

# **Eigenschaften und Reaktivität von IPR und non-IPR Fullerenfilmen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

der Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

**Dissertation**

von

Diplom-Chemiker

**Daniel Löffler**

aus Vaihingen/Enz.

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. R. Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2008



---

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1 Einleitung .....	1
2 Struktur und Eigenschaften von Fullerenen .....	3
2.1 IPR Fullerene .....	3
2.1.1 Herstellung und Eigenschaften .....	3
2.1.2 Fullerenhydride .....	5
2.1.3 Alkalimetallfulleride .....	6
2.2 Non-IPR Fullerene .....	7
2.2.1 Strukturen und Eigenschaften.....	7
2.2.2 Entstehungsmechanismus durch Dissoziation.....	14
2.2.3 Experimentelle Befunde zu den non-IPR Fullerenen .....	17
3 Experimenteller Aufbau.....	21
3.1 Versuchsaufbau .....	21
3.1.1 Depositionsapparatur.....	21
3.1.2 Depositionskammer und Ionenquellen.....	23
3.1.3 Analysekammer .....	24
3.1.4 Präparationskammer und Probenschleuse .....	25
3.1.5 Mobile Probentransfereinheit .....	26
3.2 Versuchsdurchführung.....	27
3.2.1 Substrat: Hochorientierter pyrolytischer Graphit .....	27
3.2.2 Ionenerzeugung und Adsorption .....	29
3.2.3 Thermische Desorptionsspektroskopie .....	36
3.2.4 Photoelektronenspektroskopie.....	39

3.2.5	Alkalimetalldotierung.....	41
3.2.6	Deuterierung.....	42
3.2.7	Rasterkraftmikroskopie.....	43
4	Ergebnisse und Diskussion.....	47
4.1	Eigenschaften von Fullerenfilmen.....	47
4.1.1	Morphologie und Wachstum der Fullerenfilme.....	47
4.1.2	Nanostrukturierung an künstlich hergestellten Defekten.....	59
4.1.3	Thermische Stabilität.....	61
4.1.4	Elektronische Struktur von Fullerenfilmen.....	70
4.1.5	Non-IPR Isomere von C <sub>60</sub> .....	81
4.2	Reaktivität der Fullerenfilme.....	96
4.2.1	Bildung von Alkalifulleriden des C <sub>60</sub> (I <sub>h</sub> ).....	96
4.2.2	Deuterierung von IPR Fullerenen.....	109
4.2.3	Deuterierung von non-IPR Fullerenen.....	120
4.2.4	Dedeuterierung von Deuterofullerenen.....	129
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	145
A)	Lebenslauf.....	149
B)	Publikationsliste.....	150
C)	Danksagung.....	152
	Literaturverzeichnis.....	153

## 1 Einleitung

Fullerene sind seit der Entdeckung des hochsymmetrischen  $C_{60}$  Moleküls im Jahre 1985 [1], wie sich an der großen Zahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zeigt, eine der am intensivsten untersuchten Substanzklassen im naturwissenschaftlichen Bereich. Der Grund hierfür sind die einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die Fullerene zu einem nahezu idealen Modellsystem machen. Unterschiedliche Wissenschaftsdisziplinen wie zum Beispiel die organische und anorganische Synthesechemie, die Katalysforschung, die Astrophysik, die Medizin, die Clusterphysik und die Nanotechnologie beschäftigen sich mit den Eigenschaften von Fullerenen und der Herstellung neuer Fullerenderivate [2] [3].

Die meisten Forschungsarbeiten untersuchen die relativ einfach zugänglichen IPR Fullerene (*isolated pentagon rule*, isolierte Pentagon Regel) wie z. B.  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  oder  $C_{84}$ . Diese zeichnen sich durch ihre relativ hohe Stabilität aus. Die IPR Fullerene sind experimentell einfach mittels Bogenentladung mit nachfolgender Extraktion in organischen Lösungsmitteln und anschließender Trennung durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie im Kilogrammmaßstab zugänglich [4]. Eine Herstellung von Fullerenen, die nicht die isolierte Pentagon Regel befolgen, die sogenannten non-IPR Fullerene, ist durch diese einfache Syntheseroute nicht möglich. Daher sind Untersuchungen an non-IPR Fullerenen bisher vor allem auf die Gasphase und quantenmechanische Rechnungen beschränkt. Aus diesen lässt sich aufgrund erhöhter Käfigspannung und elektronischer Struktur eine erhöhte Reaktivität dieser non-IPR Fullerene vorhersagen. Durch eine in der eigenen Arbeitsgruppe neu entwickelte Methode konnten jedoch erstmals reine massenselektierte non-IPR Fullerenfilme hergestellt und untersucht werden [5].

Da sich massenselektierte non-IPR Fullerene nicht mittels Bogenentladung synthetisieren lassen, wird in dieser Arbeit eine andere experimentelle Methode angewandt [6] [7]. Die non-IPR Fullerene werden dabei ausgehend von sublimiertem  $C_{60}$  bzw.  $C_{70}$  durch elektronenstoßinduzierte Ionisierung und Fragmentierung als Ionen in der Gasphase erzeugt. Diese Fullerenionen werden mittels präparativer Massenspektrometrie selektiert und unter Ultrahochvakuumbedingungen sanft auf gut charakterisierten Einkristalloberflächen abgeschieden. Um eine Fragmentierung dieser Fullerenionen bei der

Deposition zu vermeiden, wird die kinetische Energie der landenden Fullerene auf weniger als 0,1 eV pro Atom reduziert.

Der Schwerpunkt des ersten Teils dieser Arbeit liegt auf der Herstellung neuartiger massenselektierter non-IPR Fullerenmaterialien und der Untersuchung derer physikalisch chemischen Eigenschaften. Ausgehend von  $C_{60}$  werden dazu Fullerenfilme von  $C_{48}$  bis  $C_{58}$  gebildet. Desweiteren gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals ausgehend von  $C_{70}$  die Darstellung und Charakterisierung der non-IPR Fullerene von  $C_{62}$  bis  $C_{68}$ . Durch die Methode der Elektronenstoßionisierung/Fragmentierung konnten außerdem bisher experimentell unbekannte non-IPR Isomere des  $C_{60}$  hergestellt und charakterisiert werden. Untersucht wurden die thermische Stabilität und die elektronische Struktur der Fullerenfilme in Abhängigkeit der Clustergröße [8]. Ein Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen zeigt, dass die Eigenschaften entscheidend durch die Existenz von direkt miteinander benachbarten Pentagonstellen in der Molekülgeometrie der non-IPR Fullerene beeinflusst werden, da die Moleküle an diesen reaktiven Stellen kovalente Bindungen untereinander eingehen können.

In Zusammenarbeit mit S.-S. Jester wurden die Morphologien und der Wachstumsmechanismus der non-IPR Fullerene auf Graphit durch rasterkraftmikroskopische Analysen in Abhängigkeit der experimentellen Parameter (Substrattemperatur, primäre kinetische Energie, Abscheidungs-dosis) untersucht [9] [10]. Die daraus gewonnen Erkenntnisse konnten gezielt zur Herstellung selbstorganisierender Nanostrukturen von  $C_{58}$  auf vorstrukturierten Substraten genutzt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die unterschiedliche Reaktivität von IPR und non-IPR Fullerenen bei Funktionalisierungsreaktionen untersucht. An der Dotierungsreaktion von  $C_{60}$  mit metallischem Cäsium werden die thermische Stabilität und thermisch induzierte Segregations-/Disproportionierungsprozesse von Fulleriden mittels photoelektronenspektroskopischer Daten diskutiert [11]. Desweiteren werden die chemische Reaktivität und die physikalischen Eigenschaften von IPR und non-IPR Deuterofullerenen, die bei der Deuterierungsreaktion jeweils gebildet werden, miteinander verglichen [12] [13].

Abschließend wird die Reversibilität des Deuterierungsprozesses von IPR und non-IPR Fullerenen durch die Reaktion mit atomarem Cäsium diskutiert. Dabei zeigt sich, dass die Anwesenheit von benachbarten Pentagonstellen in der Clustergeometrie entscheidenden Einfluss auf die Reaktion hat.

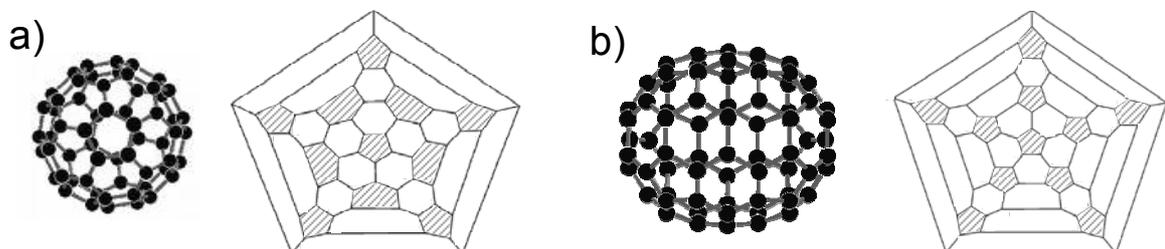
## 2 Struktur und Eigenschaften von Fullerenen

Fullerene sind geschlossene, trivalente,  $sp^2$ -hybridisierte und annähernd sphärische Kohlenstoffkäfige. Das vierte Valenzelektron befindet sich in einem über dem Käfig delokalisierten gekrümmten  $\pi$ -Elektronensystem. Klassische Fullerene bestehen aus Hexagonen und genau 12 Pentagonen. Die Struktur der Käfige kann mathematisch durch das Euler Theorem beschrieben werden [14]. Damit kann die Anzahl der Sechsringe eines  $C_n$  Clusters mit  $H = n/2 - 10$  berechnet werden. Nicht klassische Fullerene können zusätzlich zu Fünf- und Sechsringen noch andere Ringgrößen wie z. B. Vier-, Sieben- oder Achtringe in der Molekülstruktur aufweisen [15]. Alle bisher isolierten reinen Fullerene sind klassische Fullerene, bei denen jedes Pentagon ausschließlich von Hexagonen umgeben ist, d. h. es gibt keine direkt benachbarten Pentagone. Dieser Sachverhalt wurde zur Isolierten Pentagon Regel (*Isolated Pentagon Rule*, IPR) zusammengefasst [16] [17]. Der Grund hierfür ist die besonders ungünstige direkte Verknüpfung von zwei oder mehreren Fünfringen. Dies führt zum einen zu einer erhöhten sterischen Spannung (sterischer Effekt) und zum anderen zum Auftreten eines resonanzenergiestabilisierenden pentalenartigen  $8\pi$ -Elektronensystems (elektronischer Effekt) [18].

### 2.1 IPR Fullerene

#### 2.1.1 Herstellung und Eigenschaften

Die bekanntesten IPR Fullerene sind das ikosahedral aufgebaute  $C_{60}$  und das  $C_{70}$ , welches  $D_{5h}$  Symmetrie aufweist (siehe Abbildung 2.1).



**Abbildung 2.1** Schematische Darstellung der Strukturen [19] und der entsprechenden Schlegel-Diagramme [20] von a)  $C_{60}$  ( $I_h$ ) und b)  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ).

Die erste Synthese und Charakterisierung von Fullerenen gelang im Jahre 1985 basierend auf der Laserverdampfung von Graphit [1] [21]. Dazu wurde in einer Heliumatmosphäre durch Beschuss von Graphitstäben mit kurzen Laserpulsen ein Kohlenstoffplasma erzeugt. Aus den dabei entstehenden hochreaktiven Kohlenstoffteilchen bilden sich nach Thermalisierung mit dem Heliumbadgas Fullerene. Deren Produktverteilung wurde mittels Flugzeit- und Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie bestimmt [22]. Die durch Laserverdampfung herstellbaren Mengen sind jedoch gering. Eine weitaus effizientere Methode zur Herstellung von Fullerenen ist das Lichtbogenverfahren, welches zu Beginn der 90er Jahre von W. Krätschmer, D. R. Huffman und deren Mitarbeitern entwickelt wurde [4]. Bei dieser Methode wird Graphit durch einen Lichtbogen in einer Helium- oder Argonatmosphäre verdampft. Der dabei entstehende Ruß enthält neben amorphem Kohlenstoff (sog. *carbon black*) bis zu 15 Gew.-% Fullerene. Es bilden sich hauptsächlich  $C_{60}$  und  $C_{70}$  und ein geringer Anteil an höheren Fullerenen ( $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$  usw.) [23]. Diese können durch Lösen in siedendem Benzol, Toluol oder anderen organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Eine Auftrennung des Fullerenmischs gelingt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*, HPLC) [24]. Es existieren noch weitere Methoden zur Herstellung von Fullerenen, die jedoch entweder aufwendiger oder weniger ergiebig sind. Die rationale Synthese von  $C_{60}$  über den stufenweisen Aufbau aus organischen Vorläufern ist ebenfalls möglich, jedoch bei weitem zu aufwendig und zu kostspielig [25].

Der Entstehungsmechanismus der Fullerene bei Herstellungstemperaturen im Kohlenstoffplasma bis zu 3000 K ist noch nicht zweifelsfrei aufgeklärt [26]. Sicher ist bisher nur, dass bei der Fullerenbildung auch einzelne Kohlenstoffatome beteiligt sind und der Entstehungsprozess unter der Beteiligung von Radikalspezies kinetisch kontrolliert abläuft [27]. Der Pentagon-Aufbaumechanismus (*pentagon road*) basiert auf der Annahme, dass sich zunächst aus einigen Hexagonen und Pentagonen bestehende, offene, schüsselförmige Strukturen ausbilden. An den reaktiven Stellen dieser Strukturen addieren dann  $C_2$  oder auch größere Kohlenstoffeinheiten, bis eine geschlossene Käfigstruktur entsteht [28]. Der Fulleren-Aufbaumechanismus (*fullerene road*) ist dem Pentagon-Mechanismus sehr ähnlich. Jedoch werden im ersten Reaktionsschritt geschlossene Fullerenstrukturen bestehend aus bis zu etwa 30 Atomen gebildet, die durch Insertion von Kohlenstoffteilchen an reaktiven benachbarten Pentagonstellen kontinuierlich wachsen, bis stabile IPR-konforme Fullerene entstanden sind [29]. Auch ein Wachstumsmechanismus ausgehend

von langen Polyinketten, die sich thermisch durch Spirocyclisierung in Fullerene umlagern, wird diskutiert [30].

$C_{60}$  und  $C_{70}$  bilden bei Raumtemperatur braun-schwarze Festkörper, die ab einer Temperatur von ca. 500 K sublimiert werden können.  $C_{60}$  bildet im Festkörper eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur aus. Die Fullerene sind in aromatischen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Benzol oder Toluol gut löslich und zeigen in chemischen Reaktionen meist elektrophilen Charakter [30]. Sie gehen daher mit Nucleophilen leicht Additionsreaktionen ein. Auch die Funktionalisierung durch Cycloadditionsreaktionen ist leicht möglich. Diese chemischen Eigenschaften führten bereits zur Ausbildung einer Vielzahl von organischen und anorganischen Fullerenderivaten [31].

### 2.1.2 Fullerenhydride

Um aus Fullerenen Fullerenhydride, die auch Fullerane genannt werden, zu erzeugen, wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Synthesemethoden angewandt. Die bekanntesten und am häufigsten angewandten sind die Birch Reduktion [32], die Wasserstofftransferreaktionen mit Metallhydriden [33], die Benkeser Reaktion [34], die Hochdruckhydrierungen bei erhöhten Temperaturen [35] und die Hydrierung durch atomaren Wasserstoff [36] [37]. Je nach Reaktion und Reaktionsbedingungen bilden sich verschiedene Fullerenhydride aus. So gelingt die selektive Herstellung von  $C_{60}H_2$  und  $C_{60}H_4$  durch Reaktion von  $BH_3$  in THF (Tetrahydrofuran) und anschließender wässriger Aufarbeitung. Je zwei Wasserstoffatome werden dabei an eine 6-6 Bindung, die deutlichen Doppelbindungscharakter aufweist, addiert. Vergleichbar läuft die Reaktion von  $C_{70}$  zu  $C_{70}H_2$  bzw.  $C_{70}H_4$  ab. Dabei findet die Reaktion bevorzugt an den reaktiveren Stellen in der Polregion des Fullerenkäfiges statt. Die Ursache für die erhöhte Reaktivität der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in der Polregion im Vergleich zu den Atomen, die sich in Äquatorregion befinden, ist die durch die Krümmung verursachte stärkere Abweichung der Bindungswinkel aus der idealen planaren Geometrie [38]. Dabei nimmt die Reaktivität eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms mit zunehmender Abweichung aus der planaren Geometrie bzw. entsprechender Zunahme des Pyramidisierungswinkel ( $\theta_P$ ) zu [39].  $C_{60}H_{18}$  kann durch die Rüdchardsynthese [40], durch die Ruthenium katalysierte Reaktion [41] von  $H_2$  mit  $C_{60}$  synthetisiert oder als Nebenprodukt der Birch Reduktion [32] erhalten werden. Die Struktur von  $C_{60}H_{18}$ , die durch NMR Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance*) aufgeklärt wurde [42], weist  $C_{3v}$  Symmetrie auf, wobei sich alle Wasserstoffatome auf einer Hemisphäre des

Fullerenkäfigs befinden. Wie durch IR, Raman Spektroskopie und DFT Rechnungen gezeigt werden kann, bilden die Fullerenhydride generell Strukturen aus, bei denen die maximale Anzahl an aromatischen  $\pi$ -Systemen erhalten bleibt. Durch die Reduktion von  $C_{60}$  durch Natrium in flüssigem Ammoniak (Birch Reaktion) und anschließender Aufarbeitung kann auch  $C_{60}H_{36}$  hergestellt werden. Hierbei wird das Auftreten unterschiedlicher Regioisomere des  $C_{60}H_{36}$  diskutiert [43]. Durch Vergleich von experimentellen Raman Messungen und quantenmechanischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die am häufigsten auftretenden Isomere  $S_6$ , T und  $D_{3d}$  Symmetrie aufweisen [44]. Das gebildete  $C_{60}H_{36}$  kann durch die Reaktion mit DDQ (2,3-Dichloro-5,6-Dicyanoparaquinon) zu  $C_{60}$  dedeutert werden, wobei die Käfigstruktur des  $C_{60}$  erhalten bleibt [45]. Auch ein  $C_{70}H_{36}$  ist mittels Birch Reduktion experimentell zugänglich [46]. Die höchsten Hydrierungsgrade des  $C_{60}$  lassen sich durch die Reaktion mit Zink in konzentrierter HCl (aq.) erreichen. Nach Aufreinigung und Trennung kann aus den verschiedenen Reaktionsprodukten eine Fraktion bestehend aus  $C_{60}H_{42}$  und  $C_{60}H_{44}$  isoliert werden. Massenspektroskopisch lassen sich aus der unaufgereinigten Lösung noch Spuren von  $C_{60}H_{52}$  nachweisen [47]. Ob es sich dabei um geschlossenschalige Fullerenkäfige handelt, oder ob durch die Zunahme an sterischer Spannung während der Hydrierung eine Ringöffnungsreaktion induziert wurde, ist unbekannt. Alle bisher hergestellten Fullerenhydride sind bei Raumtemperatur luft- und lichtempfindliche Feststoffe.

### 2.1.3 Alkalimetallfulleride

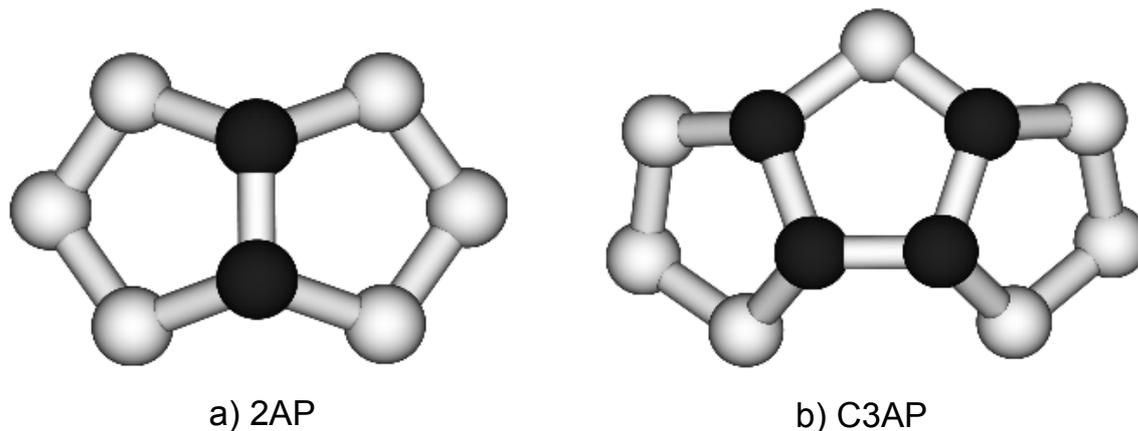
Alkalimetallfulleride sind vor allem aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften von Interesse. So kann bei Alkalimetallfulleriden die elektrische Leitfähigkeit einfach durch Variation des Dotierungsgrades von halbleitend bis hochtemperatur-supraleitend eingestellt werden [48]. Die Art der elektrischen Leitfähigkeit ist dabei von der Beziehung zwischen Elektronen-Elektronen und Elektronen-Phononen Wechselwirkungen abhängig [49]. Diese wiederum werden stark von der Kristallstruktur und der Stöchiometrie der jeweiligen Phase beeinflusst. Bei der am häufigsten angewandten Methode zur Synthese von Alkalimetallfulleriden werden Fulleren und Alkalimetall als Feststoff zunächst zusammen gebracht und vermischt. Anschließend wird die Reaktion durch Erhitzen in einer abgeschmolzenen Ampulle initiiert. Die Stöchiometrie des gebildeten Alkalimetallfullerides wird dabei durch das Verhältnis von eingesetztem Alkalimetall und Fulleren eingestellt. Es existiert eine breite Produktpalette von Alkalimetallfulleriden  $M_xC_{60}$  ( $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ;  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ). Auch eine Vielzahl von bi- und trimetallischen Fulleriden wurde

hergestellt. Näher wird hier nur auf die Cäsiumfulleride des  $C_{60}$  eingegangen. Cäsiumfulleride weisen gegenüber anderen Fulleriden wegen der Größe und der hohen Polarisierbarkeit des Cäsiumatoms einige Besonderheiten auf.  $Cs_1C_{60}$  bildet bei Temperaturen von ca. 450 K im Feststoff eine fcc Struktur [50] aus. Bei schneller Abkühlung dieser Phase unter 350 K tritt spontan Polymerisation auf. Dabei wird das Auftreten von linearen Ketten bestehend aus kovalent durch Einfachbindungen verknüpften  $C_{60}$  Käfigen beobachtet [51] [52]. Eine kubische Hochtemperaturphase kann jedoch durch schnelles Abkühlen in flüssigem Stickstoff als metastabile Phase stabilisiert werden [53]. Die  $A_2C_{60}$  Phasen sind selbst bei Raumtemperatur, wie von Klupp et al. gezeigt wurde [54], nicht stabil, sondern es tritt spontan Phasensegregation in eine metallische  $A_3C_{60}$  und eine nichtleitende  $C_{60}$  Phase ein.  $Cs_3C_{60}$  tritt in zwei Phasen auf, einer sogenannten A15 und einer bco Phase [55]. Die bco Phase zeigt metallische Leitfähigkeit und ist bei tiefen Temperaturen ( $T_C \sim 40$  K) supraleitend [56]. Die  $Cs_4C_{60}$  Phase weist bei Raumtemperatur  $I_{mmm}$  Symmetrie auf und durchläuft zwischen 300 und 600 K einen Phasenübergang in eine tetragonale Phase ( $I_{4/mmm}$ ) [57]. Dieser Phasenübergang konnte durch infrarotspektroskopische Beobachtungen detailliert untersucht werden [58]. Die gesättigte Fulleridphase ist  $Cs_6C_{60}$ , die in einer bcc Struktur auftritt [59].

## 2.2 Non-IPR Fullerene

### 2.2.1 Strukturen und Eigenschaften

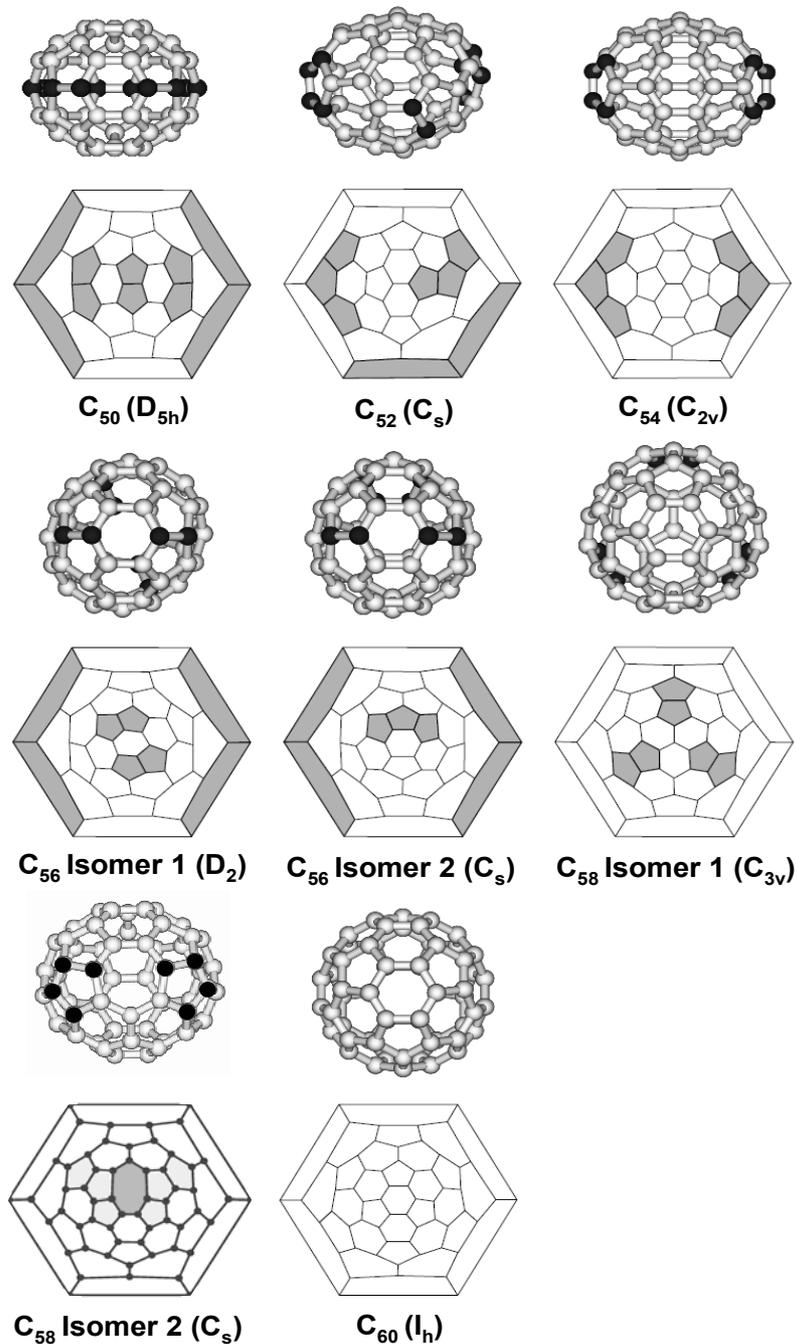
$C_{60}$  und  $C_{70}$  sind die beiden kleinsten Fullerene, die ein Isomer bilden können, welches der IP Regel entspricht [14]. Alle Fullerene, die zwischen 62 und 68 oder weniger als 60 Kohlenstoffatome aufweisen, sind somit zwangsläufig non-IPR Fullerene. Diese haben mindestens eine Stelle in der Käfigstruktur an der sich zwei Pentagone direkt berühren (AP Stelle, *adjacent pentagon*). In der Molekülstruktur gibt es dafür verschiedene Realisierungsmöglichkeiten. Wie in Abbildung 2.2 gezeigt können Paare von benachbarten Pentagonen (2AP) oder aber Ketten mit mehreren Pentagonen (C3AP) auftreten. Auch die Ausbildung längerer Ketten (C4AP) und die direkte Verknüpfung von drei Pentagonen (3AP) sowie nicht-klassischer Ringgrößen (Vierringe S, Heptagone Hp, Achtringe O) ist möglich. Diese Strukturelemente sind jedoch energetisch meist sehr ungünstig und spielen daher bei der Bildung der stabilsten Isomere nach quantenmechanischen Berechnungen oft nur eine untergeordnete Rolle [60] [61] [62].



**Abbildung 2.2** a) ein Paar verknüpfter Pentagone (2AP), b) eine Kette mit drei benachbarten Pentagonen (C3AP) [19].

In der Regel sind klassische non-IPR Fullerenisomere energetisch deutlich stabiler als nicht-klassische Käfigstrukturen. Eine Ausnahme ist  $C_{58}$ . Das nicht-klassische Isomer  $C_{58}$  ( $C_s$ ), welches einen Siebenring (Hp) und 2 Ketten mit jeweils 3 verknüpften Pentagonen (2-C3AP) aufweist, ist mit der Struktur des klassischen  $C_{58}$  ( $C_{3v}$ ) Fullerenes (3-2AP) nahezu isoenergetisch. Durch die Bildung des Siebenrings in der Käfigstruktur des  $C_{58}$  ( $C_s$ ) Isomers erhöht sich die Anzahl der Pentagone auf 13 (siehe Abbildung 2.3). Die Energiedifferenz zwischen beiden Isomeren beträgt nur etwa 8 kJ/mol [60], jedoch steigt nach quantenmechanischen Berechnungen der energetische Abstand zwischen beiden Isomeren mit steigender positiver Ladung ( $q$ ) des Fullerenkations  $C_{58}^{+q}$  an [63].

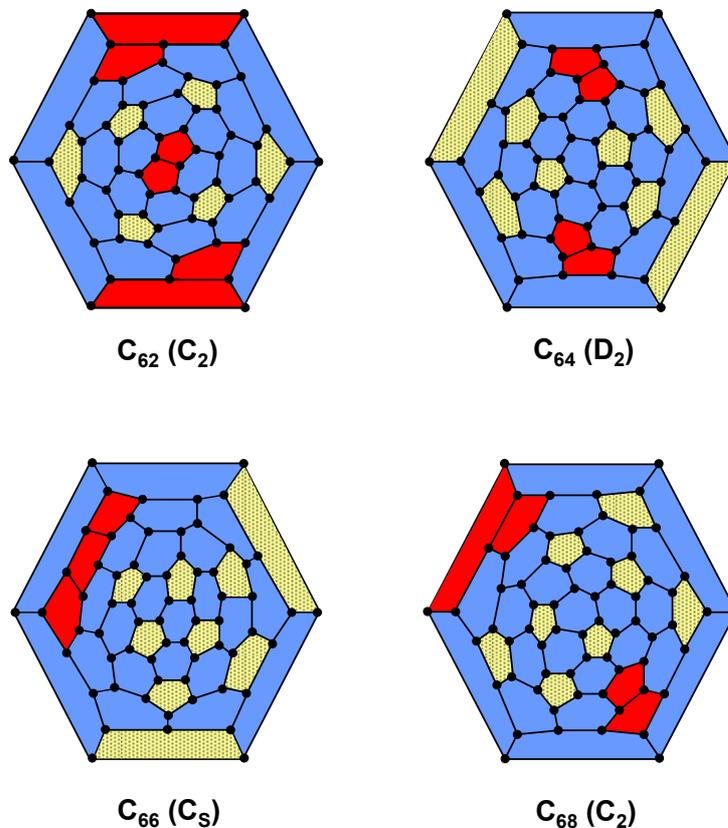
Die relative Stabilität verschiedener Isomere ist direkt mit der Anzahl der benachbarten Pentagonstellen verknüpft, wobei das Isomer mit den wenigsten direkt verknüpften Pentagonen in der Regel das stabilste ist. Dieser Sachverhalt wurde zur Pentagon-Verknüpfungs-Vermeidungs-Regel (*pentagon adjacency penalty rule*, PAPR) zusammengefasst [15]. Hierbei gibt es jedoch ebenfalls einige Ausnahmen. Beispielsweise ist in quantenmechanischen Rechnungen von Alcamí et al. das  $D_3$  Isomer (6-2AP) des  $C_{50}$  energetisch geringfügig stabiler als das  $D_{5h}$  Isomer (5-2AP) [64]. In der Abbildung 2.3 sind die Strukturen der nach quantenmechanischen Rechnungen stabilsten Isomere der Fullerene von  $C_{50}$  bis  $C_{60}$  dargestellt [19].



**Abbildung 2.3** Schematische Strukturen und Schlegeldiagramme der energetisch stabilsten Fullerene  $C_n$  ( $50 \leq n \leq 60$ ) [19].

In den Schlegeldiagrammen der Fullerene in Abbildung 2.3 sind die Stellen mit benachbarten Pentagonen hervorgehoben. Mit Ausnahme des  $C_{58}$  ( $C_s$ ) sind dabei die stabilsten Isomere klassische Fullerene und weisen nur Hexagone und Pentagone auf. Die benachbarten Pentagone bilden 2AP und C3AP Strukturen aus. Die Bindungslängen der

Fullerene variieren zwischen 1,38 und 1,47 Å. Dabei sind generell die Bindungsabstände zwischen Kohlenstoffatomen von benachbarten Pentagonen ( $R_{[pp]}$ ) länger als zwischen den entsprechenden Bindungen von Hexagon-Pentagon ( $R_{[ph]}$ ) oder Hexagon-Hexagon ( $R_{[hh]}$ ) Kohlenstoffen. Die Bildungsenthalpien der Fullerene pro Atom nehmen mit abnehmender Kohlenstoffzahl zu und zeigen damit die Zunahme der sterischen Spannungen in den Fullerenkäfigen an. Dabei fallen besonders die Fullerene  $C_n$  ( $n = 32, 50, 60$  und  $70$ ), die sogenannten magischen Fullerene auf, die besonders niedrige Bildungsenthalpien pro Atom und damit besonders hohe Stabilität aufweisen [65].



**Abbildung 2.4** Schlegeldiagramme der stabilsten klassischen Fullerenisomere  $C_n$  ( $62 \leq n \leq 68$ ) und deren Symmetrien [64].

In Abbildung 2.4 sind die Strukturen der stabilsten Fullerene zwischen  $C_{60}$  und  $C_{70}$  dargestellt. Entsprechend der PAP Regel sind jeweils die Isomere mit der minimalen Anzahl an AP Stellen die energetisch stabilsten Isomere. Auffallend ist die Struktur des  $C_{66}$ . Hier ist die Realisierung einer C3AP Struktur in der Käfiggeometrie energetisch günstiger als die Bildung von zwei 2AP Stellen. Ferner kann beobachtet werden, dass die Anzahl der AP

Stellen mit abnehmender Clustergröße  $C_n$  zunimmt. Dies ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

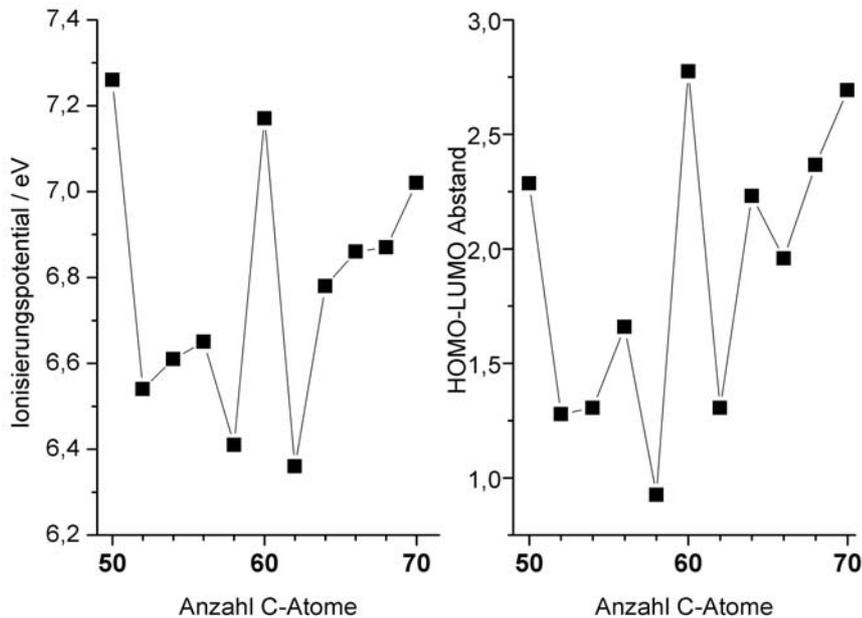
$C_n$	Symmetrie	nAP	Struktur
$C_{48}$	$C_2$	7	1-C4AP+2-C3AP
$C_{50}$	$D_{5h}$	5	5-2AP
$C_{52}$	$C_2$	5	2-C3AP+1-2AP
$C_{54}$	$C_{2v}$	4	2-C3AP
$C_{56}$	$D_2$	4	4-2AP
$C_{58}$	$C_{3v}$	3	3-2AP
$C_{60}$	$I_h$	0	-
$C_{62}$	$C_2$	3	3-2AP
$C_{64}$	$D_2$	2	2-2AP
$C_{66}$	$C_s$	2	1-C3AP
$C_{68}$	$C_2$	2	2-2AP
$C_{70}$	$D_{5h}$	0	-

**Tabelle 2.1** Berechnete Symmetrie, Anzahl benachbarter AP Stellen und Struktur motive der energetisch stabilsten klassischen Fullerenisomere  $C_n$  ( $50 \leq n \leq 70$ ) [64].

Damit steigt die minimale Anzahl benachbarter Pentagonstellen in der Molekülgeometrie von 2 bzw. 3 für die Fullerene zwischen  $C_{60}$  und  $C_{70}$  mit annehmender Kohlenstoffzahl kontinuierlich auf bis zu 7 bei  $C_{48}$  an.

Die stärkere Krümmung der kleineren Fullerenen, die besonders an den AP Stellen auftritt, führt zu einer Vergrößerung der sterischen Spannung in den Fullerenkäfigen. Zusätzlich wird an diesen AP Stellen das konjugierte  $\pi$ -System gestört. In quantenmechanischen Rechnungen konnte für die non-IPR Fullerene eine niedrigere Ionisierungsenergie und eine kleinere Bandlücke vorhergesagt werden (siehe Abbildung 2.5). Besonders hohe Werte der Bandlücke und der Ionisierungsenergie besitzen danach die IPR Fullerene  $C_{60}$  und  $C_{70}$ . Besonders niedrige Werte weisen die dem  $C_{60}$  benachbarten Fullerene  $C_{58}$  und  $C_{62}$  auf. Eine Ausnahme stellt das non-IPR Fulleren  $C_{50}$  dar, welches eine mit  $C_{60}$  oder  $C_{70}$  vergleichbare Bandlücke bzw. Ionisierungsenergie aufweist. Der Grenzorbitalabstand ist für

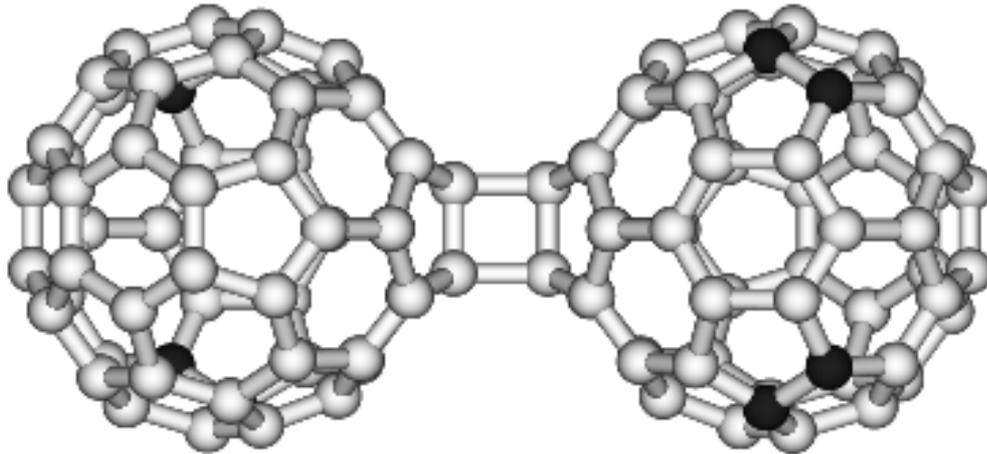
die Reaktivität von Teilchen von entscheidender Bedeutung. So sind Moleküle mit großer HOMO-LUMO Separation sehr reaktionsträge, für Moleküle mit kleinem HOMO-LUMO Abstand wird dagegen eine hohe Reaktivität beobachtet.



**Abbildung 2.5** DFT Berechnung der Ionisierungsenergie (links) und des HOMO-LUMO Abstandes (rechts) von Fullerenen  $C_n$  ( $50 \leq n \leq 70$ ) nach [64].

Eine Erhöhung der Reaktivität der non-IPR Fullerene gegenüber den IPR Fullerenen kann auch in Berechnungen der Bindungsenergien, die bei Koaleszenz von zwei Fullerenen frei wird, festgestellt werden. Zwei  $C_{60}$  Moleküle, die durch eine 2+2 Cycloaddition an einer 6-6 Bindung verknüpft sind, weisen eine Bindungsenergie von nur etwa 0,6 eV auf. Die stabilste Bindung jedoch, die z. B. zwischen zwei  $C_{58}$  ( $C_{3v}$ ) ebenfalls via 2+2 Cycloaddition möglich ist, ist mit etwa 1,93 eV signifikant höher [19]. Diese Bindung wird zwischen den Kohlenstoffatomen ausgebildet, die sich direkt an der AP Stelle befinden (siehe Abbildung 2.6). Somit sind kovalente Käfig-Käfig Bindungen, die an diesen Atomen ausgebildet werden, am stabilsten. Auch das  $C_{58}$  ( $C_s$ ) Isomer kann stabile Dimere ausbilden, wobei die Bindungsenergien mit dem  $C_{3v}$  Isomer vergleichbare Werte aufweisen. Die benachbarten Pentagonstellen der non-IPR Käfige zeigen nach Berechnungen auch eine erhöhte Präferenz bezüglich der Wasserstoffaddition. So ist die Bindung von zwei Wasserstoffatomen an einer AP Stelle mindestens 40 kJ/mol günstiger als an einer IPR

konformen Stelle des Käfigs [66]. Somit ist in Hydrierungsreaktionen eine bevorzugte Absättigung der reaktiven benachbarten Pentagonstellen zu erwarten.



**Abbildung 2.6** Mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnete Struktur eines durch 2+2 Cycloaddition verknüpften C<sub>58</sub> (C<sub>3v</sub>) Dimers [19].

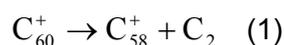
Durch systematische Berechnung der Bindungsenergie von 2+2 Cycloaddukten zwischen zwei Käfigen in der jeweils stabilsten Isomerstruktur konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergie mit der Clustergröße zwar variiert, jedoch tendenziell mit abnehmender Käfiggröße zunimmt. So beträgt die Bindungsenergie zwischen zwei C<sub>50</sub> Molekülen ca. 2,61 eV [19] (1,93 eV für C<sub>58</sub>).

Auch C<sub>60</sub> besitzt Isomere, die nicht der IP Regel folgen. So gibt es 1812 Isomere des C<sub>60</sub>, die nur aus Pentagon- und Hexagonstrukturen aufgebaut sind [67]. Davon ist nur das I<sub>h</sub> Isomer mit der IP Regel konform, die andern sind non-IPR Fullerene. Daneben sind noch eine Vielzahl von nicht klassischen Isomerstrukturen mit Vier-, Sieben- oder Achtringen in der Molekülgeometrie denkbar, welche jedoch energetisch instabiler als die stabilsten klassischen C<sub>60</sub> Isomere sind. Ausgehend vom I<sub>h</sub> Isomer des C<sub>60</sub> lassen sich 1709 der klassischen Isomere durch sequentielle Stone-Wales Transformationen konstruieren [68]. Das stabilste berechnete non-IPR C<sub>60</sub> Isomer besitzt C<sub>2v</sub> Symmetrie und ist nur durch eine Stone-Wales Transformation aus dem I<sub>h</sub> Isomer zugänglich. Für die Umwandlung von C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>) in C<sub>60</sub> (C<sub>2v</sub>) wurde eine Barrierenhöhe von 6,18 eV berechnet [69]. Das C<sub>2v</sub> Isomer des C<sub>60</sub> weist zwei benachbarte Pentagonstellen in der Käfigstruktur auf. Dadurch wird eine höhere Ringspannung induziert, die dazu führt, dass dieses Isomer 1,59 eV [70] bzw. 1,67 eV [68] instabiler ist als das I<sub>h</sub> Isomer des C<sub>60</sub>. Weitere niederenergetische Isomere

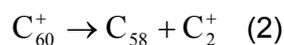
des  $C_{60}$  weisen drei ( $D_3$ ) oder vier ( $D_{2h}$  und  $D_{2d}$ ) benachbarte Pentagonstellen in der Struktur auf. Dabei nimmt die Energie der Fullerene um etwa 1 eV pro AP Stelle zu [71].

