Adsorptionsrelevante Parameter bei der Wechselwirkung zwischen organischen Ringmolekülen und GaAs(001) Oberflächen

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Thomas Bruhn
aus Düsseldorf

Von der Fakultät II -Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. M. Lehmann
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. N. Esser
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. M. Kneissl
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. W. Richter

Eingereicht am 16. Mai 2011
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22. August 2011

Berlin 2012
D 83

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

L. Riele, T. Bruhn, V. Rackwitz, R. Passmann, B.O. Fimland, N. Esser, P. Vogt, Phys. Rev. B **84**, 205317 (2011), *Reconstruction dependent growth of lead-phthalocyanine layers on GaAs*(001) *surfaces*

T. Bruhn, M. Ewald, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt, J. Nanopart. Res. **13**, 5847 (2011), *In-situ optical spectroscopy and electronic properties of pyrrole sub-monolayers on Ga-rich GaAs*(001)

T. Bruhn, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt, Phys. Rev. B **83**(8), 045307 (2011), *Adsorbate-induced modification of surface electronic structure at GaAs*(001) *surfaces*

T. Bruhn, R. Passmann, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt, phys. stat. sol. (b) **247**(8), 1941 (2010), *Adsorbate-induced modification of the surface electric field of GaAs*(001)-$c(4\times4)$ *measured via the linear electro-optic effect.*

R. Passmann, T. Bruhn, B. O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt, phys. stat. sol. (b) **246**(7), 1504 (2009), *Adsorption configurations of hydrocarbon ring molecules on GaAs*(001)-$c(4\times4)$

R. Passmann, T. Bruhn, B.O. Fimland, M. Kneissl, W. Richter, N. Esser, P. Vogt, Proceedings on the Workshop Synchrotron Radiation and Nanostructures, World Scientific Press, (2009), ISBN 13-978-981-4280-83-9 *Adsorption of cyclopentene on GaAs and InP* (001)*, a comparative study by synchrotron-based core-level spectroscopy*

R. Passmann, M. Kropp, T. Bruhn, B. O. Fimland, F. L. Bloom, A. C. Gossard, W. Richter, N. Esser, P. Vogt, Appl. Phys. A **87**, 469 (2007), *Optical anisotropy of cyclopentene terminated GaAs*(001) *surfaces*

Folgende Publikationen stehen kurz vor der Veröffentlichung:

T. Bruhn, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt, Phys. Rev. B (2012), *Pyrrole adsorption on GaAs*(001)-$c(4\times4)$*: The role of surface defects (submitted)*

T. Bruhn, B.O. Fimland, N. Esser, P. Vogt, Surf. Sci. (2012), *STM analysis of defects at the GaAs*(001)-$c(4\times4)$ *surface*

T. Bruhn, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt, J. Chem. Phys. (2012), *Electrophilic surface sites as precondition for the chemisorption of pyrrole on GaAs*(001) *surfaces*

Beiträge zu internationalen Konferenzen:

T. Bruhn, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt *Electronic properties of pyrrole submonolayers adsorbed on different GaAs*(001) *surface reconstructions studied by STM and STS,* PCSI, San Diego, Kalifonien (USA), Januar 2011 (Vortrag)

T. Bruhn, E. Speiser, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt *Bonding configuration of pyrrole molecules adsorbed on different GaAs*(001) *surface reconstructions studied by STM and STS,* International Conference on Nanomaterials (NANO), Rom, Italien September 2010 (Vortrag)

T. Bruhn, M. Ewald, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt *Monitoring the adsorption of anisotropic pyrrole layers on GaAs*(001) *by RAS in the visible and ultraviolet spectral range,* EpiOptics 11, Erice, Italien, Juli 2010 (Vortrag)

L.Riele, R. Passmann, S. Vasiliki, T. Bruhn, E. Speiser, B. O. Fimland, M. Kneissl, W. Richter, N. Esser and P. Vogt *Surface induced adsorption configuration of lead-phthalocyanine on GaAs(001),* International Conference on Optics of Surfaces and Interfaces (OSI VIII), Ischia, Italien, September 2009 (Vortrag)

T. Bruhn, R. Passmann, B.O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt *Influence of molecule adsorption on the surface electric fields at GaAs*(001) *as measured via the linear electro-optic effect,* International Conference on Optics of Surfaces and Interfaces (OSI VIII), Ischia, Italien, September 2009 (Vortrag)

L. Riele, V. Rackwitz, R. Passmann, S. Vasiliki, T. Bruhn, E. Speiser, B.O. Fimland, M. Kneissl, W. Richter, N. Esser and P. Vogt*Bonding sites of lead-phthalocyanine on GaAs(001),* International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI 12) - From Semiconductors to Nanoscience and Applications with Biology, Weimar, Germany, Juli 2009 (Poster)

T. Bruhn, R. Passmann, B. O. Fimland, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt *Adsorbate induced modifiction of the surface band bending at GaAs*(001)*,* International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI 12), Weimar, Deutschland, Juli 2009 (Vortrag)

T. Bruhn, R. Passmann, P. Favero, W.G. Schmidt, M. Kneissl, N. Esser, P. Vogt *Adsorption of small hydrocarbon ring molecules on InP and GaAs (001) surfaces,* Organometallics and Materials Chemistry - a happy marriage, International Workshop Jerusalem-Berlin, Berlin, Deutschland, Oktober 2008 (Poster)

T. Bruhn, R. Passmann, P. Favero, T.A. Nilsen, W. Braun, G. Gavrila, B.O. Fimland, W.G. Schmidt, M. Kneissl, W. Richter, N. Esser, P. Vogt *Structural and electronic properties of small organic ring molecules adsorbed on (2x4) reconstructed (001) surfaces of InP and*

GaAs, European Conference on Semiconductor Surfaces (ECOSS 25), Liverpool, England, Juli 2008 (Poster)

T. Bruhn, R. Passmann, P. Favero, T.A. Nilsen, W. Braun, G. Gavrila, B. O. Fimland, M. Kneissl, W. Richter, N. Esser, P. Vogt *Adsorption of small hydrocarbon ring molecules on (2x4) reconstructed InP(001) and GaAs(001) surfaces: Structural and electronic investigations,* Internationale Arbeitstagung Oberflächenanalytik (AOFA) 15, Soest, Deutschland (Poster, ausgezeichnet mit dem Preis für die beste Grundlagen-orientierte Arbeit)

P. Vogt, R. Passmann, T. Bruhn, C. Friedrich, G. Gavrila, B.O. Fimland, D. R. T. Zahn, W. Braun, W. Richter, N. Esser *Bonding configuration of Cyclopentene and 1,4-Cyclohexadiene on GaAs(001) surfaces,* International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI 11) 2007, Manaus, Brasilien, August 2007 (Vortrag)

R. Passmann, T. Bruhn, C. Friedrich, W. Braun, W. Richter, N. Esser, P. Vogt *Structure and optical properties of the Cyclopentene and 1,4-Cyclohexadiene-terminated GaAs(001) surfaces,* International Conference on Optics of Surfaces and Interfaces (OSI VII), Jackson Hole, Wyoming (USA), Juli 2007 (Vortrag)

R. Passmann, M. Kropp, T. Bruhn, W. Braun, W. Richter, N. Esser, P. Vogt *Bonding configuration of Cyclopentene* (C_5H_8) *on InP*(001)-(2×4), European Conference on Surface Science (ECOSS 24), Paris, Frankreich, Juni 2006 (Poster)

ADSORPTIONS-RELEVANTE PARAMETER BEI DER WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN ORGANISCHEN RINGMOLEKÜLEN UND GAAS(001) OBERFLÄCHEN

Thomas Bruhn

In dieser Arbeit wurde untersucht, welche Parameter sowohl molekül- als auch oberflächenseitig die Grenzflächenbildung zwischen kleinen organischen Ringmolekülen und III-V Halbleiteroberflächen entscheidend beeinflussen. In diesem Zusammenhang wurden an Grenzflächen zwischen verschiedenen kleinen Ringmolekülen (Pyrrol, 3-Pyrrolin und Cyclopenten) und GaAs(001) Oberflächen Messungen mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS) durchgeführt, sowie Untersuchungen mit Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS), Photoelektronen-Spektroskopie (PES) und thermischer Desorptionsspektroskopie. Mit Hilfe dieser Messungen konnten wesentliche Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten dieser Moleküle auf GaAs Oberflächen gewonnen werden und daraus grundlegende Parameter identifiziert werden, die die Wechselwirkung zwischen organischen Molekülen und III-V Halbleiteroberflächen bestimmen.

Im Zentrum dieser Arbeit stand die Fragestellung, ob sich die Reaktivität von Halbleiteroberflächen aufgrund ihrer unbesetzten bzw. besetzten hängenden Bindungen (*dangling bonds*) analog zu organischen elektrophilen bzw. nukleophiler Reaktanten beschreiben lässt. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit unterschiedlich rekonstruierte GaAs(001) Oberflächen verwendet, die sich hinsichtlich ihrer jeweiligen dangling bonds unterscheiden. Dabei zeigte sich, dass das aromatische Molekül Pyrrol nur auf solchen GaAs Oberflächen chemisorbieren kann, die in Form von unbesetzten dangling bonds über elektrophile Oberflächenplätze verfügen. Auf Oberflächen, die ausschließlich besetzte dangling bonds (nukleophile Oberflächenplätze) aufweisen, kann Pyrrol dagegen lediglich physisorbieren. Mit Hilfe von STS Messungen war es dabei möglich, die Lage der elektronischen Zustände zu identifizieren, und zu zeigen, wie die unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen (Chemisorption/Physisorption) die elektronischen Zustände der adsorbierten Moleküle modifizieren.

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Frage, welchen Einfluss die Aromatizität der adsorbierten organischen Moleküle auf den Adsorptionsprozess besitzt. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurde das Adsorptionsverhalten des aromatischen Moleküls Pyrrol mit dem Adsorptionsverhalten des strukturell nahezu identischen, jedoch nicht-aromatischen Moleküls 3-Pyrrolin verglichen. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass das nicht-aromatische 3-Pyrrolin auf nukleophilen Oberflächen chemisorbieren kann, während das aromatische Pyrrol lediglich physisorbiert. Die Aromatizität verhindert also offenbar eine kovalente Anbindung von Pyrrol an nukleophilen Oberflächen.

Neben den Untersuchungen dazu, wie die Eigenschaften der Moleküle und Oberflächen den Adsorptionsprozess beeinflussen, wurde in dieser Arbeit außerdem untersucht, wie die Adsorption organischer Moleküle die elektronischen Eigenschaften der Halbleiteroberflächen modifizieren kann. Die Ergebnisse zeigen zum einen, dass das Aufbrechen der As-As Dimerbindung an der $c(4\times4)$ Oberfläche zu einer signifikanten Änderung der elektrischen Felder an der Oberfläche führen kann und stützen darüber hinaus ein kürzlich vorgeschlagenes neuartiges Modell für die Oberflächenbandverbiegung an GaAs(001) Oberflächen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation **1**

I. Grundlagen 5

2. Organisch/anorganische Grenzflächen **7**
2.1. Organische Moleküle und inter-molekulare Reaktionen 7
2.2. Die (001) Oberflächen von III-V Halbleitern 12
2.3. Wechselwirkung zwischen Molekülen und Halbleitern 15

3. Methoden zur Analyse organisch/ anorganischer Grenzflächen **21**
3.1. Reflektions-Anisotropie Spektroskopie (RAS) 21
3.2. Rastertunnel-Mikroskopie (STM) 24
3.3. Rastertunnel-Spektroskopie (STS) 27
3.4. Photoemissions-Spektroskopie (PES) 28
3.5. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) 31
3.6. UHV-Anlage zur Grenzflächenanalyse 32

4. GaAs(001) Rekonstruktionen und einfache organische Fünfringe **33**
4.1. Die GaAs(001) Oberflächenrekonstruktionen 33
4.2. Der linear elektro-optische (LEO) Effekt in den RAS Spektren der GaAs(001) Oberflächen 44
4.3. Einfache organische Fünfringe 45
4.4. Präparation der untersuchten Grenzflächen 49

II. Adsorption aromatischer und nicht-aromatischer organischer Fünfringe auf GaAs(001) Oberflächen 53

5. Modifikation der elektronischen Eigenschaften von GaAs(001) Oberflächen **57**
5.1. Einfluss der Cyclopenten-Adsorption auf die elektronischen Zustände von GaAs(001) Oberflächen 57
5.2. Modifikation des elektrischen Oberflächenfeldes bei GaAs(001)-c(4x4) . . 60
5.3. Diskussion - Modifizierung der elektronischen Oberflächeneigenschaften durch die Adsorption von Cyclopenten 66

5.4. Zusammenfassung 69

6. Pyrroladsorption auf Ga-reichen GaAs(001)-(4x2)/(4x6) Oberflächen 73
6.1. Eigenschaften Pyrrol-terminierter Ga-reicher GaAs(001)-(4x2) Oberflächen 73
6.2. Präparation von Pyrrol sub-Monolagen auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen 83
6.3. Einzelmolekülcharakterisierung anhand von sub-Monolagen 84
6.4. Thermische Desorption von Pyrrol 89
6.5. Diskussion - Chemisorption von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen 90
6.6. Zusammenfassung 97

7. Pyrroladsorption auf der GaAs(001)-c(4x4) Oberfläche 101
7.1. Pyrrol-terminierte As-reiche GaAs(001) Oberflächen 101
7.2. Einzelmolekülcharakterisierung anhand von Pyrrol sub-Monolagen 107
7.3. Desorption der adsorbierten Pyrrolschicht 113
7.4. Diskussion - Physisorption von Pyrrol auf As-reichen GaAs(001) Oberflächen 115
7.5. Zusammenfassung 122

8. 3-Pyrrolinadsorption auf der GaAs(001)-c(4x4) Oberfläche 123
8.1. Modifizierung der strukturellen Eigenschaften der Oberfläche 123
8.2. Optische Signatur des adsorbierten Molekülfilms 124
8.3. Chemische Bindungskonfiguration der 3-Pyrrolin/GaAs-c(4x4) Grenzfläche 125
8.4. Desorptionsverhalten von 3-Pyrrolin 128
8.5. Diskussion - Wechselwirkung zwischen 3-Pyrrolin und GaAs(001)-c(4x4) . 129

9. Diskussion - Wechselwirkung zwischen organischen Ringmolekülen und GaAs(001) Oberflächen 131
9.1. Einfluss der Aromatizität auf die Adsorption kleiner organischer Ringmoleküle auf GaAs(001) Oberflächen 131
9.2. Elektrophile Oberflächenplätze als Vorraussetzung für die Chemisorption von Pyrrol auf GaAs(001) 134
9.3. Aromatizität und Oberflächenelektrophile als Adsorptions-relevante Parameter bei der Wechselwirkung zwischen kleinen organischen Ringmolekülen und Halbleiteroberflächen 139

10. Zusammenfassung und Ausblick 143

Literaturverzeichnis 151

Fit Parameter der einzelnen Ober- und Grenzflächen 161

Abmessungen einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle auf GaAs Oberflächen 165

1. Einleitung und Motivation

Die Erforschung der Wechselwirkung zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen stellt einen der wesentlichen Trends der Halbleiterforschung der vergangenen Jahre dar. Lange Zeit bildeten die organische Chemie und die Festkörperphysik weitgehend voneinander getrennte Forschungsfelder. Gegenstand der organischen Chemie waren vor allem Reaktionen zwischen Molekülen mit Anwendungen in der Biologie, Medizin und Pharmaindustrie. Parallel und weitestgehend unabhängig davon erlebte die Festkörperphysik und insbesondere die Halbleiterforschung in den vergangenen Jahrzehnten einen beispiellosen Aufstieg zur dominierenden Technologie unserer Gegenwart mit vielfältigsten Anwendungen durch alle Bereich der Elektronik, Optoelektronik und Kommunikation bis hin zu Laser-, LED- und Solarzellentechnologie.

Die Möglichkeit, die vielfältigen Eigenschaften organischer Materialien (von einzelnen Molekülen bis zu ganzen Zellen) mit den Anwendungen der klassischen Halbleitertechnologie zu kombinieren, eröffnet gegenwärtig Perspektiven für völlig neuartige Anwendungen u. a. in der Bio- und Nanotechnologie [1–4]. Die Zeitschrift *Science* bezeichnete die Implementierung von organischen Molekülen in elektronischen Bauelementen im Jahr 2001 als *Breakthrough of the Year* [5]. Optoelektronische Bauteile auf der Basis organischer Materialien werden bereits heute kommerziell hergestellt und stellen einen rasch wachsenden Markt dar. Auch im Bereich der Medizintechnik sowie der Biosensorik, Photovoltaik und Transistortechnologie bilden Grenzflächen zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen die Grundlage für vielversprechende neuartige Anwendungskonzepte [6–12].

Die meisten dieser Anwendungen beruhen dabei auf nanoskaligen Schicht- oder Mehrschichtstrukturen, bei denen Molekülfilme und Halbleiteroberflächen scharfe Grenzflächen bilden. Die elektronischen Eigenschaften, die für derartige Bauelemente wichtig sind, werden dabei wesentlich durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Grenzfläche bestimmt. Das Verständnis der grundlegenden Prozesse bei der Grenzflächenbildung zwischen diesen beiden so unterschiedlichen Materialsystemen ist jedoch nach wie vor unzureichend und stellt eine zentrale Herausforderung für die gegenwärtige Forschung auf diesem Feld dar.

Untersuchungen zu den grundlegenden Mechanismen, die die Wechselwirkung zwischen organischen Systemen und Halbleiteroberflächen bestimmen, existieren bisher fast ausschließlich für Silizium Oberflächen [13,14]. Dabei erweisen sich kleine organische Ringmoleküle wie Cyclopenten, Benzol oder Pyrrol als ideales Modellsystem, um gezielt den Einfluss spezifischer Moleküleigenschaften auf die Wechselwirkung mit Halbleiteroberflächen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang zeigte sich, dass Reaktionen zwischen Molekülen und Oberflächen oft Analogien zu Reaktionen aus der organischen Chemie aufweisen [15] und sich die Halbleiteroberfläche analog zu einem organischen Reaktanten verhält [16]. Ins-

besondere konnte gezeigt werden, dass sich die Si Atome der Si(2×1) Oberfläche je nach Besetzung ihrer hängenden Bindungen (*dangling bonds*) näherungsweise als elektrophile bzw. nukleophile Reaktionspartner auffassen lassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, grundlegende Erkenntnisse darüber zu gewinnen, welche Parameter das Reaktionsverhalten zwischen III-V Halbleiteroberflächen und kleinen organischen Ringmolekülen beeinflussen. Den besonderen Schwerpunkt bildete dabei die Frage, auf welche Weise die Reaktivität von III-V Halbleiteroberflächen gegenüber organischen Molekülen durch die Existenz elektrophiler bzw. nukleophiler Oberflächenplätze bestimmt wird.

Die verschiedenen Rekonstruktionen von GaAs(001) Oberflächen weisen aufgrund ihrer unterschiedlichen Stöchiometrie unterschiedliche atomare Oberflächenstrukturen auf. Insbesondere unterscheiden sie sich deshalb hinsichtlich der Besetzung ihrer *dangling bonds*. Während die As-reiche $c(4 \times 4)$ Oberfläche ausschließlich besetzte *dangling bonds* besitzt, die als nukleophile Oberflächenplätze aufgefasst werden können, weisen die Ga-reichen (4×2) und (4×6) Oberflächen sowohl elektrophile als auch nukleophile Oberflächenplätze auf. Die verschiedenen GaAs(001) Oberflächen stellen damit ein ideales Modellsystem dar, um den Einfluss elektrophiler und nukleophiler Oberflächenplätze auf das Adsorptionsverhalten organischer Moleküle zu untersuchen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt darin, zu klären, wie die Aromatizität der adsorbierender Moleküle den Adsorptionsmechanismus beeinflusst. Zu diesem Zweck wurde das Adsorptionsverhalten des aromatischen Moleküls Pyrrol mit dem Adsorptionsverhalten seines nicht-aromatischen Gegenstücks 3-Pyrrolin verglichen. Darüber hinaus wurde am Beispiel von Cyclopenten-terminierten GaAs Oberflächen untersucht, wie die Adsorption von organischen Molekülen eine Modifizierung der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche bewirken kann und wie sich die Reflektions Anisotropie Spektroskopie (RAS) zur Charakterisierung von Grenzflächen zwischen organischen Molekülen und GaAs Oberflächen einsetzen lässt.

Zu diesem Zweck wurden an den im Ultrahochvakuum (UHV) präparierten Proben Messungen mit Rastertunnel-Mikroskopie (STM) und Reflektions Anisotropie Spektroskopie (RAS) sowie mit Röntgen- und Synchrotron-basierter Photoemissions-Spektroskopie (XPS und SXPS) durchgeführt.

In Kapitel 2 wird zunächst ein grundlegender Überblick über die Grenzflächenbildung zwischen Molekülen und Halbleitern gegeben. Die wichtigsten Parameter, die bei der Untersuchung und Beschreibung von Halbleiteroberflächen und Molekülen wichtig sind, werden vorgestellt, insbesondere einige wesentliche Begriffe und Reaktionsmechanismen aus der organischen Chemie. Eine Zusammenfassung des bisherigen Forschungsstandes zur Grenzflächenbildung zwischen organischen Molekülen und Halbleitern, insbesondere Silizium rundet dieses Kapitel ab.

Im dritten Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden beschrieben und die Fragestellungen beleuchtetet, die bei den jeweiligen Methoden in dieser Arbeit im Vordergrund stehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Eigenschaften der betrachteten Materialien werden im vierten Kapitel dargestellt. Insbesondere werden die Eigenschaften der verschiedenen

GaAs-Oberflächenrekonstruktionen vorgestellt sowie die verwendeten organischen Moleküle und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. Eine genaue Beschreibung der Präparation der im Folgenden untersuchten Grenzflächen leitet zum Hauptteil der Arbeit über.

Im fünften Kapitel wird anhand der Cyclopenten/GaAs Grenzfläche exemplarisch diskutiert, wie die Adsorption von organischen Molekülen zu einer Modifizierung der elektronischen Eigenschaften von GaAs(001) Oberflächen führen kann und wie sich das Adsorptionsverhalten organischer Moleküle mithilfe der RAS charakterisieren lässt.
Die Kapitel 6 und 7 behandeln das Adsorptionsverhalten und die Grenzflächenbildung zwischen dem aromatischen Molekül Pyrrol und GaAs(001) Oberflächen mit unterschiedlicher Stöchiometrie.
Im achten Kapitel werden einige grundlegende Messungen zum Adsorptionsverhalten des nicht-aromatischen Moleküls 3-Pyrrolin auf der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche vorgestellt und mit der Adsorption von Pyrrol verglichen.
Im neunten Kapitel werden die Ergebnisse aus den Kapiteln 6 bis 8 gemeinsam diskutiert, bevor im zehnten Kapitel die zentralen Erkenntnisse der Arbeit zusammengefasst werden.

Teil I.

Grundlagen

2. Organisch/anorganische Grenzflächen

Grenzflächen zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen bilden die Grundlage für eine Vielzahl neuartiger Anwendungen, bei denen die Eigenschaften klassischer Halbleiterbauelemente mit der spezifischen Funktionalität organischer Moleküle kombiniert werden [17, 18]. Während es nur eine überschaubare Menge an Halbleiterkristallen gibt, kennt, sind bisher bereits etwa 19 Millionen organische Verbindungen bekannt, die jeweils über eigene charakteristische Eigenschaften wie beispielsweise eine spezifische Reaktivität verfügen [19].

Um diese molekülspezifische Funktionalität für organisch/anorganische Bauelemente nutzen zu können, ist es unerlässlich zu verstehen, welche Parameter die Wechselwirkungsprozesse zwischen Festkörperoberflächen auf der einen und organischen Molekülen auf der anderen Seite bestimmen. Obwohl bereits verschiedene Anwendungskonzepte auf der Basis solcher Hybridsysteme realisiert wurden, ist das grundlegende Verständnis der Grenzflächenbildung zwischen diesen beiden so unterschiedlichen Materialsystemen bisher jedoch noch unzureichend [13, 16].

Im Folgenden soll deshalb zunächst kurz auf die grundlegenden Aspekte und Fragestellungen bei der Betrachtung organisch/anorganischer Grenzflächen eingegangen werden. Für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Festkörperoberflächen haben sich in den letzten Jahren viele Konzete und Terminologien etabliert, die ursprünglich aus der organischen Chemie stammen und auf die Beschreibung von Festkörperoberflächen übertragen wurden. Diese Konzepte und entsprechenden Terminologien werden deshalb in diesem Kapitel eingehender behandelt.
Im ersten Abschnitt werden die wesentlichen, für diese Arbeit relevanten, Eigenschaften von organischen Molekülen allgemein vorgestellt. Vor allem werden einige wichtige Begriffe aus der organischen Chemie sowie einige inter-molekulare Reaktionsmechanismen erklärt. Im zweiten Abschnitt werden die grundlegenden Eigenschaften von (001) Halbleiterberflächen erklärt, bevor der letzte Abschnitt des Kapitels eine Übersicht liefert über den aktuellen Stand der Forschung zur Grenzflächenbildung zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen.

2.1. Organische Moleküle und inter-molekulare Reaktionen

Die organische Chemie ist nach üblicher Definition die Chemie des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen. Als organische Moleküle bezeichnet man jene Moleküle, aus denen diese Verbindungen aufgebaut sind [19]. Diese Definition umfasst damit eine Bandbreite von kleinsten Verbindungen wie Ethylen mit nur wenigen Angström Durchmesser bis hin zu komple-

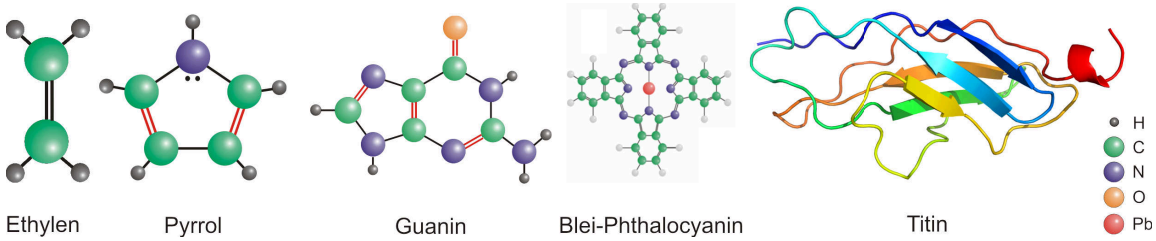

Abbildung 2.1: Strukturmodelle verschiedener organischer Moleküle unterschiedlichster Größe. Während die Darstellung kleiner und mittelgroßer Moleküle über atomare Strukturmodelle erfolgte, werden große Moleküle (z. B. Proteine wie Titin) durch die Anordnung ihrer (Poly)Peptidketten dargestellt, die jeweils aus Sequenzen von Aminosäuren bestehen.

xen Proteinen aus vielen hunderttausend Atomen wie Titin mit einer Molekularmasse von etwa 3 Millionen *amu* (*atomic mass units*), einer Länge im μm Bereich und einer empirischen Summenformel von $C_{169.723}H_{270.464}N_{45.688}O_{52.243}S_{912}$ (siehe Abb. 2.1) [20–22].

Die Reaktionen zwischen verschiedenen Molekülen stellen einen komplexen Prozess dar, der durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst werden kann. Die wichtigsten Aspekte, die für die in dieser Arbeit betrachteten kleinen Ringmolekülen von Belang sind, werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Molekülorbitale und deren optische Übergänge

Bei der Verbindung mehrerer Atome zu einem Molekül erfahren die elektronischen Orbitale der beteiligten Atome erhebliche Veränderungen. Durch den Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Atome entstehen neue Orbitale, die nicht mehr am Ort eines Atoms lokalisiert sind, sondern zwischen zwei Atomen lokalisiert sind oder auch sich über mehrere Atome erstrecken können.

Solche delokalisierten Orbitale entstehen beispielsweise bei der sogenannten Konjugation, das heißt dem alternierenden Aufeinanderfolgen von C-C Einfach- und C=C-Doppelbindungen. Bei dieser Anordnung sind die C Atome sp^2-hybridisiert und die senkrechten p_z-Orbitale benachbarter C Atome stehen parallel zueinender. Durch den Überlapp dieser p_z-Orbitale entstehen neue sogenannte π-Orbitale, die über die verschiedenen C-Atome delokalisiert sind. Die Energieniveaus dieser neuen delokalisierten Molekülorbitale liegen üblicherweise umso dichter beieinander, je mehr Atome an dem Molekül beteiligt sind [23]. Zwischen diesen Orbitalen sind grundsätzlich optische Übergänge möglich, für die, wie beim Festkörper auch, Dipolauswahlregeln gelten. Die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO für highest occipied molecular orbital) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO für lowest unoccupied molecular orbital) bildet dabei das optische Gap eines Moleküls, also den niedrigsten möglichen optischen Übergang. Dieses HOMO-LUMO Gap muss dabei nicht unbedingt mit dem elektronischen Gap des Moleküls übereinstimmen.
Die optischen Übergänge eines Moleküls werden standardmäßig mit Absorptionsspektroskopie bestimmt und liegen üblicherweise im infraroten bis ultravioletten Spektralbereich [24].

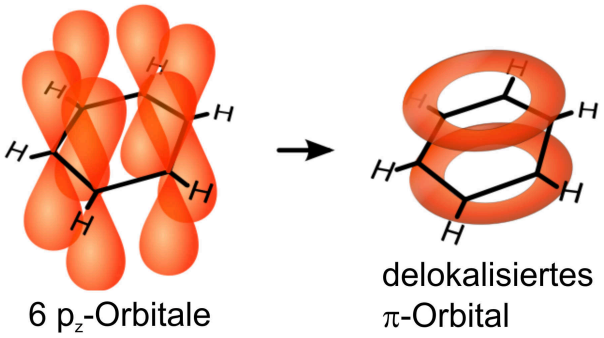

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Delokalisation bei Molekülorbitalen durch Überlapp mehrerer p_z Orbitale, hier am Beispiel von Benzol.

Aromatizität

Eine wichtige Eigenschaft bei der Beschreibung organischer Moleküle stellte die Aromatizität dar. Als aromatisch werden solche Moleküle bezeichnet, die mindestens ein vollständig zyklisch delokalisiertes π-Elektronensystem besitzen [24, 25]. Der Zahl der delokalisierten π-Elektronen muss dabei gemäß der sogenannten Hückel-Regel $(4n+2)$ mit $(n = 1,2,3,...)$ entsprechen. Dies kann durch eine zyklische Anordnung von konjugierten σ-π-Bindungen geschehen, wie z. B. bei Benzol oder Mehrfachkohlenstoffringen wie PTCDA (3,4,9,10-perylenetetracarboxiclicdianhydride). Aromatizität entsteht aber beispielsweise auch bei heterozyklischen Molekülen, wenn ein Heteroatom ein freies Elektronenpaar zum π-Elektronensystem eines Ringes beisteuert. Wichtige Beispiele für kleine aromatische Heteromoleküle sind Thiophen (mit S als Heteroatom), Furan (O) und Pyrrol (N) (siehe Abb.2.3 [19, 24]. Die Delokalisation der π-Elektronen stellt für das Molekül einen Energie-

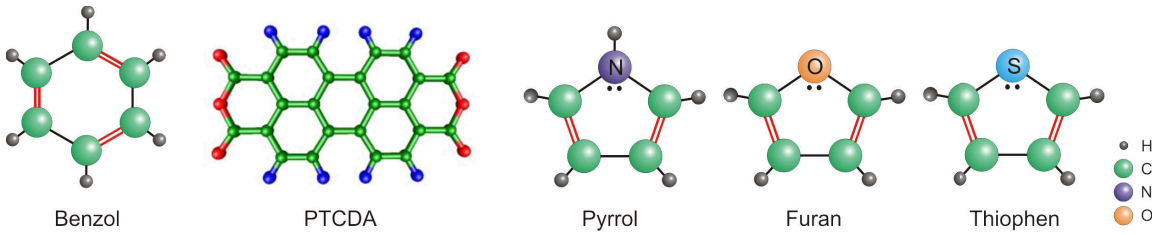

Abbildung 2.3: Beispiele für verschiedene aromatische Moleküle. Aromatizität kann entweder ausschließlich Konjugation von Kohlenstoffbindungen entstehen wie bei Benzol, oder aber auch durch freie Elektronen von einem oder mehreren Heteroatomen.

gewinn dar und die Aromatizität gibt die Größe dieses Energiegewinns in eV an. Je stärker ein Molekül aromatisch ist, desto größer ist also sein Bestreben, die Delokalisation der π-Elektronen aufrecht zu erhalten. Für die Reaktivität von Molekülen nimmt die Aromatizität daher eine zentrale Rolle ein. Insbesondere sind aromatische Moleküle stabiler und deshalb weniger reaktiv als vergleichbare nicht-aromatische Moleküle, da sie sich bereits in einem energetisch günstigeren Zustand befinden als nicht-Aromaten [19, 25, 26]. Generell sind aromatische Moleküle eher elektronenreich und treten deshalb in Reaktionen eher als Elektronendonatoren auf.

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Pyrrol gehört zu dieser Klasse von aromatischen Molekülen, während 3-Pyrrolin und Cyclopenten nicht aromatisch sind. Einige wichtige Reaktionen aromatischer und nicht-aromatischer Moleküle werden daher später in diesem Kapitel eingehender betrachtet.

Elektrophilie

Eine grundlegende chemische Eigenschaft von Molekülen ist die Elektrophilie (electrophilicity) ω, deren Gegenteil Nukleophilie genannt wird. Die Elektrophilie beschreibt allgemein die Neigung eines Systems, Elektronen aufzunehmen, und stellt einen wesentlichsten Antrieb chemischer Reaktionen dar [27, 28]. Nachdem der Begriff der Elektrophilie schon seit einigen Jahrzehnten bekannt war, hat sich für quantitative Betrachtungen die erst 1999 von Parr *et al.* [27] vorgeschlagenen Definition

$$\omega \equiv \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \tag{2.1}$$

etabliert, wobei η die chemische Härte (*chemical hardness*), χ die Elektronegtivität und μ das chemische Potential bezeichnet, für die wiederum nach Chattaraj *et al.* [28] gilt:

$$\chi = -\mu = -\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \tag{2.2}$$

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO} \tag{2.3}$$

Allgemein bevorzugen elektrophile und damit ladungsarme Systeme ein nukleophiles und damit elektronenreiches System als Reaktionspartner.

Insbesondere bei größeren Molekülen kann aufgrund der inhomogenen Ladungsverteilung auch innerhalb eines Moleküls zwischen elektrophilen und nukleophilen Bereichen unterschieden werden. Auf diese Weise können lokal unterschiedliche Reaktionszentren entstehen, deren lokale Elektrophilie separat berechnet werden kann [28].

Verschiedene Untersuchungen zur Adsorption von kleinen organischen Moleküle auf Si Oberflächen verfolgten das Ziel, die Strukturelemente von Halbleiteroberflächen näherungsweise als organische Reaktanten zu betrachten [15,16]. Die Reaktionen zwischen Molekülen und der Si Oberfläche zeigten dabei Analogien zu Reaktionen aus der organischen Chemie. Insbesondere zeigte sich dabei, dass die Si Atome der Oberflächendimere als elektrophile und nukleophile Reaktionspartner aufgefasst werden können, je nach Besetzungszustand der jeweiligen *dangling bonds* (siehe auch Abschnitt 2.2). Im Verlauf dieser Arbeit soll daher u. a. untersucht werden, inwieweit sich dieses Konzept einer lokalen Elektrophilie auch auf die Beschreibung von GaAs Oberflächen und ihrer Wechselwirkung mit kleinen organischen Molekülen übertragen lässt.

Intermolekulare Reaktionsmechanismen

Um die Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen zu verstehen, wurden in vielen Untersuchungen Analogien zu verschiedenen inter-molekularen Reaktionen beobachtet. Einige der wichtigsten Reaktionen kleiner organischer Ringmoleküle sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden, um später Analogien zu dem Adsorptionsverhalten von Molekülen auf GaAs Oberflächen herstellen zu können.

Dative Bindung mit möglicher H-Dissoziation

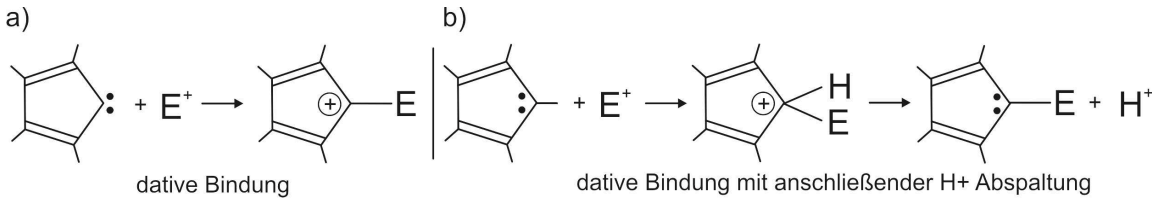

Abbildung 2.4: a) Schematische Darstellung der dativen Bindung, bei der ein Reaktionspartner alle Elektronen für eine Bindung spendet. b) Schematische Darstellung der H-Dissoziation. Nach einer zunächst dativen Bindung an einen elektrophilen Reaktanten beispielsweise über die Elektronen eines freien Elektronenpaares kann es zur Abspaltung von H^+ kommen.

Zwischen Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren findet häufig die dative Bindung statt, die auch koordinative Bindung genannt wird. Als dative Bindungen werden solche Bindungen bezeichnet, bei denen alle Bindungselektronen von einem der beiden Reaktanten stammen. Dazu könnte beispielsweise ein nukleophiler Reaktant mit freiem Elektronenpaar auf einen elektrophilen Reaktionspartner treffen und eine Bindung eingehen, bei der ausschließlich die zuvor freien Elektronen des nukleophilen Reaktanten als Bindungselektronen dienen [19].
Falls an dem Atom, dessen freie Elektronen für die dative Bindung gespendet wurden, auch Waserstoff gebunden ist, kann es nach einer dativen Bindung zur Abspaltung von H^+ kommen. Auf diese Weise kann das betreffende Atom die zuvor für die dative Bindung gespendete Ladung zurück gewinnen und einen stabileren Zustand einnehmen (siehe Abb. 2.4.

Elektrophile aromatische Substitution (EAS)

Eine häufige Reaktion aromatischer Moleküle stellt die sogenannte elektrophile aromatische Substitution (EAS) dar. Bei der EAS reagiert, wie in Abb. 2.5 dargestellt, ein elektronenreiches, aromatisches Molekül mit einem elektrophilen Reaktionspartner. Dabei bildet das aromatische Molekül zunächst eine einfache kovalente Bindung zu dem Elektrophil. Da nach dieser dativen Bindung nicht mehr genügend Elektronen für einen aromatischen Ring zur Verfügung stehen, wird anschließend ein Wasserstoffatom (H^+) vom Molekül abgespalten [29]. Durch diese Abspaltung von Wasserstoff ist der Ring, der vor der Reaktion aromatisch war, auch nach der Reaktion wieder aromatisch.

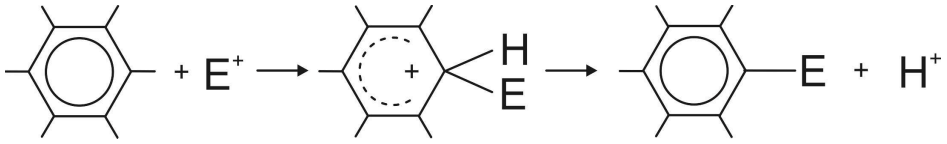

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der elektrophilen aromatische Substitution von Olah *et al.* [29]. Nach einer Bindung über die π-Elektronen eines aromatischen Ringes an einen elektrophilen Reaktanten ist der Ring vorrübergehend nicht mehr aromatisch (angedeutet durch den gestrichelten Teilkreis) und es kommt zur Abspaltung von H^+. Der zuvor aromatische Ring ist nach dieser Reaktion wiederum aromatisch.

(Cyclo-)Additionsreaktionen

Als Additionsreaktionen werden solche Reaktionen bezeichnet, bei denen beide beteiligten Reaktanten Elektronen für die gemeinsame Bindung bereitstellen. Bei Additionsreaktionen treten also beide Reaktanten als Elektronendonatoren für eine kovalente Bindung auf, wie in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Die Ausbildung einer linearen Bindung wird Addition genannt, während die Ausbildung von Bindungen, die einen geschlossenen Ring bilden, den Vorsatz *Cyclo-* bekommen. Der Typ der Additionsreaktion wird dabei danach benannt, wie viele Elektronen die beiden Moleküle zu der Bindung beitragen, also beispielsweise $[2+2]$ oder $[4+2]$ Cycloaddition.

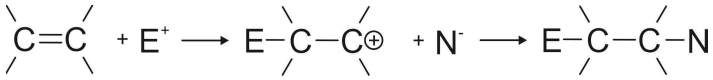

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Additionsreaktion. Für eine additive Bindung spenden beide Reaktionspartner Elektronen für eine verbindende kovalente Bindung. Dargestellt ist das Beispiel der Addition eines Elektrophil (E^+) bzw. eines Nukleophil (N^-) an Ethylen.

2.2. Die (001) Oberflächen von III-V Halbleitern

Bei der Betrachtung von Halbleiteroberflächen sind einige wichtige Aspekte zu beachten, in denen sich die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Oberfläche von den Eigenschaften des Kristallvolumens unterscheiden. Diese entstehen dadurch, dass den Atomen der Oberfläche Bindungspartner fehlen und deshalb an der Oberfläche ungesättigte Bindungsorbitale (sog. dangling bonds) entstehen, die energetisch ungünstig sind.

Bei den (001) Oberflächen von III-V Halbleitern wie z. B. GaAs gehen die Atome der Oberfläche neue Bindungen miteinander ein, z. B. in Form von Dimeren, um die Anzahl dieser energetisch ungünstigen dangling bonds und damit auch die Oberflächenenergie zu minimieren. Als Folge bilden sich an der Oberfläche neue Geometrien, die als Rekonstruktionen bezeichnet werden (siehe Abb. 2.7).

Die Eigenschaften solcher Oberflächenrekonstruktionen können sich in vielerlei Hinsicht von den Eigenschaften des Volumens unterscheiden. Insbesondere können sie neue Symme-

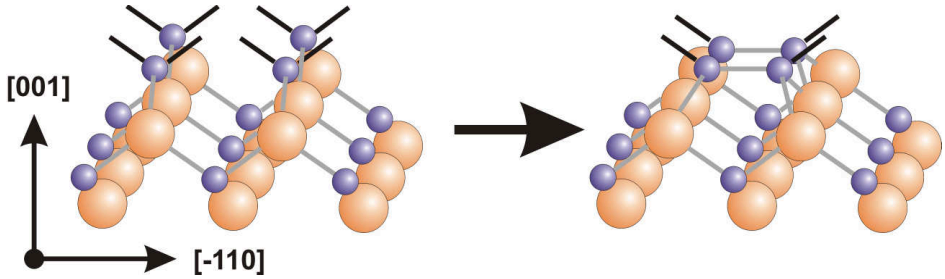

Abbildung 2.7: Schematische Illustration der Bildung von Rekonstruktionen an (001) Festkörperoberflächen: Beim idealen Schnitt durch einen Kristall entstehen viele freie Bindungen (*dangling bonds*), die für die Oberfläche energetisch ungünstig sind. Durch die Ausbildung neuer Bindungen reduziert sich die Gesamtenergie der Oberfläche und es entstehen neue Geometrien, sogenannte Rekonstruktionen.

trien aufweisen und eine andere Stöchiometrie besitzen als das Volumen. Die Art der Bindungen an der Oberfläche, beispielweise die Art der gebildeten Dimere, hängt dabei wesentlich von der Stöchiometrie von der Oberfläche ab. Die genauen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten GaAs(001) Oberflächen sind in Abschnitt 4.1 detailliert beschrieben.

Elektronische Oberflächenfelder

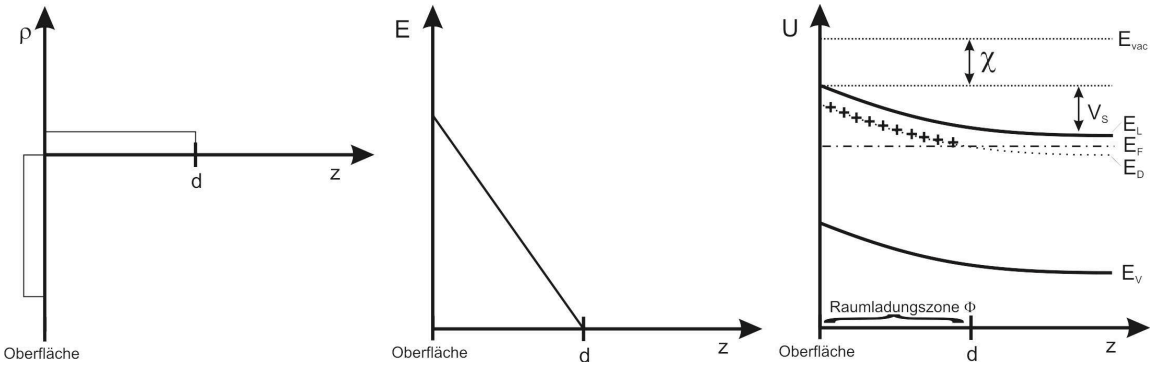

Abbildung 2.8: Graphische Darstellung der durch Oberflächenzustände und „gepinntes“ Ferminiveau hervorgerufenen Bandverbiegung an Halbleiteroberflächen. Die Graphik zeigt die Ladungsdichte $\rho(z)$ (links), das linear abfallende elektrische Feld $E(z)$ (Mitte) und die daraus resultierende Bandverbiegung $U(z)$.

Durch die Bildung einer Oberflächenrekonstruktion entstehen an der Oberfläche in Folge von Ladungsverschiebungen neue elektronische Zustände. Je nach Besetzung dieser Zustände entsteht als Folge daraus an der Oberfläche Ladung, die zur Ausbildung eines elektrisches Feldes zwischen Oberfläche und dem Volumen führt, das einige hundert nm tief in den Kristall hinein reichen kann. Als Reaktion auf dieses elektrische Oberflächenfeld fließen Ladungsträger aus dem Volumen zur Oberfläche, um Ladungsneutralität herzustellen, und

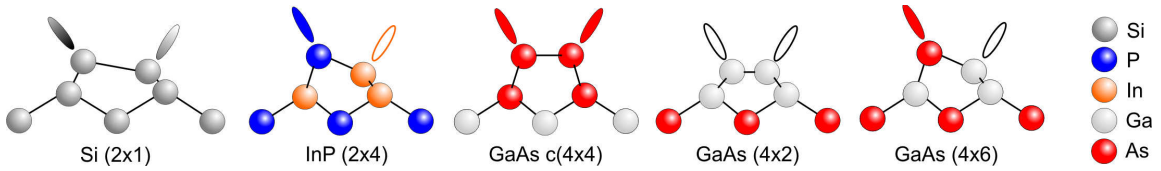

Abbildung 2.9: Beispiele für unterschiedliche Dimerstrukturen an Halbleiteroberflächen. Die Reaktivität dieser Dimere bestimmt sich durch die jeweilige Besetzung der dangling bonds: Bei der Si (2×1) Oberfläche besitzen beide Si Atome des Oberflächendimers ein halbgefülltes dangling bond. Bei Raumtemperatur ist die Ladungsverteilung jedoch nicht statisch verteilt und es ist stets ein Si Atom elektronenreicher als das andere [31]. Bei III-V Halbleiter sind sowohl asymmetrische Heterodimere möglich (z. B. InP (2×1) oder GaAs (4×6)) als auch symmetrische Homodimere, die entweder aus zwei Gruppe V Atomen (z. B. GaAs $c(4 \times 4)$) oder zwei Gruppe III Atomen bestehen können (z. B. GaAs (4×2).

bilden so die sogenannte Raumladungszone Φ. Aufgrund dieser Ladungsträgerakkumulation erleben die elektronischen Zustände innerhalb der Raumladungszone eine energetische Verschiebung, was sich in einer Gesamtverbiegung der Bänder in Oberflächennähe um den Betrag V_S ausdrückt (siehe Abb. 2.8) [30].

Elektrophile und nukleophile Oberflächenplätze an Oberflächendimeren

Wie bereits erwähnt, kann die Entstehung von Rekonstruktionen an der Oberfläche zur Ausbildung unterschiedlicher Dimerstrukturen führen. Die Reaktivität dieser Dimere bestimmt sich vor allem durch die Elektronenbesetzung der an den Dimeratomen lokalisierten dangling bonds. So ist ein leeres dangling bond elektronenarm und damit prinzipiell elektrophil. Ein vollständig besetztes dangling bond ist dagegen elektronreich und somit nukleophil. Bei der vielfach untersuchten Si (2×1) Oberfläche sind zwar theoretisch beide dangling bonds halb besetzt, aufgrund der nicht-statischen Ladunsgverteilung bei Raumtemperatur lässt sich jedoch auch hier ein ladungsärmeres, elektrophiles und ein ladungsreicheres nukleophiles Si Atom identifizieren.

Die Besetzungzustände der dangling bonds an den Atomen der Oberflächendimeren bestimmt also ihre Elektrophilie und damit auch ihre Reaktivität gegenüber organischen Molekülen. Abb. 2.9 zeigt einige Beispiele für unterschiedliche Dimerstrukturen an Halbleiteroberflächen nach Chadi *et al.*, Schmidt *et al.* und Vogt *et al.* [31–34].

Für die Adsorption von Molekülen auf Halbleiteroberflächen könnte die spezifische, an einzelnen Atomen lokalisierte Reaktivität von Oberflächenrekonstruktionen ein entscheidender Faktor sein, und wird daher im Rahmen dieser Arbeit von zentralem Interesse sein. Insbesondere wird im Rahmen dieser Arbeit die Frage relevant sein, inwieweit das Vorhandensein elektrophiler bzw. nukleophiler Oberflächenplätze das Adsorptionsverhalten organischer Moleküle auf Halbleiterberflächen beeinflusst.

Für die GaAs(001) Oberfläche sind für verschiedene Oberflächenstöchiometrien mehrere stabile Rekonstruktionen bekannt. Diese verschiedenen Rekonstruktionen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer jeweiligen Dimerstruktur und daher auch hinsichtlich der an der Ober-

fläche auftretenden dangling bonds. Während die $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion ausschließlich besetzte dangling bonds, also nukleophile Oberflächenplätze besitzt, weisen die Ga-reichen (4×2) und (4×6) Rekosntruktionen sowohl unbesetzte (elektrophile) als auch besetzte (nukleophile) dangling bonds auf. Die verschiedenen GaAs(001) Rekosntruktionen bilden daher ein ideales Modellsystem, um den Einfluss der Elektrophilie bzw. Nukleophilie der Oberfläche auf den Moleküladsorptionsprozess zu untersuchen. Die einzelnen, in dieser Arbeit verwendenten GaAs(001) Rekonstruktionen sind in Abschnitt 4.1 detailliert beschrieben.

2.3. Wechselwirkung zwischen Molekülen und Halbleitern

Die meisten grundlegenden Untersuchungen zur Grenzflächenbildung zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen haben sich während der vergangenen Jahre auf Siliziumoberflächen konzentriert. Dabei konnten bereits einige grundlegende Parameter identifiziert werden, die das Adsorptionsverhalten organischer Moleküle bestimmen.

Um die grundlegenden Mechanismen zu untersuchen, die die Grenzflächenbildung zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen bestimmen, wurden in der jüngeren Vergangenheit vor allem kleine und deshalb einfache organische Moleküle untersucht, die über wenige ausgewählte funktionelle Gruppen verfügten. Als besonders geeignet haben sich hierbei kleine Ringmoleküle herausgestellt, da diese den Grundbaustein für zahlreiche komplexere Moleküle wie Polymere aber auch DNA Basen oder Porphyrine und andere Moleküle darstellen.

Aus diesem Grund beschäftigen sich die Untersuchungen dieser Arbeit ebenfalls mit den kleinen organischen Ringmolekülen Cyclopenten, Pyrrol und 3-Pyrrolin (siehe Abb. 2.10). Diese drei Moleküle unterscheiden sich in zwei wesentlichen Aspekten. Während Cyclopenten nicht-aromatisch ist und der Ring ausschließlich aus Kohlenstoffatomen gebildet wird, enthält Pyrrol innerhalb des Ringes zusätzlich zu zwei C=C Doppelbindungen ein N Atom und wird durch ein freies Elektronenpaar am N Atom aromatisch. Das Molekül 3-Pyrrolin schließlich enthält ebenfalls ein N Atom als Heteroatom, besitzt jedoch nur eine C=C Doppelbindung und dafür zwei Wasserstoffatome mehr als Pyrrol. Auf diese Weise besitzt 3-Pyrrolin zwar die gleiche funktionelle Heterogruppe (NH) wie Pyrrol, ist jedoch im Gegensatz zu Pyrrol nicht aromatisch.

Die folgenden Abschnitte geben eine Übersicht über die Erkenntnisse, die bisher zur Grenzflächenbildung zwischen diesen kleinen organischen Ringmolekülen und Festkörperoberflächen gewonnen werden konnten.

Adsorption kleiner organischer Moleküle auf Silizium

Eine der für die Moleküladsorption am häufigsten untersuchten Oberflächen ist die Silizium $(001)(2 \times 1)$ Oberfläche. Diese Oberfläche zeichnet sich durch einen asymmetrischen Si-Si Dimer aus, bei dem die Ladung bei Raumtemperatur zwischen beiden Dimeratomen hin und her „flippt“. Durch dieses *dimer flipping* ist die Ladung niemals statisch verteilt, sondern es ist stets eines der beiden Si Atome ladungsarm und damit elektrophil, während das andere

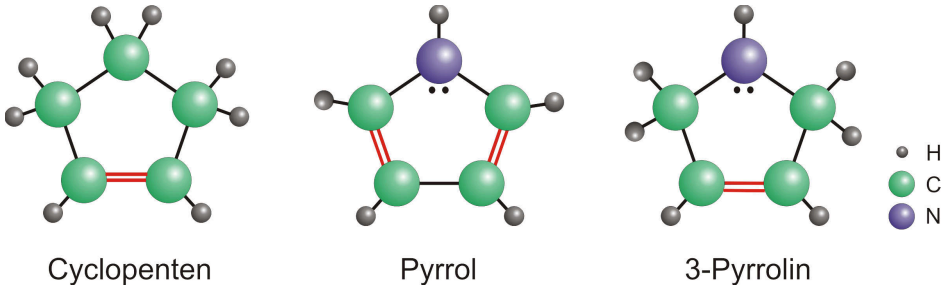

Abbildung 2.10: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten kleinen organischen Ringmoleküle: Cyclopenten (links) besteht aus einem Ring von fünf Kohlenstoffatomen mit einer C=C Doppelbindung und ist nicht aromatisch. Pyrrol (Mitte) bestzt zwei C=C Doppelbindungen und zusätzlich innerhalb des Rings ein N Atom, durch dessen freie Elektronenpaar Pyrrol aromatisch wird. 3-Pyrrolin (rechts) besitzt eine C=C Doppelbindung weniger als Pyrrol und ist deshalb nicht aromatisch.

nukleophil ist (siehe auch Abb. 2.9) [16]. Diese Besonderheit der Silizium $(001)(2\times1)$ Oberfläche bewirkt eine hohe Reaktivität für die Wechselwirkung mit Molekülen.

Es konnte gezeigt werden, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die C=C-Doppelbindungen enthalten, kovalent auf der Silizium $(001)(2\times1)$ Oberfläche binden. Die dabei stattfindende Reaktion zeigt Analogien zu oben beschriebenen $[2+2]$- Cycloadditionsreaktionen und führt zur Ausbildung zweier stabiler kovalenter Bindungen. Der asymmetrische Dimer der Oberfläche wird in dieser Beschreibung als zweites Reaktionsmolekül verstanden [15, 35]. Für aromatische Moleküle sind verschiedene Adsorptionsmechanismen denkbar, beispielsweise Reaktionen, die Analogien zeigen zur elektrophilen aromatischen Substitution (EAS) oder auch zur Dativbindung [36].

Die in dieser Arbeit untersuchten GaAs(001)-Oberflächen verfügen nicht über solche assymetrischen Dimere mit nicht-statischer Ladungsverteilung wie Si(001)-(2×1). Bei der Adsorption organischer Moleküle auf GaAs Oberflächen sind also erhebliche Unterschiede zu den Adsorptionsmechanismen auf Si zu erwarten.
So konnten Chen et al. beispielsweise zeigen, dass Ethylen (C2H4) auf As-reichen GaAs Oberflächen physisorbiert, also ein vollkommen anderes Adsorptionsverhalten zeigt als auf Si [37]. Allerdings lassen sich anhand der Ergebnisse zur Adsorption auf Silizium häufig grundlegende Eigenschaften über die Reaktivität des jeweiligen Moleküls identifizieren, die auch auch für die Betrachtung der Adsorption auf GaAs Oberflächen relevant sein können.

Adsorptionseigenschaften von Pyrrol und anderen kleinen Aromaten

Zahlreiche Arbeiten haben sich in den letzten Jahren mit dem Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf Gruppe IV Halbleiteroberflächen, insbesondere der Silizium (001)-(2×1) Oberfläche beschäftigt. Sowohl theoretische [38, 39] als auch experimentelle [36, 40–43] Untersuchungen konnten eine kovalente Anbindung von Pyrrol über das N Atom an das elektronenärmere Si Dimeratom nachweisen. Dabei entsteht zunächst eine Dativbindung über das freie Elektronenpaar des N Atoms an das elektrophile Si Atom. Da nach der dativen Bindung das N Atom positiv geladen ist, kommt es anschließend zur Abspaltung von H^+, der dann am

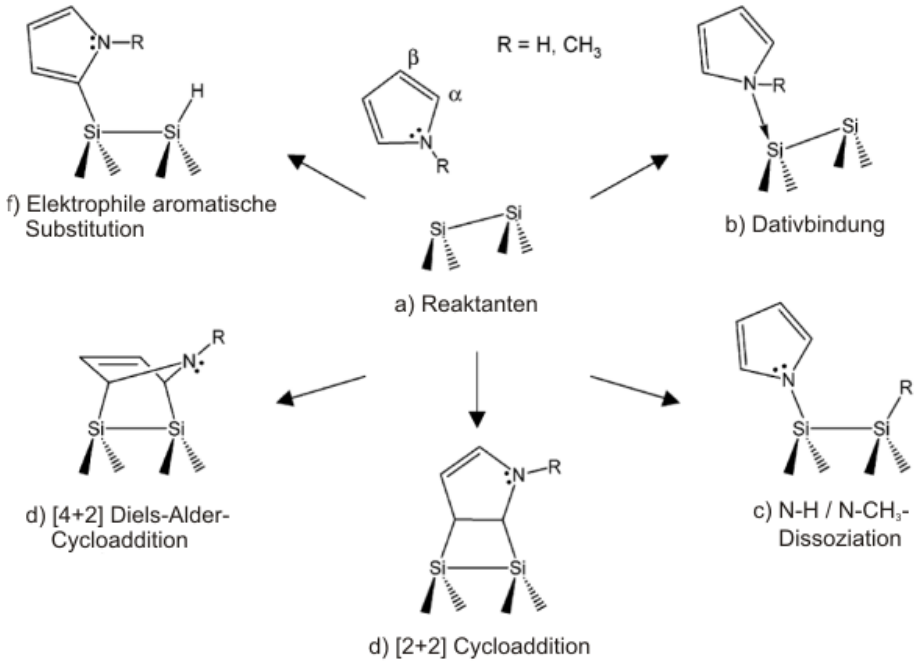

Abbildung 2.11: Mögliche Adsorptionskonfigurationen aromatischer Moleküle auf $\mathrm{Si}(001)(2 \times 1)$ nach Wang *et al.* [36].

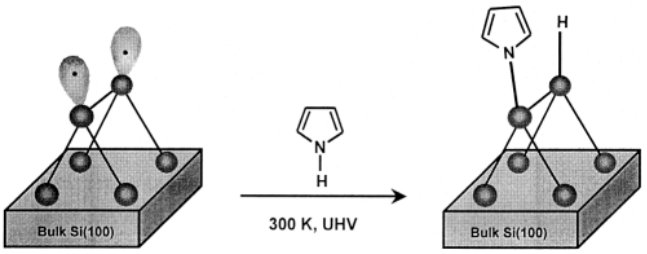

Abbildung 2.12: Adsorptionskonfiguration von Pyrrol auf der $\mathrm{Si}(001)(2 \times 1)$ Oberfläche nach Cao *et al.* [40], Seino *et al.* [38] und Qiao *et al.* [42, 43]. Sowohl theoretischen als auch experimentellen Untersuchungen zufolge läuft die Adsorption bevorzugt über eine N-Si Bindung unter Abspaltung von Wasserstoff ab.

benachbarten elektronenreichen Si Atom adsorbiert [16, 36, 40]. Die resultierende Adsorptionskonfiguration von Pyrrol auf $\mathrm{Si}(001)$-(2×1) ist in Abb. 2.12 dargestellt.
Auch die Untersuchungen zur Adsorption von Pyrrol auf der Silizium (111)-(7×7) Oberfläche belegen eine dissoziative N-Si Bindung unter Abspaltung von Wasserstoff [44–46].
Das gleiche Adsorptionsverhalten konnte auch für die Adsorption von Pyrrol auf Ge Oberflächen beobachtet werden [39, 47]
Auch auf der hoch reaktiven Palladium (111) Oberfläche, die häufig in Katalyseprozessen zum Einsatz kommt, findet eine Chemisorption von Pyrrol statt [48].
Das Adsorptionsverhalten von Pyrrol wurde in den letzten Jahren oft mit dem Adsorptionsverhalten anderer kleiner aromatischer Heterozyklen, insbesondere Pyridin verglichen. Dabei zeigte sich, dass Pyridin grundsätzlich zu einem sehr ähnlichen Adsorptionsverhalten neigt wie Pyrrol. Auf der $\mathrm{Ge}(100)$ Oberfläche bindet Pyridin beispielsweise über eine

Dativbindung an das elektrophile Ge Atom des Oberflächendimers [49, 50]. Ähnliches gilt auch für die Adsorption von Pyridin auf Si Oberflächen [51, 52]. Da bei Pyridin jedoch kein Wasserstoff an den N Atomen gebunden ist, kann es nach der dativen Anbindung an die Oberfläche auch zu keiner N-H Dissoziation kommen.

Zum Adsorptionsverhalten von Pyrrol oder Pyridin auf Verbindungshalbleitern existieren bisher keine Untersuchungen.

Das Adsorptionsverhalten kleiner aromatischer Moleküle wie Pyrrol oder Pyridin auf Metalloberflächen unterscheidet sich erheblich zum Adsorptionverhalten auf Gruppe IV Halbleiteroberflächen oder Palladium. Hier konnten zahlreiche Untersuchungen auf unterschiedlichen Oberfläche zeigen, dass aromatische Moleküle wie Pyrrol und Pyridin auf Metalloberflächen nicht chemisorbieren, sondern es lediglich zu einer schwachen Wechselwirkung der π-Elektronen oder der Stickstoff *lone pair* Elektronen mit den Elektronen der Metalloberfläche kommt [53–56]. Die Ausbildung einer kovalenten Bindung konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Insgesamt zeigen die bisherigen Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von kleinen aromatischen Heterozyklen wie Pyrrol folgende grundsätzliche Trends: 1) Bei der Adsorption auf Halbleiteroberflächen kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen an elektronenarme Oberflächenatome. 2) Bei der Adsorption auf Metallen kommt es zu einer schwachen Wechselwirkung ohne Ausbildung einer kovalenten Bindung. 3) Die Moleküle zeigen ein hohes Bestreben, die eigene Aromatizität auch nach der Adsorption zu erhalten.
Da es bisher keinerlei Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten aromatischer Moleküle auf Verbindungshalbleitern gibt, wird es das Ziel der vorliegenden Arbeit sein, am Beispiel von GaAs Oberflächen zu untersuchen, inwieweit sich dieses Prinzip auch auf das Verständnis der Adsorption kleiner aromatischer Heterozyklen auf Verbindungshalbleiteroberflächen übertragen lässt.

Adsorptionseigenschaften von 3-Pyrrolin

Die bisherigen Untersuchungen zur Adsorption von 3-Pyrrolin auf Si zeigten, dass 3-Pyrrolin sowohl über eine $[2+2]$-Cycloaddition als auch über eine N-H Dissoziation an den Si-Si Dimer binden kann [36, 40], während bei Pyrrol die Aromatizität eine $[2+2]$-Cycloaddition verhindert. Insbesondere die Untersuchungen von Cao *et al.* zeigten dabei, dass bei der Adsorption von Molekülen die Aromatizität einen wesentlichen Einfluss auf den Adsorptionsmechanismus hat.
V. M. Bermudez untersuchte als erster das Adsorptionsverhalten von 3-Pyrolin auf dem Verbindungshablleiter GaN [57]. Diese Untersuchungen belegten eine Chemisorption von 3-Pyrrolin auf der GaN(0001)-(1×1), bei der eine oder mehrere kovalente Bindungen vom Stickstoffatom des Moleküls an die *dangling bonds* der Oberflächen Ga Atome entsteht.

Adsorptionsverhalten von Cyclopenten auf Halbleiteroberflächen

Cyclopenten ist ein ungesättigtes Kohlenwasserstoffmolekül, jedoch nicht aromatisch, da es nur eine lokalisierte π-Bindung besitzt. Im Rahmen der Experimente zur Adsorption von Cy-

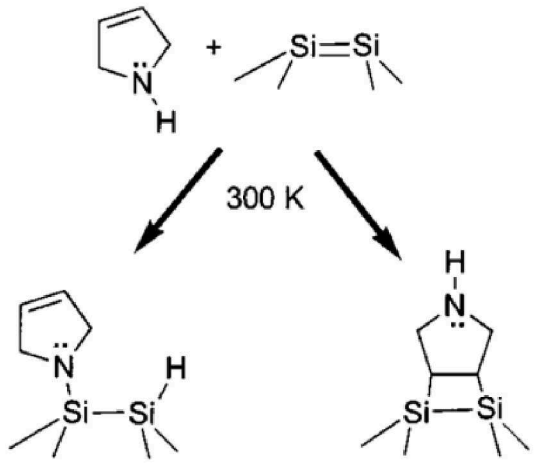

Abbildung 2.13: Adsorptionskonfiguration von 3-Pyrrolin auf der $Si(001)(2 \times 1)$ Oberfläche nach Cao *et al.* [40]. Möglich ist bei Raumtemperatur sowohl eine Adsorption an das elektrophile Si Atom über das freie Elektronenpaar des N Atoms mit anschließender N-H Dissoziation als auch eine Adsorption über die C=C-Doppelbindung.

clopenten auf Si-Oberflächen konnte gezeigt werden, dass Cyclopenten auf Si Oberflächen chemisorbiert, die kovalente Bindung der Moleküle an die Oberfläche jedoch mit einem Aufbrechen der C=C-Doppelbindung des Moleküls einhergeht und damit Analogien zu einer Additionsreaktion aufweist.

Das Adsorptionsverhalten von Cyclopenten auf GaAs Oberflächen wurde von R. Passmann in früheren Arbeiten eingehend untersucht [58]. Dabei zeigte sich, dass Cyclopenten auf allen untersuchten GaAs Oberflächenrekonstruktionen chemisorbiert und eine kovalente Bindung an die As Atome der Oberfläche eingeht. Die Untersuchungen zeigten jedoch auch, dass die Adsorption von Cyclopenten zu einer erheblichen Modifizierung der atomaren Struktur der GaAs Oberfläche führen kann.

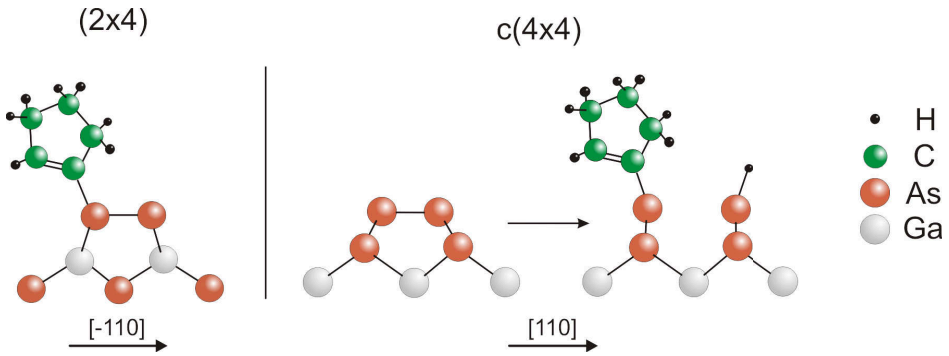

Abbildung 2.14: Adsorptionskonfiguration von Cyclopenten auf $GaAs(001)$-(2×4) und $c(4 \times 4)$ Oberflächen. Während der As-As Dimer der (2×4) Oberfläche nach der Adsorption von Cyclopenten intakt bleibt (a), wird die As-As Dimerbindung der $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion bei der Adsorption aufgebrochen (b).

Cyclopenten chemisorbiert auf $GaAs(001)$-(2×4) und $c(4 \times 4)$ Oberflächen über die Bildung kovalenter Bindungen an die As Atome der Oberflächendimere [59, 60]. Bei dieser Chemisorption wird die atomare Struktur der $c(4 \times 4)$ Oberfläche signifikant modifiziert,

während die atomare Struktur der (2×4) Oberfläche im Wesentlichen unverändert bleibt. Die Seitenansichten der beiden Adsorptionsstrukturen sind in Abb. 2.14 schematisch dargestellt.
Bei der Adsorption von Cyclopenten auf der $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion (Abb. 2.14 a)) führt die Chemisorption des Moleküls an die As Atome der Oberflächendimere zu einem Aufbrechen der As-As Dimerbindung [58–60]. Dieses Aufbrechen der Dimere führt in der RAS Signatur der Oberfläche unter anderem zu einem Verschwinden der Anisotropie $S1$ bei etwa 1,8 eV, die von Übergängen zwischen Oberflächenzuständen der Dimere herrührt [59, 61].
Im Gegensatz dazu bleiben die As-As Dimerbindungen der (2×4) Rekonstruktion intakt, wenn Cyclopenten an der Oberfläche chemisorbiert (Abb. 2.14 b)).

Anhand von verschiedenen Messungen an diesen beiden Grenzflächen soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, wie sich das Molekül-induzierte Aufbrechen des Oberflächendimers auf die elektronischen Eigenschaften der GaAs Oberflächen auswirkt.

