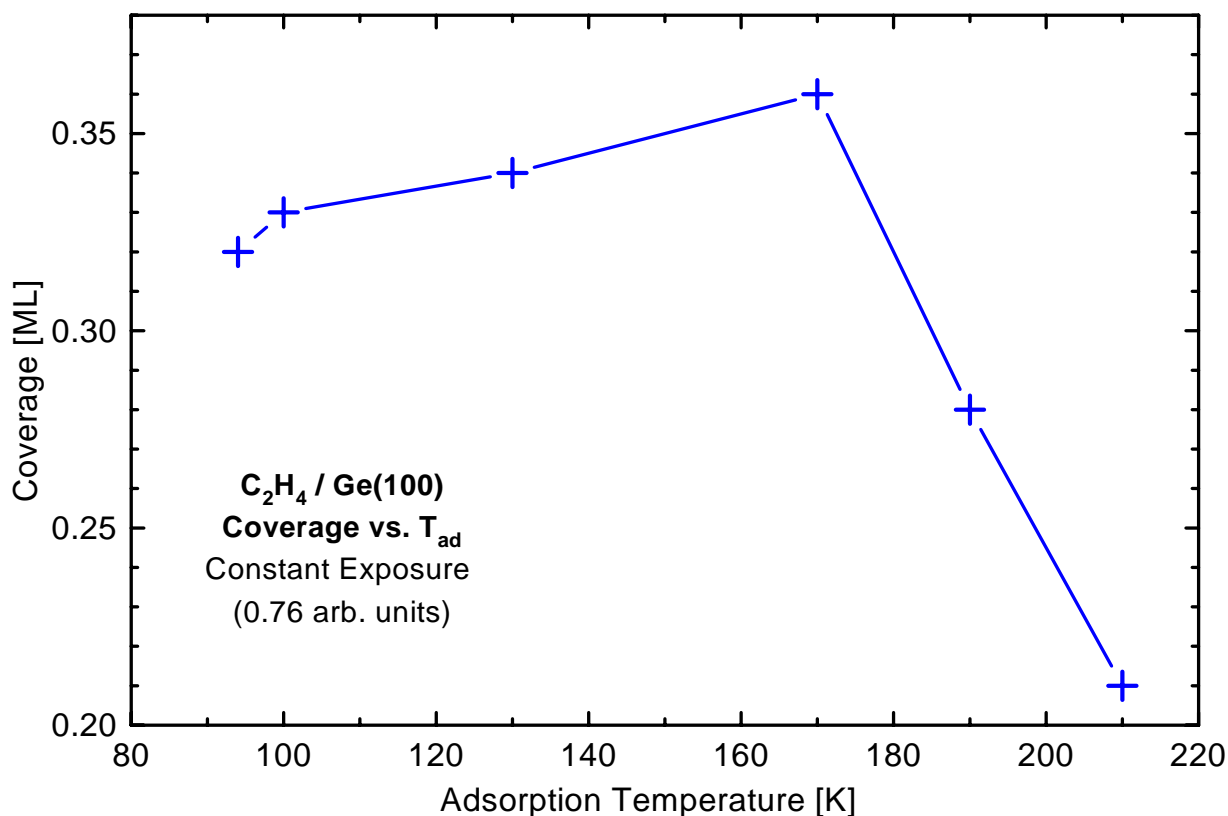
Der Verlauf des Haftfaktors für die beiden Adsorptionstemperaturen, der aus den Steigungen der Meßkurven in Abbildung 4.5 ermittelt wurde, ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Für die Ad-



**Abbildung 4.6:** Haftfaktor ( $S$ ) relativ zum Anfangshaftfaktor ( $S_0$ ) als Funktion der Bedeckung für die Ethylenadsorption auf Ge(100) bei 90 K (offene Quadrate) und 170 K (ausgefüllte Quadrate).

sorption bei 90 K ergibt sich ein nicht Langmuir-artiges Adsorptionsverhalten, wobei der Haftfaktor bis zur Sättigungsbedeckung nahezu konstant ist. Dieses Verhalten kann im Rahmen einer “Precursor” unterstützten Adsorption verstanden werden, die zu einer Sättigungsbedeckung von 0.38 ML führt. Bei 170 K nimmt der Haftfaktor zunächst mit steigender Bedeckung schneller ab, bleibt jedoch auch für Bedeckungen oberhalb von 0.38 ML größer als Null. Der Einfluß unterschiedlicher Adsorptionstemperaturen auf die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist in Ab-

<sup>b</sup>Alle Bedeckungsangaben dieses Kapitels stellen Bruchteile der höchsten erzielbaren Ethylenbedeckung auf Ge(100) dar, die der Einfachheit halber auf 1 ML festgelegt wurde, da sich der exakte Wert im Rahmen der Messungen dieser Arbeit nicht ermitteln läßt. Es erscheint plausibel, daß die absolute Sättigungsbedeckung etwas geringer als 1 Molekül pro Dimer ist, analog zu  $C_2H_4/Si(100)$ , wo aufgrund von Defekten der Oberfläche (z.B. fehlende Dimere) eine Sättigungsbedeckung von 0.84 Molekülen pro Dimer ermittelt wurde (siehe Kapitel 8). Eine Abweichung der absoluten Sättigungsbedeckung von 1 ML skaliert lediglich die angegebenen Werte und hat keinen Einfluß auf die Interpretation der Ergebnisse.



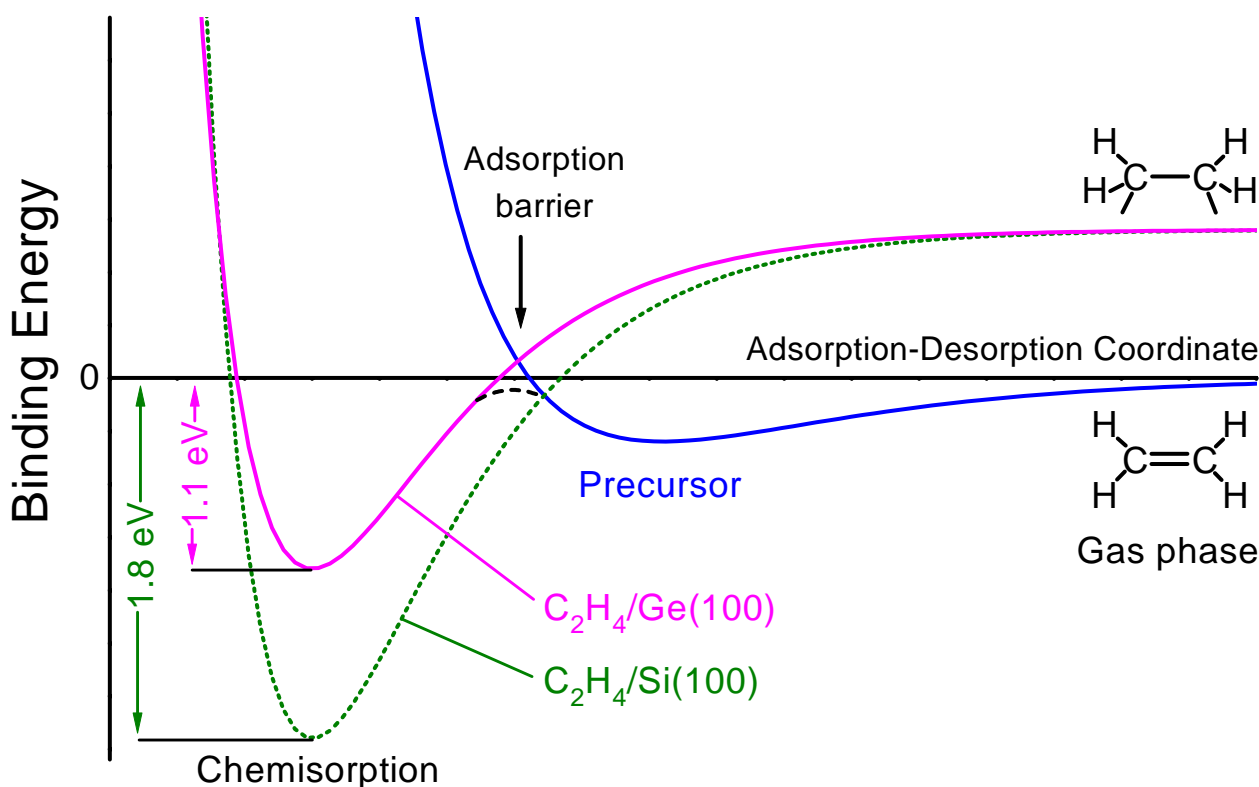
**Abbildung 4.7:** Ethylenbedeckung auf Ge(100) als Funktion der Adsorptionstemperatur für eine konstante Exposition von 0.76 willkürlichen Einheiten.

Abbildung 4.7 verdeutlicht, in der die erzielte Ethylenbedeckung als Funktion der Adsorptionstemperatur bei konstanter Exposition von 0.76 willkürlichen Einheiten gezeigt ist. Für diese Exposition erreicht die Ethylenbedeckung ihr Maximum bei einer Adsorptionstemperatur von 170 K. Bei höheren Temperaturen nimmt die erzielte Bedeckung stark ab, während bei tieferen Temperaturen Ethylen physisorbiert und beim Heizen der Probe reversibel in die Gasphase desorbiert.

#### 4.2.2.2 Diskussion des Adsorptionsverhaltens

Das Adsorptionsverhalten von  $C_2H_4/Ge(100)$  soll mit Hilfe des Vergleichs von  $C_2H_4/Si(100)$  erläutert werden, da beide Substrate im Vergleich zu Ge/Si(100) die Grenzfälle von stärkerer und schwächerer Bindung des Ethylens zur Oberfläche darstellen. Bereits eine Studie von Clemen et al. fand eine “Precursor”-unterstützte Ethylenadsorption auf Si(100) mit einer um 100 meV kleineren Aktivierungsenergie für den Übergang vom “Precursor”- in den chemisorbierten Zustand gegenüber seiner Desorption in die Gasphase [135]. Diese “Precursor”-unterstützte Adsorption führt zu einem konstanten Haftkoeffizienten ( $S=1$ ) bei tiefen Temperaturen (z.B. 90 K), da sich die Moleküle entsprechend ihrer Aufenthaltsdauer im physisorbierten “Precursor”-Zustand über die Oberfläche bewegen können, bis ihnen ein freier Adsorptionsplatz die Möglichkeit zur Chemisorption bietet. Wäre kein “Precursor”-Zustand vorhanden,

so würden die Moleküle beim Auftreffen auf einen besetzten Adsorptionsplatz zurück in die Gasphase reflektiert, weshalb der Haftfaktor in diesem Fall linear mit der Bedeckung abnehmen würde. Höhere Temperaturen reduzieren die Aufenthaltsdauer der Adsorbatmoleküle im “Precursor”-Zustand beträchtlich, so daß dadurch der Haftfaktor ebenfalls mit der Bedeckung abnimmt, da sich die Zahl der freien Adsorptionsplätze reduziert. Darüberhinaus wurde experimentell bei 300 K und für Bedeckungen von etwa 0.5 ML eine deutliche Erniedrigung des Haftfaktors gefunden, die von einer präferentiellen Adsorption auf jedem zweiten Dimer begleitet wird [136]. Erklären läßt sich dies durch eine repulsive Wechselwirkung von Ethylenmolekülen auf benachbarten Dimeren aufgrund von direktem Molekülorbitalüberlapp. Ein stark vereinfachtes eindimensionales Bild der Potentialhyperfläche entlang des Adsorptionspfads ist schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt. Ein Molekül, das sich aus der Gasphase (von rechts



**Abbildung 4.8:** Schematische Potentiale für die Physisorption (durchgezogene Kurve des “Precursors”) und Chemisorption (durchgezogene Kurve) auf Ge(100) für Bedeckungen oberhalb von 0.4 ML, sowie für die Chemisorption auf Si(100) (gepunktete Kurve).

in der Abbildung) der Oberfläche nähert, wird zunächst im flachen “Precursor”-Potential physisorbiert und dann in das 1.8 eV tiefe Chemisorptionspotential überführt (gepunktete Kurve in Abbildung 4.8). Für alle Bedeckungen ist im Fall von  $C_2H_4/Si(100)$  der Kreuzungspunkt der Potentiale für Physisorption und Chemisorption unterhalb Null.

Für  $C_2H_4/Ge(100)$  beträgt die Desorptionsenergie nur 1.1 eV (siehe oben), was näherungsweise einem flacheren Chemisorptionspotential (durchgezogene Kurve in Abbildung 4.8) entspricht. Der konstante Haftfaktor für die Ethylenadsorption auf Ge(100) bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K und Bedeckungen kleiner als 0.3 ML weist wiederum auf eine “Precursor”-unterstützte Adsorption hin, bei der das Ethylenmolekül zunächst eingefangen wird und dann

auf einem freien Ge-Ge Dimer adsorbiert. In diesem Fall ist der Übergang des "Precursor"-Potentials zu dem Chemisorptionspotential analog zu Si(100) unterhalb von Null (gestrichelter Übergang in Abbildung 4.8). Oberhalb von 0.4 ML muß der Kreuzungspunkt über Null liegen, da Physisorbate zurück in die Gasphase desorbieren (wie in Abbildung 4.8 gezeigt). Das Chemisorptionspotential bleibt wahrscheinlich mit steigender Bedeckung konstant, während das "Precursor"-Potential bzw. der Adsorptionspfad durch die Repulsion mit chemisorbierten Molekülen verändert wird. Die Lage des Kreuzungspunktes der Potentiale bei positiven Energien kennzeichnet einen aktivierten Chemisorptionsprozeß. Für höhere Bedeckungen physisorbiert das Ethylen im "Precursor"-Potential und desorbiert beim Heizen in die Gasphase, ohne die Adsorptionsbarriere zum chemisorbierten Zustand zu überwinden. Obwohl die wesentlichen Punkte der Meßergebnisse im Rahmen eines einfachen eindimensionalen Potentialmodells verstanden werden können, kann der tatsächliche Adsorptionspfad weitaus komplizierter sein. In einem mehrdimensionalen Potentialmodell könnte man die Beobachtungen so deuten, daß bei tiefen Temperaturen nur wenige Adsorptionspfade in den chemisorbierten Zustand führen, so daß der Phasenraum für eine nicht-aktivierte Chemisorption stark eingeschränkt ist. Dies stellt eine alternative Erklärungsmöglichkeit zum aktivierten Chemisorptionsprozeß dar.

Das Adsorptionsverhalten des Ethylens bei 170 K und kleinen Bedeckungen ist dem bei 90 K ähnlich. Die erhöhte Temperatur reduziert jedoch die Verweildauer im "Precursor"-Zustand und entsprechend auch die Wahrscheinlichkeit für die Chemisorption. Ein ähnliches Verhalten wurde für  $C_2H_4$  auf Si(100) gefunden [135]. Dies erklärt den abnehmenden Haftfaktor in Abbildung 4.6 im Bedeckungsbereich zwischen 0.1 und 0.38 ML bei einer Adsorptionstemperatur von 170 K. Oberhalb von 0.38 ML ändert sich der Kreuzungspunkt des Physisorptions- und Chemisorptionspotentials, so daß dann eine aktivierte Chemisorption vorliegt, die durch laterale Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht verursacht wird. Nur wenige Moleküle, die auf der Oberfläche auftreffen, haben eine ausreichend hohe kinetische Energie (entsprechend ihrer Geschwindigkeitsverteilung bei 300 K) und die richtige Orientierung relativ zu den Dimeren der Oberfläche, um die Adsorptionsbarriere überwinden zu können. Hierdurch wird verständlich, daß die Ge(100) Oberfläche bei einer Adsorptionstemperatur von 170 K trotz hoher Expositionen nur langsam durch direkte Chemisorption gesättigt werden kann. Bei einer Temperatur von 90 K, die unterhalb der Desorptionstemperatur von physisorbiertem Ethylen liegt, wird der Kanal für direkte Chemisorption durch bereits physisorbierte Moleküle blockiert. Aus der Gasphase ankommende Moleküle werden an den physisorbierten Molekülen gestreut und passen sich dadurch der Oberflächentemperatur an. Da physisorbiertes Ethylen bei einer Substrattemperatur von 170 K desorbiert, tritt hier keine Blockade für direkte Chemisorption auf.

In diesem Modellbild läßt sich auch die Verschiebung des Desorptionsmaximums des Hauptpeaks in Abbildung 4.4 mit steigender Bedeckung verstehen, die zunächst zu niedrigeren (bis ca. 0.40 ML) und dann zu höheren Temperaturen erfolgt. Die Verschiebung zu kleineren Temperaturen könnte durch repulsive Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht begründet sein, während der Übergang zur Verschiebung zu höheren Temperaturen ab einer Anfangsbedeckung von 0.4 ML auf die Entstehung einer Aktivierungsbarriere hindeutet. Die Bindungsenergie und die Aktivierungsenergie für Desorption sind in diesem Fall nicht gleich.

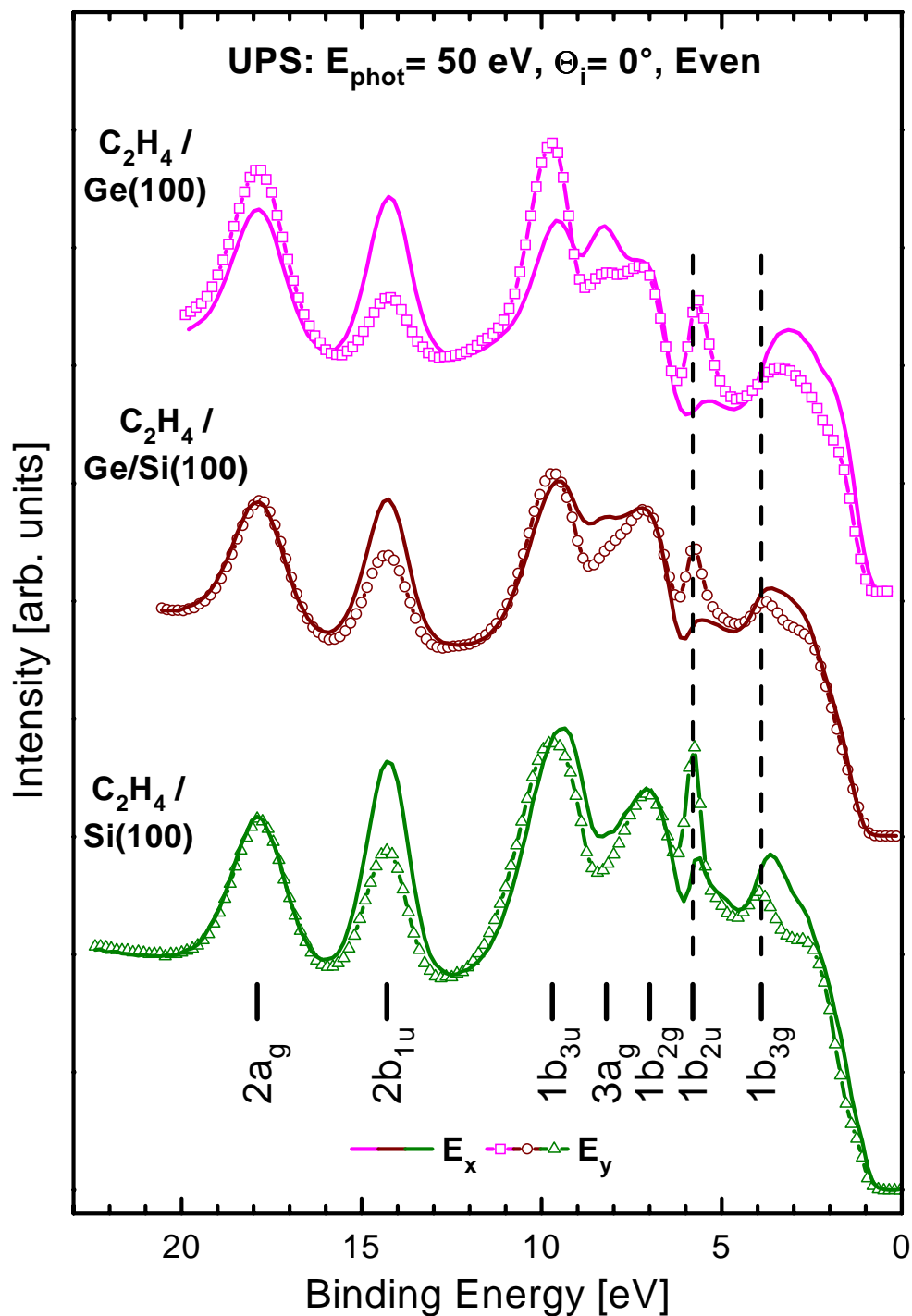
## 4.3 Elektronische Struktur von Ethylen

### 4.3.1 UPS-Vergleich für Ethylen auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100)

Winkelintegrierte Photoemissionsspektren der  $C_2H_4$  Monolage auf Ge(100)-(2×1), Ge/Si(100)-(2×1) und Si(100)-(2×1) sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in der “Even”-Meßgeometrie ( $E_x D_x$ : Linien,  $E_y D_y$ : Symbole) aufgenommen<sup>c</sup>. Peakpositionen von Molekülorbitalen des Ethylens sind durch Balken gekennzeichnet und mit den Orbitalbezeichnungen des Ethylens in der Gasphase benannt. Da Ethylen auf Si(100) unter Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen zu den “dangling bonds” eines Si-Si Dimers adsorbiert [144, 147], erwartet man sieben Emissionspeaks in den UP-Spektren zu finden. Sie entsprechen den Orbitalen, welche vier C-H-, eine C-C und zwei C-Si-Bindungen bilden. Diese Erwartung findet man in den Spektren in Abbildung 4.9 bestätigt, wobei sich für das adsorbierte Ethylen auf allen drei Substraten sieben adsorbatinduzierte Emissionspeaks unterscheiden lassen. Die offensichtliche Ähnlichkeit der Ethylenspektren auf den verschiedenen Substraten, macht dasselbe Adsorptionsmodell auf den drei Substraten plausibel. Überdies zeigt das Verschwinden der Emission der “dangling bonds” in den Spektren im Bereich zwischen 0.9 und 1.5 eV, daß die “dangling bonds” an der Bindung des Adsorbats beteiligt sind, was durch die detaillierte Analyse der winkelaufgelösten Spektren (siehe unten) bekräftigt wird. Ferner weist diese Beobachtung darauf hin, daß die Sättigungsbedeckung von  $C_2H_4$  auf Ge/Si(100) und Ge(100) nahe bei 1 Molekül pro Dimer liegt, da bei deutlich kleineren Werten eine verbleibende Emission der “dangling bonds” unbesetzter Dimere sichtbar sein sollte. Die Bindungsenergien<sup>d</sup> der Molekülorbitale des Ethylens sind für die drei Substrate in Tabelle 4.1 gegenübergestellt und ihre energetische Lage in Abbildung 4.10 graphisch dargestellt. Verschiebungen sind durch Linien mit den zugehörigen Energiedifferenzen (in eV) eingezeichnet. Die beiden höchsten, besetzten Molekülorbitale (HOMOs) des Ethylens,  $1b_{2u}$  und  $1b_{3g}$ , sind auf Ge/Si(100) verglichen mit Si(100) jeweils zu 0.1 eV kleineren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung liegt in der Größenordnung des experimentellen Fehlers, so daß sie lediglich eine mögliche Tendenz widerspiegelt. Im Vergleich von Ge(100) mit Ge/Si(100) zeigt sich für das  $1b_{2u}$  Orbital eine weitere Verschiebung um 0.1 eV, während das  $1b_{3g}$  Orbital jedoch eine deutliche differentielle Verschiebung um 0.4 eV zu kleineren Bindungsenergien zeigt. Die  $1b_{2u}$  und  $1b_{3g}$  Orbitale entstehen bei der Wechselwirkung des höchsten besetzten (HOMO) und des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des Gasphasenmoleküls mit den “dangling bond” Zuständen der reinen Oberflächen. Daher entsprechen die beiden Orbitale der symmetrischen und anti-symmetrischen Linearkombination der beiden Si-C bzw. Ge-C  $\sigma$ -Bindungen, die bei der Adsorption zwischen dem Ethylenmolekül und den Dimeratomen ausgebildet werden. Die Verschiebung dieser Molekülorbitale zu kleineren Bindungsenergien, d.h. in Richtung

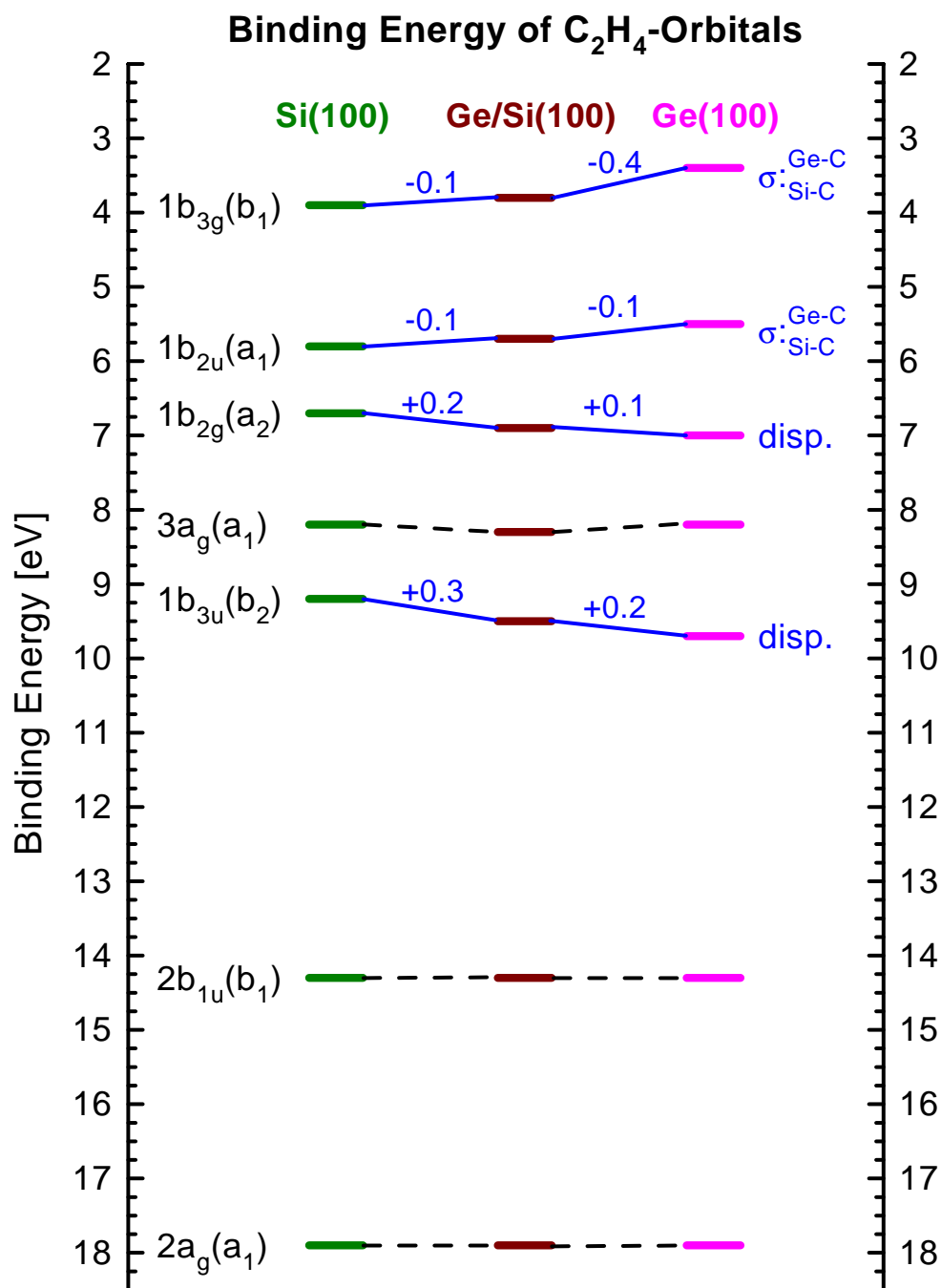
<sup>c</sup>An dieser Stelle sei nochmals angemerkt, daß bei winkelintegrierten Photoemissionsspektren über den Polarwinkel integriert wird.

<sup>d</sup>Um einen relativen Vergleich unabhängig von der Energieeichung zu ermöglichen, wurden die Spektren des Ethylens so geschoben, daß die Energiepositionen der  $2a_g$ -Orbitale bei 17.9 eV übereinstimmen. Detaillierte Erläuterungen zu diesem Verfahren sind in Kapitel 3 zu finden.



**Abbildung 4.9:** Winkelintegrierte Photoemissionsspektren der  $C_2H_4$  Monolage auf Ge(100)-(2 $\times$ 1), Ge/Si(100)-(2 $\times$ 1) und Si(100)-(2 $\times$ 1). Peakpositionen von sieben Ethylenpeaks sind durch Balken gekennzeichnet.

des Fermi-Niveaus, für  $C_2H_4$  auf Ge(100) verglichen mit  $C_2H_4$  auf Ge/Si(100) und Si(100), ist charakteristisch für die schwächere Wechselwirkung des Ethylens mit der Ge(100) Oberfläche. Diese Verschiebung ist also die elektronische Signatur der verringerten Bindungsstärke



**Abbildung 4.10:** Vergleich der Bindungsenergien der Molekülorbitale am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt (Balken) von  $C_2H_4$  auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100). Die Orbitale sind mit den Gasphasenbezeichnungen und ihrem Symmetriecharakter für  $C_{2v}$  Symmetrie versehen. Differentielle Verschiebungen sind angegeben (in eV) und durch Linien gekennzeichnet.

auf Ge(100).

Die differentielle Verschiebungen der  $1b_{3u}$  und  $1b_{2g}$  Orbitale verlaufen für die drei Substrate in umgekehrte Richtung wie die Verschiebungen der HOMOs. Vergleicht man  $C_2H_4$  auf Ge/Si(100) mit Si(100), so verschiebt das  $1b_{3u}$  Orbital um 0.3 eV zu größeren Bindungsenergien und das  $1b_{2g}$  um 0.2 eV. Im Vergleich von Ge(100) zu Ge/Si(100) verschiebt dann das  $1b_{3u}$ -Orbital nochmals um 0.2 eV und das  $1b_{2g}$  um 0.1 eV zu größeren Energien. Diese dif-

Molekülorbitale von Ethylen			
Molekül-orbital	$C_2H_4/Si(100)$ [144] BE [eV]	$C_2H_4/Ge/Si(100)$ BE [eV]	$C_2H_4/Ge(100)$ BE [eV]
$1b_{3g}$ ( $\sigma$ : Si/Ge-C)	3.9	3.8	3.4
$1b_{2u}$ ( $\sigma$ : Si/Ge-C)	5.8	5.7	5.6
$1b_{2g}$	6.7	6.9	7.0
$3a_g$	8.2	8.3	8.2
$1b_{3u}$	9.2	9.5	9.7
$2b_{1u}$	14.3	14.3	14.3
$2a_g$	17.9	17.9	17.9

**Tabelle 4.1:** Bindungsenergien der Molekülorbitale des Ethylens adsorbiert auf Si(100)-(2 $\times$ 1), Ge/Si(100)-(2 $\times$ 1) und Ge(100)-(2 $\times$ 1). Die erste Spalte enthält die Bezeichnungen der Molekülorbitale, die drei weiteren die zugehörigen Bindungsenergien am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf den drei Substraten. Der experimentelle Fehler beträgt etwa  $\pm 0.15$  eV.

ferentiellen Verschiebungen sind durch die unterschiedliche Dispersion<sup>e</sup> dieser beiden Orbitale dominiert, wobei sie für alle Adsorbatsysteme am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt antibindenden Charakter hat. Je größer die Dispersionsbreite ist, desto weiter ist die Bindungsenergie eines Orbitals am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu kleineren Werten relativ zum Bandschwerpunkt verschoben. Da  $C_2H_4$  auf Si(100) die größte Dispersionsbreite im Vergleich zu Ge/Si(100) und Ge(100) aufweist (siehe unten), sind das  $1b_{3u}$  und das  $1b_{2g}$  Orbital bei diesem System am weitesten zu kleinen Bindungsenergien verschoben.

## 4.3.2 Winkelaufgelöste Photoemission und Adsorptionssymmetrie

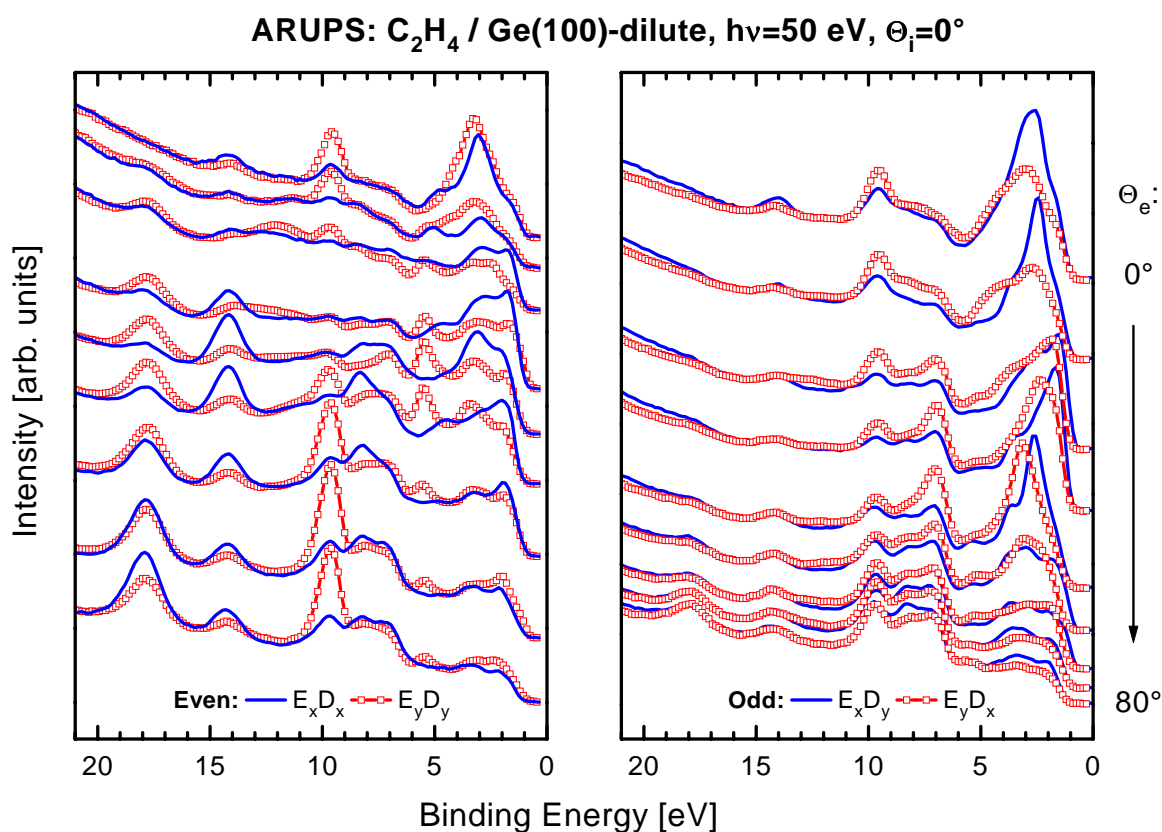
### 4.3.2.1 Ethylen auf Ge(100)-(2 $\times$ 1) bei kleinen Bedeckungen

Abbildung 4.11 zeigt winkelaufgelöste Photoemissionsspektren einer verdünnten Ethylenschicht auf Ge(100), wobei Ethylen bei 90 K bis zur Sättigung adsorbiert wurde (Bedeckung 0.38 ML, siehe vorne). Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 50 eV<sup>f</sup> und senkrechtem Lichteinfall in der “Even” (linke Seite) und “Odd” Meßgeometrie (rechte Seite) für unterschiedliche Emissionswinkel ( $\Theta_e$ ) aufgenommen, die für Paare von Spektren (von oben nach unten) von 0° (Normalemission) bis 80° in Schritten von 10° variieren. Durchgezogene Linien kennzeichnen die Anregung mit  $E_x$ -Polarisation (entlang Si-Si Dimerbindung), Linien mit Quadraten  $E_y$ -Polarisation ( $\vec{E}$ -Vektor senkrecht zur Dimerbindung). Es ist günstig die Symmetrieanalyse bei den Orbitalen mit der größten Bindungsenergie zu beginnen, da sie klar aufgelöst sind und die Emissionsintensität nicht durch Emission vom Substrat begleitet wird. Das Orbital bei der größten Bindungsenergie,  $2a_g(a_1)$ , ist total symmetrisch und zeigt keine Normalemission und fast keine Emission in der “Odd” Geometrie. Vernachlässigt man diese geringfügige Emission

<sup>e</sup>Eine ausführliche Diskussion ist in Abschnitt 4.3.3 zu finden.

<sup>f</sup>Unter ansonsten identischen experimentellen Bedingungen wurden winkelaufgelöste Spektren auch bei anderen Photonenenergien aufgenommen. Sie beinhalten jedoch für die Symmetrieanalyse keine weitergehenden Aussagen, als die 50 eV Spektren und sind daher hier nicht abgebildet.





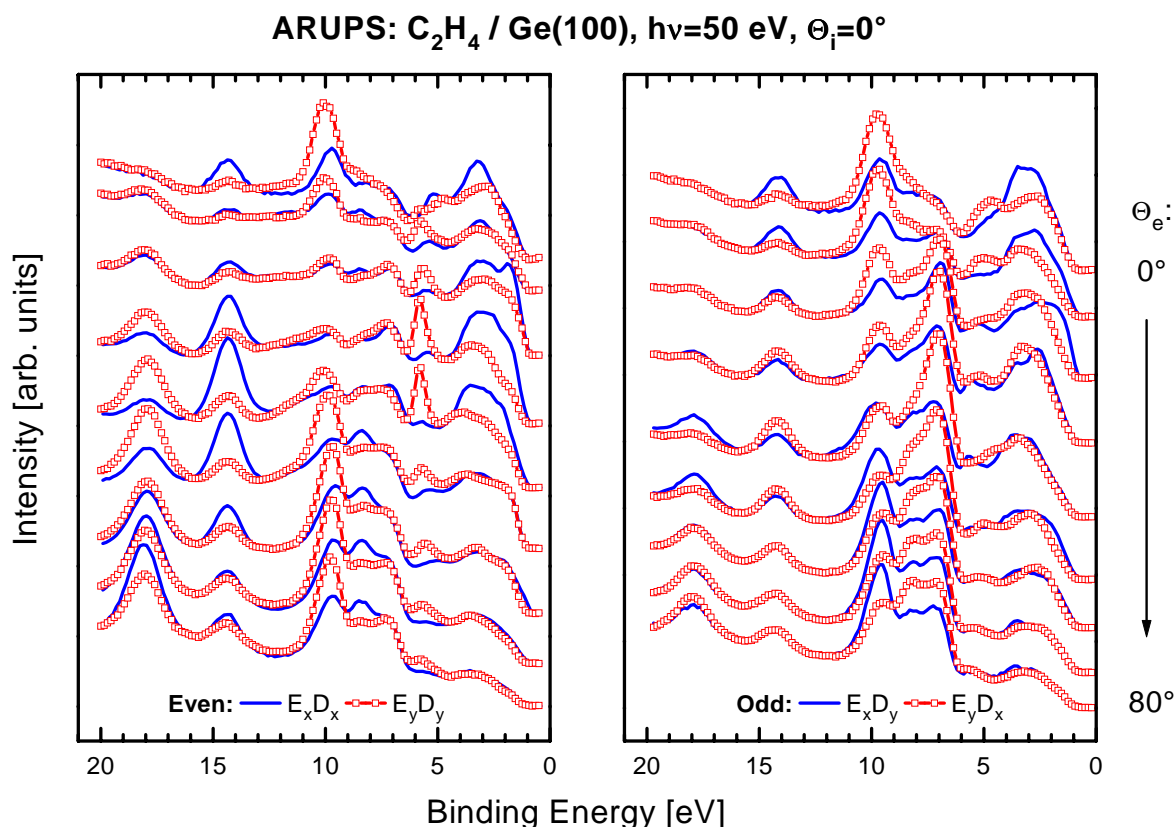
**Abbildung 4.11:** ARUP-Spektren von 0.38 ML  $C_2H_4$ /Ge(100)-(2 $\times$ 1), aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in den “Even” (linke Seite) und “Odd” Meßgeometrien (rechte Seite) für unterschiedliche Emissionswinkel ( $\Theta_e$ ).

(siehe unten), so ist das Emissionsverhalten dieses Orbitals vollständig kompatibel mit einer  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie, die die höchst mögliche Symmetrie der Oberfläche darstellt. Das nachfolgende etwas schwächer gebundene  $2b_{1u}$  ( $b_1$ ) Orbital bei 14.3 eV besitzt eine Knotenebene senkrecht zur C-C Achse des Ethylenmoleküls. Im Falle einer  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie ist Emission dieses Orbitals nur dann erlaubt, wenn der  $\vec{E}$ -Vektor des Lichts parallel zur C-C Achse polarisiert ist. Abbildung 4.11 zeigt, daß die Emission dieses Orbitals stark in der “Even” Geometrie bei  $E_x$  Anregung ist, während bei  $E_y$  Anregung nur wenig Emissionsintensität beobachtet wird. In der “Odd” Geometrie ist generell nur wenig Emission von diesem Orbital sichtbar. Die relativ hohe Emissionsintensität in der  $E_x D_x$  Geometrie weist daher auf eine Adsorptionsgeometrie hin, bei der die C-C Achse parallel zur Dimerachse ausgerichtet ist. Analog zur Analyse der Emissionsintensität der  $2a_g$  und  $2b_{1u}$  Orbitale kann eine Bewertung der Emission für die verschiedenen Meßgeometrien unter Verwendung der Dipolauswahlregeln (Tabelle 1.2) und Berücksichtigung der jeweiligen Orbitalsymmetrie auch für die anderen Molekülorbitale des Ethylens durchgeführt werden. Sie läßt die Schlußfolgerung zu, daß das Ethylenmolekül flach auf der Oberfläche liegt und seine C-C Achse parallel zur Ge-Ge Dimerachse ausgerichtet ist. Die strikte Anwendung der Dipolauswahlregeln scheint zunächst jedoch einer  $C_{2v}$  oder einer reduzierten  $C_s$  Adsorptionssymmetrie zu widersprechen. Die schwachen Emissionsinten-

sitäten in verbotenen Meßgeometrien lassen sich jedoch durch die in Abschnitt 2.5 ausführlich vorgestellten experimentellen Einschränkungen erklären, so daß die Spektren der verdünnten Ethylenschicht auf Ge(100) in Abbildung 4.11 vollständig kompatibel mit der höchst möglichen  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie sind, entsprechend einem Adsorptionsmodell des Ethylens, wie es in Abbildung 4.1 (a) dargestellt ist.

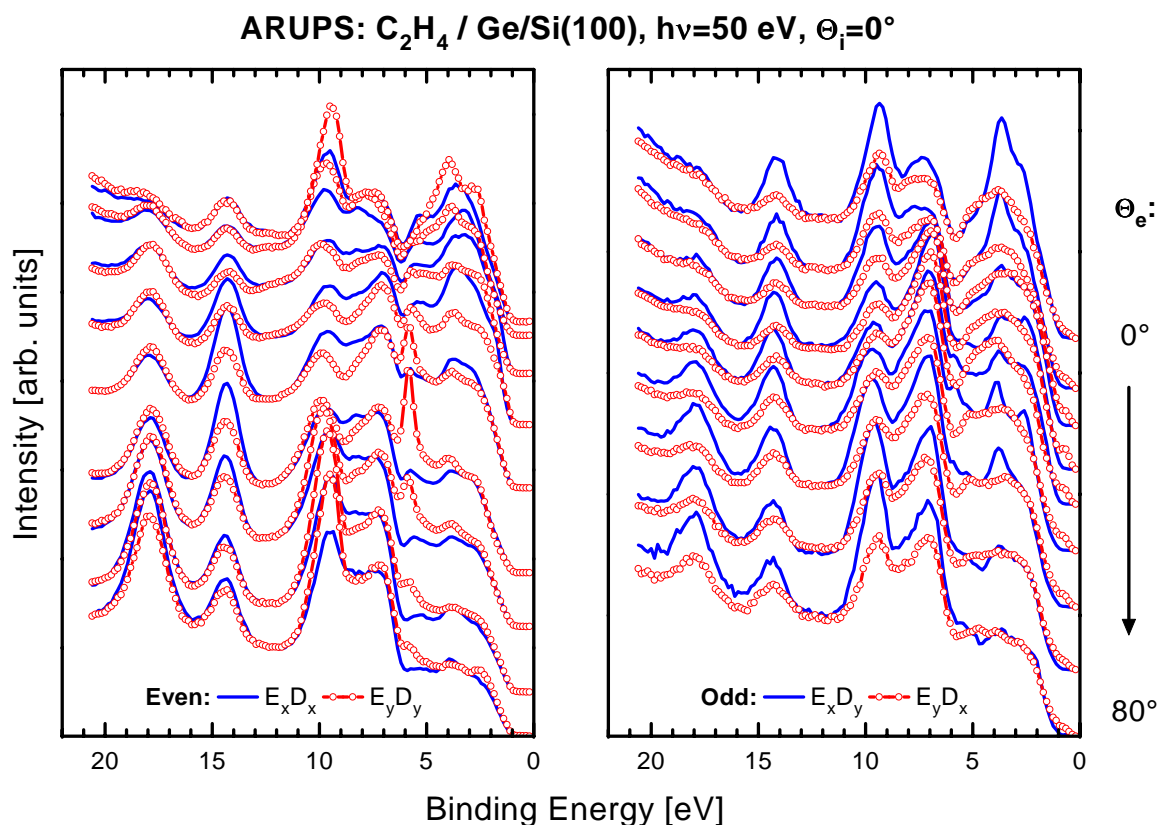
#### 4.3.2.2 Gesättigte Ethylenschichten auf Ge(100)-(2×1) und Ge/Si(100)-(2×1)

Für die gesättigten Ethylenschichten auf Ge(100)-(2×1) und Ge/Si(100)-(2×1) adsorbiert bei 170 K (Bedeckung 1 ML) wurden winkelaufgelöste Photoemissionsspektren unter identischen experimentellen Bedingungen aufgenommen wie im Fall der verdünnten Ethylenschicht auf Ge(100)-(2×1). Diese ARUP-Spektren sind in Abbildung 4.12 und 4.13 dargestellt. Eine



**Abbildung 4.12:** ARUP-Spektren von 1 ML  $C_2H_4$ /Ge(100)-(2×1), aufgenommen unter identischen experimentellen Bedingungen wie in Abbildung 4.11 beschrieben.

Symmetrieanalyse für die Spektren der gesättigten Ethylenschichten kann in gleicher Weise durchgeführt werden, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Vergleicht man die winkelaufgelösten Photoemissionsdaten von 1 ML  $C_2H_4$ /Ge(100)-(2×1) (Abbildung 4.12) mit denen der verdünnten Ethylenschicht (Abbildung 4.11), dann beobachtet man bei der gesättigten Ethylenschicht reduzierte azimuthale und polare Unterschiede und eine stärkere Emission in den verbotenen Meßgeometrien. Diese Unterschiede werden wiederum am Beispiel der  $2a_g$  und  $2b_{1u}$  Orbitale bei 17.9 und 14.3 eV illustriert. Im Falle einer  $C_{2v}$  Symmetrie ist die Emission des



**Abbildung 4.13:** ARUP-Spektren von 1 ML  $C_2H_4$ /Ge/Si(100)-(2×1), aufgenommen unter identischen experimentellen Bedingungen wie in Abbildung 4.11 beschrieben.

$2a_g$  Orbitals in den “Odd” Geometrien verboten. Für Emissionswinkel von 40 und 50° wird jedoch bei der gesättigten Ethylenschicht auf Ge(100) (rechte Seite von Abbildung 4.12) deutlich Emission beobachtet, nicht jedoch bei der verdünnten Schicht (Abbildung 4.11), obwohl beide Schichten vergleichbar starke Emissionssignale in der erlaubten “Even” Geometrie zeigen. Die Spektren von  $C_2H_4$ /Ge/Si(100) in Abbildung 4.13 zeigen in der “Odd” Geometrie noch etwas stärkere verbotene Emission. In ganz ähnlicher Weise findet man verbotene Emission des  $2b_{1u}$  Orbitals für die beiden gesättigten Schichten in der “Odd”-Geometrie, wenn zur Anregung Licht verwendet wird, dessen  $\vec{E}$ -Vektor senkrecht zur Dimerachse ( $E_y$ ) polarisiert ist. Bei der verdünnten Schicht ist unter diesen Bedingungen kaum Emission sichtbar. Diese Beobachtungen schließen eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie für die gesättigten Ethylenschichten aus, auch unter Berücksichtigung experimenteller Einschränkungen, die in geringem Maße das Auftreten verbotener Emission rechtfertigen (Abschnitt 2.5). Basierend auf einer vollständigen Analyse der Emission aller Molekülorbitale mittels Dipolauswahlregeln läßt sich schließen, daß Ethylen in den gesättigten Lagen auf Ge(100)-(2×1) und Ge/Si(100)-(2×1) in einer reduzierten  $C_2$  Symmetrie adsorbiert. Das Ethylenmolekül liegt also flach auf der Oberfläche, wobei seine C-C Achse jedoch leicht gegen die Längsachse des Ge-Ge Dimers verdreht ist (Abbildung 4.1 (c)). Dieses Ergebnis entspricht dem der gesättigten Ethylenschicht auf Si(100), für die ebenfalls eine reduzierte  $C_2$  Symmetrie gefunden wurde. Die treibende Kraft der Symmetrierniedrigung

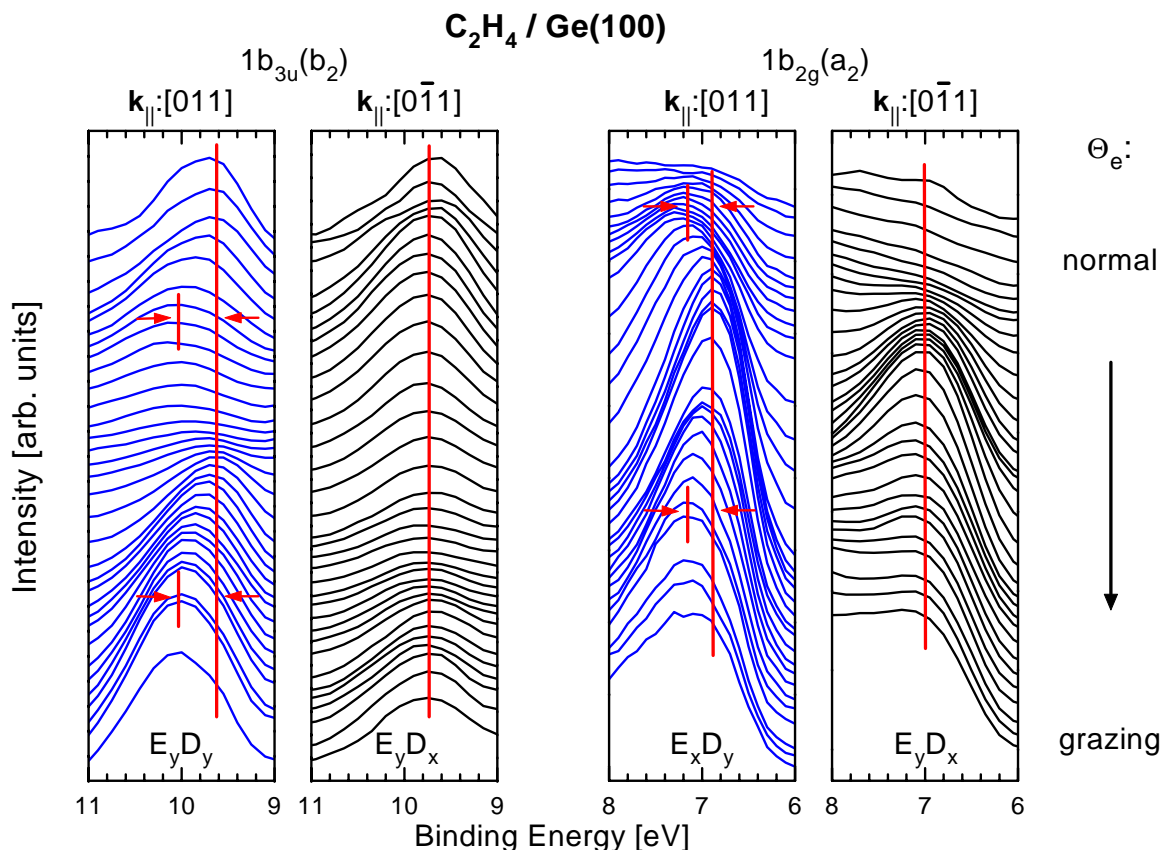
war in diesem Fall die repulsive Wechselwirkung benachbarter Ethylenmoleküle, die durch eine eindimensionale Bandstruktur zum Ausdruck kam [144, 147]. Auch für die gesättigten Schichten auf Ge(100)-(2×1) und Ge/Si(100)-(2×1) existieren eindimensionale Bandstrukturen, wie im nächsten Abschnitt gezeigt und deren Bedeutung für die Adsorptionssymmetrie erläutert werden wird.

### 4.3.3 Eindimensionale Bandstruktur

#### 4.3.3.1 1-D Bandstrukturen auf Ge(100)-(2×1) und Ge/Si(100)-(2×1)

Eine detailliertere Analyse der Photoemissionsdaten der gesättigten Ethylenschichten in den Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigt, daß die Molekülorbitale,  $1b_{3u}$  und  $1b_{2g}$ , deutlich in der Bindungsenergie als Funktion des Emissionswinkels variieren. Bei der verdünnten Ethylenschicht (Abbildung 4.11) kann dieser Effekt nicht beobachtet werden. Um diese Energiedispersion zu verdeutlichen, sind Ausschnitte von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren im Bereich dieser Orbitale mit einer höheren Winkelauflösung von  $3^\circ$  für die Monolagen von Ethylen auf Ge(100)-(2×1) und Ge/Si(100)-(2×1) in den Abbildungen 4.14 und 4.15 dargestellt. Beide Abbildungen zeigen deutlich, daß die  $1b_{3u}(b_2)$  und  $1b_{2g}(a_2)$  Orbitale für die Detektion entlang der Dimerreihen ([011]-Richtung,  $D_y$ ) dispergieren, während man senkrecht zu den Dimerreihen ( $[0\bar{1}1]$ -Richtung,  $D_x$ ) keine Dispersion beobachtet<sup>g</sup>. Verfolgt man den Verlauf dieser eindimensionalen Dispersion entlang der [011]-Richtung beginnend beim Spektrum für Normalemission (dritte Spektren von oben in den Abbildungen 4.14 und 4.15), dann schieben die Emissionspeaks der  $1b_{3u}$  und  $1b_{2g}$  Orbitale mit steigendem Emissionswinkel ( $\Theta_e$ ) und damit steigendem Parallelimpuls ( $k_{\parallel}$ ) der Photoelektronen auf beiden Substraten zu größeren Bindungsenergien und wieder zurück. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben läßt sich aus der Bindungsenergie und dem Emissionswinkel der Parallelimpuls des Photoelektrons berechnen, so daß sich durch die Analyse der ARUP-Spektren die Dispersion  $E(k_{\parallel})$  bestimmen läßt. Für die gesättigten Ethylenschichten auf Ge(100)-(2×1) und Ge/Si(100)-(2×1) wurden mehrere Sätze von ARUP-Spektren für Photonenenergien zwischen 25 und 50 eV und für unterschiedliche Meßgeometrien analysiert, so daß die Bandstruktur bis in die dritte Brillouin-Zone bestimmt werden konnte. Die aus den ARUP-Spektren extrahierten Daten sind für  $C_2H_4/Ge(100)-(2\times 1)$  in Abbildung 4.16 und für  $C_2H_4/Ge/Si(100)-(2\times 1)$  in Abbildung 4.17 dargestellt. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen verschiedene Photonenenergien. Weiterhin sind unten in den Abbildungen die Hochsymmetriepunkte der (2×1) Oberflächeneinheit zelle für beide Hochsymmetrierichtungen angegeben. Der jeweils rechte Teil der Abbildungen zeigt Datenpunkte entlang der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung (senkrecht zu den Dimerreihen), wo auf beiden Substraten flache Bänder gemessen werden. Entlang der Dimerreihen ( $k_{\parallel}$  in [011]-Richtung) ergibt sich für  $C_2H_4/Ge(100)-(2\times 1)$  (Abbildung 4.16) eine Dispersion des  $1b_{2g}$  Orbitals von  $0.39\pm 0.05$  eV, sowie für das  $1b_{3u}$  Orbital von  $0.50\pm 0.05$  eV. Die beobachtete Periodizität von  $2\pi/4.0 \text{ \AA} = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht dem Dimer-Dimer Abstand in dieser Richtung und beweist damit, daß  $C_2H_4/Ge(100)$  auf *jedem*

<sup>g</sup>Geringfügige Variationen der Bindungsenergie in Abhängigkeit des Emissionswinkels für die Detektion senkrecht zu den Dimerreihen rühren bei der Ge/Si(100)-(2×1) Oberfläche von der vergleichsweise schlechteren Unterdrückung der zweiten Domäne her, aufgrund der allgemein höheren Defektdichte dieser Oberfläche im Vergleich zu den Ge(100)-(2×1) und Si(100)-(2×1) Oberflächen (siehe auch Kapitel 3).

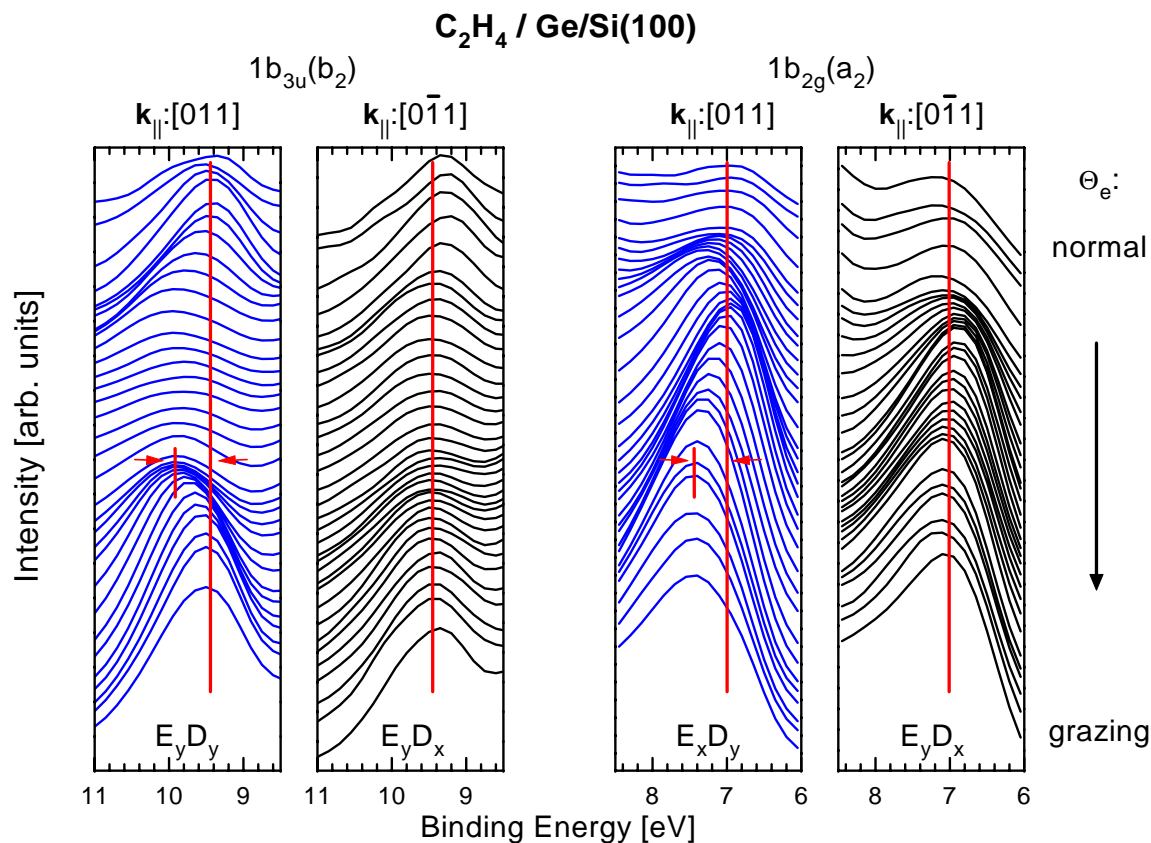


**Abbildung 4.14:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren für senkrechten Lichteinfall und unterschiedlichen Photonenenergien von 1 ML  $C_2H_4/Ge(100)-(2 \times 1)$  adsorbiert bei 170 K mit einer Emissionswinkelauflösung von  $3^\circ$ . Links: Emission des  $1b_{3u}(b_2)$  Orbitals in der  $E_y D_y$  (31 eV) und  $E_y D_x$  Geometrie (31 eV). Rechts: Emission des  $1b_{2g}(a_2)$  Orbitals in der  $E_x D_y$  (26 eV) und  $E_y D_x$  Geometrie (50 eV). Senkrechte Linien kennzeichnen Peakpositionen bzw. Dispersion.

Ge-Ge Dimer adsorbiert. Für  $C_2H_4/Ge/Si(100)-(2 \times 1)$  (Abbildung 4.17) ergibt sich entlang der Dimerreihen für das  $1b_{2g}$  Orbital eine Dispersionsbreite von  $0.50 \pm 0.08$  eV und für das  $1b_{3u}$  Orbital  $0.47 \pm 0.05$  eV.

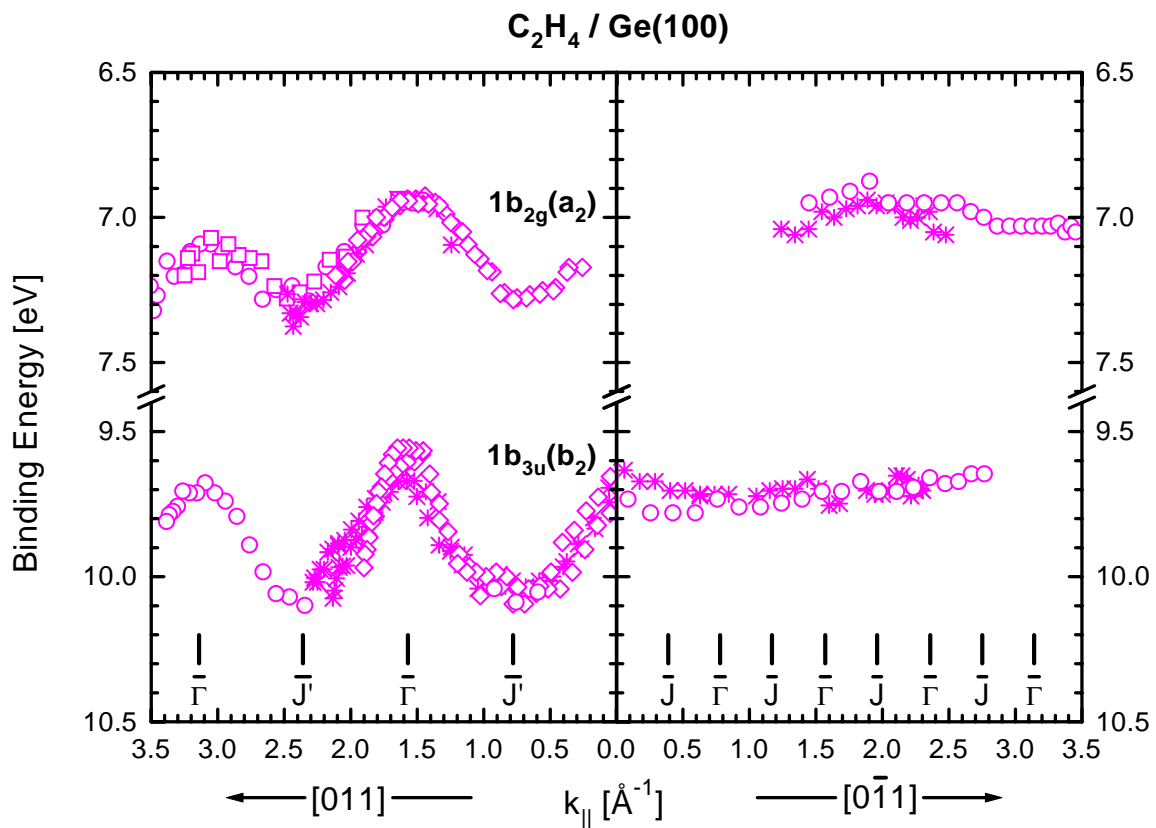
#### 4.3.3.2 Diskussion der Ethylen-Bandstrukturen auf den Si, Ge/Si und Ge-Substraten

Vergleicht man die Adsorption von Ethylen auf  $Si(100)-(2 \times 1)$ ,  $Ge/Si(100)-(2 \times 1)$  und  $Ge(100)-(2 \times 1)$ , so findet man in allen Fällen eindimensionale Bandstrukturen entlang der  $[011]$ -Richtung. Die Dispersion hat “ $p_z$ -artigen” Charakter (“für  $z$  entlang der Dimerreihe”), d.h. sie ist an den  $\bar{\Gamma}$ -Punkten der Brillouin-Zone antibindend und an den  $\bar{J}$  Punkten bindend. Basierend auf der beobachteten Periodizität, die der  $(2 \times 1)$ -Einheitszelle in  $[011]$ -Richtung entspricht, läßt sich schließen, daß Ethylen auf jedem Dimer der Oberfläche adsorbiert. Neben diesen Gemeinsamkeiten gibt es jedoch signifikante Unterschiede für die drei verschiedenen Substrate. Um einen direkten grafischen Vergleich der dispergierenden Bänder zu ermöglichen, sind die Bandstrukturen von Ethylen auf den drei Substraten in der Dispersionsrichtung in



**Abbildung 4.15:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren für senkrechten Lichteinfall und unterschiedlichen Photonenenergien von 1 ML  $C_2H_4/Ge/Si(100)-(2\times 1)$  adsorbiert bei 170 K mit einer Emissionswinkelauflösung von  $3^\circ$ . Links: Emission des  $1b_{3u}(b_2)$  Orbitals in der  $E_yD_y$  (50 eV) und  $E_yD_x$  Geometrie (50 eV). Rechts: Emission des  $1b_{2g}(a_2)$  Orbitals in der  $E_xD_y$  (35 eV) und  $E_yD_x$  Geometrie (35 eV). Senkrechte Linien kennzeichnen Peakpositionen bzw. Dispersion.

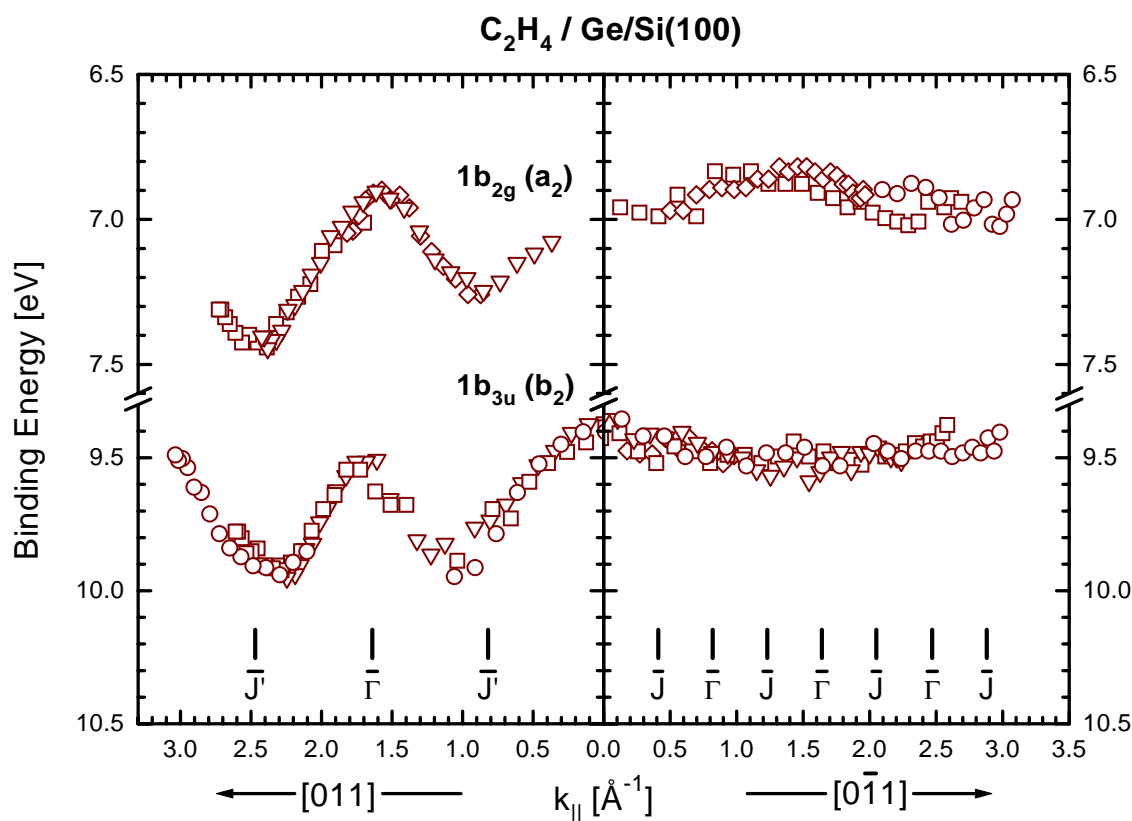
Abbildung 4.18 nebeneinander dargestellt. Für  $C_2H_4/Si(100)-(2\times 1)$  sind deutlich größere Dispersionsbreiten zu sehen, als für  $C_2H_4/Ge/Si(100)-(2\times 1)$  und  $C_2H_4/Ge(100)-(2\times 1)$ , wobei die Breite in den letzten beiden Fällen von vergleichbarer Größenordnung ist (Tabelle 4.2). Im Fall von  $C_2H_4/Si(100)$  konnte gezeigt werden, daß die Dispersion durch den direkten Überlapp der Molekülorbitale verursacht wird und eine Vermittlung der Wechselwirkung durch das Substrat keine entscheidende Rolle spielt [144, 147]. Es ist plausibel anzunehmen, daß dies auch für  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  und  $C_2H_4/Ge(100)$  der Fall ist. Die geringere Dispersionsbreite auf Ge(100) im Vergleich zu Si(100) wird hier durch einen verringerten Orbitalüberlapp, aufgrund der 4% größeren Gitterkonstante bei Ge(100) erklärt. Für  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  würde man aufgrund des pseudomorphen Wachstums des Germaniums auf Si(100) (siehe Kapitel 3) allerdings vergleichbare Dispersionsbreiten wie auf Si(100) erwarten. Da die Dispersionsbreiten aber stattdessen eher mit denen des Ethylens auf Ge(100) vergleichbar sind, muß der laterale Ethylen-Ethylen Abstand auf Ge/Si(100) näherungsweise dem Dimer-Dimer-Abstand des Germaniums entsprechen. Sind die Ethylen-Moleküle direkt über einem Ge-Ge Dimer adsorbiert, dann müßten die Dimere entlang der Dimerreihe seitlich verkippt sein, um so einen vergrößerten Ethylen-Ethylen Abstand zu ermöglichen. Dieses Modell würde allerdings dem pseudomorphen



**Abbildung 4.16:** Eindimensionale Bandstruktur von 1 ML  $C_2H_4/Ge(100)-(2 \times 1)$  für Wellenvektoren ( $k_{||}$ ), die parallel zu den Dimerreihen ([011]-Richtung) und senkrecht dazu ([0 $\bar{1}$ 1]-Richtung) orientiert sind. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen verschiedene Photonenenergien (○: 50 eV, □: 45/41 eV, ▽: 35/34 eV, \*: 31/29 eV, ◇: 27-25 eV). Unten sind die Hochsymmetriepunkte der Brillouin-Zone angegeben.

Wachstum des Germaniums auf der gestuften Si(100) Oberfläche widersprechen. Im Falle einer pseudomorphen Ge-Lage könnte auch die Ethylenlage auf der gestuften Ge/Si(100) Oberfläche in [011]-Richtung lateral relaxiert sein und so die Dispersion reduzieren.

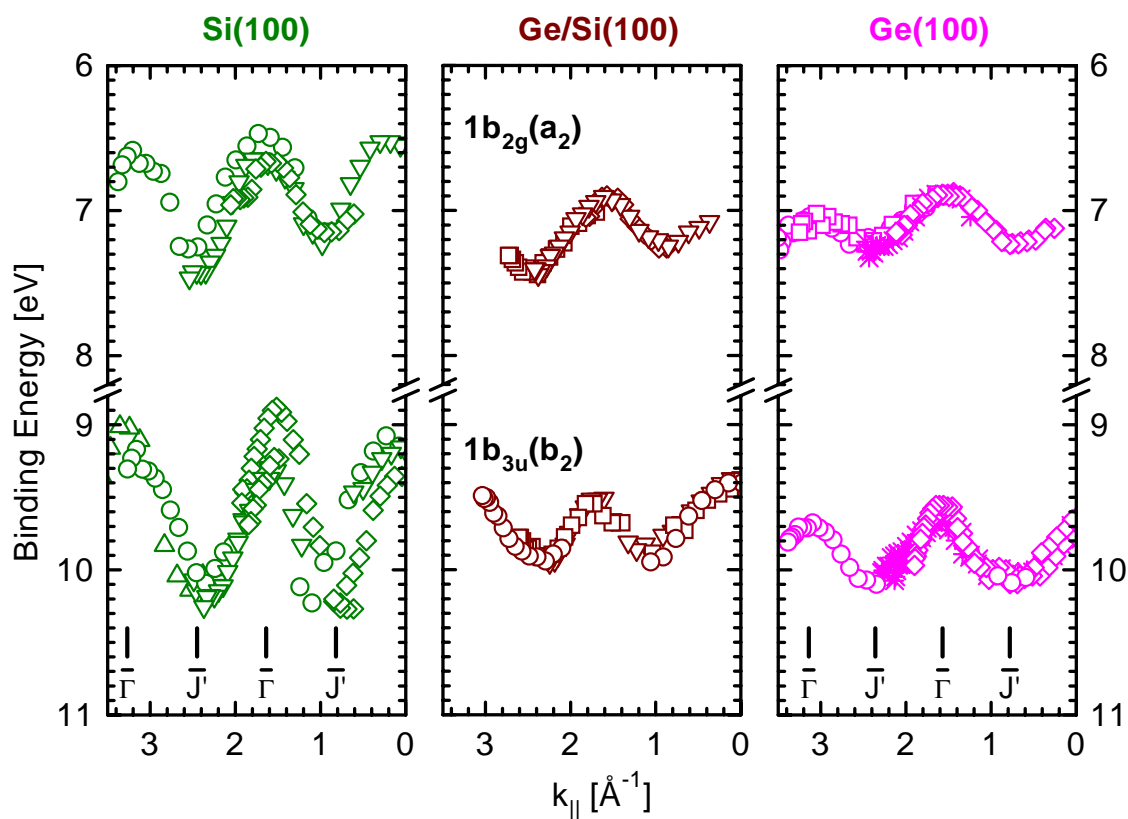
Nachdem die repulsive laterale Wechselwirkung von  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  unerwartet stark verringert ist, stellt sich die Frage, ob die laterale Relaxation auf dieser Oberfläche in Zusammenhang mit den doppelagigen Stufen der Oberfläche steht. Um diesen Einfluß abzuschätzen, liegt es daher nahe die Dispersionsbreiten auf den gestuften mit denen der flachen Oberflächen zu vergleichen [151] (siehe Tabelle 4.2). Vergleicht man die Dispersionsbreiten der  $1b_{3u}$  Bänder, so findet man auf den gestuften und flachen Oberflächen im Rahmen der Meßungenauigkeit identische Werte. Für das  $1b_{2g}$  Orbital wurde die Dispersionsbreite mit 0.35 eV auf der flachen Ge/Si(100) Oberfläche etwas kleiner als auf der gestuften Oberfläche (0.50 eV) bestimmt. Deutlich gravierendere Abweichungen findet man jedoch für die Si(100) Oberfläche, wobei eine Dispersionsbreite von 0.8 eV auf der gestuften und 1.16 eV [151] auf der flachen Oberfläche beobachtet wird. Dieser Unterschied liegt vermutlich an der Schwierigkeit, auf der nominell flachen Si(100)-Oberfläche das  $1b_{2g}$ -Orbital von dem benachbarten  $3a_g$  zu trennen. Da das totalsymmetrische  $3a_g(a_1)$  Orbital Emissionsintensität verursachen kann, die sich nicht für



**Abbildung 4.17:** Eindimensionale Bandstruktur von 1 ML  $C_2H_4/Ge/Si(100)-(2 \times 1)$  für Wellenvektoren ( $k_{\parallel}$ ), die parallel zu den Dimerreihen ( $[011]$ -Richtung) und senkrecht dazu ( $[0\bar{1}1]$ -Richtung) orientiert sind. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen verschiedene Photonenergien ( $\circ$ : 50 eV,  $\square$ : 45/41 eV,  $\nabla$ : 35/34 eV,  $\diamond$ : 27-25 eV). Unten sind die Hochsymmetriepunkte der Brillouin-Zone angegeben.

alle Emissionswinkel von der des  $1b_{2g}$  Orbitals trennen läßt, ist die Bestimmung der Dispersion dieses Orbitals erschwert und es kann eine erhöhte Dispersionsbreite vorgetäuscht werden. Prinzipiell kann dieses Problem umgangen werden, wenn die Messungen in der “Odd” Geometrie durchgeführt werden, da hier die Emission des  $3a_g(a_1)$  Orbitals aufgrund von Dipolauswahlregeln stark unterdrückt ist. Auf der gestuften, eindomänigen Oberfläche wurde dieses Verfahren angewendet. Bei der flachen, zweidomänigen Si(100) Oberfläche besteht jedoch zusätzlich das Problem eine eindimensionale Bandstruktur zu messen, da es bei der Detektion entlang einer Hochsymmetrierichtung aufgrund der Zweidomänigkeit zur Überlagerung von flachen und dispergierenden Bändern eines Orbitals kommt. Deshalb wurde auf der flachen Oberfläche unter  $45^\circ$  zu den beiden Hochsymmetrierichtungen gemessen [151], da man sich dann für beide Domänen immer an äquivalenten Punkten in der Brillouin-Zone befindet, so daß man für jedes Molekülorbital nur einen Peak detektiert. Anschließend wurden die  $k$ -Vektoren mit  $1/\sqrt{2}$  skaliert, um die Periodizität der gemessenen Bänder derjenigen anzupassen, die man bei Detektion entlang der  $[011]$  Hochsymmetrierichtung erhält [151]. Das Messen unter  $45^\circ$  zur Hochsymmetrierichtung schließt die “Odd” Meßgeometrie jedoch aus, so daß bei den Messungen auf der flachen Oberfläche die Emission des  $3a_g$  Orbitals nicht unterdrückt werden





**Abbildung 4.18:** Eindimensionale Bandstrukturen von 1 ML  $C_2H_4$  auf Si(100)-(2 $\times$ 1), Ge/Si(100)-(2 $\times$ 1) und Ge(100)-(2 $\times$ 1) in [011]-Richtung. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen die verwendeten Photonenenergien ( $\circ$ : 50 eV,  $\square$ : 45/41 eV,  $\nabla$ : 35/34 eV,  $*$ : 31/29 eV,  $\diamond$ : 27-25 eV). Die Hochsymmetriepunkte der Brillouin-Zone sind angegeben.

konnte. Dies kann für das  $1b_{2g}$  Orbital des Ethylens auf Si(100) zu einer Überschätzung der Dispersionsbreite um 30% führen [151]. Für  $C_2H_4$  auf der flachen Ge/Si(100) Oberfläche besteht dieses Problem hingegen nicht, da die Dispersionsbreite des  $1b_{2g}$  Orbitals hier wesentlich geringer ist, so daß die Emissionspeaks des  $1b_{2g}$  und des  $3a_g$  Orbitals für alle Emissionswinkel deutlich voneinander getrennt sind.

Die Abweichungen der Dispersionsbreiten auf der gestuften und flachen Ge/Si(100) Oberfläche können in einer unterschiedlichen lateralen Relaxation der Ge-Ge Dimere und/oder der Ethylenlage begründet liegen (siehe vorne), die aber in beiden Fällen für eine Dispersion sorgt, die mit der des Ethylens auf der gestuften Ge(100) Oberfläche vergleichbar ist. Auf der flachen Oberfläche kommt als wesentlicher Relaxationsmechanismus die Ausbildung von “missing dimer lines”, d.h. Reihen fehlender Germanium Ad-Dimere (siehe Kapitel 3), in Frage. Hierdurch wird entweder direkt eine laterale Relaxation der Germanium Dimere in der Dispersionsrichtung und damit auch der adsorbierten Ethylenmoleküle ermöglicht, oder aber zumindest eine Verringerung des Orbitalüberlapps durch eine seitliche Verkipfung der Ethylenmoleküle entlang der Dimerreihen in Richtung der “missing dimer lines” zugelassen. Auf der gestuften Oberfläche ist die Relaxation aufgrund von “missing dimer lines” sehr unwahrscheinlich, da die Terrassenweite in etwa dem Abstand von “missing dimer lines” auf der

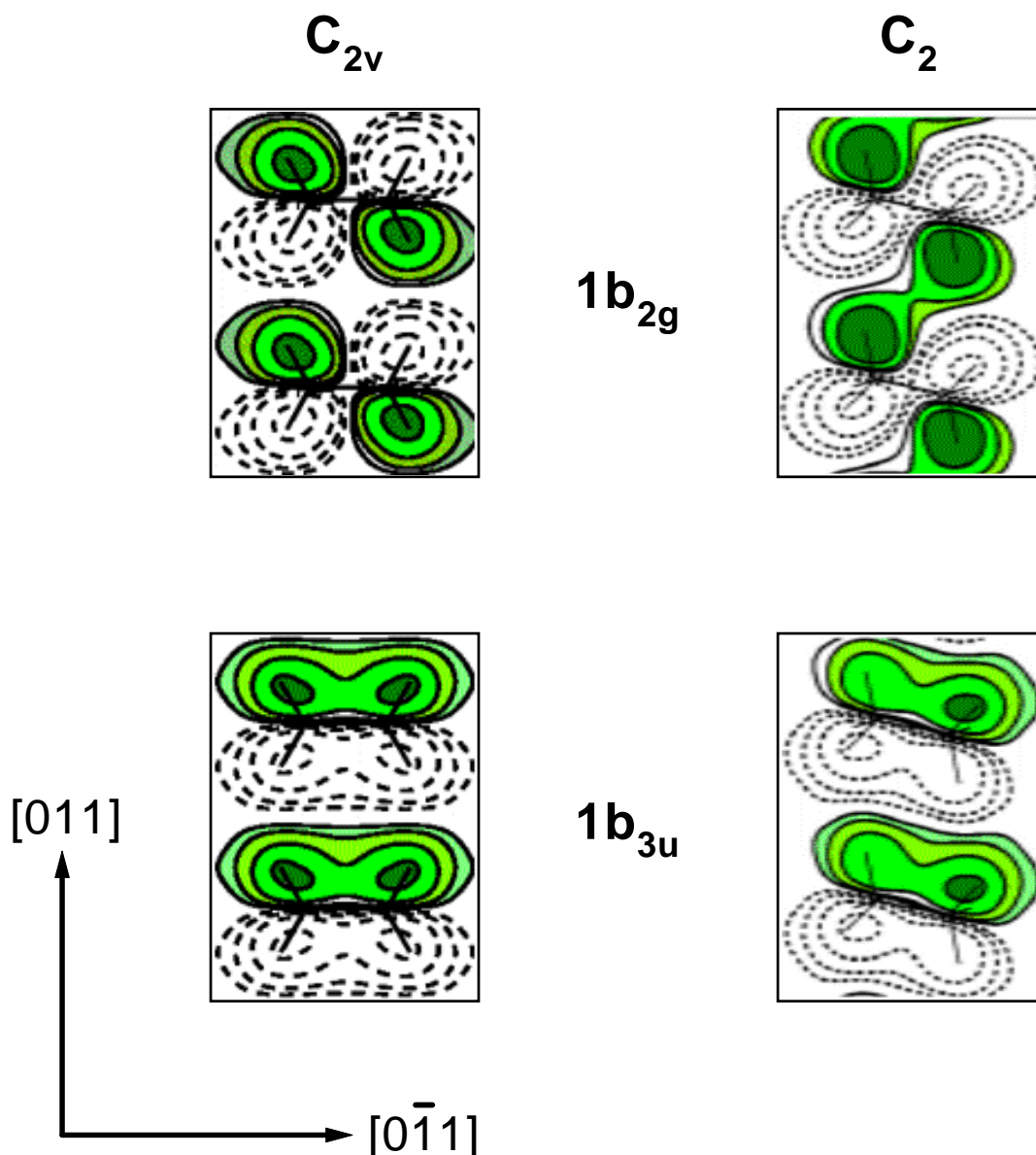
flachen Oberfläche entspricht (ca. 7-10 Dimere, siehe Kapitel 3) und benachbarte Terrassen hinsichtlich der Germanium-Relaxation unabhängig voneinander sind. Wahrscheinlicher erscheint daher auf der gestuften Oberfläche eine Relaxation an den Kanten der doppelagigen Stufen, d.h. die Ethylenmoleküle können entlang der Dimerreihen seitlich über die Stufenkante kippen und somit den Orbitalüberlapp reduzieren. Ob die Relaxation auf der gestuften Ge/Si(100) Oberfläche ausschließlich innerhalb der Ethylenschicht stattfindet oder auch zusätzlich bereits in der Germaniummonolage läßt sich nicht unterscheiden. Die Relaxation ist jedoch so effektiv, daß auf Ge/Si(100) und Ge(100) ein vergleichbarer Überlapp der Molekülorbitale erreicht wird, so daß sich auf beiden Oberflächen wie in Abbildung 4.18 gezeigt ähnliche Dispersionen ergeben.