## 2.2.2 Entstehungsmechanismus durch Dissoziation

Da sich bisher die reinen non-IPR Fullerene durch die klassischen Herstellungsmethoden der Laserverdampfung oder der Bogenentladung nicht synthetisieren bzw. nicht aus dem gebildeten Fullerenruß (*carbon black*) durch organische Lösungsmittel extrahieren lassen, wird hier der Zugang durch die Fragmentierung der im großen Maßstab zugänglichen IPR Fullerene  $C_{60}$  ( $I_h$ ) und  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) gewählt. Die zur Dissoziation erforderliche Energie kann dabei entweder durch Stöße mit neutralen oder geladenen Teilchen (Moleküle, Atome, Elektronen) [72] oder durch Photonen [73] (Photodissoziation) zugeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wird zur Herstellung von non-IPR Fullerenen die durch Elektronenstoß induzierte Fragmentierung genutzt [74] [75]. Durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Fullerenkäfig entsteht zunächst hochangeregtes  $C_{60}^{q+}$ . Dieses zerfällt, in Abhängigkeit von Ladung  $q$  und Anregungsenergie  $E^*$  der Elektronen, in verschiedenen Zerfallskanälen unter Abspaltung von kleinen Fragmenten in kleinere Fullerene ( $C_{58}$ ,  $C_{56}$ , usw.). Die verschiedenen Zerfallskanäle sind entweder die Emission von neutralen  $C_2$  Einheiten (1), die Emission von kleinen geladenen Teilchen (2) wie zum Beispiel  $C_2^+$  oder  $C_4^+$  oder die Spaltung in zwei geladene Fragmente (3). Für einfach geladene Fullerene sind prinzipiell nur die ersten beiden Zerfallskanäle zu berücksichtigen:



Der dabei konkurrierende Prozess (2) ist energetisch um ca. 5 eV ungünstiger und spielt daher nur eine untergeordnete Rolle.



Die noch kleineren Fullerenkationen entstehen nach demselben Mechanismus durch sequentiellen  $C_2$  Verlust der entsprechenden Fullerenkationen. Theoretisch berechnete [60] und experimentell bestimmte [65] Dissoziationsenergien sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

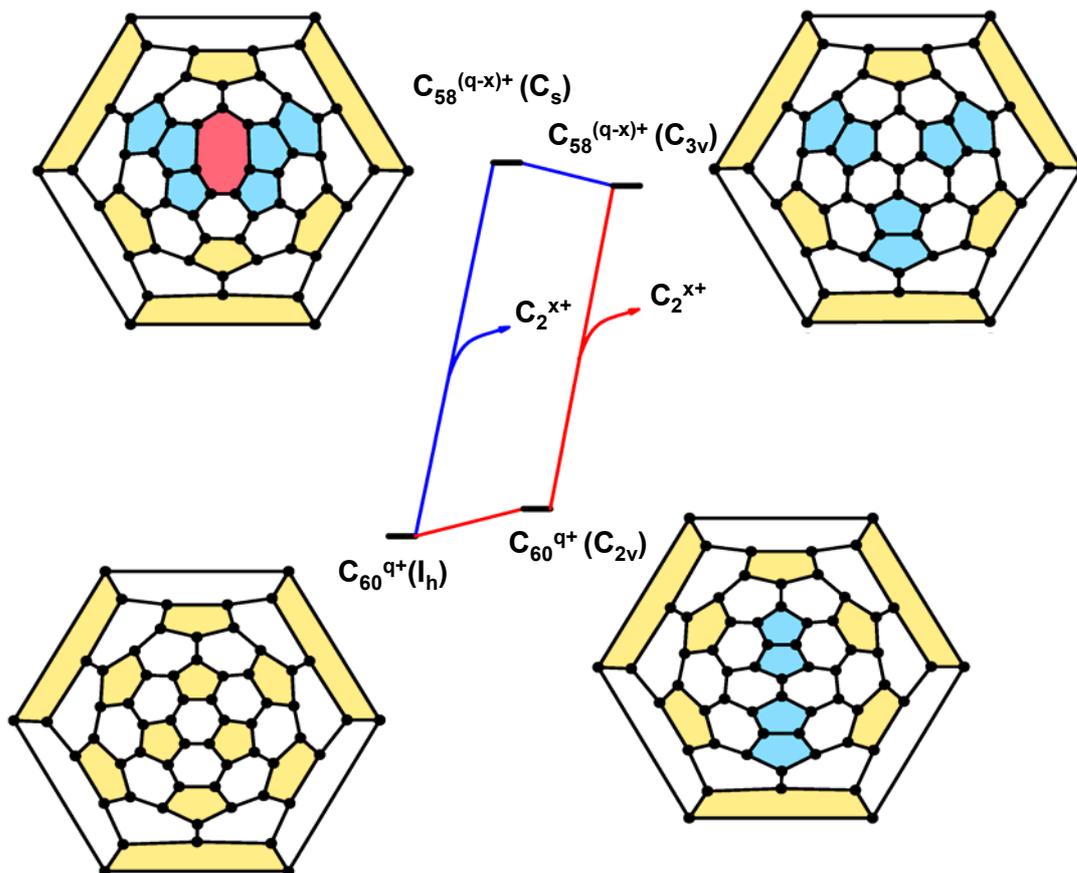
Fulleren	DE Theorie [eV]	DE <sup>+</sup> Theorie [eV]	DE <sup>+</sup> Experiment [eV]
C <sub>70</sub>	<b>10,36</b>	<b>10,11</b>	<b>9,8 ± 0,2</b>
C <sub>68</sub>	8,36	8,29	8,4 ± 0,2
C <sub>66</sub>	7,88	7,97	8,0 ± 0,2
C <sub>64</sub>	8,99	8,57	7,8 ± 0,2
C <sub>62</sub>	<b>5,53</b>	<b>6,31</b>	<b>7,0 ± 0,2</b>
C <sub>60</sub>	<b>11,37</b>	<b>10,64</b>	<b>9,8 ± 0,2</b>
C <sub>58</sub>	8,11	8,35	8,2 ± 0,2
C <sub>56</sub>	8,47	8,43	8,7 ± 0,2
C <sub>54</sub>	8,44	8,37	8,4 ± 0,2
C <sub>52</sub>	7,79	8,10	8,4 ± 0,2
C <sub>50</sub>	<b>9,63</b>	<b>9,63</b>	<b>8,8 ± 0,2</b>
C <sub>48</sub>	8,60	8,79	8,3 ± 0,2

**Tabelle 2.2** Berechnete [60] und experimentell bestimmte [65] Dissoziationsenergien der neutralen Fullerene (DE) ( $C_{2n} \rightarrow C_{2(n-1)} + C_2$ ) bzw. der Fullerenkationen (DE<sup>+</sup>) ( $C_{2n}^+ \rightarrow C_{2(n-1)}^+ + C_2$ ).

Es zeigt sich, dass C<sub>70</sub><sup>+</sup>, C<sub>60</sub><sup>+</sup> und C<sub>50</sub><sup>+</sup> hohe Dissoziationsenergien und damit eine besonders hohe Stabilität aufweisen. Besonders instabil ist C<sub>62</sub><sup>+</sup>. Für jeden C<sub>2</sub> Verlust werden ca. 8 eV zusätzlich an kinetischer Elektronenstoßenergie benötigt. Dies zeigt sich auch in den Intensitätsverteilungen der Fullerenfragmente, die in Abhängigkeit der Elektronenenergie unter experimentellen Bedingungen beobachtet werden kann (siehe Abbildung 3.8).

Da die Fullerene durch sequenziellen C<sub>2</sub> Verlust erzeugt werden, ist C<sub>58</sub><sup>+</sup> im Ionenstrahl unter experimentellen Bedingungen von den Fragmentationen am intensivsten und daher ein gutes Modellsystem für die Klasse der non-IPR Fullerene. Ausgehend von C<sub>60</sub><sup>q+</sup> sind verschiedene Reaktionswege zu den beiden stabilsten C<sub>58</sub><sup>q+</sup> Isomeren denkbar (Abbildung 2.7). C<sub>58</sub>(C<sub>s</sub>)<sup>q+</sup> kann einfach durch Abspaltung einer C<sub>2</sub> Einheit aus einer 5-6 Bindung des C<sub>60</sub>(I<sub>h</sub>)<sup>q+</sup> entstehen. Für C<sub>58</sub>(C<sub>3v</sub>)<sup>q+</sup> sind zwei unterschiedliche Reaktionswege vorstellbar. Zum einen zuerst die Bildung von C<sub>58</sub>(C<sub>s</sub>)<sup>q+</sup> gefolgt von einer Stone-Wales Umlagerung oder aber ausgehend von C<sub>60</sub>(I<sub>h</sub>)<sup>q+</sup> nach der Stone-Wales Umlagerung zum

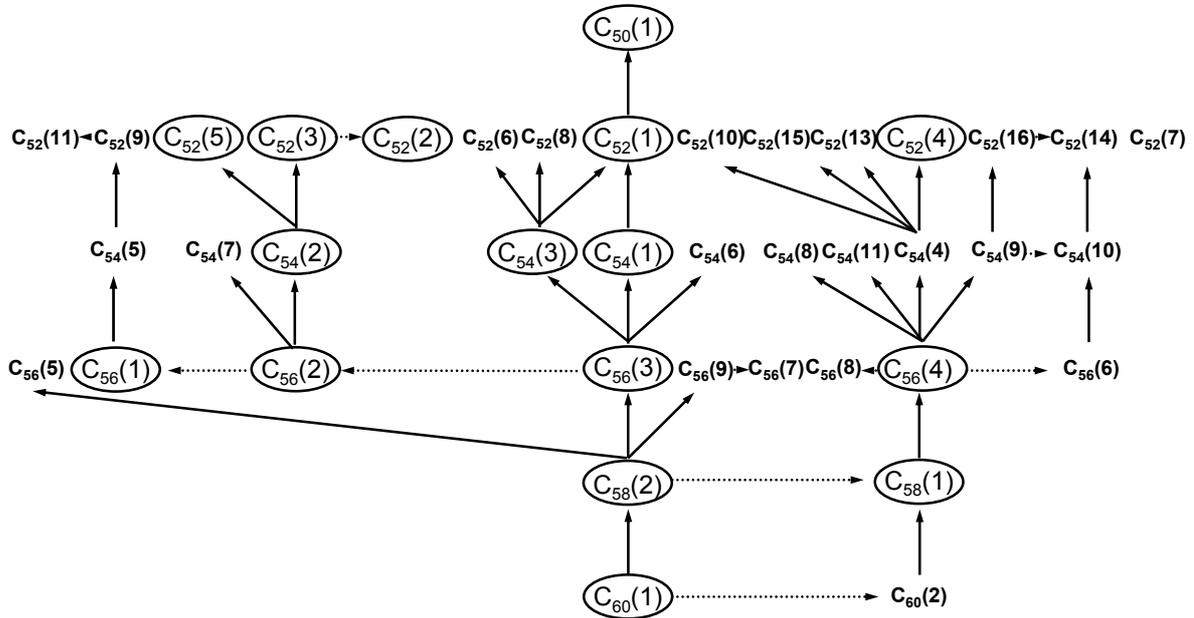
$C_{60}(C_{2v})^{q+}$  eine  $C_2$  Abspaltung aus einer 5-5 Bindung. Nach quantenmechanischen Rechnungen ist das  $C_{58}(C_{3v})^{q+}$  geringfügig stabiler als das  $C_{58}(C_s)^{q+}$ , wobei der energetische Abstand mit zunehmender Ladung  $q$  zunimmt [63] [76]. Für die resultierende Produktverteilung der verschiedenen  $C_{58}$  Isomere sind jedoch nicht nur thermodynamische sondern auch kinetische Faktoren wie z. B. die Reaktionsbarrieren für die Stone-Wales Umlagerungen entscheidend.



**Abbildung 2.7** Schlegeldiagramme der energetisch günstigsten Isomere von  $C_{60}$  und  $C_{58}$ . Benachbarte Pentagonstellen sind blau, Siebenringstrukturen rot eingefärbt [9].

Für den elektronenstoßinduzierten Zerfall von  $C_{60}$  zu  $C_{50}$  wurde von Diaz-Tendero et al. ein Dissoziationsschema erstellt (siehe Abbildung 2.8). Es zeigt deutlich die zunehmende Komplexität mit zunehmender Fragmentierung der Fullerene. Verschiedene Isomere können dabei durch Stone-Wales (S-W) Transformation ineinander überführt werden. Durch eine Kaskade dieser S-W Umlagerungen kann so aus einem energetisch ungünstigen ein stabiles Isomer entstehen. Auffallend ist, dass die stabilsten Isomere meist

direkt durch einfachen  $C_2$  Verlust aus den stabilsten Isomeren der höheren Homologen erzeugt werden können.



**Abbildung 2.8** Dissoziationschema ausgehend von  $C_{60}$  ( $I_h$ ) [60]. Zahlen in Klammern geben die energetische Reihenfolge für eine bestimmte Clustergröße an. Durchgezogene Linien zeigen  $C_2$ -Abspaltung an, gepunktete Linien Stone-Wales-Transformationen. Es sind nur die stabilsten Isomere dargestellt.

Bei der S-W Umlagerung in Fullerenen findet eine konzertierte Verschiebung der zentralen Bindungen über einen viergliedrigen Übergangszustand statt. Dabei muss eine Energiebarriere von mehr als 5 eV überwunden werden [77].

### 2.2.3 Experimentelle Befunde zu den non-IPR Fullerenen

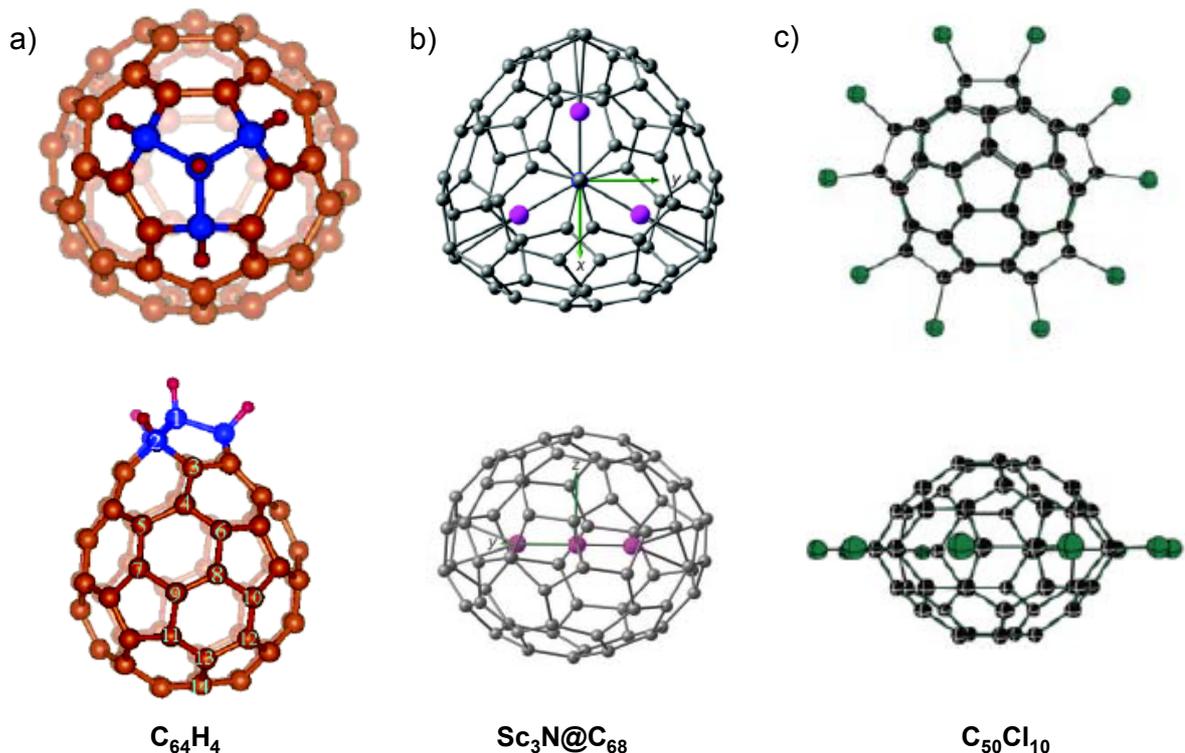
Es existieren bereits einige experimentelle Arbeiten, die sich mit den Strukturen und den physikalisch chemischen Eigenschaften der non-IPR Fullerenen beschäftigen, die meisten davon in der Gasphase. So konnte das kleinste Fullerene  $C_{20}$  aus  $C_{20}H_{20}$  durch Gasphasenreaktion hergestellt und mittels Anionenphotoelektronenspektroskopie untersucht werden [78]. Durch den Vergleich der experimentellen Spektren mit quantenmechanischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das  $C_{20}^-$ , welches durch Gasphasenreaktion aus  $C_{20}H_{20}$  hergestellt wurde, eine geschlossene Fullerenestruktur aufweist. Das  $C_{20}$  ist jedoch sehr reaktiv und bildet durch laserinduzierte Kondensation in der Gasphase Oligomerstrukturen aus [79]. Wird  $C_{20}$  dagegen durch Laserverdampfung von Graphitstäben

hergestellt, entstehen keine fullerenartigen Strukturen, sondern es bilden sich je nach Ladungszustand mono- bzw. bicyclische Ringstrukturen oder lineare Ketten aus [80]. Auch größere non-IPR Fullerene  $C_n$  ( $n = 30 - 44, 50$ ) konnten in der Gasphase mittels Photoelektronenspektroskopie charakterisiert werden [81]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Fullerene  $C_{36}$ ,  $C_{44}$  und  $C_{50}$  eine große Bandlücke und überraschend hohe Stabilität aufweisen.

Neben den Arbeiten an  $C_{58}$  Filmen aus der eigenen Arbeitsgruppe [5] existiert bisher nur eine einzige experimentelle Arbeit, die sich mit der Herstellung und Charakterisierung reiner non-IPR Fullerenmaterialien beschäftigt [82]. Dabei wurden von Piskoti et al. durch Bogenentladung an Graphitelektroden dünne Filme, Lösungen und Pulver bestehend aus  $C_{36}$  hergestellt. Eine Alkalimetalldotierung erhöhte die elektrische Leitfähigkeit dieser Filme. Es sind jedoch mehrere Versuche, die Synthese von  $C_{36}$  zu reproduzieren, fehlgeschlagen [83]. Es konnten jedoch Derivate des  $C_{36}$  wie z. B.  $C_{36}H_4$ ,  $C_{36}H_6$  und  $C_{36}H_4O$  im Milligrammmaßstab durch Laserverdampfung bzw. Bogenentladung an dotierten Graphitstäben und nachfolgender Aufreinigung durch HPLC hergestellt werden [84]. Die dabei gewählten experimentellen Bedingungen sind mit den Herstellungsbedingungen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren vergleichbar. Im Gegensatz zu  $C_{60}$ , welches im Kristall die molekulare Struktur beibehält, besteht das aufgereinigte  $C_{36}H_6$  in der festen Phase aus Oligomerstrukturen kovalent verknüpfter Cluster [85].

Es konnten jedoch non-IPR Fullerene synthetisiert werden, die durch Metallatome endohedral stabilisiert werden [86]. So gelang beispielsweise die Herstellung von  $Sc_2@C_{66}$  [87] [88],  $La_2@C_{72}$  [89] und  $Sc_3N@C_{68}$  [90] [91] (siehe (b) in Abbildung 2.9). Die Synthese erfolgte durch Bogenentladung an entsprechend metalldotierten Graphitelektroden und anschließender Aufreinigung durch HPLC. Die zwei bzw. drei benachbarten Pentagonstellen dieser non-IPR Fullerene werden durch die als Elektronendonoren fungierenden Metallatome endohedral koordiniert und dadurch stabilisiert. Die kleinsten bisher nach dieser Methode erzeugbaren endohedralen Fullerene weisen 66 Kohlenstoffatome in der Molekülstruktur auf. Die Strukturen der endohedral metallstabilisierten Fullerene entsprechen dabei den Käfiggeometrien, die für das stabilste Isomer der metallfreien Fullerene berechnet wurden. Ausnahmen stellen die Strukturen von mit Eu bzw. Ca endohedral stabilisiertem  $C_{72}$  dar, da sowohl IP konforme als auch non-IPR Strukturen experimentell beobachtet werden [92].

Durch Addition von Halogenatomen ist eine Stabilisierung der reaktiven AP Stellen ebenfalls möglich. So konnten beispielsweise  $C_{50}Cl_{10}$  und  $C_{54}Cl_8$  [93] durch Bogenentladung von Graphit in der Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff erzeugt werden.  $C_{50}Cl_{10}$  weist dabei eine charakteristische Struktur auf, bei der die Chloratome die AP Stellen des  $D_{5h}$  Isomers so absättigen, dass eine saturnartige Struktur entsteht (siehe (c) in Abbildung 2.9). Durch die Fluorierung von  $C_{60}$  bei Temperaturen von ca.  $550\text{ }^\circ\text{C}$  und Drücken bis 7 bar entsteht neben fluorierten  $C_{60}$  Derivaten in kleinen Mengen auch  $C_{58}F_{18}$  [94]. Da die Fluorierung mit gasförmigen  $F_2$  oder Übergangsmetallfluoriden nur fluorierte  $C_{60}$  Derivate erzeugt, erfolgte die Reaktion von  $C_{60}$  und dem Fluorierungsagens  $Cs_xPbO_yF_z$  ( $x = 2, 3, 4$ ;  $y = 0,2$  bis  $0,5$ ; und  $z = (4 + x) - 2y$ ) durch Heizen auf  $550^\circ\text{C}$ .  $C_{58}F_{18}$  wurde massenspektroskopisch und durch  $^{19}\text{F}$  NMR charakterisiert. Dabei entspricht die gebildete Molekülstruktur des fluorierten  $C_{58}$  Fullerenes der des  $C_{58}$  ( $C_s$ ), welches einen Siebenring (Hp) und 2 Ketten von drei benachbarten Fünfringen (2-3CAP) aufweist (vgl. Abbildung 2.7). Die 18 Fluoratome koordinieren in dieser Käfigstruktur ausschließlich die an einem Sieben- oder benachbarten Fünfring beteiligten Kohlenstoffatome.



**Abbildung 2.9** a) Darstellung der Struktur von  $C_{64}H_4$  [95]. b) schematische Struktur des endohedralen Fullerenes  $Sc_3N@C_{68}$  [96] und c) Struktur des  $C_{50}Cl_{10}$  [97].

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von non-IPR Fullerenen ist die Absättigung der reaktiven AP Stellen durch Wasserstoff/Deuterium. So konnte bei der Bogenentladung von Graphit in einer Heliumatmosphäre in der Gegenwart von Methan und anschließender chromatographischer Trennung  $C_{64}H_4$  [95] in Milligrammmengen hergestellt werden (Struktur siehe (a) in Abbildung 2.9).  $C_{64}H_4$  ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die während dieser Reaktion gebildete Struktur, die eine 3AP Stelle aufweist, konnte durch  $^1H$  und  $^{13}C$  NMR Spektroskopie aufgeklärt werden. Sie entspricht jedoch nicht der Käfigstruktur, die man für unhydriertes  $C_{64}$  aus quantenmechanischen Rechnungen (2-2AP) als den stabilsten Käfig erwarten würde [64]. Nach quantenmechanischen Rechnungen beträgt die Energiedifferenz zwischen dem stabilsten  $C_{64}$  Isomer ( $D_2$ ) und der Käfigstruktur, die im  $C_{64}H_4$  ( $C_{3v}$ ) realisiert wird, etwa 1,2 eV [98].

Über den experimentellen Nachweis von non-IPR Isomeren des  $C_{60}$  und des  $C_{70}$  existieren bisher nur wenige Arbeiten. So wurde der Ruß, der durch unvollständige Verbrennung von Graphit oder  $C_{60}$  entsteht, mittels HPLC, UV/Vis Spektroskopie und massenspektroskopisch untersucht [99]. Dabei wurden thermisch instabile Phasen, die sich nach einer Stunde in siedendem Toluol in  $C_{60}$  ( $I_h$ ) umlagern, non-IPR Isomeren zugeordnet. In Folge des Herstellungsmechanismus könnte es sich jedoch bei diesen Phasen auch um instabile Fullerenderivate des  $C_{60}$  ( $I_h$ ) wie z. B.  $C_{60}O$  oder  $C_{60}O_2$  handeln.

### 3 Experimenteller Aufbau

#### 3.1 Versuchsaufbau

Die Herstellung und Charakterisierung von massenselektierten Clustermaterialien erfolgt in der Depositionsapparatur. Der experimentelle Aufbau ermöglicht *in situ* die Bestimmung der thermischen Stabilität (thermische Desorptionsspektroskopie) und der elektronischen Struktur (Photoelektronenspektroskopie) der Clusterfilme. Die Reaktivität der Cluster kann durch Umsetzung mit Atomstrahlen ermittelt werden. Durch ein Probenschleusensystem können Oberflächentopographien *ex situ* mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmt werden.

##### 3.1.1 Depositionsapparatur

Die Depositionsapparatur besteht aus drei Hauptkammern (Präparations-, Analyse- und Depositionskammer), zwei Clusterionenquellen (Elektronenstoßquelle und Magnetron-sputterquelle) und einer Probenschleuse (siehe Abbildung 3.1). Die verschiedenen Kammern können bei Bedarf durch Plattenventile voneinander abgetrennt werden.

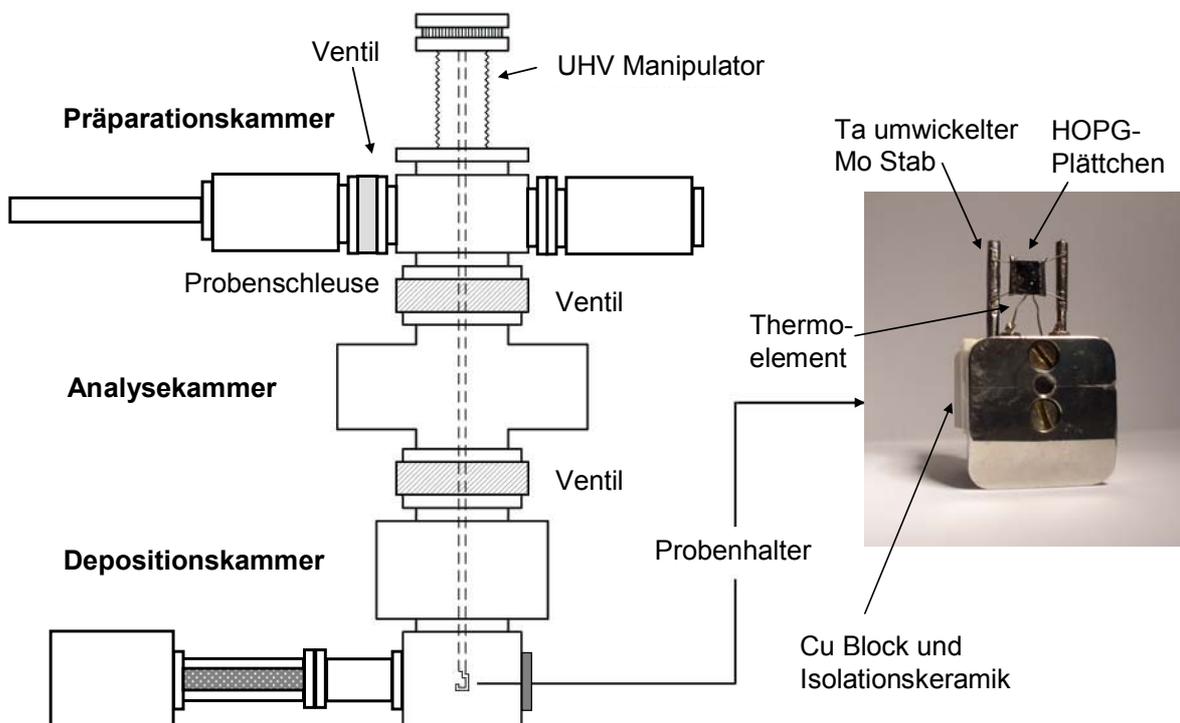


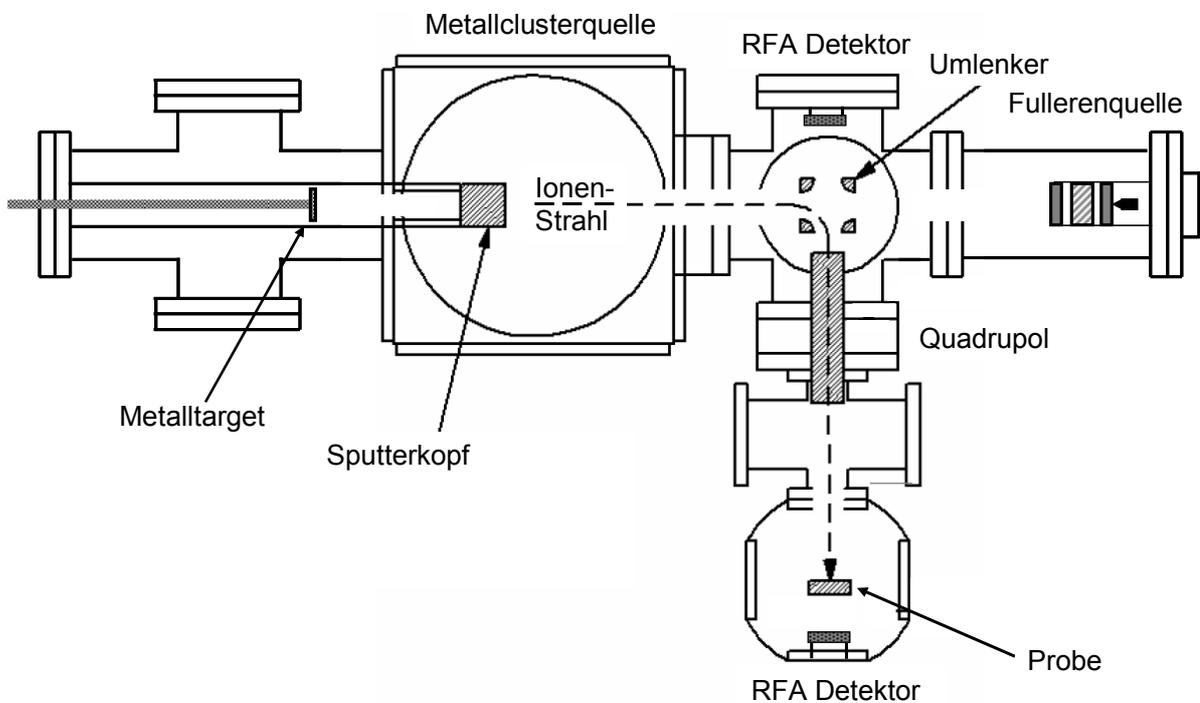
Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der Depositionsapparatur im Querschnitt und Probenhalter für 7 x 7 mm<sup>2</sup> HOPG Proben.

Die Probenschleuse ermöglicht den routinemäßigen Probentransfer von Atmosphärendruck bis zu Ultrahochvakuumbedingungen binnen weniger Minuten ohne den Basisdruck der drei Hauptkammern von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar nachhaltig zu stören. Für den Probentransfer wird der Probenhalter mittels einer Transferstange an eine Probenhalterung übergeben, die sich am unteren Ende des UHV Manipulators (VAB Elmshorn) befindet. Der Manipulator ermöglicht eine vertikale Verschiebung um einen Meter und die Drehung der Probe um  $360^\circ$ . Zusätzlich lässt sich die Probe durch eine Positionierungseinheit 50 mm in horizontaler x und y Richtung verschieben. Durchführungen im oberen Teil des Manipulators ermöglichen eine elektrische Kontaktierung und die Temperaturmessung des Probenhalters bzw. der Probe. Der Manipulator kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, damit lässt sich die Probentemperatur auf bis zu 150 K erniedrigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene, den jeweiligen experimentellen Anforderungen entsprechende, Probenhalter entwickelt und an das bestehende Manipulator- bzw. Schleusensystem adaptiert. Der am häufigsten verwendete Probenhalter besteht aus zwei 16 mm langen Kupferblöcken mit konischen Vertiefungen, die durch eine Keramik voneinander getrennt sind. In den Kupferblöcken befinden sich jeweils ein 2 mm dicker und 30 mm langer Molybdänstab, der mit Tantalfolie umwickelt ist. Zwischen diesen Stäben wird an zwei 0,25 mm dicken Wolframdrähten eine ca. 1 mm dicke  $7 \times 7 \text{ mm}^2$  HOPG Probe, die durch Tantalfolie eingefasst ist, aufgehängt. Auf der Rückseite der Probe befindet sich ein Thermoelement (K-Type, CHROMEL<sup>®</sup> ALUMEL<sup>®</sup>), mit welchem die Probentemperatur gemessen werden kann (siehe Abbildung 3.1). Dieser experimentelle Aufbau ermöglicht das Heizen der Probe auf bis zu 1200 K. Es gibt fünf weitere Probenhalter, die jeweils leichte Variationen aufweisen. So ist auch die Montage größerer Proben wie z. B.  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  ohne Tantalhalterungen möglich. Ein Probenhalter ermöglicht die Messung des Ionenentladungsstroms während der Clusterdeposition bei erhöhter Probentemperatur durch Verwenden einer keramischen Heiztablette (Heat Wave Labs, Mod. 101275). Die weiteren Halter sind so konzipiert, dass sie kompatibel zu den in den jeweiligen Kooperationen verwendeten experimentellen Aufbauten sind. So sind die Halter zum einen kompatibel zum Omicronhaltersystem (AK Wulfhekel) und zu Ramanmessungen (INT) und ermöglichen zum anderen die Montage von 3 mm TEM Netzen, die in der Transmissionselektronenmikroskopie (AK Gerthsen) eingesetzt werden.

### 3.1.2 Depositionskammer und Ionenquellen

Zur Erzeugung von Clusterionen stehen zwei unterschiedliche Ionenquellen zur Verfügung. Metallcluster können mittels einer Magnetronsputterquelle nach Freiburger Bauart [100] erzeugt werden. Die Fullerenionen werden durch eine Sublimations-Elektronenstoßionisationsquelle erzeugt. Durch ein differentielles Pumpsystem wird gewährleistet, dass in der Depositionskammer ein Druck von weniger als  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht werden kann, obwohl in den Ionenquellen der Druck während des Betriebs auf  $1 \cdot 10^{-6}$  (Fullerenionenquelle) bzw. bis zu  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar (Metallclusterquelle) ansteigen kann.



**Abbildung 3.2** Schematische Darstellung der Depositionskammer, des Quadrupolumlenkers und der Ionenquellen im Querschnitt.

Beide Ionenquellen sind an gegenüberliegenden Seiten der Umlenkeinheit angebracht und können bei Bedarf durch Plattenventile von der Depositionskammer abgetrennt werden. Zwischen Umlenkeinheit und Depositionskammer befindet sich ein Quadrupolmassenfilter

(EXTREL). In der Depositionskammer kann die kinetische Energieverteilung und Intensität des Ionenstrahls durch zwei Gegenfeldanalysatoren vor und nach dem Quadrupolmassenfilter bestimmt werden.

### 3.1.3 Analysekommer

Verschiedene analytische Messmethoden werden in der Analysekommer angewandt (siehe Abbildung 2.1).

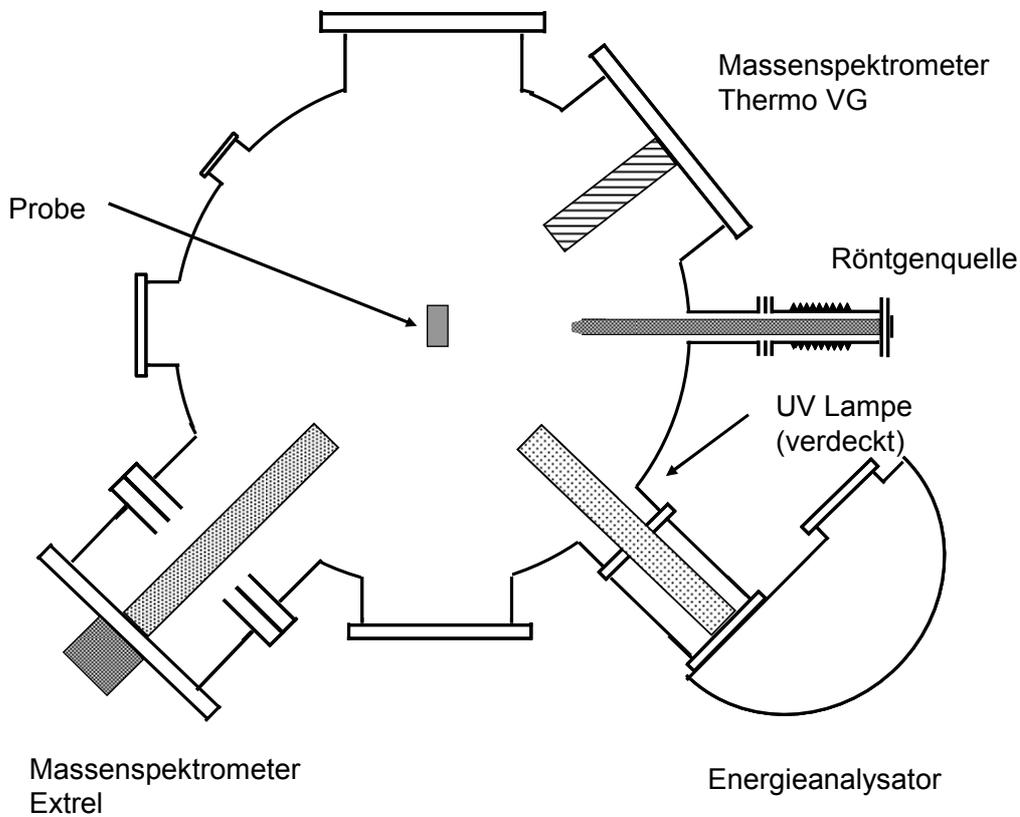
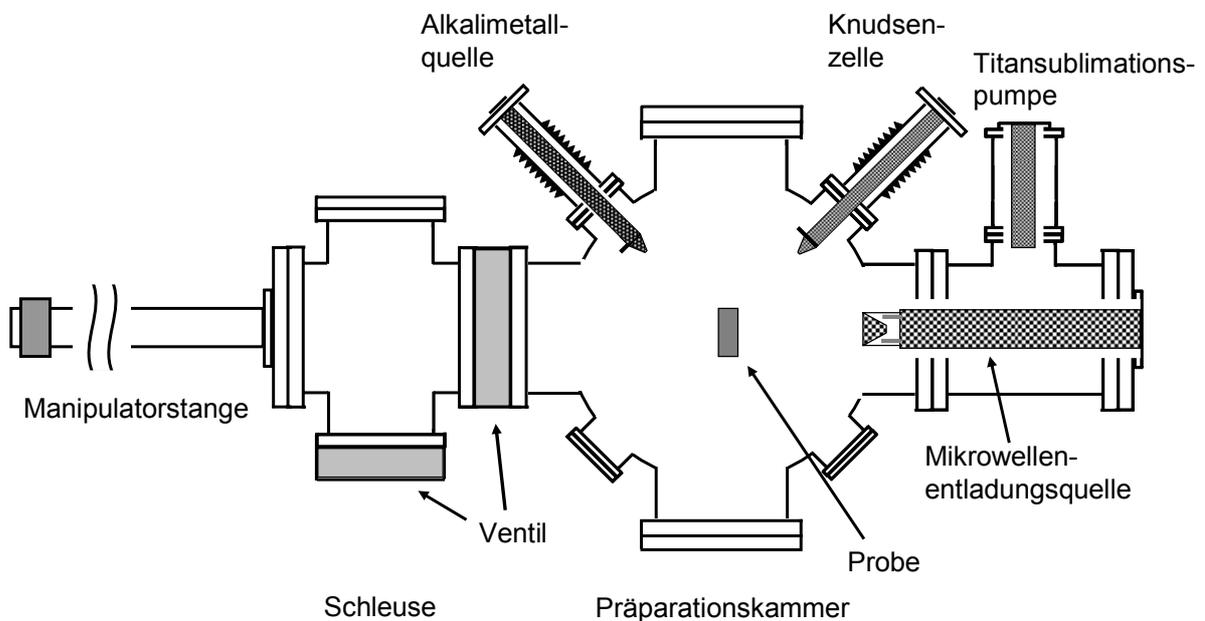


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der Analysekommer im Querschnitt.

In der Analysekommer befindet sich ein Quadrupolmassenfilter mit Elektronenstoßionisator und Ionendetektor (EXTREL), der zur thermischen Desorptionsspektrometrie der Fullerenfilme und zur massenspektrometrischen Untersuchung im Massenbereich ( $m/z$ ) von 10 bis zu 4000 amu benutzt wird. Ein zweites Quadrupolmassenspektrometer (Thermo VG) dient zur thermischen Desorptionsspektroskopie der Massen ( $m/z$ ) kleiner 50 amu und zur Rest-

gasanalyse. Zusätzlich kann in der Analysekammer Photoelektronenspektroskopie angewandt werden. Als Photonenquellen dienen eine UV Lampe (Model UVL-HI-38A) der Firma Thermo VG Scientific [101] und eine Röntgenquelle (DAR 300 twin anode, Omicron). Die kinetische Energieverteilung der emittierten Elektronen wird durch einen hemisphärischen Energieanalysator (EA 125, Omicron) bestimmt. Sowohl die Röntgenquelle als auch die UV-Lampe schließen mit dem Energieanalysator einen Winkel von  $45^\circ$  ein.

### 3.1.4 Präparationskammer und Probenschleuse



**Abbildung 3.4** Schematische Darstellung der Präparationskammer und der Probenschleuse.

In der Präparationskammer befinden sich alle experimentellen Komponenten, die während des Betriebes einen erhöhten Druck verursachen. Um die Messinstrumente in der Analysekammer zu schonen, wird dazu die Präparationskammer durch ein Plattenventil vom Rest der Apparatur abgetrennt. An der Präparationskammer befindet sich die Probenschleuse, mit der die Probe ins UHV System eingeschleust werden kann. Auf einer 100 mm Linearverschiebeeinheit ist eine Knudsenzelle mit entsprechender Blende angebracht. Mit dieser können durch Sublimation von pulverförmigem  $C_{60}$  bzw.  $C_{70}$  Referenzproben hergestellt werden. Die Alkalimetallquelle, die zur Dotierung der erzeugten

Fullerenfilme dient, ist ebenfalls auf einer 100 mm Linearverschiebeeinheit montiert. In der Analyse kammer befindet sich auch eine Mikrowellenentladungsquelle (Gen2, Tectra), mit der atomarer Wasserstoff, Deuterium, Sauerstoff und entsprechende thermische Atomstrahlen erzeugt werden können. Die Präparationskammer kann zusätzlich zum konventionellen Pumpsystem noch durch eine Titansublimationspumpe gepumpt werden. Dies ermöglicht das schnelle Entfernen von Wasserstoff und Sauerstoff nach Gebrauch der Mikrowellenentladungsquelle.

### 3.1.5 Mobile Probentransfereinheit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine mobile Probentransfereinheit aufgebaut (Abbildung 3.5). Deren Zweck ist es, Proben mit massenselektierten Clustern, die in der Depositionsapparatur hergestellt werden, unter Hochvakuumbedingungen zu anderen experimentellen Versuchsaufbauten zu bringen, um diese dort mit komplementären experimentellen Methoden zu untersuchen. Um die Schwingungsstruktur der Fullerenfilme mit Ramanspektroskopie zu charakterisieren, erfolgte so der Vakuum-Probentransfer zum Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe. Die Messungen wurden dort von S. Lebedkin an einem Bruker FT Raman Gerät durchgeführt. Die Oberflächentopographien wurden vom AK Wulfhekel mit Hilfe eines 4 K Tieftemperaturrastertunnelmikroskops vermessen. Dazu wurden Proben unter Vakuumbedingungen ins Institut für Physik an der Universität Karlsruhe gebracht.