In-situ Charakterisierung organischer Schichten auf Halbleiteroberflächen

Eine zentrale Herausforderung bei der Untersuchung von Grenzflächen liegt in der zerstörungsfreien in-situ Beobachtung des eigentlichen Prozesses der Grenzflächenbildung. Nur wenn eine solche in-situ Verfolgung möglich ist, lassen sich reproduzierbare Strukturen herstellen, bei denen die Bedeckung auf Bruchteile einer Monolage genau eingestellt werden kann. Die vielversprechendsten Ansätze hierzu sehen den Einsatz optischer Spektroskopiemethoden vor, insbesondere von RAS und Ellipsometrie, die sich in der Festkörperphysik bereits über Jahrzehnte hinweg bei der Charakterisierung von Ober- und Grenzflächen bewährt haben.

Erste RAS-Messungen an organischen Molekülen auf GaAs-Oberflächen wurden von Paraian et al. [62] durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf der Charakterisierung dicker Molekülfilme von bis zu 10 nm Dicke auf Schwefel-terminierten Oberflächen.
In dieser Arbeit wird die RAS hingegen für die elektronische Charakterisierung der Grenzflächenbildung von sauberen GaAs(001)-Oberflächen mit dünnen Molekülschichten eingesetzt. Die Molekülbedeckung wird dabei im Bereich von $1-2$ Monolagen liegen, also bei einer Dicke von weniger als 1nm. Eine solche in-situ Verfolgung der Adsorption der ersten Monolage wurde kürzlich erstmals von Borensztein *et al.* bei der Pyridin Adsorption auf Si Oberflächen durchgeführt [63]. Dabei erfolgte der Nachweis der Moleküladsorption durch die Adsorptions-induzierte Modifikation der Oberflächensignatur in der RAS.
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Wachstum der ersten Monolage auch direkt anhand von Anisotropien aufgrund intra-molekularer Übergänge zu verfolgen. Insbesondere soll die in-situ Verfolgung des Wachstums der ersten Monolage die Präparation äußerst geringer Molekülbedeckungen ermöglichen, um an diesen ultra-dünnen Schichten die Eigenschaften einzelner Moleküle zu untersuchen.

3. Methoden zur Analyse organisch/ anorganischer Grenzflächen

Die Untersuchung der Grenzflächenbildung organischer Moleküle mit Halbleiteroberflächen setzt eine reproduzierbare Oberflächenpräparation und möglichst eine zerstörungsfreie, oberflächenempfindliche in-situ Charakterisierung voraus. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Reflektions Anisotropie Spektroskopie (RAS) realisiert. Um eine direkte Beobachtung der Moleküladsorption zu ermöglichen wurde dafür erstmals ein RAS Aufbau verwendet, mit dem Messungen in einem Spektralbereich bis 8,5 eV möglich waren.

Nach der Präparation wurden die Proben mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rastertunnelspektroskopie (STS) untersucht. Außerdem wurden umfangreiche Messungen sowohl mit Röntgen-basierter als auch mit Synchrotron-basierter Photoemissions-Spektroskopie (XPS und SXPS) durchgeführt. Diese Methoden werden im Folgenden näher betrachtet. Darüber hinaus wurden auch weitere Standard-Oberflächenanalysemethoden wie Elektronenbeugung (LEED) [64] und Augerelektronenspektroskopie (AES) [65,66] angewandt. Diese sind jedoch im Folgenden nicht näher beschrieben.

3.1. Reflektions-Anisotropie Spektroskopie (RAS)

Optische Spektroskopieverfahren stellen wichtige Methoden zur in-situ Charakterisierung von Oberflächen dar und haben zunehmend an Bedeutung gewonnen. Insbesondere die Reflektions Anisotropie Spektroskopie (RAS), die in ihrem hier verwendeten Aufbau von D. Aspnes und D. Azzam etabliert wurde [67, 68], ist als zerstörungsfreies Verfahren geeignet, Oberflächeneigenschaften und dynamische Oberflächenprozesse zu chrakterisieren [69, 70]. Die RAS wurde 1966 zum ersten Mal verwendet [71] und kann insbesondere unter Vakuumbedingungen problemlos eingesetzt werden. Für eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Details sowie der zugrunde liegenden Theorie sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [69, 70, 72–79]. Bei der RAS wird linear polarisiertes Licht so auf die zu untersuchende Probe gestrahlt, dass die Polarisationsrichtung im 45°-Winkel zu zwei zueinander senkrecht liegenden Kristallrichtungen steht. Gemessen wird die Differenz der Reflektivitäten bezüglich dieser Kristallrichtungen. Die Differenz der Reflektivitäten normiert auf die Gesamtreflektivität ergibt das gemessene RAS-Signal zu:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r_x - r_y}{\frac{1}{2}(r_x + r_y)} = Re(\frac{\Delta r}{r}) + Im(\frac{\Delta r}{r}) \tag{3.1}$$

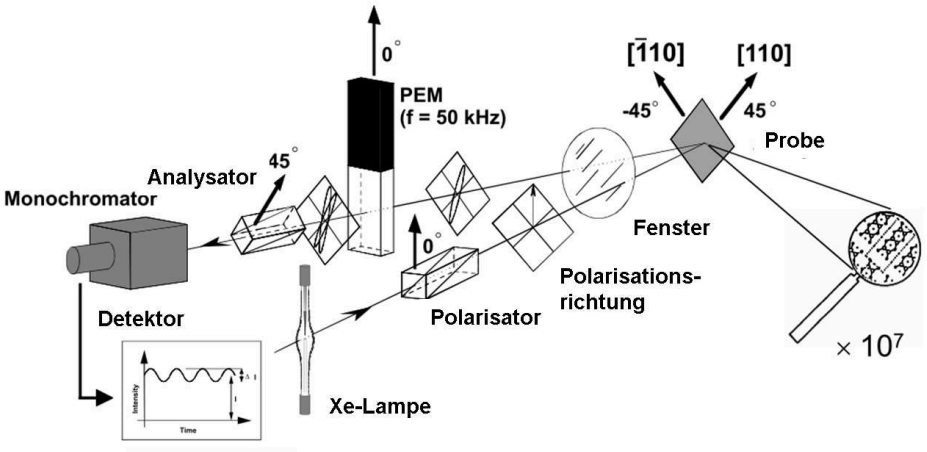

Abbildung 3.1: Prinzipbild eines RAS Aufbaus nach D. Aspnes [68]. Linear polarisiertes Licht wird so auf die Probe gestrahlt, dass die Polarisationsrichtung im 45° Winkel zu den Oberflächenkristallachsen steht. Gemessen wird dann die Differenz der Reflektivitäten entlang dieser Kristallachsen.

Hierbei stehen r_x und r_y für die komplexen Reflektivitäten entlang der Achsen x and y, die im Fall der (001) Oberfläche eines Zinkblendekristalls den Richtungen $[110]$ und $[\bar{1}10]$ entsprechen. Das RAS Signal besteht dabei aus einem realen und einem imaginären Anteil. Für die in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen wurde stets nur der Realteil des RAS Signals betrachtet. Auf den Imaginärteil wird daher hier nicht näher eingegangen.

Bei Zinkblendekristallen wie GaAs ist das Volumen des Kristalls bezüglich der $[110]$ und $[\bar{1}10]$ Richtungen optisch isotrop. Anisotropien entstehen also durch Abweichungen von der isotropen Struktur des Volumens entweder an der Oberfläche oder an Grenzflächen. Da alle in dieser Arbeit verwendeten GaAs Schichten dicker waren als die Eindringtiefe des bei der RAS verwendeten Lichts, sind hier nur Beiträge der Oberfläche zu beobachten und keine Beiträge von Grenzflächen des Substrates.
Wie W. G. Schmidt et al. zeigen konnten, lassen sich die Beiträge in den RAS-Spektren der GaAs(001) Oberflächen in Beiträge unterteilen, die von Übergängen an der Oberfläche herrühren, und andere, die aus oberflächeninduzierten Volumenbeiträgen resultieren [32]. Die wesentlichen Beiträge der RAS Signatur einer Oberfläche entstehen durch die spezifische Dimerstruktur der obersten Atomlagen, insbesondere durch Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen. Diese liegen üblicherweise oberhalb der Bandlücke E_0 und unterhalb des kritischen Punktes E_1, also zwischen 1,45 und 3 eV.

Optische Methoden wie die RAS wurden in den letzten Jahren bereits für die in-situ Verfolgung der Adsorption kleiner Moleküle auf Halbleiteroberflächen verwendet [63, 80], und die RAS soll in dieser Arbeit benutzt werden, um sub-Monolagen Bedeckungen von organischen Molekülen zu präparieren.

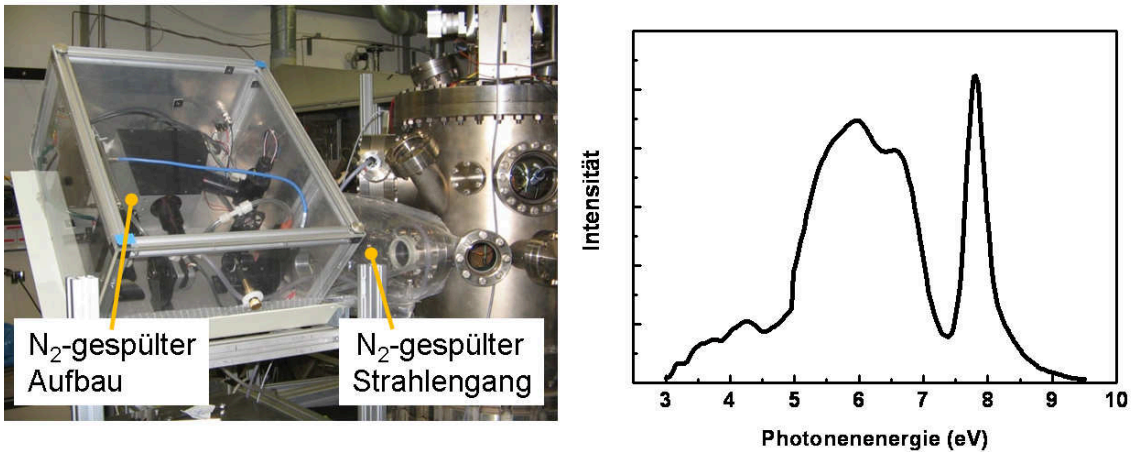

Abbildung 3.2: Links: Foto des an die UHV Kammer angebauten UV-RAS Aufbaus. Rechts: Emissionsspektrum der Deuteriumlampe des UV-RAS Aufbaus.

RAS im ultravioletten (UV) Spektralbereich

Bei Untersuchungen der Grenzfläche ist zu erwarten, dass sich Veränderungen durch die Adsorption von Molekülen an der Oberfläche vor allem auf die oberflächenbedingten Beiträge der optischen Anisotropie auswirken, wenn beispielsweise die elektronischen Zustände der Oberfläche durch die Moleküladsorption modifiziert werden. Neue Beiträge aufgrund intramolekularer Übergänge der adsorbierten Moleküle sind dagegen lediglich in dem Spektralbereich zu erwarten, in dem die optischen Übergänge der Moleküle liegen, wie z. B. das HOMO-LUMO Gap (siehe auch Abschnitt 2.1). Die Energien dieser optischen Übergänge werden bei Molekülen üblicherweise mit Absorptionsspektroskopie bestimmt und liegen bei kleinen organischen Ringmolekülen in aller Regel oberhalb von 5,5 eV. Sollten die optischen Übergänge der adsorbierten Moleküle zur optischen Anisotropie beitragen, dann sind solche molekularen Anisotropien in dem Energiebereich zu erwarten, in dem diese molekularen Übergänge liegen, also oberhalb von 5,5 eV. Der Messbereich des klassischen RAS Aufbaus reicht jedoch lediglich von 1,5 bis 5,5 eV. Um mit der RAS nicht nur sensitiv für Modifikationen der Oberflächeigenschaften sondern auch für intra-molekulare Übergänge zu sein, wurde zusätzlich ein RAS Aufbau für Messungen zwischen 3,0 eV und 9,5 eV verwendet. Da Licht dieses Spektralbereichs unter athmosphärischen Bedingungen z. B. durch Moleküle in der Luft (H_2O,O_2 etc.) absorbiert wird, wurden sämtliche optische Bauteile sowie der gesamte Strahlengang mit N_2 gespült und Fenster aus verspannungsarmem CaF_2 verwendet. Zahlreiche weitere Komponenten des Aufbaus (Spiegel, PEM etc.) mussten ebenfalls so geändert werden, dass sie über den gesamten Spektralbereich keine Absorption der höherenergetischen Photonen zeigen. Als Lichtquelle diente für diesen Aufbau eine Deuteriumlampe. Abbildung 3.2 zeigt ein Foto des Aufbaus, wie er während dieser Arbeit verwendet wurde, sowie das Emissionspektrum der Lampe (rechts). Der gesamte Aufbau ist in [81] beschrieben.

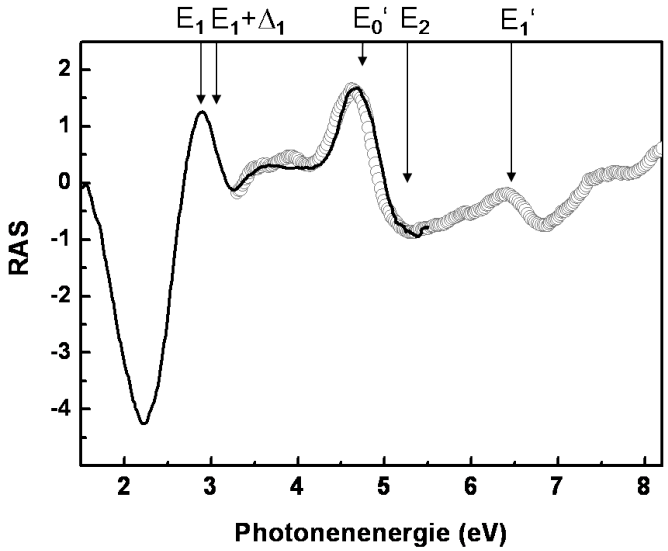

Abbildung 3.3: Kombination der RAS und UV-RAS Spektren am Beispiel der Spektren einer GaAs(001)-(2×6) Rekonstruktion. Der Verlauf der Spektren stimmt im Bereich zwischen 3,0 und 5,5 eV gut überein, so dass sich die Spektren gut zusammenfügen lassen.

Zur Auswertung der (UV)RAS Spektren wurde ein Spektrum der Probe vor dem Entfernen der amorphen As-Schutzschicht (Cap) aufgenommen (Capspektrum). Da die amorphe As-Schicht näherungsweise optisch isotrop war, ließen sich aus dem gemessenen Capspektrum Fenstereffekte identifizieren. Die gemessenen Spektren der präparierten Oberflächen konnte so um diese Effekte korrigiert und die Nulllage bestimmt werden. Oberhalb von 8,5 eV fielen die Fenstereffekte der in dieser Arbeit gemessenen Spektren so stark aus, dass eine verlässliche Anpassung der Nullage nicht zweifelsfrei möglich war. Die Darstellung der Spektren beschränkt sich in dieser Arbeit deshalb auf den Energiebereich bis maximal 8,5 eV.
Die Fenstereffekte fielen außerdem für nur geringfügig variierte Probenjustagen erheblich unterschiedlich stark aus. Bei allen Messungen, in denen in dieser Arbeit neue Molekülbeiträge identifiziert werden sollten, wurde deshalb vor und nach dem Molekülauflass keinerlei Veränderung der Probenjustage vorgenommen und auf jegliche andere Messungen verzichtet, die einen Transfer der Probe erfordert hätten. Für die Darstellung in dieser Arbeit wurden die Messungen der klassischen RAS mit den Messungen der UV-RAS kombiniert, so dass die Spektren in aller Regel im Spektralbereich von 1,5 bis 8,5 eV dargestellt sind. Wie in Abb. 3.3 zu erkennen ist, zeigten die Messungen im Spektralbereich von 3 bis 5,5 eV, der mit beiden Aufbauten messbar war, eine sehr gute Übereinstimmung. Für die durchgängige Darstellung der Spektren wurde für den Spektralbereich von von 1,5 bis etwa 4,5 eV die Messung der klassischen RAS verwendet und die Messung der UV-RAS im Spektralbereich oberhalb von 4,5 eV an diese Messung angefügt.

3.2. Rastertunnel-Mikroskopie (STM)

Die Rastetunnelmikroskopie (STM für Scanning Tunneling Microscopy) wurde in den 1980er Jahren im Wesentlichen von G. Binnig und H. Rohrer entwickelt, die dafür bereits

1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden [82–84]. Die STM hat sich innerhalb kürzester Zeit zu einer der wichtigsten Methoden zu strukturellen und elektronischen Analyse von Oberflächen und Grenzflächen entwickelt.
Die Wirkungsweise des STM beruht dabei auf der Idee, einen quantenmechanischen Tunnelstrom zwischen einer Oberfläche und einer möglichst scharfen metallischen Spitze fließen zu lassen, so dass die Stärke des Tunnelstroms ein Maß für die lokale Elektronendichte der Oberfläche am Ort der Spitze darstellt und auf diese Weise Rückschlüsse über die elektronische und damit auch atomare Struktur der Oberfläche ermöglicht.

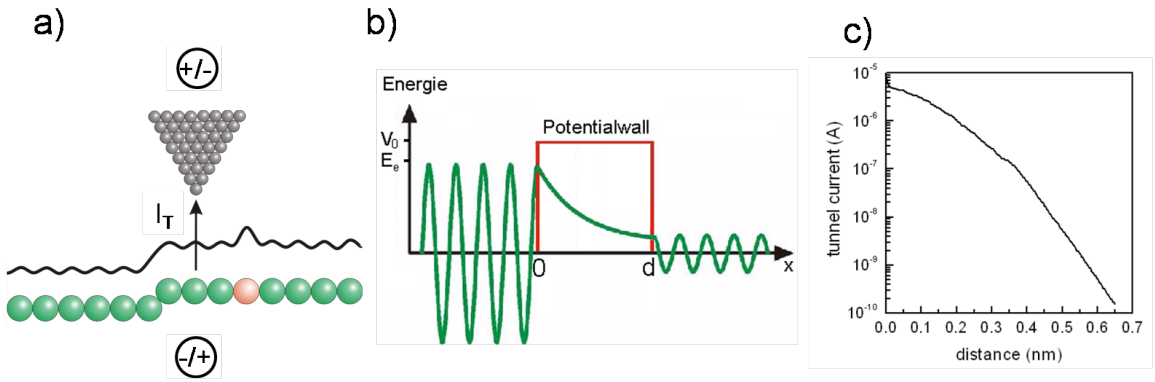

Abbildung 3.4: a) Prinzipskizze der Rastentunnelmikroskopie (STM) mit Stromfluss zwischen Spitze und Probe. b) Prinzip des quantenmechanischen Tunneleffektes. c) Abhängigkeit der Stärke des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe.

Bei der STM wird zunächst eine metallische Spitze präpariert, die möglichst spitz zuläuft und im Idealfall in einem einzigen, vordersten Atom endet. Zwischen dieser Metallspitze und einer Oberfläche wird nun eine Spannung angelegt und die Spitze anschließend durch eine automatisierte Annäherung so nah an eine Oberfläche heran bewegt, dass zwischen der Spitze und der Probe ein quantenmechanischer Tunnelstrom fließt, das heißt eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht, dass Elektronen von der Oberfläche durch das Vakuum in die Spitze hinein tunneln können, oder je nach Polarität der Spannung auch von der Spitze zur Oberfläche.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron mit der Energie E den rechteckigen Potentialwall V_b zwischen Spitze und Probe überwindet, lässt sich aus der Schrödingergleichung berechnen. Der Tunnelstrom ist proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(z)|^2$ eines Elektrons im Abstand z von dem Potentialwall:

$$I \approx |\Psi(z)|^2 = |\Psi(0)|^2 e^{\frac{\sqrt{8m(V_b-E)}}{\hbar}\cdot z} \tag{3.2}$$

Ihre eigentliche Aussagekraft erhält die STM aber erst durch Betrachtung der ersten Ordnung der Störungstheorie, durch die nur tiefe Temperaturen und elastische Tunnelprozesse betrachtet werden. Dadurch ergibt sich der Tunnelstrom zu

$$I = \frac{4\pi q_e}{\hbar} \int_0^{q_e V} d\varepsilon \rho_{tip}(E_F^{tip} - q_e + \varepsilon)\rho_{sample}(E_F^{sample} + \varepsilon)\,|M|^2 \tag{3.3}$$

wobei ρ_{tip} die elektronischen Zustandsdichte der Spitze und ρ_{sample} die Zustandsdichte der Oberfläche sind, mit den jeweiligen Fermi-Energien E_F^{tip}und E_F^{sample}. Diese Beschreibung des Tunnelstroms enthält immer noch eine Abhängigkeit von der elektronischen Zustandsdichte der Spitze. Damit die Messgröße I nur noch abhängig ist von der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche muss die Zustandsdichte der Spitze approximiert werden. Die Lösung hierfür schlugen Tersoff und Hamann 1983 vor, indem sie die Spitze als punktförmige, zeitlich unveränderte Quelle annahmen und damit für den Tunnelstrom lediglich die s-Orbitale der Spitze in Betracht zogen [85, 86]. Auf diese Weise vereinfachte sich zusammen mit Bardeens Vereinfachung der Matrix M [87] die Beschreibung des Tunnelstroms zu

$$I(\mathbf{r}_t) \approx \int_{E_F}^{E_F + q_e V} \rho_S^{local}(\mathbf{r}_t, E) dE. \tag{3.4}$$

Die Messgröße des Tunnelstroms I ist auf diese Weise nur noch anhängig von der lokale elektronische Zustandsdichte ρ_S^{local} der Oberfläche am Ort der Spitze, genannt LDOS für *local density of states*.

Für den Messbetrieb wird nun die Spitze mittels feinst steuerbarer Piezokristalle in x- und y-Richtung über die Probe bewegt (gerastert), so dass man ein ortsaufgelöstes Bild von der elektronischen Dichteverteilung an einer Oberfläche erhält. Der allgemeinen Konvention nach bezieht sich dabei eine positive Spannung auf einen Stromfluss von der Spitze zur Probe, so dass man im Bild die unbesetzten Zustände sieht, während eine negative Spannung einen Stromfluss von der Probe zur Spitze bedeutet, so dass im Bild die die besetzten Zustände zu sehen sind.

Für den Messbetrieb des STM gibt es zwei verschiedene Betriebsmodi, den sogenannten *constant height (CH)* Modus und den *constant current (CC)* Modus. Im CH Modus wird der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten und die Veränderung des Tunnelstroms gemessen. Beim CC Modus wird ein fester Wert für den Tunnelstrom eingestellt und der Abstand der Spitze mit Hilfe eines Piezokristalls und einer PID-Regelschleife stets so nachgeregelt, dass der Tunnelstrom konstant auf dem voreingestellten Wert bleibt. Von entscheidender Bedeutung für die vertikale Empfindlichkeit der STM ist dabei die Tatsache, dass der gemessene Tunnelstrom I exponentiell mit dem Abstand z abfällt (siehe Formel 3.2). Das bedeutet, dass eine Änderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe um 0,1 nm bereits eine Änderung des Tunnelstroms um eine Größenordnung bewirkt (siehe Abb. 3.4 c)). Auf diese Weise können mit dem STM selbst topographische Unterschiede von weniger als 1 Å gemessen werden.
Der CH Modus bietet die Möglichkeit, mit sehr viel höheren Messgeschwindigkeiten zu messen, kann jedoch nur bei sehr glatten Proben eingesetzt werden. Der CC Modus erfordert

langsamere Messgeschwindigkeiten, kann jedoch auch bei rauen Proben oder Proben mit unbekannter Topographie eingesetzt werden. Sofern nicht explizit anders angegeben, wurden alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen im constant current (CC) Modus gemessen.

Aus den auf diese Weise erhaltenen räumlichen Verteilungen der elektronischen Dichte lassen sich Rückschlüsse auf die atomare Struktur der Oberfläche ziehen. Mit Hilfe von DFT Rechnungen lassen sich beispielsweise aus atomaren Strukturmodellen theoretische Elektronendichteverteilungen einer Oberfläche berechnen, so dass der Vergleich berechneter und gemessener STM Bilder die Verifizierung atomarer Oberflächenstrukturen ermöglicht.

Neben der Aufklärung von Oberflächentopographien lässt sich mit dem Aufbau des STM auch elektronische Spektroskopie durchführen. Diese Rastertunnelspektroskopie (STS) wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt und ist im Folgenden Abschnitt näher beschrieben.
Für weitere Einzelheiten zum Aufbau und theoretischen Hintergrund des STM sei an dieser Stelle auf die einschlägige Fachliteratur verweisen [88–90].

3.3. Rastertunnel-Spektroskopie (STS)

Die Rastertunnelspektroskopie (STS) lässt sich mit dem Aufbaus des STM durchführen und bietet durch Messung von $I(V)$ Kurven eine Möglichkeit, die spektrale Verteilung der elektronischen Zustände der Oberfläche zu bestimmen. Die elektronische Zustandsdichte der Oberfläche am Ort der Spitze ist dabei abhängig von der Bindungsenergie E. Für die Messung wird die Position der Spitze über der Probe festgehalten und an diesem Ort der Tunnelstrom gemessen, während die angelegte Tunnelspannung U variiert wird. Aus diesen $I(V)$-Messungen lässt sich die E-Abhängigkeit der elektronischen Zustandsdichte bestimmen. Die Ableitung des Tunnelstroms lässt sich schreiben als

$$\frac{dI(eU)}{dV} \approx \rho_S^{local}(\mathbf{r}_t, E_F + q_e V)dE. \tag{3.5}$$

Diese Gleichung setzt voraus, dass $\rho_{tip}(E)$ konstant ist. Mit dieser Näherung ist $\frac{dI}{dU}$ nur noch abhängig von der LDOS der Probe. Die STS liefert damit Informationen über die energetische Verteilung von Orbitalen an der Oberfläche [88, 91] und ermöglich damit beispielsweise die Bestimmung der elektronischen Bandlücke bei Halbleitern oder die Identifikation von Oberflächenzuständen innerhalb der Bandlücke.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die STS auch an Oberflächen nach der Adsorption organischer Moleküle durchgeführt. Aus den Messungen sind daher Rückschlüsse über die Orbitale der adsorbierten Moleküle sowie die Bildung möglicher elektronischer Grenzflächenzustände zu erwarten, insbesondere die Veränderung der Molekülorbitale durch die Adsorption [92].
Die Darstellung der STS Messungen erfolgt in dieser Arbeit üblicherweise in der normierten Leitfähigkeit. Die normierte Leifähigkeit berechnet sich aus der normierten Ableitung $(dI/dV)/\overline{(I/V)}$, wie beispielsweise von R. M. Feenstra beschrieben [93]. Durch diese Darstellung der STS Messungen in normierter Leifähigkeit werden auch kleine Änderungen

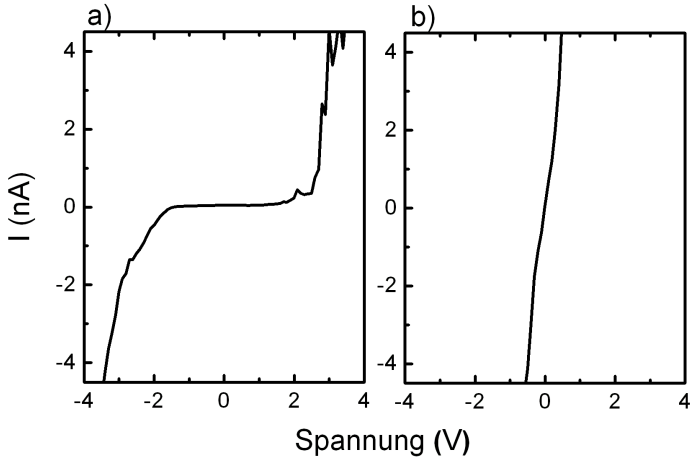

Abbildung 3.5: Veranschaulichung der Reinigung einer molekülbehafteten STM Spitze: Links: STS Messung an Graphit vor dem Reinigungsprozess und rechts: STS Messung an Graphit nach dem im Text beschriebenen Reinigungsprozess.

im Verlauf der I(V) Messung sichtbar, was eine präzisere Bestimmung der elektronischen Zustände erlaubt.

Wechselwirkung zwischen STM und adsorbierten Molekülen

Eine wesentliche Herausforderung der STM/STS Messungen in dieser Arbeit lag in der Realisierung verlässlicher Spitzeneigenschaften, da Gleichungen 3.4 und 3.5 die elektronische Struktur der Spitze nicht berücksichtigt. Insbesondere ist es für die Messungen relevant, ob und in wie fern sich adsorbierte Moleküle von der Oberfläche an der STM Spitze anlagern und den Messprozess beinflussen. Zu diesem Zweck wurden regelmäßig STS-Messungen an metallischen Graphitoberflächen (HOPG) durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich an der Spitze Moleküle befinden, die in den vorherigen Messungen zur Messung beigetragen haben könnten. In einem solchen Fall wurde die Spitze häufig durch schnelles Rastern über die Oberfläche im *constant height* Modus gereinigt, bis in STS Messungen an Graphit die erwartete Form der Spektren zu beobachten war (siehe Abb. 3.5).

Im Falle schwach gebundener (physisorbierter) Moleküle ist außerdem eine Störung der Tunnelbedingungen dadaurch denkbar, dass Moleküle während des Messprozesses über die Oberfläche bewegt werden oder auch kurzzeitig an der Spitze haften bleiben und sich wieder lösen und damit die elektronische Struktur der Spitze verändern.

Die Einzelheiten zu solchen Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Spitze sind in den betreffenden Abschnitten zu den Experimenten diskutiert.

3.4. Photoemissions-Spektroskopie (PES)

Die Photoemissions-Spektroskopie (PES) basiert auf dem von G. Hertz entdeckten [94] und erstmals von Albert Einstein beschriebenen photoelektrischen Effekt [95] und stellt heute ein vielseitiges Verfahren zur Analyse chemischer Strukturen und elektronischer Eigenschaften einer Vielzahl von Materialien dar. Bei der PES wird monochromatisches Licht auf eine

Probe gestrahlt und über den photoelektrischen Effekt Elektronen aus der Probe gelöst. Die Elektronen erhalten dabei die vollständige Energie des absorbierten Lichtquants, wobei ein gewisser Anteil der absorbierten Energie (die sog. Austrittsarbeit Φ) zur Ionisierung aufgewendet wird und die übrige Energie dem Elektron als kinetische Energie E_{kin} erhalten bleibt.

$$E_{kin} = E_{Photon} - \Phi - E_B \tag{3.6}$$

Diese kinetische Energie der ausgelösten Elektronen wird mit einem Elektronenanalysator gemessen und erlaubt so die Berechnung der Bindungsenergie E_B. Für Photoemissionsmessungen werden eine Reihe unterschiedlicher Lichtquellen verwendet, die jeweils eigene Charakteristika aufweisen. Man unterscheidet zwischen UPS (Ultraviolette Photoemissions Spektroskopie), bei der He-Lampen mit einer Anregungsenergie von maximal 42 eV verwendet werden, XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) mit monochromatischen Röntgenquellen mit Anregungsenergien im Bereich einiger keV und SXPS (soft x-ray photoemission spectroscopy), bei der Synchrotronquellen wie beispielsweise BESSY II als Lichtquellen verwendet werden. Die SXPS bietet dabei die Möglichkeit, die Anregungswellenlänge kontinuierlich im Bereich zwischen wenigen eV und einigen keV zu variieren.

Die PES ermöglicht also über die Bestimmung von E_B eine Abbildung der elektronischen Zustände in Kristallstrukturen. Hierbei gibt es wesentliche Unterschiede in der Analyse der Elektronen aus Orbitalen, die unmittelbar an Bindungen mit Nachbaratomen beteiligt sind (Valenzelektronen) und den Elektronen der tieferliegenden Orbitale (Rumpfniveaus).

Rumpfniveau-Spektroskopie

Die elektronischen Zustände eines einzelnen Atoms unterscheiden sich erheblich von den Zuständen eines Atoms, das eine Bindung mit einem oder mehreren anderen Atomen eingeht. Wenn zwei Atome eine Bindung miteinander eingehen, bewirken die verschiedenen Elektronegativitäten, also das elementspezifische Bestreben, in eine Edelgaskonfiguration überzugehen, einen Ladungstransfer zwischen den an der Bindung beteiligten Atomen. Dieser Ladungstransfer führt zu einer Teilladung der beiden, an der Bindung beteiligten Atome. Diese Teilladung bewirkt, dass die Abschirmung des Kernpotentials durch die Elektronen der Atomhülle entweder abgeschwächt (positive Teilladung) oder verstärkt (negative Teilladung) wird. Die Veränderung der Abschirmung des Kernpotentials wiederum führt zu zu einer Verschiebung der Bindungsenergien der Elektronen der Atomhülle, die um so stärker ausfällt, je schwächer die entsprechenden Elektronen gebunden sind. Das bedeutet, dass die Bindungsenergien der Elektronen eines Atoms spezifisch sind für die Bindungskonfiguration des entsprechenden Atoms.

Für die Photoemissionsspektroskopie bedeutet das, dass sich im Spektrum einer bestimmten Atomsorte (beispielsweise Ga) mit Hilfe einer Linienformanalyse mehrere Spezies mit unterschiedlicher Bindungskonfiguration unterscheiden lassen, deren Elektronen jeweils relativ zu einander geringfügig verschoben sind. Anhand dieser Verschiebung können den auftretenden Teilkomponenten eines Spektrums verschiedene Atome gleichen Elements mit unterschiedlicher Bindungskonfiguration zugeordnet werden.

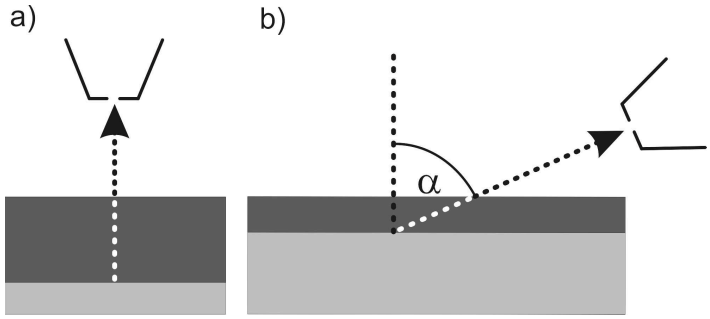

Abbildung 3.6: Prinzipbild zur XPS Messung bei verkippter Probe: Bei verkippter Probe ist die Informationstiefe der XPS deutlich geringer als bei Normalemission.

Die Aufklärung der genauen Bindungskonfiguration bei der Strukturbildung erfolgte deshalb in dieser Arbeit wesentlich durch die Analyse der Rumpfniveaus. Die numerische Auswertung der Rumpfniveauspektren zur Identifizierung der Oberflächenkomponenten erfolgte mit Hilfe der Programme BFIT und UniFIT. Einzelheiten zur Analyse von Rumpfniveauspektren sind an anderer Stelle [96–98] auführlich beschrieben, und sollen daher in dieser Arbeit nicht näher diskutiert werden.

Oberflächenempfindliche Messungen mit XPS

Die Oberflächenempfindlichkeit der PES hängt davon ab, aus welcher Tiefe die Elektronen stammen, die vom Analysator detektiert werden. Die Austrittstiefe der Elektronen richtet sich dabei nach der mittleren freien Weglänge, die wiederum von der kinetischen Energie der Elektronen anhängt. Bei einer für die XPS typischen Anregungsenergie von 1486 eV (Al Kα) haben die Elektronen der in dieser Arbeit relevanten As *3d* und Ga *3d* eine kinetische Energie von etwa 1450 eV, was eine Austrittstiefe von etwa 5 nm bedeutet [30] und einer Dicke von mehr als zehn Atomlagen entspricht. Um die Oberflächenempfindlichkeit der Messung zu erhöhen, ist es möglich, den Eintrittsspalt des Analysators nicht in Richtung der Probennormalen über der Probe zu platzieren, sondern in einem relativ zur Probennormalen stark verkippten Winkel. Auf diese Weise treffen nur solche Elektronen in den Analysator, die aus geringeren Tiefen der Probe stammen. Bei einer Verkippung von 80° werden beispielsweise nur noch solche Elektronen detektiert, die maximal etwa 1 nm unter der Oberfläche ausgelöst wurden (siehe dazu Abb. 3.6). Abb. 3.7 zeigt den Vergleich zweier As *3d* Spektren, eines bei Normalemission gemessen und eines bei einer Verkippung von 80°. Der Vergleich zeigt deutlich, dass die Oberflächenkomponenten bei der verkippten Probenposition viel deutlicher zu erkennen sind als bei der Messung in Normalemission.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden stets sowohl bei Normalemission als auch bei verkippter Probe aufgenommen. Für die numerische Linienformanalyse erfolgte die Identifikation der Volumenkomponente sowie die Bestimmung ihrer Fitparameter aus der Messung bei Normalemission. Die Identifikation der verschiedenen Oberfächenkomponenten erfolgte dann mit Hilfe der Messungen bei verkippter Probe. Einzelheiten zu dieser Vorgehensweise sind von A. Fink in [99] ausführlich beschrieben.

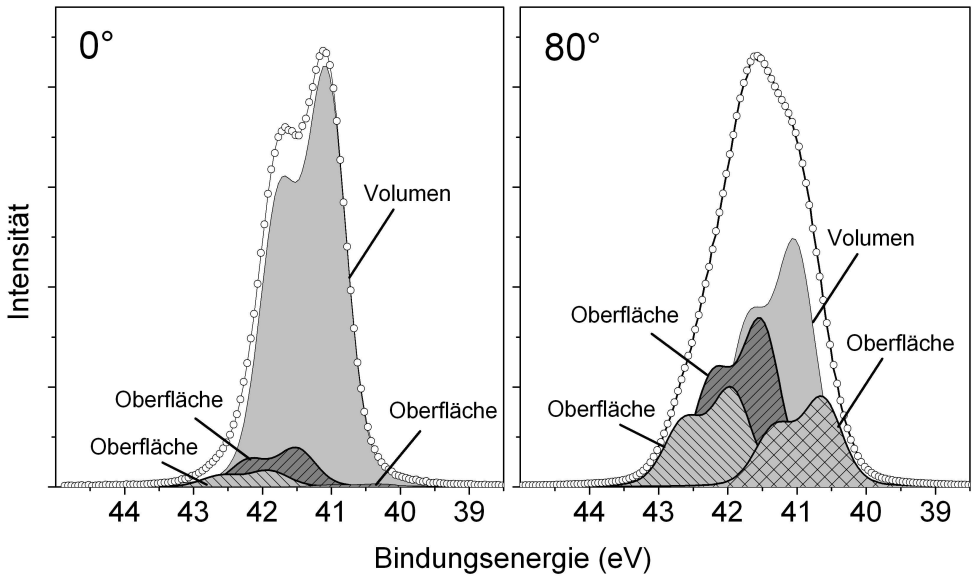

Abbildung 3.7: Vergleich der As *3d* Spektren einer GaAs $c(4 \times 4)$ Oberfläche bei einer Verkippung der Probe von 0° (links) und 80° (rechts). Bei verkippter Probenposition sind die Oberflächenkomponenten sehr viel deutlicher zu erkennen als bei Normalemission (0° Verkippung).

3.5. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Eine wichtige Größe bei der Charakterisierung von organischen Adsorbatschichten ist die Adsorptionsenergie, die ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen dem Adsorbat und der Substratoberfläche darstellt. Als Standardmessverfahren für die Quantifizierung der Bindungsstärke zwischen Adsorbaten und Substratoberfläche hat sich in den letzten Jahrzehnten die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) entwickelt. Bei der TDS wird eine Probe mittels einer linearen Temperaturrampe geheizt und die Desorption verschiedener Atome oder Moleküle über Quadropol Massenspektrometrie (QMS) gemessen [100]. Die Temperatur der maximalen Desorption ist dabei näherungsweise proportional zur Adsorptionenergie [101]. Für eine exakte Berechnung der Adsorptionenergie ist neben der Desorptionstemperatur jedoch auch die Berechnung des sogenannten Frequenz-Vorfaktors ν erforderlich, der die vibronischen Eigenschaften des adsorbierten Molekülfilms beschreibt [101].
Da dieser Frequenz-Vorfaktor ν für die in dieser Arbeit verwendeten Molekülfilme nicht bekannt war, wurde im Rahmen dieser Arbeit keine explizite Berechnung der Adsorptionsenergie durchgeführt. Die Bindungsstärke zwischen den adsorbierten Molekülfilmen auf den verschiedenen Oberflächen wird daher im Rahmen dieser Arbeit stets durch die Temperatur maximaler Desorption T_C ausgedrückt.

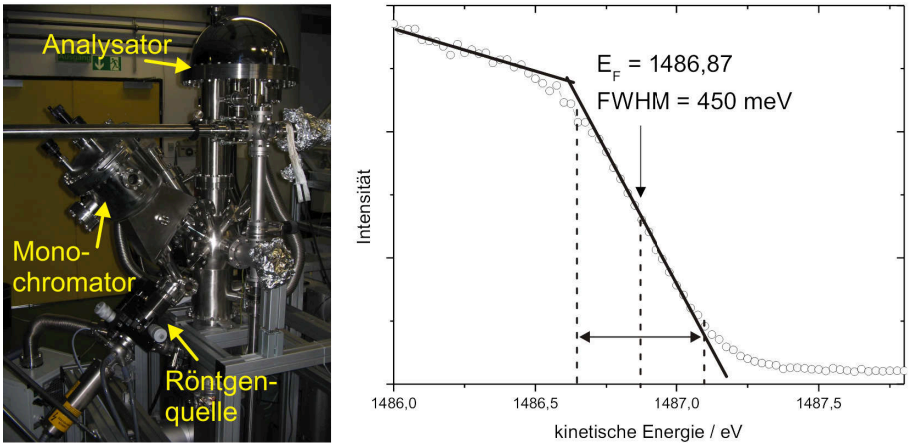

Abbildung 3.8: Foto des XPS Aufbaus (links) mit Messung der Fermikante auf einem Mb-Probenträger (rechts). Die Anregungsenergie beträg 1486,87 eV und die Auflösung der Apparatur beträgt etwa 450 meV.

3.6. UHV-Anlage zur Grenzflächenanalyse

Die Analyse der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen und Grenzflächen wurde an mehreren Ultrahochvakuum (UHV) Kammersystemen durchgeführt bei Basisdrücken kleiner $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Jede dieser Kammern war mit einer Wolfram Widerstandsheizung ausgestattet, sowie einem Niederenergetischen Elektronendiffraktometer (LEED) und einem Quadrupol Massen Spetrometer (QMS) mit Massenbereich von 2 bis 100 amu. An allen Kammersystemen waren darüber hinaus gering verspannte CaF_2 Fenster angebracht, durch die eine in-situ Charakterisierung mit Reflektions-Anisotropie Spektroskopie (RAS) möglich war. Ebenfalls waren für den Molekülauflass an beiden Kammern identische Gaseinlasssysteme angebracht, die eine Dosierung der Moleküle aus der Gasphase in die UHV Kammer ermöglichten (siehe Abschnitt 4.4).

Zusätzlich zu diesen Analyse- und Präparationsmöglichkeiten verfügte eine der beiden Kammern über ein RT-STM (Omicron STM1) und einen Augerelektronen-Spektrometer. Die andere Kammer verfügte über einen Aufbau zur Röntgen-basierten Photoemissionsspektroskopie (XPS) und einen Aufbau für UV-RAS-Messungen. Die XPS-Anlage ist in Abb. 3.8 abgebildet wurde im Rahmen dieser Arbeit neu installiert. Ebenfalls abgebildet ist die Messung einer Fermikante, gemessen auf einem Mo-Probenträger. Aus der Halbwertsbreite der Fermikante geht hervor, dass die Auflösung der Apparatur etwa 450 meV beträgt.

Die SXPS Messungen in Kapitel 5 wurden bei BESSY II an der PM3 Beamline und an der deutsch-russischen Beamline (RG-PGM) durchgeführt, wo Messungen mit Anregungsenergien im Spektralbereich von 30 bis 1500 eV möglich waren. Bei einer Anregungsenergie von 75 eV betrug die Auflösung (Strahlrohr plus Analysator) 120 meV.

4. GaAs(001) Rekonstruktionen und einfache organische Fünfringe

In diesem Kapitel werden zunächst die unterschiedlichen Eigenschaften der GaAs-Oberflächen erklärt, bevor danach die verwendeten Moleküle detaillierter beschrieben werden. Abschließend wird beschrieben, wie die in dieser Arbeit untersuchten Grenzflächen präpariert wurden.

4.1. Die GaAs(001) Oberflächenrekonstruktionen

Der Halbleiter GaAs kristallisiert in der Zinkblendestruktur, in der die kovalenten Bindungen der Atome aufgrund der sog. sp^3-Hybridisierung der Orbitale der Valenzelektronen tetraedrisch zueinander stehen. Die Gitterkonstante beträgt 4 Å. Für die (001) Oberfläche von GaAs sind verschiedene stabile Rekonstruktionen bekannt, deren Geometrie von der chemischen Zusammensetzung abhängt [102].

Die unterschiedlichen Strukturen und elektronischen Eigenschaften der verschiedenen GaAs(001)-Rekonstruktionen sollen im Folgenden näher betrachtet werden. Die Strukturmodelle der einzelnen Rekonstruktionen sind dabei das Ergebnis aus einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen (z. B. STM, SXPS, LEED und Gesamtenergierechnungen im Rahmen der DFT) [32]. Dargestellt sind dabei, sofern nicht explizit anders angegeben, jeweils die relaxierten Geometrien auf der Basis von DFT-LDA Berechnungen von W. G. Schmidt *et al.* [103, 104]).

Die As-reiche GaAs(001)-$c(4\times4)$ Rekonstruktion

Die GaAs $c(4\times4)$-Rekonstruktion stellt die Arsen-reichste der stabilen GaAs-Rekonstruktionen dar mit 1,75 ML As an der Oberfläche. Sie kennzeichnet sich durch ein Triplett symmetrischer As-As Dimere in der obersten Atomlage, die an eine zweite vollständige As-Atomlage gebunden sind. Die As-As Dimerbindung verläuft dabei entlang der $[110]$ Richtung [105]. Die Länge der Dimerbindung ist dabei nicht für alle Dimere gleich. Die Bindungslänge der äußeren Dimere beträgt ~ 3.02 Å während die des inneren Dimers nur ~ 2.13 Å beträgt [106, 107].

Abb. 4.1 zeigt eine STM Aufnahme einer c(4×4) Oberfläche zusammen mit dem Strukturmodell und dem entsprechenden RAS Spektrum. Die gefüllten dangling bonds der sechs As Atome sind als helle Strukturen im STM-Bild gut zu erkennen, ebenso wie die Unterschiede zwischen den äußeren Dimeren und dem inneren Dimer.

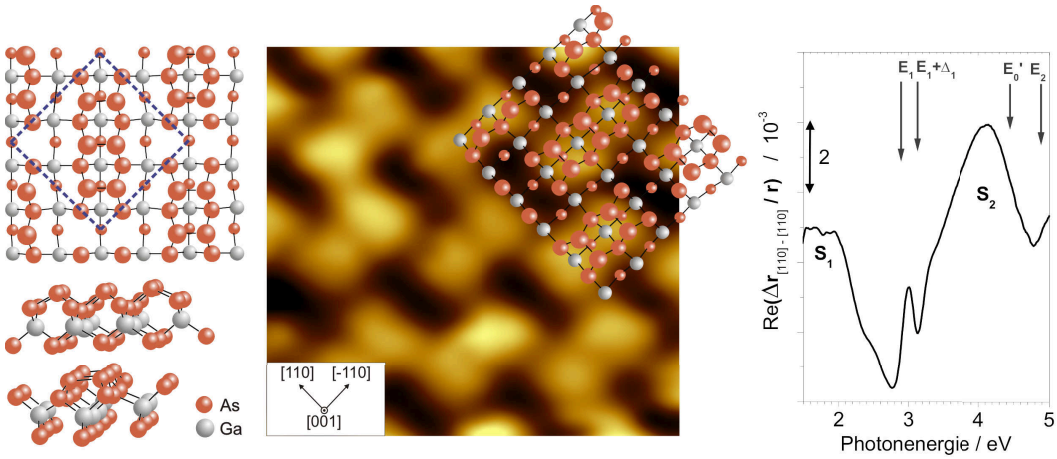

Abbildung 4.1: Übersicht über die $c(4\times4)$ Rekonstruktion: Links ist das Strukturmodell der Oberflächeneinheitszelle dargestellt [32], in der Mitte eine STM Messung, auf der die Dimer Tripletts und die Unterschiede zwischen innerem und äußeren Dimeren zu erkennen sind. Im RAS Spektrum (rechts) sind in schwarz die die Energien der Übergänge an kritischen Punkten des Volumens und in rot die Oberflächenübergänge eingetragen.

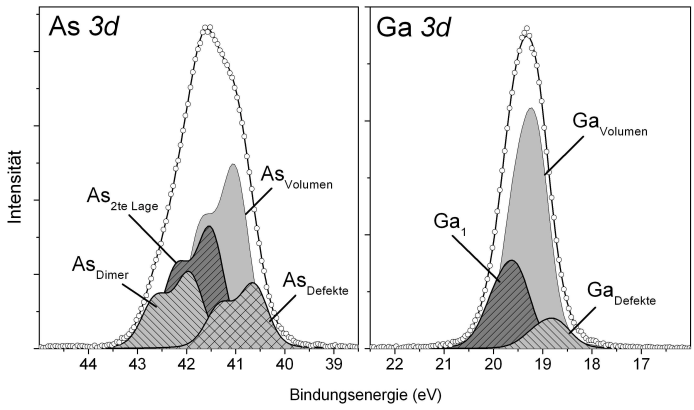

Abbildung 4.2: XPS Spektren der As *3d* (links) und Ga *3d* Rumpfniveaus der sauberen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche.

Die Übergänge zwischen Oberflächenzuständen, die an den Dimeratomen lokalisiert sind, führen im RAS-Spektrum zu einer positiven Anisotropie bei 1,7 eV ($S1$) und bei 4 eV ($S2$). Bei 2,6 eV liegt ein oberflächeninduzierter Volumenbeitrag mit negativer Anisotropie. Die Energien E_1, $E_1+\Delta_1$, E_0' und E_2 markieren Übergänge an kritischen Punkten des Volumens [32, 108].

Abb. 4.2 zeigt die XPS Spektren der As *3d* (links) und Ga *3d* (rechts) Rumfniveaus der $c(4\times4)$ Oberfläche gemessen bei einem Winkel von 80° (siehe Abschnitt 3.4). Neben der Volumenkomponente (hellgrau) sind in der Linienformanalyse mehrere Oberflächenkomponenten zu identifizieren. Die Komponente der As-As Dimere ist dabei relativ zur Volumenkomponente um +0,89 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, die Komponente der As Atome der zweiten Monolage um 0,49 eV. Die Komponente, die zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist (-0,39 eV) stammt verschiedenen Autoren zufolge vermutlich

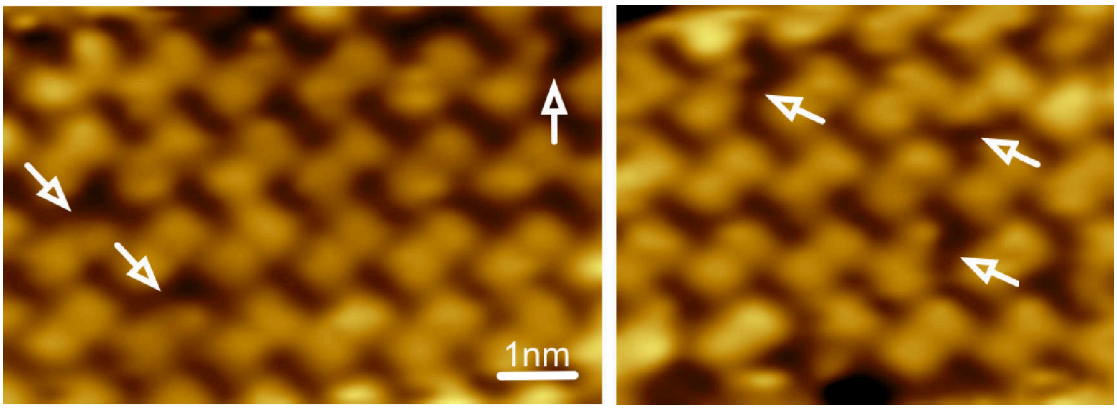

Abbildung 4.3: STM Aufnahmen von Defekten auf der $c(4\times4)$ Oberfläche vor der Moleküladsorption. Die Pfeile markieren Stellen, an denen einer der äußeren Dimere eines Tripletts einen Defekt aufweist.

von As Atomen, die an Defekten lokalisiert sind, also beispielsweise As Dimeren, die auf Ga Atomen in der zweiten Lage gebunden sind [109–111].

Defekte an der $c(4\times4)$ Oberfläche

Abb. 4.3 und Abb. 4.4 zeigen einige typische STM Messungen der sauberen $c(4\times4)$ Oberfläche. In den verschiedenen STM Bildern sind deutlich die Backstein-artigen Strukturen zu erkennen, die von den besetzten dangling bonds der As-As Dimertripletts herrühren. Die äußeren Dimere sind dabei jeweils als helle Strukturen zu erkennen, die geringfügig heller und breiter erscheinen als die Struktur des mittleren Dimers.

In den STM Bildern der $c(4\times4)$ Oberfläche lassen sich jedoch auch verschiedene Abweichungen von der zuvor beschriebenen, idealen Anordnung beobachten. Die Pfeile in Abb. 4.3 markieren Stellen, an denen einer der äußeren Dimere nicht vollständig ist und nur zur Hälfte als helle Struktur zu sehen ist, während die andere Hälfte des Dimers im STM dunkel erscheint.

Verschiedene Erklärungen sind für diese Art Defekte denkbar.
Möglich wäre, dass an diesen Stellen der Dimer nicht aus zwei As-Atomen, sondern aus einem As- und einem Ga-Atom besteht, wie sie von Ohtake *et al.* beobachtet wurden [112–115]. Das Ga-Atom wäre dann aufgrund seines mutmaßlich unbesetzten dangling bonds als dunkler Bereich zu sehen. Solche As-Ga Dimere wurden bisher jedoch nicht an Oberflächen beobachtet, wie über Decapping präpariert wurden.
Eine andere Möglichkeit wäre, dass an dieser Stelle der Dimer unvollständig ist und nur aus einem einzigen As-Atom besteht. An der Stelle des Defektes würden dann Atome der unteren Lage „sichtbar“ werden.
Bei den STM Messungen an der sauberen Oberfläche konnten auf einer Fläche von 12×10 nm vier solcher fehlerhaften oder unvollständigen Dimere beobachtet werden. Dies entspricht einer Dichte von etwa $3{,}3\pm0{,}5$ Defekten auf 10×10 nm. Da sich auf einer Fläche von 10×10 nm etwa 36 Oberflächeneinheitszellen mit idealerweise wiederum über 100 Dimeren

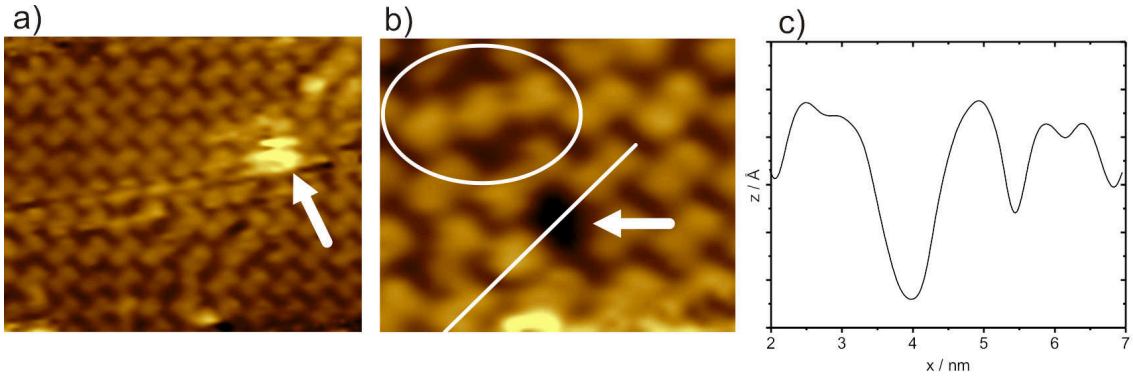

Abbildung 4.4: STM Aufnahmen von Defekten auf der $c(4\times4)$ Oberfläche vor der Moleküladsorption. a) Der Pfeil markiert eine Verunreinigung der Probe, die als helle, undeutliche Struktur zu erkennen ist. b) Eingekreist ist eine Stelle mit abweichender Symmetrie der Oberflächeneinheitzelle zu erkennen. Der Pfeil markiert ein „Loch“, bei dem mutmaßlich einer der drei Dimere fehlt.

befinden, bedeutet das, dass etwa 3% der Dimere einen solchen Defekt aufweisen.
Der Pfeil in Abb. 4.4 a) kennzeichnet eine zweite Art Defekte, die im STM Bild als helle Struktur ohne klare Form von etwa 3 nm Durchmesser. Die Ursache für diese Art Defekte könnten beispielsweise überschüssiges As oder auch geringfügige Kohlenstoffkontaminationen sein.

Die dritte Art Defekte, die beobachtet werden konnten, sind durch den Pfeil in Abb. 4.4 b) markiert und sind im STM Bild als dunkle „Löcher“ zu sehen. Das Linienprofil c) durch ein solches „Loch“ zeigt an dieser Stelle eine wohl-definierte Vertiefung mit scharfen Rändern. Da das Linienprofil aus einer Faltung der elektronischen Zustände der Spitze mit den Zuständen der Probe resultiert, wird an dieser Stelle vermutlich lediglich die Form der Spitze abgebildet. Da die Tiefe des „Loches“ jedoch größer ist als der Abstand zwischen der obersten As Lage und der zweiten As Monolage, lässt sich folgern, dass an diesen „Löchern“ sowohl die oberste As Lage als auch die darunter liegende zweite As Monolage unvollständig sind.

Neben diesen drei Arten von Defekten gibt es noch Stellen, an denen sich verschiedene andere Oberflächengeometrien eingestellt haben, die von der $c(4\times4)$ Geometrie der idealen Oberflächeneinheitszelle abweichen. In Abb. 4.4 b) ist beispielweise eine Stelle mit Strukturelementen zu sehen, die eine $c(2\times2)$ Symmetrie besitzen (hell umkreist in Abb. 4.4 b)).

STS Messungen an den verschiedenen Defekten zeigten keine wesentlichen Unterschiede zu den typischen Spektren der $c(4\times4)$ Oberfläche und weisen insbesondere die gleiche Bandlücke von 1,45 eV auf.

Die GaAs(001)-(2×4) Rekonstruktion

Die (2×4)-Rekonstruktion der GaAs(001)-Oberfläche ist As-ärmer als die $c(4\times4)$-Rekonstruktion und weist an der Oberfläche nur eine, nicht vollständige As-Atomlage auf. In der obersten, nicht vollständigen Atomlage liegen zwei symmetrische As-Dimere, die an Ga-

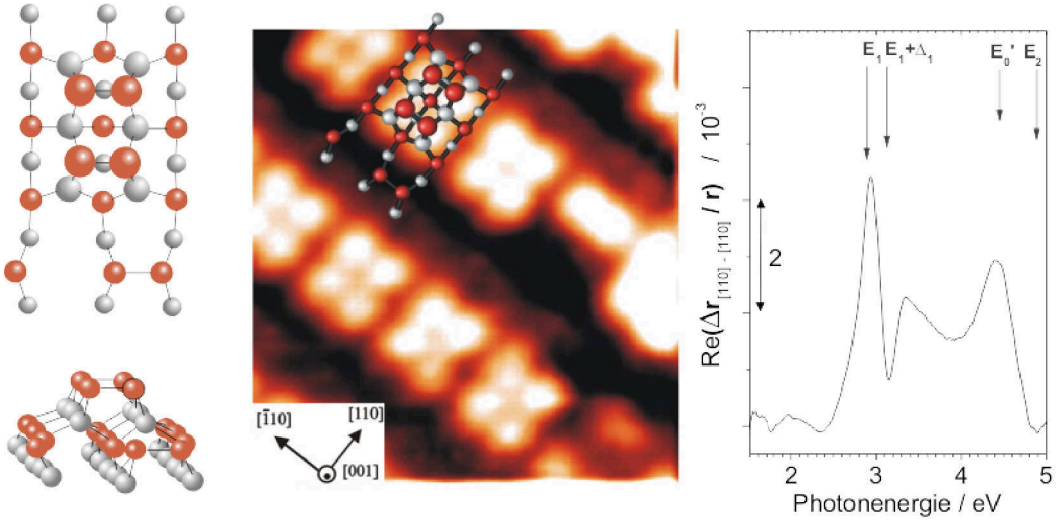

Abbildung 4.5: Übersicht über die (2×4) Rekonstruktion: Links ist das Strukturmodell der Oberflächeneinheitszelle dargestellt [32], in der Mitte eine STM Aufnahme [116], auf der die zwei Dimere und daraus entstehenden Reihen in $[\bar{1}10]$-Richtung zu erkennen sind. Die (2×4) Einheitszellen sind dabei jeweils um eine Gitterkonstante zueinander verschoben, so dass die Oberfläche eigentlich eine $c(2\times8)$ Symmetrie aufweist. Im RAS Spektrum (rechts) sind in schwarz die Energien der Übergänge an kritischen Punkten des Volumens eingetragen.

Atome der zweiten Atomlage gebunden sind. Das Strukturmodell wurde zuerst von Northrup und Froyen vorgeschlagen [117] und später mit Gesamtenergierechnungen bestätigt [118, 119].

In Abb. 4.5 sind das Strukturmodell [32] der (2×4) Rekonstruktion, sowie ein STM Bild [116] und ein typisches RAS Spektrum der Oberfläche zu sehen. Die Signaturen im RAS-Spektrum entstehen vornehmlich durch oberflächeninduzierte Volumenbeiträge. Deutlich zu erkennen sind die Beiträge von Übergängen an den kritischen Punkten des Volumens E_1, $E_1+\Delta_1$, E_0' und E_2. Das theoretische Modell vermutet einen von der Oberfläche herrührender Übergang bei ca. 2,6 eV, eindeutig bestätigt werden konnte dieser jedoch bislang nicht [120].

Die Ga-reiche Phase von GaAs(001) Oberflächen

Die Beschreibung der Ga-reichen Phase von GaAs(001) ist deutlich komplexer und weniger eindeutig als bei den As-reichen Oberflächen. Geringfügige Änderungen der Oberflächenstöchiometrie führen bei Ga-reichen Bedingungen zu erheblich unterschiedlichen Anordnungen der Atome an der Oberfläche, so dass für die Ga-reiche GaAs(001) Oberfläche verschiedene Geometrien bekannt sind, die im Folgenden näher beschrieben sind.

Beim Heizen der (2×4) rekonstruierten Oberfläche auf ca. 450°C desorbiert As von der Oberfläche und es bildet sich zunächst die (2×6) Rekonstruktion, die im STM durch helle Reihen entlang der $[\bar{1}10]$-Richtung (links in Abb. 4.6) gekennzeichnet ist. Das RAS Spektrum der (2×6) Oberfläche wird durch eine negative Anisotropie bei 2,05 eV dominiert

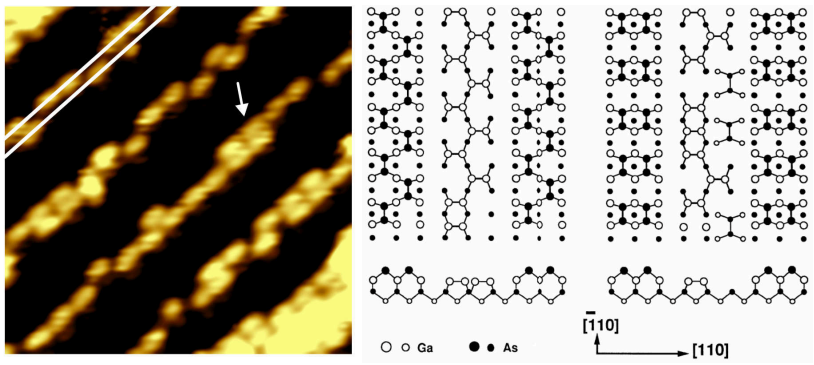

Abbildung 4.6: Übersicht über die (2×6) Rekonstruktion. Links: STM Detailaufnahme (13×13 nm). Mitte: Strukturvorschläge von Biegelsen *et al.* [122] (links) und Kuball *et al.* [121]. Rechts: RAS Spektrum der (2×6) Oberfläche.

(Abb. 4.7). Spezifisch für die RAS Signatur der (2×6) Oberfläche ist zudem die leichte Schulter unterhalb von 3 eV. Im LEED zeigt eine solche Oberfläche Beugungsreflexe mit (4×6) Symmetrie sowie Streifen mit 6-fach (vermutlich (6×6)) Symmetrie, wie auch von Kuball *et al.* beobachtet [121]. Dieses gleichzeitige Auftreten verschiedener Symmetrien weist darauf hin, dass die Oberfläche keine homogene langreichweitige Ordnung besitzt, sondern Oberflächeneinheitszellen mit verschiedenen Symmetrien auftreten.
Verschiedenen Autoren zufolge bestehen die hellen Reihen der (2×6) Rekonstruktion aus As-As Dimeren, die an eine zweite Lage aus Ga Atomen gebunden sind [121, 122]. Dabei gibt es unterschiedliche Vorschläge für die genaue Anordnung der As-As Dimere. Abb. 4.6 zeigt links eine in dieser Arbeit aufgenommene STM Detailaufnahme (13×13 nm) der hellen Reihen der (2×6) rekonstruierten Oberfläche. Darin ist deutlich zu erkennen, dass jede Reihe aus länglichen Objekten besteht, die von verschiedenen Autoren als As-As Dimere gedeutet wurden. Diese hellen Objekte sind in jeder Reihe entlang zweier paralleler Linien unregelmäßig alternierend angeordnet. Diese Strukturen entsprechen den alternierenden As-As Dimeren im Strukturmodell von Biegelsen *et al.*. An einigen Stellen jedoch (Pfeil in Abb. 4.6) befinden sich auf beiden Linien gleichzeitig helle Objekte, so dass die Reihe breiter erscheint. Diese Strukturen entsprechen zwei nebeneinander liegenden As-As Dimeren, wie sie im Strukturmodell von Kuball *et al.* enthalten sind. Offenbar können also bei den in dieser Arbeit beobachteten (2×6) Oberflächen Mischphasen aus beiden Strukturen auftreten.

Beim Heizen der decappten Oberfläche über 480°C hinaus desorbiert weiteres As von der Oberfläche und es kommt mit steigender Temperatur zu einem sukzessiven Übergang zur (4×2) Rekonstruktion. Dieser Übergang kann im STM gut anhand wachsender (4×2) rekonstruierter Domänen beobachtet werden (siehe Abb. 4.8 und die Arbeiten von Chizhov *et al.* [123]). Wie in Abb. 4.7 dargestellt ist, lässt sich dieser Übergang zur (4×2) Oberfläche auch in einer Veränderung der RAS Spektren beobachten. So kommt es beim Übergang zur (4×2) Rekonstruktion zu einer Verschiebung der negativen Anisotropie $S2$ von etwa 2,05 eV zu 2,2 eV und zu einer Reduktion der Schulter bei etwa 2,7 eV. Die Ga-reichste Phase von GaAs(001) entsteht schließlich bei Heizen der decappten Probe auf ca. 540°C. Dabei kommt es vorwiegend zur Ausbildung der (4×2) Rekonstruktion [122, 124, 125]. Die Schulter unterhalb von 3 eV, die bei der (2×6) Oberfläche zu erkennen ist, ist im RAS Spektrum der (4×2) Rekonstruktion nicht mehr zu beobachten. Zwischen Beiträgen an den kritischen

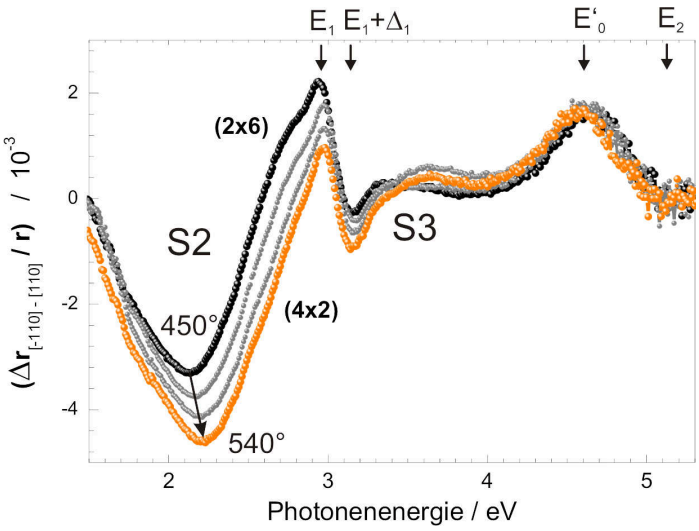

Abbildung 4.7: RAS Spektren des Phasenübergangs von der (2×6) zur (4×2) Rekonstruktion. Die negative Anisotropie verschiebt sich von 2,05 zu 2,2 eV.

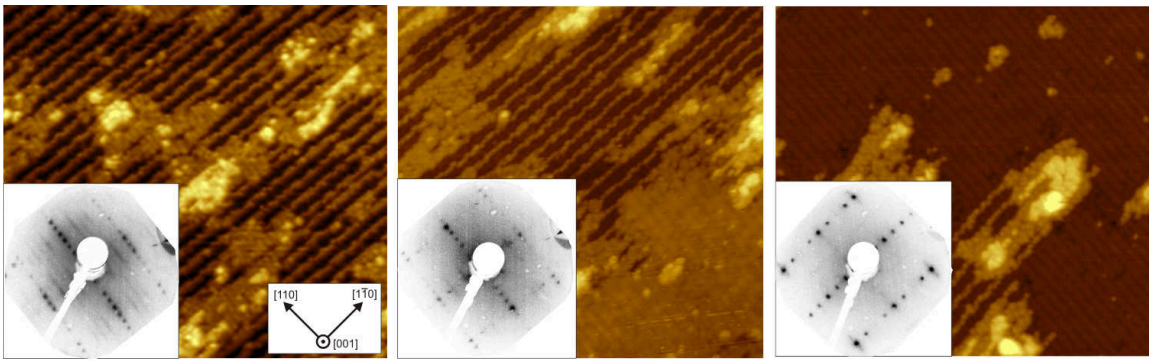

Abbildung 4.8: STM Messungen (60×60 nm) nach Annealingtemperaturen zwischen 480 °C (links) und 540°C (rechts): Deutlich zu erkennen ist der Phasenübergang von (2×6) zu vorwiegend (4×2) rekonstruierten Bereichen.