Dispersionsbreiten der 1-d Ethylenbänder [eV]				
Substrat	$1b_{2g}$		$1b_{3u}$	
	gestufte OF	flache OF [151]	gestufte OF	flache OF [151]
Si(100)	0.80	(1.16±0.08)*	1.20	1.27±0.08
Ge/Si(100)	0.50±0.08	0.35	0.47±0.05	0.50
Ge(100)	0.39±0.05	-	0.50±0.05	-

**Tabelle 4.2:** Dispersionsbreiten der  $1b_{2g}$  und  $1b_{3u}$  Molekülorbitale des Ethylens adsorbiert auf nominell flachen und gestuften, eindomänigen Si(100)-(2×1), Ge/Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1) Oberflächen. \*) Die Dispersionsbreite für das  $1b_{2g}$  Orbital wurde auf der flachen Si(100) Oberfläche wegen eines systematischen Fehlers eventuell um 30% überschätzt [151] (Details siehe Text).

Neben der Relaxation durch die Vergrößerung des Ethylen-Ethylen Abstands kommt es auch zur Relaxation durch Rotation der Ethylenmoleküle, die bereits für  $C_2H_4$ /Si(100) beschrieben wurde [144, 147]. Abbildung 4.19 zeigt schematische Konturbilder der  $1b_{2g}$  und  $1b_{3u}$  Wellenfunktionen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt [147], für  $C_{2v}$  (linke Seite) und  $C_2$  (rechte Seite) Symmetrie. Die bei den gesättigten Ethylenschichten auftretende Pauli-Repulsion aufgrund des Überlapps direkt benachbarter vollständig besetzter Molekülorbitale ist die treibende Kraft für die Rotation der Ethylenmoleküle um die Oberflächennormale, da hierdurch der Überlapp der Orbitale reduziert werden kann. Dies ist in Abbildung 4.19 besonders gut für das  $1b_{2g}$  Orbital zu sehen, da hier ein Bauch des einen Orbitals in den Knotenbereich des Nachbarorbitals rotieren kann und dadurch der Überlapp verringert wird. Die Rotation des Ethylenmoleküls bringt allerdings einen Symmetriebruch der beiden Spiegelebenen der reinen Oberfläche mit sich, so daß sich die maximal mögliche  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie auf  $C_2$  reduziert. Diese Symmetrierniedrigung ist experimentell in ARUPS-Spektren für die gesättigten Ethylenschichten auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) gezeigt worden (siehe Abschnitt 4.3.2). Für die *verdünnte* Lage  $C_2H_4$ /Ge(100) tritt aufgrund des größeren Abstands benachbarter Moleküle kein Überlapp und damit keine Dispersion auf, so daß die Rotation des Ethylens keinen energetischen Vorteil bringen würde. Entsprechend dieses Modells wird daher für die verdünnte Lage  $C_2H_4$ /Ge(100) eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie bestimmt. Eine genauere Analyse zeigt, wie auch aus Abbildung 4.19 hervorgeht, daß die Reduktion der Pauli-Repulsion durch Rotation des Moleküls für beide Orbitale nicht in gleichem Maße effektiv ist, da die Knotenebene entlang der [011]-Richtung beim  $1b_{3u}$  Orbital im Gegensatz zum  $1b_{2g}$  fehlt, so daß der Überlapp bei letzterem

## Dispersing Orbitals of $C_2H_4$



**Abbildung 4.19:** Berechnete Wellenfunktionen der  $1b_{2g}$  und  $1b_{3u}$  Orbitale des Ethylens am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Brillouin-Zone (Ref. [147]). Die linke Spalte zeigt die Wellenfunktionen für die theoretisch mögliche  $C_{2v}$  Symmetrie, wobei rechts die Wellenfunktionen für die experimentell bestimmte  $C_2$  Adsorptionssymmetrie dargestellt sind.

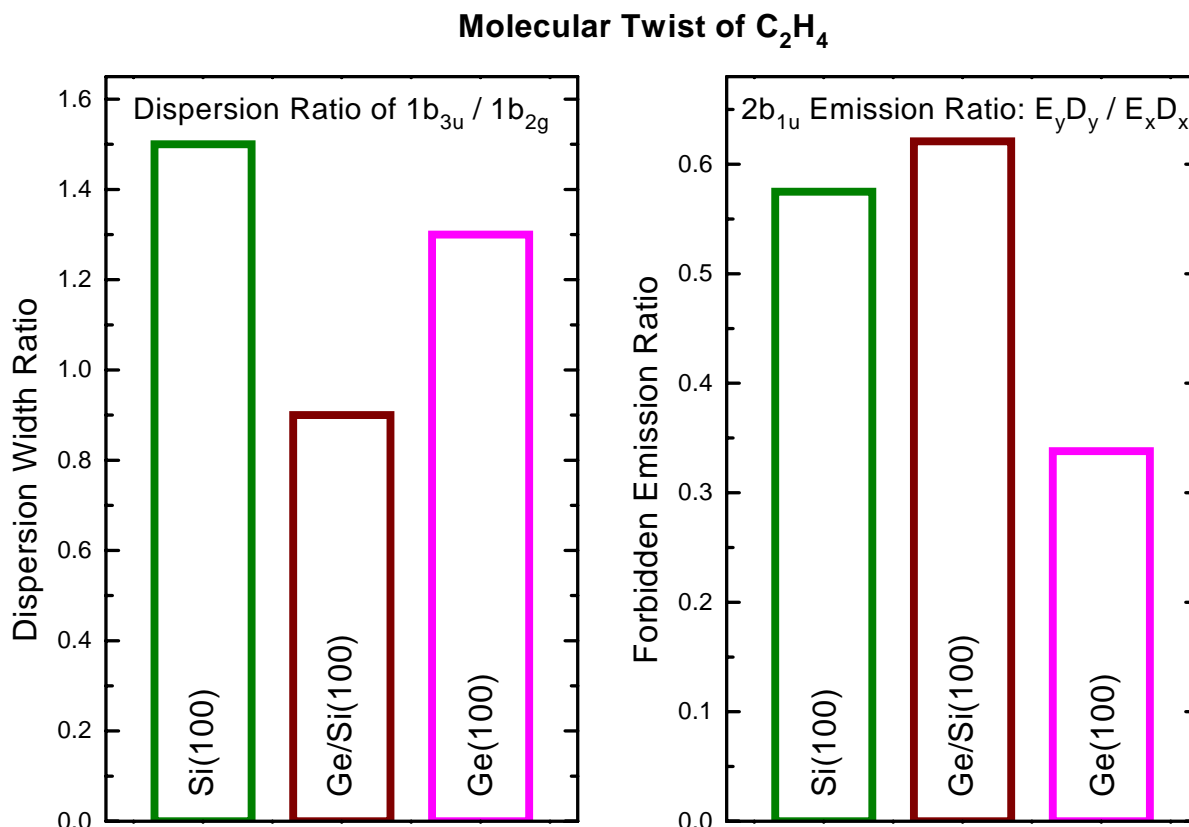
durch Rotation besser vermindert werden kann [147]. Die Dispersion des  $1b_{2g}$  Orbitals wird daher stärker durch die Rotation des Moleküls verändert. Diese Argumentation wird durch die Ergebnisse einer theoretischen Studie [147] gestützt, die gezeigt hat, daß durch die Reduktion der Adsorptionssymmetrie von  $C_{2v}$  auf  $C_2$ , entsprechend einer Molekülrotation von etwa  $10^\circ$ , die Dispersion des  $1b_{3u}$  Orbitals nahezu gleich bleibt, während sich die Dispersion des  $1b_{2g}$  Orbitals von 1.5 zu 0.9 eV reduziert.

Bindungsstärke und Rotationsparameter des Ethylenmoleküls			
Substrat	Bindungsstärke [eV]	Dispersionsbreitenverhältnis	Verbotene Emission
Si(100)	1.8	1.5	0.58
Ge/Si(100)	1.3	0.9	0.62
Ge(100)	1.1	1.3	0.34

**Tabelle 4.3:** Bindungsstärke und Parameter zur Abschätzung der Molekülrotation des Ethylens auf Si(100)-(2×1), Ge/Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1). Zweite Spalte: Bindungsstärke (abgeschätzt aus den TDS-Messungen). Dritte Spalte: Dispersionsbreitenverhältnis (Quotient der Dispersionsbreiten der  $1b_{3u}$  und  $1b_{2g}$  Orbitale). Letzte Spalte: Photoemissionspeakverhältnis des  $2b_{1u}(b_1)$  Orbitals in den  $E_y D_y$  und  $E_x D_x$  Meßgeometrien (bei  $C_{2v}$  Symmetrie verbotene und erlaubte Emission).

Um die Rotation der Ethylenmoleküle auf den drei Substraten näher zu untersuchen, bildet man das Dispersionsbreitenverhältnis, indem man die Dispersionsbreite des  $1b_{3u}$  Orbitals durch die Dispersionsbreite des  $1b_{2g}$  Orbitals teilt. Die entsprechenden Werte sind für die drei gestuften Oberflächen in Tabelle 4.3 in der dritten Spalte aufgelistet, wobei in der zweiten Spalte zusätzlich die Bindungsstärke zum Substrat angegeben ist, wie sie aus den TDS-Messungen abgeschätzt wurde. Außerdem sind die Dispersionsbreitenverhältnisse im linken Teil von Abbildung 4.20 grafisch veranschaulicht. Um aus dem Dispersionsbreitenverhältnis einen Rückschluß auf die Molekülrotation zu ziehen, sind die folgenden Punkte zu beachten. Die Dispersionsbreiten werden durch den Überlapp der Molekülorbitale bestimmt. Vergrößert man den Abstand zwischen den Molekülen, so nehmen die Dispersionsbreiten exponentiell ab. Wenn hierbei die exponentielle Abfallkonstante für das  $1b_{2g}$  und  $1b_{3u}$  Orbital *gleich* ist, bleibt das Dispersionsbreitenverhältnis *konstant*. Es ist somit unabhängig vom Absolutwert der Dispersion. Desweiteren wurde erläutert, daß eine Rotation der Moleküle um die Oberflächennormale die Dispersion des  $1b_{2g}$  Orbitals stärker reduziert als die des  $1b_{3u}$ . Daher ist das Dispersionsbreitenverhältnis ein vom Absolutwert der Dispersion unabhängiges Maß für die Molekülverdrehung. Größere Werte des Dispersionsbreitenverhältnisses spiegeln eine stärkere Molekülrotation wider. Da nur die Dispersion und damit das Signal der geordneten Moleküle betrachtet wird, spielen Defekte in der Schicht (z.B. Fehlstellen) lediglich eine untergeordnete Rolle.

Ein alternativer, von den Bandstrukturen unabhängiger Zugang zu der Rotation der Ethylenmoleküle kann durch die Analyse der "verbotenen Emission" in den ARUP-Spektren versucht werden. Hierzu eignet sich die Emission des  $2b_{1u}$  Orbitals. Für eine  $C_{2v}$  Ausrichtung der Moleküle dürfte dieses Orbital gemäß den Dipolwahlregeln keine Emission zeigen, wenn das anregende Licht entlang der Dimerreihen polarisiert ist ( $E_y$ ), da das Orbital in dieser Richtung eine Knotenebene besitzt. Im Falle einer Molekülrotation und der damit verbundenen reduzierten  $C_2$  Symmetrie wird Emission allerdings möglich. Um daraus einen qualitativen Vergleich der Rotation des Ethylenmoleküls zu gewinnen, wurden aus UP-Spektren (50 eV Photonenenergie) für die verschiedenen Substrate die Peakflächen des  $2b_{1u}$  Orbitals in den  $E_y D_y$  (verbotene Emission) und  $E_x D_x$  (erlaubte Emission) Meßgeometrien bestimmt und durcheinander dividiert, um das Verhältnis der verbotenen Emission zu erhalten. Hohe Werte sind daher mit einer stärkeren Rotation kompatibel. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 4.3



**Abbildung 4.20:** Abschätzung der Rotation des Ethylenmoleküls auf Si(100)-(2×1), Ge/Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1). Links: Dispersionsbreitenverhältnis ( $1b_{3u}/1b_{2g}$ ). Rechts: Verhältnis verbotener zu erlaubter Emission des  $2b_{1u}$  Orbitals bezüglich  $C_{2v}$  Symmetrie (Detailliertere Erläuterungen im Text.).

angegeben bzw. grafisch im rechten Teil von Abbildung 4.20 dargestellt.

Beginnt man zunächst mit der Analyse der Dispersionsbreitenverhältnisse für  $C_2H_4$  auf Si(100) und Ge(100), so läßt sich daraus eine Rotation des Moleküls in vergleichbarer Größe ableiten<sup>h</sup>. Obwohl die Dispersionsbreite im Fall von Ge(100) deutlich kleiner ist und damit auch die Pauli-Repulsion als Ursache der Molekülrotation, ist gleichzeitig auch die Bindungsstärke zum Substrat für  $C_2H_4/Ge(100)$  stark reduziert. Da bei einer Molekülrotation die Bindungswinkel der Substratbindungen modifiziert werden und somit von den Idealwerten weiter abweichen müssen, wird durch die Rotation einerseits die Pauli-Repulsion verringert, andererseits aber auch die Bindung zum Substrat ungünstiger. Deshalb ergibt sich die Molekülrotation aus der Konkurrenz von lateraler repulsiver Wechselwirkung und der Bindung zum Substrat. Im Vergleich zu Si(100) und Ge(100) läßt sich für  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  (Abbildung 4.20) ein deutlich kleineres Dispersionsbreitenverhältnis bestimmen. Da der laterale Abstand der Moleküle, bzw. der Überlapp der Molekülorbitale aufgrund der vergleichbaren Dispersionsbreite ähnlich zu  $C_2H_4/Ge(100)$  sein muß, ist die geringere Molekülrotation auf Ge/Si(100) auf die stärkere Bin-

<sup>h</sup>Der Fehler des Dispersionsbreitenverhältnis von  $C_2H_4/Ge(100)$  ist vermutlich verglichen mit dem Wert für Si(100) groß, da die Dispersionsbreiten aus denen es ermittelt wurde wesentlich kleiner sind, so daß sich Fehler in diesen Werten entsprechend stärker auswirken.

dung zum Substrat zurückzuführen, die eine  $C_{2v}$ -symmetrische Molekülorientierung begünstigt. Ein anderes Bild ergibt eine unkritische Analyse der verbotenen Emission des  $2b_{1u}$  Orbitals. Bereits für die verdünnte Ethylenlage auf Ge(100) ist verbotene Emission zu beobachten, obwohl hier eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie vorliegt. Diese Emission ist experimentell bedingt, wie bereits in Abschnitt 2.5 erläutert wurde. Vergleicht man die Werte in Abbildung 4.20, dann ließe sich daraus eine stärkere Rotation der Ethylenmoleküle für  $C_2H_4$  auf Si(100) und Ge/Si(100) als auf Ge(100) ableiten. Dies widerspricht der Analyse des Dispersionsverhältnisses. Neben der starken verbotenen Emission für  $C_2H_4$ /Ge/Si(100) fallen auch die großen Unterschiede zwischen Si(100) und Ge(100) auf. Außerdem ist speziell der geringe Unterschied in der Stärke der verbotenen Emission der gesättigten und verdünnten Ethylenlage auf Ge(100) (0.34:0.24, hier nicht gezeigt) erstaunlich, da die ARUP-Spektren die unterschiedlichen Adsorptionssymmetrien beider Schichten deutlich aufzeigen. Aufgrund der Tatsache, daß für die Adsorption von  $C_2H_4$ /Ge(100) eine Adsorptionsbarriere besteht (siehe vorne), könnte eine möglicherweise geringere erzielte Sättigungsbedeckung im Vergleich zu den anderen Adsorbaten zu einer Verfälschung des Verhältnisses der verbotenen Emission führen, so daß die Rotation der Ethylenmoleküle in der gesättigten Lage auf Ge(100) durch diese Auswertemethode unterschätzt wird. Die relativ starke verbotene Emission bei  $C_2H_4$ /Ge/Si(100) könnte durch Defekte in der Schicht verursacht werden, die für die Auswertung der Molekülrotation basierend auf dem Dispersionsbreitenverhältnis nur eine geringere Rolle spielen (siehe vorne). Bei der quantitativen Auswertung von UP-Spektren und daraus resultierenden Vergleichen besteht desweiteren die Schwierigkeit, daß die Meßbedingungen zusammen mit den Dipolauswahlregeln die Symmetrie des Endzustandes bestimmen, nicht aber dessen genaue "Form". In dieser Hinsicht erschweren unterschiedliche Endzustände die Vergleichbarkeit der Werte der verbotenen Emission auf den verschiedenen Substraten. Dieser Punkt spielt bei der Auswertung der Bandstrukturen keine Rolle.

Vergleicht man daher die Möglichkeiten, qualitative Aussagen über die Molekülrotation zu gewinnen, so erscheint die Analyse des Dispersionsbreitenverhältnisses zuverlässiger zu sein als die der verbotenen Emission, da hierbei weniger Fehlermöglichkeiten existieren. Dennoch muß man auch bei der Analyse des Dispersionsbreitenverhältnisses berücksichtigen, daß ihr nur ein einfaches Modell zu Grunde liegt, welches im allgemeinen nicht alle physikalischen Effekte erklären kann. Jedoch kann man damit die Schlußfolgerungen aus den hier beobachteten Bandstrukturen plausibel machen. Weitere theoretische Rechnungen für  $C_2H_4$  auf Ge/Si(100) und Ge(100) sind für die eindeutige Klärung dieses Sachverhalts nötig.

## 4.4 Zusammenfassung der Ethylenenergebnisse

Untersuchungen mittels thermischer Desorptionsspektroskopie zeigen, daß Ethylen auf den gestuften Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberflächen vollständig molekular adsorbiert und desorbiert. Bei  $C_2H_4$ /Si(100) und  $C_2H_4$ /Ge(100) wird ein Hauptdesorptionspeak (Si(100): 620 K, Ge(100): 409 K) und ein Schulterpeak (Si(100): 665 K, Ge(100): 444 K) auf der Seite höherer Temperatur beobachtet. Der Hauptpeak entspricht der Desorption von Terrassenplätzen und der Schulterpeak kennzeichnet die Desorption einer fester gebundenen Stu-

fenspezies. Diese Zuordnung wird durch den Vergleich der Desorption von flachen und gestuften Si(100) Oberflächen unterstützt. Das Desorptionsmaximum der Majoritätsspezies auf Ge/Si(100) liegt mit einer Temperatur von 484 K zwischen den Desorptionstemperaturen von Ethylen auf Ge(100) und Si(100). Entsprechend dieser Beobachtung variiert die Bindungsstärke des Ethylens auf den einzelnen Substraten, wobei Aktivierungsenergien von 1.1, 1.3 und 1.8 eV für die Desorption von Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) aus den TD-Spektren ermittelt wurden. Die Sequenz in der Adsorbat-Substrat Bindungsstärke (auf Si stärker gebunden als auf Ge) entspricht derjenigen, die man erwarten könnte, wenn man das Substrat innerhalb einer Hauptgruppe im Periodensystem variiert, da sich z.B. die homonuklearen Bindungsenthalpien der C-C (606 kJ/mol), Si-Si (327 kJ/mol) und Ge-Ge Bindungen (264 kJ/mol) in ähnlicher Weise verhalten [153]. Ebenso wie bei Ethylen verschiebt die Desorptionstemperatur von Wasserstoff aus der Monohydridphase auf C(100), Si(100) und Ge(100) zu kleineren Temperaturen, von ca. 1000 über 800 zu 600 K [154, 155]. Eine detaillierte Analyse der Bedeckungsabhängigkeit der Adsorption und Desorption von Ethylen zeigt, daß die Adsorption über einen "Precursor"-Zustand erfolgt. Bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K kann für  $C_2H_4/Ge(100)$  lediglich eine Sättigungsbedeckung von 0.38 ML erzielt werden. Höhere Bedeckungen bis zu 1 ML lassen sich erreichen, wenn bei einer Temperatur von 170 K adsorbiert wird. Bei dieser Temperatur ist die Verweildauer der Moleküle im "Precursor"-Zustand reduziert und die Sättigung der Oberfläche erfolgt durch direkte Chemisorption, wohingegen dieser Adsorptionspfad bei tiefen Substrattemperaturen nicht möglich ist, da die Chemisorptionsplätze dann von einer physisorbierten Ethylenspezies blockiert werden.

Die Photoemissionsspektren, die unter verschiedenen experimentellen Geometrien aufgenommen wurden, unterstützen ein Adsorptionsmodell, bei dem das Ethylenmolekül auf allen drei Substraten auf einem einzelnen Dimer der Oberfläche gebunden wird, wobei die "dangling bonds" der reinen Oberflächen mit dem  $\pi$ -Orbital wechselwirken und sich zwei Si-C bzw. Ge-C Bindungen (di- $\sigma$  Bindung) ausbilden. Elektronisch entspricht dies einem ethanartigen Molekül. Diesem Modell entsprechend lassen sich in den UP-Spektren sieben Peaks der Valenzorbitale unterscheiden, wobei die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale des Ethylens,  $1b_{2u}$  und  $1b_{3g}$ , die die Bindungen zum Substrat darstellen, im Vergleich von  $C_2H_4/Ge(100)$  zu  $C_2H_4/Si(100)$  um 0.2 und 0.5 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind, entsprechend der schwächeren Bindung auf Ge(100). Beide Orbitale zeigen auch im Fall von  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  eine leichte Verschiebung von 0.1 eV zu kleineren Bindungsenergien gegenüber der Adsorption auf Si(100) und korrespondieren somit ebenfalls mit den TDS-Ergebnissen. Aus den winkelaufgelösten UP-Spektren kann für die verdünnte Ethylenlage (0.38 ML) auf Ge(100) eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie abgeleitet werden, während die gesättigten Schichten auf den drei Substraten eine reduzierte  $C_2$  Symmetrie aufweisen. Zwei Ethylenorbitale zeigen bei den gesättigten Schichten eine eindimensionale Bandstruktur entlang der Dimerreihen ([011]-Richtung), wobei für das  $1b_{2g}$  und  $1b_{3u}$  Orbital bei  $C_2H_4/Ge(100)$  geringere Dispersionsbreiten von 0.39 und 0.50 eV im Vergleich zu 0.80 und 1.20 eV bei  $C_2H_4/Si(100)$  bestimmt wurden. Dies läßt sich aufgrund der größeren Gitterkonstanten bei Germanium und dem dadurch verringerten Orbitalüberlapp benachbarter Ethylenmoleküle verstehen. Für  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  wurden Dispersionsbreiten von 0.50 und 0.47 eV für das  $1b_{2g}$  und  $1b_{3u}$  Orbi-

tal bestimmt, die mit denen von  $C_2H_4/Ge(100)$  vergleichbar sind, woraus geschlossen werden kann, daß die Ethylenschicht auf dieser Oberfläche nicht "pseudomorph" vorliegt. Das heißt, daß entweder bereits die Germaniummonolage oder/und die Ethylenlage lateral relaxiert und vergleichbare Molekülabstände wie auf  $Ge(100)$  eingenommen werden. Da die Bandstrukturen durch direkten Überlapp von besetzten Molekülorbitalen verursacht werden, kommt es zu einer repulsiven Wechselwirkung benachbarter Moleküle. Dies ist die treibende Kraft für eine Rotation der Ethylenmoleküle um die Oberflächennormale verbunden mit einer Symmetrieeerniedrigung von  $C_{2v}$  zu  $C_2$ , da hierdurch der Orbitalüberlapp reduziert werden kann. Basierend auf dem Vergleich der Dispersionsbreiten der beiden Ethylenorbitale für die einzelnen Substrate wurde ein einfaches Modell vorgestellt, das die qualitative Abschätzung der Molekülrotation zuläßt. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Bindungsstärke zum Substrat zeigt sich, daß die Ethylenmoleküle auf  $Ge(100)$  und  $Si(100)$  aufgrund der Konkurrenz von lateraler repulsiver Wechselwirkung und der Bindungsstärke zum Substrat in etwa gleichem Maße rotiert sind. Für  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  läßt sich eine geringere Molekülrotation ableiten, die bei gleichem lateralen Abstand der Moleküle im Vergleich zu  $C_2H_4/Ge(100)$  auf die stärkere Bindung zum Substrat zurückzuführen ist. Desweiteren macht die beobachtete eindimensionale Bandstruktur und die damit verbundenen lateralen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Ethylenmolekülen die Ausbildung einer Adsorptionsbarriere für  $C_2H_4/Ge(100)$  und den mit steigender Bedeckung stark abnehmenden Haftfaktor verständlich.

Der Vergleich der Ergebnisse für  $C_2H_4$  auf den drei ähnlichen Oberflächen verdeutlicht, daß die elektronische Struktur von Adsorbaten und ihre thermodynamischen Eigenschaften eng miteinander verknüpft sein können, so daß die Kenntnis von beiden für das detaillierte Verständnis des Adsorptionssystems nötig ist. Insbesondere zeigt das Modellsystem  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  im Vergleich zu  $C_2H_4$  auf  $Si(100)$  und  $Ge(100)$ , daß prinzipiell die Modellierung einer Oberflächenbandstruktur durch Modifikation des Wechselspiels von Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat mit lateralen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorbatmolekülen möglich ist.



# Kapitel 5

## Modellsystem mit doppelter $\pi$ -Bindung: Acetylen

Acetylen ist in der Gasphase ein lineares Molekül und das einfachste System aus der Gruppe der zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Es besitzt zwei senkrecht zueinander stehende  $\pi$ -Bindungen und damit  $sp$ -hybridisierte Kohlenstoffatome. Unter der Annahme, daß es vergleichbar zu Ethylen (Kapitel 4) unter Ausbildung einer di- $\sigma$ -Bindung an das Substrat bindet, verbleibt eine  $\pi$ -Bindung auch nach der Adsorption. Damit könnten auf einer Monolage Acetylen leicht andere Moleküle zur Reaktion mit der Oberfläche gebracht werden, was dieses Molekül, sowie alle anderen mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit ähnlichen Eigenschaften, interessant für das Wachstum organischer Schichten auf den untersuchten (100) Halbleiteroberflächen macht.

Vor der Präsentation der Acetylenmessungen werden nun zunächst die bekannten Ergebnisse aus der Literatur vorgestellt, die einen Einblick über den Stand der Forschung geben und mit den neuen Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden können.

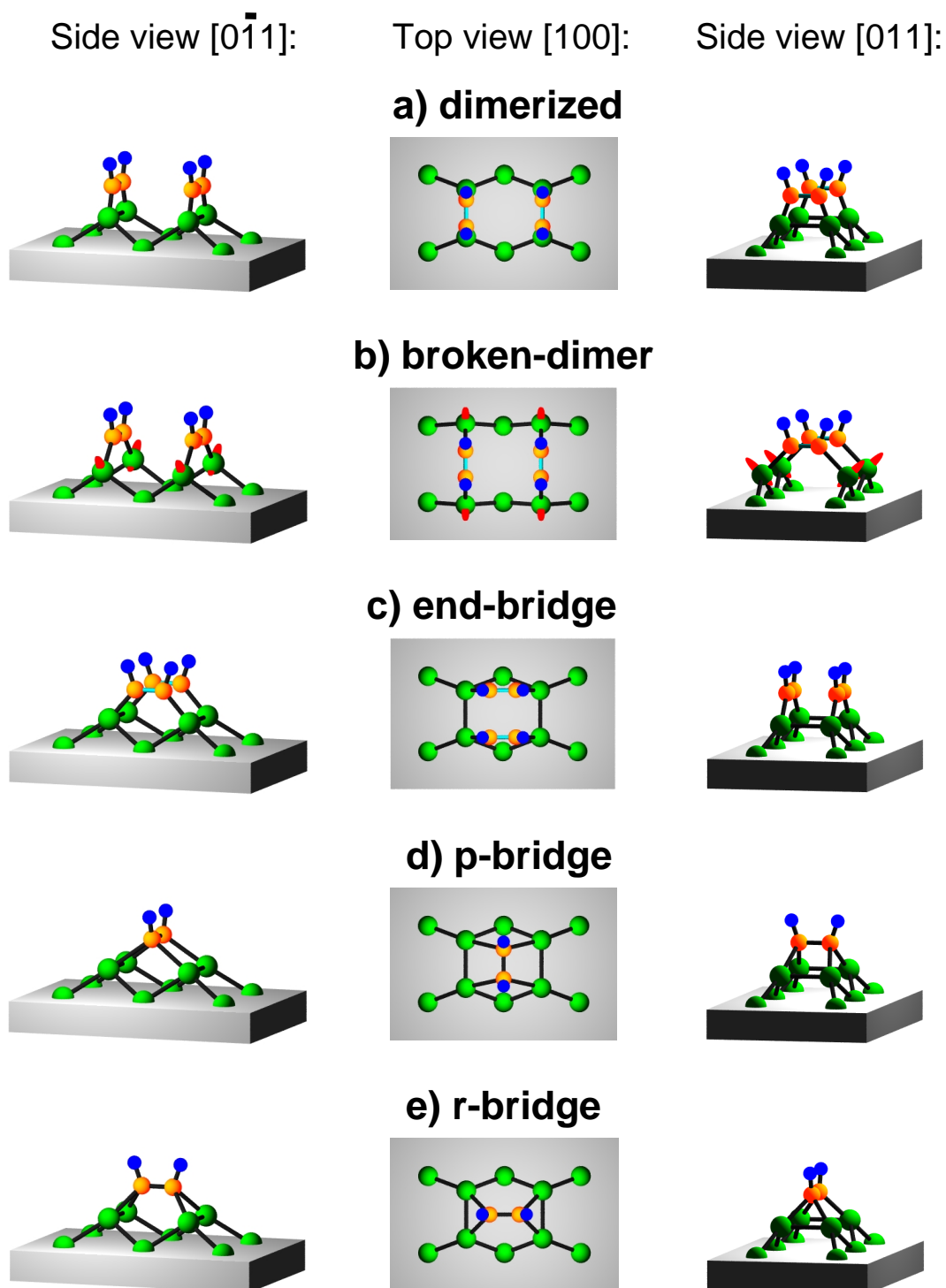
### 5.1 Überblick über die relevanten Ergebnisse für Acetylen auf Si(100)

Aufgrund der technologischen Relevanz von SiC wurde die Reaktion von  $C_2H_2$  mit Si(100) zur Formation von SiC schon längere Zeit untersucht (siehe z.B. [156, 157, 158]). Hierbei wurde Acetylen der heißen Siliziumoberfläche ausgesetzt, so daß durch simultane Adsorption und thermische Dissoziation Kohlenstoff auf der Oberfläche zu SiC reagieren kann. Um das Reaktionsverhalten von Acetylen besser zu verstehen, bietet es sich an, den Adsorptionsprozeß und den Dissoziationsprozeß voneinander zu trennen, d.h. zunächst den Adsorptionsprozeß durch Acetylenadsorption bei tieferen Temperaturen zu untersuchen und nachfolgend die thermische Entwicklung des Adsorbats beim Heizen der Probe zu beobachten. Diese einzelnen Schritte sind auf Si(100) bereits ausführlich untersucht und teilweise recht kontrovers diskutiert worden.

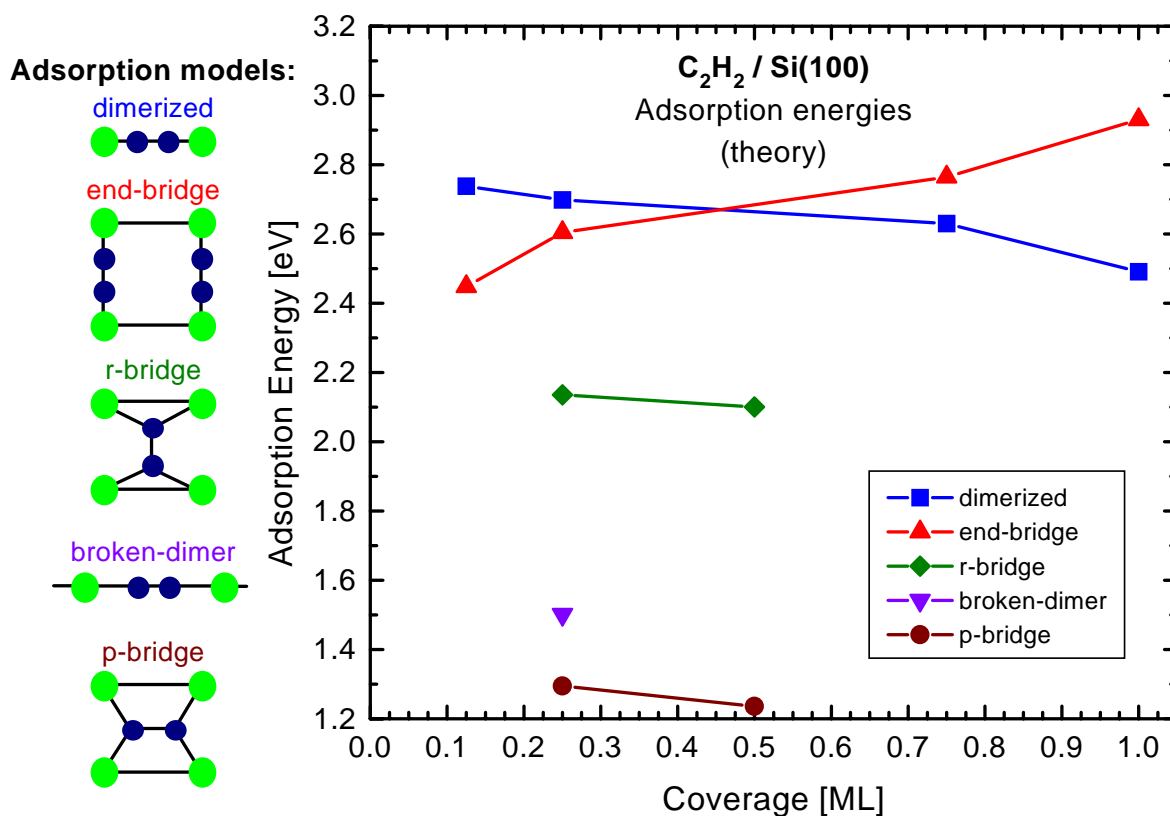
STM-Untersuchungen, in denen Acetylen bei Raumtemperatur adsorbiert wurde, zeigten, daß Acetylen nur auf jedem zweiten Dimer adsorbiert ("alternate site adsorption"), so daß eine maximale Sättigungsbedeckung von 0.5 ML erzielt werden kann [159]. Hierdurch sind lo-

kale ( $2 \times 2$ ) oder  $c(4 \times 2)$  Überstrukturen möglich, je nachdem ob die Acetylenmoleküle auf benachbarten Dimerreihen in oder außer Phase adsorbiert werden [159]. Beide Fälle kommen mit gleicher Häufigkeit vor [137]. Begründet wurde dieses Adsorptionsverhalten durch eine oberflächenvermittelte Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen aufgrund elektronischer und elastischer Effekte, wobei die Stärke der Wechselwirkung mit 0.19 eV pro Paar nächster Nachbarn abgeschätzt wurde [137]. Adsorbiert man Acetylen bei tiefen Temperaturen ( $< 100$  K), dann ist eine Sättigungsbedeckung von 0.87 ML zu erzielen, was in der vorliegenden Arbeit durch die Kombination von Thermodesorptionsmessungen und Rumpfelektronenspektroskopie ermittelt werden konnte (siehe Abschnitt 5.2.1 und 8.2.3). Dieses Ergebnis paßt gut zu einer weniger präzisen Messung [160], wo eine Sättigungsbedeckung von 0.83 ML bestimmt wurde. Die Abweichung der Sättigungsbedeckung von 1.00 ML läßt sich durch das Vorhandensein von Defekten in der Si(100) Oberfläche erklären, die 10% ausmachen können [95]. Eine weitere Studie ermittelte eine absolute Sättigungsbedeckung von 0.75 ML [161], was ebenfalls mit der in dieser Arbeit bestimmten Sättigungsbedeckung kompatibel ist, da diese Gruppe von einer Defektdichte von 25% auf ihrer Probe ausgeht. Aus HREELS-Messungen ist bekannt, daß Acetylen bei 80 K nicht-dissoziativ auf Si(100) adsorbiert [162, 163, 164] und bis 290 K maximal 6-12% des Acetylens dissoziieren [162]. Theoretische Arbeiten bestimmten mittels Cluster-Rechnungen [69, 165] und "Slab"-Modellen [146, 166] unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie ein Adsorptionsmodell, bei dem Acetylen unter Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen in einem ethylenartigen Zustand, d.h. mit verbleibender C=C Doppelbindung, auf einem Si-Si Dimer adsorbiert, wobei die Dimerbindung erhalten bleibt. Die Verkipfung der Dimere der reinen Oberfläche wird durch die Adsorption aufgehoben [166]. Dieses Modell, das im Folgenden als "dimerized"-Modell bezeichnet wird, ist in Abbildung 5.1 (a) dargestellt; es besitzt  $C_{2v}$  Symmetrie. Dieses "dimerized"-Modell wird von kombinierten UPS und NEXAFS Untersuchungen [145, 167] unterstützt, während in einer HREELS-Studie [163] ein Adsorptionsmodell mit gebrochener Si-Si Dimerbindung ("broken-dimer"-Modell, siehe Abbildung 5.1 (b)) vorgeschlagen wurde. Im Falle einer gebrochenen Dimerbindung bleiben die "dangling bonds" nach der Acetylenadsorption erhalten. Eine weitere Kontroverse ist in der abgeleiteten Adsorptionssymmetrie gegeben, die von den theoretischen Arbeiten [69, 165, 166] als  $C_{2v}$  bestimmt wurde, während in experimentellen Arbeiten [162, 139, 168] eine niedrige  $C_1$  Symmetrie ermittelt wurde. Durch Messung von gebeugten Photoelektronen und Anwendung eines holographischen Verfahrens wurde in einer neueren Arbeit [169] ein weiteres Adsorptionsmodell für Acetylen auf Si(100) postuliert, welches in Abbildung 5.1 (d) dargestellt ist und das als "p-bridge"-Modell bezeichnet wird. Hierbei bindet das Acetylenmolekül an zwei benachbarte Si-Si Dimere innerhalb einer Dimerreihe unter Ausbildung von vier  $\sigma$ -Bindungen, wobei die C-C Achse des Moleküls parallel zu den Dimerlängsachsen ausgerichtet ist [169]. Dieses Modell besitzt als weitere Implikation, daß im Gegensatz zu dem "dimerized"- und "broken-dimer"-Modell (Kohlenstoff  $sp^2$  hybridisiert) nach der Adsorption keine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Acetylenmoleküls mehr vorliegt und somit hier die Kohlenstoffatome  $sp^3$  hybridisiert sind. In einem einfachen Bild kann man daher beim "p-bridge"-Modell von einer ethanartigen Adsorption sprechen. Darüberhinaus läßt sich im Falle einer tetra- $\sigma$ -Bindung des Acetylens prinzipiell nur eine maximale Sättigungsbedeckung von 0.5 ML erzielen. Eine

## Acetylene adsorption models



**Abbildung 5.1:** Adsorptionsmodelle von Acetylen auf Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1) in Seitenansicht und Draufsicht. a) “dimerized”-Modell mit  $C_{2v}$  Symmetrie, b) “broken-dimer”-Modell mit  $C_{2v}$  Symmetrie, c) “end-bridge”-Modell mit  $C_s$  Symmetrie, d) “p-bridge”-Modell mit  $C_{2v}$  Symmetrie und e) “r-bridge”-Modell mit  $C_{2v}$  Symmetrie.



**Abbildung 5.2:** Adsorptionsenergien für verschiedene Adsorptionsmodelle von  $C_2H_2/Si(100)$  in Abhängigkeit der Acetylenbedeckung. Die Daten wurden Ref. [170] entnommen.

PED-Studie [171] hingegen postuliert wiederum das “dimerized”-Modell (Abbildung 5.1 (a)), das laut einer theoretischen Studie [146] um 1.6 eV günstiger als das “p-bridge”-Modell ist. Motiviert durch die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie, sowie zwischen den einzelnen experimentellen Arbeiten wurden in einer neuen umfassenden theoretischen Studie [170] die Adsorptionsenergien (teilweise bedeckungsabhängig) für sieben verschiedene Adsorptionsmodelle unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie und einem 5-lagigem Si-“Slab”-Modell berechnet. Die untersuchten Adsorptionsmodelle beinhalten alle bisher vorgestellten, sowie zusätzlich das “end-bridge”-Modell (Abbildung 5.1 (c)) und das “r-bridge”-Modell (Abbildung 5.1 (e))<sup>a</sup>. Beim “end-bridge”-Modell (Abbildung 5.1 (c)) ist das Acetylenmolekül an zwei benachbarte Si-Si Dimere innerhalb einer Dimerreihe di- $\sigma$  gebunden, wobei die C=C Achse in Richtung der Dimerreihen liegt. Auf zwei benachbarte Dimere können zwei Acetylenmoleküle adsorbiert werden, so daß eine theoretische Sättigungsbedeckung von 1 ML möglich ist. Aufgrund der zwei Moleküle in einer vergrößerten (2×2) Einheitszelle besitzt dieses Modell eine  $C_s$  Adsorptionssymmetrie. Das “r-bridge”-Modell (Abbildung 5.1 (e)) ist dem “p-bridge”-Modell ähnlich (Abbildung 5.1 (d)), da hierbei lediglich das Acetylenmolekül um 90° gedreht ist; d.h. die C-C Achse des tetra- $\sigma$ -gebundenen Moleküls steht senkrecht zu den Längsachsen der Dimere.

<sup>a</sup>Auf die beiden energetisch ungünstigeren “interrow”- und “cross-configuration”-Modelle wird hier nicht eingegangen (für Details siehe [170]).

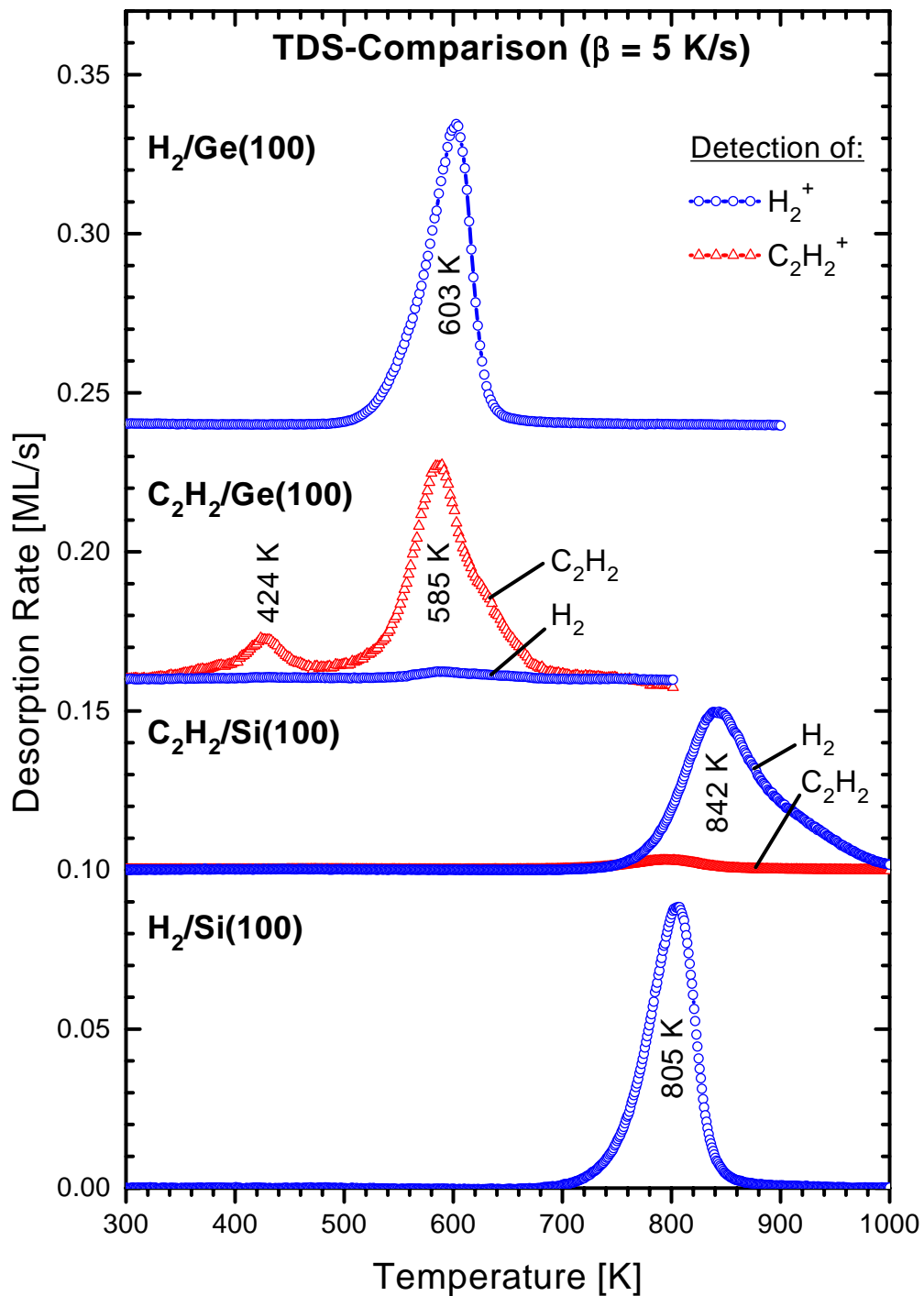
Die Adsorptionsenergien aus Ref. [170] für die fünf energetisch günstigsten Adsorptionsmodelle (Abbildung 5.1 (a-e)) sind grafisch in Abbildung 5.2 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß das “dimerized”- und das “end-bridge”-Modell die beiden günstigsten Adsorptionsmodelle darstellen<sup>b</sup>, wobei bei hohen Bedeckungen das “end-bridge”-Modell günstiger als das “dimerized”-Modell ist, während bei kleinen Bedeckungen die Sachlage umgekehrt ist. Gegenüber den beiden zusätzlich diskutierten “broken-dimer“- [163] und “p-bridge”-Modellen [169] wäre noch das “r-bridge”-Modell energetisch günstiger. Aufgrund dieser neuen theoretischen Erkenntnisse aus Ref. [170] werden die UPS-Daten von  $C_2H_2/Si(100)-(2\times 1)$ , die partiell in [168, 143] analysiert wurden, neu auf deren Konsistenz mit den in Ref. [170] vorgeschlagenen Modellen überprüft und mit den Daten für  $C_2H_2/Ge(100)-(2\times 1)$  verglichen (Abschnitte 5.3 und 5.3.5). Obgleich obige Erläuterungen gezeigt haben, daß die Adsorptionsmodelle für Acetylen recht kontrovers diskutiert werden, so sind doch die Erkenntnisse über die Desorption und Dissoziation von  $C_2H_2/Si(100)$  relativ konsistent, wie in Abschnitt 5.2.1 dargestellt wird. Für  $C_2H_2/Ge(100)-(2\times 1)$  existieren bisher überhaupt keine Untersuchungen.

## 5.2 Thermische Desorptionsspektroskopie von Acetylen

### 5.2.1 Vergleich der Desorption und Dissoziation von Acetylen auf Ge(100) und Si(100)

In Abbildung 5.3 sind Thermodesorptionsspektren von chemisorbiertem Acetylen und einer Monohydridschicht auf Ge(100) und Si(100) zum Vergleich dargestellt. Alle Spektren wurden bei einer Heizrate von 5 K/s aufgenommen. Acetylen wurde bei Temperaturen unterhalb von 95 K adsorbiert, während die Monohydridschichten durch Adsorption von atomarem Wasserstoff bei einer Proben temperatur von 480 K auf Ge(100) und 640 K auf Si(100) präpariert wurden. Desorptionssignale von Wasserstoff sind durch Kreise und die von molekularem Acetylen durch Dreiecke gekennzeichnet. Für  $C_2H_2/Ge(100)$  sind in Abbildung 5.3 zwei Desorptionspeaks von molekular desorbierendem Acetylen bei 424 K und 585 K zu erkennen, wobei der Peak bei niedrigerer Temperatur etwa 18% des asymmetrischen Hauptpeaks bei 585 K ausmacht. Die beiden Peaks sind der Acetylen desorption zweier chemisorbierter Acetylen spezies zuzuordnen. Wasserstoff desorption ist bei  $C_2H_2$  auf Ge(100) nur mit einer Obergrenze von 3% detektierbar. Auf der Si(100) Oberfläche setzt die Desorption erst bei wesentlich höheren Temperaturen ein, wobei in Abbildung 5.3 ein sehr kleiner Desorptionspeak von molekularem Acetylen bei 790 K und ein asymmetrischer Wasserstoff desorptionspeak mit einem Maximum bei 842 K beobachtet wird. Der Vergleich von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) zeigt, daß Acetylen auf Si(100) stärker gebunden ist, was sich durch die rund 200 K höhere Desorptionstemperatur ausdrückt. Diese Temperaturdifferenz ist vergleichbar mit denen, wie sie für die anderen Kohlenwasserstoffe in dieser Arbeit im Vergleich der Desorption von Si(100) und Ge(100) gefunden wurden. Mit Hilfe einer Anstiegsflankenanalyse für die desorbierenden *Majo-*

<sup>b</sup>Zwei unabhängige nachfolgende theoretische Studien kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, daß das “dimerized”- und das “end-bridge”-Modell energetisch bevorzugte Adsorptionsmodelle darstellen [172] und auf der Oberfläche koexistieren [173].



**Abbildung 5.3:** TD-Spektren (Heizrate 5 K/s) von chemisorbiertem Acetylen auf Ge(100) und Si(100), adsorbiert bei  $T_{ad} < 95$  K, sowie Spektren der Monohydridschicht auf Ge(100) ( $T_{ad} = 480$  K) und Si(100) ( $T_{ad} = 640$  K). Desorptionssignale von Wasserstoff und molekularem Acetylen sind durch Symbole gekennzeichnet.

*ritätsspezies* wurde eine Aktivierungsenergie von 2.2 eV (Vorfaktor  $10^{12.6}$  1/s) für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(100) (Desorption von H<sub>2</sub>) [143] und 1.3 eV (Vorfaktor  $10^{11.3}$  1/s) für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ge(100) (Desorption von

$C_2H_2$ ) bestimmt.

Das Dissoziationsverhalten von Acetylen ist auf den beiden Substraten sehr verschieden. Während Acetylen auf Ge(100) nahezu vollständig molekular desorbiert, dissoziiert auf Si(100) ein großer Anteil (siehe unten). Eine Analyse der Desorption zeigt, daß bei der Acetylendissoziation ausschließlich Wasserstoff freigesetzt wird, während Kohlenstoff auf der Oberfläche verbleibt. Vergleicht man das Wasserstoffdesorptionssignal einer gesättigten Acetylschicht mit dem einer Monohydridschicht (2 H-Atome pro Dimer), so läßt sich aus den Flächen der TD-Spektren der Anteil des dissoziierten Acetyls bestimmen<sup>c</sup>. Eine Analyse ergibt, daß im Fall von  $C_2H_2$ /Si(100) 95% der Moleküle dissoziieren, während 5% molekular desorbieren [143]<sup>d</sup>. Im Fall von  $C_2H_2$ /Ge(100) desorbieren hingegen mindestens 97% der Acetylenmoleküle molekular. Als Obergrenze für die Dissoziation kann ein Wert von 3% angegeben werden. Dieser Unterschied im Dissoziationsverhalten von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) läßt sich durch die unterschiedliche Stärke der Substratbindung erklären. Beim Heizen der Probe gibt es zwei konkurrierende Reaktionen, Desorption und Dissoziation. Im Fall von  $C_2H_2$ /Ge(100) ist die Substratbindung relativ zu intramolekularen Bindungen schwach, so daß Desorption gegenüber der Dissoziation überwiegt, wohingegen für  $C_2H_2$ /Si(100) der umgekehrte Fall vorliegt. Diese Erklärung wird durch das thermische Verhalten von Butadien auf Ge(100) und Si(100) (siehe Kapitel 6) unterstützt, da hier ganz ähnliche Dissoziationsverhältnisse zu beobachten sind.

Abbildung 5.3 zeigt, daß im Fall der Desorption von Ge(100) alle Desorptionsspeaks im selben Temperaturbereich liegen. Auf Si(100) liegt die Desorption von molekularem Acetylen (790 K) in einem ähnlichen Temperaturintervall wie die Desorption von atomar adsorbiertem Wasserstoff (805 K), während die Desorption des dissoziierten Wasserstoffs ihr Maximum bei 842 K hat und der Desorptionsspeak eine weit auslaufende Flanke zu hohen Desorptionstemperaturen besitzt. Also desorbiert dissoziierter Wasserstoff auf Si(100) in einem Temperaturbereich, in dem atomar adsorbierter Wasserstoff bereits vollständig desorbiert ist. Da aus HREELS-Messungen [162] bekannt ist, daß die Acetylendissoziation bei Beginn der Wasserstoffdesorption (700 K) noch nicht abgeschlossen ist, was durch die Analyse der thermischen Entwicklung der Valenzorbitale in Abschnitt 5.3.4 bekräftigt wird, kann geschlossen werden, daß die Dissoziation des Acetyls der ratenbestimmende Vorgang bei der Desorption von Wasserstoff ist. Ein ganz ähnliches Verhalten ist für die Desorption des dissoziierten Wasserstoffs von  $C_4H_6$ /Si(100) (Kapitel 6) zu finden, was eine weitere Analogie zwischen Butadien und Acetylen darstellt. Qualitativ sind die Thermodesorptionssmessungen von  $C_2H_2$ /Si(100) aus [160, 163] mit den hier präsentierten vergleichbar, jedoch existieren Abweichungen in den Desorptionstemperaturen, die sich durch eine unterschiedliche Eichung der Temperaturskala erklären lassen. Bei den hier gezeigten Messungen von  $C_2H_2$ /Si(100) wurde die Temperaturskala sorgfältig geeicht [174] und sie erwies sich im Vergleich verschiedener Proben als konstant.

---

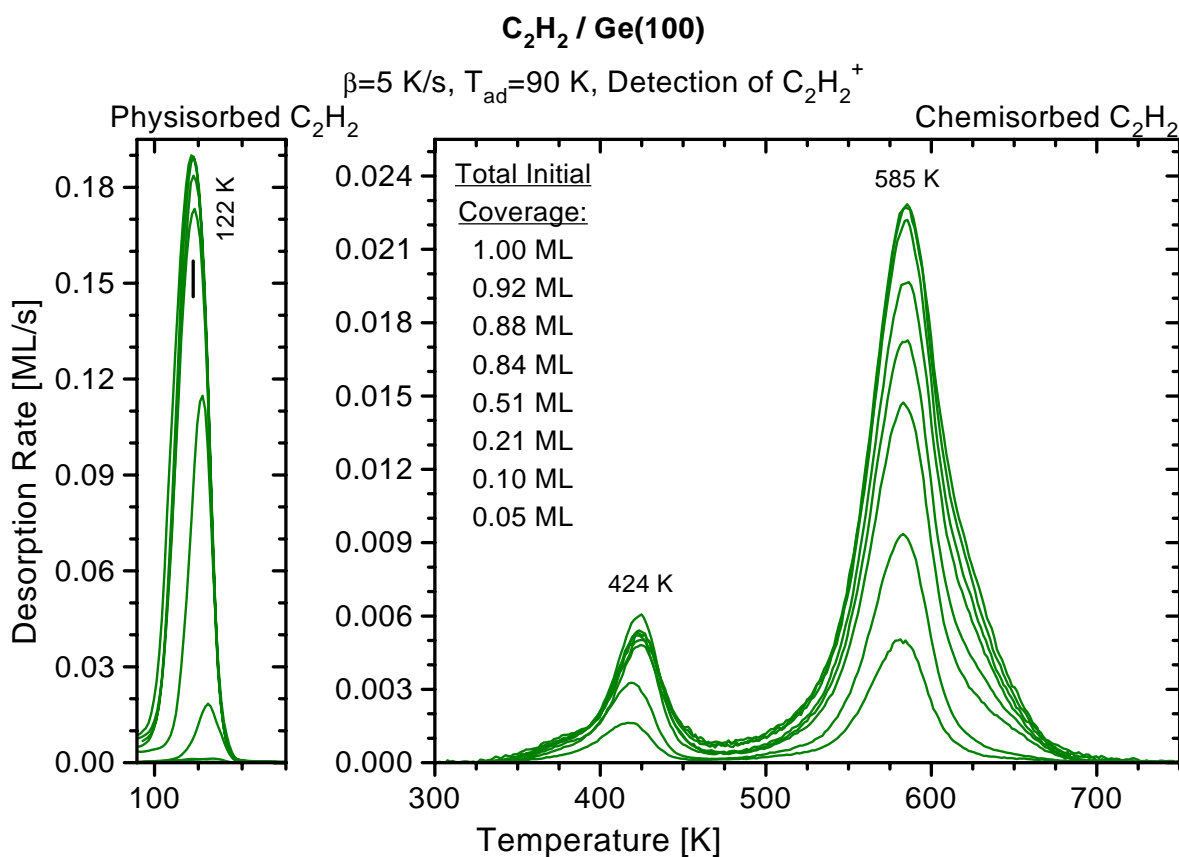
<sup>c</sup>Bei dieser Analyse wird von einem Adsorptionsmodell ausgegangen, bei dem 1 Molekül pro Dimer adsorbieren kann und somit 2 Wasserstoffatome pro Dimer vorhanden sind.

<sup>d</sup>Diese Analyse der TD-Spektren ergibt zusammen mit der Auswertung von C 1s XPS-Messungen eine absolute Sättigungsbedeckung von 0.87 Molekülen pro (2×1) Einheitszelle der reinen Oberfläche (siehe Abschnitt 8.2.3).

### 5.2.2 Bedeckungsabhängigkeit der Desorption von Acetylen auf Ge(100)

Um die Desorption von  $C_2H_2/Ge(100)$  detaillierter zu untersuchen, sind in Abbildung 5.4 Desorptionsspektren für molekular desorbierendes Acetylen dargestellt, aufgenommen bei einer Heizrate von 5 K/s. Vor der Messung der Spektren wurde Acetylen bei 90 K adsorbiert, wobei unterschiedliche Anfangsbedeckungen von chemisorbiertem Acetylen präpariert worden sind. Bei dieser Adsorptionstemperatur können lediglich ca. 0.3 ML Acetylen auf Ge(100) chemisorbiert werden, wobei die Bedeckungseichung ausführlich in Abschnitt 5.2.3 diskutiert wird.

In Abbildung 5.4 sind zwei Temperaturbereiche zu unterscheiden, einer von 325 bis 700 K, der die Desorption des chemisorbierten Acetylens zeigt und einer zwischen 90 und 150 K, der die Desorption von physisorbiertem Acetylen zeigt. Die beiden bereits bekannten Desorptionspeaks bei 424 und 585 K werden der Desorption unterschiedlicher Acetylenpezies zugeordnet. Es handelt sich hierbei nicht um Acetylen, welches auf Terrassen- und Stufenplätzen adsorbiert ist, da das Intensitätsverhältnis der beiden Desorptionspeaks nicht der relativen Häufigkeit dieser beiden Adsorptionsplätze zueinander entspricht. Beide Desorptionspeaks sind asymmetrisch, wobei der kleinere Peak eine asymmetrische Flanke zu kleinen Temperaturen hat, während der größere Peak eine asymmetrische Flanke auf der Seite höherer Desorptionstemperaturen



**Abbildung 5.4:** TD-Spektren für molekular desorbierendes Acetylen auf Ge(100) aufgenommen bei einer Heizrate von 5 K/s. Acetylen wurde bei 90 K bis zu unterschiedlichen Anfangsbedeckungen adsorbiert.

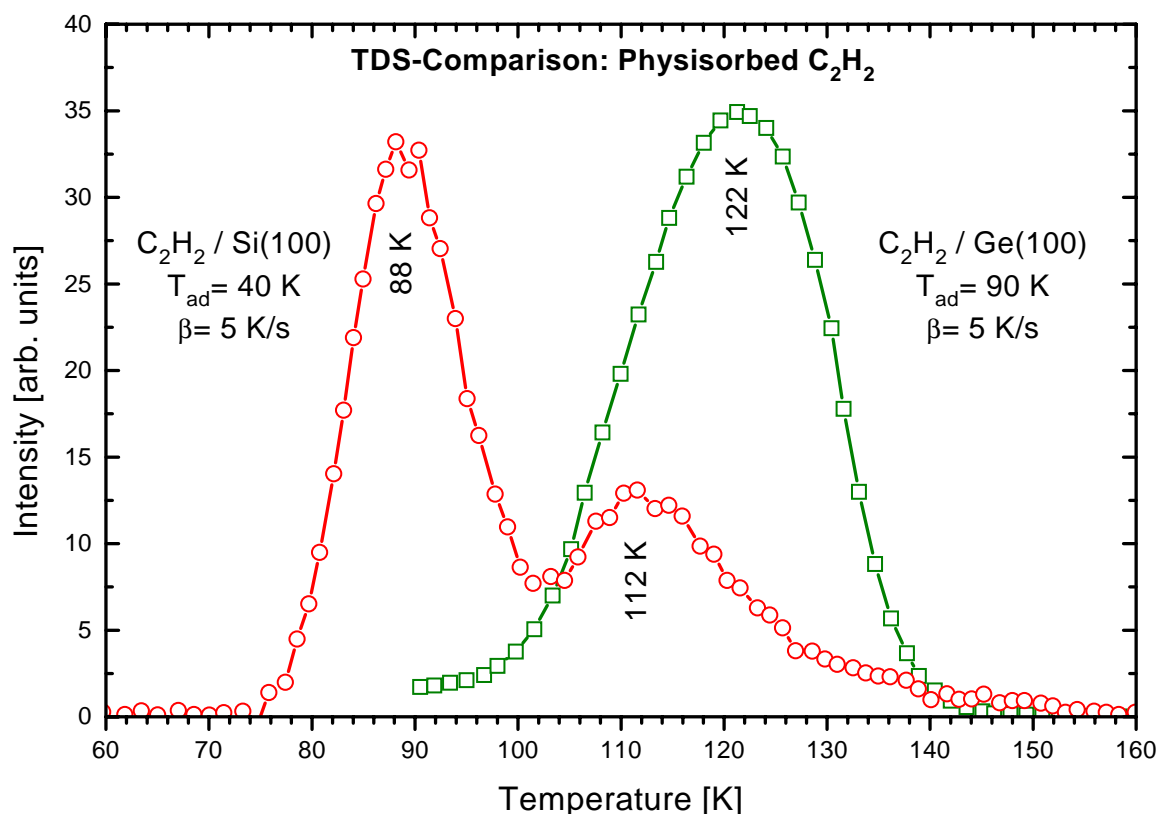


besitzt. Desweiteren ist für Bedeckungen oberhalb 0.10 ML Intensität zwischen den beiden Peaks zu beobachten. Für steigende Anfangsbedeckungen wachsen *beide* Desorptionspeaks, obwohl man annehmen würde, daß zunächst die energetisch günstigere Acetylenpezies (Peak bei 585 K) sättigt. Abbildung 5.4 zeigt jedoch, daß keine oder keine vollständige Konversion der schwach gebundenen Spezies in die stärker gebundene stattfindet. Die Ausbildung der schulterartigen asymmetrischen Flanke des Peaks bei 585 K ab einer Bedeckung von etwa 0.21 ML läßt vermuten, daß es eventuell mehr als zwei chemisorbierte Acetylenpezies auf Ge(100) gibt, die einen signifikanten Beitrag zur chemisorbierten Lage liefern. Die Desorptionsmaxima der beiden Peaks verschieben für unterschiedliche Anfangsbedeckungen mit steigender Bedeckung um 4 bzw. 7 K zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebung in Abhängigkeit der Bedeckung könnte durch die Beiträge zweier Acetylenpezies, wie sie für  $C_2H_2/Si(100)$  vorhergesagt wurden [170], verursacht werden<sup>e</sup>. Für den eindeutigen Beweis oder Ausschluß eines bestimmten Adsorptionsmodells sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Im Folgenden soll nun die Desorption des physisorbierten Acetylen, die im linken Teil von Abbildung 5.4 dargestellt ist, näher analysiert werden. Im Temperaturbereich zwischen 90 und 150 K ist ein Peak mit einem Maximum bei 122 K zu beobachten, der mit steigender Acetylenbedeckung wächst. Sind bei ausreichender Acetylenexposition bei 90 K Adsorptionstemperatur die chemisorbierten Plätze vollständig besetzt, dann sättigt der Desorptionspeak des physisorbierten Acetylen bei einer Acetylenmenge von etwa 0.7 ML. Der Acetylenpeak bei 122 K in Abbildung 5.4 repräsentiert nicht die Desorption der Multilage von Ge(100), sondern einer im Vergleich zur Multilage stärker gebundenen physisorbierten Spezies. In Abbildung 5.5 ist die Desorption von physisorbiertem Acetylen auf Ge(100) (Quadrate) und Si(100) (Kreise) im Vergleich gezeigt. Beide TD-Spektren wurden bei einer Heizrate von 5 K/s aufgenommen. Acetylen wurde auf Ge(100) bei 90 K adsorbiert und auf Si(100) unter der Verwendung von Heliumkühlung bei 40 K. Das Spektrum von  $C_2H_2/Si(100)$  zeigt zwei Desorptionspeaks bei 88 und 112 K, die Multilagen-desorption und Acetylen-desorption aus der zweiten Lage zugeordnet werden. Mit steigender Acetylenexposition wächst der Desorptionspeak bei 88 K kontinuierlich weiter, so daß die Zuordnung zur Multilagen-desorption gerechtfertigt ist. Da die Multilagen-desorption vom Substrat unabhängig ist, erwartet man eine identische Desorptionstemperatur auf Ge(100), wenn Acetylen bei ausreichend tiefen Temperaturen adsorbiert wird. Daher entspricht der Desorptionspeak bei 122 K von  $C_2H_2/Ge(100)$  nicht der Multilage sondern der Desorption einer physisorbierten Spezies. Diese Spezies ist etwas stärker gebunden als die Bilage des Acetylen auf Si(100). Berücksichtigt man zusätzlich die Acetylenmenge, die sich in diesem physisorbierten Zustand befindet, was ausführlich im nächsten Abschnitt diskutiert werden wird, dann läßt sie sich einer physisorbierten Spezies innerhalb der ersten Lage zuordnen. Es ist zu bemerken, daß eine physisorbierte Spezies auch bei Ethylen (Kapitel 4) und Benzol auf Ge(100) (Kapitel 7) zu beobachten ist, während Butadien auf Ge(100) (Kapitel 6) keine solche physisorbierte Spezies besitzt.

---

<sup>e</sup>Desorption nullter Ordnung oder laterale Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht können aufgrund der Form der TD-Spektren bzw. der geringen Bedeckung bei der die Peakverschiebung auftritt als Ursache ausgeschlossen werden.



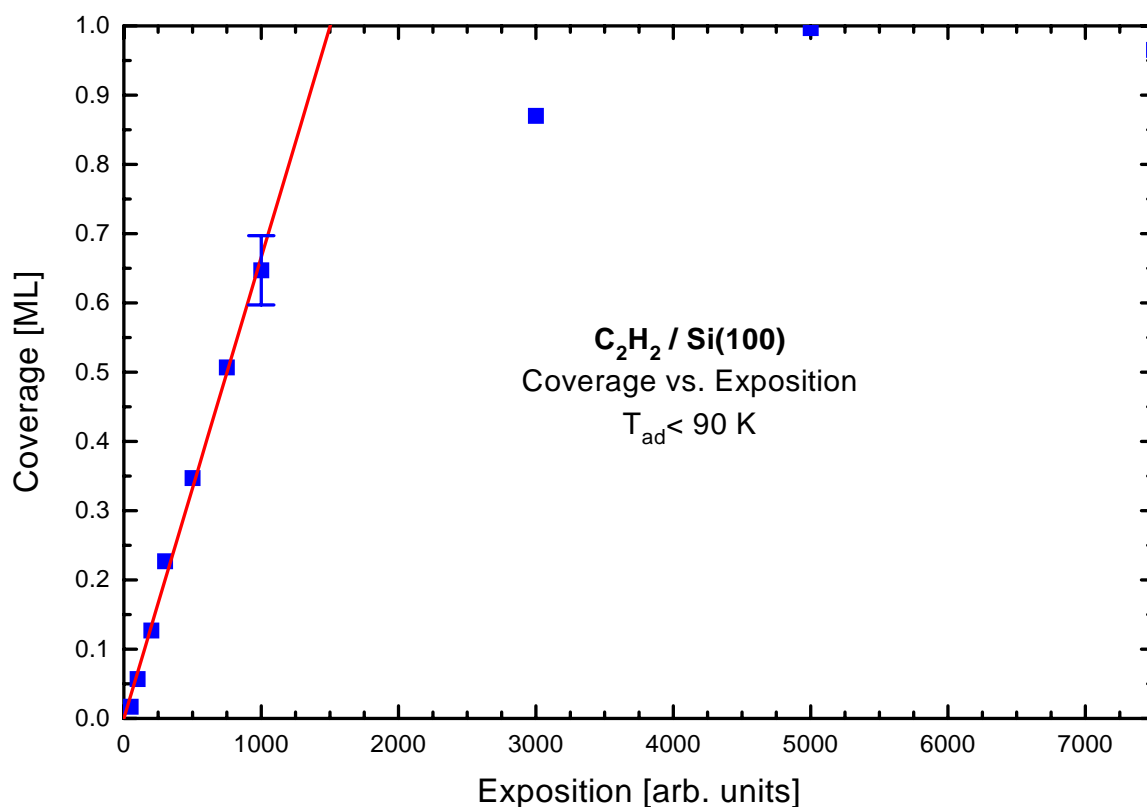
**Abbildung 5.5:** TD-Spektren von physisorbiertem Acetylen auf Ge(100) (Quadrate) und Si(100) (Kreise) aufgenommen bei einer Heizrate von 5 K/s. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wurde auf Si(100) bei 40 K und auf Ge(100) bei 90 K adsorbiert.

### 5.2.3 Vergleich des Haftfaktors und der Bedeckung von Acetylen auf Ge(100) und Si(100)

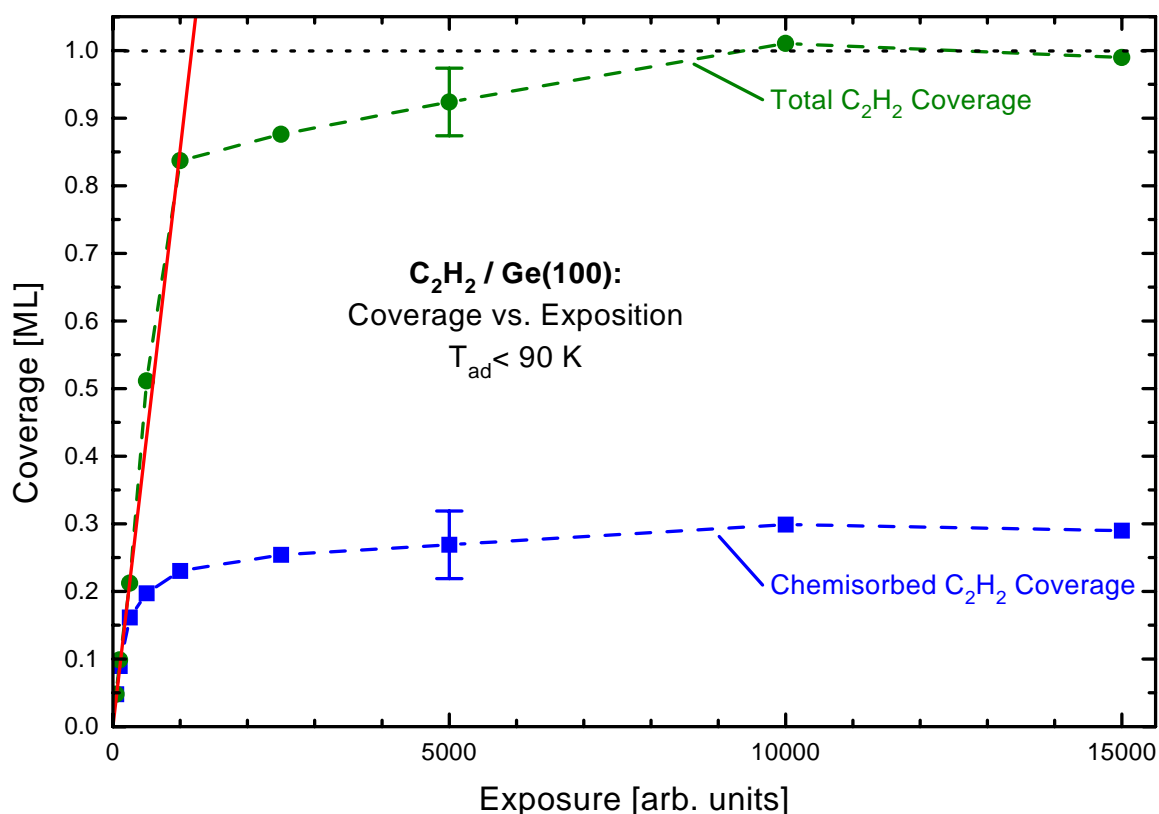
Um die Menge des chemisorbierten Acetylen auf Ge(100) abzuschätzen, ist es notwendig, den Haftfaktor für die Adsorption von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(100) und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ge(100) zu analysieren und zu vergleichen. Aus TD-Spektren von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(100), die für unterschiedliche Expositionen aufgenommen wurden [143], läßt sich die Bedeckung als Funktion der Exposition extrahieren, was in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Der Fehler der Bedeckung beträgt etwa 0.05 ML. Ein linearer Fit ist durch eine durchgezogene Linie markiert. Aus Abbildung 5.6 ist ersichtlich, daß die Bedeckung bis zu einem Wert von 0.65 ML linear mit der Exposition zunimmt. Dies bedeutet, daß der Haftfaktor bis zu dieser Bedeckung konstant ist. Ab 0.65 ML wird der Haftfaktor kleiner, so daß eine Bedeckung von 1 ML erst bei einer Exposition von 5000 (willkürlichen Einheiten) erreicht wird. Die Konstanz des Haftfaktors bis zu 0.65 ML wird durch die Adsorption über einen schwach gebundenen "Precursor-Zustand" erklärt [143, 160]. Wäre der Haftfaktor unabhängig von der Bedeckung der Oberfläche, dann könnte man eine Bedeckung von 1 ML bei 90 K durch eine Exposition von 1500 erreichen, was durch die Extrapolation des linearen Fits bis zu einer Bedeckung von 1 ML ersichtlich ist.

Für Acetylen auf Ge(100) ist in Abbildung 5.7 die Bedeckung als Funktion der Exposition bei

einer Adsorption von 90 K gezeigt. Die Daten wurden aus den Spektren in Abbildung 5.4 gewonnen und sind für chemisorbiertes Acetylen durch Quadrate und für die Acetylungesamtmenge durch Kreise gekennzeichnet. Gestrichelte Linien visualisieren den Verlauf beider Kurven. Ein linearer Fit durch Meßpunkte der Acetylungesamtbedeckung ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt. Unabhängig von der Bedeckungseichung wird deutlich, daß die chemisorbierte Spezies etwa 30% der gesättigten Acetylschicht auf Ge(100) ausmacht. Die Gesamtbedeckung der gesättigten Acetylschicht wird desweiteren mit 1 ML bezeichnet, was durch den Vergleich von  $C_2H_2$  auf Si(100) und Ge(100) plausibel gemacht werden kann. Für Acetylungesamtbedeckungen bis zu etwa 0.75 ML ist der Haftfaktor konstant. Mit steigender Bedeckung wird der Haftfaktor ähnlich zu  $C_2H_2$ /Si(100) kleiner, bis bei einer Exposition von 10000 die Sättigung erreicht wird. Extrapoliert man wiederum die Bedeckungskurve zu höheren Expositionen (linearer Fit in Abbildung 5.7) bis zu einer Bedeckung von 1 ML, unter der hypothetischen Annahme eines bedeckungsunabhängigen Haftfaktors, dann erhält man für die Exposition einen Wert von 1170. Dieser Wert ist um etwa 20% kleiner als für  $C_2H_2$ /Si(100). Für andere Adsorbatsysteme, wie z.B.  $C_4H_6$  auf Si(100) und Ge(100) oder  $C_6H_6$  auf Si(100) und Ge(100) findet man jedoch vergleichbare Werte, was in diesen Fällen auf ähnliche Anfangshaftfaktoren für die Adsorption auf den beiden Substraten hindeutet. Es ist also plausibel, auch für  $C_2H_2$ /Si(100)



**Abbildung 5.6:** Bedeckung als Funktion der Exposition für  $C_2H_2$ /Si(100) ( $T_{ad}=90$  K). Ein linearer Fit ist durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet. Der experimentelle Fehler beträgt etwa 0.05 ML.



**Abbildung 5.7:** Bedeckung als Funktion der Exposition für die Acetylengesamtmenge (Kreise) und den chemisorbierten Anteil (Quadrate) auf Ge(100), adsorbiert bei 90 K. Gestrichelte Linien visualisieren den Verlauf beider Kurven. Ein linearer Fit ist durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet.

und Ge(100) von ähnlichen (innerhalb von 20%) Anfangshaffaktoren für Adsorption in der Monolage auszugehen, wenn man als möglichen Fehler berücksichtigt, daß ein kleiner Anteil des Desorptionsspeaks von  $C_2H_2/Ge(100)$  bei 122 K (siehe Abbildung 5.5) eventuell bereits Desorption aus der zweiten Lage widerspiegelt und so eine höhere Bedeckung in der Monolage vortäuscht. Da die Dosierbedingungen für die Acetylenadsorption auf beiden Substraten vergleichbar waren, sollte bei kleinen Expositionen (<1000) dieselbe Acetylenmenge adsorbiert werden. Dies macht deutlich, daß das Desorptionssignal der gesättigten chemisorbierten Acetylenpezies in Abbildung 5.4 *nicht* der Acetylenmenge einer vollen Monolage entspricht. Aus der Konstanz der Anfangshaffaktoren und der Analyse der erzielten Bedeckungen bei höheren Expositionen im Vergleich von  $C_2H_2$  auf Si(100) und Ge(100) folgt weiterhin, daß die absoluten Sättigungsbedeckungen im Rahmen eines Fehlers von etwa 20% gleich sind.

Zu klären bleibt, warum die physisorbierte Acetylenpezies innerhalb der Monolage auf Ge(100) bei einer Adsorption bei 90 K existiert und auf Si(100) nicht. Die Acetylenadsorption auf Si(100) in den chemisorbierten Zustand findet über einen physisorbierten “Precursor”-Zustand statt. Aufgrund der stark attraktiven Wechselwirkung mit der Si(100) Oberfläche, die mit einem tiefen Chemisorptionspotential veranschaulicht werden kann, ist der Kreuzungspunkt des Chemisorptionspotentials mit dem “Precursor”-Potential bei negativen Energien, so daß alle Moleküle

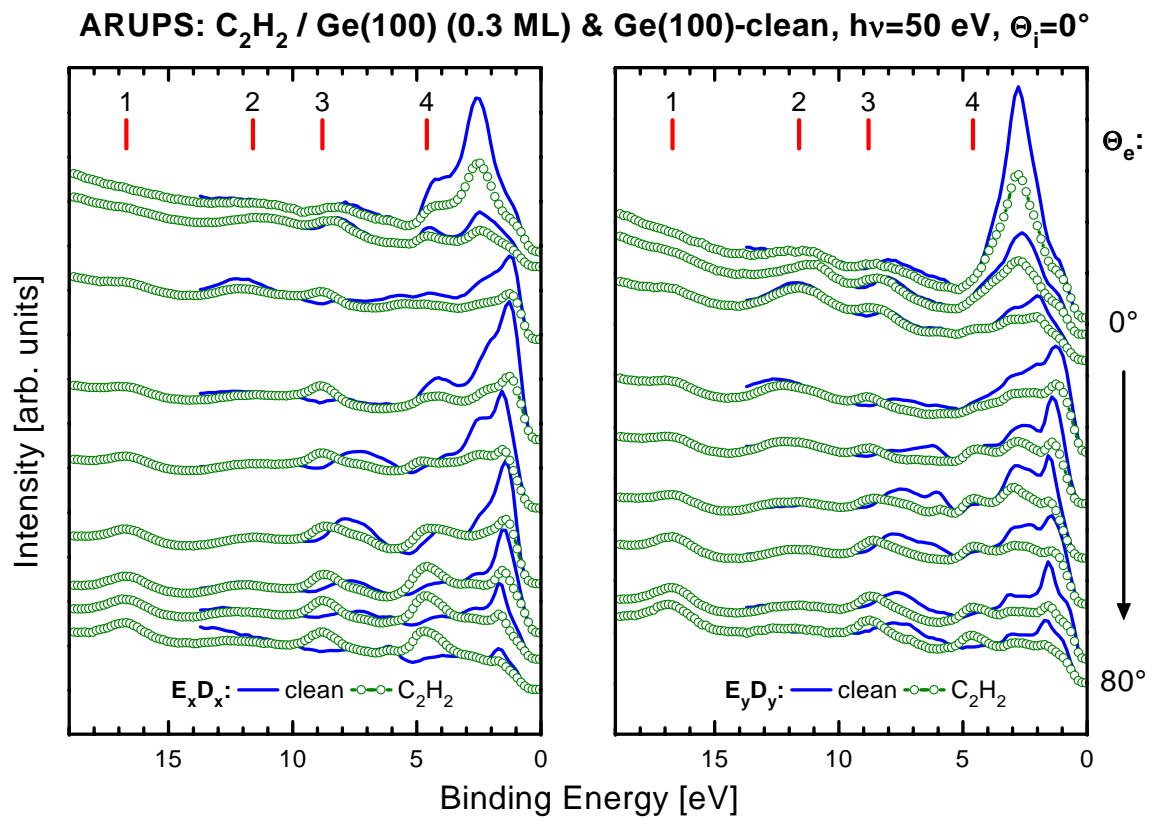
aus dem "Precursor"-Zustand chemisorbiert werden können. Aufgrund der stark attraktiven Wechselwirkung mit dem Substrat, könnte ein "steering"-Effekt die Adsorption auf den Dimeren begünstigen, so daß im Fall der Annäherung an eine Si(100) Oberfläche die Orientierung der Acetylenmoleküle relativ zu den Dimeren nur eine untergeordnete Rolle spielt. Im Fall der Acetylenadsorption auf Ge(100) ist davon auszugehen, daß die Moleküle bei 90 K adsorbieren, wie sie gerade zufällig auf der Oberfläche auftreffen, d.h. haben sie zufällig die korrekte sterische Konfiguration, dann werden sie chemisorbiert, ansonsten physisorbiert. Der Phasenraum für einen nicht-aktivierten Adsorptionspfad in den chemisorbierten Zustand ist stark eingeschränkt. Daher kondensieren die Moleküle bevorzugt im Physisorptionspotential. Da die Physisorption auf Ge(100) parallel zur Chemisorption stattfindet, können physisorbierte Moleküle zusätzlich Chemisorptionsplätze für nachfolgende Moleküle blockieren, was die Bildung einer Barriere unterstützt. Beim Heizen der Probe desorbieren die Moleküle dann direkt aus dem Physisorptionszustand zurück in die Gasphase und überwinden nicht die Barriere zur Konversion in den chemisorbierten Zustand. Das hier skizzierte Potentialbild ist sicher stark vereinfachend, das nicht alle Effekte der Adsorption und Desorption erklären kann, jedoch für viele Beobachtungen eine plausible Vorstellung liefert. Dieses Modell liefert jedoch keinen Anhaltspunkt, warum die chemisorbierte Spezies bei etwa 0.3 ML sättigt. Ebenso ungeklärt sind genauere Details der Adsorptionsbarriere, weil für sie eine zusätzliche Bedeckungsabhängigkeit existieren muß, da bis zu einer Gesamtbedeckung von ca. 0.20 ML Acetylen bevorzugt chemisorbiert, während dann der Anteil der Physisorption zunimmt. Desweiteren existiert eine Barriere zwischen den beiden Chemisorptionszuständen, die sich in der Desorption bei 424 K und 585 K widerspiegeln. Auch hier findet keine Konversion vom schwächer zum stärker gebundenen Zustand statt. Laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen sind bei geringen Bedeckungen und der damit verbundenen großen mittleren Nachbar-Nachbar Abständen als Ursache für die Barrieren auszuschließen. Existieren jedoch verschiedene mögliche Adsorptionskonfigurationen auf Ge(100) (siehe Abbildung 5.1), die energetisch gleichwertig sind, dann blockiert z.B. ein Acetylenmolekül in der "end-bridge" Konfiguration die nachfolgende Adsorption eines Moleküls in der "dimerized"-Konfiguration, obwohl die beiden betrachteten Dimere noch nicht vollständig gesättigt sind. Auch dies könnte bei höheren Bedeckungen zur verstärkten Physisorption gegenüber der Chemisorption führen. Für die Konversion von einer Konfiguration in eine andere existieren Energiebarrieren, die teilweise für  $C_2H_2/Si(100)$  in Ref. [170] berechnet worden sind. Weitere Experimente und Rechnungen sind zu diesem Sachverhalt nötig. Insbesondere sollte die Acetylenadsorption bei Temperaturen, bei denen die Physisorption nicht möglich ist, zeigen, ob der Anteil der chemisorbierten Spezies auf Ge(100) erhöht werden kann, was nach obigem Modell zu erwarten wäre und auch für  $C_2H_4/Ge(100)$  nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 4). Alternativ wäre eine Variation der Gastemperatur bei den Adsorptionsuntersuchungen interessant.