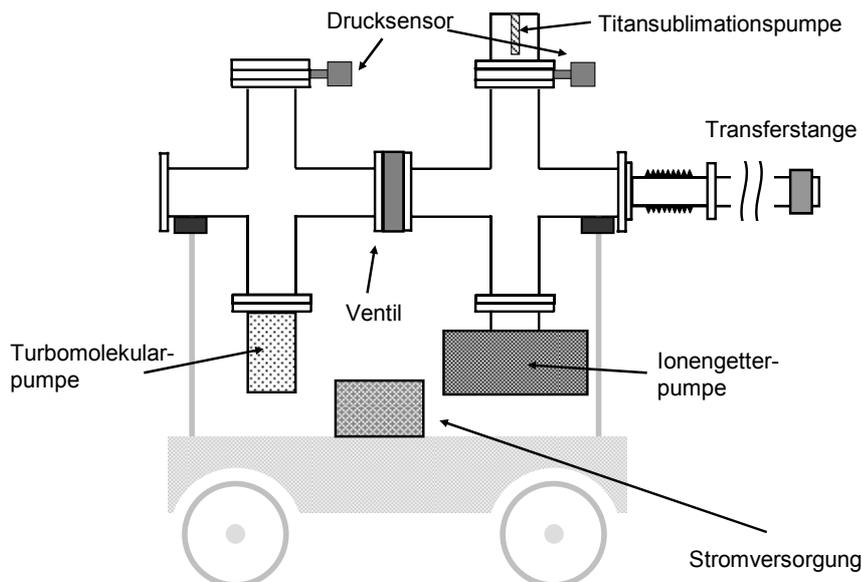


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der mobilen Probentransfereinheit.

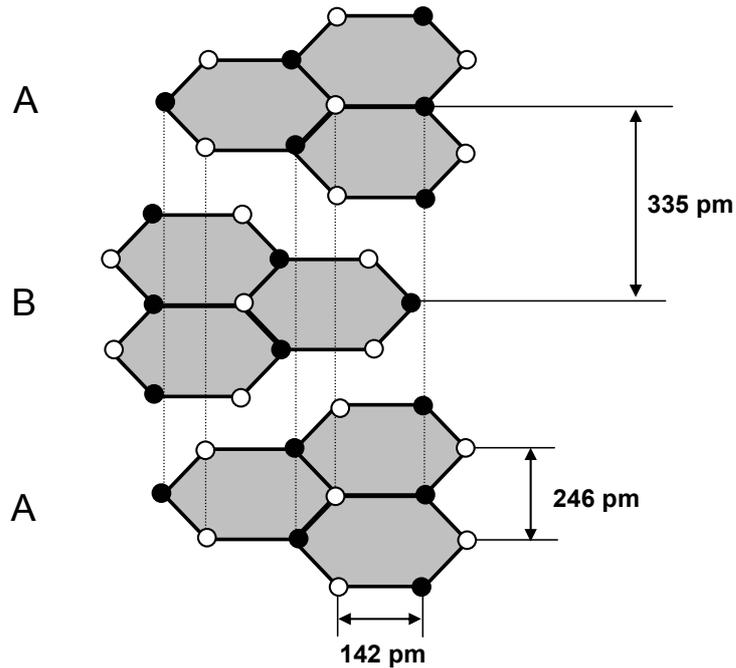
Die Transfereinheit besteht aus einer Transfer- und einer Adapterkammer, die durch ein Ventil voneinander abgetrennt werden können. An der Transferkammer befindet sich eine ca. 1 Meter lange Transferstange, mit der die Probe von der Depositionsapparatur aufgenommen werden kann. Diese Kammer wird während des gesamten Transfers und Transports mit einer Ionengetterpumpe (Vaclon plus 55 Diode, Varian) evakuiert. An der Adapterkammer kann die Transfereinheit an andere Apparaturen angebracht werden. Nach erfolgtem Anflanschen kann diese mit einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe evakuiert werden. Während des Transports wird die Transfereinheit durch eine konventionelle 9 V Autobatterie versorgt. Dies gewährleistet einen eigenständigen Betrieb von über 5 Stunden bei einem Druck von weniger als  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar.

### **3.2 Versuchsdurchführung**

Die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Methoden, welche die Herstellung, die physikalische Charakterisierung und die chemische Reaktivität der Clusterfilme ermöglicht, und deren konkrete Durchführung im experimentellen Aufbau werden im Folgenden dargestellt.

#### **3.2.1 Substrat: Hochorientierter pyrolytischer Graphit**

Die Wahl eines geeigneten Substrats ist von entscheidender Bedeutung für die Untersuchung von adsorbierten Teilchen, da das Substrat die physikalischen Eigenschaften des Adsorbats signifikant beeinflussen kann. Als Substrat wird in dieser Arbeit hexagonaler Graphit (P6<sub>3</sub>/mmc) [102] verwendet. Graphit ist eine kristalline Modifikation des Kohlenstoffs, die aus übereinander gestapelten ebenen Kohlenstoffschichten besteht [24]. Jede Kohlenstoffschicht besteht aus miteinander kondensierten hexagonalen Kohlenstoffsechsringen. Bei hexagonalem Graphit ist jede zweite Kohlenstoffschicht mit der Ausgangslage deckungsgleich (Stapelfolge ABA). Der C-C Abstand in einer Ebene beträgt 142 pm, zwischen zwei Ebenen 335 pm [30] (siehe Abbildung 3.6).



**Abbildung 3.6** Schematische Darstellung von hexagonalem Graphit [30].

Die Kohlenstoffatome in einer Ebene sind  $sp^2$ -hybridisiert. Das vierte Valenzelektron befindet sich in einem delokalisierten  $\pi$ -System über- und unterhalb einer planaren Kohlenstoffschicht. Graphit ist ein Halbmetall mit nur einem geringen Überlapp von Valenz- und Leitungsband ( $\leq 0,04$  eV). Die Austrittsarbeit beträgt 4,4 eV [103]. Für die Experimente dieser Arbeit wurde ausschließlich künstlich nach dem Moore-Verfahren hergestellter hochorientierter pyrolytischer Graphit (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*, HOPG) der Firma SPI Supplies verwendet, da dieser weniger Verunreinigungen und größere Kristallite aufweist als natürlicher Graphit [104] [105]. Verwendet wurden HOPG Plättchen der Qualität SPI 2 und SPI 3 mit einer Grundfläche von  $7 \times 7$  mm<sup>2</sup> und einer Dicke von 0,5 mm bis 1 mm. Die verschiedenen Chargen unterscheiden sich nur durch die Größe und die Orientierungen der unterschiedlichen kristallinen Domänen. SPI 2 ist durch den Hersteller mit einer lateralen Kristallitgröße von  $< 0,5$  mm und einer Mosaikwinkelverteilung von  $0,8^\circ \pm 0,2^\circ$  spezifiziert, SPI 3 mit  $< 30\text{-}40$  nm bzw.  $3,5^\circ \pm 1,5$  [9] [106]. Die HOPG Proben werden vor jeder Messung *ex situ* gespalten und anschließend im Vakuum mehrmals auf ca. 1200 K ( $5 \text{ Ks}^{-1}$ ) geheizt. Dadurch können Verunreinigungen von Stufenkanten und Defekten entfernt werden.

Mehrere Gründe waren für HOPG als Wahl des Substrats entscheidend. Die chemische Inertheit, die HOPG sowohl gegenüber elektropositiven als auch elektronegativen Agenzien

zeigt, lässt auch auf geringe Wechselwirkungen zwischen HOPG und adsorbierten Teilchen schließen. Die leichte Spaltbarkeit entlang der 001 Ebene stellt eine einfache und schnelle Möglichkeit dar, eine saubere, gut definierte und reproduzierbare Substratoberfläche zu erzeugen. HOPG ist außerdem durch seine hohe thermische Stabilität für Desorptionsexperimente gut geeignet, da im experimentellen Temperaturbereich bis 1500 K keine Phasenübergänge auftreten und der Dampfdruck vernachlässigbar gering ist. Graphit besitzt im Valenzband nur wenige sehr breite Bänder mit geringer Zustandsdichte, weshalb elektronische Adsorbatzustände in Photoelektronenspektren schon ab einer verhältnismäßig geringen Bedeckung gut zu erkennen sind. Eine weitere Voraussetzung des Substrats ist dessen elektrische Leitfähigkeit, die es ermöglicht, durch Anlegen eines homogenen Gegenfeldes die ankommenden Ionen abzubremesen und ohne Aufladungen des Substrats abzuschneiden. Desweiteren kann durch Messen des Ionenentladungsstroms die Anzahl abgeschiedener Teilchen einfach bestimmt werden.

### 3.2.2 Ionenerzeugung und Adsorption

#### Elektronenstoßquelle

Die Fullerenionen werden in einer Elektronenstoßquelle erzeugt, deren schematischer Aufbau in der folgenden Abbildung dargestellt ist. Die Quelle besteht aus einer zylinderförmigen Knudsenzelle, einer Repellerplatte, einem Quellenblock, auf welchem ein Wolframfilament montiert ist, und einer Extraktorplatte.

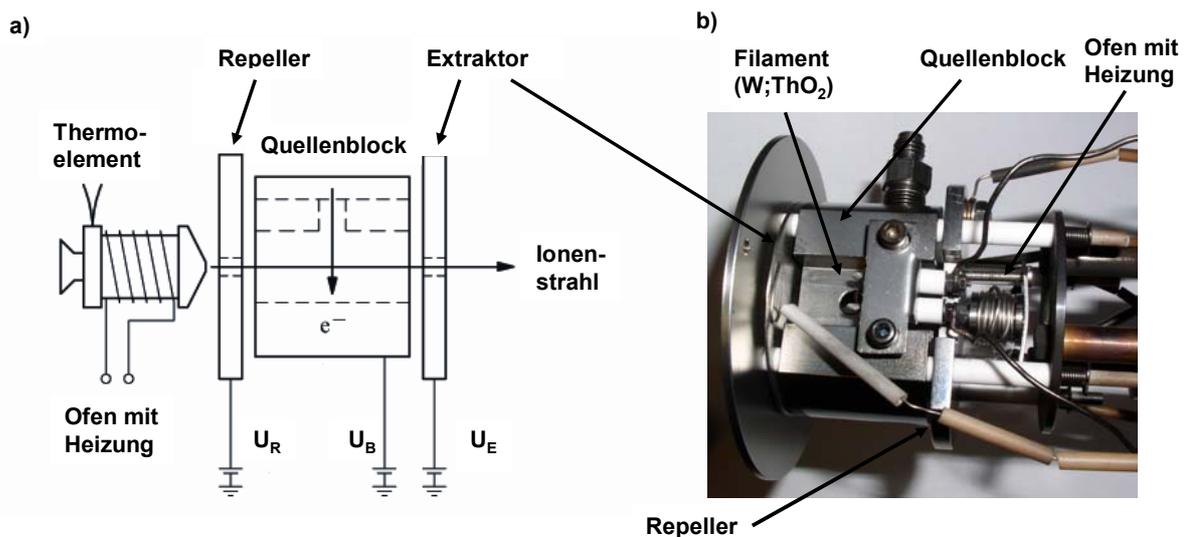
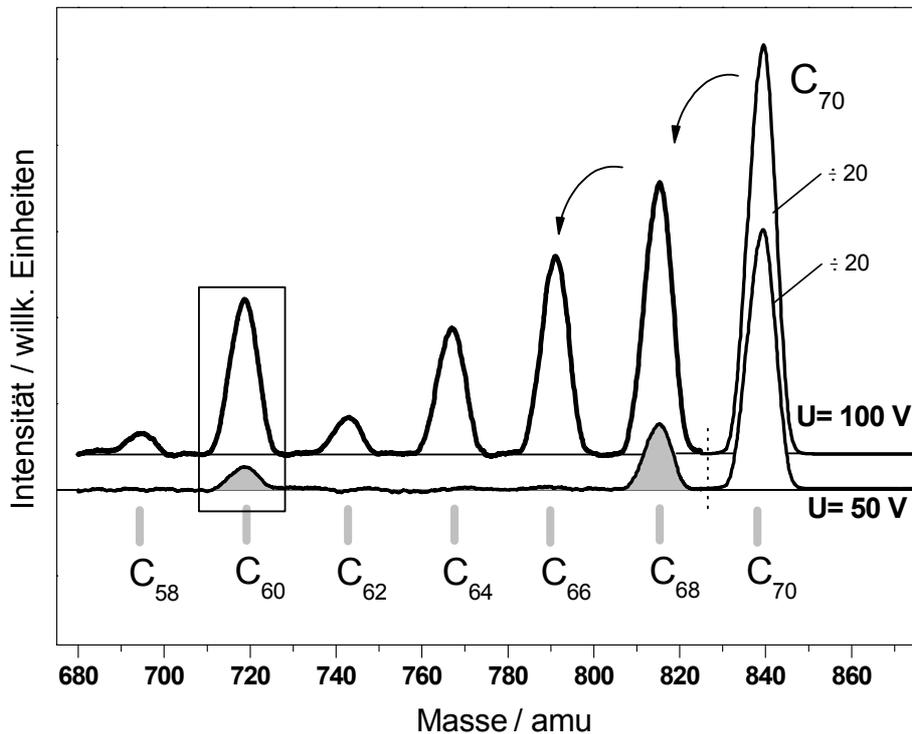


Abbildung 3.7 Schematische Darstellung der Elektronenstoßquelle a) Seitenansicht [7]. b) Aufsicht.

Der Quellblock befindet sich im Betrieb auf einem Potential von typischerweise + 34 V. Die Repellerplatte ist relativ zum Quellblock um 20 V angehoben, die Extraktorplatte ist um 20 V abgesenkt.

Täglich werden ca. 50 mg  $C_{60}$  bzw.  $C_{70}$  Fullerenpulver (SES Research, Alfa Aesar, Reinheit > 99 %) in die mit einer Schraube auf der Rückseite verschließbaren Knudsen-Zelle gefüllt. Die Knudsenzelle wird resistiv durch einen 50 cm langen ummantelten Nickeldraht (THERMOKOAX<sup>®</sup>) geheizt. Die Temperatur des Ofens kann durch ein Thermoelement (K-Type, CHROMEL<sup>®</sup> ALUMEL<sup>®</sup>) bestimmt werden und bei Bedarf durch Variation des Heizstroms verändert werden. Typischerweise beträgt die Heizleistung für die Sublimation von  $C_{60}$  32 W (2,22 A, 14,4 V). Die optimale Heizleistung für  $C_{70}$  ist geringfügig höher (~ 34 W). Ab einer Temperatur von etwa 550 K sublimieren die neutralen Fullerenmoleküle aus dem Ofen durch eine ca. 2 mm große zylinderförmige Öffnung in den Quellenblock.

Über dem Quellenblock ist, durch Keramik elektrisch isoliert, ein thoriertes Wolframfilament (Goodfellow, 0,3 mm Durchmesser, 1%  $ThO_2$ ) angebracht. Dieses emittiert bei einem Strom von etwa 8 A und einem angelegten Potential von ca. 8 V thermisch Elektronen. Diese Elektronen werden aufgrund einer Potentialdifferenz zwischen Filament und Quellenblock beschleunigt und ionisieren die neutralen Fullerenmoleküle im Bereich des Quellenblocks. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen kann durch eine Potentialdifferenz von 20 bis 120 V zwischen Quellenblock und Filament variiert werden und hat entscheidenden Einfluss auf die Intensität des Ionenstrahls und die Effektivität des Fragmentierungsprozesses der entstehenden Fullerenionen, wie exemplarisch an zwei Massenspektren in Abbildung 3.8 zu sehen ist. Dabei ist die Intensität des Ausgangsmaterials im unten gezeigten Fragmentierungsspektrum des  $C_{70}$  mehr als 20-mal intensiver als die der Fragmentionen ( $C_{68}$ ,  $C_{66}$ , usw.). Auffallend sind die vergleichbar hohe Intensität an  $C_{60}$  Ionen und die niedrige Intensität der  $C_{62}$  Teilchen. Dies spiegelt die unterschiedlichen Werte der Dissoziationsenergien und die damit verbundene relative Stabilität dieser Fullerenwider (Kapitel 2.2.2).



**Abbildung 3.8** Massenspektren der durch Elektronenstoßionisierung entstehenden Fragmente von C<sub>70</sub>. Durch Erhöhung der kinetischen Energie von 50 eV (untere Kurve) auf 100 eV (obere Kurve) steigt die Ausbeute an Fragmentierungsprodukten.

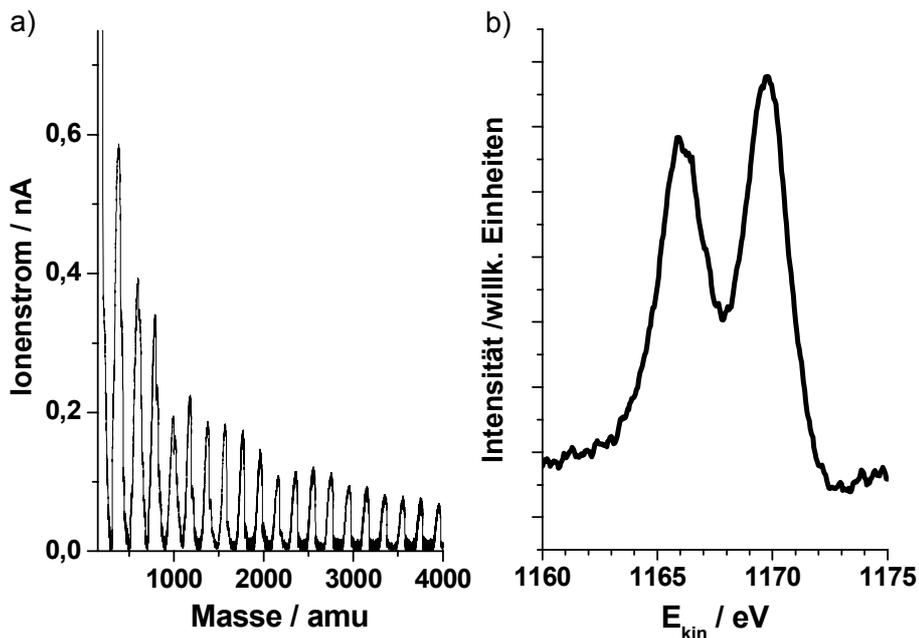
Durch Auswertung der Intensität des Ionenstroms in Abhängigkeit von Elektronenstoßenergie und Sublimationstemperatur der Fullerene, gemessen durch die Ofentemperatur der Knudsenzelle, konnte die Schwingungsenergie  $E_{\text{vib}}$  der Fullerenionen nach einem von Kolodney et al. entwickeltem Modell abgeschätzt werden [7]. So beträgt die mittlere Schwingungsenergie von C<sub>58</sub> Ionen unter typischen Reaktionsbedingungen bei der Entstehung zwischen 8 und 14 eV [107].

### Magnetronsputterquelle

Zur Erzeugung von Metallclusterionen wird eine Ionenquelle verwendet, die von Haberland et al. entwickelt wurde [100]. Das Prinzip der Ionenerzeugung beruht auf der Aggregation von Metallteilchen in der Gasphase durch Stöße mit Edelgasatomen. Die Metallteilchen werden durch einen Gleichstrom-Magnetronsputtervorgang erzeugt. Dies geschieht durch den Beschuss einer Metallprobe, in dieser Arbeit bestehend aus Gold oder Silber

(Durchmesser 37 mm, Reinheit >99,99 %), mit geladenen Teilchen. Diese werden aus Edelgasen (Helium und Argon) durch eine Gleichstromentladung (~ 300 V) generiert. Überlagerung von magnetischen und elektrischen Feldern zwingt diese auf Spiralbahnen über der Metallprobenoberfläche, wodurch die Anzahl der Stöße und somit die Effektivität des Sputterprozesses erhöht wird. Die Metallprobe (*target*) wird während des Betriebs mit flüssigem Stickstoff gekühlt und befindet sich auf einem Potential von + 40 V. Die entstanden Metallionen werden durch Stöße mit den kalten Edelgasatomen abgekühlt und durch elektrostatische Linsen beschleunigt und auf die Umlenkeinheit fokussiert.

Es konnten Ionenströme von massenselektierten  $\text{Au}_{20}^+$  von bis zu 0,1 nA erzeugt werden. Die massenselektierten Cluster wurden anschließend mit einer kinetischen Energie von 6 eV auf HOPG abgeschieden und konnten z. B. mit XPS charakterisiert werden (siehe Abbildung 3.9). Die erhaltenen XPS Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten Spektren von massenselektierten Goldclustern von Ganteför et al. [108] [109].



**Abbildung 3.9** a) Massenspektrum von  $\text{Au}_x$  Clustern am Ionendetektor, b) XPS Photoelektronenspektrum ( $\text{MgK}_{\alpha}$ , 1253,6 eV) von  $7,5 \cdot 10^{12}$   $\text{Au}_{20}$  Clustern auf HOPG. Gezeigt sind die Au 4f Zustände in der kinetischen Energiedarstellung.

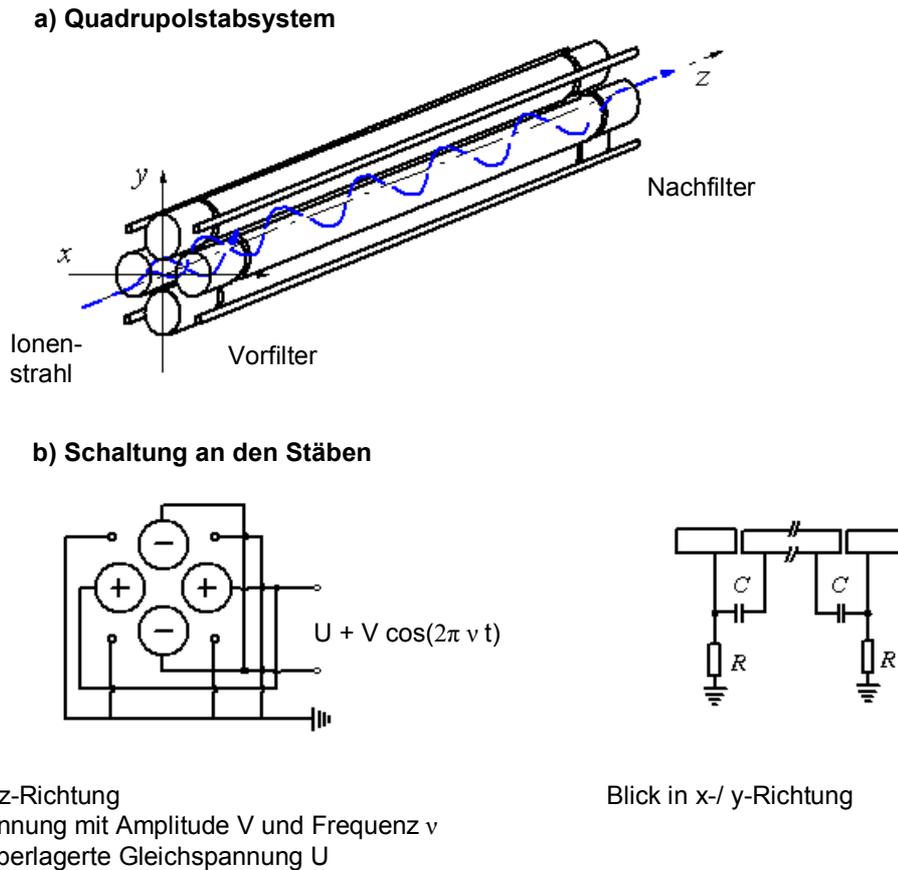
In Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie unter der Leitung von D. Gerthsen wurden massenselektierte Goldcluster auf Graphit abgeschieden und diese

anschließend mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Dabei wurde mit Elektronenholographie in einem Transmissionselektronenmikroskop die durch Gold induzierte Phasenverschiebung in Abhängigkeit der Clustergröße vermessen. Der starke Anstieg des MIP (*Mean Inner Coulomb Potential*) mit abnehmender Clustergröße konnte mit der Zunahme der Oberflächenspannung erklärt werden [110]. Desweiteren wurde das Ostwaldreifen von massenselektierten Goldclustern auf amorphem Graphit untersucht [111]. Dabei konnte gezeigt werden, dass analog zum klassischen Ostwaldreifen die Größe der Cluster auf der Oberfläche mit der Zeit zunimmt. Das Wachstum der Goldcluster kann gut durch ein stationäres diffusionslimitiertes Modell beschrieben werden. Der Diffusionskoeffizient des Massentransports auf der Oberfläche durch atomare Diffusion der Goldatome beträgt bei Raumtemperatur zwischen  $1,1$  und  $3,8 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### **Massenselektion**

Die Fulleren- und Metallclusterionenstrahlen werden durch elektrostatische Linsensysteme auf einen Ionenumlenker in der Depositionsapparatur fokussiert. Dort werden die Ionen durch einen elektrostatischen Quadrupol um  $90^\circ$  umgelenkt. Dadurch können kationische Cluster von nicht ionisierten Teilchen abgetrennt werden. Der dabei aufgeweitete Clusterionenstrahl wird vor Eintritt in das Quadrupolmassenfilter durch eine Einzellinse erneut fokussiert.

Die Clusterionen werden durch ein Quadrupolmassenspektrometer (EXTREL, 0,88 MHz) massenselektiert, welches aus vier ca. 20 cm langen Stäben mit einem kreisförmigen Durchmesser von 9,5 mm (3/8 Inch) besteht. Jeweils gegenüberliegende Stäbe sind elektrisch miteinander verbunden. Vor und hinter den vier Hauptstäben des Quadrupols befinden sich jeweils vier durch Keramiken abgetrennte 2 cm lange Vor- bzw. Nachfilter (siehe Abbildung 3.10). Diese erhöhen durch bessere Ionenführung die Transmittanz des Quadrupolmassenfilters. Das hier verwendete Spektrometer ist für einen Massenbereich ( $m/z$ ) von 10 bis 4000 amu spezifiziert.



**Abbildung 3.10** a) Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Quadrupolmassenspektrometers. b) elektrische Kontaktierung der vier Quadrupolstäbe [9].

Die Selektion der Ionen erfolgt durch das Anlegen von elektrischen Gleich- und Wechselfeldern, so dass nur Ionen in einem bestimmten Massenbereich, dem sogenannten Stabilitätsbereich, stabile Trajektorien durch das Massenspektrometer besitzen [112] [113] [114]. Der Stabilitätsbereich kann durch Aufstellung der Bewegungsgleichungen der Ionen im sich zeitlich ändernden quadrupolaren Feld und durch Lösen dieser mit Hilfe der Mathieschen Differentialgleichungen berechnet werden [115]. Ionen mit instabilen Bahnen kollidieren mit den Elektroden, auf denen sie neutralisiert bzw. abgeschieden werden. Ein Nachteil der präparativen Massenspektrometrie mittels eines Quadrupols ist die Tatsache, dass die auf den Quadrupolstäben abgeschieden Teilchen die Funktionsweise (Auflösung und Transmittanz) beeinträchtigen. Es ist daher unbedingt notwendig die vier Quadrupolstäbe, die Vor- und Nachfilter und die Isolationskeramiken in regelmäßigen Abständen aufwendig zu reinigen.

Die massenselektierten Ionen werden nach Verlassen des Quadrupols durch ein elektrostatisches Linsensystem auf die Probe fokussiert.

### Adsorption

Die kinetische Energieverteilung der Ionen kann durch Variation des Abbremspotentials eines Gegenfeldanalysators (*retarding field analyser*, RFA), welcher sich direkt hinter der Abscheidungsregion der Ionen befindet, bestimmt werden. So haben Fullerenionen nach Verlassen des elektrostatischen Linsensystems nach dem Quadrupolmassenfilter eine mittlere kinetische Energie von  $\sim 34$  eV mit einer vollen Halbwertsbreite von etwa 1 eV. Um eine Fragmentierung der Ionen bei der Adsorption zu vermeiden und die Haftwahrscheinlichkeit der Teilchen zu erhöhen, sind weiche Landebedingungen notwendig. Dies wird durch Anlegen eines positiven Abbremspotentials auf der Probe erreicht. So kann die kinetische Energie auf bis zu 1 eV reduziert werden. Typischerweise werden die Ionen mit einer kinetischen Energie von 6 eV abgeschieden, die somit pro Atom ( $\sim 0,1$  eV / Atom) um mindestens eine Größenordnung geringer ist als die Bindungsenergie zwischen den Atomen im Molekül.

Die Kationen werden bei Annäherung an die Oberfläche durch Ladungstransfer (Elektronen) vom Substrat neutralisiert (Resonanter Elektroneneinfang bzw. resonante Neutralisierung oder Auger Neutralisierung [103]). Dieser Entladungsstrom kann auf der Probe mittels eines Picoamperometers (Keithley) gemessen werden. Eine durch ein Labview Programm automatisierte Integration des Neutralisationsstroms über die Abscheidungszeit ermöglicht eine einfache Bestimmung der abgeschiedenen Ionenmenge. Dabei entsprechen  $3,75 \cdot 10^{11}$  einfach geladene Teilchen einer Nanoampereminute (nAmin). Für  $C_{60}^+$  und  $C_{70}^+$  lassen sich unter optimalen Bedingungen Ionenströme von bis zu 25 nA erzielen.  $C_{58}$  kann noch mit Strömen von bis zu 3 nA abgeschieden werden. Der Ionenstrom für das kleinste abgeschiedene Fulleren ( $C_{48}$ ) beträgt nur noch etwa 0,1 nA. Somit können Filme dieser kleineren Fullerene bei gleicher nomineller Bedeckung nur durch eine entsprechend längere Depositionszeit erreicht werden.

Die nominelle Fullerendosis wird in Monolagen-Äquivalenten (MLE) umgerechnet. Dabei wird davon ausgegangen, dass  $10^{14}$   $C_{60}$  Moleküle pro  $cm^2$  bei einem Moleküldurchmesser von 1 nm in einer dichtesten Kugelpackung eine Monolage ausbilden. Unter typischen Abscheidungsbedingungen ( $E_0 = 6$  eV,  $T_s = 300$  K) konnte für  $C_{58}$  eine Abscheidungsfläche

mit einem Durchmesser von  $3,0 \pm 0,5$  nm durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen bestimmt werden. Auch die Abscheidung einer großen Menge  $C_{58}$  auf einer polykristallinen Goldoberfläche zeigte einen sichtbaren dunklen Fleck vergleichbaren Durchmessers. Somit ergibt sich eine Abscheidungsfläche von  $0,071 \text{ cm}^2$ . 1 MLE entspricht folglich  $7,1 \cdot 10^{12}$  Teilchen bzw.  $\sim 20$  nAmin. Die Verteilung der deponierten Cluster auf der Oberfläche und die Morphologie dieser Filme wird mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmt.

### 3.2.3 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die thermische Stabilität der deponierten Cluster wird mittels der thermischen Desorptionsspektroskopie analysiert. Sie ist seit 50 Jahren eine Standardmethode in der Oberflächenanalyse [116]. Durch die thermische Desorptionsspektroskopie sind Informationen über die Energetik und Kinetik von Adsorbatsystemen zugänglich [117]. Bestimmt werden können sowohl die Reaktionsordnung, der Frequenzfaktor, die Aktivierungsenergie der Desorption, unterschiedliche Bindungszustände des Adsorbaten und deren Bindungsenergien als auch Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen. Dazu wird eine Probe, meist mit einer linearen Temperaturrampe, geheizt und der entstehende Partialdruckanstieg des Adsorbats gemessen. In dieser Arbeit werden die desorbierten Teilchen durch ein Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen.

Eine quantitative Bestimmung der Desorptionsrate ( $r_{\text{des}}$ ) ist durch die Polanyi-Wigner-Gleichung möglich:

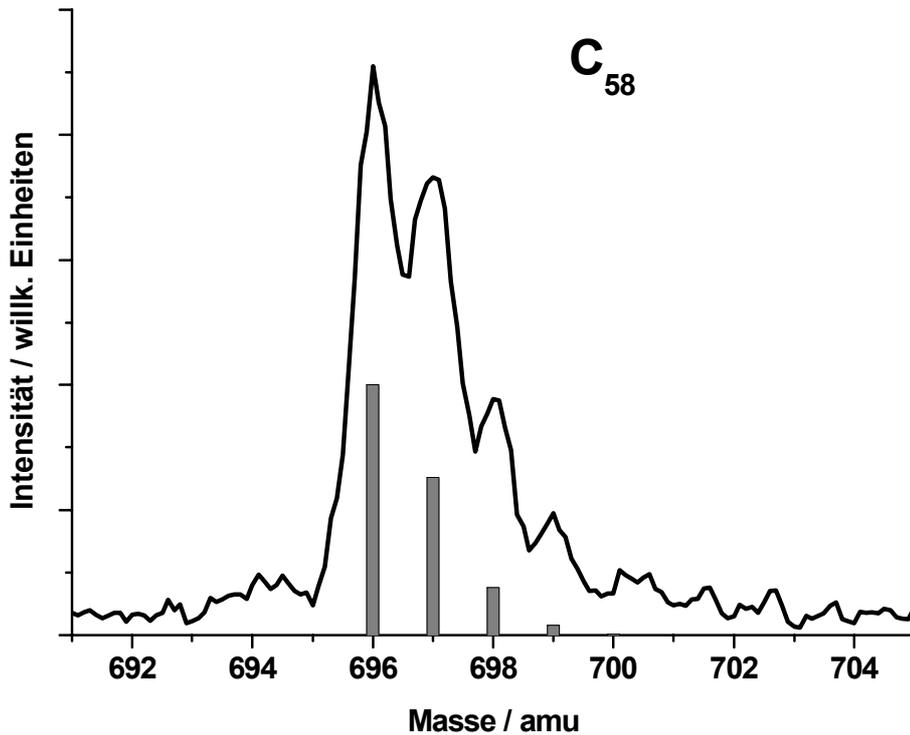
$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \Theta^n = k_n^0 \Theta^n \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{k_b T}\right)$$

Dabei wird die Reaktionsordnung durch den Exponent  $n$  ausgedrückt,  $k_n$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Desorption und  $\Theta$  steht für die Bedeckung in Monolagen. Aus dieser konnte Redhead [118] unter Annahme einer Desorptionsreaktion erster Ordnung bei konstanter Heizrate  $\beta$  eine vereinfachte Formel für die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{des}}$  ableiten:

$$E_{\text{des}} = RT_{\text{max}} \left( \ln\left(\frac{\nu T_{\text{max}}}{\beta}\right) - 3,64 \right)$$

Dazu muss bei bekannter Heizrate ( $\beta$ ) aus den gemessenen Desorptionsspektren nur die Peakmaximumtemperatur  $T_{\max}$  bestimmt werden. Für den Frequenzfaktor ( $\nu$ ) wird üblicherweise ein Wert von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  angenommen. Dieser kann jedoch durch Variation der Heizrate bestimmt [119] oder berechnet werden (Theorie des aktivierten Komplexes) [120]. Eine einfache Methode zur groben Abschätzung der  $E_{\text{des}}$  gelingt auch durch Anpassung eines exponentiellen Anstiegs der ansteigenden Desorptionsflanke (Arrheniusmethode). Diese Methode wird jedoch meist nur bei Desorption nullter Ordnung eingesetzt [121]. Eine genauere Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption ist durch Verwendung des Chan-Aris-Weinberg Verfahrens möglich, wobei zusätzlich zur Peakmaximumtemperatur noch die Desorptionsordnung und die Spektrenbreite (FWHM) bei der Auswertung mit einbezogen werden [122]. Eine sehr aufwändige aber dafür sehr genaue Methode ist die sogenannte Kompletanalyse [123] [124]. Diese geht von der Polanyi-Wigner-Gleichung aus und bezieht zusätzlich bedeckungsabhängige Effekte mit ein. Die Simulation der Spektren durch numerische Integration bietet ebenso eine Möglichkeit zur Auswertung experimenteller TD Daten (Runge-Kutta Verfahren) [125].

Zur Aufnahme von Massen- oder thermischen Desorptionsspektren wird die Probe ca. 2.5 cm vor dem Eingang des Quadrupolmassenspektrometers (EXTREL) in der Analysekommer platziert. Die genaue Position kann durch ein kleines Fenster an der Rückseite des Massenspektrometers festgelegt werden. Die Probe wird durch Widerstandsheizern mit einer linearen Temperaturrampe (FHI-ELAB GO74) von 300 K auf bis zu 1200 K geheizt. Die Heizrate beträgt typischerweise  $5 \text{ Ks}^{-1}$ , kann aber bei Bedarf zwischen  $0,5 - 16 \text{ Ks}^{-1}$  variiert werden. Die desorbierten neutralen Teilchen werden durch Elektronenstoß (typischerweise 60 V) ionisiert und im quadrupolaren Massenfilter massenselektiert. Der Nachweis der massenselektierten Ionen erfolgt durch einen aus einer Konversionsdynode und einem Elektronenvervielfacher bestehenden Detektor. Die Auflösung  $R = M/\Delta M$  beträgt bei 720 amu ( $\text{C}_{60}$ ) typischerweise etwa 150. Diese kann jedoch soweit verbessert werden, dass auch isotopenaufgelöste Massenspektren ( $R = 1000$ ) erhalten werden können (siehe Abbildung 3.11). Die Temperatur der Probe wird durch ein Oszilloskop (TDS 2020, Tektronix) synchron zur Ionendetektion aufgezeichnet. Somit können aus Ionendetektion und Temperaturmessung TD Spektren erstellt werden. Die durch ein auf der Rückseite der Probe befindliches Thermoelement (K-Type) angezeigte Temperatur, wird durch ein Pyrometer (Keller) nach erfolgter Desorption der Adsorbateilchen kalibriert.



**Abbildung 3.11** Isotopenaufgelöstes Massenspektrum von  $C_{58}$ . Abgeschiedene Ionendosis  $6,5 \cdot 10^{14}$  Moleküle bei Raumtemperatur, Heizrate  $5 \text{ Ks}^{-1}$ , Auflösung ca.  $R = 750$ . Zum Vergleich ist die natürlich Isotopenverteilung von  $C_{58}$  dargestellt (graue Balken).

Es stehen drei unterschiedliche Betriebsmodi des Extrel Massenspektrometers zur Verfügung, um die desorbierten Teilchen zu analysieren.

1. **MS Modus** (TIMS, *temperature integrated mass spectra*):

Während des Heizprozesses der Probe (meist  $5 \text{ Ks}^{-1}$ ) werden mehrere Massenspektren der desorbierenden Teilchen schnell hintereinander aufgenommen und akkumuliert (Auflösung bis  $R = 1000$ ). Die erhaltenen Spektren sind reine Massenspektren (siehe z. B. Abbildung 3.11).

2. **TDS Modus**

Das Massenspektrometer wird so eingestellt, dass nur Teilchen eines eng eingestellten Massenbereichs den Detektor des Spektrometers erreichen ( $r_{\text{des}} = f(t)$ ). Dabei ist für die Bestimmung der TD Spektren der Fullereine eine Auflösung von  $R \sim 150$  ausreichend. Synchron wird die Temperatur der Probe durch ein Thermoelement gemessen und

aufgezeichnet ( $T = f(t)$ ). Daraus lässt sich die Desorptionsrate der desorbierenden Teilchen bestimmen ( $r_{\text{des}} = f(T)$ ).

### 3. MSTDS Modus (TRMS, *temperature resolved mass spectra*):

Dieser Modus ist in der Steuerungssoftware des Extrel Massenspektrometers nicht implementiert und wurde daher selbst entwickelt. Das Massenspektrometer wird dazu durch ein Softwareprogramm extern angesteuert (Labview<sup>®</sup>). Es werden mehrere Massenspektren (etwa 2,5 sec pro Spektrum) aufgenommen und separat gespeichert. Bei einer Heizrate von  $5 \text{ K s}^{-1}$  ist so eine Temperaturlösung pro Spektrum von 15 K möglich. Die erhaltenen Massenspektren werden anschließend in einer Matrix vereinigt. Aus dieser ergeben sich zweidimensionale Temperatur-Massendiagramme, die die Signalintensität farbkodiert darstellen.

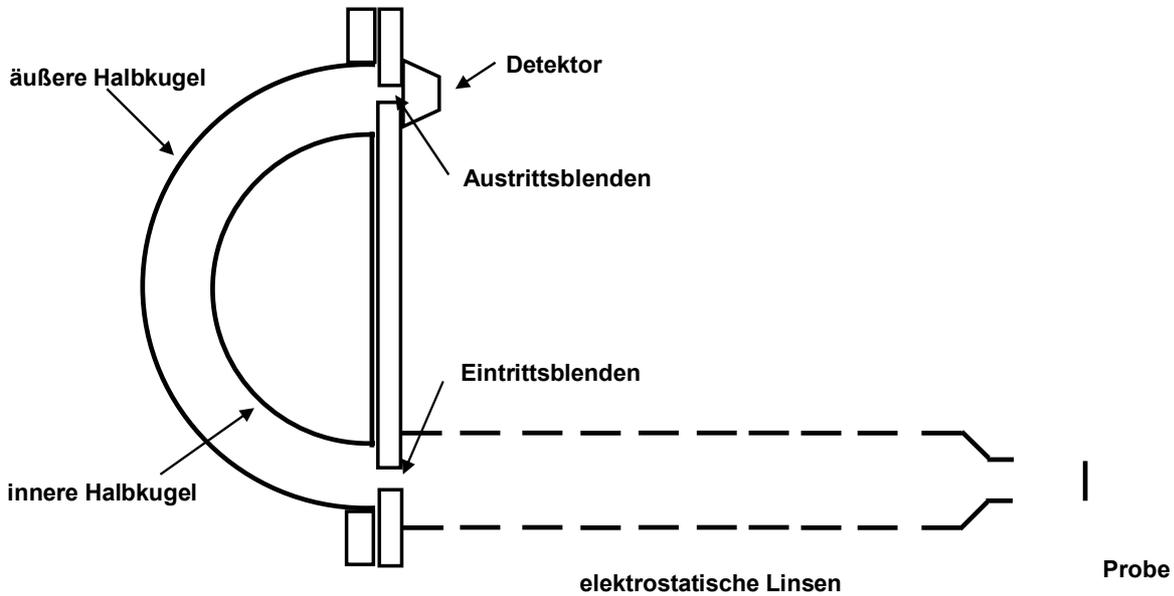
Thermische Desorptionsspektren von Deuteriummolekülen (4 amu) und Atomen (2 amu) können nicht mit dem Extrel Massenspektrometer durchgeführt werden, da es für diesen Massenbereich nicht spezifiziert ist. Daher wird die  $\text{D}_2$  Desorption mittels eines Quadrupolmassenspektrometers der Firma Thermo VG (Smart IQ<sup>+</sup>, 1,8 - 2,2 MHz) durchgeführt, welches sich in der Analysechamber befindet. Da während des Heizprozesses der TD Spektroskopie Deuteriummoleküle nicht nur von der Probe selbst sondern auch von der Umgebung (z. B. Probenhalter) desorbieren können, sind Referenzmessungen, die zur Untergrundsubtraktion dienen, notwendig.

#### 3.2.4 Photoelektronenspektroskopie

Die Aufnahme von Photoelektronenspektren erfordert zwei experimentelle Bestandteile. Zum einen eine monochromatische Photonenquelle zum anderen einen Elektronenenergieanalysator. Letzterer ermöglicht die Erfassung der kinetischen Energieverteilung der durch den Photoeffekt erzeugten Photoelektronen [126]. Im hier beschriebenen experimentellen Aufbau wird ein hemisphärischer Energieanalysator des Typs EA 125 Energy Analyzer der Firma Omicron verwendet. Dessen Aufbau wurde bereits detailliert in [7] beschrieben und wird daher hier nur verkürzt wiedergegeben.

Der Energieanalysator besteht aus einem System elektrostatischer Linsen, dem aus zwei Halbkugeln aufgebauten hemisphärischen Analysator, fünf Channeltrondetektoren, einem Signalverstärker und einem Computer für die digitale Datenaufnahme (Abbildung 3.12). Vor

dem hemisphärischen Analysator befinden sich drei, nach dem Analysator fünf unterschiedlich große Blenden. Durch diese lassen sich Auflösung und erreichbare Signalintensität auf die jeweiligen experimentellen Gegebenheiten anpassen.



**Abbildung 3.12** Schematische Darstellung des Energieanalysators EA 125 der Firma Omicron Nanotechnology.

Die Auflösung des Energieanalysators  $\Delta E$  ist näherungsweise gegeben durch:

$$\Delta E = E_p \left( \frac{d}{2R_0} + \alpha^2 \right)$$

Hierbei ist  $E_p$  die Passenergie, die durch die an den beiden Halbkugeln angelegten Potentiale eingestellt werden kann,  $R_0$  der mittlere Halbkugelradius des Analysators (125 mm) und  $\alpha$  der halbe Eintrittswinkel der Elektronen im Bogenmaß. Eine Variation der Schlitzbreite  $d$  der Blenden ist von 1 mm bis 6 mm möglich. So lässt sich bei einer Passenergie von 5 eV und einer Schlitzbreite von 1 mm eine Energieauflösung von 0,03 eV erzielen [127].

Zur Messung von Photoelektronenspektren wird die Probe ca. 3 cm vor dem Eingang des Linsensystems des Analysators platziert. Damit ist gewährleistet, dass nur Photoelektronen mit weniger als  $3^\circ$  Divergenz zur Oberflächennormalen das Analysatorsystem erreichen können. Zusätzlich wird die Probe gegenüber dem Analysator auf ein Potential von ca. -9 V abgesenkt. Dies ist nötig, um die Austrittsarbeit des Substrats von der des Detektors zu

trennen. Zusätzlich weisen die Spektren eine höhere Signalintensität und ein besseres Signal zu Rauschverhältnis auf.