Punkten des Volumens E_1 und E_2 liegt bei 3,5 eV ein weiterer Oberflächenbeitrag $S3$ mit positiver Anisotropie. Eine genaue, atomare Zuordnung der Oberflächenbeiträge war bislang nicht möglich [32].
Das Strukturmodell für die (4×2) Rekonstruktion wurde mithilfe von DFT-LDA berechnet [104, 126] und experimentell unter anderem mit Röntgendiffraktometrie (XRD) bei streifendem Einfall bestätigt [127]. Die (4×2) Rekonstruktion zeichnet sich vor allem durch einen Ga-Ga Dimer aus, der von As-Atomen der ersten Atomlage umrahmt ist, die jedoch, anders als bei den vorangegangenen Rekonstruktionen, keine Dimerstrukturen bilden. Der Ga-Ga Dimer ist dabei etwas unter die Ebene der As-Atome versetzt und wird als *subsurface* Dimer bezeichnet. Die aus dieser Anordnung entstehenden Reihen verlaufen entlang der $[110]$ Richtung und liegen somit orthogonal zu den Reihen der (2×6) Rekonstruktion. Abb. 4.9 zeigt ein hoch aufgelöstes STM Bild (gemessen von P. Vogt) zusammen mit dem Stukturmodell und dem RAS Spektrum der (4×2) Rekonstruktion.

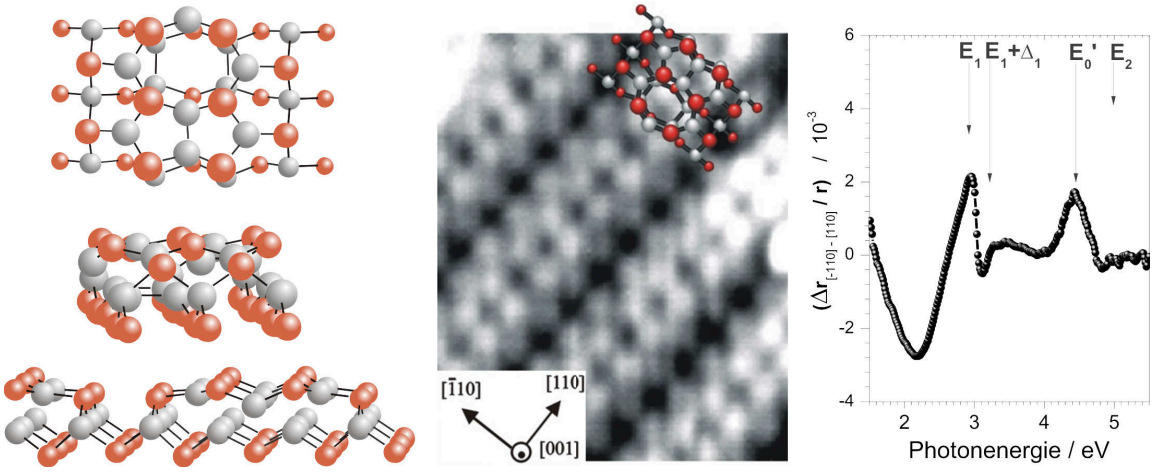

Abbildung 4.9: Übersicht über die GaAs(001)-(4×2) Rekonstruktion: Links ist das Strukturmodell der Oberflächeneinheitszelle dargestellt [32] und rechts ein hochaufgelöstes STM Bild [116]. Das RAS Spektrum der Oberfläche ist in Abb. 4.7 enthalten.

Gleichzeitig mit der (4×2) Rekonstruktion kommt es bei der Ga-reichen Phase zur Ausbildung von Bereichen mit (4×6) und (6×6) Symmetrie, die sich im STM durch helle Reihen entlang der $[\bar{1}10]$-Richtung auszeichnen. Die Strukturelemente dieser Reihen unterscheiden sich von den Reihen der weiter oben beschriebenen (2×6) Rekonstruktion und konnten erst vor wenigen Jahren dank hoch aufgelöster STM Untersuchungen von Ohtake *et al.* und Kocan *et al.* näher beschrieben werden [128, 129]. Ihrem Strukturmodell zufolge werden die hellen Reihen von gemischten As-Ga Dimeren dominiert, während die dunkleren Reihen zwischen den hellen Reihen *sub-surface* Ga-Ga Dimere aufweisen, ähnlich der (4×2) Rekonstruktion [128]. Abb. 4.10 zeigt links eine in dieser Arbeit aufgenommene STM Detailaufnahme (10×10 nm) von den hellen Reihen mit den typischen (4×6) und (6×6) Strukturelementen. Rechts in der Abbildung ist das entsprechende Strukturmodell nach Ohtake *et al.* [128] dargestellt. Die RAS Signaturen von Oberflächen, bei denen (4×6) rekonstruierte Bereiche auftreten, unterscheiden sich dabei nicht vom RAS Spektrum der (4×2) Oberfläche (Abb. 4.9).
Diese Ga-reiche Oberfläche mit gemischten Symmetrien, bei der sowohl (4×2) als auch geringfügige (4×6) bzw. (6×6) rekonstruierte Bereiche auftreten, wird im Folgenden der Einfachheit halber als (4×2) oder auch Ga-reiche GaAs(001) Oberfläche bezeichnet. Allen Strukturmodellen für die Ga-reiche Phase von GaAs(001) ist gemein, dass an der Oberfläche sowohl gefüllte als auch leere dangling bonds vorhanden sind. Die leeren dangling bonds liegen dabei sowohl bei Ga-Ga Dimeren vor als auch bei Ga-As Dimeren oder Ga Atomen aus der zweiten Lage der hellen Reihen.

Abb. 4.11 a) zeigt eine typische 40×40 nm STM Aufnahme einer Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche vor der Adsorption von Pyrrol. Die Aufnahme erfolgte bei einer Tunnelspannung von -4,2 V. In dem STM Bild sind wie oben beschrieben sowohl (4×2) rekonstruierte Bereiche als auch und kleinere (4×6) rekonstruierte Bereiche zu erkennen. Im Grenzbereich

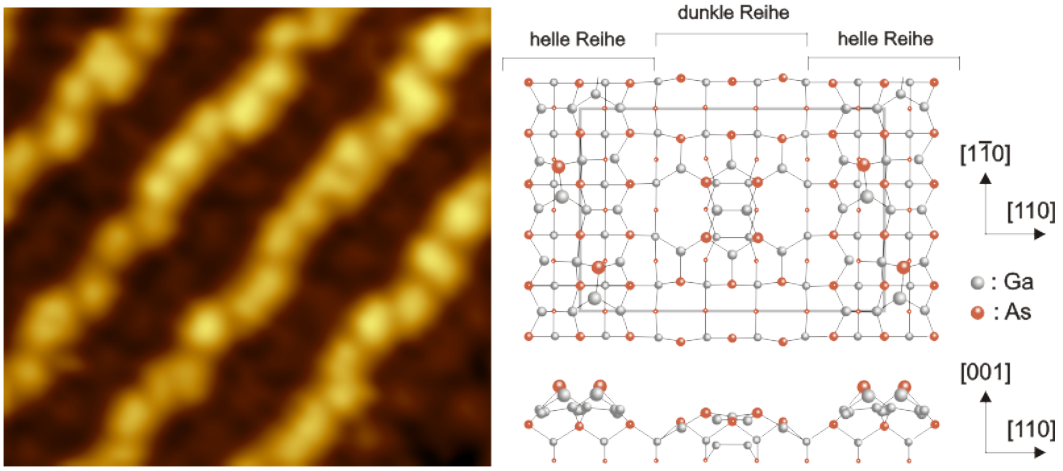

Abbildung 4.10: Übersicht über die (4×6) Rekonstruktion: Links ist eine STM Aufnahme abgebildet, auf der die Strukturelemente der Reihen in $[\bar{1}10]$-Richtung zu erkennen sind. Rechts ist das Strukturmodell nach Ohtake *et al.* [128] dargestellt.

zwischen diesen beiden unterschiedlichen Rekonstruktionen sind Cluster-ähnliche Stellen zu sehen, die keine dieser beiden Symmetrien aufweisen. Strukturelemente der (2×6) Rekonstruktion, wie in Abb. 4.6 abgebildet, wurden vor der Moleküladsorption nicht beobachtet. Alle Bereiche zeigten bei STS Messungen übereinstimmend eine Bandlücke von etwa 1,4 eV.

In den Detailaufnahmen der (4×2) Bereiche (b) sind neben den typischen Reihen vereinzelt kleine helle Objekte mit einem Durchmesser von etwa 5 Å zu erkennen, vermutlich aufgrund von überschüssigem Arsen. Die Reihen der (4×6) rekonstruierten Bereiche (c) bestehen aus unregelmäßig alternierenden Ketten einzelner heller, runder Objekte. Wie ein Linienprofil durch eine solche Reihe zeigt, besitzen diese Objekte eine laterale Ausdehnung von etwa 1 nm und eine Höhe von etwa 350 pm (siehe Abb. 4.11 c)).

Abb. 6.6 zeigt die Spektren des As *3d* (links) und des Ga *3d* Rumpfniveaus der sauberen Ga-reichen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche. Im As *3d* Spektrum sind neben der Volumenkomponente deutlich zwei Komponenten zu erkennen, die bei Normalemission sehr viel geringer zu beobachten waren und deshalb As Atomen an der Oberfläche zugeordnet werden können. Die eine Komponente ist um -0,4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und konnte sp_2 hypridisierten As Atomen der (4×2) Rekonstruktion zugeordnet werden [109, 110, 130]. Die zweite Oberflächenkomponente ist um 0,38 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und stammt verschiedenen Quellen zufolge möglicherweise von As Atomen aus (4×6) rekonstruierten Bereichen [109, 131]. Im Vergleich zu den Messungen anderer Autoren an Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen ist diese zweite Komponenten erstaunlich groß, was auf einen hohen (4×6) Anteil der Probe hinweist. Dies bestätigen auch die STM Messungen an der sauberen Oberfläche, in denen signifikante (4×6) Bereiche identifiziert werden konnten (siehe Abb. 4.11).

Im Ga *3d* Spektrum sind neben der Volumenkomponente drei Oberflächenkomponenten zu

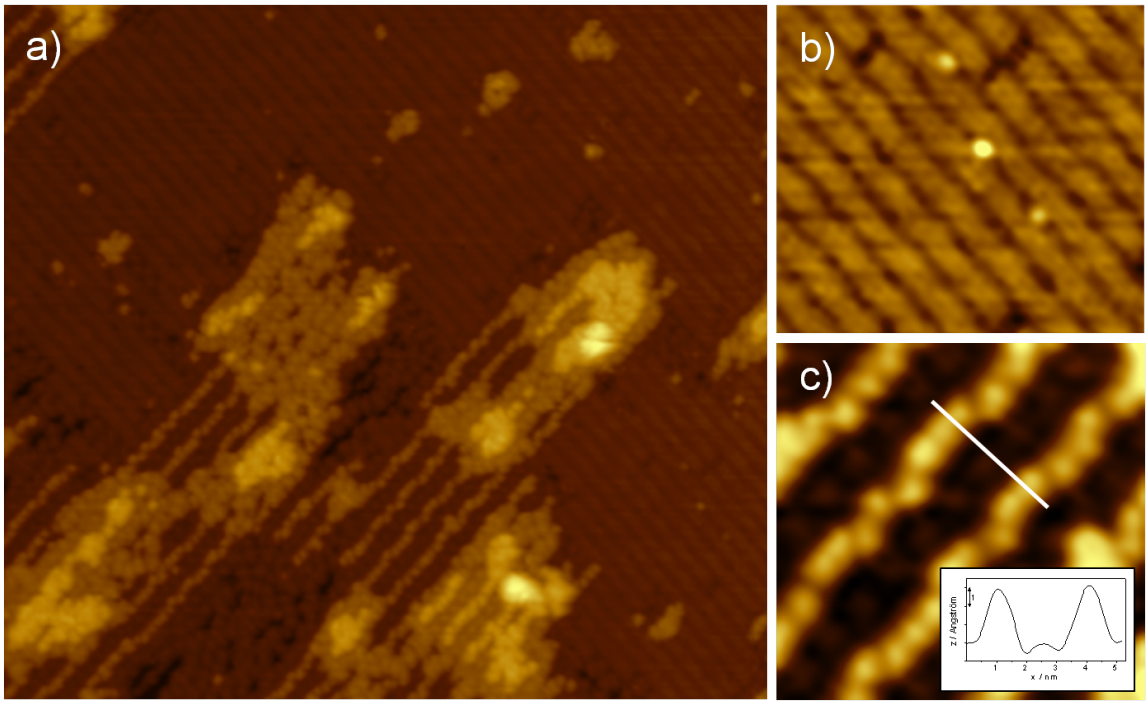

Abbildung 4.11: STM Aufnahmen von der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche vor dem Auflass von Pyrrol. Zu erkennen sind große (4×2) rekonstruierte Bereiche (Detailbild b)) sowie kleinere (4×6) rekonstruierte Bereiche (Detailbild c)).

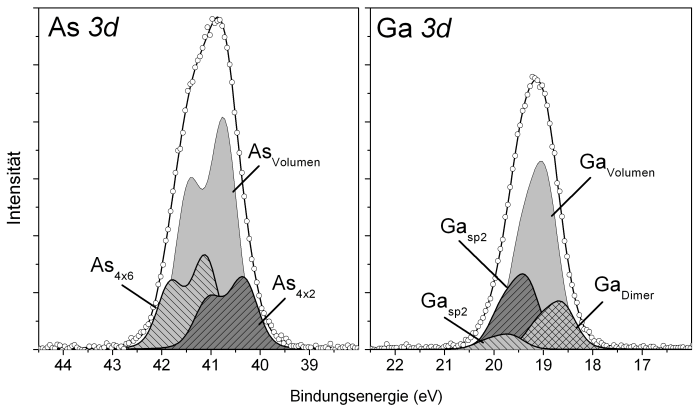

Abbildung 4.12: XPS Spektren der As *3d* (links) und Ga *3d* Rumpfniveaus der sauberen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche.

erkennen, die von den Ga-Ga Dimere herrühren (-0,36 eV) bzw. von sp_2-hybridisierten Ga Atomen (+0,37 und +0,69 eV) [109, 110, 130].

Elektrophile und nukleophile Oberflächenplätze an GaAs(001) Oberflächen

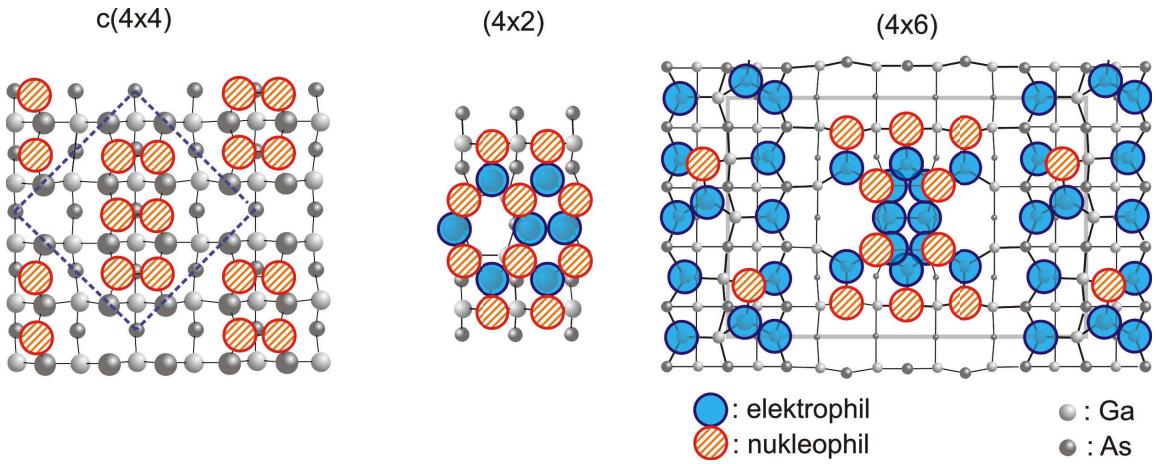

Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der elektrophilen (blau), nukleophilen (rot) und neutralen (grau) Bindungsplätze an den verschiedenen GaAs(001) Oberflächen. Die $c(4\times4)$ Oberfläche besitzt ausschließlich nukleophile Oberflächenplätzen. Die Ga-reichen Oberflächen weisen sowohl elektrophile als auch nukleophile Oberflächenplätze auf. Auf gleichen Flächen weist die (4×6) Oberfläche etwa 30% mehr elektrophile Oberflächenplätze auf als die (4×2) Oberfläche.

Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, beschreibt die Elektrophilie das Bestreben eines Systems, Elektronen anzuziehen. Der Begriff stammt dabei ursprünglich aus der organischen Chemie und wurde eingesetzt, um die Reaktivität von Molekülen zu charakterisieren. Bei der Beschreibung von Halbleiteroberflächen zeigten M. Filler und S. Bent, dass auch die Dimeratome der Si(2×2) Oberfläche je nach Besetzungszustand ihrer dangling bonds als elektrophile und nukleophile Atome aufgefasst werden können. Elektronenarme dangling bonds verhalten sich dabei eher elektrophil, also ladungsanziehend, und elektronenreiche dangling bonds eher nukleophil (siehe auch Abschnitte 2.1 und 2.2).
Die in diesem Kapitel vorgestellten GaAs(001) Rekonstruktionen unterscheiden sich erheblich in Hinblick auf die Besetzungszustände der dangling bonds an der Oberfläche. Die As-reiche $c(4\times4)$ Oberfläche besitzt an der Oberfläche beispielsweise ausschließlich besetzte dangling bonds. Das bedeutet, sie weist ausschließlich nukleophile Oberflächenplätze auf. Die Ga-reiche Oberfläche besitzt im Gegensatz dazu sowohl besetzte als auch unbesetzte dangling bonds. Das bedeutet, sie verfügt sowohl über elektrophile als auch nukleophile Oberflächenplätze. Die (4×2) Oberfläche besitzt dabei 6 elektrophile Oberflächenplätze je Oberflächeneinheitszelle und die (4×6) Oberfläche besitzt 24 elektrophile Oberflächenplätze je Oberflächeneinheitszelle. Auf gleichen Flächen weist die (4×6) Oberfläche damit

fast 30% mehr elektrophile Oberflächenplätze auf wie die (4×2) Rekonstruktion. Die elektrophilen und nukleophilen Oberflächenplätze der verschiedenen Rekonstruktionen sind in Abb. 4.13 farbig gekennzeichnet.
Die verschiedenen GaAs(001) Rekonstruktionen eigenen sich damit gut, um zu untersuchen, wie sich die Existenz elektrophiler oder nukleophiler Oberflächenplätze auf das Adsorptionsverhalten organischer Moleküle auswirkt.

4.2. Der linear elektro-optische (LEO) Effekt in den RAS Spektren der GaAs(001) Oberflächen

Eine Besonderheit im RAS Spektrum der GaAs(001) Oberflächen stellt der auch als Pockels-Effekt bekannte linear elektro-optischen Effekt (LEO) dar, der erstmals von Cardona *et al.* in Reflektionsdifferenz-Spektren beobachtet werden konnte [132].

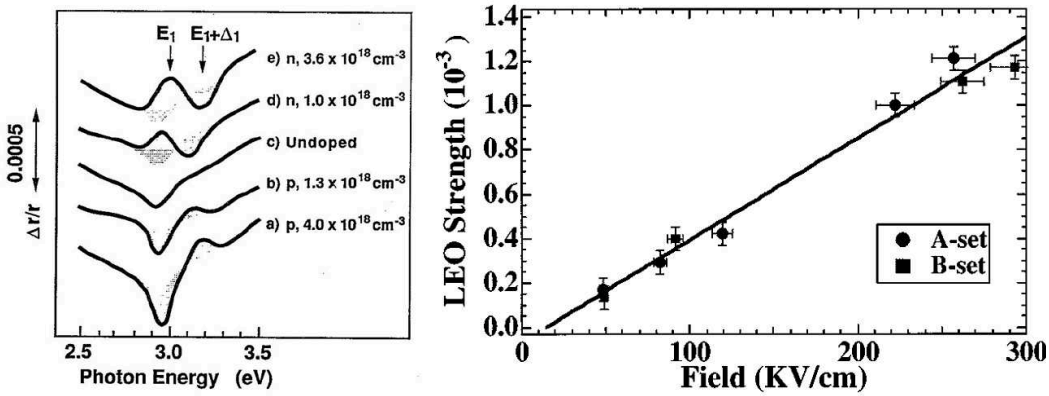

Abbildung 4.14: LEO-Oszillation im RAS Spektrum der $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion nach Tanaka *et al.* (links) [133] und Chen *et al.* (rechts) [134]: Die Stärke der Oszillation skaliert mit der Dotierung (links) und ermöglicht eine Bestimmung der Stärke des elektrischen Oberflächenfeldes (rechts)

Der linear elektro-optische Effekt trägt über dem gesamten Spektralbereich der RAS zur Anisotropie der Oberfläche bei [135]. Besonders prägnant zu beoachten ist der LEO Effekt dabei vor allem im Bereich der Interband Übergänge E_1 und $E_1 + \Delta_1$ rund um 3eV, wo der LEO Effekt zu einer deutlich sichtbaren Oszillation führt. Acosta-Ortiz *et al.* konnten zeigen, dass der Ursprung dieses Effektes in einem elektrischen Feld aufgrund von Ladungsaustausch zwischen Volumen und Oberflächenzuständen liegt und dass die Amplitude dieser Oszillation bei sauberen Oberflächen linear mit der Stärke des elektrischen Feldes skaliert [136].
Die Amplitude der LEO-Oszillation wurde deshalb in der Vergangenheit schon für die Bestimmung des elektrischen Oberflächenfeldes und der Dotierung von GaAs Proben verwendet [133, 134, 137]. Besonders deutlich lässt sich die LEO-Oszillation bei $c(4 \times 4)$ rekonstruierten GaAs(001) Oberflächen identifizieren, wo die LEO Oszillation auf einer monoton ansteigenden Flanke liegt [133, 134]. Sobiesierski *et al.* konnten zeigen, dass auch bei Si

δ-dotierten GaAs(001) Oberflächen die Stärke der LEO Oszillation linear skaliert mit dem mittleren elektrischen Oberflächenfeld über die RAS Eindringtiefe, dem sogenannten integrierten Oberflächenfeld, das nach Sobieisierski *et al.* geschrieben werden als

$$\langle E \rangle = C \int_0^d E(z) exp(\frac{-z}{d}) dz$$

wobei d die Informationstiefe der RAS ist [138, 139].

Um aus RAS Spektren der $c(4 \times 4)$ Oberfläche den LEO Effekt zu separieren und zu quantifizieren, wurden in der Literatur verschiedene Verfahren zur Untergrundkorrektur durchgeführt.

- Chen *et al.* interpolierten den Untergrund mit einer geraden Verbindungslinie vom linken Rand der LEO Oszillation zum rechten. Als Maß für die Größe des LEO Effektes verwendeten sie den Abstand vom Maximum zum Minimum der Oszillation [134].
- Tanaka *et al.* zogen das Spektrum einer undotierten Probe vom gemessenen Spektrum ab, um den LEO Effekt zu separieren. Die Stärke des LEO Effektes wurde bestimmt durch die Fläche unter der Untergrund-korrigierten LEO Oszillation [133]. Diese Methode liefert eine sehr präzise Bestimmung bei sauberen $c(4 \times 4)$ Oberflächen und wurde auch für viele andere Untersuchungen verwendet [140, 141].
- Sobiesierski *et al.* interpolierten den Untergrund linear zwischen zwei Punkten auf beiden Seiten der LEO Oszillation und integrierten über den Bereich zwischen der LEO Oszillation und diesem interpolierten Untergrund, um den LEO Effekt zu quantifizieren [139].

In dieser Arbeit wird der linear elektro-optische Effekt benutzt werden, um die Stärke des elektrischen Oberflächenfeldes vor und nach der Moleküladsorption zu charakterisieren. Insbesondere soll der LEO Effekt dazu verwendet werden, zu untersuchen, ob das elektrische Oberflächenfeld der GaAs $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion durch die Adsorption organischer Moleküle modifiziert wird.

4.3. Einfache organische Fünfringe

Organische Moleküle bestehen aus einer unterschiedlichen Anzahl mit Wasserstoff gesättigter Kohlenstoffatome. Die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle Cyclopenten und Pyrrol sowie 3-Pyrrolin gehören zu den kleinsten, stabilen Kohlenwasserstoffen mit ringförmiger Struktur. Die beiden Moleküle weisen trotz ihrer ähnlichen Geometrie erhebliche elektronische Unterschiede auf, die ihre jeweilige Reaktivität und damit auch ihr Adsorptionsverhalten signifikant beeinflussen. Die verwendeten Moleküle und ihre im Rahmen dieser Arbeit relevanten Eigenschaften werden deshalb an dieser Stelle kurz erklärt.

Pyrrol

Pyrrol ist ein organisches Ringmolekül, bei dem der Ring aus vier Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom besteht. An jedes der fünf Atome des Ringes ist ein Wasserstoffatom gebunden und die chemische Summenformel lautet (N_4H_4NH). Die p_z-Orbitale der Kohlenstoffatome bilden gemeinsam mit dem freien Elektronenpaar (*lone pair*) des Stickstoffatoms ein vollständig delokalisiertes π-Elektronensystem, wodurch Pyrrol zu einem sehr stabilen, aromatischen Molekül wird [142].

Pyrrol ist ein in der Forschung weit verbreitetes organischen Molekül, das ähnlich wie Ben-

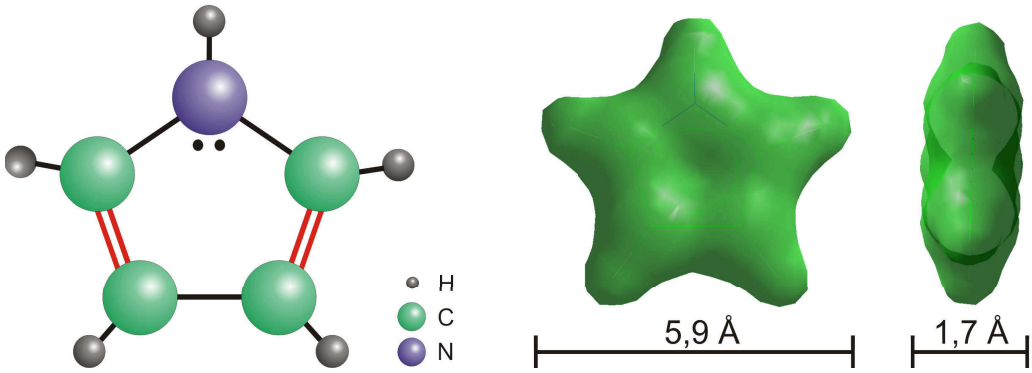

Abbildung 4.15: Links: Strukturmodell von Pyrrol. Rechts: Gesamtladungsverteilung berechnet über DFT mit HyperChem 8 [143].

zol für viele grundlegende Untersuchungen zur Reaktion zwischen Molekülen und Oberflächen eingesetzt wird [16]. Darüber hinaus stellt Pyrrol einen Baustein vieler weiterer organischer Moleküle dar, die technologische Anwendung finden, wie beispielsweise Porphyrin oder Phthalocyanin. Das Pyrrol-Polymer Polypyrrol ist ein wichtiger organischer Leiter, während die aus Pyrrolringen bestehenden Porphyrine beispielsweise in Sensoren und zahlreichen anderen Anwendungen zum Einsatz kommen [144–146].

In Abb. 4.15 ist links das Strukturmodell von Pyrrol dargestellt und rechts die mit dem Programm HyperChem 8 über DFT berechnete Gesamtladungsverteilung mit den entsprechenden Abmessungen [143]. Das optische Absorptionsspektrum von Pyrrol wurde von Palmer *et al.* gemessen und ist in Abb. 4.16 dargestellt. Das HOMO-LUMO Gap liegt bei etwa 5,9 eV und das Absorptionsspektrum wird von zwei breiten Absorptionsbanden mit Maxima bei 6 eV (Band 1) und 7,5 eV (Band 3) dominiert, während eine schwächere Absorptionsbande bei 6,5 eV liegt (Band 2) [147–151]. Die Ionisationsenergien der verschiedenen Molekülorbitale in der Gasphase wurden von Derrick *et al.* mit PES Messungen bestimmt und sind in Abb. 4.16 dargestellt. Das Orbital mit dem niedrigsten Ionisationspotential liegt bei 8,2 eV (1a2), weitere Zustände bei IP = 9,2 eV (2b1), 12,6 eV (9a1), 13,0 eV (1b1), 14,8 eV (5b2), 13,7 eV (6b2), 14,3 eV (8a1) [152–154]. Leider konnten in der Literatur keine Daten über die Lage der unbesetzten Zustände beispielsweise aus inverser Photoemission gefunden werden.

Die Gesamtmassenzahl von Pyrrol beträgt 67 amu. Das im Rahmen von TDS Messungen

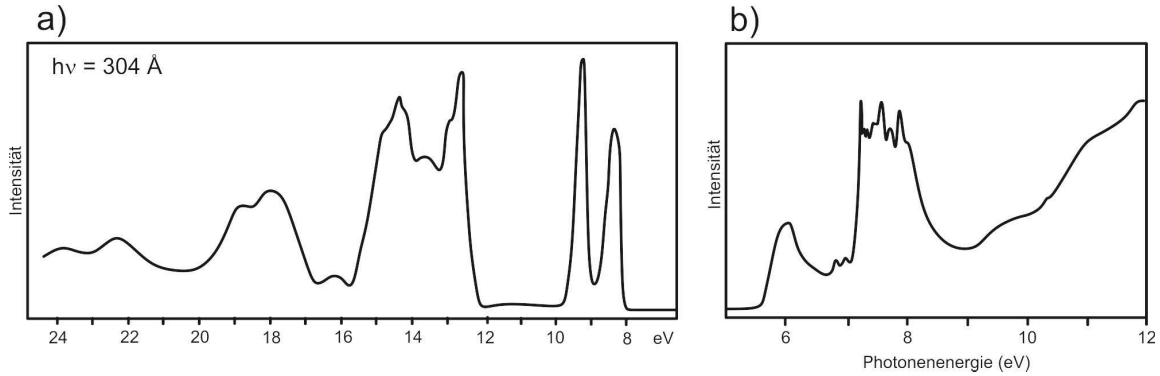

Abbildung 4.16: Links: PES Spektrum von Pyrrol in der Gasphase nach Derrick *et al.* [152]. Rechts: Optisches Absorptionsspektrum von Pyrrol in der Gasphase nach Palmer *et al.* [147].

in dieser Arbeit relevante QMS Spektrum von Pyrrol weist neben dem Beitrag bei 67 amu (100%) weitere Beiträge auf bei 41 amu (50%), 40 amu (42%), 39 amu (54%), 38 amu (18%) und 28 amu (14%) [155]. Das häufigste Fragment von Pyrrol mit einer Massenzahl von 41 amu stammt dabei von dem Bruchstück $C_2NH_3^+$ [155]. Für die Desorptionsexperimente in dieser Arbeit wurden deshalb QMS-Transienten bei 67, 41, 39, 28 und 18 amu aufgenommen.

3-Pyrrolin

Das Molekül 3-Pyrrolin C_4NH_7 ist strukturell sehr ähnlich zu Pyrrol und wird auch als 2,5-Dihydropyrrol bezeichnet. Es besteht ebenfalls aus einem Fünfring mit vier Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom. Allerdings besteht nur zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine C=C-Doppelbindung, so dass die beiden an Stickstoff gebundenen C Atome jeweils zwei angebundene Wasserstoffatome besitzen. Auf diese Weise kann bei 3-Pyrrolin kein vollständig delokalisiertes π-Elektronensystem entstehen, so dass 3-Pyrrolin im Gegensatz zu Pyrrol nicht aromatisch ist [156].

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben erhöht diese Nicht-Aromatizität die Reaktivität von 3-Pyrrolin im Vergleich zu Pyrrol erheblich [157] und führt dazu, dass das Ionisationsspektrum von 3-Pyrrolin (Abb. 4.17) erhebliche Unterschiede zum Ionisationsspektrum von Pyrrol aufweist. So liegt der niedrigste elektronische Zustand bei -8,5 eV und der nächste Zustand erst bei etwa 13 eV [57].

Für 3-Pyrrolin konnten in der Literatur leider keine optischen Absorptionsspektren gefunden werden. Auf der Basis von ELS Messungen und RCIS (restricted configuration interaction singles) Berechnungen vermutet V. M. Bermudez allerdings einen starken optischen Übergang bei etwa 7,2 eV.

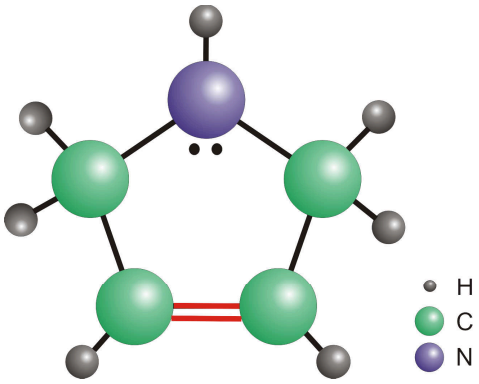

Abbildung 4.17: Struktur von 3-Pyrrolin: 3-Pyrrolin besitzt im Gegensatz zu Pyrrol nur eine C=C Doppelbindung und ist deshalb nicht aromatisch.

Cyclopenten

Das organische Ringmolekül Cyclopenten (C_5H_8) gehört zu den einfachsten stabilen organischen Ringmolekülen und besteht aus einem Ring aus fünf Kohlenstoffatomen, die in einer Ebene angeordnet sind ähnlich der Struktur von Pyrrol. Zwei dieser Kohlenstoffstome sind über eine σ-π-Bindung, kurz C=C Doppelbindung genannt, miteinander verbunden, während die übrigen drei Kohlenstoffatome nur einfache Bindungen miteinander eingehen [158, 159]. Alle übrigen Bindungen sind mit Wasserstoff abgesättigt. Auf diese Weise verfügt Cyclopenten über ein lokalisiertes π-Elektronensystem und ist damit nicht aromatisch (siehe Abschnitt 2.1).
Das Adsorptionsverhalten von Cyclopenten auf GaAs Oberflächen wurde bereits in früheren Arbeiten eingehend beschrieben [58] und wurde in Abschnitt 2.3 kurz zusammengefasst. Für alle weiteren chemischen Eigenschaften von Cyclopenten sei an dieser Stelle auf die Arbeit von R. Passmann verwiesen [58].

Blei-Phthalocyanin (PbPc)

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden Experimente an kleinen organischen Fünfringen. An einigen Stellen werden jedoch auch Vergleiche zu Experimenten mit Blei-Phthalocyanin (PbPc) angestellt, das deshalb an dieser Stelle kurz vorgestellt wird. Blei-Phthalocyanin ist im Gegensatz zu allen bisher vorgestellten Molekülen ein heterozyklisches Molekül, das aus vier doppelten Ringen (Isoindolgruppen) besteht, die um ein zentrale Pb Atom angeordnet sind (Abb. 4.18). Aufgrund des sogenannten „inert-pair-effect“ [160] wird das zentrale Pb Atom in z-Richtung aus der Molekülebene herausgedrückt. Diese nicht-planare Struktur des Moleküls hat zur Folge, dass PbPc in der Molekülebene der vier Isoindolgruppen optisch isotrop ist, während es in z-Richtung anisotrop ist.

Die einzelnen Isoindolgruppen bestehen jeweils aus der Kombination eines Benzolringes mit einem Pyrrolring. Die Breite einer solchen Isoindolgruppe beträgt theoretisch 0,65 nm. STM Messungen von L. Riele [161] (siehe Abb. 4.18 zeigten jedoch, dass Isoindolgruppen im STM mit einer Breite von etwa 1,1 nm zu beobachten sind. Offenbar hat also die mit STM gemessene Ladungsdichte größere Ausmaße als die theoretischen Abmessungen des Moleküls. Da der Durchmesser von Pyrrol mit der Breite einer Isoindolgruppe annähernd

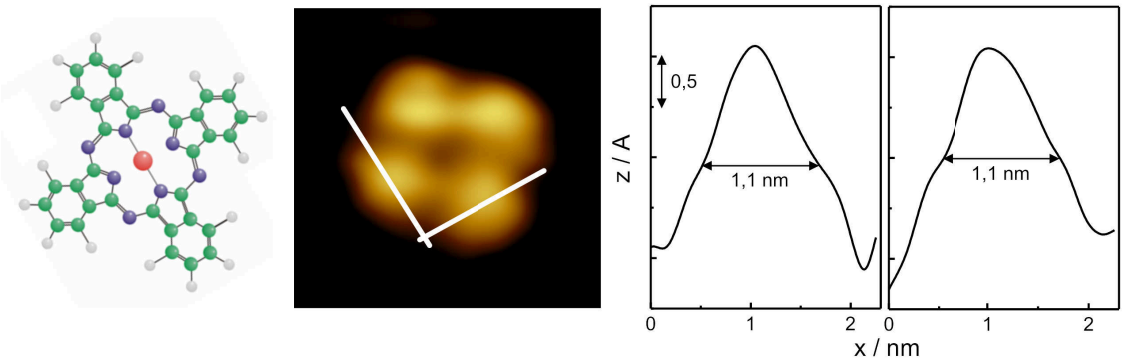

Abbildung 4.18: Links: Struktur von PbPc. Mitte: STM Aufnahme eines einzelnen PbPc Moleküls (STM Messung von L. Riele) und rechts: Typische Linienprofile quer durch eine Isoindolgruppe. Obwohl der theoretisch berechnete Durchmesser nur etwa 0,65 nm beträgt, erscheint eine Isoindolgruppe im STM mit einem Durchmesser von durchschnittlich 1,1 nm.

übereinstimmt, ist zu erwarten, dass auch Pyrrol im STM mit einem Durchmesser von etwa 1,1 nm zu beobachten sein wird.

4.4. Präparation der untersuchten Grenzflächen

Im Folgenden wird kurz die Präparation der sauberen GaAs Oberflächen und die anschließende Moleküldeposition beschrieben.

Präparation der GaAs Oberflächen

Für die Präparation der GaAs Oberflächen wurden GaAs Proben verwendet, die von B. O. Fimland mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt und für den Transport an Luft mit einer amorphen Arsenschicht geschützt waren. Für die verschiedenen Experimenten wurden sowohl mit Bor p- als auch mit Si n-dotierte Proben verwendet, deren Dotierung jeweils bei maximal $n = 1 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ lag. Die genaue Dotierung ist bei den jeweiligen Experimentbeschreibungen angegeben. Für die Präparation der verschiedenen Rekonstruktionen wurde die amorphe As-Schutzschicht bei ca. 330°C thermisch desorbiert. Dieser Vorgang wird *decapping* genannt und ist in [162, 163] beschrieben.

Die Präparation der As-reichen $c(4 \times 4)$-Oberfläche erfolgte nach dem Decapping durch Heizen (*Annealing*) auf 350°C. Die Präparation der weiteren Oberflächen erfolgte durch Heizen auf 430°C für die (2×4)-Oberfläche bzw. 540°C für die Ga-reiche (4×2)-Rekonstruktion [164]. Einmzelheiten hierzu sind in Abschnitt 4.1 beschrieben.
Die Präparation, insbesondere die Desorption des As-Caps, wurde sowohl mit einem Quadrupol Massenspektrometer (QMS) als auch mit RAS in-situ verfolgt. Anschließende Messungen mit LEED und AES bzw. XPS belegten nach der Präparation eine saubere, rekonstruierte Oberfläche.

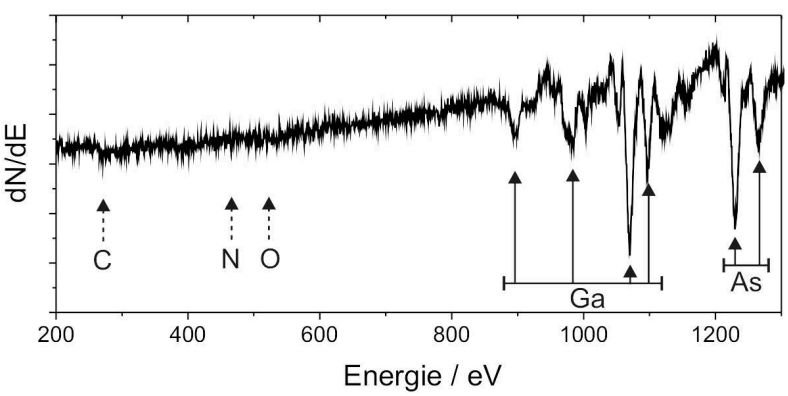

Abbildung 4.19: Typisches AES Spektrum der GaAs Oberfläche nach dem Decapping vor der Moleküladsorption. Das Augerspektrum belegt, dass die Oberfläche vor der Moleküladsorption keine Kohlenstoff- Stickstoff- oder Sauerstoff-Kontaminationen aufweist.

Abb. 4.19 zeigt eine typische AES Messung nach dem Decapping. Das Spektrum zeigt dabei nur Beiträge von As und Ga, aber keine Beiträge von C, N oder O. Die Messung belegt also, dass sich die Proben vor der Moleküladsorption in einem kontaminationsfreien Zustand befanden.

Abb. 4.20 zeigt ein typisches XPS Übersichtsspektrum vor der Moleküladsorption im Spek-

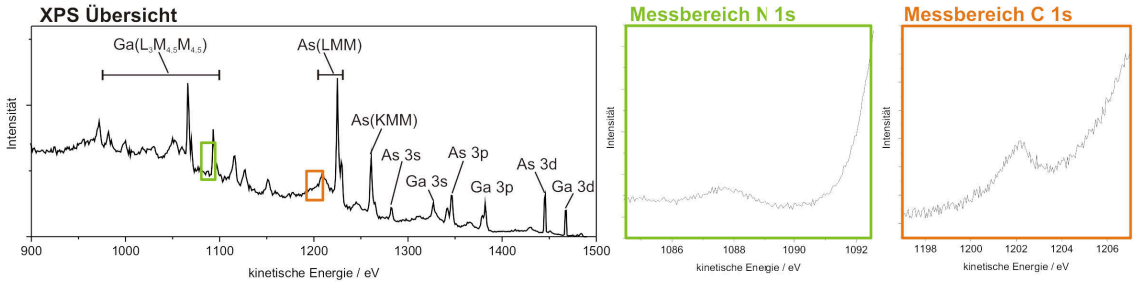

Abbildung 4.20: Typische XPS Spektren der GaAs Oberfläche nach dem Decapping vor der Moleküladsorption.

tralbereich von kinetischen Energien zwischen 900 und 1500 eV. Die Zuordnung der einzelnen Strukturen erfolgte entsprechend der Zuordnung von Wolan *et al.* [165] [1] und der Internetdatenbank LaSurface.com. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Messbereich zwischen 950 und 1250 eV zahlreiche Peaks aufgrund von Augerübergängen von As und Ga zu beobachten sind, die auch auch im Augerspektrum (Abb. 4.19) der sauberen Oberfläche beobachtet werden können.

Für die Untersuchung der Molekül-terminierten Oberflächen ist es wesentlich, die Linienform der N *1s* und C *1s* Niveaus zu analysieren. Die vergrößerten, farbig umrandeten Graphen zeigen die Messbereiche für das N *1s* (grün) und das C *1s* (orange) Niveau aufgenommen an sauberen GaAs Oberflächen nach dem Decapping. In beiden vergrößerten Bereichen ist der Untergrund durch die Ausläufer der Augerstrukturen von Ga und As bestimmt.

[1] Man beachte beim Vergleich mit Ref. [165], dass die Messungen von Wolan *et al.* mit einer Mg Kα Linie ($h\nu = 1253$ eV) durchgeführt wurden. Da in dieser Arbeit XPS Messungen mit Al Kα Anregung durchgeführt wurden, liegen die Augerübergänge bei gleichen kinetischen aber bei anderen Bindungsenergien.

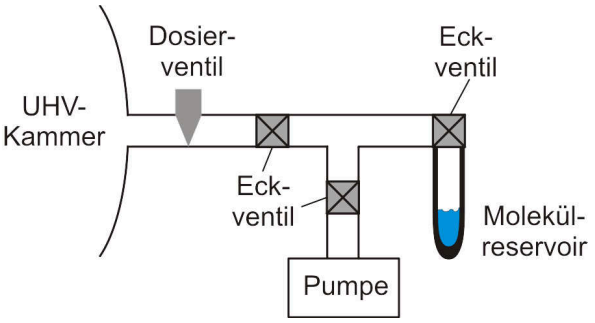

Abbildung 4.21: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Gaseinlasssystems. Die Moleküle liegen ursprünglich in der Flüssigphase vor und werden über ein Dosierventil aus der Gasphase in das UHV System dosiert.

Insbesondere treten in den beiden Messbereichen Peaks bei ca. 1088 und 1202 eV auf, die bei der späteren Linienformanalyse berücksichtigt werden müssen. Da die Augermessung (Abb. 4.19) keinerlei Hinweise auf Kohlenstoff- oder Stickstoffkontaminationen liefert, können die Peakstrukturen bei 1088 und 1202 eV nur auf Ausläufer der Ga und As Augerpeaks mit Maxima bei 1070 und 1228 eV erklärt werden. Für die spätere Linienformanalyse wurden diese an der sauberen Oberfläche beobachteten Auger-bedingten Strukturen mit UniFIT gefittet und für alle weiteren Fits exakt übernommen bzw. vor der Lineinformanalyse vom Spektrum abgezogen. Gekennzeichnet sind diese Strukturen in den Rumpfniveauspektren als Ga_{LMM} bzw. As_{LMM}.

Molekül-Deposition

Die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle Pyrrol, Cyclopenten und 3-Pyrrolin lagen zunächst bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor. Durch Anschluss eines Glaskolbens mit den flüssigen Molekülen an ein evakuiertes und gereinigtes Gaseinlasssystem gehen die Moleküle aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes in die Gasphase über. Über ein Dosierventil wurden die Moleküle vom Gaseinlass in die Vakuumkammer eingelassen (siehe Abb. 4.21). Um eine pyrolytische Zerlegung der Moleküle durch glühende Filamente zu verhindern, wurden während des Gasauflasses alle Filamente ausgeschaltet. Die Ionengetterpumpe wurde während des Molekülauflasses entweder ausgeschaltet oder über ein Ventil vom Kammersystem getrennt. Um die Reinheit der Moleküle im Gaseinlasssystem zu überprüfen, wurde vor den eigentlichen Adsorptionsexperimenten eine geringe Menge des jeweiligen Moleküls in die Hauptkammer eingelassen und ein QMS Spektrum der Gaszusammensetzung aufgenommen.

Während aller Adsorptionsexperimente in dieser Arbeit befand sich die GaAs Probe bei Raumtemperatur. Während der Moleküldeposition wurde die Probe mit RAS überwacht. Der Druck wurde dann so eingestellt, dass sich in der RAS eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften feststellen ließ. Die genauen Depositionsparameter wie beispielsweise die Menge der aufgelassenen Moleküle und der Partialdruck während des Auflasses sind bei den verschiedenen Experimenten im Detail angegeben. Die Menge der aufgelassenen Moleküle wird dabei in aller Regel in Langmuir (L) angegeben, wobei gilt $1L = 1,33 \cdot 10^{-6} mbar \cdot s$.

Nach der Probenpräparation wurde mit AES bzw. (S)XPS sichergestellt, dass die Probe durch den Gasauflass keine Sauerstoffkontamination erfahren hatte. Alle im Rahmen dieser

Arbeit diskutierten Veränderungen sind also ausschließlich auf die Einflüsse der Moleküle zurückzuführen.

Alle Untersuchungen an den präparierten Ober- und Grenzflächen wurden erst durchgeführt, nachdem der Kammerdruck nach der Molekülдeposition wieder in einen Druckbereich unterhalb $2,0 \cdot 10^{-10}$mbar gefallen war. Auf diese Weise wurde ausgeschlossen, dass in der Gasphase vorliegende Moleküle die Messungen, beispielsweise mit (S)XPS, beeinflussen konnten.

Teil II.

Adsorption aromatischer und nicht-aromatischer organischer Fünfringe auf GaAs(001) Oberflächen

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist es, grundlegende Erkenntnisse darüber zu gewinnen, welche Parameter das Adsorptionsverhalten kleiner organischer Ringmoleküle auf GaAs(001) Oberflächen beeinflussen. Vor allem soll untersucht werden, wie die Existenz unbesetzter (elektrophiler) bzw. besetzter (nukleophiler) dangling bonds an der Oberfläche den Adsorptionsprozess aromatischer Moleküle beeinflusst.
Die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten GaAs(001) Rekonstruktionen unterscheiden sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenstöchiometrie insbesondere hinsichtlich der Besetzung ihrer dangling bonds. Während die As-reiche $c(4\times4)$ Oberfläche ausschließlich nukleophile Oberflächenplätze aufweist, besitzen die Ga-reichen (4×2) und (4×6) Oberflächen sowohl elektrophile als auch nukleophile Oberflächenplätze. Da aromatische Moleküle wie Pyrrol üblicherweise elektrophile Reaktionspartner bevorzugen, sind daher signifikante Unterschiede im Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf den verschiedenen GaAs(001) Oberflächen zu erwarten. Die Messungen zur Adsorption von Pyrrol auf der Ga-reichen $(4\times2)/(4\times6)$ Oberfläche sind in Kapitel 6 diskutiert, die Messungen zur Adsorption von Pyrrol auf der As-reichen $c(4\times4)$ Oberfläche werden in Kapitel 7 diskutiert.
Um zu klären, ob und auf welche Weise die Aromatizität der adsorbierender Moleküle den Adsorptionsmechanismus beeinflusst, werden in Kapitel 8 einige Untersuchungen zur Adsorption des nicht-aromatischen 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche diskutiert und mit dem Adsorptionsverhalten von Pyrrol verglichen. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen werden übergreifend über die verschiedenen Materialsysteme in Kapitel 9 gemeinsam diskutiert.

Von zentraler Bedeutung ist bei allen diskutierten Grenzflächen der Einsatz der Reflektions Anisotropie Spektroskopie (RAS) für die in-situ Charakterisierung des Adsorptionsprozesses und für die Charakterisierung der Adsorptions-induzierte Modifikation der GaAs Oberflächen.
Bei der Grenzflächenbildung zwischen organischen Molekülen und GaAs Oberflächen können mehrere Effekte zur Modifikation der RAS-Signatur.
1) Veränderungen an den Übergängen zwischen Oberflächenzuständen
2) Neue Anisotropien aufgrund von optischen Übergängen innerhalb der adsorbierten Moleküle
3) Veränderungen am LEO Effekt aufgrund einer Veränderung des elektronischen Oberflächeneigenschaften wie z. B. den Oberflächenfeldern.
Um zu verstehen, auf welche Weise die Adsorption von organischen Molekülen die RAS Signatur einer Oberfläche modifizieren kann und welche Informationen sich daraus über die elektronischen Eigenschaften der Ober- und Grenzfläche gewinnen lassen, werden unter diesem speziellen Aspekt zunächst in Kapitel 5 Grenzflächen zwischen Cyclopenten und GaAs Oberflächen diskutiert, deren strukturelle Eigenschaften bereits in früheren Arbeiten von R. Passmann untersucht wurden.
Während also in den Kapiteln 6 bis 9 untersucht wird, welche Eigenschaften der Moleküle und der Oberfläche die Adsorption beeinflussen, steht zunächst in Kapitel 5 die Frage im Vordergrund, wie durch die Moleküladsorption die Eigenschaften der Oberfläche verändert werden.

5. Modifikation der elektronischen Eigenschaften von GaAs(001) Oberflächen

Bevor in den Kapiteln 6 und 7 der Einfluss verschiedener Molekül- und Oberflächeneigenschaften auf den Adsorptionsprozess organischer Moleküle systematisch untersucht wird, wird in diesem Kapitel diskutiert, wie die Adsorption von organischen Molekülen eine Veränderung der optischen und elektronischen Eigenschaften der Substratoberfläche bewirken kann. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Frage, wie sich Grenzflächen zwischen organischen Molekülen und GaAs Oberflächen mithilfe von RAS Messungen charakterisieren lassen und welche Aussagen sich aus RAS Messungen über den Adsorptionsprozess gewinnen lassen.

Um diesen Aspekt der organisch/anorganischen Grenzflächenbildung näher zu verstehen, wurden Grenzflächen zwischen Cyclopenten (C_5H_8) und (2×4) bzw. $c(4\times4)$ rekonstruierten GaAs(001) Oberflächen untersucht. Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, konnte im Rahmen früheren Arbeiten von R. Passmann gezeigt werden, dass die As-As Bindung der Oberflächendimere der $c(4\times4)$ Oberfläche bei der Adsorption von Cyclopenten aufgebrochen wird. Die atomare Struktur der (2×4) Oberfläche hingegen bleibt von der Moleküladsorption weitgehend unverändert [58–60].

Die Untersuchungen in diesem Kapitel umfassen dabei vor allem die Frage, wie die Oberflächenbandverbiegung relativ zum Ferminiveau und das elektrischen Oberflächenfeld der $c(4\times4)$ Oberfläche durch die Adsorption von Cyclopenten modifiziert werden. In diesem Zusammenhang wird in Abschnitt 5.2 eine Auswertungsmethode vorgestellt, die für die $c(4\times4)$ Oberfläche eine Berechnung des integrierten elektrischen Oberflächenfeldes aus dem linear elektro-optischen Effekt für organisch/anorganische Grenzflächen ermöglicht.

5.1. Einfluss der Cyclopenten-Adsorption auf die elektronischen Zustände von GaAs(001) Oberflächen

Um den Einfluss der Adsorption von Cyclopenten auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften zu untersuchen, wurden SXPS Spektren der Ga *3d* und As *3d* Niveaus sowie der Valenzbandkante aufgenommen. Abb. 5.1 zeigt die Spektren der (2×4) Oberfläche vor und nach der Adsorption von Cyclopenten. Für die Bestimmung der Bindungsenergie wurde die Lage der Fermienergie auf einem Mo-Probenträger gemessen, der sich in elektrischem Kon-

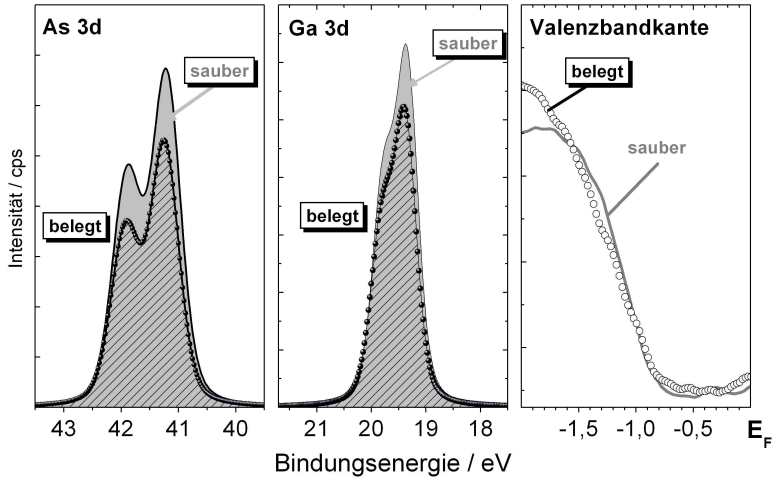

Abbildung 5.1: Photoemissionsspektren der Ga *3d* und As *3d* Rumpfniveaus sowie der Valenzbandkante vor (grau) und nach der Adsorption von Cyclopenten (schraffiert) auf der (2×4) rekonstruierten GaAs(001) Oberfläche. Die energetische Position der Rumpfniveaus und der VB-Kante bleibt nach der Moleküladsorption unverändert.

takt mit der Probe befand. Gezeigt sind jeweils nur die Volumenkomponenten der Spektren. Die vollständige Linieformanalyse wurde bereits in früheren Arbeiten diskutiert [58]. Die Spektren zeigen, dass die energetische Position der Rumpfniveaus und der Valenzbandkante unverändert bleibt. Das bedeutet, dass sich die Oberflächenbandverbiegung relativ zur Fermienergie bei der (2×4) Oberfläche durch die Adsorption von Cyclopenten nicht verändert.

Bei der $c(4\times4)$ Rekonstruktion hingegen zeigen die Spektren der Ga *3d* und As *3d* Rumpfniveaus sowie von der Valenzbandkante (Abb. 5.2) dass sich nach der Adsorption von Cyclopenten die energetische Position der Rumpfniveaus und der Valenzbandkante um etwa 300 meV vom Ferminiveau weg verschiebt. Gezeigt sind wiederum jeweils nur die Volumenkomponenten der Spektren. Die vollständige Linienformanalyse wurde bereits in früheren Arbeiten diskutiert [58].

Bei p-dotierten Oberflächen hingegen zeigen die entsprechenden Messungen ein anderes Verhalten. Abb. 5.3 zeigt die mit XPS aufgenommenen Spektren der As 3d und Ga 3d Rumpfniveaus und der Valenzbandkante vor und nach der Adsorption von Cyclopenten auf p-dotierten $c(4\times4)$ Oberflächen. Alle Messungen zeigen nach der Adsorption auf p-dotierten $c(4\times4)$ Oberflächen eine Verschiebung der Spektren um etwa 200 meV zum Ferminiveau hin.

Eine Verschiebung der Bindungsenergien aller gemessenen Spektren kann entweder nur durch eine elektrische Aufladung der Oberfläche erklärt werden, oder durch eine Modifizierung der Oberflächenbandverbiegung relativ zur Fermienergie. Falls eine Aufladung der Oberfläche beispielsweise durch Ladungen innerhalb der adsorbierten Moleküle für die Verschiebung der Bindungsenergien der SXPS Spektren verantwortlich wäre, dann müsste die Richtung der Verschiebung der Spektren unabhängig sein von der Dotierung des Substrates. Der Vergleich der Messungen an n-dotierten und p-dotierten Proben zeigt jedoch eindeutig,

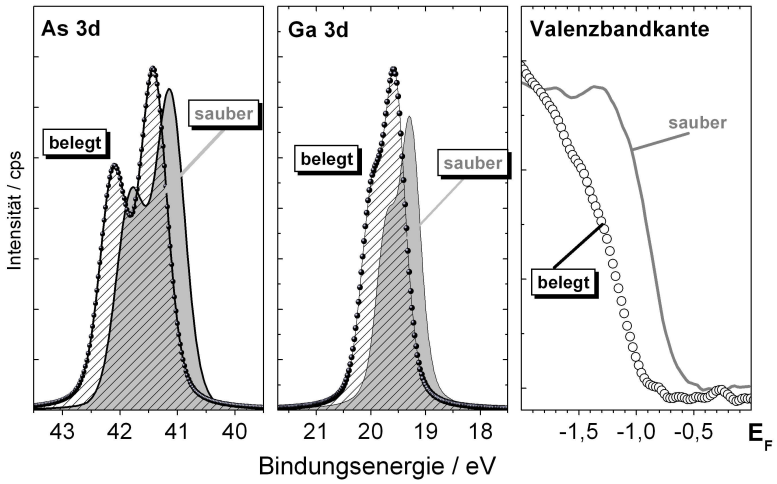

Abbildung 5.2: Photoemissionsspektren der Ga 3d und As 3d Rumpfniveaus sowie der Valenzbandkante vor (grau) und nach der Adsorption von Cyclopenten (schraffiert) auf n-dotieren GaAs $c(4\times4)$ Oberflächen. Bei allen Spektren verschiebt sich die energetische Position aller Spektren jeweils um etwa 300 meV vom Ferminiveau weg (rechts).

dass die Richtung der Verschiebung bei p- und n-dotierten Proben verschieden ist. Das bedeutet, dass diese Verschiebung nur durch eine Modifizierung der Oberflächenbandverbiegung erklärt werden kann, die durch die Adsorption von Cyclopenten auf der $c(4\times4)$ Oberfläche ausgelöst wird.
Die (S)XPS-Messungen an den verschiedenen Oberflächen zeigen also bereits, dass die unterschiedlichen Adsorptionskonfigurationen auf den verschiedenen GaAs(001) Rekonstruktionen zu erheblich unterschiedlichen Modifikationen der elektronischen Oberflächeneigenschaften führen. Das bedeutet, dass die Adsorptions-induzierte Änderung der Oberflächenstruktur für die Änderung der Oberflächenbandverbiegung verantwortlich ist. Bei der (2×4) Oberfläche, deren atomare Struktur durch die Adsorption nicht modifiziert wird, bleiben die Bindungsenergien der elektronischen Zustände unverändert. Bei der $c(4\times4)$ Rekonstruktion hingegen führt das Aufbrechen des As-As Dimers zu einer signifikanten Modifikation der elektronischen Oberflächeneigenschaften.

Um diesen Einfluss bei der $c(4\times4)$ Rekonstruktion näher zu verstehen, wurde untersucht, ob und auf welche Weise die Adsorption von Cyclopenten auch zu einer Änderung des elektrischen Oberflächenfeldes führt. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben skaliert die Stärke der LEO Oszillation in den RAS Spektren der $c(4\times4)$ Oberfläche mit der Stärke des elektrischen Oberflächenfeldes. Mit Hilfe von RAS Messungen lässt sich also durch eine Analyse des LEO Effektes bestimmen, ob die Moleküladsorption auch einen Einfluss auf das elektrische Oberflächenfeld der $c(4\times4)$ Oberfläche hat. Da das elektrische Oberflächenfeld von der Raumladungszone abhängt und diese wiederum von der Dotierung abhängt, werden die im Folgenden beschriebenen RAS Messungen sowohl an p-dotierten als auch an n-dotierten Proben durchgeführt.

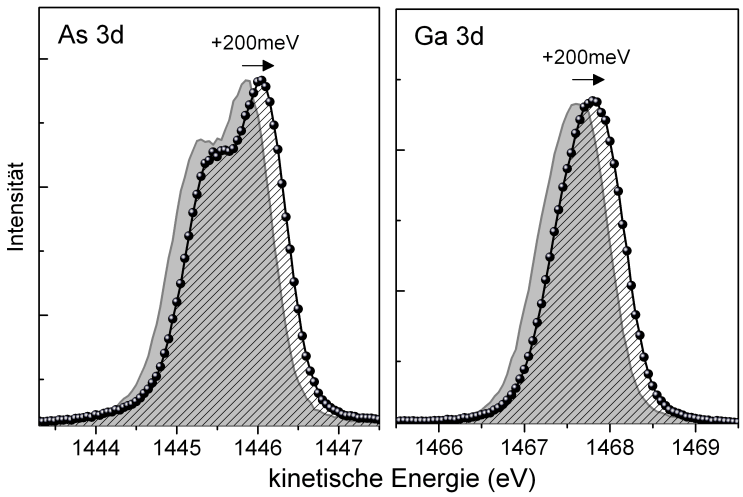

Abbildung 5.3: Photoemissionsspektren der Ga 3d und As 3d Rumpfniveaus sowie der Valenzbandkante vor (grau) und nach der Adsorption von Cyclopenten (Kugeln) auf p-dotierem GaAs $c(4 \times 4)$. Alle Spektren sind um etwa 200 meV zum Ferminiveau hin verschoben.

5.2. Modifikation des elektrischen Oberflächenfeldes bei GaAs(001)-c(4x4)

Abb.5.4 zeigt die RAS Spektren der $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion vor und nach der Adsorption von Cyclopenten auf n-dotierten (links) und p-dotierten Proben (rechts). Die Dotierung der Probe betrug dabei jeweils $n(p) = 1 \cdot 10^{18} cm^{-3}$. Die Spektren zeigen nach der Moleküladsorption eine massive Änderung an den Oberflächenübergängen $S1$ und $S2$ unterhalb von 2 eV und bei 4 eV, die am As-As Dimer lokalisiert sind [32]. Diese Änderungen sind auf das Aufbrechen der Dimerbindung zurück zu führen, wie bereits in früheren Arbeiten diskutiert wurde [58–60]. Außerdem zeigen die Spektren eine signifikante Modifizierung der LEO Oszillation im Bereich der Interband Übergänge E_1 und $E_1 + \Delta_1$, die auf eine Änderung des elektrischen Oberflächenfeldes nach der Cyclopenten-Adsorption hinweist. Um diese Änderung des elektrischen Oberflächenfeldes quantifizieren zu können, ist eine Untergrundkorrektur der Spektren im Bereich von 2,6 bis 3,4 eV erforderlich. Diese Untergrundkorrektur und die quantitative Auswertung der Untergrund-korrigierten LEO-Spektren ist im nächsten Abschnitt beschrieben.

Auswertung des linear elektro-optischen (LEO) Effektes bei Molekül-terminierten GaAs(001)c(4x4) Oberflächen

Abb. 5.5 zeigt die unkorrigierten Spektren im Bereich der LEO Oszillation von Proben mit unterschiedlich hoher n-Dotierung. In allen Fällen führt die Moleküladsorption nicht nur zu einer Zunahme der Amplitude der LEO Oszillation sondern auch zu einer Veränderung der RAS Linienform oberhalb von 3,2 eV. Wie der Vergleich der Spektren zeigt, fällt diese Veränderung unterschiedlich aus für GaAs Proben mit unterschiedlicher Dotierung. Im Fall der niedrig dotierten Probe ($n = 3 \cdot 10^{17} cm^{-3}$) liegt die LEO Oszillation über einem linear an-

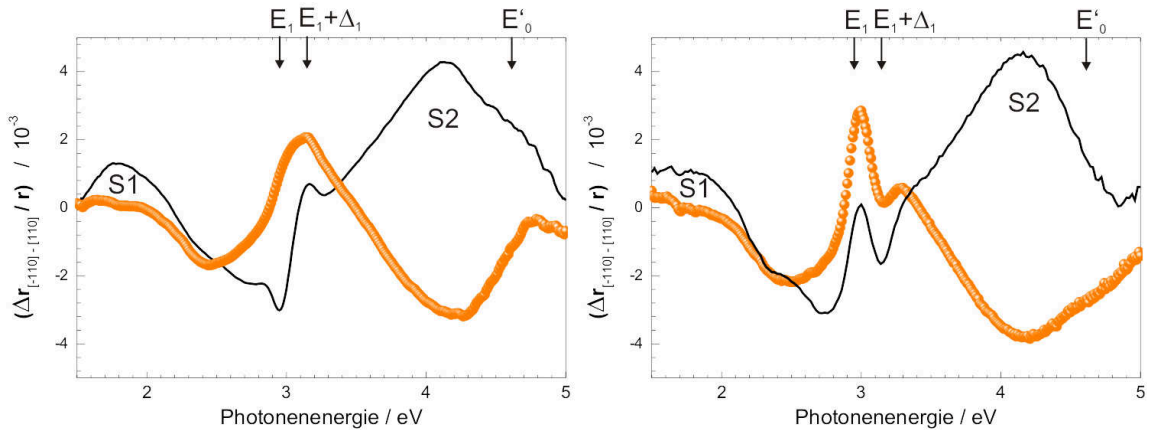

Abbildung 5.4: RAS Spektren im Bereich von 1.5 eV bis 5 eV vor und nach der Cyclopenten-Adsorption auf n-dotierten (links) und p-dotierten (rechts) $c(4\times4)$ Oberflächen. Das Spektrum der sauberen Oberfläche ist jeweils als durchgezogene Linie dargestellt. Das Spektrum nach der Adsorption von Cyclopenten ist in orange dargestellt. In beiden Fällen werden sowohl die Anisotropien S1 und S2 als auch die LEO Oszillation bei 3 eV durch die Moleküladsorption erheblich modifiziert.

steigenden Untergrund. Bei höher dotierten Proben ($n = 5\cdot10^{17}cm^{-3}$ und $n = 1\cdot10^{18}cm^{-3}$) geht der Untergrund oberhalb von 3,2 eV in einen monoton abfallenden Verlauf über.

Abb. 5.6 a) zeigt das Spektrum der hoch dotierten Probe nach der Cyclopentenadsorption, nachdem die Untergrundkorrektur über eine lineare Approximation des Untergrundes durchgeführt wurde wie von Chen *et al.* und Sobiesierski *et al.* vorgeschlagen (siehe auch Abschnitt 4.1 [134,139]. Deutlich ist zu sehen, dass die typische Form einer Oszillation nicht mehr zu erkennen ist, da der modifizierte Untergrund oberhalb von 3,2 eV nicht berücksichtigt wurde.

Für die Auswertung der Molekül-terminierten Oberflächen wurde daher in dieser Arbeit eine Untergrundkorrektur vorgenommen, die die Grundsätze der verschiedenen, in der Lite-

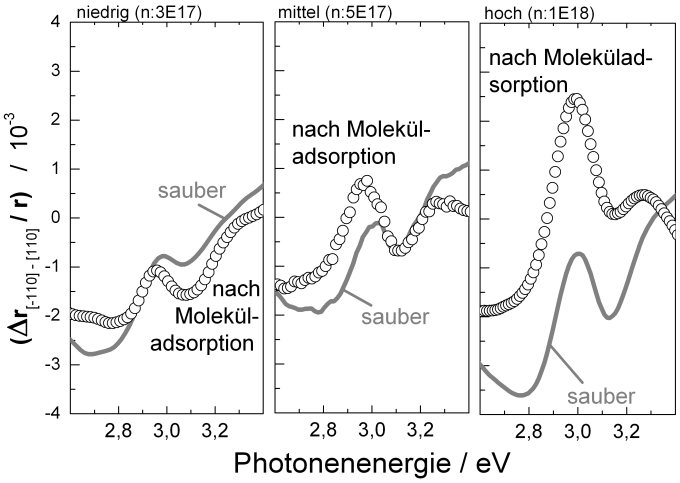

Abbildung 5.5: RAS Spektren im Bereich der LEO Oszillation vor und nach der Cyclopenten-Adsorption auf verschiedenen n-dotierten $c(4\times4)$ Oberflächen.