## 5.3 Photoemission von Acetylen auf Ge(100) und Si(100)

### 5.3.1 Identifikation der Emissionspeaks

Um basierend auf Photoemissionsmessungen Aussagen über Molekülorbitale des Adsorbats und damit über das adsorbierte Molekül selbst machen zu können, ist es notwendig, die Emissionspeaks des Adsorbats in den Photoemissionsspektren zu identifizieren. Dies ist beim Acetylen im Vergleich zu anderen Adsorbaten schwieriger, da es einerseits einen relativ kleinen Wirkungsquerschnitt für die Photoemission besitzt [47] und die untersuchte Acetylenmenge auf Ge(100) nur ca. 0.3 ML beträgt (chemisorbierter Anteil). Emissionspeaks des Adsorbats können eventuell nur unter bestimmten Emissionswinkeln sichtbar sein oder aber durch die Emission des Substrates überdeckt werden. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, winkelaufgelöste Photoemissionsspektren des Adsorbats mit denen der reinen Substratoberfläche zu vergleichen. Ein solcher Vergleich ist in Abbildung 5.8 für 0.3 ML  $C_2H_2/Ge(100)-(2\times 1)$  in der “Even”-Meßgeometrie ( $E_x D_x$  und  $E_y D_y$ ), aufgenommen bei 50 eV Photonenenergie und senkrechtem Lichteinfall dargestellt. Die einzelnen Spektren sind zu Paaren gleichen Emissionswinkels ( $\Theta_e$ ) zusammengefaßt, welcher in  $10^\circ$  Schritten von  $0^\circ$  (Normalemission) bis  $80^\circ$  (streifender Ausfall) variiert. Spektren von  $C_2H_2/Ge(100)-(2\times 1)$  sind durch Kreise gekennzeichnet, die der reinen Ge(100)- $(2\times 1)$  Oberfläche durch Linien. Positionen ausgewählter Emissionspeaks sind durch Balken gekennzeichnet und durchnummeriert. Vergleicht man die Spektren der acetylenbedeckten Oberfläche mit denen der reinen Ge(100) Oberfläche in Abbildung 5.8, so sind lediglich die Peaks, die mit 1,3 und 4 gekennzeichnet sind, auf Emission des Adsorbats zurückzuführen. Alle anderen erkennbaren Emissionspeaks stammen vom Substrat (siehe auch Kapitel 3). Durch den Vergleich mit  $C_2H_2/Si(100)$  [168] würde man für Peak 2 ebenfalls Adsorbatemission erwarten, was sich jedoch aus Abbildung 5.8 nicht verifizieren läßt. Basierend auf der thermischen Evolution der Valenzorbitale kann in Abschnitt 5.3.3 allerdings gezeigt werden, daß hier tatsächlich auch Adsorbatemission vorliegt. Vier Emissionspeaks des Acetylens liegen also bei 16.7, 11.6, 8.8 und 4.6 eV. Für  $C_2H_2/Si(100)$  wurden fünf Emissionspeaks bei 16.7, 11.6, 9.7, 8.7 und 5.3 eV gefunden, wobei der Peak bei 9.7 eV nur unter bestimmten Emissionswinkeln und Photonenenergien sichtbar ist [168]. In der Gasphase besitzt das Acetylen fünf Molekülorbitale, zu denen durch Chemisorption noch eines (“di- $\sigma$ -bonding”) bzw. zwei (“tetra- $\sigma$ -bonding”) hinzukommen, so daß man die Emission von sechs oder sieben Molekülorbitalen in den Photoemissionsspektren erwarten würde. Die Tatsache, daß man nur vier bzw. fünf in den Spektren beobachtet, kann entweder an mangelnder Auflösung bei energetisch dicht liegenden Orbitalen liegen, oder an zu geringer Photoemissionsintensität im Vergleich zur Substratmission<sup>f</sup>. Hingegen existiert keine sinnvolle Adsorptionskonfiguration, bei der Acetylen nach der Chemisorption weniger als sechs Molekülorbitale besitzt. Sicherlich ist die Zuordnung im Bereich zwischen 6 und 0 eV besonders schwierig, da hier die Substratmission stark ist. Aus diesem Grund ist wahrscheinlich, daß das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) in den Spektren

<sup>f</sup>Die im Vergleich zur Substratmission schwache Emission des Acetylens ist auch schon auf einem Metallsubstrat ( $C_2H_2/Ni(110)$ ) beobachtet worden [47].



**Abbildung 5.8:** Vergleich von ARUP-Spektren der reinen Ge(100)-(2 $\times$ 1) Oberfläche (Linien) und 0.3 ML  $C_2H_2$ /Ge(100)-(2 $\times$ 1) (Kreise), aufgenommen in der “Even”-Meßgeometrie ( $E_x D_x$  und  $E_y D_y$ ) bei 50 eV Photonenenergie und senkrechtem Lichteinfall. Positionen ausgewählter Emissionspeaks sind durch nummerierte Balken gekennzeichnet.

von  $C_2H_2$ /Ge(100) und  $C_2H_2$ /Si(100) nicht beobachtet werden kann, wie im nächsten Abschnitt noch deutlich werden wird. Ein äquivalenter Emissionspeak, wie er bei  $C_2H_2$ /Si(100) bei 9.7 eV gefunden wird, ist unter der Annahme eines ähnlichen Adsorptionsverhaltens auch für  $C_2H_2$ /Ge(100) zu erwarten, läßt sich jedoch in den Spektren nicht auflösen.

Wie wichtig eine sorgfältige Zuordnung adsorbatinduzierter Emissionspeaks durch den Vergleich mit der reinen Oberfläche ist, sieht man am Vergleich der Daten dieser Arbeit mit den UPS-Daten für  $C_2H_2$ /Si(100) (nur Normalemission) in Ref. [167]. In deren Arbeit wurden für Acetylen sechs Emissionspeaks identifiziert, von denen die beiden höchsten bei 3.1 und 4.6 eV von der Substratmission herrühren, und der Peak bei 9.7 eV in den Spektren unter Normalemission nicht aufgelöst werden konnte.

Im Folgenden werden daher alle weiteren Aussagen auf den experimentell eindeutig identifizierbaren vier Emissionspeaks für  $C_2H_2$ /Ge(100)-(2 $\times$ 1) und fünf für  $C_2H_2$ /Si(100)-(2 $\times$ 1) beruhen.

### 5.3.2 Vergleich der Photoemission von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) mit Gasphasendaten

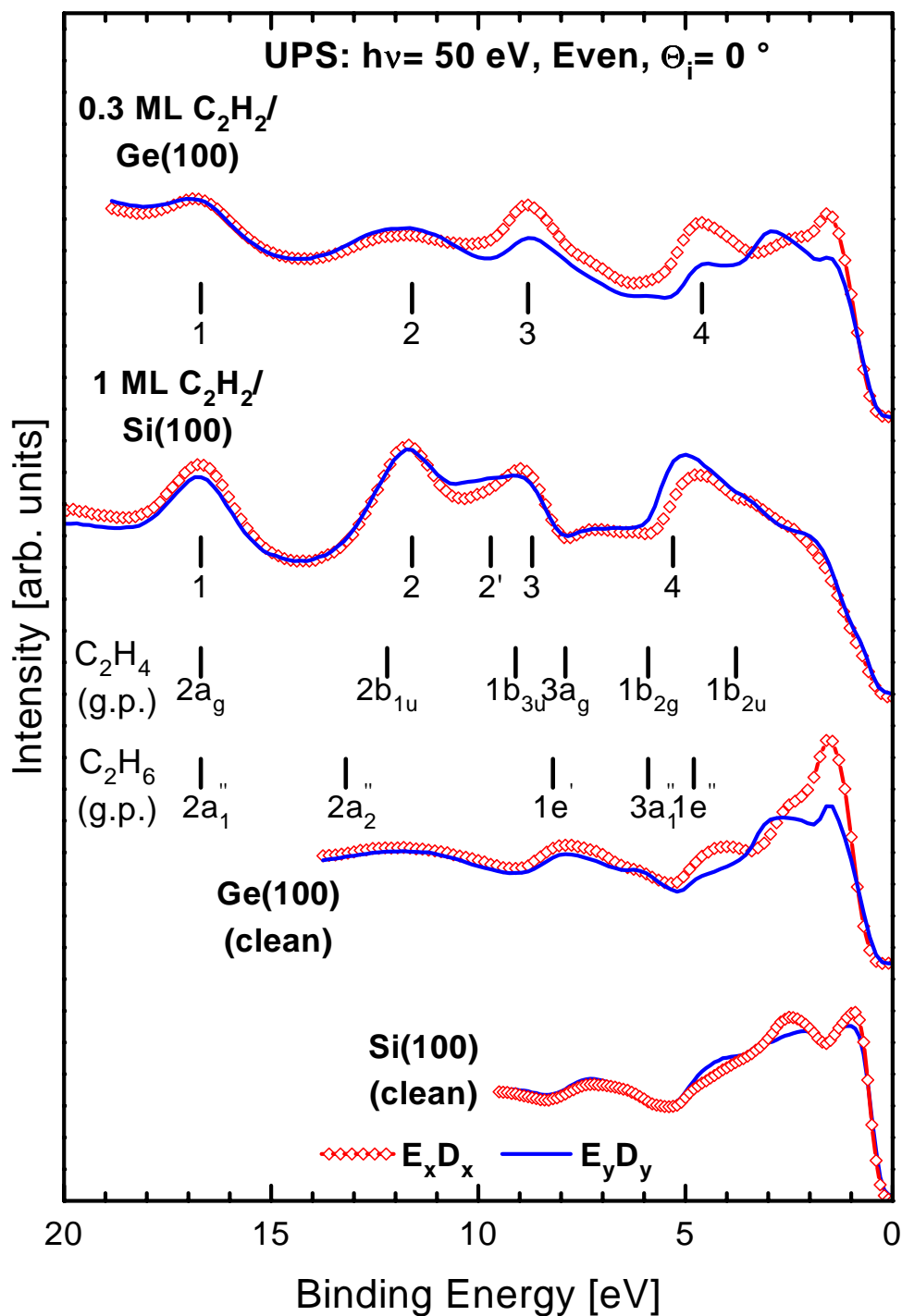
Abbildung 5.9 zeigt winkelintegrierte UP-Spektren für 1 ML  $C_2H_2$ /Si(100), 0.3 ML  $C_2H_2$ /Ge(100) und die reinen Substratoberflächen, aufgenommen bei 50 eV Photonenenergie und senkrechtem Lichteinfall in den “Even”-Meßgeometrien ( $E_x D_x$  (Rauten) und  $E_y D_y$  (Linien)). In der Mitte des Bildes sind die Bindungsenergien<sup>g</sup> der Molekülorbitale von  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  in der Gasphase (g.p.) durch Balken markiert und mit ihrer zugehörigen Bezeichnung versehen (Daten stammen aus [175]).

In den Spektren für  $C_2H_2$ /Si(100) in Abbildung 5.9 ist ersichtlich, daß zwischen den beiden Meßgeometrien nur wenige Unterschiede bestehen. Im Vergleich zur reinen Si(100) Oberfläche ist für die gesättigte Acetylschicht auf Si(100) keine Emission der “dangling bond” Zustände im Bereich von 0.9 eV zu beobachten. Dies deutet darauf hin, daß die “dangling bonds” an der Adsorbat-Substrat Bindung beteiligt sind. Dies erwartet man für die meisten Adsorbatmodelle, bei denen eine di- $\sigma$ - oder tetra- $\sigma$ -Bindung zum Substrat ausgebildet wird, so daß die “dangling bonds” auf der adsorbatbedeckten Oberfläche nicht mehr existieren. Das “broken-dimer”-Modell (Abbildung 5.1 (b)) kann deshalb für  $C_2H_2$ /Si(100) ausgeschlossen werden. Obwohl die “dangling bonds” in diesem Modell durch die Adsorption des Acetylenmoleküls modifiziert werden könnten, verschieben sie *nicht* zu höheren Bindungsenergien, so daß ihre Detektion erschwert wäre. Im “broken-dimer” Modell sind die Si-Atome des ehemaligen Dimers weiter voneinander entfernt, als bei einem intakten Dimer. Daher können die beiden verbleibenden “dangling bonds” tendenziell eher schwächer miteinander wechselwirken, so daß kein Ladungstransfer wie auf der reinen Oberfläche von einem “dangling bond” zum anderen stattfindet. Somit sind die verbleibenden “dangling bonds” des “broken-dimer”-Modells näherungsweise mit jeweils einem Elektron besetzt und haben daher metallischen Charakter, weshalb sie zu kleineren Bindungsenergien verschoben würden. Für  $C_2H_2$ /Si(100) könnte man sie daher leicht detektieren. Da dies nicht der Fall ist, muß das “broken-dimer”-Modell ausgeschlossen werden.

Für 0.3 ML  $C_2H_2$ /Ge(100) sind in Abbildung 5.9 im Bereich der Emissionspeaks 3 und 4 deutliche Unterschiede in der Emissionsintensität für die beiden Meßgeometrien zu beobachten, wie auch im Bereich um etwa 1.5 eV. Bei Emissionspeak 1 und 2 ist die Intensität hingegen identisch. Aufgrund der geringen Bedeckung von nur 0.3 ML ist Emission der “dangling bonds” der unbesetzten Ge-Ge Dimere bei etwa 1.5 eV zu beobachten. Deshalb kann diese Beobachtung nicht als Beweis für die Acetylenadsorption im “broken-dimer”-Modell gewertet werden. Man erkennt, daß die Energiepositionen der Emissionspeaks 2, sowie Position 3 bei  $C_2H_2$  auf Ge(100) und Si(100) nahezu gleich sind. Emission bei  $C_2H_2$ /Ge(100) im Bereich von Peak 2' ist bei  $C_2H_2$ /Si(100) nicht zu beobachten. Vergleicht man in Abbildung 5.9 die beiden Emissionspeaks von Acetylen auf Ge(100) und Si(100) bei den kleinsten Bindungsenergien (4), so ist leicht zu sehen, daß Peak 4 (5.3 eV) bei  $C_2H_2$ /Si(100) bei deutlich höherer Bindungsenergie liegt als Peak 4 (4.6 eV) bei  $C_2H_2$ /Ge(100). Sollte es sich bei diesen beiden Emissionspeaks um die Molekülorbitale der Si-C bzw. Ge-C Bindungen handeln, so wäre diese differentielle

<sup>g</sup>Die Energiepositionen wurden beim tiefsten Molekülorbital (Emissionspeak 1) gleichgesetzt, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, da Energiewerte in der Gasphase bezüglich des Vakuumniveaus angegeben werden, während man im Festkörper das Fermi-Niveau als Referenz verwendet.





**Abbildung 5.9:** Winkelintegrierte UP-Spektren für 1 ML  $C_2H_2$ /Si(100), 0.3 ML  $C_2H_2$ /Ge(100) und die reinen Substratoberflächen. Die Emissionspeaks von  $C_2H_2$  sind durch Balken gekennzeichnet. Weiterhin sind Bindungsenergien [175] der Molekülorbitale von  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  in der Gasphase (g.p.) durch Balken markiert.

Verschiebung durch die schwächere Bindung des Acetylen auf Ge(100) im Vergleich zu Si(100) verständlich.

Molekülorbitale von Acetylen auf Ge(100) & Si(100)						
Gasphase [175]				Experiment		
Ethylen		Ethan		Acetylen		
Molekül-orbital	BE [eV]	Molekül-orbital	BE [eV]	Emissions-peak	Si(100) BE [eV]	Ge(100) BE [eV]
$2a_g(a_1)$	16.7	$2a_1''(a_1)$	16.7	1	16.7	16.7
$2b_{1u}(b_1)$	12.2	$2a_2''(b_1)$	13.2	2	11.6	11.6
$1b_{3u}(a_1)$	9.1	$1e'(a_1/b_2)$	8.2	2'	9.7	
$3a_g(a_1)$	7.9	$3a_1''(a_1)$	5.9	3	8.7	8.8
$1b_{2g}(b_1)$	5.9	$1e''(a_2/b_1)$	4.8	4	5.3	4.6
$1b_{2u}(b_2)$	3.78					

**Tabelle 5.1:** Elektronische Bindungsenergie für Acetylen auf Si(100) und Ge(100) verglichen mit Gasphasendaten für Ethylen und Acetylen. Zu den Orbitalbezeichnungen ist in Klammern die  $C_{2v}$ -Symmetriebezeichnung angegeben, die die Molekülorbitale hätten, wenn Acetylen in einem ethylenartigen oder ethanartigen Zustand adsorbieren würde. Zur Vereinfachung des Vergleichs sind Gasphasenwerte beim  $2a_g$  Orbital den experimentellen Werten energetisch angeglichen, so daß die Werte für  $C_2H_4$  um -6.9 eV und die für  $C_2H_6$  um -7.2 eV verschoben wurden. Der experimentelle Fehler der ermittelten Bindungsenergien beträgt ca.  $\pm 0.15$ -0.30 eV.

Um den beobachteten Emissionspeaks Molekülorbitale des adsorbierten Acetylens zuzuordnen, kann es hilfreich sein, die Energiepositionen der Emissionspeaks mit den Bindungsenergien der Molekülorbitale von  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  in der Gasphase zu vergleichen. Falls das Acetylen unter Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen adsorbiert (Modelle in Abbildung 5.1 (a,c)), liegt es näherungsweise in einem ethylenartigen Zustand auf der Oberfläche vor, so daß man die Emissionspeaks in diesem Fall mit den sechs Molekülorbitalen des Ethylens in der Gasphase vergleicht. Adsorbiert Acetylen hingegen tetra- $\sigma$ -gebunden, dann hat man einen ethanähnlichen Zustand vorliegen, weshalb dann mit den sieben Molekülorbitalen des Ethans in der Gasphase verglichen werden muß, wobei zu beachten ist, daß zwei Molekülorbitale des Ethans ("Eclipsed Configuration",  $D_{3h}$  Symmetrie),  $1e'$  und  $1e''$ , in der Gasphase zweifach entartet sind. Diese Entartung wird bei Adsorption aufgrund der Symmetrierniedrigung an einer Oberfläche aufgehoben [143]. Eine Gegenüberstellung der Bindungsenergien auf Ge(100) und Si(100) und der Gasphase ist in Tabelle 5.1 gegeben. Die beiden tiefsten Emissionspeaks (1 und 2) von  $C_2H_2$  auf Ge(100) und Si(100) lassen sich mit den beiden tiefsten Molekülorbitalen für eine ethylenartige oder ethanartige Adsorption korrelieren, d.h. Emissionspeak 1 entspricht dem  $2a_g(a_1)$ - bzw. dem  $2a_1''(a_1)$ -Orbital und Emissionspeak 2 entspricht dem  $2b_{1u}$ - bzw. dem  $2a_2''$ -Orbital, wobei die Orbitalsymmetrien im zweiten Fall von der Lage der Spiegelebene bezüglich eines Adsorptionsmodells abhängt (siehe Abbildung 5.1). Ist die C-C Achse des adsorbierten Acetylenmoleküls parallel zu der Dimerachse orientiert, dann besitzt das  $2b_{1u}$ - bzw. das  $2a_2''$ -Orbital  $b_1$  Symmetrie, während im Falle orthogonaler Ausrichtung  $b_2$  Symmetrie vorliegt. Die übrigen Molekülorbitale der Gasphasenmoleküle lassen sich nicht zu den weiteren Emissionspeaks zuordnen, da sie energetisch dichter liegen und im Gegensatz zu den beiden tiefsten

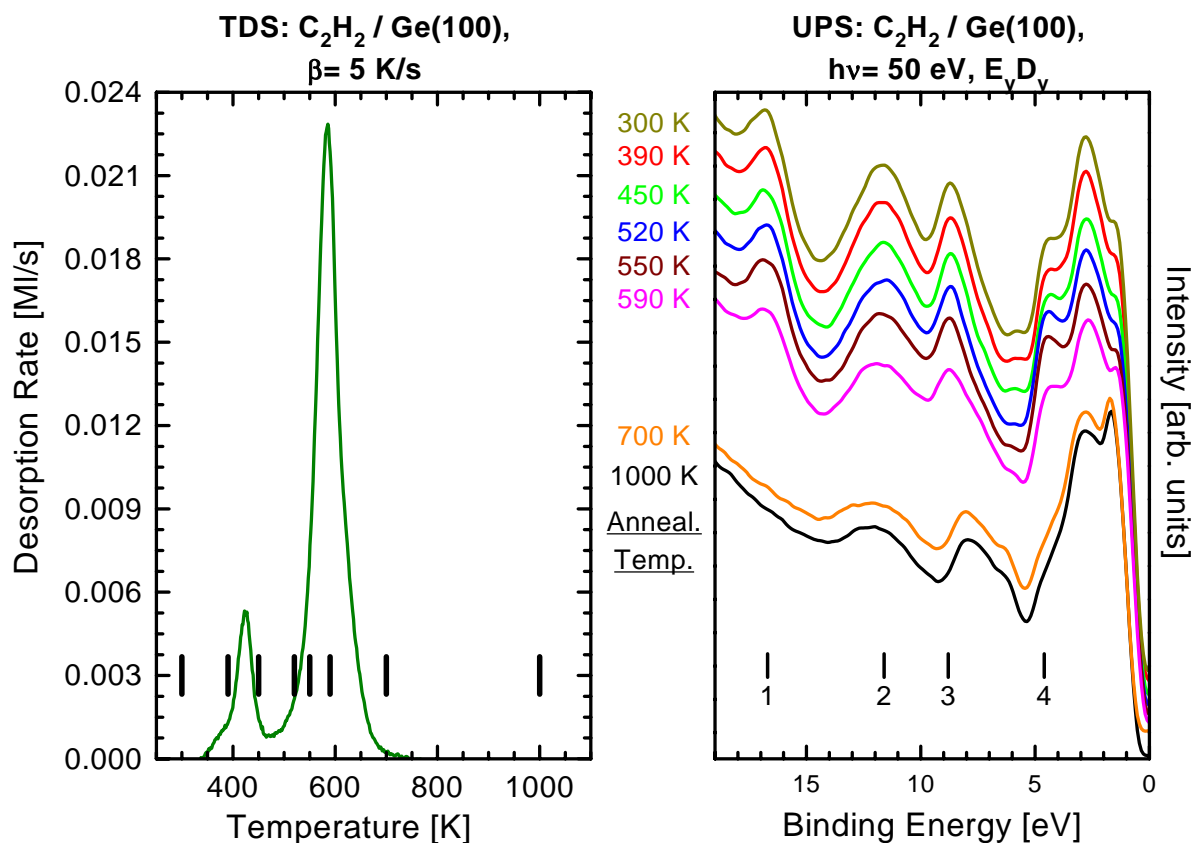
Molekülorbitalen teilweise durch die Wechselwirkung mit dem Substrat in ihrer Energie gravierend modifiziert werden können. Da für eine Symmetrieanalyse mittels winkelaufgelöster Photoemission die zweifelsfreie Zuordnung von einzelnen Molekülorbitalen zu einzelnen Emissionspeaks notwendig ist, werden die Symmetrieanalysen in Abschnitt 5.3.5 anhand der beiden tiefsten Emissionspeaks (1 und 2) durchgeführt.

### 5.3.3 Thermische Entwicklung auf Ge(100)

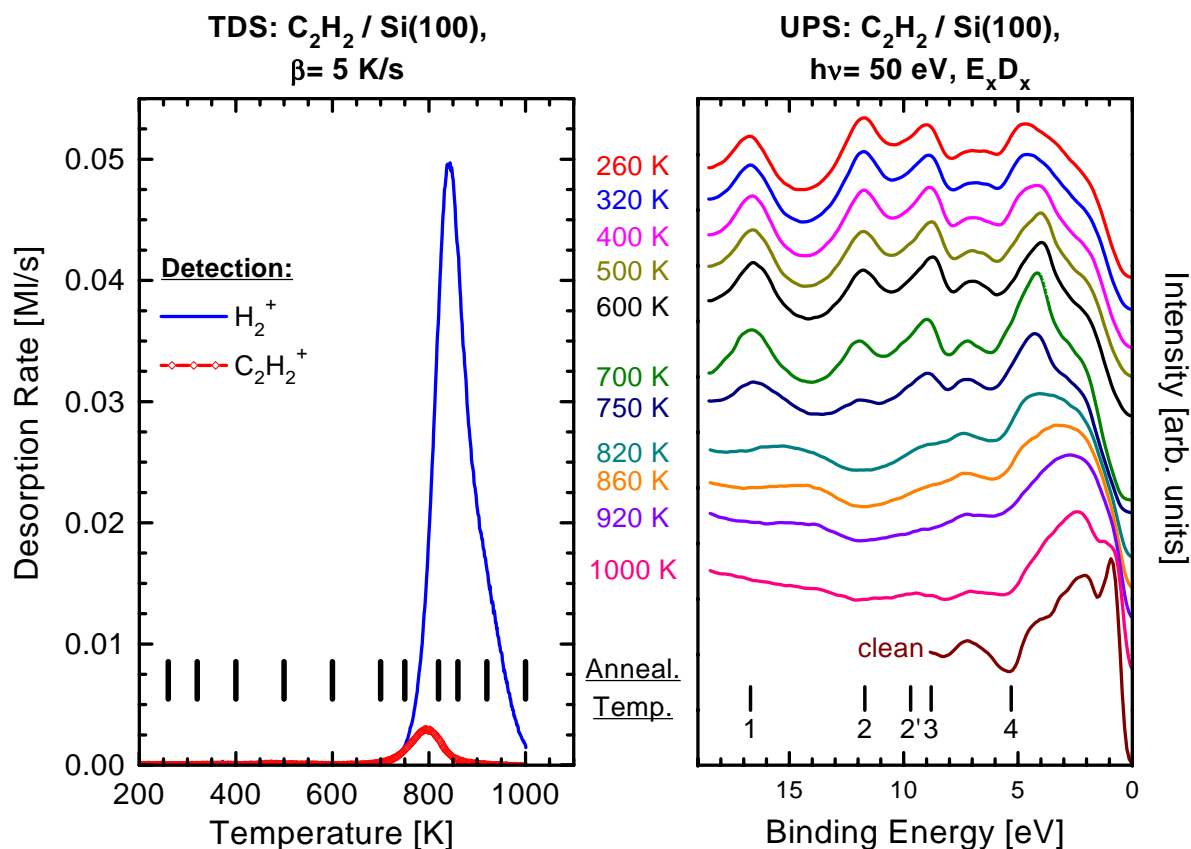
Zur Analyse der thermischen Entwicklung der chemisorbierten Acetylschicht auf Ge(100) wurde eine "Temperserie" bei den Photoemissionsmessungen durchgeführt. Hierzu wurde die Schicht zwischen einzelnen winkelintegrierten Photoemissionsmessungen auf eine bestimmte Temperatur geheizt und nach dem Abkühlen auf 90 K ein Spektrum aufgenommen. In Abbildung 5.10 sind in der rechten Hälfte, wie eben beschrieben, UP-Spektren nach unterschiedlichen Temperschritten (wie im Bild angegeben) dargestellt. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 50 eV unter senkrechtem Lichteinfall in der  $E_y D_y$ -Meßgeometrie aufgenommen. In der linken Hälfte ist ein TD-Spektrum im Bereich der chemisorbierten Acetylspezies dargestellt. Zur Veranschaulichung sind die unterschiedlichen Tempertemperaturen (300, 390, 450, 520, 550, 590, 700 und 1000 K) durch Balken eingezeichnet. Man beobachtet eine Abnahme der Intensität der Adsorbatemission mit steigender Tempertemperatur, was aufgrund der Desorption des Acetyls zu erwarten ist. Nach der Desorption des Acetyls (2. Spektrum von unten, 700 K) und weiterem Heizen auf 1000 K ändert sich die Emissionscharakteristik nicht mehr, wie es einem vollständig reversiblen Adsorptions- und Desorptionsprozeß entspricht und für eine verschwindend geringe Dissoziation des Acetyls typisch ist. Emissionspeak 2 sinkt ebenso deutlich in seiner Intensität mit abnehmender Bedeckung, so daß hier tatsächlich Emission von einem Molekülorbital des Adsorbats beobachtet wird. Dies wurde bereits oben angedeutet, konnte aber in Abschnitt 5.3.1 aus den Spektren in Abbildung 5.8 nicht abgeleitet werden. Ebenso ist eine Abnahme der Intensität bei dem Emissionspeak bei etwa 2.8 eV zu beobachten. Hierbei kann aber nicht notwendigerweise auf einen Emissionspeak des Adsorbats geschlossen werden, da durch die Entfernung des Acetyls die Substratmission und speziell die Emission der "dangling bond"-Zustände bei etwa 1.4 eV wieder zunimmt, was den Vergleich der Emissionsintensität erschwert. Veränderungen in der Acetylschicht, d.h. bei Tempertemperaturen unter 700 K, sind bei Peak 2 und 4 zu beobachten. Ab dem Tempern auf 390 K nimmt die Intensität von Peak 2 ab und der Beitrag der Substratmission wird deutlicher. Bei Peak 4 ist ab etwa 450 K eine leichte Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu beobachten (ca. 250 meV). Diese Beobachtungen zeigen, daß es Änderungen in der Schicht geben kann, aber sie lassen keinen definitiven Rückschluß auf die Art dieser Veränderungen zu. Nachdem sich die verschiedenen Adsorptionsmodelle für Acetylen in Abbildung 5.1 in ihrer Struktur stark unterscheiden und auch in ihrer Bindungsenergie [170] unterschiedlich sind, würde man stärkere Veränderungen in den Spektren erwarten, wenn durch das Heizen eine Spezies in eine andere konvertiert oder gänzlich desorbiert. Speziell im Bereich zwischen 6 und 0 eV, in dem die Zuordnung der Peaks aufgrund der starken Substratmission nicht einfach ist, würde man deutliche Veränderungen für unterschiedliche Acetylspezies erwarten, da die Molekülorbitale, die für die Bindungen zum Substrat verantwortlich sind, in diesem Bereich liegen.

### 5.3.4 Thermische Entwicklung auf Si(100)

Analog zu  $C_2H_2/Ge(100)$  wurde für  $C_2H_2/Si(100)$  eine Temperserie mit Aufnahme von winkelintegrierten UP-Spektren zwischen den einzelnen Temperschritten durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen sind zu den oben beschriebenen (Abschnitt 5.3.3) identisch, lediglich als Meßgeometrie wurde bei den Spektren in Abbildung 5.11  $E_x D_x$  gewählt. Entsprechend wie für  $C_2H_2/Ge(100)$  zeigt die rechte Hälfte in Abbildung 5.11 UP-Spektren für 1 ML  $C_2H_2/Si(100)$  nach dem Heizen auf unterschiedliche Temperaturen. Zusätzlich zu den UP-Spektren der getemperten Acetylschicht ist ein Spektrum der reinen Oberfläche unten im Bild gezeigt. In der linken Bildhälfte ist zur Veranschaulichung ein TD-Spektrum dargestellt, wobei die Temperschritte (260, 320, 400, 500, 600, 700, 750, 820, 860, 920, 1000 K) durch Balken markiert sind. Man beobachtet als dominierende Veränderung eine Abnahme der Intensität mit steigenden Temperaturen oberhalb von 700 K, was durch einsetzende Desorption erklärt wird. Entsprechend dem TD-Spektrum sind nach dem Heizen auf 820 K und Abschluß der molekularen Acetylendesorption keine Emissionspeaks des Acetylens mehr sichtbar. Im oberen Valenzbereich, zwischen 6 und 0 eV, sind Veränderungen bereits ab 400 K zu beobachten, also weit vor dem Beginn der Desorption. Zusätzlich tritt bei Emissionspeak 2 ab 700 K eine Verschiebung



**Abbildung 5.10:** Linke Hälfte: Desorptionsspektrum von chemisorbiertem Acetylen auf Ge(100) zur Veranschaulichung der Temperschritte. Rechte Hälfte: Winkelintegrierte UP-Spektren aufgenommen nach Heizen einer gesättigten Acetylschicht ( $T_{ad} = 90$  K) auf Ge(100)-(2 $\times$ 1) auf unterschiedliche Temperaturen (wie im Bild angegeben).



**Abbildung 5.11:** Linke Hälfte: Desorptionsspektrum von chemisorbiertem Acetylen auf Si(100) zur Verdeutlichung der Temperschritte. Rechte Hälfte: Winkelintegrierte UP-Spektren aufgenommen nach dem Heizen einer gesättigten Acetylschicht ( $T_{ad} = 90$  K) auf Si(100)-(2×1) auf unterschiedliche Temperaturen (wie angegeben). Unten ist zusätzlich ein Spektrum der reinen Oberfläche dargestellt.

von 11.7 zu 12.0 eV auf. Diese Veränderungen können durch die Dissoziation des Acetylen ab etwa 400 K erklärt werden. Der Emissionspeak bei etwa 4 eV nach Tempern auf 400 K wird dabei dissoziiertem Wasserstoff auf Si(100) zugeordnet, wie sich aus dem Vergleich mit UP-Spektren der Monohydridschicht auf Si(100) ergibt [176]. Dieser Wasserstoffpeak hat sein Maximum etwa nach dem Tempern auf 750 K, nimmt bei weiterer Steigerung der Temperatur aufgrund der Desorption wieder ab und ist nach dem Tempern auf 920 K in den UP-Spektren wegen der geringen verbliebenen Wasserstoffmenge auf Si(100) nicht mehr zu beobachten. Ferner ist in den UP-Spektren nach Tempern auf 860 K ein flacher Emissionspeak bei etwa 14 eV zu beobachten, der dann nach weiterem Heizen auf 1000 K wieder verschwindet. Dieser Peak wird Dissoziationsfragmenten zugeordnet, da er weder von der Monohydridschicht [176], noch von Oberflächenzuständen des SiC [177, 178] stammt, aber eine Bedeckungsabhängigkeit zeigt. Eine genauere Spezifizierung ist jedoch nicht möglich. Der Kohlenstoff, der auf der Oberfläche verbleibt, führt dazu, daß das UP-Spektrum nachdem Heizen auf 1000 K nicht dem der reinen Oberfläche gleicht, sondern deutlich weniger Struktur zeigt. Für eine wohlgeordnete 3C-SiC(001)-(3×2) Oberfläche sind vier Zustände im Bereich zwischen 4 und 0 eV zu erwarten, die zudem dispergieren [177, 178]. Daher findet man in diesem Energiebereich nach der

Dissoziation des Acetylens und Heizen auf 1000 K nur verwaschene Strukturen, zumal keine wohlgeordnete SiC Oberfläche zu erwarten ist. Die Intensität des Photoemissionszustandes der reinen Oberfläche knapp oberhalb von 7 eV ist außerdem stark unterdrückt.

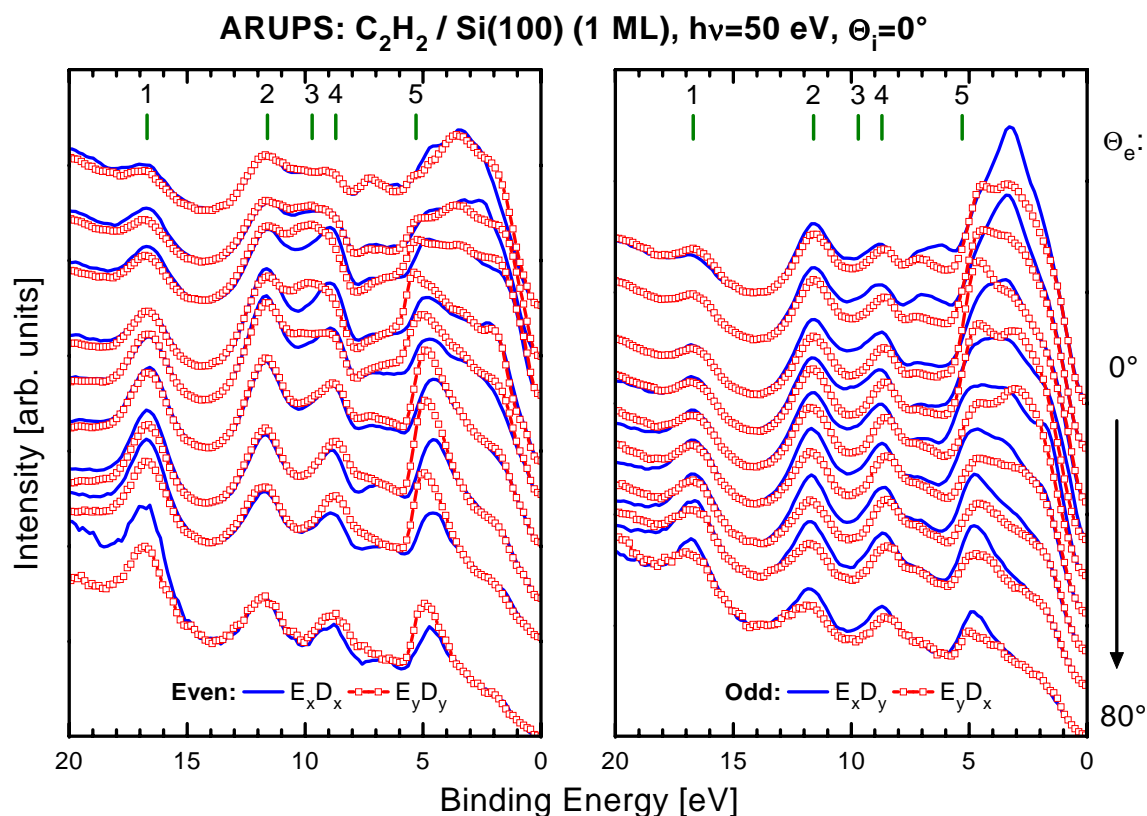
Die hier ermittelten Ergebnisse für das Dissoziationsverhalten von  $C_2H_2/Si(100)$  sind mit denen einer HREELS-Studie [162] vergleichbar. Dort wurde ermittelt, daß Acetylen bei 80 K nicht-dissoziativ adsorbiert, aber die Dissoziation nach dem Heizen auf 290 K beginnt (Detektion einer Si-H Streckschwingung) und SiC ab 870 K auftritt. Eine andere HREELS-Studie [163] zeigte, daß Acetylen nach dem Heizen von 100 auf 750 K teilweise dissoziiert ist und ab 1000 K SiC zu beobachten ist, was ebenfalls zu den hier vorgestellten Ergebnissen paßt. Desweiteren sei noch auf Abschnitt 8.2.2 verwiesen, in dem die thermische Entwicklung des C 1s Rumpfniveaus auf Si(100) beschrieben ist.

### 5.3.5 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Acetylen auf Si(100) und Ge(100)

Basierend auf einer Analyse von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren wird im Folgenden eine Symmetrieanalyse für  $C_2H_2/Si(100)-(2\times 1)$  und  $C_2H_2/Ge(100)-(2\times 1)$  vorgestellt. Hierbei ist zu beachten, daß aufgrund der Schwierigkeit der Zuordnung von Emissionspeaks zu den Molekülorbitalen des Acetylens, wie es bereits ausführlich in Abschnitt 5.3.2 erläutert wurde, lediglich die Emission der beiden energetisch tiefsten Orbitale (1 und 2) für die Analyse verwendet werden kann.

#### 5.3.5.1 Symmetrieanalyse mittels ARUPS von 1 ML chemisorbiertem Acetylen auf Si(100)

Abbildung 5.12 zeigt Paare von winkelaufgelösten UP-Spektren für 1 ML chemisorbiertes  $C_2H_2/Si(100)-(2\times 1)$ , wobei die Schicht durch Sättigung bei 90 K mit anschließendem Heizen auf 200 K präpariert wurde. Die Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 50 eV, senkrechtem Lichteinfall und verschiedenen polaren Ausfallswinkeln ( $\Theta_e$ ) der Photoelektronen in der “Even” ( $E_x D_x$ ,  $E_y D_y$ ) und der “Odd” ( $E_x D_y$ ,  $E_y D_x$ ) Meßgeometrie aufgenommen. Spektren, die bei  $E_x$ -Polarisation gemessen wurden, sind durch Linien gekennzeichnet, die bei  $E_y$ -Polarisation durch Symbole. Der Ausfallswinkel ( $\Theta_e$ ) der Photoelektronen variiert von  $0^\circ$  (Normalemission) bis  $80^\circ$  (streifender Ausfall) in Schritten von  $10^\circ$ . Vergleicht man die Spektren in Abbildung 5.12, dann sind wenige polare und azimutale Unterschiede zu erkennen. Insbesondere existiert keine Meßgeometrie, unter der die Emission eines Peaks verschwindet. Wendet man Dipolauswahlregeln (siehe Tabelle 1.2) auf die Emission der beiden tiefsten Molekülorbitale des Acetylens an, so ergibt sich unabhängig von einem speziellen Adsorptionsmodell eine  $C_1$  Adsorptionssymmetrie. Diese niedrige Symmetrie kann durch keines der beiden theoretisch vorhergesagten günstigsten Adsorptionsmodelle (“dimerized”- und “end-bridge”-Modell) [170], bzw. durch eine Kombination beider Modelle, erklärt werden. Die Beobachtung von Normalemission für das tiefste Molekülorbital, welches bei  $C_{2v}$  Symmetrie totalsymmetrischen  $a_1$ -Charakter hätte, zeigt daß die Acetylenmoleküle, bzw. ein beträchtlicher Teil von ihnen, nicht flach auf der Oberfläche liegen können, wie es für alle untersuchten Modelle in



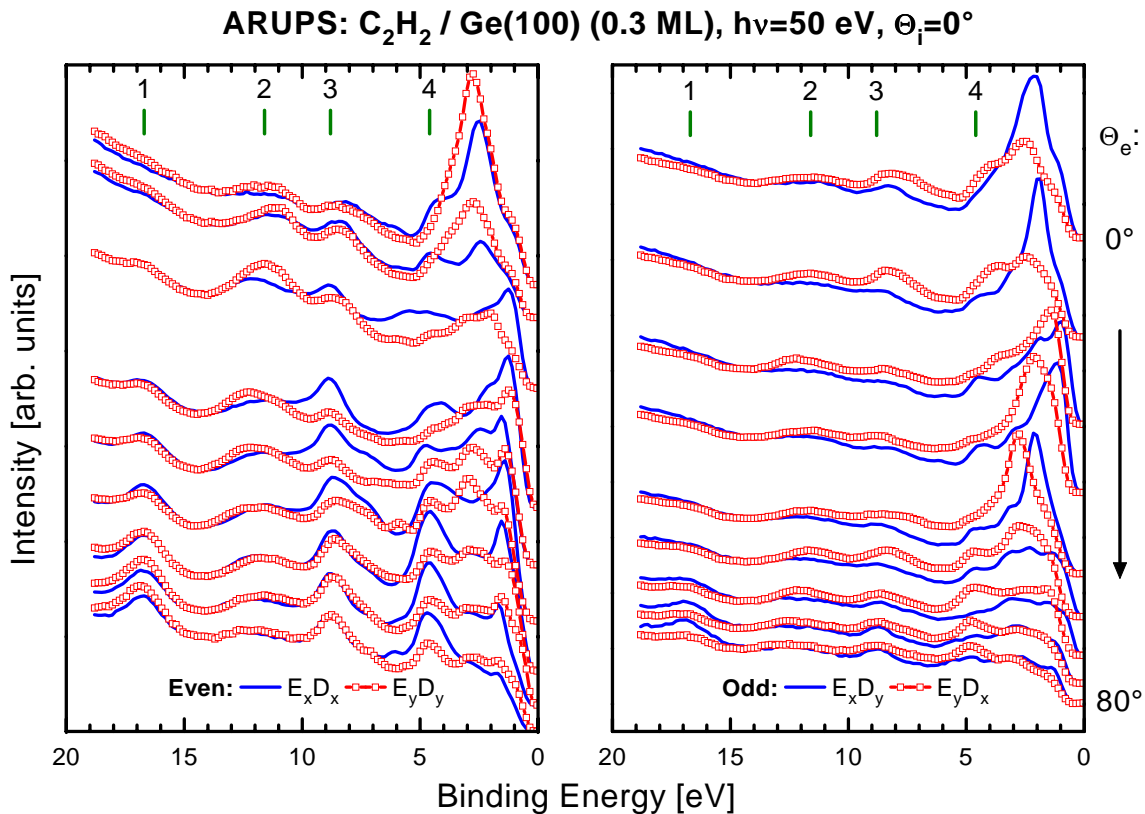
**Abbildung 5.12:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren für 1 ML chemisorbiertes Acetylen auf Si(100)-(2×1) aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in der “Even” ( $E_x D_x$  und  $E_y D_y$ ) und der “Odd” ( $E_x D_y$  und  $E_y D_x$ ) Meßgeometrie für verschiedene Ausfallwinkel ( $\Theta_e$ ) der Photoelektronen.

Ref. [170] vorgeschlagen wurde. Insbesondere läßt sich die Emission von Peak 1 in der “Odd”-Geometrie durch keine Spezies mit  $C_{2v}$  Symmetrie erklären (Abbildung 5.1 (a),(b),(d),(e)). Eine präferentielle Ausrichtung der C-C oder C=C Achse bezüglich der Si-Si Dimerachse läßt sich aus den Spektren in Abbildung 5.12 ausschließen. Zusammenfassend muß es daher entweder eine Acetylspezies auf der Oberfläche geben, die verkippt ist und eine C-C oder C=C Achse besitzt, die gegen die Si-Si Dimerachse verdreht ist, oder es liegt eine Kombination mehrerer Acetylspezies vor, wobei eine verkippte Spezies in Kombination mit etwa gleichen Anteilen der theoretisch günstigsten “dimerized”- und “end-bridge”-Konfigurationen auftreten könnte. Desweiteren sind auch andere Adsorptionsmodelle denkbar, die die Si-Si Dimerbindung intakt lassen und zur beobachteten  $C_1$  Symmetrie führen. Eingeschränkt werden die Adsorptionsmodelle lediglich durch die Randbedingung, daß die “dangling bonds” der Oberfläche nach der Adsorption gesättigt sind und im Mittel eine Bedeckung von 0.87 Molekülen pro (2×1) Einheitszelle der reinen Oberfläche vorliegen muß. Das Vorhandensein einer signifikanten Menge von tetra- $\sigma$ -gebundenem Acetylen hätte dagegen eine geringere Sättigungsbedeckung zur Folge. Eine weitergehende Spezifikation des Adsorptionsmodells könnte durch eine hochaufgelöste Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie gelingen. Besonders ist jedoch nochmals darauf hinzuweisen, daß das Vorhandensein der “dimerized”-Konfiguration als einzige Spezies,

wie sie in einer PED-Studie [171] bestimmt wurde, oder allein der “p-bridge”-Spezies, ebenfalls durch PED [169] bestimmt, nicht möglich ist. Eine Erweiterung der umfassenden theoretischen Untersuchung in Ref. [170] auf Adsorptionsmodelle mit niedrigerer Adsorptionssymmetrie als  $C_{2v}$  oder  $C_s$  wäre wünschenswert. Weitere ARUPS-Untersuchungen auf einer flachen Si(100) Probe könnten zeigen, ob eine hypothetische Stufenspezies Einfluß auf die beobachtete niedrige Adsorptionssymmetrie haben könnte. Aufgrund der geringen polaren und azimutalen Unterschiede in den Photoemissionsspektren der gestuften Si(100) Probe und der im Vergleich zur Terrasse geringen Menge an Stufenadsorptionsplätzen ist dies jedoch nicht zu erwarten.

### 5.3.5.2 Symmetrieanalyse mittels ARUPS von ca. 0.3 ML chemisorbiertem Acetylen auf Ge(100)

Unter denselben experimentellen Bedingungen wie zuvor sind für 0.3 ML chemisorbiertes  $C_2H_2/Ge(100)-(2\times 1)$  winkelaufgelöste Photoemissionsspektren aufgenommen worden, die in Abbildung 5.13 dargestellt sind. Die Acetylschicht wurde in diesem Fall durch Adsorption bei 90 K bis zur Sättigung und anschließendem Tempern auf 300 K präpariert. Bei der Analyse der Spektren in Abbildung 5.13 ist zu bedenken, daß hier eine verdünnte Ace-



**Abbildung 5.13:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren einer verdünnten Acetylschicht (0.3 ML) auf  $Ge(100)-(2\times 1)$  aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in der “Even” ( $E_x D_x$  und  $E_y D_y$ ) und der “Odd” ( $E_x D_y$  und  $E_y D_x$ ) Meßgeometrie für verschiedene Ausfallswinkel der Photoelektronen ( $\Theta_e$ ).



tylenschicht (0.3 ML) untersucht wurde, so daß die Substratmission immer noch sehr stark ist, besonders bei niedrigeren Bindungsenergien zwischen 10 und 0 eV. Die scheinbaren polaren und azimutalen Unterschiede, die in diesem Energiebereich auftreten, sind daher auf die Unterschiede in der Substratmission und die unterschiedliche Dämpfung durch das Acetylen zurückzuführen. Dasselbe gilt für Variationen in der Peakposition mit dem Emissionswinkel, die durch dispergierende Bänder des Substrats verursacht werden. Eine laterale Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung kann nicht beobachtet werden ist aufgrund der geringen Bedeckung auch unwahrscheinlich, da z.B. keine Hinweise auf Inselbildung vorliegen. Die Emission des tiefsten Molekülorbitals verschwindet in Normalemission bei beiden Meßgeometrien und ist in der "Odd"-Meßgeometrie generell nur bei sehr großen Ausfallswinkeln geringfügig zu sehen. Dies wäre kompatibel mit einer Acetylenadsorption als flach liegendes Molekül in  $C_{2v}$  Symmetrie. Das zweittiefste Molekülorbital (Emissionspeak 2), welches für ein  $C_{2v}$  symmetrisches Adsorptionsmodell eine Knotenebene senkrecht zur C-C-Achse und eine Spiegelebene parallel zur Kohlenstoffachse hat, besitzt in Abhängigkeit des Adsorptionsmodells entweder  $b_1$  oder  $b_2$  Symmetriecharakter. Für die Emission dieses Orbitals ist in den Spektren in Abbildung 5.13 ersichtlich, daß prinzipiell Emission unter allen Meßgeometrien beobachtbar ist, wobei die Intensität in der "Even"-Meßgeometrie größer ist, als in der "Odd"-Geometrie. Weiterhin scheint die Emission bei Anregung mit y-polarisiertem Licht ( $E_y$ ) stärker zu sein, als bei x-Polarisation ( $E_x$ ). Basierend auf den Dipolauswahlregeln könnte man hieraus schließen, daß die C-C bzw. C=C Achse des Moleküls präferentiell senkrecht zur Ge-Ge Dimerachse ausgerichtet ist, wie es z.B. für die  $C_{2v}$ -symmetrische "r-bridge"-Konfiguration (Abbildung 5.1 (e)) der Fall ist. Berücksichtigt man jedoch die Ausführungen zur Peakidentifikation in Abschnitt 5.3.1, die gezeigt haben, daß die Substratmission für Emissionspeak 2 mit der Acetylenmission nahezu identisch ist (Abbildung 5.8) und auch hier größere Intensität bei der Anregung mit y-polarisiertem Licht auftritt, dann lassen die Spektren in Abbildung 5.13 *keinen* signifikanten Rückschluß auf eine präferentielle Ausrichtung der C-C Achse zu. Aus den Spektren ist daher zu schließen, daß für die verdünnte Acetylschicht (0.3 ML) auf Ge(100)-(2×1) auch eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie möglich ist. Jedoch kann die für bestimmte Polar- und Azimutwinkel verschwindende Emission in den Spektren in Abbildung 5.13 auch aufgrund der geringen Bedeckung und der damit verbundenen schwachen Intensität verstanden werden. Es handelt sich hierbei auch nicht um einen Energieeffekt im Photoionisationswirkungsquerschnitt, da Spektren, die bei einer Photonenenergie von 41 eV aufgenommen wurden (hier nicht gezeigt) dasselbe Verhalten zeigen. Um diesen Punkt eindeutig zu klären, sind weitere ARUPS Experimente nötig, unter der Voraussetzung, daß eine Präparationsmethode gefunden werden kann, die es erlaubt, den Anteil der chemisorbierten Acetylspezies auf Ge(100) deutlich zu erhöhen, so daß dadurch die Adsorbatmission erhöht und gleichzeitig der Einfluß der Substratmission reduziert wird.

## 5.4 Zusammenfassung der Acetylenenergebnisse

Vergleichbar zu anderen Kohlenwasserstoffadsorbaten findet man für chemisorbiertes  $C_2H_2$  auf Ge(100) eine schwächere Substratbindung als auf Si(100), so daß die Desorptionstemperatur

um etwa 200 K reduziert wird ( $C_2H_2/Ge(100)$ : 585 K und 424 K,  $C_2H_2/Si(100)$ : 790 K). Für  $C_2H_2/Ge(100)$  findet man vollständig molekulare Desorption von Acetylen, (Dissoziationsobergrenze 3%, vergleichbar mit experimentellen Fehler). Dagegen dissoziiert Acetylen zu 95% auf Si(100), bedingt durch die stärkere Substratbindung, wobei als Dissoziationsprodukt die Desorption von Wasserstoff beobachtet wird. Die restlichen 5% des Acetylens desorbieren molekular. Basierend auf Photoemissionsmessungen läßt sich der Beginn der Dissoziation von  $C_2H_2/Si(100)$  auf etwa 400 K festlegen, also deutlich vor Beginn der Desorption des molekularen Acetylens. Beim Einsetzen der molekularen Acetylendesorption ist die Dissoziation jedoch noch nicht abgeschlossen, weshalb die Desorption des dissoziierten Wasserstoffs über einen weiten Temperaturbereich bis zu etwa 1000 K verläuft. In einem weiten Temperaturbereich ist daher die Dissoziation des Acetylens der ratenbestimmende Schritt bei der Desorption des dissoziierten Wasserstoffs. Im Gegensatz zu  $C_2H_2/Si(100)$  existiert auf Ge(100) eine physisorbierte Acetylenpezies innerhalb der Monolage mit einer Desorptionstemperatur von 122 K, die nicht der Acetylenmultilage entspricht, welche bei etwa 88 K desorbiert. Unter der plausiblen Annahme identischer Haftfaktoren auf Si(100) und Ge(100) ergibt sich eine Sättigungsbedeckung von physisorbierter und chemisorbierter Spezies von etwa 1 ML (ein Molekül pro  $(2 \times 1)$  Einheitszelle), so daß chemisorbiertes Acetylen auf Ge(100) ca. 0.3 ML und physisorbiertes 0.7 ML ausmacht. Der Vergleich der UP-Spektren mit Spektren von Ethylen und Ethan in der Gasphase läßt keinen Rückschluß auf das vorliegende Adsorptionsmodell zu (di- $\sigma$  Bindung im Vergleich zu tetra- $\sigma$  Bindung). Aufgrund der verschwindenden Emission der "dangling bonds" für die gesättigte Acetylenschicht auf Si(100) läßt sich zeigen, daß die "dangling bonds" in die Adsorption involviert sind. Aus winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen läßt sich für die gesättigte Acetylenschicht auf Si(100) eine niedrige  $C_1$  Adsorptionssymmetrie unter Anwendung von Dipolauswahlregeln ableiten. Daher können die beiden theoretisch günstigsten Adsorptionsmodelle alleine oder die Kombination von beiden, bei denen Acetylen di- $\sigma$  auf einem Dimer ("dimerized"-Modell) oder zwischen zwei benachbarten Dimeren einer Dimerreihe ("end-bridge"-Modell) gebunden ist, ausgeschlossen werden. Analoges gilt für die tetra- $\sigma$  gebundenen Modelle. Es muß daher eine Acetylenpezies auf Si(100) existieren, deren Kohlenstoffachse verkippt zur Oberfläche steht und eventuell gegenüber der Dimerachse verdreht ist. Die Koexistenz mit Acetylenpezies höherer Symmetrie ist nicht auszuschließen. Für  $C_2H_2/Ge(100)$  ist die Symmetrieanalyse schwierig, da aufgrund der geringen Bedeckung der chemisorbierten Spezies, die Substratmission die ARUP-Spektren in weiten Bereichen dominiert. Mit dieser Einschränkung ist die Photoemission kompatibel mit einer  $C_{2v}$  Symmetrie. Weitere ARUPS-Experimente sind aber für  $C_2H_2/Ge(100)$  nötig, sofern eine Möglichkeit existiert, die Population der chemisorbierten Spezies auf Ge(100) signifikant zu erhöhen.

# Kapitel 6

## Modellsystem mit konjugierten $\pi$ -Bindungen: Butadien

### 6.1 Einführende Vorbemerkungen

Nachdem in den beiden vorangegangenen Kapiteln 4 und 5 die unterschiedlichen Eigenschaften der einfachsten Alkene (eine  $\pi$ -Bindung) und Alkine (zwei  $\pi$ -Bindungen) auf den verschiedenen Halbleiteroberflächen untersucht worden sind, werden in diesem Kapitel am Modellsystem des Butadiens die Eigenschaften konjugierter Diene vorgestellt. Ein System bezeichnet man als konjugiert, wenn es alternierend Doppel- und Einfachbindungen besitzt, d.h. daß zwei Doppelbindungen jeweils durch eine  $\sigma$ -Bindung verbunden sind. Butadien als Vertreter der konjugierten Diene stellt also den einfachsten Fall eines Moleküls mit konjugierten  $\pi$ -Bindungen dar. Konjugierte Diene sind von den nicht-konjugierten<sup>a</sup> zu unterscheiden, da sie völlig andere Eigenschaften besitzen [179]. Bevor die Meßergebnisse von Butadien auf Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1) diskutiert werden, sollen im Folgenden kurz die Eigenschaften konjugierter Diene und bereits bekannte Ergebnisse über  $C_4H_6$ /Si(100)-(2×1) vorgestellt werden.

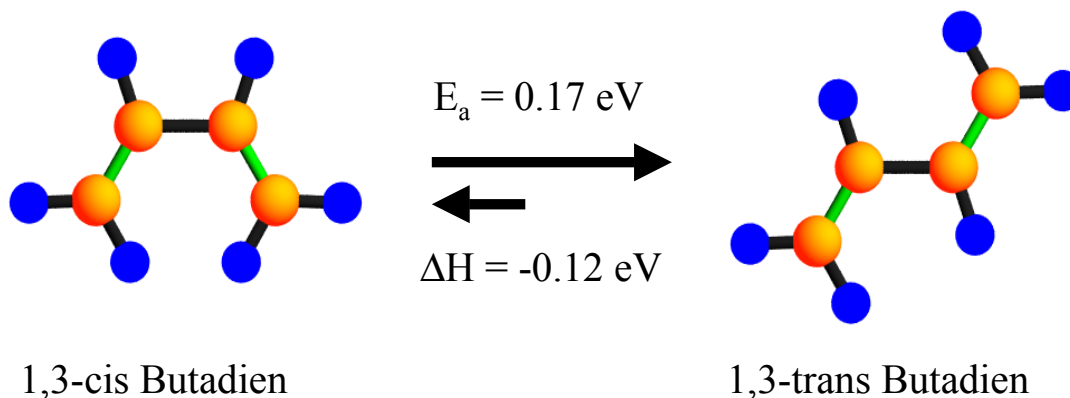
#### 6.1.1 Eigenschaften konjugierter Diene am Beispiel des Butadiens

Wie bei allen konjugierten Dienen sind beim Butadien die beiden  $\pi$ -Bindungen miteinander verbunden, d.h. es findet eine Wechselwirkung über die  $\sigma$ -Bindung des zweiten und dritten Kohlenstoffatoms hinweg statt. Im Gegensatz zu vollständig delokalisierten  $\pi$ -Systemen wie z.B. dem Benzol (siehe Kapitel 7), bei dem alle C-C-Bindungen äquivalent sind, kann man bei konjugierten Dienen nur von einer teilweisen Delokalisation sprechen. Aufgrund der Wechselwirkung der beiden Doppelbindungen im Butadien wird die mittlere C-C-Bindung verkürzt, was sich auch experimentell durch eine erhöhte Frequenz der Streckschwingung dieser C-C-Einfachbindung nachweisen läßt [164]. Dennoch unterscheidet sich diese Bindung in ihrer Länge (1.47 Å) deutlich von den beiden Doppelbindungen (1.34 Å) im Molekül [179]. Butadien kommt in der Gasphase in zwei metastabilen Konformationen vor, die in Abbildung 6.1 dargestellt sind.

---

<sup>a</sup>Beispiele für nicht-konjugierte Diene sind 1,4-Pentadien ( $CH_2=CHCH_2CH=CH_2$ ), bei dem die Doppelbindungen durch ein gesättigtes Kohlenstoffatom voneinander getrennt sind oder 1,2-Propadien ( $CH_2=CH=CH_2$ ), bei dem die beiden  $\pi$ -Bindungen senkrecht zueinander stehen.

### Butadien: cis-trans Isomerie



**Abbildung 6.1:** Metastabile Konformationen des Butadiens in der Gasphase. 1,3-trans-Butadien (rechte Seite) ist stabiler als 1,3-cis-Butadien (linke Seite).

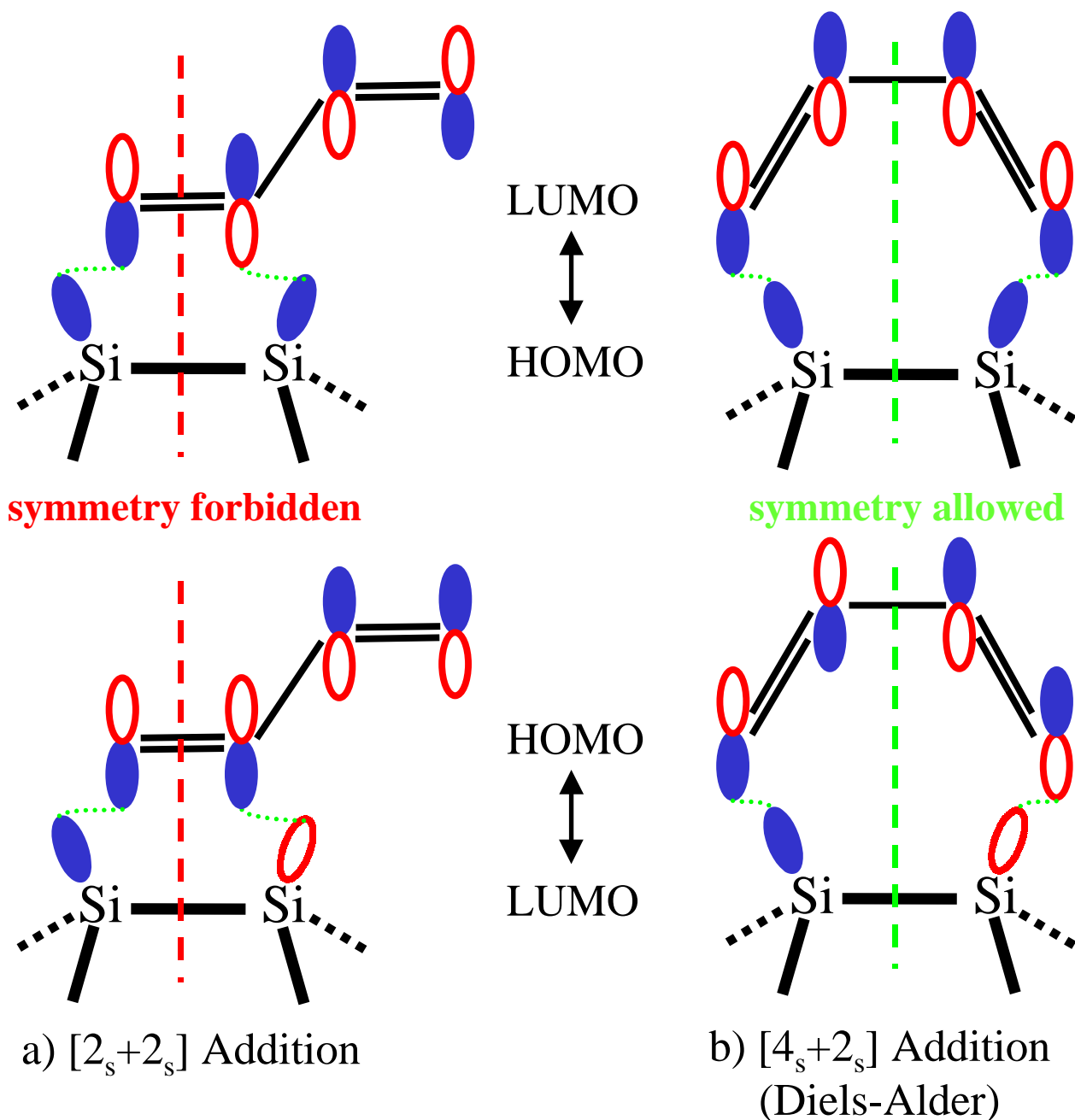
In der Gasphase ist 1,3-trans-Butadien (Abbildung 6.1, rechte Seite) das stabilere der beiden Isomere. Eine Umwandlung vom metastabilen 1,3-cis-Butadien (Abbildung 6.1, linke Seite) in das 1,3-trans-Butadien ist nach Überwindung einer Energiebarriere von 0.17 eV möglich, wobei bei dieser Reaktion dann 0.12 eV frei werden [179]. 1,3-cis-Butadien ist energetisch ungünstiger, da die beiden Wasserstoffatome des ersten und des vierten Kohlenstoffatoms, die in der ringartigen Struktur nach innen gerichtet sind, repulsiv miteinander wechselwirken.

Konjugierte Systeme wie das Butadien können auf zwei verschiedene Arten mit der Si(100) oder Ge(100) Oberfläche reagieren, was in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt ist. Die an der Reaktion beteiligten  $\pi$ -Orbitale sind schematisch durch Keulen dargestellt. In beiden Fällen reagiert das höchste besetzte Orbital der Oberfläche (HOMO), also die “dangling bond” Zustände der Oberflächendimere, mit dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Butadiens (und umgekehrt). Der mit der Ethenadsorption vergleichbare Fall ist in Abbildung 6.2 (a) dargestellt. Es handelt sich dabei um eine  $[2_s + 2_s]$  Cycloaddition von Butadien, wobei zwei der vier  $\pi$ -Elektronen des Butadiens und die beiden Elektronen der “dangling bonds” eines Oberflächendimers an der Reaktion beteiligt sind<sup>b</sup>. Wie man in Abbildung 6.2 (a) sieht, befinden sich die Bindungen, die sich öffnen und auch die die sich neu bilden auf “derselben Seite” bzw. sind einander “zugewandt”. Anschaulich ausgedrückt zeigen die “Unterseiten der Orbitalkeulen” in Abbildung 6.2 (a) zu den “dangling bond” Orbitalen des Dimers. Eine derartige Addition heißt daher suprafacial und wird durch den Index s gekennzeichnet [181]. Liegen dagegen die reagierenden Bindungen auf entgegengesetzten Seiten (nicht in Abbildung 6.2 dargestellt), dann spricht man von antarafacialer Addition. Dazwischen gibt es auch noch Mischformen<sup>c</sup>.

<sup>b</sup>Aufgrund der Wechselwirkung der beiden “dangling bonds” untereinander (siehe Kapitel 3) werden beide “dangling bonds” näherungsweise als schwache  $\pi$ -Bindung angesehen [180].

<sup>c</sup>Bei einer teilweisen oder kompletten antarafacialen Reaktion müßten also in Abbildung 6.2 (a) die “dangling bonds” des Dimers mit den “Oberseiten der Orbitalkeulen” des Butadiens reagieren. Dies scheint unwahrscheinlich.

## Butadien: Cycloaddition on a surface dimer



**Abbildung 6.2:** Cycloaddition von Butadien auf Si(100) oder Ge(100). Links (a) ist eine  $[2_s + 2_s]$  Addition und rechts (b) eine  $[4_s + 2_s]$  Addition (= Diels-Alder-Addition) dargestellt. Die an der Reaktion beteiligten Orbitale sind schematisch gezeichnet. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Allgemeine Bedingungen, wann eine bestimmte Additionsreaktion möglich ist, sind durch die

lich, ist aber möglich, wenn man sich eine Annäherung des Butadienmoleküls an den Dimer so vorstellt, daß die C=C Achse der beiden reagierenden Kohlenstoffatome senkrecht zu der Dimerachse ausgerichtet ist und das Molekül flach liegt. In so einem Fall ist eine Annäherung und Überlapp der reagierenden Orbitale leicht möglich, so daß dann eine  $[2_s + 2_a]$  Reaktion vorliegen würde.

Woodward-Hoffmann Regeln [181] gegeben, die die “Erhaltung der Orbitalsymmetrie” bei einer Reaktion zu Grunde legen. Eine Reaktion ist symmetrie-erlaubt, wenn die Symmetrie reagierender Molekülorbitale zweier Reaktanden eine bindende Wechselwirkung erlaubt, so daß das neue Molekülorbital im Produkt dieselben Symmetrieelemente<sup>d</sup> aufweist. Alle Molekülorbitale besitzen notwendigerweise dieselbe Symmetrie wie das Molekül selbst und sind bezüglich dessen Symmetrieelementen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. Bei Molekülorbitalen, die diesen Grundsätzen genügen, reicht es aus den “reagierenden Teil” zu betrachten. Dies läßt sich in Abbildung 6.2 (a) am Beispiel der  $[2_s + 2_s]$  Addition verdeutlichen. Formal gesehen handelt es sich hierbei um eine ähnliche Reaktion wie die zweier Ethylenmoleküle zu Cyclobutan. Dabei entspricht ein Ethylenmolekül dem Dimer der Oberfläche und das zweite der Vinylgruppe des Butadiens. Betrachtet man die Spiegelebene senkrecht zum Dimer (gestrichelte Linie), so sind die reagierenden Orbitalkeulen des Dimers symmetrisch und die der Vinylgruppe antisymmetrisch bezüglich dieser Spiegelebene oder umgekehrt. Dies hat zur Folge, daß es zwischen einem “dangling bond” und einem Kohlenstoffatom im Butadienmolekül eine bindende Wechselwirkung gibt, während beim zweiten Kohlenstoffatom eine antibindende Wechselwirkung auftritt. Daher wird die  $[2_s + 2_s]$  Addition als symmetrie-verboden bezeichnet. Es ist hierbei zu beachten, daß es sich bei der  $[2_s + 2_s]$ , wie auch bei der  $[4_s + 2_s]$  um eine konzertierte Reaktion handelt, d.h. daß Aufbrechen der  $\pi$ -Bindungen und Neubildung der Adsorbat-Substrat Bindungen simultan erfolgen [179]. Dieses Verhalten wird auch als symmetrischer Reaktionspfad bezeichnet [180]. Es existieren jedoch auch asymmetrische Reaktionspfade, bei denen die Bindungsbildung sequentiell erfolgt oder auch radikalische oder ionische Zwischenzustände bei einer Reaktion auftreten [180]. In beiden Fällen kann man ein Endprodukt erhalten, das dem einer konzertierten  $[2_s + 2_s]$  Addition gleicht. Konkret heißt dies, daß die Aussage eine Reaktion sei symmetrie-verboden bedeutet, daß der *symmetrische Reaktionspfad* zur Erlangung des Endprodukts nicht möglich ist. Weil die Bildung radikalischer oder ionischer Zwischenzustände häufig mit einer großen Energiebarriere verbunden ist [181], kann die Ausbeute bei solchen Reaktionen gering sein, so daß ein Symmetrieverbot für eine Reaktion eine gravierende Einschränkung darstellen kann [181].

Im Falle der  $[4_s + 2_s]$  Addition, die auch als Diels-Alder Addition bezeichnet wird (siehe Abbildung 6.2 (b)), treten beim Butadienmolekül beide  $\pi$ -Bindungen (vier Elektronen) in Wechselwirkung mit dem Dimer (zwei Elektronen). Da die reagierenden Orbitale des Butadiens und des Dimers entweder *beide* symmetrisch oder *beide* antisymmetrisch bezüglich der Spiegelebene sind, ist es möglich bei *beiden* “dangling bonds” eine bindende Wechselwirkung mit dem Molekül zu erreichen. Eine solche Diels-Alder Reaktion ist daher symmetrie-erlaubt. Aus Abbildung 6.2 wird ferner ersichtlich, daß ein Reaktionsendprodukt, das einer  $[2_s + 2_s]$  Addition entspricht, für Butadien in der trans- und in der cis-Konformation möglich ist, während die Diels-Alder  $[4_s + 2_s]$  Addition die cis-Konformation benötigt oder erzwingt.

Die vorangegangene Erläuterung der möglichen Cycloadditionen bei konjugierten Dienen macht deutlich, daß für die Butadienadsorption auf Si(100) und Ge(100) prinzipiell zwei Adsorptionsspezies zu erwarten sind. Der Einfachheit halber werden im Folgenden die Indizes s und a

<sup>d</sup>Die bei der Analyse berücksichtigten Symmetrieelemente müssen Bindungen “halbieren”, die bei der Reaktion entstehen oder verschwinden.

weggelassen und resultierende Adsorptionskomplexe mit [2+2] oder [4+2] (= Diels-Alder) Addition klassifiziert.

### 6.1.2 Ergebnisse aus der Literatur für Butadien auf Si(100)

Während für  $C_4H_6/Ge(100)$  bisher überhaupt keine Untersuchungen durchgeführt worden sind, gibt es für  $C_4H_6/Si(100)$  zwei experimentelle [182, 183] und eine theoretische Arbeit [180].

In der ersten Arbeit [182] wurde das System  $C_4H_6/Si(100)$  mittels Infrarotspektroskopie und thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht, wobei Butadien bei Raumtemperatur zu einem Drittel der Sättigungsbedeckung<sup>e</sup> adsorbiert wurde. Durch eine Thermodesorptionsmessung konnte die nahezu vollständige Dissoziation von  $C_4H_6/Si(100)$  festgestellt werden. Etwas molekulare Desorption von Butadien wurde bei 685 K beobachtet.

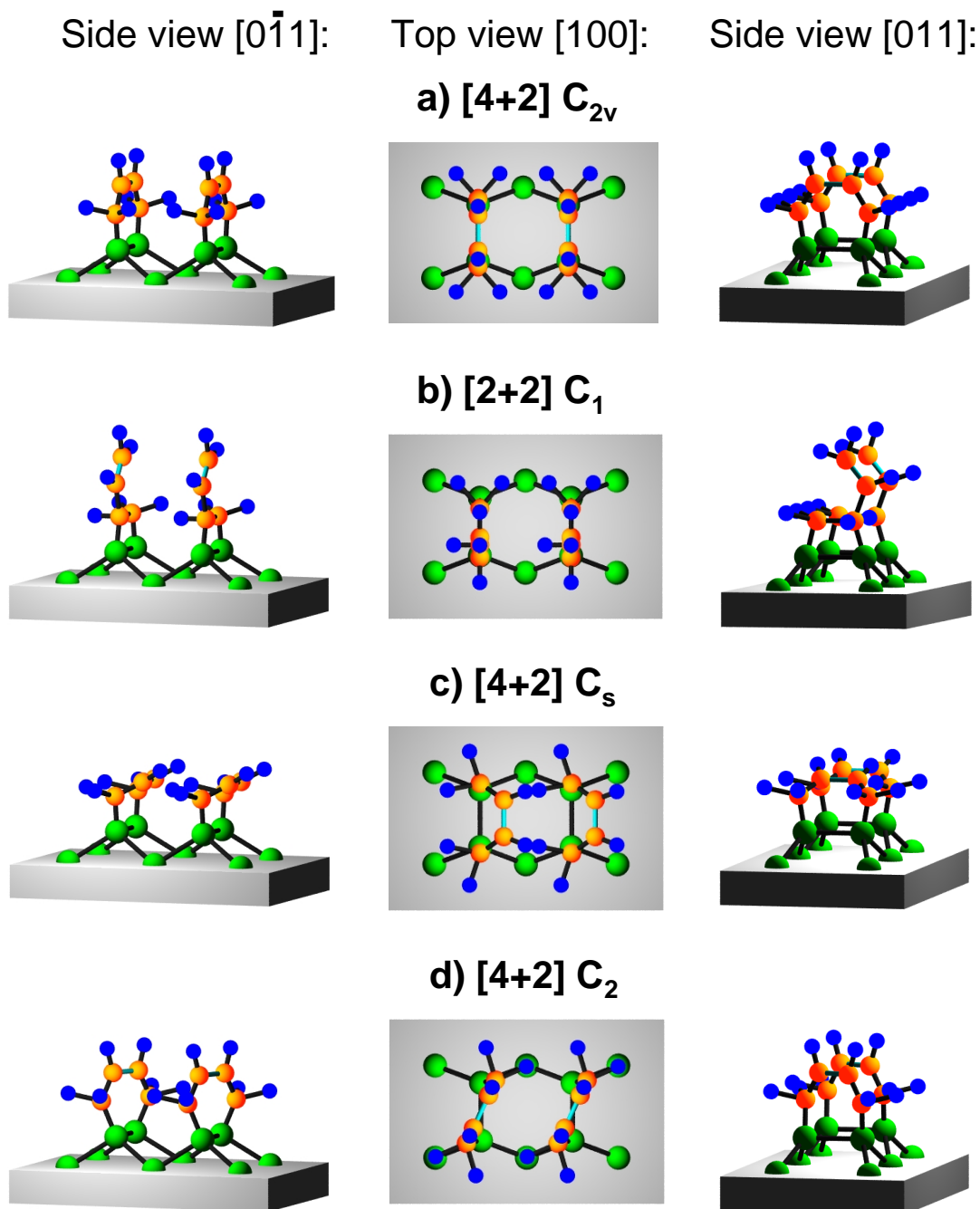
Die Infrarotmessungen an Butadien wurden in Ref. [182] bei sehr niedrigen Bedeckungen ausgeführt, da im Vergleich zu den 1000 L ( $\approx 0.3$  ML) bei den TDS-Messungen lediglich 1 L bei Raumtemperatur dosiert wurde. Da kein charakteristischer Absorptionspeak der  $C=CH_2$  Vinyl-Gruppe detektiert werden konnte, sondern vielmehr charakteristische Frequenzen beobachtet wurden, die einem Diels-Alder-Addukt entsprechen, wurde geschlossen, daß das Butadien in einer [4+2] Addition bei Raumtemperatur chemisorbiert wird. Für höhere Bedeckungen können jedoch auch andere Adsorptionsmodelle vorliegen, als das in Ref. [182] vorgeschlagene. In Ref. [183] wurde mittels Infrarotspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie (STM) die Adsorption von 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien auf Si(100) untersucht, die von dieser Gruppe als repräsentativ für die Adsorption von 1,3-Dienen angesehen wird. Aus den Messungen wurde gefolgert, daß die [4+2] Addition gegenüber der [2+2] Addition bevorzugt ist, die [2+2] Addition aber dennoch zu etwa 20% auftritt. Das Heizen einer Butadienschicht führt nicht zu einer Konversion eines [2+2] Addukts zu einem [4+2] Addukt, sondern lediglich zur Dissoziation des Butadiens. Für höhere Bedeckungen konnten in den STM-Bildern keine geordneten Strukturen beobachtet werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser beiden Arbeiten [182, 183] wurden in einer theoretischen Studie [180] die optimierten [4+2] und [2+2] Cycloadditionsprodukte für Butadien mittels der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Hierbei wurde als Modell der Oberfläche ein Siliziumcluster verwendet, so daß Wechselwirkungen zwischen benachbarten Dimeren nicht berücksichtigt werden. Es ergab sich, daß die [4+2] Produkte um ca. 1.11 eV stabiler sind als die [2+2] Produkte, was die bevorzugte [4+2] Addition verständlich macht<sup>f</sup>. Der Energieunterschied wurde auf die größere Spannung im Viererring (Si-C-C-Si) bei der [2+2] Addition verglichen mit dem Sechsering (Si-C-C-C-C-Si) bei der [4+2] Addition zurückgeführt. Die beiden optimierten Adsorptionskomplexe sind zur Veranschaulichung zusammen mit anderen möglichen in Abbildung 6.3 dargestellt. Für das [2+2] Produkt wurde eine optimierte Struktur mit planarem offenen Kohlenstoffring berechnet, wie sie in Abbildung 6.3 (b) dargestellt ist. Dieser Adsorptionskomplex besitzt  $C_1$  Adsorptionssymmetrie. Das [4+2] Produkt besitzt laut Ref. [180]

<sup>e</sup>Die erzielte Bedeckung in Ref. [182] kann durch den Vergleich der Wasserstoffdesorptionssignale des dissoziierten Butadiens und der Monohydridschicht auf Si(100) abgeschätzt werden (Details siehe Abschnitt 6.2).

<sup>f</sup>Darüberhinaus wurde gezeigt, daß Substitute wie z.B. die Methylgruppen in 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien einen Einfluß auf die relative Energie der beiden Cycloadditionsprodukte haben.

## Butadiene adsorption models



**Abbildung 6.3:** Adsorptionsmodelle von Butadien auf Si(100) bzw. Ge(100). (a)  $[4+2]$  Addition mit resultierender planarer Ringstruktur und  $C_{2v}$  Symmetrie. (b)  $[2+2]$  Addition mit planarem offenem Ring und  $C_1$  Symmetrie. (c)  $[4+2]$  Addition mit "geknickter" Ringstruktur und  $C_s$  Symmetrie. (d)  $[4+2]$  Addition mit gedrehtem Adsorbatmolekül und  $C_2$  Symmetrie.

die günstigste Konfiguration im Falle eines "geknickten" Si-C-C-C-C-Si Sechserings, wie in Abbildung 6.3 (c) dargestellt, was in einer  $C_s$  Adsorptionssymmetrie resultiert. Ein weiteres mögliches  $[4+2]$  Produkt mit  $C_{2v}$  Symmetrie ist in Abbildung 6.3 (a) gezeigt, das im Gegensatz zum Modell in Abbildung 6.3 (c) einen planaren Si-C-C-C-C-Si Sechsering besitzt. Eine wei-



tere, symmetrie-reduzierte Variante ist in Abbildung 6.3 (d) gezeigt, wobei hier das adsorbierte Butadienmolekül gegenüber der Dimerachse rotiert ist, so daß  $C_2$  Symmetrie vorliegt. Für alle Modelle in Abbildung 6.3 adsorbiert Butadien auf *einem* Dimer der Oberfläche. Prinzipiell sind aber auch “bridging”-Modelle denkbar (hier nicht gezeigt), bei denen Butadien auf zwei benachbarten Dimeren einer Dimerreihe adsorbiert ist, so daß das Molekül im Vergleich zu den Modellen in Abbildung 6.3 um  $90^\circ$  rotiert ist (vergleiche z.B. Acetylenadsorptionsmodelle in Kapitel 5).

Um einen besseren Vergleich mit den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in den Referenzen [182, 183] zu ermöglichen, wurden in der theoretischen Arbeit [180] auch die Vibrationsfrequenzen für die unterschiedlichen Moden der [4+2] und [2+2] Addukte berechnet. Der Vergleich bestätigte, daß die [4+2] Addition der dominierende Adsorptionsprozeß für Butadien auf Si(100) darstellt.