Im experimentellen Aufbau stehen zwei Photonenquellen zur Verfügung. Für Photoelektronenspektren des Valenzbandes wird eine UV Lampe Model UVL-HI-384 der Firma Thermo VG Scientific verwendet [101]. Die UV Strahlung wird durch die Gasentladung von Helium in einer differentiell gepumpten Quarzkapillare erzeugt. Je nach eingestelltem Heliumdruck und Entladungsspannung kann so entweder die HeI Linie mit einer Photonenenergie von 21,2 eV oder die HeII Linie (40,8 eV) zur Spektroskopie verwendet werden. Während des Betriebs der UV Lampe steigt der Heliumdruck in der Analyse-kammer auf etwa  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar an.

Röntgenphotonen, die für die Messung von XPS Spektren benötigt werden, werden durch eine Röntgenquelle (DAR 400, Omicron Nanotechnology [128]) erzeugt. Dazu werden Elektronen mit einer kinetischen Energie von typischerweise 15 keV auf ein Anodenmaterial geschossen. Die dabei entstehende Bremsstrahlung ist für das jeweilige Anodenmaterial charakteristisch. Die DAR 400 ist eine sogenannte Zwillingsanodenquelle und besitzt eine Magnesium- und eine Aluminiumanode. Somit kann für die Spektroskopie sowohl die  $MgK_{\alpha}$ -Linie (1253,6 eV) als auch die  $AlK_{\alpha}$ -Linie (1486,6 eV) verwendet werden. Im hier beschriebenen experimentellen Aufbau ist die  $MgK_{\alpha}$ -Linie etwa 5-mal intensiver als die  $AlK_{\alpha}$ -Linie und wird daher ausschließlich für die Aufnahme der XPS Spektren verwendet.

Die Bindungsenergien werden in den Spektren relativ zum Fermi-Niveau des Substrats angegeben. Aus der Breite ( $\Delta$ ) der Photoelektronenspektren (Differenz zwischen Fermienergie und Flanke der Sekundärelektronenkante) wird unter Verwendung des Energieerhaltungssatzes die Austrittsarbeit ( $\Phi$ ) berechnet ( $h\nu = \Phi + \Delta$ ). Die Oberflächenionisierungsenergie IE ergibt sich aus Bestimmung der Bindungsenergie  $E_B$  des höchsten besetzten Molekülorbitals (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) durch die Beziehung:  $IE = E_B + \Phi$ .

### 3.2.5 Alkalimetalldotierung

Die Alkalimetalldotierung ermöglicht eine einfache Bestimmung der Bandlücke und die Bestimmung der Reaktivität der Fullerenfilme gegenüber elektropositiven Metallen. Dazu können die Proben in der Präparationskammer mit Alkalimetallatomen dotiert werden. Im

Rahmen dieser Arbeit wird neben Kalium fast ausschließlich Cäsium verwendet. Dazu wird die Probe ca. 20 mm vor die 5 mm große Öffnung der Alkalimetallquelle gebracht. Im Inneren der Quelle befindet sich ein 3 mm dickes Alkalimetallfilament der Firma SAES Getters. Dieses kann beim Durchleiten von Gleichstrom ( $\sim 6$  A) geheizt werden. Dabei findet im Inneren des Filaments eine Reduktion des Alkalimetallkations, welches als Dialkalichromat ( $M_2CrO_4$ ) eingesetzt wird, mit dem Reduktionsmittel, einer ZrAl Legierung, statt. Unter den Reaktionsbedingungen sublimiert das reduzierte Alkalimetall durch einen kleinen Spalt an der Vorderseite des Alkalimetallfilaments. Nach einer Aufwärmzeit von zwei Minuten kann durch Öffnen einer Blende die erforderliche Alkalimetalldosis eingestellt werden. Die aufgebrauchte Alkalimetallmenge kann durch den Vergleich der Intensitäten des  $C_{1s}$  Zustandes des Substrats und z. B. den  $Cs_{4d}$  Zuständen des Alkalimetalls in XPS Spektren kalibriert werden. Bei einem Heizstrom von 6 A werden auf der Substratoberfläche etwa  $10^{14}$  Cäsiumatome pro Quadratzentimeter pro Sekunde abgeschieden.

### 3.2.6 Deuterierung

Die Reaktivität der unterschiedlichen IPR und non-IPR Fullerenfilme kann exemplarisch an der Reaktion mit atomarem Deuterium untersucht werden. Dabei stellt die Deuterierung mit Atomen im Hochvakuum eine besonders reine Synthesemethode der Deuterofullerene dar (keine Lösungsmittel bzw. Deuterierungsreagenzien). Für die non-IPR Fullerene wird aufgrund der stärkeren lokalen Krümmung bzw. der Käfigspannung und der Präsenz der benachbarten Pentagonstellen eine erhöhte Reaktivität [129] erwartet. Die Fullerenfilme werden in der Präparationskammer mit Deuteriumatomen umgesetzt. Die Reaktion mit Wasserstoff anstatt Deuterium ergibt qualitativ vergleichbare Ergebnisse, jedoch ist für den massenspektroskopischen Nachweis Deuterium besser geeignet. Die Deuteriumatome werden durch eine Mikrowellenentladungsquelle (Tectra Gen2, 2,45 GHz) typischerweise bei einem molekularen Deuteriumpartialdruck von  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar (Carl Roth GmbH & Co KG, Reinheit > 99 %) und einem Entladungsstrom von 50 mA erzeugt. Um die bei der Entladung entstehenden Ionen von den Deuteriumatomen abzutrennen, wurde ein elektrostatischer Ablenker vor den Ausgang der Deuteriumquelle eingebaut. Damit kann gewährleistet werden, dass der Ionenstrom auf der Probe unter typischen Reaktionsbedingungen weniger als 0,1 nAmin beträgt. Es ist im experimentellen Aufbau nicht möglich, die kinetische Energieverteilung der entstanden Deuteriumatome zu messen. Da es sich um eine effusive

Atomquelle handelt, wird angenommen, dass der Atomstrahl eine nahezu thermische Geschwindigkeitsverteilung (Raumtemperatur) aufweist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch überthermische Atome die Substratoberfläche treffen.

Die Kalibrierung der Mikrowellenentladungsquelle erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer (HIDEN Analytics). Dazu wird die Probenschleuse entfernt und durch das Quadrupolmassenspektrometer ersetzt. So befindet sich der Quadrupoleingang an derselben Stelle in der Kammermitte, an der sich sonst die Probe während der Deuterierung befindet. Zunächst wird die Intensität des Massensignals der Masse 4 amu des Massenspektrometers durch Variation des  $D_2$  Partialdrucks gegen die Druckmesssonde der Vakuumkammer geeicht. Anschließend kann die Partialdruckdifferenz der Masse 2 amu bei ein- und ausgeschalteter Entladung bestimmt werden ( $1,7 \cdot 10^{-7}$  mbar). Diese muss noch durch die Verhältnisse der Ionisationsquerschnitte von  $D_2$  ( $\sigma_{D_2}(70 \text{ eV}) = 0,986 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) [130] und  $D$  ( $\sigma_D(70 \text{ eV}) = 0,65 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) [131] unter den Elektronenstoßionisierungsbedingungen des Massenspektrometers ( $E_{\text{kin}} = 70 \text{ V}$ ) normiert werden, um die unterschiedliche Nachweiseffizienz der beiden Spezies zu berücksichtigen. Abschließend kann die Anzahl der Stöße mit der Substratoberfläche mit folgender Formel aus der kinetischen Gastheorie berechnet werden [132]:

$$F_D = \frac{2,64 \cdot 10^{22} P(\text{mbar})}{\sqrt{TM}}$$

Damit ergibt sich bei typischen Deuterierungsbedingungen bei 298 K ein Deuteriumatomfluss ( $F_D$ ) von  $2,7 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>s.

### 3.2.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine ideale Methode für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen im mesoskopischen Bereich (bis 20 nm), da auch Proben auf elektrisch nicht leitenden Substraten ohne größeren Aufwand (an Luft, Raumtemperatur, keine Einkristalloberflächen nötig) routinemäßig untersucht werden können. Die Fullerenfilme weisen, wie durch TD Messungen an luftexponierten Proben (24 h, 1 bar) gezeigt werden konnte, eine ausreichende chemische Stabilität auf, um mittels Rasterkraftmikroskopie *ex situ* untersucht werden zu können.

Die Oberflächenmorphologien der Fullerenfilme wurden von S.-S. Jester, M. Cudaj und N. Bajales Luna nach Ausschleusen der Proben aus der Depositionsapparatur mittels Rasterkraftmikroskopie an Luft untersucht. Dazu wurden kommerzielle Rasterkraftmikroskope verwendet (Autoprobe CP, Park Scientific Instruments, bzw. Autoprobe CP2, Veeco Instruments; siehe Abbildung 3.13), deren Aufbau und Funktionsweise detailliert in [9] beschrieben ist und hier nur kurz dargestellt wird.



**Abbildung 3.13** Experimenteller Aufbau des Rasterkraftmikroskops [9].

Die Rasterkraftmikroskopie wurde 1986 von G. Binnig, C. Quate und C. Gerber in die Oberflächenanalyse eingeführt [133]. Ein Vorteil der Rasterkraftmikroskopie gegenüber der Rastertunnelmikroskopie ist deren Anwendbarkeit auf elektrisch nicht leitende Substrate.

Das Messprinzip basiert auf der Messung der zwischenmolekularen Kräfte zwischen der Oberfläche und einer mikroskopischen Spitze, die an einer Blattfeder (Cantilever) montiert ist. Die Spitze tastet, durch piezoelektrische Elemente angetrieben, einen Scanbereich ab. Für die hier untersuchten Fullerenfilme wird ein Scanbereich von  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  gewählt. Die durch zwischenmolekulare Wechselwirkung induzierte Ablenkung des Cantilevers wird

durch optische Sensoren erfasst. Die laterale Auflösung wird durch den Spitzendurchmesser des Cantilevers von etwa 10 nm (NCS18, MirkoMasch), die Stärke der zwischenmolekularen Kräfte und der Kapillarwechselwirkungen auf 20 nm beschränkt. Das Höhenprofil kann, eingeschränkt durch Rauschen und die verwendete Software, auf 1 Å genau bestimmt werden.

Die Morphologien der Fullerenfilme werden im intermittierenden Modus aufgenommen. Dies ist ein dynamischer Aufnahmemodus, bei dem der Cantilever durch externe Anregung zu Schwingungen nahe der Eigenfrequenz und konstanter Amplitude angeregt wird. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe verändern die Frequenz und Amplitude beim Scannen über der Oberfläche. Diese Änderungen werden durch eine elektronische Steuerelektronik ausgeglichen und erfasst.

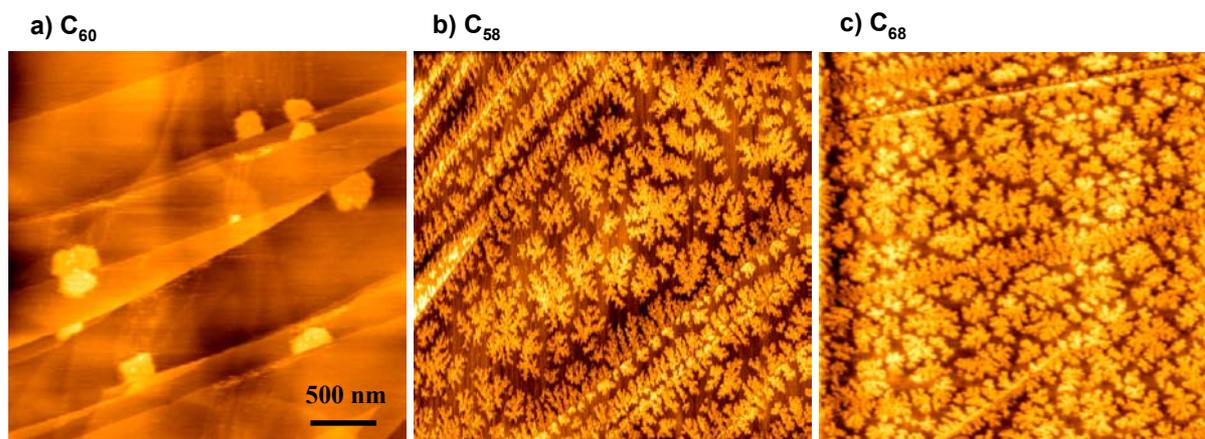


## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Eigenschaften von Fullerenfilmen

#### 4.1.1 Morphologie und Wachstum der Fullerenfilme

Die Oberflächenmorphologien der Fullerenfilme wurden nach der Präparation unter UHV-Bedingungen in der Depositionskammer *ex situ* durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen bestimmt. Der Vergleich von IPR und non-IPR Fullerenfilmen zeigt dabei den Einfluss der benachbarten Pentagonstellen auf die ausgebildeten Strukturen. Durch Variation der Abscheidungsbedingungen wie z. B. der Proben temperatur ( $T_s$ ), der kinetischen Energie ( $E_0$ ) oder der Bedeckung ( $\Theta$ ) lassen sich weitere Einblicke in die für das Filmwachstum entscheidenden Prozesse gewinnen. In der folgenden Abbildung sind AFM Bilder von  $C_{60}$ ,  $C_{58}$  und  $C_{68}$  dargestellt, wobei die Filme unter identischen Abscheidungsbedingungen ( $T_s = 300$  K,  $E_0 = 1$  eV, Dosis = 1,7 MLE) hergestellt wurden.



**Abbildung 4.1** AFM Bilder der Topographien von einem a)  $C_{60}$ , b)  $C_{58}$  und c) einem  $C_{68}$  Film auf HOPG. Die Abscheidung erfolgt bei Raumtemperatur,  $E_0 = 1$  eV, Ionendosis 1,7 MLE ( $1,2 \cdot 10^{13}$  Teilchen). Die Bildgröße beträgt jeweils  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ .

Es sind deutliche Unterschiede in den gebildeten Strukturen zwischen den IPR und non-IPR Fullerenen zu erkennen.  $C_{60}$  bildet auf HOPG große flache Inseln mit abgeflachten Rändern, die sich überwiegend an den Stufenkanten des Substrats befinden. Die Höhe der Inseln entspricht in etwa einer  $C_{60}$  Monolage (1 Å). Diese Strukturen können, eine hinreichend große Mobilität der abgeschiedenen Teilchen vorausgesetzt, mit dem DLA

Model (diffusionslimitierte Aggregation) beschrieben werden [134]. Dieses verknüpft die Struktur der gebildeten zweidimensionalen Inseln mit der lateralen Haftwahrscheinlichkeit der adsorbierten Teilchen. Danach bilden Teilchen mit niedrigem lateralen Haftkoeffizienten glattrandige und dicht gepackte Inseln, Teilchen mit stärkeren lateralen Wechselwirkungen dendritische bzw. fraktale Strukturen aus.

$C_{60}$  Moleküle sind nach der Adsorption auf der HOPG Oberfläche aufgrund der niedrigen Diffusionsbarriere von weniger als 0,1 eV bei Raumtemperatur hinreichend mobil [135]. Das  $C_{60}$ - $C_{60}$  Wechselwirkungspotential ist sehr flach (0,286 eV) und lässt auf einen niedrigen lateralen Haftkoeffizienten schließen [136]. Desweiteren ist das Wechselwirkungspotential nicht ausreichend tief, damit ein an einer Inselkante mit einer kinetischen Energie von mehr als 1 eV diffundierendes  $C_{60}$  Molekül an nur einem einzigen  $C_{60}$  Teilchen dieser Insel stabil binden kann. Daher werden die diffundierenden  $C_{60}$  bevorzugt an Stellen mit höherer Koordinationszahl oder aber an Stellen mit höherer Bindungsenergie wie z. B. Stufenkanten gebunden. Daraus resultieren, wie in den AFM Bildern gezeigt, große, dicht gepackte, kompakte Inseln mit abgerundeten Kanten. Die Stufenkanten des Substrats werden nur in untergeordneter Weise dekoriert.

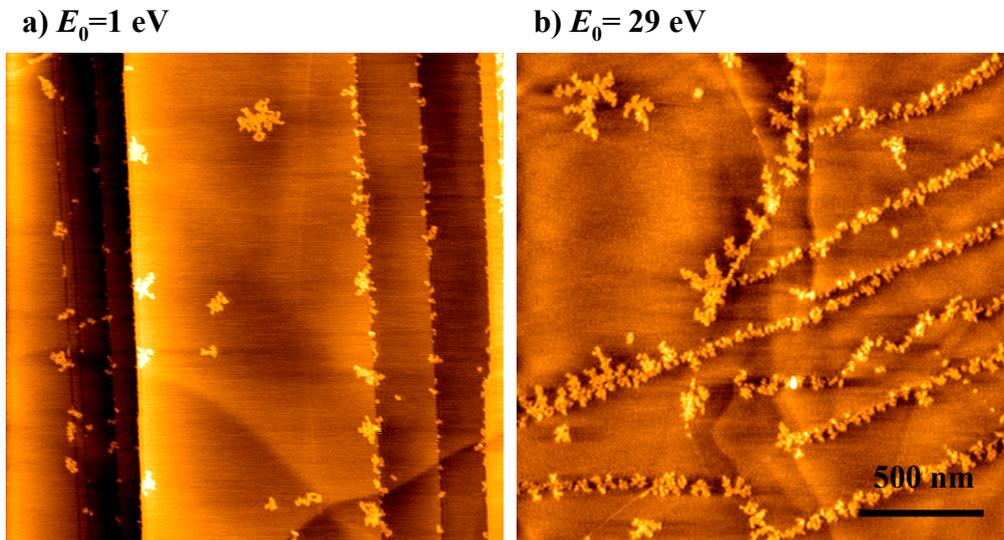
Im Gegensatz dazu bilden alle bisher untersuchten non-IPR Fullerene, wie exemplarisch an den Strukturen eines  $C_{58}$  und eines  $C_{68}$  Films in Abbildung 4.1 (b) bzw. (c) dargestellt, sowohl auf Terrassenflächen als auch an Stufenkanten dendritische Strukturen aus. Als repräsentativer Vertreter der non-IPR Fullerene wird im Folgenden  $C_{58}$  detailliert untersucht. Das Auftreten von dendritischen Strukturen weist im Vergleich zu IPR Fullerenen auf einen erhöhten lateralen Haftkoeffizienten hin. Die Ursache hierfür sind die in der Molekülgeometrie zwingend notwendigen benachbarten Pentagonstellen der non-IPR Fullerene. Damit sind zwischen den Käfigen zusätzlich zu schwachen, mit  $C_{60}$  Molekülen vergleichbaren, van der Waals-artigen Wechselwirkungen ( $E_B \sim 0,9$  eV) [137] noch stärkere kovalente Bindungen oder chemisorptive Wechselwirkungen möglich. Die Stärke der kovalenten Bindungen zwischen zwei 2AP Stellen wurde bereits durch quantenmechanische Rechnungen bestimmt und beträgt je nach Fulleren und relativer Orientierung der Reaktionszentren (siehe Abbildung 2.6) zwischen 1,93 ( $C_{58}$ ) und 2,61 eV ( $C_{50}$ ) [19]. Die Aktivierungsbarriere, die zu deren Bildung überwunden werden muss, ist abhängig von der relativen Orientierung der Käfige und beträgt weniger als 1 eV. Da die primäre kinetische Energie der Ionen bei der Adsorption deutlich größer ist als 1 eV und zusätzlich noch eine Schwingungsanregung der Teilchen aufgrund des Entstehungsmechanismus durch

Elektronenstoßionisierung ( $< 14$  eV) wahrscheinlich ist, ist anzunehmen, dass eine derart niedrige Aktivierungsbarriere unter den experimentellen Bedingungen einfach überschritten werden kann. Die Bindungsstärke dieser kovalenten Bindungen zwischen non-IPR Fullerenen kann durch TDS Messungen bestätigt werden (siehe Kapitel 4.1.3).

Das Wachstum von  $C_{58}$  Filmen auf Graphit kann in drei Abscheidungsstadien eingeteilt werden:

1. Frühes Stadium; Stufenkanten- und Defektdekoration

Die Topographie des Substrats HOPG ist durch große flache Terrassen und lange Stufenkanten gekennzeichnet. Der in diesen Arbeiten verwendete SPI2 Graphit weist eine durchschnittliche Stufenkantendichte von etwa  $3 - 4 \mu\text{m}^{-2}$  auf. Die flachen Terrassenflächen sind chemisch inert und können Teilchen lediglich bei tiefen Temperaturen physisorbieren. Jedoch befinden sich an Domänengrenzen, an Punktdefekten auf Terrassenflächen oder an Stufenkanten ungesättigte Kohlenstoffatome, die als reaktive Zentren bei der Aggregation von Adsorbaten fungieren können. Dort ist die Ausbildung starker kovalenter Bindungen mit adsorbierten Teilchen möglich. Daher binden die Fullerene in der frühen Adsorptionsphase zunächst bevorzugt an diesen reaktiven Defekten (siehe Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2** AFM Bilder nach Abscheidung kleiner Mengen  $C_{58}$  auf HOPG bei Raumtemperatur. a) 0,26 MLE bei  $E_0 = 1$  eV. b) 1,16 MLE bei  $E_0 = 29$  eV. Bildgrößen jeweils  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

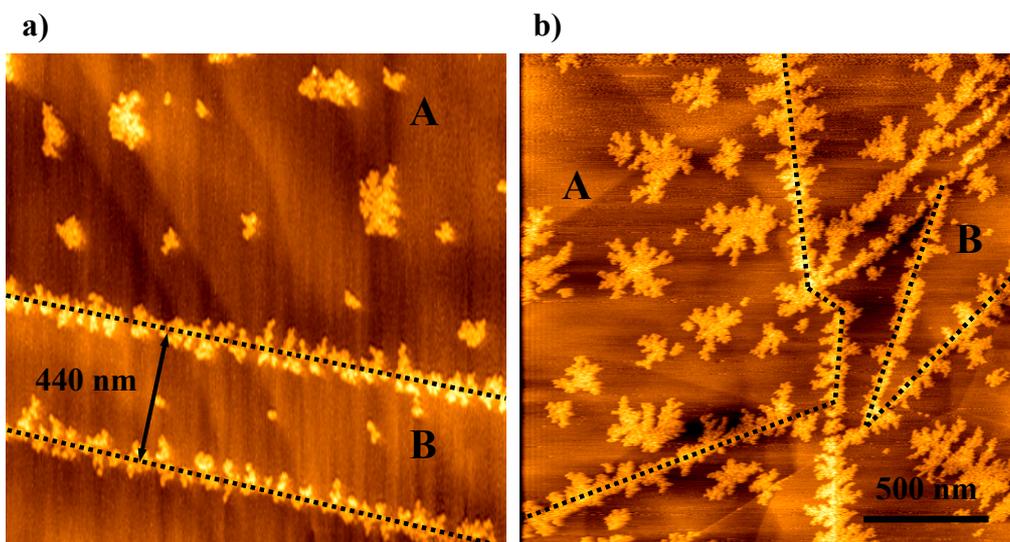
Die Terrassenflächen bleiben zunächst weitgehend unbedeckt. Nur auf sehr großen Terrassen befinden sich kleine Mengen deponierter Moleküle, die vermutlich an atomare Punktdefekte gebunden sind. Die Höhe dieser Inseln beträgt dabei etwa 7 bis 9 Å, was einem Durchmesser eines  $C_{58}$  Moleküls entspricht und auf zweidimensionales Wachstum hindeutet. Die Morphologien, die durch Abscheidung von  $C_{58}$  bei kinetischen Energien von 1 bzw. 29 eV erhalten werden, unterscheiden sich in diesem frühen Wachstumsstadium qualitativ nicht voneinander. Die relativ hohe Bedeckung weist auf eine hohe Haftwahrscheinlichkeit der auftreffenden Teilchen auf der Oberfläche hin. Dies zeigt, dass vor der Aggregation der Fullerene an Stufenkanten oder an anderen reaktiven Stellen eine Energiedissipation der primären kinetischen Energie der Ionen notwendig ist, da wegen der Beziehung  $E_0 \gg E_B < 2,2 \text{ eV}$  ein direktes Haften der Teilchen unwahrscheinlich ist. Ohne einen Energiedissipationsmechanismus wäre unter den experimentellen Bedingungen die direkte Rückstreuung der Ionen in die Gasphase am wahrscheinlichsten und die Bedeckung auf der Oberfläche wäre weitaus geringer als die, die im Experiment beobachtet wurde. Das Aggregierungsverhalten an Stufenkanten in der frühen Wachstumsphase kann am besten durch einen modifizierten Langmuir-Hinshelwood Mechanismus beschrieben werden [120]. Dabei wandeln die Teilchen beim Aufprall auf der Oberfläche einen Großteil ihrer ursprünglichen primären kinetischen Energie  $E_0$  in eine parallel zur Oberfläche ausgerichtete Bewegungskomponente um. Die Teilchen sind zwar auf der Oberfläche gebunden, bewegen sich jedoch auf der Oberfläche durch eine überthermische Gleitbewegung fort. Durch molekulare Reibung können die Teilchen dabei Energie an das Substrat abgeben. Es sind verschiedene Energieübertragungsmechanismen vorstellbar. Energie kann durch Elektronen-Loch Anregung oder durch Phononen auf das Substrat übertragen werden [138] [139] [140]. Fällt die Energie durch molekulare Reibungsverluste beim Auftreffen an einer Defektstelle unter den zur Bindungsbildung nötigen Grenzwert  $E_B$  ab, können die Teilchen stabil gebunden werden. Alternativ bewegen sich die Teilchen auf den Terrassen solange überthermisch fort, bis sie thermalisiert sind und in eine laterale Diffusionsbewegung übergehen. Diese wird durch thermisch aktivierte Sprünge, die durch das Oberflächepotential des Substrats vorgegeben sind, bestimmt.

Ein Wert für den molekularen Reibungskoeffizienten  $\eta$  konnte unter Annahme einer vollständigen Energiekonversion von 19 eV primärer Energie in eine parallele Bewegungskomponente grob auf  $\eta = 2,6 \cdot 10^3 \text{ eVs/m}^2$  abgeschätzt werden [9]. Dieser Wert befindet sich damit im aus Literaturdaten vergleichbarer Systeme erwarteten Intervall von  $10^3$  bis

$10^5 \text{ eVs/m}^2$  [141] [142]. Unter Annahme eines Reibungskoeffizienten von  $2,6 \cdot 10^3 \text{ eVs/m}^2$  konnte eine mittlere freie Gleitstrecke der Fullerene auf der Oberfläche von etwa  $4 \mu\text{m}$  berechnet werden [9] [10]. Dieser Wert ist deutlich größer als der durchschnittliche Abstand zweier benachbarter Stufenkanten des Substrats ( $0,3 - 1 \mu\text{m}$ ). Somit ist es unter experimentellen Bedingungen möglich, dass die Fullerene nach Aufprall, Energieumverteilung in eine parallele Gleitbewegung und Energieverlust weite Strecken auf der Oberfläche zurücklegen können, bevor sie an Stufenkanten, an atomaren Punktdefekten oder an bereits gebildeten Inseln gebunden werden und die im Experiment beobachteten Strukturen ausbilden.

## 2. Zweidimensionales Inselwachstum auf Terrassenflächen

Sind die reaktiven Stufenkanten mit Fullerenmolekülen belegt und damit koordinativ abgesättigt, beginnt zweidimensionales dendritisches Inselwachstum der Fullerene auf den Terrassenflächen des Graphits. Dabei ist das Verhältnis zwischen Gleitlänge der Moleküle und dem Abstand zwischen zwei benachbarten Stufenkanten entscheidend. Ist die Gleitlänge der Moleküle größer als die Stufenkantendifferenz, werden die Teilchen fast ausschließlich an den Stufenkanten gebunden. So entstehen dendritisch verästelte Strukturen, die von den Stufenkanten ausgehend in die Terrassenflächen hineinwachsen. Ist die Gleitlänge der Moleküle kürzer, bilden sich fraktale zweidimensionale Inseln zwischen den Stufenkanten aus. Dies zeigt Abbildung 4.3.



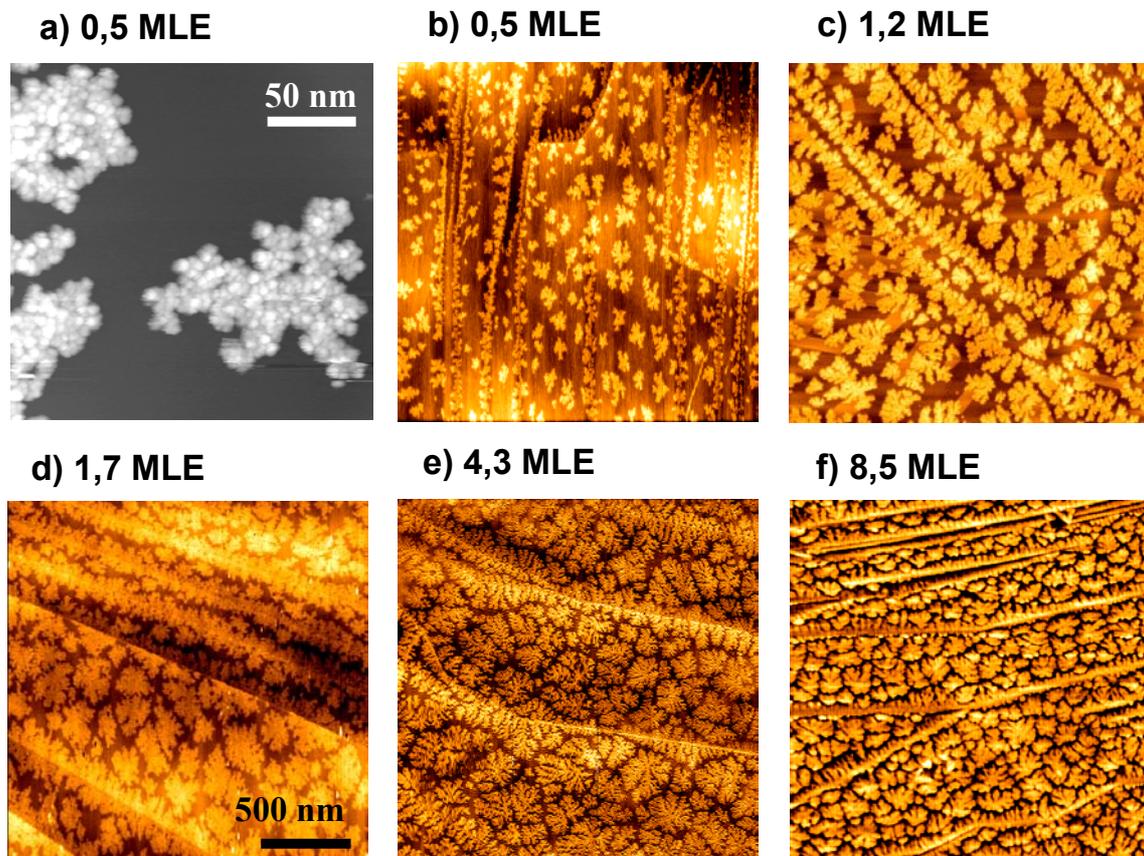
**Abbildung 4.3** AFM Bilder nach der Abscheidung von 1,7 MLE  $\text{C}_{58}$  auf HOPG bei Raumtemperatur. a)  $E_0 = 20 \text{ eV}$  und b)  $E_0 = 29 \text{ eV}$ . Bildgrößen  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Dekorierte Terrassen sind mit

A, nicht dekorierte mit B gekennzeichnet. Im Fall (a) ist die kritische Terrassenbreite von 440 nm eingezeichnet.

Beispielsweise werden in Abbildung 4.3 (a) keine dendritische Inseln zwischen diesen Stufenkanten ausgebildet, wenn der Stufenkantenabstand kleiner als 440 nm ist. Aus systematischer Untersuchung der AFM Bildern kann so eine kritische Terrassenweite ( $\Delta$ ) bestimmt werden, ab der sich Inseln zwischen den Stufenkanten ausbilden. Diese Größe ist sowohl von der primären kinetischen Energie  $E_0$  der Teilchen als auch von der Substrattemperatur  $T_s$  abhängig. So beträgt diese kritische Terrassenbreite bei Raumtemperatur und einer kinetischen Energie von 29 eV ca. 550 nm und sinkt mit abnehmender kinetischer Energie auf einen Wert von 350 nm bei 6 eV ab. Durch Verringerung der Substrattemperatur auf 200 K bei 6 eV reduziert sich die kritische Terrassenweite auf etwa 200 nm.

### 3. Spätes Abscheidungsstadium

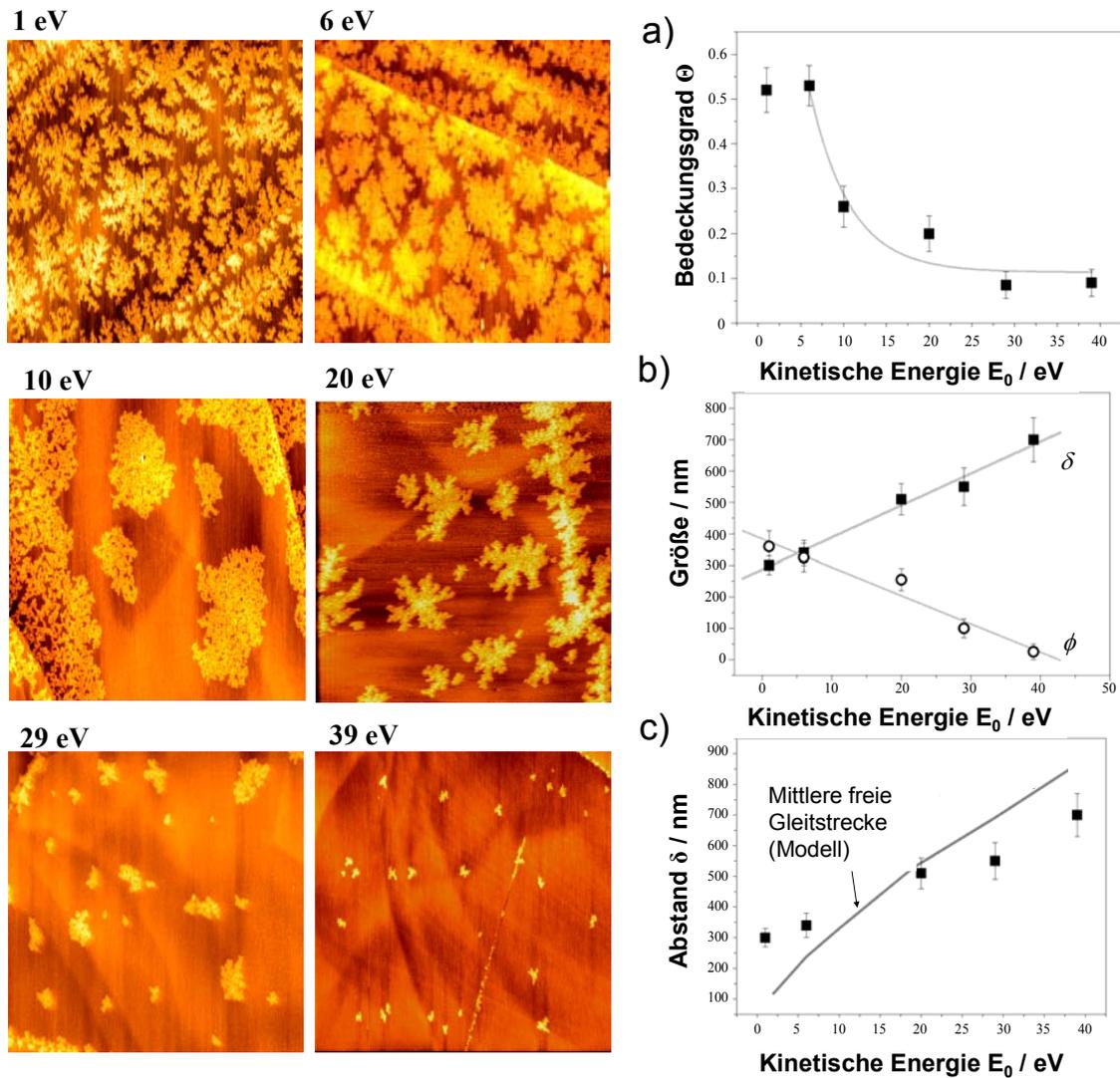
Ab etwa 60 % Oberflächenbedeckung an zweidimensionalen  $C_{58}$  Inseln, die einen mittleren Inseldurchmesser von 230 nm aufweisen, beginnt das dreidimensionale Inselwachstum zu dominieren. Dies kann durch Bestimmung der Inselhöhe in den AFM Topographien oder durch Auftragung der zweidimensionalen Bedeckung gegen die Abscheidungs-dosis und der dabei auftretenden Abweichung des linearen Verlaufs geschlossen werden [7]. Weitere Abscheidung findet dann bevorzugt auf bestehenden Inseln statt. Diese werden dabei zunehmend kompakter und bilden mehrschichtige dreidimensionale Strukturen aus (siehe Abbildung 4.4). Selbst bei den höchsten untersuchten Bedeckungen von 21 MLE wird noch keine vollständige Benetzung des Substrats beobachtet. Somit entspricht das Wachstum dem Volmer-Weber Typ [143]. Das Auftreten dieses Wachstumsmechanismus zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen  $C_{58}$  Molekülen größer sind als zwischen Fulleren und Substrat.



**Abbildung 4.4** a) STM Abbildung von 0,5 MLE C<sub>58</sub> auf HOPG. Aufgenommen von H. Hövel et al. (Universität Dortmund) nach Proben transfer an Luft. Bildgröße 200 x 200 nm<sup>2</sup>. b) bis f) AFM Bilder von C<sub>58</sub>/HOPG mit zunehmender Bedeckung. Bildgröße 3 x 3 μm<sup>2</sup>.

#### 4.1.1.1 Abhängigkeit der Morphologie von der kinetischen Energie der Fullerene

Ein weiterer wichtiger Parameter für das Inselwachstum ist die primäre kinetische Energie  $E_0$  der Ionen. Diese kann durch Variation des Verzögerungspotentials auf der Probe im Bereich von 1 bis 40 V einfach variiert werden. In Abbildung 4.5 sind repräsentative AFM Bilder von bei unterschiedlicher kinetischer Energie abgeschiedenem C<sub>58</sub> dargestellt. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Ionenfluss ( $4 \cdot 10^{10}$  Ionen/cm<sup>2</sup>s) und die nominell abgeschiedene Dosis (1,7 MLE) sind in allen Proben identisch.



**Abbildung 4.5** AFM Bilder von  $C_{58}$ /HOPG (Dosis 1,7 MLE) abgeschieden bei Raumtemperatur bei unterschiedlicher kinetischer Energie  $E_0$ . Bildgröße jeweils  $1,5 \times 1,5 \mu m^2$ . a) mittlere Bedeckung der Substratoberfläche in Abhängigkeit der kinetischen Energie. b) Mittlere Inseldurchmesser ( $\phi$ ) und mittlere Inselabstände ( $\delta$ ) zwischen zwei benachbarten Inseln. c) Mittlere freie Gleitstrecke als Funktion der kinetischen Energie aus [9].

Durch Variation der primären kinetischen Energie können drei Tendenzen beobachtet werden:

### 1. Bedeckungsgrad

Der Bedeckungsgrad ( $\Theta$ ) von  $C_{58}$  auf der Oberfläche nimmt mit steigender kinetischer Energie deutlich ab (siehe (a) in Abbildung 4.5). Für kinetische Energien  $< 6$  eV beträgt der Bedeckungsgrad noch etwa 0,5 und nimmt bis 39 eV exponentiell auf weniger als 0,1 ab. Ein derartige Abnahme deutet auf ein einfangsvermitteltes Adsorptionszenario hin [144]. Der Bedeckungsgrad ist verknüpft mit der Haftwahrscheinlichkeit der auftreffenden hyperthermischen Teilchen auf der Oberfläche. Die Haftwahrscheinlichkeit ist dabei abhängig von der Substratkorrugation [145], den Einfallsparemtern [146] und der Energieverteilung auf die inneren Freiheitsgrade der auftreffenden Teilchen. Bei der Adsorption von Ionen ist zusätzlich die Effizienz des einfallinduzierten Neutralisationsprozesses zu berücksichtigen [147] [148].

### 2. Mittlerer Inselabstand / mittlerer Inseldurchmesser

Der mittlere Inselabstand zwischen zwei benachbarten  $C_{58}$  Inseln nimmt mit steigender kinetischer Energie von etwa 300 nm (1 eV) auf 700 nm (39 eV) zu ((b) in Abbildung 4.5). Die Zunahme verläuft näherungsweise linear mit einer Steigung von 10 nm/eV. Gleichzeitig ist eine Abnahme des mittleren Inseldurchmessers von 350 nm (1 eV) auf etwa 40 nm (39 eV) zu beobachten. Die Abstandsabhängigkeit benachbarter Inseln kann unter Berücksichtigung der kinetischen Energieabhängigkeit der mittleren freien Diffusionslänge mit dem Konzept der molekularen Reibung modelliert werden [9]. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich dabei mit einem Reibungskoeffizienten von  $\eta = 21,9$  keVs/m<sup>2</sup> und einem Energieumverteilungsparameter von  $\varepsilon = 0,68$ . Dieser ist ein Maß für die Effektivität der Konversion von primärer kinetischer Energie in die parallel zur Oberfläche ausgerichtete Komponente. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung zu experimentellen Ergebnissen, die durch Messung der Streuung von überthermischen  $C_{60}$  Ionen an graphitisierten Nickeloberflächen erhalten wurden [149], und zu molekular-dynamisch bestimmten Rechnungen von an Cu(100) Oberflächen gestreuten Kupferclustern [150].

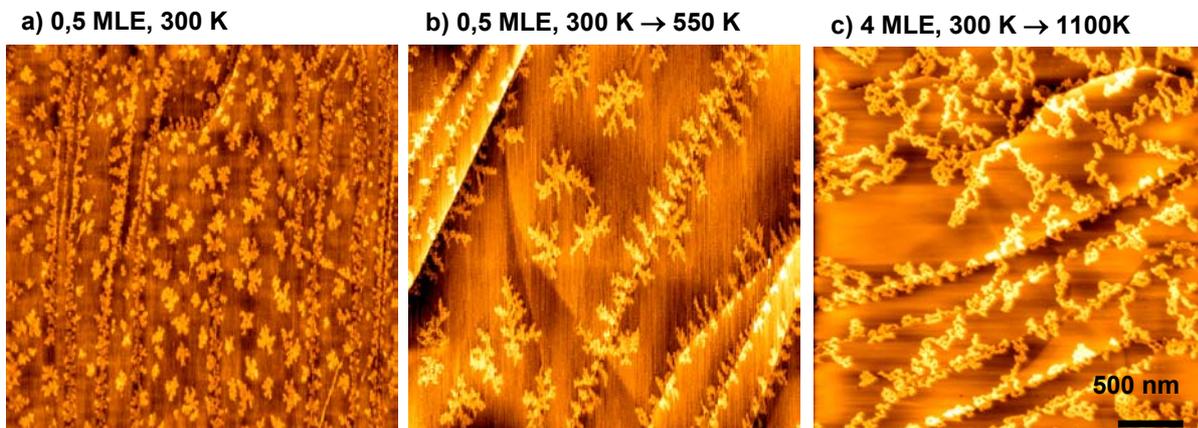
### 3. Inselform

Die Inselform verändert sich ebenfalls mit steigender primärer Einfallenergie der Teilchen. Bei niedrigen kinetischen Energien (1 bis 6 eV) bilden sich Inseln mit dendritischer Struktur. Im Bereich zwischen 6 und 9 eV nimmt diese ausgeprägte dendritische Form deutlich ab und die Inseln sind dichter gepackt und weisen abgerundete Kanten auf. Zwischen 9 und

15 eV entstehen Inseln mit locker gepackten netzwerkartigen Strukturen. Mit weiter zunehmender kinetischer Energie bilden sich wieder dendritische Inseln aus, die zunehmend kleiner und kompakter sind.

#### 4.1.1.2 Thermische induzierte Modifikationen der Filmtopographie

Im Folgenden wird die thermische Stabilität der gebildeten Oberflächenstrukturen untersucht. Dazu werden Proben mit identischer Bedeckung aber unterschiedlicher thermischer Behandlung verglichen. Im einen Fall wird die Probe direkt nach der Adsorption untersucht ((a) in Abbildung 4.6) im anderen Fall wird die Probe im Vakuum für 5 Minuten bei 550 K getempert (b). Diese Temperatur liegt noch deutlich unter der Desorptionstemperatur von  $C_{58}$  (vgl. TD Spektrum Abbildung 4.9), so dass noch keine Fullerene die Oberfläche verlassen und die zweidimensionale Bedeckung konstant bleibt. Die ausgebildeten Strukturen zeigen deutliche Veränderungen. Aus vielen kleinen Inseln mit kleinen Verästelungen werden nach thermischer Behandlung große Inseln mit langen verzweigten Armen. Auch die Größe der an Stufenkanten gebundenen dendritischen Strukturen nimmt deutlich zu.