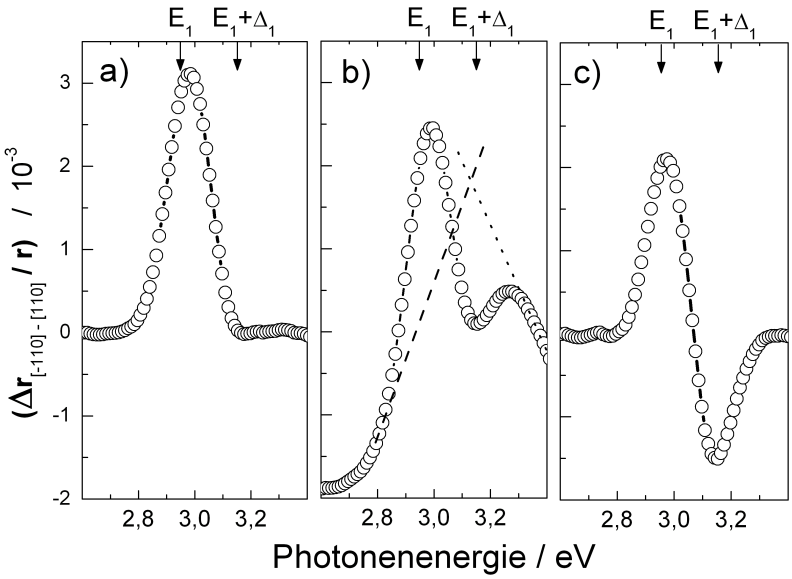

Abbildung 5.6: LEO Spektren einer Cyclopenten-terminierten GaAs (001)-$c(4\times4)$ Oberfläche (Probe 3; $n = 1\cdot10^{18}cm^{-3}$). a) LEO Spektrum nach konventioneller Untergrundkorrektur mit einereinzigen geraden Linie wie vorgeschlagen von [139]. b) Unkorrigiertes Spektrum mit Illustration der in dieser Arbeit vorgeschlagenen angepassten Untergrundkorrektur durch zwei lineare Interpolationen (gepunktet und gestrichelt). c) LEO Spektrum nach der in b) illustrierten angepassten Untergrundkorrektur.

ratur vorgeschlagenen Verfahren kombiniert und anpasst, so dass der veränderten Linienform des RAS Signal oberhalb von 3,2 eV Rechnung getragen wird. Diese erweiterte Untergrundkorrektur ist in Abb. 5.6(b) am Beispiel einer Cyclopenten-terminierten GaAs (001)-$c(4\times4)$ Oberfläche mit einer Dotierung von $n = 1\cdot10^{18}cm^{-3}$ dargestellt.
Die in dieser Arbeit angewandte Vorgehensweise sieht eine Approximation des Untergrundes durch zwei lineare Interpolationen vor. Der monoton steigende Verlauf im niederenergetischen Bereich wird durch eine gerade Linie approximiert (gestrichelt in Abb. 5.6(b)), die durch zwei Punkte verläuft: 1) Den Wendepunkt zwischen dem Maximum und Minimum der LEO Oszillation und 2) den linken Rand der LEO Oszillation, wie er auch von Chen *et al.* und Sobiesierski *et al.* verwendet wurde.
Im höherenergetischen Bereich wird die Linienform des Untergrundes durch eine zweite gerade Linie approximiert, die in Abb.5.6(b) gepunktet dargestellt ist. Diese zweite Linie interpoliert linear den Verlauf des RAS Signal im Bereich rechts von der LEO Oszillation, also etwa oberhalb von 3,25 eV. Der Untergrund, der schließlich vom ursprünglichen Spektrum abgezogen wird, wird aus einer Kombination dieser beiden geraden Approximationen erhalten.

Das mit Hilfe dieser angepassten Untergrundkorrektur erhaltene LEO Spektrum ist in Abb. 5.6(c) zu sehen. Deutlich ist zu erkennen, dass das auf diese Weise korrigierte Spektrum die typische Linienform einer LEO Oszillation mit einem Maximum bei E_1 (2,95 eV)

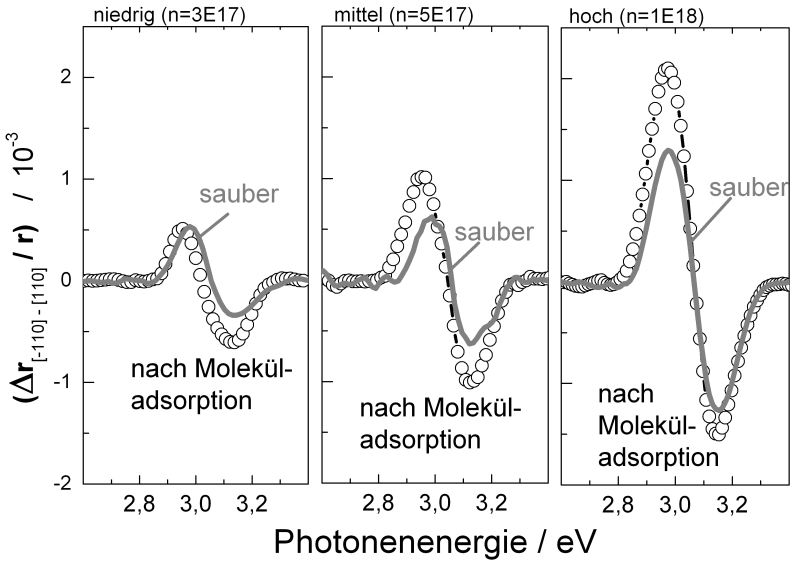

Abbildung 5.7: LEO Spektren von GaAs (001)-$c(4\times4)$ Oberflächen vor (graue Linie) und nach Moleküladsorption (Kreise). Die sauberen Spektren wurden durch konventionelle Untergrundkorrektur erhalten [134, 139]. Die LEO Spektren nach Moleküladsorption wurden erhalten mithilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Untergrundkorrektur. Bei allen Proben konnte ein signifikanter Anstieg der Stärke des LEO Effektes beobachtet werden.

und einem Minimum bei $E_1+\Delta_1$ (3,15 eV) aufweist, wie sie von den konventionell ausgewerteten Spektren sauberer GaAs $c(4\times4)$ Oberflächen bekannt ist [134, 136, 140, 166, 167].

Mithilfe der im vorigen Abschnitt beschriebenen Metehode zur Untergrundkorrektur bei Molekül-terminierten GaAs (001)-$c(4\times4)$ Oberflächen wurde aus den korrigierten LEO Spektren das integrierte Oberflächenfeld bestimmt. Abb. 5.7 zeigt die auf diese Weise erhaltenen LEO Spektren für Proben mit verschiedenen Dotierungen. Der Untergrund der sauberen Spektren wurde konventionell interpoliert. Als Maß für die Stärke des LEO Effektes wurde die Fläche unterhalb der Oszillation berechnet, wie auch von verschiedenen Autoren zuvor [133, 139–141]. Die Ergebnisse zeigen für alle untersuchten Proben einen signifikanten Anstieg des LEO Effektes nach der Adsorption von Cyclopenten auf der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche. Bei niedrig dotierten Proben ($n=3\cdot10^{17}cm^{-3}$) vergrößert sich der LEO Effekt um einen Faktor von 1,4, bei höher dotierten Proben ($n=5\cdot10^{17}cm^{-3}$) um einen Faktor von 1,8, bei Proben mit einer Dotierung von $n=1\cdot10^{18}cm^{-3}$ vergrößert sich der LEO um einen Faktor von 1,4.

Bei p-dotierten Oberflächen lässt sich ein deutlich anderes Verhalten des LEO Effektes beobachten. Wie in Abb. 5.4 (rechts) zu sehen ist, werden auch bei p-dotierten GaAs $c(4\times4)$ Oberflächen die Oberflächenübergänge S1 und S2 nach der Adsorption von Cyclopenten erheblich reduziert und modifiziert, genau wie bei n-dotierten Proben. Die Modifizierung des LEO Effektes jedoch fällt signifikant anders aus als bei n-dotierten Proben. Abb. 5.8 zeigt links das aus Abb. 5.4 gewonnene Spektren des LEO Effektes nach der Adsorption von Cyclopenten auf p-dotiertem GaAs $c(4\times4)$, nachdem der Untergrund wie oben beschrieben

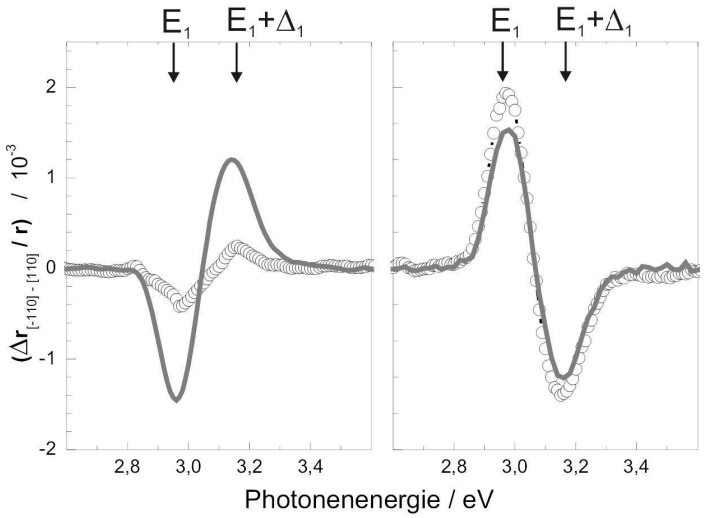

Abbildung 5.8: Untergrundkorrigierte LEO Spektren vor (schwarz) und nach (orange) der Cyclopentenadsorption auf p-dotierten (links) und n-dotierten (rechts) GaAs (001)-$c(4\times4)$ Oberflächen.

korrigiert wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Amplitude der LEO Oszillation signifikant reduziert wird. Nach der Adsorption auf n-dotierten Proben hingegen nimmt die Amplitude der LEO Oszillation, wie zuvor beschrieben, nach der Moleküladsorption zu (Abb. 5.8 rechts).

Da die LEO Amplitude wie eingangs beschrieben ein Maß für das elektrische Oberflächenfeld darstellt, beschreiben die aus den korrigierten LEO Spektren bestimmten Werte für die Modifikation des LEO Effektes gleichzeitig die Adsorptions-induzierte Änderung des elektrischen Oberflächenfeldes. Die auf diese Weise gewonnenen Werte für die Änderung des elektrischen Feldes sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Dotierung	Änderung des el. Feldes
$n = 3\cdot10^{17}cm^{-3}$	+40%
$n = 5\cdot10^{17}cm^{-3}$	+80%
$n = 1\cdot10^{18}cm^{-3}$	+40%
$p = 1\cdot10^{18}cm^{-3}$	-70%

Tabelle 5.1: Übersicht über die Änderung des elektrischen Oberflächenfeldes nach der Adsorption von Cyclopenten auf GaAs $c(4\times4)$ Oberflächen mit unterschiedlicher Dotierung.Übersicht über die Änderung des elektrischen Oberflächenfeldes nach der Adsorption von Cyclopenten auf GaAs $c(4\times4)$ Oberflächen mit unterschiedlicher Dotierung.

Mögliche Ursachen für die Modifizierung des integrierten Oberflächenfeldes

Als Ursache für die Änderung des integrierten Oberflächenfeldes kommen verschiedene Faktoren in Betracht. Denkbare Ursachen wären eine Modifizierung der Verspannung, ein intramolekularer Dipol der adsorbierten Molekülschicht oder auch eine Änderung des elektri-

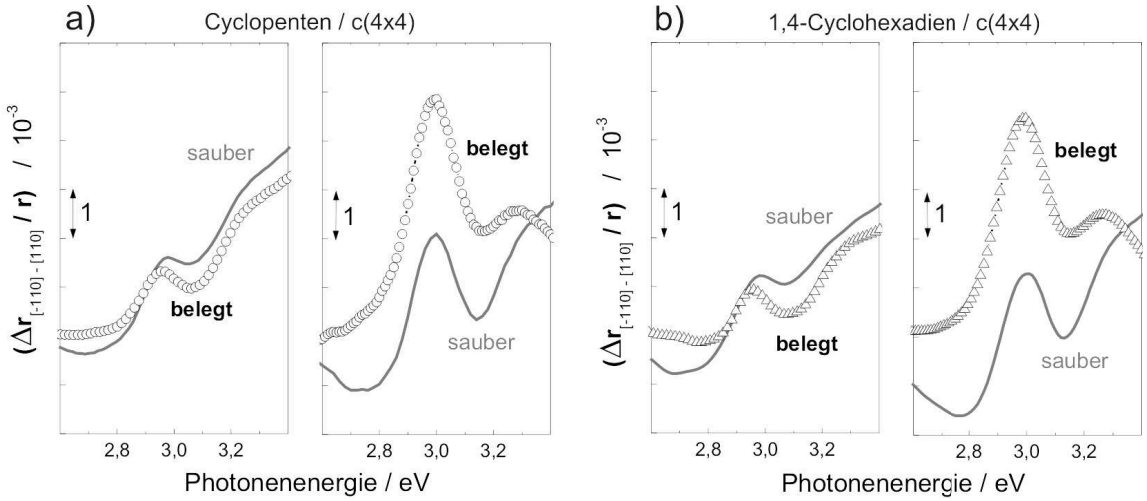

Abbildung 5.9: RAS Spektren im Bereich der LEO Oszillation von GaAs(001)c(4×4) (Dotierung links: $n = 3E17$ und Dotierung rechts $n = 3E17$) vor (Linie) und nach der Adsorption von Cyclopenten (Kreise) bzw. 1,4-Cyclohexadien (Dreiecke). Der Vergleich der Spektren zeigt, dass Cyclopenten und 1,4-Cyclohexadien offenbar die gleiche Modifikation der RAS und insbesondere des LEO Effektes bewirken.

schen Feldes der Raumladungszone aufgrund neuer, bei der Adsorption entstandener Grenzflächenzustände zwischen Cyclopenten und der GaAs Oberfläche.

Die RAS Spektren aus Abb. 5.4 belegen deutlich, dass die an den Übergängen S1 und S2 beteiligten Oberflächenzustände durch die Moleküladsorption abgesättigt werden [58–60]. Sie liefern jedoch keinerlei Hinweise auf neue Zustände aus der Grenzfläche. Darüber hinaus wurden an den untersuchten Grenzflächen SXPS Messungen durchgeführt. In den Valenzbandspektren dieser Messreihen konnten keine neuen Grenzflächenzustände beobachtet werden.

Wenn ein Dipol innerhalb der adsorbierten Molekülschicht für die Änderung des integrierten Oberflächenfeldes verantwortlich wäre, dann müsste diese Veränderung für alle untersuchten Proben gleich sein, also unabhängig von der Dotierung sein. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Betrag der Änderung des LEO Effektes bei den verschieden dotierten GaAs Proben unterschiedlich ausfällt. Wenn die Änderung des integrierten Oberflächenfeldes von einem molekularen Dipol verursacht würde, müsste außerdem die beobachtete Änderung für verschiedene Moleküle ebenfalls unterschiedlich ausfallen. Abb. 5.9 zeigt die RAS Spektren im Bereich der LEO Oszillation zwischen 2,6 und 3,4 eV zum einen nach der Adsorption von Cyclopenten (a) und nach der Adsorption von 1,4-Cyclohexadien (b). Der Vergleich der Spektren zeigt, dass die Modifizierung der LEO Oszillation unabhängig ist von der Art des adsorbierten Moleküls. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Modifizierung der RAS Signatur nicht auf Molekül-spezifische Eigenschaften zurückzuführen ist, sondern auf die Art der Modifizierung der Oberflächenstruktur, also auf das Aufbrechen des As-As Dimers der $c(4\times4)$ Rekonstruktion durch die Moleküladsorption.

Da die beobachtete Modifizierung des LEO Effektes bei verschiedenen Molekülen identisch ist, kann die Änderung des integrierten Oberflächenfeldes daher nicht durch Eigenschaften des adsorbierten Molekülfilms erklärt werden, sondern sollte deshalb auf eine Modifikation der elektronischen Eigenschaften des GaAs Substrates zurückzuführen sein.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Modifikation des LEO Effektes liegt in einer durch die Adsorption induzierten Modifikation der Oberflächenverspannung. Lastras-Martinez *et al.* konnten zeigen, dass externe uniaxiale Verspannung das RAS Signal um die kritischen Punkte E_1 und $E_1 + \Delta_1$ erheblich modifizieren kann [168]. Auf welche Weise genau eine Modifizierung der Verspannung eine Veränderung des integrierten Oberflächenfeldes erklären könnte, wird im folgenden Abschnitt eingehend diskutiert werden.

5.3. Diskussion - Modifizierung der elektronischen Oberflächeneigenschaften durch die Adsorption von Cyclopenten

Die verschiedenen Messungen an Cylopenten-terminierten GaAs(001) Oberflächen zeigen, dass sowohl die Oberflächenbandverbiegung als auch das integrierte Oberflächenfeld signifikant modifiziert werden, wenn die Moleküladsorption ein Aufbrechen der As-As Dimerbindung zur Folge hat.

Zusammenfassend können bei den Messungen an der $c(4 \times 4)$ Oberfläche nach der Moleküladsorption zwei Effekte beobachtet werden. Die Beobachtungen hängen dabei wesentlich von der Dotierung das GaAs Substrates ab.

Bei n-dotierten Proben

1. verringert sich die Oberflächenbandverbiegung relativ zu E_F um $300\,meV$ und
2. verstärkt sich das integrierte Oberflächenfeld um etwa 50%.

Bei p-dotierten Proben

1. verringert sich die Oberflächenbandverbiegung relativ zu E_F um $200\,meV$ und
2. verringert sich das integrierte Oberflächenfeld um 70%.

Sowohl bei p- als auch bei n-dotierten Proben konnte gezeigt werden, dass die Cyclopenten-Adsorption eine massive Absättigung der Oberflächenzustände mit sich bringt [58]. Die damit verbundene geringere Ladung der Oberfläche führt unmittelbar zu einer Verringerung des elektrischen Feld der Raumladungszone E_{RLZ} und erklärt damit die geringere Oberflächenbandverbiegung, wie sie mit (S)XPS beobachtet wurde.

Um die Modifizierung des elektrischen Oberflächenfeldes zu verstehen, müssen einige grundsätzliche Überlegungen zum Zusammenhang zwischen Bandverbiegung und Oberflächenfeld angestellt werden.

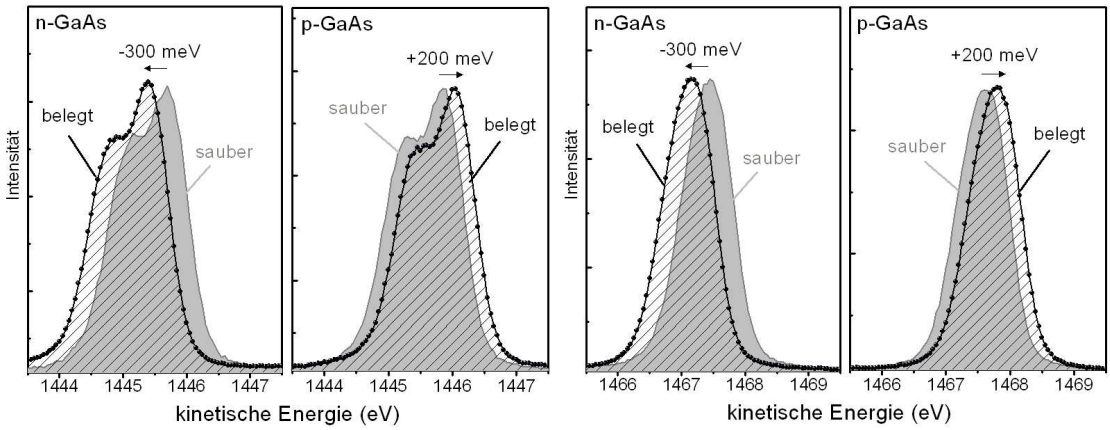

Abbildung 5.10: Molekül-induzierte Verschiebung der As 3d (a) und Ga 3d Spektren (b) bei n-GaAs (jeweils links) und p-GaAs(001)-$c(4\times4)$ (jeweils rechts).

Die Beobachtungen an p-dotiertem GaAs lassen sich innerhalb des konventionellen Modells der Oberflächenbandverbiegung (siehe Abb. 2.8) verstehen. Demzufolge führt die Absättigung von Oberflächenzuständen, die in der RAS zu einem Verschwinden der an diesen Zuständen lokalisierten Übergänge führt, zu einer geringeren Oberflächenladung und damit auch zu einer Abnahme des elektrischen Oberflächenfeldes, was wiederum eine geringere Bandverbiegung zur Folge hat. Die Beobachtungen an n-dotierten Proben hingegen, bilden innerhalb des konventionellen Modells des Oberflächenbandverbiegung einen Widerspruch. Eine Zunahme des elektrischen Feldes müsste auch mit einer größeren Bandverbiegung einhergehen, nicht jedoch einer Abnahme der Bandverbiegung, wie sie mit Photoemission bestimmt wurde (siehe Abb.5.2). Die verschiedenen Beobachtungen mit SXPS und RAS sind jedoch innerhalb einer Modells der Oberflächenbandverbiegung bei GaAs(001) erklärbar, das kürzlich von Lastras-Martínez *et al.* vorgeschlagen wurde. Diesem Modell zufolge, wird die Oberflächenbandverbiegung bei GaAs(001) Oberflächen wesentlich durch die Existenz eines piezo-elektrischen Dipols (DPD) beeinflusst, der durch die Verspannung der As-As Dimere induziert wird [167, 169]. Lastras-Martínez *et al.* zufolge setzt sich das elektrische Feld $E(z)$ (siehe Abschnitt 4.1 über die RAS Informationstiefe ($d \approx 15\,\text{nm}$) bei der $c(4\times4)$ Rekonstruktion also aus zwei Beiträgen zusammen.

1. dem elektrischen Feld der Raumladungszone

2. dem Verspannungs-induzierten piezo-elektrischen Dipol (DPD)

Bei n-dotierten Proben ist der DPD dem elektrischen Feld der Raumladungszone entgegen gerichtet [167, 169]. Die Richtung des DPD hängt nur von der Rekonstruktion ab. Die Richtung des Feldes der Raumladungszone jedoch wird durch die Art der Dotierung bestimmt. Bei p-dotierten Proben zeigen der DPD und das elektrische Feld der Raumladungszone E_{RLZ} daher in die gleiche Richtung. Der Bandverlauf bei sauberen GaAs $c(4\times4)$ Oberflächen nach dem Modell von Lastras-Martínez *et al.* ist schematisch in Abb. 5.12 (a) abgebildet.

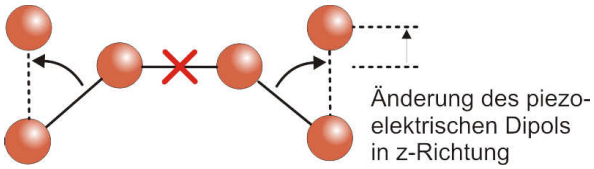

Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Modifikation des piezo-elektrischen Dipols in z-Richtung nach dem Aufbrechen der As-As Dimerbindung.

Nachdem in Abschnitt 5.2 eine Modifizierung des integtrierten Oberflächenfeldes durch einen Dipol innerhalb der adsorbierten Molekülschicht ausgeschlossen werden konnte, setzt sich das integrierte Oberflächfeld nur noch zusammen aus dem Feld der Raumladungszone E_{RLZ} und dem DPD. Für die Stärke des über den LEO gemessenen elektrischen Feldes gilt daher ganz allgemein

$$\begin{aligned} \text{für n-dotierte Proben: } \langle E_{n-GaAs} \rangle &= \langle E_{RLZ} \rangle - \langle DPD \rangle \\ \text{und für p-dotierte Proben: } \langle E_{p-GaAs} \rangle &= \langle E_{RLZ} \rangle + \langle DPD \rangle . \end{aligned} \tag{5.1}$$

Die (S)XPS Messungen (Abb. 5.2 und Abb. 5.3) zeigten eine Verringerung der Bandverbiegung und belegten damit auch eine Abnahme des elektrischen Feldes der Raumladungszone E_{RLZ}. Wenn durch die Adsorption von Cyclopenten nur E_{RLZ} modifziert würde, und der DPD unbeeinflusst bliebe, müsste nach Gleichung 5.1 der Betrag des integrierten Oberflächenfeldes $\langle E \rangle$ in allen untersuchten Fällen kleiner werden. Da $\langle E \rangle$ nur bei p-dotierten Proben kleiner wird, bei n-dotierten Proben jedoch größer wird (Abb. 5.8), lässt sich folgern, dass auch der DPD durch die Moleküladsorption modifiziert wird.

Um zu verstehen, auf welche Weise der DPD durch die Moleküladsorption modifiziert wird, muss der Zusammenhang zwischen der Adsorption von Cyclopenten und der Oberflächenverspannung betrachtet werden, die von den As-As Dimeren induziert wird und den DPD hervorruft.

Dem Modell von Lastras-Martínez *et al.* zufolge induziert die Verspannung der As-As Dimere bei der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Rekonstruktion einen piezo-elektrischen Dipol (DPD), der bei n-dotierten Proben dem elektrischen Feld der Raumladungszone entgegen gerichtet ist. In früheren Arbeiten konnte geklärt werden, dass bei der Adsorption von Cyclopenten auf der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche die As-As Dimerbindung aufbricht (Abb. 2.14). Dadurch reduziert sich die von den As-As Dimeren induzierte Verspannung und damit auch der Verspannungs-induzierte DPD in z-Richtung (siehe dazu Abb. 5.11).

Wie sich diese Reduktion des DPD auf das integrierte Oberflächenfeld auswirkt, hängt von der Art der Dotierung ab. Bei p-dotierten Proben zeigt der DPD in die gleiche Richtung wie das elektrische Feld der Raumladungszone. Eine Reduktion des DPD führt damit zu einem Anstieg des integrierten Oberflächenfeldes. Bei n-dotierten Proben wirkt der DPD dem elektrischen Feld der Raumladungszone E_{RLZ} entgegen, so dass die Reduktion des DPD zu einem Anstieg des über den LEO Effekt gemessenen integrierten Oberflächenfeldes $\langle E_{n-GaAs} \rangle$ führt.

In Abb. 5.12 (b) und Abb. 5.12 (b) ist jeweils schematisch dargestellt, wie sich die Modifizierung der elektronischen Oberflächeneigenschaften im Banddiagram nach Lastras-Martínez *et al.* visualisieren lässt. Dargestellt sind auch die jeweiligen Informationstiefen der

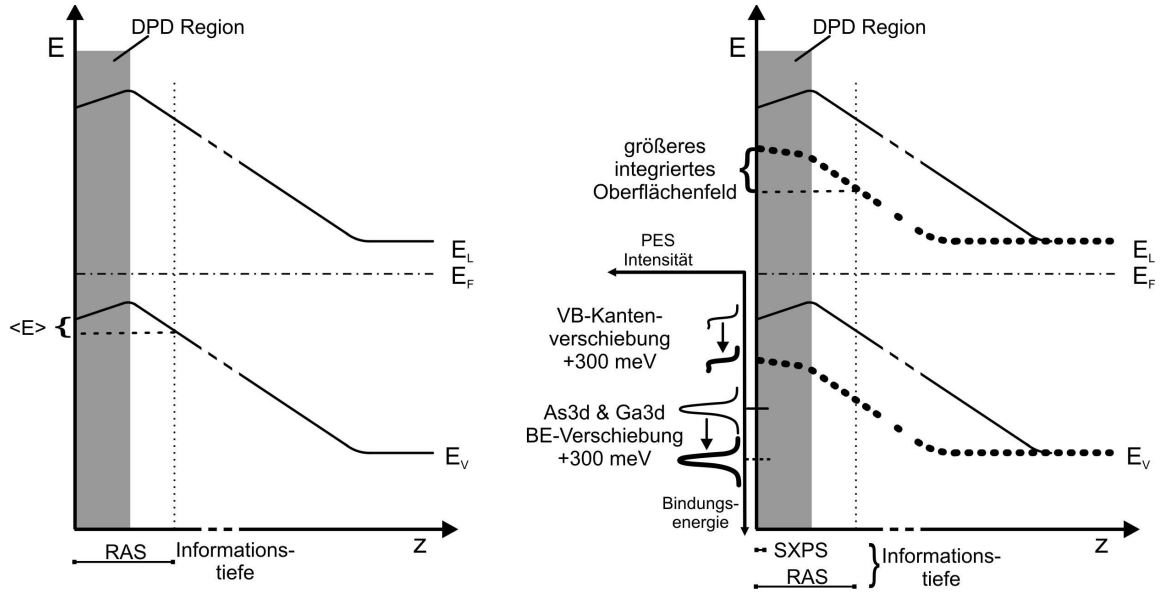

Abbildung 5.12: a) Schematische Darstellung des Banddiagramms bei der $c(4\times4)$ Oberfläche von n-dotiertem GaAs nach Lastras-Martínez *et al.* [169]. Bei n-dotierten Proben wirkt der DPD dem elektrischen Feld der Raumladungszone entgegen. b) Schematische Darstellung des Banddiagramms der $c(4\times4)$ Oberfläche nach der Moleküladsorption.

verschiedenen in diesem Kapitel betrachteten Methoden SXPS ($\leq 1\,nm$) und RAS ($\geq 15\,nm$) verglichen mit der Eindringtiefe des DPD ($\approx 10\,nm$) [1].

Die beobachtete Modifikation der elektronischen Eigenschaften von GaAs(001) Oberflächen lässt sich also nur auf der Basis des von Lastras-Martínez *et al.* vorgeschlagenen Modells für die Oberflächenbandverbiegung [169] erklären und stützt damit dieses neue Modell für die Bandverbiegung an GaAs(001) Oberflächen.

5.4. Zusammenfassung

Anhand der Untersuchungen an Cyclopenten-terminierten GaAs(001) Oberflächen konnte gezeigt werden, dass das Adsorptions-induzierte Aufbrechen der As-As Dimerbindung zu erheblichen Modifizierungen der elektronischen Oberflächeneigenschaften führt, die sich insbesondere zu Veränderungen der RAS Signatur der Oberfläche führen.

Die Messungen zeigten, dass die Oberflächenbandverbiegung der GaAs(001)-(2×4) Oberfläche durch die Adsorption von Cyclopenten nicht verändert wird, da die atomare Struktur der Oberfläche durch die Adsorption nicht wesentlich modifiziert wird. Bei der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche hingegen geht die Adsorption von Cyclopenten mit einem Aufbrechen des As-As Dimers einher und hat damit weitreichenden Einfluss auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften. So reduziert sich durch das Aufbrechen der As-As

[1] Man beachte dabei, dass (S)XPS Informationen über $U(z)$ liefert, während RAS Informationen über das elektrischen Feld $E(z)$ liefert.

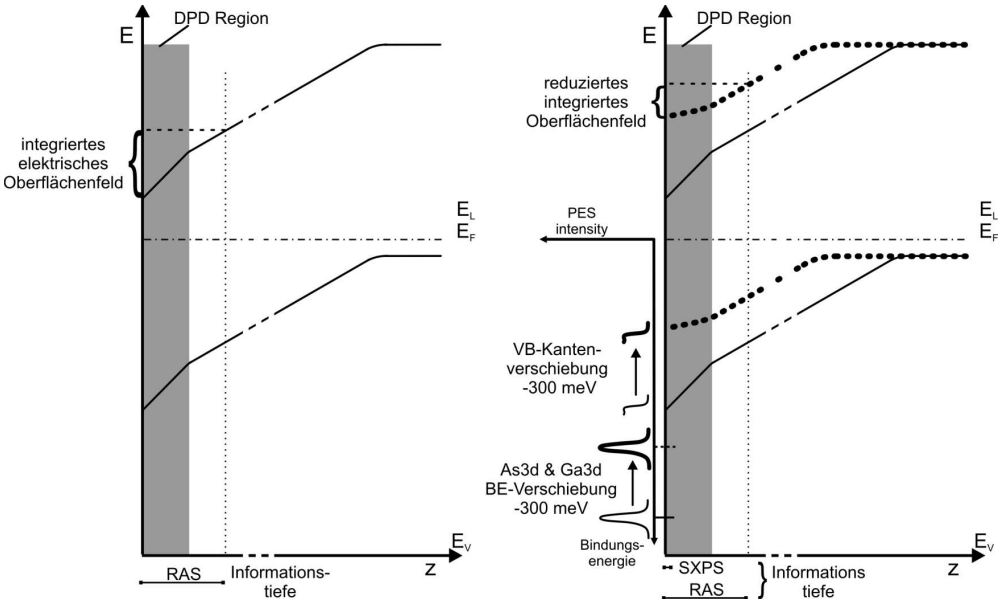

Abbildung 5.13: a) Schematische Darstellung des Banddiagramms bei der $c(4\times4)$ Oberfläche von p-dotiertem GaAs aufbauend auf dem Modell von Lastras-Martínez *et al.* [169]. Bei p-dotierten Proben zeigt der DPD in die gleiche Richtung wie das elektrische Feld der Raumladungszone. b) Schematische Darstellung des Banddiagramms der $c(4\times4)$ Oberfläche nach der Moleküladsorption. Die Reduktion des DPD bewirkt in diesem Fall auch eine Reduktion des integrierten Oberflächenfeldes.

Bindung das Rekonstruktions-spezifische Verspannungsfeld, das bei der $c(4\times4)$ Oberfläche einen piezoelektrischen Dipol (DPD) induziert. Da dieser Verspannungs-induzierten Dipol zum integrierten elektrischen Oberflächenfeld beiträgt, wird durch die Moleküladsorption damit indirekt auch das elektrische Oberflächenfeld modifiziert.
Bei n-dotierten Proben ist der DPD dem elektrischen Feld der Raumladungszone entgegen gerichtet, so dass die Reduktion des DPD zu einem Anstieg des integrierten Oberflächenfeldes führt. Da die Richtung des DPD nicht dotierungs- sondern rekonstruktionsabhängig ist, besitzt der DPD bei p-dotierten Proben die gleiche Richtung wie das elektrische Feld der Raumladungszone. Bei p-dotierten Proben führt das Aufbrechen des Dimers deshalb auch zu einer Verringerung des integrierten Oberflächenfeldes.
Neben der Reduktion der Verspannung und des Verspannungs-induzierten DPD bewirkt die Adsorption von Cyclopenten auch eine Modifizierung der Oberflächenbandverbiegung relativ zur Fermienergie E_F. Unabhängig von der Art der Dotierung führt die Adsorption von Cyclopenten bzw. die Adsorption von H^+, das bei der Cyclopenten-Adsorption abgespalten wurde, zu einer Reduktion der Anzahl der Oberflächenzustände und bewirkt dadurch eine Reduktion der Bandverbiegung um ca. 300 meV.

Das gleiche Verhalten wie bei Cyclopenten konnte auch für die Adsorption von 1,4-Cyclohexadien beobachtet werden. Das zeigt, dass die in diesem Kapitel beschriebenen Effekte aller Wahrscheinlichkeit nach von all jenen Molekülen ausgelöst werden, die bei der Adsorption ein Aufbrechen der As-As Dimerbindung bewirken. Die in diesem Kapitel disku-

tierten Ergebnisse zeigen damit, wie in einem solchen Fall die Adsorption von organischen Molekülen zu einer komplexen Modifikation der elektronischen Oberflächeneigenschaften des Halbleitersubstrats führen kann.

Diese Untersuchungen zeigen außerdem, auf welche Weise die RAS eingesetzt werden kann, um Informationen über die Wechselwirkung zwischen organischen Molekülen GaAs(001) Oberflächen zu gewinnen. So zeigte sich, dass die von Oberflächenübergängen resultierenden Beiträge S1 und S2 durch die Chemisorption von Molekülen erheblich modifiziert werden können. Außerdem zeigte sich, dass auch der linear elektro-optische (LEO) Effekt empfindlich auf Moleküladsorption reagieren kann und Rückschlüsse darüber zulässt, wie das elektrische Oberflächenfeld durch die Adsorption von organischen Molekülen modifiziert wird.

6. Pyrroladsorption auf Ga-reichen GaAs(001)-(4x2)/(4x6) Oberflächen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde, wie die Adsorption von kleinen organischen Molekülen die elektronischen Eigenschaften von GaAs Oberflächen modifizieren kann und welchen Einfluss eine solche Adsorption auf die RAS Signatur einer Oberfläche haben kann, soll im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht werden, ob und in welcher Weise die Aromatizität von Molekülen und die Elektrophilie der Oberfläche das Adsorptionsverhalten von Moleküle auf GaAs(001) Oberflächen beeinflussen.
Zu diesem Zweck wird in diesem und dem folgenden Kapitel die Grenzflächenbildung zwischen dem aromatischen Molekül Pyrrol und unterschiedlich rekonstruierten GaAs(001) Oberflächen untersucht.

Wie im Abschnitt 2.1 ausgeführt wurde, werden die Reaktionen aromatischer Systeme ganz wesentlich von der Elektrophilie des Reaktionspartners beeinflusst. Bei Halbleiteroberflächen und insbesondere den verschiedenen GaAs Rekonstruktionen bestimmt sich die Elektrophilie vor allem aus der Existenz unbesetzter (elektrophiler) dangling bonds an der Oberfläche (siehe auch Abschnitt 4.1). Die Reaktivität von GaAs Oberflächen gegenüber der Adsorption aromatischer Systeme dürfte daher für die unterschiedlichen Rekonstruktionen wesentliche Unterschiede aufweisen (siehe auch Abschnitt 2.3).

In diesem Kapitel wird zunächst das Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche untersucht, die vor allem elektrophile Oberflächenplätze besitzt. Im nächsten Kapitel 7 wird dann das Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf der As-reichen $c(4\times4)$ rekonstruierten Oberflächen diskutiert, die ausschließlich nukleophile Oberflächenplätze aufweist.

6.1. Eigenschaften Pyrrol-terminierter Ga-reicher GaAs(001)-(4x2) Oberflächen

In LEED Bildern der Oberfläche vor und nach der Sättigung mit Pyrrol (links in Abb. 6.1) ist zu sehen, dass nach dem Molekülauflass die Beugungsreflexe der (4×2) Oberflächensymmetrie der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche nicht mehr zu sehen sind, sondern nur noch Reflexe mit der (1×1) Symmetrie des Volumens. Rechts in Abb. 6.1 sind die RAS Spektren im Bereich von 1,5 bis 8,3 eV vor (schwarz) und nach (orange) der Sättigung der Oberfläche mit Pyrrol dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Anisotropien S2 (2,2 eV) und S3 (3,5 eV) nach der Sättigung mit Pyrrol erheblich reduziert sind. Zusätzlich sind im

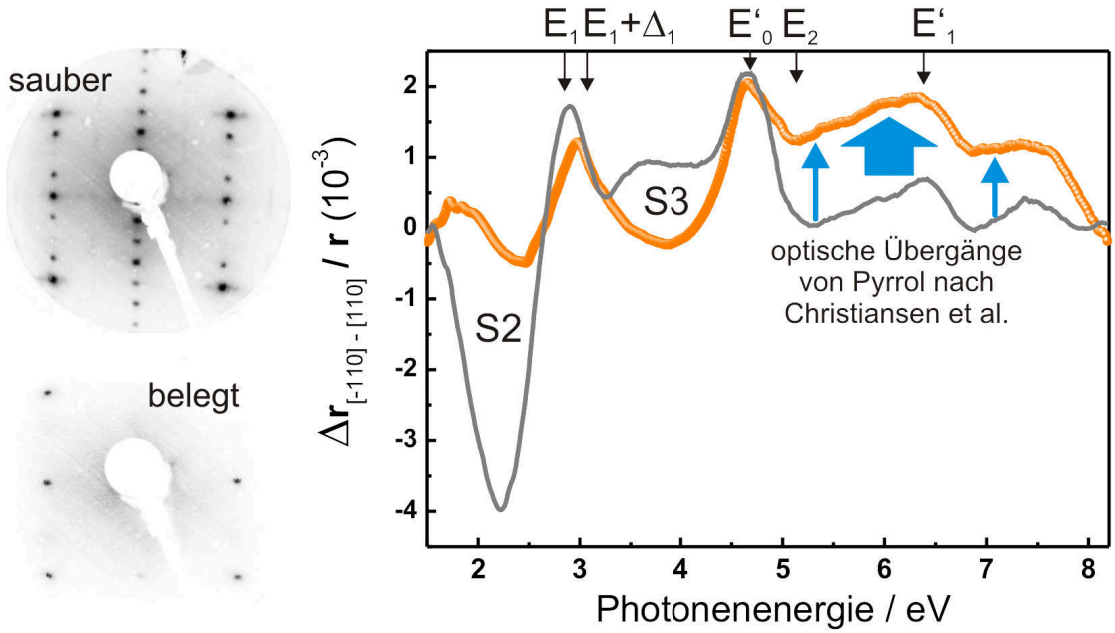

Abbildung 6.1: Links: LEED Aufnahmen der sauberen Oberfläche (oben) und der mit Pyrrol-gesättigten Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche. Rechts: RAS Spektren vor (schwarz) und nach (orange) der Sättigung der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche mit Pyrrol.

RAS Spektrum nach der Sättigung mit Pyrrol neue Anisotropien im Bereich zwischen 5 und 8 eV zu beobachten. Diese neuen Anisotropien liegen damit genau in dem Bereich, in dem optische Übergänge von Pyrrol in der Gasphase festegestellt wurden. Die Lage dieser optischen Übergänge nach Christiansen et al. ist im Spektrum in Abb. 6.1 durch blaue Pfeile veranschaulicht [148]. Diese neuen Anisotropien lassen sich besonders gut in der Differenz der RAS Spektren vor und nach der Sättigung mit Pyrrol erkennen, die in Abb. 6.2 links dargestellt ist. Der Auflass von Pyrrol auf die Ga-reiche GaAs(001) Oberfläche wurde in verschiedenen Experimenten mit Hilfe von Transienten bei 2,2 eV (S2) und bei 5,9 eV (HOMO-LUMO Übergang von Pyrrol) in-situ verfolgt. Die beiden Transienten sind rechts in Abb. 6.2 dargestellt. Beide Transienten zeigen bei identischen Auflassbedingungen das gleiche Sättigungsverhalten.

Die RAS Messungen an der Pyrrol-terminierten (4×2) Oberfläche lassen verschiedene Schlussfolgerungen zu. Das Verschwinden der Anisotropie S2 (2,2 eV) weist darauf hin, dass die Adsorption von Pyrrol zu einer Modifizierung der Oberflächenzustände führt, von denen der optische Übergang S2 herrührt. Die Transiente bei S2 zeigt daher, wieviele Oberflächenzustände durch den Molekülauflass modifiziert wurden, und liefert auf diese Weise in erster Näherung ein Maß für die Pyrrolbedeckung der Oberfläche.
Das Verschwinden der Oberflächenübergänge S2 und S3 nach der Pyrroladsorption ist außerdem ein Indiz dafür, dass eine chemische Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Pyrrolmolekülen und den elektronischen Zuständen der GaAs Oberfläche stattfindet. Das

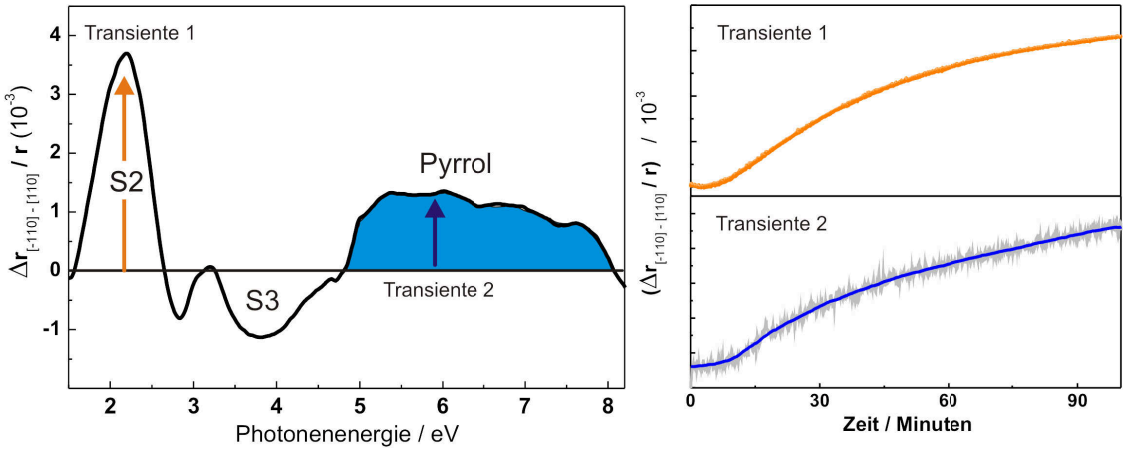

Abbildung 6.2: Links: Differenz der RAS Spektren aus Abb. 6.1. Rechts: RAS Transienten bei 2,2 eV (rot) und bei 5,9 eV (blau) während des Auflasses von Pyrrol auf die Ga-reiche GaAs(001) Oberfläche.

wiederum ist ein deutlicher Hinweis auf eine kovalente Bindung zwischen den adsorbierten Molekülen und der GaAs Oberfläche.

Die Anisotropien zwischen 5 und 8 eV liegen in dem Bereich, in dem das Molekül Pyrrol breite Absorptionsbanden aufweist. Die beobachteten Anisotropien deuten daher darauf hin, dass das Licht der RAS in diesem Energiebereich von anisotropen, intra-molekularen Übergängen absorbiert wird. Dass die Absorption an intra-molekularen Übergängen (z. B. am HOMO-LUMO Gap) zu optischen Anisotropien führen kann, konnte bereits von verschiedenen Autoren zuvor beobachtet werden [170,171]. Die RAS-Transiente beim HOMO-LUMO Übergang von Pyrrol (5,9 eV) zeigt darüber hinaus das identische Sättigungsverhalten wie die Transiente bei S2 (Abb. 6.2) und kann daher ebenfalls als Maß für die Pyrrolbedeckung der Oberfläche angesehen werden. STM Messungen, die im weiteren Verlauf diskutiert werden, zeigen, dass diese Molekülbedeckung bei etwa 1 Monolage liegt.
Sowohl die Transienten bei S2 als auch beim HOMO-LUMO Übergang von Pyrrol erlauben damit eine in-situ Verfolgung des Wachstums der ersten Monolage Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche.

Anisotropien aufgrund von intra-molekularen Übergängen konnten im sichtbaren Bereich bereits beim Wachstum verschiedener Phthalocyanin-Filme beobachtet werden, wo sie als Nachweis für eine Ordnung innerhalb der Molekülfilme interpretiert wurden [62,161]. Die in Abb. 6.2 dargestellten Anisotropien aufgrund intra-molekularer Übergänge der adsorbierten Pyrrolmoleküle weisen deshalb darauf hin, dass die adsorbierten Pyrrolmoleküle innerhalb der ersten Monolage eine bevorzugte Ausrichtung einnehmen.

Wie Christiansen *et al.* ausgeführt haben, ist eine genaue Zuordnung der Absorptionbanden von Pyrrol schwierig und nicht eindeutig möglich [148]. Bei vielen kleinen organischen Ringmolekülen bewirkt die zyklische Form des Moleküls jedoch, dass die Moleküle innerhalb der Molekülebene optisch isotrop sind. Anisotropien aufgrund von Absorption inner-

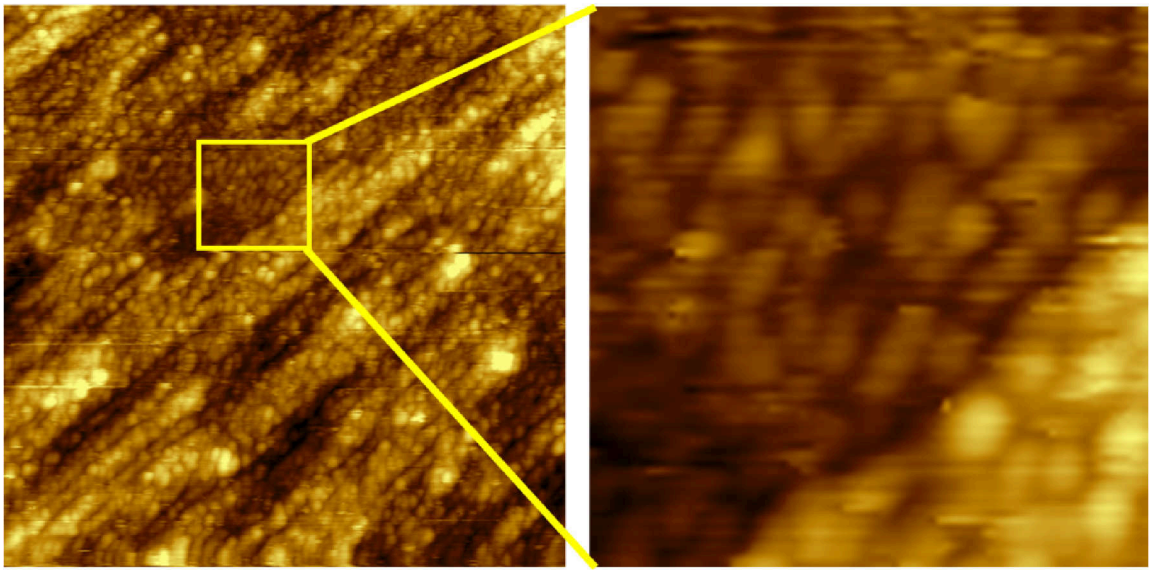

Abbildung 6.3: Links: 100×100 STM Aufnahme der Ga-reichen GaAs Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol. Rechts: 18×18 nm Detailausschnitt.

halb der adsorbierten Pyrrolmoleküle könnten daher vor allem dann auftreten, wenn die Molekülebene des adsorbierten Pyrrols nicht senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl liegt. Die nach der Pyrroladsorption beobachteten Anisotropien zwischen 5 und 8 eV könnten deshalb darauf hinweisen, dass die adsorbierten Pyrrolmoleküle nicht parallel zu Oberfläche liegen.

STM/STS

Nach der Sättigung mit Pyrrol wurden an der Oberfläche STM Messungen durchgeführt. Stabile Tunnelbedingungen ließen sich dabei nur für vergleichsweise hohe Tunnelspannungen einstellen. In Abb. 6.3 ist eine typische STM Aufnahme der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol zu sehen. Das Bild wurde bei einer Spannung von -8,6 eV und einem Tunnelstrom von 110 pA aufgenommen. Die Messgeschwindigkeit betrug 220 nm/s. In der 100×100 nm Übersichtsmessung (links in Abb. 6.3) sind die Umrisse der Terrassenstrukturen der GaAs (4×2) Oberfläche zu erkennen, die entlang der $[\bar{1}10]$-Richtung verlaufen. Der vergrößerte 18×18 nm Ausschnitt (rechts) zeigt auf der Oberfläche eine Vielzahl heller Objekte, die sich lückenlos dicht aneinander befinden. Viele der hellen Objekte sind jedoch nicht kreisförmig, wie es für einzelne Moleküle zu erwarten wäre, sondern länglich. In den Messungen sind keine Strukturelemente der (4×2) oder (4×6) Reihen der ursprünglichen GaAs Oberfläche zu erkennen. Dies belegt, dass die Oberfläche vollständig mit Pyrrol bedeckt ist. Die Tatsache, dass trotzdem die Terrassenstruktur der GaAs Oberfläche als Umriss zu erkennen ist, weist auf eine Bedeckung im Bereich von etwa 1-2 Monolage hin. Abb. 6.4 zeigt verschiedene Linienprofile durch den STM Ausschnitt aus Abb. 6.3. Das Linienprofil 1 zeigt für die hellen Objekte eine Breite von etwa 1,1 nm, was wesentlich größer ist als der in Abschnitt 4.3 theoretisch berechnete Durchmesser der La-

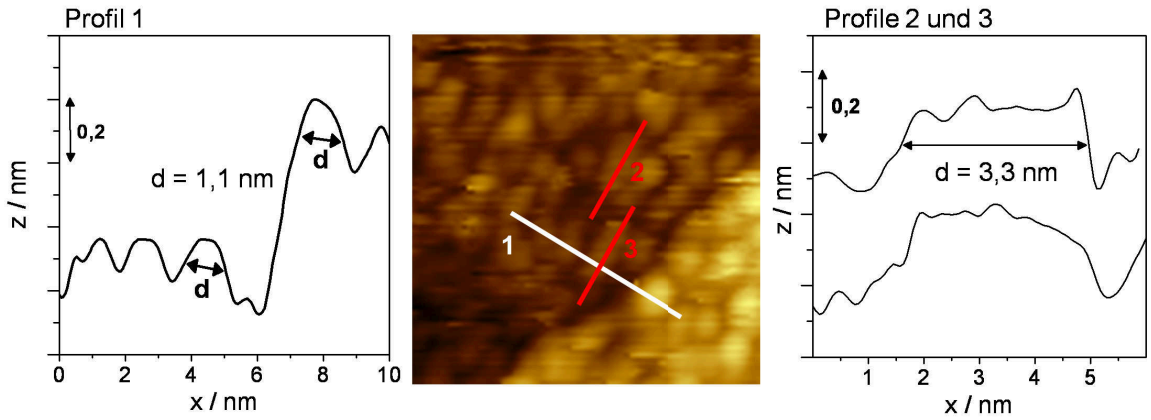

Abbildung 6.4: Linienprofil durch den 18×18 nm STM Ausschnitt aus Abb. 6.3

dungsverteilung von Pyrrol. Die hellen Objekte sind jedoch exakt so groß, wie die aus STM Messungen bestimmte Breite einer Isoindolgruppe von PbPc (siehe Abb. 4.18). Da Isoindol näherungsweise den gleichen Durchmesser besitzt wie Pyrrol, legt dies nahe, dass es sich bei den hellen, kreisförmigen Objekte um einzelne Pyrrolmoleküle handelt. Einzelheiten hierzu werden in Abschnitt 6.3 anhand der Untersuchung einzelner Moleküle beschrieben.
Die länglichen Objekte besitzen eine Länge von etwa 3,3 nm, wie in den Linienprofilen 2 und 3 in Abb. 6.4 zu sehen ist, vermutlich, weil die Moleküle in der vollständigen Monolage so dicht beieinander liegen, dass in der STM Messung nicht immer zwischen den einzelnen adsorbierten Molekülen unterschieden werden kann. Die Breite dieser länglichen Objekte beträgt wiederum 1,1 nm, also die gleiche Breite wie die Abmessungen der kreisförmigen hellen Objekte.

Insgesamt ermöglichten die STM Messungen an der vollständig mit Pyrrol bedeckten Oberfläche eine stabile Abbildung eines geschlossenen Molekülfilms. Dabei legen die Messungen nahe, dass die Bedeckung etwa 1 Monolage beträgt, da die Terassenstruktur der GaAs Oberfläche im STM Bild immer noch zu erkennen war.

Photoemission

In den Abbildungen 6.5 bis 6.8 sind die Photoemissionsspektren dargestellt, die an der Ga-reichen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol aufgenommen wurden. Alle hier gezeigten Messungen wurden bei einem Messwinkel von 80° aufgenommen.
In Abb. 6.5 ist rechts die Messung des C *1s* Spektrums nach der Adsorption von Pyrrol abgebildet. Im C *1s* Spektrum konnten in der Linienformanalyse vier Komponenten identifiziert werden. Das Spektrum lässt sich zwar auch mit lediglich drei Komponenten fitten, in diesem Fall weist dann jedoch die größte Komponente eine Gaussbreite von fast 1,5 eV auf. Da diese Gaussbreite deutlich größer ist als bei allen vergleichbaren Untersuchungen an kleinen adsorbierten Molekülen sowohl in dieser Arbeit (siehe Kapitel 7 und 8) als auch in anderen Arbeiten [40], wird an dieser Stelle der Fit mit vier Komponenten favorisiert, die jeweils eine Gaussbreite von etwa 1,15 eV aufweisen. Die zwei größeren Komponenten werden auch bei

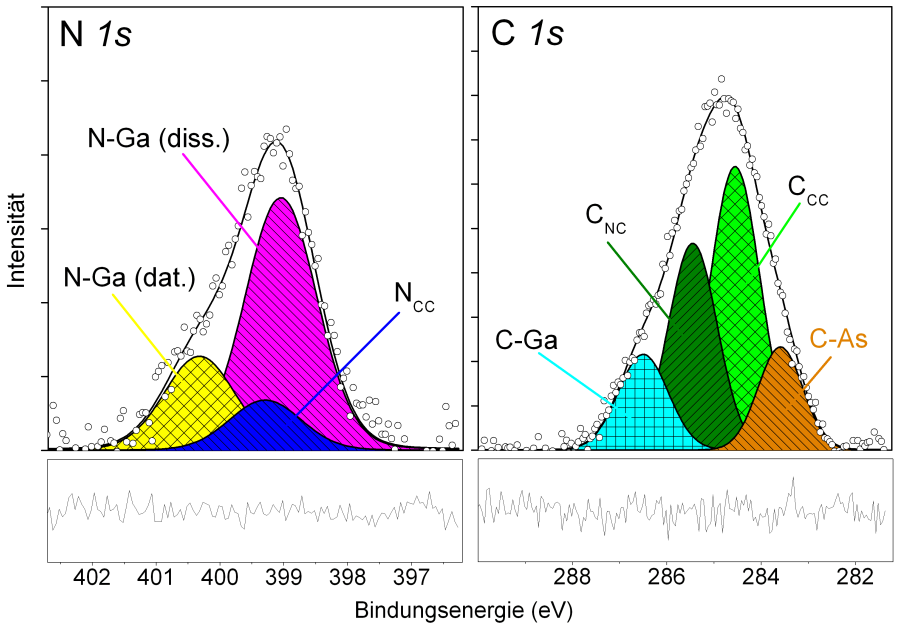

Abbildung 6.5: XPS Spektren der N *1s* und C *1s* Rumpfniveaus nach der Adsorption von Pyrrol.

der $c(4 \times 4)$ Oberfläche beobachtet (siehe Kapitel 7) und stammen von Kohlenstoffatomen, die nicht an einer Bindung zur Oberfläche beteiligt sind (C_{CC} bei 284,55 eV und C_{CN} bei 285,45 eV).
Die beiden zusätzlichen Komponenten lassen sich Kohlenstoffatomen zuordnen, die eine kovalente Bindung mit den Atomen der Oberfläche eingehen. Eine der beiden Komponente ist relativ zur C_{CC} Komponente um 1,96 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und muss von C Atomen stammen, die nach der Adsorption Ladung abgegeben haben. Da nur die Ga Atome der Oberfläche ladungsanziehende (elektrophile) Oberflächenplätze aufweisen, kann diese Komponente C Atomen zugeordnet werden, die an die Ga Atome der Oberfläche binden (*C-Ga*).
Die andere Komponente ist relativ zur C_{CC} Komponente um -1,28 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und muss dementsprechend von C Atomen stammen, die nach der Adsorption Ladung hinzugewonnen haben. Da nur die As Atome der Oberfläche ladungsreiche (nukleophile) Oberflächenplätze aufweisen, kann diese Komponente C Atomen zugeordnet werden, die an die As Atome der Oberfläche binden (*C-As*).
Die Tatsache, dass die C_{CC} Komponente deutlich stärker ausgeprägt ist als die C_{CN} Komponente weist dabei darauf hin, dass an diesen C-As und C-Ga Atomen vor allem die Kohlenstoffatome beteiligt sind, die an die N Atome des Moleküls verbunden sind. Die *C-As* und *C-Ga* Komponente sind beide etwa gleich groß. Das bedeutet, dass etwa gleich viele Bindungen der Kohlenstoffatome an die As Atome der Oberfläche entstehen wie Bindungen der Kohlenstoffatome an die Ga Atome. In Abb. 6.5 ist links das Spektren des N *1s* Niveaus nach der Pyrroladsorption dargestellt.

Nach der Adsorption von Pyrrol können im N *1s* Spektrum mehrere Komponenten identifiziert werden. Eine dieser Komponenten stammt von den unveränderten N Atomen der adsorbierten Moleküle (N_{CC} bei 399,3 eV) und konnte mit exakt dieser Bindungsenergie auch bei der $c(4 \times 4)$ Oberfläche beobachtet werden (siehe Kapitel 7). Die zwei weiteren Komponenten lassen sich nur dadurch erklären, dass es Stickstoffatome gibt, die an einer kovalenten Bindung zur Oberfläche beteiligt sind und deshalb eine neue Konfiguration aufweisen. Die kleinere dieser Komponenten ist um 1,03 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und fast doppelt so groß wie die N_{CC} Bindung (190%). Die Tatsache, dass diese Komponente zu höheren Bindungsenergien verschoben ist, bedeutet, dass die entsprechenden N Atome durch die Bindung zur Oberfläche Ladung abgegeben haben und deswegen eine geringere Kernabschirmung besitzen, was wiederum zu höheren Bindungsenergie der Rumpfelektronen führt. Da N das elektronegativste aller hier auftretenden Elemente (N, C, Ga, As) ist, würde es bei einer additiven Bindung dazu neigen, die an der Bindung beteiligten Elektronen stärker anzuziehen als der jeweilige Bindungspartner, also insgesamt Ladung hinzu zu gewinnen. Da dies an dieser Stelle jedoch nicht der Fall ist, sondern die N Atome durch die Bindung Ladung abgegeben haben, lässt sich eine solche Komponente nur durch N Atome erklären, die eine Dativbindung zur Oberfläche eingehen, bei der alle Bindungselektronen vom N Atom gespendet werden. Da an der Oberfläche die einzigen Atome mit ladungsarmen (leeren) dangling bonds Ga Atome sind, wird diese Komponente N Atomen zugeordnet, die eine Dativbindung an die Oberflächen Ga Atome eingehen ($N\text{-}Ga_{dat}$).

Die größere dieser beiden neuen Komponenten ist relativ zur N_{CC} Komponente um -0,25 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und ist fünf mal so groß wie die N_{CC} Komponente. Die Tatsache, dass diese Komponente zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist, lässt sich nur so erklären, dass diese N Atome durch die Bindung zur Oberfläche geringfügig Ladung hinzugewonnen haben. Ein solcher Ladungsgewinn tritt beispielsweise dann auf, wenn nach einer Dativbindung zur Oberfläche Wasserstoff vom adsorbierten Moleküle abgespalten wird. Da genau dieses Adsorptionsverhalten auch bei der Adsorption von Pyrrol auf Si Oberflächen beobachtet wurde, wird diese Komponente N Atomen zugeordnet, die zunächst dativ an die Ga Atome der Oberfläche binden und anschließend zum Energiegewinn H^+ abspalten, so dass sie insgesamt durch die Adsorption Ladung hinzugewonnen haben. Dieses Verhalten wird auch dissoziative Bindung genannt. Im Spektrum ist diese Komponente deshalb als $N\text{-}Ga_{diss}$ gekennzeichnet.

Abb. 6.6 zeigt das Spektrum des As *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Vor der Adsorption sind sind neben der Volumenkomponente zwei Oberflächenkomponenten zu erkennen wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Nach der Adsorption von Pyrrol lässt sich in der Linienformanalyse im As *3d* Spektrum eine neue Komponente identifizieren, die um +0,9 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Diese Komponente weist darauf hin, dass es zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen den adsorbierten Molekülen und den As Atomen der Oberfläche kommt. Gleichzeitig wird die $As_{4\times2}$ Komponente um etwa 20% reduziert, die $As_{4\times6}$ Komponente nur um 5%. Das bedeutet, dass die Moleküle eher an die As Atome der 4×2 Bereiche binden als an die As Atome der 4×6 Bereiche.

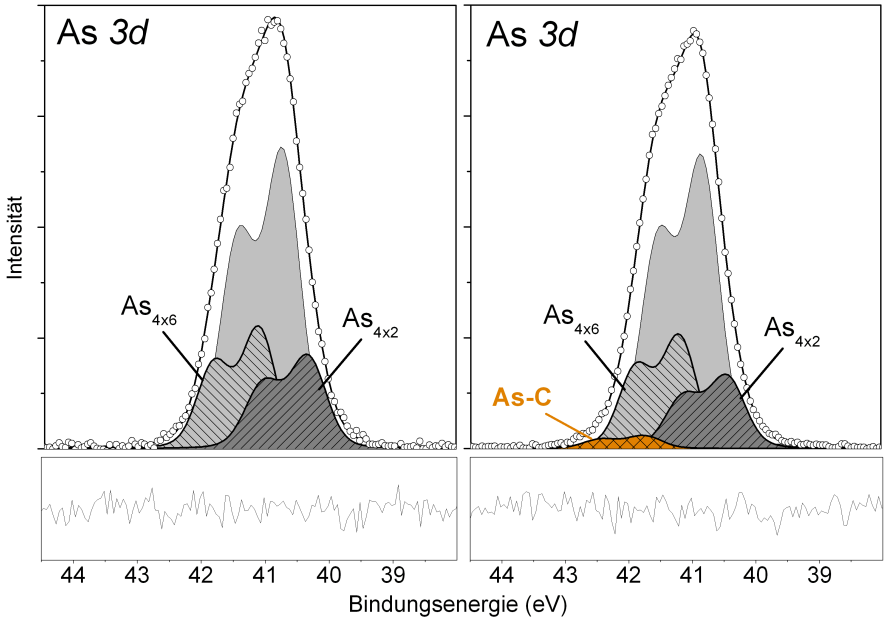

Abbildung 6.6: Spektren des As *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Die Linienformanalyse zeigt nach der Adsorption eine neue Komponente, die um etwa +0,9 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (orange).

Eine weitere Erklärung für die Komponente bei +0,9 eV wäre, dass die besetzten dangling bonds der As Atome mit Wasserstoff abgesättigt werden und deshalb zu einer neuen Komponente im As *3d* Spektrum führen. Auch eine solche Konfiguration würde zu einem Ladungsverlust der entsprechenden As Atome führen und damit zu einer neuen Komponente, die zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Zumindest teilweise muss die neue Komponente im As *3d* Spektrum jedoch durch As-C Bindungen erklärt werden, da im C *1s* Spektrum Hinweise auf eine solche Bindung gefunden werden konnten. Es ist jedoch durchaus möglich, dass es sowohl zu As-H als auch zu As-C Bindungen kommt und beide Konfigurationen zu der gleichen neuen Komponente beitragen.

In Abb. 6.7 ist ein Vergleich der Ga *3d* Spektren vor und nach der Adsorption von Pyrrol dargestellt. Besonders deutlich sind im Spektrum der sauberen Oberfläche neben der Volumenkomponente die Oberflächenkomponenten zu erkennen, die von den Ga-Ga Dimere herrühren (-0,36 eV) bzw. von sp_2-hybridisierten Ga Atomen (+0,37 und +0,69 eV).

Nach der Adsorption von Pyrrol ist eine deutliche Veränderung dieser Oberflächenkomponenten feststellbar. Abb. 6.8 zeigt zur Verdeutlichung eine Vergrößerung der Spektren aus Abb. 6.7 Die massivste Änderung nach der Pyrroladsorption ist an der Ga-Ga Dimerkomponente zu beobachten, die um fast 70% geringer ist als vor der Pyrroladsorption. Stattdessen sind in der Linienformanalyse mehrere neue Komponente zu beobachten, die im Folgenden einzeln beschrieben werden.

Eine dieser neuen Komponenten ist relativ zur Volumenkomponente um -0,64 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und liegt damit noch rechts von der Ga-Ga Dimerkom-

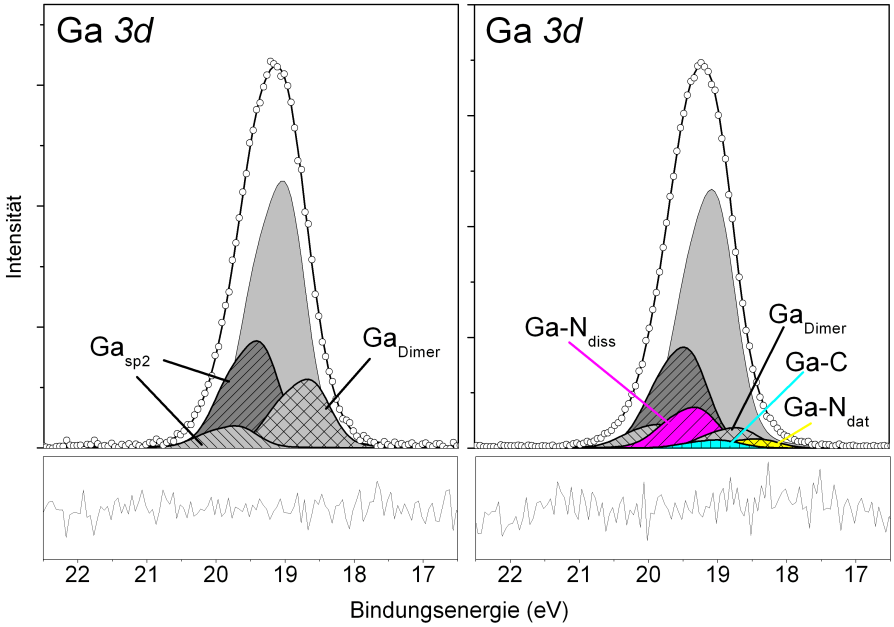

Abbildung 6.7: Spektren des Ga *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Die Linienformanalyse zeigt nach der Adsorption eine deutliche Reduktion der Ga-Ga Dimerkomponente und mehrere neue Komponenten von Bindungen zum adsorbierten Pyrrol.

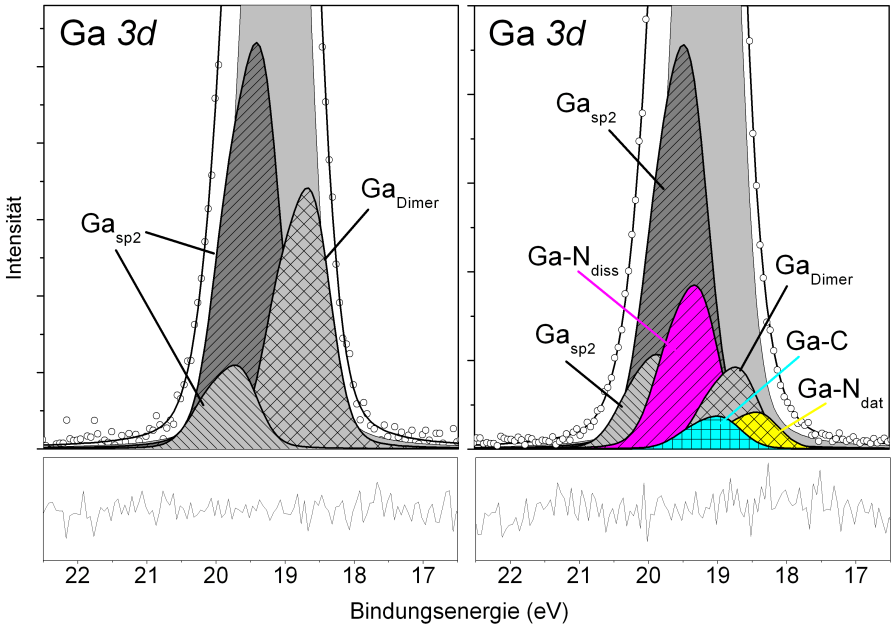

Abbildung 6.8: Vergrößerung der Spektren des Ga *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol aus Abb. 6.7. Die Linienformanalyse zeigt nach der Adsorption eine deutliche Reduktion der Ga-Ga Dimerkomponente und neue Komponenten aufgrund der Bindung der adsorbierten Moleküle an die Oberfläche.

ponente. Das bedeutet, dass die entsprechenden Ga Atome durch die Moleküladsorption Ladung hinzugewonnen haben. Diese Komponente lässt sich daher Ga Atomen zuordnen, an denen Pyrrol über eine Dativbindung des N Atoms adsorbiert ist, bei der das N Atom Ladung an das Oberflächen Ga Atom abgibt (*Ga-N_{dat}*).