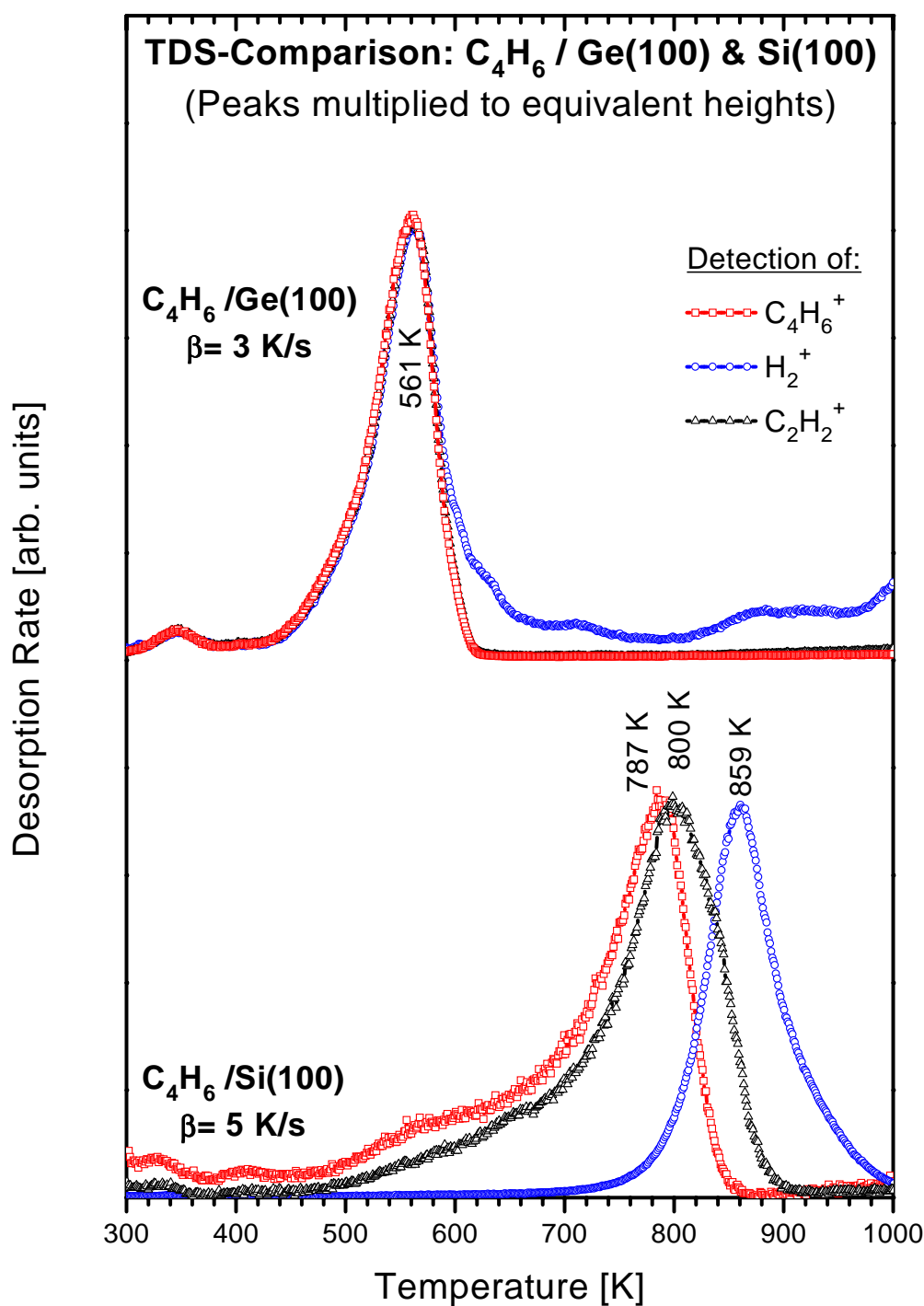
Eine parallel zur vorliegenden Arbeit durchgeführte HREELS-Studie [164] zeigte, daß Butadien im Kondensat ebenfalls wie in der Gasphase in der trans-Konformation vorliegt. Bei einer verdünnten Butadienschicht (0.4 ML) auf Si(100) hingegen findet man ausschließlich die cis-Konformation in Form eines [4+2] Addukts. Die gesättigte Butadienmonolage zeigt zusätzliche Verlustpeaks, was als Koexistenz einer [4+2] und [2+2] Spezies interpretiert wird. Desweiteren zeigte die Variation der Adsorptionstemperatur (86 K/300 K), daß die relative Verteilung beider Spezies davon unabhängig ist. Beim Heizen der verdünnten Schicht wurden deutliche Änderungen in den Spektren zwischen 300 und 650 K beobachtet. Ab 550 K sind die Verluste der Si-H Streckschwingungen zu sehen, die die Dissoziation des Moleküls signalisieren. Diese Verluste sind bei der gesättigten Butadienmonolage erst ab 700 K zu beobachten, woraus geschlossen wird, daß die Dissoziationsfähigkeit von der Anzahl der freien Plätze auf der Oberfläche abhängt [164].

Vergleichend mit den oben vorgestellten Ergebnissen werden im Folgenden die Ergebnisse der Adsorption und Desorption von  $C_4H_6$  auf Si(100) und Ge(100) basierend auf TDS- und ARUPS-Untersuchungen vorgestellt. Die winkelintegrierten Photoemissionsdaten werden zusätzlich theoretischen Rechnungen von Doren und Foraker [184] gegenübergestellt.

## 6.2 Thermische Desorptionsspektroskopie von Butadien

### 6.2.1 Vergleich von Butadien auf Si(100) und Ge(100)

In Abbildung 6.4 ist ein Vergleich der Desorption von 1 ML Butadien auf Ge(100) und Si(100) ( $T_{ad}=90$  K) dargestellt. Es wurden verschiedene Ionen für molekular desorbierendes Butadien ( $C_4H_6^+$ : Quadrate), wie auch für Dissoziationsprodukte ( $C_2H_2^+$ : Dreiecke und  $H_2^+$ : Kreise) nachgewiesen. Die Spektren von Butadien auf dem Ge-Substrat wurden bei einer Heizrate von 3 K/s aufgenommen, während die Heizrate bei der Desorption von Silizium 5 K/s betrug. Alle Spektren in Abbildung 6.4 wurden auf etwa dieselben Peakhöhen multipliziert, um die Temperaturbereiche einzelner desorbierender Komponenten deutlicher sichtbar zu machen (siehe unten). Beim Vergleich der Desorptionstemperaturen auf beiden Substraten fällt auf, daß Butadien auf Ge(100) bei rund 200 K niedrigerer Temperatur desorbiert und somit schwächer



**Abbildung 6.4:** Vergleich der Desorption von 1 ML Butadien adsorbiert bei 90 K auf Ge(100) (Heizrata 3 K/s) und Si(100) (Heizrata 5 K/s). Nachgewiesene Ionen:  $C_4H_6^+$ : Quadrate,  $C_2H_2^+$ : Dreiecke,  $H_2^+$ : Kreise. Die Desorptionspeaks wurden auf gleiche Höhen multipliziert.

gebunden ist als auf Si(100). Für die Desorption aus der Monolage ist auf Ge(100) für *al-*

le detektierten Komponenten im Wesentlichen ein Peak bei 561 K zu sehen<sup>g</sup>. Dieser Peak wird der Desorption von den Terrassen des Kristalls zugeschrieben. Sollten verschiedene Adsorptionskomplexe auf der Oberfläche existieren, dann sind sie energetisch bei der Desorption nicht voneinander zu unterscheiden, oder konvertieren auf Ge(100) zu einem einzigen, bevor sie desorbieren. Die Äquivalenz der Spektren der drei detektierten Komponenten  $C_4H_6$ ,  $C_2H_2$  und  $H_2$  weist auf eine dominierende molekulare Desorption von  $C_4H_6/Ge(100)$  hin. Lediglich das  $H_2$ -Spektrum zeigt zusätzliche Intensität oberhalb des Desorptionspeaks. Dies entspricht offensichtlich nicht dem "Cracking Pattern" des Massenspektrometers und deutet eine geringfügige Dissoziation von  $C_4H_6/Ge(100)$  an. Die detektierte Wasserstoffdesorption im Bereich von 700 K bis 1000 K stammt vermutlich vom Probenhalter. Der kleine Desorptionspeak (weniger als 5% des Hauptpeaks) bei etwa 345 K tritt reproduzierbar für größere Bedeckungen auf und ist einer Minoritätsspezies zuzuordnen. Basierend auf der Intensität im Vergleich zum Hauptpeak kann das Desorptionssignal bei 345 K keine Butadiendesorption von den Doppelstufen der Probe widerspiegeln.

Bei der Desorption der Butadienmonolage von Si(100) (unterer Teil von Abbildung 6.4) sind die Desorptionspeaks der drei detektierten Komponenten in der Temperatur gegeneinander verschoben. Der Desorptionspeak des molekularen Butadiens hat sein Maximum bei 787 K, das detektierte  $C_2H_2$  Fragment bei 800 K und Wasserstoffdesorption wird mit einem Maximum bei 859 K beobachtet. Da immer Teilbereiche der drei Spektren nicht überlappen, wird deutlich, daß Butadien auf Si(100) dissoziiert. Die Desorption des molekularen Butadiens erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich von 500-860 K. Oberhalb von 800 K bis etwa 900 K desorbiert dann zusätzlich Acetylen<sup>h</sup>, das durch Dissoziation entstanden ist. Desweiteren tritt als Hauptdissoziationsprodukt Wasserstoff auf, der zwischen 720 und 1000 K desorbiert. Ob der Wasserstoff durch primäre Dissoziation des Butadiens oder durch sekundäre Dissoziation aus zuvor dissoziiertem Acetylen entsteht, läßt sich nicht entscheiden.

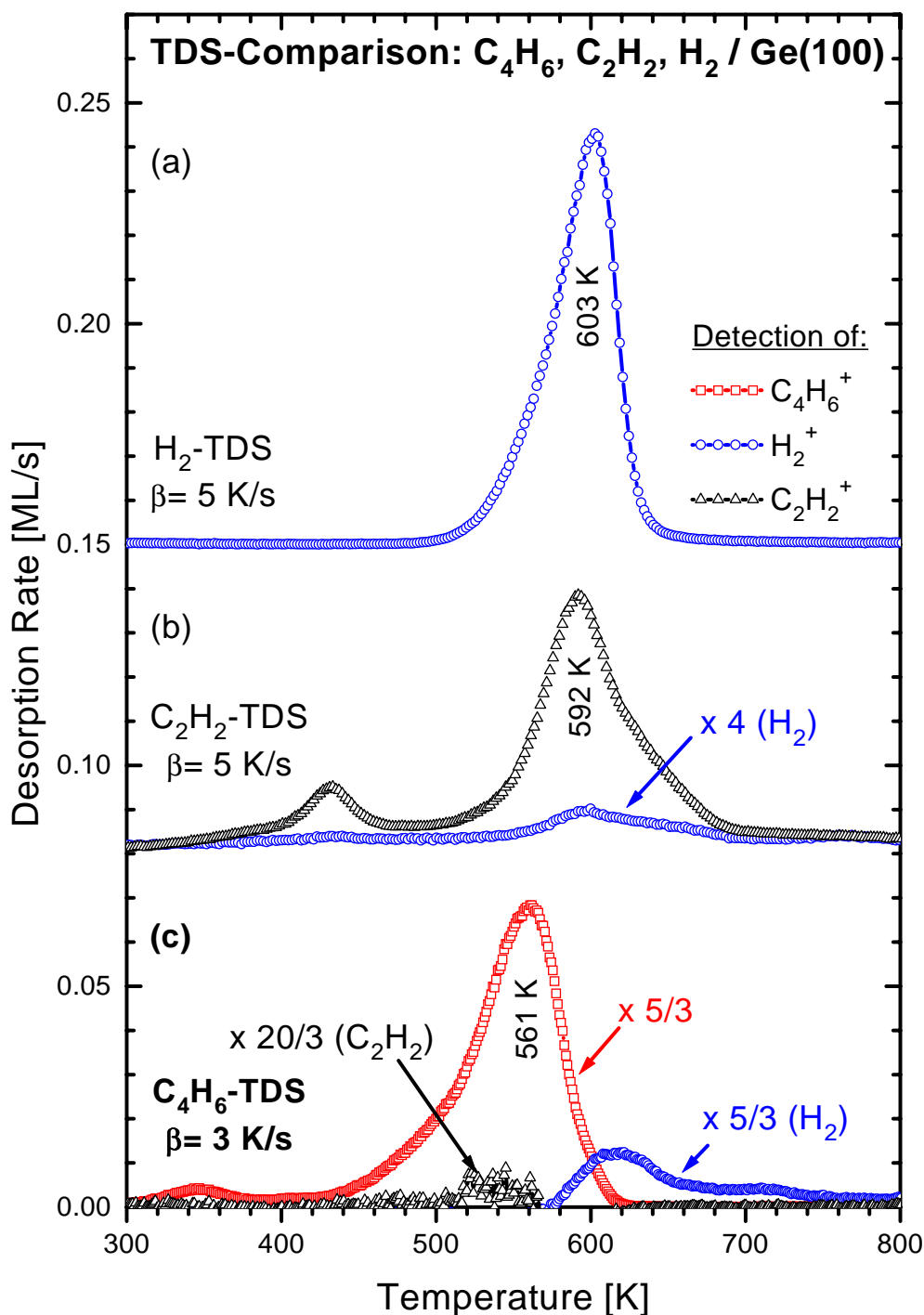
Da bei der Dissoziation von Butadien Acetylen und Wasserstoff als Dissoziationsprodukte auftreten, wurden zusätzlich zu den TD-Spektren der Butadienmonolage TD-Spektren der gesättigten Acetylenmonolage und der Monohydridschicht auf Si(100) und Ge(100) aufgenommen. Durch Vergleich der TDS-Intensitäten der Dissoziationsprodukte mit den entsprechenden der jeweiligen Monolagen ist eine Eichung der beim Butadien desorbierenden Mengen einzelner Fragmente möglich.

Für Ge(100) sind in Abbildung 6.5 TD-Spektren der gesättigten Monohydrid-, Acetylen- und Butadienschicht dargestellt, wobei die Desorptionsraten in Einheiten von Monolagen pro Sekunde (ML/s) normiert sind. Die Monohydridschicht auf Ge(100) wurde durch Adsorption von atomarem Wasserstoff bei einer Temperatur von 480 K präpariert. Das zugehörige TD-Spektrum, das bei einer Heizrate von 5 K/s aufgenommen wurde, ist in Abbildung 6.5 (a) dargestellt. Acetylen wurde bei 90 K adsorbiert und die TD-Spektren (Heizrate: 5 K/s) von molekular desorbierendem Acetylen (Dreiecke) und dissoziiertem Wasserstoff (Kreise) sind in

<sup>g</sup>Die Multilagen desorbieren bei 113 K und die Bilage, die im Fall von  $C_4H_6/Ge(100)$  von der Multilage unterschieden werden kann, desorbiert bei 119 K.

<sup>h</sup>Größere mögliche Dissoziationsfragmente ( $C_3H_3^+$ ,  $C_3H_4^+$ ) zeigen Desorptionspeaks, die in ihrer Form und Peaktemperatur mit dem Signal von  $C_4H_6^+$  identisch sind, so daß es sich hierbei lediglich um "Cracking" im Massenspektrometer und nicht um echte Dissoziationsprodukte handelt.

Abbildung 6.5 (b) zu sehen. Abbildung 6.5 (c) zeigt die Desorptionsspektren der Butadienmonolage inklusive der Dissoziationsfragmente. Bei den Spektren der Dissoziationsfragmente



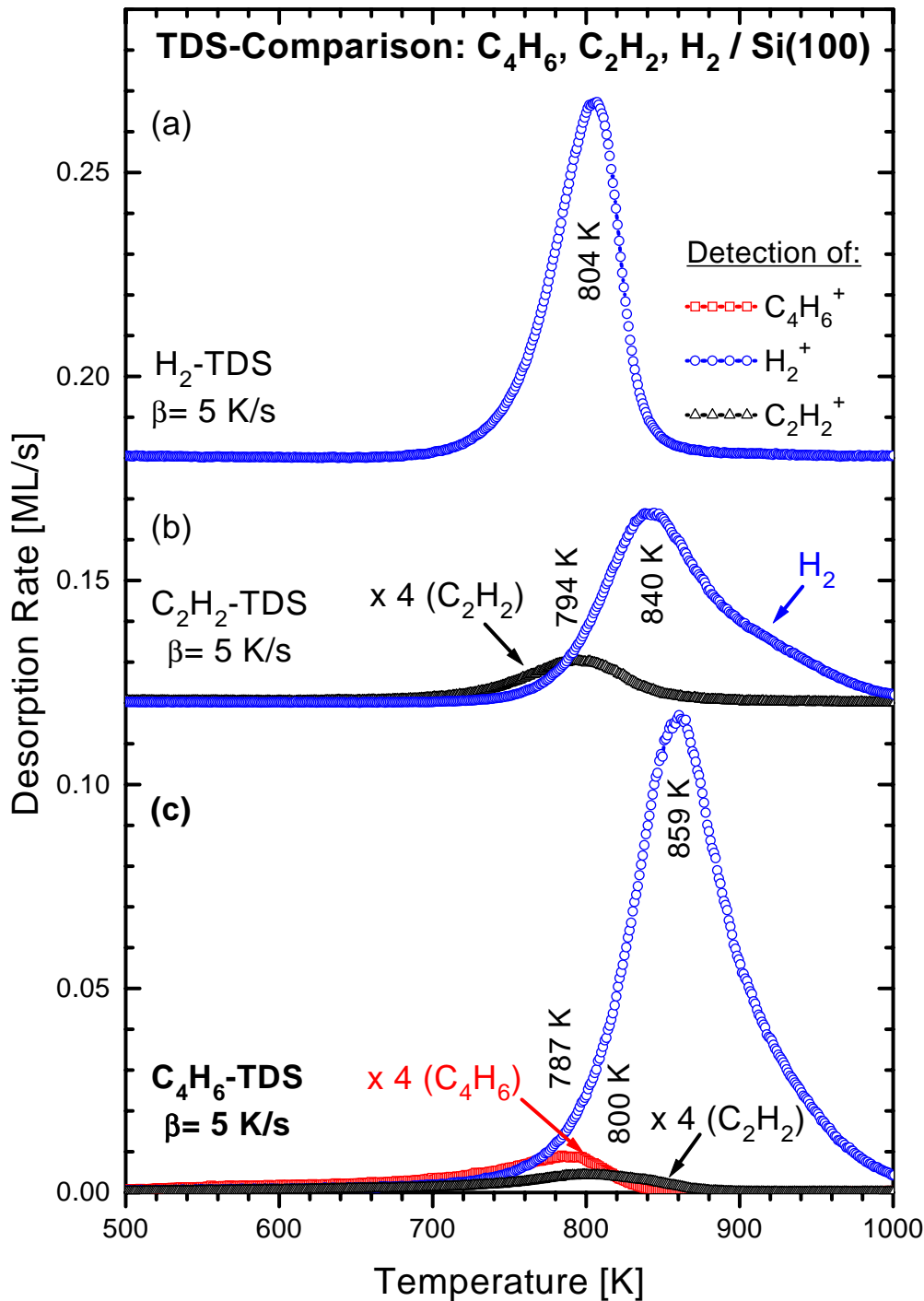
**Abbildung 6.5:** Vergleich von TD-Spektren der gesättigten Monohydrid- (a), Acetylen- (b) und Butadienschicht (c) auf Ge(100), wobei Wasserstoff (Kreise), Acetylen (Dreiecke) und Butadien (Quadrat) detektiert wurde.

( $C_2H_2$  und  $H_2$ ) wurden zusätzlich die Intensitäten herausgerechnet, die von der Dissoziation von molekular desorbiertem Butadien durch die Ionisationsquelle des Massenspektrometers (=“Cracking”) herrühren, so daß das dargestellte Signal proportional zu der Menge ist, die tatsächlich durch das Heizen der Butadienschicht entsteht. Die Spektren, die zur Butadienmonolage gehören, können zudem nicht ohne weiteres mit den anderen Spektren in Abbildung 6.5 verglichen werden, da hier sowohl ein anderer Abstand der Probe zum Quadrupol vorlag und die Elektronik des Quadrupols anders eingestellt war, so daß auch die absoluten Intensitäten neu kalibriert werden müssen. Durch Gaseinlaß in die Vakuumkammer und Analyse des “Cracking Patterns” (= Fragmentierungsmuster des Massenspektrometers) ist so eine Eichung mit einem Fehler von etwa 20% möglich. Im Fehlerbereich dieser groben Abschätzung tritt Acetylen als Dissoziationsprodukt bei der Butadiendesorption von Ge(100) nicht auf. Aus dem geringen Wasserstoffdesorptionssignal ergibt sich eine Obergrenze für die vollständige Dissoziation von maximal 15%.

Analog zu Abbildung 6.5 sind in Abbildung 6.6 Desorptionsspektren (Heizrate 5 K/s) einer gesättigten Monohydrid- (a), Acetylen- (b) und Butadienschicht (c) auf Si(100) dargestellt (detektierte Ionen:  $H_2^+$ : Kreise,  $C_2H_2^+$ : Dreiecke,  $C_4H_6^+$ : Quadrate). Die Monohydridschicht auf Si(100) wurde durch Adsorption von atomarem Wasserstoff bei einer Temperatur von 640 K hergestellt, während Acetylen und Butadien bei tiefen Temperaturen (ca. 90 K) adsorbiert wurden. Da alle Messungen unter identischen experimentellen Bedingungen durchgeführt worden sind, kann das Wasserstoffdesorptionssignal der Monohydridschicht auf Si(100) direkt zum Eichen der detektierten Mengen verwendet werden. Der Wasserstoffdesorptionsspeak der Monohydridschicht hat sein Maximum auf Si(100) bei 804 K und liegt damit etwa bei einer 200 K höheren Temperatur als auf Ge(100). Wie bereits in Kapitel 5 besprochen, desorbieren nur 5% einer  $C_2H_2$  Monolage molekular. Der Rest dissoziiert vollständig, was sich im Verhältnis der Peakflächen in Abbildung 6.6 (b) widerspiegelt. Für die Butadienmonolage findet man eine ausgeprägte Wasserstoffdesorption mit einem Maximum bei 859 K. Ein schwaches Signal molekularer Desorption ist um 787 K sichtbar und das Dissoziationsfragment Acetylen desorbiert in geringem Maße bei etwa 800 K. Um die desorbierenden Mengen absolut zu eichen, müssen die absolute Sättigungsbedeckung von Butadien auf Si(100) und das Dissoziationsverhältnis der einzelnen Fragmente berücksichtigt werden. Das Monohydrid besitzt eine absolute Sättigungsbedeckung von zwei Atomen pro Einheitszelle [185]. Berücksichtigt man den Wasserstoffgehalt im Butadienmolekül und bildet dann das Verhältnis der Fläche der Wasserstoffdesorptionsspeaks von Butadien und des Monohydrids, dann erhält man einen Wert von 0.72<sup>i</sup>, den man in Relation zur absoluten Sättigungsbedeckung des Butadiens von 0.79 Molekülen pro Einheitszelle setzen kann (siehe Kapitel 8). Hieraus ergibt sich, daß 91% des Butadiens bei der Desorption von Si(100) als Wasserstoff nachgewiesen wird. Die restlichen 9% entfallen auf die Desorption von molekularem Butadien und durch Dissoziation entstandenes Acetylen. Zur Analyse, wie sich die 9% des Butadiens auf molekulare Desorption und Acetylendesorption aufteilen, ist es wiederum notwendig, das “Cracking Pattern” von Butadi-

---

<sup>i</sup>Falls das Butadien komplett dissoziieren und als Wasserstoff desorbieren würde, dann würde man unter der Annahme einer Sättigungsbedeckung von einem Molekül pro Einheitszelle einen Wert von 1 für das Verhältnis der normierten Peakflächen erwarten, wenn man bei der Normierung berücksichtigt, daß in  $C_4H_6$  die dreifache Menge an Wasserstoff im Vergleich zu  $H_2$  enthalten ist.



**Abbildung 6.6:** Vergleich von TD-Spektren der gesättigten Monohydrid- (a), Acetylen- (b) und Butadienschicht (c) auf Si(100), wobei Wasserstoff (Kreise), Acetylen (Dreiecke) und Butadien (Quadrate) detektiert wurde (Heizrate: 5 K/s).

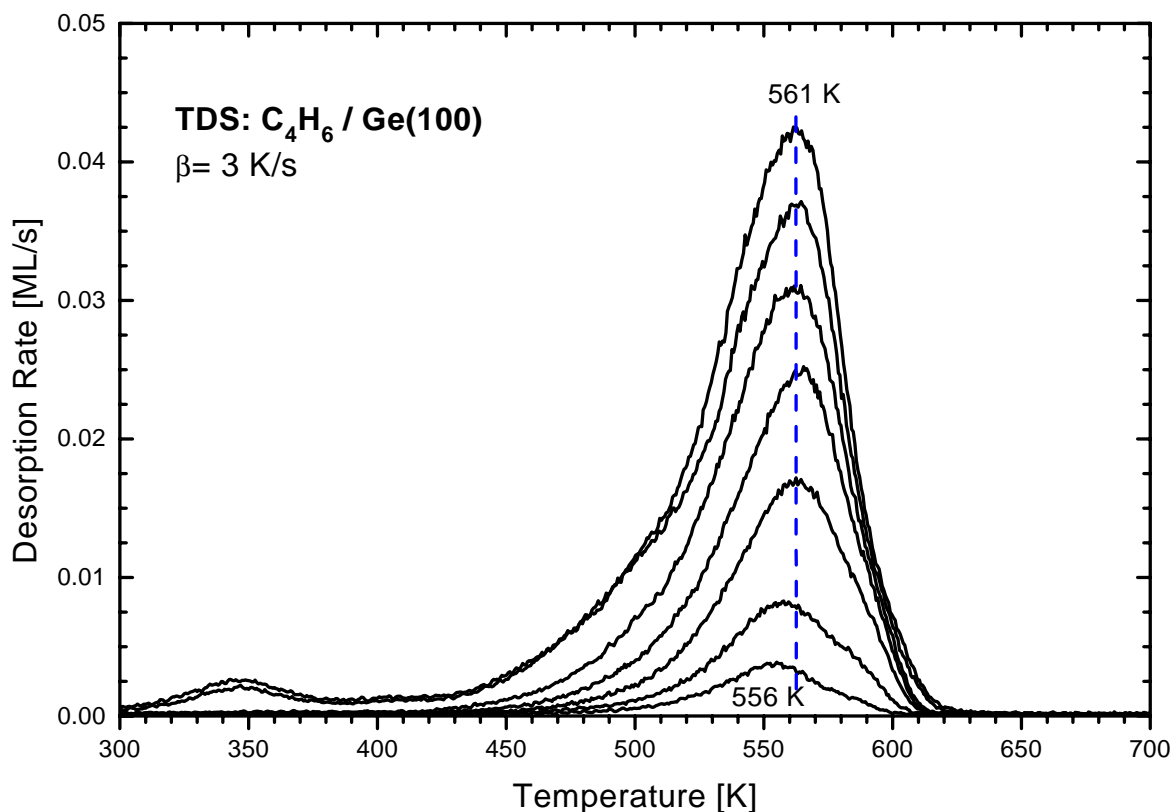
en zu berücksichtigen. Als Resultat ergibt sich, daß etwa 6% des Butadiens in der Monolage molekular desorbieren, während 3% zu Acetylen dissoziieren und als solches desorbieren. Aufgrund der kleinen Desorptionsintensitäten und der Unsicherheiten, die durch die Analyse des

“Cracking Patterns” gegeben sind, ist ein Fehler von mindestens 20% für die Mengeneichung des desorbierenden Butadiens und Acetylens einzukalkulieren.

Das unterschiedliche Dissoziationsverhalten von Butadien auf Ge(100) und Si(100) liegt in der schwächeren Bindung zum Substrat auf Ge(100) begründet. Nach der Adsorption des Butadiens gibt es beim Heizen der Proben zwei mögliche Reaktionspfade, nämlich entweder Desorption des intakten Moleküls, oder Dissoziation und anschließende Desorption von Dissoziationsprodukten. Aufgrund der schwächeren Substratbindung im Fall von  $C_4H_6/Ge(100)$  ist die Desorption, also der Bruch der Bindung zum Substrat, gegenüber der Dissoziation, dem Brechen von Bindungen im Molekül, stark begünstigt (für  $C_4H_6/Si(100)$  umgekehrt). Butadien verhält sich daher in dieser Eigenschaft vergleichbar zu  $C_2H_2/Ge(100)$  und Si(100) (siehe Kapitel 5).

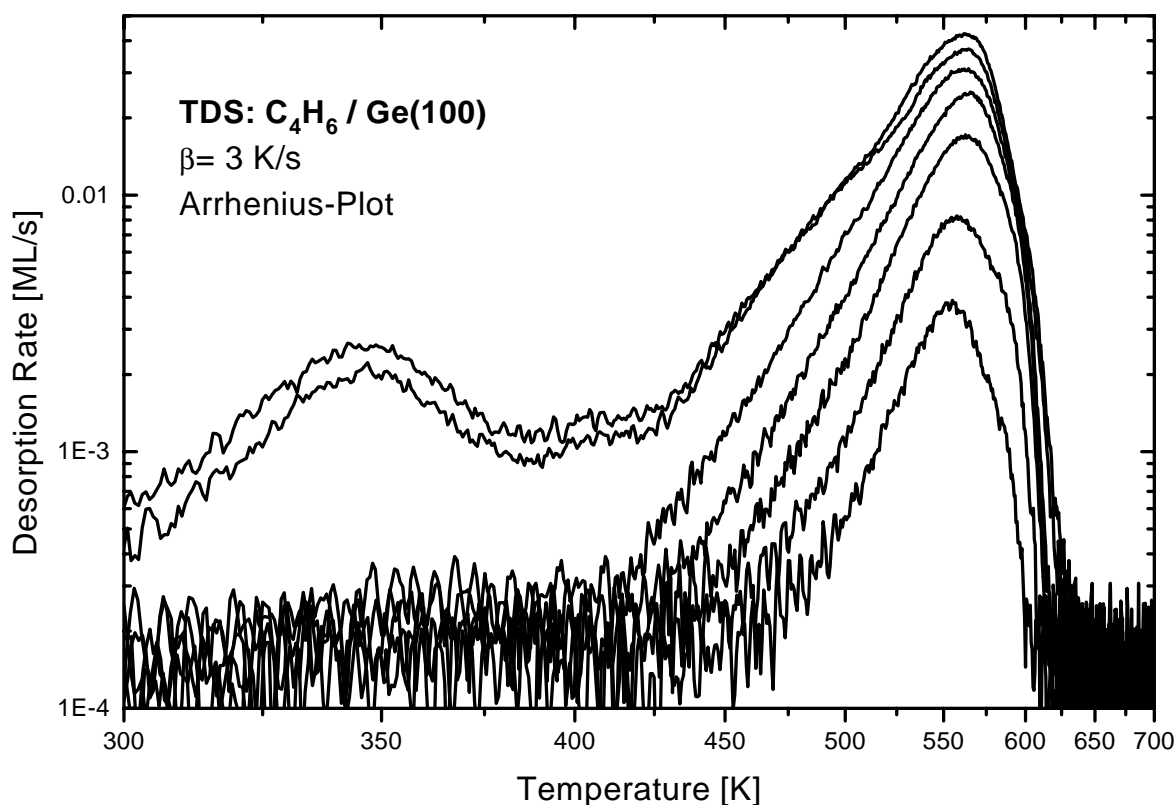
### 6.2.2 Bedeckungsabhängigkeit und Haftfaktor von Butadien auf Ge(100)

In Abbildung 6.7 sind Desorptionsspektren von  $C_4H_6/Ge(100)$  für unterschiedliche Expositionen bei einer Heizrate von 3 K/s dargestellt, wobei die Majorität der molekular desorbierenden Butadienmoleküle detektiert wurde. Butadien wurde bei 90 K adsorbiert. Mit steigender



**Abbildung 6.7:** Desorptionsspektren von  $C_4H_6/Ge(100)$  ( $T_{ad}=90 K$ ) für unterschiedliche Anfangsbedeckungen (0.07, 0.16, 0.35, 0.53, 0.71, 0.92 und 1.00 ML) aufgenommen bei einer Heizrate von 3 K/s. Detektiert wurde molekular desorbierendes Butadien.

Anfangsbedeckung verschiebt sich das Peakmaximum von 556 zu 561 K. Die Anstiegsflanken der einzelnen Desorptionsspektren fallen nicht zusammen und die Asymmetrie der Desorptionsspeaks nimmt mit steigender Bedeckung zu. Für die beiden obersten Spektren (0.92 und 1.00 ML) beobachtet man einen zusätzlichen Desorptionsspeak knapp unterhalb von 350 K, der einer schwach gebundenen Minoritätsspezies zugeordnet wird. Desweiteren ist eine verstärkte Desorptionsintensität bei hohen Bedeckungen im Bereich zwischen 450 und 500 K meßbar, die zu einem Knick in der Anstiegsflanke der beiden obersten Spektren in Abbildung 6.7 führt. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 6.8 die Desorptionsrate logarithmisch gegenüber der reziproken Temperatur<sup>j</sup> aufgetragen (Arrhenius-Darstellung). Für Anfangsbedeckungen



**Abbildung 6.8:** Arrhenius-Darstellung der Desorptionsspektren von  $C_4H_6/Ge(100)$  aus Abbildung 6.7 aufgenommen für unterschiedliche Anfangsbedeckungen (0.07, 0.16, 0.35, 0.53, 0.71, 0.92 und 1.00 ML) und einer Heizrate von 3 K/s.

oberhalb von 0.71 ML ist klar die zusätzliche Desorptionsintensität im Bereich zwischen 300 und etwa 500 K zu sehen. Obwohl dies nur einen kleinen Teil der Gesamtintensität ausmacht, sollen die möglichen Ursachen kurz diskutiert werden. Die Desorptionsintensität in der Flanke des Hauptdesorptionsspeaks bei kleineren Temperaturen könnte auf repulsive laterale Wechselwirkung in einer dichtgepackten Butadienschicht zurückzuführen sein. Bei einer verdünnten Butadienschicht ist diese Desorptionsintensität nicht zu beobachten, was recht gut zu der Mo-

<sup>j</sup>Um den Vergleich mit Abbildung 6.7 zu erleichtern, sind an der Abszisse die regulären Temperaturwerte angetragen.



dellvorstellung paßt, daß laterale Wechselwirkung nur dann auftritt, wenn Adsorbatmoleküle auf benachbarten Plätzen sitzen (Bedeckungen oberhalb von 0.5 Molekülen pro Einheitszelle). Direkter Orbitalüberlapp benachbarter Moleküle (vergleiche mit Ethylen in Kapitel 4) wäre als Ursache für eine repulsive laterale Wechselwirkung einer dichtgepackten Butadienschicht möglich. Aus den ARUPS Daten (siehe Abschnitt 6.3) lassen sich hierfür jedoch keine Hinweise ableiten, wie z.B. die charakteristische Verbreiterung von Emissionspeaks. Insbesondere wäre zudem im Falle einer geordneten Butadienschicht bei lateraler Wechselwirkung die Ausbildung einer Bandstruktur zu erwarten, welche aber weder für  $C_4H_6/Ge(100)-(2\times 1)$  noch für  $C_4H_6/Si(100)-(2\times 1)$  beobachtet wird (siehe unten). Als alternative Erklärung für die beobachtete Desorption im Bereich zwischen 300 und 500 K in Abbildung 6.8 ist daher die Desorption unterschiedlich stark gebundener Butadienmoleküle aus verschiedenen Adsorptionskomplexen, wie sie in einer HREELS-Studie [164] gefunden wurden.

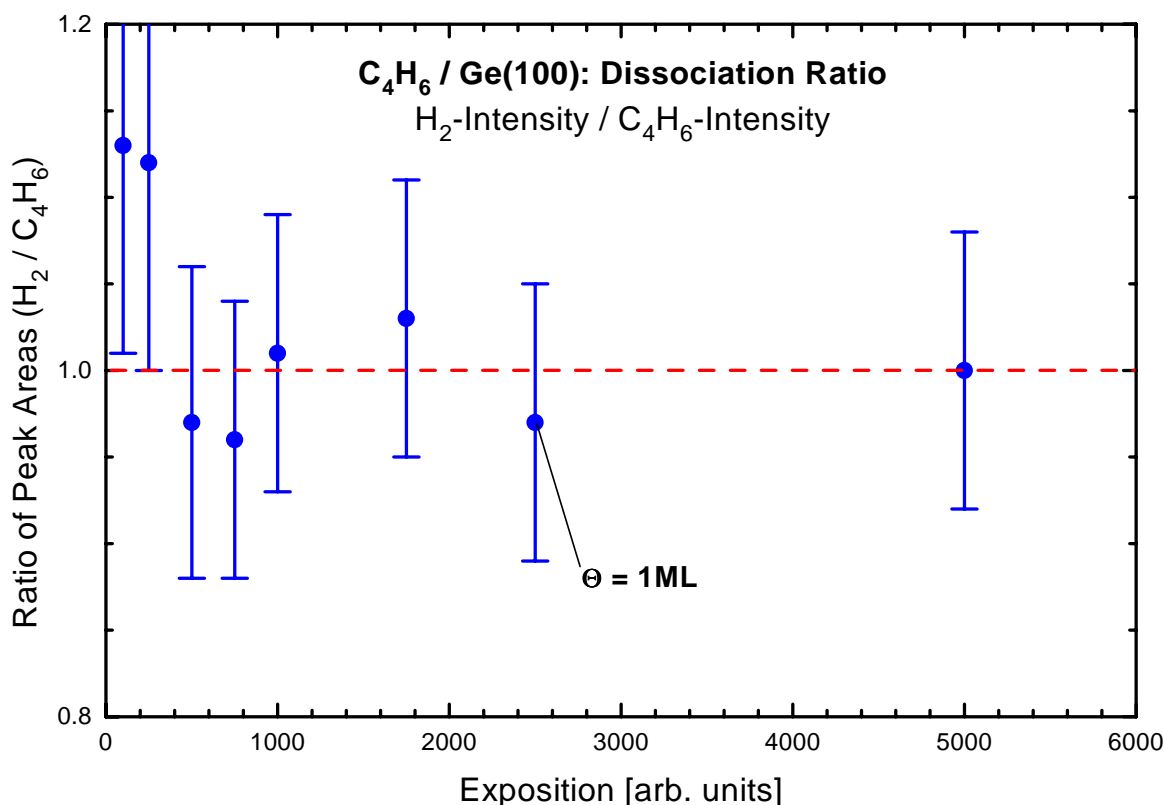
Fittet man das TD-Spektrum für eine Bedeckung von 0.71 ML (drittgrößtes Spektrum in Abbildung 6.8), dann ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 1.04 eV bei einem Vorfaktor von  $10^{8.4}$  1/s unter der Annahme Desorption erster Ordnung (verwendetes TDS-Simulationsprogramm: ASTEK [152]).

Für Si(100) wurde in Ref. [164] gezeigt, daß die Dissoziation mit steigender Anfangsbedeckung geringer wird. Dies wurde dadurch erklärt, daß freie Bindungsplätze für die Dissoziationsprodukte des Butadiens auf der Oberfläche vorhanden sein müssen. Die Bedeckungsabhängigkeit des Dissoziationsverhältnisses von  $C_4H_6/Ge(100)$  ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Peakflächen der Desorptionsspektren für unterschiedliche Butadienbedeckungen wurden für die molekulare Butadiendesorption (Abbildung 6.7), sowie für die jeweils zugehörige Wasserstoffdesorption (hier nicht gezeigt) ermittelt und dann das Verhältnis der Fläche des  $H_2$ -Signals zum  $C_4H_6$ -Signal gebildet<sup>k</sup> Abbildung 6.9 zeigt dieses Verhältnis als Funktion der Exposition<sup>l</sup>. Es ist ersichtlich, daß das Dissoziationsverhältnis im Rahmen des Fehlers für alle Expositionen konstant bleibt und damit auch von der Butadienbedeckung unabhängig ist. Neben der generell geringeren Dissoziation auf Ge(100) im Vergleich zu Si(100) ist also auf Ge(100) auch das Dissoziationsverhältnis im Gegensatz zu  $C_4H_6/Si(100)$  bedeckungsunabhängig, wobei beide Effekte vermutlich gekoppelt sind. Wie oben bereits erläutert, stehen für das adsorbierte Butadien beim Heizen zwei Reaktionspfade zur Verfügung, Dissoziation oder Desorption. Aufgrund der schwächeren Substratbindung im Fall von  $C_4H_6/Ge(100)$  ist die Desorption gegenüber der Dissoziation bevorzugt. Da die absolute Sättigungsbedeckung von  $C_4H_6$  auf Ge(100) vermutlich ähnlich zu Si(100) (0.79 Molekülen pro Einheitszelle (siehe Kapitel 8)) ist, stehen genügend freie Plätze auf der Ge(100) Oberfläche zur Verfügung, um die Dissoziation von maximal 15% des Butadiens zu ermöglichen, wobei durch molekulare Desorption weitere Plätze frei werden. Dies erklärt die Bedeckungsunabhängigkeit des Dissoziationsverhältnisses von  $C_4H_6/Ge(100)$  und macht im Gegenzug plausibel, warum eine solche Abhängigkeit auf Si(100) zu beobachten ist.

Aus den Desorptionsspektren kann unter Berücksichtigung der Dissoziation die Bedeckung als

<sup>k</sup>Für eine Exposition von 5000, die etwa der doppelten Menge entspricht, die für die Sättigung der Monolage notwendig ist, wurde dieses Verhältnis willkürlich auf 1 gesetzt.

<sup>l</sup>Bewußt wurde hier die Exposition als unabhängige Variable gewählt und nicht die Bedeckung, da die Bedeckungswerte bereits eine Interpretation des Dissoziationsverhältnisses beinhalten.



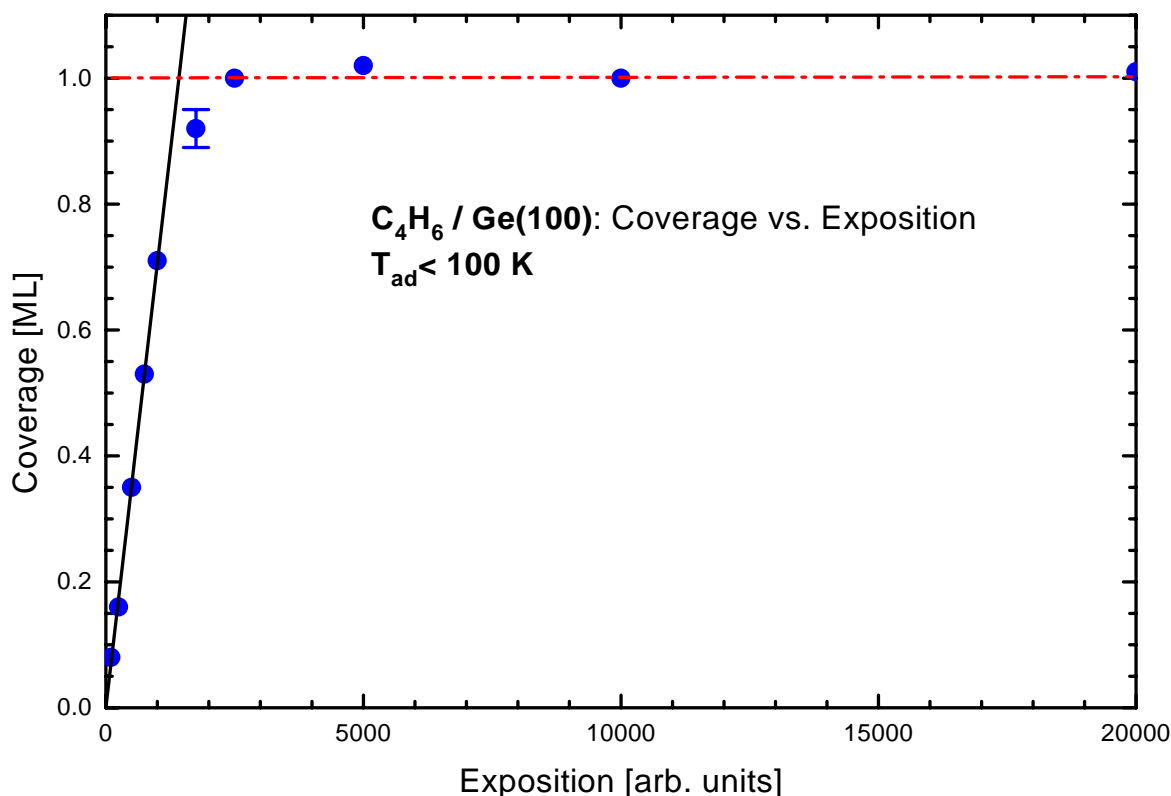
**Abbildung 6.9:**  $H_2 / C_4H_6$  Dissoziationsverhältnis von  $C_4H_6/Ge(100)$  als Funktion der Exposition. Die Fehler der Verhältnisse sind durch Balken gekennzeichnet. Willkürlich wurde das Verhältnis bei einer Exposition von 5000 auf 1 gesetzt. (gestrichelte Linie)

Funktion der Exposition bestimmt werden (Abbildung 6.10). Die Bedeckung steigt bis zu etwa 0.7 ML linear mit der Exposition (durchgezogene Linie), was einem konstanten Haftfaktor entspricht. Danach wird der Haftfaktor kleiner und geht ab einer Exposition von ca. 2500 gegen Null. Die Bedeckungsunabhängigkeit des Haftfaktors im Bereich bis 0.7 ML spricht für die Adsorption über einen Precursor-Zustand, wie sie auch für andere Kohlenwasserstoffe in dieser Arbeit gegeben ist.

## 6.3 Photoemission von Butadien auf Si(100) und Ge(100)

### 6.3.1 Molekülorbitale des Butadiens auf Ge(100) und Si(100)

In Abbildung 6.11 sind winkelintegrierte Photoemissionsspektren der gesättigten Butadienmonolagen auf Ge(100) und Si(100), sowie zum Vergleich Spektren der reinen Oberflächen dargestellt. Alle Spektren wurden bei senkrechtem Lichteinfall und 50 eV Photonenenergie in der "Even" Meßgeometrie ( $E_x D_x$ ) bei 90 K Proben temperatur aufgenommen. Die Energiepositionen von acht Emissionspeaks sind durch Balken gekennzeichnet. Aufgrund der 22 Valenzelek-

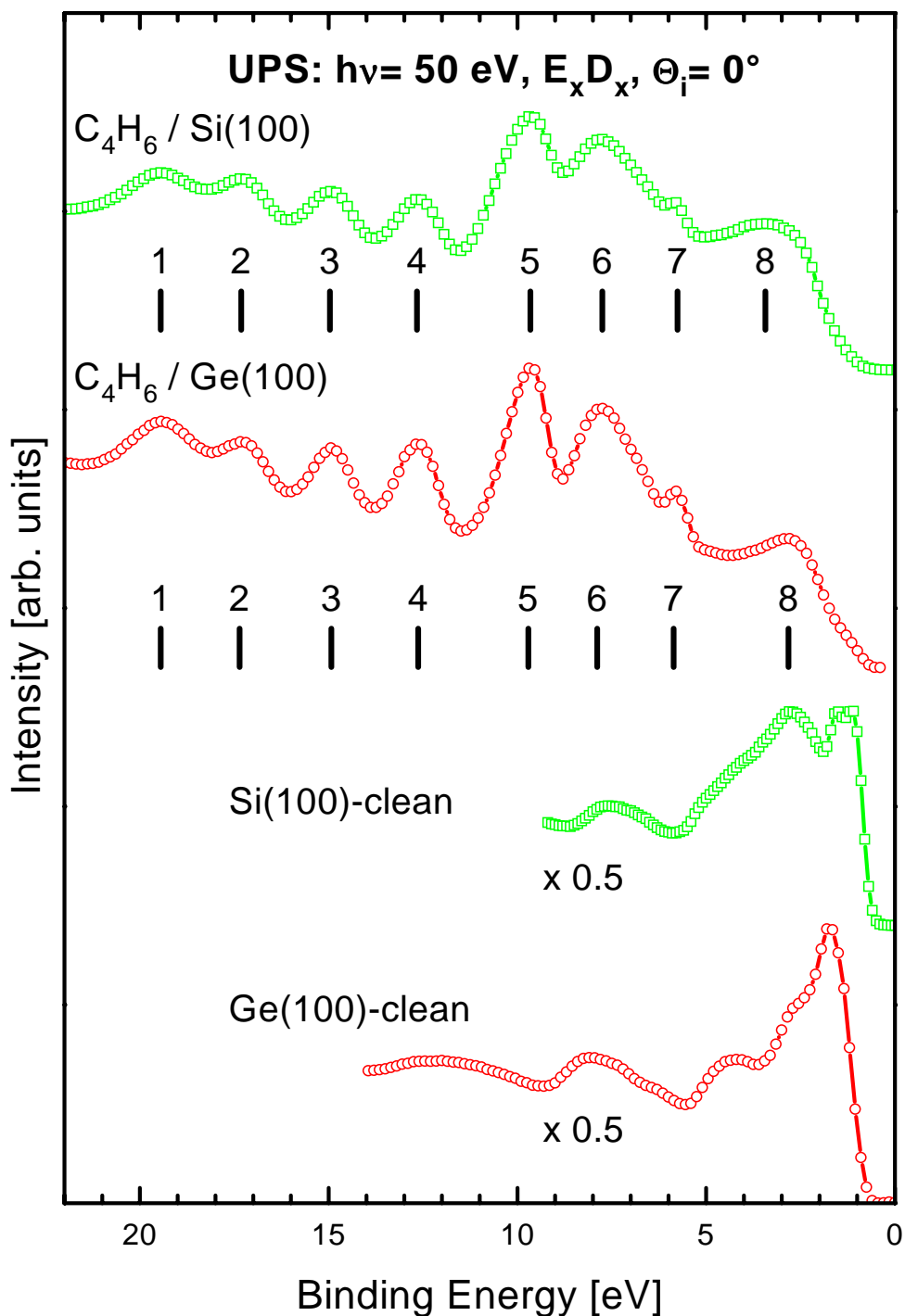


**Abbildung 6.10:** Butadienbedeckung ( $T_{ad} < 100$  K) auf Ge(100) als Funktion der Exposition (Kreise). Für kleine Expositionen wurde ein linearer Fit durch die Datenpunkte gelegt (durchgezogene Linie).

tronen des Butadiens und der beiden Elektronen der “dangling bonds” der Oberflächendimere, wären 12 Molekülorbitale des Adsorptionskomplexes zu erwarten. Berücksichtigt man ferner, daß bereits aus der Literatur [164, 180], sowie aus den Thermodesorptionsexperimenten Hinweise für die Existenz von zwei oder mehr Spezies innerhalb der gesättigten Butadienmonolage existieren, dann sind sogar mehr als 12 Emissionspeaks zu erwarten. Die Tatsache, daß experimentell nur acht unterschieden werden können, liegt an der energetischen Ähnlichkeit verschiedener Molekülorbitale und der Lebensdauer verbreiterung der Emissionspeaks. Die experimentelle Auflösung (besser als 200 meV) stellt prinzipiell keine Einschränkung dar, da die Peakbreiten Werte bis zu 1.2 eV aufweisen.

Vergleicht man die Energiepositionen der einzelnen Peaks für  $C_4H_6/Ge(100)$  und  $C_4H_6/Si(100)$ , die in Tabelle 6.1 zusammengefaßt sind, so stellt man eine starke Verschiebung (610 meV) lediglich bei Peak 8 fest. Kleinere Verschiebungen, die aber schon nahe an der experimentellen Fehlergrenze liegen, sind bei Peak 7 (100 meV) und 6 (140 meV) zu beobachten. Alle anderen Peaks sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit energetisch äquivalent. Ein detaillierter Vergleich der Bindungsenergie der verschiedenen Molekülorbitale, auch zusammen mit theoretischen Rechnungen, wird in Abschnitt 6.3.3 vorgestellt.

Der Vergleich der Butadienspektren mit den Spektren der reinen Oberfläche zeigt, daß nach der Adsorption keine Emission der “dangling bond” Zustände, die bei Si(100) etwa bei 0.9 eV



**Abbildung 6.11:** Winkelintegrierte Photoemissionsspektren der gesättigten Butadienmonolagen auf Ge(100) (Kreise) und Si(100) (Quadrate), sowie Spektren der reinen Oberflächen. Energiepositionen von acht Emissionspeaks sind durch Balken gekennzeichnet.

und bei Ge(100) etwa bei 1.5 eV liegen, beobachtet werden kann. Dies unterstützt die Vorstellung der Adsorption des Butadiens auf den Dimeren der Oberfläche mit Absättigung der “dangling bonds”.

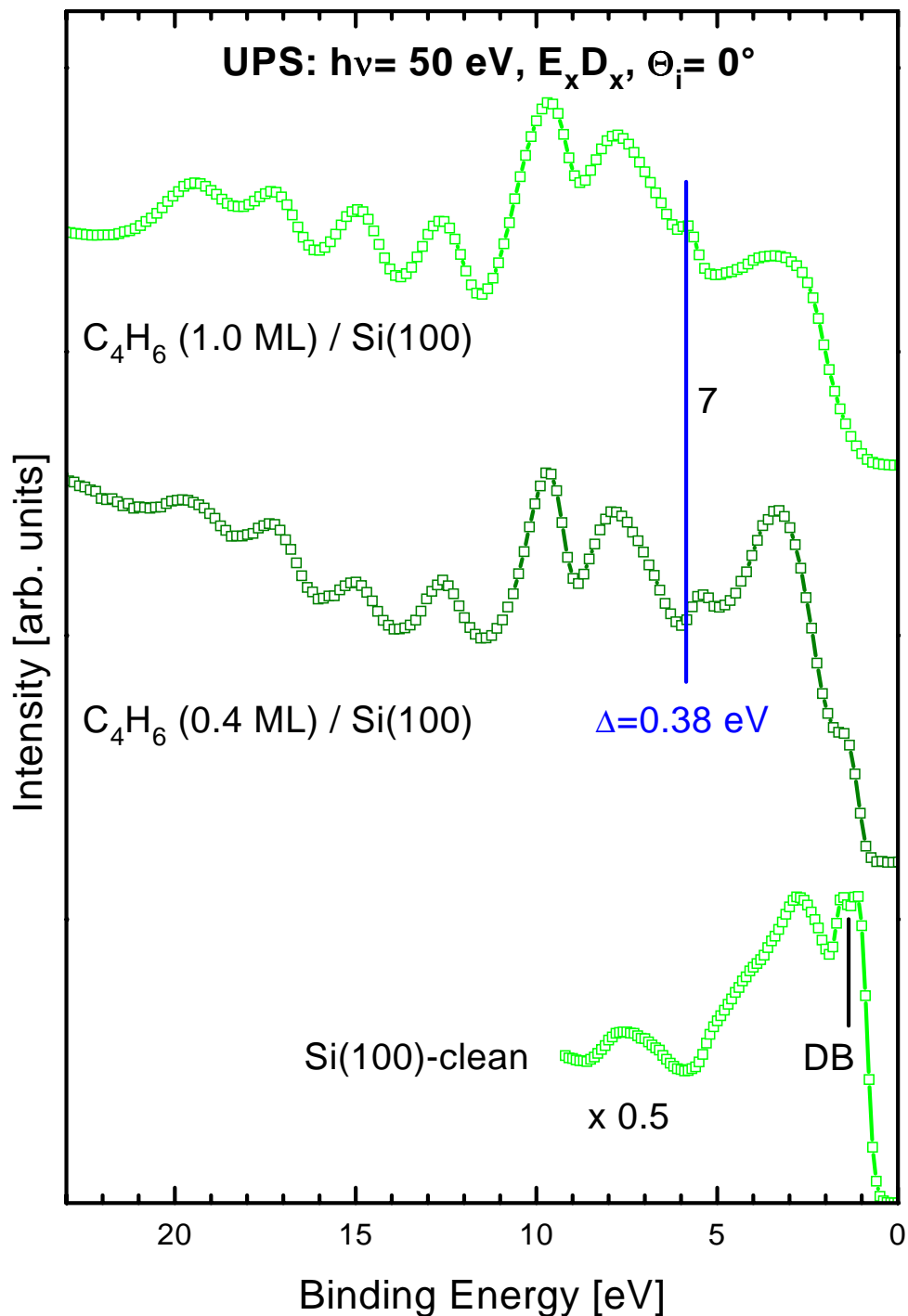
### 6.3.2 Vergleich von 1 ML Butadien mit 0.4 ML Butadien auf Si(100)

Spektren der gesättigten und einer verdünnten (0.4 ML) Lage von  $C_4H_6$ /Si(100) sind in Abbildung 6.12 gezeigt. Zum Vergleich ist zusätzlich wiederum ein Spektrum der reinen Si(100) Oberfläche dargestellt. Die Messungen wurden bei 50 eV Photonenenergie und senkrechtem Lichteinfall in der “Even” Geometrie ( $E_x D_x$ ) durchgeführt. Die Energieachse der beiden Butadienspektren ist so normiert, daß die beiden tiefsten Molekülorbitale bei derselben Energieposition liegen.

Die verdünnte Butadienschicht wurde im Vergleich zur Sättigung durch kleinere Butadienexpositionen bei tiefen Temperaturen präpariert und nicht durch partielles Desorbieren aus einer gesättigten Schicht, um Dissoziation zu vermeiden. Abbildung 6.12 zeigt, daß die “dangling bond (DB)” Emission für die verdünnte Butadienschicht nicht vollständig verschwindet, wie für eine teilbedeckte Oberfläche zu erwarten ist. Entsprechend ist auch die Substratmission bei ca. 3 eV bei der verdünnten Schicht noch deutlich sichtbar. Die Intensität der verdünnten Schicht ist erwartungsgemäß reduziert, allerdings nicht für alle Molekülorbitale in gleichem Maße.

Molekülorbitale von Butadien auf Ge(100) & Si(100)					
Theorie [184]			Experiment		
Molekül-orbital	Si(100) BE [eV]	Ge(100) BE [eV]	Emissions-peak	Si(100) BE [eV]	Ge(100) BE [eV]
$2b_2$	3.84	3.62	8	3.43	2.82
$1b_2$	6.48	5.61	7	5.76	5.86
$6b_1$	7.35	6.32			
$7a_1$	7.97	7.33			
$5b_2$	8.61	7.61			
$1a_2$	8.99	7.87	6	7.75	7.89
$6a_1$	9.24	9.25	5	9.66	9.71
$5a_1(I)$	10.54	10.67	4	12.66	12.63
$5a_1(II)$	11.09				
$4b_1$	11.89	11.97	3	14.97	14.93
$4a_1$	15.53	15.47	2	17.32	17.36
$3b_1$	17.27	17.22	1	19.45	19.45
$3a_1$	19.45	19.45			

**Tabelle 6.1:** Bindungsenergie der Molekülorbitale bzw. Emissionspeaks von chemisorbiertem Butadien auf Si(100) und Ge(100) im Vergleich von Theorie [184] und Experiment. Die erste Spalte der Tabelle bezeichnet die Molekülorbitale des Butadiens, die zweite und dritte Spalte gibt die zugehörigen berechneten Bindungsenergien an. In der fünften und sechsten Spalte findet sich die Gegenüberstellung der experimentellen Bindungsenergien von  $C_4H_6$ /Si(100) und  $C_4H_6$ /Ge(100). Zur Anpassung der theoretischen und der experimentellen Werte am  $3a_1$ -Orbital sind die theoretischen Werte für  $C_4H_6$ /Si(100) um -2.47 eV und für  $C_4H_6$ /Ge(100) um -2.65 eV verschoben worden [184]. Der Fehler der experimentellen Bindungsenergien beträgt ca.  $\pm 0.15$  eV, der Fehler der theoretischen Werte liegt bei  $\pm 0.50$  eV [184].



**Abbildung 6.12:** Vergleich von UP-Spektren der gesättigten und der verdünnten (0.4 ML) Lage von  $C_4H_6$ /Si(100), sowie der reinen Si(100) Oberfläche.

Während die Emissionspeaks 3 und 4 bei der gesättigten Butadienschicht näherungsweise die gleiche Intensität aufweisen, sind sie bei der verdünnten Schicht unterschiedlich. Ähnlich verhalten sich die Peaks 1 und 2. Dies deutet auf Änderungen in der Schicht hin, wie z.B. auf eine unterschiedliche Anzahl von Butadienspezies in der verdünnten verglichen mit der gesättigten

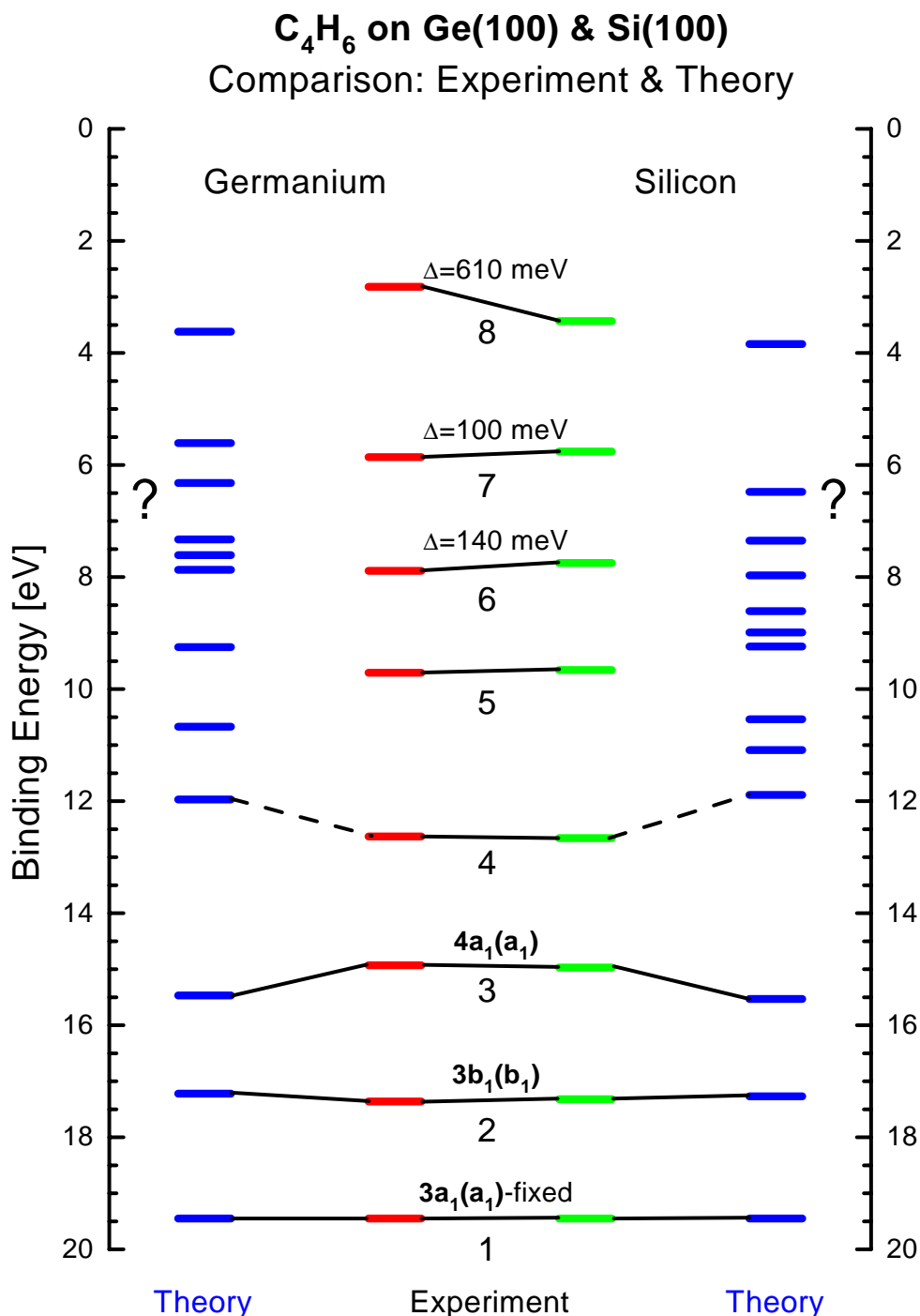
Schicht. Darüber hinaus ist für den Emissionspeak 7 eine deutliche differentielle Verschiebung von 380 meV zu kleineren Bindungsenergien für die verdünnte Butadienschicht zu beobachten. Wenn das Spektrum der verdünnten Butadienschicht in Abbildung 6.12 eine stärker gebundene Spezies repräsentiert, während das gesättigte Spektrum auch Emission einer zweiten schwächer gebundenen Spezies beinhaltet, wie aus HREELS-Daten [164] zu erwarten ist, dann sollte die differentielle Verschiebung des Orbitals 7 in umgekehrter Weise erfolgen, sofern der Emissionspeak 7 eine Substratbindung widerspiegelt. D.h. der Emissionspeak 7 kann nicht allein mit einem einzigen Molekülorbital identifiziert werden, das an der Bindung zum Substrat beteiligt ist. Eine weiterführende Analyse der möglichen Adsorptionsmodelle wird noch in Abschnitt 6.3.4 anhand einer Symmetrieanalyse mittels winkelaufgelöster Photoemission vorgestellt.

### 6.3.3 Vergleich Butadien auf Si(100) und Ge(100): Experiment und Theorie

Zur Korrelation der acht beobachteten Emissionspeaks mit den erwarteten 12 Molekülorbitalen des di- $\sigma$  gebundenen Adsorptionskomplexes wurden von Doren und Foraker die Bindungsenergien der Molekülorbitale von  $C_4H_6/Si(100)$  und  $C_4H_6/Ge(100)$  für die [4+2] Addition von Butadien berechnet [184]. Die Rechnungen wurden unter der Verwendung der Dichtefunktionaltheorie an einem Clustermodell ( $Si_9H_9$  bzw.  $Ge_9H_9$ ) durchgeführt, das durch Wasserstoffatome terminiert wurde (für Details siehe Ref. [180]). Da dieses Clustermodell nur ein Si-Si bzw. Ge-Ge Dimer beinhaltet, können Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorbatmolekülen oder zwischen einem Adsorbatmolekül und einem benachbarten Dimer in den Rechnungen nicht berücksichtigt werden. Zur Identifizierung der Adsorbatorbitale wurde das Verhältnis der Elektronendichte auf dem Adsorbat relativ zur gesamten Elektronendichte im Cluster (ohne die Beiträge der zur Absättigung verwendeten Wasserstoffatome) berechnet. Die meisten Adsorbatorbitale sind durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche nur schwach gestört [184]. Dennoch tauchen in den Berechnungen *verschiedene* Zustände auf, die hauptsächlich aus *einem* Molekülorbital des Butadiens sowie *unterschiedlichen* Beimischungen der Oberflächenatome gebildet werden. Diese Zustände liegen energetisch dicht und verursachen einen Fehler von  $\pm 0.5$  eV in der Bindungsenergie des Orbitals [184]. Eine Zweideutigkeit existiert für  $C_4H_6/Si(100)$ , da hier bei den theoretischen Berechnungen eine eindeutige Zuordnung des  $5a_1$  Orbitals nicht möglich ist, so daß in Tabelle 6.1 zwei Bindungsenergien für dieses Orbital angegeben sind [184]. Die absolute Energieskala kann aus den Berechnungen nicht exakt ermittelt werden und wurde zur besseren Vergleichbarkeit durch eine Verschiebung an die experimentelle angepaßt. Aus diesem Grund sind die theoretischen Werte für  $C_4H_6/Si(100)$  um -2.47 eV und für  $C_4H_6/Ge(100)$  um -2.65 eV verschoben, um das tiefste Molekülorbital ( $3a_1$ ) an die experimentellen Werte anzupassen. Die theoretischen Bindungsenergien sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Obwohl die Rechnungen für die [4+2] Addition von Butadien in  $C_s$  Symmetrie, wie in Abbildung 6.3 (c) gezeigt, durchgeführt worden sind, sind die symmetrieangepaßten  $C_{2v}$  Bezeichnungen der Orbitale angegeben, da sich eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie aus den theoretischen Berechnungen nicht ausschließen läßt [184].

Für einen qualitativen Vergleich sind die experimentellen und theoretischen Bindungsenergien in

Abbildung 6.13 gegenübergestellt. Die linken zwei Spalten zeigen die Werte für  $C_4H_6/Ge(100)$ , die rechten zwei Spalten für  $C_4H_6/Si(100)$ . Eine eindeutige Zuordnung der Emissionspeaks



**Abbildung 6.13:** Vergleich der Bindungsenergien der berechneten Molekülorbitale [184] und der gemessenen Emissionspeaks von  $C_4H_6$  auf Si(100) (rechte zwei Spalten) und Ge(100) (linke zwei Spalten). In der Mitte sind die experimentell bestimmten Bindungsenergien, außen die der berechneten angegeben. Die tiefsten Niveaus ( $3a_1$ ) wurden einander angepaßt (Details siehe Text).



zu Molekülorbitalen des Butadiens ist nur für die drei tiefsten Energieniveaus möglich, wobei das vierttiefste vermutlich dem  $4b_1$  Orbital entspricht. Für die Emissionspeaks 5 bis 7 zeigt Abbildung 6.13, daß die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Emissionspeaks und den berechneten Molekülorbitalen nicht besonders gut ist und eine eindeutige Zuordnung der Molekülorbitale zu den Photoemissionspeaks nicht möglich ist. Die Bindungsenergiewerte der  $3b_1$  Niveaus stimmen im Vergleich von Experiment und Theorie im Rahmen des Fehlers überein. Für die  $4a_1$  Orbitale ergeben die theoretischen Rechnungen einen zu tiefen Wert, der jedoch im Rahmen des theoretischen Fehlers von  $\pm 0.50$  eV [184] mit den experimentellen Daten verträglich ist. Vergleicht man die experimentellen Werte für  $C_4H_6$  auf Ge(100) und Si(100), dann stellt man Verschiebungen bei den Emissionspeaks 6 (140 meV), 7 (100 meV) und besonders deutlich bei 8 (610 meV) fest. Einerseits läßt sich Emissionspeak 8 aufgrund der deutlichen Separation von den anderen Orbitalen tendenziell dem  $2b_2$  Orbital zuordnen, das die nach der Adsorption verbleibende  $\pi$ -Bindung darstellt, wobei die Bindungsenergie experimentell hier allerdings besonders schwer zu bestimmen ist, da die Substratmission in diesem Bereich ebenfalls sehr stark ist. Die Verschiebung von Emissionspeak 8 zu höheren Bindungsenergien im Fall von  $C_4H_6$ /Si(100) verglichen mit  $C_4H_6$ /Ge(100) deutet im Gegensatz dazu an, daß das zugehörige Orbital an der Bindung zum Substrat beteiligt ist und würde daher die stärkere Bindung des Butadienmoleküls auf der Si(100) Oberfläche widerspiegeln, wie sie auch in der höheren Desorptionstemperatur zum Ausdruck kam (siehe Abbildung 6.4). Um dies zu klären, sind weitere Untersuchungen notwendig. Die Verschiebungen der Emissionspeaks 6 und 7 sind nicht interpretierbar, da sie einerseits sehr klein sind und desweiteren unklar ist, welche Beimischungen von Molekülorbitalen des Butadiens in der Emission enthalten ist. Zusammenfassend ergibt sich, daß auf der Basis des Vergleichs zwischen Theorie und Experiment die eindeutige Zuordnung aller Molekülorbitale des Butadiens nicht möglich ist. Lediglich die Zuordnung der drei tiefsten Molekülorbitale ist gesichert.

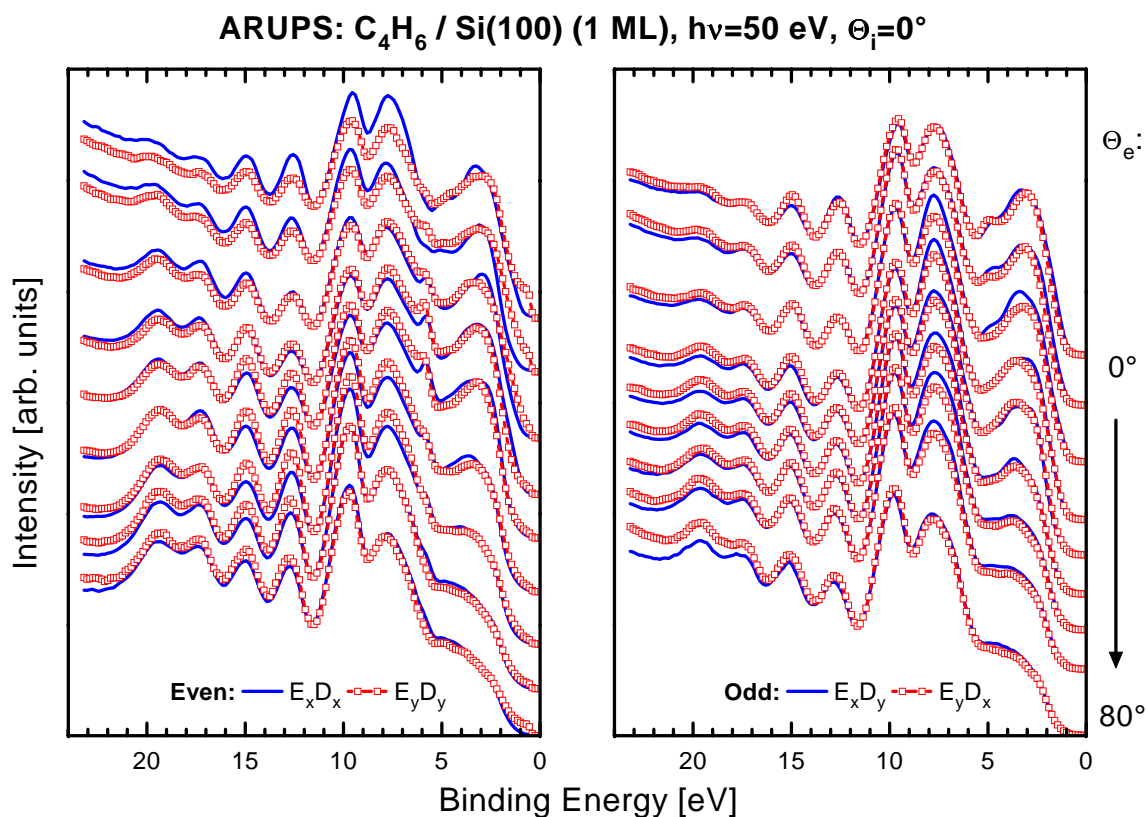
### 6.3.4 Winkelaufgelöste Photoemission von Butadien auf Si(100) und Ge(100)

In Abschnitt 6.3.3 wurde bereits erläutert, daß eine Zuordnung der Emissionspeaks zu Molekülorbitalen sowohl für  $C_4H_6$ /Si(100), wie auch für  $C_4H_6$ /Ge(100) schwierig ist. Dies hat einen direkten Einfluß auf die Symmetrieanalyse anhand von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren, da hier einzeln aufgelöste Orbitale für die Anwendung von Dipolauswahlregeln notwendig sind. Im vorliegenden Fall können für die Symmetrieanalyse daher nur die drei Emissionspeaks bei großen Bindungsenergien bei ca. 19.45 eV, 17.3 eV und 15.0 eV ausgewertet werden, da nur diese eindeutig zugeordnet werden können. Da damit zur Auswertung Orbitale mit a- und b-artiger Symmetrie zur Verfügung stehen, ist eine vollständige Symmetrieanalyse entsprechend den Auswahlregeln in Tabelle 1.2 möglich.

#### 6.3.4.1 ARUP-Spektren einer gesättigten Butadienschicht auf Si(100)

In Abbildung 6.14 sind Paare von winkelaufgelösten UP-Spektren für 1 ML  $C_4H_6$ /Si(100) dargestellt, wobei die Schicht durch Adsorption bei 102 K und anschließendes Heizen auf 150 K

präpariert wurde. Die Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 50 eV, senkrechtem Lichteinfall und verschiedenen Ausfallswinkeln ( $\Theta_e$ ) der Photoelektronen in der “Even” ( $E_x D_x$ ,  $E_y D_y$ ) und der “Odd” ( $E_x D_y$ ,  $E_y D_x$ ) Meßgeometrie aufgenommen. Spektren, die bei  $E_x$ -Polarisation gemessen wurden sind durch Linien gekennzeichnet, die bei  $E_y$ -Polarisation durch Symbole. Abbildung 6.14 zeigt deutlich, daß es keine signifikanten polaren und azimuthalen Un-

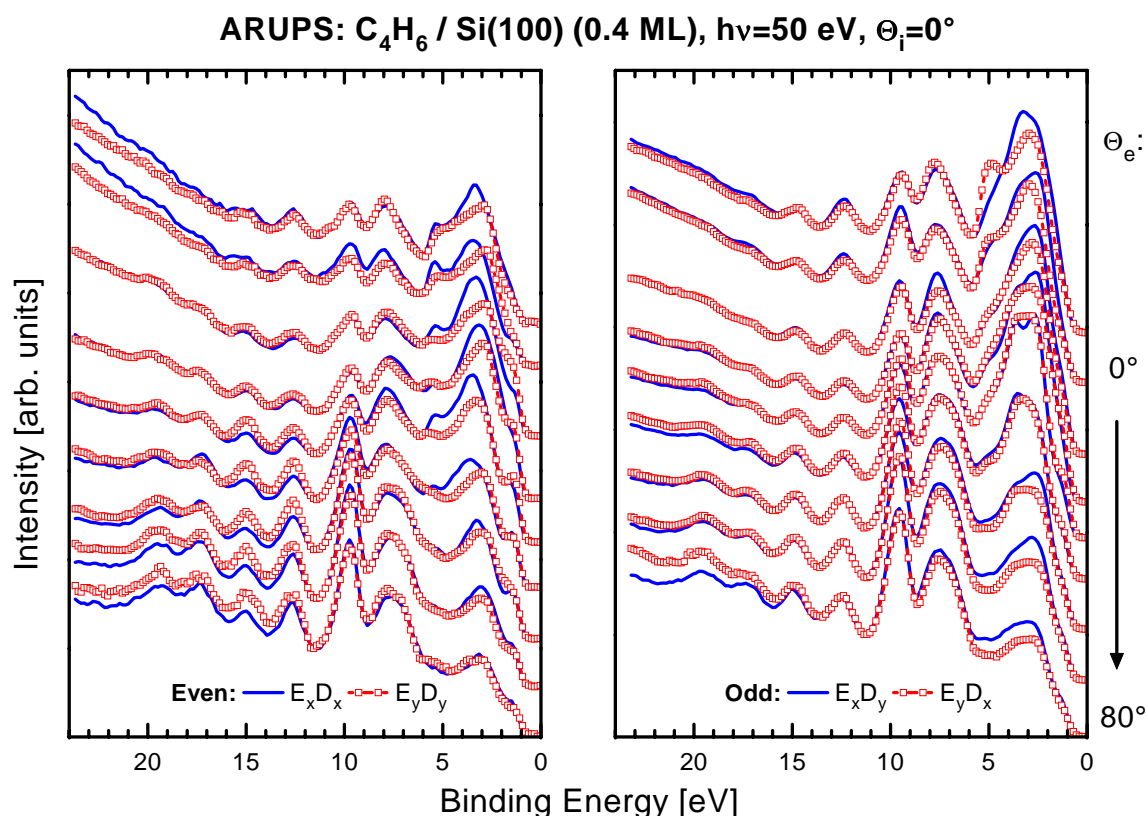


**Abbildung 6.14:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von 1 ML Butadien auf Si(100)-(2×1) aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in der “Even” ( $E_x D_x$  und  $E_y D_y$ ) und der “Odd” ( $E_x D_y$  und  $E_y D_x$ ) Meßgeometrie.

terschiede in der Emissionsintensität der verschiedenen Molekülorbitale gibt. Insbesondere ist Emission, auch Normalemission, für *alle* Emissionspeaks in *allen* Meßgeometrien beobachtbar. Da das Molekülorbital bei 19.45 eV und das bei  $\approx 15$  eV einen a-artigen Symmetriecharakter besitzen, ist aufgrund dieser Beobachtungen bereits eine  $C_{2v}$ ,  $C_s$  und  $C_2$  Adsorptionssymmetrie auszuschließen. Unterstützt wird diese Aussage durch die Analyse des Molekülorbitals bei etwa 17.3 eV. Im Falle einer  $C_{2v}$  Symmetrie wäre Emission unter  $E_y D_y$  gänzlich verboten. Für eine  $C_s$  Symmetrie besäße dieses Orbital einen  $a'$ - bzw.  $a''$ -artigen Symmetriecharakter, so daß die Emission entweder unter  $E_y D_x$  oder  $E_y D_y$  verboten wäre (siehe Tabelle 1.2). Die gesättigte Butadienschicht auf Si(100)-(2×1) besitzt daher  $C_1$  Symmetrie.

### 6.3.4.2 ARUP-Spektren einer verdünnten Butadienschicht auf Si(100)

Die verdünnte Butadienschicht ( $\approx 0.4$  ML) wurde durch Adsorption einer kleinen Menge Butadien bei 110 K Proben­temperatur präpariert. Alle Parameter bei der Messung der winkelaufgelösten Photoemissionsdaten sind identisch mit denen im vorigen Abschnitt. Im Vergleich zu den Spektren in Abbildung 6.14 zeigen die Spektren der verdünnten Butadienschicht in Abbildung 6.15 generell eine geringere Emissionsintensität und eine stärkere Substrat­emission im Bereich von 0 bis 6 eV aufgrund der geringeren Butadien­bedeckung. Das a-artige Butadien­orbital bei 19.45 eV ist in der Intensität stark gegenüber der Monolage reduziert und zeigt in allen Geometrien im Gegensatz zur gesättigten Butadienschicht keine Normalemission mehr. Das a-artige Butadien­orbital bei etwa 15 eV zeigt jedoch Emission für alle Polarwinkel in allen Meßgeometrien. Daher kann unter Verwendung derselben Argumentation wie im obigen Abschnitt für die gesättigte Butadienschicht, auch unter Berücksichtigung der vergleichbaren Emission des b-artigen Orbitals bei etwa 17.3 eV, ebenso für die verdünnte Butadienschicht auf Si(100) lediglich  $C_1$  Symmetrie abgeleitet werden.

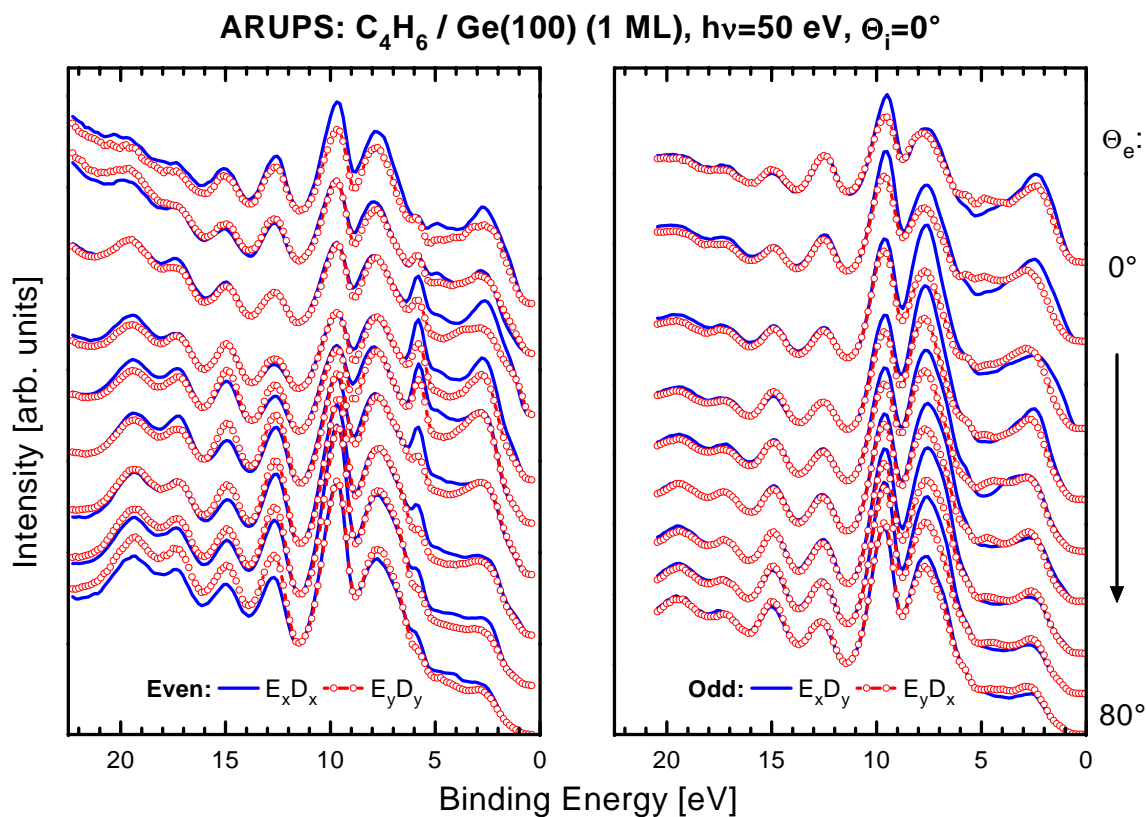


**Abbildung 6.15:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren einer verdünnten (0.4 ML) Butadienschicht auf Si(100)-(2 $\times$ 1) aufgenommen unter identischen Bedingungen wie in Abbildung 6.14 beschrieben.