**Abbildung 4.6** AFM Bilder von  $C_{58}$ /HOPG abgeschieden bei Raumtemperatur mit  $E_0 = 6$  eV. a) 0,5 MLE, b) 0,5 MLE anschließend 5 min bei 550 K getempert. c) 4 MLE anschließend mit  $10 \text{ K s}^{-1}$  auf 1100 K geheizt. Bildgrößen jeweils  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ .

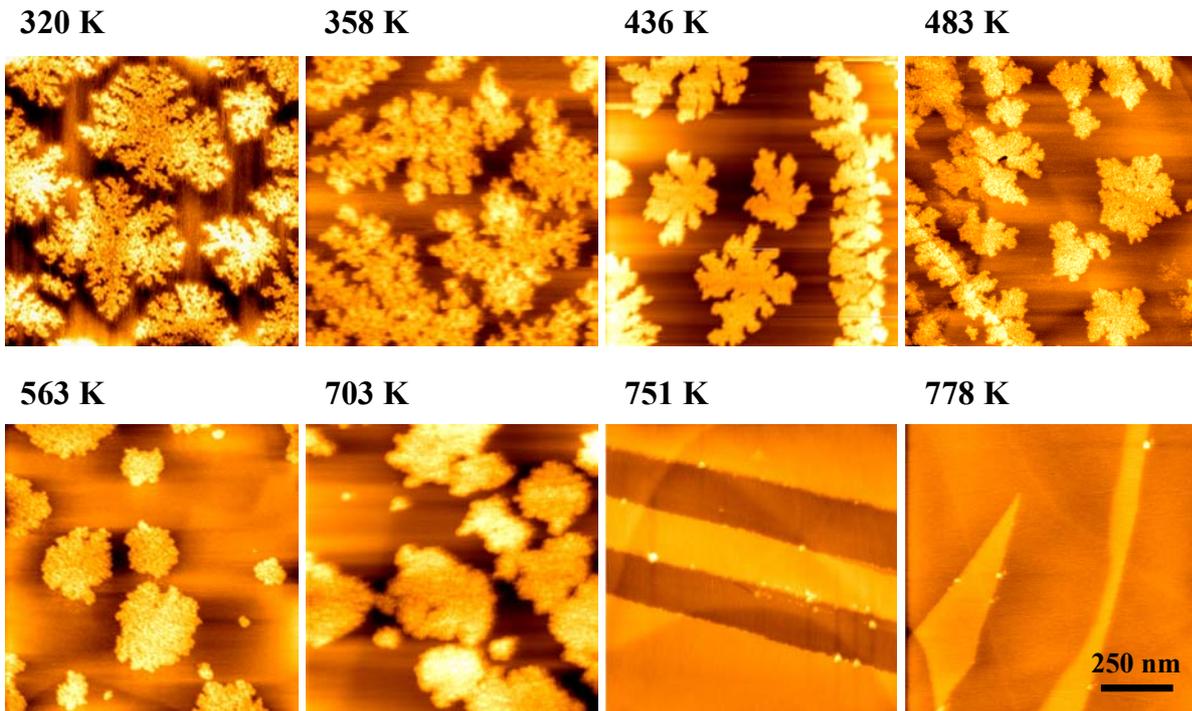
Diese Beobachtung zeigt, dass nach der Adsorption zunächst metastabile Fullereninseln ausgebildet werden, die sich während der Temperaturerhöhung durch thermische Migration

der Käfige in energetisch stabilere Strukturen umwandeln können. Dabei werden schwache van der Waals-artige Bindungen durch moderate chemisorptive Bindungen oder starke kovalente Käfig-Käfig Bindungen ersetzt. Die Ausbildung höherer Koordinierung spiegelt die Tendenz des Systems zur Minimierung der Gesamtenergie wider.

C<sub>58</sub> ist von HOPG im Gegensatz zu C<sub>60</sub> durch Heizen des Substrats auf bis 1100 K nicht vollständig desorbierbar ((c) in Abbildung 4.6). So bleiben, abhängig von primärer kinetischer Energie und Bedeckung, etwa 20 % (4 MLE, 20 eV) undesorbierbare Teilchen auf der Oberfläche zurück. Die Oberflächenstrukturen dieser Teilchen unterschieden sich deutlich von den fraktalen Strukturen, die nach der Adsorption oder nach Tempern der Probe entstehen. Im Unterschied zu den dendritischen Strukturen werden nun lange polymerartige Kettenstrukturen auf der Oberfläche ausgebildet. Diese Ketten sind meist an Stufenkanten gebunden und weisen teilweise eine Dicke von weniger als 25 nm auf.

Es konnte gezeigt werden, dass der Anteil der undesorbierbaren Rückstände stark von der primären kinetischen Energie der Teilchen und der Bedeckung abhängt [7]. So lassen sich bei kleinen kinetischen Energien (1 eV) und kleinen Bedeckungen (1 MLE) bis zu 90 % der Moleküle wieder desorbieren. Bei Proben, die bei hohen kinetischen Energien abgeschieden wurden, sind nur noch etwa 40 % Prozent der Moleküle desorbierbar [7]. Dies deutet darauf hin, dass durch die kinetische Primärenergie entweder eine effizientere Bindungsbildung der Fullerene induziert wird oder dass nur Teilchen auf der Oberfläche haften können, die eine ausreichend stabile Bindung mit bestehenden Strukturen ausbilden können.

Um den Einfluss der Oberflächentemperatur auf die gebildeten Morphologien zu untersuchen, wurden Proben bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt (siehe Abbildung 4.7). Die Abscheidung von nominell 1,5 MLE erfolgte bei 6 eV primärer kinetischer Energie.



**Abbildung 4.7** AFM Bilder nach der Abscheidung von 1,5 MLE  $C_{58}$  auf HOPG bei 6 eV. Variation der Substrattemperatur von 320 K bis 778 K. Bildgröße  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .

Inseln, die durch Adsorption von  $C_{58}$  bei Raumtemperatur hergestellt wurden, sind stark verzweigt und haben lange, von der Inselmitte ausgehende Verzweigungen. Eine Insel bedeckt dabei typischerweise eine Fläche von  $400 \text{ nm}^2$ . Ab einer Temperatur von 436 K sind qualitative Veränderungen in den Inseln zu erkennen. Die dendritische Form ist schwächer ausgeprägt und die Verzweigungen sind kürzer. Zusätzlich sind die Inseln dichter gepackt und weisen abgerundete Kanten auf. Dieser Trend setzt sich mit zunehmender Temperatur fort, bis ab 563 K keine dendritischen Strukturen mehr zu erkennen sind. Da die direkte Desorption der Teilchen in Konkurrenz zur Aggregation steht, beginnt ab 703 K die mittlere Bedeckung abzunehmen. Bei höheren Temperaturen sind nur noch Spuren von abgeschiedenen Teilchen an Stufenkanten zu erkennen. Somit werden die Inseln mit steigender Substrattemperatur sowohl dichter gepackt als auch glattrandiger und weisen eine geringere dendritische Natur auf. Dies konnte durch Bestimmung der fraktalen Dimension quantifiziert werden [9].

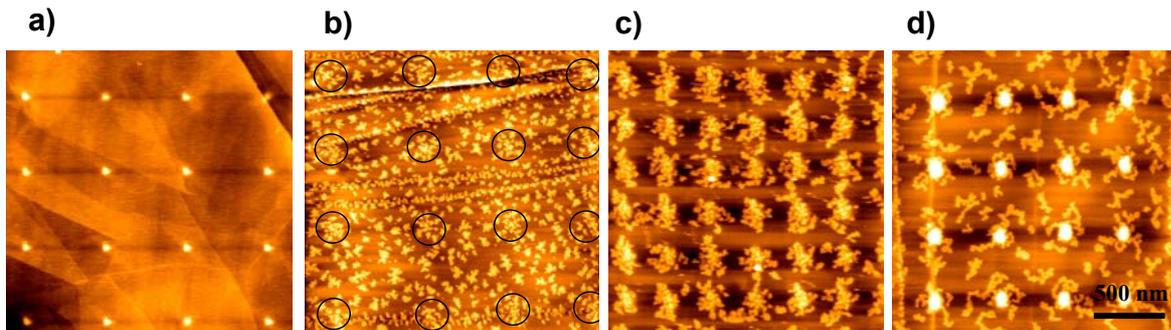
Durch rasterkraftmikroskopische Untersuchung von IPR und non-IPR Fullerenfilmen auf HOPG konnte der deutliche Einfluss der benachbarten Pentagonstellen auf die resultierenden Oberflächenstrukturen gezeigt werden. IPR konforme Fullerene bilden glattrandige, kompakte Inseln, während non-IPR Fullerene unter identischen Bedingungen dendritische Strukturen ausbilden. Ursache hierfür sind stärkere laterale Wechselwirkungen der non-IPR Fullerene an den benachbarten Pentagonstellen. Durch Variation der Abscheidungsparameter (Bedeckung,  $T_S$  und  $E_0$ ) können die Inselmorphologien verändert werden.

### 4.1.2 Nanostrukturierung an künstlich hergestellten Defekten

Die Herstellung und Funktionalisierung nanoskopischer Strukturen ist ein Schwerpunkt in den aktuellen Nanowissenschaften und weist möglicherweise den Weg zur Konstruktion neuer Bauteile und Materialien. In diesem Abschnitt wird ein Verfahren zur Herstellung periodischer Nanostrukturen bestehend aus massenselektierten  $C_{58}$  Clustern vorgestellt. Hierzu wird die Selbstorganisation von  $C_{58}$  an künstlich hergestellten periodischen Defektstrukturen ausgenutzt. Durch Variation der experimentellen Parameter wie z. B. die mittlere freie Weglänge und der Defektabstand kann so eine gezielte Reorganisation der Cluster durch thermische Migration an Defektstellen erreicht werden.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von D. Gerthsen (Institut für Elektronenmikroskopie, Universität Karlsruhe) wurden mit einem Doppelstrahl - FIB / SEM System (Zeiss 1540 XB) künstliche Defektstrukturen auf Graphit erzeugt. Dazu wird ein  $Ga^+$  Ionenstrahl auf eine kinetische Energie von 30 keV beschleunigt und durch elektrostatische Linsen auf der Probe fokussiert. Der Ionenstrahl ist mit einem minimalen Durchmesser von 8 nm spezifiziert. Verursacht durch den Beschuss mit  $Ga^+$  Ionen entstehen so auf HOPG durch Implantation der Ionen lokale Störungen des Kristallgitters und Materialabtragungen bzw. Defektstrukturen. An diesen Strukturen befinden sich, vergleichbar mit natürlichen Defekten, koordinativ ungesättigte Kohlenstoffatome, die im frühen Abscheidungsstadium von  $C_{58}$  als reaktive Nukleationszentren dienen (Abschnitt 4.1.1). Die Form und Größe dieser Strukturen ist dabei von der kinetischen Energie und dem Fluss an Galliumionen abhängig. Typischerweise werden pro künstlich hergestelltem Defekt  $2,5 \cdot 10^4$   $Ga^+$  Ionen verwendet. Damit entstehen Defekte mit einer durchschnittlichen Höhe von 2,5 nm und

einer Breite von ca. 100 nm. Die Defektstrukturen sind im Vakuum bis 1200 K stabil. Die Defekte werden periodisch in einem quadratischen Gitter angeordnet, wobei der Defektabstand von 200 nm bis 1  $\mu\text{m}$  variiert werden kann. Es können Felder mit einer Gesamtgröße von bis zu 5 x 5  $\mu\text{m}^2$  beschrieben werden. In Abbildung 4.8 (a) ist ein AFM Bild eines 2 x 2  $\mu\text{m}^2$  Ausschnittes der künstlich hergestellten Defekte auf HOPG dargestellt.



**Abbildung 4.8** a) Periodische Strukturen hergestellt durch  $\text{Ga}^+$  Beschuss auf HOPG. Defektabstand 450 nm, Dosis  $2,5 \cdot 10^4$  Ionen, Bildgröße 2 x 2  $\mu\text{m}^2$ . b) bis d) Nominelle  $\text{C}_{58}$  Bedeckung 1 MLE, b) Bildgröße 3 x 3  $\mu\text{m}^2$ , Defektabstand 750 nm. c) Bildgröße wie b) jedoch geheizt auf 500 K Defektabstand 300 nm. d) Probe nach der Absorption von  $\text{C}_{58}$  auf 1100 K geheizt, Bildgröße 2 x 2  $\mu\text{m}^2$ , Defektabstand 450 nm.

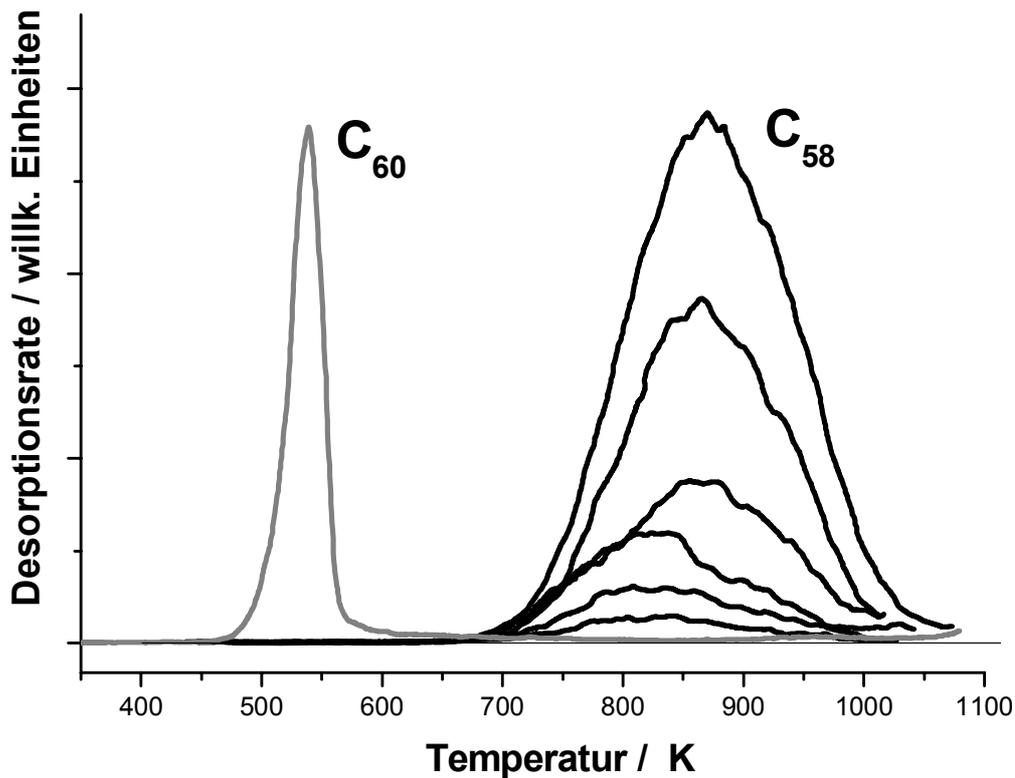
Auf unbehandeltem HOPG dominiert in den frühen Abscheidungsstadien der  $\text{C}_{58}$  Moleküle das Wachstum von dendritischen Strukturen an natürlichen Stufenkantendefekten. Durch geeignete Wahl des künstlichen Defektabstandes  $\Delta_{\text{Def}}$  und geeignete Variation der Abscheidungsparameter (kinetische Energie  $E_0$  und Substrattemperatur  $T_s$ ) gefolgt von thermischer Nachbehandlung (Reorganisation der  $\text{C}_{58}$  Inseln) kann eine gezielte Aggregation der Cluster an den künstlichen Nukleationszentren beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 4.8 (b) dargestellt. Der Defektabstand beträgt auf dieser Probe 750 nm, die mittlere freie Gleitlänge bei 6 eV kinetischer Abscheidungsenergie und Raumtemperatur beträgt jedoch nur etwa 350 nm. Daher werden die künstlichen Defekte zwar dekoriert, jedoch aggregieren die Mehrzahl der  $\text{C}_{58}$  Cluster in fraktalen Inseln auf Terrassenflächen. Auch eine Dekoration an den natürlichen Stufenkanten wird beobachtet. Nach Verringerung des Defektabstandes auf 300 nm (AFM Bild (c) in Abbildung 4.8) und thermischer Nachbehandlung der Probe gelingt eine fast vollständige Dekoration der Moleküle an den künstlichen Defekten, da die Relation mittlerer Diffusionslänge > künstlicher Defektabstand

$\Delta_{\text{Def}}$  erfüllt ist.  $C_{58}$  kann auch von defektierten Oberflächen teilweise thermisch entfernt werden. Der Rückstand an undesorbierbaren Teilchen bildet dabei polymerartige Netzwerkstrukturen aus, die von den Defektstrukturen ausgehen (Abbildung 4.8 (d)). Diese Moleküle können jedoch durch Reaktion mit atomarem Deuterium in Deuterofullerenen umgewandelt werden und sind somit vollständig desorbierbar (Kapitel 4.2.3). Durch Heizen der Proben auf 1100 K können nun die strukturierten Proben zurückgewonnen werden. Somit stellt diese hier vorgestellte Methode ein Verfahren zur reversiblen Herstellung von Nanostrukturen bestehend aus massenselektierten Clustern dar.

### 4.1.3 Thermische Stabilität

Wie in Kapitel 4.1.1 durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Topographien gezeigt wurde, sind die Oberflächenstrukturen der non-IPR Fullerenfilme durch die Ausbildung von dendritischen  $C_n$  Aggregaten geprägt. Der vorgestellte Mechanismus beruht auf der Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den nicht IPR konformen Stellen in den Käfigen. Die Präsenz solch starker kovalenter Bindungen sollte sich vor allem durch eine erhöhte thermische Stabilität der non-IPR Filme manifestieren. Um diese Modifikationen der thermischen Stabilität der Fullerenfilme zu erfassen, kann die thermische Desorptionsspektroskopie gewählt werden. Dabei zeigt sich, dass sich non-IPR Fullerene wegen der Präsenz benachbarter Pentagonstellen in der Molekülgeometrie im Desorptionsverhalten deutlich von den klassischen IPR konformen Fullerenen  $C_{60}$  und  $C_{70}$  unterscheiden.

In der folgenden Abbildung wird eine bedeckungsabhängige Serie von  $C_{58}$  TD Spektren dargestellt und mit einem repräsentativen  $C_{60}$  TD Spektrum verglichen.



**Abbildung 4.9** Thermisches Desorptionsspektrum von  $C_{60}$  (Bedeckung 1,6 MLE,  $E_0 = 6$  eV,  $T_s = 300$  K,  $HR = 5$   $Ks^{-1}$ ) und einer bedeckungsabhängigen Serie von  $C_{58}$  (6 eV, 300 K,  $HR = 10$   $Ks^{-1}$ ). Bedeckungen von  $C_{58}$  auf HOPG: 0,5; 1,1; 1,7; 4,4; 8,5 und 16 MLE.

Das  $C_{60}$  Spektrum weist unter den gewählten Abscheidungsbedingungen ( $E_0 = 6$  eV, 1,6 MLE) ein Intensitätsmaximum bei einer Temperatur von  $540 \pm 5$  K auf. Unter Annahme einer Desorptionsreaktion erster Ordnung und einem Frequenzfaktor von  $10^{13} s^{-1}$  kann durch einfache Redhead Analyse ein Wert für die Aktivierungsenergie der Desorption von  $1,4 \pm 0,1$  eV abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt gut mit den experimentell bestimmten Ergebnissen von Hertel et al. überein (1,37 eV) [137]. Die niedrige Desorptionstemperatur deutet darauf hin, dass die  $C_{60}$  Moleküle nur schwach ausgeprägte Wechselwirkungen untereinander ausbilden. Zum einen sind zwischen den  $C_{60}$  Molekülen nur schwache van der Waals Bindungen möglich. So betragen nach quantenmechanischen Rechnungen die Wechselwirkungen zwischen einem  $C_{60}$  Molekül und der Oberfläche eines hexagonalen  $C_{60}$  Gitters nur 0,813 eV [135]. Zum anderen sind die Wechselwirkungen zwischen Substrat und  $C_{60}$  ebenfalls nur schwach ausgeprägt und betragen nach Rechnungen zwischen

einem  $C_{60}$  Käfig und einer Graphenschicht 0,738 eV [136] bzw. 0,968 eV [135]. Es ist anzumerken, dass die Ausbildung stärkerer Bindungen, wie beispielsweise die Ausbildung kovalenter Bindungen via 2+2 Cycloaddition, die unter Anwendung hydrostatischen Druckes [151], photochemisch [152] oder durch Beschuss mit ionisierender Strahlung [153] beobachtet werden, unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen nicht möglich ist. Das  $C_{60}$  TD Spektrum in Abbildung 4.9 weist eine stark asymmetrische Form mit zunächst langsam bis zu Maximumtemperatur ansteigender Flanke und einem steilen Abfall bei höheren Temperaturen auf. Die Halbwertsbreite des Spektrums beträgt etwa 40 K und zeigt, dass die Desorption von  $C_{60}$  in einem vergleichsweise engen Temperaturbereich stattfindet. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass sich die verschiedenen Adsorptionsplätze des  $C_{60}$  energetisch nur geringfügig voneinander unterscheiden. Dies ist aufgrund der hohen Symmetrie des  $C_{60}$  ( $I_h$ ) auch zu erwarten.

Die  $C_{58}$  TD Spektren zeigen im Vergleich zu  $C_{60}$  Spektren einen deutlich breiteren Desorptionsbereich und eine signifikant höhere Desorptionstemperatur. Bei den geringsten untersuchten  $C_{58}$  Bedeckungen (0,5 MLE) beträgt die Temperatur für das Desorptionsmaximum  $815 \pm 10$  K. Dieses nimmt mit steigender Bedeckung auf bis zu  $870 \pm 10$  K (16 MLE) zu. Eine einfache Redhead-Analyse ergibt dabei für die Aktivierungsenergie der Desorption Werte beginnend bei 2,1 eV für die niedrigsten Bedeckungen und bis zu 2,3 eV für die höchsten gemessenen Bedeckungen. Dies deutet auf deutlich stärkere Käfig-Käfig Wechselwirkungen der non-IPR Fullerene im Vergleich zu  $C_{60}$  hin. Ursache ist die Ausbildung kovalenter 2+2 Bindungen zwischen benachbarten Käfigen. Die stabilste Bindung geht dabei jeweils von den beiden Kohlenstoffatomen aus, die sich direkt an einer benachbarten Pentagonstelle befinden, und beträgt für das stabilste  $C_{58}$  Isomer ( $C_{3v}$ ) nach DFT Rechnungen 1,93 eV [19]. Dieser Wert ist deutlich höher als durch van der Waals Wechselwirkungen allein zu erwarten wäre. Da schon bei sehr niedrigen  $C_{58}$  Bedeckungsgraden, in denen die Substrat-Adsorbat Wechselwirkungen dominieren, die Desorptionstemperaturen deutlich höher sind als die, die bei der  $C_{60}$  Desorption beobachtet werden, lässt sich folgern, dass auch die Bindungen der non-IPR Fullerene an das Substrat z. B. durch kovalente Bindungen an den Stufenkanten deutlich stärker ausgeprägt sind als die Wechselwirkungen, die klassische Fullerene zum Substrat ausbilden können. Der Anstieg der Desorptionstemperatur, der mit zunehmender Bedeckung beobachtet wird, deutet darauf hin, dass die Cluster-Cluster Bindungen stärker sind als die Cluster-

Oberflächen Wechselwirkungen. Dies erklärt das Volmer-Weber-artige Inselwachstum, das in rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen beobachtet wird (Kapitel 4.1.1).

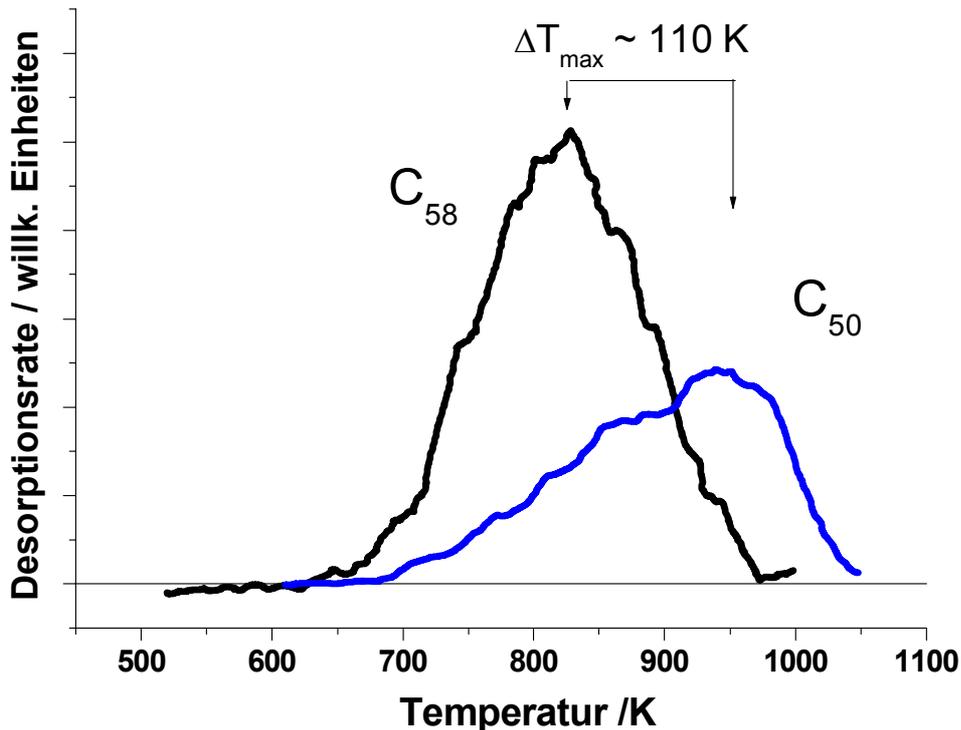
Die TD Spektren von  $C_{58}$  und  $C_{60}$  unterscheiden sich deutlich in Form und Breite der Spektren. Die volle Halbwertsbreite in den Spektren von  $C_{60}$  beträgt etwa 40 K, für  $C_{58}$  dagegen werden je nach Bedeckung Werte von  $140 \pm 5$  K bis  $180 \pm 5$  K gemessen. Dies hat mehrere Ursachen:

- $C_{60}$  Moleküle besitzen eine deutlich höhere Symmetrie ( $I_h$ ) und damit deutlich weniger energetisch unterschiedliche Adsorptionsmöglichkeiten als  $C_{58}$ .
- $C_{60}$  kann nur schwache van der Waals Bindungen ausbilden, deren Stärke sich durch räumliche Orientierung des Clusters nur geringfügig ändert.  $C_{58}$  kann sowohl van der Waals Bindungen ausbilden als auch stärkere kovalente Bindungen zwischen zwei AP Stellen eingehen. Je nach Isomer von  $C_{58}$  sind bis zu drei kovalente Bindungen pro Käfig möglich. Zusätzlich sind noch moderate chemisorptive Bindungen zwischen einer AP Stelle und einer IPR konformen Stellen eines benachbarten Käfigs möglich. Es existieren somit eine Vielzahl von energetisch unterschiedlichen Orientierungsmöglichkeiten eines  $C_{58}$  Teilchens in einem  $C_{58}$  Festkörper. Da die energetischen Unterschiede jedoch sehr gering und damit in TD Messungen nicht zu unterscheiden sind, wird anstatt des Auftretens mehrerer getrennt voneinander erscheinender Desorptionszustände nur eine Verbreiterung des gesamten Desorptionsbereiches beobachtet.
- Unter den gewählten Herstellungsbedingungen bei niedrigen Elektronenstoßenergien ist davon auszugehen, dass  $C_{60}$  fast ausschließlich in der  $I_h$  Geometrie erzeugt und auf der Oberfläche abgeschieden wird (siehe Kapitel 4.1.5). Für  $C_{58}$  ist jedoch die Entstehung von mindestens zwei stabilen und energetisch sehr ähnlichen Isomeren,  $C_{58}(C_{3v})$  und  $C_{58}(C_s)$ , möglich. Diese können auf der Oberfläche energetisch verschiedenartige Bindungen ausbilden. Dies führt ebenfalls zu einer Verbreiterung des Desorptionsbereiches.

Es ist noch anzumerken, dass die Integrale der Desorptionsspektren von  $C_{58}$  im Vergleich zu den der  $C_{60}$  Spektren, die bei der Desorption von Filmen mit nominell gleicher abgeschiedener Ionendosis und identischen mittleren kinetischen Energien von 6 eV erhalten werden, um etwa 30 % niedriger sind. Der Grund dafür ist, wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt, die unvollständige Desorption der  $C_{58}$  Filme, die nach dem Heizen auf 1200 K

während einer TD Messung auf der Oberfläche polymerartige  $[C_{58}]_n$  Netzwerkstrukturen ausbilden.

Der Einfluss der benachbarten Pentagonstellen auf die thermische Stabilität der non-IPR Filme wird durch den Vergleich der TD Spektren von unterschiedlichen  $C_n$  Filmen deutlich. In Abbildung 4.10 sind dazu exemplarisch thermische Desorptionsspektren von  $C_{58}$  (3-2AP) und  $C_{50}$  (5-2AP) Filmen dargestellt.



**Abbildung 4.10** Thermische Desorptionsspektren von  $C_{58}$  und  $C_{50}$  Filmen. Bedeckung 1,7 MLE,  $HR = 10 \text{ Ks}^{-1}$ ,  $E_0 = 6 \text{ eV}$ .

Das Maximum der Desorptionstemperatur des  $C_{58}$  Films beträgt  $830 \pm 10 \text{ K}$ . Für  $C_{50}$  wird unter identischen Abscheidungsbedingungen ein Wert von  $940 \pm 10 \text{ K}$  gemessen. Dies entspricht einem Anstieg der Aktivierungsenergie der Desorption von 2,2 eV auf 2,6 eV. Die Fullerene  $C_{56}$ ,  $C_{54}$  und  $C_{52}$  zeigen Desorptionstemperaturen zwischen diesen Werten (siehe Abbildung 4.12). Die volle Halbwertsbreite des  $C_{50}$  Spektrums ist noch einmal um etwa 50 K breiter als die des unter identischen Adsorptionsbedingungen hergestellten  $C_{58}$  Films. Diese Eigenschaft zeigt, dass  $C_{50}$  eine noch breitere Verteilung an energetisch unterschiedlichen

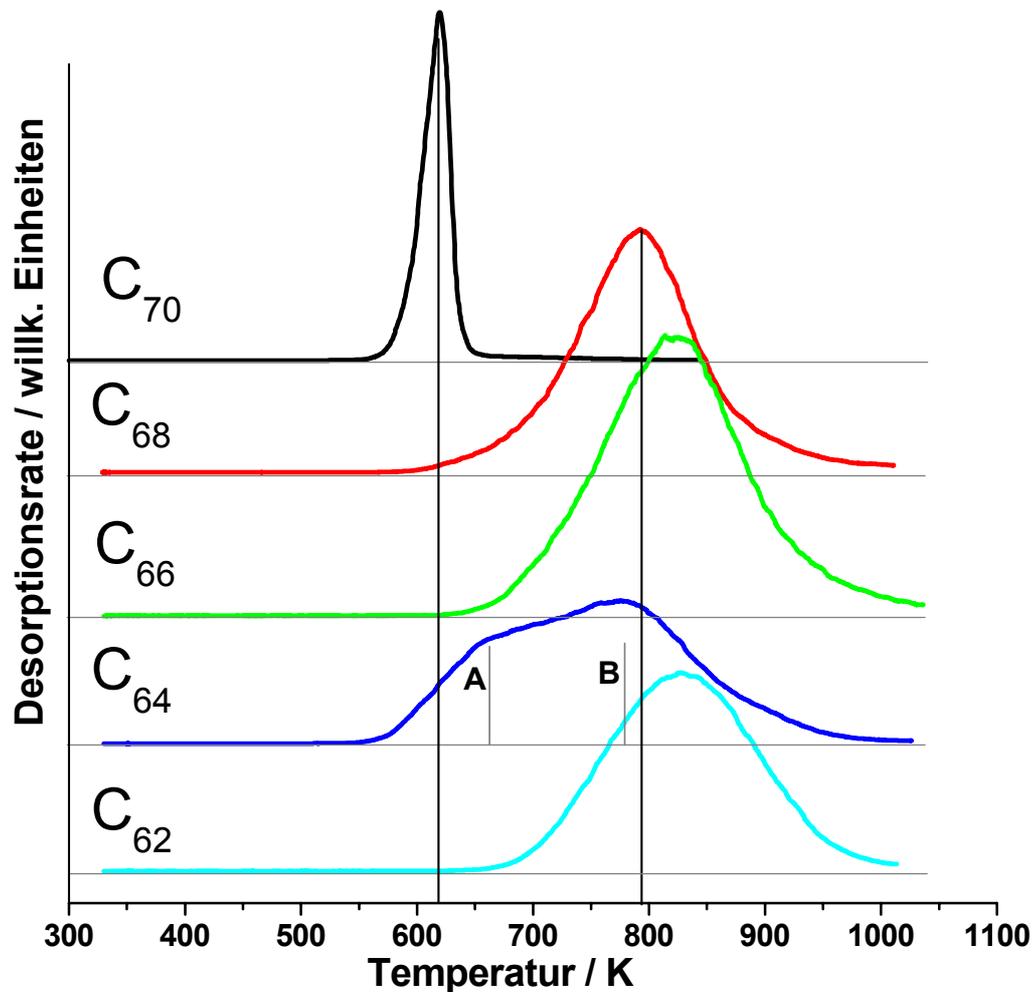
Bindungen aufweist als  $C_{58}$ . Die Integrale der Spektren unterscheiden sich ebenfalls. So wird bei der  $C_{50}$  Desorption im Vergleich zum  $C_{58}$  Spektrum nur noch etwa 60 % der Intensität im Desorptionssignal beobachtet. Unter Annahme gleicher Nachweiseffizienz der unterschiedlichen Spezies durch den Detektor des Massenspektrometers legt dies einen höheren Aggregierungsgrad des  $C_{50}$  auf der Oberfläche und damit einen größeren Anteil an undesorbierbaren polymerartigen Rückständen nahe.

Zwei Effekte sind für die Zunahme der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen non-IPR Fullerenkäfigen mit abnehmender Kohlenstoffzahl verantwortlich:

- Mit sinkender Kohlenstoffzahl pro Fullerenkäfig nimmt die Anzahl benachbarter Pentagonstellen zwangsläufig zu (vgl. Abbildung 2.3 und Tabelle 2.1), wodurch sich die Anzahl an reaktiven Bindungsstellen ebenfalls vergrößert. Damit steigt auch die Zahl der Bindungen, die pro Käfig maximal ausgebildet werden können. So nimmt beginnend von  $C_{58}$  ( $C_{3v}$ ) die Anzahl der möglichen Bindungen von maximal drei auf bis zu fünf für  $C_{50}$  ( $D_{5h}$ ) [64] (bzw. bis zu sechs für  $C_{50}$  ( $D_3$ ), welches nach [154] das stabilste  $C_{50}$  Isomer darstellt) zu. Folge ist eine stärkere Vernetzung der Fullerene auf der Oberfläche.
- Tendenziell nimmt nach quantenmechanischen Rechnungen die Bindungsenergie der Fulleren-Fulleren Bindung via 2+2 Cycloaddition mit Abnahme der Größe des Käfigs zu [19]. So beträgt die Bindungsenergie zwischen zwei  $C_{58}$  ( $C_{3v}$ ) Clustern 1,93 eV, steigt aber auf einen Wert von 2,61 eV für  $C_{50}$  ( $D_{5h}$ ) an. Der Grund hierfür ist die mit abnehmender Kohlenstoffzahl zunehmende Käfigspannung. Durch die Käfig-Käfig Bindung findet an einer  $sp^2$ -hybridisierten AP Stelle eine Umhybridisierung nach  $sp^3$  statt. Dies führt zur Reduktion der Ringspannung in den kovalent verknüpften Käfigen. Zusätzlich nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von C3AP Stellen (siehe Abbildung 2.2) in der Molekülgeometrie der Fullerene mit abnehmender Kohlenstoffzahl zu. Diese C3AP Stellen sind reaktiver als 2AP Stellen und führen zur Ausbildung stärkerer Bindungen [19].

Den Einfluss von Anzahl und Bindungsstärke benachbarter Pentagonstellen als Funktion der Käfiggröße kann auch durch den Vergleich der thermischen Stabilität der Fullerene von  $C_{70}$  bis  $C_{62}$  beobachtet werden. In der folgenden Abbildung sind die entsprechenden TD Spektren dargestellt. In dieser Serie weist  $C_{70}$  die deutlich niedrigste Desorptionstemperatur ( $620 \pm 5$  K) auf. Dies ist auch zu erwarten, da  $C_{70}$  ein klassisches IPR konformes Fulleren

ist und somit nur zur Ausbildung mit  $C_{60}$  vergleichbarer schwacher van der Waals Wechselwirkungen befähigt ist. Auch der Desorptionsbereich (FWHM = 40 - 50 K) und die asymmetrische Form der Desorptionsspektren sind mit  $C_{60}$  vergleichbar, wobei jedoch  $C_{70}$  unter vergleichbaren Abscheidungsbedingungen eine etwa 40 K höhere Desorptionstemperatur aufweist.



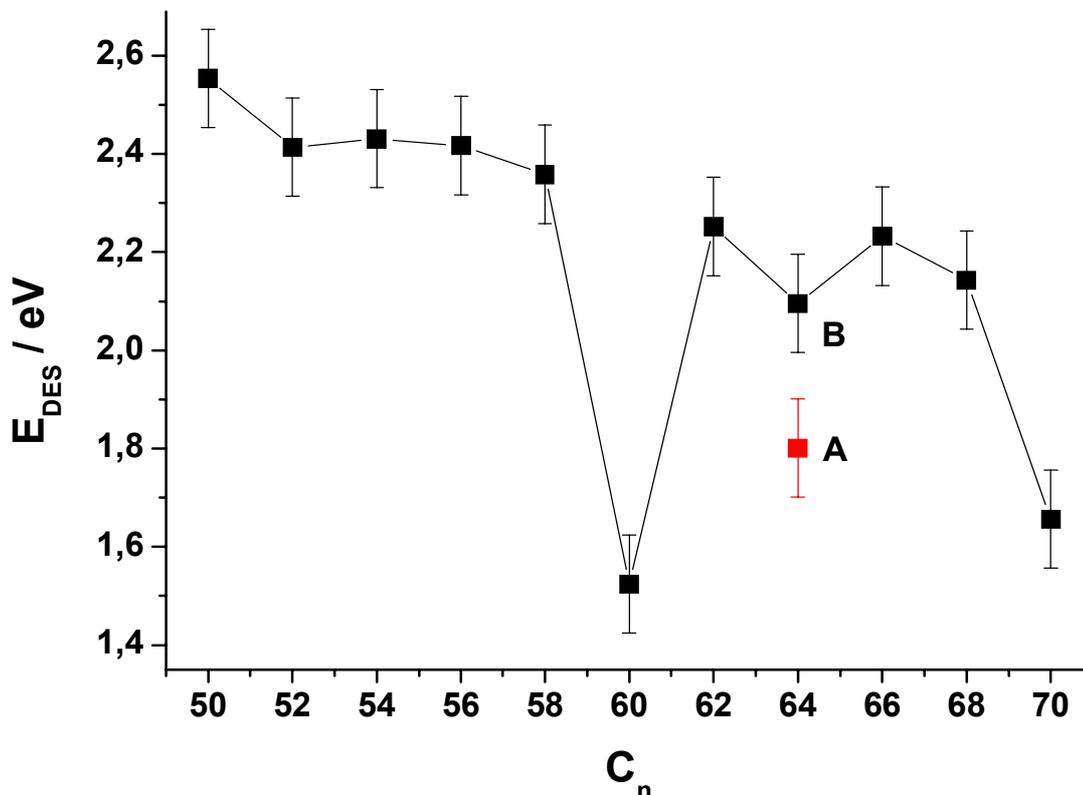
**Abbildung 4.11** Thermische Desorptionsspektren von bei Raumtemperatur abgeschiedenen  $C_{62}$ ,  $C_{64}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{68}$  und  $C_{70}$  Filmen. Bedeckung jeweils 20 MLE,  $HR = 5 \text{ Ks}^{-1}$ ,  $E_0 = 6 \text{ eV}$ .

Die non-IPR Fullerene in dieser Serie weisen höhere Desorptionstemperaturen ( $T_{\text{max}}$ :  $C_{68} = 793 \pm 10 \text{ K}$ ,  $C_{66} = 825 \pm 10 \text{ K}$ ,  $C_{64} \text{ (A)} = 661 \pm 10 \text{ K}$ ,  $C_{64} \text{ (B)} = 776 \pm 10 \text{ K}$  und  $C_{62} = 832 \pm 10 \text{ K}$ ) auf und zeigen damit deutlich höhere thermische Stabilität als der  $C_{70}$  Film vergleichbarer Bedeckung. Hierbei nimmt, analog zu den Fullerenen  $C_n$  ( $n < 60$ ), die Stabilität

mit abnehmender Käfiggröße und somit zunehmender Anzahl benachbarter Pentagonstellen zu (Ausnahme  $C_{64}$  siehe unten). Die Spektren der non-IPR Fullerene sind auch mit vollen Halbwertsbreiten von  $130 \pm 5$  K deutlich breiter als das Spektrum von  $C_{70}$ . Das thermische Verhalten der Fullerene  $C_n$  ( $62 \leq n \leq 68$ ) ist damit qualitativ mit dem der non-IPR Fullerene  $C_n$  ( $n < 60$ ) vergleichbar. Die entsprechenden Desorptionsspektren zeigen, dass auch hier benachbarte Pentagonstellen zu einer kovalenten Verknüpfung der Käfige führen und somit eine thermische Stabilisierung der Filme bewirken.

Es sind jedoch einige quantitative Unterschiede beim Vergleich mit den Spektren der Fullerene kleiner als  $C_{60}$  zu beobachten. Die Desorptionstemperaturen der Fullerene  $C_n$  ( $62 \leq n \leq 68$ ) sind deutlich niedriger als die der kleineren Fullerene  $C_n$  ( $n < 60$ ). Dies kann durch die geringere Anzahl benachbarter Pentagonstellen in der Molekülgeometrie dieser Käfige erklärt werden. Sie betragen nach quantenmechanischen Rechnungen [64] für die stabilsten Isomere zwei ( $C_{68}$  bis  $C_{64}$ ) bzw. drei ( $C_{62}$ ), wohingegen die Fullerene  $C_n$  ( $n < 60$ ) drei und mehr reaktive Bindungsstellen aufweisen. Auch lässt sich in Analogie zu den Fullerenen  $C_n$  ( $n < 60$ ) beobachten, dass die Stärke der Bindungen aufgrund niedriger Käfigspannung abnimmt. Die Spektren sind im Vergleich zu den Fullerenen  $C_n$  ( $n < 60$ ) schmaler. Dies deutet auf die vergleichsweise geringere Anzahl energetischer Konfigurationen bei der Aggregatbildung hin, was durch die geringere Anzahl an Bindungsstellen auch plausibel erscheint.

Eine deutliche Ausnahme im thermischen Desorptionsverhalten zeigen  $C_{64}$  Filme. So ist der beobachtete Desorptionsbereich selbst für ein non-IPR Fulleren mit einer vollen Halbwertsbreite von  $250 \pm 5$  K (vgl. z. B.  $C_{66}$ , FWHM =  $130 \pm 5$  K) ungewöhnlich breit und der Anstieg der Desorptionsflanke bei einer Temperatur von etwa 570 K sehr früh. Damit ist auch die Aktivierungsenergie der Desorption ungewöhnlich niedrig (siehe Abbildung 4.12). Die ungewöhnliche Breite des Spektrums weist auf energetisch stark unterschiedliche Bindungsverhältnisse der  $C_{64}$  Käfige hin. Dies lässt auf das Auftreten von mindestens zwei unterschiedlichen Isomeren des  $C_{64}$  schließen. Der frühe Beginn der Desorption deutet auf eine einzigartige Struktur und Bindungsverhältnisse eines dieser Isomere (A) hin, da dieser zwischen dem Desorptionsbeginn von IPR Fullerenen  $C_{60}$  bzw.  $C_{70}$  und allen anderen beobachteten non-IPR Fullerenen liegt.



**Abbildung 4.12** Durch Redhead Analyse berechnete Aktivierungsenergien der Desorption der Fullerene  $C_{50}$  bis  $C_{70}$ . Abgeschieden wurden jeweils etwa 20 MLE bei  $T_s = 300$  K und  $E_0 = 6$  eV. Für  $C_{64}$  (vgl. Abbildung 4.11) wurden zwei Werte für zwei verschiedene Isomere extrahiert.