Die größte der neuen Komponenten ist um +0,25 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Diese Komponente liegt damit dicht (150 meV) bei Bindungsenergie der größeren sp_2-Komponente. Alternativ lässt sich das Spektrum auch so fitten, dass die Komponente bei +0,4 eV nach der Moleküladsorption erheblich größer ist als vor der Moleküladsorption und eine um 100 meV größere Gaussbreite aufweist. Das würde jedoch für die Interpretation bedeuten, dass nach der Adsorption mehr sp_2-hybridisierte Ga Atome vorhanden sind als vor der Pyrroladsorption, ohne dass diese Atome chemisch mit den adsorbierten Molekülen binden. Da diese Erklärung sehr unwahrscheinlich ist, wird an dieser Stelle der Fit mit einer neuen Komponente favorisiert, die um +0,25 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist und von einer Bindung der Ga Atome mit den adsorbierten Molekülen herrührt. Da diese Komponente die größte der neuen Komponenten ist und das N *1s* Spektrum eine hohe *N-Ga_{diss}* aufwies, wird diese Komponente Ga Atomen zugeordnet, an denen Pyrrol über das N Atom mit anschließender Abspaltung von Wasserstoff bindet (*Ga-N_{diss}*).
Die dritte Komponente ist relativ zur Volumenkomponente um 0,08 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und kann nur noch von Ga Atomen stammen, die an C Atome des Moleküls binden (*Ga-C*). Diese Komponente ist relativ zur Volumenkomponente so gering verschoben, dass das gemessene Spektrum auch ohne diese Komponente gefittet werden kann. In diesem Fall wäre die Intensität der Volumenkomponente relativ zur Gesamtintensität des gemessenen Spektrums um 3% größer als bei der sauberen Oberfläche. Da es unwahrscheinlich erscheint, dass der Anteil an Ga Atomen in Volumenkonfiguration nach der Pyrroladsorption größer ist als vorher, wurde für den Fit des Spektrums nach der Pyrroladsorption die Intensität der Volumenkomponente relativ zur Gesamtintensität auf den gleichen Wert festgesetzt wie vor der Pyrroladsorption, was zur Beobachtung der Ga-C Komponente im Fit führt. Da außerdem die C *1s* und N *1s* Spektren Hinweise auf drei verschiedenen Bindungen von den adsorbierten Molekülen zu den Ga Atomen der Oberfläche liefern, ist diese Komponente im Ga *3d* Spektrum konsistent mit den übrigen Messungen. Obwohl die energetische Position dieser Komponente relativ zur Volumenkomponente deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze von 450 meV liegt, wird daher an dieser Stelle der in Abb. 6.7 und Abb. 6.8 gezeigte Fit mit drei zusätzlichen Komponenten (*Ga-N_{diss}*, *Ga-N_{dat}* und *Ga-C*) favorisiert.

Unabhängig von der Existenz der zuletzt diskutierten Ga-C Komponente sind im Ga *3d* Spektrum nach der Adsorption von Pyrrol auf jeden Fall mindestens zwei neue Komponenten zu beobachten, die auf Bindungen zu den adsorbierten Molekülen hinweisen. Die in diesem Abschnitt diskutierten XPS Messungen belegen damit deutlich, dass es zwischen den adsorbierten Pyrrolmolekülen und der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche zur Ausbildung verschiedener kovalenter Bindungen kommt, also eine Chemisorption stattfindet. Dabei sind sowohl die Ga-Ga Dimere als auch die As-Atome der Oberfläche an der Bindung zu den adsorbierten Molekülen beteiligt.
Die Erklärungen für das Zustandekommen dieser Bindungen sowie die genauen Schlussfol-

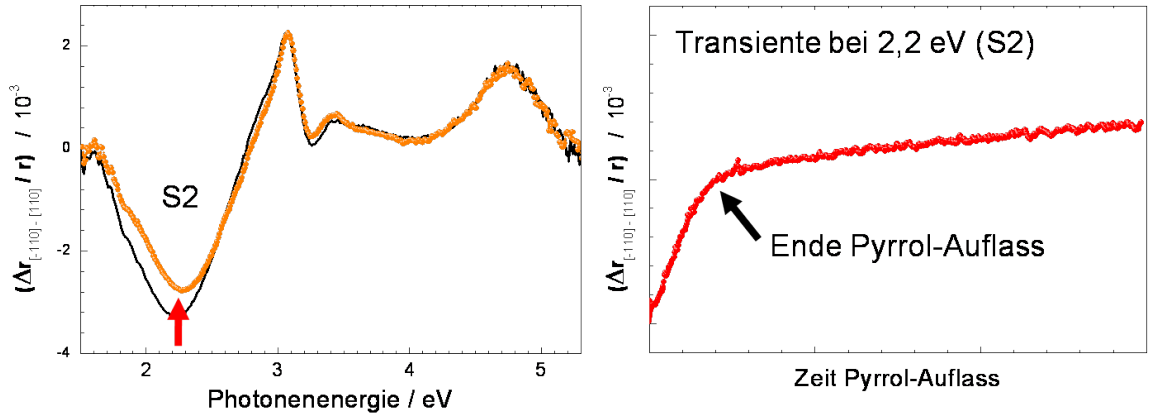

Abbildung 6.9: a) RAS Spektren der Oberfläche vor (schwarz) und nach (orange) der Adsorption von 2000 L Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche. b) RAS-Transiente bei 2,2 eV während des Pyrrol-Auflasses.

gerungen aus den Photoemissionsmessungen auf die Adsorptionskonfiguration von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche sind in Abschnitt 6.5 diskutiert.

6.2. Präparation von Pyrrol sub-Monolagen auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen

Um eine Analyse der Eigenschaften einzelner Pyrrolmoleküle (vor allem mit STM und STS) zu ermöglichen, wurden sub-Monolagen Bedeckungen von Pyrrol präpariert, die in den folgenden Abschnitten beschrieben sind. Wie in Abschnitt 6.1 gezeigt, bewirkt die Adsorption von Pyrrol eine Reduktion der Anisotropie S2 bei 2,2 eV. Für die Präparation von sub-Monolagen wurde der Auflassprozess deshalb mit einer Transiente bei 2,2 eV verfolgt und der Auflass von Pyrrol beendet, nachdem sich die negative Anisotropie bei 2,2 eV (S2) von -3,3 auf -2,7 RAS-Einheiten reduziert hatte. Abb. 6.9 a) zeigt die RAS Spektren der Oberfläche vor (schwarz) und nach (orange) der Adsorption von 2000 L Pyrrol. In Teil b) ist die RAS-Transiente abgebildet, die während des Auflasses bei der Energie des Oberflächenüberganges S2 (2,2 eV) aufgenommen wurde.

MacPherson *et al.* konnten zeigen, dass kleine organische Ringmoleküle durch den Beschuss mit Elektronen wie bei LEED oder AES zerstört oder desorbiert werden können [172]. Für die im Folgenden dargestellten STM/STS Messungen wurden deshalb ausschließlich Proben verwendet, an denen zuvor keine LEED oder AES Messungen durchgeführt wurden.

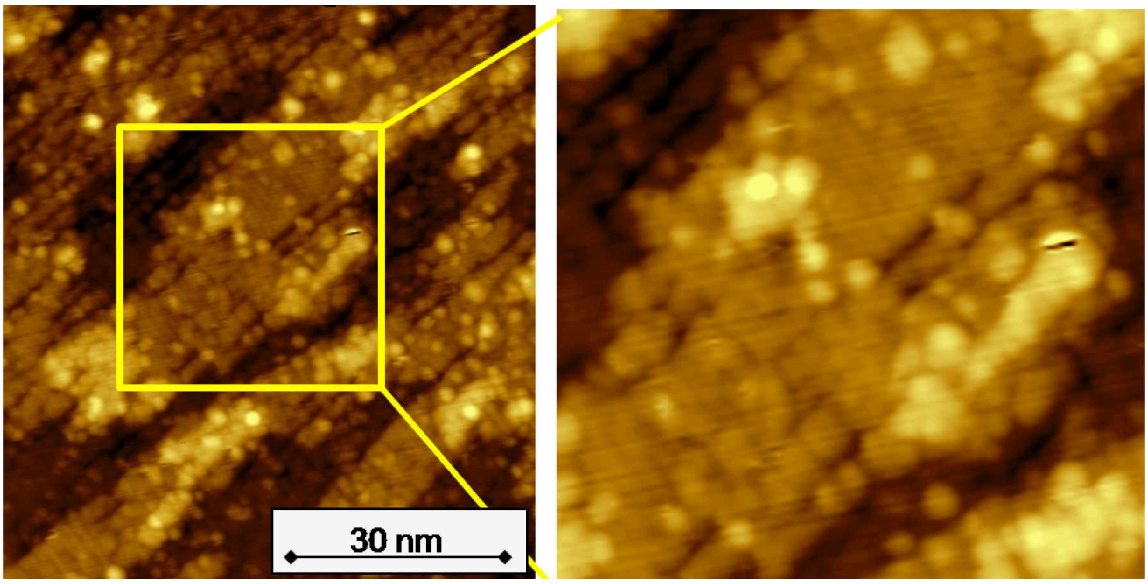

Abbildung 6.10: Links: STM Aufnahme (75×85 nm) an der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche nach dem Auflass von 2000 L Pyrrol. Rechts: 37×37 nm Detailausschnitt.

6.3. Einzelmolekülcharakterisierung anhand von sub-Monolagen

In Abb. 6.10 ist eine typische STM Übersichtsaufnahme (75×85 nm) nach dem Auflass von 2000 L Pyrrol auf die Ga-reiche GaAs Oberfläche dargestellt. Der vergrößerte Ausschitt (rechts) zeigt eine Fläche von 37×37 nm. Die Messung wurde bei einer Spannung von -4,23 V und bei einem Tunnelstrom von 160 pA durchgeführt. Die Messgeschwindigkeit betrug 267 nm/s. Bei diesen Einstellungen herrschten stabile Tunnelbedingungen, so dass im Bild kaum streifige Strukturen oder Messartefakte zu beobachten sind. Allerdings ist die Auflösung des STM Bildes auch noch nicht optimal.

Zu erkennen ist, dass sich nach dem Auflass von Pyrrol sowohl auf den (4×2) rekonstruierten als auch auf den (4×6) rekonstruierten Bereichen einzelne helle Objekte auf der Oberfläche befinden.

Neben den auf der Oberfläche befindlichen hellen Objekten sind die senkrecht zueinander verlaufenden Reihen der (4×2) bzw. (4×6) rekonstruierten Bereiche zu erkennen. Das bedeutet, dass die Bedeckung nach dem Auflass von 2000 L Pyrrol deutlich weniger als 1 Monolage beträgt. Die einzelnen Bereiche werden im Folgenden anhand besser aufgelöster Detailaufnahmen separat analysiert.

STM an Pyrrol auf der (4x2) Oberfläche

In Abb. 6.11 sind STM Aufnahmen (jeweils 13×13 nm) eines (4×2) rekonstruierten Oberflächenbereiches vor und nach der Pyrroladsorption miteinander verglichen. Bei der Messung nach der Pyrroladsorption betrug die Tunnelspannung -4,15 V und der Tunnelstrom

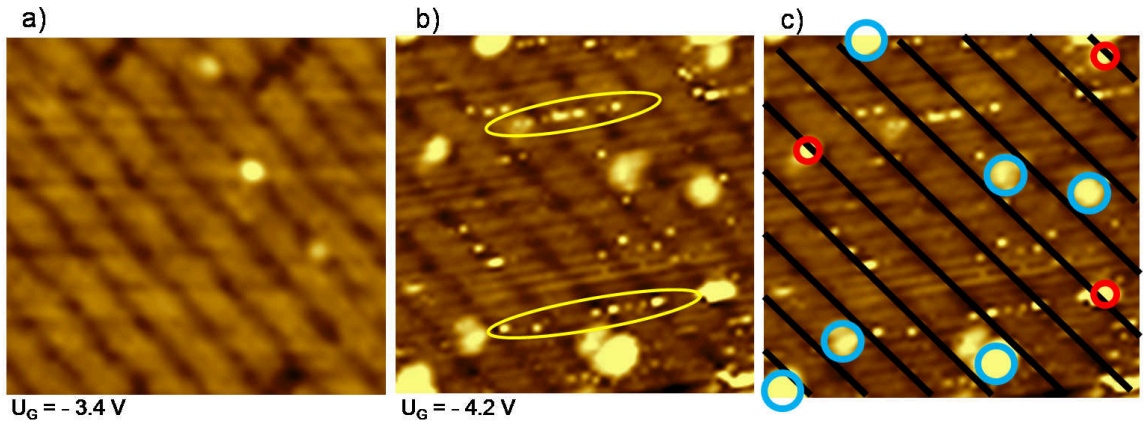

Abbildung 6.11: Vergleich von STM Aufnahmen (jeweils 13×13 nm) an einem (4×2) rekonstruierter Bereich vor (links) und nach (Mitte) der Pyrrol-Adsorption. Die hellen Objekte, die nach der Pyrroladsorption zu beobachten sind, sind im Bild rechts hellblau markiert und befinden sich vorzugsweise mittig auf den Reihen der (4×2) Oberfläche. Die roten Kreise markieren kleinere Defekte, die auch auf der sauberen Oberfläche beobachtet wurden (Abb. 4.11).

war auf einen Wert von 148 pA eingestellt. Die Messgeschwindigkeit betrug 177 nm/s und war damit etwa 35% niedriger als bei Abb. 6.10. Bei diesen Einstellungen waren die Tunnelbedingungen etwas weniger stabil als bei der zuvor gezeigten Messung (Abb. 6.10). Dafür aber ließen sich die Details der Oberfläche in dieser Messung schärfer abbilden als bei der vorher gezeigten Messung.

Abb. 6.11 a) zeigt die Dimerreihen der (4×2) Rekonstruktion sowie drei kleine helle Objekte ($\leq 0,3$ nm), die vermutlich von überschüssigem As herrühren. Im mittleren Bild sind neben den Reihen der (4×2) Rekonstruktion mehrere einzelne helle Objekte zu erkennen. Die kleinsten hellen Objekte sind dabei nicht größer als 0,2 nm Durchmesser und tauchen oft entlang der im Bild schräg verlaufenden Messlinien auf, wie die hellen Ellipsen im Bild zeigen. Diese kleinen Objekte können daher als Störungen der Tunnelbedingungen identifiziert werden.
Die größeren hellen Objekte dagegen ließen sich reproduzierbar abbilden und werden im Folgenden näher beschrieben.

In Abb. 6.11 c) ist der selbe 13×13 nm Ausschnitt abgebildet wie in b). Dabei sind die Positionen der einzelnen Strukturelemente aus b) farbig unterschiedlich markiert. Die Reihen der (4×2) Oberfläche sind durch schwarze Linien voneinander getrennt gekennzeichnet. Die adsorbierten Pyrrolmoleküle sind durch hellblaue Kreise markiert. Die roten Kreise markieren kleinere Defekte ($\leq 0,3$ nm), wie sie auch an der sauberen Oberfläche vor der Moleküladsorption beobachtet wurden (siehe Abb. 4.11). Auffallend ist dabei, dass sich alle in dieser Messung erkennbaren adsorbierten Pyrrolmoleküle mittig auf den hellen Dimerreihen der (4×2) Oberfläche befinden. Insgesamt sind in Abb. 6.11 sechs einzelne Pyrrolmoleküle zu erkennen. Abb. 6.12 zeigt in der Mitte eine typische Detailaufnahme ($3,6 \times 3,6$ nm) eines einzelnen adsorbierten Pyrrolmoleküls. Der Kontrast der Abbildung wurde dabei so verän-

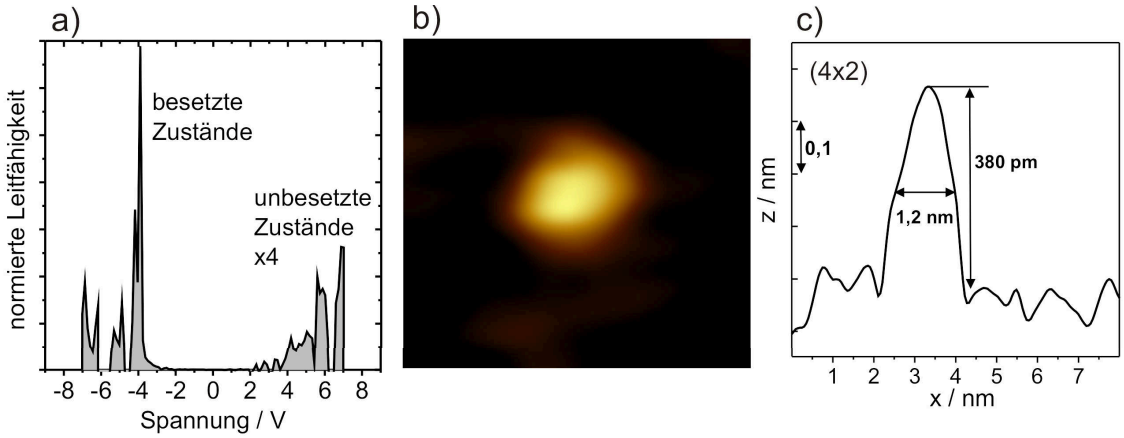

Abbildung 6.12: STM Messungen an einem einzelnen Pyrrolmolekül auf einem (4×2) rekonstruierten Bereich: a) Typisches STS Spektrum eines hellen Objektes dargestellt in normierter Leitfähigkeit. b) Einzelnes helles Objekt auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche nach dem Auflass von Pyrrol. c) Typisches Linienprofil eines solchen hellen Objektes.

dert, dass die Strukturelemente der GaAs Oberfläche nicht zu erkennen sind. In Abb. 6.12 c) ist ein typisches Linienprofil durch solches helles Objekt dargestellt. Eine statistische Auswertung ergab eine durchschnittliche Höhe von $3,1 \pm 0,6$ Å bei einem durchschnittlichen Durchmesser von 13 ± 2 Å(siehe Tabelle 9). Als Durchmesser wurde dabei jeweils die Halbwertsbreite eines Linienprofils quer durch ein helles Objekt genommen. Die Dimensionen der hellen Objekte sind damit ein wenig größer als die theoretisch berechneten Abmessungen eines einzelnen Pyrrolmoleküls (6 Å Durchmesser und 1,6 Å Höhe). Der Durchmesser stimmt jedoch exakt mit der in STM Messungen beobachteten Breite von Isoindolgruppen überein (siehe Abb. 4.18).

Links in Abb. 6.12 ist eine typische Einzelpunkt STS Messung abgebildet, die an einem adsorbierten Pyrrolmolekül aufgenommen wurde. Dargestellt ist dabei nicht die gemessene I(V)-Kurve, sondern die aus der Messung bestimmte normierte Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 3.3. Die Messung zeigt mehrere, scharf abgegrenzte Bereiche erhöhter elektronischer Zustandsdichte. Für die besetzten Zustände (negative Spannung) zeigt das STS Spektrum Maxima der elektronischen Zustandsdichte bei -4 eV, -5 eV und -6,5 eV. Die unbesetzten Zustände sind um einen Faktor 4 vergrößert dargestellt und zeigen mehrere kleine Maxima zwischen 2 und 4 eV und ausgeprägtere Maxima bei +4-5 eV, +5,6 eV und +6,8 eV.
In allen bisher gezeigten Messungen waren die adsorbierten Pyrrolmoleküle in STM Bildern als helle Objekte ohne intra-molekulare Substruktur zu erkennen. Einzelne Moleküle jedoch zeigten eine Substruktur in ihrer Elektronendichte. Abb. 6.13 zeigt eine Vergrößerung eines solchen Moleküls mit intra-molekularer Substruktur. Wie von den weißen Pfeilen in b) angedeutet, ist die Elektronendichte nicht homogen über das gesamte Moleküle verteilt, wie es eigentlich für ein aromatisches Molekül typisch ist. Statt dessen weist das Molekül zwei voneinander getrennte Bereiche erhöhter Elektronendichte auf, die sich jeweils etwa über das halbe Molekül erstrecken und durch einen dunkleren Bereich niedriger Elektronedichte

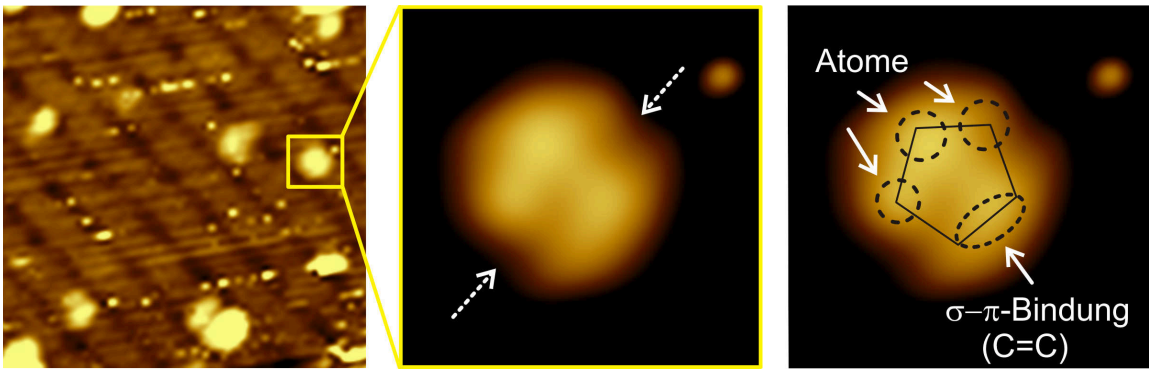

Abbildung 6.13: STM Bild eines Pyrrolmoleküls mit intramulekularer Substruktur im STM. Zu erkennen sind zwei voneinander getrennte Bereiche erhöhter elektronischer Zustandsdichte, die nur dadurch zu erklären sind, dass das adsorbierte Molekül nicht mehr aromatisch ist.

voneinander getrennt sind. Diese dunkle Trennung verläuft nicht entlang der Messlinien des STM und kann daher nicht durch ein Messartefakt erklärt werden. Im linken oberen Bereich des Moleküls scheinen sogar die Positionen dreier Atome erkennbar zu sein. Wenn man ein Strukturmodell von Pyrrol (Fünfeck) passend auf diese Positionen legt (c), dann liegt der Bereich erhöhter elektronischer Zustandsdichte exakt zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Das würde bedeuten, dass an dieser Stelle eine σ-π-Bindung liegt, deren Ladungskonzentration stets zwischen den an dieser Bindung beteiligten Atomen am höchsten ist. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht genügend weitere STM Aufnahmen mit einer vergleichbar hohen Auflösung realisiert werden, dass belastbare Aussagen über derartige Details der Adsorptionskonfiguration möglich wären.

In jedem Fall lässt sich eine solche Substruktur nur dadurch erklären, dass das Molekül nicht mehr aromatisch ist. Es muss also offenbar eine Adsorptionskonfiguration von Pyrrol auf der (4×2) Oberfläche möglich sein, bei der das adsorbierte Molekül nicht mehr aromatisch ist. Wie eine solche Adsorptionskonfiguration aussehen kann und wie es zu einer solchen Adsorptionskonfiguration kommen kann, wird in Abschnitt 6.5 diskutiert.

STM an Pyrrol auf der (4x6) Oberfläche

In Abb. 6.14 sind 13×13 nm STM Aufnahmen eines (4×6) rekonstruierten Oberflächenbereiches vor und nach der Pyrroladsorption miteinander verglichen. Die Tunnelbedingungen waren dabei jeweils die gleichen wie bei den zuvor dargestellten Messungen an der (4×2) Oberfläche. Bild a) zeigt die saubere Oberfläche mit den typischen hellen Reihen vor der Pyrroladsorption. Bild b) zeigt eine STM Aufnahme nach Auflass von 2000 L Pyrrol. Im Bild sind die diagonal verlaufenden Reihen der (4×6) Oberfläche zu sehen. Zusätzlich ist eine Vielzahl heller runder Objekte zu erkennen. Insgesamt erscheinen die hellen Reihen der GaAs Oberfläche nach dem Molekülauflass breiter und undeutlicher als bei der saube-

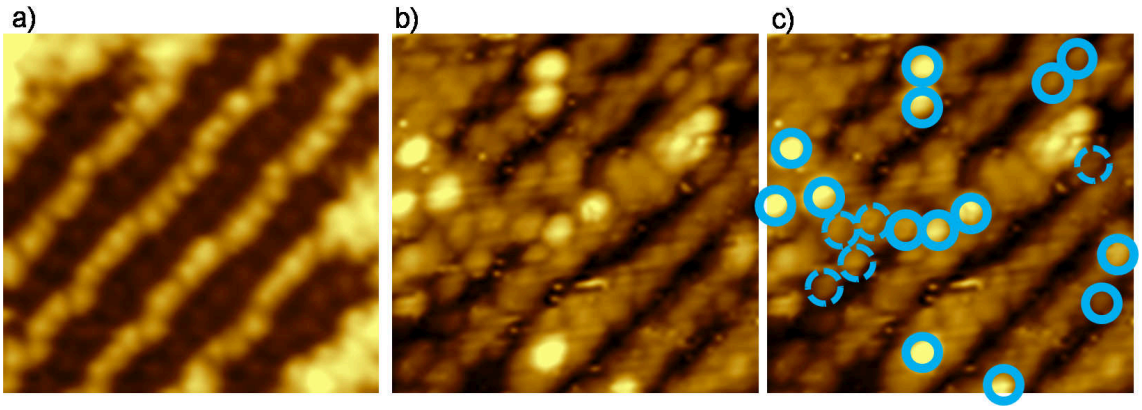

Abbildung 6.14: a) Detailaufnahme eines (4×6) rekonstruierten Bereichs vor der Moleküladsorption. b) (4×6) rekonstruierter Bereich nach der Deposition von etwa 2000 L Pyrrol. c) Markierung der adsorbierten Pyrrolmoleküle (hellblau) auf der (4×6) Rekonstruktion.

ren Oberfläche. In Bild c) ist dieselbe STM Aufnahme abgebildet wie in Bild b). Zusätzlich wurden in c) diejenigen hellen Objekte hellblau markiert, die einen Durchmesser von etwa 1 nm besitzen und aus dem Vergleich mit Bild a) als adsorbierte Pyrrolmoleküle identifiziert werden konnten. Dabei lassen sich 14 Objekte eindeutig als Pyrrolmoleküle identifizieren, da sie sich deutlich auf oder zwischen den Reihen der (4×6) Oberfläche befinden.
Einige helle Objekte können jedoch nicht eindeutig von den Strukturelementen der hellen Reihen der (4×6) Oberfläche unterschieden werden und können deshalb nicht eindeutig identifiziert werden. Diese hellen Objekte sind in der Abbildung durch gestrichelte hellblaue Kreise markiert.

Es ist zu erkennen, dass die Pyrrolmoleküle sowohl auf als auch zwischen den hellen Reihen adsorbiert sind, wodurch das STM Bild insgesamt eher ungeordnet wirkt. Die Moleküle weisen im Mittel eine Höhe von 0,38 nm und einen Durchmesser von 1,0 nm auf (siehe Tabelle 10. Insgesamt sind in Abb. 6.14 14-19 Pyrrolmoleküle zu erkennen, also deutlich mehr als auf dem (4×2) rekonstruierten Bereich in Abb. 6.11. Mögliche Ursachen hierfür werden an späterer Stelle in Abschnitt 9 diskutiert.

Trotz einer leichten Instabilität der Tunnelbedingungen konnten alle bisher beschriebenen Beobachtungen, insbesondere die Positionen der adsorbierten Moleküle bei mehreren aufeinanderfolgenden Messungen reproduziert werden. Das bedeutet, dass sich die Positionen der adsorbierten Pyrrolmoleküle durch den Messprozess nicht änderten, was sowohl für die (4×2) als auch die (4×6) rekonstruierten Bereiche auf eine stabile Bindung zwischen den adsorbierten Molekülen und der Oberfläche hinweist.

6.4. Thermische Desorption von Pyrrol

In Abb. 6.15 sind die QMS-Desorptionstransienten (siehe Abschnitt 3.5 abgebildet, die beim Heizen von Pyrrol-terminierten Oberflächen im Bereich von 25 bis 550 °C aufgenommen wurden. Links ist die Desorption von vollständigen Pyrrolmolekülen (67 amu) dargestellt, rechts die Desorption des Pyrrolbruchstücks $C_2NH_3^+$ (41 amu). Beide Desorptionsspektren zeigen übereinstimmend ein Maximum des jeweiligen Partialdrucks bei etwa 130 °C. Weitere Schwankungen des Partialdrucks in der Desorptionstransiente bei 67 amu sind zu klein, um eindeutig identifziert werden zu können. Dieses Maximum lässt sich entweder durch die Desorption vollständiger Pyrrolmoleküle vom Mo-Probenträger erklären oder auch durch die Desorption schwach gebundener (physisorbierter) Moleküle von der GaAs Oberfläche.
In der Transiente bei 41 amu zeigt sich jedoch deutlich ein zweites Desorptionsmaximum bei 350 °C. Auch die Entwicklung des Gesamtdrucks während der Desorptionsexperimente (Abb. 6.15) rechts zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 350 °C.
Diese Messungen zeigen, dass sich einerseits schwach gebundene Moleküle von der Ober-

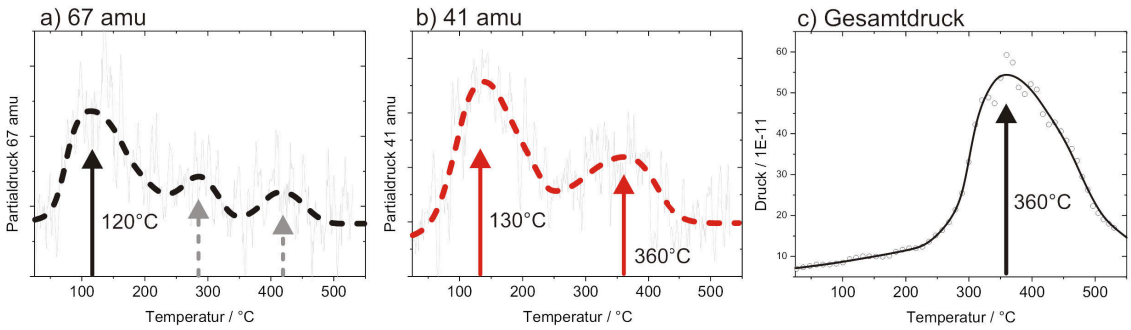

Abbildung 6.15: Desorptionsverhalten von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche. Links: Transiente bei 67 amu (vollständiges Pyrrol). Mitte: Transiente bei 41 amu (Pyrrolbruchstück). Rechts: Entwicklung des Gesamtdrucks während der thermischen Desorption von Pyrrol von der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche mit einem ausgeprägten Maximum bei etwa 350 °C.

fläche lösen (Desorption bei 130 °C), andererseits aber auch ein Großteil der Moleküle wesentlich stärker an die Oberfläche gebunden ist und erst bei 350 °C desorbiert. Diese Desorption lässt sich nur im Gesamtdruck und bei 41 amu nachweisen, nicht aber bei 67 amu. Das bedeutet, dass bei dieser Temperatur nur Bruchstücke des Moleküls, nicht aber intakte Pyrrolmoleküle von der Oberfläche desorbieren. In Abb. 6.16 sind die XPS Spektren des C *1s* Rumpfniveaus vor und nach dem Heizen auf 550 °C dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Intensität des C *1s* Spektrums nach dem Heizen signifikant größer ist als bei der sauberen Oberfläche und dessen Maximum bei einer niedrigeren Bindungsenergie liegt. Nach dem Heizen auf 550 °C befindet sich also immer noch Kohlenstoff auf der GaAs Oberfläche, der von den adsorbierten Molekülen stammt. Das bedeutet, dass das Molekül beim Heizen offenbar zerstört wird und lediglich Bruchstücke von Pyrrol (beispielsweise $C_2NH_3^+$) desorbiert werden können und eine C-kontaminierte Oberfläche zurückbleibt.
Ein ähnliches Verhalten beobachteten auch Qiao *et al.* bei der Desorption von Pyrrol von

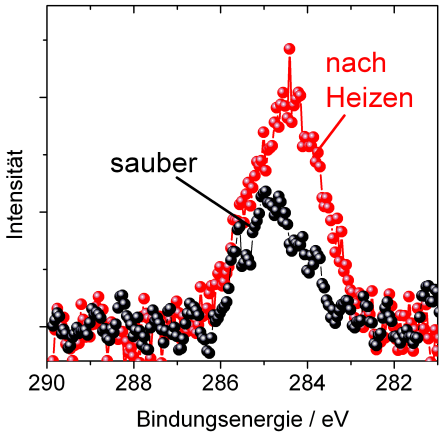

Abbildung 6.16: C 1s Spektrum vor und nach dem Erhitzen auf etwa 550 °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Kohlenstoff durch das Heizen nicht vollständig von der Oberflcähe entfernt werden konnte.

der Si(100) Oberfläche. Ihren Ergebnissen zufolge ließ sich das auf der Si(100)-(2×1) Oberfläche chemisorbierte Pyrrol nur teilweise desorbieren und es blieb nach der Desorption eine SiC bzw. SiN Schicht an der Oberfläche zurück [43]. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass sowohl bei Si(2×1) als auch bei GaAs(4×2) die Bindung von Pyrrol zur Oberfläche so stabil ist, dass sie beim Heizen nicht aufgebrochen wird, sondern eher das Molekül zerstört wird und deshalb nur Bruchstücke des Moleküls wie beispielsweise $C_2NH_3^+$ (41 amu) von der Oberfläche desorbieren.

6.5. Diskussion - Chemisorption von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen

Die verschiedenen in diesem Kapitel gezeigten Messungen zur Adsorption von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen belegen deutlich, dass Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche vorwiegend chemisorbiert. Die Einzelheiten zur Strukturbildung und den Eigenschaften der adsorbierten Moleküle werden in diesem Abschnitt diskutiert.

Bevorzugter Adsorptionsmechanismus

Mehrere Messmethoden zeigen, dass die Adsorption von Pyrrol die strukturellen Eigenschaften der Ga-reichen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche signifikant modifiziert. Nach der Pyrroladsorption belegen LEED Messungen ein Verschwinden der Oberflächensymmetrie der GaAs Oberfläche. RAS Messungen zeigten, dass auch die elektronischen Oberflächenzustände, die für die optischen Oberflächenübergänge S2 und S3 verantwortlich sind, durch die Moleküladsorption modifiziert werden und verschwinden.
Da bei einer Physisorption die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Oberfläche lediglich über van-der-Waals Kräfte stattfindet, werden dabei die strukturellen und elektronischen

Eigenschaften der beiden Reaktanten nicht wesentlich modifiziert [37]. Die in diesem Kapitel beschriebenen Modifikationen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Ga-reichen GaAs Oberfläche sind also ein deutlicher Hinweis auf eine Chemisorption von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs Oberfläche.

Die Photoemissionsspektren der Ga *3d* und As *3d* Rumpfniveaus belegen eine kovalente Bindung zwischen den adsorbierten Molekülen und den Atomen der Oberfläche. Die größte Veränderung war dabei an den Ga-Ga Dimeren zu beobachten, deren Komponente im Ga 3d Spektrum um fast 80% reduziert wurde. Insgesamt lieferten die verschiedenen XPS Messungen Hinweise auf folgende Bindungen zwischen den adsorbierten Molekülen und der Oberfläche:

- N-Ga_{diss} Bindungen
- N-Ga_{dativ} Bindungen
- *Ga-C* Bindungen
- *As-C* Bindungen

Die am häufigsten auftretende Bindung ist dabei eine dissoziative Bindung zwischen den N Atomen des Moleküls und den Ga Atomen der Ga-Ga Dimere.
Auf der Si(100)-(2×1) Oberfläche konnten verschiedene Autoren zeigen, dass Pyrrol für die Bildung einer solchen dissoziativen Bindung zunächst dativ an das elektronenärmere Si Atom des Si-Si Dimers bindet. Dieser dative Bindungszustand ist jedoch energetisch ungünstig für das adsorbierte Pyrrolmolekül, das in diesem Zustand nicht aromatisch und damit reaktiver wird [14, 36, 43]. Um einen günstigeren Zustand einzunehmen, kommt es deshalb durch Ladungstransfer innerhalb des Moleküls zu einer Spaltung der N-H Bindung, wodurch das adsorbierte Molekül wieder aromatisch wird. Dieser Ablauf ist in Abb. 6.17 skizziert (Graphik nach Wang *et al.* [36]).
Der Adsorptionsmechanismus von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche zeigt eine Reihe von Analogien zu der Adsorption auf Si. Wie aus den XPS Messungen hervorgeht, kann Pyrrol ebenfalls dativ über das N Atom an die Ga Atome der Oberfläche binden. Ähnlich wie bei der Adsorption auf Si ist dieser Zustand jedoch energetisch ungünstig, da das adsorbierte Molekül nach dieser dativen Bindung an die Oberfläche nicht mehr aromatisch ist und deshalb reaktiv ist. Um einen energetisch günstigeren Zustand einzunehmen, kommt es nach der Dativbindung an die Ga Atome der Oberfläche bei den meisten adsorbierten Molekülen (etwa 70%) zu einer Abspaltung des am N Atom gebundenen H^+. Der abgespaltene Wasserstoff kann dann die besetzten dangling bonds der Oberflächen As Atome absättigen, sofern diese in unmittelbarer Nähe vorhanden sind. Diese Konfiguration ist in Abb. 6.18 dargestellt. Neben dieser Bindung gibt es offenbar auch Moleküle (etwa 30%), bei denen es nach der Dativbindung zur Oberfläche nicht zur Abspaltung von Wasserstoff kommt. Die Komponenten im C *1s* Spektrum weisen darauf hin, dass es zusätzlich zu der Bindung über das N Atom auch Bindungen zwischen den C Atomen der Moleküle und den As und Ga Atomen der Oberfläche kommt. Solche zusätzlichen Bindungen nach vorheriger Dativbindung

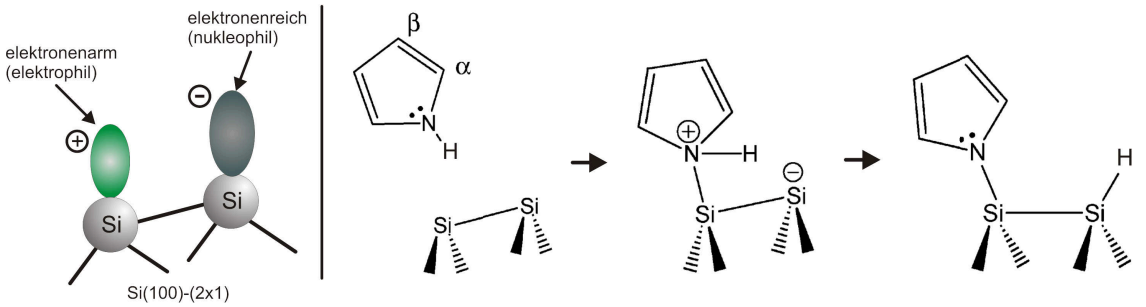

Abbildung 6.17: Reaktionsweg der Adsorption von Pyrrol auf Si(100)-(2×1) Oberflächen. a) Situation vor der Adsorption. b) Pyrrol bindet zunächst dativ an das elektrophile, ladungsarme Atom des Si-Si Dimers. c) Durch einen Ladungstransfer aus der N-H Bindung zum N Atom kommt es zur Spaltung der N-H Bindung, und das freigewordene H Atom bindet an das nukleophile Si Atom. Graphik nach Tao *et al.* [14] und Wang *et al.* [36].

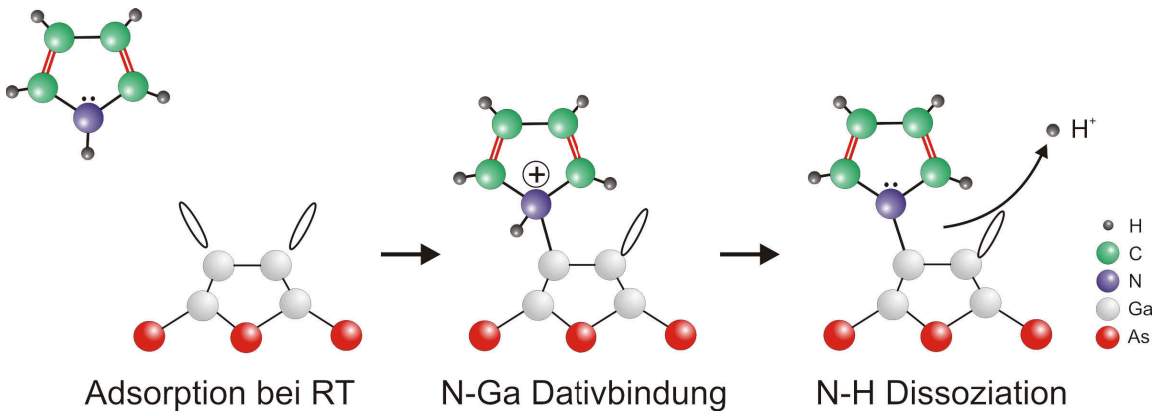

Abbildung 6.18: Bevorzugter Adsorptionsmechanismus von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen. Pyrrol bindet zunächst dativ über das freie Elektronenpaar des N Atoms an ein unbesetztes Ga dangling bond, woraufhin es am N Atom zur Abspaltung von H^+ kommt.

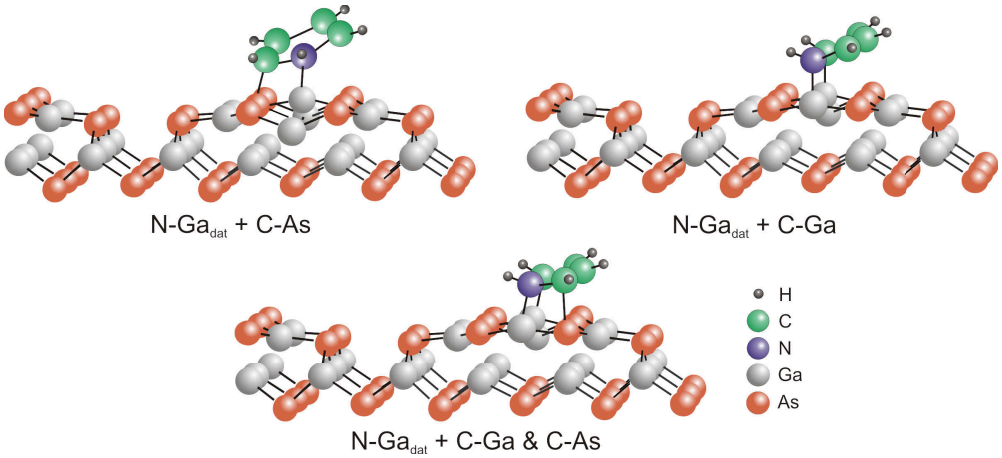

Abbildung 6.19: Mögliche Adsorptionsgeometrien von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001)-(4×2) Oberflächen nach Dativbindung und anschließender C-As und/oder C-Ga Bindung.

konnten kürzlich auch von Bae et al. [50] bei der Adsorption von Pyridin auf der Ge(100) Oberfläche beobachtet werden. Diese zusätzlichen C-As und C-Ga Bindungen treten jedoch nicht so häufig auf, wie die *N-Ga$_{diss}$* Bindungen, sondern ähnlich häufig wie die *N-Ga$_{dativ}$* Bindungen. Da die adsorbierten Moleküle, wie oben ausgeführt, nach der Dativbindung an die Oberfläche nicht aromatisch und deshalb reaktiver sind, ist es beispielsweise möglich, dass die Moleküle nach der Dativbindung über das freie Elektronenpaar des N Atoms anschließend weitere Bindungen zur Oberfläche bilden können.
Es kann daher mehrere Möglichkeiten geben, wie der Adsorptionsprozess verläuft. Nach der Dativbindung an die Oberfläche kann es entweder, wie oben beschrieben zur Abspaltung von H^+ kommen, oder aber ein an das N Atom gebundenes C Atom des Moleküls kann an die Oberfläche binden, entweder an Ga oder an As.
Aus diesen Überlegungen ergeben sich verschiedene mögliche Adsorptionskonfigurationen, die im einzelnen an dieser Stelle aufgrund der Vielzahl von Oberflächenplätzen nicht alle aufgeführt und diskutiert werden. Drei Beispiele für solche Konfigurationen mit sowohl *N-Ga$_{dativ}$* als auch C-As bzw. C-Ga Bindung(en) sind in Abb. 6.19 exemplarisch für die (4×2) Oberfläche dargestellt. Mithilfe des Programms HyperChem 8 wurde die Elektronendichteverteilung für ein Pyrrolmolekül berechnet, das sowohl über *N-Ga$_{dativ}$* Bindung als auch über eine C-Ga und eine C-As Bindung der C_{NC} Atome an die Oberfläche gebunden ist. Dafür wurden die Bindungen an die Oberfläche durch Bindungen zu Wasserstoff simuliert. Abb. 6.20 a) zeigt die Elektronendichte des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO), zeigt einen Vergleich des gemessenen Moleküls mit der STM Messungen eines einzelnen Pyrrolmoleküls mit intra-molekularer Substruktur aus Abb. 6.13. Die Simulation zeigt, dass ein solches Molekül an den drei Atomen, die Bindungen zur Überfläche eingegangen sind, jeweils lokalisierte Maxima der Elektronendichte aufweist. Bei den beiden C_{CC} Atomen hingegen, die keine Bindung zur Oberfläche aufweisen, zeigt die Simulation eine delokalisierte σ-π-Bindung, deren Maximum der Elektronendichte zwischen den beiden C Atomen liegt. Wie der Vergleich mit Abb. 6.20 b) zeigt, stimmt die mit HyperChem 8 simulierte Dichtever-

teilung des HOMO Orbitals sehr gut mit der in Abb. 6.13 gezeigten Substruktur innerhalb der mit STM beobachteten Elektronendichte einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle überein. Zum Vergleich ist in Abb. 6.20 c) das Strukturmodell des adsorbierten Moleküls mit eingezeichnet. Das freie Elektronenpaar des N Atoms wurde dabei für die Bindung zur Oberfläche gespendet ebenso wie die π-Elektronen der an Stickstoff benachbarten C_{NC} Atome, so dass nur noch eine C=C Doppelbindung im Molekül vorhanden ist und das Molekül damit auch nicht mehr aromatisch ist.

In Abb. 6.21 ist dargestellt. Dabei bindet Pyrrol zunächst dativ an die Oberfläche, ehe aus diesem nicht-aromatischen Übergangszustand heraus eine zweite Bindung über ein C Atom an ein As Atom der Oberfläche gebildet wird.
Auch die Bildung einer dritten Bindung zur Oberfläche wäre in diesem Fall denkbar. Als Folge dieser mehreren Bindungen zur Oberfläche liegt das Molekül annähernd flach auf der Oberfläche und besitzt nicht genügend Elektronen, die nicht an Bindungen beteiligt sind, um ein vollständig delokalisiertes π-Elektronensystem zu bilden.

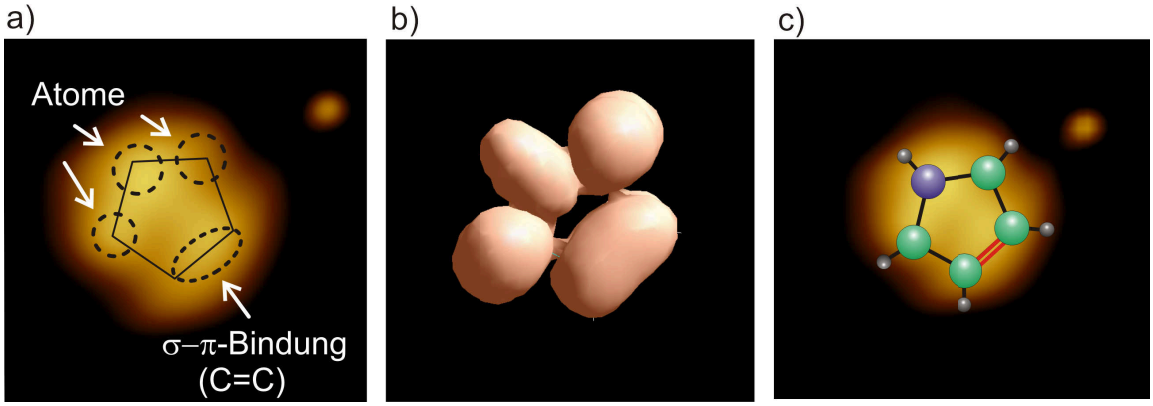

Abbildung 6.20: a) Simulation der Elektronendichte eines mehrfach gebundenen Pyrrolmoleküls. b) STM Bild eines Pyrrolmoleküls mit intramulekularer Substruktur im STM. c) Aus der Simulation resultierendes Strukturmodell für die Adsorptionsgeometrie eines dreifach an die Oberfläche gebundenen Pyrrolmoleküls.

Linienprofile an den einzelnen adsorbierten Pyrrolmolekülen zeigen ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen den beiden Adsorptionskonfigurationen. Abb 6.22 a) zeigt einen Vergleich der Linienprofile eines nicht-aromtischen Moleküls (links), das mehrfach an die Oberfläche gebunden ist wie in Abb. 6.19 gezeigt, und eines Moleküls bei dem eine N-H Dissoziation stattgefunden hat, wie in Abb. 6.18 gezeigt. Die Abbildung zeigt, dass die Moleküle, die mehrfach an die Oberfläche gebunden sind, nur eine Höhe von etwa 0,2 nm aufweisen, was bedeutet, dass sie annähernd flach auf der Oberfläche liegen.
Die Moleküle, bei denen es zur Abspaltung von Wasserstoff gekommen ist, weisen dagegen eine Höhe von etwa 0,38 nm auf. Die adsorbierten Pyrrolmoleküle sind damit niedriger als sie bei einer aufrecht stehenden Adsorptionskonfiguration sein müssten ($\approx 0,6$ nm). Allerdings sind sie auch erheblich größer als sie in flach liegender Konfiguration wären. Wie in Abb. 6.22 b) dargestellt, lässt sich aus der gemessenen Höhe folgern, dass zwischen den

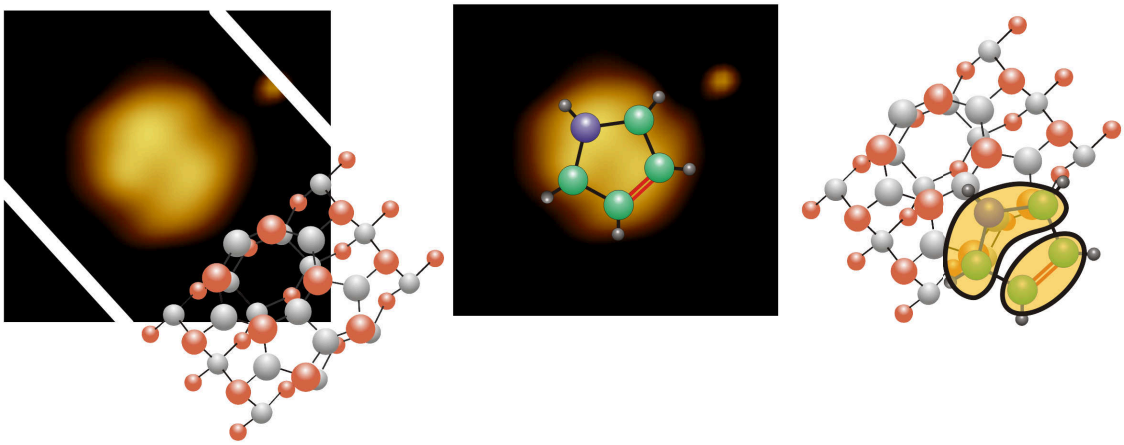

Abbildung 6.21: Mögliche Adsorptionsgeometrie von Pyrrol auf der (4×2) Oberfläche, die die im STM vereinzelt beobachtete intra-molekulare Substruktur erklären könnte.

adsorbierten Pyrrolmolekülen und der GaAs Oberfläche ein Verkippungswinkel von etwa 20° besteht. Da die über N-H Dissoziation adsorbierten Moleküle jedoch nur eine einzige Bindung zur Oberfläche besitzen, ist es ist jedoch möglich, dass dieses Ergebnis mit einem nicht unerheblichen Fehler behaftet ist. Es ist beispielsweise denkbar, dass die Moleküle beim Messprozess von der STM Spitze bewegt werden und dadurch niedriger erscheinen als sie in unbeeinflusstem Zustand sind. Ein solcher Effekt könnte auch erklären, weshalb die Moleküle in den STM Bildern im Durchmesser etwas größer erscheinen als es theoretisch zu erwarten wäre.

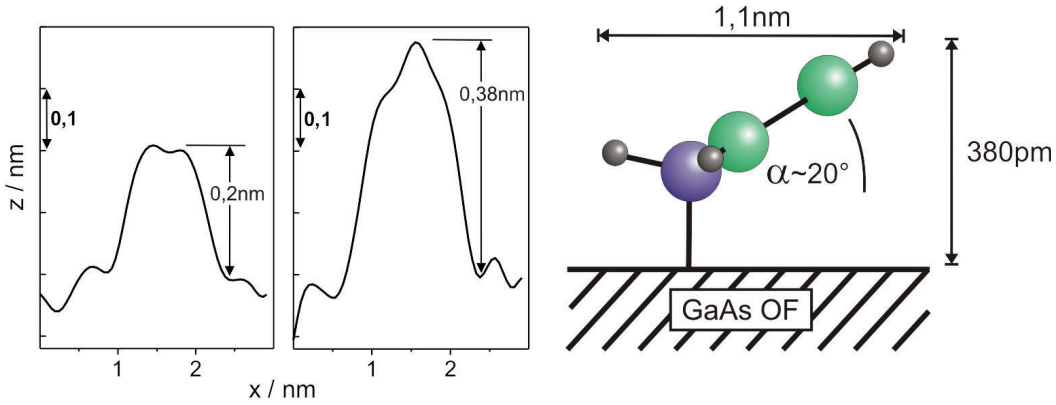

Abbildung 6.22: a) Höhe der adsorbierten Pyrrolmoleküle anhand von STM Linienprofilen. Es fällt auf, dass die nicht aromatischen Moleküle (links) erheblich niedriger erscheinen als die aromatischen Moleküle (rechts), bei denen eine N-H Dissoziation statt gefunden hat. b) Schematische Abbildung der Verkippung zwischen den adsorbierten Pyrrolmolekülen und der GaAs(001)-(4×2) Oberfläche. Aus der Höhe der Moleküle im STM von 380 pm ergibt sich über $\tan\alpha = h/b$ ein Winkel zwischen den Molekülen und der Oberfläche von etwa 20°.

Optische und elektronische Eigenschaften der Grenzfläche

Mit UV-RAS Messungen konnten nach der Adsorption von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche Anisotropien im Bereich der Pyrrol-Absorptionsbanden nachgewiesen werden. Diese Anisotropien zwischen 5 und 8 eV stimmen jedoch nicht exakt mit dem Verlauf des UV-Absorptionsspektrum von Pyrrol übereinstimmt. Insbesondere ist kein ausgeprägtes Maximum bei 6,5 eV zu beobachten. Für diesen Unterschied zwischen den neuen Anisotropien und dem UV-Absorptionspektrum sind verschiedene Erklärungen denkbar.
So zeigten zum einen die STS Messungen, dass die elektronischen Zustände von Pyrrol beim Adsorptionsprozess auf der GaAs Oberfläche nicht mehr mit den Zuständen der Moleküle in der Gasphase übereinstimmen. Da es zwischen den Pyrrolmolekülen und der Oberfläche zur Ausbildung chemischer Bindungen kommt, sind die adsorbierten Moleküle auch nicht mehr strukturell identisch mit dem ursprünglichen Pyrrol. Es ist also naheliegend zu vermuten, dass auch die optischen Übergänge zwischen diesen Zuständen nicht mehr mit den Übergängen von Pyrrol in der Gasphase übereinstimmen.
Zudem zeigten die STS Messungen an einzelnen adsorbierten Molekülen scharfe Zustände (Abb. 6.12), gemittelt über viele Moleküle (Abb. 6.10 und Abb. 6.3) ließen sich diese scharf abgegrenzten Zustände jedoch nicht beobachten, da die einzelnen Spektren jeweils geringfügig zueinander verschoben waren. Diese Abweichungen bei den elektronischen Zuständen könnten auch zu leicht unterschiedlichen Energien bei den optischen Übergänge zwischen diesen Zuständen führen.
Die Überlegungen zur Adsorptionskonfiguration zeigten außerdem, dass verschiedene Geometrien und damit auch verschiedene elektronische Konfigurationen der adsorbierten Moleküle möglich sind. Solche unterschiedlichen Konfigurationen könnten daher ebenfalls zu leichten Unterschieden der optischen Übergangsenergien führen.
Obwohl die beobachteten Anisotropien also nicht exakt mit dem Verlauf des optischen Absorptionsspektrums übereinstimmen, legen die Messungen also insgesamt nahe, dass es sich bei den Anisotropien um Beiträge von Absorptionen innerhalb der adsorbierten Pyrrolschicht handelt. Solche Anisotropien aufgrund von Absorption innerhalb der adsorbierten Pyrrolmoleküle können nur auftreten, wenn die adsorbierten Moleküle auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche eine bevorzugte Ausrichtung besitzen. Da die STM Messungen darauf hinweisen, dass die Moleküle nicht flach auf der Oberfläche liegen, sondern eine Verkippung von etwa 20° zur Oberfläche aufweisen, könnten also vor allem jene optischen Übergänge zu den Anisotropien beitragen, die senkrecht zur Molekülebene liegen. Um eine exakte Aussage darüber zu treffen, welche Übergänge dies sind, wäre es jedoch nötig, die genaue Lage und Zuordnung der Orbitale und Übergänge von Pyrrol zu kennen. Christiansen *et al.* zufolge war eine solche präzise Zuordnung aufgrund der hohen Anzahl und Dichte von Übergängen bei Pyrrol leider bisher nicht möglich. Neuere Publikationen zu diesem Thema konnten leider nicht gefunden werden.

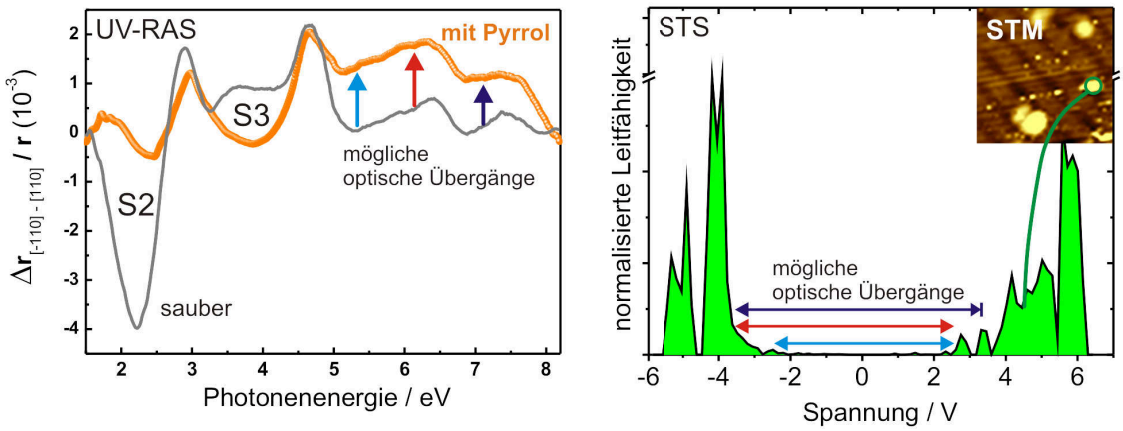

Abbildung 6.23: Zusammenhang zwischen Molekül-bedingten Anisotropien in der UV-RAS und elektronischen Zuständen in der STS. Die mit STS beobachteten elektronischen Zustände der adsorbierten Moleküle weisen elektronische Abstände auf, die gut mit den Energien der Molekül-bedingten Anisotropien in der UV-RAS übereinstimmen.

Zusammenhang zwischen elektronischen Zuständen und optischen Übergängen der adsorbierten Moleküle

Abb. 6.23 zeigt einen Vergleich der mit UV-RAS beobachteten Anisotropien und den elektronischen Zuständen eines einzelnen adsorbierten Moleküls. Dem STS Spektrum zufolge betragen die Abstände zwischen den besetzten Zuständen von -4 eV bis -2,5 eV und den unbesetzten Zuständen zwischen 2,5 eV und 4 eV etwa 5 bis 8 eV. Wie in der Abbildung gezeigt, liegen die Abstände zwischen diesen Zuständen bei Energien, die gut mit den Molekül-bedingten Anisotropien zwischen 5 und 8 eV übereinstimmen.
Ein solcher Zusammenhang zwischen optischen Anisotropien und elektronischen Zuständen konnte bisher an sauberen Halbleiteroberflächen aufgezeigt werden [103]. Für organisch/anorganische Grenzflächen wurde ein solcher Zusammenhang bisher nicht untersucht. Ergänzend zu den Untersuchungen dieser Arbeit wäre es an dieser Stelle hilfreich, die elektronischen Zustände der adsorbierten Molekülschicht auch mit ultravioletter Photoemissionsspektroskopie (UPS) zu messen. Solche Untersuchungen könnten weitreichendere Aussagen über die Lage und Modifizierung der elektronischen Molekülzustände nach der Adsorption ermöglichen.

6.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche untersucht. Die verschiedenen Messungen belegen dabei deutlich eine Chemisorption des Moleküls auf der Oberfläche. Pyrrol bindet zunächst dativ an die unbesetzten dangling bonds der Ga Atome der Oberfläche, vorwiegend die Ga-Ga Dimere. Danach

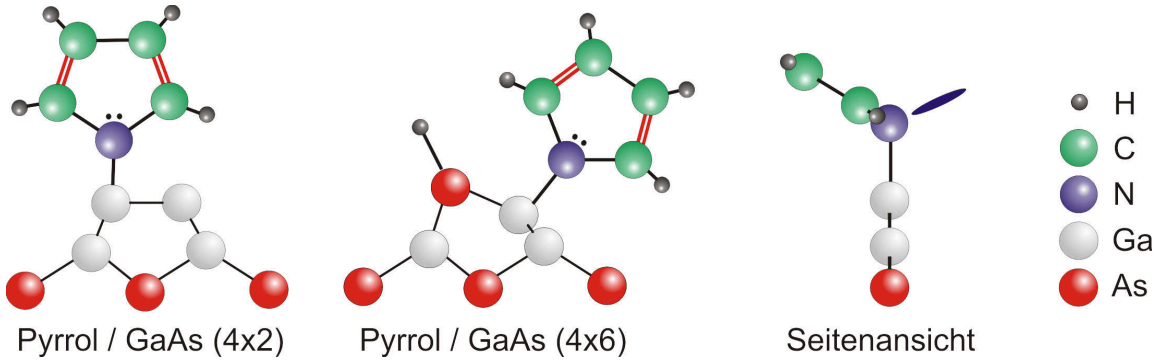

Abbildung 6.24: Bevorzugte Adsorptionskonfiguration von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche. Pyrrol bindet bevorzugt über das N Atom an die Ga Atome der Oberflächen Ga-Ga Dimere, wobei Wasserstoff von Molekül abgespalten wird, der an einem besetzten dangling bond adsorbieren kann, sofern eines vorhanden ist. Die Molekülebene ist nach der Adsorption relativ zur Oberfläche um etwa 20° verkippt.

kommt es bei einem Großteil der Moleküle (etwa 70%) zur Abspaltung von H^+, so dass die Molekül auch nach der Adsorption aromatisch sind. Diese bevorzugte Adsorptionskonfiguration ist in Abb. 6.24 schematisch dargestellt.

Alternativ zur Abspaltung von Wasserstoff bilden etwa 30% der Moleküle nach der Dativbindung an die Oberfläche auch weitere Bindungen zur Oberfläche über die Kohlenstoffatome des Moleküls aus und sind in dieser Konfiguration nicht mehr aromatisch. Dies ist möglich, da das Molekül nach der Dativbindung an die Oberfläche einen nicht-aromatischen Zustand einnimmt, in dem es eine veränderte Reaktivität besitzt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch von Bae *et al.* [50] für die Adsorption von Pyridin auf Ge(100) Oberflächen vorgeschlagen. Kim *et al.* [39] vermuteten einen analogen Meachnimus auch für die Adsorption von Pyrrol auf Ge(100). Der gesamte Adsorptionweg von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche ist in Abb. 6.25 zusammengefasst.
In STM Bildern lassen sich die aromatische und nicht nicht-aromatische Adsorptionskonfiguration daran unterscheiden, dass die nicht-aromatischen Moleküle eine Substruktur in ihrer Elektronendichte aufweisen während bei den aromatischen Molekülen eine solche Substruktur nicht zu beobachten ist.
Während die mehrfach an die Oberfläche gebundenen Moleküle annähernd flach auf der Oberfläche liegen, weisen die über N-H Dissoziation adsorbierten Moleküle eine Verkippung zur Oberfläche von durchschnittlich etwa 20° auf. Aufgrund dieser anisotropen Anordnung der Moleküle führen die intra-molekularen Absorptionbanden der adsorbierten Pyrrolmoleküle zu optischen Anistropien zwischen 5 und 8 eV.

RAS Transienten während des Wachstums ermöglichten die kontrollierte Präparation von sub-Monolagen Bedeckungen, an denen Untersuchungen an einzelnen, adsorbierten Pyrrolmolekülen durchgeführt werden konnten. Messungen mit STS erlaubten eine Bestimmung der elektronischen Zustände der adsorbierten Pyrrolmoleküle bei -4 eV und -5 eV (besetzte Zustände) und +4,5 eV +5,8 eV und +6,8 eV (unbesetzte Zustände). Die Lage dieser Zustände unterscheidet sich erheblich von den elektronischen Zuständen von Pyrrol in der Gaspha-

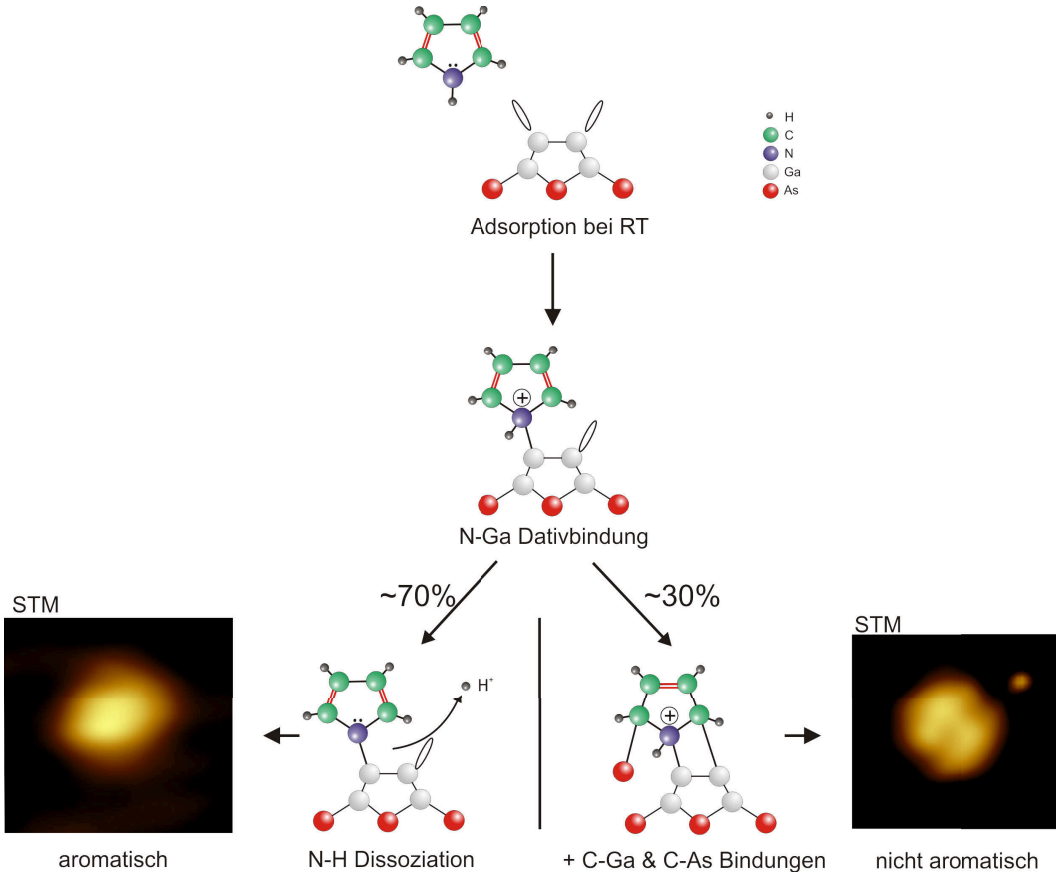

Abbildung 6.25: Adsorptionsweg von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche. Pyrrol adsorbiert zunächst über eine dative Bindung des freien Elektronenpaares am N Atom an die Ga Atome der Oberflächen Ga-Ga Dimere. Nach dieser dativen Bindung ist das adsorbierte Molekül nicht aromatisch und deshalb reaktiver. Bei etwa 70% der Moleküle kommt es nach dieser Adsorption zur Spaltung der N-H Bindung, wodurch das Molekül wieder aromatisch wird. Dieser Adsorptionmechanismus verläuft damit analig zur Adsorption von Pyrrol auf der Si (2×1) Oberfläche [36]. Die Molekülebene dieser Moleküle ist nach der Adsorption relativ zur Oberfläche um etwa 20° verkippt. Bei den übrigen Molekülen kommt es aus dem metastabilen dativ gebundenen Zustand zur Ausbildung weitere additiver Bindungen an die Ga und/oder As Atome der Oberfläche. Diese Moleküle sind nach der Adsorption nicht mehr aromatisch und liegen annähernd flach auf der Oberfläche. Dieser Mechanismus zeigt damit starke Ähnlichkeit zum Adsorptionsmechanismus von Pyridin auf der Ge(100) Oberfläche [50].

se. Nachdem mit RAS gezeigt werden konnte, dass bei der Adsorption von Pyrrol die elektronischen Zustände der GaAs Oberfläche modifiziert wurden, belegen die STS Spektren damit, dass auch die elektronischen Zustände der Moleküle bei der Adsorption modifiziert wurden.