### 6.3.4.3 ARUP-Spektren einer gesättigten Butadienschicht auf Ge(100)

Die gesättigte Butadienschicht (1 ML) auf Ge(100)-(2 $\times$ 1) wurde durch Adsorption bei 200 K bis zur Sättigung der Monolage präpariert. Für die ARUPS-Messungen wurden dieselben Para-

meter wie für  $C_4H_6/Si(100)-(2\times 1)$  verwendet. In Abbildung 6.16 sind winkelaufgelöste Photoemissionsspektren für 1 ML  $C_4H_6/Ge(100)-(2\times 1)$  dargestellt. Obgleich die Intensität einzelner



**Abbildung 6.16:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von 1 ML Butadien auf  $Ge(100)-(2\times 1)$  aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in der “Even” ( $E_x D_x$  und  $E_y D_y$ ) und der “Odd” ( $E_x D_y$  und  $E_y D_x$ ) Meßgeometrie.

Peaks für eine bestimmte Meßgeometrie und Ausfallswinkel der Photoelektronen im Vergleich zu den Daten für  $C_4H_6/Si(100)-(2\times 1)$  teilweise geringfügig variiert, ist die Emissionscharakteristik hinsichtlich der Anwendung von Dipolauswahlregeln in beiden Fällen absolut identisch. Daher greift für die Beurteilung der Spektren in Abbildung 6.16 auch wieder dieselbe Argumentation wie im obigen Abschnitt für 1 ML  $C_4H_6/Si(100)-(2\times 1)$ , so daß auch für die gesättigte  $C_4H_6$  Schicht auf  $Ge(100)-(2\times 1)$   $C_1$  Adsorptionssymmetrie abgeleitet wird.

#### 6.3.4.4 Diskussion und Interpretation der winkelaufgelösten Photoemissionsdaten von Butadien auf $Si(100)$ und $Ge(100)$

Sowohl für die verdünnte, als auch für die gesättigten Butadienschichten auf  $Si(100)-(2\times 1)$  und  $Ge(100)-(2\times 1)$  läßt sich aus den winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen eine  $C_1$  Adsorptionssymmetrie bestimmen. Dies steht im Widerspruch zu den theoretischen Cluster-Rechnungen, die auf  $Si(100)$  und  $Ge(100)$  als energetisch günstigsten Fall eine  $[4+2]$  Addition des Butadiens mit einer  $C_s$  Adsorptionssymmetrie vorhersagen, wie in Abbildung 6.3 (c) dargestellt [180, 184]. Desweiteren wurde in den theoretischen Rechnungen eingeräumt, daß unter

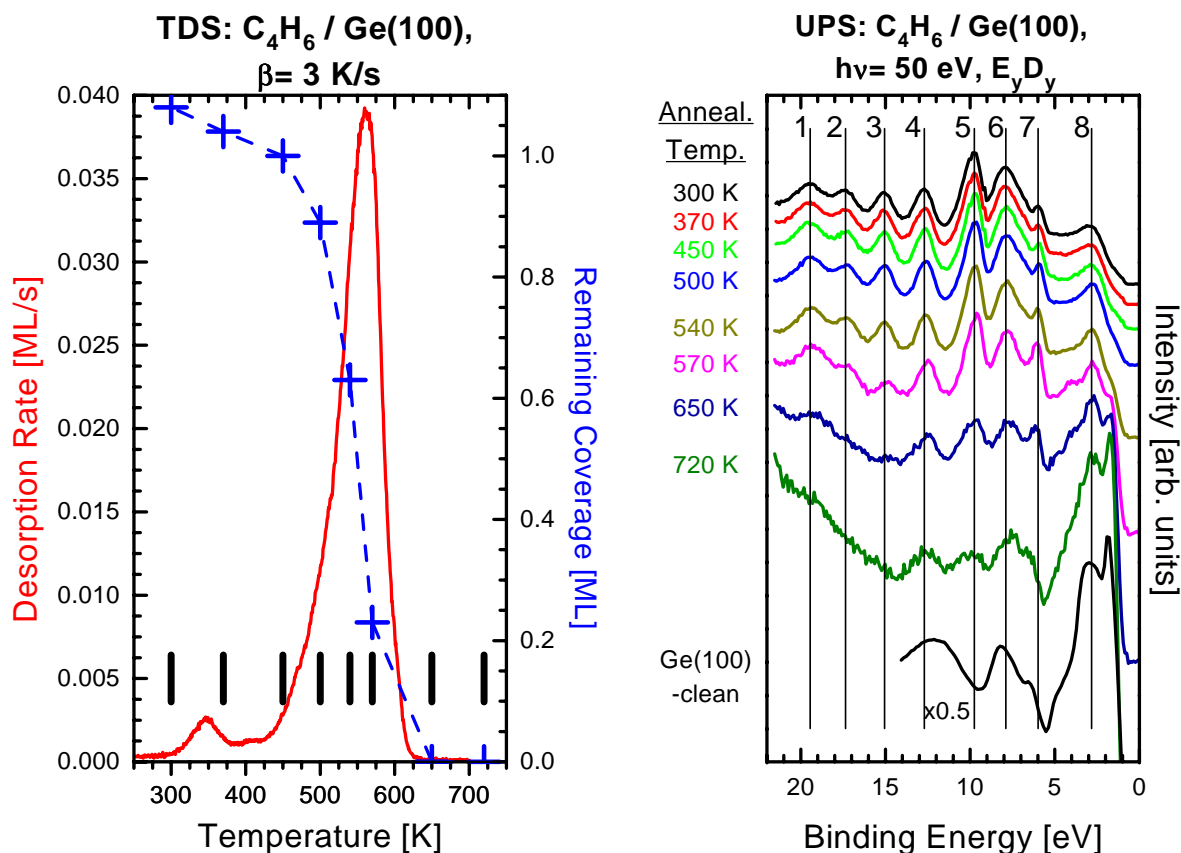
Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie möglich wäre, wie in Abbildung 6.3 (a) gezeigt [184]. Aus den Daten der gesättigten Schichten in den Abbildungen 6.14 und 6.16 lassen sich jedoch keine Hinweise für laterale Adsorbatwechselwirkungen erkennen, die entweder zu einer Verbreiterung von Emissionspeaks führen (auch im Vergleich von Spektren für unterschiedliche Bedeckungen), oder im Falle einer geordneten Schicht bei Orbitalüberlapp (analog zu Ethylen in Kapitel 4) in einer Bandstruktur resultieren müßten. Eine kürzlich in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte experimentelle HREELS-Studie zeigte, daß bei kleinen Bedeckungen eine [4+2] Spezies vorliegt und bei Bedeckungen größer als 0.4 ML eine [4+2] Majoritätsspezies mit einer [2+2] Minoritätsspezies koexistiert [164]. Aus Abbildung 6.3 läßt sich entnehmen, daß als einziges Adsorptionsmodell eine [2+2] Addition des Butadiens (Abbildung 6.3 (b) oder das entsprechende “bridging”-Modell) mit der experimentell beobachteten  $C_1$  Symmetrie kompatibel wäre.

Unter der Annahme, daß die [4+2] Addition tatsächlich den günstigeren Adsorptionsmechanismus darstellt und Berücksichtigung der Literaturergebnisse, sowie der in dieser Arbeit abgeleiteten  $C_1$  Adsorptionssymmetrie, kann man schließen, daß für hohe Bedeckungen auf Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1) entweder *zwei* Butadienspezies vorliegen müssen, am wahrscheinlichsten eine Kombination einer oder mehrerer [4+2] mit einer [2+2] Spezies. Alternativ könnte zusätzlich zu den skizzierten Adsorptionsmodellen in Abbildung 6.3 die Adsorption eines Butadienmoleküls zwischen zwei benachbarten Dimeren der Oberfläche auftreten (“bridging”-Modell). Sollte letzteres der Fall sein und als Majoritätsspezies eine [4+2] Spezies vorliegen, die sowohl auf einem Dimer, wie auch zwischen zwei benachbarten Dimeren adsorbiert sein kann, so müßten beide Fälle in etwa gleichem Maße auftreten, um die beobachtete Emissionsintensität in den winkelaufgelösten Spektren zu erklären. Zusätzlich zu dem Dissoziationsverhalten auf Ge(100) und Si(100) wäre dies eine weitere Analogie zwischen Butadien und Acetylen (siehe Kapitel 5). Die Vorstellung, daß Butadien sowohl auf einem Dimer, wie auch zwischen zwei Dimeren in [4+2] Addition adsorbiert werden kann, würde auch die beobachtete  $C_1$  Symmetrie bei der verdünnten Butadienschicht auf Si(100) erklären, für die keine [2+2] Spezies beobachtet werden konnte [164]. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für Butadien auf Si(100) und Ge(100) kein einfaches Adsorptionsmodell, bei dem nur einer der Adsorptionskomplexe in Abbildung 6.3 vorkommt, vorliegen kann. Weiteren Aufschluß über die Butadienadsorption könnten theoretische Rechnungen geben, die prüfen sollten, in wie weit sich die Adsorptionsenergie für die [4+2] Addition auf einem Dimer und zwischen zwei Dimeren unterscheidet; und hochaufgelöste Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop, die die Adsorption innerhalb einzelner Einheitszellen der Oberfläche abbilden könnten.

### 6.3.5 Thermische Entwicklung der Valenzorbitale von Butadien auf Ge(100)

Heizt man eine gesättigte Butadienschicht auf Ge(100), dann sind Veränderungen der elektronischen Struktur im Valenzbereich aufgrund von Dissoziation zu erwarten. Weitere Veränderungen könnten von der Konversion einer Butadienspezies in eine andere oder aufgrund der Desorption einer Butadienspezies, während eine andere auf der Oberfläche verbleibt, zu erwarten sein. Um diese Fragestellung genauer zu untersuchen, wurde Butadien bei 200 K bis

zur Sättigung der Monolage adsorbiert. Dann wurde diese Schicht sequentiell auf unterschiedliche Temperaturen geheizt, wobei nach Abschluß eines Heizvorgangs bei tiefen Temperaturen Photoemissionsspektren (Abbildung 6.17) aufgenommen wurden. Die Temperschritte, die



**Abbildung 6.17:** Linke Hälfte: Desorptionsspektrum von 1 ML  $C_4H_6/Ge(100)$  (Heizrate 3 K/s). Die Tempertemperaturen sind durch Balken gekennzeichnet und die Abnahme der Restbedeckung ist durch die gestrichelte Linie visualisiert. Rechte Hälfte: Winkelintegrierte UP-Spektren von  $C_4H_6$  nach dem Heizen auf unterschiedliche Temperaturen und ein Spektrum der reinen  $Ge(100)$ -( $2\times 1$ ) Oberfläche (unten). Die Emissionspeaks sind durch Linien gekennzeichnet.

den einzelnen UP-Spektren entsprechen, sind durch senkrechte Balken im TD-Spektrum einer gesättigten Butadienschicht auf  $Ge(100)$  markiert (Abbildung 6.17). Aufgrund von Desorption des Butadiens nimmt die Restbedeckung beim Tempern ab, was durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. Die UP-Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in der  $E_y D_y$  Meßgeometrie aufgenommen. Im unteren Teil ist zusätzlich ein Spektrum der reinen  $Ge(100)$ -( $2\times 1$ ) Oberfläche dargestellt.

Wie aus Abbildung 6.17 ersichtlich wird, sind Änderungen in den Spektren erst nach dem Heizen auf 570 K feststellbar (6. Spektrum von oben). Die Bedeckung beträgt hierbei noch etwa 0.2 ML. Am deutlichsten beginnen die Emissionspeaks 4 und 5 (neben 2 und 3) zu kleineren Bindungsenergien zu verschieben, und die Emission der “dangling bonds” der reinen Oberfläche wird wieder deutlich sichtbar. Nach dem Heizen auf 650 K (7. Spektrum von oben), wo die molekulare Desorption von Butadien bereits abgeschlossen ist, beträgt die Verschiebung

von Peak 4 -230 meV und von Peak 5 -130 meV. Zusätzlich ist Peak 6 um -210 meV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Bei kleinen Bindungsenergien wird dieses Spektrum im Wesentlichen durch die Substratmission dominiert. Heizt man weiter auf 720 K, so ist auch die Desorption des dissoziierten Wasserstoffs abgeschlossen. Im Vergleich zum Spektrum der reinen Oberfläche sind Unterschiede in den Positionen der verbleibenden Emissionspeaks feststellbar, wobei am auffälligsten ein zusätzlicher Peak bei etwa 10 eV sichtbar wird, der auf der reinen Oberfläche nicht vorhanden ist und der dem Kohlenstoff aus der Butadiendissoziation zugeordnet wird.

Da bis zum Einsetzen der Butadiendesorption keine Veränderungen in den UP-Spektren in Abbildung 6.17 sichtbar sind, läßt sich schließen, daß entweder eine mögliche Konversion einer Butadienspezies in eine andere (siehe Abbildung 6.3) nicht zu einer signifikanten Änderung der Bindungsenergie der Valenzorbitale führt und daher nicht detektiert wird, oder daß für eine Konversion freie Plätze auf der Oberfläche notwendig sind. Letzteres kann man ausschließen, da auch nach dem Heizen auf 540 K, wo die Restbedeckung nur noch ungefähr 0.6 ML beträgt, keine Änderung in den Spektren ersichtlich ist. Im Rahmen der energetischen Auflösung des Experiments kann daher eine Konversion von Butadien in einer gesättigten Schicht, die eine Veränderung der elektronischen Struktur im Valenzenergiebereich zur Folge hätte, ausgeschlossen werden.

## 6.4 Zusammenfassung der Butadienergebnisse

Die Thermodesorptionsmessungen zeigen, daß die Desorption von  $C_4H_6$  auf Ge(100)-(2×1) bei etwa 200 K tieferen Temperaturen stattfindet als auf Si(100)-(2×1), was auf die schwächere Adsorbat-Substrat Bindung auf Ge(100) hindeutet (Desorptionstemperaturen:  $C_4H_6$ /Ge(100): 561 K,  $C_4H_6$ /Si(100): 787 K). Aufgrund der schwächeren Bindung zum Substrat dissoziiert nur ein kleinerer Teil (ca. 15%) des Butadiens auf der Ge(100) Oberfläche und desorbiert als Wasserstoff im Gegensatz zu  $C_4H_6$ /Si(100), wo 94% des Butadiens dissoziieren. Für  $C_4H_6$ /Si(100) tritt neben Wasserstoff (91%) auch noch Acetylen zu etwa 3% als Dissoziationsprodukt auf; lediglich 6% des Butadiens desorbieren molekular. Da die Dissoziationswahrscheinlichkeit des Butadiens auf Ge(100) geringer ist, wird auch keine Bedeckungsabhängigkeit des Dissoziationsverhältnisses wie für  $C_4H_6$ /Si(100) beobachtet. Der Haftfaktor bleibt bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K bis zu einer Bedeckung von 0.7 ML für  $C_4H_6$ /Ge(100) konstant, was als Adsorption über einen Precursor-Zustand interpretiert wird.

Die UPS-Messungen zeigen acht Emissionspeaks, die Butadien-abgeleiteten Zuständen zugeordnet werden. Die Emission der “dangling bonds” der reinen Oberflächen verschwindet für die gesättigten Butadienschichten, was mit einer di- $\sigma$  Bindung der Adsorbatmoleküle an die Dimere durch Absättigung der “dangling bonds” erklärt werden kann. Der Vergleich von UP-Spektren der gesättigten und verdünnten (0.4 ML) Butadienschichten auf Si(100)-(2×1) weist auf die Existenz mehrerer Butadienspezies in der gesättigten Schicht hin. Die theoretisch berechneten Bindungsenergien der Molekülorbitale des Butadiens auf Ge(100) und Si(100) aus der Arbeit von Doren und Foraker [184] passen nur mäßig zu den experimentell bestimmten Werten. Dennoch ist eine Zuordnung der drei Emissionspeaks bei großen Bindungsenergien zu dem  $3a_1$ ,

$3b_1$  und  $4a_1$  Molekülorbital des Butadiens möglich. Die Analyse der thermischen Entwicklung einer gesättigten Butadienschicht auf Ge(100) mittels Photoemissionsmessungen gibt keinen Hinweis auf die Konversion einer Butadienspezies in eine andere. Zusätzliche Emissionspeaks, die nach dem Heizen auf 650 K beobachtet werden, sind Dissoziationsfragmenten und verbleibendem Kohlenstoff auf der Oberfläche zuzuordnen. Eine Symmetrieanalyse von winkelaufgelösten Photoemissionsdaten ergibt für die gesättigten Butadienschichten auf Si(100)-(2×1) und Ge(100)-(2×1), sowie für eine verdünnte Butadienschicht auf Si(100)-(2×1)  $C_1$  Adsorptionssymmetrie. Diese Beobachtung wird durch die Existenz verschiedener Butadienspezies mit unterschiedlicher lokaler Adsorptionssymmetrie, z.B. Adsorption der Butadienmoleküle auf einem Dimer und zwischen zwei benachbarten Dimeren, erklärt.



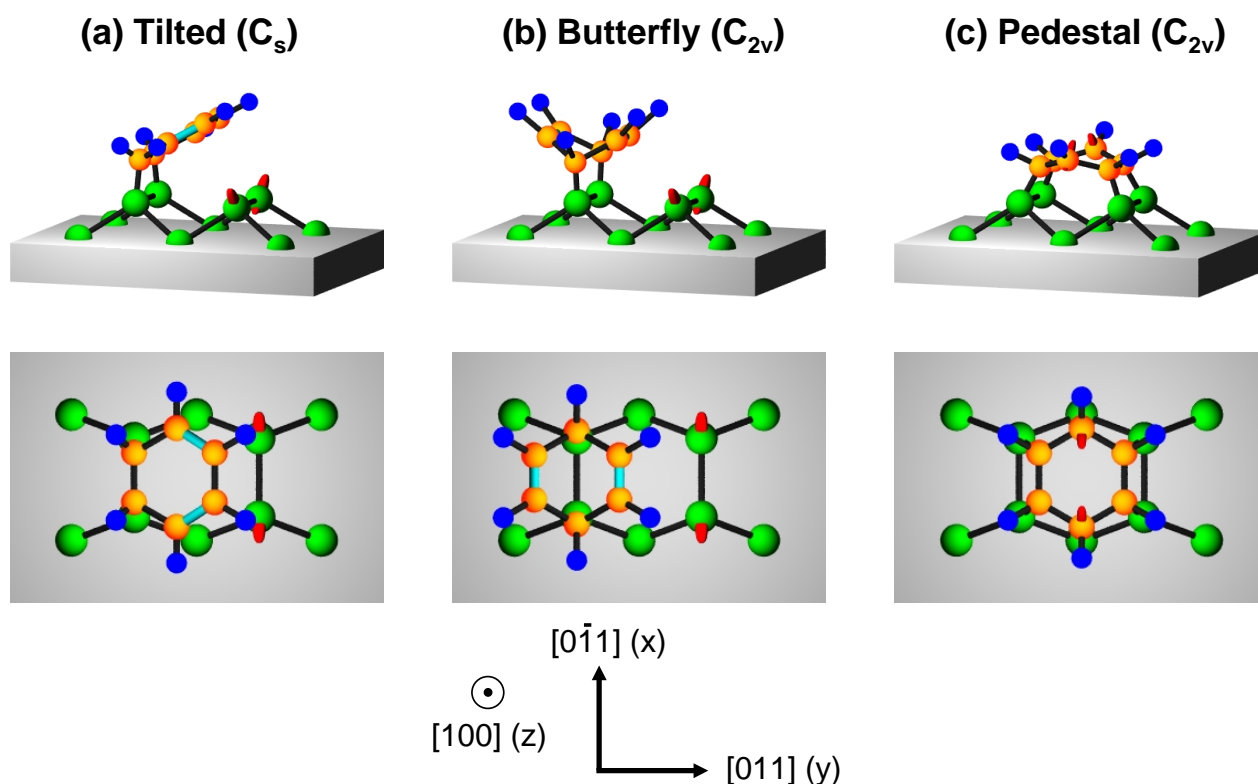
# Kapitel 7

## Modellsystem mit aromatischem $\pi$ -Elektronensystem: Benzol

### 7.1 Einführung und Rückblick

Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit vorgestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffen gehört Benzol ( $C_6H_6$ ) sowohl zu der Gruppe der zyklischen Kohlenwasserstoffe als auch zu der Gruppe der Mesomere. Es stellt daher ein einfaches Modellsystem eines Kohlenwasserstoffs mit Ringstruktur und vollständig delokalisierten  $\pi$ -Bindungen dar. Auf Ge(100) existieren nur zwei Untersuchungen [186, 187] über zyklische Kohlenwasserstoffe. Hingegen gibt es auf der Si(100)-(2 $\times$ 1) Oberfläche deutlich mehr Studien über zyklische Kohlenwasserstoffe [188, 189, 190], wobei insbesondere Benzol im Mittelpunkt des Interesses steht [191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201]. Daher werden im Folgenden die wesentlichen Benzolergebnisse zusammengefaßt. In einer kombinierten TDS, AES, LEED und HREELS Studie wurde vorgeschlagen, daß Benzol mit einer Sättigungsbedeckung von einem Adsorbatmolekül pro zwei Oberflächeneinheitenzellen adsorbiert [194]. Dies konnte in dieser Arbeit bestätigt werden (siehe Kap. 8 und Ref. [202]). Ferner wurde gezeigt, daß Benzol molekular adsorbiert und desorbiert [191, 194]. Hochaufgelöste Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS) bestätigte die Existenz sowohl von  $sp^2$  als auch  $sp^3$  hybridisierten Kohlenstoffatomen im adsorbierten Benzol-Molekül und das Vorhandensein von C=C Doppelbindungen [194]. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Adsorptionsmodell vorgeschlagen, das die Benzoladsorption unter der Ausbildung von  $\sigma$ -Bindungen zu den Si-Si Dimeren der reinen Oberfläche beinhaltet und entweder eine 1,3-cyclohexadienartige oder 1,4-cyclohexadienartige Adsorptionsstruktur widerspiegelt. Diese zwei Modelle sind zur Veranschaulichung zusammen mit einem weiteren tetra- $\sigma$  gebundenen Modell in Abbildung 7.1 dargestellt. Widersprüchlich zu den Experimenten postulierten theoretische Berechnungen eine verkippte cyclohexenartige Adsorptionsstruktur, wobei das Benzolmolekül hierbei an ein einziges Si-Si Dimer mit gebrochener Dimerbindung gebunden ist [197] (nicht in Abb. 7.1 dargestellt). Alternativ wurde auch eine brückenartige, bi-radikalische Adsorptionsstruktur mit  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie diskutiert, bei der das Benzol mit vier  $\sigma$ -Bindungen (1,2,4,5-tetra- $\sigma$ -gebunden) ohne eine verbleibende C=C Doppelbindung an zwei benachbarte intakte Si-Si Dimere gebunden ist [197]

## Benzene Adsorption Models



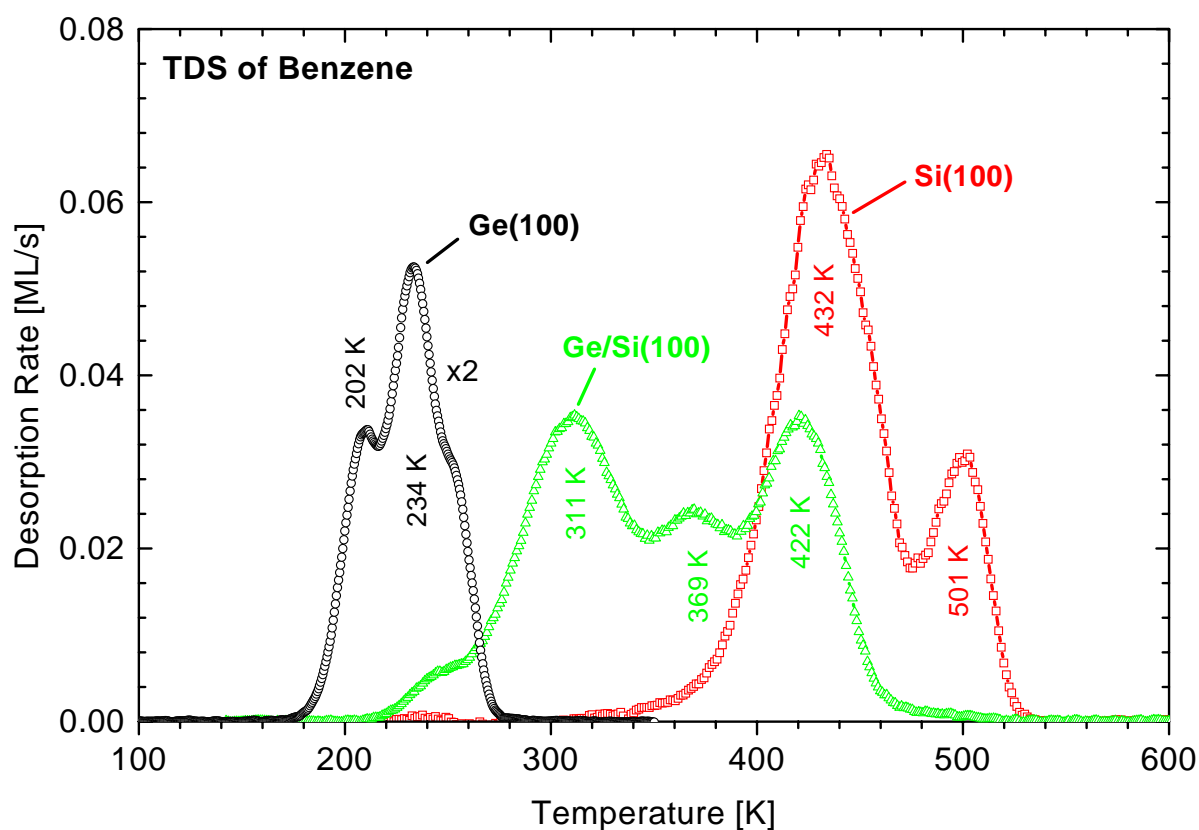
**Abbildung 7.1:** Adsorptionsmodelle von Benzol auf Si(100)-(2 $\times$ 1), Ge/Si(100)-(2 $\times$ 1) und Ge(100)-(2 $\times$ 1) in Seiten- und Draufsicht. (a) Verkippter 1,3-cyclohexadienartiger Adsorptionskomplex mit  $C_s$  Adsorptionssymmetrie. (b) 1,4-cyclohexadienartiger Adsorptionskomplex mit  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie (sogenanntes “Butterfly”-Modell). (c) Brückenartiger bi-radikalischer Adsorptionskomplex mit  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie (1,2,4,5-tetra- $\sigma$ -gebunden).

(dargestellt in Abb. 7.1 (c)). Schließlich konnte in einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie [191] gezeigt werden, daß Benzol di- $\sigma$  auf einem Si-Si Dimer gebunden ist (“Butterfly”-Modell), wie in Abb. 7.1 (b) dargestellt. Dieses Adsorptionsmodell wurde kürzlich zusätzlich durch den Vergleich von experimentell und theoretisch gewonnenen Schwingungsspektren (HREELS) bestätigt [199]. Für chemisorbiertes Benzol auf der Si(111)-(7 $\times$ 7) Oberfläche wurde ebenfalls eine 1,4-cyclohexadienartige Adsorptionsstruktur vorgeschlagen [203]. Eine neuere theoretische Arbeit [204] schlägt als energetisch günstigste Adsorptionskonfiguration auf Si(100) eine 1,2,3,4-tetra- $\sigma$ -Bindung des Benzols vor, wobei vier benachbarte Kohlenstoffatome an zwei benachbarte Dimere mit intakter Dimerbindung gebunden sind und somit eine  $\pi$ -Bindung des Benzols erhalten bleibt. Das “Butterfly”-Modell stellt laut Ref. [204] eine etwas ungünstigere Konfiguration dar, aber da wesentlich mehr Reaktionspfade für die Adsorption in der “Butterfly”-Konfiguration bestehen, wird das 1,2,3,4-tetra- $\sigma$ -gebundene Benzol experimentell kaum beobachtet. Nach Überwindung einer Barriere von ca. 0.5 eV könnte jedoch eine Konversion in diese Spezies stattfinden [204]. Diese Arbeit unterstützt daher das in Ref. [191] gefundene “Butterfly”-Modell und räumt eine mögliche Konversion der Adsorptionsstruktur bei höheren Temperaturen ein, wie sie bereits in Ref. [193, 205] postuliert wurde.

## 7.2 Thermodesorption (TDS) von Benzol

### 7.2.1 Vergleich der Benzoldesorption von den unterschiedlichen Substraten

In Abbildung 7.2 sind TD-Spektren von Benzol dargestellt, das bei 90 K auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) adsorbiert wurde. Auf Ge/Si(100) und Si(100) wurde Benzol bis zur vollständigen Sättigung der Monolage adsorbiert und anschließend bereits physisorbiertes Benzol in der Multilage durch Heizen auf 200 K desorbiert. Das Spektrum für  $C_6D_6$ /Ge(100) zeigt die Desorption für eine Anfangsbedeckung von etwa 0.5 ML, die durch eine entsprechende Exposition präpariert wurde. Auf Si(100) weist das Spektrum zwei Desorptionspeaks im Bereich



**Abbildung 7.2:** Thermodesorptionsspektren von Benzol chemisorbiert ( $T_{ad}=90$  K) auf einkristallinem Ge(100) (Kreise), 0.7 ML Ge/Si(100) (Dreiecke) und Si(100) (Quadrate). Die Heizrate auf Ge(100) betrug 2.5 K/s, auf den anderen Substraten 5 K/s.

der Monolagedesorption bei 432 und 501 K auf. Der Hauptpeak bei etwa 430 K wird der Desorption von den Kristallterrassen zugeschrieben, während der kleinere Peak bei höheren Temperaturen der Desorption von den Stufen zugeordnet wird und ca. 25% der Monolage ausmacht [191, 151]. Eine analoge Studie auf einer nominell flachen Si(100) Oberfläche, auf der Stufen lediglich als Defekte auftreten, zeigt, daß sich der Stufenpeak auf ca. 5% der Monolage reduziert [151]. Die selektive Präparation des Haupt- oder des Stufenpeaks auf einem gestuften Si(100) Kristall gestattete in einer schwingungsspektroskopischen Untersuchung (HREELS) die

direkte Identifizierung der beiden Benzolspezies [206]. Sowohl in der vorliegenden Arbeit, als auch bei Gokhale et al. [191] konnte begleitend zur Benzoldesorption keine Desorption von Wasserstoff oder anderen Kohlenwasserstofffragmenten festgestellt werden, so daß von einer vollständig molekularen Benzoldesorption ausgegangen werden muß.

Auf Ge(100), in Abbildung 7.2 durch Kreise gekennzeichnet, zeigt die Desorption der chemisorbierten Benzolspezies im Wesentlichen zwei Peaks bei 202 und 234 K, sowie eine Schulter bei höherer Temperatur. Der Hauptpeak bei 234 K wird wiederum der Desorption von den Terrassen zugeordnet, und die Schulter repräsentiert Desorption von Adsorptionsplätzen bei den Stufen des Kristalls. Der schmale Peak bei 202 K wird der Desorption einer schwach gebundenen Benzolspezies zugeordnet, was noch detailliert in Abschnitt 7.2.2 diskutiert wird. Wie auf Si(100) desorbiert Benzol auf Ge(100) molekular.

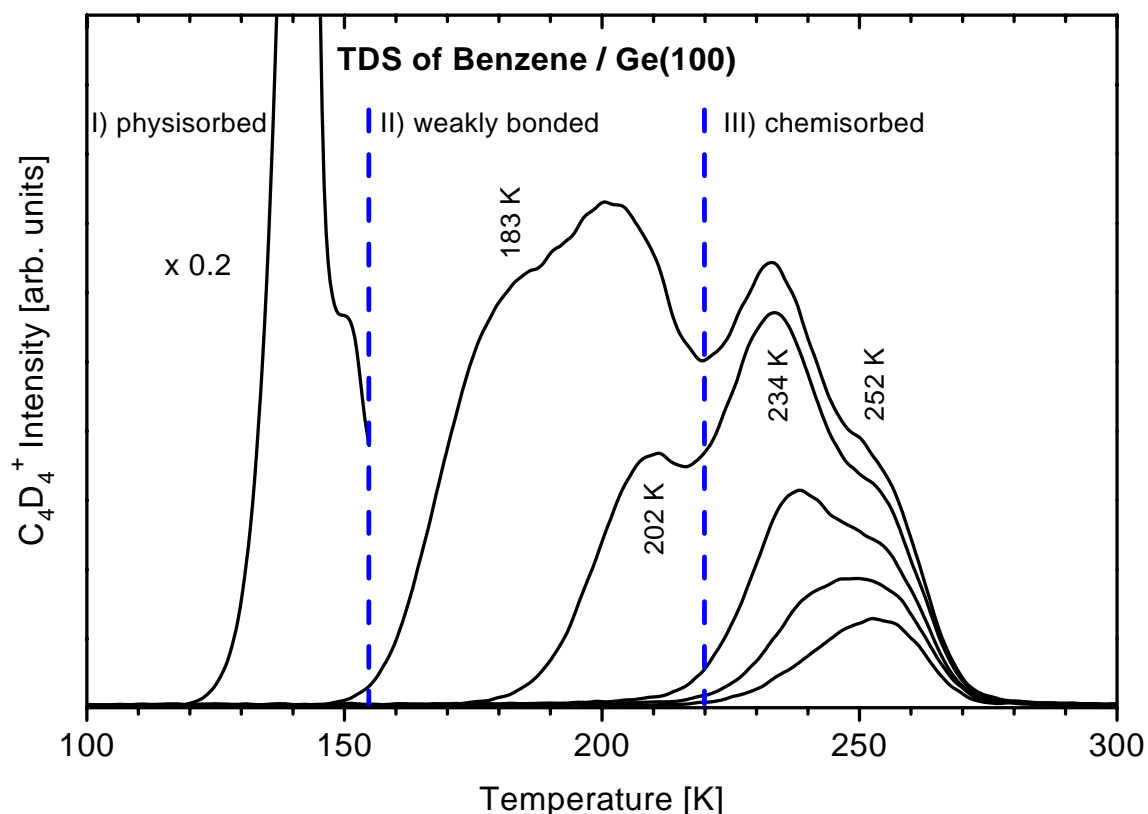
Im Temperaturbereich zwischen der Benzoldesorption von Ge(100) und Si(100) ist das Benzoldesorptionsspektrum von der Ge/Si(100) Oberfläche angesiedelt, welches in Abbildung 7.2 durch Dreiecke markiert ist. Vier Desorptionsmaxima sind erkennbar. Die Peaks bei 311 und 369 K werden wiederum wie auf den beiden vorher diskutierten Substraten der Benzoldesorption von den Kristallterrassen und Stufen zugeordnet. Das Desorptionsmaximum bei 422 K läßt sich durch ein nicht perfektes Ge-Wachstum auf der Si(100)-(2×1) Oberfläche erklären, d.h. dieser Peak wird durch Benzol verursacht, welches direkt von der noch Ge-unbedeckten Si(100) Oberfläche desorbiert und fällt daher energetisch mit der bereits vorher vorgestellten Benzoldesorption von Si(100) zusammen. Eine quantitative Analyse zeigt, daß das Si(100) Substrat mit ca. 0.7 ML Ge bedeckt war. Die Schulter bei niedrigerer Temperatur im  $C_6D_6$ /Ge/Si(100) Desorptionsspektrum, welche energetisch mit der Desorption von  $C_6D_6$ /Ge(100) zusammenfällt, wird der Benzoldesorption von Ge-Inseln zugeordnet. Bereits im Submonolagenbereich kommt es zu einer geringfügigen Bildung von dickeren Ge-Inseln.

Die stark unterschiedlichen Desorptionstemperaturen von Benzol auf den unterschiedlichen Substraten spiegeln große Unterschiede in den Desorptionsenergien wider, unter der Annahme, daß die Vorfaktoren innerhalb von zwei Größenordnungen konstant sind. Mit der stark vereinfachenden Annahme eines konstanten Vorfaktors für alle drei Systeme lassen sich die Desorptionsenergien durch eine Anstiegsflankenanalyse quantitativ ermitteln. Für einen festen Vorfaktor von  $10^{13}$  1/s, der auch bei einer detaillierteren TDS-Analyse von  $C_6D_6$ /Si(100) bestimmt wurde [151], erhält man als Desorptionsenergien ungefähr 1.2 eV, 0.8 eV und 0.5 eV für die Benzoladsorption auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100).

### 7.2.2 Benzoldesorption von Ge(100)

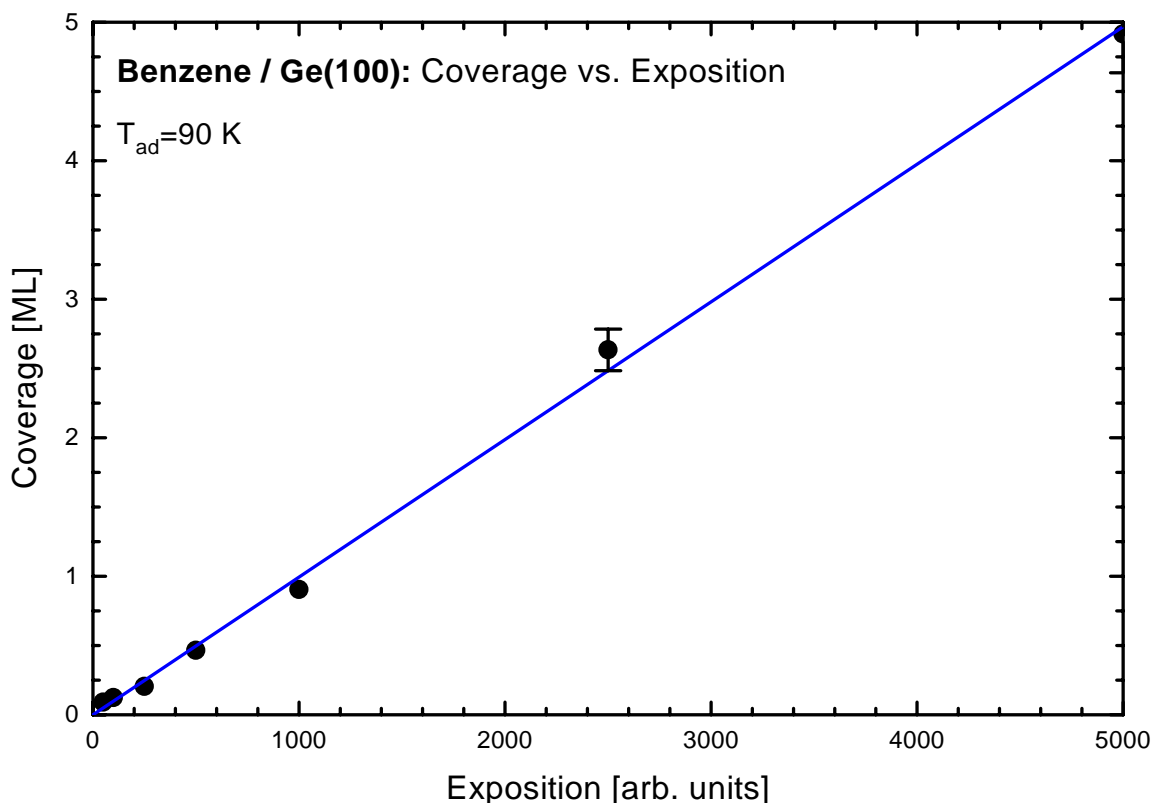
Abbildung 7.3 zeigt eine Serie von TD-Spektren auf Ge(100), die bei einer Heizrate von 2.5 K/s und unterschiedlichen Anfangsbedeckungen aufgenommen worden sind. Die Benzoldesorption läßt sich in drei unterschiedliche Temperaturbereiche einteilen, welche in Abbildung 7.3 durch gestrichelte Linien voneinander getrennt werden. Im Temperaturbereich I unterhalb von 155 K gibt es zwei Desorptionsspeaks bei 143 und 151 K, wobei der erste der Multilagendesorption und der zweite der Desorption der Bilage zugeordnet wird. Desorption von physisorbiertem Benzol aus der Multilage findet man in ähnlicher Weise auch bei  $C_6D_6$ /Si(100) [191] und auf Metalloberflächen (z.B. Ni(111) [207], Ru(001) [208]). Oberhalb von 155 K erstreckt sich ein

Desorptionsbereich der vier Desorptionspeaks aufweist, im Temperaturbereich II bei 183 und 202 K und im Temperaturbereich III (oberhalb von 220 K) zwei bei 234 und 252 K. Die Analyse der Photoemissionsdaten (siehe Abschnitt 7.3) zeigt, daß es sich beim desorbierenden Benzol im Temperaturbereich II und III um verschiedene Benzolspezies handelt, wobei Bereich II eine schwach-, wahrscheinlich  $\pi$ -gebundene Spezies repräsentiert. Der Peak bei 234 K repräsentiert Benzoldesorption von den Terrassen und der Peak bei 252 K die Stufenspezies (siehe oben). Die Gesamtbedeckung der chemisorbierten und schwach gebundenen Benzolspezies auf Ge(100)



**Abbildung 7.3:** Thermodesorptionsspektren von  $C_6D_6/Ge(100)-(2 \times 1)$  aufgenommen bei einer Heizrate von 2.5 K/s und verschiedenen Anfangsbedeckungen (0.09, 0.12, 0.21, 0.47, 0.90, 2.63 ML).

entspricht ungefähr der Benzolmenge der Monolage auf Si(100), die auf ca. ein Adsorbatmolekül pro zwei ( $2 \times 1$ ) Einheitszellen bestimmt wurde (siehe Abschnitt 8 bzw. [202]). Von der gesamten Monolage entfallen daher auf Ge(100) 0.4 ML auf die chemisorbierte Spezies und 0.6 ML auf die schwach gebundene Spezies. Diese Mengeneichung läßt sich unter Einbeziehung der Haftkoeffizienten besser verstehen; sie wird im Folgenden etwas näher erläutert. In Abbildung 7.4 ist die Bedeckung als Funktion der Exposition für die Benzoladsorption auf Ge(100) bei 90 K dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt einen linearen Fit durch die Datenpunkte dar, die aus den Spektren in Abbildung 7.3 extrahiert wurden. Im Rahmen des experimentellen Fehlers ( $\pm 0.05$  ML) steigt die Benzolbedeckung linear mit der angebotenen Exposition. Daraus läßt sich schließen, daß der Haftfaktor für alle Bedeckungen konstant ist. Unter der Annahme gleicher Haftfaktoren (sehr wahrscheinlich  $\simeq 1$ ) für Adsorption in der Multilage auf Ge(100) und



**Abbildung 7.4:** Benzolbedeckung als Funktion der Exposition für Benzoladsorption bei 90 K auf Ge(100)-(2 $\times$ 1). Die Datenpunkte (Kreise) wurden aus den Spektren von Abbildung 7.3 gewonnen. Die durchgezogene Linie stellt einen linearen Fit durch diese Datenpunkte dar.

Si(100) und mit dem experimentellen Ergebnis, daß der Haftfaktor bei 90 K auf beiden Oberflächen bedeckungsunabhängig ist, ist es möglich, die absolute Benzolbedeckung auf Ge(100) durch Vergleich mit Si(100) mit einem Fehler  $\leq 20\%$  zu bestimmen, da die Dosierbedingungen in beiden Fällen identisch waren. Die so bestimmten Bedeckungen für die chemisorbierte und schwach gebundene Spezies von 0.4 und 0.6 ML machen deutlich, daß es sich bei diesen beiden Benzolpezies um zwei Spezies handelt, die zur Monolage gehören und *nicht* um die erste und die zweite Benzollage. Eine detailliertere Diskussion des Adsorptionsverhaltens von Benzol auf Ge(100) findet sich dann in Abschnitt 7.4, da die Einbeziehung der Photoemissionsergebnisse, die im Folgenden präsentiert werden, ein vollständigeres Verständnis des Adsorptionssystems auf Ge(100) ermöglicht.

## 7.3 Photoemission (ARUPS) von Benzol

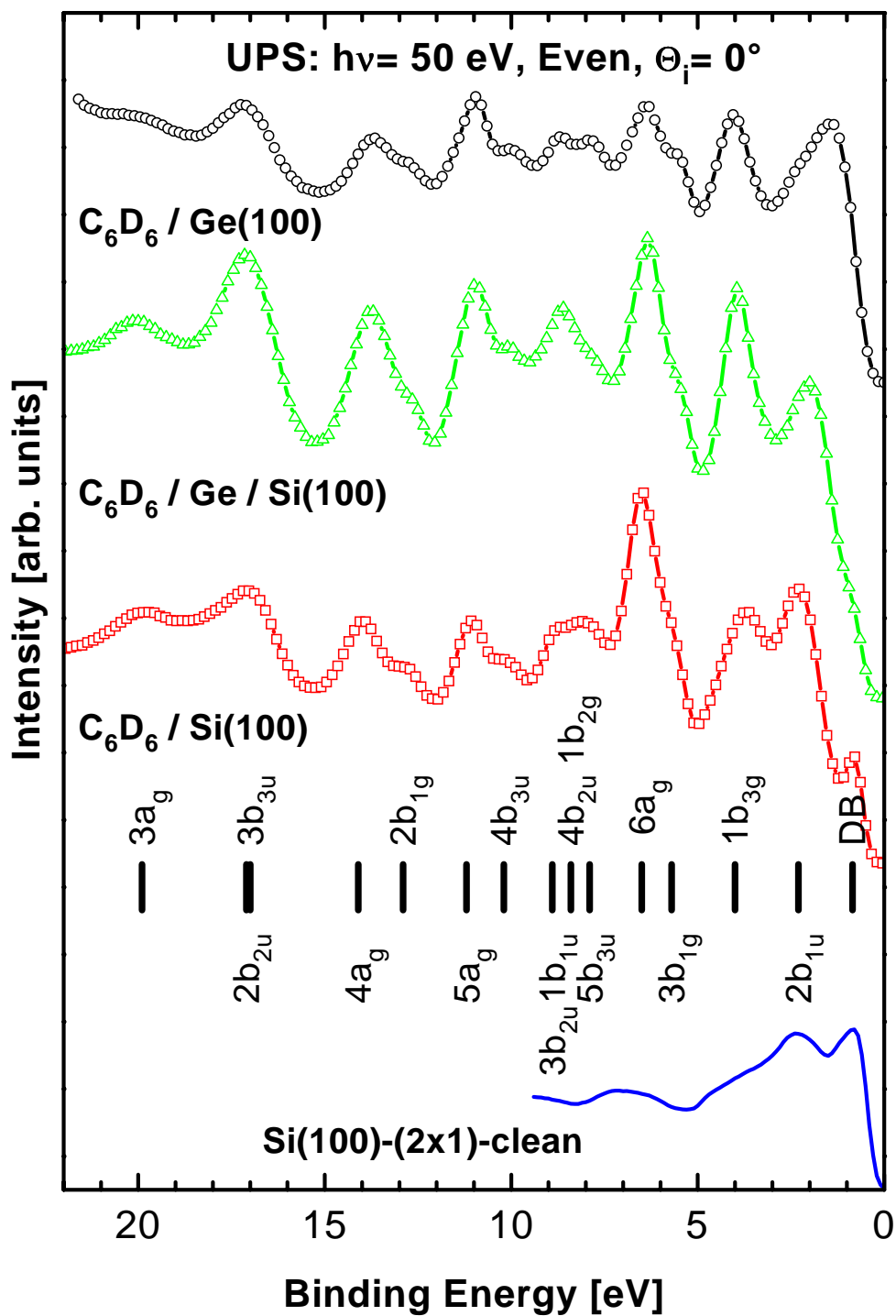
### 7.3.1 Chemisorbiertes Benzol auf Ge(100) und Ge/Si(100)

#### 7.3.1.1 Energieniveaus und Peakzuordnung

In Abbildung 7.5 werden winkelintegrierte Photoemissionsspektren von chemisorbiertem Benzol auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) verglichen. Im unteren Teil von Abbildung 7.5 ist zum Vergleich ein Spektrum der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche dargestellt. Alle Spektren wurden unter senkrechtem Lichteinfall bei einer Photonenenergie von 50 eV gemessen. Die Photoemissionsspektren von Benzol sind für alle drei Substrate ähnlich, sowohl die Energiepositionen, wie auch die relativen Intensitäten betreffend. In einer früheren Studie über chemisorbiertes Benzol auf Si(100) ist gezeigt worden, daß die elektronische Struktur des adsorbierten Benzols signifikant gegenüber der von Benzol in der Gasphase verändert ist, aber große Ähnlichkeit mit der von 1,4-Cyclohexadien in der Gasphase aufweist [191]. Wie im Folgenden noch detailliert erläutert werden wird, findet man für das chemisorbierte Benzol auch auf den beiden anderen Substraten eine elektronische 1,4-cyclohexadienartige Struktur. Deshalb werden die Molekülorbitale des chemisorbierten Benzols im weiteren Verlauf der Diskussion mit den Gasphasenbezeichnungen des 1,4-Cyclohexadiens benannt. 1,4-Cyclohexadien besitzt in der Gasphase  $D_{2h}$  Symmetrie, Benzol hingegen  $D_{6h}$ . Die Transformation der Benennung der Benzolorbitale ist in Tabelle 7.1 ersichtlich.

Im Falle einer 1,4-cyclohexadienartigen Adsorption erwartet man im Photoemissionsspektrum maximal 16 Peaks. Abbildung 7.5 zeigt jedoch, daß sich nur 14 Peaks<sup>a</sup> auflösen lassen. Dies ist bedingt durch die Lebensdauererweiterung und die endliche Auflösung des Experiments. Im Rahmen des experimentellen Fehlers ( $\pm 0.15$  eV) sind die Energiepositionen des chemisorbierten Benzols auf allen drei Substraten identisch. Die Energiepositionen bezüglich des Fermi-Niveaus sind in Tabelle 7.1 zusammen mit den erwarteten Orbitalsymmetrien zusammengefaßt. Wie Abbildung 7.5 verdeutlicht, wird die Entartung der  $e$ -Orbitale von Benzol in der Gasphase auf allen drei Substraten durch die Adsorption aufgehoben. Die ursprünglich entarteten  $2e_{2g}$  Orbitale spalten in die  $4a_g$  und  $2b_{1g}$  und die  $3e_{2g}$  in die  $6a_g$  und  $3b_{1g}$  Orbitale auf. In gleicher Weise wird auch eine Aufspaltung der anderen  $e$ -Orbitale von Benzol in der Gasphase durch die Chemisorption beobachtet, wie bereits detailliert für  $C_6D_6/Si(100)$  diskutiert wurde [191, 195]. Dort ermöglichte ein Vergleich zwischen symmetrieaufgelösten experimentellen und theoretischen Daten die eindeutige Zuordnung der Photoemissionspeaks [191]. Die beiden Peaks in Abbildung 7.5 bei 4.0 und 2.3 eV, die mit  $1b_{3g}$  und  $2b_{1u}$  bezeichnet werden, stellen die beiden höchsten besetzten Orbitale (HOMOs) dar. Sie repräsentieren die symmetrische und die antisymmetrische Linearkombination der beiden nach der Adsorption verbleibenden  $\pi$ -Orbitale, die auf beiden Seiten des 1,4-cyclohexadienartigen Kohlenstoffrings die C=C Doppelbindungen bilden. Nur eines der beiden Orbitale, das  $1b_{3g}$ , stammt von dem ursprünglich entarteten  $1e_{1g}$  Gasphasenorbital, während das andere dem ehemals unbesetzten  $1e_{2u}$   $\pi^*$  Orbital entspricht. Hervorzuheben ist, daß die HOMOs des adsorbierten Benzols nicht die Adsorbat-Substrat Bin-

<sup>a</sup>12 Peaks können deutlich voneinander unterschieden werden, aber die exakte Position des  $5b_{3u}$  Orbitals und die Aufspaltung der  $2b_{2u}$  und  $3b_{3u}$  Orbitale lassen sich nur in wenigen Spektren (hier nicht gezeigt) unter bestimmten Emissionswinkeln abschätzen.



**Abbildung 7.5:** Winkelintegrierte UP-Spektren von chemisorbiertem Benzol auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) aufgenommen in der  $E_xD_x$  Meßgeometrie. Auf Ge(100) beträgt die Bedeckung nur ca. 0.4 ML, auf Si(100) und Ge/Si(100) 1 ML. Im unteren Teil ist ein Spektrum der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche zum Vergleich dargestellt. Die energetische Lage der Molekülorbitale ist durch Balken gekennzeichnet.



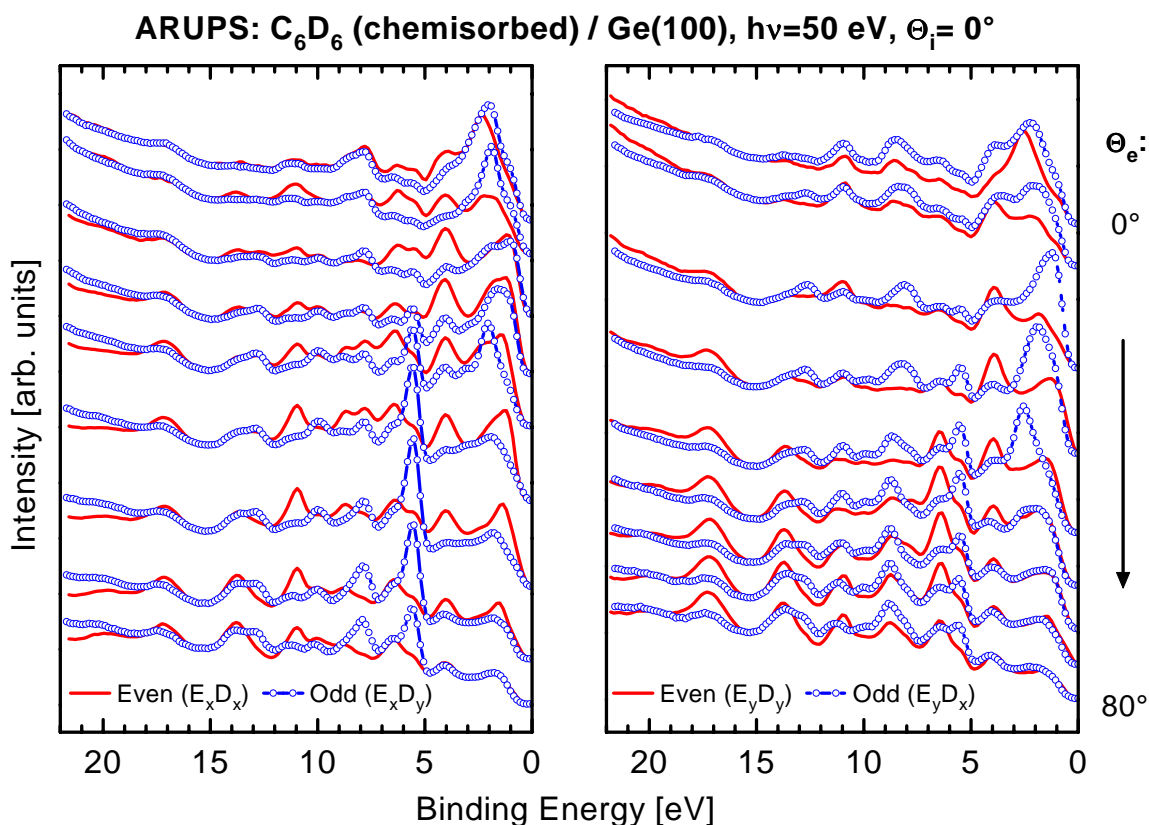
dungen bilden, wie es für die anderen in dieser Arbeit vorgestellten Adsorbate der Fall war. Hingegen haben die  $1b_{1u}$  und  $1b_{2g}$  Orbitale, die von zwei  $\pi$ -Gasphasenorbitalen des Benzols abgeleitet sind, einen signifikanten Anteil an der Substrat-C Bindung [191]. Der kleine in Abbildung 7.5 mit DB bezeichnete Peak bei 0.9 eV für  $C_6D_6/Si(100)$  wird durch die nach der Adsorption verbliebenen ungesättigten Bindungen (“dangling bonds”) verursacht, da ja nur jeder zweite Dimer der Oberfläche besetzt ist. Im Fall von  $C_6D_6/Ge(100)$  und  $C_6D_6/Ge/Si(100)$  ist dieser Peak nicht sichtbar, da die “dangling bonds” der Ge-Dimere energetisch etwas tiefer liegen und somit in die Flanke des  $2b_{1u}$  Peaks fallen.

Molekülorbitale von Benzol				
Physisorbiertes $C_6H_6$		Chemisorbiertes $C_6H_6$		
$D_{6h}$	BE [eV]	$D_{2h}$	$C_{2v}$	BE [eV]
$1e_{2u} (\pi^*)$	-	$2b_{1u} (\pi)$	$a_1$	$\approx 2.3$
$1e_{1g} (\pi)$	3.9	$1b_{2g} (\sigma:Si-C)$	$b_1$	$\approx 8.4$
		$1b_{3g} (\pi)$	$b_2$	4.0
$3e_{2g}$	$\approx 5.8$	$6a_g$	$a_1$	6.5
		$3b_{1g}$	$a_2$	5.7
$1a_{2u} (\pi)$	$\approx 6.9$	$1b_{1u} (\sigma:Si-C)$	$a_1$	$\approx 8.9$
$3e_{1u}$	$\approx 8.1$	$4b_{2u}$	$a_1$	$\approx 8.4$
		$5b_{3u}$	$b_1$	$\approx 7.9$
$1b_{2u}$	$\approx 8.8$	$3b_{2u}$	$b_2$	$\approx 8.9$
$2b_{1u}$	$\approx 9.9$	$4b_{3u}$	$b_1$	10.2
$3a_{1g}$	11.3	$5a_g$	$a_1$	11.2
$2e_{2g}$	13.4	$4a_g$	$a_1$	14.1
		$2b_{1g}$	$a_2$	12.9
$2e_{1u}$	17.1	$3b_{3u}$	$b_1$	$\approx 17.1$
		$2b_{2u}$	$b_2$	$\approx 17.0$
$2a_{1g}$	$\approx 20.3$	$3a_g$	$a_1$	19.9

**Tabelle 7.1:** Bindungsenergie und Symmetrie der Molekülorbitale von schwach gebundenem und chemisorbiertem Benzol auf Ge(100) und Ge/Si(100). Als Nomenklatur der Molekülorbitale wird für schwach gebundenes Benzol die der Gasphase verwendet, welche einer  $D_{6h}$  Symmetrie entspricht, und für chemisorbiertes Benzol die des 1,4-Cyclohexadiens aus der Gasphase, welche die  $D_{2h}$  Symmetrie widerspiegelt. Der experimentelle Fehler der ermittelten Bindungsenergien beträgt ca.  $\pm 0.15$  eV.

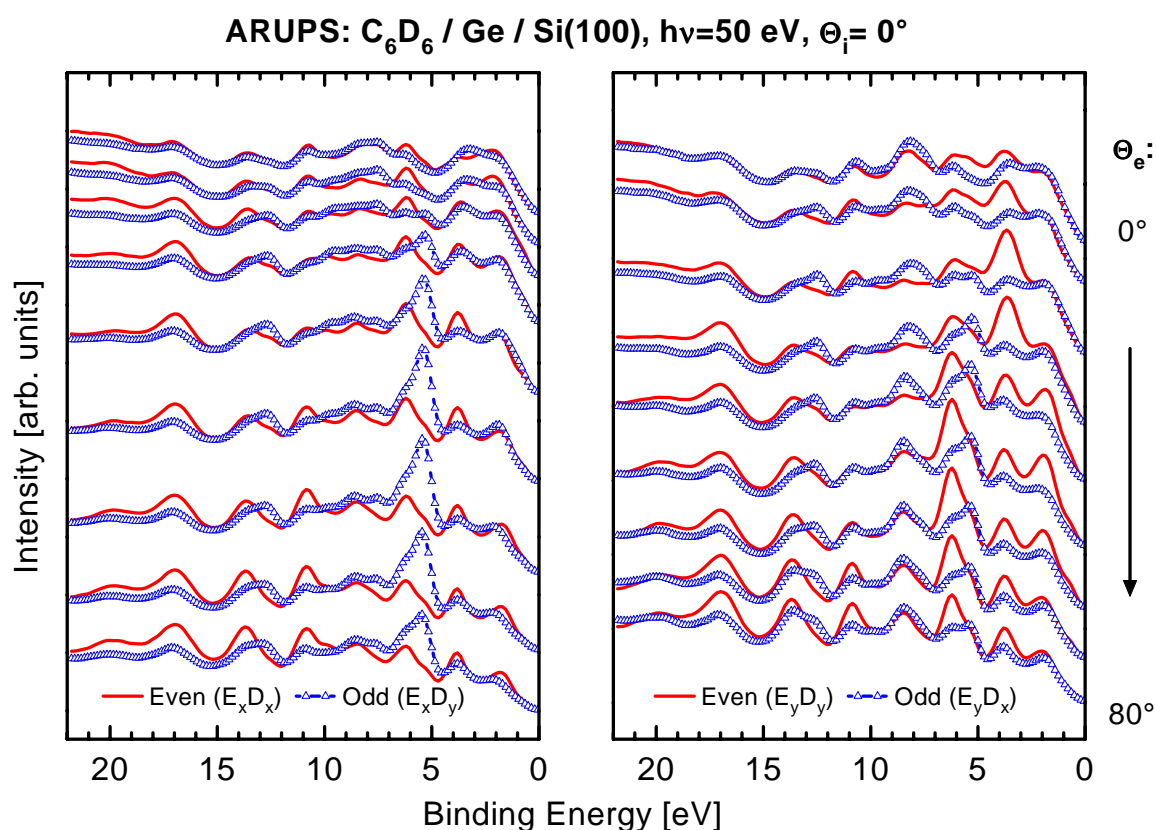
### 7.3.1.2 Adsorptionssymmetrie der chemisorbierten Spezies

Unter Anwendung der Dipolauswahlregeln (Abschnitt 1.3), werden im Folgenden parallel die winkelaufgelösten Photoemissionsspektren von chemisorbierten Benzol auf Ge(100) und Ge/Si(100) analysiert. Die beiden Abbildungen 7.6 und 7.7 zeigen Spektren, die bei senkrechtem Lichteinfall und 50 eV Photonenenergie in der “Even” ( $E_x D_x$  und  $E_y D_y$ , gekennzeichnet durch Linien) und in der “Odd” ( $E_x D_y$  und  $E_y D_x$ , gekennzeichnet durch Symbole) Meßgeometrie aufgenommen wurden. In gleicher Weise wurden auch Serien von Spektren zur Symmetrie-



**Abbildung 7.6:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von chemisorbiertem Benzol (ca. 0.4 ML) auf Ge(100)-(2×1) aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV und senkrechtem Lichteinfall in verschiedenen Meßgeometrien. Für jeden Emissionswinkelbereich ist jeweils ein Spektrenpaar dargestellt, wobei der Winkel ( $\Theta_e$ ) in  $10^\circ$  Schritten von  $0^\circ$  (Normalemission) bis  $80^\circ$  variiert.

analyse verwendet, die bei einer Photonenenergie von 41 bzw. 35 eV aufgenommen wurden, welche aber hier nicht abgebildet sind. Die  $C_{2v}$  Symmetrie ist die höchstmögliche Adsorptionssymmetrie, die für adsorbiertes Benzol auf einer der drei (100) Halbleiteroberflächen möglich ist. Daher können in diesem Fall die Molekülorbitale durch ihre  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  oder  $b_2$  Symmetrie charakterisiert werden. Die Meßgeometrien, unter denen die Spektren in den Abbildungen 7.6 und 7.7 aufgenommen wurden, sind so gewählt, daß die Bestimmung der Orbitalsymmetrie durch Dipolauswahlregeln vollständig möglich ist. Im Mittelpunkt der Symmetrieanalyse stehen die Orbitale, deren Emissionspeaks in den Spektren gut aufgelöst sind und energetisch nicht mit Peaks anderer Orbitale unterschiedlicher Symmetrie zusammenfallen. Betrachtet man zunächst das tiefstliegende  $3a_g$  Orbital bei 19.9 eV, das im Falle einer  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie  $a_1$  symmetrisch ist. Aus den Spektren in den Abbildungen 7.6 und 7.7 ist ersichtlich, daß es in den “Even” Meßgeometrien geringe Emission unter Ausfallswinkeln  $>0^\circ$  zeigt, während in den “Odd” Meßgeometrien keine Emission sichtbar ist. Diese Beobachtung paßt zu der Annahme einer  $C_{2v}$  Symmetrie eines flach liegenden Benzolmoleküls. Das spezifische Emissionsverhalten der energetisch nahezu zusammenfallenden  $3b_{3u}(b_1)$  und  $2b_{2u}(b_2)$  Orbitale bei etwa 17.0 eV erlaubt es, ein “hochkant” stehendes Benzolmolekül mit  $C_{2v}$  Adsorptionssym-



**Abbildung 7.7:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von chemisorbiertem Benzol (1 ML) auf Ge/Si(100)-(2×1), aufgenommen unter identischen Bedingungen wie in Abbildung 7.6 beschrieben. Die Ge-Bedeckung beträgt ca. 0.7 ML.

metrie auszuschließen, bei dem der Kohlenstoffring senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist. In diesem Fall wäre eine Aufspaltung des entarteten  $2e_{1u}$  Orbitals der Gasphase in  $a_1$  und  $b_1$  symmetrische Zustände zu erwarten und nicht in  $b_1$  und  $b_2$  symmetrische wie bei einem flach liegenden Benzolmolekül. Da jedoch in beiden “Odd” Meßgeometrien in den Abbildungen 7.6 und 7.7 dieselben Emissionsintensitäten beobachtet werden, kann ein hochkant stehendes Benzolmolekül auf Ge(100) und Ge/Si(100) ausgeschlossen werden. Die ehemals entarteten  $2e_{2g}$  und  $3e_{2g}$  Gasphasenorbitale des Benzols spalten durch die Adsorption jeweils in Orbitalpaare auf, die bei 14.1 und 12.9 eV ( $4a_g$  und  $2b_{1g}$ ), sowie bei 6.5 und 5.7 eV ( $6a_g$  und  $3b_{1g}$ ) liegen. Im direkten Vergleich der Spektren in den “Even” und “Odd” Geometrien zeigen beide Orbitalpaare stark komplementäre Photoemissionsintensitäten. In den Abbildungen 7.6 und 7.7 sind die  $a_1$  symmetrischen  $4a_g$  und  $6a_g$  Zustände hauptsächlich in den “Even”-Spektren sichtbar. Im Gegensatz dazu wird Emission der  $a_2$  symmetrischen  $2b_{1g}$  und  $3b_{1g}$  Zustände überwiegend in der “Odd” Geometrie beobachtet. Diese Beobachtungen sprechen ebenso für eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie und ein flach liegendes Benzolmolekül.

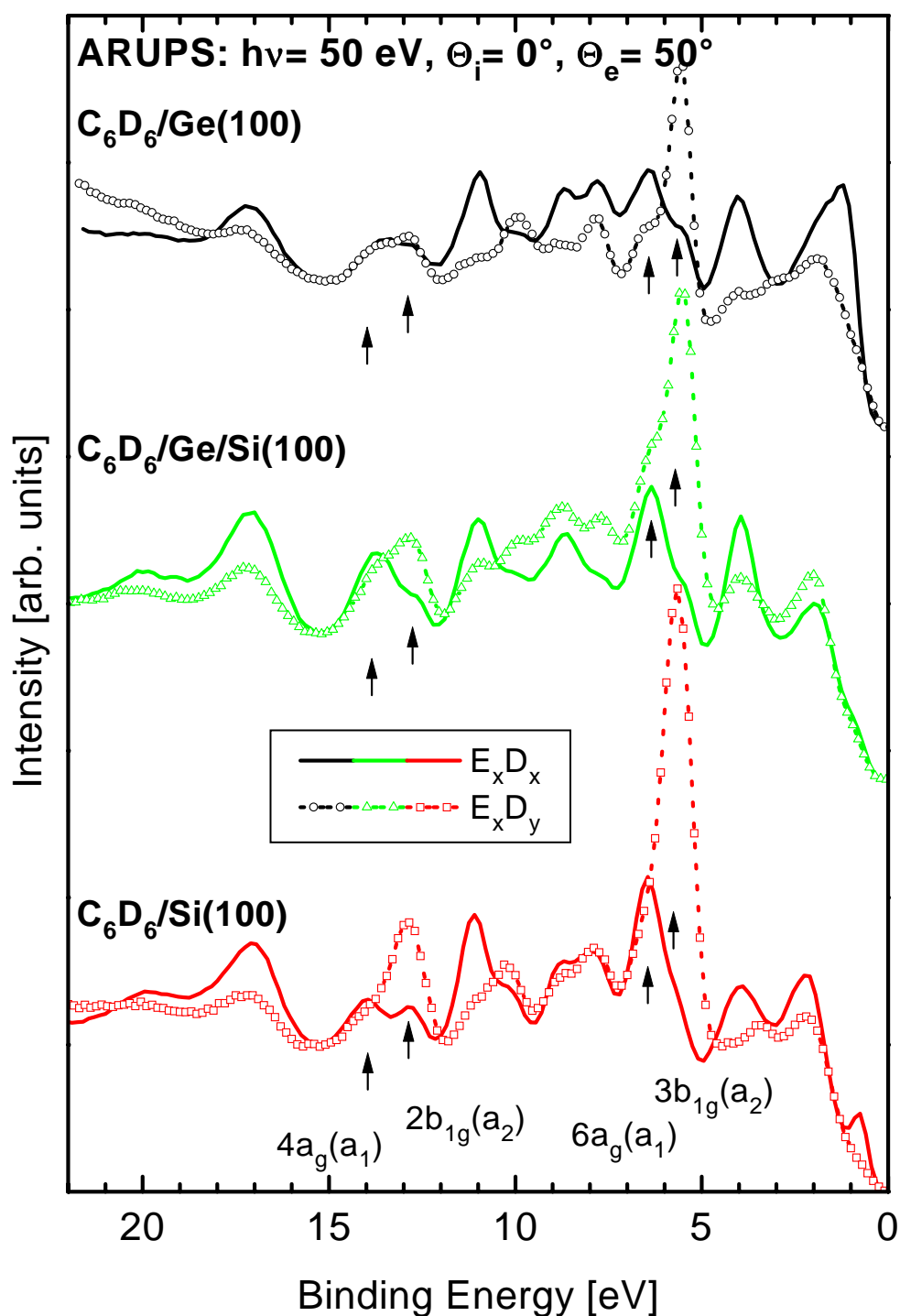
Es ist anzumerken, daß neben der dominierenden Emission der  $a_1$  ( $a_2$ ) symmetrischen Orbitale auch schwache Emission (<20% der dominierenden Intensität) in den “Odd” (“Even”) Geometrien beobachtet wird, die gemäß den Dipolauswahlregeln für einen  $C_{2v}$  symmetrischen

Adsorptionskomplex verboten ist. Es gibt jedoch verschiedene Gründe, die das Auftreten dieser verbotenen Emissionsintensität erklären können, was bereits in Abschnitt 2.5 ausführlich diskutiert wurde.

Das  $5a_g$  Orbital bei 11.2 eV zeigt in den “Even” Geometrien starke Emission, wie es für  $a_1$  symmetrische Orbitale erwartet wird. Hingegen kann das  $4b_{3u}$  Orbital fast ausschließlich in den  $E_x D_x$  und  $E_x D_y$  Spektren der Abbildungen 7.6 und 7.7 beobachtet werden. Da das anregende Licht ( $E_x$ ) in diesen Fällen parallel zu den Dimeren der Oberfläche polarisiert ist, ist die Emission des  $4b_{3u}$  Orbitals in diesen Geometrien kompatibel mit der erwarteten  $b_1$  Orbitalsymmetrie für ein flach-liegendes di- $\sigma$  gebundenes Benzolmolekül. Die fünf Orbitale im Energiebereich zwischen 8.9 und 7.9 eV ( $3b_{2u}$ ,  $1b_{1u}$ ,  $4b_{2u}$ ,  $1b_{2g}$  und  $5b_{3u}$ ) sind nicht eindeutig voneinander zu unterscheiden, so daß eine aussagekräftige Symmetrieanalyse für diese Orbitale nicht möglich ist.

Dennoch zeigt die bisher vorgestellte Symmetrieanalyse der ARUP-Spektren, daß das Benzolmolekül flach auf der Oberfläche liegt und  $C_{2v}$  Symmetrie besitzt. Es gibt zwei Adsorptionsmodelle, die in Abbildung 7.1 vorgestellt wurden, die mit den bisher vorgestellten Ergebnissen vereinbar sind: das “Butterfly”-Modell (Abbildung 7.1(b)) und das brückenartig gebundene Benzol (Abbildung 7.1(c)). Die elektronische Struktur dieser beiden Adsorptionskomplexe ist bereits für die Benzoladsorption auf Si(100) detailliert untersucht worden [191, 195]. Es zeigte sich, daß der Hauptunterschied in der elektronischen Struktur dieser beiden Adsorptionsmodelle in der energetischen Abfolge der  $a_1/a_2$  Orbitalpaare liegt, die bei Chemisorption aus den ehemals entarteten  $2e_{2g}$  und  $3e_{2g}$  Orbitalen hervorgehen. Deren Aufspaltung in die  $4a_g$  und  $2b_{1g}$  Orbitale, sowie in die  $6a_g$  und  $3b_{1g}$  Orbitale ist beim Vergleich der beiden Adsorptionsmodelle energetisch vertauscht [195]. Dies erklärt sich dadurch, daß im Falle der “Butterfly” Adsorption das  $a_1$  Orbital, aber nicht das  $a_2$  Orbital, mit den  $\sigma$ -Bindungen zum Substrat wechselwirken kann und deshalb energetisch abgesenkt wird [191, 195]. Der umgekehrte Fall tritt für das brückenartige Adsorptionsmodell auf. In Abbildung 7.8 sind winkelaufgelöste Photoemissionsdaten von chemisorbiertem Benzol auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) vergleichend für  $50^\circ$  Ausfallswinkel der Elektronen dargestellt. Die ursprünglich entarteten  $2e_{2g}$  und  $3e_{2g}$  Gasphasenorbitale sind durch Pfeile gekennzeichnet (Orbitalpaare  $4a_g(a_1)/2b_{1g}(a_2)$  und  $6a_g(a_1)/3b_{1g}(a_2)$ ). Mit Hilfe von Dipolauswahlregeln läßt sich aus Abbildung 7.8 ermitteln, daß die  $a_1$  Orbitale der jeweiligen Orbitalpaare energetisch tiefer als die  $a_2$  Orbitale liegen. Dies gilt für chemisorbiertes Benzol auf allen drei untersuchten Substraten. Dies zeigt, daß Benzol auf allen drei Oberflächen in einem 1,4-cyclohexadienartigen Adsorptionskomplex di- $\sigma$  gebunden chemisorbiert, wie in Abbildung 7.1(b) dargestellt.

Ein weiteres mögliches Adsorptionsmodell (hier nicht gezeigt), wäre die Chemisorption in der “end-bridge” Konfiguration. Hierbei könnte das Benzol di- $\sigma$  an *zwei* benachbarte Dimere einer Dimerreihe in einer 1,4-cyclohexadienartigen Struktur binden. Ein derartiges Adsorptionsmodell wäre mit der geringen Sättigungsbedeckung von 0.36 Molekülen pro Dimer und der beobachteten  $C_{2v}$  Symmetrie kompatibel, wenn man näherungsweise davon ausgeht, daß die ARUP-Spektren im wesentlichen die Symmetrie des adsorbierten Moleküls widerspiegeln und der “asymmetrische” “end-bridge” Adsorptionsplatz nur eine untergeordnete Rolle spielt. Aus der energetischen Sequenz der  $a_1$  und  $a_2$  Orbitale in Abbildung 7.8 läßt sich nicht zwischen



**Abbildung 7.8:** Vergleich von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren von chemisorbiertem Benzol auf Ge(100)-(2×1), Ge/Si(100)-(2×1) und Si(100)-(2×1), aufgenommen bei einer Lichtenergie von 50 eV, senkrechtem Lichteinfall und 50° Ausfallswinkel der Elektronen. Die  $a_1/a_2$  Orbitalpaare sind durch Pfeile markiert.

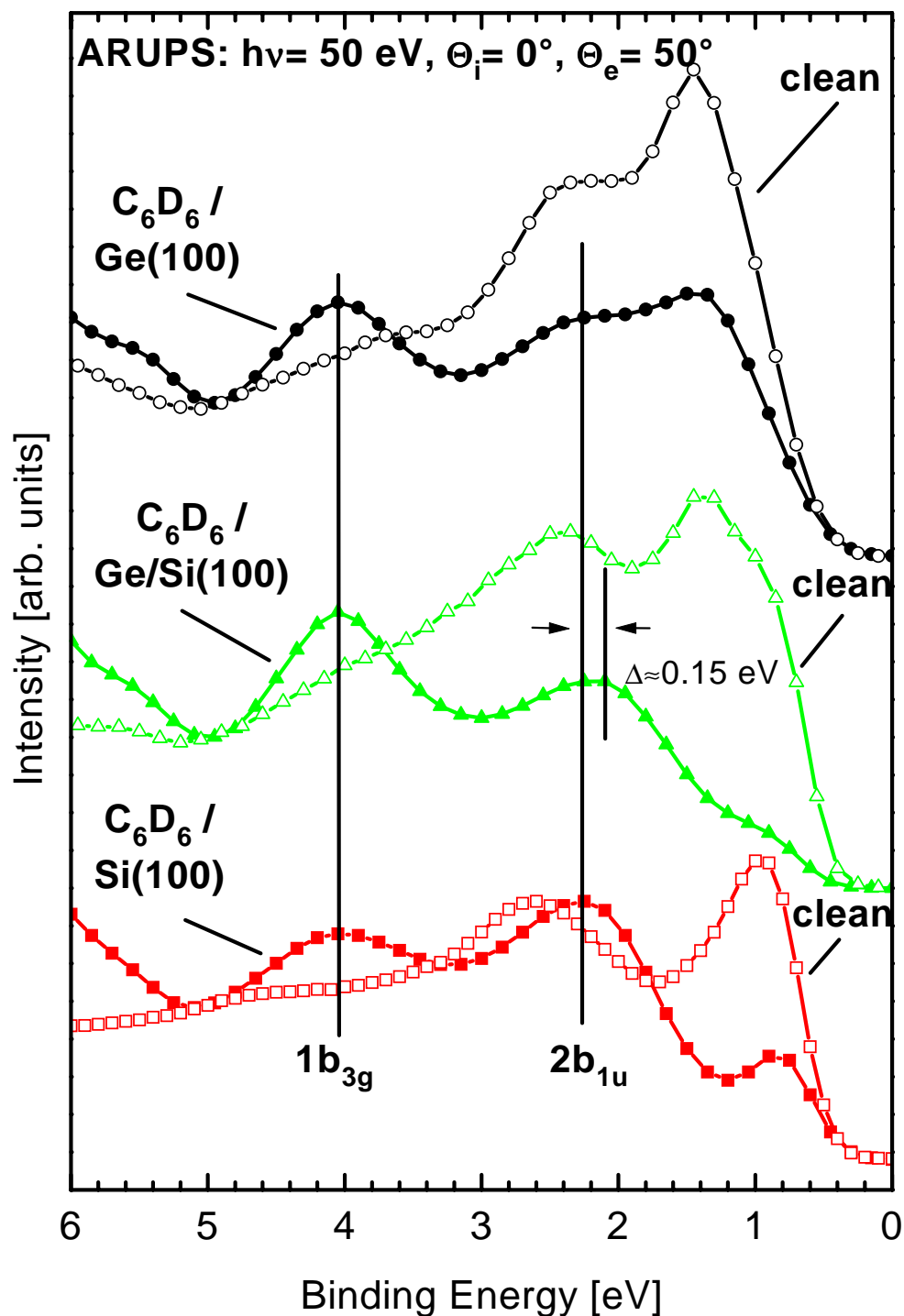
“Butterfly”- und “end-bridge”-Modell unterscheiden. Da aber das Benzol im “end-bridge” Modell um 90° gegenüber dem “Butterfly” Modell gedreht ist, sind die  $b_1$ - und  $b_2$ -artigen

Zustände miteinander vertauscht. Eine ARUPS-Analyse kann daher prinzipiell Aufschluß über die mögliche Existenz beider Modelle geben. Die  $2b_{2u}$  und  $3b_{3u}$  Orbitale um etwa 17 eV eignen sich hierfür jedoch nicht, da sie als Paar mit  $b_1$  und  $b_2$  Symmetrie auftreten. Desweiteren wird beim Benzol die Emission der b-artigen Zustände von der  $a_1$ -artigen Zustände begleitet, lediglich das  $4b_{3u}$  Orbital ist von den benachbarten Emissionspeaks energetisch separiert. Um die beiden Adsorptionsmodelle zu unterscheiden, sind daher die in den “Odd”-Geometrien aufgenommenen Spektren in den Abbildungen 7.6 und 7.7 zu vergleichen, da hier die Emission der Zustände mit  $a_1$  Symmetrie weitgehend unterdrückt werden kann. Das  $4b_{3u}$  Orbital bei etwa 10.2 eV zeigt Emission bei Anregung mit  $E_x$ -polarisiertem Licht, während bei  $E_y$ -Polarisation nur wenig Intensität beobachtbar ist. Dies gilt auch für das  $5b_{3u}$  Orbital bei ca. 7.9 eV, was in beiden Fällen für die  $b_1$  Symmetrie der Orbitale spricht. Im Gegensatz dazu ist für das  $3b_{2u}$  Orbital bei 8.9 eV Emission in der  $E_yD_x$ -, jedoch kaum in der  $E_xD_y$  Geometrie beobachtbar, wie es für ein  $b_2$ -artiges Orbital zu erwarten ist. Die analysierten b-artigen Orbitale besitzen daher jeweils einen  $C_{2v}$  Symmetriecharakter, der mit dem “Butterfly” Adsorptionsmodell kompatibel ist, dem “end-bridge” Modell jedoch widerspricht. Aufgrund der Schwierigkeit die  $b_1$ - und  $b_2$ -artigen Zustände in den Spektren vollständig von den energetisch benachbarten Zuständen zu trennen, sind geringe Anteile einer “end-bridge”-gebundenen Spezies möglich, wobei die Majorität des Benzols jedoch klar in der “Butterfly”-Konfiguration vorliegt. Diese Analyse paßt qualitativ zu einer HREELS-Studie [206] für  $C_6H_6/Si(100)$ , die vorschlägt, daß beide Modelle in Koexistenz vorliegen können, wobei die Majoritätsspezies dem “Butterfly” Modell (Abbildung 7.1(b)) entspricht.

### 7.3.1.3 HOMOs des chemisorbierten Benzols

Im Folgenden werden nun die beiden obersten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) des chemisorbierten Benzols, das  $1b_{3g}$  und das  $2b_{1u}$  näher betrachtet, welche die symmetrische und anti-symmetrische Linearkombination der beiden  $\pi$ -Orbitale darstellen. Die winkelaufgelösten Photoemissionsspektren in den Abbildungen 7.6 und 7.7 zeigen eine nicht verschwindende Emission des  $1b_{3g}$  Orbitals bei 4 eV in beiden “Even” Meßgeometrien ( $E_xD_x$  und  $E_yD_y$ ). Beim  $2b_{1u}$  Orbital bei 2.3 eV wird Emission bei allen Meßgeometrien beobachtet. Bei genauer Analyse der Daten findet man jedoch unterschiedliche Peak-Positionen in den verschiedenen Spektren. Eine Dispersion dieses Orbitals, insbesondere für eine verdünnte chemisorbierte Benzolschicht auf Ge(100), kann als Erklärung für die unterschiedlichen Orbitalenergien ausgeschlossen werden. Daher muß die Energieverschiebung durch Photoemission von unterschiedlichen Zuständen erklärt werden. Relativ betrachtet ist die Emission im Bereich zwischen 1 und 3 eV am stärksten in den “Odd” Meßgeometrien ( $E_xD_y$  und  $E_yD_x$ ) bei den Spektren in Abbildung 7.6, die Spektren der verdünnten Benzolschicht auf Ge(100) zeigt. Zumindest teilweise ist diese Photoemissionsintensität dem Substrat, insbesondere den “Back bonds” zuzuschreiben (siehe auch Kapitel 3.2). Ganz allgemein ist die Emission des Substrates im Bereich zwischen 0.5 und 5.5 eV stärker als in dem übrigen Energiebereich. Für eine Meßgeometrie,  $E_xD_x$ , sind die Spektren der drei reinen Substrate (offene Symbole) mit den entsprechenden Spektren der drei Adsorbatsysteme (ausgefüllte Symbole) in Abbildung 7.9 zum Vergleich zusammen dargestellt. Alle Messungen wurden bei senkrechtem Lichteinfall ( $\Theta_i$ ), einer Photonenenergie von 50 eV

und  $50^\circ$  Ausfallswinkel ( $\Theta_e$ ) der Photoelektronen aufgenommen. Unter diesen experimentellen Bedingungen sind die "dangling bond" Zustände der reinen Oberflächen gut zu sehen: sie liegen



**Abbildung 7.9:** Vergleich von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren von chemisorbiertem Benzol auf  $Ge(100)-(2 \times 1)$ ,  $Ge/Si(100)-(2 \times 1)$  und  $Si(100)-(2 \times 1)$  (ausgefüllte Symbole) mit den entsprechenden Spektren der reinen Oberflächen (offene Symbole) ( $E_x D_x$  Geometrie). Die experimentellen Parameter entsprechen denen von Abbildung 7.8.

etwa bei 1.5 eV für Ge(100)-(2 $\times$ 1), bei 1.4 eV für Ge/Si(100)-(2 $\times$ 1) und bei 0.9 eV für Si(100)-(2 $\times$ 1). Der Vergleich in Abbildung 7.9 zeigt deutlich, daß Substratmission und Emission vom  $2b_{1u}$  Orbital energetisch dicht beieinander liegen und es im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede bei der Energieaufspaltung der HOMOs der drei verschiedenen Benzoladsorptionssysteme gibt. Die scheinbaren Unterschiede in der Aufspaltung, die in Abbildung 7.5 zu sehen sind, werden daher vermutlich durch die unterschiedliche Emissionsintensität der verschiedenen Substrate verursacht.