Dieses schwach gebundene  $C_{64}$  Isomer (A) könnte die Käfigstruktur des von C. B. Wang et al. beobachteten, mittels Bogenentladung erzeugten,  $C_{64}H_4$  aufweisen [95]. In dessen Molekülgeometrie sind alle drei benachbarten Pentagone und damit alle vier Wasserstoffatome an einer 3AP Stelle des Käfigs lokalisiert (siehe Abbildung 2.9 (a)). Somit können die  $C_{64}$  Fullerene, die diese Struktur ohne Wasserstoffatome aufweisen, aus sterischen Gründen nur mit einem anderen benachbarten Käfig stabile kovalente Bindungen formen. Unter Annahme vergleichbarer Bindungsstärke führt die Ausbildung einer Bindung zu einer thermischen Stabilität, die zwischen IPR konformen Fullerenen ohne reaktive benachbarte Pentagone und non-IPR Fullerenen mit zwei Bindungsstellen (z. B.  $C_{66}$ ) liegt. Exakt dies wurde hier experimentell beobachtet. Die anderen Isomere von  $C_{64}$  verhalten sich thermisch wie es für non-IPR Fullerenen mit zwei 2AP Stellen erwartet wird.

Die etwas niedrige Desorptionstemperatur im Vergleich zu z. B.  $C_{66}$  kann durch die geringere Anzahl abgeschiedener Isomere dieses Fullerenes erklärt werden (vgl. Anstieg der thermischen Stabilität mit abgeschiedener Dosis in Abbildung 4.9).

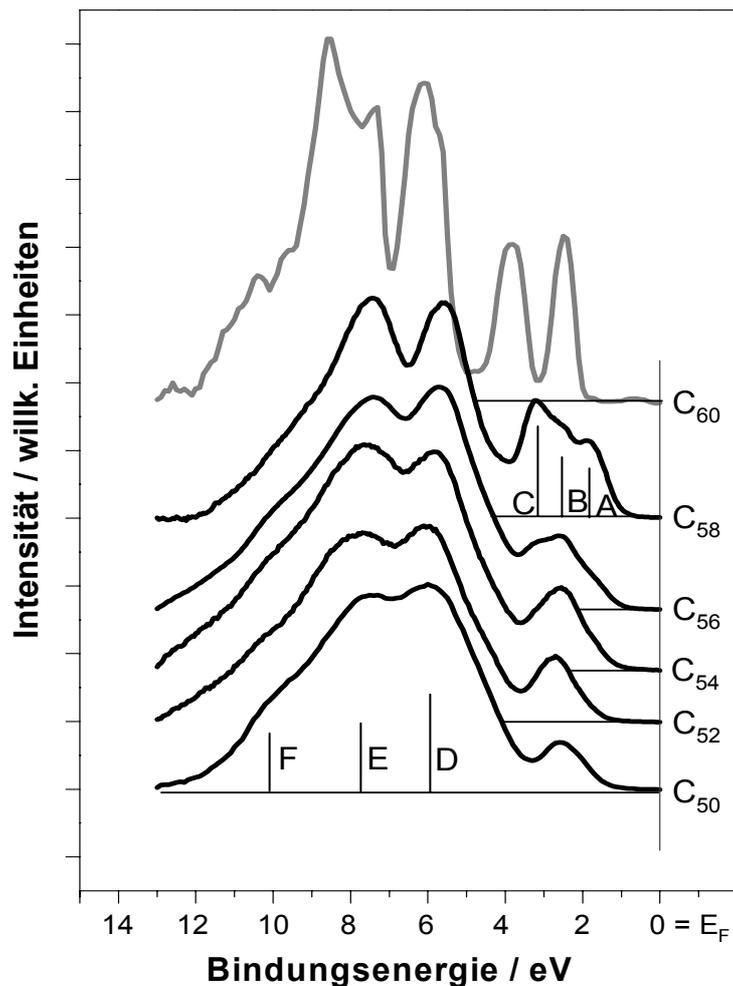
Das Auftreten benachbarter Pentagonstellen führt somit zur thermischen Stabilisierung von non-IPR Fullerenen. Dabei nimmt die Stabilisierung mit der Bindungsstärke und der Anzahl der benachbarten Pentagonstellen in der Molekülstruktur zu.

#### 4.1.4 Elektronische Struktur von Fullerenfilmen

Nach der Charakterisierung der Topographien und der thermischen Stabilität der neuen non-IPR Filme kann nun auch die elektronische Struktur der massenselektierten Fullerene untersucht werden. Aus der elektronischen Struktur lassen sich clustergrößenabhängige Tendenzen der Bandlücke, der Austrittsarbeit und der Ionisierungsenergien bestimmen. Durch Untersuchung der elektronischen Zustandsdichte der Fullerenfilme mittels Photoelektronenspektroskopie gelingt dabei eine Verknüpfung zwischen Clustergröße und der Reaktivität der Käfige. Desweiteren gelingt durch Auswertung der Spektren eine Zuordnung von elektronischen Zuständen bzw. Molekülorbitalen die an der Käfig-Käfig Bindung beteiligt sind. Die HeI Photoelektronenspektren der Fullerene von  $C_{50}$  bis  $C_{60}$ , welche die elektronische Struktur des jeweiligen Valenzbands zeigen, sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Dazu wurden 20 MLE dicke monodisperse Fullerenfilme auf HOPG unter identischen Abscheidungsbedingungen ( $E_0 = 6 \text{ eV}$ ,  $T_s = 300 \text{ K}$ ) hergestellt.

Die Spektren dicker  $C_{60}$  Filme, die in der Depositionsapparatur mittels Elektronenstoßionisierung hergestellt wurden, sind konsistent mit aus der Literatur bekannten Spektren, die durch Verdampfen von neutralem  $C_{60}$  aus einer Knudsenzelle erzeugt wurden [155]. Das UP Spektrum von  $C_{60}$  weist eine Doublettstruktur der beiden höchsten besetzten Zustände auf. Diese haben einen charakteristischen Abstand von  $1,55 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Die Austrittsarbeit der Fullerenfilme auf HOPG steigt mit zunehmender Bedeckung beginnend von  $4,4 \pm 0,05 \text{ eV}$  an, bis ab einer Bedeckung von 8 MLE ein konstanter, vom Substrat unabhängiger, Wert von  $4,75 \pm 0,05 \text{ eV}$  erreicht ist [7]. Dieses Verhalten ist mit  $C_{60}$  Filmen auf halbleitendem GeS (001) vergleichbar ( $\Phi = 4,75 \text{ eV}$ ) [156]. Die Entwicklung der Austrittsarbeit aller hier untersuchten Fullerenfilme ist im experimentellen Fehlerbereich

identisch und damit keine Funktion der Käfiggröße. Im Vergleich zur elektronischen Struktur des  $C_{60}$  sind die Zustände in den Spektren von  $C_{58}$  und den anderen hier dargestellten non-IPR Fullerenen deutlich verbreitert. Das liegt zum einen an der niedrigeren Käfigsymmetrie der non-IPR Fullerene und zum andern an der unterschiedlich stark ausgeprägten Verknüpfung der Cluster.



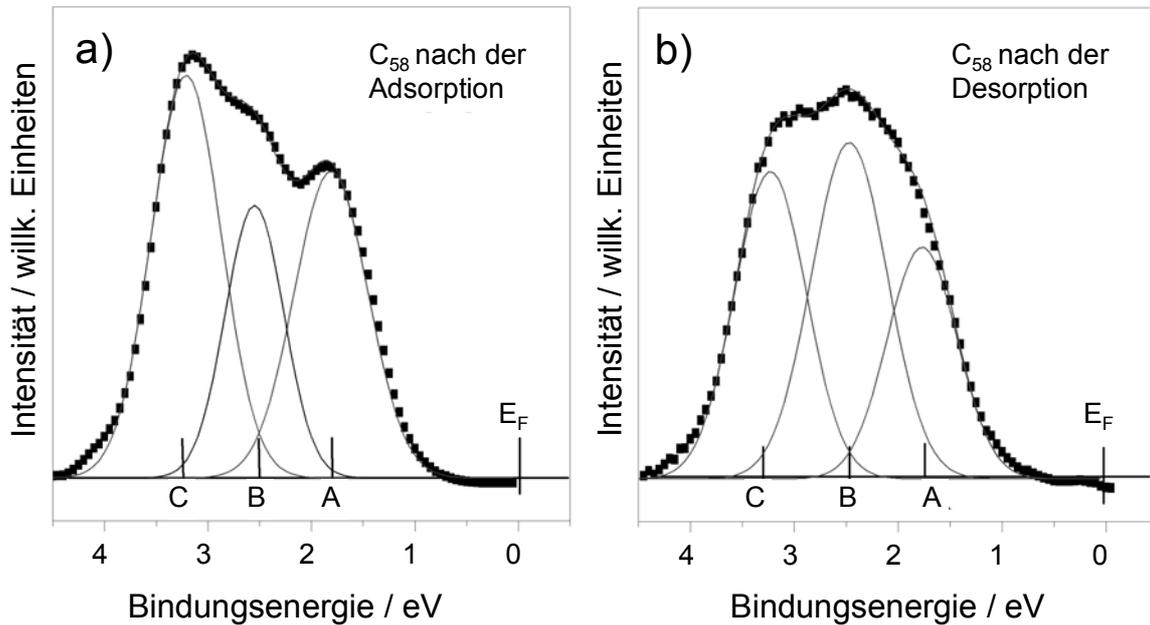
**Abbildung 4.13** Photoelektronenspektren des Valenzbands der Fullerene  $C_{50}$  bis  $C_{60}$ . Bedeckungen jeweils 20 MLE ( $E_0 = 6$  eV,  $T_s = 300$  K). HeI ( $h\nu = 21,2$  eV).

Die sechs elektronischen Zustände, die für  $C_{58}$  beobachtet werden, A ( $1,8 \pm 0,05$  eV), B ( $2,5 \pm 0,05$  eV), C ( $3,2 \pm 0,05$  eV), D ( $5,7 \pm 0,05$  eV), E ( $7,4 \pm 0,05$  eV) und F ( $9 \pm 0,05$  eV), können in ein so genanntes HOMO Band der Zustände A bis C und ein breites energetisch tiefer liegendes Band der Zustände D bis F unterteilt werden. Dabei weist  $C_{58}$  im Vergleich

zum Dublett von  $C_{60}$  eine Tripletstruktur des HOMO Bandes (A-C) auf. Die Zustandsdichte (DOS) des stabilsten  $C_{58}$  Isomers und auch eines kovalent verknüpften Dimers zweier solcher Käfige konnte mittels DFT berechnet werden [157]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Zustände A und C sowohl durch Beiträge des Monomers als auch durch kovalent verknüpfte  $C_{58}$  Käfige reproduziert werden können. Die Präsenz des Zustandes B ist jedoch nur durch die Anwesenheit kovalent verknüpfter non-IPR Fullerene zu erklären.

Die elektronische Struktur der Filme bestehend aus kleineren Fullerenen ist sehr ähnlich zu der des  $C_{58}$  Films. Die elektronischen Zustände können vergleichbar zu  $C_{58}$  Filmen jeweils in zwei Gruppen A-C und D-F eingeteilt werden. Dabei weisen vor allem die Zustände D, E und F in allen Spektren eine sehr ähnliche Struktur auf. Sowohl die Position als auch die charakteristische Aufspaltung dieser Zustände ändert sich nur minimal in der Serie von  $C_{58}$  zu  $C_{50}$ . Die Zustände des HOMO Bandes (A-C) jedoch zeigen einen deutlichen Einfluss der Käfiggröße. Die Breite dieses Bandes verringert sich dabei mit abnehmender Kohlenstoffanzahl von  $C_{58}$  ( $2,2 \pm 0,05$  eV) zu  $C_{50}$  ( $1,3 \pm 0,05$  eV) kontinuierlich. Dabei wird der Zustand B zunehmend dominanter, so dass die Beiträge der Zustände A und C im Spektrum von  $C_{50}$  nur noch sehr gering sind. In Analogie zu  $C_{58}$  kann der elektronische Zustand B auch hier der kovalenten Käfig-Käfig Bindung zwischen den Fullerenen zugeordnet werden. Aus dem Intensitätszuwachs dieses Zustandes kann nun gefolgert werden, dass mit abnehmender Clustergröße der Aggregierungsgrad der Fullerenfilme auf der Oberfläche zunimmt. Dies ist konsistent mit der Zunahme an reaktiven AP Stellen und der Erhöhung der thermischen Stabilität der Fullerene mit abnehmender Kohlenstoffanzahl, die experimentell beobachtet wurde.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass Zustand B ein Marker für die kovalente Bindungsverknüpfung zwischen non-IPR Fullerenkäfigen ist, zeigt sich durch die Veränderungen der elektronischen Struktur, die durch thermische Behandlung der Fullerenfilme induziert wird. Abbildung 4.14 zeigt das HOMO Band (Zustände A, B und C) eines  $C_{58}$  Films direkt nach der Adsorption und nach thermischer Desorption von etwa 70 % der Moleküle durch Heizen auf 1200 K. Die elektronische Struktur weist nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur im Bereich der Zustände D, E und F, die hier nicht gezeigt sind, keine wesentlichen Unterschiede auf.

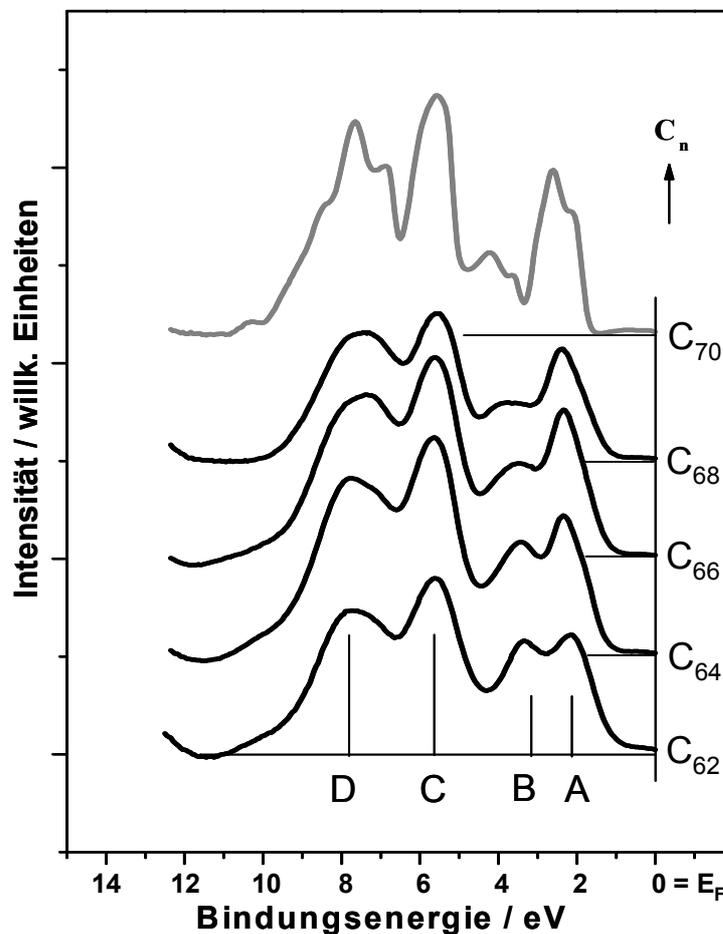


**Abbildung 4.14** Einfluss thermischer Behandlung auf C<sub>58</sub> Filme. HOMO Bandregion im UP Spektrum eines 4 MLE dicken Filmes a) direkt nach der Adsorption und b) nach Heizen der Probe auf 1200 K (ca. 70 % Desorption).

Im HOMO Band dominiert nach dem Heizen auf 1200 K die Intensität des Zustandes B, die Intensitäten der Zustände A und C sind stark reduziert. Dies kann durch Modellierung der Zustände A, B und C des HOMO Bandes mit drei Gaußfunktionen und den dabei erhaltenen Integralen mit dem relativen Intensitätsverhältnis  $I(B)/I(A)+I(C)$  quantifiziert werden. So nimmt das Verhältnis der Zustände durch Heizen auf 1200 K von etwa 0,3 auf über 0,6 zu und zeigt somit, dass die relative Häufigkeit kovalent verknüpfter Käfige zunimmt. Dies ist konsistent mit den Film-Topographien, die mittels AFM Messungen bestimmt wurden, da sie nach thermischer Behandlung bis 1200 K stabile kettenartige Netzwerkstrukturen auf der Oberfläche zeigen. Auch das Tempern der Probe ohne Desorption der Moleküle bei 550 K führt zu einer, wenn auch schwächer ausgeprägten, Zunahme der Intensität des Zustandes B. Dies zeigt, dass der Vernetzungsgrad der Moleküle, begleitet von thermischer Diffusion und Umorganisation der Teilchen auf der Oberfläche, durch Aggregation thermisch erhöht werden kann. Die kleineren Fullerene zeigen vergleichbares Verhalten, der Trend ist jedoch mit abnehmender Kohlenstoffzahl der Käfige immer schwächer ausgeprägt. Dies hat zwei Gründe. Zum einen nimmt der Anteil an

direkt nach der Adsorption gebildeten Bindungen entsprechend der Zunahme an reaktiven Stellen zu. Zum anderen nimmt auch der Anteil undesorbierbarer Rückständen mit abnehmender Clustergröße zu (von etwa 30 % bei  $C_{58}$  auf bis 60 % bei  $C_{50}$ ). Dies zeigt, dass durch thermische Behandlung zwei konkurrierende Prozesse induziert werden. Es werden thermisch neue Käfigbindungen gebildet, die zu einer Stabilisierung des Films führen und nicht oder nur schwach gebundene Käfige beginnen zu desorbieren.

Die elektronische Struktur der Fullerene  $C_n$  ( $62 \leq n \leq 70$ ) zeigt ebenfalls ein von der Clustergröße abhängiges Verhalten (siehe Abbildung 4.15).

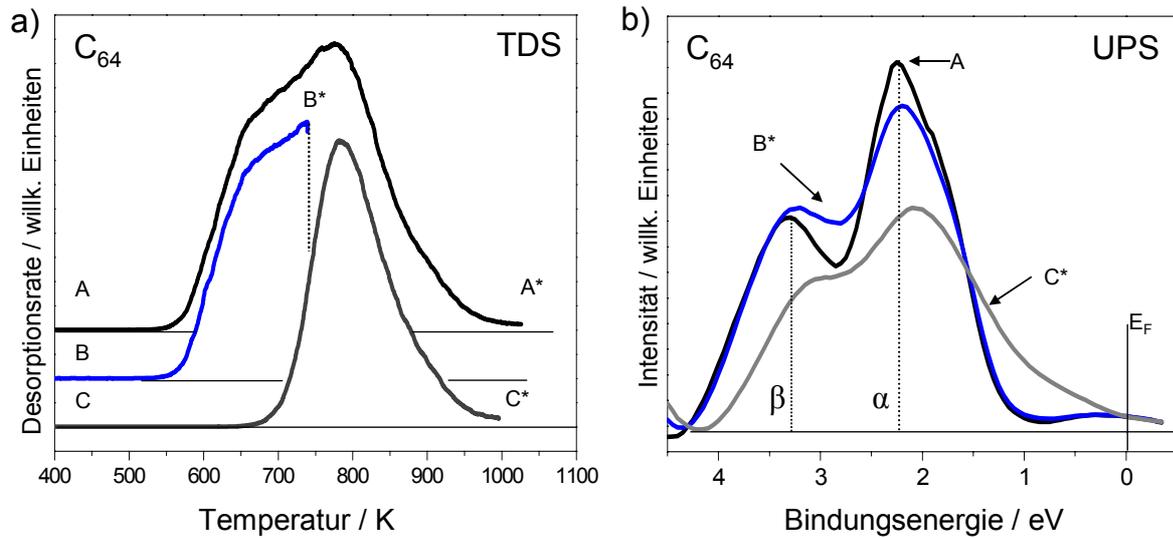


**Abbildung 4.15** Valenzband Photoelektronenspektren der Fullerene  $C_{62}$  bis  $C_{70}$ . Bedeckungen jeweils 20 MLE. HeI (21,2 eV).

Das  $C_{70}$  Spektrum zeigt aufgrund hoher Käfigsymmetrie und schwacher intermolekularer Wechselwirkungen gut aufgelöste elektronische Zustände, die mit Spektren aus früheren

Veröffentlichungen [158] [159] in Bindungsenergie und Intensitätsverteilung identisch sind. Die non-IPR Fullerene weisen analog zu den Fullerenen  $C_{n<60}$  vergleichsweise breite elektronische Zustände auf. Diese können unterteilt werden in ein  $C_n$  abhängiges HOMO Band (Zustände A und B) und ein weiteres von der Käfiggröße unabhängiges Band, das sich bei etwa 7 eV befindet. Die Breite des HOMO Bandes der Fullerene  $C_n$  ( $62 \leq n \leq 68$ ) nimmt ebenfalls mit Verringerung der Käfiggröße ab. Auch die Intensität des höchsten besetzten Zustandes A, der das HOMO Band im  $C_{68}$  Spektrum noch dominiert, verliert deutlich an Stärke. Die Bindungsenergie von  $2,35 \pm 0,05$  eV verändert sich jedoch nur geringfügig. Die Bindungsenergie des Zustandes B nimmt dagegen mit abnehmender Clustergröße von  $3,85 \pm 0,05$  eV ( $C_{68}$ ) auf  $3,3 \pm 0,05$  eV ( $C_{62}$ ) deutlich ab. Das Spektrum des  $C_{62}$  Films weist im HOMO Band eine dem  $C_{60}$  sehr ähnliche Doubletstruktur auf (vgl. Abbildung 4.13). In der elektronischen Struktur der Fullerene  $C_n$  ( $62 \leq n \leq 68$ ) konnte jedoch weder durch temperaturabhängige Messungen (vgl.  $C_{58}$  Film in Abbildung 4.14) noch durch den Einfluss von Alkalimetalldotierung (vgl.  $C_{58}$  Film in Abbildung 4.18) eindeutig ein an der Käfig-Käfig Bindung beteiligter elektronischer Zustand bzw. Molekülorbital, analog zu Zustand B bei  $C_{58}$  Filmen, zugeordnet werden.

In Abschnitt 4.1.3. wurde bereits die Existenz von mindestens zwei  $C_{64}$  Isomeren diskutiert. Aufgrund der bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen einsetzenden Desorption ( $570 \pm 10$  K) und des auffällig breiten Desorptionsbereichs ( $250 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ ) in den TD Spektren wurden die unterschiedlich stark ausgeprägten zwischenmolekularen Wechselwirkungen der verschiedenen Isomere aufgezeigt. Eine mögliche Trennung bzw. Anreicherung dieser Isomere kann durch eine thermische Behandlung der Probe erreicht werden. Wird die Temperatur richtig gewählt, kann das schwächer gebundene Isomer durch Sublimation entfernt werden. Dies ist in den TD Spektren in Abbildung 4.16 dargestellt.



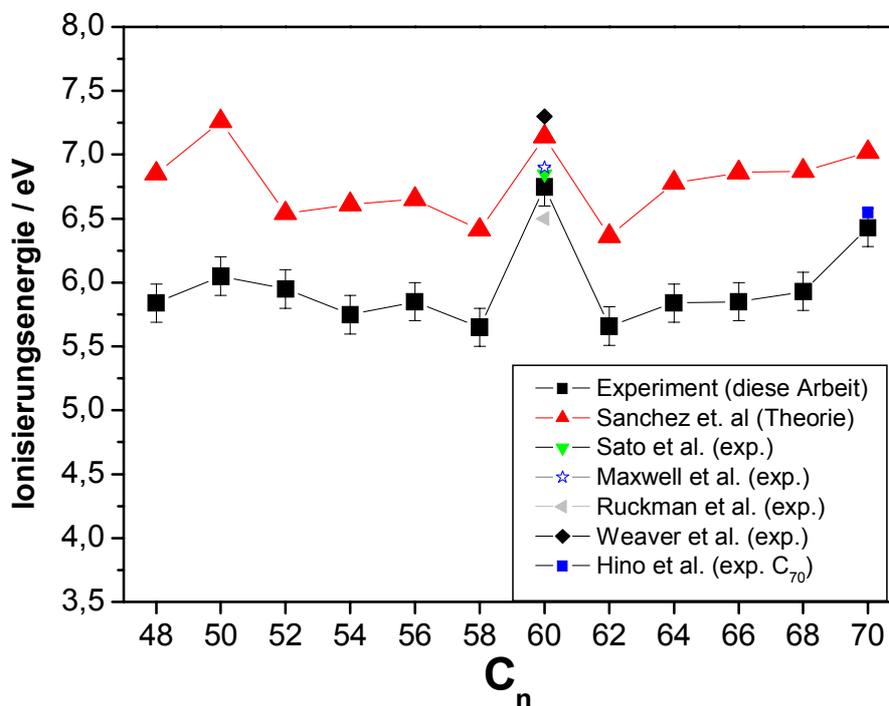
**Abbildung 4.16** a) TD Spektren von 12,5 MLE dicken  $C_{64}$  Filmen: A) Komplettes Desorptionsspektrum. B) TD Spektrum geheizt bis 720 K. C) Komplettes Spektrum des Filmes nach Schritt (B). b) Valenzband Photoelektronenspektren der entsprechenden  $C_{64}$  Fullerenfilme: A) direkt nach der Präparation, B\*) nach Heizen auf 720 K und C\*). Spektrum nach Heizen auf 1000 K.

TD Spektrum A (schwarze Kurve in (a)) zeigt die komplette Desorption eines  $C_{64}$  Films. Im Spektrum B (blaue Kurve) werden durch Heizen auf 720 K nur die schwächer gebundenen  $C_{64}$  Fullerene von der Oberfläche entfernt. Die entsprechenden UP Spektren sind in Abbildung 4.16 (b) dargestellt. Auffällig sind die Veränderungen in den relativen Intensitätsverteilungen der Zustände  $\alpha$  ( $2,2 \pm 0,05$  eV) und  $\beta$  ( $3,35 \pm 0,05$  eV). Während vor dem Heizen  $\alpha$  noch deutlich das HOMO Band dominiert, nimmt nach der Desorption der schwächer gebundenen Fullerene die relative Intensität des  $\beta$  Zustandes deutlich zu. Die Maxima der beiden Zustände verschieben sich synchron um 0,05 eV zu niedrigeren Bindungsenergien, wobei die Flanken des HOMO Bandes jedoch unverändert bleiben. Zusätzlich wird der  $\beta$  Zustand in Richtung Fermienergie asymmetrisch verbreitert, so dass die Trennung der beiden Zustände abnimmt. Die elektronische Struktur der undesorbierbaren Rückstände, die nach Heizen auf 1000 K auf der Oberfläche zurückbleiben, zeigen eine weitere deutliche Verschiebung der Maxima dieser Zustände um  $0,3 \pm 0,05$  eV, wobei sich auch die ansteigende und abfallende Flanke des HOMO Bandes ebenfalls in Richtung Fermienergie verschieben.

Die Spektren, die vor und nach Entfernen der schwächer gebunden Moleküle durch Heizen auf 720 K erhalten wurden, weisen deutliche Unterschiede in der elektronischen Struktur auf. Dieser Effekt konnte bei anderen unter identischen Bedingungen behandelten Fullerenen nicht beobachtet werden. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass bei der hier angewandten Herstellungsmethode mittels Elektronenstoßionisierung/Fragmentierung mehrere stabile Isomere des  $C_{64}$  entstehen und auf der Oberfläche abgeschieden werden. Eine genaue Zuordnung dieser Isomere zu einer Käfigstruktur ohne quantenmechanische Rechnungen oder schwingungsspektroskopische Messmethoden ist jedoch nicht möglich.

#### 4.1.4.1. Ionisierungsenergie

Durch lineare Extrapolation der ansteigenden Flanke des ersten besetzten Zustandes (HOMO) in den UP Spektren kann die Ionisierungsenergie (IE) der Fullerenfilme ermittelt werden. Um die erhaltenen Werte mit berechneten Ergebnissen vergleichen zu können, müssen diese um die Austrittsarbeit der Fullerenfilme ( $\Phi = 4,75 \text{ eV}$ ) korrigiert werden ( $IE = \text{HOMO} + \Phi$ ). Die in dieser Arbeit bestimmten Werte sind in der folgenden Abbildung im Vergleich zu Literaturergebnissen dargestellt.



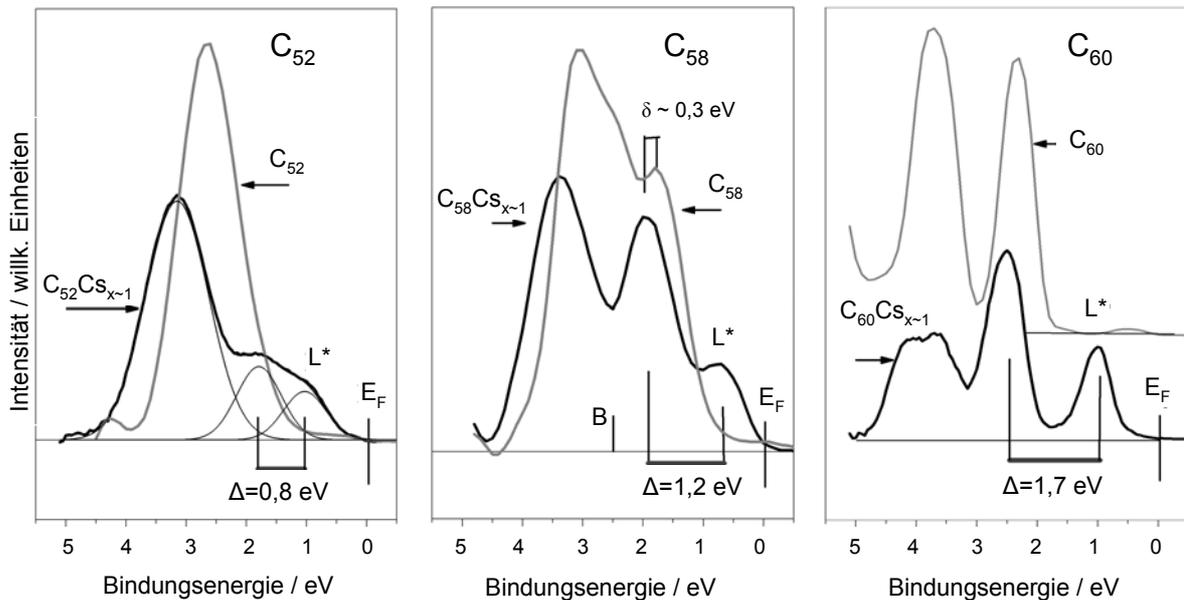
**Abbildung 4.17** Ionisierungsenergien (IE) als Funktion der Fullerenkäfiggröße  $C_n$  ( $48 \leq n \leq 70$ ). In dieser Arbeit für Fullerenfilme bestimmte Werte (schwarze Quadrate) sind im

Vergleich zu anderen experimentellen Arbeiten an  $C_{60}$  [155] [160] [161] [162] bzw.  $C_{70}$  [163] dargestellt. Für die Gasphase berechnete IE Werte sind zum Vergleich ebenfalls aufgeführt (rote Dreiecke) [154].

Die nach dieser Methode bestimmte Ionisierungsenergie von  $C_{60}$  ( $6,75 \pm 0,15$  eV) ist in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten von festem  $C_{60}$  [160] [161] [162] bzw.  $C_{70}$  [163]. Die IE Werte der hier untersuchten non-IPR Fullerene sind deutlich niedriger als die der IPR konformen Fullerene  $C_{60}$  und  $C_{70}$ . Ein Minimum wird für  $C_{58}$  mit einem Wert von  $5,65 \pm 0,15$  eV erreicht. Im Vergleich zu den Experimenten sind basierend auf DFT Rechnungen für die Gasphase vorhergesagte Ionisierungsenergien dargestellt. Diese weisen (bis auf  $C_{50}$ ) ebenfalls auf niedrigere IE Werte der non-IPR Fullerene hin (rote Dreiecke in Abbildung 4.17). Auch der tendenzielle Verlauf bei Variation der Clustergröße wird gut wiedergegeben. Dies deutet darauf hin, dass die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Käfigen, die in den Berechnungen nicht berücksichtigt werden, keinen signifikanten Einfluss auf die elektronische Struktur des höchsten besetzten Zustandes haben und von der Clustergröße unabhängig sind. Die berechneten Daten sind jedoch im Mittel um etwa 0,9 eV höher als die experimentell bestimmten Werte. Dies deutet darauf hin, dass der kurzlebige Photolochzustand  $C_n^+$  bzw.  $(C_n)_m^+$ , der während der Bestrahlung mit UV Photonen entsteht, im Festkörper durch Polarisierungseffekte benachbarter Fullerene um etwa den Betrag der Verschiebung zwischen experimentellem und berechnetem Wert (0,9 eV) stabilisiert wird [164].

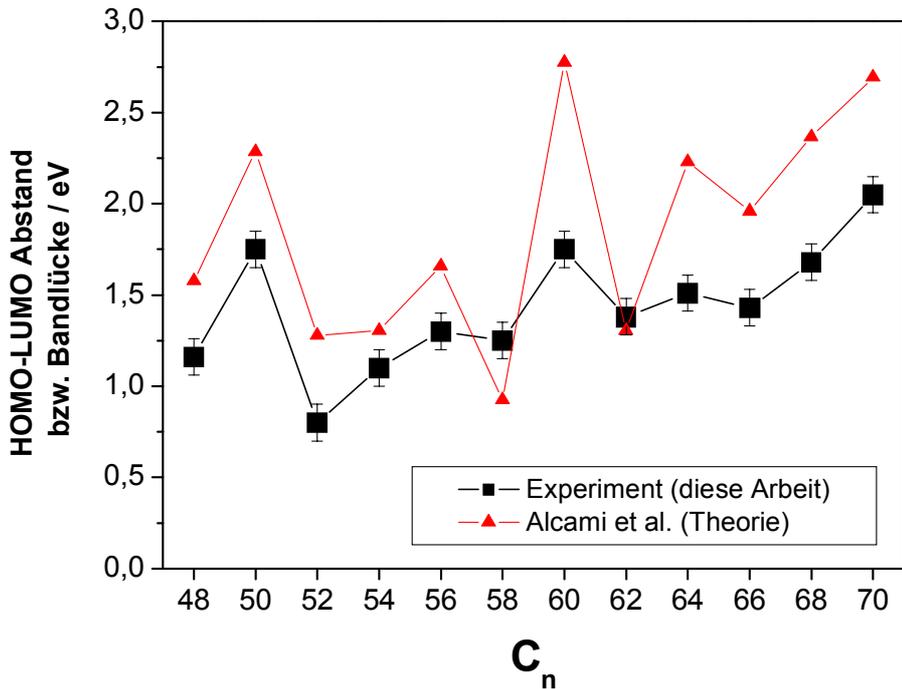
#### 4.1.4.2 Bandlücke

Die Bandlücke ist für die Reaktivität bzw. Stabilität eines chemischen Systems von entscheidender Bedeutung. Sie kann durch Dotierung der Fullerenfilme mit Alkalimetallatomen bestimmt werden. Dazu werden 20 MLE dicke Fullerenfilme mit atomarem Cäsium bedampft. Dabei diffundieren die Alkalimetallatome in den Festkörper und besetzen dort Zwischengitterplätze. Gleichzeitig findet ein Elektronentransfer vom 6s Orbital des Cäsiummetalls in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO,  $L^*$ ) des Fullerens statt. Dieses wird dadurch besetzt und der resultierende Zustand ist durch UP Spektroskopie beobachtbar. In Abbildung 4.17 sind exemplarisch zur Bandlückenbestimmung mit Cäsium dotierte Fullerenfilme von  $C_{52}$ ,  $C_{58}$  und  $C_{60}$  dargestellt.



**Abbildung 4.18** HeI UP Spektren der Fullerene  $C_{52}$ ,  $C_{58}$  und  $C_{60}$  (Bedeckung jeweils 20 MLE) mit (schwarze Kurven) und ohne Cäsiumdotierung (graue Kurven).

Im  $C_{60}$  Spektrum entsteht durch Dotierung bei etwa 1 eV ein neuer elektronischer Zustand  $L^*$  (siehe auch Kapitel 4.2.1). Die übrigen Zustände des HOMO Bandes verschieben sich aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen mit dem  $Cs^+$  Kation um ca. 0,3 eV in Richtung höherer Bindungsenergie und werden durch Symmetriereduktion aufgespalten bzw. etwas verbreitert. Der HOMO-LUMO Abstand  $\Delta$  beträgt  $1,7 \pm 0,1$  eV und ist somit in guter Übereinstimmung zu experimentellen Bandlückenbestimmungen [3] [165] und quantenchemischen Rechnungen [166]. Die Veränderungen, die in der elektronischen Struktur durch Dotierung von  $C_{58}$  Filmen hervorgerufen werden, sind etwas komplexer. Die Zustände A und C des HOMO Bandes sind, vergleichbar zu den Messungen an  $C_{60}$ , um etwa 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und etwas verbreitert. Gleichzeitig ist ein neuer Zustand  $L^*$  bei einer Bindungsenergie von etwa 0,7 eV zu erkennen. Daraus errechnet sich eine Bandlücke von  $1,2 \pm 0,1$  eV. Der Zustand B des HOMO Bandes fehlt jedoch in den dotierten  $C_{58}$  Spektren. Dies deutet darauf hin, dass die kovalenten Käfig-Käfigbindungen durch stärkere ionische Bindungen  $Cs^+C_{58}^-$  mit dem Alkalimetall ersetzt worden sind. Derselbe Trend ist auch für die anderen Fullerene  $C_{n<58}$  zu beobachten. Durch die Dotierung mit Cäsium wurden so die Bandlücken der Fullerene von  $C_{48}$  bis  $C_{70}$  bestimmt und sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 4.19** Experimentell bestimmte Bandlücken (schwarze Quadrate) und berechneter HOMO-LUMO Abstand (rote Dreiecke) der energetisch stabilsten Isomere [64] als Funktion der Fullerengröße  $C_n$  ( $48 \leq n \leq 70$ ).

Die Fullerene weisen eine deutlich von der Käfiggröße abhängige Bandlücke auf. Die Werte variieren dabei von  $0,8 \pm 0,15$  eV ( $C_{52}$ ) bis etwa  $2,0 \pm 0,1$  eV ( $C_{70}$ ). In der oben gezeigten Grafik sind zum Vergleich die mittels DFT berechneten HOMO-LUMO Abstände der isolierten Fullerene in der Gasphase dargestellt [64]. Zwischen Experiment und Theorie sind qualitativ gute Übereinstimmungen zu erkennen. Der von der Käfiggröße abhängige Verlauf wird dabei sehr gut wiedergegeben. Jedoch werden die Bandlücken in den theoretischen Berechnungen generell im Mittel um etwa 0,3 eV überschätzt. Eine Ursache für die Abweichungen der berechneten Werte sind vermutlich die Nichtberücksichtigung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen im Festkörper. Besonders hohe Bandlücken weisen die IPR Fullerene  $C_{60}$  und  $C_{70}$  aber auch das non-IPR Fulleren  $C_{50}$  auf. Diese Fullerene gehören zu einer Gruppe von sogenannten magischen Fullerenkäfigen, für die besondere Stabilität vorausgesagt wurden [16].

#### 4.1.5 Non-IPR Isomere von C<sub>60</sub>

In diesem Kapitel wird ein auf dem Prinzip der Elektronenstoßionisierung basierendes Verfahren zur Herstellung bisher experimentell unbekannter Fullerenisomere des C<sub>60</sub> beschrieben. Die Struktur und die Bindungsverhältnisse dieser non-IPR C<sub>60</sub> Käfige konnten bisher nur theoretisch durch quantenmechanische Rechnungen vorhergesagt werden (siehe [67] bis [71]), da eine chemische Herstellungs- bzw. Trennungsmethode bisher nicht existiert. In dieser Arbeit werden zwei prinzipiell unterschiedliche Reaktionssequenzen zur Synthese von non-IPR C<sub>60</sub> Isomere beschrieben:

(A) Zum einen dient C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>) als Ausgangspunkt für die Herstellung. Die durch Elektronenstoß erzeugten einfach bzw. zweifach geladenen C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>) Kationen sind in der Gasphase so hoch angeregt, dass die Reaktionsbarriere der Stone-Wales Umlagerung überwunden werden kann (> 5 eV) und somit die Bildung von non-IPR Isomeren des C<sub>60</sub><sup>+q</sup> (q = 1, 2) möglich ist. Diese Isomere werden nach Massenselektion (Abtrennung von Fragmentierungsprodukten) auf der Oberfläche abgeschieden. Es wird vermutet, dass die Effektivität der Umlagerung aufgrund der relativen energetischen Abstände der C<sub>60</sub> Isomere bzw. deren Reaktionsbarrierenhöhen mit zunehmender Ladung des C<sub>60</sub><sup>+q</sup> zunimmt. In Konkurrenz zum Umlagerungsprozess, welches die Effektivität dieses Prozesses deutlich einschränkt, steht jedoch die Fragmentierung zu C<sub>58</sub>.

(B) Zum anderen können non-IPR konforme C<sub>60</sub> Käfige durch elektronenstoßinduzierte Ionisierung und Fragmentierung ausgehend von C<sub>70</sub> (D<sub>5h</sub>) hergestellt werden. Dabei wird C<sub>70</sub><sup>+</sup> hoch angeregt und kann durch sequentielle C<sub>2</sub> Abspaltung zu C<sub>60</sub><sup>+</sup> Käfigen zerfallen. Abhängig von der Fragmentierungskaskade ist auch hier die Entstehung von non-IPR Käfigen des C<sub>60</sub><sup>+</sup> möglich.

Die neuen non-IPR Fullerenfilme des C<sub>60</sub> wurden nach Neutralisierung und Abscheidung des C<sub>60</sub><sup>q+</sup> (q = 1, 2) auf HOPG mittels TD und UP Spektroskopie und die Oberflächenmorphologien durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen charakterisiert. Durch den vorhandenen experimentellen Aufbau lassen sich prinzipiell vier unterschiedliche Varianten zur Herstellung von C<sub>60</sub> Filmen auf HOPG realisieren. Diese wurden jeweils benutzt um in der Kombination der Resultate die Entstehung von non-IPR C<sub>60</sub> zu untersuchen.

1. C<sub>60</sub> Filme können durch thermische Sublimation von C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>) Pulver (~ 550 K, Reinheit > 99,5 %) in einem keramischen Knudsenofen und nachfolgender

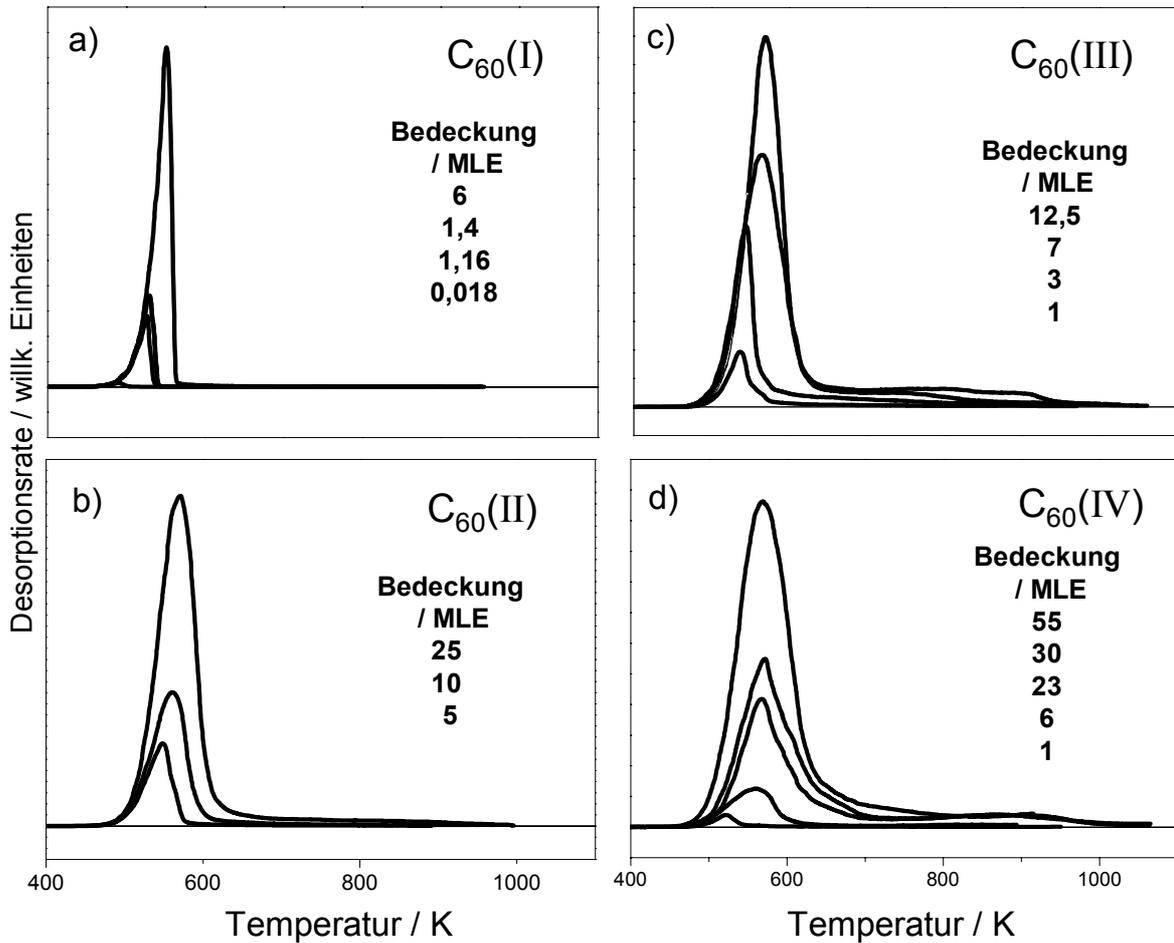
Abscheidung auf HOPG hergestellt werden. Die nach dieser Methode hergestellten Referenzproben bestehen ausschließlich aus  $C_{60}(I_h)$  [167] und werden im Folgenden mit  $C_{60}(I)$  bezeichnet.