Aus den STM Messungen war außerdem ersichtlich, dass mehr Moleküle auf der (4×6) rekonstruierten Bereichen adsorbiert waren als auf den (4×6) rekonstruierten Bereichen. Mit STS Messungen konnten die Bindungsenergien der elektronischen Zustände der adsorbierten Moleküle bei -4 eV und -5 eV (besetzte Zustände) und +4,5 eV +5,8 eV und +6,8 eV (unbesetzte Zustände) bestimmt werden. Das bedeutet, dass die elektronischen Zustände der Moleküle beim Adsorptionsprozess erheblich modifiziert und ihre Bindungsenergien im Vergleich zu Pyrrol in der Gasphase jeweils um mehrere eV verschoben wurden.
Desorptionsexperimente zeigten, dass die Bindung der adsorbierten Pyrrolmoleküle zur Oberfläche bis zu Temperaturen von ca. 320 °C stabil ist. Ab Temperaturen oberhalb von 320 °C werden die Pyrrolmoleküle zerstört, und es entsteht eine Kohlenstoff-terminierte Oberfläche.

7. Pyrroladsorption auf der GaAs(001)-c(4x4) Oberfläche

Nachdem im vorigen Kapitel die Adsorption von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche untersucht wurde, wird in diesem Kapitel die Grenzflächenbildung zwischen dem aromatischen Molekül Pyrrol und der As-reichen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche diskutiert werden. Anders als die Ga-reiche (4×2) Oberfläche besitzt die $c(4\times4)$ Oberfläche an der Oberfläche ausschließlich besetzte dangling bonds, die als nukleophile Oberflächenplätze angesehen werden können. Ziel dieses Kapitels soll es deshalb sein, zu untersuchen, ob und auf welche Weise das Adsorptionverhalten von Pyrrol durch diese veränderte Beschaffenheit der GaAs Oberfläche beeinflusst wird. Dafür wird zunächst, analog zum Vorgehen in Kapitel 6, die vollständig mit Pyrrol bedeckte Oberfläche untersucht. Im Anschluss daran folgt eine Analyse der Eigenschaften einzelner adsorbierter Moleküle anhand von Oberflächen mit einer geringen Molekülbedeckung von deutlich weniger als einer Monolage.

7.1. Pyrrol-terminierte As-reiche GaAs(001) Oberflächen

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften $c(4\times4)$ Oberflächen untersucht, die vollständig von Pyrrol bedeckt sind. Dabei wird zunächst die Präparation und optische Charakterisierung der Oberfläche mit Hilfe der RAS diskutiert, ehe die elektronischen Eigenschaften mit STM/STS und XPS untersucht werden.

Präparation von Pyrrol gesättigten Oberflächen

Für die Präparation von vollständig mit Pyrrol bedeckten $c(4\times4)$ Oberflächen wurde Pyrrol bei einem Partialdruck von $3\cdot10^{-4}$ mbar auf die Oberfläche aufgelassen und der Adsorptionsprozess in-situ mit RAS bzw. UV-RAS verfolgt. Dabei wurde eine Transiente bei der energetischen Position des optischen HOMO-LUMO Gaps von Pyrrol (5,9 eV [148]) aufgenommen. Abb.7.1 a) zeigt die RAS Messungen vor (grau) und nach (Kugeln) dem Auflass von ca. $3\cdot10^5$ L Pyrrol. In den RAS Spektren lässt sich nach der Pyrroladsorption keine signifikante Veränderung der optischen Anisotropie feststellen. In der RAS-Transiente bei 5,9 eV (ohne Abbildung) zeigen sich dementsprechend ebenfalls keinerlei Veränderungen.
Gleichzeitig mit der Messung der RAS Transiente bei 5,9 eV wurde auch eine Transiente der Gesamtreflektivität (DC) aufgenommen, die in Abb. 7.1 b) dargestellt ist. In dieser Transiente der Gesamtreflektivität lässt sich jedoch ein kontinuierlicher Abfall beobachten. Dies

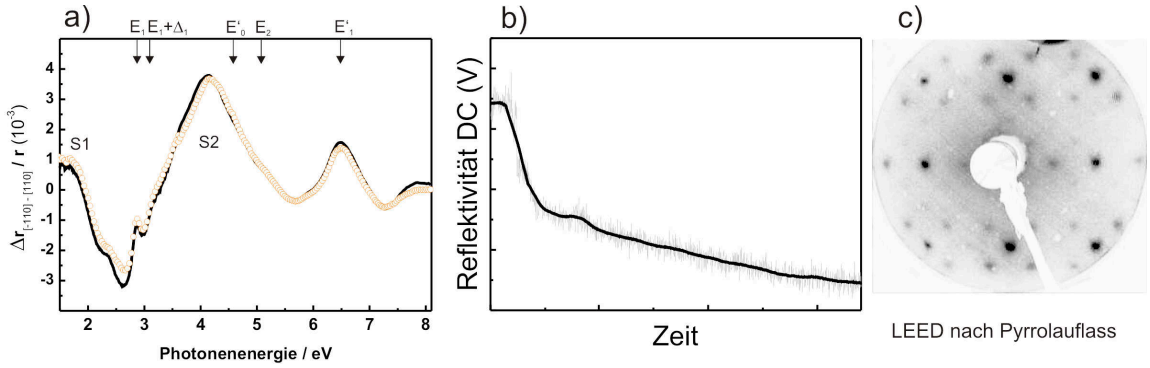

Abbildung 7.1: RAS Spektrum nach dem Auflass von ca. $3 \cdot 10^5$ *L* Pyrrol auf die $c(4 \times 4)$ Oberfläche. Im Spektrum sind keine Veränderungen der optischen Anisotropie zu erkennen.

weist auf eine Absorption des Lichtes bei 5,9 eV hin, die jedoch keine räumliche Vorzugsrichtung besitzt und deshalb nicht zu einer optischen Anisotropie führt. Die adsorbierten Pyrrolmoleküle bilden also auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche keine geordnete, optisch anisotrope Schicht.

Die Sättigung der Transiente der Gesamtreflektivität tritt nach dem Auflass von etwa $3 \cdot 10^5$ *L* Pyrrol ein. Abb. 7.2 zeigt das Augerspektrum der Oberfläche nach der Sättigung. Zu erkennen sind neben den Beiträgen von Ga und As auch Beiträge von Kohlenstoff und Stickstoff. Eine vergleichbare Intensität des Kohlenstoffbeitrages wurde bei $c(4 \times 4)$ Oberflächen gemessen, die mit einer Monolage Cyclopenten bedeckt waren. Das Augerspektrum der Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol weist daher darauf hin, dass die Bedeckung etwa im Rahmen von einer Monolage liegt [58].

Nach der Sättigung mit Pyrrol lassen sich mit LEED immer noch die $c(4 \times 4)$ Reflexe der sauberen Oberfläche beobachten, wobei der Untergrund stärker ist und die Spots schwäche ausgeprägt sind als bei der sauberen Oberfläche. Dies weist darauf hin, dass die Symmetrie der Oberfläche und damit insbesondere auch die atomare Struktur der Oberflächeneinheitszellen durch die Adsorption von Pyrrol nicht zerstört wird.

STM/STS

Nach der Sättigung mit Pyrrol wurden an den Oberflächen STM Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich eine massive Instabilität der Tunnelbedingungen. Nur bei hohen Tunnelspannungen von mindestens $\pm 5\,V$ gelang es, einige halbwegs stabile und reproduzierbare Aufnahmen zu realisieren.

In Abb. 7.3 ist eine solche, vergleichsweise stabile STM Aufnahme einer $c(4 \times 4)$ Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol gezeigt. Die Aufnahme wurde bei -6,0 V aufgenommen und zeigt einen Bereich von 400×400 nm. In der STM Aufnahme lassen sich deutlich die Mäander-artigen Terrassen erkennen, die typisch für die saubere $c(4 \times 4)$ Oberfläche sind [105]. Ein Linienprofil (Teil b) zeigt für diese Terrassen eine Stufenhöhe von 4 Å, was exakt der Gitterkonstanten von GaAs entspricht.

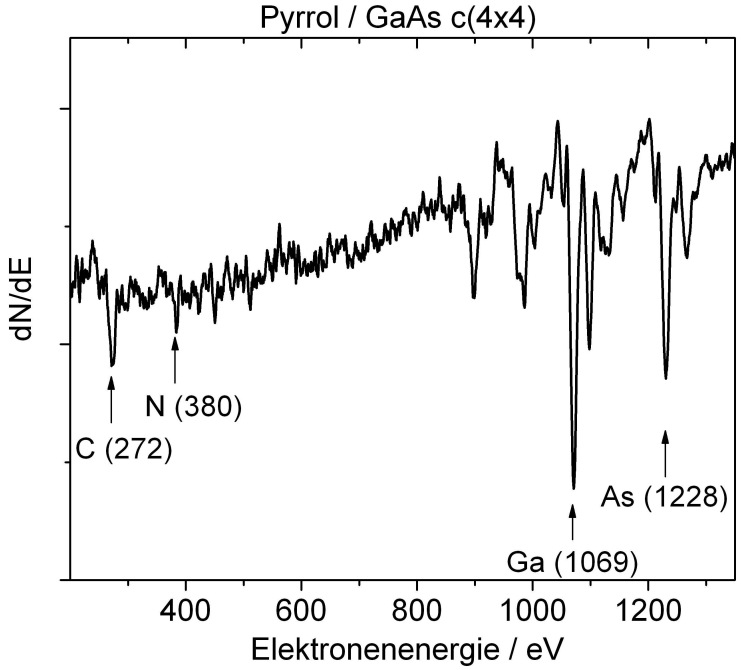

Abbildung 7.2: Augerspektrum nach dem Auflass von $3 \cdot 10^5$ *L* Pyrrol auf die $c(4 \times 4)$ Oberfläche. Neben den Beiträgen von Ga und As ist ein Beitrag bei Kohlenstoff (270 eV) zu erkennen, der größer ist als bei der sub-ML Bedeckung. Auch ein geringfügiger Beitrag von Stickstoff (380 eV) ist zu erkennen.

In Abb. 7.4 zeigt eine STM Detailaufnahme der $c(4 \times 4)$ Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol, aufgenommen bei einer Tunnelspannung von -5,4 V. Teil b) der Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dieser Aufnahme. Die Aufnahme weist ebenfalls eine streifige Struktur auf, die von der Instabilität der Tunnelbedingungen herrührt. Durch diese Streifen hindurch sind einige helle, runde Objekte unterschiedlicher Größe zu erkennen (Pfeile in Abb. 7.4), die an dieser Stelle jedoch nicht näher bestimmbar sind. An einigen Stellen (wie im vergrößerten Detail b)) lassen sich die Backstein-artigen Strukturen der As-Dimertripletts der GaAs $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion erkennen.
Diese Messungen zeigen damit, dass die atomare Struktur der $c(4 \times 4)$ Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol nicht signifikant modifiziert wurde. Selbst mit hohen Tunnelspannungen ist es nicht möglich, die adsorbierten Moleküle abzubilden, sondern es werden lediglich die elektronischen Zustände der Oberfläche abgebildet. Für die Streifen auf der STM Messung sind verschiedene Erklärungen denkbar. Es könnte sein, dass dass die auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle während des STM Messprozesses von der STM Spitze über die Oberfläche „geschoben“ werden. Es ist aber auch denkbar, dass bei hohen Spannungen durch den Molekülfilm hindurch getunnelt werden kann, so dass die STM Messung die GaAs Oberfläche unter dem Molekülfilm abbildet.

Außer den Strukturen der GaAs Oberfläche sind in der STM Messung noch einige kleine helle Objekte zu erkennen. Der Ursprung dieser hellen Objekte kann auf der Basis der hier gezeigten Messungen nicht geklärt werden und wird in Abschnitt 7.2 näher untersucht.

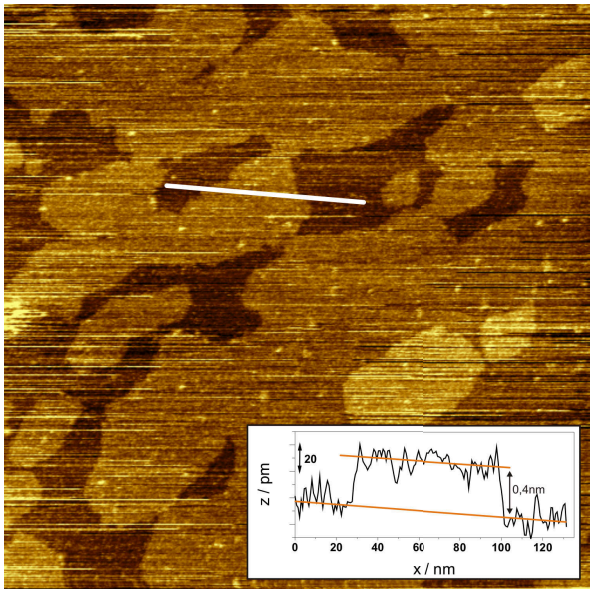

Abbildung 7.3: Typische STM Aufnahme ($400 \times 400\,\mathrm{nm}$) von der $c(4 \times 4)$ Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol. Die Tunnelspannung betrug dabei 6 eV. Zu erkennen ist die Terrassenstruktur $c(4 \times 4)$ Oberfläche sowie vereinzelte helle Objekte. Insgesamt waren die Tunnelbedingungen äußerst instabil, was an den unregelmäßigen Streifen auf der Aufnahme zu erkennen ist.

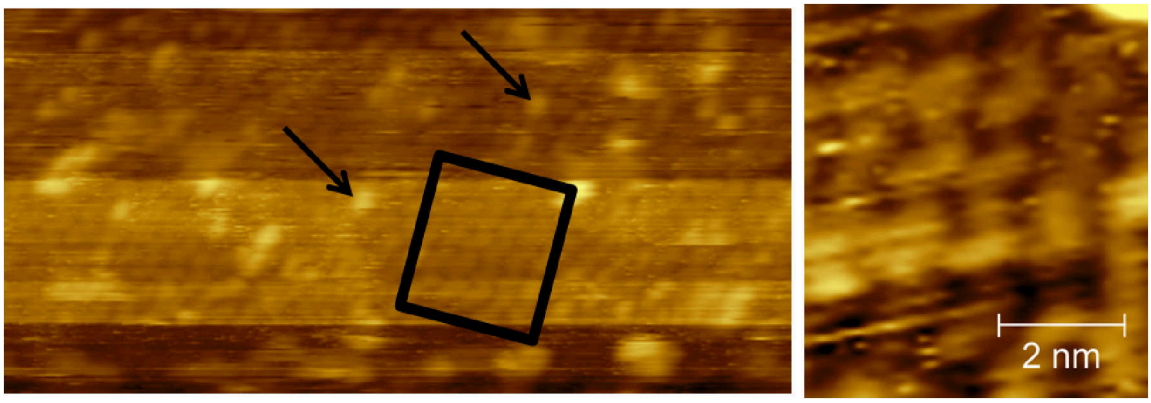

Abbildung 7.4: STM Detailaufnahme der $c(4 \times 4)$ Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol. b) Vergößerter Ausschnitt, in dem die Dimertripletts der $c(4 \times 4)$ Oberflächeneinheitszelle zu erkennen sind.

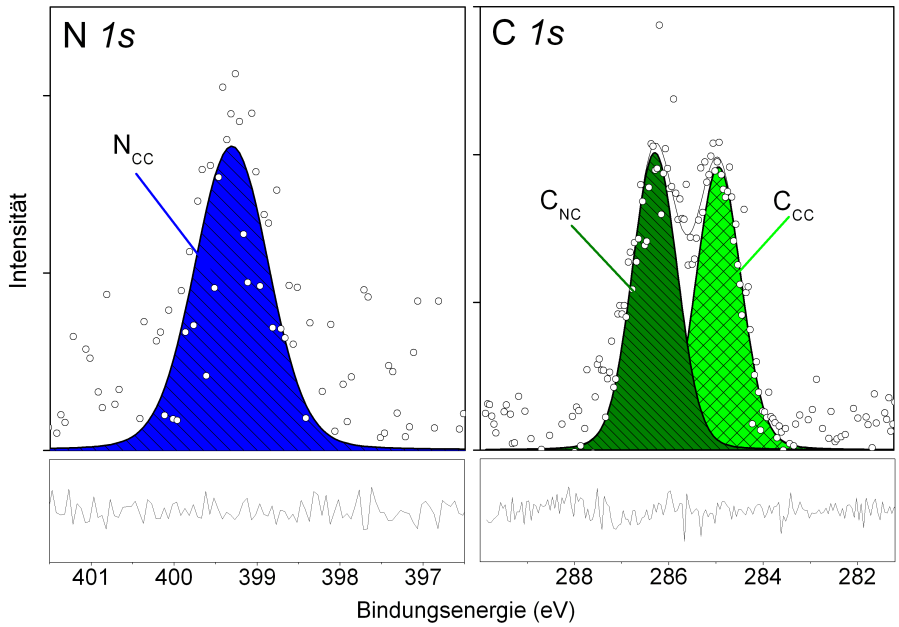

Abbildung 7.5: Spektren des C *1s* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol.

Photoemission

In den Abbildungen 7.5 bis 7.7 sind die Rumpfniveauspektren dargestellt, die an der $c(4\times4)$ Oberfläche nach der Sättigung mit Pyrrol aufgenommen wurden. Alle in diesem Abschnitt gezeigten Messungen wurden bei einer Probenverkippung von 80° aufgenommen.
In Abb. 7.5 sind Messungen des N *1s* Niveaus (links) und des C *1s* Spektrums (rechts) nach der Pyrroladsorption abgebildet. Sowohl die Intensität des N *1s* Spektrums als auch die Intensität des C *1s* Spektrums waren in den hier gezeigten Messungen um mehr als 50% geringer als bei der (4×2) Oberfläche. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass sich nach der Sättigung auf der $c(4\times4)$ Oberfläche erheblich weniger Moleküle befinden als bei der (4×2) Oberfläche. Möglich wäre jedoch auch, dass die Bindung zwischen Molekülen und Oberfläche auf der $c(4\times4)$ Oberfläche schwächer ist als auf der (4×2) Oberfläche und die adsorbierten Moleküle deshalb durch den Beschuss mit Röntgenphotonen von der $c(4\times4)$ Oberfläche desorbiert werden können.
Nach der Adsorption von Pyrrol sind im C *1s* Spektrum zwei annähernd gleich große Komponenten zu beobachten. Die zwei beiden Komponenten liegen bei Bindungenergien von 284,3 eV (C_{CC}) und bei 285,8 eV (C_{CN}) und können den Kohlenstoffatomen der adsorbierten Molekülen zugeordnet werden, da Pyrrol Kohlenstoffatome mit zwei verschiedenen Bindungskonfigurationen aufweist.
In Abb. 7.5 ist links das Spektrum des N *1s* Niveaus nach der Pyrroladsorption dargestellt. Nach der Adsorption von Pyrrol kann im N *1s* Spektrum eine einzige Komponente mit einer Bindungsenergie von 399,3 eV identifiziert werden. Diese Komponente kann nur den Stick-

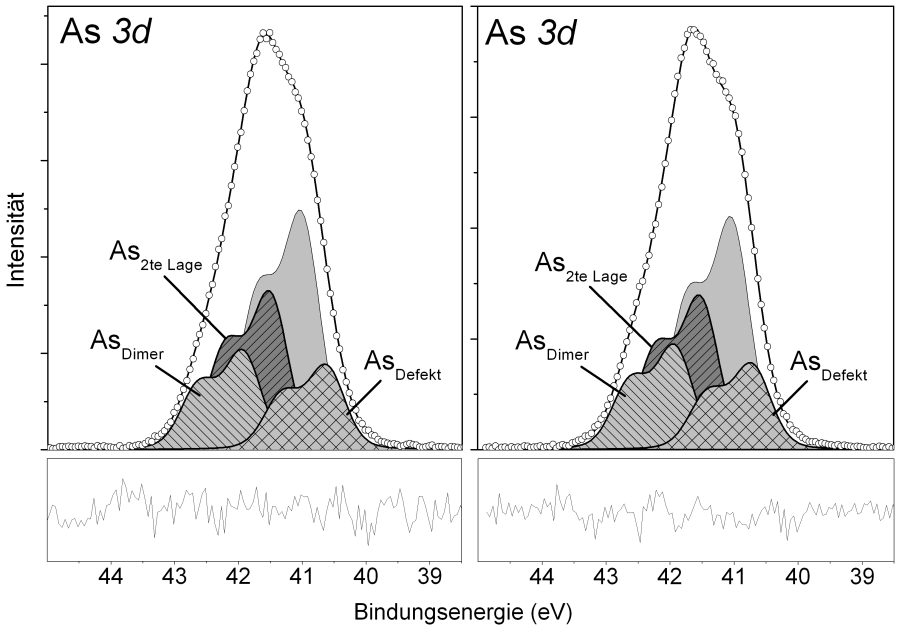

Abbildung 7.6: Spektren des As *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Die Linienformanalyse zeigt keinerlei Veränderung des Spektrums nach der Adsorption.

stoffatomen der adsorbierten Molekülen zugeordnet werden (N_{CC}). Weitere Komponenten wie bei der (4×2) Oberfläche konnten nicht identifiziert werden.
Das Molekül Pyrrol weist jeweils zwei C Atome mit unterschiedlicher Bindungskonfiguration auf und eine einzige Konfiguration von Stickstoff. Die in Abb. 7.5 beobachteten Komponenten passen also zu den Bindungskonfigurationen unveränderter Moleküle.

Abb. 7.6 zeigt das Spektrum des As *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Neben der Volumenkomponente (hellgrau) konnten in der Linienformanalyse bei der sauberen Oberfläche die typischen Oberflächenkomponenten der $c(4 \times 4)$ Oberfläche identifiziert werden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt, dass sich das Spektrum nach der Moleküladsorption nicht wesentlich vom Spektrum vor der Adsorption unterscheidet. Insbesondere sind nach der Adsorption von Pyrrol keine neuen Komponenten im As *3d* Spektrum zu beobachten. Dies ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass es zu keiner chemischen Bindung zwischen den adsorbierten Molekülen und den As Atomen der Oberfläche kommt. Das bedeutet, dass die As Atome nicht an einer kovalenten Bindung zu den adsorbierten Molekülen beteiligt sind.
Abb. 7.7 zeigt die Messungen des Ga *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Neben der Volumenkomponenten sind zwei kleinere Komponenten zu erkennen, die bereits in früheren Arbeiten beobachtet werde konnten [58, 109, 111, 173]. Die zu niedrigeren Bindungsenergien verschobene Komponente wurde dabei Defekten zugeordnet. Die zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente Ga_1 konnte bisher nicht zugeordnet werden. Beide Komponenten stellen in jedem Fall keine echten Oberflächenkom-

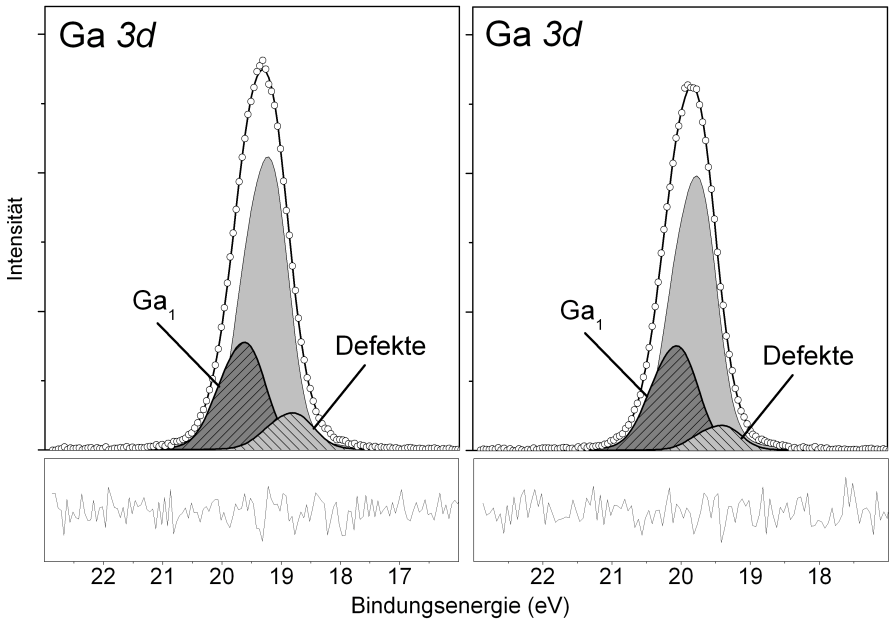

Abbildung 7.7: Spektren des Ga *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Die Linienformanalyse zeigt keinerlei Veränderung des Spektrums nach der Adsorption.

ponenten dar, da die $c(4 \times 4)$ Oberfläche in den obersten 1,75 Monolagen ausschließlich As Atome besitzt.
Im Ga *3d* Spektrum ist nach der Moleküladsorption keine Veränderung der Linienform feststellbar. Die Ga Atome, die bei der $c(4 \times 4)$ Oberfläche erst in der dritten Atomlage vorkommen, sind also ebenfalls nicht an einer chemischen Bindung zu den adsorbierten Molekülen beteiligt. Die hier gezeigten XPS Messungen zeigen erhebliche Unterschiede zu den Messungen an der Ga-reichen Oberfläche. Anders als bei der Ga-reichen Oberfläche konnten in diesem Abschnitt keinerlei Hinweise auf kovalente Bindungen zwischen den adsorbierten Molekülen und der Oberfläche festgestellt werden. Die XPS Messungen weisen daher deutlich darauf hin, dass Pyrrol auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche physisorbiert.

7.2. Einzelmolekülcharakterisierung anhand von Pyrrol sub-Monolagen

Um die Eigenschaften der adsorbierten Pyrrolmoleküle näher zu verstehen, werden in diesem Abschnitt $c(4 \times 4)$ Oberflächen untersucht, auf die nur eine sehr geringe Menge Pyrrol aufgelassen wurde. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

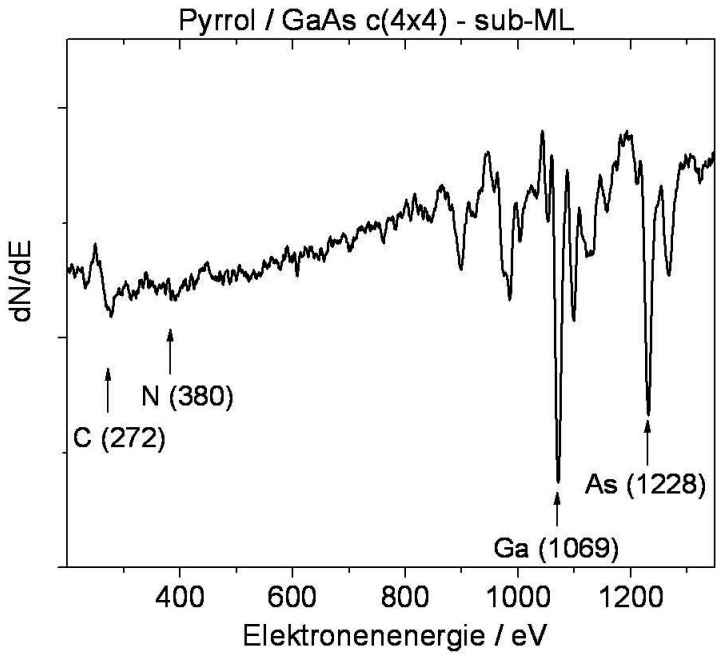

Abbildung 7.8: Augerspektrum nach dem Auflass von 300 L Pyrrol auf die $c(4\times4)$ Oberfläche. Neben den Beiträgen von Ga und As ist ein Beitrag bei Kohlenstoff (270 eV) zu erkennen. Ein Beitrag von Stickstoff (380 eV) ist nur schwach zu erahnen.

Präparation von Pyrrol sub-Monolagen Bedeckungen

Für die Präparation von sub-Monolagen wurde etwa 300 L Pyrrol auf die $c(4\times4)$ Oberfläche aufgelassen. Der Partialdruck während des Molekülauflass betrug dabei $1\cdot10^{-5}$mbar. In den Messungen zeigen sich nach dem Auflass keine wesentlichen Veränderungen der optischen Anisotropie, lediglich eine geringfügige Reduktion der Amplitude der Anisotropien bei 2,6 und 4 eV. Um zu überprüfen, ob sich nach dem Auflass überhaupt Moleküle auf der Oberfläche befinden, wurden nach dem Auflass Auger-Elektronen Spektroskopie Messungen durchgeführt. Das Augerspektrum der Oberfläche nach dem Auflass von 300 L Pyrrol ist in Abb. 7.8 abgebildet und zeigt neben den Beiträgen von Ga und As einen Beitrag bei 270 eV (Kohlenstoff). Außerdem lässt sich ein geringfügiger Beitrag bei ca 380 eV erkennen (Stickstoff). Da Pyrrol aus 4 C Atomen und einem N Atom besteht, weisen die Beiträge darauf hin, dass sich tatsächlich nach dem Auflass geringe Mengen Pyrrol auf der Oberfläche befinden. Beide Beiträge sind geringer als bei der vollständig bedeckten Oberfläche und weisen daher auf eine Bedekung von weniger als einer Monolage hin.

Da MacPherson *et al.* zeigen konnten, dass kleine organische Ringmoleküle durch den Beschuss mit Elektronen wie bei LEED oder AES zerstört oder desorbiert werden [172] wurden alle im Folgenden dargestellten STM/STS Messungen an Proben durchgeführt, an denen zuvor keine LEED oder AES Messungen durchgeführt wurden.

Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Pyrrol sub-Monolagen

Abb. 7.9 zeigt drei typische STM Aufnahmen von der $c(4\times4)$ Oberfläche nach dem Auflass von 300 L. Die Tunnelbedingungen ($U_G = -3,4$ eV) wurden ähnlich gewählt wie für die sau-

bere Oberfläche und waren insgesamt während der Messungen nach der Moleküladsorption relativ instabil. Mithilfe eines Oszilloskops konnte während des Messprozesses im *constant current mode* unregelmäßige, teils sprunghafte Schwankungen des Tunnelstroms beobachtet werden. Dabei ließen sich stabile Tunnelbedingungen nur bei sehr niedrigen Tunnelströmen im Bereich von $< 100\,\mathrm{pA}$ realisieren.

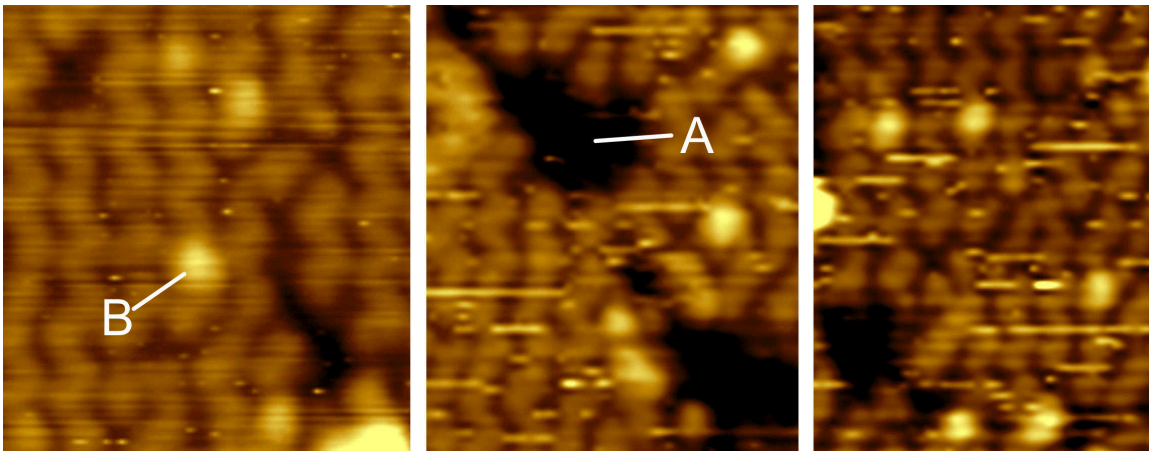

Abbildung 7.9: Typische STM Aufnahmen von der $c(4\times4)$ Oberfläche nach dem Auflass von 300 L Pyrrol. Deutlich zu erkennen sind neben den Strukturelementen der Oberfläche sowohl dunkle Flecke als auch kleine helle Objekte.

Die STM-Bilder in Abb. 7.9 stellen dabei nur eine kleine Auswahl aus vielen Bildern dar, die gleiche Strukturen zeigten. In den STM Bildern nach dem Auflass von 300 L Pyrrol sind deutlich drei unterschiedliche Bereiche bzw. Objekte zu beobachten:

1. Die typische Backstein-artige Struktur der $c(4\times4)$ Oberfläche wie auch in Abschnitt 4.1 beschrieben,

2. dunkle Bereiche unterschiedlicher Form und Ausdehnung (A),

3. einzelne kleine helle Objekte (B).

In den Bereichen, in denen die für die $c(4\times4)$ Rekonstruktion typischen Backsteinstrukturen zu erkennen sind, ist ganz offensichtlich die saubere Oberfläche zu sehen. Sowohl die hellen als auch die dunklen Objekte konnten vor der Moleküladsorption nicht beobachtet werden und sind daher auf den Auflass von Pyrrol zurückzuführen. Dies legt den Schlus nahe, dass sich nach dem Molekülauflass Moleküle mit unterschiedlicher Adsorptionskonfiguration auf der Oberfläche befinden. Die eine Konfiguration führt dabei zu Strukturen, die im STM als helle Objekte zu sehen sind. Die andere Konfiguration führt entsprechend zu den dunklen Bereichen im STM Bild.

Auffallend war während der Messungen, dass sich diese Strukturen nur bei sehr niedrigen Tunnelströmen abbilden ließen. Dabei waren beide Arten von Objekten ortsfest und stabil. Bei höheren Strömen wurden die Tunnelbedingungen instabil und insbesondere die dunklen

Objekte ließen sich nicht mehr stabil abbilden. Die verschiedenen Strukturen werden im Folgenden einzeln detailliert untersucht.

Dunkle Bereiche im STM

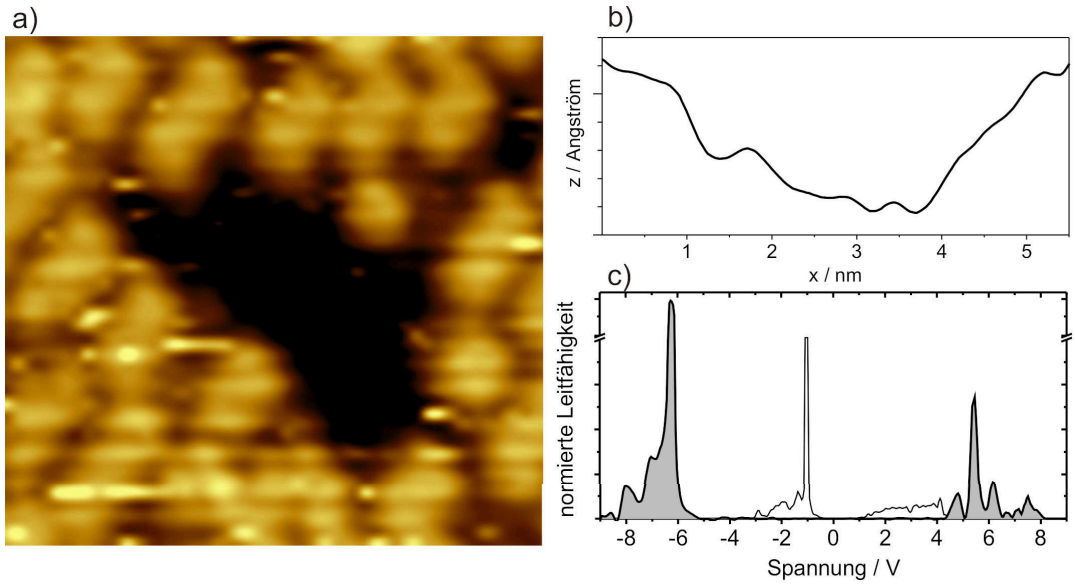

Abbildung 7.10: a) STM Bild eines „dunklen“ Bereiches aus Abb.7.9. b) Linienprofil durch den dunklen Bereich. c) typisches STS Spektrum, das mit Einzelpunktspektroskopie mitten in einem dunklen Bereich aufgenommen wurde.

In Abb. 7.10 ist die Detailaufnahme eines dunklen Bereiches aus den zuvor dargestellten STM Bildern zu sehen. In Teil b) der Abbildung ist ein typisches Linienprofil durch einen dieser dunklen Bereiche dargestellt. Zu erkennen ist, dass es sich bei dem dunklen Bereich nicht um eine wohl-definierte Vertiefung mit scharfen Rändern bzw. Konturen handelt. Das Linienprofil hat eine annähernd dreieckige Form und keine klare, stufenartige Form. Echte „Löcher“ der Oberfläche (wie in Abb. 4.4) weisen jedoch anders als die hier untersuchten dunklen Flecken scharfe Ränder auf. Da im Oszilloskop zu sehen war, dass auf den dunklen Bereichen kein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe gemessen werden konnte, lässt sich folgern, dass an diesen Stellen die Spitze ohne Tunnelkontakt näher an die Probe gefahren und wieder zurückgezogen wurde, ohne dass die Trajektorie einen Rückschluss auf die Topographie der Oberfläche erlaubt.
Bei der Betrachtung von STM-Übersichtsbildern fällt auf, dass die Ausdehnung der dunklen Bereiche stark variiert. Sie reicht von Bereichen, die kleiner sind als eine $c(4\times4)$ Oberfächeneinheitszelle bis hin zu Flächen mit bis zu $10\,\mathrm{nm}\times5\,\mathrm{nm}$ Ausdehnung, was deutlich größer ist als der Durchmesser eines einzelnen Pyrrolmoleküls (ca. 6 Å). Bei den größeren schwarzen Flächen müsste es sich demnach nicht um einzelne Moleküle, sondern bereits um Gruppierungen von mehreren Molekülen handeln.

In Abb. 7.10 c) ist ein typisches STS Spektrum zu sehen, das an einem schwarzen Bereich aufgenommen wurde. Zum Vergleich ist in grau das Spektrum eines „sauberen“ Bereiches ohne Moleküle eingetragen. Im Bereich zwischen -5 V und +6 V beträgt die normierte Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V} = 0$. Es befinden sich in diesem Energiebereich also keinerlei elektronische Zustände. Während der STM Messungen wurde der Tunnelstrom zusätzlich mit einem Oszilloskop verfolgt. Dabei zeigte sich, dass in den Bereichen, die im STM Bild nach der Pyrroladsorption schwarz zu sehen sind, bei der eingestellten Tunnelspannung von -3,2 V kein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe gemessen werden konnte.
Die normierten STS Spektren zeigen elektronische Zustände bei -6,2 eV und bei -7 eV, sowie ein weiteres, jedoch sehr viel niedrigeres Maximum bei -8 eV. Die unbesetzten Zustände liegen bei +4,5, +5,5 und +6,2 eV eV.

Aus den STM/STS Messungen lässt sich schließen, dass sich nach dem Auflass von Pyrrol auf der Oberfläche Objekte befinden, deren höchste besetzte elektronische Zustände bei sehr niedrigen Bindungsenergien liegen. In den gemessenen STM Aufnahmen, die mit einer Tunnelspannung von -3,2 V aufgenommen wurden, sind diese adsorbierten Objekte daher lediglich als „dunkle Bereiche“ zu erkennen.

Das PES Spektrum von Pyrrol [152] zeigt die höchsten, besetzten elektronischen Zustände des Moleküls in der Gasphase als scharfe Peaks bei -8,2 und -9,2 eV (siehe Abb.4.16), gefolgt von einem breiten Bereich ohne elektronische Zustände. Die beiden höchsten besetzten Zustände liegen damit ziemlich exakt so weit auseinander, wie die beiden höchsten mit STS beobachteten besetzten Zustände der „dunklen Objekte“ in den STM Aufnahmen.

Es lässt sich daher folgern, dass es sich bei den nach dem Molekülauflass beobachteten dunklen Objekten um adsorbierte Pyrrolmoleküle handelt. Die Tatsache, dass der energetische Abstand zwischen der beiden höchsten besetzten Orbitalen etwa mit dem energetischen Abstand der Orbitale von Pyrrol in der Gasphase übereinstimmt, weist darauf hin, dass die elektronische Struktur des Moleküls bei der Adsorption nicht signifikant modifiziert wurde.

Bei den STS Messungen an den dunklen Bereichen traten erhebliche Schwierigkeiten auf. In nahezu allen Fällen, in denen Einzelpunktspektren an dunklen Bereichen aufgenommen wurden, verlor das STM anschließend sofort die Auflösung und die Tunnelbedingungen wurden äußerst instabil. Meist ließ sich dies durch Verfahren des Messbereichs um einige Dutzend Nanometer beheben und die Auflösung kehrte instantan zurück.

In den wenigen Fällen, in denen dieses Verfahren des Messbereichs keinen positiven Effekt auf die Auflösung hatte, wurde die Pyrrol-bedeckte GaAs Probe gegen eine HOPG Probe getauscht und einige Messungen an dieser Probe durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass STS Messungen an der metallischen HOPG Probe nicht den erwarteten linearen Verlauf zeigten, sondern einen Verlauf, das starke Ähnlichkeit aufwies zum Spektrum der dunklen Bereiche. Durch einige Spannungspulse ließ sich dieser Effekt beseitigen, und die Spektren zeigten den für HOPG typischen linearen Verlauf. Nach dieser „Reinigungsprozedur“ wurden die Messungen an den Pyrrol-bedeckten Proben fortgesetzt. Die STS Spektren an der HOPG Probe vor und nach dieser Reinigungsprozedur sind in Abschnitt 3 in Abb. 3.5 dargestellt.

Dieses Messverhalten des STM weist darauf hin, dass sich nach STS Messungen an den dunklen Bereichen, Moleküle an der Spitze befanden und die Tunnelbedingungen verän-

derten. Insbesondere die STS Spektren auf HOPG (Abb. 3.5) belegen, dass nach solch einer Moleküladsorption an der Spitze die elektronischen Eigenschaften der Spitze erheblich modifiziert wurden. Durch schnelles Verfahren des Messbereiches ließen sich diese an der Spitze adsorbierten Moleküle meist wieder von der Spitze entfernen.

Ein vergleichbares Verhalten wurde bei STS Messungen an den im Folgenden beschriebenen hellen Objekten nicht beobachtet.

Helle Objekte im STM

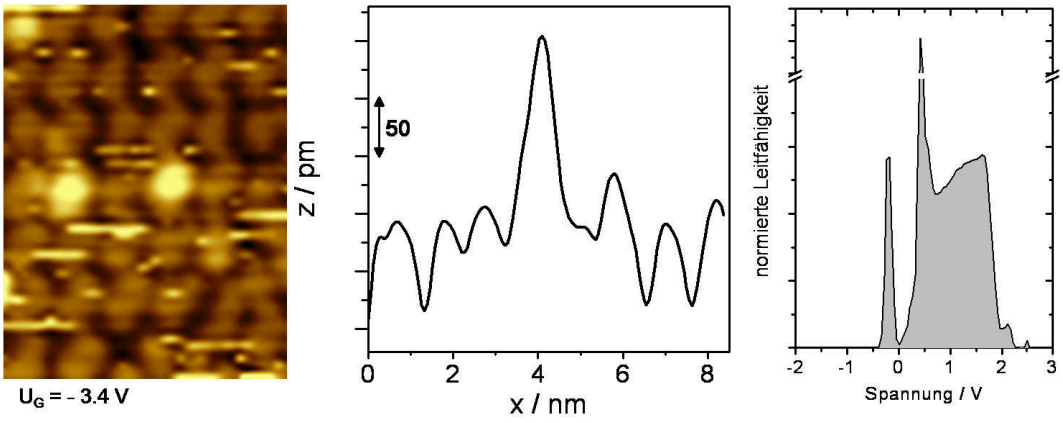

Abbildung 7.11: STM Messungen an einem typischen hellen Objekt aus Abb.7.9. Die durchschnittliche Höhe beträgt $1,8 \pm 0,3$ Å bei einem Durchmesser von $8,8 \pm 1,3$ Å.

In Abb. 7.11 a) ist eine exemplarische Detailaufnahme von zwei kleinen hellen Objekten aus den zuvor dargestellten STM Bildern zu sehen. Die hellen Objekte befinden sich dabei auf den Backsteinstrukturen der As-Dimertripletts. In Teil b) der Abbildung ist ein typisches Linienprofil durch ein solches Objekt dargestellt. Eine statistische Auswertung von Linienprofilen an 53 dieser Objekte ergab eine durchschnittliche Höhe von $1,7 \pm 0,3$ Å und einen Durchmesser von $8,8 \pm 1,3$ Å. Diese Abmessungen stimmen sehr gut mit den Dimensionen eines einzelnen Pyrrolmoleküls (Durchmesser 6 Å und Tiefe 1,7 Å) überein. Der Durchmesser ist dabei etwas geringer als die bei PbPc beobachtete Breite einer Isoindolgruppe (siehe Abb. 4.18. Die Höhe von 1,8 Å stimmt sehr exakt mit mit der Tiefe von Pyrrol überein (1,7 Å). Diese Abmessungen legen nahe, dass es sich bei den kleinen hellen Objekten um adsorbierte Pyrrolmoleküle handelt, die flach auf der Oberfläche liegen. In Teil c) von Abb. 7.11 ist ein STS Spektrum zu sehen, das mit Hilfe von Einzelpunkt-Spektroskopie an einem solchen hellen Objekt aufgenommen wurde. Zum Vergleich ist in grau das Spektrum eines „sauberen“ Bereiches ohne Moleküle eingetragen. Das elektronische Gap beträgt bei den hellen Objekten nur etwa 0,2 eV und die elektronische Struktur des hellen Objektes unterscheidet sich damit deutlich sowohl von der sauberen GaAs Oberfläche als auch von den Eigenschaften der „dunklen Bereiche“.

Die Unterschiede in der STS zu den zuvor diskutierten „dunklen“ Bereichen weisen dar-

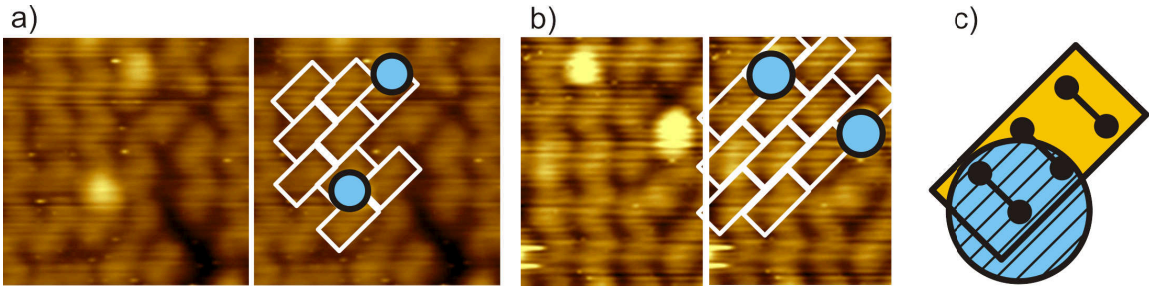

Abbildung 7.12: In a) und b) sind STM Messungen dargestellt, in denen die einzelnen hellen Objekte aus Abb.7.9 gut zu erkennen sind. Rechts daneben ist jeweils schematisch die Backsteinstruktur der $c(4\times4)$ Oberfläche (weiße Linien) und die Position der adsorbierten Pyrrolmoleküle (hellblau) dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Mitte der Pyrrolmoleküle jeweils über der Position eines As Atoms eines äußeren Dimers liegt.

auf hin, dass im Fall der hellen Objekte die Molekülstruktur verändert wurde, zum Beispiel durch eine Bindung des Moleküls an die Oberfläche oder Dissoziation. Im Folgenden werden daher die Bindungsplätze dieser hellen Objekte näher untersucht, um weitere Hinweise auf die Art der Adsorptionskonfiguration zu erhalten.

In Abb. 7.12 ist eine schematische Darstellung der Bindungplätze der hellen Pyrrolmoleküle dargestellt. Dabei ist in Bild a) und b) jeweils links ein Original STM-Bild abgebildet, während jeweils rechts die $c(4\times4)$ Einheitszellen und die adsorbierten Moleküle schematisch gekennzeichnet sind. Die Analyse der Positionen der hellen Objekte zeigt, dass die hellen Objekte stets über einem der äußeren Dimere liegen. Die Mitte der hellen Objekte liegt dabei nicht mittig über dem Dimer, sondern leicht versetzt über der Position eines As Atoms aus dem Dimer.

Da sowohl die hellen Objekte als auch die dunklen Bereiche als adsorbierte Pyrrolmoleküle identifiziert werden konnten, weisen die erheblichen Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften auf zwei verschiedene Bindungskonfigurationen der adsorbierten Moleküle auf der GaAs $c(4\times4)$ Oberfläche hin. Die Einzelheiten dieser verschiedenen Bindungskonfigurationen werden nach der Auswertung weiterer Messungen in Abschnitt 7.4 diskutiert.

7.3. Desorption der adsorbierten Pyrrolschicht

Nach der Untersuchung der Pyrrol-terminierten Oberflächen wurde das Desorptionsverhalten der adsorbierten Pyrrolmoleküle von der $c(4\times4)$ Oberfläche untersucht. Dafür wurde die Probe mit einer linearen Temperaturrampe bis zur Präparationstemperatur der $c(4\times4)$ Oberfläche von 330 °C geheizt. Vorher wurde die Probenheizung bis 700 °C ausgegast, um zu verhindern, dass die Messungen durch Desorption vom Manipulator verfälscht wurde. In Abb. 7.13 sind die Desorptionstransienten abgebildet, die beim Heizen von Pyrrol-

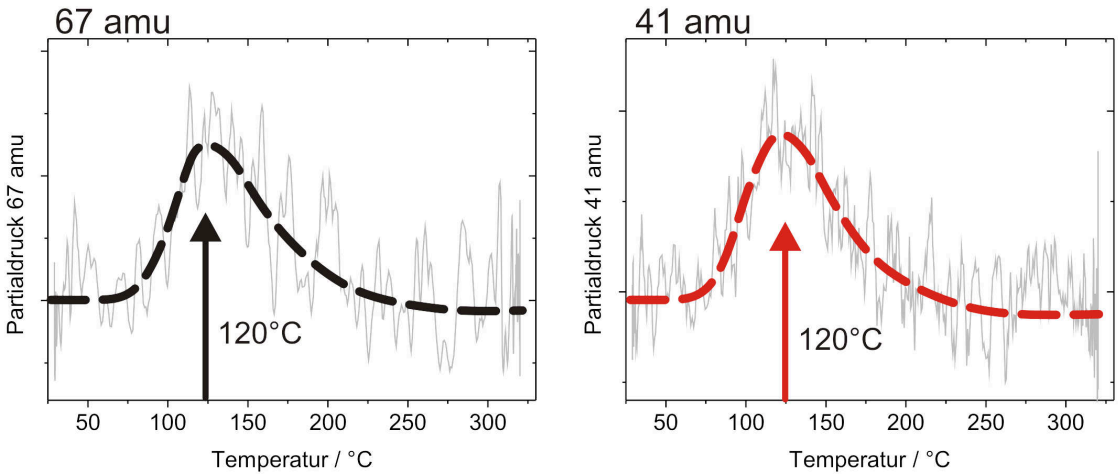

Abbildung 7.13: Desorptionsverhalten von Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche. Links: Transiente bei 67 amu (vollständiges Pyrrol). Rechts: Transiente bei 41 amu (Pyrrolbruchstück).

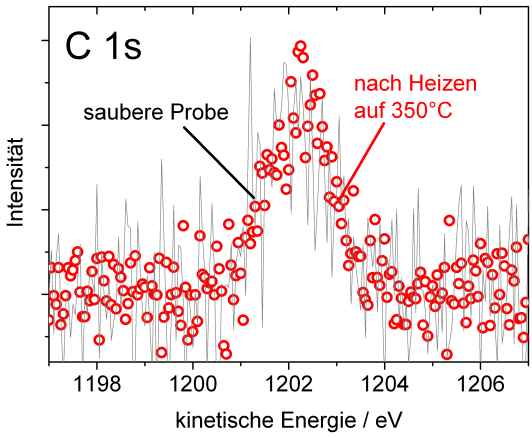

Abbildung 7.14: Spektren des C *1s* Rumpfniveaus der sauberen Oberfläche (schwarz) und nach dem Heizen auf 350 °C (rot). Offenbar konnte der Kohlenstoff der adsorbierten Molekül durch das Heizen vollständig entfernt werden.

terminierten $c(4\times4)$ Oberflächen im Bereich von 25 bis 330 °C aufgenommen wurden. Links ist die Desorption von vollständigen Pyrrolmolekülen (67 amu) dargestellt, rechts die Desorption des wichtigsten Pyrrolbruchstücks $C_2NH_3^+$ (41 amu) (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3). Beide Desorptionsspektren zeigen übereinstimmend ein Maximum des jeweiligen Partialdrucks bei etwa 120 °C. Das bedeutet, dass sich die adsorbierten Pyrrolmoleküle bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 120 °C von der Oberfläche lösen, was auf eine schwache Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül hinweist. Ob die beobachteten Desorptionsmaxima jedoch tatsächlich von der Pyrroldesorption von der $c(4\times4)$ Oberfläche stammen, oder ob sie zumindest teilweise von der Desorption der Moleküle vom Mo-Probenträger resultieren, kann an dieser Stelle nicht unterschieden werden. Nach der Desorptionsrampe bis 350 °C wurde mithilfe von XPS überprüft, ob sich die adsorbierten Moleküle durch das Heizen entfernen ließen. In Abb. 7.14 ist das XPS Spektren des C *1s* Rumpfniveaus der sauberen Oberfläche (links) mit dem Spektrum nach dem Heizen auf

350 °C (rechts) verglichen. Der Vergleich zeigt, dass die adsorbierten Pyrrolmoleküle durch das Heizen offenbar vollständig von der $c(4\times4)$ Oberfläche entfernt werden konnten und das Desorptionsmaximum bei 120 °C liegt.

7.4. Diskussion - Physisorption von Pyrrol auf As-reichen GaAs(001) Oberflächen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf der As-reichen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche präsentiert. Die Ergebnisse belegen deutlich, dass Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche vorwiegend physisorbiert. Es gab jedoch auch Hinweise auf einzelne chemisorbierte Moleküle. Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen und die wesentlichen Schlussfolgerungen werden im Folgenden zusammengefasst und diskutiert.

Bevorzugter Adsorptionsmechanismus

Verschiedenste Untersuchungsmethoden lieferten eindeutige Hinweise darauf, dass die atomare und elektronische Struktur der As-reichen GaAs Oberfläche durch die Adsorption von Pyrrol nicht verändert oder zerstört wird. LEED-Messungen zeigen nach der Sättigung mit Pyrrol immer noch die langreichweitige Ordnung der $c(4\times4)$ rekonstruierten GaAs Oberfläche. RAS Messungen belegten zudem, dass die elektronischen Oberflächenzustände, die für die optischen Oberflächenübergänge S1 (1,8 eV) und S2 (4 eV) verantwortlich sind, durch die Moleküladsorption nicht modifiziert werden.

Photoemissionsspektren der Ga *3d* und As *3d* Rumpfniveaus zeigten, dass die Pyrroladsorption zu keiner Modifikation der elektronischen Zustände der Oberfläche führt. Insbesondere konnten keine neue Komponenten identifiziert werden, die auf eine chemische Bindung zwischen den Molekülen und der Oberfläche hindeuten (siehe Abb. 7.6 und Abb. 7.7).

Bei STM Messungen an der mit Pyrrol gesättigten Oberfläche war es nicht möglich, einen stabilen Molekülfilm abzubilden. Vielmehr erweckten die Messungen den Eindruck, dass die adsorbierten Pyrrolmoleküle während des Messprozesses von der Messspitze gewissermaßen über die Oberfläche geschoben wurden und zu instabilen Tunnelbedingungen führten. Die STM Messungen zeigten stattdessen lediglich die Terrassenstruktur und die As-Dimer Tripletts der $c(4\times4)$ Oberfläche (siehe Abb. 7.3 und Abb. 7.4).

Desorptionsexperimente (TDS) zeigten außerdem, dass die adsorbierten Pyrrolmoleküle bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 120 °C von der Oberfläche desorbieren.

Diese Beobachtungen belegen, dass Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche nur schwach gebunden ist und die Struktur der Oberfläche durch die Adsorption von Pyrrol nicht verändert wird. Da bei einer Chemisorption eine kovalente Bindung zwischen Molekülen und Oberfläche entsteht, würden in einem solchen Fall auch die elektronischen Zustände der Oberfläche

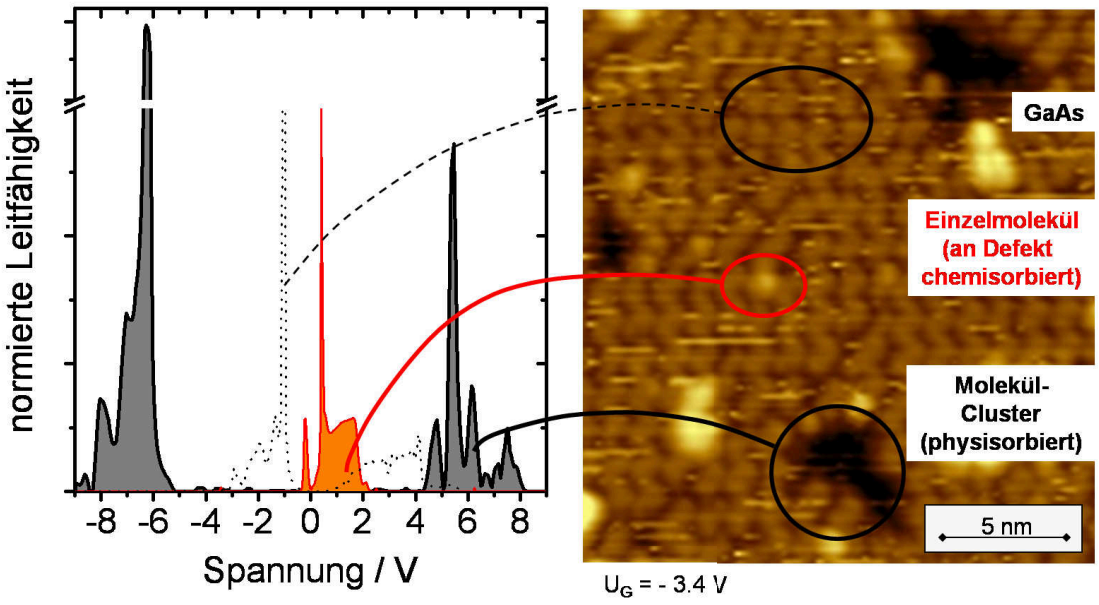

Abbildung 7.15: Übersicht über die STM/STS Messungen an sub-Monolagen Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche. Die STS Spektren der physisorbierten („dunklen“) Moleküle unterscheiden sich deutlich von den Spektren an Defekten chemisorbierten („hellen“) Molekülen.

signifikant modifiziert. Da dies in keiner der durchgeführten Messungen nachgewiesen werden konnte, sprechen die hier präsentierten Ergebnisse eindeutig dafür, dass die adsorbierten Pyrrolmoleküle lediglich physisorbiert sind, das heißt über van-der-Waals Kräfte an der Oberfläche gebunden sind und nur schwach mit der Oberfläche wechselwirken.

Verschiedene Bindungskonfigurationen in der sub-Monolage

STM Messungen an sub-Monolagen Bedeckungen von Pyrrol erlaubten die Untersuchung einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle. Im Rahmen dieser Messungen wurde festgestellt, dass nicht alle adsorbierten Moleküle die gleiche Bindungskonfiguration einnehmen. In den STM Aufnahmen einer sub-Monolage konnte zwischen Pyrrolmolekülen unterschieden werden, die im STM als dunkle Flecken zu erkennen waren und solchen, die als kleine helle Objekte abgebildet wurden. Wie in Abb. 7.15 dargestellt, unterscheiden sich diese zwei unterschiedlichen Objekttypen auch hinsichtlich ihrer mit STS bestimmten elektronischen Zustände. Die „dunklen“ Moleküle besitzen elektronische Zustände etwa bei -6, -7 und möglicherweise auch -8 eV (besetzte Zustände) und +4,5 eV, +5,5 eV und +6 eV (unbesetzte Zustände). Die Lage dieser Zustände unterscheidet sich nur wenig von den elektronischen Zuständen von Pyrrol in der Gasphase, was bedeutet, dass die Molekülzustände durch den

Adsorptionsprozess nicht wesentlich modifiziert wurden. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den „dunklen“ Objekten um physisorbierte Moleküle handelt, die nur eine schwache Wechselwirkung mit der GaAs Oberfläche eingehen.
Ganz anders verhalten sich die „hellen“ Objekte. Die STS Spektren der „hellen“ Objekte zeigen ein annähernd metallisches Verhalten mit einem elektronischen Gap von nur etwa 0,2 eV. Die elektronische Zustände der hellen Objekte konnten bei -0,5 eV und +0,8 eV identifiziert werden. Diese Messungen zeigen massive Unterschiede zu den elektronischen Eigenschaften von Pyrrol in der Gasphase. Es muss sich also bei den hellen Objekten um Objekte handeln, die eine andere Bindungskonfiguration zur Oberfläche aufweisen als die physisorbierten Moleküle, die im STM dunkel zu sehen sind. Für diese Beobachtungen sind verschiedene Erklärungen möglich.
1) Es könnte sich bei den hellen Objekten um Bruchstücke von Pyrrol handeln, die vor der Adsorption modifiziert oder teilweise zerstört wurden und deshalb anders auf der GaAs Oberfläche adsorbieren als die intakten Pyrrolmoleküle.
2) Es könnte für Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche bei gleichen Ausgangsbedingungen (gleiche Oberflächenbeschaffenheit, gleicher Molekülzustand) zwei verschiedene mögliche Adsorptionsmechanismen geben. Beispielsweise könnten die hellen Objekte parallel zur Oberfläche adsorbiert sein, während die dunklen Objekte senkrecht zur Oberfläche adsorbiert sind.
3) Die hellen Objekte könnten Pyrrolmoleküle sein, die an lokalen Oberflächeninhomogenitäten oder Defekten adsorbiert sind und deshalb einen anderen Bindungsmechanismus zur Oberfläche aufweisen als die physisorbierten Moleküle.

- Zu Möglichkeit 1)
  Die Vermessung der hellen Objekte mithilfe von Linienprofilen aus den STM Aufnahmen ergab einen Durchmesser von etwa 9 Å und eine Höhe von etwa 1,8 Å. Diese Abmessungen stimmen sehr gut mit den Abmessungen von Pyrrol (6 Å $\times$ 1,6 Å, siehe Abb. 4.15) überein. Kleinere Bruchstücke von Pyrrol wie beispielsweise C_2H_4 wären dagegen deutlich kleiner als die hier beobachteten Abmessungen der hellen Objekte. Darüber hinaus ist Pyrrol als äußerst stabiles Molekül bekannt, ähnlich wie Benzol. Um eine Zerstörung des Moleküls vor der Adsorption zu verhindern, wurden während des Auflasses keine Filamente eingeschaltet. Da MacPherson *et al.* zeigen konnten, dass kleine organische Moleküle durch Beschuss mit Elektronenstrahlen zerstört, modifiziert oder auch desorbiert werden können [172], wurden außerdem alle LEED und AES Messungen erst nach den STM Messungen durchgeführt. Es gibt also keine ersichtlichen Gründe dafür, weshalb sich zum Zeitpunkt der STM Messungen kleinere Bruchstücke von Pyrrol auf der Oberfläche befinden sollten.

- Zu Möglichkeit 2)
  Bei Untersuchungen zur Grenzflächenbildung zwischen 3-Pyrrolin auf Si(100) Oberflächen konnten Romero *et al.* feststellen, dass bei der Adsorption mehrere konkurrierende Bindungsmechanismen auftreten. Einige zeigen dabei Analogien zu $[2+2]$ Cycloadditionsreaktionen, bei denen eine kovalente Bindung zwischen den C Atomen

des Moleküls und der Oberfläche entstehen. Andere Bindungskonfigurationen sind durch eine dative Bindung über das N Atom möglich [174]. Eine solche dative Bindung konnte auch für die Adsorption von 3-Pyrrolin auf der Ge(100) Oberfläche nachgewiesen werden [36]. Energetisch gesehen sind dabei die Unterschiede zwischen den auftretenen Bindungskonfigurationen gering und es handelt sich bei allen auftretenden Konfigurationen um Chemisorptionsprozesse.
Ein gleichzeitiges Auftreten verschiedener Adsorptionskonfigurationen ist grundsätzlich auch für Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche denkbar. Möglich wäre beispielsweise, dass Pyrrol sowohl in einer flach liegenden Konfiguration adsorbieren kann als auch in einer aufrecht stehenden Konfiguration.
Für die hellen Objekte weisen die Linienprofile eine Höhe von 1,7 Å nach. Das bedeutet, dass es sich hierbei nur um flach liegende Moleküle handeln könnte. Für die dunklen Bereiche lassen sich aus den STM Messungen keine aussagekräftigen Linienprofile erstellen, da bei der verwendeten Tunnelspannung von -3,4 V in diesen Bereichen kein Tunnelkontakt zwischen Spitze und Probe bestand und deshalb die Trajektorie der Spitze keine Rückschlüsse auf die reale Topographie der Oberfläche zulässt. Um auch die elektronischen Zustände der dunklen Objekte abzubilden, wurden auch Messungen mit Tunnelspannungen von mehr als -6 V durchgeführt. Leider ließen sich bei solchen Spannungen keine stabilen Tunnelbedingungen realisieren, die eine reale Abbildung der Oberfläche erlaubteN.
Für die dunklen Bereichen lässt sich aus den STM Bildern also keine eindeutige Aussage darüber treffen, ob sie aufrecht oder flach auf der Oberfläche adsorbiert sind.
In den STM Messungen sind die dunklen Bereiche stets deutlich größer als die kleinen hellen Objekte. Es wäre also möglich, dass einzelne adsorbierte Moleküle flach auf der Oberfläche liegen und im STM hell zu sehen sind, während sich die Moleküle aufrichten, sobald mehrere Moleküle in einer Art Cluster zusammenkommen und in dieser aufrechten Konfiguration im STM dunkel zu sehen sind.
Auffallend ist jedoch, wie drastisch die elektronischen Unterschiede zwischen den hellen und dunklen Objekten ausfallen. Bei den dunklen Objekten wurde ein elektronisches Gap von knapp 10 eV gemessen, während das elektronische Gap bei den hellen Objekten lediglich 0,2 eV betrug. Sollte es zur Entstehung dieser beiden verschiedenen Objekte kommen, weil es für Pyrrol unter gleichen Ausgangsbedingungen auf der $c(4\times4)$ Oberfläche zwei konkurrierende Adsorptionsmechanismen (z. B. aufrecht und flach liegend) gibt, dann wäre es höchst ungewöhnlich, wenn die beiden Bindungskonfigurationen derart unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen.

- Zu Möglichkeit 3)
  Die dritte Erklärung dafür, dass die adsorbierten Pyrrolmoleküle im STM so unterschiedlich beobachtet werden, liegt in möglichen Inhomogenitäten oder Defekten der GaAs Oberfläche. Zu diesem Zweck muss zunächst genauer betrachtet werden, was für eine Art von Defekten an der sauberen $c(4\times4)$ Oberfläche auftreten.
  In den STM Aufnahmen vor der Adsorption von Pyrrol konnten mehrere unterschiedliche Defekte beobachtet werden. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass nicht alle

As-Dimertripletts tatsächlich der idealen Anordnung entsprechen, die im Strukturmodell der $c(4 \times 4)$ Oberfläche (siehe Abb.4.1) dargestellt ist. Wie in Abschitt 4.1 diskutiert wurde, kann es für solche Defekte mehrere Ursachen geben. So könnten beispielsweise statt As-As Dimeren auch gemischte As-Ga Dimere auftreten, wie von Ohtake *et al.* [112] vorgeschlagen. Bei solchen As-Ga Dimeren würde das Ga Atom ein leeres dangling bond besitzen und wäre deshalb im STM dunkler als das benachbarte As Atom. Da solche As-Ga Dimere bisher jedoch an decappten Proben nicht beobachtet wurden, erscheint das Auftreten von As-Ga Dimeren an den in dieser Arbeit betrachteten Oberflächen allerdings nicht wahrscheinlich.
Die andere mögliche Erklärung für die beobachteten Defekte wären unvollständige Dimere, bei denen ein As Atom des Dimers fehlt. In einem solchen Fall wären die auftretenden Defekte besonders für elektronenreiche Systeme sehr reaktiv, da das fehlende As Atom für seine Bindungsumgebung normalerweise als Elektronendonator fungiert.
In Abschnitt 4.1 wurde die Häufigkeit dieser unvollständigen Dimere anhand der STM Aufnahmen von der sauberen Oberfläche abgeschätzt und ergab für eine Fläche von $10 \times 10\,\text{nm}$ eine Anzahl von durchschnittlich 3,3 unvollständigen Dimeren.
Neben diesen unvollständigen oder fehlerhaften Dimeren waren vor der Adsorption auch vereinzelt kleine Löcher-Defekte zu beobachten. Die Häufigkeit solcher Löcher lag dabei etwa im Bereich von 1-2 Löchern auf $30 \times 30\,\text{nm}$.