Durch die 1,4-cyclohexadienartige Adsorption des Benzols auf einem Dimer der Oberfläche muß das adsorbierte Molekül wegen der unterschiedlichen Hybridisierung der sechs Kohlenstoffatome und den damit verbundenen Bindungswinkeln von seiner planaren Konfiguration abweichen. Dieses Argument, welches in gleicher Weise für Cyclohexadien in der Gasphase gilt, führt zusätzlich dazu, daß die beiden Hälften des Kohlenstoffrings von der Oberfläche weg gebogen werden können, wie es in Abbildung 7.1 (b) dargestellt ist. Auf den Si(100) und Ge(100) Oberflächen ist jedoch die Länge der Dimere verschieden; zusätzlich variiert die Bindungsstärke des Benzols zu den drei untersuchten Substraten beträchtlich (siehe Abschnitt 7.2.1). Man könnte daher spekulieren, daß unterschiedliche Längen der Oberflächendimere einen Einfluß auf die Verspannung des Kohlenstoffrings des adsorbierten Benzols haben, insbesondere auch auf die "Aufwärtsbiegung" der beiden Hälften des Kohlenstoffrings im "Butterfly"-Adsorptionskomplex. Da die HOMOs aus den beiden nach der Adsorption verbleibenden  $\pi$ -Bindungen auf gegenüberliegenden Seiten des Kohlenstoffrings gebildet werden, können Änderungen ihrer elektronischen Struktur indirekt Veränderungen der geometrischen Struktur des Kohlenstoffrings widerspiegeln. Hierzu vergleicht man ihre Aufspaltung oder die Größe der chemischen Verschiebung der  $1b_{3g}$ <sup>b</sup> und  $2b_{1u}$  Orbitale. Die Daten in Abbildung 7.9 zeigen jedoch eindeutig, daß es keine signifikanten Unterschiede in der energetischen Aufspaltung gibt, woraus sich schließen läßt, daß die Struktur des Kohlenstoffrings von chemisorbiertem Benzol auf allen drei untersuchten Substraten nahezu identisch ist.

## 7.3.2 Schwach gebundenes Benzol auf Ge(100)

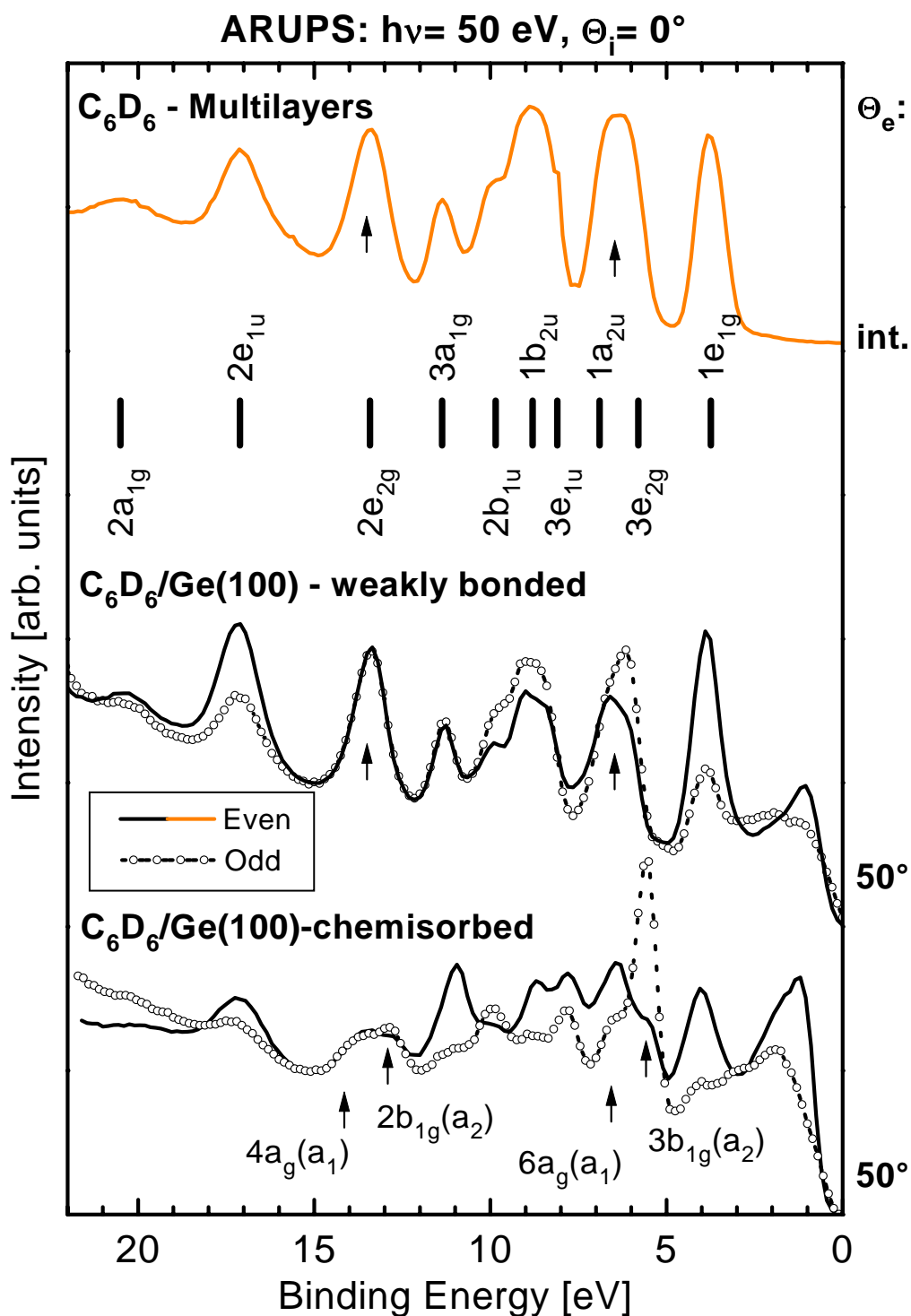
### 7.3.2.1 Vergleich des schwach gebundenen mit dem chemisorbierten Benzol

Wie in Abschnitt 7.2.2 erläutert, existiert eine schwach gebundene Benzolspezies nur auf Ge(100) und nicht auf Ge/Si(100) oder Si(100). Sie unterscheidet sich deutlich von der Bilage auf chemisorbiertem Benzol, da sie erst bei höheren Temperaturen desorbiert (siehe Abbildung 7.3). Anhand von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren in Abbildung 7.10, aufgenommen in der "Even"- (Linien) und "Odd"-Geometrie, soll die elektronische Struktur dieser schwach gebundenen Benzolspezies aufgeklärt und die Unterschiede im Vergleich zur chemisorbierten Benzolspezies auf Ge(100) verdeutlicht werden. Diese Spektren werden in Abbildung 7.10 ebenfalls mit einem winkelintegrierten Spektrum von Benzolmultilagen verglichen. Die Emissionspeaks sind beim Multilagenspektrum mit der Gasphasen-Nomenklatur benannt

<sup>b</sup>Bemerkenswert ist, daß Emission des  $1b_{3g}$  Orbitals in Abbildung 7.9 sichtbar ist, da sie aufgrund seiner  $b_2$  Symmetrie in der  $E_x D_x$  Geometrie unterdrückt sein sollte. Durch den Vergleich mit den Spektren der reinen Oberflächen läßt sich dessen Emission jedoch deutlich von der des Substrats unterscheiden. Möglicherweise wird die Emission teilweise durch eine "end-bridge" Minoritätsspezies verursacht (siehe vorne).



[209]. Alle Spektren wurden bei 50 eV Photonenenergie, senkrechtem Lichteinfall und bei den winkelaufgelösten Spektren mit 50° Ausfallswinkel der Photoelektronen aufgenommen. Die

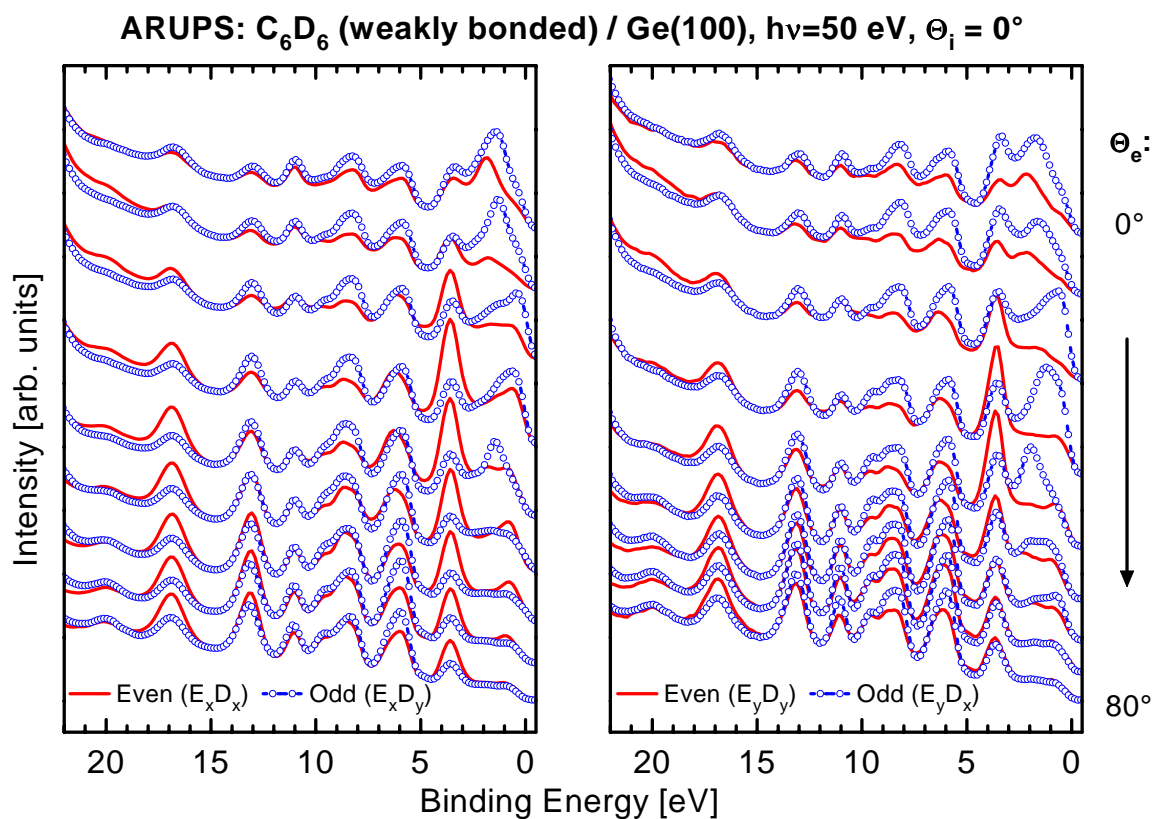


**Abbildung 7.10:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren ( $E_xD_x$  und  $E_xD_y$  Geometrie) von der chemisorbierten (unten) und schwach gebundenen Benzolspezies (Mitte) auf Ge(100)-(2×1), verglichen mit einem winkelintegrierten Spektrum von Benzolmultilagen (oben). Die Positionen der in  $a_1$ - und  $a_2$ -Zustände aufgespaltenen e-Orbitale sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Spektren des chemisorbierten Benzols wurden bei einer Bedeckung von etwa 0.4 ML aufgenommen, hingegen die Spektren des schwach gebundenen Benzols bei 1 ML. Es ist wichtig, bei der folgenden Diskussion zu beachten, daß die Spektren der Oberfläche mit schwach gebundener Benzolspezies tatsächlich die Photoemissionsintensitäten der schwach gebundenen *und* der chemisorbierten Benzolspezies summieren. Die Energiepositionen der durch die Chemisorption in  $a_1$ - und  $a_2$ -Zustände aufgespaltenen e-Orbitale sind durch Pfeile in Abbildung 7.10 gekennzeichnet. Durch den Vergleich wird deutlich, daß die Spektren der schwach gebundenen Benzolspezies eher dem Multilagenspektrum von physisorbiertem Benzol ähneln als den Spektren des chemisorbierten Benzols. Für das schwach gebundene Benzol auf Ge(100) sind die  $e_{2g}$  Orbitale immer noch entartet, was am besten für das  $2e_{2g}$  Orbital erkennbar ist. Aus diesem Vergleich kann man schließen, daß die geometrische und die elektronische Struktur der schwach gebundenen Benzolspezies, die in einem Temperaturbereich zwischen 155 und 220 K von Ge(100) desorbiert, sehr der von physisorbiertem Benzol in der Multilage ähnelt. Da aus den Spektren weder eine signifikante differentielle Verschiebung der  $\pi$ -Orbitale relativ zu den  $\sigma$ -Orbitalen, noch eine Aufspaltung des  $\pi$   $1e_{2g}$  Orbitals abgeleitet werden kann, ist für die schwach gebundene Benzolspezies auf Ge(100) höchstens eine schwache  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Substrat möglich.

### 7.3.2.2 Adsorptionssymmetrie der schwach gebundenen Benzolspezies

Unter identischen experimentellen Bedingungen wie zuvor wurden die Messungen der Benzolmonolage (schwach gebundene und chemisorbierte Benzolspezies), dargestellt in Abbildung 7.11, durchgeführt. Die Variation der Photoemissionsintensität in Abhängigkeit der Meßgeometrie und des Ausfallswinkel der Photoelektronen (azimutale und polare Abhängigkeit) ist wesentlich schwächer als bei den Spektren des chemisorbierten Benzols in Abbildung 7.6. Da bereits mit Hilfe der Spektren in Abbildung 7.10 gezeigt wurde, daß die elektronische Struktur der schwach gebundenen Benzolspezies nahezu die von Benzol in der Gasphase widerspiegelt, wird im Folgenden auch die Gasphasen-Nomenklatur verwendet. In Abbildung 7.11 zeigen alle Benzolorbitale Emission in *allen* Meßgeometrien und für alle Ausfallswinkel der Photoelektronen. Es gibt kaum azimutale Abhängigkeiten, insbesondere unter Berücksichtigung der Photoemission der koadsorbierten orientierten chemisorbierten Benzolspezies. Dies schließt bereits eine  $C_{2v}$  oder  $C_s$  Adsorptionssymmetrie der schwach gebundenen Benzolspezies aus, da für beide Symmetrien zumindest eine Meßgeometrie existiert, bei der Emission beobachtet wird, die gemäß den Dipolwahlregeln für solche Adsorptionssymmetrien verboten wäre. Dies wird besonders für die  $3a_{1g}$  bei 11.3, das  $2b_{1u}$  bei 9.9 und das  $1b_{2u}$  Orbital bei 8.8 eV deutlich, die nicht entartet und in den Messungen gut aufgelöst sind. Um zu entscheiden, ob eine  $C_2$  Adsorptionssymmetrie mit den ARUP-Daten in Abbildung 7.11 kompatibel ist, ist es nötig die Spektren für normale ( $\Theta_e=0^\circ$ ) Photoemission zu untersuchen. Dipolwahlregeln erlauben Normalemission bei  $C_2$  Symmetrie nur für *b* symmetrische Orbitale, nicht aber für *a* symmetrische. Das  $3a_{1g}$  Orbital bei 11.3 eV ist *a* symmetrisch, unabhängig von einer eventuell angenommenen Adsorptionsgeometrie parallel oder senkrecht zur Oberfläche, und zeigt Normalemission in allen Meßgeometrien. Aus diesem Grund muß auch eine  $C_2$  Adsorptionssymmetrie ausgeschlossen werden. D.h. die ARUPS-Daten zeigen, daß eine schwach gebundene Benzolspezies



**Abbildung 7.11:** Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren der Benzolmonolage (schwach gebundene und chemisorbierte Benzolspezies) auf Ge(100)-(2×1), aufgenommen unter identischen experimentellen Bedingungen wie in Abbildung 7.6.

existiert, die eine  $C_1$  Adsorptionssymmetrie besitzt und deren elektronische Struktur mit der von Gasphasenbenzol vergleichbar ist.

## 7.4 Abschließende Diskussion und Zusammenfassung

Auf allen drei untersuchten Substraten, Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100), hat chemisorbiertes Benzol eine 1,4-cyclohexadienartige elektronische Struktur. Im Rahmen des experimentellen Fehlers sind die Bindungsenergien der Molekülorbitale des adsorbierten Benzols auf allen drei Substraten identisch (siehe Tabelle 7.1). Daraus läßt sich schließen, daß die unterschiedlichen Gitterkonstanten und insbesondere die veränderten Bindungslängen der Dimere im Falle der Benzoladsorption keinen signifikanten Einfluß auf die elektronische Struktur des Adsorbats ausüben. Die exakten Bindungsenergien der  $1b_{1u}$  und der  $1b_{2g}$  Orbitale, die in einem vereinfachten Bild den symmetrischen und anti-symmetrischen Linearkombinationen der beiden Si-C bzw. Ge-C Bindungen entsprechen, lassen sich, aufgrund des energetischen Überlapps von mehreren Orbitalen in diesem Energiebereich, experimentell nur schwer ermitteln. Auf der anderen Seite findet man aber stark unterschiedliche Desorptionstemperaturen für die Benzol-desorption von Si(100) (430 K), Ge/Si(100) (310 K) und Ge(100) (230 K), die unterschiedliche

Si-C (Ge-C) Bindungsstärken widerspiegeln. Die Desorptionstemperatur von Benzol auf der Ge-Monolage auf Si(100), die zwischen den Werten von Benzol auf Si(100) und Ge(100) liegt, zeigt desweiteren, daß die Stärke der Adsorbat-Substrat Bindung nicht ausschließlich durch die lokalen Si-C oder Ge-C Bindungen festgelegt wird. Die unterschiedliche Verspannung und die Unterschiede in der elektronischen Struktur des Substrates nehmen ebenfalls Einfluß.

Zusätzlich zum chemisorbierten Benzol existiert auf der Ge(100) Oberfläche eine schwach gebundene Benzolspezies, die es auf den Ge/Si(100) und Si(100) Oberflächen nicht gibt. Das Auftreten dieser schwach gebundenen Benzolspezies ist eng damit verknüpft, daß auf Ge(100) Benzol nicht auf jedem zweiten Dimer chemisorbiert, d.h. daß die Sättigungsbedeckung der chemisorbierten Spezies geringer als auf Si(100) und Ge/Si(100) ist. Die experimentell beobachtete höhere Desorptionstemperatur des schwach gebundenen Benzols verglichen mit der Bilagen- und Multilagendesorption (siehe Abbildung 7.3) kann prinzipiell durch veränderte Desorptionsenergien, Vorfaktoren der Desorptionsrate oder Haftfaktoren erklärt werden. Wie jedoch bereits diskutiert wurde, können unterschiedliche Haftfaktoren, die über das Prinzip des "detaillierten Gleichgewichts" auch die Desorption beeinflussen würden, ausgeschlossen werden. Unterschiedliche Vorfaktoren, die man für verschiedene Adsorbat-Mobilitäten erwarten würde, würden für eine feste Desorptionsenergie zu unterschiedlichen Desorptionstemperaturen führen. Allerdings sollte Benzol in der Bilage eine *größere* Mobilität besitzen, als das schwach gebundene Benzol, welches sich zwischen den chemisorbierten Molekülen befindet. Dies würde dann aber für das schwach gebundene Benzol zu einem *größeren* Vorfaktor und einer *niedrigeren* Desorptionstemperatur bei derselben Energie führen. Genau der entgegengesetzte Fall wird experimentell beobachtet. Aus diesem Grund wird die höhere Desorptionstemperatur des schwach gebundenen Benzols als Anzeichen für eine höhere Bindungsenergie im Vergleich zur zweiten Benzollage interpretiert. Die elektronische Struktur des schwach gebundenen Benzols schließt wesentliche Beiträge einer möglichen  $\pi$ -Bindung<sup>c</sup> zum Substrat aus, die, falls vorhanden, differentielle Verschiebungen oder eine Aufspaltung der  $1a_{2u}$  und  $1e_{1g}$   $\pi$ -Orbitale verursachen würden. Die höhere Desorptionstemperatur des schwach gebundenen Benzols muß deshalb entweder durch eine stärkere Physisorption aufgrund einer höheren Polarisierbarkeit des nahegelegenen Substrats im Vergleich zur Benzolmonolage unterhalb der Bilage, oder durch eine zusätzliche schwache  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Substrat, oder eine Kombination von beiden Effekten, verursacht sein. Die Tatsache, daß eine schwach gebundene Benzolspezies auf den anderen Substraten nicht vorhanden ist, erklärt sich dadurch, daß aufgrund der höheren Sättigungsbedeckung des chemisorbierten Benzols (ein Molekül auf jedem zweiten Dimer) auf Ge/Si(100) und Si(100) eine schwach gebundene Benzolspezies innerhalb der Monolage aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Eine offene Frage, die durch die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten nicht vollständig beantwortet werden kann, ist, warum die Phase des chemisorbierten Benzols auf Ge(100) bei 0.4 ML sättigt, im Gegensatz zu Ge/Si(100) und Si(100). Eine mögliche Erklärung soll im Folgenden kurz diskutiert werden. Der konstante Haftfaktor bei einer Adsorptionstem-

---

<sup>c</sup>Eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Substrat ist möglich, obwohl das schwach gebundene Benzolmolekül nicht flach bezüglich der makroskopischen Oberfläche liegt, da die Ge(100) Oberfläche aufgrund ihrer Dimere eine Art "Grabenstruktur" besitzt (siehe Kapitel 3), so daß die Benzolmoleküle z.B. dicht an den "Grabenwänden" liegen können.

peratur von 90 K zeigt, daß die Chemisorption über einen "Precursor"-Zustand stattfindet, d.h. das aus der Gasphase kommende Benzolmolekül wird zunächst in einer flachen Potentialmulde des intrinsischen oder extrinsischen "Precursors" eingefangen. Dieser "Precursor"-Zustand wird sehr wahrscheinlich durch die schwach gebundene oder physisorbierte Benzolspezies direkt auf der Oberfläche gebildet. Für den nachfolgenden Chemisorptionsprozeß sind die Details der Potentialhyperfläche von Bedeutung. Auf Si(100) und Ge/Si(100) findet eine vollständige Umwandlung vom "Precursor"- in den chemisorbierten Zustand statt. Auf Ge(100) desorbieren etwa 60% der Benzolmoleküle zurück in die Gasphase und chemisorbieren nicht. Die wesentlich stärkere Chemisorption von Benzol auf Ge/Si(100) und Si(100) wird anschaulich im Bild eines tieferen Chemisorptionspotentials. Der Kreuzungspunkt zwischen "Precursor"- und Chemisorptionspotential ist umso tiefer, d.h. bei kleineren Energien, je tiefer das Chemisorptionspotential ist. Dieser Kreuzungspunkt liegt daher im Falle der Benzoladsorption auf Ge(100) bei höheren Energien. Dies beeinflußt das Verhältnis zwischen Adsorption vom "Precursor" in den chemisorbierten Zustand und Desorption vom "Precursor" zurück in die Gasphase. Um den Adsorptionsmechanismus eindeutig zu klären und um beide Benzolspezies und ihre temperaturabhängigen Eigenschaften noch detaillierter zu charakterisieren, sind jedoch weitere Experimente notwendig, wobei insbesondere die Adsorptionstemperatur und die Gastemperatur des Benzols variiert werden sollte. Begleitend dazu wären theoretische Rechnungen hilfreich.

Aus den ARUPS-Daten läßt sich ableiten, daß Benzol auf Ge(100) und der Monolage Ge auf Si(100) in einer  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie chemisorbiert. Dieses chemisorbierte Benzol ist di- $\sigma$  auf einem einzelnen Ge-Ge Dimer gebunden, wobei zwei im Kohlenstoffring gegenüberliegende Kohlenstoffatome (Position 1 und 4) jeweils eine Bindung zu einem der Dimeratome besitzen ("Butterfly" Modell). Signifikante Anteile einer 1,4-cyclohexadienartigen, auf zwei benachbarten Dimeren einer Dimerreihe chemisorbierten Benzolspezies können ausgeschlossen werden ("end-bridge" Modell). Die schwach gebundene Benzolspezies, die ausschließlich auf Ge(100) innerhalb der Monolage existiert, besitzt lediglich eine  $C_1$  Adsorptionssymmetrie und eine elektronische Struktur die physisorbiertem Benzol in der Multilage ähnelt.



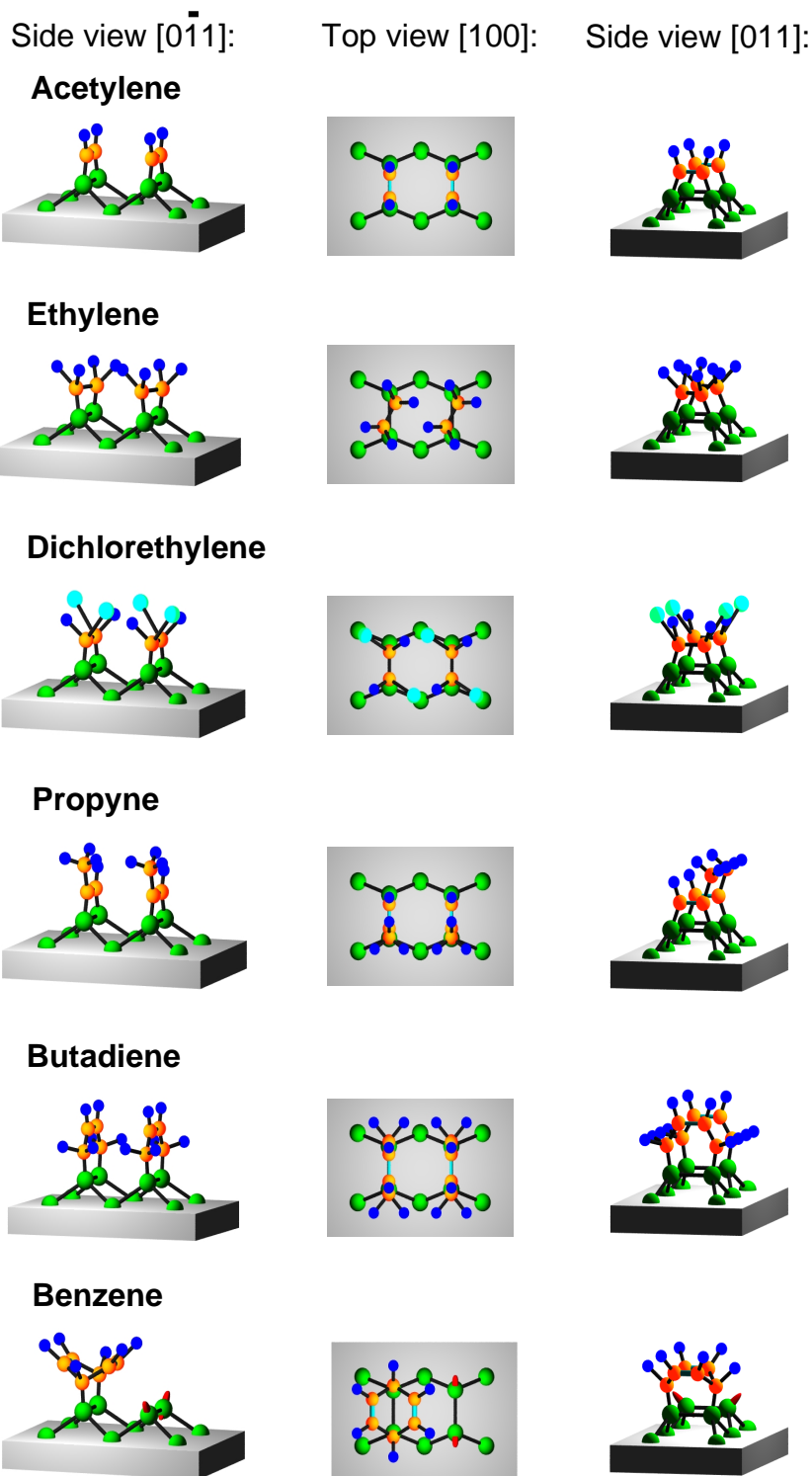
# Kapitel 8

## Rumpfelektronenspektroskopie an Kohlenwasserstoffen

### 8.1 Vorbemerkungen

Die vorangegangenen Kapitel, die einzelnen Kohlenwasserstoffen auf den unterschiedlichen Halbleiteroberflächen gewidmet waren, erläuterten das Adsorptions- und Desorptionsverhalten, sowie die elektronische Struktur der Adsorbate im Valenzbereich. Ergänzend soll in diesem Kapitel nun die elektronische Struktur im Rumpfelektronenbereich für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf der Si(100) Oberfläche diskutiert werden, wozu es bisher nur wenige Studien gibt [158, 210, 211, 212, 213]. Hingegen ist die reine Si(100)-(2×1) Oberfläche schon mehrfach mit hochaufgelöstem XPS untersucht worden [214, 215, 216, 217]. Es zeigte sich, daß sehr komplexe Zusammenhänge zwischen Rumpfniveaushiftungen der Oberflächenatome (“Surface core level shifts”, SCLS), Ladungstransfer und Abschirmung eines durch Photoionisation generierten Rumpflochs vorhanden sein können. Deshalb wurden in dieser Arbeit systematisch sechs verschiedene Kohlenwasserstoffe ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_6D_6$  und  $1,2-C_2H_2Cl_2$ ) auf der Si(100)-(2×1) Oberfläche unter identischen Meßbedingungen mittels hochaufgelöstem XPS untersucht. Um die Struktur dieser Kohlenwasserstoffe adsorbiert auf Si(100)-(2×1) nochmals zu veranschaulichen, sind sie in Abbildung 8.1 im Überblick dargestellt, wobei jeweils zwei Seitenansichten und eine Draufsicht zu sehen ist. Im Folgenden werden zunächst die Messungen der C 1s Rumpfniveaus vorgestellt, die unter anderem auch eine Bestimmung der absoluten Sättigungsbedeckung ermöglichen, und anschließend die der Si 2p Niveaus, wobei zu Vergleichszwecken auch Daten der reinen und der wasserstoffterminierten Si(100)-(2×1) Oberfläche gezeigt werden. Abschließend werden dann die C 1s und Si 2p “Core level shifts” diskutiert. Der experimentelle Aufbau zur Aufnahme der XPS-Spektren wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt. Die C 1s Messungen wurden mit 391 eV Photonenenergie und die Si 2p Messungen mit 182 eV Photonenenergie für senkrechten ( $0^\circ$ : volumenempfindlich) und streifenden ( $70^\circ$ - $80^\circ$ : oberflächenempfindlich) Ausfall der Photoelektronen durchgeführt, wobei das einfallende Licht parallel zu den Si-Si Dimerreihen linear polarisiert war. Die gesamte experimentelle Energieauflösung war besser als 120 meV. Die Adsorbate (Ausnahme Wasserstoff) wurden bei 80-100 K adsorbiert und Multilagen wurden vor den Messungen durch Heizen auf 150-200 K entfernt.

## Hydrocarbon adsorption models



**Abbildung 8.1:** Adsorptionsmodelle diverser Kohlenwasserstoffe auf Si(100)-(2×1) in zwei Seitenansichten ( $[0\bar{1}1]$  und  $[011]$  Richtung) und der Draufsicht ( $[100]$  Richtung), wie sie in den Kapiteln 4 bis 7 abgeleitet bzw. vorgeschlagen wurden.



## 8.2 C 1s Rumpfniveaus

In Abbildung 8.2 sind XP-Spektren der C 1s Rumpfniveaus von sechs Kohlenwasserstoffadsorbaten ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_6H_6$  und  $1,2-C_2H_2Cl_2$ ) auf der Si(100)-(2×1) Oberfläche dargestellt. Die einzelnen Meßpunkte sind durch Quadrate gekennzeichnet und die “gefitteten” Kurven durch durchgezogene oder gestrichelte Linien<sup>a</sup>. Alle Meßdaten wurden auf den Untergrund bei kleinen Bindungsenergien normiert. Der Untergrund selber wurde durch eine Stufenfunktion angenähert, während Voigt-Profile [218] verwendet wurden, um die verschiedenen C 1s Peaks anzupassen (Details siehe unten). Die energetische Lage des Si 2p<sub>3/2</sub> Niveaus im Si-Festkörper wurde als internes Eichnormal für alle C 1s Spektren verwendet. D.h. die Spektren wurden so verschoben, daß das Si 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveau für die mit identischen Monochromatoreinstellungen direkt nach den C 1s in der volumenempfindlichen Meßgeometrie aufgenommenen Si 2p Spektren bei 99.20 eV liegt. Diese Eichung erlaubt Unterschiede in den Bandverbiegungen (“band bending”) der einzelnen Adsorbatsysteme als mögliche Ursache für “core level shifts” auszuschließen.

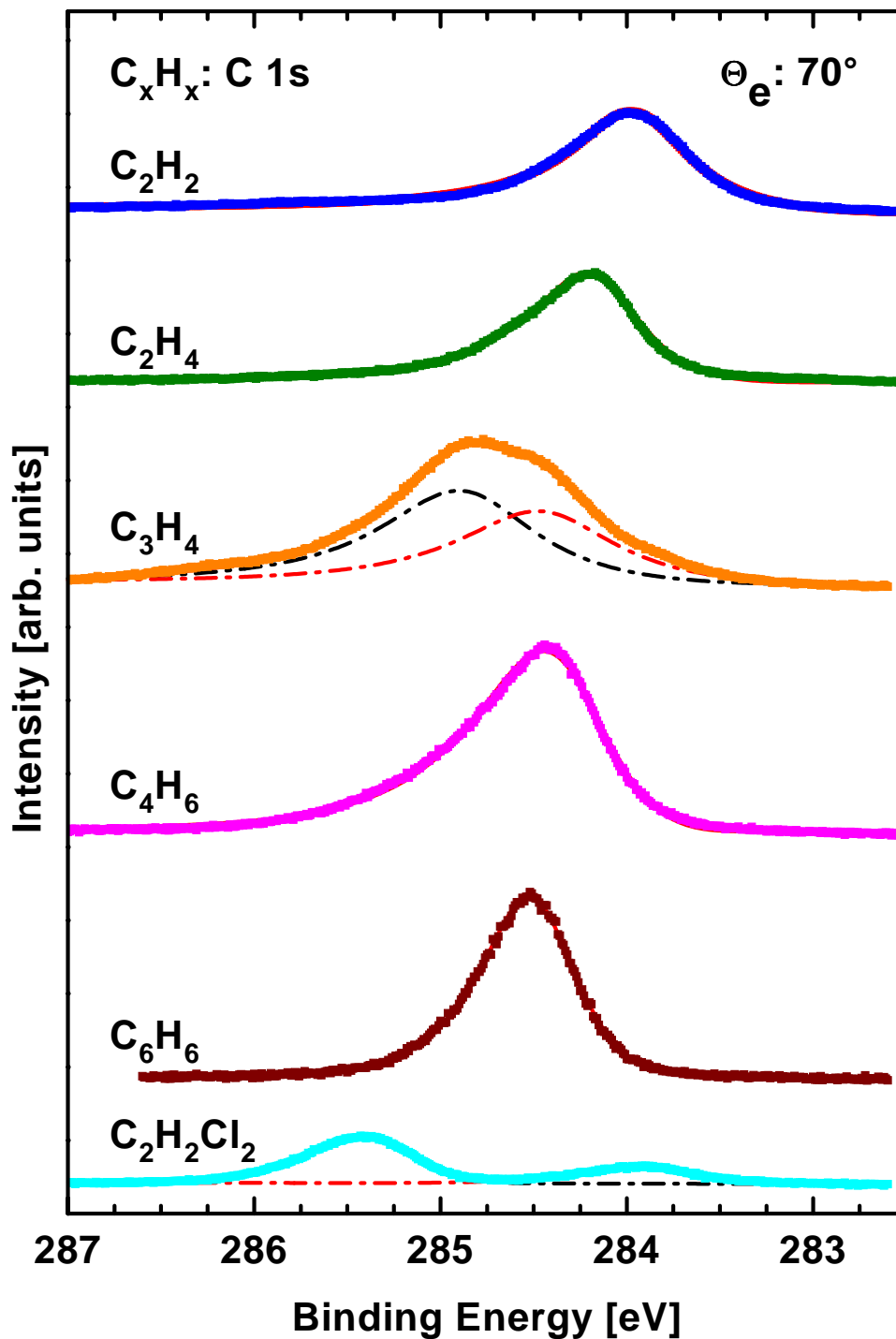
Abbildung 8.2 zeigt, daß die C 1s Spektren von  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  und  $C_4H_6$  nur einen Peak aufweisen, während bei  $C_3H_4$  und  $1,2-C_2H_2Cl_2$  zwei Peaks zu beobachten sind. Ebenso wird deutlich, daß die Position der C 1s Niveaus bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen stark variiert. Die Flächen der einzelnen Peaks können direkt miteinander verglichen werden, da die Intensitäten, wie oben beschrieben, normiert wurden. Symmetrische Voigt-Funktionen können aufgrund der deutlichen Asymmetrie die C 1s Peaks nicht beschreiben. Selbst für Spektren, die nur einen Emissionspeak aufweisen (z.B.  $C_2H_4$ ), wäre mehr als ein Voigt-Peak notwendig, um die Daten zu fitten. Allerdings existiert in den gemessenen Spektren mit einem Emissionspeak kein Hinweis, der mehr als eine Fitkomponente rechtfertigen würde. Dennoch wurde versucht die asymmetrischen Emissionspeaks durch zwei nahe beieinander liegende Voigt-Peaks zu beschreiben (hier nicht gezeigt), was allerdings keine guten Fit-Ergebnisse lieferte. Dies kann als zusätzlicher Hinweis betrachtet werden, daß eine (bzw. gegebenenfalls zwei) asymmetrische Voigt-Funktion die beste Wahl ist, die C 1s Spektren zu beschreiben.

### 8.2.1 C 1s Daten der einzelnen Adsorptionssysteme

#### 8.2.1.1 Acetylen auf Si(100)

Für  $C_2H_2$  wird ein asymmetrischer Emissionspeak bei 283.98 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.75 eV gemessen. Dies steht im Gegensatz früheren Studien [158, 219], in denen zwei symmetrische Peaks beobachtet wurden. Allerdings stellt dies keinen Widerspruch dar, da in diesen früheren Arbeiten Acetylen bei ca. 1093 K adsorbiert wurde, so daß es bei der Adsorption dissoziiert und SiC auf der Oberfläche bildet. Die daraufhin beobachteten zwei C 1s Peaks wurden mit zwei Kohlenstoffatomen mit verschiedenen Nachbarn in Verbindung gebracht und zwar Kohlenstoffatome, die entweder an Kohlenstoff- oder an Siliziumatome gebunden sind. Analog dazu wurden in dieser Arbeit (siehe Abschnitt 8.2.2) zwei C 1s Peaks beobachtet, nachdem die

<sup>a</sup>Bei den Spektren, die nur einen Peak aufweisen, sind die Fitkurven mit den Meßdaten nahezu identisch, so daß sie unter den Datenpunkten liegen und daher nicht zu sehen sind.



**Abbildung 8.2:** XP-Spektren der C 1s Rumpfniveaus von sechs Kohlenwasserstoffadsorbaten ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_6H_6$  und 1,2- $C_2H_2Cl_2$ ) auf der Si(100)-(2×1) Oberfläche, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 391 eV und 70° Ausfallswinkel der Photoelektronen. Datenpunkte sind durch Quadrate gekennzeichnet, “gefittete” Kurven durch durchgezogene oder gestrichelte Linien.

gesättigte Acetylenmonolage auf 1000 K geheizt wurde. Die Tatsache, daß in den früheren Arbeiten [158, 219] keine asymmetrischen Peaks gefunden wurden, könnte an der vergleichsweise

geringeren Auflösung liegen, da Licht einer nicht-monochromatisierten Mg-K $\alpha$ -Quelle verwendet wurde. In einer anderen Arbeit, Ref. [210], wurde ebenso ein Hauptpeak bei 283.9 eV beobachtet, der mit dem in Abbildung 8.2 bei 283.98 eV vergleichbar ist. Darüberhinaus wurde jedoch im Spektrum eine Schulter bei 284.7 eV<sup>b</sup> beobachtet, die ca. 25% der gesamten Peakfläche ausmacht [210], welche hier nicht beobachtet werden konnte.

### 8.2.1.2 Ethylen auf Si(100)

Im Fall von  $C_2H_4$  findet man in Abbildung 8.2 ebenfalls nur einen Peak, der bei 284.21 eV liegt und eine Halbwertsbreite von ca. 0.70 eV besitzt. Auffällig ist die asymmetrische Peakform, deren asymmetrische Flanke auf der Seite mit höherer Bindungsenergie abfällt. Diese Asymmetrie könnte durch eine nicht vollständig aufgelöste Vibrationsstruktur verursacht werden, wie auch in Ref. [211] vermutet wurde. Zusätzlich wurde in Ref. [211] außerdem ein weiterer kleiner Peak ca. 1.1 eV unterhalb des Hauptpeaks gefunden, der in Abbildung 8.2 nicht beobachtet werden kann. In Ref. [211] wurde dieser zusätzliche Peak einem Zersetzungsprodukt von  $C_2H_4$  zugeordnet. Dieser Interpretation stehen die Ergebnisse aus den Studien [134] und [139] entgegen, in denen gezeigt wurde, daß in Abwesenheit von Koadsorbaten keine signifikante Dissoziation des  $C_2H_4$  Moleküls auftritt. In der hier vorliegenden XPS Untersuchung konnte eine kleine Schulter etwa 1.2 bis 1.4 eV unterhalb des Hauptpeaks nur dann beobachtet werden, wenn die Probe nicht ordentlich gereinigt war, so daß sich immer noch Kohlenstoff auf der Oberfläche befand. Eine weitere Arbeit [210] fand ebenfalls nur einen einzigen C 1s Peak bei einer um ca. 400 meV kleineren Bindungsenergie als der hier ermittelten, mit einer erhöhten Halbwertsbreite von 0.9 eV.

### 8.2.1.3 Propin auf Si(100)

Das C 1s Spektrum von  $C_3H_4$  zeigt eine relativ breite Struktur mit einer großen Halbwertsbreite von 0.97 eV. Diese Breite und die spezifische Form des Spektrums ermöglichen es zwei Peaks bei 284.49 und 284.90 eV zu extrahieren. Die Herkunft dieser Peaks wird zusammen mit der absoluten Sättigungsbedeckung (Abschnitt 8.2.3) diskutiert.

### 8.2.1.4 Butadien auf Si(100)

Ebenso wie bei  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  wird für  $C_4H_6$  in Abbildung 8.2 nur ein C 1s Peak bei 284.45 eV beobachtet, obwohl er mit 0.83 eV im Vergleich breiter ist. Die C 1s Rumpfniveaus der vier Kohlenstoffatome im Molekül sind energetisch gleichwertig, obwohl Unterschiede zu erwarten wären, da zwei der Kohlenstoffatome an das Substrat gebunden sind und die anderen beiden nicht (siehe Abbildung 8.1 und Ref. [180]).

### 8.2.1.5 Benzol auf Si(100)

Die Bindungsenergie des C 1s Rumpfniveaus von  $C_6D_6$  beträgt 284.52 eV bei einer Halbwertsbreite von 0.59 eV. Analog zu  $C_4H_6$  sind bei  $C_6D_6$  die C 1s Rumpfniveaus der unterschiedli-

<sup>b</sup>Bei diesem Wert muß man beachten, daß in Ref. [210] als Referenzenergie 99.4 eV für das Si 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveau verwendet wurde (in dieser Arbeit 99.2 eV).

chen Kohlenstoffatome ( $sp^3$  und  $sp^2$  hybridisiert) energetisch im Rahmen der Linienbreite des Experiments ( $\Delta E < 120$  meV) nicht zu unterscheiden. Auch  $C_6H_6$  zeigt einen leicht asymmetrischen Peak. Um den Ursprung dieser Asymmetrie näher zu untersuchen wurde in einem weiteren Experiment deuteriertes Benzol verwendet ( $C_6D_6$ ). Sollte die Asymmetrie auf eine nicht vollständig aufgelöste Vibrationsfeinstruktur zurückzuführen sein, dann wären deutliche Unterschiede für  $C_6H_6$  und  $C_6D_6$  zu erwarten (Streckschwingungen: 375 meV für C-H und 265 meV für C-D). Allerdings ergaben sich aus den Spektren für  $C_6H_6$  und  $C_6D_6$  (hier nicht gezeigt) dieselben Asymmetrieparameter. Daher wird die beobachtete Asymmetrie des C 1s Peaks nicht durch unaufgelöste C-H Streckschwingungen verursacht.

### 8.2.1.6 Dichlorethylen auf Si(100)

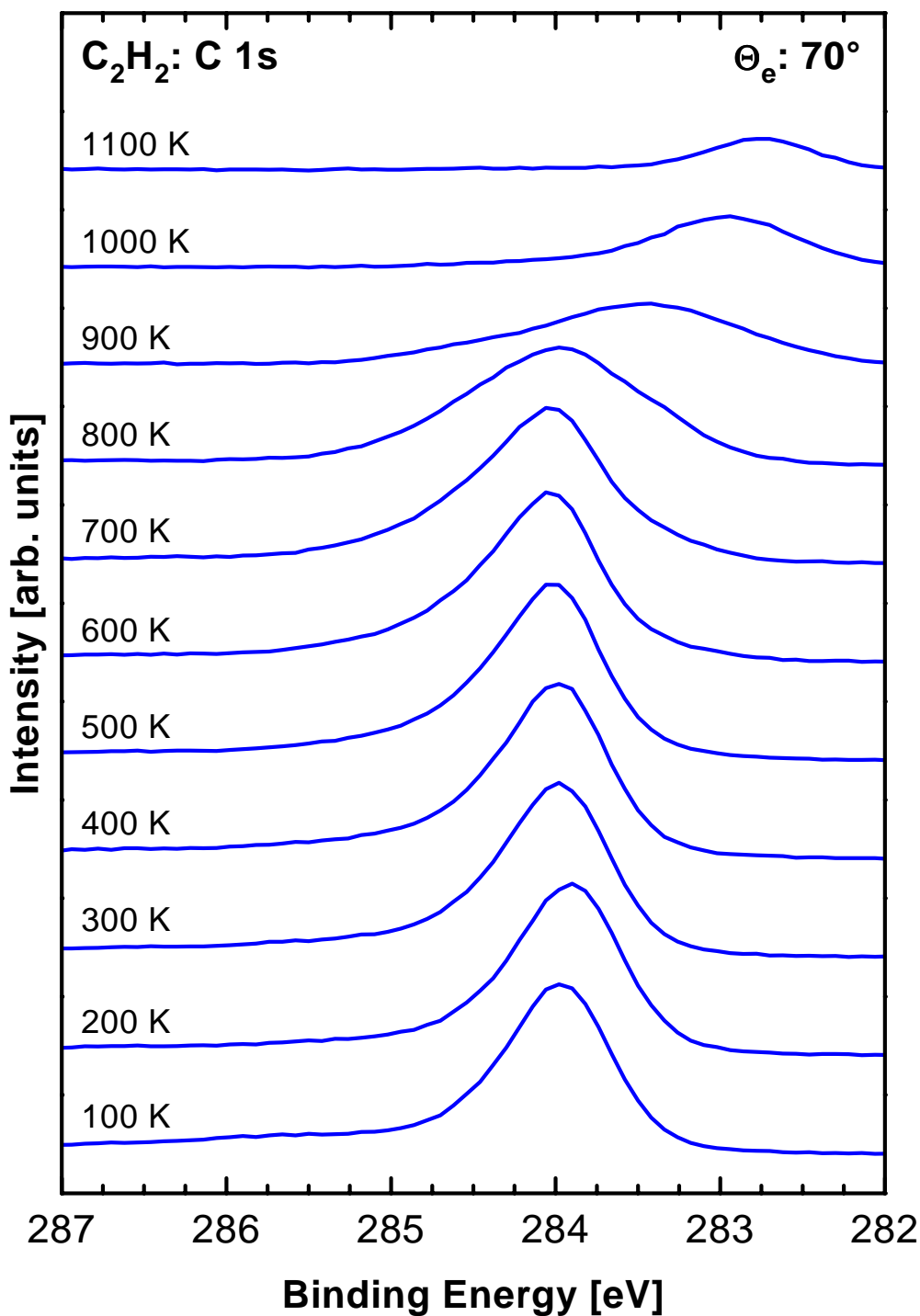
1,2- $C_2H_2Cl_2$  zeigt in Abbildung 8.2 zwei deutlich voneinander getrennte Peaks bei 283.94 und 285.42 eV, mit Halbwertsbreiten von 0.73 und 0.67 eV. Die Herkunft dieser beiden Peaks wird zusammen mit der absoluten Sättigungsbedeckung in Abschnitt 8.2.3 diskutiert.

## 8.2.2 Thermische Entwicklung der C 1s Niveaus von Acetylen und Butadien

Wie bereits in den Kapiteln 5 und 6 beschrieben wurde, dissoziieren Acetylen und Butadien beim Heizen der Si(100) Probe. Eine Sequenz von C 1s Spektren, die nach dem Heizen der Probe auf unterschiedliche Temperaturen aufgenommen werden, kann hierzu zusätzliche Informationen zur thermischen Entwicklung einer Adsorbatschicht liefern. Eine solche Sequenz ist in Abbildung 8.3 für  $C_2H_2$  gezeigt. Auf der linken Seite in Abbildung 8.3 sind die Temper-Temperaturen angegeben. Die XPS Messung wurde dann nach dem Abkühlen bei ca. 90 K durchgeführt. Man erkennt, daß die Position des C 1s Peaks mit steigender Temperatur zunächst nur kleine Verschiebungen um den ermittelten Wert von 283.98 eV aufzeigt. Bei 800 K tritt eine Veränderung ein. Der C 1s Peak wird breiter und die Intensität wird geringer. Ab 900 K verschiebt er deutlich zu kleineren Bindungsenergien, und an seiner ursprünglichen Position ist nur noch sehr wenig Intensität zu beobachten. Dieses Verhalten setzt sich mit weiter steigender Temperatur fort, und bei 1100 K wird eine Peakposition von 282.84 eV erreicht. Interpretieren lassen sich diese Beobachtungen, daß oberhalb von 800 K die Bildung von SiC aus dem dissoziierten Kohlenstoff beginnt und dann bei 1100 K abgeschlossen ist<sup>c</sup>. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Messungen im Valenzbereich (siehe Abschnitt 5.3.4), dann wird deutlich, daß die UPS-Messungen im Valenzbereich sensitiver auf den Einsatzzpunkt der Dissoziation sind, da hier der dissoziierte Wasserstoff direkt nachgewiesen werden kann. Obwohl in den XPS-Spektren erst Veränderungen ab 800 K zu sehen sind, ist daher zu schließen, daß die Dissoziation bereits ab 400 K, also weit vor dem Einsetzen der Desorption beginnt.

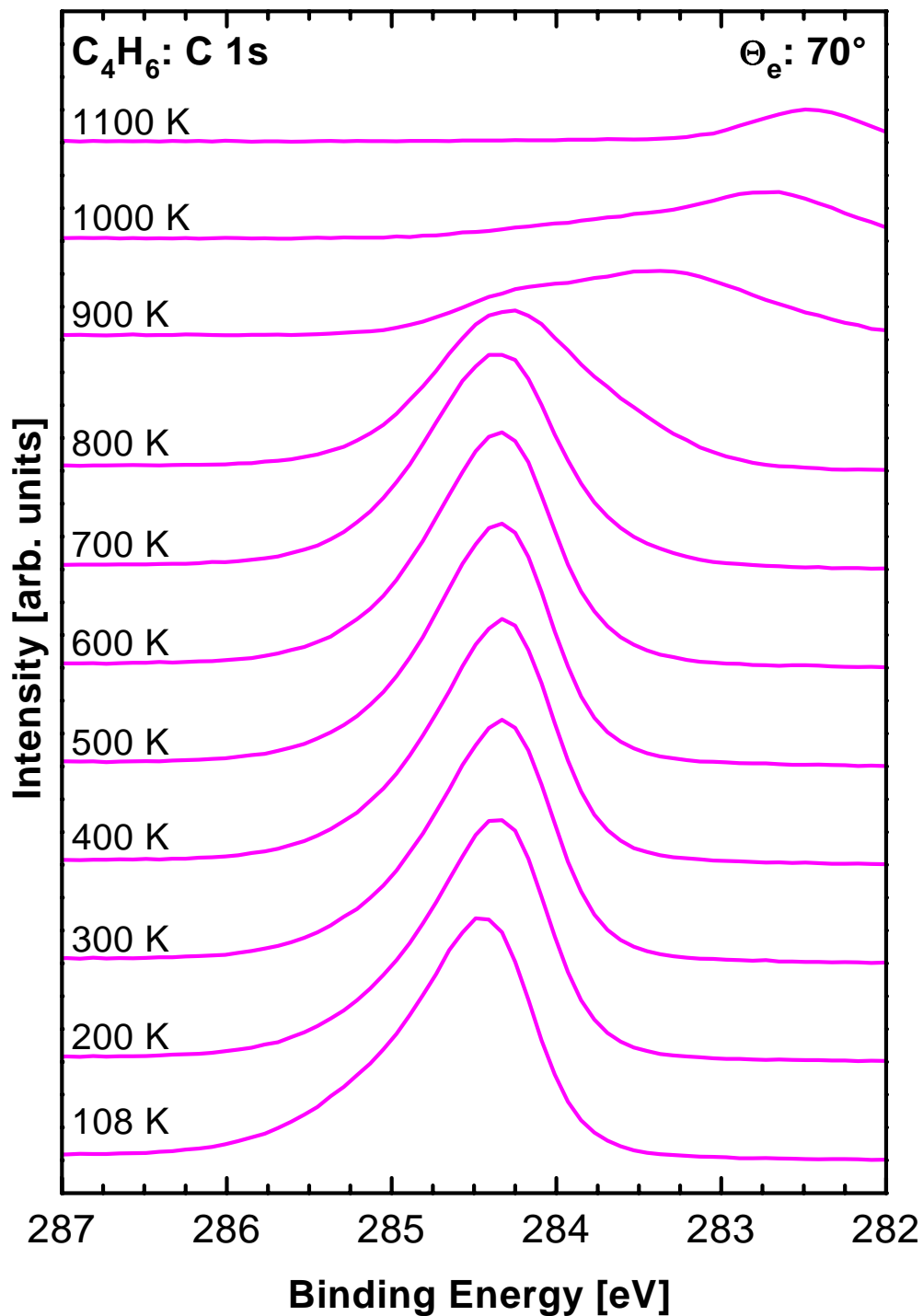
Aus TDS Messungen [143, 160] ist bekannt, daß oberhalb von ca. 800 K die geringfügig vorhandene molekulare Desorption von  $C_2H_2$  abgeschlossen ist. Vergleicht man das C 1s Signal

<sup>c</sup>Aus TD- [143] und HREELS-Messungen [162, 163] ist bekannt, daß die Dissoziation bei dieser Temperatur abgeschlossen sein muß, da der bei der Dissoziation von  $C_2H_2$  freigesetzte Wasserstoff dann bereits vollständig desorbiert ist und nur noch Kohlenstoff auf der Oberfläche vorliegt.



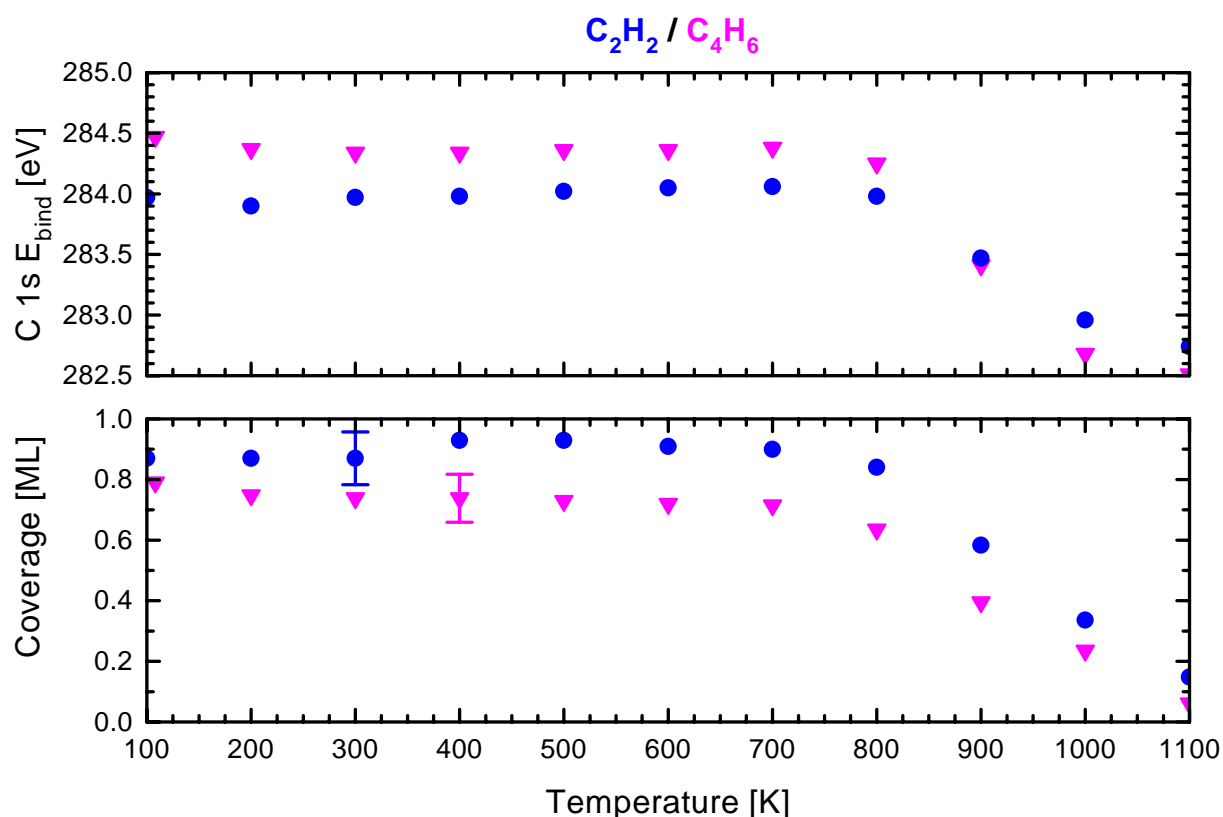
**Abbildung 8.3:** C 1s Spektren von  $C_2H_2/Si(100)-(2 \times 1)$  aufgenommen bei einer Photonenenergie von 391 eV und  $70^\circ$  Ausfallwinkel der Photoelektronen. Die gesättigte Acetylenmonolage wurde vor der Messung auf unterschiedliche Temperaturen geheizt, die jeweils links im Bild angegeben sind.

der ungeheizten Acetylenmonolage mit der, die auf 800 K geheizt wurde, dann stellt man eine Abnahme der C 1s Intensität um 5% fest. Daraus folgt, daß Acetylen nur zu ca. 5% molekular desorbiert und daher 95% als Wasserstoff desorbiert, weshalb eine äquivalente Menge



**Abbildung 8.4:** C 1s Spektren von  $C_4H_6/Si(100)-(2 \times 1)$ . Vor der Messung wurde die jeweils gesättigte Monolage Butadien auf unterschiedliche Temperaturen geheizt (links im Bild angegeben). Die experimentellen Parameter entsprechen denen von [Abbildung 8.3](#).

an Kohlenstoff auf der Oberfläche verbleibt. Derselbe Wert wurde durch eine weniger präzise Studie ermittelt [160]. Die scheinbar widersprüchliche Beobachtung der drastischen Intensitätsabnahme des C 1s Signals in [Abbildung 8.3](#) bei höheren Temperaturen ist deshalb als



**Abbildung 8.5:** Abgeleitete Ergebnisse aus den Spektren der Abbildungen 8.3 und 8.4 für  $C_2H_2$  (Kreise) bzw.  $C_4H_6$  (Dreiecke) auf Si(100)-(2×1). Im oberen Teil ist die Position der C 1s Rumpfniveaus als Funktion der Temperatur angegeben, auf die die gesättigten Schichten geheizt wurden, unten die Adsorbatbedeckung als Funktion der Temperatur.

Kohlenstoffdiffusion in den Festkörper zu deuten. Quantitativ läßt sich aus den XPS Daten eine Kohlenstoffmenge von 19% nach dem Heizen auf 1100 K ermitteln. Dies bedeutet, daß ab ca. 900 K der entstehende Kohlenstoff in den Festkörper diffundiert und sich damit der Detektion durch XPS aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen entzieht. Bei 1100 K wird dann schließlich ein Zustand erreicht, bei dem 19% des Kohlenstoffs in Form von SiC auf der Oberfläche verbleiben.

Analog zu  $C_2H_2$  wurde für  $C_4H_6$  eine Serie von C 1s Spektren gemessen, die in Abbildung 8.4 zu sehen ist. Die Spektren wurden unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommen, wie sie für die C 1s Sequenz von  $C_2H_2$  beschrieben worden sind. Wie schon in Kapitel 6 erläutert wurde, ist die thermische Evolution von  $C_4H_6$ /Si(100) mit der von  $C_2H_2$  vergleichbar. Dies spiegeln auch die C 1s Spektren in Abbildung 8.4 wider. Das C 1s Rumpfniveau verbleibt mit steigender Temperatur zunächst bei etwa 284.45 eV und ab 800 K entsteht eine Schulter. Daraus entwickelt sich dann bei weiterem Heizen ein Peak, der bis zu 282.48 eV verschiebt und die Bildung von SiC andeutet. Das Einsetzen der Dissoziation bei 800 K ist kompatibel mit den Ergebnissen einer HREELS-Studie [164], in der in bedeckungsabhängigen Messungen gezeigt wurde, daß die gesättigte Butadiensicht ab einer Temperatur von ca. 700 K zu dissoziieren beginnt.

Das analoge Verhalten von  $C_2H_2$  und  $C_4H_6$  im Bereich der C 1s Rumpfelektronen wird am besten bei einer Gegenüberstellung der Ergebnisse in Abbildung 8.5 deutlich. Daten von  $C_2H_2$  sind durch Kreise gekennzeichnet, von  $C_4H_6$  durch Dreiecke. Im oberen Teil von Abbildung 8.5 ist die Position der C 1s Rumpfniveaus als Funktion der Temperatur angegeben, auf die die gesättigten Schichten geheizt wurden. Im unteren Teil ist die aus der Peakfläche bestimmte Adsorbatbedeckung als Funktion der Temperatur dargestellt. Der parallele Verlauf der Datenpunkte von  $C_2H_2$  und  $C_4H_6$  verdeutlicht das äquivalente thermische Verhalten beider Adsorbate. Auf die unterschiedlichen Energiepositionen und die unterschiedliche Sättigungsbedeckungen wird in den folgenden Abschnitten noch detaillierter eingegangen.

### 8.2.3 Absolute Sättigungsbedeckungen

In diesem Abschnitt werden die absoluten Sättigungsbedeckungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe auf der Si(100) Oberfläche zusammen mit den zugehörigen Adsorptionsmodellen diskutiert. Als Referenzwert für eine absolute Bedeckungseichung wird die bereits erwähnte Eigenschaft von Acetylen ausgenutzt, beim Heizen auf höhere Temperaturen auf der Si(100) Oberfläche zu dissoziieren, wobei der resultierende Wasserstoff molekular desorbiert (siehe Kapitel 5, sowie [143, 160, 163, 162]). In quantitativen TDS-Messungen [143] ermöglichte der Vergleich des TD-Signals der desorbierenden Wasserstoffmenge mit dem einer wohlgeordneten Si(100)-(2×1)-H Monohydridphase die Bestimmung der Bedeckung einer gesättigten Acetylen-schicht. Hierbei entspricht die Monohydridphase einer Bedeckung von zwei Wasserstoffatomen pro (2×1) Einheitszelle entspricht (ein Wasserstoffatom pro Dimeratom), weshalb aus dem Vergleich der Wasserstoffsignale eine Acetylenbedeckung von 0.83 Molekülen pro (2×1) Einheitszelle ermittelt werden kann. Der Teil des Acetylen, der molekular desorbiert, konnte durch die vorliegende XPS Untersuchung auf einen Anteil von 5% der kompletten Monolage bestimmt werden (siehe voriger Abschnitt). Beide Informationen zusammen ergeben eine absolute Sättigungsbedeckung von 0.87 Molekülen pro (2×1) Einheitszelle. Basierend auf diesem Wert können die absoluten Sättigungsbedeckungen der anderen Kohlenwasserstoffe auf Si(100) durch direkten Vergleich der C 1s Intensitäten gewonnen werden.

Diese Sättigungsbedeckung für Acetylen von 0.87 steht in direktem Widerspruch zu einem Adsorptionsmodell, das kürzlich von Xu et al. [169] vorgeschlagen wurde (siehe auch Kapitel 5). Mittels Photoelektronenbeugung wurde geschlossen, daß Acetylen tetra- $\sigma$  an zwei Si-Si Dimere mit intakter Dimerbindung gebunden wäre. Da in diesem Fall ein Acetylenmolekül zwei Si-Si Dimere belegt, wäre eine maximale Sättigungsbedeckung von 0.5 Molekülen pro (2×1) Einheitszelle der reinen Oberfläche möglich, was deutlich weniger ist als der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Falls es auf der Oberfläche zwei deutlich unterschiedliche Acetylenpezies, d.h. sowohl eine di- $\sigma$  gebundene Majoritätsspezies mit  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff, wie auch eine tetra- $\sigma$  gebundene Minoritätsspezies mit  $sp^3$  hybridisiertem Kohlenstoff geben würde, dann könnte man zwei C 1s und Si 2p Peaks in den XPS-Spektren erwarten. In den C 1s Spektren in Abbildung 8.2, sowie in den Si 2p Spektren in Abbildung 8.8 gibt es jedoch keinen Hinweis darauf, daß eine größere Menge (>20%) einer solchen zweiten Spezies existiert. Eine neuere Arbeit [171] bestimmte übrigens mittels Photoelektronenbeugung dieselbe Adsorptionsstruktur für  $C_2H_2$ /Si(100)-(2×1), wie sie in der hier vorliegenden Arbeit beschrieben wurde (siehe



Abbildung 8.1).

Basierend auf oben beschriebener Mengeneichung durch Acetylen und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Anzahl von Kohlenstoffatomen in den Adsorbatmolekülen ergeben sich somit absolute Sättigungsbedeckungen von 0.87 Molekülen pro ( $2 \times 1$ ) Einheitszelle für  $C_2H_2$ , 0.84 für  $C_2H_4$ , 1.15 für  $C_3H_4$ , 0.79 für  $C_4H_6$ , 0.36 für  $C_6H_6$  und 0.44 für  $C_2H_2Cl_2$ . Der absolute Fehler dieser Angaben liegt aufgrund der Kalibrierung bei ca. 10%, während die Werte relativ zueinander eine geringere Schwankung aufweisen. Ein zusätzlicher systematischer Fehler, der prinzipbedingt in jeder quantitativen XPS Untersuchung auf einer kristallinen Probe bei einem festen Detektionswinkel der Photoelektronen auftreten kann, wird durch Photoelektronenbeugung verursacht. Für kinetische Energien der Photoelektronen bis zu etwa 500 eV sind große Beugungseffekte zu erwarten und könnten daher auch in dieser Arbeit eine Rolle spielen. In Ref. [148] wurde gezeigt, daß die C 1s Modulationsfunktion für  $C_2H_4$  bei senkrechter Elektronenemission und 160 eV kinetischer Energie Werte bis zu 50% erreicht. Aber im Bereich um 100 eV kinetische Energie, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, wurden deutlich geringere Werte ermittelt [148, 220]. Darüberhinaus sind die Beugungseffekte besonders stark in der Rückstreugeometrie ( $180^\circ$  Streuwinkel), begleitet von einer "Vorwärtsfokussierung", falls sich zusätzlich zum streuenden Atom ein weiteres in der Ausfallsrichtung des Photoelektrons befindet. Daher ist die Modulationsfunktion für senkrechten Ausfall am größten und wird mit steigendem Polarwinkel rasch kleiner, so daß sie z.B. einen Wert unter 10% ( $50^\circ$  Ausfallswinkel) für  $C_2H_4$  auf Si(100) erreicht [148]. Die Kohlenstoffatome der in dieser Arbeit untersuchten Adsorbate befinden sich jedoch deutlich über den Siliziumatomen des Substrats, wie in Abbildung 8.1 zu sehen ist, so daß die Rückstreuung vom Silizium nur für sehr kleine Polarwinkel eine Rolle spielen kann. Weiterhin befinden sich die Kohlenstoffatome meistens in einer Ebene, die senkrecht zur Oberfläche ist und beide Si-Si Dimeratome enthält. Da die Spektren in Abbildung 8.2 unter streifendem Ausfall der Photoelektronen ( $\Theta_e = 70^\circ$ ) gemessen wurden, wobei außerdem die Detektionsebene *senkrecht* zur Ebene, die durch die bindenden C-Atome und Dimeratome aufgespannt wird, orientiert war (parallel zu den Dimerreihen), sind die Messungen weder unter der Vorwärts-, noch der Rückstreugeometrie aufgenommen worden. Aus diesen Gründen ist zu erwarten, daß die beugungsbedingten Modifikationen der beobachteten C 1s Intensitäten deutlich unter 20% liegen<sup>d</sup>. Veranschaulichen lassen sich diese Aussagen, wenn man z.B. die Beugungseffekte betrachtet, die beim System B/Si(100) auftreten [220], wobei die Boratome hier direkt in die erste Lage der Siliziumatome *eingebaut* sind. Unter streifendem Ausfall wird hier eine Modulation der Intensität von bis zu 25% beobachtet. Im Falle der Si 2p Photoemission auf der reinen Si(100) Oberfläche beträgt die Modulation maximal 25% unter idealen *Rückstreubedingungen* [79]. Aufgrund dieser generellen experimentellen Einschränkungen durch Photoelektronenbeugung und der Tatsache, daß auf einer Oberfläche immer Defekte vorhanden sind (typischer Weise etwa 10%), werden die ermittelten Sättigungsbedeckungen in der Diskussion um mögliche Adsorptionsmodelle nur als einschränkende Randbedingungen verwendet. In Kapitel 4 wurde beschrieben, daß  $C_2H_4$  auf einem Si-Si Dimer der Si(100) Oberfläche di- $\sigma$  gebunden ist, wobei die Dimerbindung intakt bleibt (siehe auch [144, 147, 148]). Desweiteren

<sup>d</sup>Eine Ausnahme könnte hier lediglich das Dichlorethylen ( $C_2H_2Cl_2$ ) darstellen, da die Chloratome zusätzliche starke Streuer darstellen und deren Positionen nicht genau bekannt sind.

zeigt die Periodizität der elektronischen Bandstruktur von  $C_2H_4$ , daß Ethylen auf jedem Dimer adsorbiert [144, 147], was einer Sättigungsbedeckung von einem Molekül pro Einheitszelle entspricht. Die hier ermittelte etwas geringere Sättigungsbedeckung von 0.84 Molekülen pro Einheitszelle läßt sich durch Defekte der Substratoberfläche<sup>e</sup> und/oder durch die starke repulsive laterale Wechselwirkung innerhalb der Ethylenmonolage erklären, die durch Pauli-Repulsion aufgrund direkten Überlapps besetzter Molekülorbitale verursacht wird [144, 147].

Für Propin,  $C_3H_4$ , könnte man auch ein acetylenartiges Adsorptionsverhalten erwarten, da im Vergleich zum Acetylen lediglich ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ( $CH_3$ ) substituiert ist. Die Sättigungsbedeckung von Propin ist jedoch mit 1.15 Molekülen pro Einheitszelle deutlich größer als die des Acetylens. Desweiteren fällt auf, daß auch das relative Verhältnis der beiden C 1s Peaks in Abbildung 8.2 (1.28:1) einem einfachen Adsorptionsmodell mit di- $\sigma$  Bindung, wie in Abbildung 8.1 dargestellt, widerspricht, denn in so einem Fall würde man die beiden C 1s Peaks Kohlenstoffatomen zuordnen, die entweder an Silizium gebunden sind oder zur Methylgruppe gehören, was dann zu einem Peakverhältnis von 2:1 führen müßte. Die beiden Peaks mit einer Terrassen- und Stufenspezies des Propins in Verbindung zu bringen scheitert ebenfalls an dem Intensitätsverhältnis. Ein Vorschlag, der mit den experimentellen Beobachtungen vereinbar wäre, ist die Existenz von zwei Propinspezies, die in Koexistenz auf der Oberfläche vorliegen. Dadurch ließe sich auch die höhere Bedeckung als ein Molekül pro Einheitszelle erklären.

Die Sättigungsbedeckung von 0.79 Molekülen pro Einheitszelle für  $C_4H_6$  ist im Rahmen des Fehlers dieselbe wie die für  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  bestimmte. Es gibt zwei Adsorptionsmodelle, die für Butadien auf Si(100) vorgeschlagen worden sind [180], wobei beide eine Sättigungsbedeckung von einem Molekül pro Einheitszelle vorhersagen (siehe auch Kapitel 6). HREELS Untersuchungen [164] zeigten kürzlich, daß oberhalb von 40% der Sättigungsbedeckung zwei Spezies auf der Si(100) Oberfläche vorhanden sind, die den beiden in Ref. [180] vorgeschlagenen Adsorptionsmodellen zugeordnet werden. Die hohe Sättigungsbedeckung von Butadien auf Si(100), die fast diejenige von  $C_2H_4$  erreicht, ist mit beiden Modellen kompatibel. Dies verdeutlicht zudem, daß so eine dichtgepackte Adsorbatschicht präpariert werden kann, obwohl starke repulsive Wechselwirkungen für ein Molekül dieser Größe zu erwarten sind. Es ist allerdings zu bemerken, daß sowohl die C 1s Spektren in Abbildung 8.2, wie auch die Si 2p Spektren in Abbildung 8.8 keinen Hinweis auf unterschiedliche Butadienspezies geben. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß entweder der Unterschied in der Bindungsenergie der C 1s Rumpfniveaus beträchtlich kleiner als die effektive Linienbreite des Experiments ist, oder daß die zweite Butadienspezies nur in einer geringen Menge auf der Oberfläche vorhanden ist und die Spektren daher von der Majoritätsspezies dominiert werden.

Benzol ( $C_6H_6$ ) besitzt eine Sättigungsbedeckung von 0.36 Molekülen pro Einheitszelle. Wie bereits in Kapitel 7 bzw. in Ref. [191] gezeigt wurde, adsorbiert Benzol bei tiefen Temperaturen di- $\sigma$  gebunden in einer 1,4-cyclohexadienartigen Struktur auf einem einzelnen Si-Si Dimer. Aufgrund seines großen van der Waals Radius verglichen mit dem Abstand zweier benachbarter Dimere in einer Dimerreihe kann das Molekül nur auf jedem zweiten Dimer adsorbieren

<sup>e</sup>Die Defekte können entweder durch fehlende Dimere oder durch Stufenadsorptionsplätze der  $5^\circ$  in [011] Richtung schräg geschnittenen Si(100)-(2 $\times$ 1) Oberfläche gegeben sein.

[191], was gleichbedeutend mit einer Sättigungsbedeckung von 0.5 Molekülen pro Einheitszelle ist. Da die Adsorption aber ein statistischer Prozeß ist und die thermische Diffusion auf der Oberfläche bei tiefen Temperaturen gehemmt ist, wird nicht jeder zweite Adsorptionsplatz besetzt. Dies ist z.B. leicht zu verstehen, wenn man sich vorstellt, daß zwei Benzolmoleküle zufällig nacheinander in derselben Dimerreihe adsorbieren und zwei Si-Si Dimere zwischen sich frei lassen. Die Adsorption eines dritten nachfolgenden Moleküls auf den beiden freien Plätzen zwischen den beiden bereits adsorbierten Molekülen ist dann aufgrund der Repulsion nicht möglich. Zieht man eine solche statistische Adsorption in Betracht, dann ergibt sich eine maximal mögliche Sättigungsbedeckung von 0.44 Molekülen pro  $(2 \times 1)$  Einheitszelle. Desweiteren wird die erreichbare Sättigungsbedeckung durch die endliche Terrassenweite (6.5 Si-Si Dimere in [011]-Richtung, siehe Kapitel 3) und die Doppelstufen auf der Si(100)- $(2 \times 1)$  Oberfläche beeinflusst. Unter Berücksichtigung dieser Besonderheiten ergibt sich in Abhängigkeit der Details des Adsorptionsprozesses eine Sättigungsbedeckung zwischen 0.4 und 0.5 Molekülen pro  $(2 \times 1)$  Einheitszelle. Zu diesen Überlegungen paßt der experimentell ermittelte Wert von 0.36 Molekülen pro Einheitszelle, da eine gewisse Reduktion der möglichen Bedeckung durch Defekte immer gegeben ist, wie es bereits für Ethylen und Acetylen erläutert wurde.

Aus den Daten in Abbildung 8.2 wurde für  $1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  eine Sättigungsbedeckung von 0.51 Molekülen pro Einheitszelle ermittelt. Dies ist 60% weniger als die Bedeckung von Ethylen, obwohl sich beide Moleküle sehr ähnlich sind. Desweiteren wurden in Abbildung 8.2 zwei deutlich voneinander getrennte C 1s Peaks gefunden, deren Intensitätsverhältnis 1:0.39 ist. Im  $\text{C}_2$  symmetrischen  $\text{HCIC}=\text{CCH}$  Molekül sind beide Kohlenstoffatome vor der Adsorption äquivalent. Das Vorhandensein zweier C 1s Peaks nach der Adsorption läßt daher den Schluß zu, daß die Struktur des Moleküls entweder stark asymmetrisch sein muß, oder (was wahrscheinlicher ist), daß es bei der Adsorption dissoziiert. Falls das Molekül dissoziiert und die Fragmente auf demselben Dimer Platz finden, dann wäre eine insgesamt höhere Sättigungsbedeckung zu erwarten. Aus den unterschiedlichen Flächen der C 1s Peaks läßt sich ausschließen, daß es ein einfaches Adsorptionsmodell gibt, das auf einer asymmetrischen  $\text{Cl}_2\text{C}-\text{CH}_2$  Spezies oder einer stehenden  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$  Spezies unter Abspaltung eines Chloratoms basiert. Es gibt keinen plausiblen einzelnen Dissoziationsprozeß, der zu Dissoziationsfragmenten führen würde, die das Intensitätsverhältnis der beiden C 1s Peaks erklären könnte. Deshalb muß geschlossen werden, daß es mehr als eine Dichlorethylenspezies auf der Oberfläche geben muß, wobei die eine derart dissoziiert ist, daß ihre Dissoziationsprodukte zwei Dimere belegen. Wie später noch anhand der Si 2p Spektren in Abbildung 8.9 gezeigt werden wird, sind keine wesentlichen Mengen von  $\text{Si}-\text{Cl}$  oder  $\text{Si}-\text{Cl}_2$  auf der Oberfläche vorhanden. Jedoch ist zu bedenken, daß im Fall von Dichlorethylen die Photoelektronenbeugung eine wichtigere Rolle spielen könnte als für die anderen Kohlenwasserstoffe. Um die XPS-Spektren in den Abbildungen 8.2 und 8.9 im Detail verstehen zu können, sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig.

### 8.3 Si 2p Rumpfniveaus

Im Folgenden werden die Si 2p Rumpfelektronenspektren der Adsorbatsysteme diskutiert, für die in den letzten Abschnitten die C 1s Daten präsentiert worden sind. Die Si 2p Messungen sind

unter denselben Bedingungen wie die C 1s Messungen durchgeführt worden, lediglich die Photonenenergie wurde auf 182 eV reduziert, um die Oberflächenempfindlichkeit der auslaufenden Photoelektronen zu erhöhen. Bei den Si 2p Spektren wird zudem eine Gegenüberstellung von volumenempfindlichen ( $0^\circ$  Ausfallswinkel der Elektronen) und oberflächenempfindlichen Messungen ( $70^\circ/80^\circ$  Ausfallswinkel der Elektronen) vorgenommen, um adsorbatinduzierte Effekte von denen des Festkörpers unterscheiden zu können.

### 8.3.1 Erläuterungen zu der Methodik beim Fitten der Spektren

Das Fitten von experimentell gewonnenen Kurven ist häufig recht kompliziert und liefert aufgrund einer großen Anzahl von Fitparametern oft mehrdeutige Ergebnisse, die zudem physikalisch bedeutungslos sein können. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, soviel physikalische Zusatzinformationen wie möglich zu haben. Hier wurden deshalb für jedes Adsorbatsystem zwei Datensätze verwendet. Daten die unter senkrechtem Ausfall der Elektronen aufgenommen wurden, wurden dazu verwendet, die Energiepositionen der Rumpfniveaus im Volumen des Festkörpers zu bestimmen, während im Gegensatz dazu die Spektren, die unter streifenförmigem Ausfall gemessen wurden, für die Festlegung der Rumpfniveaus der Oberflächenatome Verwendung fanden. Im Detail bedeutet dies, daß beim Fitten der oberflächensensitiven Daten die Position des Si 2p Niveaus im Volumen von der volumenempfindlichen Messung verwendet wurde und nicht etwa aus der oberflächenempfindlichen Messung selbst bestimmt worden ist. Als Referenzenergie wurde wiederum das Si  $2p_{3/2}$  Niveau der Atome im Festkörper verwendet, welches deshalb immer auf 99.2 eV geschoben wurde (siehe auch Abschnitt 8.2). Nachdem das Fitten eines Spektrums abgeschlossen war, wurde die Energieposition des Si 2p Volumenniveaus wieder zur Modifikation durch das Fitprogramm freigegeben. Hierbei stellte sich heraus, daß sie im Rahmen eines Fehlers von  $\pm 10$  meV konstant blieb, was die Genauigkeit der ermittelten Energiewerte der Si 2p Niveaus unterstreicht.

Drei unterschiedliche Fitmodelle wurden auf ihre Eignung hin getestet, die Si 2p Spektren zu beschreiben: drei symmetrische Voigt (Faltung einer Gauss- und einer Lorentz-Funktion) Dubletts, zwei asymmetrische Voigt Dubletts und drei asymmetrische Voigt Dubletts. Da die Genauigkeit von Fitparametern, die aus den Fits *einzelner* Spektren gewonnen werden, oft überschätzt wird, wurde das Fitverfahren in dieser Arbeit sorgfältig ausgewählt. Es ist natürlich klar, daß sich gefittete Kurven scheinbar umso besser an die zugrunde liegenden Daten anpassen, je weniger einschränkende Randbedingungen der Fitprozedur auferlegt werden. Die so erzielten Ergebnisse übersteigen jedoch häufig die physikalische Relevanz. Der Fitprozedur in dieser Arbeit wurden für *alle* Si 2p XP-Spektren von *allen* Kohlenwasserstoffen dieselben einschränkenden Randbedingungen auferlegt: Die Spin-Bahn Aufspaltung der Si 2p Dubletts wurde durch iteratives Fitten von *allen* volumen- und oberflächenempfindlichen Si 2p Spektren bestimmt; d.h. die Fits von 14<sup>f</sup> verschiedenen Si 2p Spektren wurden verwendet, um die Spin-Bahn Aufspaltung auf  $602 \pm 5$  meV festzulegen. Dieses Ergebnis paßt gut zu dem in Ref. [214]. Auf dieselbe Weise wurde eine Lorentzbreite der einzelnen Komponenten von 85 meV und ein Aufteilungsverhältnis von Si  $2p_{3/2}$ :Si  $2p_{1/2}$ =1.75:1 bestimmt. Die angegebene Unsicherheit der

<sup>f</sup>Die 14 Spektren ergeben sich aus den volumen- und oberflächenempfindlichen Messungen der sechs Kohlenwasserstoffe und der Monohydridschicht auf Si(100).