2. Fullerenfilme können auch durch Deponieren von  $C_{60}$  aus einem  $C_{60}^+$  Ionenstrahl, sogenannte  $C_{60}(II)$  Methode, erzeugt werden (wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln dieser Arbeit extensiv durchgeführt). Dabei wird  $C_{60}$  sublimiert und durch Elektronenstoß bei typischerweise  $E_{kin} \sim 50$  eV ionisiert, das resultierende  $C_{60}^+$  massenselektiert und mit kinetischen Energien von 6 eV auf HOPG fragmentierungsfrei abgeschieden.
3.  $C_{60}$  Filme können auch durch Bestrahlen der Oberfläche mit  $C_{60}^+$  Ionen, die durch die Ionisierung und Fragmentierung von  $C_{70}$  generiert wurden, hergestellt werden ( $C_{60}(III)$  Filme). Es ist zu erwähnen, dass die nach dieser Methode erzeugten Ionen wegen der vorhergegangenen Fragmentierungskaskade ( $C_{70}^+ \rightarrow C_{68}^+ + C_2 \rightarrow C_{66}^+ + C_2 \rightarrow \dots \rightarrow C_{60}^+$ ) vermutlich thermisch höher angeregt sind als  $C_{60}(II)$ . Die kinetische Energie der Elektronen, die notwendig ist um im Stoß die Fragmentierung zu induzieren, beträgt bei dieser Herstellungsmethode etwa 100 eV.
4. Eine weitere auf der Elektronenstoßionisierung beruhende Methode ist die Abscheidung von  $C_{60}^{2+}$  Ionen ( $M = 360$  amu) nach Sublimation von  $C_{60}$  ( $C_{60}(IV)$  Filme). Diese Ionen werden typischerweise von Elektronen mit 70 eV kinetischer Energie erzeugt. Es wird erwartet, dass die Teilchen ebenfalls thermisch hoch angeregt sind.

Die Abscheidung der Ionen (Methode II, III und IV) auf einer HOPG Oberfläche erfolgte bei  $T_s = 300$  K und mittleren kinetischen Energien von 6 eV.

#### 4.1.5.1 Thermische Stabilität der non-IPR $C_{60}$ Isomere

Zunächst wird die thermische Stabilität der  $C_{60}$  Filme, die durch die vier unterschiedlichen Methoden hergestellt wurden, untersucht. Die resultierenden TD Spektren der Filme mit unterschiedlicher Ausgangsbedeckung sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

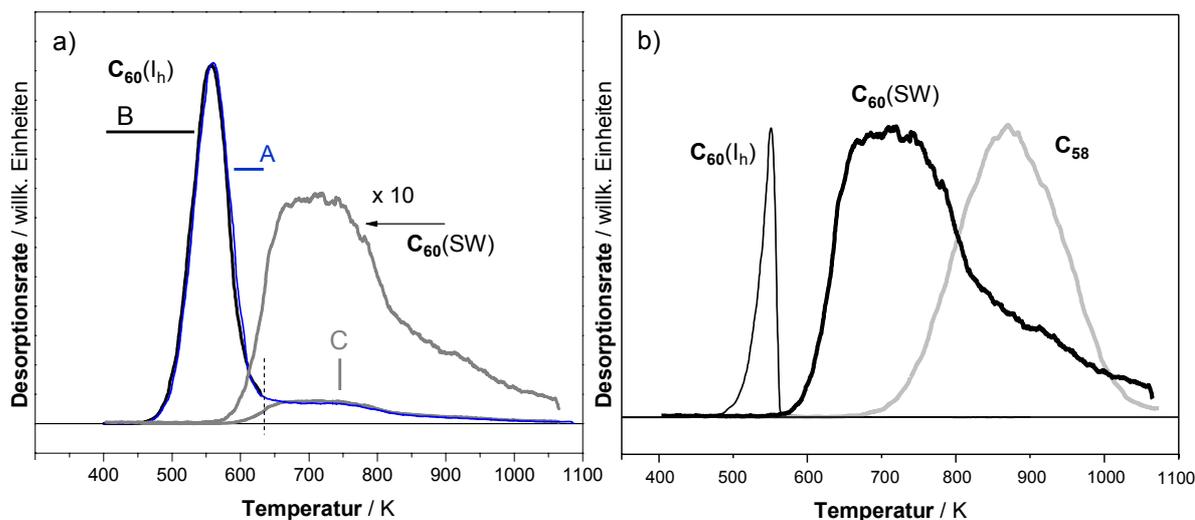


**Abbildung 4.20** Thermische Desorptionsspektren von nach unterschiedliche Methoden hergestellten  $C_{60}$  Filmen ( $M = 720$  amu). Bedeckungen in MLE,  $T_s = 300$  K,  $E_0 = 6$  eV,  $HR = 5$   $Ks^{-1}$ .

Abhängig von der Herstellungsmethode sind deutliche Unterschiede in den TD Spektren zu erkennen.  $C_{60}(I)$  Filme (siehe Abbildung 4.20 (a)) desorbieren in einem engen Temperaturbereich schon unterhalb von 600 K vollständig von der HOPG Oberfläche. Die TD Spektren der Filme, die jedoch durch Elektronenstoß/Ionenabscheidung erzeugt wurden ( $C_{60}(II)$ ,  $C_{60}(III)$  und  $C_{60}(IV)$ ), sind etwas verbreitert und weisen zusätzlich zur dominierenden Desorption bei  $570 \pm 5$  K noch eine langsam abfallende Flanke, die über 600 K hinausreicht auf. Diese ist bei  $C_{60}(III)$  und  $C_{60}(IV)$  deutlich stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden  $C_{60}(II)$  Spektren. Die Desorption bei hohen Temperaturen weist auf starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den  $C_{60}$  Molekülen hin. Eine Abschätzung mit der Redhead Methode deutet auf Bindungsstärken zwischen den  $C_{60}$  Käfigen von bis zu

3 eV hin. Bindungen dieser Stärke sind zwischen klassischen  $I_h$  Isomeren des  $C_{60}$ , welches nur schwache van der Waals Wechselwirkungen aufweist, nicht möglich. Daraus kann gefolgert werden, dass vor allem bei der Erzeugung der hoch angeregten ionischen Spezies, aus denen  $C_{60}(III)$  und  $C_{60}(IV)$  gebildet werden, non-IPR Isomere des  $C_{60}$  durch Umlagerungen der Kohlenstoffatome entstanden sind. Dabei bilden sich, vermutlich durch Stone-Wales Umlagerung, die neben  $C_{60}(I_h)$  energetisch niedrigst liegenden  $C_{60}$  Isomere wie z. B. das  $C_{60}(C_{2v})$ , welches zwei benachbarte Pentagone in der Molekülstruktur aufweist (siehe Abbildung 2.7). Diese non-IPR  $C_{60}$  Käfige können, vergleichbar zu anderen non-IPR Fullerenen, intermolekulare Bindungen ausbilden, die zur thermischen Stabilisierung der Filme beitragen. Aus den integralen Anteilen in den TD Spektren lässt sich abschätzen, dass die Filme, die nach den Methoden  $C_{60}(III)$  und  $C_{60}(IV)$  hergestellt wurden, zu etwa 80 % aus klassischen  $I_h$  Isomeren und bis zu 20 % aus non-IPR Fullerenen bestehen. Diese Beobachtung spiegelt die besonders ausgeprägte Stabilität des  $I_h$  Isomers des  $C_{60}$  wieder, da trotz Abspaltung von 10 Kohlenstoffatomen (Methode III) aus  $C_{70}$  während der des Fragmentierungsprozesses dieses Isomer immer noch mit hoher Selektivität gebildet wird. Dieses Ergebnis hat auch für die Interpretation der Spektren der anderen durch Fragmentierung hergestellten non-IPR Fullerene entscheidenden Einfluss und legt den Schluss nahe, dass bei der Erzeugung der Ionen durch Elektronenstoß unter den hier realisierten experimentellen Bedingungen nur die stabilsten Isomere ( $< 4$  eV relativ zum stabilsten Isomer  $C_n^{q+}$ ,  $q = 1, 2$ ) in signifikanten Ausbeuten erreichbar sind und somit nur eine enge Isomerverteilung zu erwarten ist [60].

Das unterschiedliche Desorptionsverhalten von  $C_{60}(I_h)$  und den non-IPR  $C_{60}$  Isomeren kann zur Separation und damit zur Herstellung von nur aus non-IPR Fullerenen bestehenden Materialien genutzt werden. Dazu wird durch einfaches Heizen der Probe auf etwa 620 K die  $C_{60} I_h$  Phase vollständig entfernt (siehe Abbildung 4.21 (a)). Kurve **A** (blaue Kurve) zeigt das TD Spektrum eines nach Methode (III) hergestellten Films im gesamten Temperaturbereich von 300 bis 1100 K. Kurve **B** (schwarze Kurve) zeigt das Entfernen der  $C_{60}(I_h)$  Isomere durch Heizen eines vergleichbaren Films auf 620 K. Die Sublimation der auf der Oberfläche zurückbleibenden non-IPR Fullerene ( $C_{60}(SW)$ ), graue Kurve **C** weist im Spektrum einen sehr breiten Zustand mit einem Maximum bei etwa 700 K und eine zu höheren Temperaturen abfallenden breiten Flanke auf. Eine Redhead Analyse ergibt dabei für die mittlere Aktivierungsenergie der Desorption einen Wert von  $1,9 \pm 0,15$  eV (Vgl.  $C_{60}(I_h)$   $1,4 \pm 0,1$  eV).



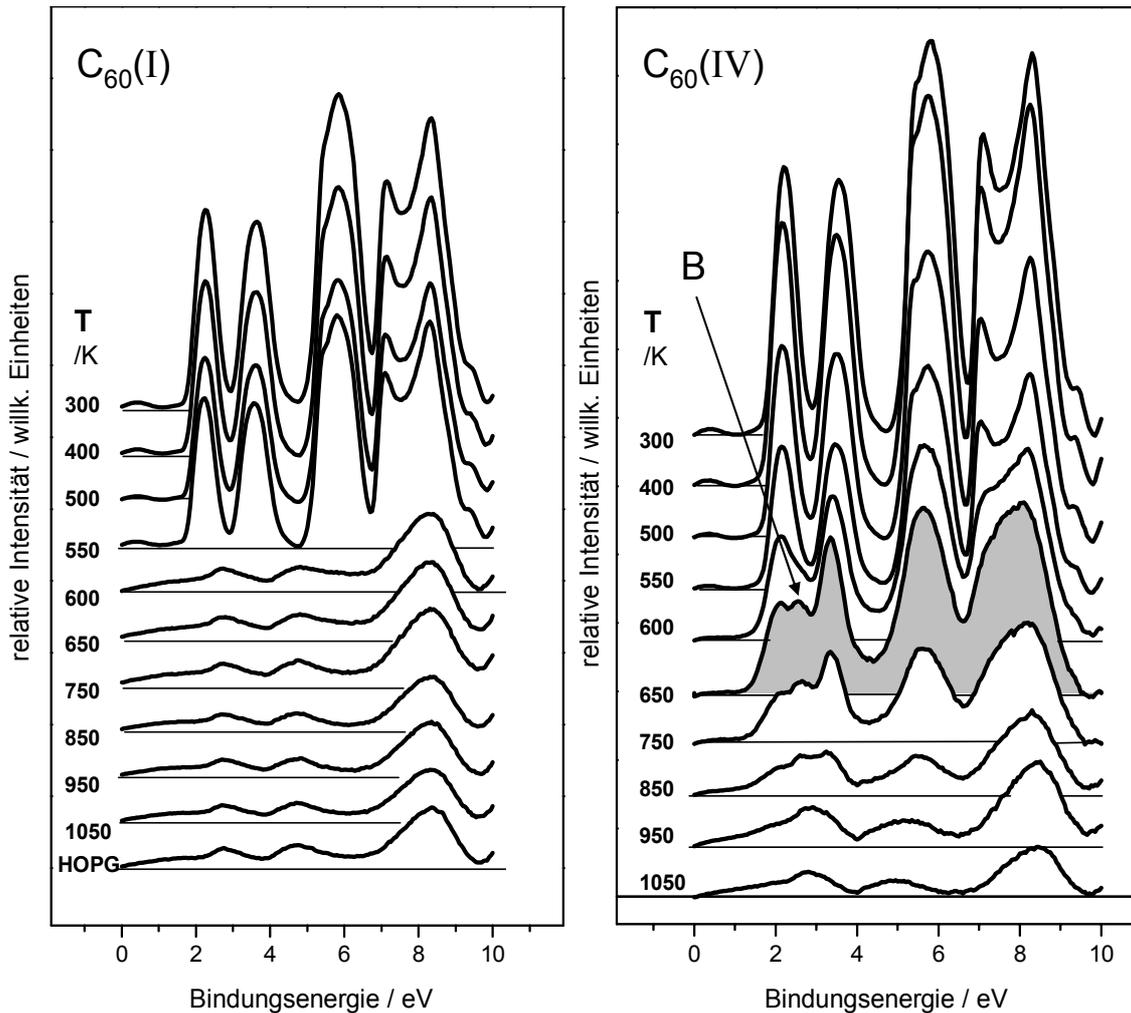
**Abbildung 4.21** a) Thermische Desorptionsspektren eines 20 MLE dicken  $C_{60}(\text{III})$  Films: **A** im gesamten Temperaturbereich, **B** bis 620 K und **C** der Rückstände, welches zur besseren Darstellung zusätzlich 10fach vergrößert dargestellt ist (graue Kurve). b) TD Spektren von  $C_{60}(\text{I}_h)$  (links), non-IPR  $C_{60}$  (mittleres Spektrum basierend auf (a)) und  $C_{58}$  Filmen (rechts). HR =  $5 \text{ Ks}^{-1}$ .

In Abbildung 4.21 (b) werden die TD Spektren von  $C_{60}(\text{I}_h)$ , non-IPR  $C_{60}$  und von  $C_{58}$  miteinander verglichen. Dabei zeigt sich, dass der Großteil der Desorption der non-IPR  $C_{60}$  Isomere zwischen der von  $C_{60}(\text{I}_h)$  und  $C_{58}$  stattfindet. Dies zeigt, dass die thermische Stabilität dieser non-IPR Fullerene des  $C_{60}$  zwischen der durch van der Waals gebundenen  $C_{60}(\text{I}_h)$  ( $E_{\text{des}} = 1,4 \pm 0,1 \text{ eV}$ ) und der durch mindestens an drei 2AP Stellen verknüpften  $C_{58}$  ( $E_{\text{des}} = 2,3 \pm 0,1 \text{ eV}$ ) liegt. Dies deutet auf die Präsenz des  $C_{60}(\text{C}_{2v})$  Isomer hin, welches als einziges klassisches non-IPR  $C_{60}$  Isomer nur zwei 2AP Stellen in der Molekülgeometrie (siehe Abbildung 2.7) aufweist und deshalb eine thermische Stabilität zeigen sollte, die zwischen der von  $C_{60}(\text{I}_h)$  und  $C_{58}$  Filmen liegt. Der breite Desorptionsbereich kann analog zu den anderen non-IPR Fullerenfilmen mit dem Auftreten unterschiedlich stark ausgeprägter Verknüpfungsgrade und räumlicher Orientierungen der Käfige zueinander erklärt werden. Jedoch kann auch die Präsenz von weiteren non-IPR Isomeren des  $C_{60}$  und/oder offene Defektstrukturen bzw. nicht klassische Strukturen der Käfige wegen der zu hohen Temperaturen langsam abfallenden Flanke in den TD Spektren nicht ausgeschlossen werden. Auch eine Umwandlung der höher energetischen  $C_{60}$  Isomere während des Heizvorgangs der TD Spektroskopie in stabilere Isomere (eventuell in  $C_{60}(\text{I}_h)$ )

scheint aufgrund von quantenchemischen Rechnungen möglich, da die Wechselwirkungen zwischen einem Fullerenkäfig und einer graphitartigen Oberfläche die Aktivierungsbarriere für die Stone-Wales Umlagerungen des Fulleren deutlich absenken können [168] [169] [170]. Dies würde ebenfalls zu einer Verbreiterung in den TD Spektren beitragen.

#### 4.1.5.2 Elektronische Struktur der non-IPR C<sub>60</sub> Isomere

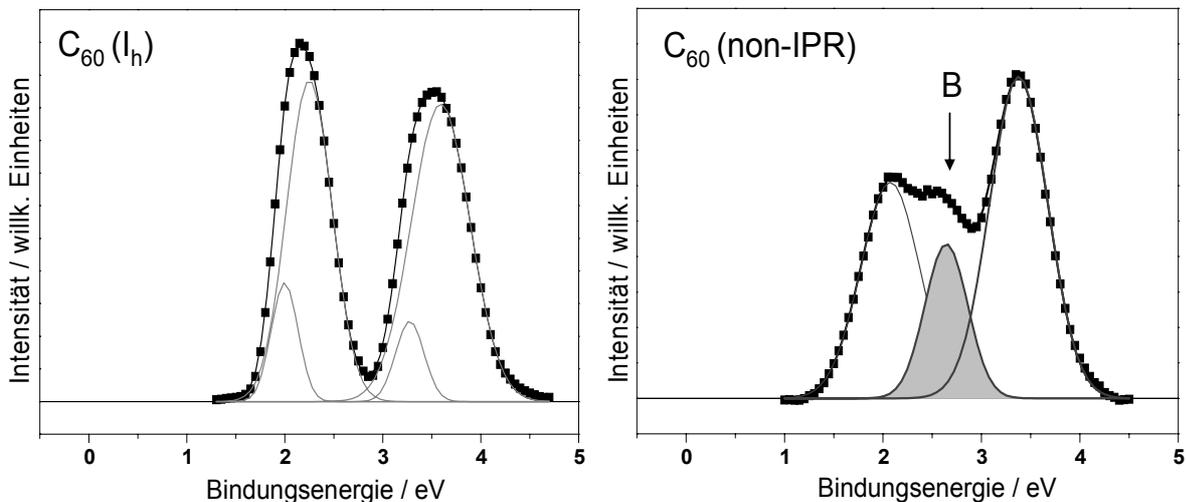
Um die elektronischen Eigenschaften der reinen non-IPR Fullerenfilme untersuchen zu können, wurde das Sublimationsverfahren mit der UP Spektroskopie kombiniert. Dazu wurden Spektren des Valenzbandbereiches nach stufenweiser Erhöhung der Temperatur der Oberfläche (und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur) aufgenommen. Die Spektren von C<sub>60</sub>(III) und C<sub>60</sub>(IV) Filmen sind dabei fast identisch. Nur geringfügige Abweichungen in den relativen Intensitäten der elektronischen Zustände, die im Bereich des experimentellen Fehlers liegen, können beobachtet werden. Auch durch die anderen hier angewandten experimentellen Methoden (AFM, TDS) können keine Unterschiede in den Eigenschaften der Fullerenfilme, die aus C<sub>70</sub> (nach Methode III) oder aus C<sub>60</sub>(I<sub>h</sub>) (nach Methode IV) hergestellt wurden, beobachtet werden. Dies zeigt, dass trotz grundlegender Unterschiede der beiden Methoden (Fragmentierung ausgehend von C<sub>70</sub><sup>+</sup> durch C<sub>2</sub> Verlust bzw. Isomerisierung von C<sub>60</sub><sup>+q</sup> (q = 1, 2) induziert durch Elektronenstoßanregung) vergleichbare Isomere bzw. Isomerverteilungen gebildet werden. Die Abscheidung von eventuell noch höher angeregten C<sub>60</sub> Fullerenen durch die Deponierung von C<sub>60</sub><sup>3+</sup> Ionen auf der Oberfläche ist jedoch wegen des geringen Ionenstroms (< 0,05 nA) bei der hohen zu wählenden Auflösung des Massenspektrometers nicht praktikabel. Die UP Spektren von C<sub>60</sub>(I) und C<sub>60</sub>(IV) sind in Abhängigkeit der thermischen Behandlung der Probe in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 4.22** Normierte UP Spektren ( $h\nu = 21,2$  eV) nach stufenweiser Temperaturerhöhung eines  $C_{60}$ (I) (links) und eines  $C_{60}$ (IV) Films (rechts). Ausgangsbedeckung 20 MLE. Zum Vergleich ist ein UP Spektrum des HOPG Substrates in der linken Abbildung dargestellt.

Die Spektren des  $C_{60}$ (I) bleiben bei Temperaturen bis 550 K unverändert und zeigen alle für  $C_{60}$  ( $I_h$ ) charakteristischen Zustände [160]. Nach Heizen der Probe auf 600 K sind im  $C_{60}$ (I) Spektrum die Zustände des  $I_h$  Isomers komplett verschwunden und durch die elektronischen Zustände des HOPG Substrates ( $2,8 \pm 0,05$  eV,  $4,7 \pm 0,05$  eV und  $8,1 \pm 0,05$  eV) ersetzt [171]. Weiteres Heizen bis 1050 K hat keinen Einfluss auf die elektronische Struktur, die mit der des Substrates identisch ist (unterstes Spektrum). Dies zeigt, dass  $C_{60}$  (I), welches ausschließlich aus  $I_h$  Isomeren des  $C_{60}$  besteht, vollständig von

HOPG bei Temperaturen unter 600 K von der Oberfläche desorbiert wird. Die thermisch induzierte Entwicklung des  $C_{60}(\text{IV})$  Films zeigt dagegen einen völlig anderen Verlauf. Die Spektren weichen von denen des  $C_{60}(\text{I})$  bei Temperaturen bis 550 K zunächst nicht ab. Im Temperaturbereich zwischen 550 K und 600 K beginnen die ersten deutlichen Veränderungen. Das charakteristische HOMO Dublett verliert an Intensität und ein schwacher Peak B mit einer Bindungsenergie von ca. 2,6 eV erscheint im Spektrum. Im Spektrum von 650 K (grau unterlegtes Spektrum), wenn die Desorption von  $I_h$  Isomeren des  $C_{60}$  sicher vollständig beendet ist, ist der neue Zustand B bei  $2,6 \pm 0,05$  eV klar vom ursprünglichen HOMO Dublett als gut aufgelöster Peak zu unterscheiden. Mit weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Intensität der Zustände ab. Jedoch sind auch bei Temperaturen von bis zu 1050 K geringfügige Unterschiede zur elektronischen Struktur des Substrats erkennbar. Dies zeigt die unvollständige Desorption der non-IPR  $C_{60}$  Isomere (vgl. auch AFM Messungen Abbildung 4.26). In Abbildung 4.23 sind die UP Spektren des HOMO Bands von  $C_{60}(I_h)$  und der non-IPR  $C_{60}$ , welches durch Heizen eines  $C_{60}(\text{III})$  Films auf etwa 600 K erhalten wurde, vergrößert dargestellt.

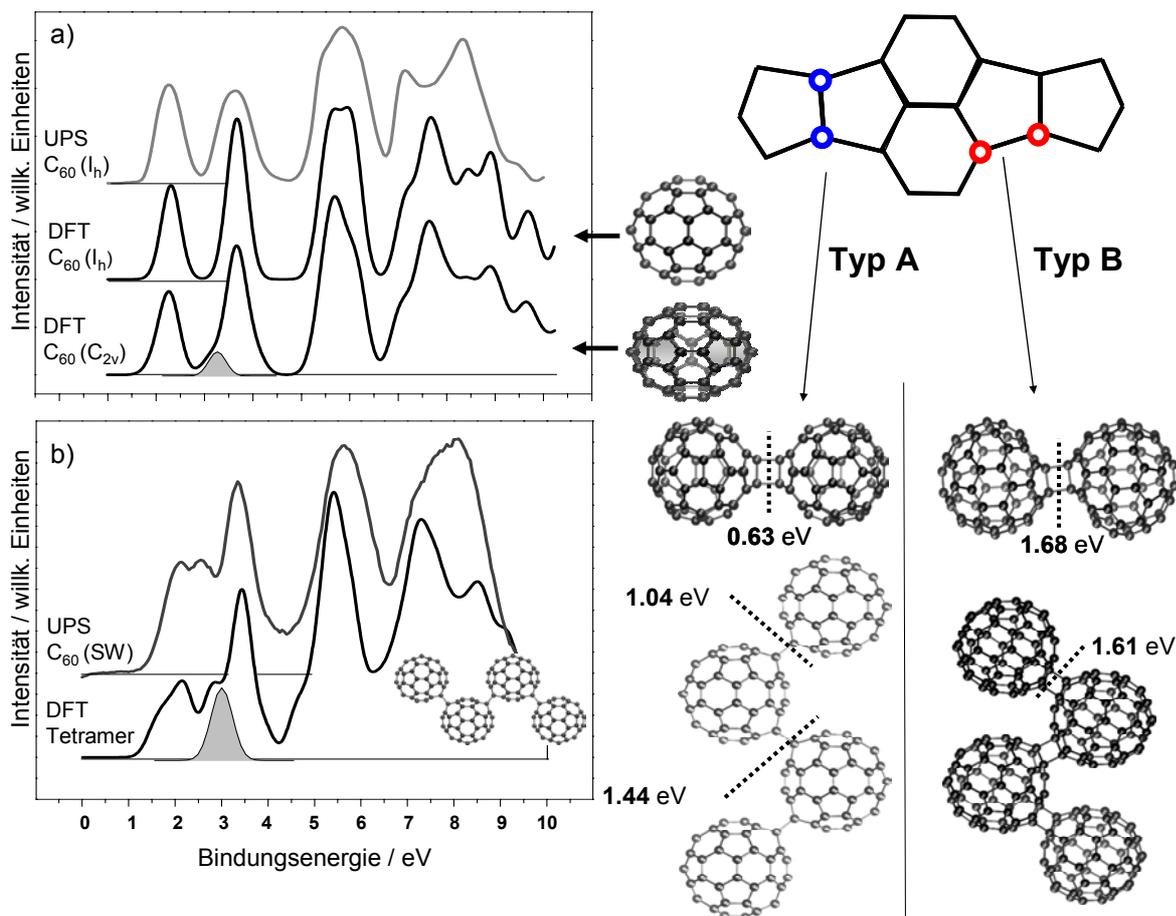


**Abbildung 4.23** HOMO Band eines  $C_{60}(\text{I})$  (links) und eines  $C_{60}(\text{III})$  Films (rechts) nach Heizen der Probe auf etwa 600 K, um die  $I_h$  Isomere größtenteils zu entfernen. Die beste Anpassung des HOMO Doublett bzw. Triplett mit Gaussfunktionen ist dargestellt. Die grau unterlegte Kurve zeigt den elektronischen Marker B der non-IPR  $C_{60}$  Phase.

Im Gegensatz zum charakteristischen Dublett der  $C_{60}(I_h)$  Phase kann das UP Spektrum der non-IPR  $C_{60}$  Fullerene besser mit drei Gaussfunktionen angepasst werden, wobei der Fehler weniger als 0,3 % beträgt. Dabei ähnelt dieses den Spektren der non-IPR Fullerene  $C_{n<60}$ , vor allem dem des  $C_{58}$ , welches ebenfalls eine Tripletstruktur, jedoch mit etwas unterschiedlicher Intensitätsverteilung, des HOMO Bandes aufweist. Somit kann der mittlere elektronische Zustand des HOMO Bandes (B) der non-IPR  $C_{60}$  Spektren in analoger Weise den an der Aggregation der Käfige beteiligten benachbarten Pentagonstellen zugeordnet werden (Zustand B in UP Spektren des  $C_{58}$  Abbildung 4.13). Die Intensität dieses Zustandes, der zu Beginn durch die Intensität von  $C_{60}(I_h)$  verdeckt ist, nimmt mit steigender Temperatur (Desorption von  $C_{60}(I_h)$ ) beginnend bei etwa  $0,03 \pm 0,02$  bei Raumtemperatur bis auf  $0,46 \pm 0,02$  bei 950 K zu. Dies zeigt den steigenden Anteil der Käfige auf der Oberfläche, die an Stellen benachbarter Pentagone miteinander verknüpft sind. Die Ionisierungsenergie, die durch Extrapolation der Bindungsenergie des HOMO Zustandes ermittelt werden kann (gefolgt von der Korrektur um die Austrittsarbeit von 4,75 eV), beträgt  $6,0 \pm 0,1$  eV und ist damit um ca. 0,75 eV niedriger als die Ionisierungsenergie des ikosahedralen  $C_{60}$  und folglich mit den Werten der non-IPR Fullerene vergleichbar (Abbildung 4.17).

### 4.1.5.3 DFT Rechnungen der non-IPR $C_{60}$ Isomere

Um die experimentell bestimmten Eigenschaften der non-IPR  $C_{60}$  Fullerene einer Struktur zuordnen zu können, wurde von A. Bihlmeier die Struktur und die Zustandsdichte von unterschiedlich verknüpften  $C_{2v}$  Isomeren des  $C_{60}$  mit DFT berechnet [172].



**Abbildung 4.24** Schematische Darstellung der reaktivsten Stellen des  $C_{2v}$  Isomers des  $C_{60}$  und exemplarisch einige mit Turbomole berechnete Dimer und Tetramer Strukturen (rechts) [172]. Die entsprechenden Dissociationsenergien und Stellen des Bindungsbruches (gestrichelte Linien) stehen neben den Käfigen. a) UP Spektrum von  $C_{60}(I_h)$  und berechnete Zustandsdichten der Monomere des  $I_h$  und  $C_{2v}$  Isomers. b) UP Spektrum der non-IPR Fullerene und Zustandsdichte eines Tetramers (Typ A,  $C_{2h}$ ).

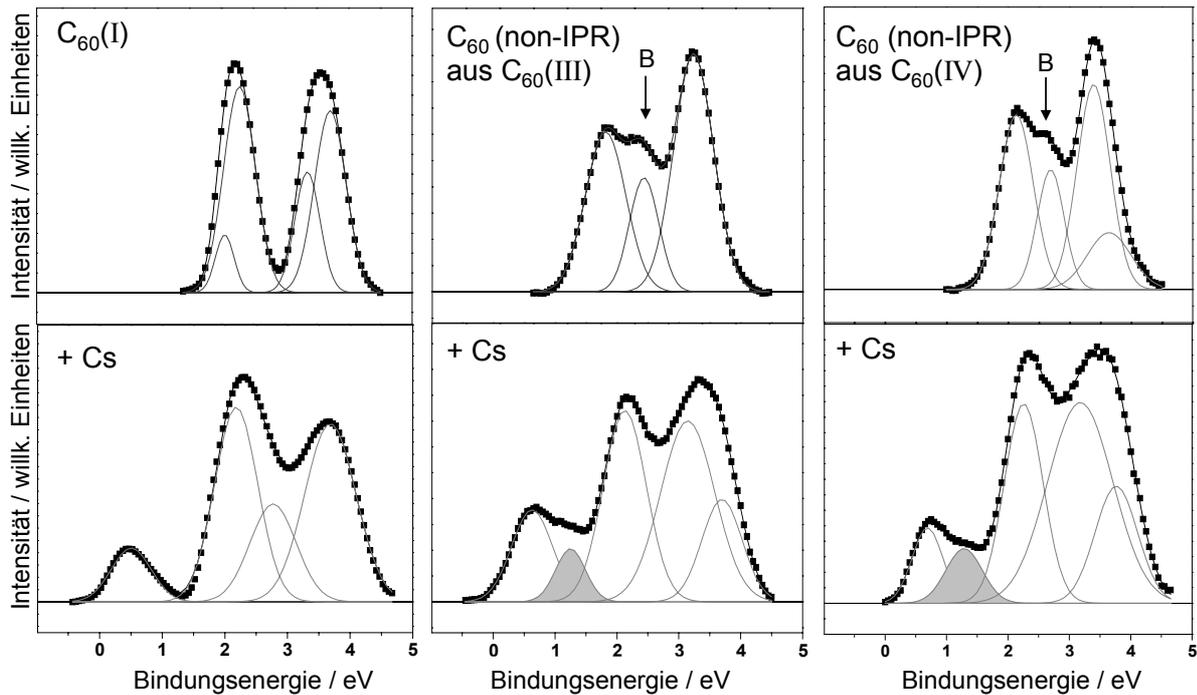
Das nach dem  $I_h$  Isomer niederenergetischste Isomer enthält zwei 2AP Stellen und weist  $C_{2v}$  Symmetrie auf. Es lässt sich durch nur eine Stone-Wales Umlagerung aus  $C_{60}(I_h)$  erhalten. Das  $C_{2v}$  Isomer ist nach diesen Rechnungen um 1,55 eV instabiler als das  $I_h$  Isomer (vgl. 1,59 [70] bzw. 1,67 eV [68]). Die reaktivsten Stellen des  $C_{2v}$  Käfigs, die durch Berechnung der Bindungsenergie von Wasserstoffatomen bestimmt wurden, befinden sich an den Stellen benachbarter Pentagone. Es existieren zwei Möglichkeiten stabile Dimere zu bilden (Abbildung 4.24). Zum einen direkt an den benachbarten Pentagonatomen (Typ A)

und zum andern an einem benachbarten Pentagonatom und einem direkt benachbarten Kohlenstoffatom, welches sich an einer Pentagon-Hexagon Kante befindet (Typ B). Je nach relativer räumlicher Orientierung der Käfige entstehen so unterschiedliche Strukturen der Dimere (2 für Typ A, 4 für Typ B). Auffallend ist, dass die Dimere nach Typ B (Dissociationsenergie  $E_{\text{dis}} = 1,68 \text{ eV}$ ) stabiler als die des Typ A ( $E_{\text{dis}} = 0,63 \text{ eV}$ ) sind, obwohl jeweils nur ein Atom der AP Stelle zur Bindung benutzt wird. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass durch die Bindungsknüpfung nach Typ B das verbleibende  $\pi$ -Elektronensystem der Käfige aufgrund der Nähe der AP Stellen im  $C_{2v}$  Isomer weniger beeinträchtigt wird. Für zehn unterschiedliche Oligomerkonfigurationen wurden die Bindungsenergien berechnet. Diese liegen im Bereich von 0,63 bis 2,59 eV, der überwiegende Teil davon im Bereich zwischen 1 und 1,7 eV. Die Werte liegen zum Teil deutlich höher als die van der Waals Wechselwirkungen zwischen den  $C_{60} I_h$  Isomeren (0,97 eV [135]), jedoch niedriger als die Bindungen zwischen zwei  $C_{58}$  Käfigen (2,2 eV [19]). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten thermischen Stabilität der non-IPR  $C_{60}$  Filme, die in TD Spektren gezeigt wurde (siehe Abbildung 4.21 (b)). Im Gegensatz dazu ist nach quantenmechanischen Rechnungen die Bildung des 2+2 Cycloaddukts des  $C_{60} (I_h)$  mit einer Bindungsenergie von ca. - 0,6 eV endotherm [173]. Beim Erwärmen auf 448 K zerfällt das 2+2 Cycloaddukt des  $C_{60} (I_h)$  innerhalb von 15 Minuten vollständig in Monomere  $C_{60} (I_h)$  [174]. Die Aktivierungsenergie für den Zerfall des  $C_{60} (I_h)$  Dimers, die experimentell bestimmt werden konnte, beträgt  $1,75 \pm 0,05 \text{ eV}$  [175].

Die experimentell bestimmte elektronische Struktur und die berechnete Zustandsdichte des  $I_h$  Isomers zeigen ebenfalls große Übereinstimmung ((a) in Abbildung 4.24). Allerdings weicht die Zustandsdichte des  $C_{2v}$  Isomers bis auf einen schwachen zusätzlichen Beitrag bei einer Bindungsenergie von 3,3 eV nur geringfügig von der Zustandsdichte des  $I_h$  Isomers ab. Somit können die gemessenen Spektren der non-IPR Fullerene (vgl. Abbildung 4.23) durch die Monomergeometrien allein, analog zu  $C_{58}$  Filmen [157], nicht reproduziert werden. Nur eine entsprechende Aggregation der  $C_{2v}$  Isomere an den benachbarten Pentagonstellen führt zur Bildung einer Tripletstruktur des HOMO Bandes und somit zu einer Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe (b) in Abbildung 4.24).

#### 4.1.5.4 Bandlücke der non-IPR $C_{60}$ Isomere

Der HOMO LUMO Abstand, der mittels Alkalimetalldotierung bestimmt werden kann (siehe Abbildung 4.18), ist ebenfalls eine von der Käfiggeometrie abhängige Eigenschaft. In Abbildung 4.25 sind die Spektren von  $C_{60}$ (I),  $C_{60}$ (III) und  $C_{60}$ (IV) vor (oben) und nach der Cäsiumdotierung (unten) dargestellt.



**Abbildung 4.25** Durch Cäsium induzierte Veränderung des HOMO Bandes von  $C_{60}$ (I) (links) und  $C_{60}$ (III) (Mitte) bzw.  $C_{60}$ (IV) (rechts) jeweils nach Heizen auf 600 K. Grau unterlegte Gaussskurven heben die zusätzlich bei non-IPR Fullerenen auftretende Komponente des LUMO Bandes hervor.

$C_{60}$ (I) zeigt einen HOMO-LUMO Abstand von  $1,7 \pm 0,1$  eV in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [3] für  $C_{60}(I_h)$ . Die Spektren der non-IPR Fullerene (sowie Cs dotierte Filme), die nach Methode (III) bzw. (IV) und nachfolgendem Entfernen der  $I_h$  Isomere durch Heizen auf 600 K hergestellt wurden, zeigen ein anderes Verhalten. Der LUMO Zustand ist nicht klar von den HOMO Zuständen getrennt und erscheint als breites Band (LUMO Band). Eine Angleichung an die experimentellen Spektren gelingt durch Anpassung von fünf Gaussskurven. Die LUMO Region kann dabei durch zwei Gausfunktionen angepasst

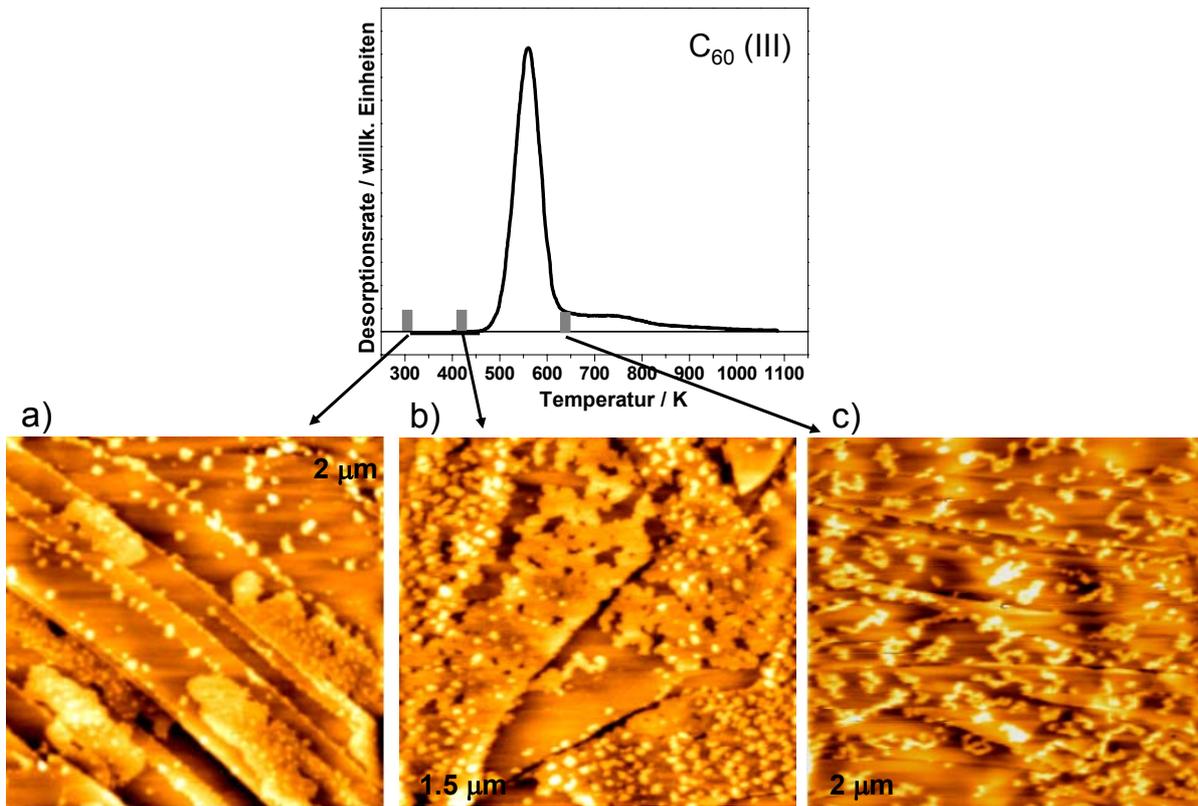
werden. Diese besitzen ein Maximum bei einer Bindungsenergie von  $0,7 \pm 0,05$  bzw.  $1,2 \pm 0,05$  eV, was auf zwei LUMO basierende Zustände hindeutet. Somit ergeben sich zwei unterschiedliche Werte für die Bandlücke von  $1,0 \pm 0,1$  und  $1,6 \pm 0,1$  eV. Im Gegensatz zu den Spektren des  $C_{60}(I_h)$  nimmt die Breite des HOMO Bandes durch Dotierung ab. Dabei verändert sich die ursprüngliche Triplettstruktur in ein Dublett, wobei der Marker für die kovalente Bindungsbildung (Zustand B) in den Spektren fehlt. Die kovalente Käfig-Käfig Bindungen werden beim Dotieren mit Alkalimetallen aufgebrochen und durch stärkere ionische Bindungen ersetzt. Dies ist konsistent mit den Messungen an non-IPR  $C_{n<60}$  Käfigen.

Eine detaillierte Analyse des HOMO-LUMO Abstandes als Funktion der abgeschiedenen Alkalimetallmenge ergibt eine lineare Abnahme mit steigender Alkalimetalldosis. Um möglichst präzise Werte für die Bandlücke erhalten zu können, werden die erhaltenden Daten durch lineare Regression auf eine Alkalimetalldosis von 0 extrapoliert. Dabei erhält man für  $C_{60}(I_h)$  einen Wert  $\Delta_0$  von etwa 2 eV. Für die non-IPR Isomere des  $C_{60}$  sind die Werte aus der Extrapolation mit  $\Delta_0(1) \sim 1,7 \pm 0,1$  eV und  $\Delta_0(2) \sim 1,0 \pm 0,1$  eV deutlich niedriger. Auch theoretische Berechnungen deuten auf niedrigere Bandlücken der non-IPR Fullerene des  $C_{60}$  hin [176]. Für das  $C_{60}(C_{2v})$  Isomer werden nach DFT Rechnungen  $\Delta(C_{2v}) \sim 0,58$  eV [177] bzw. durch molekulardynamische *tight binding* Rechnungen  $\Delta(C_{2v}) \sim 0,9$  eV [178] berechnet. Die Beobachtung von mehreren LUMO Zuständen nach der Alkalimetalldotierung der non-IPR  $C_{60}$  Filme kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist das Auftreten von mehreren Isomeren mit unterschiedlichen Bandlücken denkbar. Auch ein unterschiedlicher Aggregierungsgrad (freie Valenzen) sowie eine unterschiedliche räumliche Orientierung der Käfige (IPR und non-IPR konforme Käfigstellen) können einen Einfluss auf die beobachtete Bandlücke haben. Desweiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch das Heizen auf ca. 600 K nicht alle  $C_{60}(I_h)$  Käfige vollständig entfernt wurden (stärkere Wechselwirkungen zu den non-IPR Käfigen, Einschluss in tiefer liegenden Lagen) und somit teilweise zu den beobachteten LUMO Zuständen ( $\Delta_0(1) \sim 1,7$  eV) beitragen.