In STM Messungen an einer sub-Monolage Pyrrol/GaAs(4×2) konnten auf einer Fläche von $35 \times 40\,\text{nm}$ 46 „helle“ Moleküle identifiziert werden. Das entspricht im Mittel etwa $3 \pm 0,5$ Molekülen auf $10 \times 10\,\text{nm}$. Dabei wurden nur solchen hellen Objekte berücksichtigt, bei denen es sich eindeutig um Pyrrol handelt. Größere helle Objekte, bei denen es sich auch um überschüssiges As oder andere Defekte handeln könnte, wurden nicht mit berücksichtigt.
Die durchschnittliche Dichte heller Objekte (3 auf $10 \times 10\,\text{nm}$) stimmt damit sehr gut mit der an der sauberen Oberfläche ermittelten Dichte an defekten Dimeren (3,3 Defekte auf $10 \times 10\,\text{nm}$) überein. Diese Übereinstimmung ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es sich bei den kleinen hellen Objekten tatsächlich um Pyrrolmoleküle handelt, die an defekten Dimeren und Löchern der GaAs(001)-$c(4 \times 4)$ Oberfläche chemisorbiert sind. Die Auswertung der Adsorptionsplätze der chemisorbierten Pyrrolmoleküle (Abb. 7.12 und Abb. 7.16) zeigt außerdem, dass deren Mitte stets über der Position liegt, an der Ecke des Dimertripletts liegt. Sollten die Defekte aus As-Ga Dimeren bestehen, würden die Ergebnisse dieser Arbeit eine Chemisorption an die Ga Atome dieser Defektdimere nahelegen. Da die Linienprofile in den STM Messungen für die hellen Obejkte nur eine Hohe von 1,7 Å zeigten, müssten die adsorbierten Moleküle in diesem Fall flach auf der Oberfläche liegen. Bisher konnten solche Ga-As Dimere jedoch nicht bei decappten Proben beobachtet werden und es erscheint unwahrscheinlich, dass solche gemischten Dimere bei den in dieser Arbeit verwendeten Präparationsbedingungen auftreten können.

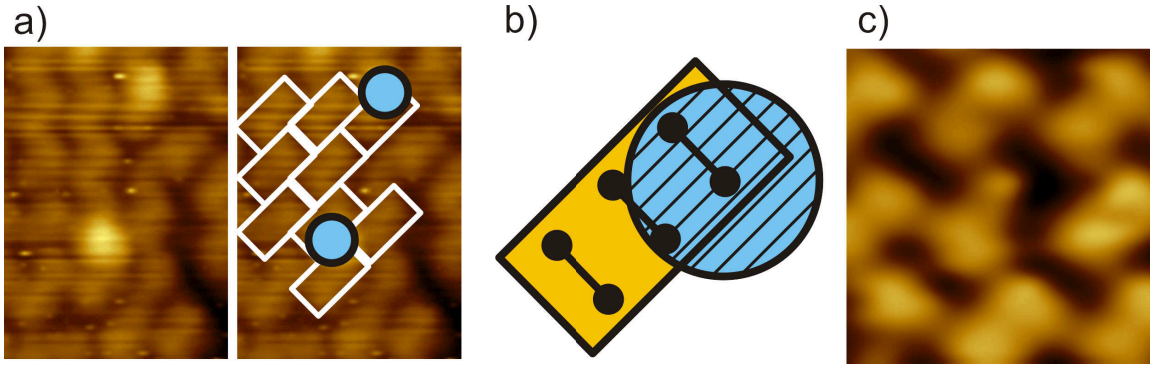

Abbildung 7.16: Teil a) zeigt eine typische STM Messung, in der zu erkennen ist, dass die Mitte der einzelnen hellen Objekte jeweils über der Position eines As Atoms eines äußeren Dimers liegt, wie in b) schematisch dargestellt. Wie in c) zu sehen ist, stimmt diese Position mit den Positionen überein, an denen bei der sauberen Oberfläche (Abschnitt 4.1) Defekte beobachtet werden konnten.

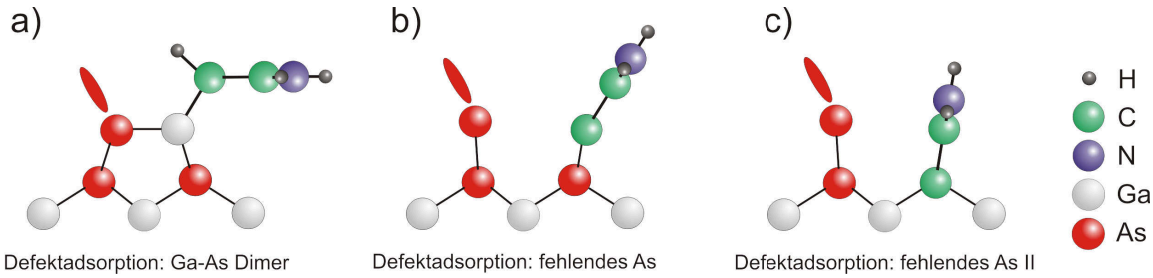

Abbildung 7.17: Vorschläge für Adsorptionsgeometrien von Pyrrol an Defekten der $c(4\times4)$ Oberfläche: a) Flache Adsorption an den Ga Atomen eines As-Ga Dimers. b) Möglichkeiten einer aufrechten Adsorption an As oder Ga Atomen der unteren Atomlagen.

Die wahrscheinlichere Erklärung ist daher, dass Pyrrol an den Stellen, an denen ein äußerer Dimer einen Defekt aufweist, an den Atomen der unteren Atomlagen adsorbiert. Dabei müsste es zu einem erheblichen Ladungstransfer von der Oberfläche zum adsorbierten Molekül kommen, da die STS Spektren für die hellen Objekte ein annähernd metallisches Verhalten nachwiesen.

Insgesamt gibt es also deutliche Hinweise darauf, dass es sich bei den hellen Objekten um Pyrrolmoleküle handelt, die an Stellen adsorbiert sind, wo die Oberfläche einen defekten Dimer aufwies. Die möglichen Adsorptionskonfiguration an diesen Defekten hängen stark von der Art der Defekte ab und können deshalb in dieser Arbeit nicht restlos geklärt werden. Verschiedene denkbare Adsorptionskonfigurationen sind in Abb 7.17 für den Fall eines As-Ga Dimers (a) und den Fall eines fehlenden As Atoms dargestellt. In jedem Fall stellt dieser Adsorptionmechanismus nicht die häufigste Art der Adsorption, sondern lediglich eine Ausnahme dar. Offenbar sind die Defekte jedoch deutlich reaktiver als die restliche Oberfläche, so dass die Moleküle zuerst an den Defekte adsorbieren und schon bei geringer Bedeckung alle Defekte abgesättigt sind.

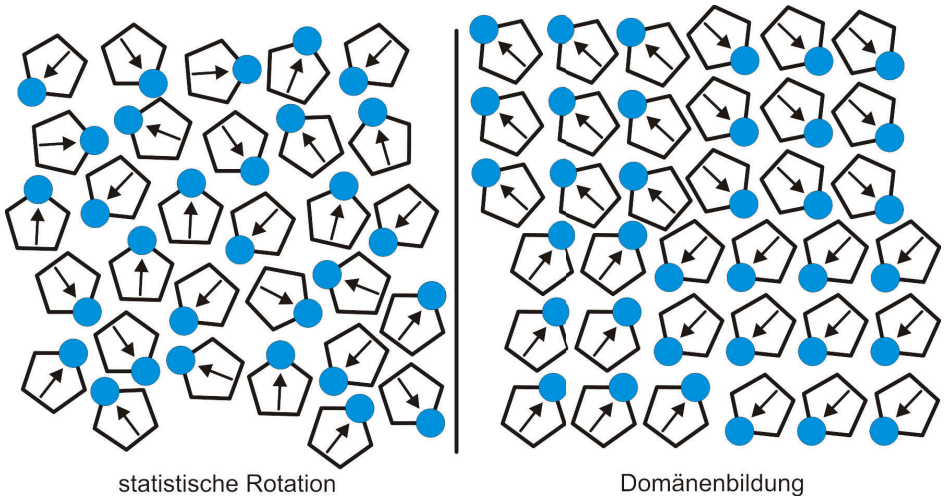

Abbildung 7.18: Schematische Darstellung verschiedener Anordnungen einer optisch isotropen Pyrrolschicht auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche. Denkbar sind sowohl eine zufällige Ausrichtung der Molekülachse als auch das Auftreten mehrerer anisotroper Domänen, deren Anisotropien sich gegenseitig aufheben.

Eigenschaften der Hybridgrenzfläche

In den RAS Messungen im sichtbaren Spektralbereich wurde gezeigt, dass die Oberflächenübergänge nach der Pyrroladsorption unverändert bleiben. Die Messungen im UV Bereich zeigten zudem, dass die Adsorption von Pyrrol nicht zur Entstehung neuer Anisotropien führt. Die Transiente beim HOMO-LUMO Übergang von Pyrrol (5,9 eV) zeigt jedoch, dass die Reflektivität der Oberfläche im Spektralbereich der Pyrrolabsorptionsbanden reduziert wird. Die adsorbierte Molekülschicht ist also optisch isotrop.
Für eine solche Isotropie der adsorbierten Pyrrolschicht sind mehrere Erklärungen denkbar. Die naheliegendste Erklärung wäre, dass sich die adsorbierten Pyrrolmoleküle ungeordnet auf der Oberfläche befinden und keine bevorzugte Orientierung besitzen. Es könnte jedoch auch mehrere Domänen anisotrop angeordneter Moleküle geben, deren Anisotropien sich gegenseitig auslöschen. Die beiden möglichen Fälle sind in Abb. 7.18 schematisch für flach liegende Moleküle dargestellt. Analoge Anordnungen wären ebenso für aufrecht adsorbierte Moleküle denkbar.

Bisher konnte innerhalb einzelner Pyrrolmonolagen keine Ausbildung von Domänen beobachtet werden. Da auch die Oberfläche keine Domänen besitzt, die solche Domänen innerhalb des Molekülfilms induzieren könnten, ist es wahrscheinlicher, dass alle adsorbierten Moleküle flach auf der Oberfläche liegen und keine bevorzugte Orientierung besitzen, die eine optische Anisotropie bewirken könnte.

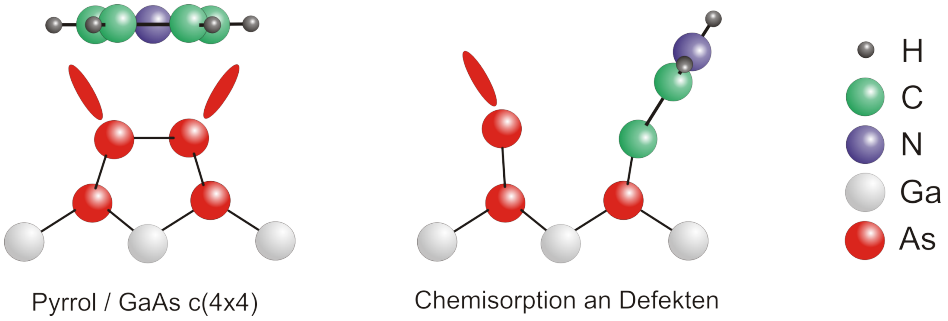

Abbildung 7.19: Adsorptionsgeometrie von Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche. Links: Der bevorzugte Adsorptionsmechanismus ist eine Physisorption, bei der die Moleküle vermutlich ohne bevorzugte Orientierung flach auf der Oberfläche liegen, ohne diese strukturell oder elektronisch zu modifizieren. An defekten Dimeren der Oberfläche kommt es dagegen zu einer Chemisorption (rechts).

7.5. Zusammenfassung

Mithilfe von verschiedenen Untersuchungen, vor allem mit (UV)RAS, XPS und STM/STS war es möglich, umfangreiche Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf der As-reichen GaAs(001)-$c(4\times4)$ zu gewinnen. Die Ergebnisse zeigen, dass Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche vorwiegend physisorbiert. Die Molekülebene liegt dabei vermutlich parallel zur GaAs Oberfläche und die adsorbierten Moleküle bilden eine optisch isotrope Schicht. Die aus den verschiedenen Überlegungen dieses Kapitels abgeleiteten Adsorptionsgeometrien sind in Abb. 7.19 schematisch dargestellt. Die elektronischen Zustände der physisorbierten Moleküle werden durch die Adsorption nicht oder nur unwesentlich verändert und konnten mit STS Messungen identifiziert werden. Die Pyrrolmoleküle sind auf der $c(4\times4)$ Oberfläche nur schwach gebunden und desorbieren bei 130 °C von der Oberfläche.

Neben den physisorbierten Molekülen konnten in sub-Monolagen Bedeckungen auch einige Moleküle (etwa 3 Moleküle je 10×10 nm) identifiziert werden, die an Defekten der GaAs Oberfläche chemisorbiert waren. Die Defekte sind offenbar gegenüber der Adsorption von Pyrrol wesentlich reaktiver als die restliche Oberfläche und werden daher beim Auflass von Pyrrol zuerst abgesättigt. Eine genaue Klärung der Adsorptionkonfiguration an diesen Defekten war im Rahmen der hier durchgeführten Experimente jedoch nicht möglich, da die genaue Natur der Defekte der GaAs Oberfläche nicht zweifelsfrei bekannt war. Diese an Defekten adsorbierten Moleküle unterscheiden sich hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften jedoch erheblich von den physisorbierten Molekülen.

8. 3-Pyrrolinadsorption auf der GaAs(001)-c(4x4) Oberfläche

Im vorigen Kapitel wurde festgestellt, dass das aromatische Molekül Pyrrol auf der As-reichen $c(4\times4)$ Oberfläche vorwiegend physisorbiert. Das Adsorptionsverhalten von Pyrrol unterscheidet sich damit wesentlich von dem Adsorptionsverhalten des nicht-aromatischen Moleküls Cyclopenten (siehe Kapitel 5 und [58, 61, 175]). Pyrrol unterscheidet sich von Cyclopenten jedoch nicht nur dadurch, dass es aromatisch ist, sondern auch dadurch, dass es ein Stickstoff-Heteroatom enthält.
In diesem Kapitel wird nun das Adsorptionsverhalten von 3-Pyrrolin auf der As-reichen $c(4\times4)$ Oberfläche untersucht. Das Molekül 3-Pyrrolin enthält die gleiche Heterogruppe (NH) wie Pyrrol und unterscheidet sich von Pyrrol lediglich dadurch, dass es eine C=C Doppelbindung weniger enthält und deshalb nicht aromatisch ist (siehe Abb. 4.17). Der Vergleich des Adsorptionsverhaltens von 3-Pyrrolin mit dem von Pyrrol erlaubt daher eine genaue Klärung der Frage, ob die Aromatizität eine entscheidende Rolle für den Adsorptionprozess einnimmt.

8.1. Modifizierung der strukturellen Eigenschaften der Oberfläche

In Abb. 8.1 sind die RAS Spektren der As-reichen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche vor (schwarz) und nach (orange) der Adsorption von 3-Pyrrolin dargestellt. Die RAS Signatur der mit 3-Pyrrolin belegten Oberfläche zeigt dabei verschiedene Änderungen im Vergleich zum Spektrum der sauberen Oberfläche.
Nach der Adsorption von 3-Pyrrolin ist die Anisotropie S1 um etwa 300 meV zu höheren Photonenenergien verschoben. Die steil abfallende Flanke oberhalb von 2 eV ist ebenfalls um etwa 300 meV zu höheren Photonenenergien verschoben, während die Lage des Minimums bei 2,85 eV unverändert bleibt. Darüber hinaus wurde die Anisotropie bei 4 eV (S2) durch die Moleküladsorption erheblich reduziert. Die Anisotropie S2 wurde von Schmidt *et al.* Übergängen am As-As Dimer der Oberfläche zugeordnet [120]. Die Reduktion dieser Anisotropie weist also daraufhin, dass es zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen den adsorbierten 3-Pyrrolinmolekülen und den As Atomen der Dimere kommt.
Darüber hinaus ist im Spektralbereich oberhalb von 4,5 eV eine Veränderung der Anisotropie zu beobachten, die in Abschnitt 8.2 diskutiert wird.

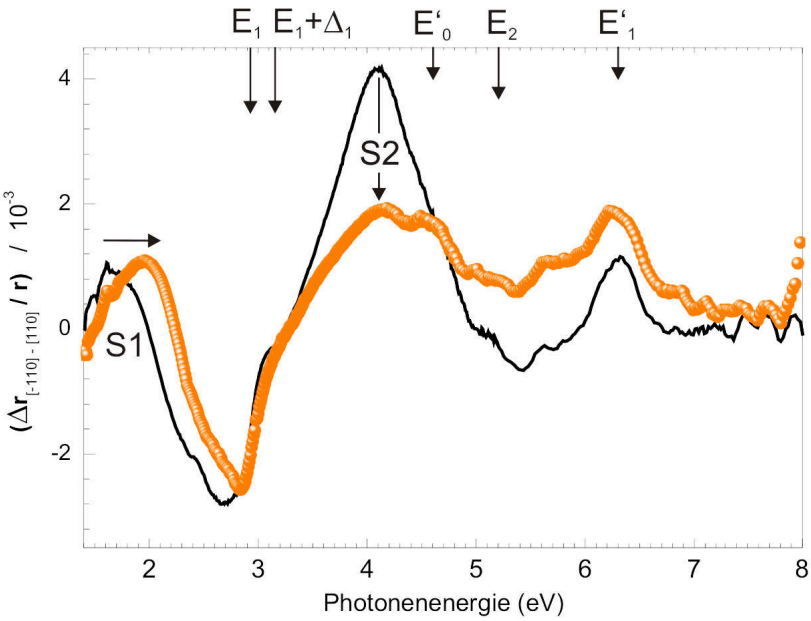

Abbildung 8.1: RAS Spektren der GaAs(001)-$c(4 \times 4)$ Oberfläche vor (schwarz) und nach (orange) der Adsorption von 3-Pyrrolin: Die Beiträge des Oberflächenüberganges S1 werden nach der Adsorption um 300 meV zu höheren Photonenenergien verschoben und die Anisotropie bei 4 eV (S2) wird durch die Molekülladsorption wesentlich reduziert.

Abb. 8.2 zeigt einen Vergleich von LEED Bildern von der $c(4 \times 4)$ Oberfläche vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von 3-Pyrrolin. Die Bilder wurden jeweils bei einer Elektronenenergie von 44 eV aufgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die $c(4 \times 4)$ Beugungsreflexe der Oberfläche nach der Molekülladsorption nicht mehr zu beobachten sind, sondern lediglich die (1×1) Reflexe des Volumens. Dieses Verschwinden der Oberflächensymmetrie konnte bei der zuvor betrachteten Adsorption von Pyrrol auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche nicht beobachtet werden und ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die atomare Struktur der Oberfläche durch die Adsorption von 3-Pyrrolin signifikant modifiziert wird.

8.2. Optische Signatur des adsorbierten Molekülfilms

Der Adsorptionsprozess von 3-Pyrrolin auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche wurde in-situ mit UV-RAS verfolgt. Die Differenz der UV-RAS Spektren aus Abb. 8.1 vor und nach der Adsorption von 3-Pyrrolin ist links in Abb. 8.3 dargestellt. Rechts in Abb. 8.3 ist die Transiente bei 5,9 eV, die während des Molekülauflasses aufgenommen wurde. Deutlich ist zu erkennen, dass die Transiente während des Auflasses von 3-Pyrrolin ansteigt, bis sie nach etwa $5 \cdot 10^5$ L eine Sättigung erreicht.

Die Änderungen im UV-RAS Spektrum nach der Adsorption von 3-Pyrrolin (Δ-RAS) zeigen neben der Reduktion der Anisotropie S2 (4 eV) neue Anisotropien zwischen 5 und 7,5 eV mit einem ausgeprägten Maximum bei 5,7 eV. Leider konnten in der Literatur keine Daten zur UV-Absorption von 3-Pyrrolin gefunden werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass die optischen Absorptionbanden in einem ähnlichen Energiebereich liegen dürften wie beim strukturell ähnlichen Pyrrol, dessen HOMO-LUMO Übergang bei 5,8 eV liegt. Die Anisotropie mit einem Maximum bei 5,7 eV könnte also von Übergängen innerhalb der ad-

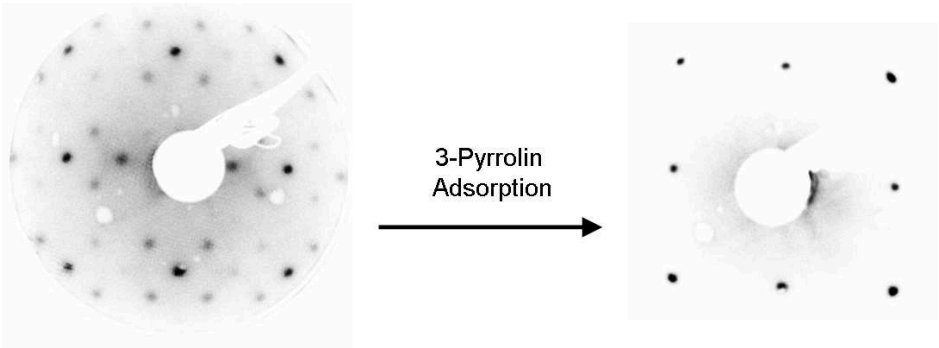

Abbildung 8.2: LEED Aufnahmen (jeweils bei 44 eV Elektronenenergie) der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von 3-Pyrrolin: Nach der Adsorption von 3-Pyrrolin sind die Beugungsreflexe der Oberfläche nicht mehr zu beobachten, sondern nur noch die (1×1) Reflexe des Volumens.

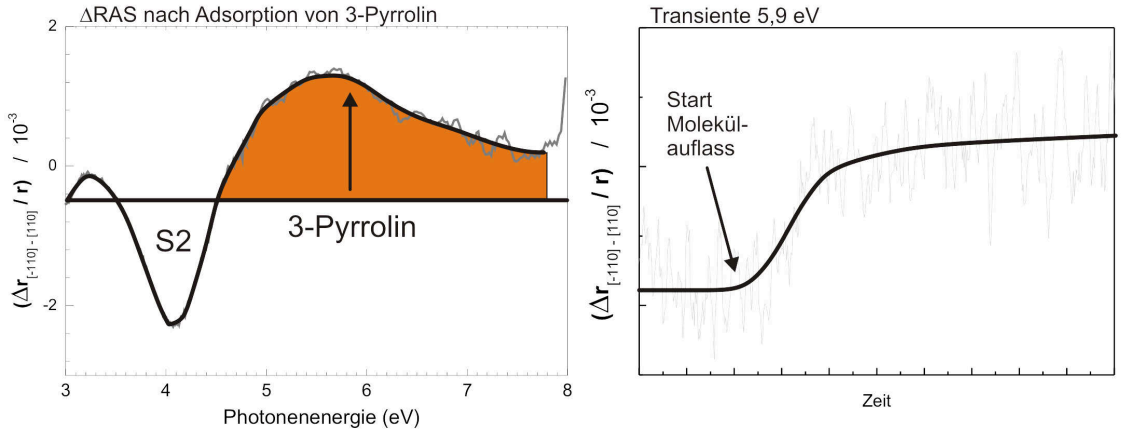

Abbildung 8.3: UV-RAS Messungen an der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche vor (schwarz) und nach (orange) der Adsorption von 3-Pyrrolin: In der UV-RAS sind nach der Adsorption von 3-Pyrrolin neue Anisotropien oberhalb von 4,5 eV zu beobachten mit einem ausgeprägten Maximum bei 5,8 eV.

sorbierten 3-Pyrrolinmoleküle stammen. Dieses Verhalten unterscheidet sich erheblich von den UV-RAS Spektren nach der Adsorption des aromatischen Pyrrols auf der gleichen Oberfläche (siehe Abb. 7.1). Das Auftreten der Anisotropie mit einem Maximum bei 5,8 eV deutet darauf hin, dass der adsorbierte Molekülfilm optisch anisotrop ist, also beispielsweise eine bevorzugte Ausrichtung der Moleküle besitzt.

8.3. Chemische Bindungskonfiguration der 3-Pyrrolin/GaAs-c(4x4) Grenzfläche

Die Photoemissionsmessungen der $c(4\times4)$ Oberfläche vor und nach dem Auflass von 3-Pyrrolin sind in den Abbildungen 8.4 bis 8.6 dargestellt. Alle in diesem Abschnitt ge-

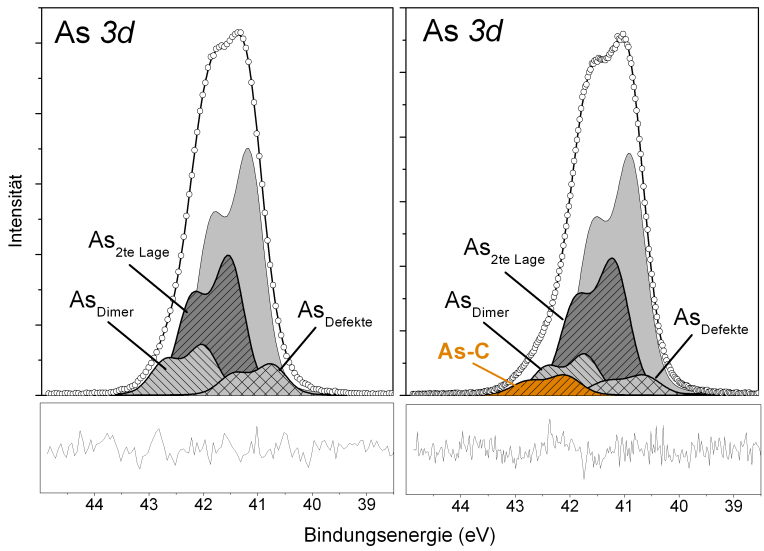

Abbildung 8.4: Spektren des As *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von Pyrrol. Die Linienformanalyse zeigt nach der Adsorption eine neue Komponente, die relativ zur Volumenkomponente um +1,05 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (orange). Sowohl die Komponente der As-As Dimere als auch die Defektkomponente sind nach der Adsorption leicht reduziert.

zeigten Messungen wurden bei einem Winkel von 60° aufgenommen.
Abb. 8.4 zeigt die Spektrum des As *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von 3-Pyrrolin. Vor der Adsorption konnten in der Linienformanalyse neben der Volumenkomponente ($E_B = 41,16eV$) die typischen Oberflächenkomponenten der GaAs $c(4\times4)$ Oberfläche identifiziert werden, die bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben wurden.
Nach der Adsorption von 3-Pyrrolin ist deutlich zu erkennen, dass die linke Flanke des Spektrums flacher verläuft als vor der Adsorption. Die Linienformanalyse zeigt eine Reduktion der As-As Dimerkomponente als auch der Defektkomponente. Zusätzlich konnte eine neue Komponente identifiziert werden, die relativ zur Volumenkomponente um 1,21 meV verschoben ist genau halb so groß wie die As_{Dimer} Komponente. Im Ga *3d* Spektrum (Abb. 8.5) konnten dagegen nach der Adsorption keine Veränderungen festgestellt werden. Diese Beobachtungen weisen deutlich darauf hin, dass es zu einer kovalenten Bindung des Moleküls an die As Atome der Oberfläche kommt, bei der vor allem die Atome der As-As Dimere beteiligt sein können. Da die As-C Komponente genau halb so groß ist wie die As_{Dimer} Komponente, lässt sich folgern, dass etwa ein Molekül pro Oberflächeneinheitszelle adsorbiert wird.

Der Vergleich der Spektren zeigt zudem, dass sowohl das As *3d* als auch das Ga *3d* Spektrum jeweils die Bindungsenergien der Volumenkomponente und aller Oberflächenkomponenten nach der Adsorption von 3-Pyrrolin um ca. 300 meV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sind. Diese Verschiebung entspricht exakt dem Betrag, um den auch der $S1$-Übergang im RAS-Spektrum nach der 3-Pyrrolinadsorption verschoben wurde (siehe Abb. 8.1). Mögliche Ursachen für diese Verschiebungen werden in Abschnitt 8.5 diskutiert.
Abb. 8.6 zeigt Messungen des N *1s* (links) und des C *1s* Spektrums nach der Adsorption von 3-Pyrrolin. Nach der Adsorption von 3-Pyrrolin sind im C *1s* Spektrum drei Komponenten bei 286,35 eV, 285,5 eV und bei 283,75 eV zu identifizieren. Da es in 3-Pyrrolin lediglich

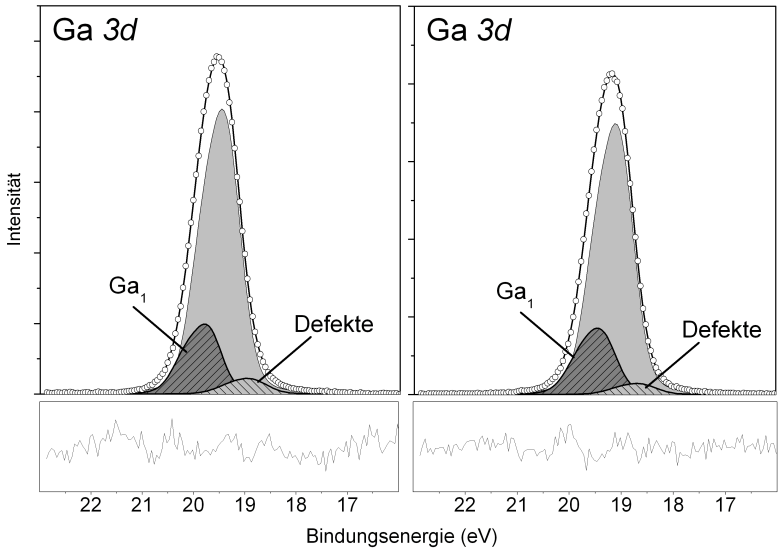

Abbildung 8.5: Spektren des Ga *3d* Rumpfniveaus vor (links) und nach (rechts) der Adsorption von 3-Pyrrolin. Die Linienformanalyse zeigt nach der Adsorption keine Veränderung des Spektrums.

Kohlenstoffatome mit zwei verschiedenen Bindungskonfigurationen gibt, können zwei dieser Komponenten diesen beiden unterschiedlichen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, während die dritte neue Komponente einer Bindung an die As-Atome der Oberfläche zugeordnet werden kann. Diese As-C Komponente wurde dem Peak mit der niedrigsten Bindungsenergie zugeordnenet, wie auch schon in verschiedenen Arbeiten zuvor [58, 59]. Das bedeutet, die Kohlenstoffatome, die eine Bindung zur Oberfläche eingehen, gewinnen durch die Bindung zur $c(4\times4)$ Oberfläche Ladung hinzu. Da die C_{CC} Komponenten signifikant kleiner ist als die C_{NC} Komponente, findet die Bindung der Moleküle an die Oberfläche offenbar vorwiegend über die Kohlenstoffatome statt, die an der der C=C-Doppelbindung beteiligt sind. Die Tatsache, dass die C-As Komponente geringfügig größer ist als die C_{CC} Komponente könnte zudem bedeuten, dass es auch einige Moleküle gibt, die mehr als eine Bindung zur Oberfläche eingehen.

In Abb. 8.6 ist links das Spektren des N *1s* Niveaus nach der Adsorption von 3-Pyrrolin dargestellt. Nach der Adsorption von 3-Pyrrolin ist im N *1s* Spektrum eine Komponente bei 400,4 eV Bindungsenergie zu sehen, die eindeutig den Stickstoffatomen der adsorbierten Moleküle (N_{CC}) zugeordnet werden kann. Da nur eine einzige Komponente im N 1s Spektrum zu finden ist, lässt sich folgern, dass die Stickstoffatome des Moleküls nicht an einer Bindung zur Oberfläche beteiligt sind.

Insgesamt belegen die in diesem Abschnitt diskutierten XPS-Messungen also eindeutig, dass es bei der Adsorption von 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen der Kohlenstoffstomen des Moleküls und den As-Atomen der Oberfläche kommt, ganz anders als bei der zuvor beschriebenen Adsorption des aromatischen Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche.

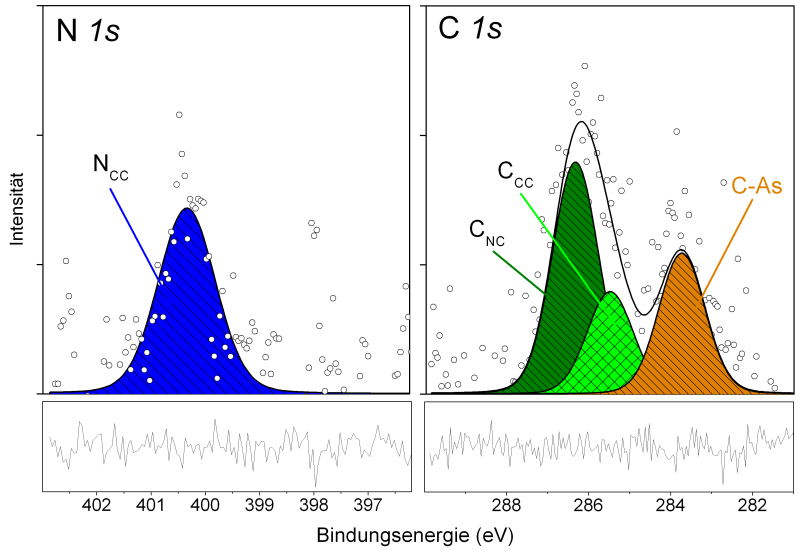

Abbildung 8.6: Spektren des N *1s* (links) und C *1s* (rechts) Rumpfniveaus nach der Adsorption von 3-Pyrrolin.

8.4. Desorptionsverhalten von 3-Pyrrolin

Mit Hilfe einer linearen Temperaturrampe wurde versucht, die adsorbierte 3-Pyrrolinschicht thermisch von der $c(4\times4)$ Oberfläche zu desorbieren. Abb. 8.7 zeigt die Desorptionskurve der 3-Pyrrolinschicht während des Erhitzens. Über den gesamten Temperaturbereich ist keine Desorption des intakten Moleküls mit 69 amu zu sehen (links). Für das Bruchstück mit 40 amu sind in der entsprechenden Desorptionskurve mehrere Desorptionspeaks zu sehen. Ein erstes Maximum liegt bei etwa 120 °C und klingt nur langsam ab. Ein zweites, deutlich prägnanteres Maximum liegt bei etwa 390 °C, ein weiteres Maximum bei etwa 520 °C. Rechts in Abb. 8.7 ist die Desorption von As während der linearen Temperaturrampe dargestellt. Die Desorptionskurve zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 400 °C.

Das Maximum bei etwa 120 °C in der Desorptionskurve des Bruchstücks mit 40 amu weist auf die Desorption physisorbierter Moleküle von der Oberfläche und dem Probenträger hin. Die weiteren Desorptionsmaxima liegen bei 390 °C und bei 520 °C. Diese Maxima liegen damit exakt bei den Temperaturen, bei denen der Übergang von der $c(4\times4)$ zur (2×4) Rekonstruktion (ca. 400 °C) und von der (2×4) zur (4×2) Rekonstruktion stattfindet und deshalb As von der Oberfläche desorbiert, wie die Desorptionskurve bei 75 amu zeigt.

Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass Bruchstücke von 3-Pyrrolin nur dann von der Oberfläche desorbieren, wenn auch As von der Oberfläche gelöst wird. Das bedeutet, dass die Bindung von 3-Pyrrolin an die Oberfläche so stabil ist, dass das Molekül nicht von der Oberfläche entfernt werden kann, ohne gleichzeitig As von der Oberfläche zu desorbieren. Dies wiederum ist ein deutlicher Beleg für eine Chemisorption, also eine stabile kovalente Bindung zwischen 3-Pyrrolin und den As Atomen der $c(4\times4)$ Oberfläche.
Eine Desorption dieser denkbaren *As-*C_xH_yN Bruchstücke war leider nicht direkt beobachtbar, da solche Bruchstücke aller Vorraussicht nach eine Massenzahl ≥ 100 amu aufweisen würden und das QMS nur Messungen bis 100 amu ermöglichte.

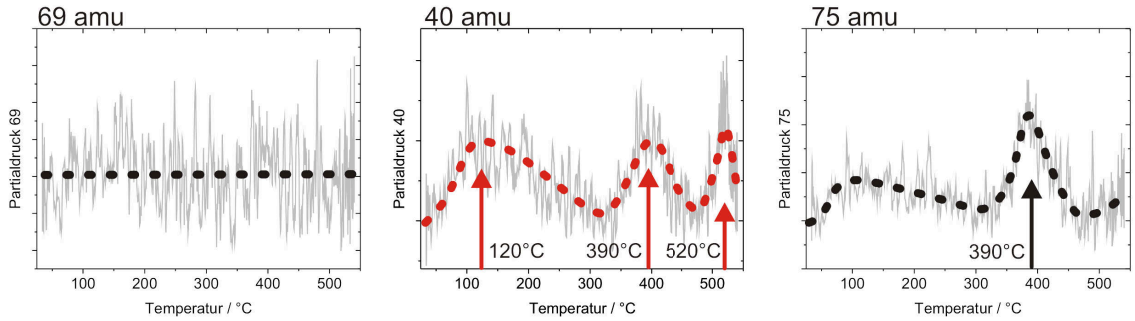

Abbildung 8.7: Desorptionsspektren während des Erhitzens der 3-Pyrrolin-terminierten GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche. Links: Desorption des vollständigen 3-Pyrrolin Moleküls (69 amu). Mitte: Desorption des 3-Pyrrolin Bruchstücks mit 40 amu. Rechts: Desorption von As (75 amu).

8.5. Diskussion - Wechselwirkung zwischen 3-Pyrrolin und GaAs(001)-c(4x4)

Die in diesem Kapitel präsentierten Messungen zeigen, dass 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche chemisorbiert.
Bei dieser Chemisorption kommt es zur Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der C=C-Doppelbindung und den As Atomen der Oberfläche. Die Messungen mit LEED und RAS belegen, dass die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche durch die Adsorption von 3-Pyrrolin signifikant modifiziert werden. Insbesondere bewirkt die Chemisorption von 3-Pyrrolin eine Reduktion der Anisotropie S2 bei 4 eV und eine Modifizierung der Anisotropie S1 (1,8 eV). Dabei bleibt die Anisotropie S1 grundsätzlich erhalten, wird jedoch um etwa 300 meV zu höheren Photonenenergien verschoben. Im Rahmen verschiedener Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine Zerstörung des As-As Dimers auch zu einem Verschwinden der Anisotropie S1 führt [61, 176–178]. Die Tatsache, dass die Anisotropie S1 nach der Adsorption von 3-Pyrrolin erhalten bleibt, weist also darauf hin, dass auch der Dimer grundsätzlich intakt bleibt.
Die Photoemissionsmessungen zeigten nach der Adsorption in allen XPS-Spektren eine Verschiebung der gesamten Spektren um 0,3 eV zu niegrigeren Bindungsenergien. Für diese Verschiebung sowohl der XPS-Spektren als auch des S1 Überganges in der RAS um 0,3 eV sind verschiedene Erklärungen denkbar. Möglich wäre beispielsweise, dass die adsorbierte Molekülschicht einen elektrischen Dipol aufweist. Ein solcher Dipol der Molekülschicht könnte wie ein externes elektrisches Feld sowohl auf die elektronischen Zustände der Oberfläche als auch auf die Energie der optischen Übergange auswirken.
Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass der Ladungstransfer von der Oberfläche zum Molekül, wie er aus der Lage der As-C Komponente im As *3d* Spektrum hervorgeht, zu einer Veränderung der Nettoladung der Oberfläche und damit zu einer Veränderung der Oberflächenbandverbiegung führt. Diese Erklärung ist zwar angesichts des beobachteten Ladungstransfers plausibel und würde die Verschiebung der XPS Spektren erklären, sie erklärt jedoch

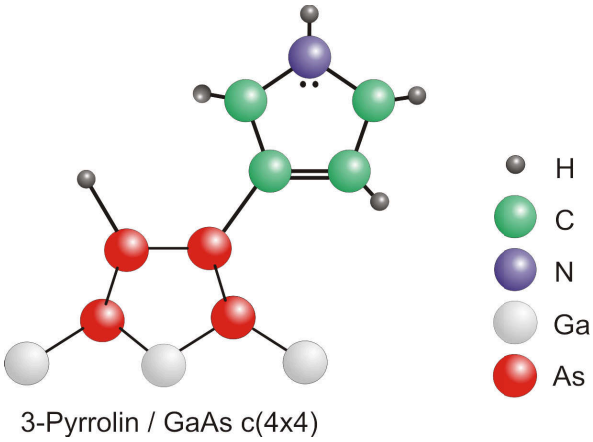

Abbildung 8.8: Adsorptionskonfiguration von 3-Pyrrolin auf der GaAs(001)-$c(4 \times 4)$ Oberfläche. Wie von den XPS-Messungen nachgewiesen, entsteht eine kovalente Bindung zwischen den C Atomen des Moleküls und den As Atomen der Oberflächendimere.

noch nicht, weshalb es auch zu einer Verschiebung der S1 Anisotropie kommt.
Schmidt *et al.* zufolge findet der optische Übergang S1 zwischen Zuständen statt, die am As Dimer lokalisiert sind. Die neue Komponente im As *3d* Spektrum ist relativ zur As-As Dimerkomponente um genau 0,3 eV verschoben. Wenn die Bindungsenergie der As-Dimeratome durch die Moleküladsorption um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben wird, dann ist es naheliegend zu vermuten, dass sich auch die Energie der optischen Übergänge verschiebt, die an diesen Atomen lokalisiert sind. Die Verschiebung der S1 Anisotropie könnte also daher resultieren, dass sich die Bindungsenergie der As-As Dimeratome nach der Adsorption von 3-Pyrrolin um 0,3 eV verschiebt. In diesem Fall wären die Verschiebung der S1 Anisotropie und die Verschiebung der Rumpfniveaus von zwei verschiedenen Effekten ausgelöst.
Eine detaillierte Untersuchung der Valenzbandzustände der GaAs Oberfläche vor und nach der Moleküladsorption könnte an dieser Stelle hilfreich sein, um herauszufinden, ob und wie die für die RAS Übergänge verantwortlichen Zustände durch die Moleküladsorption verschoben werden.

Die UV-RAS Messungen zeigen, dass der adsorbierte Molekülfilm insgesamt optisch anisotrop ist und im UV Spektralbereich zu neuen Anisotropien führt mit einem Maximum bei 5,7 eV.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass 3-Pyrrolin auf der As-reichen GaAs(001)-$c(4 \times 4)$ Oberfläche chemisorbiert durch eine kovalente Bindung der intra-molekularen C Atome an die As Atome der Oberflächendimere, wobei der Dimer selbst intakt bleibt. Ein schematischer Vorschlag für die Adsorptionskonfiguration von 3-Pyrrolin auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche ist in Abb. 8.8 dargestellt.

3-Pyrrolin verhält sich damit bei der Adsorption auf GaAs(001)-$c(4 \times 4)$ Oberflächen erheblich anders als sein aromatisches Gegenstück Pyrrol. Während das aromatische Pyrrol auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche lediglich physisoriert, bildet das nicht-aromatische 3-Pyrrolin eine kovalente Bindung an die As Atome der Oberfläche aus. Die Aromatizität der adsorbierten Moleküle hat also offenbar einen wesentlichen Einfluss auf den Adsorptionsprozess. Die Einzelheiten hierzu sind in Abschnitt 9.1 eingehender diskutiert.

9. Diskussion - Wechselwirkung zwischen organischen Ringmolekülen und GaAs(001) Oberflächen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen aus den vorangegangenen Kapiteln 6 bis 8 zusammenfassend diskutiert werden. Untersuchungen anderer Autoren zur Adsorption von kleinen Ringmolekülen auf Si Oberflächen konnten zeigen, dass die Aromatizität der Moleküle die Wechselwirkung mit Si Oberflächen entscheidend beeinflusst. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass aromatische Moleküle bei der Adsorption auf Si die ladungsärmeren elektrophilen Atome der Oberfläche als Bindungspartner bevorzugen.
Über das Adsorptionsverhalten organischer Moleküle auf III-V Halbleiteroberflächen gibt es bislang jedoch kaum systematische Untersuchungen. Im Gegensatz zu Si bieten III-V Verbindungshalbleiter die Möglichkeit, verschiedene Oberflächenbindungsplätze in Abhängigkeit von der Rekonstruktion einzustellen. Insbesondere die GaAs(001) Oberflächen bieten damit ein ideales Modellsystem, um zu untersuchen, wie die Existenz elektrophiler bzw. nukleophiler Oberflächenplätze die Wechselwirkung mit organischen Molekülen beeinflusst.
Um den Einfluss Aromatizität auf die Adsorption kleiner organischer Ringmolekülen auf das Adsorptionsverhalten auf GaAs Oberfläche zu verstehen, wurden verschiedene strukturell ähnliche Moleküle verwendet, die sich hinsichtlich ihrer Aromatizität wesentlich unterscheiden.
In den folgenden Abschnitten werden separat zunächst der Einfluss der Aromatizität und dann der Einfluss der Oberflächenelektrophilie diskutiert werden, ehe aus diesen Erkenntnissen gemeinsam mit den bisherigen Erkenntnissen zur Moleküladsorption auf Si ein Gesamtbild über die Wechselwirkung zwischen aromatischen/nicht-aromatischen Molekülen und elektrophilen/nukleophilen Oberflächen abgeleitet wird.

9.1. Einfluss der Aromatizität auf die Adsorption kleiner organischer Ringmoleküle auf GaAs(001) Oberflächen

Von besonderem Interesse für die Granzflächenanalyse organisch/anorganischer Materialien ist die Frage, welche Eigenschaften dafür verantwortlich sind, ob adsorbierte Moleküle chemisorbieren oder physisorbieren. Insbesondere stellt sich dabei die Frage, welche Moleküleigenschaften den entstehenden Bindungsmechanismus beeinflussen. Cao *et al.* konnten

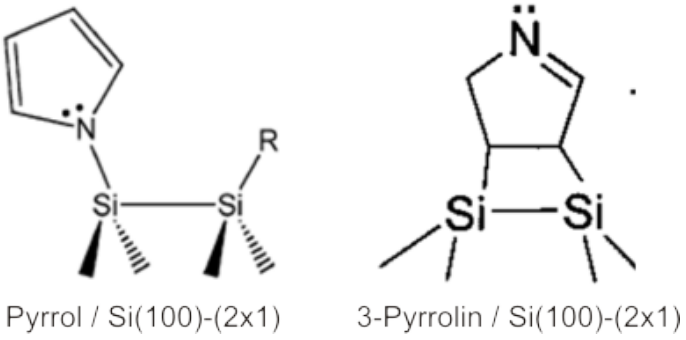

Abbildung 9.1: Vergleich der Adsorptionsstrukturen von 3-Pyrrolin (links) und Pyrrol (rechts) auf der $Si(100)$-(2×1) Oberfläche. Während 3-Pyrrolin über eine Cycloadditionsreaktion adsorbiert, wird bei Pyrrol die N-H Bindung bei der Adsorption gespalten und das Molekül behält seine Aromatizität. Graphiken nach Kim *et al.* [41], Filler *et al.* [16] und Cao *et al.* [40].

beispielsweise zeigen, dass das aromatische Pyrrol bei der Bildung von Adsorptionsgeometrien ein hohes Bestreben hat, die eigene Aromatizität zu erhalten [40]. Die Stabilität des aromatischen π-Elektronensystems ist dabei so groß, dass die Kohlenstoffatome des Moleküls keine Bindung zur Oberfläche eingehen können. Das freie Elektronenpaar am N Atom des Moleküls ermöglicht jedoch eine Bindung zu einem elektrophilen Bindungsplatz der Oberfäche.
Das nicht-aromatische 3-Pyrrolin hingegen besitzt kein delokalisiertes π-Elektronensystem. Die C Atome des Moleküls können deshalb leichter eine Bindung zur Oberfläche eingehen als bei Pyrrol. Zwischen 3-Pyrrolin und der $Si(100)$ Oberfläche kann es deshalb auch zu einer $[2+2]$ Cycloadditions-ähnlichen Reaktion kommen. Die Aromatizität hat also in diesem Fall einen wesentlichen Einfluss auf die Art der Adsorption.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen, dass das nicht-aromatische Molekül 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche chemisorbiert, während das strukturell nahezu identische, aber aromatische Pyrrol physisorbiert. Am deutlichsten ist dieser Unterschied im As *3d* Spektrum zu beobachten, das nach der Adsorption von 3-Pyrrolin eine neue As-C Komponente aufweist, nach der Adsorption von Pyrrol jedoch nicht. Die verschiedenen Adsorptionsgeometrien sind in Abb. 9.3 dargestellt. Ähnlich wie bei der Adsorption auf Si verhindert die Aromatizität also offenbar, dass Pyrrol eine kovalente Bindung zur As-reichen $GaAs(001)$-$c(4\times4)$ Oberfläche eingehen kann. Beim nicht-aromatischen 3-Pyrrolin hingegen können die C Atome der C=C Bindung eine additive Bindung zu den dangling bonds der Oberfläche eingehen, ähnlich wie dies auch von R. Passmann für das nicht-aromatische Molekül Cyclopenten gezeigt werden konnte [58, 59, 61].
Die Aromatizität der adsorbierten Molekülen beeinflusst also offenbar ganz wesentlich den Adsorptionsmechanismus zwischen kleinen Ringmolekülen und GaAs Oberflächen und entscheidet darüber, ob kleine organische Ringmoleküle auf der As-reichen $c(4\times4)$ Oberfläche chemisorbieren können oder nicht. So können nur nicht-aromatische Ringmoleküle (3-Pyrrolin, Cyclopenten) auf der $c(4\times4)$ Oberfläche chemisorbieren, das aromatische Pyrrol jedoch nicht.

Dieser Einfluss der Aromatizität auf den Adsorptionsmechanismus auf GaAs ist sehr viel gravierender als bei Si Oberflächen, auf denen sowohl das nicht-aromatische 3-Pyrrolin als auch das aromatische Pyrrol chemisorbieren und sich nur hinsichtlich der Bindungskonfigu-

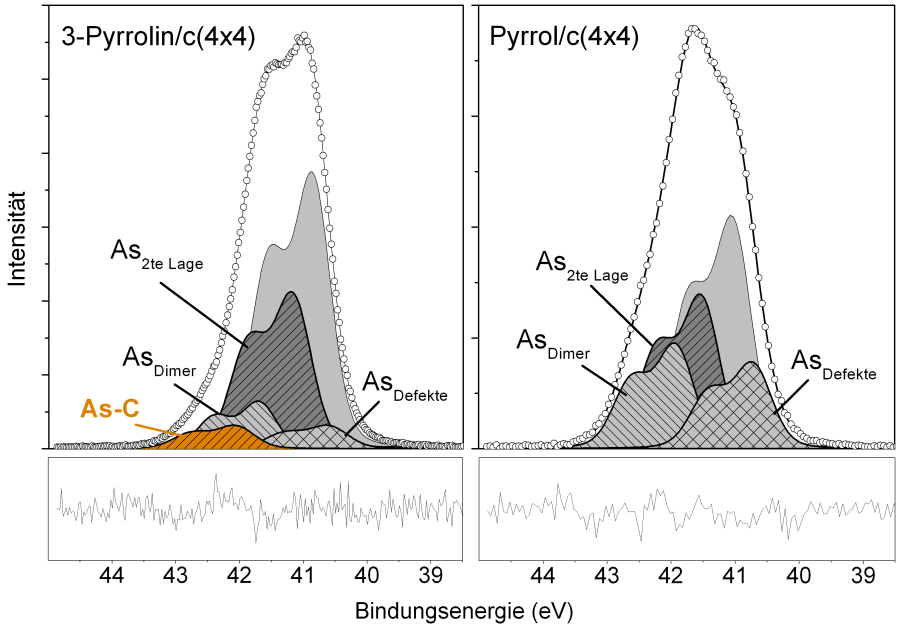

Abbildung 9.2: Vergleich der As 3d Spektren nach der Adsorption von Pyrrol bzw. 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche. Während Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche physisorbiert und deshalb keine neue Komponente im As *3d* Spektrum auftritt,, kommt es bei der Adsorption von 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche zu einer Chemisorption mit der Bildung kovalenter C-As Bindungen.

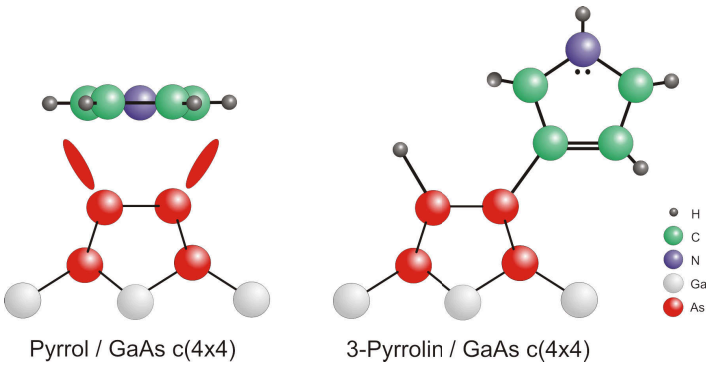

Abbildung 9.3: Vergleich der Adsorptionsstrukturen von Pyrrol (links) und 3-Pyrrolin (rechts) auf der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche. Während Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche physisorbiert, kommt es bei der Adsorption von 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche zu einer Chemisorption mit der Bildung kovalenter C-As Bindungen.

ration unterscheidet. Ein möglicher Grund dafür können die für die beiden Rekonstruktionen unterschiedlichen elektrophilen bzw. nukleophilen Oberflächenbindungsplätze sein. Dieser Aspekt wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

9.2. Elektrophile Oberflächenplätze als Vorraussetzung für die Chemisorption von Pyrrol auf GaAs(001)

Das Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf GaAs Oberflächen zeigt wesentliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Oberfläche. Um die Ursachen für dieses unterschiedliche Adsorptionsverhalten näher zu diskutieren, werden zunächst die in den vorangegangenen Kapitel gewonnenen Ergebnisse zum Bindungsmechanismus auf den verschiedenen Oberflächen kurz gegenübergestellt.

Vergleich der Adsorptionskonfigurationen von Pyrrol auf As-reichen und Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen

Abb. 9.4 zeigt einen direkten Vergleich der in den Kapiteln 6 und 7 bestimmten Adsorptionsgeometrien für Pyrrol auf GaAs(001) Oberflächen. Die Adsorptionkonfigurationen weisen dabei einige erhebliche Unterschiede auf, die im Folgenden kurz gegenübergestellt werden.

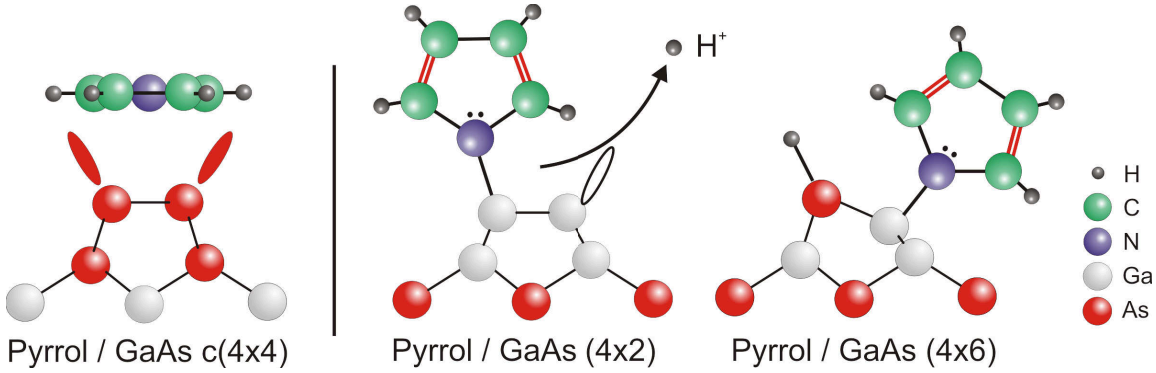

Abbildung 9.4: Adsorptionsgeometrien von Pyrrol auf der GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche (links) und der (4×2) bzw. (4×6) Oberfläche.

Der bevorzugte Adsorptionsmechanismus von Pyrrol auf der As-reichen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche ist eine Physisorption mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche. Die atomare und elektronische Struktur der As-reichen GaAs Oberfläche wird dabei durch die Adsorption von Pyrrol nicht verändert oder zerstört. Die physisorbierten Pyrrolmoleküle waren in STM Messungen an sub-Monolagen Bedeckungen bei Tunnelspannungen von -3,4 V als dunkle Flecken auf der Oberfläche sichtbar und ihre elektronischen Zustände konnten mit STS Messungen bei -6,5 eV und -8 eV (besetzte Zustände) bzw. +4,8 eV, +5,5 eV, +6 eV und +7,5 eV (unbesetzte Zustände) bestimmt werden.

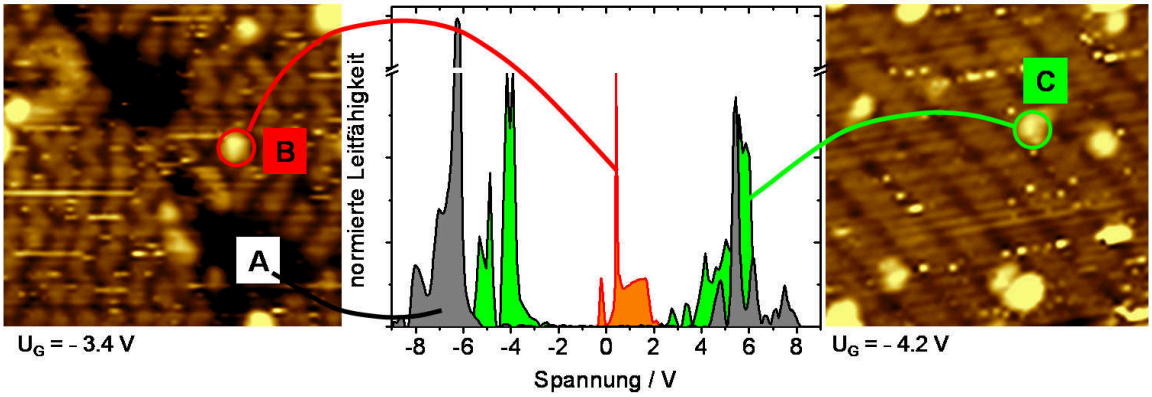

Abbildung 9.5: STM/STS Messungen an adsorbierten Pyrrolmolekülen: Die physisorbierten Moleküle sind im STM dunkel zu sehen (A) und besitzen keine elektronischen Zustände zwischen -5,5 und +4,5 eV. Die chemisorbierten Moleküle sind im STM hell zu sehen. Die an Defekten der $c(4\times4)$ Oberfläche adsorbierten Moleküle (B) sind sehr elektronenreich und weisen eine Bandlücke von lediglich 0,2 eV auf. Die Pyrrolmoleküle, die über eine Dativbindung an den Ga Atomen der (4×2) Oberfläche adsorbiert sind (C), sind grün markiert. Die Zustände dieser Moleküle sind im Vergleich zu den physisorbierten Molekülen erheblich verschoben.

Erheblich andere Ergebnisse lieferten die Untersuchung zur Adsorption von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen. Hier belegen die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine stabile Chemisorption von Pyrrol an die Oberfläche. Dabei binden die adsorbierten Moleküle über eine Dativbindung des N Atoms an die Ga Atome der Oberfläche. Anschließend kommt es bei den meisten Molekülen zu einer N-H Dissoziation und damit zu einer Abspaltung von H^+. Alternativ können aber auch weitere kovalente Bindungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche entstehen, bevor es zur Abspaltung von Wasserstoff kommt.
Die Chemissorption von Pyrrol führt zum Verschwinden der an Oberflächenzuständen lokalisierten optischen Übergänge S2 und S3 in der RAS Signatur der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche. Mithilfe von RAS Transienten beim Oberflächenübergang S2 (2,2 eV) und beim HOMO-LUMO Übergang von Pyrrol (5,9 eV) ließ sich das Wachstum der ersten Molekülllage in-situ verfolgen, was die kontrollierte Präparation von sub-Monolagen Bedeckungen ermöglichte. Messungen mit STS erlaubten eine Bestimmung der elektronischen Zustände der adsorbierten Pyrrolmoleküle bei -4 eV und -5 eV (besetzte Zustände) und mehrere unbesetzte Zustände oberhalb von +2,8 eV.

Diese Gegenüberstellung zeigt gravierende Unterschiede der Adsorptionskonfigurationen an den verschiedenen GaAs Oberflächen. Der wesentlichste Unterschied ist, dass Pyrrol nur auf der Ga-reichen Oberfläche chemisorbieren kann. Auf der As-reichen $c(4\times4)$ Oberfläche kommt es dagegen nicht zur Ausbildung kovalenter Bindungen zur Oberfläche. Lediglich an einigen Oberflächendefekten kann Pyrrol chemisorbieren. Diese unterschiedlichen

Bindungsmechanismen lassen sich gut an den STS Messungen an einzelnen adsorbierten Molekülen demonstrieren.

In Abb. 9.5 ist ein Überblick über die STM Messungen an einzelnen adsorbierten Pyrrolmolekülen sowohl auf der As-reichen als auch auf der Ga-reichen Oberfläche dargestellt. Der direkte Vergleich der elektronischen Eigenschaften zeigt, dass die elektronischen Zustände von Pyrrol erheblich modifiziert werden, wenn das Molekül chemisorbiert. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen Pyrrolmolekülen, die an den Defekten der elektronenreichen $c(4\times4)$ adsorbiert sind und den Pyrrolmolekülen, die an den elektronenarmen leeren dangling bonds der Ga Atome der (4×2) Oberfläche adsorbiert sind. Die Adsorption des elektronenreichen Pyrrols an den elektronenreichen As Atomen der Defekte der $c(4\times4)$ Oberfläche führt zu einem Ladungstransfer von der Oberfläche zum adsorbierten Molekül. Auf diese Weise wird erhält das Molekül zusätzliche Elektronen und zeigt in der STS ein annäherend metallisches Verhalten (rotes Spektrum in Abb. 9.5).

Bei der Ausbildung der Dativbindung von Pyrrol an die Ga Atome der (4×2) Oberfläche findet kein vergleichbarer Ladungstransfer von der Oberfläche zum Molekül statt. Stattdessen spendet das Molekül das freie Elektronenpaar des N Atoms für die kovalente Bindung zur Oberfläche. Auf diese Weise werden die elektronischen Zustände des Moleküls modifiziert und die Bindungsenergien der verschiedenen Orbitale sind im Vergleich zum physisorbierten Molekül um mehrere eV verschoben.

Um genauer zu klären, wie die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Bindungskonfigurationen die verschiedenen Molekülorbitale modifizieren, wäre es sinnvoll, Berechnungen im Rahmen der DFT durchzuführen, um die Auswirkungen des Chemisorptionsprozesses auf die elektronischen Zustände zu quantifizieren. Vor allem aber sind hochauflösende UV-PES Messungen erforderlich, möglichst auch mit inverser Photoemission, um die genaue Lage der besetzten und unbesetzten Orbitale nach der Pyrroladsorption zu bestimmen und mit den STS Ergebnissen dieser Arbeit zu vergleichen.

Einfluss der Oberflächenelektrophilie auf die Adsorption von Pyrrol auf GaAs(001)

Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse zum Adsorptionsverhalten von Pyrrol auf GaAs(001) Oberflächen zeigen, dass der Bindungsmechanismus und die daraus resultierende Adsorptionsgeometrie wesentlich von der Beschaffenheit der GaAs Oberfläche abhängen. In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, wie diese unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen auf die Existenz elektrophiler bzw. nukleophiler Oberflächenplätze zurückzuführen ist.

Michael Filler, Stacey Bent und andere Autoren konnten in ihren Untersuchungen zeigen, dass die Reaktivität der Ge und Si(100)-(2×1) Oberflächen gegenüber aromatischen Aminen wie Pyrrol wesentlich durch die einzigartige Natur des asymmetrischen Si Dimers mit einem ladungsärmeren, elektrophilen und einem landungsreicheren, nukleophilen Dimera-

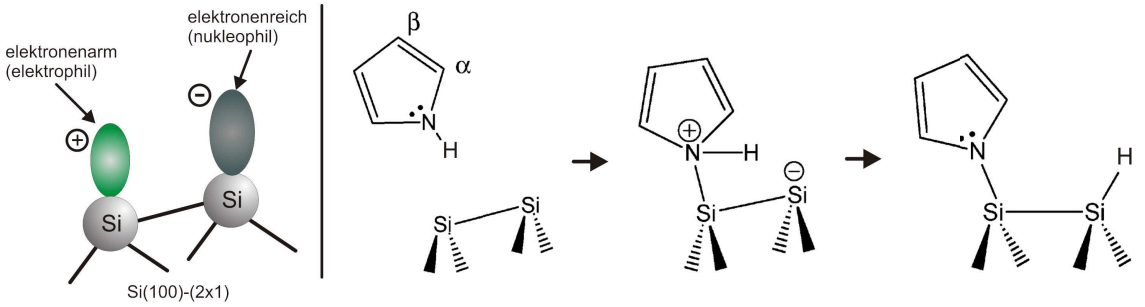

Abbildung 9.6: Reaktionsweg der Adsorption von Pyrrol auf Si(100)-(2×1) Oberflächen. a) Situation vor der Adsorption. b) Pyrrol bindet zunächst dativ an das elektrophile, ladungsarme Atom des Si-Si Dimers. c) Durch einen Ladungstransfer aus der N-H Bindung zum N Atom kommt es zur Spaltung der N-H Bindung, und das freigewordene H Atom bindet an das nukleophile Si Atom. Graphik nach Tao *et al.* [14] und Wang *et al.* [36].

tom bestimmt wird [16, 179, 180].
Wie in Abb. 9.6 skizziert (nach Wang *et al.* [36]) kommt es dabei zunächst zu einer dativen Bindung über das freie Elektronenpaar des N Atoms, was für das Molekül einen metastabilen Zustand darstellt [36]. Aufgrund von Ladungstransfer innerhalb des Moleküls kommt es dann zu einer Spaltung der N-H Bindung und letztlich zur in c) skizzierten Bindungsgeometrie [36].
Für diese Reaktion sind zwei Parameter entscheidend: 1) Der elektrophile Adsorptionsplatz, an dem die dative Anbindung des vollständigen Moleküls stattfinden kann. 2) Der benachbarte nukleophile Bindungsplatz, an dem der während der Adsorption abgespaltene Wasserstoff adsorbieren kann.

Auf Oberflächen, auf denen es keine elektrophilen Adsorptionsplätze gibt, treten bei der Adsorption aromatischer Moleküle wesentlich andere Bindungsmechanismen auf. Auf Cu Oberflächen adsorbiert Pyrrol beispielsweise über eine sogenannte Π-Bindung mit einer vergleichsweise schwachen Wechselwirkung des molekularen π-Orbitals mit der Metalloberfläche [54, 181].
Gleiches gilt auch für andere aromatische Moleküle. Pyridin adsorbiert beispielsweise auf Cu(110) Oberflächen über eine Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Orbital des freien Elektronenpaars am N Atom, ohne dass es zur Bildung kovalenter Bindungen kommt [53, 182]. Auf der Si(100)-(2×1) Oberfläche hingegen kommt es zur Ausbildung verschiedener kovalenter Si-C oder Si-N Bindungen [52, 183].

Wie bereits erläutert unterscheiden sich die in dieser Arbeit untersuchten GaAs(001) Oberflächen als Folge ihrer unterschiedlichen Stöchiometrie hinsichtlich ihrer lokalen Elektrophilie bzw. Nukleophilie. Diese Unterschiede sind in Abb. 9.7 schematisch dargestellt. Dabei sind gefüllte dangling bonds als nukleophile Bindungsplätze rot markiert und leere dangling bonds als elektrophile Bindungsplätze hellblau markiert.

Die As-reiche GaAs(001)-$c(4 \times 4)$ Oberfläche weist in der obersten Atomlage ausschließlich As Atome mit gefüllten dangling bonds auf, die als elektrophile Oberflächenplätze auf-

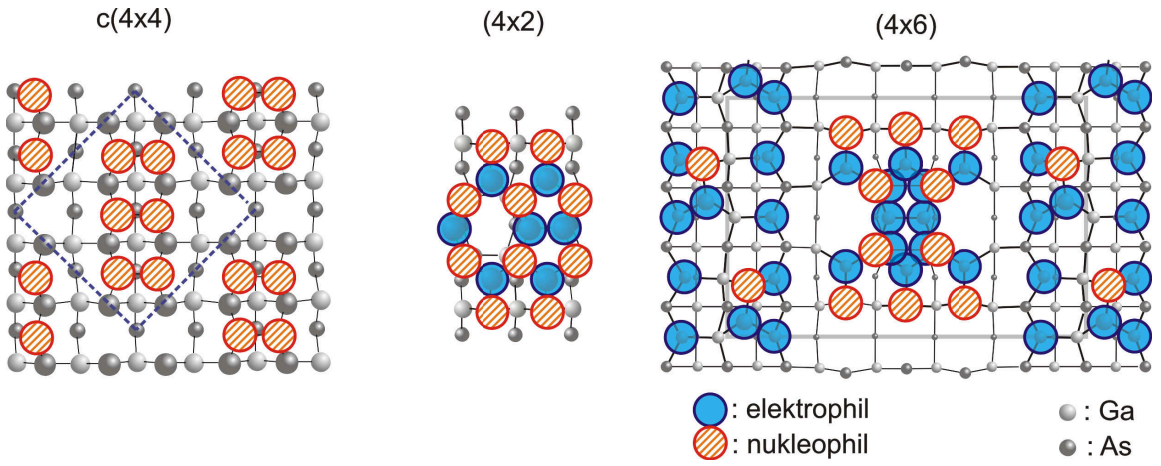

Abbildung 9.7: Schematische Darstellung der elektrophilen (grün), nukleophilen (rot) und neutralen (grau) Bindungsplätze an den verschiedenen GaAs(001) Oberflächen.

gefasst werde können. Ganz anders stellt sich die Situation auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche dar. Sowohl die (4×2) als auch die (4×6) rekonstruierten Bereiche besitzen in der obersten Atomlage sowohl besetzte als auch unbesetzte dangling bonds auf und weisen damit anders als die $c(4 \times 4)$ Oberfläche auch elektrophile Oberflächenplätze auf.