Spin-Bahn Aufspaltung resultiert aus den drei verschiedenen getesteten Fitmodellen. Desweiteren weisen die Fits in den unteren Abschnitten der Peakflanken Mängel auf, die zeigen, daß die verwendeten Fitfunktionen die Daten nicht in *allen* Details beschreiben können, und daß eine leichte Variation der Lorentzbreite durch eine entsprechend entgegengesetzte Variation der Gaussbreite kompensiert werden kann. Aus diesem Grund stellt die Fixierung der Lorentzbreite in allen Spektren auch keinen wesentlichen Kritikpunkt dar, da kleine Variationen durch Anpassung der Gaussbreite im Rahmen der Genauigkeit des Fits berücksichtigt werden. Die Gaussbreite wurde für jeden Peak einzeln gefittet, aber innerhalb eines Si 2p Dubletts konstant gehalten. Eine Stufenfunktion<sup>g</sup> wurde verwendet, um den Untergrund der Sekundärelektronen zu modellieren.

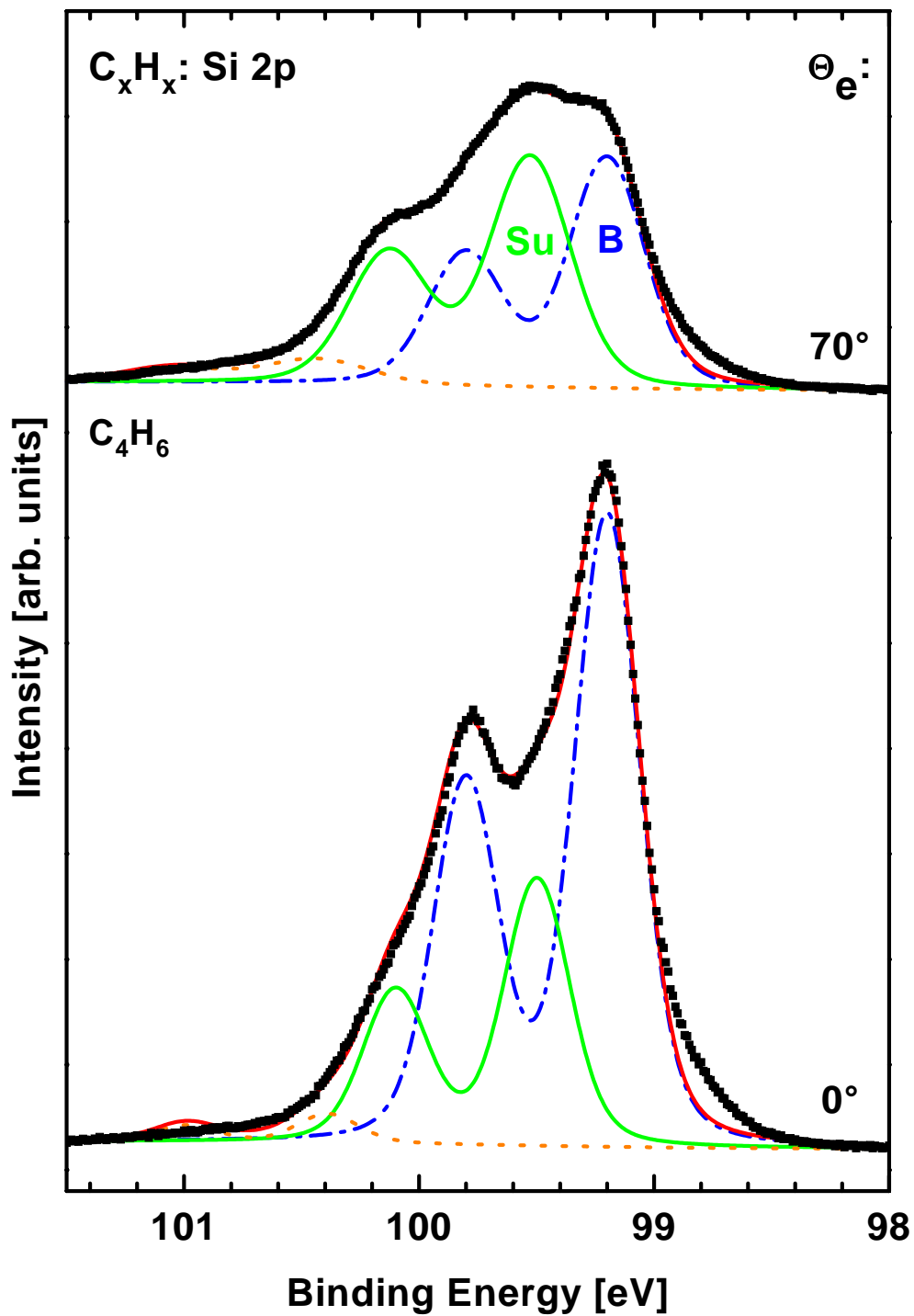
Am Beispiel der gesättigten  $C_4H_6$  Monolage auf Si(100)-(2×1), adsorbiert bei 80 K, wird im Folgenden die Anwendung der drei Fitmodelle demonstriert. Im unteren Teil von Abbildung 8.6 ist das volumenempfindliche Spektrum ( $\Theta_e=0^\circ$ ), im oberen Teil das oberflächenempfindliche ( $\Theta_e=70^\circ$ ) dargestellt. An die Datenpunkte wurden zwei Komponenten von Si 2p Dubletts angepaßt, die durch durchgezogene und unterbrochene Linien gekennzeichnet sind. Beim ersten Fitmodell, wie es auch in Abbildung 8.6 dargestellt ist, wurden symmetrische Voigt Funktionen verwendet. Dieses Modell wurde auch von Landemark et al. [214] für Si 2p Spektren der reinen Oberfläche benutzt. Wie in Abbildung 8.6 ersichtlich, geben die Fitfunktionen die Si 2p Niveaus des Festkörpers und der Oberfläche gut wieder. Dennoch wird die Intensität auf der hochenergetischen Seite des Spektrums zwischen 100.5 und 101.5 eV nur mäßig angenähert. Um die einschränkenden Randbedingungen, die iterativ bestimmt wurden, beibehalten zu können und um der Intensität auf der hochenergetischen Seite gerecht zu werden, muß ein drittes Voigt Dublett (gepunktete Linie) eingeführt werden. Obgleich diese schmale dritte Komponente den Fit deutlich verbessert, variieren die Energiepositionen der Oberflächen- und Volumen-Si 2p Niveaus nur um  $\pm 10$  meV.

Im zweiten Fall (hier nicht gezeigt) wurde versucht, die Daten mit zwei asymmetrischen Voigt Peaks zu fitten. Mit den gleichen einschränkenden Randbedingungen und der zusätzlichen Forderung, daß die Asymmetrien innerhalb eines Dubletts identisch sein müssen, ist es nicht möglich einen akzeptablen Fit zu erhalten. Eine mögliche Beschreibung der Daten erhält man nur dann, wenn man die Randbedingung gleicher Lorentzbreiten für alle Spektren fallen läßt. Die Variation der Lorentzbreite bewegt sich dann jedoch im Bereich zwischen 600 und 900 meV, so daß die Peaks im wesentlichen Lorentzfunktionen entsprechen. Aufgrund dieser extrem breiten und damit physikalisch nicht sinnvollen Lorentzpeaks wurde dieses Fitmodell verworfen.

Um den Fit zu verbessern, wurden im dritten Fall drei asymmetrische Voigt Dubletts benutzt (hier nicht gezeigt). Unter den oben erwähnten Randbedingungen und identischen Asymmetrien innerhalb eines Dubletts liefert dieses Fitmodell keine besseren Ergebnisse als das erste, wo drei symmetrische Voigt Dubletts verwendet wurden, obwohl durch die Asymmetrie ein zusätzlicher Fitparameter eingeführt wurde. Daher wurde auch dieses Fitmodell verworfen.

Basierend auf diesen Überlegungen wurden alle Si 2p Spektren mit symmetrischen Voigt Funktionen gefittet. Da die physikalische Relevanz der Fitparameter im Vordergrund stehen soll,

<sup>g</sup>Stufenfunktion:  $y=(A_1-A_2)/(1+(x/x_c)^p)+A_2$ ;  $y$ =Intensität,  $x$ =Bindungsenergie,  $A_1, A_2$ =Intensitätswerte der oberen und unteren Stufenterrasse,  $x_c$ =Energie-Position der Stufe,  $p$ =“Verschmierung” der Stufenkante



**Abbildung 8.6:** Si 2p Spektren der gesättigten  $C_4H_6$  Monolage auf Si(100), gemessen bei einer Photonenenergie von 182 eV und Ausfallswinkeln ( $\Theta_e$ ) der Elektronen von  $0^\circ$  bzw.  $70^\circ$ . Die Fitfunktionen verschiedener Spin-Bahn aufgespaltener Si 2p Dubletts sind durch Linien dargestellt.

werden die verbleibenden Schwächen dieses Fitmodells akzeptiert, wie sie am deutlichsten für die Si 2p Rumpfniveaus von  $C_4H_6/Si(100)$  in [Abbildung 8.6](#) zu sehen sind, speziell in den unteren Bereichen der Peakflanken. Es ist jedoch wichtig, an dieser Stelle nochmals zu be-

merken, daß die Energiepositionen der Si 2p Niveaus des Festkörpers und der Oberfläche bis auf  $\pm 10$  meV genau bestimmt sind. Diese Schwankungsbreite ist wesentlich kleiner als die beobachteten Rumpfniveaushiftungen zwischen Festkörper- und Oberflächenniveaus (“Surface Core Level Shifts”, siehe Abschnitt 8.3.2). Desweiteren sind sie insbesondere unabhängig von dem dritten kleinen Si 2p Dublett.

### 8.3.2 Diskussion der einzelnen Adsorptionssysteme

In diesem Abschnitt werden die Si 2p Rumpfniveauspektren und die “Surface Core Level Shifts” (SCLS) der einzelnen Adsorbatsysteme vorgestellt. Unter SCLS versteht man Verschiebungen der Bindungsenergien der Rumpfniveaus von Oberflächenatomen relativ zu ihrer energetischen Lage bei Atomen im Volumen des Festkörpers. Die Si 2p Rumpfniveauspektren der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche, der Si(100)-(2×1)-H Monohydridphase und der gesättigten Kohlenwasserstoffmonolagen sind in den Abbildungen 8.7 bis 8.9 dargestellt. Datenpunkte sind jeweils durch Quadrate gekennzeichnet, die Fitkurven der Si 2p Volumenkomponenten (B) durch unterbrochene Linien und die Oberflächenkomponenten (Su) durch durchgezogene Linien. Die dritte kleine Komponente (im Folgenden mit V bezeichnet), die “shake-up” Verlusten zugeordnet wird, ist durch gepunktete Linien dargestellt. Für die Si 2p Niveaus der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche hat sich seit der Arbeit von Landemark et al. [214] eine Bezeichnungsweise etabliert, die auch in dieser Arbeit beibehalten wird. Die Volumenkomponente wird mit B bezeichnet, die Komponente des oberen Dimeratoms<sup>h</sup> mit S, die des unteren Dimeratoms mit SS, die der zweiten Si Lage mit S' und die der dritten Lage mit C. Wie auch bei den C 1s Spektren sind die Si 2p Spektren normalisiert, so daß die relativen Intensitäten direkt miteinander verglichen werden können.

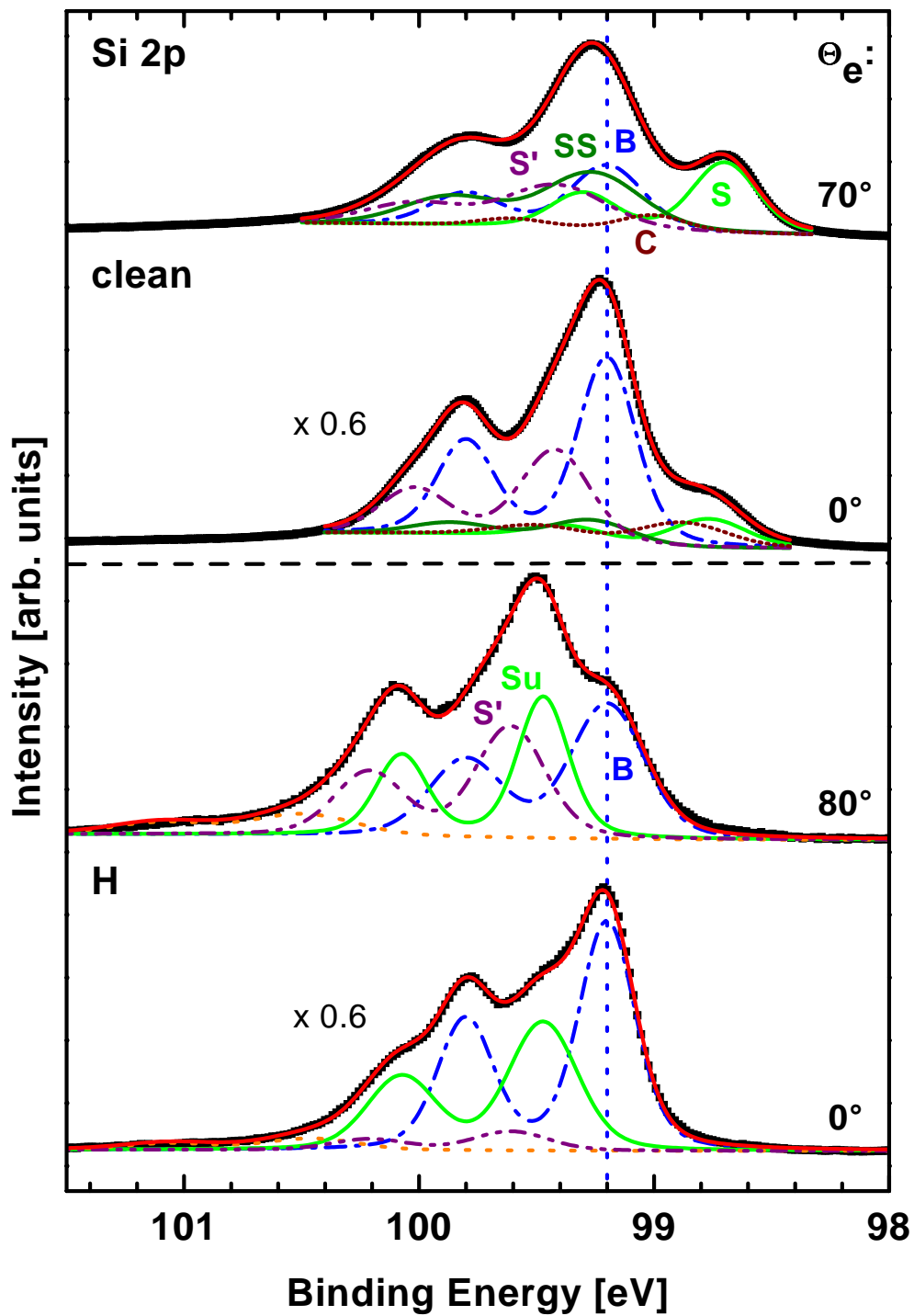
Der Vergleich der Daten in den Abbildungen 8.7, 8.8 und 8.9 zeigt, daß sich die Si 2p Spektren der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche, der Si(100)-(2×1)-H Monohydridphase und der verschiedenen Kohlenwasserstoffe deutlich voneinander unterscheiden. Abgesehen von der einzigen Ausnahme  $C_2H_4/Si(100)$  verschieben alle Adsorbate die Si 2p Niveaus der Oberfläche zu signifikant höheren Bindungsenergien, so daß die Position des Volumenniveaus klar von der des Oberflächenniveaus getrennt werden kann.

#### 8.3.2.1 Reine Si(100) Oberfläche

Die volumen- und die oberflächenempfindlichen Messungen der Si 2p Spektren der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche sind im oberen Teil der Abbildung 8.7 gezeigt. Die Spektren stimmen sehr gut mit den genauen Messungen von Landemark et al. [214] überein, wenn man berücksichtigt, daß die Energieauflösung in der vorliegenden Arbeit etwas geringer war, da aus technischen Gründen eine höhere Photonenenergie als in Ref. [214] verwendet werden mußte. Unter Verwendung derselben Fitparameter wie in Ref. [214], wobei lediglich eine größere Gaussbreite aufgrund der geringeren experimentellen Auflösung zugelassen werden muß, lassen

---

<sup>h</sup>Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, sind die Si-Si Dimere auf der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche verkippt. Das obere Dimeratom ist daher dasjenige, das weiter von der Oberfläche entfernt ist (entsprechend umgekehrt für das untere Dimeratom).



**Abbildung 8.7:** Si 2p Spektren der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche und der geordneten Si(100)-(2×1)-H Monohydridphase, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 182 eV und einem Emissionswinkel ( $\Theta_e$ ) von 70°, 80° oder 0°. Die Position des Si 2p<sub>3/2</sub> Volumenniveaus ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Quadrate kennzeichnen Meßpunkte und Linien Fitkurven der Si 2p Dubletts (Details siehe Text).



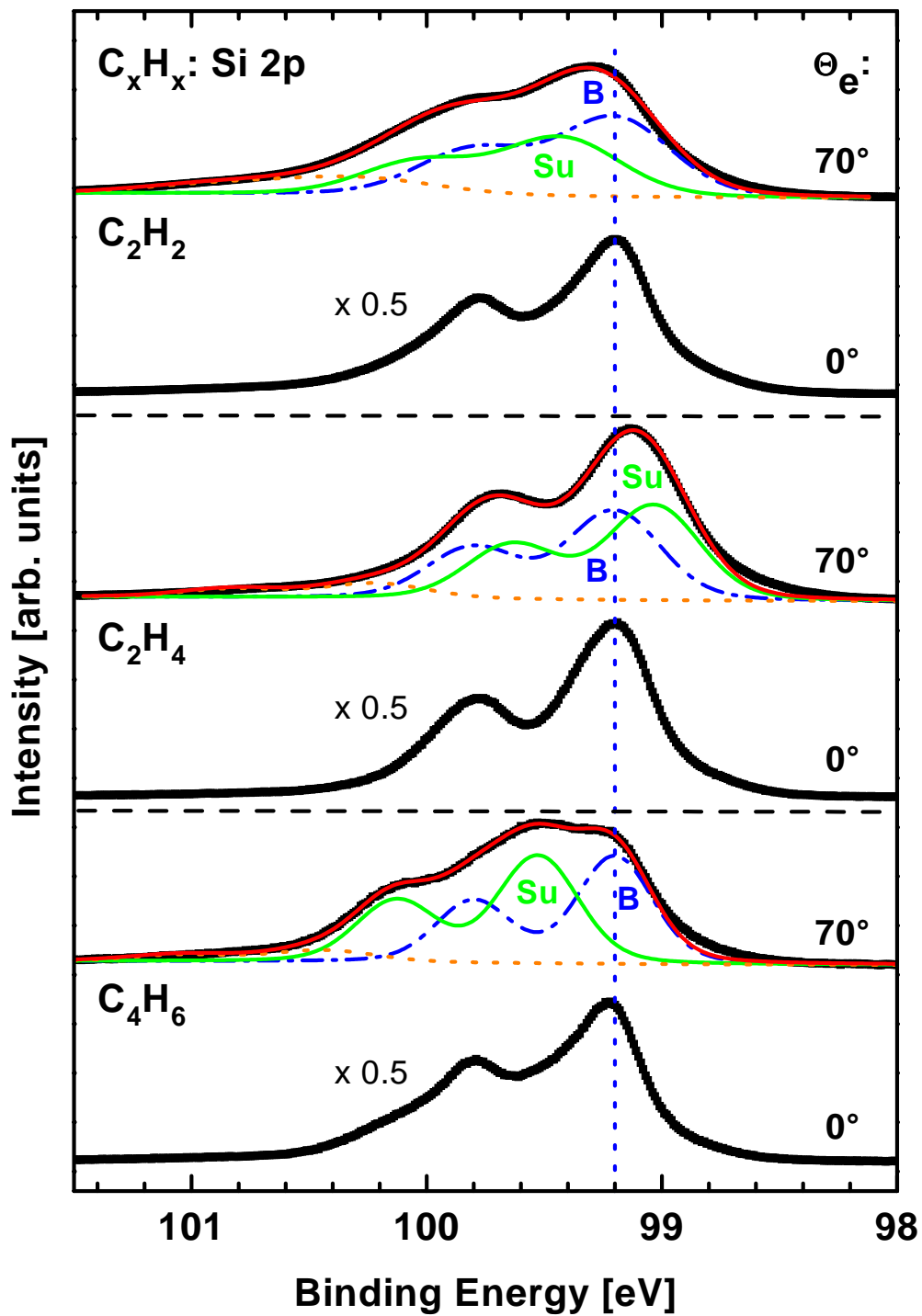
sich die Daten in Abbildung 8.7 sehr gut beschreiben. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Peakpositionen der S, SS, S' und C Komponenten *nicht* durch den Fit bestimmt wurden, was in diesem speziellen Fall bei der Vielzahl der Peaks zweideutige Ergebnisse liefern würde. Stattdessen wird gezeigt, daß die Daten der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche perfekt mit den Daten aus [214] übereinstimmen. Eine theoretisch mögliche Si-Komponente, die den Atomen an den Doppelstufen der 5° schräg geschnittenen Si(100)-(2×1) Oberfläche zuzuordnen wäre, kann aus den Daten nicht bestimmt werden.

### 8.3.2.2 Wasserstoff auf Si(100)

Im unteren Teil von Abbildung 8.7 sind Si 2p Spektren der gesättigten Monohydridlage gezeigt. Dominiert werden die Spektren durch eine Volumenkomponente (B), eine Oberflächenkomponente (Su) und eine Komponente der zweiten Lage (S'), wobei die Zuordnung der einzelnen Komponenten durch den Vergleich der volumenempfindlichen Messung ( $\Theta_e=0^\circ$ ) mit der oberflächenempfindlichen ( $\Theta_e=80^\circ$ ) festgelegt ist. Weil die ungesättigten Bindungen der Si-Si Dimere ("dangling bonds") der reinen Si(100)-(2×1) Oberfläche durch die Wasserstoffadsorption gesättigt werden (1 H Atom pro Si-Si Dimeratom), sind die beiden Si-Si Dimeratome gleichwertig, da die Verkippung des Dimers aufgehoben wird. Die Si 2p Komponenten S und SS der Dimere der reinen Oberfläche werden daher durch eine einzige neue Oberflächenkomponente (Su) ersetzt. Eine Einführung der Komponente der zweiten Lage (S') ist nötig, um die Energiepositionen der Volumen- (B) und Oberflächenkomponente (Su) in beiden Si 2p Spektren des Wasserstoffs beibehalten zu können. Aus den Peakpositionen ergibt sich eine wasserstoffinduzierte Si 2p Rumpfniveaushiftung von +273 meV, welche vergleichbar mit +260 meV ist, die in einer früheren Arbeit [221] bestimmt wurde.

### 8.3.2.3 Acetylen auf Si(100)

Durch den Vergleich der Si 2p Spektren der gesättigten  $C_2H_2$  Lage in Abbildung 8.8 für unterschiedliche Ausfallswinkel der Photoelektronen kann die Volumen- von der Oberflächenkomponente unterschieden werden, wobei beide relativ breit sind. Daher wären auch zwei energetisch nahe beieinander liegende Oberflächenkomponenten denkbar, die allerdings nicht aufgelöst werden können. Eine positive Verschiebung der Si 2p Niveaus der Dimeratome von +227 meV kann ermittelt werden, welche im Widerspruch zu einer theoretischen Studie [222] (SCLS: -30 meV) und einer früheren experimentellen Arbeit steht [223]. Obwohl das Spektrum von Xu et al. [223] dem in Abbildung 8.8 sehr ähnlich sieht, wird dort bezüglich des Si 2p Volumenniveaus eine Komponente bei +245 meV, welche Atomen der zweiten Lage zugeordnet wird, und eine Oberflächenkomponente bei -239 meV bestimmt. Aufgrund des direkten Vergleichs der oberflächen- und volumenempfindlichen Messungen in Abbildung 8.8 kann eine Komponente, die einer negativen Rumpfniveaushiftung zuzuordnen wäre, ausgeschlossen werden. Die Unterschiede in den beiden Interpretationen könnten dadurch begründet sein, daß Xu et al. [223] eine Verschiebung der Rumpfniveaus durch Bandverbiegung ("band bending") annahmen (ca. 200 meV). Diese Verschiebung ist der Hauptunterschied zwischen den ansonsten sehr ähnlichen Spektren. "Band bending" kann jedoch in der hier vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden, da die Volumenkomponente aus der volumenempfindlichen Mes-



**Abbildung 8.8:** Si 2p Spektren der gesättigten Monolagen von  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  und  $C_4H_6$  auf Si(100)-(2×1). Die experimentellen Bedingungen und die Bezeichnungen entsprechen denen von Abbildung 8.7.

sung unter *identischen* Bedingungen wie bei der oberflächenempfindlichen Messung bestimmt wurde. Am Beispiel dieses Adsorbatsystems ist schön zu erkennen, daß beim Fehlen von charakteristischen Merkmalen in den Meßdaten zusätzliche Informationen absolut notwendig

sind, um verschiedene Komponenten eines Rumpfniveaus sicher voneinander unterscheiden zu können, so wie hier die eindeutig festgelegte Position der Volumenkomponente aus den Messungen bei senkrechtem Elektronenausfall.

#### 8.3.2.4 Ethylen auf Si(100)

Für die gesättigte  $C_2H_4$  Monolage zeigen die Si 2p Spektren ein breites Dublett, wie in Abbildung 8.8 dargestellt. Aus dem Vergleich der volumen- und oberflächenempfindlichen Messungen läßt sich jedoch die Existenz von zwei Dubletts ableiten. Das Tal zwischen den  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  Volumenpeaks wird im oberflächenempfindlichen Spektrum von der zweiten Komponente ausgefüllt. Es ergibt sich ein SCLS von -169 meV zu kleineren Bindungsenergien. Im Gegensatz dazu konnte eine theoretische Studie [222] ohne Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle (siehe Abschnitt 8.4.4) lediglich einen SCLS von -30 meV bestimmen. Für  $C_2H_4$  auf Si(100) erwartet man nur eine einzige Oberflächenkomponente im Si 2p Spektrum zu finden, weil bei Sättigungsbedeckung die erste Lage aus einem  $C_2H_4$  Molekül pro Si-Si Dimer besteht<sup>i</sup>. Bemerkenswert ist, daß eine ältere Studie [211] keine adsorbatinduzierte Verschiebung eines Rumpfniveaus bei Spektren, die unter senkrechtem Elektronenausfall gemessen wurden, auflösen konnte. Dies macht wiederum deutlich, daß der Vergleich von oberflächen- und volumenempfindlichen Messungen notwendig ist, um die Rumpfniveaushiftung an der Oberfläche sicher zu bestimmen.

#### 8.3.2.5 Butadien auf Si(100)

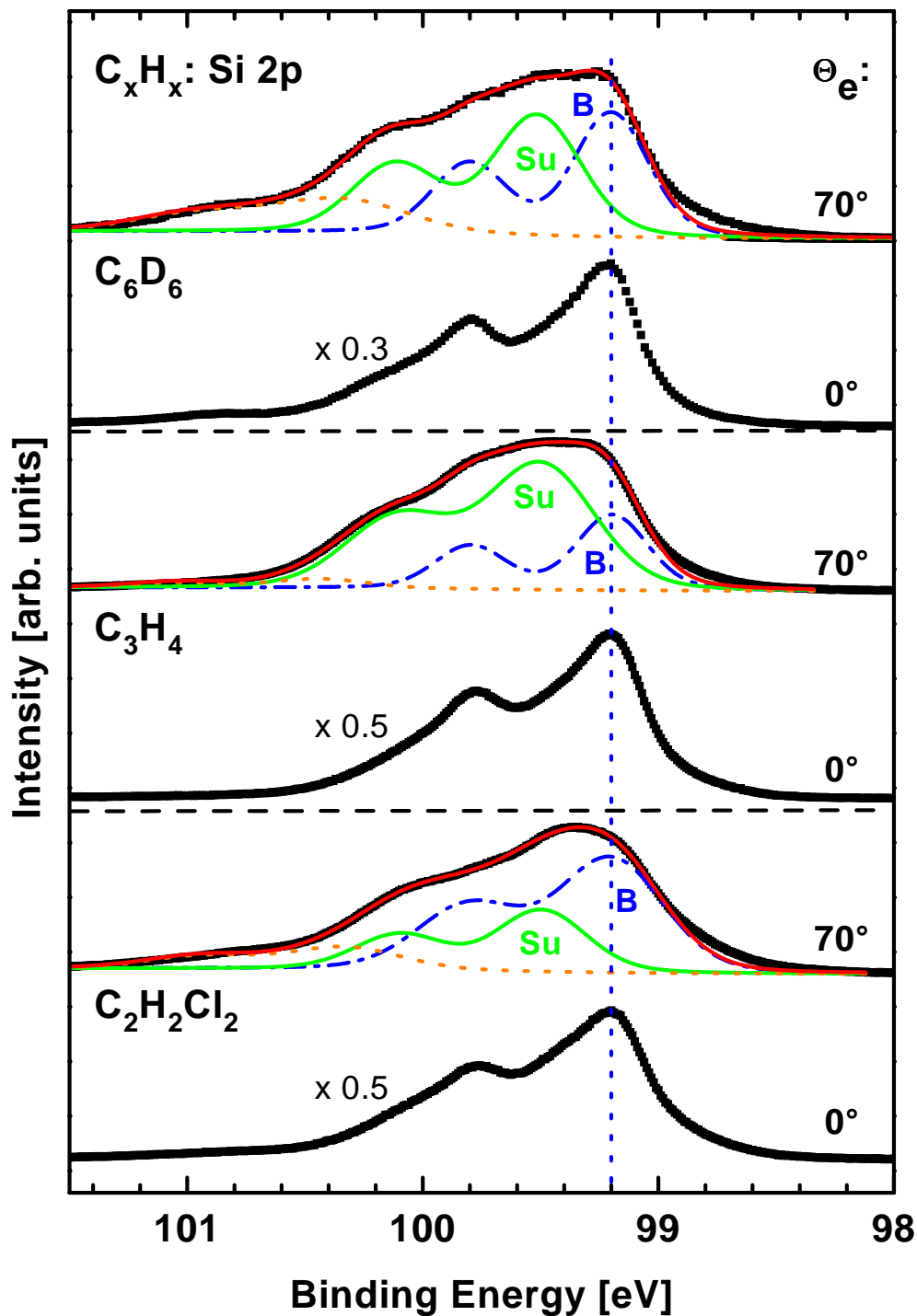
Das oberflächenempfindliche Si 2p Spektrum von  $C_4H_6$  (gesättigte Monolage) in Abbildung 8.8 zeigt zwei deutlich aufgelöste Dubletts, aus denen durch den Vergleich mit der volumenempfindlichen Messung eine Rumpfniveaushiftung der Oberflächenkomponente von +327 meV abgeleitet werden kann. Die vergleichsweise schlechte Übereinstimmung des Fits mit den Meßdaten auf der Seite kleiner Bindungsenergien bei etwa 98.8 eV könnte durch die Emission von unbesetzten Si-Si Dimeren verursacht werden, da die Sättigungsbedeckung kleiner als eins ist (siehe Abschnitt 8.2.3). Diese Schwäche des Fits hat jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf die Peakpositionen der Oberflächen- und Volumenkomponente, so daß der SCLS davon unberührt bleibt.

#### 8.3.2.6 Benzol auf Si(100)

Eine breite Struktur ohne ausgeprägte einzelne Peaks ist für das oberflächenempfindliche Si 2p Spektrum von Benzol in Abbildung 8.9 zu beobachten. Durch die zusätzlichen Informationen aus der volumenempfindlichen Messung kann das Spektrum im Wesentlichen in zwei Dubletts zerlegt werden, wobei die Oberflächenkomponente um +315 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Es ist bekannt, daß Benzol auf jedem zweiten Si-Si Dimer unter Ausbildung von

---

<sup>i</sup>Defekte und Dimer Adsorptionsplätze mit verbliebenen ungesättigten Bindungen, die weniger als 20% der gesamten Monolage ausmachen, können eine Vielzahl von verschiedenen Rumpfniveaushiftungen verursachen und tragen daher nur zu einem unspezifischen Untergrund in den Spektren bei. In Abbildung 8.8 sind keine weiteren charakteristischen Peaks zuzuordnen.



**Abbildung 8.9:** Si 2p Spektren der gesättigten Monolagen von  $C_6D_6$ ,  $C_3H_4$  und 1,2- $C_2H_2Cl_2$  auf Si(100)-(2×1). Die experimentellen Bedingungen und die Bezeichnungen entsprechen denen von Abbildung 8.7.

zwei Si-C  $\sigma$ -Bindungen adsorbiert (Kapitel 7 und [191]). Aber über die elektronische Struktur der unbesetzten Dimere zwischen den Benzolmolekülen ist recht wenig bekannt. Wahrscheinlich verhalten sich die Dimere ähnlich wie auf der reinen Oberfläche, d.h. sie verkippen, so daß der

dadurch verursachte Ladungstransfer zu zwei verschobenen Oberflächenkomponenten führt (S und SS in Abbildung 8.7). Eine von ihnen, die des oberen Dimeratoms (S), könnte die Intensität bei 98.8 eV erklären (ca. 98.7 eV auf der reinen Oberfläche); die zweite Komponente sollte sehr nahe (ca. 0.06 eV) an der Position des Volumenniveaus liegen und wäre daher in Abbildung 8.9 mit im Dublett der Volumenkomponente integriert. Der Ursprung der dritten Komponente bei ca. 100.5 eV wird später noch diskutiert werden.

### 8.3.2.7 Propin auf Si(100)

Die gesättigte  $C_3H_4$  Lage weist ebenfalls eine breite, unspezifische Struktur in der oberflächenempfindlichen Messung in Abbildung 8.9 auf. Durch Festlegung der Position des Volumenniveaus aus der volumenempfindlichen Messung wird ersichtlich, daß das oberflächenempfindliche Spektrum klar von der Oberflächenkomponente (Su) dominiert wird. Es ergibt sich eine Verschiebung des Rumpfniveaus der Oberflächenatome von +303 meV zu höheren Bindungsenergien. Die sehr breite Oberflächenkomponente könnte durch verschiedene, nicht aufgelöste Oberflächenkomponenten zu erklären sein, die man aufgrund des C 1s Spektrums (Abbildung 8.2) erwarten müßte.

### 8.3.2.8 Dichlorethylen auf Si(100)

Das teilchlorierte Ethylen ( $1,2-C_2H_2Cl_2$ ) weist in Abbildung 8.9 ein breites oberflächenempfindliches Si 2p Spektrum auf. Nach Zuordnung einer Volumen- und Oberflächenkomponente kann eine Rumpfniveaushiftung von +296 meV zu höheren Bindungsenergien bestimmt werden. Dies ist bemerkenswert, wenn man das einfache Ethylen  $C_2H_4$  (Abbildung 8.8) mit dem vergleichsweise ähnlich aufgebauten teilchlorierten Ethylen  $1,2-C_2H_2Cl_2$  vergleicht. Aufgrund der starken Emission der Volumenkomponente im oberflächenempfindlichen Spektrum im Vergleich zur Oberflächenkomponente kann eine zweite Oberflächenkomponente, die energetisch nahe am Volumenniveau liegt, jedoch nicht ausgeschlossen werden.

### 8.3.2.9 Diskussion der schwachen Si 2p Komponente bei höheren Bindungsenergien

In einigen Si 2p Spektren der verschiedenen Adsorbatsysteme wird Intensität auf der Seite höherer Bindungsenergie beobachtet, die durch ein Dublett mit kleiner Intensität angenähert werden kann (V-Komponente). Wenn man die zusammengehörenden volumen- und oberflächenempfindlichen Si 2p Spektren vergleicht, dann stellt man fest, daß die Intensität dieser Komponente (V) mit steigender Oberflächenempfindlichkeit der Messung relativ zur Volumenkomponente (B) zunimmt, wie z.B. in Abbildung 8.6 ersichtlich. Daher muß der Ursprung der V Komponente in Zusammenhang mit der Si Oberfläche stehen. Im Folgenden werden drei verschiedene Erklärungsmöglichkeiten vorgestellt und es wird gezeigt werden, daß die V Komponente am wahrscheinlichsten einem Satelliten zuzuordnen ist, der besonders stark unter streifendem Ausfall der Elektronen ist.

Als erste Erklärungsmöglichkeit könnte man zunächst an eine zweite Adsorbatspezies denken,

die etwas mit der Adsorption an den  $D_B$ -Stufen der gestuften Oberfläche zu tun haben könnte. Die sehr großen Rumpfniveaushiftungen der V-Komponente der einzelnen Adsorbatsysteme (1.01-1.24 eV) schließen diesen Vorschlag jedoch aus. Desweiteren variiert die Intensität der Oberflächenkomponente S relativ zur V-Komponente um einen Faktor 7, zwischen den verschiedenen Adsorbatsystemen, obgleich die Anzahl der Stufenadsorptionsplätze konstant bleibt.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die V-Komponente wäre durch Verunreinigungen auf der Oberfläche gegeben, insbesondere Wasser wäre hier in Betracht zu ziehen. Wasser dissoziiert auf der Si(100) Oberfläche, wobei an die ungesättigte Bindung des einen Dimeratoms ein Wasserstoffatom angelagert wird und an die des anderen die verbleibende Hydroxyl-Gruppe [224, 225, 226, 227, 228, 229]. Diese Hydroxyl-Gruppe verursacht eine Rumpfniveaushiftung von 1.1 eV zu größeren Bindungsenergien [227], die sich mit der von einfach oxidierten Si-Oberflächenatomen ( $\text{Si}^+$ ) in Höhe von 0.95 eV [39] vergleichen läßt. Diese Verschiebung würde zu den Positionen der V-Komponente bei  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  passen, aber bei allen anderen Kohlenwasserstoffen variieren diese Rumpfniveaushiftungen zwischen 1.13 und 1.25 eV und überschreiten damit wesentlich den höchsten berechneten (1.1 eV [227]) oder gemessenen Wert (0.95 eV [39]). Es gibt zwei weitere Gründe, warum eine Verunreinigung der Oberfläche auszuschließen ist. Die Intensitäten der V-Komponente variieren bei den einzelnen Adsorbatsystemen beträchtlich und im Fall von  $\text{C}_2\text{H}_2$  wird sogar die der Intensität entsprechenden Anzahl von noch freien Adsorptionsplätzen überschritten. Da der Hintergrunddruck und die Zeit, die zum Dosieren der einzelnen Adsorbate notwendig ist, für alle Kohlenwasserstoffe nahezu gleich war, sollte in allen Fällen dieselbe Menge an Wassermolekülen (falls überhaupt vorhanden) die Oberfläche erreicht haben. Zweitens ist noch zu bemerken, daß für die reine und damit reaktivste Oberfläche keine V-Komponente gefunden wird.

Aus diesen Erwägungen heraus wird die V-Komponente in den Abbildungen 8.7, 8.8 und 8.9 (kurz gestricheltes Dublett) "shake-up" Satelliten zugeordnet, wobei ein Si 2p Photoelektron Energie an ein Valenzelektron übergibt, welches dadurch in das Leitungsband angehoben wird. Die Tatsache, daß unterschiedliche Energien und Intensitäten bei den verschiedenen Adsorbatsystemen beobachtet werden, läßt sich aufgrund von Modifikationen der Oberflächenzustandsdichte im Valenz- und im Leitungsband verstehen, verursacht durch die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe. Dadurch wäre auch plausibel, warum die V-Komponente auf der reinen Si(100) Oberfläche nicht beobachtet wird [214]. Die starke Variation der Intensitätsverhältnisse zwischen der Oberflächen- und der V-Komponente könnte sowohl auf intrinsische wie auch extrinsische Verluste hindeuten.

## 8.4 Relative Verschiebungen der Rumpfniveaus

### 8.4.1 Generelle Betrachtungen

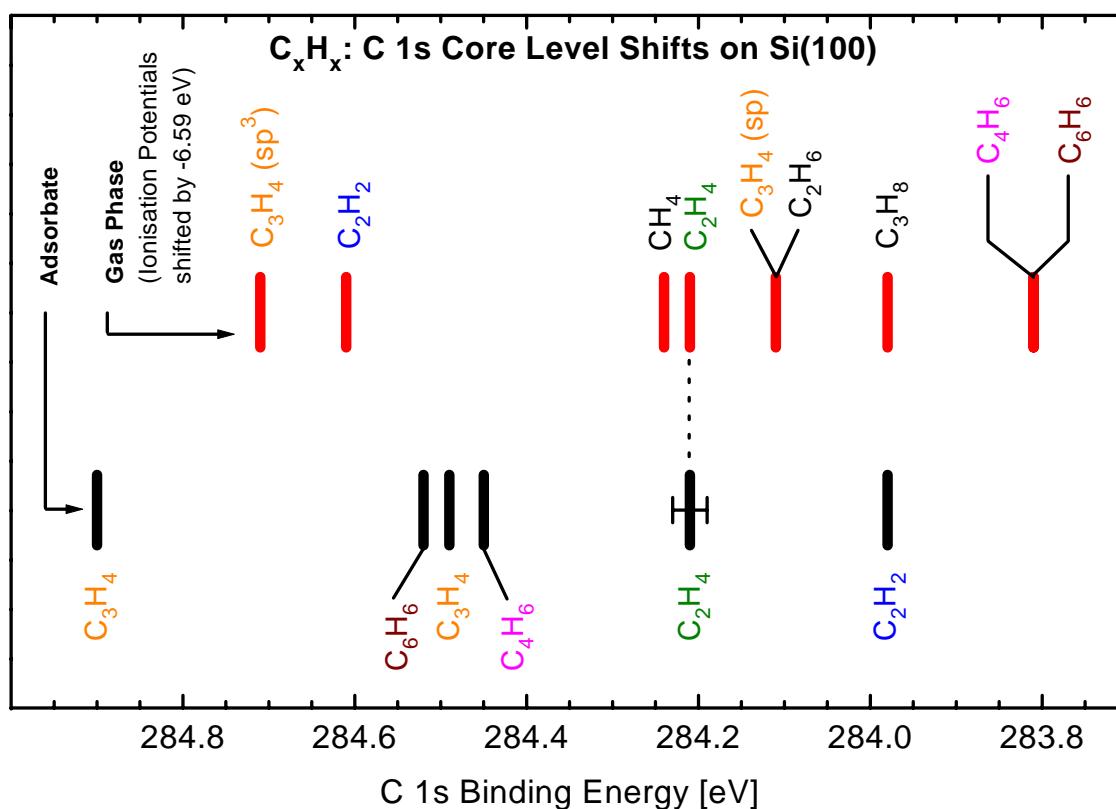
Zu Rumpfniveaushiftungen können sowohl Anfangszustandseffekte (adsorbatinduzierte Ladungsverteilung im Grundzustand) als auch Endzustandseffekte (Veränderung der Abschirmung des erzeugten Rumpflochs) beitragen [230]. Ein Anfangszustandseffekt kann durch die chemische Umgebung des Atoms verursacht werden, von dem das Photoelektron entfernt wird. Verschiedene chemische Umgebungen können durch eine unterschiedliche Anzahl von Nachbar-

atomen<sup>j</sup> gegeben sein. Andererseits kann die chemische Umgebung auch verändert werden, wenn Nachbaratome durch andere mit unterschiedlicher Elektronegativität ersetzt werden, wie z.B. im Fall von  $C_2H_4$  verglichen mit 1,2- $C_2H_2Cl_2$  (Pauling-Elektronegativitäten [231]: Si: 1.90, C: 2.55, H: 2.20, Cl: 3.16). Ganz allgemein können chemische Verschiebungen die Bindungsenergie der detektierten Photoelektronen erhöhen oder erniedrigen. Endzustandseffekte, die Beiträge zu den Rumpfniveauverschiebungen liefern, haben ihre Ursache in der Veränderung der Relaxation des rumpfnionisierten Systems aufgrund einer unterschiedlich effektiven Abschirmung des im Photoemissionsprozeß generierten Rumpflochs. Abschirmung kann entweder durch Polarisierung der Umgebung erfolgen oder durch dynamischen Ladungstransfer von einem Nachbaratom. Da eine Veränderung der Ladungsverteilung des Grundzustandes auch die möglichen Relaxationsprozesse verändert, gibt es eine Kopplung von beiden Beiträgen, deren Separation nur mit Hilfe von Modellrechnungen erreicht werden kann. Nichtsdestoweniger wird im Folgenden eine qualitative Diskussion unter Verwendung dieser Konzepte angestrebt.

### 8.4.2 Vergleich mit der Gasphase

Als erstes werden nun die Bindungsenergien der C 1s Rumpfniveaus der adsorbierten Moleküle mit denen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe in der Gasphase verglichen. Die C 1s Ionisationspotentiale (= Bindungsenergie bezüglich des Vakuumniveaus) der Kohlenwasserstoffe sind in verschiedenen Arbeiten bestimmt worden:  $C_2H_2$ : 291.2 eV [232],  $C_2H_4$ : 290.8 eV [233],  $C_4H_6$ : 290.4 eV [234],  $C_3H_4(sp)$ : 290.7 eV [235],  $C_3H_4(sp^3)$ : 291.3 eV [235],  $C_6H_6$ : 290.4 eV [232],  $CH_4$ : 290.83 eV [236],  $C_2H_6$ : 290.71 eV [236],  $C_3H_8$ : 290.57 eV [236]. In Abbildung 8.10 werden die Ionisationspotentiale, die zur Vereinfachung des Vergleichs um -6.59 eV verschoben wurden, mit den C 1s Rumpfniveaus der Adsorbatsysteme verglichen, deren Energie wieder bezüglich des Fermi-Niveaus angegeben ist. Der Fehler der C 1s Bindungsenergien der Adsorbate liegt bei etwa  $\pm 20$  meV, während der Fehler der Gasphasendaten zwischen  $\pm 20$  meV für z.B.  $CH_4$  [236] und 700 meV für z.B.  $C_6H_6$  [232] variiert. Vergleicht man die Ionisationspotentiale in der Gasphase von  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  und  $C_2H_2$ , so findet man eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit abnehmender Hybridisierung von  $sp^3$  über  $sp^2$  zu  $sp$ . Für die gesättigten Kohlenwasserstoffe findet man im Vergleich von  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_3H_8$  eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien mit steigender Länge der Alkane, wahrscheinlich aufgrund einer verstärkten Abschirmung [236]. Eine Kombination dieser beiden Effekte könnte für die beobachteten Bindungsenergien von  $C_6H_6$  und  $C_4H_6$  verantwortlich sein. Solche einfachen Regeln können jedoch auch versagen, wie man am Beispiel der unterschiedlichen Kohlenstoffatome ( $sp$  und  $sp^3$  hybridisiert) in  $C_3H_4$  sieht. In diesem Fall besitzt das  $sp$  hybridisierte Atom die kleinere Bindungsenergie [235]. Für die adsorbierten Moleküle lassen sich keine analogen Regeln zu denen in der Gasphase finden. So ist z.B. die Reihenfolge der Bindungsenergien für  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  umgekehrt im Vergleich zur Gasphase. Der direkte Vergleich der C 1s Bindungsenergien der Kohlenwasserstoffmoleküle in der Gasphase und nach der Adsorption, wie in Abbildung 8.10 dargestellt, zeigt keine systematische Korrelation zwischen Gas- und adsorbierter Phase. Die

<sup>j</sup>Zum Beispiel haben die Kohlenstoffatome im  $C_6H_6$  Molekül, die an Siliziumatome der Oberfläche gebunden sind, zwei Kohlenstoffatome als Nachbarn, wohingegen die Kohlenstoffatome im  $C_2H_2$  Molekül nur ein Kohlenstoffatom als Nachbarn haben.



**Abbildung 8.10:** Vergleich der C 1s Bindungsenergien der verschiedenen Kohlenwasserstoffmoleküle in der Gasphase und adsorbiert auf Si(100)-(2×1). Die Gasphasenwerte stammen aus den Referenzen [232, 233, 234, 235, 236] und wurden um -6.59 eV verschoben, um den Vergleich zu erleichtern.

chemischen Verschiebungen und die Relaxationsverschiebungen der C 1s Niveaus werden durch die Chemisorption auf der Si(100) Oberfläche deutlich verändert, obwohl die Adsorption für alle Adsorbate sehr ähnlich (di- $\sigma$  Bindung) sein könnte.

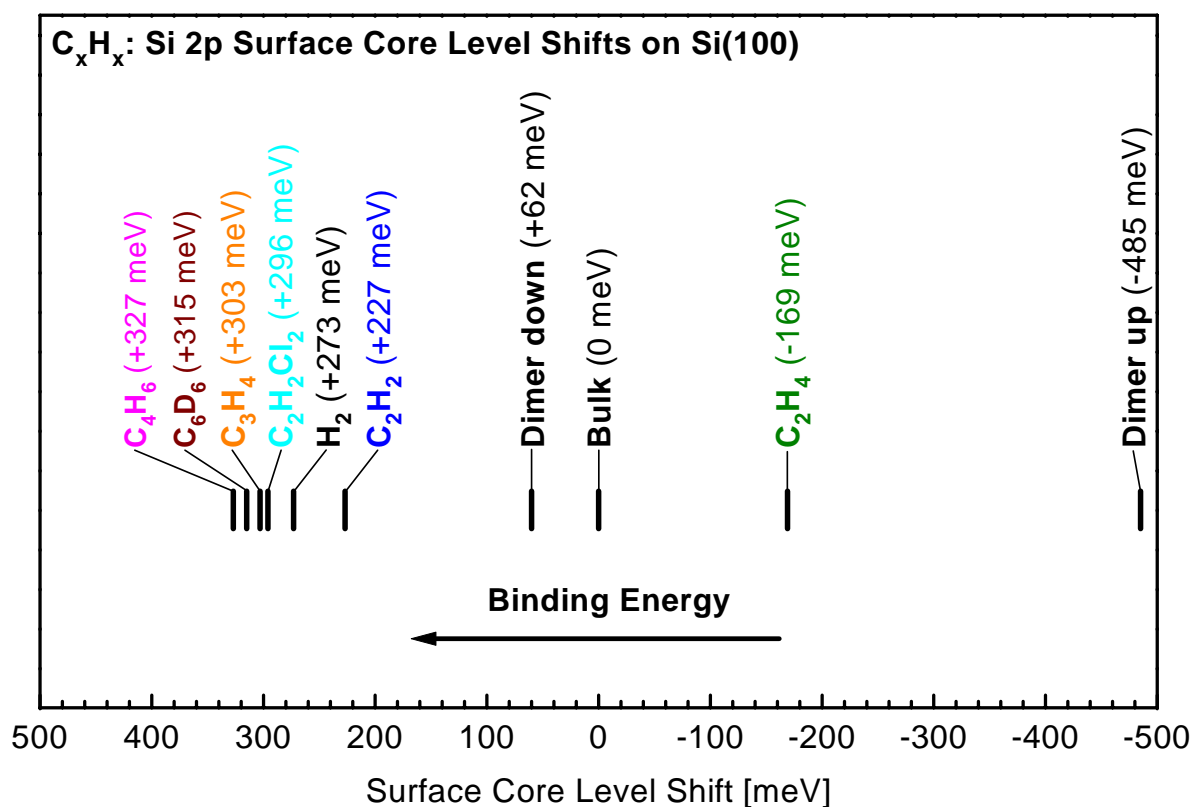
Zusätzliche Verschiebungen der Bindungsenergie können bei der Adsorption auf Halbleiteroberflächen durch Bandverbiegungen kommen. Im Bereich der Ausdringtiefe der Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 100 eV, die bei ca. 5 Å liegt [41] und schmal im Vergleich zu typischen Ausdehnungen von Bandverbiegungen ist, sind die Bänder jedoch flach. In der hier vorliegenden Arbeit können Bandverbiegungen als Ursache für Veränderungen der Bindungsenergie mit einer oberen Grenze von 10 meV ausgeschlossen werden.

### 8.4.3 Reihenfolge der Rumpfniveaushiftungen

Die Diskussion wird nun mit den Rumpfniveaushiftungen der Si 2p Niveaus fortgesetzt, die anschließend mit denen der C 1s Niveaus verglichen werden. Die Si 2p Rumpfniveaushiftungen sind zusammen mit den C 1s Daten in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Abbildung 8.11 zeigt die Verschiebungen der Si 2p Rumpfniveaus der Oberflächenatome.

Für die reine Si(100) Oberfläche wurden Rumpfniveaushiftungen von -488 meV und +62 meV bestimmt. Sie stehen in direktem Zusammenhang mit der Ladungsverteilung





**Abbildung 8.11:** Rumpfniveaushiftungen der Oberflächenatome abgeleitet aus den Si 2p Spektren der Abbildungen 8.7, 8.8, 8.9 für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf Si(100)-(2×1). Die Bindungsenergie des Si 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveaus (99.2 eV) wurde auf 0 gesetzt. Energiepositionen der Si 2p Rumpfniveaus der Oberflächenatome sind durch Balken markiert und die Werte der Rumpfniveaushiftungen in Klammern angegeben.

zwischen den beiden Dimeratomen der asymmetrisch verkippten Si-Si Dimere [214]. Rechnungen von Pehlke und Scheffler haben gezeigt, daß die Relaxationseffekte, zusätzlich zu den statischen Anfangszustandseffekten, eine entscheidende Rolle für das Verständnis der relativen Rumpfniveaushiftungen spielen [216].

Die Adsorption der in dieser Arbeit untersuchten Kohlenwasserstoffe führt zu symmetrischen Dimeren. Während diese Aussage für einige Adsorbatsysteme bewiesen werden konnte (siehe vorherige Kapitel), deuten spektroskopische Messungen, einschließlich der hier präsentierten Rumpfniveaushiftungen, darauf hin, daß sie für alle untersuchten Kohlenwasserstoffe gilt<sup>k</sup>. Um den Einfluß der Adsorbate auf die Rumpfniveaushiftungen der Oberflächenatome zu untersuchen, sollte als Vergleichsreferenz die reine Si(100) Oberfläche mit hypothetischen *symmetrischen* Dimeren verwendet werden. Da aber die Energieposition der symmetrischen Dimeratome nicht gemessen werden kann, wird sie aus dem Mittelwert der oberen und unteren Dimeratome der realen *asymmetrischen* Dimere gebildet, obwohl diese Mittelung stark vereinfachend

<sup>k</sup>Bei der Adsorption von Benzol ist zu berücksichtigen, daß jeder zweite Dimer unbesetzt ist. Obgleich davon auszugehen ist, daß diese Dimere denen der reinen Oberfläche ähneln, läßt sich diesen Dimeratomen keine eindeutige Komponente in den XP-Spektren zuordnen (siehe Abschnitt 8.3.2.6).

ist [216]. In Tabelle 8.1 ist daher zusätzlich zu den Differenzwerten zu dem Si 2p Niveau der Atome im Festkörper (SCLS) auch die Differenz zu diesem Mittelwert (SCLS<sup>†</sup>) angegeben. Die unterschiedlichen Referenzpunkte bedingen lediglich die Addition eines konstanten Wertes (-213 meV) zu den Rumpfniveaushiftungen der Oberflächenatome. Die Adsorption von Wasserstoff hebt die Asymmetrie der Si-Si Dimere und die damit verbundene Ladungsverteilung zwischen den beiden Dimeratomen auf, was durch die einzelne Oberflächenkomponente in den Si 2p Spektren bestätigt wird. Die große Verschiebung dieser Komponente relativ zum Mittelwert der Energieposition der Atome auf der reinen Oberfläche beträgt +486 meV zu höheren Bindungsenergien. Diese große positive Verschiebung ist kontraintuitiv, da eigentlich anzunehmen ist, daß wasserstoffterminiertes Silizium dem im Volumen des Festkörpers sehr ähnlich ist, weil es nur einen sehr geringen Unterschied in den Elektronegativitäten zwischen Si und H gibt.

Adsorbat	Si 2p <sub>3/2</sub> [eV]	SCLS [meV]	SCLS <sup>†</sup> [meV]	C 1s [eV]	CLS [meV]	Θ <sub>sat.</sub>
reine OF	98.712/99.262	-488/62	-275/+275	-	-	-
H <sub>2</sub>	99.473	273	486	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99.427	227	440	283.98	-220	0.87
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	99.031	-169	44	284.21	10	0.84
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	99.503	303	516	284.49/284.90	290/700	1.15
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	99.527	327	540	284.45	250	0.79
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	99.515	315	528	284.52	320	0.36
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99.496	296	509	283.94/285.42	-260/1220	0.44

**Tabelle 8.1:** Energiepositionen der C 1s und Si 2p<sub>3/2</sub> Niveaus der Oberflächenatome für die untersuchten Adsorbatsysteme auf Si(100)-(2×1). Die dritte und die vierte Spalte zeigt die Si 2p Rumpfniveaushiftungen bezüglich der Si 2p Volumenkomponente bei 99.200 eV (SCLS), bzw. bezüglich der Oberflächenkomponente einer hypothetischen Si(100) Oberfläche mit *symmetrischen* Dimeren bei 98.987 eV (SCLS<sup>†</sup>, nähere Erläuterungen siehe Text). Die sechste Spalte gibt die C 1s Rumpfniveaushiftungen relativ zum C 1s Rumpfniveau des Kohlenstoffestkörpers bei 284.20 eV (CLS) an. Die letzte Spalte enthält die absoluten Sättigungsbedeckungen (Θ<sub>sat.</sub>) in Einheiten von Molekülen pro Si-Si Dimer.

Daher sollte die Bindungsenergie in etwa der des Volumenniveaus entsprechen und nicht 273 meV zu höheren Energien verschoben sein, wie es im Experiment ermittelt wurde. Die Verschiebung erscheint jedoch plausibel, wenn man berücksichtigt, daß die H-Atome weniger Abschirmung für ein Rumpfloch im Silizium zur Verfügung stellen können als der Si-Festkörper. Es ist anzunehmen, daß dies der Hauptgrund für die große Rumpfniveaushiftung ist, wobei allerdings der Unterschied in der Geometrie des Dimers verglichen mit der des Festkörpers auch einen Einfluß haben kann. Diese Aussage wird unterstützt durch die Tatsache, daß das Monohydrid auf der Si(111)-(1×1)-H Oberfläche, die keine Dimere hat, eine um ca. 80 meV kleinere Rumpfniveaushiftung aufweist [237]. Im Vergleich zur reinen Oberfläche beseitigen die Wasserstoffatome auch alle besetzten und unbesetzten Oberflächenzustände (“dangling bonds”), die nahe der Fermienergie liegen und zusätzlich zur Abschirmung bei der reinen Oberfläche beitragen können. Dies legt nahe, daß die Rumpfniveaushiftung der Oberflächenatome von +486 meV bei Si(100)-(2×1)-H relativ zum energetischen Mittelwert der

Oberflächenatome auf der reinen Si(100) Oberfläche, hauptsächlich durch Abschirmung im Endzustand verursacht wird. Abschirmeffekte dieser Stärke, die in Verschiebungen bis zu 500 meV resultieren, sind für die reine Si(100) Oberfläche bereits berechnet worden [216].

Betrachtet man die Reihenfolge der Si 2p Bindungsenergien der verschiedenen Adsorbate, so wird deutlich, unabhängig von der Wahl der Referenzenergie, daß sich die meisten Systeme, einschließlich Wasserstoff aber ausgenommen Ethylen (siehe unten), sehr ähnlich sind: Die Rumpfniveaushiftungen relativ zum energetischen Mittelwert der reinen Oberfläche liegen zwischen 440 und 540 meV. Ebenso ist bei den meisten Systemen (Ausnahme Acetylen) die Rumpfniveaushiftung positiver als die des Wasserstoffs, obwohl man annehmen würde, daß größere Moleküle mehr Abschirmladung bereitstellen können. Abgesehen von der Relaxation sind Unterschiede bei den chemischen Verschiebungen zu erwarten, welche aber hinsichtlich der geringen Unterschiede in den Elektronegativitäten von C, H und Si klein sein sollten.

Als ungewöhnliche Ausnahme fällt Ethylen mit einer deutlich kleineren Rumpfniveaushiftung auf, was am offensichtlichsten im Vergleich zu Acetylen wird, da sich beide Moleküle nur um zwei H-Atome unterscheiden und dennoch ein Unterschied von fast 400 meV bei der Rumpfniveaushiftung auftritt. Die kleinere Rumpfniveaushiftung beim Ethylen läßt vermuten, daß bei diesem Molekül ein zusätzlicher Abschirmeffekt auftritt. Tatsächlich gibt es bei der Ethylenmonolage einen bedeutenden Unterschied in der elektronischen Struktur im Vergleich zu den anderen gesättigten Kohlenwasserstoffschichten. Die Ethylenmonolage auf Si(100) bildet nämlich eine 1-dimensionale Bandstruktur aus [144], die ebenso zu einer verstärkten Abschirmung beitragen könnte, da sie die laterale Ladungsumverteilung erleichtert.

Wie die Diskussion bisher zeigte, läßt sich kein einfacher Zusammenhang der C 1s Bindungsenergien im Adsorbat mit denen der Gasphase finden. Aus diesem Grund scheint die Si-C Bindung zur Oberfläche eine wichtige Rolle zu spielen. Ein Vergleich der Reihenfolge der C 1s mit der Si 2p Rumpfniveaushiftungen könnte eine vergleichbare oder gegensätzliche Tendenz anzeigen. In einem ersten Vergleichsversuch könnte man annehmen, daß adsorbatinduzierte Relaxationsverschiebungen energetisch für die Si 2p und C 1s Rumpfniveaus in dieselbe Richtung gehen sollten, während chemische Verschiebung zu größeren und kleineren Energien führen können. Daher sollte eine Neuordnung der Reihenfolgen der Si 2p und C 1s Rumpfniveaushiftungen auf chemische Unterschiede hinweisen. Für die C 1s Verschiebungen beobachtet man die Reihenfolge (mit abnehmender Bindungsenergie): 1,2- $C_2H_2Cl_2$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ , 1,2- $C_2H_2Cl_2$  (siehe Abbildung 8.10 bzw. Tabelle 8.1). Im Fall der Si 2p Verschiebungen ergibt sich die Reihenfolge zu:  $C_4H_6$ ,  $C_6D_6$ ,  $C_3H_4$ , 1,2- $C_2H_2Cl_2$ , H,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  (siehe Abbildung 8.11). Der Vergleich dieser beiden Reihenfolgen zeigt, das kein einfach zu erklärendes systematisches Verhalten abgeleitet werden kann.

#### 8.4.4 Besonderheiten einzelner Systeme

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Systeme etwas detaillierter diskutiert. Ethylen zeigt im Gegensatz zu allen anderen Adsorbaten eine negative Rumpfniveaushiftung (-169 meV). Ursache hierfür könnte bei  $C_2H_4$  die bereits vorher kurz erwähnte Ausbildung einer 1-dimensionalen Bandstruktur entlang den Dimerreihen für zwei besetzte (und sehr wahrscheinlich auch für die energetisch hoch liegenden unbesetzten) Molekülorbitale des Adsorbats

sein [144, 147]. Dieses delokalisierte Valenzband des Adsorbats könnte zu einer verstärkten Abschirmung des Si 2p Rumpflochs führen und daher zu einer negativen Rumpfniveaushiftung. Diese verstärkte Abschirmung des Ethylens scheint jedoch für das C 1s Rumpfloch wesentlich schwächer zu sein, da die niedrigsten C 1s Bindungsenergien beim Acetylen und nicht beim Ethylen gefunden werden (+10 meV ( $C_2H_4$ ) im Vergleich zu -220 meV ( $C_2H_2$ )). Allerdings sind die Unterschiede von  $C_2H_4$  und  $C_2H_2$  für eine zusätzliche chemische Verschiebung zu gering, um die Rumpfniveaushiftungen wesentlich zu verändern.

Im 1,2- $C_2H_2Cl_2$  Molekül ist gegenüber dem  $C_2H_4$  Molekül ein Wasserstoffatom an jedem Kohlenstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. Wenn man annimmt, daß 1,2- $C_2H_2Cl_2$  ebenso wie  $C_2H_4$  auf einem Si-Si Dimer di- $\sigma$  adsorbiert, dann polarisiert das Chloratom die C-Cl Bindung aufgrund wesentlich größerer Elektronegativität und reduziert die Ladungsdichte am Kohlenstoffatom. Daher wäre die verfügbare Abschirmladung am Kohlenstoffatom beim 1,2- $C_2H_2Cl_2$  Molekül gegenüber dem  $C_2H_4$  Molekül reduziert, so daß die Abschirmung im 1,2- $C_2H_2Cl_2$  Molekül entsprechend weniger effektiv ist. Hier wurde für 1,2- $C_2H_2Cl_2$  eine Si 2p Rumpfniveaushiftung von +296 meV zu höheren Bindungsenergien bestimmt, also in die entgegengesetzte Richtung wie für  $C_2H_4$ . Wenn die verfügbare Abschirmladung im 1,2- $C_2H_2Cl_2$  durch das Chlor vom Kohlenstoffatom abgezogen wird, dann gilt das in zweiter Ordnung auch für das Siliziumatom des Dimers. Die beobachtete Reihenfolge der Si 2p Rumpfniveaushiftungen von  $C_2H_4$  und 1,2- $C_2H_2Cl_2$  passen zu dieser Modellvorstellung, aber dieses einfache Modell bricht zusammen, wenn man die Reihenfolge der C 1s Rumpfniveaushiftungen betrachtet. Im Fall von 1,2- $C_2H_2Cl_2$  werden zwei C 1s Peaks beobachtet, von denen einer stark in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben ist (1220 meV) und der andere zu kleineren Bindungsenergien (-260 meV). Diese schwierige Situation im Fall von 1,2- $C_2H_2Cl_2$  wurde bereits in Abschnitt 8.2 analysiert. Aufgrund dieser Ergebnisse muß die Existenz von zwei 1,2- $C_2H_2Cl_2$  Spezies angenommen werden, die sich stark bei den C 1s Rumpfniveaus unterscheiden, aber die Si 2p Rumpfniveaus in gleicher Weise beeinflussen, wobei die beobachteten Rumpfniveaushiftungen im wesentlichen durch die chemische Umgebung bestimmt sind. Bezieht man zusätzlich die Si 2p Niveaus in die Überlegungen mit ein, dann ist die Bildung von Si-Cl und von Si-Cl<sub>2</sub> auf der Oberfläche auszuschließen [238, 239, 240]. All diese Erwägungen machen klar, daß weitere Informationen über die geometrische Struktur des Adsorbats und den Adsorptionsmechanismus Voraussetzung für das vollständige Verständnis der Rumpfniveaushiftungen sind.

Der Unterschied bei den C 1s Rumpfniveaus von  $C_2H_2$  und  $C_3H_4$  ist erstaunlich, da beide Moleküle sehr ähnlich sind. Im Fall von  $C_3H_4$  ist lediglich ein Wasserstoffatom bei  $C_2H_2$  durch eine  $CH_3$ -Gruppe substituiert. Zwei  $C_3H_4$  Spezies lassen sich in den C 1s Spektren unterscheiden, wohingegen man bei den Si 2p Spektren nur eine Komponente findet. Beide Rumpfniveaus haben jedoch gemeinsam, daß sie bei  $C_3H_4$  im Vergleich zu  $C_2H_2$  zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Die Argumentation, daß die Polarisierbarkeit der zusätzlichen Methylgruppe zur Abschirmung beiträgt, ließe genau umgekehrte experimentelle Beobachtungen erwarten. Wenn man einen verschiedenartigen Ladungstransfer im Anfangszustand vom Kohlenstoff zum Silizium für die einzelnen Adsorbatsysteme als Erklärung für die beobachtete Reihenfolge der Si 2p Rumpfniveaushiftungen der Oberflächenatome annimmt, dann wäre eine entspre-

chend umgekehrte Reihenfolge für die C 1s Rumpfniveaushiftungen zu erwarten. Dies wird im Experiment allerdings nicht beobachtet.

Ein weiterer auffälliger Unterschied bei den diversen Kohlenwasserstoffadsorbaten ist der mögliche Einfluß der  $\pi$ -Bindungen. Während  $C_2H_4$  [144] nach der Adsorption vollständig gesättigt ist, d.h. keine  $\pi$ -Bindungen mehr besitzt, gibt es eine verbleibende  $\pi$ -Bindung im  $C_2H_2$  [168],  $C_3H_4$  und  $C_4H_6$  [180], sowie zwei  $\pi$ -Bindungen im  $C_6H_6$  [191]. Vergleicht man jedoch die Polarisierbarkeiten von organischen Molekülen in der Gasphase, dann stellt man fest, daß die  $\pi$ -Bindungen nur einen kleinen Beitrag bei der Polarisierbarkeit ausmachen; z.B. sind die Polarisierbarkeiten für  $C_2H_4$   $4.2 \text{ \AA}^3$ , für  $C_2H_6$   $4.5 \text{ \AA}^3$ , für  $C_6H_6$   $10.4 \text{ \AA}^3$  und für  $C_6H_{12}$   $11.0 \text{ \AA}^3$  [241]. Stattdessen skaliert die Polarisierbarkeit ungefähr mit der Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome. Darauf basierend würde man folgende Vorhersage für die Reihenfolge der Rumpfniveaushiftungen machen, beginnend mit dem Adsorbat, das die größte Verschiebung zu höheren Bindungsenergien verursacht:  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_6H_6$ . Wie aus der Sequenz offenbar wird, paßt dieses Modell weder zu den beobachteten Si 2p, noch zu den C 1s Rumpfniveaushiftungen der Oberflächenatome. Einfache Regeln wie "...unsaturated bonds typically have binding energies higher by 0.7-0.8 eV than their saturated counterparts" oder "...carbon atoms bonded directly to silicon have binding energies 0.7-0.8 eV lower in energy" [210] sind für die hier diskutierten Kohlenwasserstoffe nicht aufrecht zu erhalten.

Zusammenfassend für die Diskussion der Rumpfniveaushiftungen kann man sagen, daß es nicht möglich ist, die energetische Reihenfolge der Rumpfniveaushiftungen durch einfache Modelle, die entweder auf Anfangszustands- oder Endzustandseffekten allein beruhen, zu erklären. Es scheint, daß die experimentell beobachteten Verschiebungen aus einem relativ komplizierten Wettstreit und der Verknüpfung der hier diskutierten Effekte hervorgehen. Theoretische Untersuchungen, wie sie erfolgreich für die reine Si(100)-(2×1) Oberfläche durchgeführt wurden [216], sind nötig, um die Details der Rumpfniveaushiftungen zu verstehen. Solch ein Verständnis könnte im Gegenzug zu einer verbesserten Beschreibung der Dynamik und Energetik von Ladungsumverteilungen durch Bindung und Anregung solcher Kohlenwasserstoffe führen.

## 8.5 Zusammenfassung der XPS-Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden die Rumpfniveauspektren im Bereich der C 1s und Si 2p Rumpfniveaus von  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_6H_6/C_6D_6$ , 1,2- $C_2H_2Cl_2$  und H auf der eindomänigen Si(100)-(2×1) Oberfläche untersucht. Durch den direkten Vergleich der C 1s Spektren und der Kalibrierungsmethode konnten die absoluten Sättigungsbedeckungen der Kohlenwasserstoffe bei einer Adsorptionstemperatur von 80 K bestimmt werden, welche in Tabelle 8.1 auf Seite 202 zusammengefaßt sind. Mittels hochaufgelöstem XPS wurden die Si 2p Rumpfniveaushiftungen der Oberflächenatome bezüglich des Si 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveaus der Atome im Festkörper bei 99.2 eV ermittelt (Tabelle 8.1). Außerdem konnten bezüglich des C 1s Rumpfniveaus des Kohlenstofffestkörpers (Graphit) bei 284.2 eV die Verschiebungen der C 1s Niveaus der Adsorbate festgelegt werden (siehe ebenfalls Tabelle 8.1). Es zeigt sich, daß die Kombination von volumen- und oberflächenempfindlichen Datensätzen zu einer Korrektur von früheren

Ergebnissen und Interpretationen geführt haben. Eine Konsequenz dieser Kombination ist, daß der Einfluß einer möglichen Bandverbiegung hier sicher ausgeschlossen werden kann.

Es wurde ferner gezeigt, daß obwohl die Messungen sehr gut reproduzierbar sind, die beobachteten Rumpfniveaushiftungen nicht durch Modelle erklärt werden können, in denen entweder Anfangs- oder Endzustandseffekte dominieren oder in einer einfachen Weise miteinander verknüpft wären. Komplizierte Kombinationen von chemischen Verschiebungen und Relaxationsverschiebungen liegen für die Adsorbatsysteme vor. Generell scheinen manchmal die Erklärungen der Ursachen von Rumpfniveaushiftungen für ein *einzelnes* Adsorbatsystem recht einfach zu sein, aber es hat sich gezeigt, daß solche Erklärungen möglicherweise nicht mehr haltbar sind, wenn ein System mit anderen ähnlichen Systemen verglichen wird.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die elektronische Struktur und die Wechselwirkung von verschiedenartigen organischen  $\pi$ -Elektronensystemen mit Halbleiteroberflächen zu analysieren. Daher wurden als Adsorbate ungesättigte Kohlenwasserstoffe ausgewählt, die eine einfache  $\pi$ -Bindung (Ethylen), eine doppelte  $\pi$ -Bindung (Acetylen), konjugierte  $\pi$ -Bindungen (Butadien), oder ein aromatisches  $\pi$ -Elektronensystem (Benzol) besitzen. Die untersuchten Moleküle können hierbei als Modellsysteme aufgefaßt werden, die Rückschlüsse auf die Reaktion komplexerer organischer  $\pi$ -Systeme mit den (100) Oberflächen des Siliziums und Germaniums zulassen. Die elektronische Struktur, die Adsorption und die Desorption dieser Adsorbatsysteme wurden unter Verwendung der Photoelektronenspektroskopie (sowohl winkelaufgelöste Photoemission im Valenzbereich, wie auch hochaufgelöste Rumpfelektronenspektroskopie) und der thermischen Desorptionsspektroskopie auf  $5^\circ$  mißorientierten, gestuften, eindomänigen ( $2\times 1$ ) Oberflächen von Si(100), Ge(100) und einer Monolage Germanium auf Si(100) untersucht.

Thermodesorptionsresultate zeigen, daß Ethylen auf allen drei Oberflächen, Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100), vollständig molekular desorbiert, wobei Desorptionstemperaturen von etwa 620, 485 und 410 K im Peakmaximum bestimmt wurden. Die Spektren zeigen auf Si(100) und Ge(100) neben dem Hauptdesorptionspeak eine Schulter bei höheren Temperaturen. Basierend auf dem Vergleich der Ethylendesorption von gestuften und flachen Oberflächen wird die Desorption einer Minoritätsspezies den doppellagigen Stufen der Oberflächen zugeordnet. Die Ethylensättigungsbedeckung beträgt auf allen drei Oberflächen etwa ein Molekül pro Dimer (=1 ML). Bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K kann jedoch auf Ge(100) lediglich eine Ethylenbedeckung von etwa 0.4 ML erzielt werden, während bei 170 K eine Bedeckung von etwa 1 ML erreicht wird. Allerdings nimmt der Haftfaktor in diesem Fall oberhalb von 0.4 ML stark ab. Acetylen desorbiert auf Si(100) um 790 K und auf Ge(100) bei 585 K. Während die Desorption von Ge(100) jedoch vollständig molekular ist, dissoziieren auf Si(100) 95% des Acetylens, wobei als Dissoziationsprodukt Wasserstoff beobachtet wird. Auf Si(100) chemisorbiert die komplette Acetylenmonolage, auf Ge(100) hingegen besteht die Monolage zu 30% aus einer chemisorbierten und zu 70% aus einer physisorbierten Spezies, welche bei etwa 120 K desorbiert und damit deutlich stärker als die Acetylenmultilage gebunden ist. Für Butadien auf Si(100) findet man einen Desorptionspeak bei ca. 790 K und für Ge(100) bei 560 K. Auf Ge(100) dissoziieren 15% des Butadiens und desorbieren als Wasserstoff, während auf Si(100) 94%

dissoziieren, wobei etwa 91% als Wasserstoff, 3% als Acetylen und 6% molekular desorbieren. Das Dissoziationsverhältnis, d.h. der Anteil von molekular desorbierendem zu dissoziierendem Butadien, ist von der Bedeckung unabhängig. Die Thermodesorptionsmessungen für Benzol ergeben Desorptionstemperaturen von etwa 430, 310 und 230 K für die Desorption von chemisorbiertem Benzol auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100). Beim chemisorbierten Benzol können zwei Spezies unterschieden werden, wobei sich die Minoritätsspezies durch eine Schulter in den Thermodesorptionspektren bei höheren Temperaturen kennzeichnet. Auf Ge(100) existiert zusätzlich zur chemisorbierten noch eine schwach gebundene Benzolspezies, die ca. 60% der Monolage ausmacht und zwischen 155 und 220 K desorbiert. Auf allen drei Substraten ist die Desorption des Benzols vollständig molekular.

Vergleicht man die verschiedenen Adsorbatsysteme, so lassen sich mehrere Gemeinsamkeiten bzw. Trends ermitteln. Grundsätzlich sind alle untersuchten Adsorbate auf Ge(100) deutlich schwächer gebunden als auf Si(100) (ca. 200 K niedrigere Desorptionstemperatur). Die Bindungsstärke auf der Ge/Si(100) Oberfläche liegt dazwischen. Für die einzelnen Adsorbate gilt, daß Acetylen und Butadien in etwa gleich stark gebunden werden, während Ethylen schwächer und Benzol am schwächsten auf den (100) Oberflächen gebunden ist. Bis zu einer gewissen Bedeckung weisen alle Adsorbate für die Adsorption bei 90 K ein "Precursor"-Adsorptionsverhalten auf.

Die winkelaufgelösten Photoemissionsdaten im Valenzbereich zeigen, daß durch die Chemisorption alle Adsorbate eine  $\pi$ -Bindung verlieren und die an der Bindung zum Substrat beteiligten Kohlenstoffatome rehybridisiert werden. In allen Fällen sind die "dangling bonds" an der Chemisorption beteiligt und es bildet sich eine  $di-\sigma$  Bindung zum Substrat aus. Außer Ethylen sind die anderen Adsorbate nach der Chemisorption noch ungesättigt und behalten somit einen Teil ihrer Reaktivität bei. Besondere Eigenschaften der  $\pi$ -Elektronensysteme, wie die konjugierten  $\pi$ -Bindungen des Butadiens oder das aromatische  $\pi$ -System des Benzols, sind nach der Adsorption nicht mehr vorhanden. Eine Auswertung der winkelaufgelösten Photoemissionsintensitäten erlaubt aufgrund der Photoemissionsauswahlregeln eine Symmetriestimmung der Adsorbatkomplexe. Es wurde dabei Adsorption in der höchstmöglichen Symmetrie,  $C_{2v}$ , für chemisorbiertes Benzol auf allen drei Oberflächen und für die verdünnten Ethylen- (ca. 0.4 ML) und Acetylen-schichten (ca. 0.3 ML) auf Ge(100) gefunden. Für die Ethylenmonolagen ist die Adsorptionssymmetrie auf allen drei Oberflächen auf  $C_2$  reduziert. Die Butadienmonolagen auf Si(100) und Ge(100), wie auch die Acetylenmonolage auf Si(100) besitzen lediglich eine  $C_1$  Adsorptionssymmetrie. Mittels hochaufgelöster Rumpfelektronenspektroskopie wurden für die untersuchten Adsorbate die absoluten Sättigungsbedeckungen auf Si(100) bestimmt ( $C_2H_4$ : 0.84,  $C_2H_2$ : 0.87,  $C_4H_6$ : 0.79 und  $C_6H_6$ : 0.36 Moleküle pro  $(2 \times 1)$  Einheitszelle).

Die Ergebnisse zur Photoemission und Thermodesorption lassen folgende Interpretationen zu. Die reduzierte  $C_1$  Adsorptionssymmetrie für die chemisorbierte Acetylenmonolage auf Si(100) impliziert, daß die Acetylenmoleküle mit ihrer C-C Achse verkippt und verdreht gegen die Dimerachse auf der Oberfläche vorliegen, wobei die Koexistenz mit einer Spezies in einer hochsymmetrischen  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie möglich ist. Basierend auf Photoemissionsmessungen nach unterschiedlichen Temperschritten setzt die Dissoziation von Acetylen auf Si(100) bei etwa 400 K ein. Acetylen besitzt im Vergleich zu Ethylen eine stärkere Bindung zum Sub-



strat. Das unterschiedliche Dissoziationsverhalten von Acetylen auf Si(100) und Ge(100) liegt in der unterschiedlichen Substratwechselwirkung im Vergleich zur intramolekularen Bindung des Acetylens begründet. Aufgrund der stärkeren Bindung zum Substrat bei  $C_2H_2/Si(100)$  bricht die intramolekulare Bindung vor der Substratbindung, so daß lediglich Fragmente desorbieren. Im Gegensatz dazu ermöglicht die schwächere Substratbindung auf Ge(100) die molekulare Desorption. Die hohe Sättigungsbedeckung von 0.87 Molekülen pro Einheitszelle schließt die alleinige Existenz eines tetra- $\sigma$  gebundenen Acetylens aus. Im Vergleich mit theoretischen Rechnungen kommen als Adsorptionsmodelle eine di- $\sigma$  gebundene Spezies auf einem Dimer (“dimerized”) und zwischen zwei benachbarten Dimeren einer Dimerreihe (“end-bridge”) in Betracht, die allerdings in ihrer Symmetrie gemäß den experimentellen Messungen reduziert sind.

Für Butadien lassen die niedrigen  $C_1$  Adsorptionssymmetrien der untersuchten Schichten auf die Existenz verschiedener Butadienspezies mit unterschiedlicher lokaler Adsorptionssymmetrie schließen, wobei für  $C_4H_6/Ge(100)$  keine Hinweise für die Konversion einer Spezies in eine andere durch Tempern der Schicht existieren. Es wird vorgeschlagen, daß Butadien entweder unter Ausbildung zweier  $\sigma$ -Bindungen in einer offenen sichelförmigen Struktur auf einem Dimer der Oberfläche adsorbiert, was mit dem Endprodukt einer symmetrieverbotenen  $[2_s + 2_s]$  Addition identisch ist. Alternativ kann Butadien zusammen mit dem Dimer eine Ringstruktur bilden, entsprechend einer energetisch günstigeren  $[4_s + 2_s]$  Diels-Alder Addition. Beide Modelle zusammen sind mit einer  $C_1$  Adsorptionssymmetrie kompatibel. Mit Hilfe der Photoemission lassen sich nach dem Heizen auf 650 K für  $C_4H_6/Ge(100)$  Dissoziationsfragmente beobachten. Die weitgehende Dissoziation des Butadiens auf Si(100) im Vergleich zu Ge(100) beim Heizen der Schicht ist analog zu Acetylen (siehe oben) aufgrund der stärkeren Substratbindung für  $C_4H_6/Si(100)$  zu verstehen.

Chemisorbiertes Benzol besitzt auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) eine 1,4-cyclohexadienartige elektronische Struktur, die durch die Kombination von Experiment und Theorie [191, 195] eindeutig bestimmt werden konnte, und die mit der experimentell ermittelten  $C_{2v}$  Symmetrie kompatibel ist. Die physisorbierte Spezies auf Ge(100) zeigt hingegen lediglich eine  $C_1$  Adsorptionssymmetrie. Während beim chemisorbierten Benzol das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem bei der Adsorption zerstört wird, ist es beim schwach gebundenen Benzol erhalten. Die elektronische Struktur dieser physisorbierten Spezies schließt hierbei zudem wesentliche Beiträge einer  $\pi$ -Bindung zum Substrat aus. Das Benzol besitzt aufgrund seiner Ringstruktur eine große laterale Ausdehnung. Eine Bandstruktur, wie sie beim Ethylen aufgrund des Überlapps benachbarter Molekülorbitale auftritt, wird jedoch nicht beobachtet. Die laterale Repulsion zweier Benzolmoleküle auf unmittelbar benachbarten Dimeren wäre so stark, daß sie nicht durch die vergleichsweise schwache Bindung zum Substrat kompensiert werden kann. Daher chemisorbiert Benzol nur auf jedem zweiten Dimer der Oberfläche und hat als Nachbarn in einer Dimerreihe immer einen unbesetzten Dimer, so daß ein Überlapp besetzter Molekülorbitale nicht auftritt. Entsprechend dieser Analyse läßt sich die niedrige Sättigungsbedeckung von 0.36 Molekülen pro Einheitszelle erklären, die bei statistischer Adsorption auf einer gestuften Oberfläche mit der maximal möglichen Belegung jedes zweiten Dimers kompatibel ist. Im Vergleich zu den anderen Adsorbaten ist Benzol am schwächsten auf den Substraten chemi-

sorbiert. Insbesondere ist die Chemisorption auf Ge(100) vergleichsweise schwach, so daß auf dieser Oberfläche zusätzlich in Konkurrenz mit der chemisorbierten eine schwach gebundene Benzolspezies innerhalb der Monolage existiert. Die simultane Population dieser Spezies mit steigender Exposition limitiert die chemisorbierte Spezies auf einen Anteil von etwa 40% der gesamten Monolage.