Die in Kapitel 6 diskutierten Messungen zeigen, dass Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche adsorbiert, indem es eine dative Bindung vom N an die elektrophilen Ga Atome der Oberfläche ausbildet. Erst nach dieser ersten Bindung ans Ga kann es auch zu weiteren Bindungen z. B. an die (nukleophilen) As Atome der Oberfläche kommen. Bei identischen Auflassbedingunen konnten außerdem in STM Bildern fast doppelt so viele Moleküle auf (4×6) rekonstruierten Oberflächenbereichen identifiziert werden als auf (4×2) rekonstruierten Oberflächenbereichen. Dass bedeutet, die Wahrscheinlichkeit für eine Adsorption ist auf den (4×6) rekonstruierten Oberflächenbereichen höher. Aus den Strukturmodellen der beiden Rekonstruktionen geht hervor, dass die (4×6) Rekonstruktion auf einer Fläche von (8×4) Volumeneinheitszellen 32 unbesetzte und 14 besetzte dangling bonds besitzt. Die (4×2) Oberfläche besitzt auf der gleichen Fläche jedoch nur 24 unbesetzte und 32 besetzte dangling bonds. Die (4×6) Oberfläche besitzt also deutlich mehr elektrophile und weniger nukleophile Oberflächenplätze als die (4×2) Oberfläche.
Die unterschiedliche Anzahl adsorbierter Pyrrolmoleküle auf den unterschiedlich rekonstruierten Oberflächenbereichen lässt sich daher dadurch erklären, dass die Chemisorption von Pyrrol umso wahrscheinlicher ist, je mehr elektrophile Oberflächenplätze vorhanden sind.

Auf der $c(4 \times 4)$ Oberfläche dagegen existieren keine elektrophilen Bindungsplätze, sondern nur die nukleophilen dangling bonds der As Atome. An diesen nukleophilen Bindungsplätzen kann das elektronenreiche Pyrrol nicht chemisorbieren, sondern es kommt zu einer Physisorption. Lediglich an einigen Oberflächendefekten kann Pyrrol chemisorbieren. An der Ga-reichen Oberfläche hingegen, an der sowohl elektrophile als auch nukleophile Adsorptionsplätze existieren, ist eine Chemisorption der dominierende Adsorptionsmechanismus.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen weisen also darauf hin, dass die Existenz elektrophiler Oberflächenplätze eine notwendige Vorraussetzung für die Chemisorption von Pyrrol auf GaAs(001) Oberflächen ist.
Die Erkenntnisse zum Adsorptionsverhalten kleiner organischer Ringmoleküle auf GaAs Oberflächen werden im folgenden Abschnitt noch einmal kurz mit den bisherigen Erkenntnissen zur Adsorption auf Si Oberflächen verglichen, um daraus eine Gesamtübersicht über die Wechselwirkung zwischen kleinen Ringmolekülen und Halbleiteroberflächen abzuleiten.

9.3. Aromatizität und Oberflächenelektrophile als Adsorptions-relevante Parameter bei der Wechselwirkung zwischen kleinen organischen Ringmolekülen und Halbleiteroberflächen

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sowohl die Aromatizität der adsorbierenden Moleküle als auch die Elektrophilie der Oberfläche entscheidenden Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen kleinen organischen Ringmolekülen und GaAs Oberflächen nehmen. Ähnliche Tendenzen lassen sich auch im Adsorptionsverhalten auf Si Oberflächen erkennen. Dieser Abschnitt soll nun materialübergreifend einen kurzen Überblick darüber geben, wie diese beiden Parameter die Wechselwirkung zwischen kleinen Ringmolekülen und Halbleiteroberflächen beeinflussen.

Die bisherigen Untersuchungen belegen, dass Pyrrol auf Si und Ge Oberflächen stets nur an elektrophilen Oberflächenplätzen chemisorbiert [14, 16, 36, 40–43, 50]. Auf nukleophilen Oberflächen wie beispielsweise Metalloberflächen binden kleine aromatische Ringmoleküle wie Pyrrol dagegen lediglich über eine Physisorption [53, 54].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Adsorption von Pyrrol auf GaAs(001) Oberflächen weisen erstmals darauf hin, dass sich das ursprünglich aus der organischen Chemie stammende Konzept der Elektrophilie auch auf die Beschreibung der Moleküladsorption auf III-V Halbleiteroberflächen übertragen lässt und elektrophile Oberflächenplätze eine grundlegende Vorraussetzung dafür sein könnte, dass kleine aromatische Ringmoleküle auf Halbleiteroberflächen chemisorbieren können. So entstehen bei der Wechselwirkung von Pyrrol mit der elektrophilen Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche kovalente Bindungen, es findet also eine Chemisorption statt. Bei der Wechselwirkung von Pyrrol mit der nukleophilen $c(4\times4)$ Rekonstruktion kommt es dagegen lediglich zu einer schwachen Physisorption. An elektrophilen Obeflächenplätzen (defekte Dimere) kommt es dagegen jedoch ebenfalls zu einer Chemisorption.

Diese Ergebnisse stimmen damit grundlegend mit den bisherigen Erkenntnissen zur Adsorption aromatischer Moleküle auf Si und Ge Oberflächen überein.

Nicht-aromatische Ringmoleküle können dagegen auch an elektrophilen Oberflächenplätzen chemisorbieren und unterscheiden sich damit erheblich von dem Verhalten aromati-

scher Moleküle. Die bisherigen Ergebnisse zur Adsorption auf Si zeigen jedoch, dass nicht-aromatische Ringmoleküle sowohl mit den elektrophilen als auch den nukleophilen Oberflächenplätzen kovalente Bindungen eingehen. Leider konnten in der Literatur keine Ergebnisse zur Adsorption nicht-aromatischer kleiner Ringmoleküle auf Metalloberflächen gefunden werden, die ausschließlich nukleophile Oberflächenplätze besitzen. Untersuchungen zur Adsorption von nicht-aromatischen Molekülen auf nukleophilen Oberflächen an anderen Materialsystemen als GaAs wären nötig, um diesen Punkt abschließend zu klären.

Abb. 9.8 fasst die bisherigen Erkenntnisse zur Rolle von Elektrophilie und Aromatizität bei der Grenzflächenbildung zwischen Molekülen und Festkörperoberflächen zusammen. Dabei sind sowohl Ergebnisse aus der Literatur berücksichtigt als auch die Untersuchungen dieser Arbeit. Der gegenwärtige Stand der Forschung legt nahe, dass kleine aromatische Ringmoleküle nur auf elektrophilen nicht aber auf nukleophilen Oberflächen chemisorbieren können, während nicht-aromatische Moleküle sowohl auf elektrophilen als auch auf nukleophilen Oberflächen chemisorbieren können.

Die Ergebnisse könnten wertvolle Impulse liefern für eine kontrollierte Anbindung aromatischer Moleküle an Halbleiteroberflächen, beispielsweise durch den gezielten Einsatz elektrophiler Oberflächen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind damit von grundlegender Relevanz für die Präparation und Anbindung organischer Monolagen an III-V Halbleiteroberflächen. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen zudem, dass das Konzept der Elektrophilie damit einen wesentlichen Baustein zum Verständnis der Reaktionen zwischen organischen Systemen und Festkörperoberflächen darstellen könnte.

Weitere Untersuchungen auf anderen Materialsystemen mit unterschiedlicher Oberflächenelektrophilie müssten jedoch durchgeführt werden, um zu klären, ob die in dieser Arbeit festgestellte Tendenz eine generelle Systematik bei der Wechselwirkung zwischen kleinen Ringmolekülen und Halbleiteroberflächen darstellt.

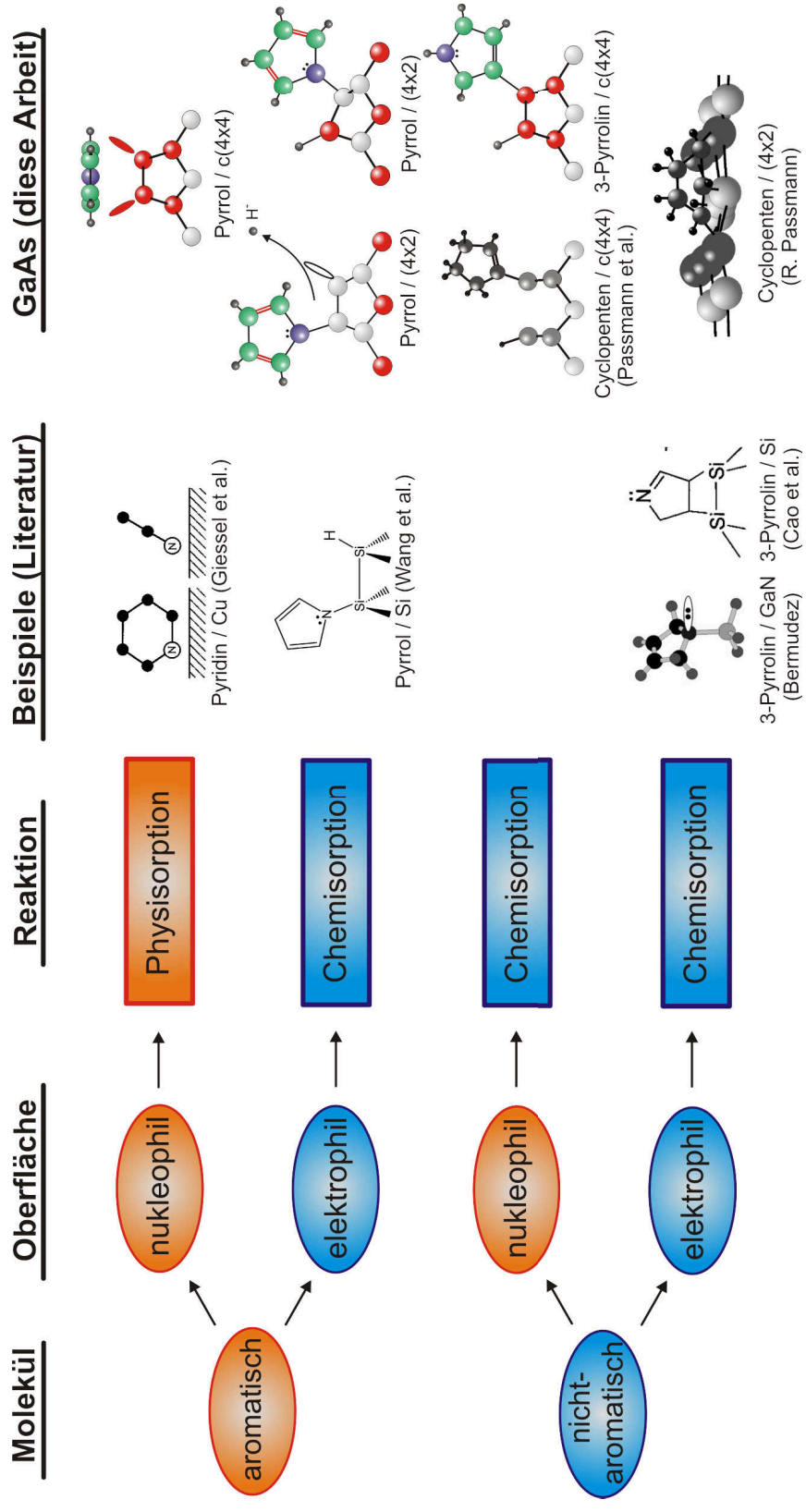

Abbildung 9.8: Schematische Darstellung des Einflusses von Aromatizität und Elektrophilie für die Wechselwirkung von Molekülen und verschiedenen Festkörperoberflächen: Die bisherigen Untersuchungen deuten darauf hin, dass kleine aromatische Ringmoleküle nur an Oberflächen mit elektrophilen Adsorptionsplätzen chemisorbieren können, an nukleophilen Oberflächen jedoch nur physisorbieren. Nicht-aromatische Moleküle können dagegen sowohl auf elektrophilen als auch auf nukleophilen Oberflächen chemisorbieren. Für die verschiedenen Fälle sind jeweils Beispiele angegeben. Die schwarz/weiß dargestellten Beispiele sind der Literatur entnommen, die farbig dargestellten Beispiele wurden in dieser Arbeit untersucht.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Erkenntnisse darüber zu gewinnen, welche Molekül- und Oberflächeneigenschaften das Adsorptionsverhalten und die Grenzflächenbildung von organischen Molekülen auf III-V Halbleiteroberflächen bestimmen. Im Zentrum stand dabei die Fragestellung, wie die Reaktivität von GaAs Halbleiteroberflächen gegenüber organischen Molekülen durch die Existenz elektrophiler bzw. nukleophiler Oberflächenplätze bestimmt wird, und wie die Aromatizität der adsorbierender Moleküle den Adsorptionsmechanismus beeinflusst.
Dazu wurden Experimente mit aromatischen und nicht-aromatischen organischen Fünfringen durchgeführt, deren Adsorptionsverhalten auf rekonstruierten GaAs(001) Oberflächen mit unterschiedlicher Oberflächenelektrophilie untersucht wurde. Darüber hinaus wurde anhand der Cyclopenten/GaAs Grenzfläche exemplarisch untersucht, auf welche Weise die Adsorption von organischen Molekülen zu einer Modifikation der elektronischen Eigenschaften von GaAs Oberflächen führen kann und wie sich diese Modifikation der Oberfläche auf die RAS Signatur auswirkt.

Adsorptions-induzierte Modifikation der elektronischen Oberflächeneigenschaften

Die Untersuchungen an Grenzflächen zwischen Cyclopenten und GaAs(001) Oberflächen zeigten, dass die Adsorption organischer Moleküle zu massiven Änderungen der elektronischen Oberflächeneigenschaften führen kann, wenn die atomare Struktur der Oberfläche durch den Adsorptionsprozess signifikant modifiziert wird. Exemplarisch wurde dies in dieser Arbeit für die $c(4\times4)$ rekonstruierte GaAs(001) Oberfläche gezeigt. Bei dieser Oberfläche führt die Adsorption von kleinen organischen Ringmolekülen wie Cyclopenten in der obersten Atomlage zu einem Aufbrechen der As-As Dimerbindungen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigten, dass diese Modifizierung der Oberflächenstruktur eine wesentliche Reduktion der Oberflächenbandverbiegung zur Folge hat und außerdem zu einer Modifizierung des elektrischen Oberflächenfeldes führt. Diese Änderungen der elektronischen Oberflächeneigenschaften konnten dadurch erklärt werden, dass das Adsorptionsinduzierte Aufbrechen der As-As Dimerbindung zu einer Reduktion des Verspannungsfeldes der Oberfläche führt.

Die Untersuchungen dieser Arbeit bestätigen damit ein kürzlich von Lastras-Martinez *et al.* vorgeschlagenes Modell [169], nach dem die Verspannung des As-As Oberflächendimers bei der $c(4\times4)$ Oberfläche einen piezo-elektrischen Dipol induziert, der bei n-dotierten Proben dem elektrischen Feld der Raumladungszone entgegen gerichtet ist. Sie zeigten außerdem, auf welche Weise die RAS an organisch/anorgansichen Grenzflächen eingesetzt wer-

den kann, um Informationen über die Adsorptions-induzierte Modifizierung der Oberfläche zu gewinnen.

Optische in-situ Überwachung organischer Adsorptionsprozesse für die Präparation ultra-dünner Molekülschichten

Im Rahmen der Untersuchungen zur Adsorption von Pyrrol auf GaAs konnte demonstriert werden, dass die Reflektions-Anisotropie-Spektroskopie eine in-situ Überwachung des Adsorptionsprozesses im sub-Monolagenbereich ermöglicht. Dabei wurde in dieser Arbeit erstmals ein RAS Aufbau verwendet, mit dem Messungen bis zu 8,5 eV möglich waren. Mit diesem Aufbau konnte die Adsorption kleiner organischer Ringmoleküle erstmalig nicht nur indirekt anhand der Modifikation von Oberflächenbeiträgen realisiert werden, sondern durch die direkte Beobachtung von intra-molekularen UV-Übergängen in der RAS.
Mit Hilfe dieser in-situ Überwachung konnte eine präzise Präparation von molekularen sub-Monolagenbedeckungen realisiert werden, die letztlich die Charakterisierung einzelner adsorbierter Moleküle ermöglichte. Die durchgeführten Untersuchungen belegen damit das Potential der RAS als in-situ Charakterisierungsmethode für die kontrollierte Präparation ultra-dünner organischer Schichten auf Halbleiteroberflächen.

Adsorptionsverhalten von aromatischem Pyrrol und von nicht-aromatischem 3-Pyrrolin auf GaAs(001) Oberfläche

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Stöchiometrie von GaAs(001) Oberflächen eine ganz zentrale Bedeutung für den Adsorptionsprozess von Pyrrol besitzt. Während Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche chemisorbiert, also kovalente Bindungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche entstehen, kommt es bei der Adsorption von Pyrrol auf der As-reichen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche zu einer Physisorption. Lediglich an Defekten der $c(4\times4)$ Oberfläche konnte eine Chemisorption der aufgelassenen Pyrrolmoleküle beobachtet werden. Anhand von STS Messungen an einzelnen Molekülen konnten die elektronischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die elektronischen Zustände der Moleküle bei der Chemisorption gravierend verändert werden, während sie bei den physisorbierten Molekülen nahezu unverändert blieben im Vergleich zu den elektronischen Zuständen von Pyrrol in der Gasphase. Für die unterschiedlichen Bindungskonfigurationen auf den verschiedenen Oberflächen wurden in dieser Arbeit erste Strukturmodelle vorgeschlagen.

Das Adsorptionsverhalten des aromatischen Pyrrol wurde mit dem Adsorptionsverhalten des nicht-aromatischen Moleküls 3-Pyrrolin verglichen. Dabei zeigte sich, dass 3-Pyrrolin auf der nukleophilen, As-reichen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche chemisorbiert und eine signifikante Modifilkation der Oberflächeneigenschaften bewirkt. Bei Pyrrol hingegen verhindert die Aromatizität des Moleküls eine Chemisorption auf der nukleophilen Oberfläche und die adsorbierten Moleküle können keine kovalenten Bindungen zur Oberfläche ausbilden, so dass die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der GaAs Oberfläche im Wesentlichen unverändert bleiben.

Dieser Vergleich beweist eindrücklich, dass die Aromatizität der adsorbierten Moleküle eine wesentliche Rolle für den Bindungsmechanismus zwischen organischen Molekülen und nukleophilen Oberflächen spielt.

Lokale Oberflächenelektrophilie als Vorraussetzung für die Chemisorption aromatischer Ringmoleküle auf Halbleiteroberflächen

Die Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Pyrrol und GaAs(001) Oberflächen ergaben, dass der Adsorptionsmechanismus von Pyrrol auf den verschiedenen Oberflächen essentiell von der Existenz elektrophiler Bindungsplätze an der Oberfläche abhängt. Nur an solchen elektrophilen Oberflächenplätzen ist eine Chemisorption von Pyrrol möglich. An nukleophilen Oberflächenplätzen hingegen, wie den besetzten dangling bonds der $c(4 \times 4)$ rekonstruierten GaAs(001) Oberfläche kann Pyrrol lediglich physisorbieren.
Eine ähnliche Systematik konnte bisher bereits an Si(100) Oberflächen beobachtet werden. So chemisorbiert Pyrrol auf Si(100)-(2×1) Oberflächen, die sowohl elektrophile als auch nukleophile Si Atome aufweisen, stets an dem elektrophilen Si Atom. Die in dieser Arbeit diskutierten Messungen zeigen damit, dass die Elektrophilie, ein Begriff, der ursprünglich aus der organischen Chemie stammt, ebenfalls geeignet ist, um die Reaktivität von III-V Halbleiteroberflächen gegenüber der Adsorption von aromatischen Molekülen zu beschreiben. Das Konzept der Elektrophilie könnte damit das Potential besitzen, einen Grundbaustein zum Verständnis vom Reaktionsverhalten zwischen kleinen aromatischen Ringmolekülen und anorganischen Systemen zu bilden.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Überblick über organische Moleküle 8
2.2. Delokalisation bei Molekülorbitalen 9
2.3. Beispiele für aromatische Moleküle 9
2.4. Dative Bindung und mögliche H-Abspaltung 11
2.5. Elektrophile aromatische Substitution 12
2.6. Additionsreaktion 12
2.7. Entstehung von dangling bonds 13
2.8. Oberflächenbandverbiegung 13
2.9. Dimerstukturen an Halbleiteroberflächen 14
2.10. Einfach organische Ringmoleküle 16
2.11. Adsorption aromatischer Moleküle auf Si(001)-(2×1) 17
2.12. Adsorptionskonfiguration von Pyrrol auf Si(001)-(2×1) 17
2.13. Mögliche Adsorptionskonfiguration von 3-Pyrrolin auf Si$(001)(2\times1)$ . . . 19
2.14. Adsorptionskonfiguration von Cyclopenten auf GaAs(001) Oberflächen . . 19

3.1. RAS Aufbau 22
3.2. UV-RAS Aufbau und Emissionsspektrum der Deuteriumlampe 23
3.3. Kombination der RAS und UV-RAS Spektren 24
3.4. Prinzip der Rastertunnelmikroskopie (STM) 25
3.5. STS Spektren an HOPG vor und nach der Reinigung der STM-Spitze . . . 28
3.6. XPS bei streifender Elektronenemission 30
3.7. XPS Oberflächensensitivität bei 0° und 80° Verkippung 31
3.8. XPS Anlage und Auflösung 32

4.1. GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche 34
4.2. XPS Spektren der sauberen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche 34
4.3. STM: Defekte an der $c(4\times4)$ Oberfläche (Teil1) 35
4.4. STM: Defekte an der $c(4\times4)$ Oberfläche (Teil2) 36
4.5. GaAs(001)-(2×4) Oberfläche 37
4.6. Die GaAs(001)-(2×6) Oberfläche 38
4.7. RAS: GaAs(001)-(2×6)-(4×2) Übergang 39
4.8. STM: GaAs(001)-(2×6)-(4×2) Übergang 39
4.9. GaAs(001)-(4×2) Oberfläche 40
4.10. GaAs(001)-(4×6) Oberfläche 41
4.11. STM Aufnahmen der sauberen Ga-reichen GaAs Oberfläche 42

4.12. XPS Spektren der sauberen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche 42
4.13. Elektrophilie an GaAs Oberflächen 43
4.14. LEO-Oszillation im RAS Spektrum der $c(4\times4)$ Rekonstruktion 44
4.15. Pyrrol 46
4.16. PES und UV Absorptionsspektren von Pyrrol 47
4.17. Strukturmodell von 3-Pyrrolin 48
4.18. Blei-Phthalocyanin 49
4.19. Qualität der sauberen GaAs Oberflächen 50
4.20. XPS Messungen an der sauberen GaAs Oberfläche 50
4.21. Gaseinlass 51

5.1. SXPS Spektren von Cyclopenten auf GaAs (2×4) 58
5.2. SXPS von Cyclopenten/n-GaAs $c(4\times4)$ 59
5.3. SXPS von Cyclopenten/p-GaAs $c(4\times4)$ 60
5.4. RAS Spektren an Cyclopenten/n- und p-GaAs $c(4\times4)$ Grenzflächen 61
5.5. Unkorrigierte LEO Spektren an Cyclopenten/n- und p-GaAs $c(4\times4)$ Grenzflächen 61
5.6. Untergrundkorrektur für LEO Spektren an Cyclopenten/GaAs $c(4\times4)$ Grenzflächen 62
5.7. Untergrund-korrigierte LEO Spektren an Cyclopenten/GaAs $c(4\times4)$ Grenzflächen 63
5.8. Vergleich der LEO Modifikation an n- und p-GaAs 64
5.9. LEO Modifikation durch Cyclopenten und 1,4-Cyclohaxadien 65
5.10. Vergleich Adsorption-induzierte Ga 3d Verschiebung n-GaAs/p-GaAs . . . 67
5.11. Wirkung des piezo-elektrischen Dipols in z-Richtung 68
5.12. Bandmodell n-GaAs $c(4\times4)$ nach Cyclopentenadsorption 69
5.13. Bandmodell p-GaAs $c(4\times4)$ nach Cyclopentenadsorption 70

6.1. RAS Spektren von Pyrrol/GaAs(4×2) 74
6.2. In-situ RAS an Pyrrol/GaAs(4×2) 75
6.3. STM einer Pyrrol Monolage auf GaAs(4×2) 76
6.4. STM-Linienprofil an Pyrrol Monolage auf GaAs(4×2) 77
6.5. N 1s und C 1s Spektren der Pyrrol/GaAs(4×2) Grenzfläche 78
6.6. As 3d Spektrum an Pyrrol/GaAs(4×2) 80
6.7. Ga 3d Spektrum an Pyrrol/GaAs(4×2) 81
6.8. Vergrößerung des Ga 3d Spektrums an Pyrrol/GaAs(4×2) 81
6.9. RAS an Pyrrol/GaAs(4×2) 83
6.10. STM Überblick über Pyrrol-terminierte Ga-reiche GaAs Oberfläche 84
6.11. STM: Pyrrol auf GaAs(4×2) 85
6.12. STM eines einzelnen Pyrrolmoleküls auf GaAs(4×2) 86
6.13. STM Bild eines Pyrrolmoleküls mit intramulekularer Substruktur im STM . 87
6.14. STM-Aufnahme von Pyrrol auf GaAs(4×6) 88
6.15. TDS an Pyrrol/GaAs(4×2) 89

6.16. C 1s Spektrum nach Pyrroldesorption von GaAs(4×2) 90
6.17. Reaktionsweg von Pyrrol auf Si(2×1) 92
6.18. Adsorptionsmechanismus von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen 92
6.19. Mögliche Adsorptionsgeometrien von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen nach Dativbindung 93
6.20. Simulation der Elektronendichte eines mehrfach gebundenen Pyrrolmoleküls 94
6.21. Adsorptionsgeometrie von Pyrrol auf Ga-reichen GaAs(001) Oberflächen mit intramulekularer Substruktur im STM 95
6.22. Verkippung der adsorbierten Pyrrolmoleküle 95
6.23. Zusammenhang zwischen Molekül-bedingten Anisotropien und elektronischen Zuständen 97
6.24. Bevorzugte Adsorptionskonfiguration von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche 98
6.25. Adsorptionsweg von Pyrrol auf der Ga-reichen GaAs(001) Oberfläche . . . 99

7.1. RAS: $3\cdot10^5$ *L* Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 102
7.2. AES 1ML Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 103
7.3. STM 1ML Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 104
7.4. STM Detail 1ML Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 104
7.5. C 1s an Pyrrol/$c(4\times4)$ 105
7.6. As 3d an Pyrrol/$c(4\times4)$ 106
7.7. Ga 3d an Pyrrol/$c(4\times4)$ 107
7.8. AES: 300 L Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 108
7.9. STM-Überblick: Sub-Monolage Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 109
7.10. STM: Physisorbiertes Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 110
7.11. STM: Chemisorbiertes einzelnes Pyrrolmolekül auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 112
7.12. STM: Adsorptionsplätze einzelner chemisorbierter Pyrrolmoleküle auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 113
7.13. TDS an Pyrrol/$c(4\times4)$ 114
7.14. C 1s an Pyrrol/$c(4\times4)$ nach Desorption 114
7.15. STM/STS an sub-ML Pyrrol/$c(4\times4)$ 116
7.16. STM: Analyse der Adsorptionsplätze von chemisorbierten Pyrrolmolekülen auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 120
7.17. Adsorptionsgeometrie von Pyrrol an Defekten der $c(4\times4)$ Oberfläche . . . 120
7.18. Mögliche Anordnungen für optisch isotrope Pyrrolschichten auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 121
7.19. Adsorptionsgeometrie von Pyrrol auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 122

8.1. RAS: 3-Pyrrolin auf GaAs(001)-$c(4\times4)$ 124
8.2. LEED: 3-Pyrrolin auf GaAs(001)-$c(4\times4)$ 125
8.3. UV-RAS: 3-Pyrrolin auf GaAs(001)-$c(4\times4)$ 125
8.4. As 3d Spektrum an 3-Pyrrolin/GaAs(001)-$c(4\times4)$ 126
8.5. Ga 3d Spektrum an 3-Pyrrolin/GaAs(001)-$c(4\times4)$ 127

8.6. N 1s und C 1s Spektrem an 3-Pyrrolin/GaAs(001)-$c(4\times4)$ 128
8.7. TDS an 3-Pyrrolin/GaAs(001)-$c(4\times4)$ 129
8.8. Adsorptionskonfiguration von 3-Pyrrolin/GaAs(001)-$c(4\times4)$ 130

9.1. Adsorptionsgeometrie Pyrrol/Si und 3-Pyrrolin/Si 132
9.2. Vergleich der As 3d Spektren nach der Adsorption von Pyrrol bzw. 3-Pyrrolin auf der $c(4\times4)$ Oberfläche 133
9.3. Adsorptionsgeometrien Pyrrol/$c(4\times4)$ und 3-Pyrrolin/$c(4\times4)$ 133
9.4. Adsorptionsgeometrien von Pyrrol auf der GaAs(001) 134
9.5. STS Übersicht Pyrrol/GaAs(001) 135
9.6. Reaktionsweg von Pyrrol auf Si(2×1) 137
9.7. Elektrophilie an GaAs Oberflächen 138
9.8. Schematischer Überblick über den Einfluss von Aromatizität und Elektrophilie auf die Molekül/Festkörper Wechselwirkung 141

Literaturverzeichnis

[1] Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., and Popall, M. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 3559 (2005).

[2] Hamers, R. J. *Nature* **412**, 489 (2001).

[3] Joachim, C., Gimzewski, J. K., and Aviram, A. *Nature* **408**, 541–548 (2000).

[4] Vilan, A. and Cahen, D. *Trends in Biotechn.* **20**, 22 (2002).

[5] Service, R. F. *Science* **294**(5551), 2442 (2001).

[6] Dodabalapur, A., Torsi, L., and Katz, H. E. *Science* **268**(5208), 270–271 (1995).

[7] Dodabalapur, A., Katz, H. E., Torsi, L., and Haddon, R. C. *Science* **269**(5230), 1560–1562 (1995).

[8] Sanchez, C., Arribart, H., and M. M. Giraud Guille. *Nature Materials* **4**(4), 277 (2005).

[9] Dalton, L. R., W. H. Steier, a. B. H. R., Zhang, C., Ren, A., Garner, S., Chen, A., Londergan, T., Irwin, L., Carlson, B., Fifield, L., Phelan, G., Kincaid, C., Amenda, J., and Jen, A. *J. Mater. Chem.* **9**(9), 1905 (1999).

[10] Katz, E. and Willner, I. *Electroanalysis* **15**(11), 913 (2003).

[11] Joachim, C. and Rattner, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**(25), 8801–8808 (2005).

[12] Cui, Y., Wei, Q., Park, H., and Lieber, C. M. *Science* **293**(5533), 1289 (2001).

[13] Hamers, R. J. *Annual Review of Analytical Chemistry* **1**(1), 707–736 (2008).

[14] Tao, F., Bernasek, S. L., and Xu, G.-Q. *Chem. Rev.* **109**(9), 3991 (2009).

[15] Bent, S. F. *Surf. Sci.* **500**, 879 (2002).

[16] Filler, M. and Bent, S. F. *Progr. Surf. Sci.* **73**(1-3), 1–56 (2003).

[17] Stutzmann, M., Garrido, J. A., Eickhoff, M., and Brandt, M. S. *phys. stat. sol. (a)* **203**(14), 3424 (2006).

[18] Streifer, J. A., Kim, H., Nichols, B. M., and Hamers, R. J. *Nanotechnology* **16**(9), 1868 (2005).

[19] Vollhardt, K. P. C. and Schore, N. E. *Organische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, ISBN 3-527-31380-X, (2005).

[20] Wang, K., McClure, J., and Tu, A. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **76**(8), 3698 (1979).

[21] Kurzban, G. P. and Wang, K. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **150**(3), 1155 (1988).

[22] Swiss Institute of Bioinformatics. *Titin*. http://www.expasy.org, (2010).

[23] Fox, M. A. and Whitesell, J. K. *Organische Chemie*. Oxford: Spektrum Akad. Verl., (1995).

[24] Holleman and Richter. *Lehrbuch der organischen Chemie*. Walter de Gruyter und Co., (1961).

[25] v. Rague Schleyer, P. *Chem. Rev.* **101**(5), 1115 (2001).

[26] Longuet-Higgins, H. C. and Murrell, J. N. *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 601–611 (1955).

[27] Parr, R. G., v. Szentpaly, L., and Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **121**(9), 1922 (1999).

[28] Chattaraj, P. K., Sarkar, U., and Roy, D. R. *Chem. Rev.* **106**(6), 2065 (2006).

[29] Olah, G. A. *Account of Chemical Research* **4**, 240 (1971).

[30] Mönch, W. *Semiconductor surfaces and interfaces, 3rd Edition*. Springer, ISBN 3-540-67902-2, (2001).

[31] Chadi, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979).

[32] Schmidt, W. G., Bechstedt, F., Fleischer, K., Cobet, C., Esser, N., Richter, W., Bernholc, J., and Onida, G. *phys. stat. sol. (a)* **188**, 1401 (2001).

[33] Schmidt, W., Bechstedt, F., Esser, N., Pristovsek, M., Schulz, C., and Richter, W. *Phys. Rev. B* **57**(23), 14596 (1998).

[34] Vogt, P., Hannappel, T., Visbeck, S., Knorr, K., Esser, N., and Richter, W. *Phys. Rev. B* **60**(8), R5117–R5120 (1999).

[35] Schwartz, M. P., Ellison, M. D., Coulter, S. K., Hovis, J. S., and Hamers, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* (2000).

[36] Wang, G. T., Mui, C., Tannaci, J. F., Filler, M. A., Musgrave, C. B., and Bent, S. F. *J. Chem. Phys. B* **107**, 4982–4996 (2003).

[37] Chen, Y., Schmidt, J., Siller, L., Barnard, J. C., and Palmer, R. E. *Phys. Rev. B* **58**(3), 1177 (1998).

[38] Seino, K., Schmidt, W. G., Furthmüller, J., and Bechstedt, F. *Phys. Rev. B* **66**, 235323 (2002).

[39] Kim, D. H., Choi, D. S., Hong, S., and Kim, S. *J. Phys. Chem. C* **112**(19), 7412 (2008).

[40] Cao, X., Coulter, S. K., Ellison, M. D., Liu, H., Liu, J., and Hamers, R. J. *J. Chem. Phys. B* **105**, 3759–3768 (2001).

[41] Kim, Y. K., Lee, M. H., and Yeom, H. W. *Phys. Rev. B* **71**, 115311 (2005).

[42] Qiao, M. H., Tao, F., Cao, Y., and Xu, G. Q. *Surf. Sci.* **325**(5-6), 508 (2000).

[43] Qiao, M. H., Cao, Y., Deng, J. F., and Xu, G. Q. *Chem. Phys. Lett.* **544**, 285 (2003).

[44] Yuan, Z. L., Chen, X. F., Wang, Z. H., Yong, K. S., Cao, Y., and Xu, G. Q. *J. Chem. Phys.* **119**(19), 10389 (2003).

[45] Peng, X., Wang, X., Liu, L., Wang, Y., and Tan, Y. *Chem. Phys.* **359**(1-3), 21 (2009).

[46] Zhang, Y. P. and Xu, G. Q. *J. Phys. Chem. C* **114**(39), 16625 (2010).

[47] Cho, Y. E., Maeng, J. Y., Kim, S., and Hong, S. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7514 (2003).

[48] Baddeley, C. J., Hardacre, C., Ormerod, R. M., and Lambert, R. M. *Surface Science* **369**(1-3), 1 (1996).

[49] Hong, S., Cho, Y. E., Maeng, J. Y., and Kim, S. *J. Phys. Chem. B* **108**, 15229–15232 (2004).

[50] Bae, S. S., Kim, S., and Kim, J. W. *Langmuir* **25**(1), 275 (2009).

[51] Kim, J. W., Carbone, M., Tallarida, M., Dil, J. H., Horn, K., Casaletto, M. P., Flammini, R., and Piancastelli, M. N. *Surf. Sci.* **559**, 179 (2004).

[52] Lu, X., Xu, X., Wu, J., Wang, N., and Zhang, Q. *New J. Chem.* **26**, 160–164 (2002).

[53] Giessel, T., Schaff, O., Lindsay, R., Baumgärtel, P., Polcik, M., Bradshaw, A. M., Koebbel, A., McCabe, T., Bridge, M., Lloyd, D. R., and Woodruff, D. P. *J. Chem. Phys.* **110**(19), 9666–9672 (1999).

[54] Sexton, B. *Surface Science* **163**(1), 99 (1985).

[55] Wang, D., Xu, Q. M., Wan, L. J., Wang, C., and Bai, C. L. *Langmuir* **18**, 5133–5138 (2002).

[56] Ruocco, A., Chiodo, L., Sforzini, M., Palummo, M., Monarchesi, P., and Stefani, G. *J. Phys. Chem. A* **113**(52), 15193 (2009).

[57] Bermudez, V. M. *Surf Sci* **499**(2-3), 124 (2002).

[58] Passmann, R. *Bonding sites of small hydrocarbon ring molecules on III-V semiconductor surfaces*. Dissertation, TU Berlin, (2008).

[59] Passmann, R., Bruhn, T., Nilsen, T. A., Fimland, B. O., Kneissl, M., Esser, N., and Vogt, P. *phys. stat. sol. (b)* **246**(7), 1504 (2009).

[60] Passmann, R., Bruhn, T., Nilsen, T. A., Fimland, B. O., Kneissl, M., Esser, N., and Vogt, P. *Proceedings on the Workshop Synchrotron Radiation and Nanostructures, World Scientific Press* , 1 (2009).

[61] Passmann, R., Kropp, M., Bruhn, T., Fimland, B. O., Bloom, F. L., Gossard, A. C., Richter, W., Esser, N., and Vogt, P. *Appl. Phys. A* **87**, 469 (2007).

[62] Paraian, A. M., Russow, U., Park, S., Salvan, G., Friedrich, M., Kampen, T. U., and D. R. T. Zahn. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**(4), 1658–1661 (2001).

[63] Borensztein, Y., Pluchery, O., and Witkowski, N. *Phys. Rev. Lett.* **95**(11), 117402 (2005).

[64] Van Hove, M. A., Weinberg, W. H., and Chan, C.-M. *Low-Energy Electronc Diffraction*. Springer Verlag, ISBN: 3-540-16262-3, (1986).

[65] Briggs, D. and Seah, M. P. *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy: 1*. John Wiley & Sons Ltd; 2nd Edition, ISBN: 0471953407, (1996).

[66] Ibach, H. *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. Springer Verlag Heidelberg, ISBN: 3-540-08078, (1977).

[67] Aspnes, D. E. and Studna, A. *Phys. Rev. Lett.* **54**(17), 1956 (1985).

[68] Aspnes, D. E., Harbison, J. P., Studna, A. A., and Florez, L. T. *Appl. Phys. Lett.* **52**(12), 27 (1988).

[69] Richter, W. *Phil. Trans. R. Soc. A* **344**(1673), 453 (1993).

[70] Weightman, P., Martin, D. S., Cole, R. J., and Farrell, T. *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1251–1341 (2005).

[71] Cardona, M., Pollack, F., and Shaklee, K. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **21**, 89 (1966).

[72] Azzam, R. M. A. *Opt. Commun.* **76**(1), 122 (1976).

[73] Berkovits, V. L., Ivantsov, L. F., Kiselev, V. A., Makarenko, I. V., Minashvili, T. A., and Safarov, V. I. *JETP Lett.* **41**, 551 (1985).

[74] Richter, W. and Zettler, J.-T. *Appl. Surf. Sci.* **100-101**, 465 (1996).

[75] Paget, D., Bonnet, J. E., Berkovits, V. L., Chiaradia, P., and Avila, J. *Phys. Rev. B* **53**(8), 4604–4614 (1996).

[76] Fernandez, V., Pahlke, D., Esser, N., Stahrenberg, K., Hunderi, O., Bradshaw, A., and Richter, W. *Surf. Sci.* **377-379**, 328 (1997).

[77] Aspnes, D. E. *Phys. Rev. B* **41**, 10334 (1990).

[78] Martin, D. S., Blanchard, N. P., Weightman, P., Roseburgh, D. S., Cole, R. J., Hansen, J.-K., Bremer, J., and Hunderi, O. *Phys. Rev. B* **76**, 115403 (2007).

[79] Martin, D. and P.Weightman. *Surface Review and Letters* **7**, 389 (2000).

[80] Hacker, C. A. and Hamers, R. J. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7689 (2003).

[81] Speiser, E., Cobet, C., Bruhn, T., Ewald, M., Vogt, P., Richter, W., and Esser, N. *Appl. Phys. Lett.* **to be published** (2011).

[82] Binnig, G. and Rohrer, H. *Helvetica Physica Acta* **55**, 726 (1982).

[83] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **49**(1), 57 (1982).

[84] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. *Appl. Phys. Lett.* **40**(2), 178–180 (1982).

[85] Tersoff, J. and Hamann, D. R. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).

[86] Tersoff, J. and Hamann, D. R. *Phys. Rev. B* **31**(2), 805–813 (1985).

[87] Bardeen, J. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).

[88] Wiesendanger, R. and Güntherodt, H.-J. *Scanning Tunnelling Microscopy*. volume I-III, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2^{nd} edition, ISBN: 3-540-60824-2, (1996).

[89] Bonnell, D. A. *Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy*. VCH Publishers, Inc., ISBN: 0-89573-768-X, (1993).

[90] Sakurai, T. and Watanabe, Y. *Advances in Scanning Probe Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, ISBN: 3-540-66718-0, (2000).

[91] Feenstra, R. M. and Stroscio, J. A. *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**(4), 923 (1987).

[92] Schneider, W. D. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **109**, 1 (2000).

[93] Feenstra, R. M. *Phys. Rev. B* **50**(7), 4561 (1994).

[94] Hertz, H. *Ann. Phys.* **31**, 983 (1887).

[95] Einstein, A. *Ann. Phys* **17**, 132 (1905).

[96] Vogt, P. *Atomic Structure of the (001) Surface of InP, GaP and InGaP*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2002, ISBN: 3-89685-202-7.

[97] Huefner, S. *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*. Springer, (1996).

[98] Cardona, M. and Ley, L. *Photoemission in Solids I*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2nd edition, ISBN: 3-540-08685-4, (1978).

[99] Fink, A. *Organische Moleküle auf Halbleitern: Adsorption und elektronische Struktur ungesättigter Kohlenwasserstoffe auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberflächen*. Dissertation, TU München, (2001).

[100] Chan, C. M., Aris, R., and Weinberg, W. *Applications of Surface Science* **1**, 360 (1978).

[101] Preuss, M., Bechstedt, F., Schmidt, W. G., Sochos, J., Schröter, B., and Richter, W. *Phys. Rev. B* **74**, 235406 (2006).

[102] Chao, Y., Svensson, K., Radosavkić, D., Dhanak, V. R., Ŝiller, and Hunt, M. R. C. *Surf. Sci.* **236**, 15 (1990).

[103] Schmidt, W., Esser, N., Frisch, A. M., Vogt, P., Bernholc, J., Bechstedt, F., Zorn, M., Hannappel, T., Visbeck, S., Willig, F., and Richter, W. *Phys. Rev. B* **61**(24), R16335–R16338 (2000).

[104] Schmidt, W. G., Bechstedt, F., Lu, W., and Bernholc, J. *Phys. Rev. B* **66** (2002).

[105] Avery, A. R., Holmes, D. M., Sudijono, J., Jones, T. S., and Joyce, B. A. *Surf. Sci.* **323**(1), 91 (1995).

[106] Nagashima, A., Tazima, M., Nishimura, A., Takagi, Y., and Yoshino, J. *Surf. Sci.* **227-231**, 71 (2001).

[107] Romanyuk, O., Jirýcek, P., Cukr, M., and Bartos, I. *Surf. Sci.* **566-568**, 89 (2004).

[108] Lautenschlager, P., Garriga, M., Logothetidis, S., and Cardona, M. *Phys. Rev. B* **35**(17), 9174 (1987).

[109] Lüdge, K. *Interface formation during epitaxial growth of cobalt layers on III-V semiconductor (001) surfaces*. Dissertation, TU Berlin, (2002).

[110] Vitomirov, I. M., Raisanen, A., Finnefrock, A. C., Viturro, R. E., Brillson, L. J., Kirchner, P. D., Pettit, G. D., and Woodall, J. M. *Phys. Rev. B* **46**, 13293 (1992).

[111] Jiricek, P., Cukr, M., Bartos, I., and Sadowski, J. *Surf. Sci.* **603**, 3088 (2009).

[112] Ohtake, A., Nakamura, J., Tsukamoto, S., Koguchi, N., and Natori, A. *Phys. Rev. Lett.* **89**(20), 206102 (2002).

[113] Ohtake, A. and Koguchi, N. *Appl. Phys. Lett.* **83**(25), 5193 (2003).

[114] Ohtake, A., Kocán, P., Nakamura, J., Natori, A., and Koguchi, N. *Phys. Rev. Lett.* **92**(23), 236105 (2004).

[115] Ohtake, A. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 295 (2008).

[116] Vogt, P. *private communication* .

[117] Northrup, J. E. and Froyen, S. *Phys. Rev. B* **50**(3), 2276–2279 (1993).

[118] Schmidt, W. G. and Bechstedt, F. *Phys. Rev. B* **54**, 16742 (1996).

[119] Moll, N., Kley, A., Pehlke, E., and Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **54**, 8844 (1996).

[120] Schmidt, W. G., Bechstedt, F., and Bernholc, J. *Appl. Sur. Sci.* **190**, 264 (2002).

[121] Kuball, M., Wang, D. T., Esser, N., Cardona, M., Zegenhagen, J., and Fimland, B. O. *Phys. Rev. B* **51**(19), 13880 (1995).

[122] Biegelsen, D. K., Bringans, R. D., Northrup, J. E., and Swartz, L.-E. *Phys. Rev. B* **41**(9), 5701 (1990).

[123] Chizhov, I., Lee, G., Willis, R. F., Lubyshev, D., and Miller, D. L. *Applied Surface Science* **123-124**, 192 (1998).

[124] Skala, S. L., Hubacek, J. S., Tucker, J. R., Lyding, J. W., Chou, S. T., and Cheng, K.-Y. *Phys. Rev. B* **48**(12), 9138–9141 (1993).

[125] Xue, Q.-K., Hashizume, T., and Sakurai, T. *Appl. Surf. Sci.* **141**, 244 (1999).

[126] Seino, K., Schmidt, W. G., Bechstedt, F., and Bernholc, J. *Surf. Sci.* **507-510**, 406 (2002).

[127] Kumpf, C., Marks, L. D., Ellis, D., Smilgies, D., Landemark, E., and Nielsen, M. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3586 (2001).

[128] Ohtake, A., Kocán, P., Seino, K., Schmidt, W. G., and Koguchi, N. *Phys. Rev. Lett.* **93**(26), 266101 (2004).

[129] Kocán, P., Ohtake, A., and Koguchi, N. *Phys. Rev. B* **70**(20), 201303(R) (2004).

[130] Le Lay, G., Mao, D., Kahn, A., Hwu, Y., and Margaritondo, G. *Phys. Rev. B* **43**(17), 14301–14304 (1991).

[131] Ohtake, A., Tsukamoto, S., Pristovsek, M., Koguchi, N., and Ozeki, M. *Phys. Rev. B* **65**, 233311 (2002).

[132] Cardona, M., Shaklee, K. L., and Pollak, F. H. *Phys. Rev.* **154**(3), 696–720 (1967).

[133] Tanaka, H., Colas, E., Kamiya, I., Aspnes, D. E., and Bhat, R. *Appl. Phys. Lett.* **59**(26), 3443 (1991).

[134] Chen, Y. H. and Yang, Z. *Appl. Phys. Lett.* **73**(12), 1667 (1998).

[135] Pristovsek, M., Tsukamoto, S., Koguchi, N., Han, B., Haberland, K., Zettler, J.-T., Richter, W., Zorn, M., and Weyers, M. *phys. stat. sol. (a)* **188**, 1423 (2001).

[136] Acosta-Ortiz, S. E. and Lastras-Martínez, A. *Phys. Rev. B* **40**(2), 1426 (1989).

[137] Yang, Z., Chen, Y. H., and Wong, Y. *Appl. Phys. Lett.* **73**(11), 1520 (1998).

[138] Sobiesierski, Z., Westwood, D. I., and Woolf, D. A. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(4), 3056 (1996).

[139] Sobiesierski, Z., Westwood, D. I., and Elliott, M. *Phys. Rev. B* **56**(23), 15277 (1997).

[140] Lastras-Martínez, A., Balderas-Navarro, R. E., and Lastras-Martínez, L. F. *Thin Solid Films* **373**, 207 (2000).

[141] Lastras-Martínez, L. F., Lara-Velazquez, I., Balderas-Navarro, R. E., Ortega-Gallegos, J., Guel-Sandoval, S., and Lastras-Martínez, A. *phys. stat. sol. (c)* **5**(8), 2565 (2008).

[142] Alkorta, I., Zborowski, K., and Elguero, J. *Structural Chemistry* **17**, 13 (2006).

[143] Howard, A., McIver, J., and Collins, J. *HyperChem, Release 8*. Hypercube, Inc., Gainesville, (2007).

[144] Slater, J. M., Watt, E. J., Freeman, N. J., May, I. P., and Weir, D. J. *Analyst* **117**(1265-1270) (1992).

[145] Di Natale, C., Paolesse, R., Macagnano, A., Mantini, A., Borghesi, C. G. A., and D'Amico, A. *Sensors and Actuators B* **52**, 162 (1998).

[146] Umeyama, T. and Imahori, H. *Photosynthesis Research* **87**, 63 (2006).

[147] Palmer, M. H., Walker, I. C., and Guest, M. F. *Chem. Phys.* **238**(2), 179 (1998).

[148] Christiansen, O., Gauss, J., Stanton, J. F., and Jorgensen, P. *J. Chem. Phys.* **111**(2), 525–537 (1999).

[149] Mullen, P. A. and Orloff, M. K. *J. Chem. Phys.* **51**, 2276 (2003).

[150] Bredas, J. L., Silbey, R., Boudreaux, D. S., and Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **105**(22), 6555 (1983).

[151] Bak, B., Christensen, D., Hansen, L., and Rastrup-Andersen, J. *J. Chem. Phys.* **24**(4), 720 (1956).

[152] Derrick, P. J., Åsbrink, L., Edqvist, O., Jonsson, B. O., and Lindholm, E. *Int. J. Mass Spec. and Ion Phys.* **6**, 191–202 (1971).

[153] Åsbrink, L., Fridh, C., Jonsson, B. O., and Lindholm, E. *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **16**, 65 (1978).

[154] Holland, D. M. P., Karlsson, L., and von Niessen, W. *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **113**(2-3), 221–239 (2001).

[155] Rennie, E. E., Johnson, C. A. F., Parker, J. E., Ferguson, R., Holland, D. M. P., and Shaw, D. A. *Chemical Physics* **250**(2), 217 (1999).

[156] Aarset, K., Page, E. M., and Rice, D. A. *J. Phys. Chem. A* **109**(22), 1089 (2008).

[157] Cioslowski, J. and Moncrieff, D. *Chemical Physics Letters* **416**(1-3), 113 – 115 (2005).

[158] Leong, M. K., Mastryukov, V. S., and Boggs, J. E. *Journal of Molecular Structure* **445**(1-3), 149–160 (1998).

[159] Davis, M. I. and Muecke, T. W. *J. Phys. Chem.* **546**, 1104 (1968).

[160] Papageorgiou, N., Salomon, E., Angot, T., Layet, J.-M., Giovanelli, L., and Le Lay, G. *Prog. Surf. Sci.* **777**, 139–170 (2004).

[161] Riele, L., Bruhn, T., Rackwitz, V., Passmann, R., Fimland, B. O., Esser, N., Richter, W., and Vogt, P. *Phys. Rev. B* **close to submission** (2011).

[162] Resch, U., Scholz, W., Rossow, U., Müller, A. B., Richter, W., and Forster, A. *Appl. Surf. Sci.* **63**(1-4), 106 (1993).

[163] Bernstein, R. W., Borg, A., Husby, H., Fimland, B. O., and Grepstad, J. K. *Appl. Surf. Sci.* **56-58**, 74 (1992).

[164] Resch-Esser, U., Esser, N., Wang, D. T., Kuball, M., Zegenhagen, J., Fimland, B. O., and Richter, W. *Surf. Sci.* **352**, 71–76 (1996).

[165] Wolan, J. T., Eppling, W. S., and Hoflund, G. B. *J. Appl. Phys.* **81**(9) (1996).

[166] Lastras-Martínez, A., Balderas-Navarro, R. E., Lastras-Martínez, L. F., and Vidal, M. A. *Phys. Rev. B* **59**(15), 10234–10239 (1999).

[167] Lastras-Martínez, L. F., Flores-Camacho, J. M., Balderas-Navarro, R. E., Chavira-Rodriguez, M. E., Lastras-Martínez, A., and Cardona, M. *Phys. Rev. B* **75**, 235315 (2007).

[168] Lastras-Martínez, L. F., Chavira-Rodriguez, M., Balderas-Navarro, R. E., Florez-Camacho, J. M., and Lastras-Martínez, A. *Phys. Rev. B* **70**, 035306 (2004).

[169] Lastras-Martínez, L. F., Flores-Camacho, J. M., Lastras-Martínez, A., Balderas-Navarro, R. E., and Cardona, M. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 047402 (2006).

[170] Kampen, T. U., Rossow, U., Schumann, M., Park, S., and Zahn, D. R. T. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(4), 2077 (2000).

[171] Silaghi, S. D. and Zahn, D. R. T. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5462 (2006).

[172] MacPherson, C. D. and Leung, K. T. *Surf. Sci.* **324**, 202–210 (1995).

[173] Ono, K., Mano, T., Nakamura, K., Mizuguchi, M., Nakazono, S., Horiba, K., Kihara, T., Kiwata, H., Waki, I., Oshima, M., Koguchi, N., and Kakizaki, A. *Proc. 25th Int. Conf. Phys. Semicond. Osaka* **293** (2000).

[174] Romero, A. H., Sbraccia, C., and Silvestrelli, P. L. *J. Chem. Phys.* **120**(20), 9745–9751 (2004).

[175] Passmann, R., Favero, P., Schmidt, W. G., Miotto, R., Braun, W., Richter, W., Kneissl, M., Esser, N., and Vogt, P. *Phys. Rev. B* **80**, 125303 (2009).

[176] Arens, M., Kuball, M., Esser, N., Richter, W., Cardona, M., and Fimland, B. O. *Phys. Rev. B* **51**(16), 10923 (1995).

[177] Bruhn, T., Passmann, R., Fimland, B. O., Kneissl, M., Esser, N., and Vogt, P. *phys. stat. sol. (b)* **247**(8), 1941 (2010).

[178] Bruhn, T., Fimland, B. O., Kneissl, M., Esser, N., and Vogt, P. *Phys. Rev. B* **83**(4), 045307 (2011).

[179] Bent, S. F. *J. Chem. Phys. B* **106**, 2830 (2002).

[180] Fisher, A., Blöchl, P., and Briggs, G. *Surf. Sci.* **374**, 298–305 (1997).

[181] Gaudioso, J. and Ho, W. *J. Am. Chem. Soc.* **123**(41), 10095 (2001).

[182] Lee, J.-G., Ahner, J., and Yates Jr., J. T. *J. Chem. Phys.* **114**(3), 1414–1419 (2001).

[183] Lee, H. K., Kim, K. J., Kang, T. H., Kim, S., Chung, J. W., and Kim, B. *J. Elec. Spec. and rel. Phen.* **164**, 44–47 (2008).

Fit Parameter der einzelnen Ober- und Grenzflächen

Fit Parameter Pyrrol/GaAs(001)-c(4x4)

Saubere c(4×4) Oberfläche (80°):

	E_B bzw. $\Delta E/eV$	γ/eV	σ/eV	R	Δ_{SO}/eV	INT.
$Ga_{Defekte}$	-0,42±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,64±0,07	0,44±0,01	0,12
Ga_1	+0,40±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,64±0,07	0,44±0,01	0,36
As_{Dimer}	+0,91±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,5±0,05	0,69±0,01	0,42
$As_{2teLage}$	+0,49±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,5±0,05	0,69±0,01	0,67
$As_{Defekte}$	-0,39±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,5±0,05	0,69±0,01	0,36

Tabelle 1: Fit Parameter der sauberen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche. Angegeben sind die Werte der Bindungsenergie E_B bzw. der energetischen Verschiebung ΔE bezüglich der jeweiligen Volumenkomponente, die Werte der Lorentzbreite γ, Gaussbreite σ, Intensitätsverhältnis R, Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} und der Intensität relativ zur Volumenkomponente.

Die c(4×4) Oberfläche nach der Adsorption von Pyrrol (80°):

	E_B bzw. $\Delta E/eV$	γ/eV	σ/eV	R	Δ_{SO}/eV	INT.
$Ga_{Defekte}$	-0,42±0,05	0,13±0,01	0,58±0,05	1,64±0,07	0,44±0,01	0,1
Ga_1	+0,35±0,05	0,13±0,01	0,58±0,05	1,64±0,07	0,44±0,01	0,37
As_{Dimer}	+0,89±0,05	0,13±0,01	0,58±0,05	1,5±0,05	0,69±0,01	0,45
$As_{2teLage}$	+0,49±0,05	0,13±0,01	0,58±0,05	1,5±0,05	0,69±0,01	0,66
$As_{Defekte}$	-0,33±0,05	0,13±0,01	0,58±0,05	1,5±0,05	0,69±0,01	0,37
C_{CC}	284,3±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1
C_{NC}	+1,54±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1,05
N_{CC}	399,3±0,05	0,13±0,01	1,15±0,05	-	-	1

Tabelle 2: Fit Parameter der Pyrrol-bedeckten GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche. Angegeben sind die Werte der Bindungsenergie E_B bzw. der energetischen Verschiebung ΔE bezüglich der jeweiligen Volumenkomponente, die Werte der Lorentzbreite γ, Gaussbreite σ, Intensitätsverhältnis R, Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} und der Intensität relativ zur Volumenkomponente.

Fit Parameter Pyrrol/GaAs(001)-(4x2)

Die saubere GaAs(001)-(4×2) Oberfläche:

	E_B bzw. $\Delta E/eV$	γ/eV	σ/eV	R	Δ_{SO}/eV	INT.
Ga_{Dimer}	-0,36±0,05	0,13±0,01	0,57±0,01	1,64±0,07	0,47±0,01	0,26
Ga_{sp2}	+0,37±0,05	0,13±0,01	0,57±0,01	1,64±0,07	0,47±0,01	0,40
Ga_{sp2}	+0,69±0,05	0,13±0,01	0,57±0,01	1,64±0,07	0,47±0,01	0,08
As_{4x2}	-0,40±0,05	0,13±0,01	0,57±0,01	1,41±0,05	0,69±0,01	0,31
As_{4x6}	+0,38±0,05	0,13±0,01	0,57±0,01	1,41±0,05	0,69±0,01	0,41

Tabelle 3: Fit Parameter der sauberen GaAs(001)-(4×2) Oberfläche. Angegeben sind die Werte der Bindungsenergie E_B bzw. der energetischen Verschiebung ΔE bezüglich der jeweiligen Volumenkomponente, die Werte der Lorentzbreite γ, Gaussbreite σ, Intensitätsverhältnis R, Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} und der Intensität relativ zur Volumenkomponente.

Die GaAs(001)-(4×2) Oberfläche nach der Adsorption von Pyrrol:

	E_B bzw. $\Delta E/eV$	γ/eV	σ/eV	R	Δ_{SO}/eV	INT.
Ga_{Dimer}	-0,34±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,64±0,07	0,47±0,01	0,08
Ga_{sp2}	+0,40±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,64±0,07	0,47±0,01	0,39
Ga_{sp2}	+0,79±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,64±0,07	0,47±0,01	0,09
$Ga-N_{dat}$	-0,64±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,64±0,07	0,47±0,01	0,04
$Ga-N_{diss}$	+0,25±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,64±0,07	0,47±0,01	0,16
$Ga-C$	-0,08±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,64±0,07	0,47±0,01	0,03
As_{4x2}	-0,40±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,41±0,05	0,69±0,01	0,25
As_{4x6}	+0,36±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,41±0,05	0,69±0,01	0,39
$As-C$	+0,91±0,05	0,13±0,01	0,58±0,02	1,41±0,05	0,69±0,01	0,05
C_{CC}	284,55±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1
C_{NC}	+0,90±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	0,73
$C-Ga$	+1,96±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	0,46
$C-As$	-1,28±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	0,5
N_{CC}	399,3±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1
$N-Ga_{dat}$	+1,03±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1,9
$N-Ga_{diss}$	-0,25±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	5,0

Tabelle 4: Fit Parameter der Pyrrol-bedeckten GaAs(001)-(4×2) Oberfläche. Angegeben sind die Werte der Bindungsenergie E_B bzw. der energetischen Verschiebung ΔE bezüglich der jeweiligen Volumenkomponente, die Werte der Lorentzbreite γ, Gaussbreite σ, Intensitätsverhältnis R, Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} und der Intensität relativ zur Volumenkomponente.

Fit Parameter 3-Pyrrolin/GaAs(001)-c(4x4)

Saubere c(4×4) Oberfläche (60°):

	E_B bzw. $\Delta E/eV$	γ/eV	σ/eV	R	Δ_{SO}/eV	INT.
$Ga_{Defekte}$	-0,50±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,66±0,07	0,45±0,01	0,05
Ga_1	+0,36±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,66±0,07	0,45±0,01	0,25
As_{Dimer}	+0,85±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,45±0,05	0,69±0,01	0,21
$As_{2teLage}$	+0,37±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,45±0,05	0,69±0,01	0,57
$As_{Defekte}$	-0,41±0,05	0,13±0,01	0,58±0,01	1,45±0,05	0,69±0,01	0,13

Tabelle 5: Fit Parameter der sauberen GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche. Angegeben sind die Werte der Bindungsenergie E_B bzw. der energetischen Verschiebung ΔE bezüglich der jeweiligen Volumenkomponente, die Werte der Lorentzbreite γ, Gaussbreite σ, Intensitätsverhältnis R, Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} und der Intensität relativ zur Volumenkomponente.

Die c(4×4) Oberfläche nach der Adsorption von 3-Pyrrolin (60°):

	E_B bzw. $\Delta E/eV$	γ/eV	σ/eV	R	Δ_{SO}/eV	INT.
$Ga_{Defekte}$	-0,43±0,05	0,13±0,01	0,59±0,01	1,45±0,07	0,47±0,01	0,04
Ga_1	+0,35±0,05	0,13±0,01	0,59±0,01	1,45±0,07	0,47±0,01	0,24
As_{Dimer}	+0,85±0,05	0,13±0,01	0,59±0,01	1,65±0,05	0,69±0,01	0,17
$As_{2teLage}$	+0,32±0,05	0,13±0,01	0,59±0,01	1,65±0,05	0,69±0,01	0,56
$As_{Defekte}$	-0,25±0,05	0,13±0,01	0,59±0,01	1,65±0,05	0,69±0,01	0,08
$As-C$	+1,21±0,05	0,13±0,01	0,59±0,01	1,65±0,05	0,69±0,01	0,09
C_{CC}	285,5±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1
C_{NC}	+0,85±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	2,25
$C-As$	-1,75±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1,36
N_{CC}	400,3±0,05	0,13±0,01	1,2±0,05	-	-	1

Tabelle 6: Fit Parameter der 3-Pyrrolin-bedeckten GaAs(001)-$c(4\times4)$ Oberfläche. Angegeben sind die Werte der Bindungsenergie E_B bzw. der energetischen Verschiebung ΔE bezüglich der jeweiligen Volumenkomponente, die Werte der Lorentzbreite γ, Gaussbreite σ, Intensitätsverhältnis R, Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} und der Intensität relativ zur Volumenkomponente.

Abmessungen einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle auf GaAs Oberflächen

Profil / Nr.	Höhe / nm	Durchmesser / nm
1	0,190	0,99
2	0,151	0,72
4	0,216	0,94
5	0,189	0,88
6	0,130	0,78
7	0,198	0,84
8	0,142	0,77
9	0,193	0,82
10	0,213	0,79
11	0,178	0,78
12	0,161	0,80
13	0,158	0,73
14	0,140	0,88
15	0,160	0,75
16	0,178	0,82
17	0,187	0,80
18	0,120	0,89
19	0,207	0,88
20	0,164	0,80
∅	0,172±0,027	0,82±0,07

Tabelle 7: Statistische Auswertung der Abmessungen einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle auf der As-reichen GaAs Oberfläche

PROFIL / NR.	HÖHE / NM	DURCHMESSER / NM
1	0,187	0,99
2	0,142	0,73
3	0,250	0,87
4	0,131	0,97
5	0,178	0,85
6	0,150	0,83
7	0,170	0,71
8	0,131	0,94
9	0,150	0,97
10	0,250	0,95
11	0,193	0,78
12	0,150	0,71
13	0,150	0,73
14	0,170	0,92
15	0,180	0,75
16	0,221	0,91
17	0,220	0,83
19	0,168	0,77
20	0,135	0,73
21	0,148	0,97
22	0,150	0,77
23	0,204	0,84
24	0,186	0,89
25	0,202	1,05
26	0,204	0,85
27	0,196	1,27
28	0,198	0,83
29	0,220	0,74
30	0,240	1,07
31	0,240	0,95
32	0,260	0,87
33	0,290	1,17
34	0,193	1,02
35	0,175	0,90
∅	0,189±0,039	0,88±0,13

Tabelle 8: Abmessungen einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle auf der As-reichen GaAs Oberfläche.

PROFIL / NR.	HÖHE / NM	DURCHMESSER / NM
1	0,35	1,27
2	0,43	1,3
3	0,40	1,28
4	0,25	1,13
5	0,23	1,1
6	0,27	1,0
7	0,25	1,27
8	0,33	1,4
9	0,33	1,41
10	0,32	1,44
11	0,26	1,2
12	0,32	1,6
13	0,23	1,5
14	0,31	1,42
∅	0,31±0,06	1,31±0,16

Tabelle 9: Abmessungen einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle auf der Ga-reichen (4×2) GaAs Oberfläche.

PROFIL / NR.	HÖHE / NM	DURCHMESSER / NM
8	0,43	1,0
7	0,34	1,0
6	0,36	0,9
5	0,33	0,9
4	0,38	0,9
3	0,38	1,3
2	0,40	1,1
1	0,43	1,2
∅	0,38±0,04	1,0±0,1

Tabelle 10: Abmessungen einzelner adsorbierter Pyrrolmoleküle auf der Ga-reichen GaAs (4×6) Oberfläche.

Vielen Dank!

In den letzten Jahren hatte ich die Gelegenheit, mich in einer Weise weiter zu entwickeln, für die ich überaus dankbar bin, und diese Entwicklung verdanke ich ganz wesentlich den Menschen, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben und mir in vielen Situationen geholfen haben, meinen Weg zu finden und gehen. Im Einzelnen danke ich:

...Prof. Dr. Norbert Esser für die Betreuung und Förderung meiner Arbeit und für die Möglichkeit, diese Arbeit im Labor des Leibniz-Instituts für Analytische Wissenschaften (ISAS) und der TU Berlin anzufertigen.

...Prof. Dr. Michael Kneissl dafür, dass ich während der vergangenen Jahre in seiner Arbeitsgruppe arbeiten durfte, sowie für seine Unterstützung und Begutachtung dieser Arbeit.

...Prof. Dr. Wolfgang Richter für seine Ratschläge und Anregungen während der letzten Jahre sowie für die Übernahme der Begutachtung meiner Arbeit.

...Dr. Patrick Vogt für seine intensive und engagierte Betreuung meiner Arbeit während der letzten Jahre, für seine zahllosen fachlichen Anregungen und Unterstützungen, aber vor allem auch für seine persönlichen Ratschläge und die Geduld, die er als Verantwortlicher während der Höhen und Tiefen der letzten Jahre für mich hatte. Sehr dankbar bin ich auch für das Vertrauen, das es mir ermöglicht hat, mich über die Jahre hinweg zu entfalten und an den verschiedensten Herausforderungen menschlicher und fachlicher Art zu wachsen.

...Christian Friedrich und Marcel Ewald für ihre Hilfe und Unterstützung in zahlreichen Situationen, von der gemeinsamen Installation der XPS Anlage über die UV-RAS bis zu den verschiedensten Herausforderungen des UHV. Ohne euch und unsere Zusammenarbeit wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

...Linda Riele für die gemeinsamen PbPc-Messungen, für ihre Begeisterung an der Wissenschaft und viele unvergessliche Diskussionen sowie für ihre Unterstützung in schwierigen Phasen dieser Arbeit.

...Dr. Raimund Kremzow, Daria Skuridina, Martin Leyer und allen anderen der Arbeitsgruppe Kneissl danken für die schöne gemeinsame Zeit im Labor, auf Tagungen und vielen anderen Gelegenheiten und für die Hilfe bei zahllosen physikalischen und nichtphysikalischen Problemen.

...Herrn Prof. Dr. Bjørn-Ove Fimland für die GaAs Proben sowie für die enge Zusammenarbeit bei den Publikationen.

...Herrn Dr. Eugen Speiser für die ausdauernde Arbeit an der UV-RAS und seine Beigeisterung für die verschiedensten physikalischen Probleme.

...Frau Dr. Regina Paßmann für die gemeinsamen Cyclopenten-Messungen sowie die Zusammenarbeit in der ersten Zeit dieser Arbeit, aus der ich viel gelernt habe.

...Frau Claudia Hinrichs für die Hilfe vielfältigster Art während der letzten Jahre mit allen formalen und organisatorischen Angelegenheiten. Herrn Engelbert Eder, Herrn Matthias

Dreyer und dem Team der Feinmechanischen Werkstatt danke ich sehr herzlich für die Unterstützung und Hilfe bei allen technischen oder chemischen Fragen und Problemen.

Herrn Dipl. Ing. Daniel Phillipp danke ich sehr für seine Impulse, die wesentlich zur Entwicklung der letzten Jahre beigetragen haben.

Meinen Eltern Ingrid und Hans-Heinrich Bruhn möchte ich sehr danken, die mich während all der zurückliegenden Jahre immer uneingeschränkt unterstützt haben und mir die Freiheit gegeben haben, mich zu entfalten und meine eigene Entwicklung zu gestalten.

Meiner tiefer Dank gilt meiner Frau Viveca, die mir stets Kraft für die vielen schlaf- und nervenraubenden Messzeiten und für die Fertigstellung dieser Arbeit gegeben hat, und deren liebevolle Unterstützung und Verständnis zu jeder Zeit mir geholfen hat, alles so gut zu bewältigen.

Eidesstattliche Erklärung

Die selbstständige und eigenhändige Anfertigung dieser Arbeit versichere ich an Eides statt.

Datum Unterschrift