Die Analyse der winkelaufgelösten Photoemissionsspektren zeigt, daß Ethylen in einem ethanartigen Zustand  $di-\sigma$  gebunden auf einem Oberflächendimer adsorbiert, wobei die Si-Si bzw. Ge-Ge Dimerbindung erhalten bleibt. Die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale weisen differentielle Verschiebungen zu kleineren Bindungsenergien auf im Vergleich von  $C_2H_4$  auf Ge(100) zu Si(100), was die elektronische Signatur der schwächeren Substratbindung des Ethylens auf Ge(100) darstellt. Zwei andere Molekülorbitale des Ethylens ( $1b_{2g}$  und  $1b_{3u}$ ) zeigen eine Dispersion entlang der Dimerreihen, während senkrecht dazu flache Bänder zu beobachten sind (eindimensionale Bandstruktur). Die Dispersionsbreiten sind auf den drei untersuchten Substraten verschieden, wobei die größte Dispersion mit 0.80 und 1.20 eV für das  $1b_{2g}$  und das  $1b_{3u}$  Orbital für  $C_2H_4$  auf Si(100) beobachtet wird, während man für die Adsorption auf Ge/Si(100) Dispersionsbreiten von 0.50 und 0.47 eV und für Ge(100) 0.39 und 0.50 eV bestimmt. Eine begleitende theoretische Untersuchung für  $C_2H_4$ /Si(100) [147] zeigte, daß die Dispersion durch direkten Überlapp von Molekülorbitalen zustande kommt und nicht substratvermittelt ist. Entlang der Achse der Dimerbindung (senkrecht zu den Dimerreihen) erfolgt wegen der in dieser Richtung vergrößerten Einheitszelle keine Delokalisation der Molekülorbitale. Bedingt durch die Pauli-Repulsion in den gesättigten Schichten aufgrund des Molekülorbitalüberlapps relaxiert die Oberfläche, indem die Moleküle mit ihrer C-C Achse gegen die Dimerachse rotieren und dadurch den Überlapp reduzieren, woraus eine reduzierte  $C_2$  Adsorptionssymmetrie resultiert. Da für eine Bedeckung unterhalb von 0.5 ML der Überlapp benachbarter Moleküle vermieden werden kann, läßt sich für die verdünnte Ethylenschicht auf Ge(100) eine  $C_{2v}$  Adsorptionssymmetrie feststellen. Vergleicht man die Dispersionsbreiten des  $1b_{2g}$  und des  $1b_{3u}$  Orbitals auf den drei Oberflächen, so lassen sich daraus, basierend auf einem einfachen Modell, Rückschlüsse auf die Rotation der Ethylenmoleküle ziehen, indem man berücksichtigt, daß der Molekülorbitalüberlapp gemäß einer begleitenden theoretischen Studie [147] für das  $1b_{2g}$  Orbital durch eine Rotation des Moleküls stärker reduziert werden kann als für das  $1b_{3u}$  Orbital. Hieraus folgt, daß trotz deutlich kleinerer absoluter Dispersionsbreiten auf Ge(100) die Moleküle auf Si(100) und Ge(100) in etwa gleicher Weise rotiert sind. Der verringerte Orbitalüberlapp auf Ge(100) aufgrund der größeren Gitterkonstante des Germaniums reduziert zwar die laterale Wechselwirkung benachbarter Adsorbatmoleküle, aber die ebenso schwächere Bindung zum Germaniumsubstrat im Vergleich zu Si(100) kompensiert diesen Effekt. Die direkte Konkurrenz lateraler repulsiver Wechselwirkung und der Bindung zum Substrat sorgt also für eine vergleichbare Relaxation des Ethylens durch Molekülrotation auf Ge(100) und Si(100) und zeigt, daß elektronische Struktur und thermodynamische Eigenschaften eines Adsorbats gemeinsam auf die Adsorptionsgeometrie Einfluß nehmen. Auf Ge/Si(100) sind die Dispersionsbreiten vergleichbar mit denen auf Germanium, woraus geschlossen werden muß, daß die Ethylenschicht nicht "pseudomorph" auf Ge/Si(100) aufwächst und der laterale Abstand der Ethylenmoleküle auf Ge/Si(100) und Ge(100) in etwa vergleichbar ist. Der relative

Vergleich der Dispersionsbreiten weist auf eine geringere Molekülrotation für  $C_2H_4/Ge/Si(100)$  hin, die bei gleichem lateralen Abstand der Moleküle im Vergleich zu  $C_2H_4/Ge(100)$  auf die stärkere Bindung zum Substrat zurückzuführen ist. Ausschließlich auf  $Ge(100)$  existiert für die Adsorption bei tiefen Temperaturen (90 K) eine Adsorptionsbarriere, die höhere Bedeckungen als 0.4 ML verhindert. Die Ursache hierfür liegt in der repulsiven Wechselwirkung benachbarter Ethylenmoleküle bei höheren Bedeckungen und der vergleichsweise geringen Bindungsstärke des Ethylens auf  $Ge(100)$  im Vergleich zu den anderen Substraten. Hingegen kann die Ethylenschicht auf  $Ge(100)$  bei einer Adsorptionstemperatur von 170 K durch direkte Chemisorption und Verwendung hoher Expositionen gesättigt werden, obgleich der Haftfaktor durch die repulsive Wechselwirkung innerhalb der Schicht oberhalb von etwa 0.4 ML stark abnimmt. Dieser direkte Adsorptionspfad besteht bei tieferen Temperaturen nicht, da hier Ethylenmoleküle physisorbieren und die Chemisorptionsplätze blockieren.

Daß Ethylen als einziges Adsorbat eine Bandstruktur zeigt, liegt an der angepaßten lateralen Ausdehnung zweier Molekülorbitale bezüglich dem Dimerabstand der Substrate in der Dispersionsrichtung. Für kleinere Moleküle (z.B. Acetylen) oder für Moleküle deren elektronische Struktur keine entsprechenden lateral ausgedehnten Zustände aufweist, gibt es keinen signifikanten Überlapp von Molekülorbitalen und somit keine Dispersion. Für größere Moleküle wie Benzol ist die repulsive Wechselwirkung unmittelbar benachbarter Moleküle so groß, daß benachbarte Plätze nicht besetzt werden und die Moleküle daher für eine Dispersion zu weit voneinander entfernt sind.

Mittels hochaufgelöster Rumpfelektronenspektroskopie wurden die Rumpfniveaushiftungen der C 1s und Si 2p Niveaus der oben genannten Adsorbate bestimmt (siehe Kapitel 8). Ergänzend sind sie auch für Propin ( $C_3H_4$ ) und Dichlorethylen ( $1,2-C_2H_2Cl_2$ ) ermittelt worden. Für Wasserstoff und die reine Si(100) Oberfläche sind die Verschiebungen der Si 2p Niveaus gemessen worden. Stellt man basierend auf diesen Ergebnissen eine Sequenz der C 1s und Si 2p Rumpfniveaushiftungen auf, dann zeigt sich, daß sie sich nicht durch einfache Modelle erklären lassen, die entweder hauptsächlich auf Anfangs- oder Endzustandseffekten beruhen oder aber eine einfache Verknüpfung von beiden darstellen. Für die Adsorbatsysteme liegen also komplexe Kombinationen von chemischen Verschiebungen im Anfangszustand und Relaxationsverschiebungen vor, deren Klärung für ein einzelnes Adsorbatsystem möglich erscheint, in einer umfassenden Studie aber von einer theoretischen Untersuchung begleitet werden muß.

Ganz allgemein zeigt sich durch die systematische Analyse der verschiedenen Adsorbatsysteme, daß die Bindung zwischen Substrat und Adsorbat in Konkurrenz mit lateralen Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen oder intramolekularen Wechselwirkungen steht. Diese Effekte beeinflussen die Adsorption, Desorption, in einigen Fällen die Dissoziation und die elektronische Struktur in Abhängigkeit der Bedeckung und gegebenenfalls der Temperatur. Darüberhinaus können sie eine Auswirkung auf die Population unterschiedlicher Adsorbatspezies auf einer Oberfläche haben. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, daß organische  $\pi$ -Systeme sehr verschieden mit den Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberflächen reagieren. Die unterschiedliche Stärke der Adsorbat-Substrat Bindung eines Kohlenwasserstoffs auf den drei verschiedenen Oberflächen dokumentiert, daß sie nicht ausschließlich durch die lokalen Si-C oder Ge-C Bindungen festgelegt wird. Unterschiedliche Verspannungen und die Un-

terschiede in der elektronischen Struktur des Substrates nehmen ebenfalls Einfluß. Einige mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Acetylen und Butadien) eignen sich gut um eine Kohlenstoffschicht auf Si(100) herzustellen, welche als Grundlage für SiC Wachstum verwendet werden kann. Das Verständnis der Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffen mit den verschiedenen (100) Oberflächen gestattet es organische Schichten kontrolliert maßzuschneidern. In besonderen Fällen, wie am Beispiel der Bandstruktur des Ethylens gezeigt wurde, lassen sich elektronische Eigenschaften durch gezielte Modifikation der Oberfläche modellieren.

Nachdem Grundlagen der Wechselwirkung organischer  $\pi$ -Systeme mit Halbleiteroberflächen geklärt werden konnten, wäre es interessant, in künftigen Untersuchungen die Kohlenwasserstoffe, welche nach der Adsorption noch ungesättigte Bindungen enthalten, als "Schablone" zu verwenden, um weitere komplexere organische Moleküle zu adsorbieren und die Möglichkeiten zu prüfen, Halbleitertechnologie und Biotechnologie [242] zu kombinieren oder organische Moleküle als aktive Substanzen in Halbleiterbauelementen zu verwenden [243, 244].

# Abbildungsverzeichnis

1	Skizze ungesättigter Kohlenwasserstoffe . . . . .	9
1.1	Symmetrieelemente der reinen Si(100) bzw. Ge(100) Oberfläche . . . . .	18
1.2	Direkte Produkte für $C_{2v}$ Symmetrie bei linearer Lichtpolarisation . . . . .	20
1.3	Bandverbiegung an der Oberfläche eines n-dotierten Halbleiters aufgrund von Oberflächenzuständen . . . . .	25
2.1	Schematische Zeichnung des Elektronenanalysators . . . . .	31
2.2	Meßgeometrien für ARUPS-Messungen bei senkrechtem Lichteinfall . . . . .	33
2.3	Schemazeichnung der Wasserstoffquelle . . . . .	34
2.4	Photostrom als Funktion der Photonenenergie des TGM-1 Monochromators . . . . .	38
2.5	Gesamte experimentelle Auflösung des Super ESCA Experiments . . . . .	39
2.6	Aufbau einer Germanium- oder Siliziumkristallprobe . . . . .	40
2.7	Experimentelle Besonderheiten der gestuften (100) Oberflächen . . . . .	42
3.1	Volumenausschnitt aus einem Ge oder Si-Kristall . . . . .	46
3.2	Schema der $(2\times 1)$ -Rekonstruktion einer Ge- oder Si(100)-Oberfläche. . . . .	46
3.3	$(2\times 1)$ Einheitszelle der Si(100) und Ge(100) Oberflächen und zugehörige Brillouin-Zone . . . . .	48
3.4	Phasenübergang der Rekonstruktion: Ge(100)/Si(100)- $(2\times 1)$ zu $(2\times 2)$ bzw. $c(4\times 2)$ . . . . .	49
3.5	Modell der gestuften Si(100) und Ge(100) Oberfläche . . . . .	50
3.6	Draufsicht auf das Modell einer gestuften Si(100) und Ge(100) Oberfläche . . . . .	51
3.7	LEED-Aufnahmen der reinen Si(100) und Ge(100) Oberflächen und Schema- zeichnungen . . . . .	53
3.8	Modellzeichnungen für verschiedene Wachstumsmodi von Ge/Si(100) . . . . .	56
3.9	Ethylen-Titration: TD-Spektren von $C_2H_4$ auf Si(100), Ge(100) und Ge/Si(100) . . . . .	58
3.10	Vergleich der Ethylen-Titration mit der quantitativen Auswertung von Ge 3d XPS-Messungen . . . . .	59
3.11	UP-Spektren der reinen Si(100) und Ge(100) Oberfläche, sowie der Ge-Monolage auf Si(100) . . . . .	61
3.12	ARUP-Spektren der reinen Si(100)- $(2\times 1)$ Oberfläche . . . . .	62
3.13	ARUP-Spektren der reinen Ge/Si(100)- $(2\times 1)$ Oberfläche . . . . .	63
3.14	ARUP-Spektren der reinen Ge(100)- $(2\times 1)$ Oberfläche . . . . .	64
4.1	Adsorptionsmodelle von $C_2H_4$ . . . . .	66

4.2	Vergleich von Thermodesorptionsspektren von $C_2H_4$ auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100)	68
4.3	Desorptionsvergleich von $C_2H_4$ auf einer gestuften und flachen Si(100) Oberfläche	69
4.4	TD-Spektren von $C_2H_4$ /Ge(100) für unterschiedliche Anfangsbedeckungen	71
4.5	$C_2H_4$ -Bedeckung auf Ge(100) als Funktion der Exposition	72
4.6	Haftfaktor von $C_2H_4$ /Ge(100) als Funktion der Bedeckung	73
4.7	Ethylenbedeckung auf Ge(100) als Funktion der Adsorptionstemperatur	74
4.8	Schematische Potentiale für die Adsorption von $C_2H_4$ auf Ge(100) und Si(100)	75
4.9	UP-Spektren von 1 ML $C_2H_4$ auf Ge(100)-(2×1), Ge/Si(100)-(2×1) und Si(100)-(2×1)	78
4.10	Vergleich der Bindungsenergien der Molekülorbitale von $C_2H_4$ auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100)	79
4.11	ARUP-Spektren von 0.38 ML $C_2H_4$ /Ge(100)-(2×1)	81
4.12	ARUP-Spektren von 1 ML $C_2H_4$ /Ge(100)-(2×1)	82
4.13	ARUP-Spektren von 1 ML $C_2H_4$ /Ge/Si(100)-(2×1)	83
4.14	ARUP-Spektren von 1 ML $C_2H_4$ /Ge(100)-(2×1) bei 3° Winkelauflösung	85
4.15	ARUP-Spektren von 1 ML $C_2H_4$ /Ge/Si(100)-(2×1) bei 3° Winkelauflösung	86
4.16	1-d Bandstruktur von $C_2H_4$ /Ge(100)-(2×1)	87
4.17	1-d Bandstruktur von $C_2H_4$ /Ge/Si(100)-(2×1)	88
4.18	1-d Bandstrukturen von $C_2H_4$ auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100)	89
4.19	Wellenfunktionen der $1b_{2g}$ und $1b_{3u}$ Orbitale	91
4.20	Abschätzung der Rotation des Ethylenmoleküls aus UPS-Daten	93
5.1	Adsorptionsmodelle von Acetylen auf Si(100) und Ge(100)	99
5.2	Adsorptionsenergien für verschiedene Adsorptionsmodelle von $C_2H_2$ /Si(100)	100
5.3	TD-Spektren von chemisorbiertem Acetylen und einer Monohydridschicht auf Ge(100) und Si(100)	102
5.4	TD-Spektren für $C_2H_2$ /Ge(100) bei unterschiedlichen Anfangsbedeckungen	104
5.5	TD-Spektren von physisorbiertem Acetylen auf Ge(100) und Si(100)	106
5.6	Bedeckung als Funktion der Exposition für $C_2H_2$ /Si(100)	107
5.7	Bedeckung als Funktion der Exposition für $C_2H_2$ /Ge(100)	108
5.8	ARUP-Spektren der reinen Ge(100)-(2×1) Oberfläche und 0.3 ML $C_2H_2$ /Ge(100)-(2×1)	111
5.9	Winkelintegrierte UP-Spektren für 1 ML $C_2H_2$ /Si(100) und 0.3 ML $C_2H_2$ /Ge(100)	113
5.10	Winkelintegrierte UP-Spektren aufgenommen nach dem Heizen einer gesättigten Acetylschicht auf Ge(100)-(2×1) auf unterschiedliche Temperaturen	116
5.11	Winkelintegrierte UP-Spektren aufgenommen nach dem Heizen einer gesättigten Acetylschicht auf Si(100)-(2×1) auf unterschiedliche Temperaturen	117
5.12	ARUP-Spektren für 1 ML chemisorbiertes $C_2H_2$ /Si(100)-(2×1)	119
5.13	ARUP-Spektren von 0.3 ML chemisorbiertem $C_2H_2$ /Ge(100)-(2×1)	120
6.1	Konformationen von Butadien	124
6.2	$(2_s + 2_s)$ und $(4_s + 2_s)$ Cycloaddition von Butadien auf Si(100) bzw. Ge(100)	125

6.3	Adsorptionsmodelle von Butadien auf Si(100) oder Ge(100) . . . . .	128
6.4	Vergleich der Desorption von 1 ML Butadien auf Ge(100) und Si(100) . . . . .	130
6.5	Vergleich von TD-Spektren der gesättigten Monohydrid-, Acetylen-, und Butadienschicht auf Ge(100) . . . . .	132
6.6	Vergleich von TD-Spektren der gesättigten Monohydrid-, Acetylen-, und Butadienschicht auf Si(100) . . . . .	134
6.7	Desorptionsspektren von $C_4H_6$ /Ge(100) für unterschiedliche Anfangsbedeckungen	135
6.8	Arrhenius-Darstellung der Desorptionsspektren von $C_4H_6$ /Ge(100) . . . . .	136
6.9	$H_2 / C_4H_6$ Dissoziationsverhältnis von $C_4H_6$ /Ge(100) als Funktion der Exposition	138
6.10	Butadienbedeckung auf Ge(100) als Funktion der Exposition . . . . .	139
6.11	Winkelintegrierte Photoemissionsspektren von 1 ML $C_4H_6$ /Ge(100) und Si(100)	140
6.12	UP-Spektren der gesättigten und der verdünnten (0.4 ML) Lage von $C_4H_6$ /Si(100)	142
6.13	Vergleich der berechneten Molekülorbitale und der gemessenen Emissionspeaks von $C_4H_6$ auf Si(100) und Ge(100) . . . . .	144
6.14	Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von 1 ML $C_4H_6$ /Si(100)-(2×1) . . . .	146
6.15	Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von 0.4 ML $C_4H_6$ /Si(100)-(2×1) . . .	147
6.16	Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von 1 ML $C_4H_6$ /Ge(100)-(2×1) . . . .	148
6.17	Winkelintegrierte UP-Spektren aufgenommen nach dem Heizen einer gesättigten Butadienschicht auf Ge(100)-(2×1) auf unterschiedliche Temperaturen . . . . .	150
7.1	Adsorptionsmodelle von Benzol . . . . .	154
7.2	Thermodesorptionsspektren von Benzol auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) . .	155
7.3	Thermodesorptionsspektren von Benzol auf Ge(100) . . . . .	157
7.4	Benzolbedeckung auf Ge(100) als Funktion der Exposition . . . . .	158
7.5	UP-Spektren von chemisorbiertem Benzol auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) .	160
7.6	ARUP-Spektren von chemisorbiertem $C_6D_6$ /Ge(100)-(2×1) . . . . .	162
7.7	ARUP-Spektren von chemisorbiertem $C_6D_6$ /Ge/Si(100)-(2×1) . . . . .	163
7.8	Vergleich von ARUP-Spektren von $C_6D_6$ auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) .	165
7.9	Vergleich von ARUP-Spektren von $C_6D_6$ auf Ge(100), Ge/Si(100) und Si(100) mit Spektren der reinen Oberflächen . . . . .	167
7.10	ARUP-Spektren von $C_6D_6$ /Ge(100) verglichen mit Benzol in der Multilage . . .	169
7.11	ARUP-Spektren von 1 ML $C_6D_6$ /Ge(100)-(2×1) . . . . .	171
8.1	Adsorptionsmodelle diverser Kohlenwasserstoffe auf Si(100)-(2×1) . . . . .	176
8.2	C 1s XP-Spektren von $C_2H_2$ , $C_2H_4$ , $C_3H_4$ , $C_4H_6$ , $C_6H_6$ und 1,2- $C_2H_2Cl_2$ auf Si(100)-(2×1) . . . . .	178
8.3	C 1s Spektren von $C_2H_2$ /Si(100)-(2×1) nach dem Heizen auf unterschiedliche Temperaturen . . . . .	181
8.4	C 1s Spektren von $C_4H_6$ /Si(100)-(2×1) nach dem Heizen auf unterschiedliche Temperaturen . . . . .	182
8.5	C 1s Rumpfniveaus und Bedeckung von $C_2H_2$ und $C_4H_6$ auf Si(100)-(2×1) als Funktion der Temperatur . . . . .	183
8.6	Si 2p Spektren von 1 ML $C_4H_6$ auf Si(100)-(2×1) . . . . .	190

---

8.7	Si 2p Spektren von Si(100)-(2×1)-rein und Si(100)-(2×1)-H . . . . .	192
8.8	Si 2p Spektren der Monolagen von $C_2H_2$ , $C_2H_4$ und $C_4H_6$ auf Si(100)-(2×1) . .	194
8.9	Si 2p Spektren der Monolagen von $C_6D_6$ , $C_3H_4$ und 1,2- $C_2H_2Cl_2$ auf Si(100)-(2×1)	196
8.10	Vergleich der C 1s Bindungsenergien der Kohlenwasserstoffe, adsorbiert und in der Gasphase . . . . .	200
8.11	Vergleich der Si 2p Rumpfniveaushiftungen für $C_2H_2$ , $C_2H_4$ , $C_3H_4$ , $C_4H_6$ , $C_6D_6$ , 1,2- $C_2H_2Cl_2$ auf Si(100)-(2×1) . . . . .	201



# Tabellenverzeichnis

1.1	Charaktertafel der $C_{2v}$ Punktgruppe . . . . .	19
1.2	Dipolauswahlregeln für $C_{2v}$ , $C_{s,\sigma_{xz}}$ , $C_{s,\sigma_{yz}}$ und $C_2$ Symmetrie . . . . .	21
2.1	Typische Betriebsparameter der Wasserstoffquelle . . . . .	35
3.1	Experimentelle Strukturparameter der (100) Oberflächen . . . . .	47
4.1	Bindungsenergien der Molekülorbitale des Ethylens . . . . .	80
4.2	Dispersionsbreiten der 1-D Bänder des Ethylens . . . . .	90
4.3	Bindungsstärke und Rotationsparameter des Ethylenmoleküls . . . . .	92
5.1	Bindungsenergie der Emissionspeaks von Acetylen und der Molekülorbitale von Ethylen und Ethan in der Gasphase . . . . .	114
6.1	Bindungsenergie der Emissionspeaks und Molekülorbitale des Butadiens . . . . .	141
7.1	Bindungsenergie der Benzolmolekülorbitale . . . . .	161
8.1	Energiepositionen der C 1s und Si 2p <sub>3/2</sub> Rumpfniveaus, Rumpfniveaushiftungen und absolute Sättigungsbedeckungen von Kohlenwasserstoffen auf Si(100) . . . . .	202



# Literaturverzeichnis

- [1] H. C. Gatos, Semiconductor electronics and the birth of modern science of surfaces, *Surf. Sci.*, 299/300:1–23, 1994. [7](#)
- [2] R. Enderlein und A. Schenk, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, Akademie Verlag, 1991. [7](#), [8](#)
- [3] L. Hofer, Entwicklung der Intel-Prozessoren, Seminararbeit, Institut für technische Informatik, Technische Universität Wien, Österreich, 2001. [7](#)
- [4] S. Schwarzl, *Plasmaätzen für hochintegrierte Si-Halbleiterschaltungen*, Telefunken Mikroelektronik GmbH, 1990. [7](#)
- [5] J.C. Bean, *High-Speed Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, AT&T Bell Laboratories, 1988, Herausgeber S.M. Sze. [7](#), [8](#)
- [6] G. Pensl und R. Helbig, Silicon Carbide (SiC) - Recent Results in Physics and in Technology, In *Festkörperprobleme*, Band 30, Seiten 133–156, 1990. [7](#), [8](#)
- [7] G. Abstreiter, Physics and Perspectives of Si/Ge Heterostructures and Superlattices, *Physica Scripta*, T49:42–45, 1993. [7](#)
- [8] K. Ismail, B. S. Meyerson und P. J. Wang, Electron resonant tunneling in Si/SiGe double barrier diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 59(8):973–975, 1991. [8](#)
- [9] K. Ismail, S. F. Nelson, J. O. Chu und B. S. Meyerson, Electron transport properties of Si/SiGe heterostructures: Measurements and device implications, *Appl. Phys. Lett.*, 63(5):660–662, 1993. [8](#)
- [10] L. Bergmann und C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik - Festkörper*, Band 6, Walter de Gruyter, 1992. [8](#)
- [11] Jr. J. T. Yates, A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics, *Science*, 279:335–336, 1998. [8](#)
- [12] Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulović, S. R. Forrest und M. E. Thompson, Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices, *Science*, 276:2009–2011, 1997. [8](#)
- [13] C. R. Kagan, D. B. Mitzi und C. D. Dimitrakopoulos, Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors, *Science*, 286:945–947, 1999. [8](#)

- [14] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung und H. E. Katz, Intrinsic Transport Properties and Performance Limits of Organic Field-Effect Transistors, *Science*, 272:1462–1464, 1996. [8](#)
- [15] R. T. Morrison und R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, sixth edition, 1992. [8](#)
- [16] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer-Verlag, 1995. [11](#), [13](#), [14](#), [15](#), [25](#)
- [17] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, 1994. [11](#), [13](#), [14](#), [26](#)
- [18] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, 1988. [11](#), [13](#), [14](#)
- [19] D.P. Woodruff und T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press, 1988. [11](#), [13](#)
- [20] D. Menzel, Desorption Phenomena, In R. Gomer, Herausgeber, *Interactions on Metal Surfaces*, Seiten 101–142. Springer Verlag, 1975. [12](#)
- [21] D. Menzel, Thermal Desorption, In R. Vanselow und R. Howe, Herausgeber, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV*, Seiten 389–406. Springer, 1982. [12](#)
- [22] D. Menzel, Equilibrium and Non-equilibrium Effects in Adsorption-Desorption Kinetics: Influences of Interaction Dynamics, Reaction Kinetics, and Statistical Mechanics of the Adlayer, In M. Grunze und H.J. Kreuzer, Herausgeber, *Kinetics of Interface Reactions*. Springer, 1986. [12](#)
- [23] D. Menzel, In E. Dranglis und R.I. Jaffee, Herausgeber, *The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis*, Seite 437 ff. Plenum Press, 1975. [12](#)
- [24] H.J. Kreuzer, In R. Vanselow und R. Howe, Herausgeber, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Seite 259 ff. Springer, 1988. [12](#)
- [25] M. Vollmer und F. Träger, Analysis of Fractional Order Thermal Desorption, *Surf. Sci.*, 187:445–462, 1987. [12](#)
- [26] E. Haberschaden und J. Küppers, Evaluation of Flash Desorption Spectra, *Surf. Sci.*, 138:L147–L150, 1984. [12](#)
- [27] H. Schlichting, *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgasschichten auf Ru(001)*, Dissertation, Technische Universität München, Institut E20, 1990. [12](#)
- [28] H.-P. Steinrück, Angle-Resolved UV-Photoelectron Spectroscopy, *Vacuum*, 45:715–731, 1994. [14](#)

- [29] E.W. Plummer und W. Eberhardt, Angle-Resolved Photoemission as a tool for the study of surfaces, *Advanced Chemical Physics*, 49:533–656, 1982. [14](#), [17](#)
- [30] R. Feder, *Polarized electrons in surface physics*, Advanced series in surface science. World Scientific, Singapore, 1985. [14](#), [16](#)
- [31] B. Feuerbacher, B. Fitton und R. F. Willis, *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, John Wiley & Sons, 1978. [15](#), [17](#)
- [32] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A chemists view of bonding in extended structures*, VCH Verlag, 1988. [16](#)
- [33] C. R. Brundle und A. D. Baker, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Band 1, Academic Press, London, UK, 1977. [16](#)
- [34] C. R. Brundle und A. D. Baker, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Band 2, Academic Press, London, UK, 1978. [16](#), [23](#), [26](#)
- [35] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag, 1992. [16](#), [17](#)
- [36] A.W. Joshi, *Elements of Group Theory for Physicists*, Wiley Eastern Ltd., 1982. [18](#)
- [37] H. Haken und H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag, 1992. [18](#)
- [38] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1992. [19](#)
- [39] F. J. Himpsel, F. R. Mc Feely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff und G. Hollinger, Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface, *Phys. Rev. B*, 38(9):6084–6096, 1988. [24](#), [198](#)
- [40] W. F. Egelhoff, Jr., Core-Level Binding-Energy Shifts at Surfaces and in Solids, *Surf. Sci. Rep.*, 6:253–415, 1987. [25](#), [26](#)
- [41] T.-W. Pi, I.-H. Hong, C.-P. Cheng und G. K. Wertheim, Surface photoemission from Si(100) and inelastic electron mean-free-path in silicon, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 107:163–176, 2000. [25](#), [200](#)
- [42] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*, Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 1990. [26](#)
- [43] G.D. Mahan, Theory of Photoemission, In L. Fiermans, J. Vennik und W. Dekeyser, Herausgeber, *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, Band 32 von *NATO advanced study institutes series B*. Springer, New York, 1977. [26](#), [27](#)
- [44] H.A. Engelhardt, W. Bäck und D. Menzel, Novel charged particle analyzer for momentum determination in the multichanneling mode. I. Design aspects and electron/ion optical properties, *Rev. Sci. Instrum.*, 52(6):835–839, 1981. [29](#), [31](#), [32](#)

- [45] H.A. Engelhardt, A. Zartner und D. Menzel, Novel charged particle analyzer for momentum determination in the multichanneling mode. II. Physical realization, performance tests, and sample spectra, *Rev. Sci. Instrum.*, 52(8):1161–1173, 1981. 29, 31, 32
- [46] P. Zebisch, Die Adsorption schwach und stark gebundener zyklischer Kohlenwasserstoffe und deren Beeinflussung durch Koadsorbate, Diplomarbeit, Technische Universität München, Institut E20, 1990. 29
- [47] M. Weinelt, *Bandstruktur und elektronische Eigenschaften von ausgewählten Adsorbatsystemen*, Dissertation, Technische Universität München, Institut E20, 1994. 29, 110
- [48] P. Zebisch, *Möglichkeiten und Grenzen der elektronenspektroskopischen Untersuchung von Adsorbaten auf (110)-Übergangsmetalloberflächen unter Verwendung von Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Technische Universität München, Institut E20, 1994. 29, 30
- [49] Sincrotrone Trieste, Beamline Super ESCA, *ELETTRA Laboratory Beamline Handbook*, Seiten 1–9, 1996. 29, 37, 39
- [50] A. Roth, *Vacuum Technology*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, The Netherlands, 1982. 29
- [51] M. Wutz, H. Adam und W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Deutschland, 1986. 29
- [52] W. Pupp und H.K. Hartmann, *Vakuumtechnik*, Carl Hanser Verlag, München, Deutschland, 1991. 29
- [53] Leybold-Haereus, *Einführung in die Vakuumtechnik*, 1990. 29
- [54] P. Feulner und D. Menzel, Simple ways to improve 'flash desorption' measurements from single crystal surfaces, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17(2):662–663, 1980. 30
- [55] W. Huber, *Elektronenspektroskopische Untersuchung von zyklischen Kohlenwasserstoffen auf Nickeloberflächen mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Technische Universität München, Institut E20, 1991. 30, 32
- [56] U. Bischler, *Wasserstoff auf Übergangsmetallen: Adsorption, Rekonstruktion und Koadsorption mit Kohlenmonoxid*, Dissertation, Universität Bayreuth, Fakultät für Mathematik und Physik, 1992. 35
- [57] U. Bischler und E. Bertel, Simple source of atomic hydrogen for ultrahigh vacuum applications, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(2):458–460, 1992. 35
- [58] Focus / Omicron Vakuumphysik GmbH, *Instruction Manual UHV Evaporator EFM3/4*, Taunusstein, Germany, 1996. 36

- [59] A.M. Bradshaw, W. Braun, W. Buchholz, R. Fröhling, A. Gaupp, W. Peatman, H. Petersen, J. Pflüger, F. Schäfers und F.-P. Wolf, Status report: Beamlines in the basic research area, *BESSY Annual Report*, Seiten 59–64, 1984. [37](#), [38](#), [43](#)
- [60] W. Gudat, E. Kisker, G.M. Rothberg und C. Depautex, Design and performance of a beam line with a 1 m focal length toroidal grating monochromator at the ACO storage ring, *Nucl. Instrum. Methods*, 195(1-2):233–237, 1982. [37](#)
- [61] G. Margaritondo, Synchrotron light in a nut shell, *Surf. Rev. Lett.*, 7(4):379–387, 2000. [37](#)
- [62] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner, Stuttgart, Germany, 1992. [37](#)
- [63] S. Gokhale, A. Fink, P. Trischberger, K. Eberle, W. Widdra und D. Menzel, Silicon bonding for UHV surface science studies, *J. Vac. Sci. Technol. A*, accepted for publication. [40](#), [41](#)
- [64] M. Köhler, *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998. [40](#)
- [65] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, 1993. [45](#)
- [66] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976. [45](#), [47](#)
- [67] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, 1993. [45](#), [46](#)
- [68] J. E. Griffith und G. P. Kochanski, The Atomic Structure of Vicinal Si(001) And Ge(001), *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 16(4):255–289, 1990. [46](#), [51](#)
- [69] Q. Liu und R. Hoffmann, The Bare and Acetylene Chemisorbed Si(001) Surface, and the Mechanism of Acetylene Chemisorption, *J. Am. Chem. Soc.*, 117:4082, 1995. [46](#), [98](#)
- [70] M. Rohlfiing, P. Krüger und J. Pollmann, Metallic nature of the symmetric dimer model of Si(001)-(2×1), *Phys. Rev. B*, 52(19):13753–13756, 1995. [46](#)
- [71] D. J. Chadi, Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 43(1):43–47, 1979. [46](#)
- [72] P. Krüger und J. Pollmann, Dimer reconstruction of Diamond, Si, and Ge(001) surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 74(7):1155–1158, 1995. [46](#), [47](#)
- [73] J. Pollmann, P. Krüger und A. Mazur, Self-consistent electronic structure of semi-infinite Si(001)(2×1) and Ge(001)(2×1) with model calculations for scanning tunneling microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5(4):945–952, 1987. [46](#)
- [74] F. F. Abraham und I. P. Batra, A Model Potential Study of the Si(001) 2×1 Surface, *Surf. Sci.*, 163:L752–L758, 1985. [46](#)

- [75] R. M. Tromp, R. G. Smeenk, F. W. Saris und D. J. Chadi, Ion Beam Crystallography of Silicon Surfaces: Si(100)-(2×1), *Surf. Sci.*, 133:137–158, 1983. [47](#), [48](#)
- [76] M. Aono, Y. Hou, C. Oshima und Y. Ishizawa, Low-Energy Ion Scattering from the Si(001) Surface, *Phys. Rev. Lett.*, 49(8):567–570, 1982. [47](#)
- [77] I. H. Hong, S. C. Shyu, Y. C. Chou und C. M. Wei, Surface-dimer and bulk-atom imaging of the Si(001)(2×1) surface by Kikuchi electron holography, *Phys. Rev. B*, 52(23):16884–16891, 1995. [47](#)
- [78] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Greiser und V. H. Etgens, Asymmetric versus symmetric dimerization on the Si(001) and As/Si(001)2×1 reconstructed surfaces as observed by grazing incidence X-ray diffraction, *Surf. Sci.*, 230:197–204, 1990. [47](#)
- [79] E. L. Bullock, R. Gunella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, C. R. Natoli und L. S. O. Johansson, Surface Core-Level Photoelectron Diffraction from Si Dimers at the Si(001)-(2×1) Surface, *Phys. Rev. Lett.*, 74(14):2756–2759, 1995. [47](#), [185](#)
- [80] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf und W. Moritz, Surface atomic geometry of Si(001)-(2×1): A low-energy electron-diffraction structure analysis, *Phys. Rev. B*, 55(7):4731–4736, 1997. [47](#), [62](#)
- [81] A. I. Shkrebtii und R. del Sole, Microscopic calculation of structure and optical properties of Ge(001)c(4×2), *Surf. Sci.*, 331-333:1288–1293, 1995. [47](#)
- [82] R. Rossmann, H. L. Meyerheim, V. Jahns, J. Wever, W. Moritz, D. Wolf, D. Dornisch und H. Schulz, The Ge(001)(2×1) reconstruction: asymmetric dimers and multilayer relaxation observed by grazing incidence X-ray diffraction, *Surf. Sci.*, 279:199–209, 1992. [47](#)
- [83] S. Ferrer, X. Torrelles, V. H. Etgens, H. A. van der Vegt und P. Fajardo, Atomic Structure of the c(4×2) Surface Reconstruction of Ge(001) as Determined by X-ray Diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, 75(9):1771–1774, 1995. [47](#), [62](#)
- [84] X. Torrelles, H.A. van der Vegt, V.H. Etgens, P. Fajardo, S. Alvarez und S. Ferrer, The structure of the Ge(001)-(2×1) reconstruction investigated with X-ray diffraction, *Surf. Sci.*, 364:242–252, 1996. [47](#)
- [85] P. Krüger und J. Pollmann, Bond Length of Ge Dimers on Si(001), *Phys. Rev. Lett.*, 72(7):1130, 1994. [47](#)
- [86] J.-H. Cho, S. Jeong und M.-H. Kang, Final-state pseudopotential theory for the Ge 3d core-level shifts on the Ge/Si(100)-(2×1) surface, *Phys. Rev. B*, 50(23):17139–17142, 1994. [47](#)
- [87] S. J. Jenkins und G. P. Srivastava, Atomic structure of a monolayer of Ge on Si(001)(2×1), *Surf. Rev. Lett.*, 5(1):97–100, 1998. [47](#)



- [88] H. Oyanagi, K. Sakamoto, R. Shioda, Y. Kuwahara und K. Haga, Ge overlayers on Si(001) studied by surface-extended x-ray-absorption fine structure, *Phys. Rev. B*, 52(8):5824–5829, 1995. [47](#)
- [89] M. W. Grant, D. J. Dieleman, M. A. Boshart und L. E. Seiberling, Transmission-ion-channeling investigation of Ge adsorbed on the Si(100) surface at submonolayer coverage, *Phys. Rev. B*, 49(23):16534–16538, 1994. [47](#)
- [90] Y. Wang, H. Bu, T. E. Lytle und J. W. Rabalais, Structure of Ge epilayers on Si(100), *Surf. Sci.*, 318:83–88, 1994. [47](#)
- [91] E. Fontes, J. R. Patel und F. Comin, Direct Measurement of the Asymmetric Dimer Buckling of Ge on Si(001), *Phys. Rev. Lett.*, 70(18):2790–2793, 1993. [47](#)
- [92] E. Fontes, J. R. Patel und F. Comin, Fontes, Patel, and Comin Reply, *Phys. Rev. Lett.*, 72(7):1131, 1994. [47](#)
- [93] B. Röttger, T. Bertrams und H. Neddermeyer, Low-temperature scanning tunneling microscopy on vicinal Ge(100), *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14(2):925–928, 1996. [48](#)
- [94] J. A. Kubby, J. E. Griffith, R. S. Becker und J. S. Vickers, Tunneling microscopy of Ge(001), *Phys. Rev. B*, 36(11):6079–6093, 1987. [48](#)
- [95] R.J. Hamers, R.M. Tromp und J.E. Demuth, Scanning tunneling microscopy of Si(100), *Phys. Rev. B*, 34(8):5343–5357, 1986. [48](#), [52](#), [98](#)
- [96] T. Tabata, T. Aruga und Y. Murata, Order-Disorder Transition on Si(001):c(4×2) to (2×1), *Surf. Sci.*, 179:L63–L70, 1987. [49](#)
- [97] Y. Yoshimoto, Y. Nakamura, H. Kawai, M. Tsukada und M. Nakayama, The Ge(001) Surface Reconstruction: DFT and MCS, *Surf. Rev. Lett.*, 6(6):1045–1051, 1999. [49](#)
- [98] J. Alvarez, V. H. Etgens, X. Torelles, H. A. van der Vegt, P. Fajardo und S. Ferrer, Disordering of the low-temperature c(4×2) structure of Ge(001) to the (2×1) reconstruction: Evidence for a mean-field transition, *Phys. Rev. B*, 54(8):5581–5585, 1996. [49](#)
- [99] S. van Dijken, H. J. W. Zandvliet und B. Poelsema, Energetics and structure of the stable and unstable biatomic step edges of Si(001), *Surf. Rev. Lett.*, 5(1):15–20, 1998. [51](#), [52](#)
- [100] C. E. Aumann, J. J. de Miguel, R. Kariotis und M. G. Lagally, Temperature dependence of the step structure of vicinal Si(001) surfaces, *Surf. Sci.*, 275:1–15, 1992. [51](#), [52](#)
- [101] B. Z. Olshanetsky, S. M. Repinsky und A.A. Shklyaev, LEED studies of vicinal surfaces of germanium, *Surf. Sci.*, 69:205–217, 1977. [52](#)
- [102] J. E. Griffith, J. A. Kubby, P. E. Wierenga, R. S. Becker und J. S. Vickers, Tunneling microscopy of steps on vicinal Ge(001) and Si(001) surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6(2):493–496, 1988. [52](#)

- [103] B. A. G. Kersten, H. J. W. Zandvliet, D. H. A. Blank und A. van Silfhout, Step structure of vicinal Ge(001) surfaces, *Surf. Sci.*, 322:1–7, 1995. [52](#)
- [104] T. Sato, T. Sueyoshi, T. Amakusa, M. Iwatsuki und H. Tochiyama, Comment on: 'Step structure of vicinal Ge(001) surfaces' by B.A.G. Kersten, H.J.W. Zandvliet, D.H.A. Blank and A. van Silfhout, *Surf. Sci.*, 340:328–332, 1995. [52](#)
- [105] B. A. G. Kersten, H. J. W. Zandvliet, D. H. A. Blank und A. van Silfhout, Reply to 'Comment on 'Step structure of vicinal Ge(001) surfaces' by T. Sato, T. Sueyoshi, T. Amakusa, M. Iwatsuki and H. Tochiyama', *Surf. Sci.*, 340:333–337, 1995. [52](#)
- [106] W. S. Yang, X. D. Wang, C. J. Kishimoto, S. Fukatsu, T. Hashizume und T. Sakurai, Missing-dimer complexes and dimers on the Ge(001) surface, *Phys. Rev. B*, 50(4):2406–2408, 1994. [52](#)
- [107] A. Santoni, V. R. Dhanak, L. Grill und L. Petaccia, High-temperature phase transitions on the Si(100) surface monitored by photoemission spectroscopy, *Surf. Sci.*, in press:L1–L5, 2001. [52](#)
- [108] C. A. Meli und E. F. Greene, Helium scattering investigation of the structure of the Ge(100) surface above 600 K, *J. Chem. Phys.*, 101(8):7139–7143, 1994. [52](#)
- [109] R. Larciprete, S. Cozzi, E. Masetti, M. Montecchi und G. Padeletti, Growth of Ge layers on Si(100) monitored by in situ ellipsometry, *Thin Solid Films*, 315:49–56, 1998. [54](#)
- [110] K.M. Chen, D.E. Jesson, S.J. Pennycook, M. Mostoller, T. Kaplan, T. Thundat und R.J. Warmack, Step instabilities: A new kinetic route to 3d growth, *Phys. Rev. Lett.*, 75(8):1582–1585, 1995. [54](#)
- [111] Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber und M. G. Lagally, Kinetic Pathway in Stranski-Krastanov Growth of Ge on Si(100), *Phys. Rev. Lett.*, 65(8):1020–1023, 1990. [54](#)
- [112] I. Goldfarb, P. T. Hayden, J. H. G. Owen und G. A. D. Briggs, Competing growth mechanisms of Ge/Si(001) coherent clusters, *Phys. Rev. B*, 56(16):10459–10468, 1997. [54](#)
- [113] X. R. Qin, F. Liu, B. S. Swartzentruber und M. G. Lagally, Modification of Si(100) Substrate Bonding by Adsorbed Ge or Si Dimer Islands, *Phys. Rev. Lett.*, 81(11):2288–2291, 1998. [54](#)
- [114] B. D. Yu und A. Oshiyama, Structures and reactions of missing dimers in epitaxial growth of Ge on Si(100), *Phys. Rev. B*, 52(11):8337–8343, 1995. [54](#)
- [115] J. Knall und J. B. Pethica, Growth of Ge on Si(100) and Si(113) studied by STM, *Surf. Sci.*, 265:156–167, 1992. [55](#)

- [116] F. Wu, X. Chen, Z. Zhang und M. G. Lagally, Reversal of Step Roughness on Ge-Covered Vicinal Si(001), *Phys. Rev. Lett.*, 74(4):574–577, 1995. [55](#)
- [117] F. Liu und M. G. Lagally, Interplay of Stress, Structure and Stoichiometry in Ge-Covered Si(001), *Phys. Rev. Lett.*, 76(17):3156–3159, 1996. [55](#)
- [118] A. Ikeda, K. Sumitomo, T. Nishioka, T. Yasue, T. Koshikawa und Y. Kido, Intermixing at Ge/Si(001) interfaces studied by surface energy loss of medium energy ion scattering, *Surf. Sci.*, 385:200–206, 1997. [55](#)
- [119] J.-H. Cho und M.-H. Kang, Ge-Si intermixing at the Ge/Si(001) surface, *Phys. Rev. B*, 61(3):1688–1691, 2000. [55](#)
- [120] L. Patthey, E. L. Bullock, T. Abukawa, S. Kono und L. S. O. Johansson, Mixed Ge-Si Dimer Growth at the Ge/Si(001)-(2×1) Surface, *Phys. Rev. Lett.*, 75(13):2538–2541, 1995. [55](#)
- [121] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls und S. A. Flodström, Experimental studies of the dangling- and dimer-bond-related surface electron bands on Si(100)(2×1), *Phys. Rev. B*, 24(8):4684–4691, 1981. [60](#), [61](#), [62](#), [63](#)
- [122] H. H. Farrell, F. Stucki, J. Anderson, D. J. Frankel, G. J. Lapeyre und M. Levinson, Electronic excitations on Si(100)(2×1), *Phys. Rev. B*, 30(2):721–725, 1984. [60](#)
- [123] F. J. Himpsel, Electronic Structure of Semiconductor Surfaces, *Appl. Phys. A*, 38:205–212, 1985. [60](#)
- [124] A. Goldmann, P. Koke, W. Mönch, G. Wolfgarten und J. Pollmann, Angle-Resolved Photoemission from Si(100): Direct versus Indirect Transitions, *Surf. Sci.*, 169:438–450, 1986. [60](#)
- [125] R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg, M. A. Olmstead und R. Z. Bachrach, Surface bands for single-domain 2×1 reconstructed Si(100) and Si(100):As. Photoemission results for off-axis crystals, *Phys. Rev. B*, 34(10):7447–7450, 1986. [60](#), [63](#)
- [126] Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono und T. Sakamoto, Electronic Structures of the Single-Domain Si(001)2×1 and 2×8 Surfaces, *J. Phys. Soc. Jap.*, 59(2):657–661, 1990. [60](#)
- [127] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Mårtensson und G. V. Hansson, Surface-state band structure of the Si(100)2×1 surface studied with polarization-dependent angle-resolved photoemission on single-domain surfaces, *Phys. Rev. B*, 42(2):1305–1315, 1990. [60](#), [63](#)
- [128] S. D. Kevan und N. G. Stoffel, Metal-Insulator Transition on the Ge(001) Surface, *Phys. Rev. Lett.*, 53(7):702–705, 1984. [60](#)
- [129] E. Landemark, R. I. G. Uhrberg, P. Krüger und J. Pollmann, Surface electronic structure of Ge(001)2×1: experiment and theory, *Surf. Sci.*, 236:L359–L364, 1990. [60](#), [62](#), [64](#)

- [130] E. Landemark, C. J. Karlsson, L. S. O. Johansson und R. I. G. Uhrberg, Electronic structure of clean and hydrogen-chemisorbed Ge(001) surfaces studied by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 49(23):16523–16533, 1994. [60](#), [61](#), [64](#)
- [131] L. Kipp, R. Manzke und M. Skibowski, An Intrinsic Metallic Surface State on Ge(001)2×1, *Solid State Communications*, 93(7):603–607, 1995. [60](#)
- [132] Landolt-Börnstein, *Elektronische Struktur von Festkörpern: Photoemissionsspektren und verwandte Daten*, Band 23a, Springer-Verlag, 1989. [62](#)
- [133] P. Krüger und J. Pollmann, Scattering-theoretical method for semiconductor surfaces: Self-consistent formulation and application to Si(001)-(2×1), *Phys. Rev. B*, 38(15):10578–10599, 1988. [62](#)
- [134] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi und M. Nishijima, The adsorbed states of ethylene on Si(100)c(4×2), Si(100)(2×1), and vicinal Si(100)9°: Electron Energy Loss Spectroscopy and Low-Energy Electron Diffraction studies, *J. Chem. Phys.*, 87(12):7332–7340, 1987. [65](#), [67](#), [179](#)
- [135] L. Clemen, R.M. Wallace, P.A. Taylor, M.J. Dressler, W.J. Choyke, W.H. Weinberg und J.T. Yates, Jr., Adsorption and thermal behavior of ethylene on Si(100)-(2×1), *Surf. Sci.*, 268:205–216, 1992. [65](#), [74](#), [76](#)
- [136] A.J. Mayne, A.R. Avery, J. Knall, T.S. Jones, G.A.D. Briggs und W.H. Weinberg, An STM study of the chemisorption of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Si(001)(2×1), *Surf. Sci.*, 284:247–256, 1993. [65](#), [75](#)
- [137] G. A. D. Briggs und A. J. Fisher, STM experiment and atomistic modelling hand in hand: individual molecules on semiconductor surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, 33(1/2):1–82, 1999. [65](#), [98](#)
- [138] C. C. Cheng, W. J. Choyke und J. T. Yates Jr., Thermal stability of the carbon-carbon bond in ethylene adsorbed on Si(100): An isotopic mixing study, *Surf. Sci.*, 231:289–296, 1990. [65](#)
- [139] W. Widdra, S.I. Yi, C. Huang und W.H. Weinberg, Coadsorption of hydrogen with ethylene and acetylene on Si(100)-(2×1), *J. Chem. Phys.*, 105(13):5605–5617, 1996. [65](#), [66](#), [98](#), [179](#)
- [140] W. Widdra, C. Huang, G.A.D. Briggs und W.H. Weinberg, Ethylene and coadsorbed hydrogen on Si(100)-(2×1): Structure, Bonding, and Decomposition, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 64/65:129–136, 1993. [66](#)
- [141] C. Huang, W. Widdra und W.H. Weinberg, Adsorption of ethylene on the Si(100)-(2×1) surface, *Surf. Sci.*, 315:L953–L958, 1994. [66](#)

- [142] P.-L. Cao und R.-H. Zhou, Ethylene adsorption and decomposition on Si(100)2×1: a semi-empirical quantum chemical study, *J. Phys.: Condens. Matter*, 5:2887–2896, 1993. [66](#)
- [143] A. Fink, Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen von Kohlenwasserstoffen auf einkristallinen Si(100)-(2×1) Oberflächen mit Synchrotronstrahlung, Diplomarbeit, Technische Universität München, Physik-Department E20, 1997. [67](#), [69](#), [70](#), [101](#), [102](#), [103](#), [106](#), [114](#), [180](#), [184](#)
- [144] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, U. Gutdeutsch, U. Birkenheuer, N. Rösch und D. Menzel, One-Dimensional Delocalized Adsorbate Bloch States on a Semiconductor Surface: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Si(001)-(2×1), *Phys. Rev. Lett.*, 80:4269–72, 1998. [67](#), [77](#), [80](#), [84](#), [86](#), [90](#), [185](#), [186](#), [203](#), [204](#), [205](#)
- [145] F. Matsui, H. W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda und T. Ohta, Adsorption of acetylene and ethylene on the Si(001)2×1 surface studied by NEXAFS and UPS, *Surf. Sci.*, 401:L413–L419, 1998. [67](#), [98](#)
- [146] J.-H. Cho, L. Kleinman, C. T. Chan und K. S. Kim, First-principles study of the adsorption of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Si(100), *Phys. Rev. B*, 63(7):073306/1–4, 2001. [67](#), [98](#), [100](#)
- [147] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel und W. Widdra, Density Functional Investigation of the Geometric and Electronic Structure of Ethylene Adsorbed on Si(001), *J. Chem. Phys.*, 108(23):9868–76, 1998. [67](#), [77](#), [84](#), [86](#), [90](#), [91](#), [185](#), [186](#), [204](#), [210](#)
- [148] P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, R. Terborg, J. T. Hoeft, M. Polcik, A. M. Bradshaw, M. Carbone, M. N. Piancastelli, R. Zanoni, R. L. Toomes und D. P. Woodruff, The dimers stay intact: a quantitative photoelectron study of the adsorption system Si(100)(2×1)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, *New J. Phys.*, 1(20. 1-20. 15):1–15, 1999. [67](#), [185](#)
- [149] M. Toscano, Theoretical study of molecular and dissociative adsorption of ethylene on silicon and germanium (100) surfaces, *Surf. Sci.*, 251/252:894–899, 1991. [67](#)
- [150] P. Lal, A. V. Teplyakov, Y. Noah, M.J. Kong, G. T. Wang und S. F. Bent, Adsorption of ethylene on the Ge(100)-2×1 surface: Coverage and time-dependent behaviour, *J. Chem. Phys.*, 110(21):10545–10553, 1999. [67](#), [68](#), [69](#), [70](#)
- [151] D. Bröcker, Adsorption von Benzol und Ethylen auf Si(100) und Ge/Si(100): Eine Photoemissions- und Thermodesorptionsstudie, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2000. [69](#), [70](#), [87](#), [88](#), [89](#), [90](#), [155](#), [156](#)
- [152] H. J. Kreuzer und S. H. Payne, ASTEK, Helix Science Applications, Box 49, Armdale N.S. B3L 4J5, Canada, 2000. [69](#), [137](#)
- [153] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 73 edition, 1992. [95](#)

- [154] U. Höfer, L. Li und T.F. Heinz, Desorption of Hydrogen from Si(100)2x1 at Low Coverages: The Influence of Pi-Bonded Dimers on the Kinetics, *Phys. Rev. B*, 45:9485, 1992. [95](#)
- [155] L.B. Lewis, J. Segall und K.C. Janda, Recombinative desorption of hydrogen from the Ge(100)-(2x1) surface: A laser-induced desorption study, *J. Chem. Phys.*, 102(18):7222–7228, 1995. [95](#)
- [156] C. J. Mogab und H. J. Learnay, Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with  $C_2H_2$ , *J. Appl. Phys.*, 45(3):1075–1084, 1973. [97](#)
- [157] I. Kusunoki, M Hiroi, T. Sato, Y. Igari und S. Tomoda, SiC film formation on Si(001) by reaction with  $C_2H_2$  beams, *Appl. Surf. Sci.*, 45:171–187, 1990. [97](#)
- [158] G. Dufour, F. Rochet, F. C. Stedile, Ch. Poncey, M. De Crescenzi, R. Gunnella und M. Froment, SiC formation by reaction of Si(001) with acetylene: Electronic structure and growth mode, *Phys. Rev. B*, 56(7):4266–4282, 1997. [97](#), [175](#), [177](#), [178](#)
- [159] L. Li, C. Tindall, O. Takaoka, Y. Hasegawa und T. Sakurai, STM study of  $C_2H_2$  adsorption on Si(001), *Phys. Rev. B*, 56(8):4648–4655, 1997. [97](#), [98](#)
- [160] P.A. Taylor, R.M. Wallace, C.C. Cheng, W.H. Weinberg, M.J. Dresser, W.J. Choyke und J.T. Yates, Jr. , Adsorption and Decomposition of Acetylene on Si(100)-(2x1), *J. Am. Chem. Soc.*, 114(17):6754–6760, 1992. [98](#), [103](#), [106](#), [180](#), [182](#), [184](#)
- [161] C. C. Cheng, R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke und J. T. Yates Jr., Direct determination of absolute monolayer coverages of chemisorbed  $C_2H_2$  and  $C_2H_4$  on Si(100), *J. Appl. Phys.*, 67(8):3693–3699, 1989. [98](#)
- [162] M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda und M. Onchi, The adsorption and thermal decomposition of acetylene on Si(100) and vicinal Si(100)9°, *Surf. Sci.*, 192:383–397, 1987. [98](#), [103](#), [118](#), [180](#), [184](#)
- [163] C. Huang, W. Widdra, X.S. Wang und W.H. Weinberg, Adsorption of acetylene on the Si(100)-(2x1) surface, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(4):2250–2254, 1993. [98](#), [101](#), [103](#), [118](#), [180](#), [184](#)
- [164] I. Schwaiger, Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Adsorption und Dissoziation von 1,3-Butadien auf der Si(100)-(2x1)-Oberfläche, Diplomarbeit, Technische Universität München, Physik-Department E20, Technische Universität Ilmenau, Institut für Physik, 2000. [98](#), [123](#), [129](#), [137](#), [139](#), [143](#), [149](#), [183](#), [186](#)
- [165] R.-H. Zhou, P.-L. Cao und L.-Q. Lee, Total-energy calculations for acetylene adsorption and decomposition on Si(100)-2x1, *Phys. Rev. B*, 47(16):10601–10606, 1993. [98](#)
- [166] Y. Imamura, Y. Morikawa, T. Yamasaki und H. Nakatsuji, First-principles molecular dynamics study of acetylene adsorption on the Si(100) surface, *Surf. Sci.*, 341(3):L1091–L1100, 1995. [98](#)

- [167] F. Matsui, H. W. Yeom, I. Matsuda und T. Ohta, Adsorption and reaction of acetylene and ethylene on the Si(001)2×1 surface, *Phys. Rev. B*, 62(8):5036–5044, 2000. [98](#), [111](#)
- [168] A. Fink, P. Trischberger, D. Menzel und W. Widdra, Low-symmetry adsorption of Acetylene on Si(100)-(2×1): An ARUPS study, *BESSY Annual Report*, Seite 329, 1997. [98](#), [101](#), [110](#), [205](#)
- [169] S. H. Xu, M. Keeffe, Y. Yang, C. Chen, M. Yu, G. J. Lapeyre, E. Rotenberg, J. Denlinger und J. T. Yates, Jr., Photoelectron Diffraction Imaging for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Chemisorbed on Si(100) Reveals a New Bonding Configuration, *Phys. Rev. Lett.*, 85(5):939–942, 2000. [98](#), [101](#), [120](#), [184](#)
- [170] D. C. Sorescu und K. D. Jordan, Theoretical Study of the Adsorption of Acetylene on the Si(001) Surface, *J. Phys. Chem. B*, 104(34):8259–8267, 2000. [100](#), [101](#), [105](#), [109](#), [115](#), [118](#), [119](#), [120](#)
- [171] R. Terborg, P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, J.T. Hoeft, M. Polcik, R.L. Toomes, S. Kulkarni, A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff, Local adsorption geometry of acetylene on Si(100)(2×1), *Phys. Rev. B*, 61(24):16697–16703, 2000. [100](#), [120](#), [184](#)
- [172] W. A. Hofer, A. J. Fisher und R. A. Wolkow, Adsorption sites and STM images of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on Si(100): a first principles study, *Surf. Sci.*, 475:83–88, 2001. [101](#)
- [173] Y. Morikawa, Adsorption geometries and vibrational modes of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on the Si(001) surface, *Phys. Rev. B*, 63(in press):033405/1–4, 2001. [101](#)
- [174] H. Schlichting und D. Menzel, Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum, *Rev. Sci. Instrum.*, 64(7):2013–2022, 1993. [103](#)
- [175] G. Bieri und L. Åsbrink, 30.4-nm He(II) Photoelectron Spectra of Organic Molecules, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 20:149–167, 1980. [112](#), [113](#), [114](#)
- [176] S. Ciraci, R. Butz, E.M. Oellig und H. Wagner, Chemisorption of hydrogen on the Si(100) surface: Monohydride and dihydride phases, *Phys. Rev. B*, 30(2):711–720, 1984. [117](#)
- [177] H. W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida und R. I. G. Uhrberg, Electronic structure of the Si-rich 3C-SiC(001)3×2 surface, *Phys. Rev. B*, 58(16):10540–10550, 1998. [117](#)
- [178] L. Duda, L. S. O. Johansson, B. Reihl, H. W. Yeom, S. Hara und S. Yoshida, Angle-Resolved Photoemission Studies of the 3C-SiC(001)(2×1) Surface, *Surf. Rev. Lett.*, 6(6):1151–1157, 1999. [117](#)
- [179] K. Peter und C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH, New York, USA, 1988. [123](#), [124](#), [126](#)

- [180] R. Konečný und D.J. Doren, Cycloaddition reactions of unsaturated hydrocarbons on the Si(100)-(2×1) surface: theoretical predictions, *Surf. Sci.*, 417:169–188, 1998. [124](#), [126](#), [127](#), [129](#), [139](#), [143](#), [148](#), [179](#), [186](#), [205](#)
- [181] R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Deutschland, 1970. [124](#), [126](#)
- [182] A. V. Teplyakov, M. J. Kong und S. F. Bent, Diels-Alder reactions of butadienes with the Si(100)-2×1 surface as a dienophile: Vibrational spectroscopy, thermal desorption and near edge x-ray absorption fine structure studies, *J. Chem. Phys.*, 108(11):4599–4606, 1998. [127](#), [129](#)
- [183] J. S. Hovis, H. Liu und R. Hamers, Cycloaddition Chemistry of 1,3-Dienes on the Silicon(001) Surface: Competition between [4+2] and [2+2] Reactions, *J. Phys. Chem. B*, 102:6873–6879, 1998. [127](#), [129](#)
- [184] D. Doren und A. Foraker, Orbital binding energies of  $C_4H_6/Si(100)$  and  $C_4H_6/Ge(100)$ , private communications, 2000. [129](#), [141](#), [143](#), [144](#), [145](#), [148](#), [149](#), [151](#)
- [185] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates Jr. und K. C. Janda, Hydrogen desorption from the monohydride phase on Si(100), *J. Chem. Phys.*, 92(9):5700–5711, 1990. [133](#)
- [186] S.W. Lee, L.N. Nelen, H. Ihm, T. Scoggins und C.M. Greenlief, Reaction of 1,3-cyclohexadiene with the Ge(100) surface, *Surf. Sci.*, 410:L773–L778, 1998. [153](#)
- [187] S.W. Lee, J.S. Hovis, S.K. Coulter, R.J. Hamers und C.M. Greenlief, Cycloaddition chemistry on germanium(001) surfaces: the adsorption and reaction of cyclopentene and cyclohexene, *Surf. Sci.*, 462:6–18, 2000. [153](#)
- [188] M.J. Kong, A.V. Teplyakov, J. Jagmohan, J.G. Lyubovitsky, C. Mui und S.F. Bent, Interaction of  $C_6$  Cyclic Hydrocarbons with a Si(100)-2×1 Surface: Adsorption and Hydrogenation Reactions, *J. Phys. Chem. B*, 104(14):3000–3007, 2000. [153](#)
- [189] S.K. Coulter, J.S. Hovis, M.D. Ellison und R.J. Hamers, Reactions of substituted aromatic hydrocarbons with the Si(001) surface, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18(4):1965–1970, 2000. [153](#)
- [190] K. Hamaguchi, S. Machida, K. Mukai, Y. Yamashita und J. Yoshinobu, Adsorption state of 1,4-cyclohexadiene on Si(100)(2×1), *Phys. Rev. B*, 62(11):7576–7580, 2000. [153](#)
- [191] S. Gokhale, P. Trischberger, H. Dröge, H.-P. Steinrück, U. Gutdeutsch, U. Birkenheuer, N. Rösch, D. Menzel und W. Widdra, Electronic Structure of Benzene Adsorbed on Single-Domain Si(001)-(2×1): A Combined Experimental and Theoretical Study, *J. Chem. Phys.*, 108:5554, 1998. [153](#), [154](#), [155](#), [156](#), [159](#), [161](#), [164](#), [186](#), [187](#), [196](#), [205](#), [209](#)



- [192] M.J. Kong, A.V. Teplyakov, J.G. Lyubovitsky und S.F. Bent, NEXAFS studies of adsorption of benzene on Si(100)-(2×1), *Surf. Sci.*, 411(3):286–293, 1998. [153](#)
- [193] G.P. Lopinski, T.M. Fortier, D.J. Moffatt und R.A. Wolkow, Multiple bonding geometries and binding state conversion of benzene / Si(100), *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(3):1037–42, 1998. [153](#), [154](#)
- [194] Y. Taguchi, Y. Ohta, T. Katsumi, K. Ichikawa und O. Aita, Photoemission study of benzene adsorbed on Si surfaces, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 88-91:671–6, 1998. [153](#)
- [195] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch und N. Rösch, Geometrical structure of benzene adsorbed on Si(001), *Surf. Sci.*, 409:213–228, 1998. [153](#), [159](#), [164](#), [209](#)
- [196] Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada und M. Nishijima, Adsorbed state of benzene on the Si(100) surface: Thermal desorption and electron energy loss spectroscopy studies, *J. Chem. Phys.*, 95(9):6870–6876, 1991. [153](#)
- [197] B.I. Craig, A theoretical examination of the chemisorption of benzene on Si(100)-(2×1), *Surf. Sci.*, 280(3):L279–L284, 1993. [153](#)
- [198] H.D. Jeong, S. Ryu, Y.S. Lee und S. Kim, A semi-empirical study of the chemisorbed state of benzene on Si(100)-(2×1), *Surf. Sci.*, 344(3):L1226–L1230, 1995. [153](#)
- [199] M. Staufer, U. Birkenheuer, T. Belling, F. Nörtemann, N. Rösch, K.L. Kostov, T. Moritz, D. Menzel und W. Widdra, The vibrational Structure of Benzene adsorbed on Si(100), *J. Chem. Phys.*, 112:2498–2506, 2000. [153](#), [154](#)
- [200] S. Alavi, R. Rousseau und T. Seideman, Toward control of surface reactions with a scanning tunneling microscope. Structure and dynamics of benzene desorption from a silicon surface, *J. Chem. Phys.*, 113(10):4412–4423, 2000. [153](#)
- [201] S.N. Patitsas, G.P. Lopinski, O. Hul’ko, D.J. Moffat und R.A. Wolkow, Current-induced organic molecule-silicon bond breaking: consequences for molecular devices, *Surf. Sci.*, 457(3):L425–L431, 2000. [153](#)
- [202] A. Fink, W. Widdra, W. Wurth, C. Keller, M. Stichler, A. Achleitner, G. Comelli, S. Lizzit, A. Baraldi und D. Menzel, Core level spectroscopy of hydrocarbons adsorbed on Si(100)-(2×1): A systematic comparison, *Phys. Rev. B*, 64(4):045308/1–9, 2001. [153](#), [157](#)
- [203] M. Carbone, M.N. Piancastelli, M.P. Casaletto, R. Zanoni, G. Comtet, G. Dujardin und L. Hellner, Low-temperature adsorption states of benzene on Si(111)7×7 studied by synchrotron radiation photoemission, *Phys. Rev. B*, 61(12):8531–8536, 2000. [154](#)
- [204] P.L. Silvestrelli, F. Ancilotto und F. Toigo, Adsorption of benzene on Si(100) from first principles, *Phys. Rev. B*, 62(3):1596–1599, 2000. [154](#)

- [205] G.P. Lopinski, D.J. Moffatt und R.A. Wolkow, Benzene/Si(100): metastable chemisorption and binding state conversion, *Chem. Phys. Lett.*, 282:305–312, 1998. [154](#)
- [206] B. Naydenov und W. Widdra, (*noch zu veröffentlichen*). [156](#), [166](#)
- [207] H.-P. Steinrück, W. Huber, T. Pache und D. Menzel, The Adsorption of Benzene Mono- and Multilayers on Ni(111) studied by TPD and LEED, *Surf. Sci.*, 218:293–316, 1989. [156](#)
- [208] P. Jakob und D. Menzel, Benzene Multilayers: A Model for their Anisotropic Growth from Vibrational Spectroscopy and Thermal Desorption, *Surf. Sci.*, 220:70–95, 1989. [156](#)
- [209] J.H.D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy: An introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase*, Butterworth, London, 1974. [169](#)
- [210] H. Liu und R. J. Hamers, An X-ray photoelectron spectroscopy study of the bonding of unsaturated organic molecules to the Si(001) surface, *Surf. Sci.*, 416:354–362, 1998. [175](#), [179](#), [205](#)
- [211] F. Rochet, F. Jolly, F. Boumel, G. Dufour, F. Sirotti und J. L. Cantin, Ethylene on Si(001)-2×1 and Si(111)-7×7: X-ray photoemission spectroscopy with synchrotron radiation, *Phys. Rev. B*, 58(16):11029–42, 1998. [175](#), [179](#), [195](#)
- [212] I. Kusunoki, M. Hiroi, T. Sato, Y. Igari und S. Tomoda, SiC film formation on Si(001) by reaction with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> beams, *Appl. Surf. Sci.*, 45:171–187, 1990. [175](#)
- [213] F. Boszo, J. T. Yates, Jr. , W. J. Choyke und L. Muehlhoff, Studies of SiC formation on Si(100) by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, 57(8):2771–78, 1985. [175](#)
- [214] E. Landemark, C. J. Karlson, Y.-C. Chao und R. I. G. Uhrberg, Core-Level Spectroscopy of the Clean Si(001) Surface: Charge Transfer within Asymmetric Dimers of the 2×1 and c(4×2) Reconstructions, *Phys. Rev. Lett.*, 69(10):1588–1591, 1992. [175](#), [188](#), [189](#), [191](#), [193](#), [198](#), [201](#)
- [215] C. Grupp und A. Taleb-Ibrahimi, Core-level broadening mechanisms at silicon surfaces, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 101-103:309–313, 1999. [175](#)
- [216] E. Pehlke und M. Scheffler, Evidence for Site-Sensitive Screening of Core Holes at the Si and Ge(001) Surface, *Phys. Rev. Lett.*, 71(14):2338–2341, 1993. [175](#), [201](#), [202](#), [203](#), [205](#)
- [217] T. W. Pi, C. P. Cheng und I. H. Hong, Si 2p core level spectroscopy in Si(001)2×1, *Surf. Sci.*, 418(1):113–21, 1999. [175](#)
- [218] I. Kojima und M. Kurahashi, Application of asymmetrical Gaussian/Lorentzian mixed function for X-ray Photoelectron Curve Synthesis, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 42:177–181, 1986. [177](#)

- [219] F. C. Stedile, F. Rochet, C. Poncey, G. Dufour, R. Gunella, M. De Crescenzi und M. Froment, First stages of low temperature and low pressure carbonization of Si(001) in acetylene, *Nucl. Instrum. Methods B*, 136-138:301–307, 1998. [177](#), [178](#)
- [220] P. Baumgärtel, J. J. Paggel, M. Hasselblatt, K. Horn, V. Fernandez, O. Schaff, J. H. Weaver, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, E. Rotenberg und J. Denlinger, Structure determination of the ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ ) boron phase on the Si(111) surface using photoelectron diffraction, *Phys. Rev. B*, 59(20):13014–13019, 1999. [185](#)
- [221] R. I. G. Uhrberg, E. Landemark und Y.-C. Chao, High-resolution core-level studies of silicon surfaces, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 75:197–207, 1995. [193](#)
- [222] J.-H. Cho und L. Kleinman, Si 2p core-level shifts at the  $C_2H_2/Si(001)$  and  $C_2H_4/Si(001)$  surfaces, *Phys. Rev. B*, 63(in press):193402/1–2, 2001. [193](#), [195](#)
- [223] S. H. Xu, Y. Yang, M. Keeffe, G. J. Lapeyre und E. Rotenberg, High-resolution photoemission study of acetylene adsorption and reaction with the Si(100)- $2 \times 1$  surface, *Phys. Rev. B*, 60(16):11586–11592, 1999. [193](#)
- [224] M. Niwano, M. Terashi, M. Shinohara, D. Shoji und N. Miyamoto, Oxidation processes on the  $H_2O$ -chemisorbed Si(100) surface studied by in-situ infrared spectroscopy, *Surf. Sci.*, 401:364–370, 1998. [198](#)
- [225] Y. J. Chabal und S. B. Christman, Evidence of dissociation of water on the Si(100) $2 \times 1$  surface, *Phys. Rev. B*, 29:6974–6976, 1984. [198](#)
- [226] W. Ranke und Y. R. Xing, Orientation dependent adsorption on a cylindrical silicon crystal. I. Water, *Surf. Sci.*, 157:339–352, 1985. [198](#)
- [227] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen und R. Car, First-principles study of Si 2p core-level shifts at water and hydrogen covered Si(001) $2 \times 1$  surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14(4):2809–11, 1996. [198](#)
- [228] R. Konečný und D. J. Doren, Adsorption of water on Si(100)-( $2 \times 1$ ): A study with density functional theory, *J. Chem. Phys.*, 106(6):2426–2435, 1996. [198](#)
- [229] S. A. Salman und Ş. Katircioğlu, Adsorption of water on stepped Si(100) surface, *Surf. Sci.*, 416(1):9–16, 1998. [198](#)
- [230] N. Mårtensson und A. Nilsson, On the origin of core-level binding energy shifts, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 75:209–223, 1995. [198](#)
- [231] Sargent-Welch, Periodic Properties of the Elements, Datasheet, 1980. [199](#)
- [232] T. D. Thomas, X-ray Photoelectron Spectroscopy of Simple Hydrocarbons, *J. Chem. Phys.*, 52(3):1373–1380, 1970. [199](#), [200](#)

- [233] R. McLaren, S. A. C. Clark, I. Ishii und A. P. Hitchcock, Absolute oscillator strengths from K-shell electron-energy-loss spectra of the fluoroethenes and 1,3-perfluorobutadiene, *Phys. Rev. A*, 36(4):1683–1701, 1987. [199](#), [200](#)
- [234] A. P. Hitchcock, S. Beaulieu, T. Steel, J. Stöhr und F. Sette, Carbon K-shell electron energy loss spectra of 1- and 2-butenes, trans-1,3-butadiene, and perfluoro-2-butene. Carbon-carbon bond lengths from continuum shape resonances, *J. Chem. Phys.*, 80(9):3927–3935, 1984. [199](#), [200](#)
- [235] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Band 25 von *Springer series in Surface Sciences*, Springer, 1992, private communication with A. P. Hitchcock. [199](#), [200](#)
- [236] J. J. Pireaux, S. Svensson, E. Basilier, P.-Å. Malmquist, U. Gelius, R. Caudano und K. Siegbahn, Core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkanes studied in the gas phase by means of electron spectroscopy, *Phys. Rev. A*, 14(6):2133–2145, 1976. [199](#), [200](#)
- [237] C. J. Karlsson, F. Owman, E. Landemark, Y.-C. Chao, P. Mårtensson und R. I. G. Uhrberg, Si 2p Core-Level Spectroscopy of the Si(111)-(1×1):H and Si(111)-(1×1):D Surfaces: Vibrational Effects and Phonon Broadening, *Phys. Rev. Lett.*, 72(26):4145–4148, 1994. [202](#)
- [238] R. D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen, F. J. Himpsel, K. Wandelt und W. Steinmann, Electronic properties and bonding sites for chlorine chemisorption on Si(111)-(7×7), *Phys. Rev. B*, 32(12):8057–8065, 1985. [204](#)
- [239] L. J. Whitman, S. A. Joyce, J. A. Yarmoff, F. R. McFreely und L. J. Terminello, The Chemisorption of Chlorosilanes and Chlorine on Si(111)7×7, *Surf. Sci.*, 232:297–306, 1990. [204](#)
- [240] D. Sterrat, C. L. Greenwood, E. M. Williams, C. A. Muryn, P. L. Wincott, G. Thornton und E. Román, The interaction of chlorine with Si(100)2×1 studied using soft X-ray photoemission and photon stimulated ion desorption, *Surf. Sci.*, 307-309:269–273, 1994. [204](#)
- [241] A. Radzig und B. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Band 31 von *Chemical Physics*, Springer, 1985. [205](#)
- [242] T. Strother, W. Cai, X. Zhao, R. J. Hamers und L. M. Smith, Synthesis and Characterization of DNA-Modified Silicon (111) Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 122(6):1205–1209, 2000. [212](#)
- [243] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett und J. M. Tour, Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device, *Science*, 286:1550–1552, 1999. [212](#)
- [244] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman und A. Stocking, Organic Electroluminescent Devices, *Science*, 273:884–888, 1996. [212](#)

# Veröffentlichungen

- (1) **Low-symmetry adsorption of Acetylene on Si(100)-(2×1):  
An ARUPS study**  
A. Fink, P. Trischberger, D. Menzel, and W. Widdra  
BESSY Annual Report, 1997, p. 329
- (2) **One-Dimensional Delocalized Adsorbate Bloch States on a  
Semiconductor Surface: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Si(001)-(2×1)**  
W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, and D. Menzel  
U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch  
Phys. Rev. Lett., **80**(19):4269, 1998
- (3) **Density functional investigation of the geometric and  
electronic structure of ethylene adsorbed on Si(001)**  
U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch  
A. Fink, S. Gokhale, D. Menzel, P. Trischberger, and W. Widdra  
J. Chem. Phys., **108**(23):9868, 1998
- (4) **Ethylene adsorption on Si(100)-(2×1) and Ge(100)-(2×1):  
Formation of one-dimensional band structures**  
A. Fink, U. Birkenheuer, S. Gokhale, U. Gutdeutsch, D. Menzel,  
N. Rösch, P. Trischberger, and W. Widdra  
BESSY Annual Report, 1999, p. 355
- (5) **Silicon Bonding for ultrahigh vacuum surface science studies**  
S. Gokhale, A. Fink, P. Trischberger, K. Eberle, and W. Widdra  
J. Vac. Sci. Technol. A, **19**(2):706, 2001

- (6) **Symmetry and Electronic Structure of Benzene Adsorbed on Single-Domain Ge(100)-(2×1) and Ge/Si(100)-(2×1)**  
A. Fink, D. Menzel, and W. Widdra  
J. Phys. Chem. B, **105**(18):3828, 2001
- (7) **Core Level Spectroscopy of Hydrocarbons adsorbed on Si(100)-(2×1): A systematic comparison.**  
A. Fink, W. Widdra, W. Wurth, C. Keller, M. Stichler, A. Achleitner, G. Comelli, S. Lizzit, A. Baraldi, and D. Menzel  
Phys. Rev. B, **64**(4):045308, 2001
- (8) **Ethylene adsorption on Ge(100)-(2×1): A combined ARUPS and TPD study**  
A. Fink, R. Huber, and W. Widdra  
J. Chem. Phys., **115**(6):2768, 2001
- (9) **Band structure engineering: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Si(100), Ge/Si(100), and Ge(100).**  
A. Fink, W. Widdra, R. Huber, and D. Menzel  
Surf. Sci., prepared for submission, 2001

# Danksagung

Bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich in der Zeit meiner Promotion unterstützt haben, möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Im Einzelnen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Menzel für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl. Er sorgte für die nötigen Rahmenbedingungen, die die Anfertigung der Arbeit überhaupt erst ermöglichten. Durch anregende Diskussionen bei Vorträgen oder bei der Erstellung wissenschaftlicher Veröffentlichungen, sowie in der Endphase der Doktorarbeit leistete er wichtige konstruktive Beiträge, die nicht nur meiner Doktorarbeit zu Gute kamen, sondern mich auch in meiner wissenschaftlichen Ausbildung weiterbrachten.

Große Unterstützung während meiner gesamten Arbeitszeit bei E20 habe ich von Herrn Prof. Dr. Wolf Widdra erhalten. Er betreute mich in allen experimentellen und wissenschaftlichen Belangen und hatte immer eine “offene Tür”, um sich meinen Fragen zu widmen. Bei der Gestaltung der Experimente ließ er mir einen großen Freiraum meine Ideen umzusetzen. Die Zusammenarbeit mit ihm habe ich als sehr motivierend empfunden und ich glaube, daß sie uns beide unseren Zielen und Vorstellungen näher gebracht hat. An die gemeinsamen Meßzeiten denke ich gerne zurück; sie haben mir immer viel Spaß gemacht. In der Endphase der Doktorarbeit hat mich Herr Prof. Dr. Widdra tatkräftig mit konstruktiven Vorschlägen bei der Fertigstellung unterstützt und mich immer wieder motiviert. Ich hoffe unsere gute Beziehung läßt uns auch künftig den Kontakt halten. Für die gesamte Betreuung möchte ich mich an dieser Stelle recht herzlich bei ihm bedanken.

Auf den Meßzeiten wurde ich während meiner Promotion außerdem von zwei Diplomanden, Reinhold Huber und David Bröcker, sowie von den Ingenieuren Karl Eberle und Max Glanz unterstützt. Da am Synchrotron rund um die Uhr gemessen wird, teilweise auch sieben Tage die Woche, ist eine Meßzeit ohne ein gutes Team überhaupt nicht zu bewältigen. Daher danke ich allen Beteiligten für deren Unterstützung. Insbesondere danke ich Herrn Karl Eberle und Herrn Max Glanz für die technische Unterstützung bei Problemen mit der Vakuumanlage und Fragen bzw. bei Problemen mit der Computerhard- und -software. Die Freundschaft zu beiden hat maßgeblich zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre auf Meßzeiten beigetragen und ich hoffe, daß wir sie auch weiterhin aufrechterhalten können.

Herrn Dr. Hartmut Schlichting danke ich für die Beratung bei Problemen der Datenauswertung, insbesondere mit dem Programm “AIDA”. Desweiteren hat er mich in der Endphase der Arbeit mit neuer Rechnerhardware versorgt, die mir die Auswertung der Daten erleichtert und eine angenehme Arbeitsumgebung zum Anfertigen der Doktorarbeit geschaffen hat. Die Möglichkeit auch mal ein privates Wort zu wechseln, wußte ich zu schätzen. In dieser Hinsicht danke ich auch meinen beiden Arbeitskollegen Andreas Schlapka und Ralf Romberg, die mich

beide in der Endphase der Arbeit moralisch unterstützt haben und mich durch Interesse und aufmunternde Worte nach so manchem langen Tag vor dem Computer neu motiviert haben. Ich hoffe, daß wir uns auf unserem weiteren Weg nicht aus den Augen verlieren werden.

Den Herren Dr. Peter Feulner und Dr. Peter Jakob danke ich für mehrere interessante Diskussionen, die mir andere Sichtweisen bei bestimmten Gebieten der Oberflächenphysik aufzeigten und dadurch mein Verständnis für gewisse Sachverhalte vergrößerten.

Herrn Karl Kölbl und Herrn Hans Eggstein aus der institutseigenen Werkstatt danke ich für die technische Beratung bei einigen Konstruktionen und deren Realisierung, oft auch unter Termin- druck. Frau Hannelore Eichele war maßgeblich an der Fertigung der Kristallproben beteiligt, deren Qualität bei den Experimenten eine große Bedeutung zukommt. Hierfür herzlichen Dank. Für die Einführung in experimentelle Techniken und die Handhabung der WUPSSY-Apparatur möchte ich mich auch bei den ehemaligen Mitgliedern des WUPSSY-Teams Herrn Dr. Peter Trischberger und Frau Dr. Shuba Gokhale bedanken, die mir einen leichten Einstieg bei der Vakuumapparatur verschafften. Desweiteren danke ich auch Herrn Dr. Herbert Koschel, der mich bei einer meiner ersten Meßzeiten unterstützt und den Kontakt bis heute aufrechterhalten hat. Außerdem möchte ich mich für die Unterstützung bei den ELETTRA-Meßzeiten bei Herrn Prof. Dr. Wilfried Wurth, sowie Dr. Christian Keller, Dr. Markus Stichler und Alexander Achleitner, sowie S. Lizzit und Dr. G. Comelli bedanken.

Theoretische Rechnungen wurden für einzelne Modellsysteme von Dr. U. Gutdeutsch und Dr. U. Birkenheuer aus einer Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. N. Rösch aus der Theoretischen Chemie der Technischen Universität München, sowie von A. Foraker aus der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. D. Doren der University of Delaware (USA) durchgeführt. Beiden Teams möchte ich hierfür danken.

Allen Mitarbeitern von E20, auch denjenigen, die hier nicht im Einzelnen namentlich aufgeführt sind, sei für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl gedankt.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern, Dr. Jürgen und Heidi Fink, die mich während meiner gesamten Ausbildung, einschließlich dieser Doktorarbeit sowohl beratend, moralisch und auch finanziell unterstützt haben und mir damit überhaupt die Möglichkeit gaben diesen Beruf zu ergreifen. Durch ihren Einsatz und ihre Geduld schufen sie ein Umfeld, in dem ich ungestört und unabhängig von alltäglichen Problemen arbeiten konnte.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Bruder Thomas Fink und seiner Freundin Tanja Friesenhan, die ständig ihr Interesse an meiner Arbeit bekundeten und mich dadurch ebenfalls motivierten.