#### 4.1.4.5 Topographie der non-IPR $C_{60}$ Isomere

Im Folgenden werden die Morphologien der auf HOPG abgeschiedenen non-IPR  $C_{60}$  Isomere mit AFM untersucht. Der Wachstumsmechanismus unterscheidet sich deutlich von dem der übrigen non-IPR Fullerene, da gleichzeitig zu den non-IPR Fullerenen  $C_{60}(I_h)$  im Verhältnis 1 zu 5 abgeschieden wird, welches die Aggregation entscheidend beeinflusst.

Das Wachstum von Inseln ausschließlich bestehend aus non-IPR Käfige kann nur thermisch durch Sublimation der  $C_{60}(I_h)$  Moleküle initiiert werden. In der folgenden Abbildung sind drei AFM Bilder von  $C_{60}(III)$  nach jeweils unterschiedlicher thermischer Behandlung dargestellt. Im Vergleich dazu ist ein TD Spektrum eines  $C_{60}(III)$  Films gezeigt.



**Abbildung 4.26** AFM Bilder von 4 MLE  $C_{60}(III)$  auf HOPG mit unterschiedlicher thermischer Behandlung: a) Raumtemperatur, b) tempern bei 425 K und c) nach Heizen auf 620 K. Zum Vergleich ist eine TD Spektrum eines  $C_{60}(III)$  Films (20 MLE) gezeigt.

Die AFM Topographie eines  $C_{60}(III)$  Films, der ohne nachfolgende thermische Behandlung hergestellt wurde (Abbildung 4.26 (a)) zeigt, dass große Anteile der Terrassenflächen von flachen Inseln bedeckt sind. Diese Inseln und die Stufenkanten des Substrats sind an den Rändern von kleinen unregelmäßig geformten Aggregaten dekoriert. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass die Inseln nicht komplett kompakt sind, sondern Löcher und Gräben aufweisen. Das unterscheidet diese von den Strukturen, die ausschließlich durch Abscheidung von  $C_{60}(I_h)$  erhalten werden und weist darauf hin, dass das Wachstum durch die Präsenz von non-IPR Käfigen gestört wird. Durch Tempern der Probe auf etwa 425 K

(Abbildung 4.26 (b)) sind erste thermisch induzierte Reorganisationen der gebildeten Strukturen zu erkennen. So nimmt die Anzahl an Löchern und Gräben zu. Durch weiteres Heizen der Probe auf 620 K und damit Desorption der  $C_{60}(I_h)$  Moleküle zeigen sich deutliche Veränderungen in den Strukturen (Abbildung 4.26 (c)). Die Terrassenflächen und die Stufenkanten sind mit kettenartigen Netzwerkstrukturen belegt, die im Mittel eine Breite von 25 nm und eine Länge von 160 nm aufweisen. Die laterale Dichte und die Größe dieser Strukturen ist dabei von der ursprünglich abgeschiedenen Ionendosis abhängig. Im Gegensatz dazu desorbieren Filme, die nur aus  $C_{60}(I_h)$  bestehen, unter diesen Bedingungen vollständig und hinterlassen reine HOPG Oberflächen. Dies zeigt, dass die auf der Oberfläche zurückbleibenden Strukturen ausschließlich aus non-IPR  $C_{60}$  bestehen.

Proben, die durch Deponierung sehr kleiner Mengen von  $C_{60}(III)$  und Desorption der  $C_{60}(I_h)$  hergestellt werden, zeigen eine zufällige Verteilung der non-IPR Aggregate auf der Oberfläche. Dies steht im Gegensatz zu kleinen Mengen an abgeschiedenem  $C_{58}$ . Dieses wird unter identischen Abscheidungsbedingungen fast ausschließlich an Stufenkanten gebunden. Dies verdeutlicht die unterschiedlichen Aggregierungswege, die jeweils realisiert werden. Bei 6 eV abgeschiedenes  $C_{58}$  bewegt sich zunächst hyperthermisch auf der Oberfläche und bindet erst nach Energieverlust an reaktiven Stellen wie z. B. Stufenkanten und Punktdefekten. Eine Aggregation der non-IPR  $C_{60}$  bei der Herstellung eines  $C_{60}(III)$  Films wird durch die Anwesenheit der  $C_{60}(I_h)$  verhindert, da diese die AP Stellen gegeneinander abschirmen. Die Aggregation an den reaktiven Zentren kann erst nach Entfernen der  $C_{60}(I_h)$  durch Heizen auf 620 K aktiviert werden. Dabei bewegen sich die Teilchen durch thermisch aktivierte Brownsche Bewegung zufällig auf der Oberfläche und bilden zufällig verteilte Strukturen aus.

Durch die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von  $C_{70}^+$  und durch die Stone-Wales Umlagerung von hochangeregten  $C_{60}^+$  bzw.  $C_{60}^{2+}$  Käfigen ist die Bildung von non-IPR Käfigstrukturen des  $C_{60}$  in der Gasphase möglich. Sie können auf der Oberfläche abgeschieden werden und weisen typische Eigenschaften der non-IPR Fullerenfilme auf wie beispielsweise die hohe thermische Stabilität, geringe Bandlücke, niedrige Ionisierungsenergie und die Ausbildung netzwerkartiger Polymerstrukturen auf der Oberfläche nach dem Heizen. Aufgrund von experimentellen Ergebnissen und quantenmechanischen Rechnungen ist dabei die Bildung des  $C_{60}(C_{2v})$  Isomers am wahrscheinlichsten.

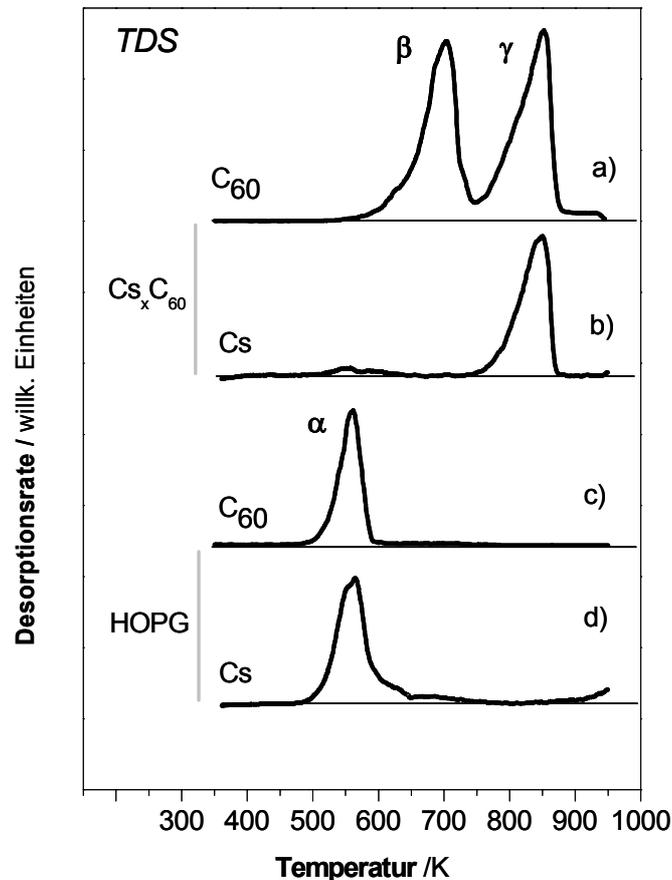
## 4.2 Reaktivität der Fullerenfilme

Zur Charakterisierung der Reaktivität von IPR und non-IPR Filmen werden exemplarisch zwei grundlegende Reaktionstypen untersucht. Zunächst wird die Dotierung mit elektropositiven Alkalimetallen, die zur Bildung von Alkalifulleriden führt, dargestellt (Kapitel 4.2.1). Danach wird die Wechselwirkung der Fullerenfilme mit Deuteriumatomen, die zur Ausbildung von Deuterofullerenen führt, untersucht (IPR Fullerene Kapitel 4.2.2 bzw. non-IPR Fullerene Kapitel 4.2.3). Anschließend wird die Dedeuterierungsreaktion exemplarisch an den Deuterofullerenen des  $C_{60}$  und des  $C_{58}$  erläutert (Kapitel 4.2.4).

### 4.2.1 Bildung von Alkalifulleriden des $C_{60}$ ( $I_h$ )

Alkalifulleride des  $C_{60}$  konnten durch Dotierung von  $C_{60}$  Filmen (im Folgenden ausschließlich  $C_{60}(II)$  Filme bei  $E_{kin} = 6$  eV,  $T_s = 300$  K) mit atomarem Cäsium hergestellt werden (vgl. auch Cäsiumdotierung der Fullerenfilme zur Bestimmung der Bandlücke der Fullerenfilme in Kapitel 4.1.4.2 bzw. 4.1.5.4). Die thermische Stabilität und das Sublimationsverhalten dieser cäsiumdotierten  $C_{60}$  Filme wurde mittels TD Spektroskopie untersucht. Die dabei auftretenden thermischinduzierten Disproportionierungsreaktionen und Phasensegregationsprozesse wurden mit Photoelektronenspektroskopie und Elektronenmikroskopie erfasst.

Die Kurven (a) und (b) in Abbildung 4.27 zeigen typische TD Spektren von  $C_{60}$  und Cäsium, die während des Heizvorgangs von dotierten  $Cs_xC_{60}$  Fullerenfilmen erhalten wurden. Zur Herstellung wurden zunächst 20 MLE  $C_{60}$  deponiert aus  $C_{60}^+$  und anschließend mit  $3 \cdot 10^{15}$  Cäsiumatomen pro  $cm^2$  bedampft (30 s Expositionszeit bei konstantem Fluss von  $1 \cdot 10^{14}$  Cs/ $cm^2$ s). Die Kurve (c) zeigt ein Referenzspektrum eines unbehandelten  $C_{60}$  Films gleicher Schichtdicke (20 MLE). In Abbildung 4.27 (d) ist ein TD Spektrum von reinem Cäsium dargestellt. Hierbei ist die deponierte Cäsiumdosis ( $3 \cdot 10^{15}$  Cs  $cm^{-2}$ ) dieses Filmes identisch zu den dotierten Filmen (a) und (b).

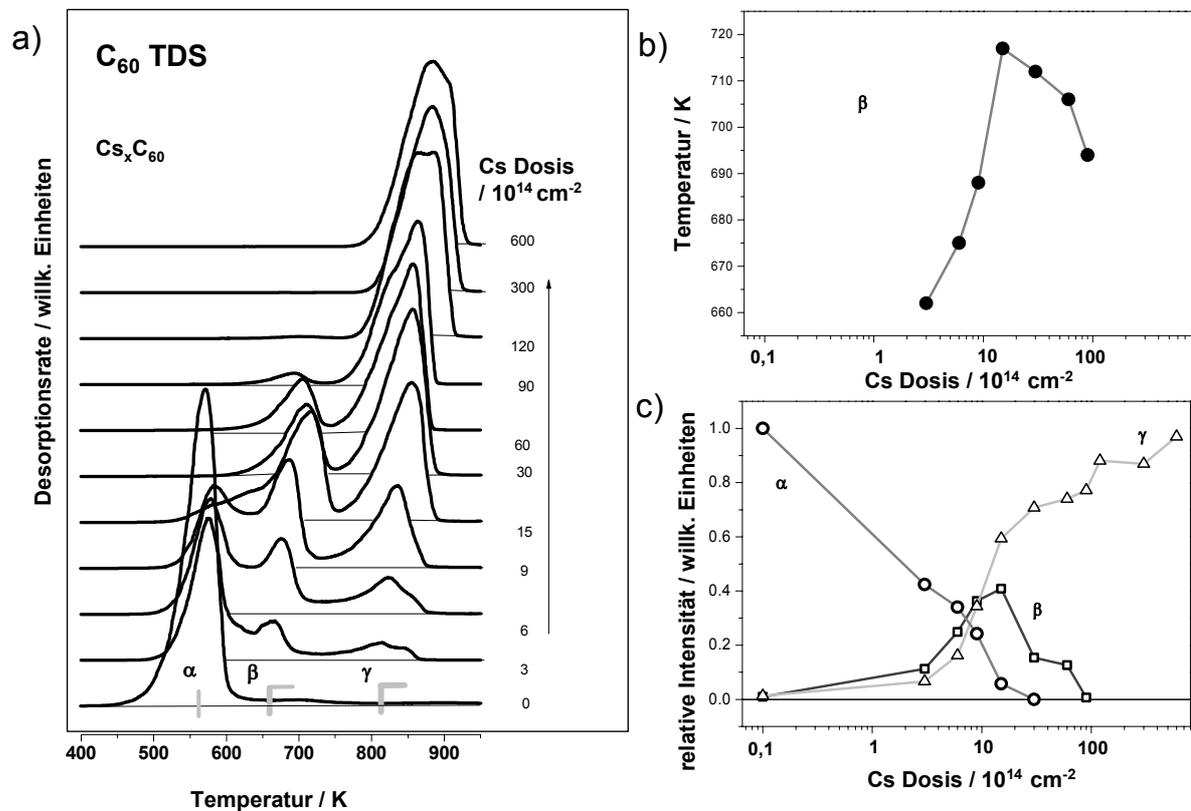


**Abbildung 4.27** TD Spektren eines 20 MLE dicken  $\text{Cs}_x\text{C}_{60}$  Films,  $3 \cdot 10^{15}$  Cäsiumatome pro  $\text{cm}^2$ ,  $T_s = 300$  K. a)  $\text{C}_{60}$  Desorptionssignal (720 amu), b) Cs Desorptionssignal (133 amu). c) TD Spektrum eines reinen  $\text{C}_{60}$  Films (20 MLE). d) Desorption von Cäsium nach Adsorption auf HOPG ( $3 \cdot 10^{15}$  Cs  $\text{cm}^{-2}$ ). Die Heizrate betrug jeweils  $5 \text{ K s}^{-1}$ .

Im  $\text{C}_{60}$  Desorptionssignal (a) sind zwei Zustände,  $\beta$  und  $\gamma$ , bei Temperaturen von  $700 \pm 5$  K bzw.  $850 \pm 5$  K zu erkennen. Dies deutet auf die Präsenz von mindestens zwei energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen des  $\text{C}_{60}$  in einem auf diese Weise hergestellten Film hin. Im Gegensatz dazu ist im TD Signal des Cäsiums, eines Films gleicher Zusammensetzung, nur ein Desorptionszustand bei  $850 \pm 5$  K zu erkennen. Dieser stimmt in Linienform und Desorptionsbereich mit dem  $\gamma$ -Zustand des  $\text{C}_{60}$  Spektrums überein. Dies deutet auf einen gemeinsamen Ursprung des  $\text{C}_{60}(\gamma)$  und des Cäsiumzustands hin und legt die Desorption von intakten  $\text{Cs}_y\text{C}_{60}$  Einheiten nahe. Komplexe Aggregate, wie z. B.  $\text{Cs}_1\text{C}_{60}$ ,  $\text{Cs}_2\text{C}_{60}$  oder  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ , konnten, vermutlich aufgrund der durch die harschen Ionisierungsmethode (Elektronenstoß) induzierten Fragmentierung, nicht beobachtet werden. Daher

werden in den TD Spektren Cs und C<sub>60</sub> Ionen einzeln erfasst. Aus den TD Spektren kann gefolgert werden, dass der  $\gamma$ -Zustand von lokalen C<sub>60</sub> Stellen stammt, an denen ausreichend und hinreichend stark an das C<sub>60</sub> gebundenes Cäsium vorhanden ist, um eine gemeinsame Desorption von Cs<sub>y</sub>C<sub>60</sub> zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu findet bei der  $\beta$ -Desorption von C<sub>60</sub> keine simultane Cs Desorption statt. Die Desorptionstemperatur ist mit etwa 700 K über 100 K höher als die Desorption der reinen undotierten C<sub>60</sub> Phase ( $\alpha$ -Phase; siehe Spektrum (c) in Abbildung 4.27). Konsequenterweise kann die Desorption nicht einer reinen C<sub>60</sub> Desorption ( $\alpha$ -Phase) zugeordnet werden und die Moleküle müssen in der  $\beta$ -Phase deutlich stärker als van der Waals-artig gebunden sein. Eine einfache Abschätzung durch die Redhead Methode ergibt für die Aktivierungsenergie der Desorption der  $\beta$ -Phase, verglichen mit der Aktivierungsenergie der Desorption der reinen C<sub>60</sub>  $\alpha$ -Phase (1,38 eV), einen deutlich höheren Wert von  $1,9 \pm 0,1$  eV. Auf Grundlage von SEM, UPS und XPS Messungen können die C<sub>60</sub> Moleküle der  $\beta$ -Phase Oberflächenregionen zugeordnet werden, die sich in unmittelbarer Umgebung von hochdotierten Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Regionen befinden (siehe unten). In diesem Fall resultieren die im Vergleich zur reinen C<sub>60</sub> Phase erhöhten Bindungsenergien aus ladungsinduzierten Dipolwechselwirkungen zwischen polarisierten C<sub>60</sub> Molekülen und Cs<sup>+</sup> Ionen, die eine hochdotierte Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Phase abschließen. Dabei ist es auch möglich, dass der umgebende C<sub>60</sub> Mantel durch Elektronentransfer selbst partiell negativ aufgeladen ist.

Dotierte C<sub>60</sub> Filme weisen eine deutliche Abhängigkeit ihrer thermischen Stabilität von der eingesetzten Cäsiumdosis auf. Abbildung 4.28 (a) zeigt eine C<sub>60</sub> TD Serie aufgenommen für Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Filme mit unterschiedlichem Dotierungsgrad x. Die gesamte Intensität des C<sub>60</sub> Desorptionssignals in den Spektren variiert dabei, unabhängig von der Cäsiumdosis, nur um  $\pm 6$  % und AFM Messungen zeigen nach dem Heizvorgang nur geringfügige Bedeckung an Stufenkanten an. Dies zeigt, dass die dotierten Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Filme, unabhängig vom Dotierungsgrad, fast vollständig desorbierbar sind und nur ein vernachlässigbar geringer Anteil der Adsorbate beim Heizen in irreversibel auf der Oberfläche gebundene Fragmente zerfällt.



**Abbildung 4.28** a)  $C_{60}$  TD Spektren von bei Raumtemperatur unterschiedlich dotierten  $Cs_xC_{60}$  Filmen. Bedeckung von  $C_{60}$  jeweils 20 MLE. b) Entwicklung der Sublimations-temperatur des  $\beta$ -Zustandes mit zunehmender Cäsiumdosis. c) Relative Intensität der Desorptionszustände ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) als Funktion der abgeschiedenen Cäsiummenge.

Schon bei sehr niedrigen Cäsiumbedeckungen ( $3 \cdot 10^{14} \text{ Cs cm}^{-2}$ ) sind in den Spektren drei Sublimationszustände ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) des  $C_{60}$  zu erkennen. Mit zunehmender Cäsiumdosis nimmt die Intensität des  $\alpha$ -Zustandes schnell ab, die Zustände  $\beta$  und  $\gamma$  dagegen gewinnen zunehmend an Intensität (siehe (c) in Abbildung 4.28). Die Intensität von  $\beta$  durchläuft bei einer Dosis von  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ Cs cm}^{-2}$  ein Maximum (entsprechend 40 % relativer Anteil an der  $C_{60}$  Desorption) und wird mit weiter zunehmender Cs Dosis kontinuierlich schwächer, bis bei einer Dosis von  $1,2 \cdot 10^{16} \text{ Cs cm}^{-2}$  der Zustand  $\beta$  komplett aus den Spektren verschwunden ist. Die Position des Intensitätsmaximums des  $\beta$ -Zustandes variiert mit steigender Cäsiumdotierung (siehe Abbildung 4.28 (b)). Entsprechend lässt sich daraus nach der Redhead Methode ein Bereich für die Aktivierungsenergie der Desorption des  $\beta$ -Zustands von  $1,75 \pm 0,05$  bis  $1,95 \pm 0,05 \text{ eV}$  berechnen.

Bei genauerer Analyse der Spektren lassen sich bei hohen Dotierungsgraden drei unterschiedliche Teilzustände des  $\gamma$ -Zustandes erkennen. Zunächst treten zwei Komponenten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bei Temperaturen von  $820 \pm 5$  K und  $850 \pm 5$  K im Spektrum auf. Bei höheren Bedeckungen wird der  $\gamma_3$ -Zustand bei  $890 \pm 5$  K zunehmend dominant. Durch Vergleich mit Photoelektronenspektren (siehe unten) können diese drei Desorptionszustände den Phasen  $\text{Cs}_x\text{C}_{60}$  mit  $x = 4$  ( $\gamma_1$ ),  $5$  ( $\gamma_2$ ) und  $6$  ( $\gamma_3$ ) zugeordnet werden. Die entsprechenden Aktivierungsenergien der Desorption betragen 2,2, 2,3 und 2,4 eV. Ein Vergleich mit dem Spektrum der Desorption von reinem Cäsium (Abbildung 4.27 (d)) zeigt, dass selbst bei den höchsten hier untersuchten Cäsiumbedeckungen keine metallischen Cäsiuminseln ausgebildet werden.

Es existieren somit in dotierten Fulleriden drei thermodynamisch unterschiedliche Zustände des  $\text{C}_{60}$ :

- (1) Reine von der Alkalimetalldotierung unbeeinflusste van der Waals-gebundene Regionen des  $\text{C}_{60}$  ( $\alpha$ ),
- (2)  $\text{C}_{60}$  Moleküle die höher dotierte  $\text{Cs}_x\text{C}_{60}$  Phasen umgeben ( $\beta$ ) und dadurch stärker gebunden sind und
- (3) anionische  $\text{C}_{60}$  Moleküle in gesättigten  $\text{Cs}_x\text{C}_{60}$  Phasen ( $\gamma$ ).

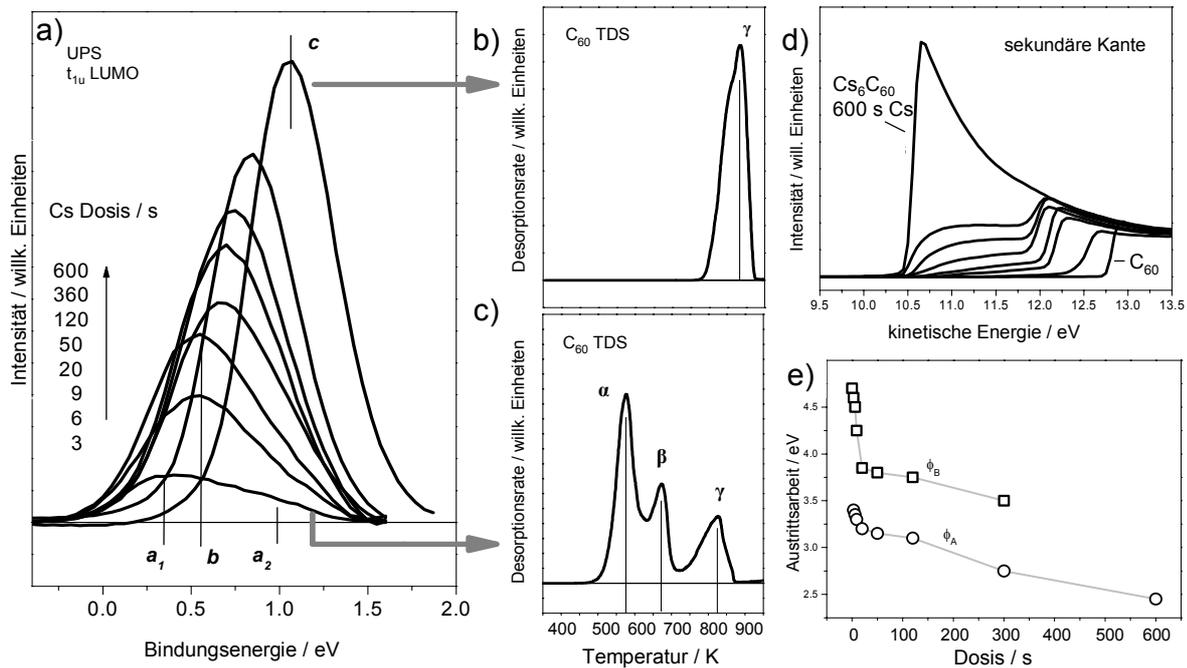
Ausschließlich aus TDS Messungen lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob diese Phasen direkt nach der Adsorption von Cäsium entstehen oder erst beim Heizen der Filme während des Desorptionsprozesses gebildet werden. Es erscheint zunächst sinnvoll anzunehmen, dass schwach dotierte  $\text{C}_{60}$  Filme bei Raumtemperatur mit zufällig verteilten Cäsiumatomen besetzt sind. Diese homogene Phase wird dann infolge des Heizprozesses segregieren, wobei sich begrenzte Domänen ausbilden. Dabei sind sowohl die thermisch aktivierte Diffusion von Cs und  $\text{C}_{60}$  als auch die elektrostatisch induzierte Mobilität der  $\text{Cs}^+$  Ionen vorstellbare Mechanismen, um die Spezies zu ungesättigten  $\text{Cs}_x\text{C}_{60}$  Regionen zu bewegen. Der thermische Segregationsprozess wird durch die Entwicklung der Desorptionszustände in den TD Spektren mit steigender Cäsiumdotierung unterstützt. Zustand  $\beta$  ist dabei ein intermediär auftretender Zustand, der nur für Filme mit einer Gesamtzusammensetzung von  $\text{Cs}_{x < 4}\text{C}_{60}$  beobachtet wird. Für schwach dotierte Fulleridphasen ( $x < 3$ ) wurde ein entsprechender Segregationvorgang von Alkalimetallen in alkalimetallreichere und alkalimetallärmere Regionen bereits theoretisch vorhergesagt [179]. Die in diesem Modell vorgeschlagenen Wechselwirkungen sind mit den hier für die  $\beta$ -Phase postulierten

Wechselwirkungen zwischen polarisierten  $C_{60}$  Molekülen und Cs Kationen, welche die ionische Phasen begrenzen, vergleichbar.

Durch Elektronentransfer von Cäsium zu  $C_{60}$  kann der  $t_{1u}$  LUMO Zustand des  $C_{60}$  besetzt werden und ist dadurch mit der Photoelektronenspektroskopie zugänglich. Durch Bestimmung der elektronischen Struktur der dotierten  $Cs_xC_{60}$  Filme und durch Vergleich mit Daten aus der Literatur kann der Dotierungsgrad  $x$  dieser Filme abgeschätzt und die Cäsiumatomquelle kalibriert werden. Desweiteren kann durch den Vergleich der elektronischen Struktur mit der thermischen Stabilität des entsprechenden Films (TD Spektren in Abbildung 4.27) der vorgeschlagene Segregationsmechanismus einem charakteristischen elektronischen Zustand bzw. einer bekannten Phase zugeordnet werden. Hierzu wurden Fullerenfilme mit ansteigender Cäsiumdosis hergestellt und mittels UP Spektroskopie untersucht. Die Spektren zeigen alle in der Literatur beschriebenen elektronischen Zustände und die dabei auftretenden charakteristischen Intensitätsverteilungen [180] [181]. Eine steigende Cs Dosis bei Raumtemperatur zeigt sich in vier grundsätzlichen Veränderungen gegenüber dem ursprünglichen  $C_{60}$  Spektrum:

1. Es bildet sich ein neuer schwach ausgeprägter Zustand über dem HOMO Niveau des  $C_{60}$  aus. Dieser weist auf die zunehmende Besetzung des  $t_{1u}$  LUMO Zustandes des  $C_{60}$  hin.
2. Entsprechende Intensitätsabnahme der besetzten HOMO Zustände des  $C_{60}$  (2,25 eV und 3,6 eV).
3. Die Zustände der HOMO Region verschieben sich aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung induziert durch die Präsenz der  $Cs^+$  Ionen zu höheren Bindungsenergien und werden etwas verbreitert.
4. Die für Cäsium charakteristischen Doubletzzustände (5p) erscheinen im Spektrum ( $E_B \sim 11,9$  bzw.  $13,7$  eV).

In Abbildung 4.29 (a) ist die Entwicklung des  $t_{1u}$  LUMO Zustandes mit steigender Cäsiumdosis dargestellt.



**Abbildung 4.29** a) UP Spektren der  $t_{1u}$  LUMO Region von  $Cs_xC_{60}$  Filmen mit zunehmender Cäsiumdosis. b) und c) entsprechende TDS Messungen der Filme mit der höchsten und niedrigsten Cäsiumdosis (siehe Pfeile). d) Entwicklung der sekundären Elektronenkante der UP Spektren aus a). e) Entwicklung der Austrittsarbeit mit zunehmender Cäsiumdosis entsprechend der Spektren aus d).

Bei niedrigen Cs Dosen weist das LUMO Band einen breiten, asymmetrischen, aus zwei Komponenten ( $a_1 = 0,35 \pm 0,05$  eV bzw.  $a_2 = 1,0 \pm 0,05$  eV) bestehenden Verlauf auf. Diese beiden Komponenten konnten einer koexistierenden Polymer und Dimerphase des dotierten  $C_{60}$  mit einer nominellen Zusammensetzung von  $Cs_1C_{60}$  zugeordnet werden [182]. Mit zunehmender Cäsiumdosis wird das LUMO Band schmaler und symmetrischer ( $b = 0,55 \pm 0,05$  eV). Dieser Zustand entspricht der  $Cs_4C_{60}$  Phase [181]. Mit Steigerung des Dotierungsgrades nimmt die Intensität des LUMO Bandes weiter kontinuierlich zu. Das Maximum des Bandes verschiebt sich dabei zu höheren Bindungsenergien auf einen Wert von bis zu  $1,05 \pm 0,05$  eV (Zustand **c** in Abbildung 4.29 (a)). Diese Entwicklung des LUMO Bandes steht in einer exzellenten Übereinstimmung mit den Messungen von De Seta et al. [182] und Takahashi et al. [181]. Der Zustand **c** des HOMO Bandes wurde dabei ebenfalls der gesättigten  $Cs_6C_{60}$  Phase zugeordnet. Eigene XPS Messungen an solchen Proben (Cs Dosis = 600 s) zeigen durch Vergleich der Intensität des  $C_{1s}$  Zustandes und der  $Cs_{4d}$  Zustände, unter Berücksichtigung der entsprechenden atomaren Nachweeffizienzen, ein

Cs:C<sub>60</sub> Verhältnis von etwa 7 zu 1. Dies entspricht dem Wert der von De Seta et al. für diese Phase bestimmt wurde [182].

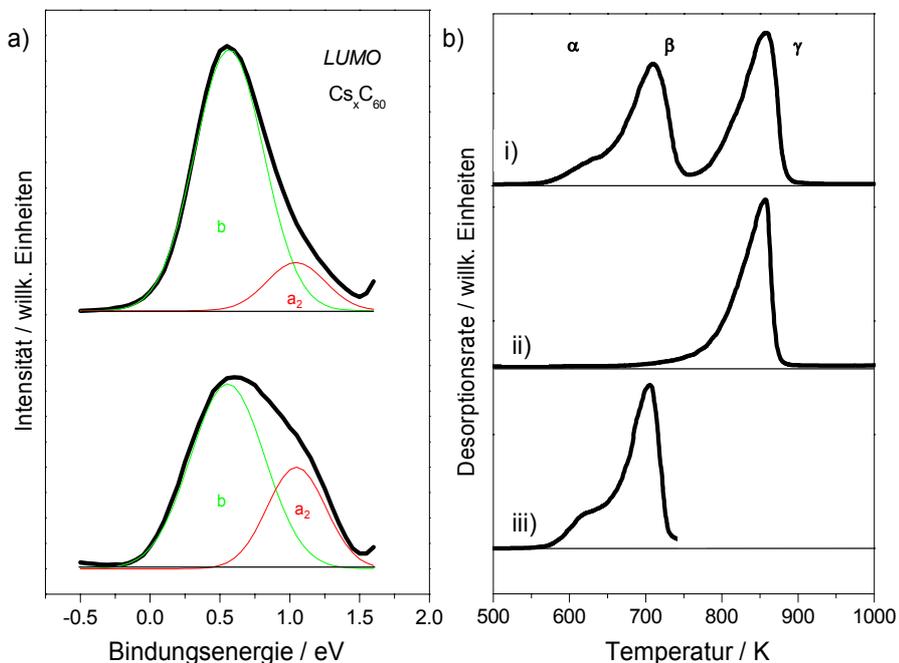
Das Desorptionsspektrum des Films mit der niedrigsten Cäsiumdosis ( $3 \cdot 10^{14}$  Cs/cm<sup>2</sup>s) ist in Abbildung 4.29 (c) dargestellt. Dieser Film konnte aufgrund des entsprechenden UP Spektrums der Cs<sub>1</sub>C<sub>60</sub> Phase zugeordnet werden. Dieser Film zeigt im TD Spektrum jedoch drei unterschiedliche Sublimationszustände ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) des C<sub>60</sub> und weist damit auf eine heterogene Phasenzusammensetzung des Films (zumindest bei  $T > 500$  K) hin. Die dominante Desorption des C<sub>60</sub> bei  $570 \pm 5$  K ( $\alpha$ ) deutet auf große Bereiche von reinem C<sub>60</sub> auf der Oberfläche hin, die keinen Einfluss der Cs Atome wahrnehmen. Das Auftreten des  $\beta$ -Zustandes weist auf die Anwesenheit von C<sub>60</sub> Molekülen hin, die hoch dotierte Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Bereiche umgeben. Der  $\gamma$ -Desorptionszustand bei  $820 \pm 5$  K kann der Cs<sub>4</sub>C<sub>60</sub> Phase zugeordnet werden. Das UP Spektrum dieser Phase unterscheidet sich jedoch deutlich vom Cs<sub>1</sub>C<sub>60</sub> Spektrum (**b** Zustand gegenüber **a**<sub>1</sub> und **a**<sub>2</sub>). Aus diesem Verhalten kann gefolgert werden, dass sich beim Heizen die ursprüngliche Cs<sub>1</sub>C<sub>60</sub> Phase durch Segregation und Phasenumwandlung in eine Mischung von Phasen umorganisiert, die auch das Auftreten der Cs<sub>4</sub>C<sub>60</sub> Phase mit einschließt.

Im Gegensatz dazu zeigt die gesättigte Phase, die im UP Spektrum durch den LUMO Zustand **c** charakterisiert wird, nur einen intensiven Sublimationszustand im TD Spektrum bei  $890 \pm 5$  K ( $\gamma_3$ ) (Abbildung 4.29 (b)). Dadurch kann diese Phase der Zusammensetzung Cs<sub>6</sub>C<sub>60</sub> zugeordnet werden. Der schmale Desorptionsbereich (nur TD Zustand  $\gamma_3$ ) und das schmale HOMO Band deuten dabei auf eine homogene Zusammensetzung des Films hin.

Ein ansteigender Cäsiumanteil der Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Phase hat auch eine Abnahme der Austrittsarbeit zur Folge. Jedoch besteht die sekundäre Photoelektronenkante in den experimentell beobachteten Spektren nicht aus einer homogen verlaufenden Kante sondern aus zwei gut unterscheidbaren Flanken (siehe (d) in Abbildung 4.29). Dies zeigt, dass die Oberfläche schon bei Raumtemperatur aus (mindestens) zwei Bereichen mit lokal unterschiedlicher Austrittsarbeit ( $\Phi_A$  und  $\Phi_B$ ) besteht. Dabei fällt  $\Phi_B$  von einem Wert von  $4,75 \pm 0,05$  eV (undotiertes C<sub>60</sub>) auf einen Wert von  $3,6 \pm 0,05$  eV ab. Der Bereich von  $\Phi_A$  fällt von  $3,45 \pm 0,05$  eV auf bis  $2,45 \pm 0,05$  eV ab, wobei die zwei Komponenten fast im gesamten Dotierungsbereich im Spektrum unterscheidbar bleiben (Abbildung 4.29 (e)). Dies deutet erneut auf eine heterogene Zusammensetzung der gering dotierten Filme hin. Erst die gesättigte Phase Cs<sub>6</sub>C<sub>60</sub> weist eine homogene Kante auf und zeigt damit das Auftreten einer homogenen Phase an. Da die Austrittsarbeit von metallischem Cäsium  $2,1 \pm 0,05$  eV

beträgt, kann die Bildung von metallischen Cäsiuminseln ausgeschlossen werden (vgl. Cs TD Spektrum in Abbildung 4.27). Prinzipiell wäre das relative Verhältnis zwischen den höher und niedriger dotierten Phasen interessant. Jedoch ist eine einfache Korrelation zwischen den Flankenverhältnissen in den Spektren und den jeweiligen Anteilen dieser Phase auf der Oberfläche nicht möglich, da eine Verringerung der Austrittsarbeit eine Intensitätserhöhung des Photostroms zur Folge hat und somit kein einfacher Zusammenhang existiert. Eine Bestimmung der Größe und Verteilung der Phasen auf der Oberfläche ist jedoch mit Photoemissionselektronenmikroskopie möglich.

Durch die Untersuchung der elektronischen Struktur und der thermischen Stabilität der dotierten  $Cs_xC_{60}$  Filme konnte gefolgert werden, dass diese Filme bis zu einem Dotierungsgrad von  $x < 4$  in Struktur und Zusammensetzung heterogen sind. Im Folgenden wird der thermische Zerfall der  $\beta$ -Phase, der von der Desorption von  $C_{60}$  begleitet wird, und die damit verbundenen Veränderungen in der elektronischen Struktur der Filme detailliert untersucht. Dazu wird ein moderat dotierter  $Cs_xC_{60}$  Film ( $x < 4$ ) bei Raumtemperatur hergestellt. Das UP Spektrum weist im LUMO Band die beiden Komponenten  $a_2$  (30 %) und  $b$  auf (siehe unteres Spektrum in Abbildung 4.30 (a)). Die Austrittsarbeit dieses Films beträgt  $3,4 \pm 0,05$  eV.



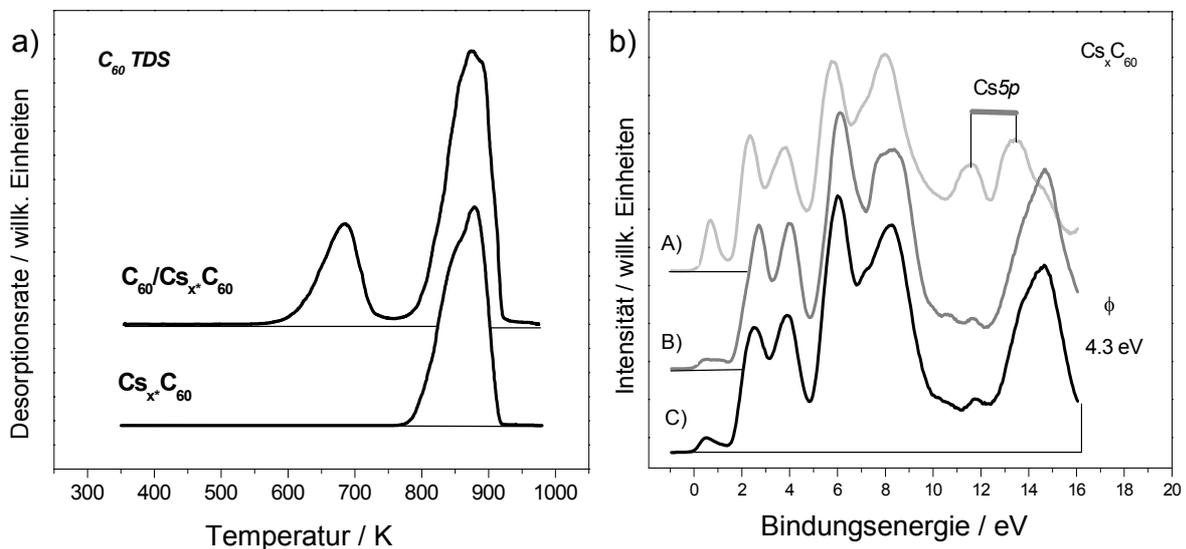
**Abbildung 4.30** a)  $t_{1u}$  LUMO Zustand des UP Spektrums eines  $Cs_xC_{60}$  Films ( $x < 4$ ) vor (unteres Spektrum) und nach Heizen auf 750 K (oben). b)  $C_{60}$  TD Messungen der Filme

entsprechend der UP Spektren aus a). i) Gesamte Desorption eines  $Cs_{x<4}C_{60}$  Films.  
iii) Desorption eines  $Cs_{x<4}C_{60}$  Films bis 750 K (siehe oberes Spektrum in (a)). ii)  $C_{60}$  Emission nach iii) und Abkühlen auf Raumtemperatur.

Durch Heizen auf 750 K, und damit Desorption von  $C_{60}$  aus der  $\beta$ -Phase, ändert sich die elektronische Struktur signifikant (oberes Spektrum in (a)). Nur noch schwache Intensität (< 15 %) des  $a_2$  Zustandes ist zu erkennen. Dafür ist das Spektrum von Zustand  $b$  dominiert, welcher der  $Cs_4C_{60}$  Phase zugeordnet werden kann. Damit zeigt sich, dass sich schwach dotierte  $C_{60}$  Filme beim Heizen durch Segregation der Moleküle, wie sich an der Veränderung der elektronischen Struktur und thermodynamischen Eigenschaften zeigt, in höher dotierte Filme umwandeln. Die Umwandlung wird dabei von der Desorption von  $C_{60}$  begleitet. Die  $C_{60}$  Desorption ist in TD Messungen an entsprechenden Filmen in Abbildung 4.30 (b) zu sehen. (i) zeigt die gesamte Desorption des schwach dotierten Films, der im LUMO Band die beiden Komponenten  $a_2$  und  $b$  aufweist (unteres Spektrum in (a)). (ii) zeigt die Desorption eines äquivalenten Filmes bei dem zuerst die  $\beta$ -Phase durch Heizen auf 750 K entfernt wurde und dann nach Abkühlen auf Raumtemperatur erneut zur TD Messung geheizt wird (Zustand  $b$  im LUMO Band). Spektrum (iii) zeigt die  $C_{60}$  Emission des Films beim Heizen auf 750 K, um Spektrum (ii) zu erhalten. Dabei tritt die Umwandlung des LUMO Bands ausgehend von den in den Intensitäten vergleichbaren Zuständen  $a_2$  und  $b$  in den dominierenden Zustand  $b$  ein, der charakteristisch für die  $Cs_4C_{60}$  ist. Ein Vergleich der TD Spektren zeigt, dass sich die thermische Stabilität des  $\gamma$ -Zustands nicht durch die vorhergehende Sublimationssequenz verändert. Somit zeigt die in Abbildung 4.30 dargestellte Reaktionssequenz, dass zum einen der Zerfall der  $\beta$ -Phase von der Segregation in eine Phase höheren Dotierungsgrads ( $Cs_4C_{60}$ ) begleitet ist und zum andern, dass ein Abkühlen nach Entfernen der  $\beta$ -Phase keinen Einfluss auf die thermische Stabilität der auf der Oberfläche zurückbleibenden Rückstände hat. Diese Rückstände zeigen eine thermische Stabilität (nur  $\gamma_2$ -Zustand bei etwa 860 K) wie dotierte  $C_{60}$  Filme, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden und eine nominelle Zusammensetzung von  $Cs_4C_{60}$  aufweisen.

Der Bildungsmechanismus der  $\beta$ -Phase kann besser durch folgende Präparationssequenz illustriert werden (Abbildung 4.31 (a)). Dazu wird zunächst ein gesättigter  $Cs_6C_{60}$  Film (20 MLE  $C_{60}$ ) hergestellt. Dieser weist im TD Spektrum, wie im unteren Spektrum von Abbildung 4.31 gezeigt, nur einen Desorptionszustand ( $\gamma_3$ ) auf. Ein unter identischen Bedingungen hergestellter Film ( $Cs_6C_{60}$ ) wird jedoch nach erfolgter Cäsiumdotierung mit

der gleichen Menge  $C_{60}$  (20 MLE) bedeckt. Der nun nominelle  $Cs_3C_{60}$  Film weist im resultierenden TD Spektrum sowohl Zustand  $\beta$  als auch Zustand  $\gamma$  auf. Das Fehlen des  $\alpha$ -Zustandes zeigt jedoch, dass die bedeckende  $C_{60}$  Lage schon bei Temperaturen unter 450 K, dem Beginn der Desorption der  $\alpha$ -Phase, in die  $\beta$ -Phase konvertiert wurde. Die Moleküle, die diese Phase bilden, sind nun durch Heizen auf 750 K thermisch entfernbar (sichtbar im TD Spektrum als  $\beta$ -Zustands) und zurück bleibt der ursprüngliche 20 MLE dicke  $Cs_6C_{60}$  Film. Dieser Adsorptions-Desorptionszyklus von  $C_{60}$  ist mehrfach wiederholbar. Jeweils wird dabei Desorption von  $C_{60}$  aus der  $\beta$ -Phase jedoch keine Cs Desorption beobachtet. Offensichtlich ist ein schneller Austausch an der Phasengrenze zwischen  $C_{60}$  und  $Cs_6C_{60}$  möglich, wobei sich die koexistierenden  $\beta$  und  $\gamma$ -Phasen ausbilden.

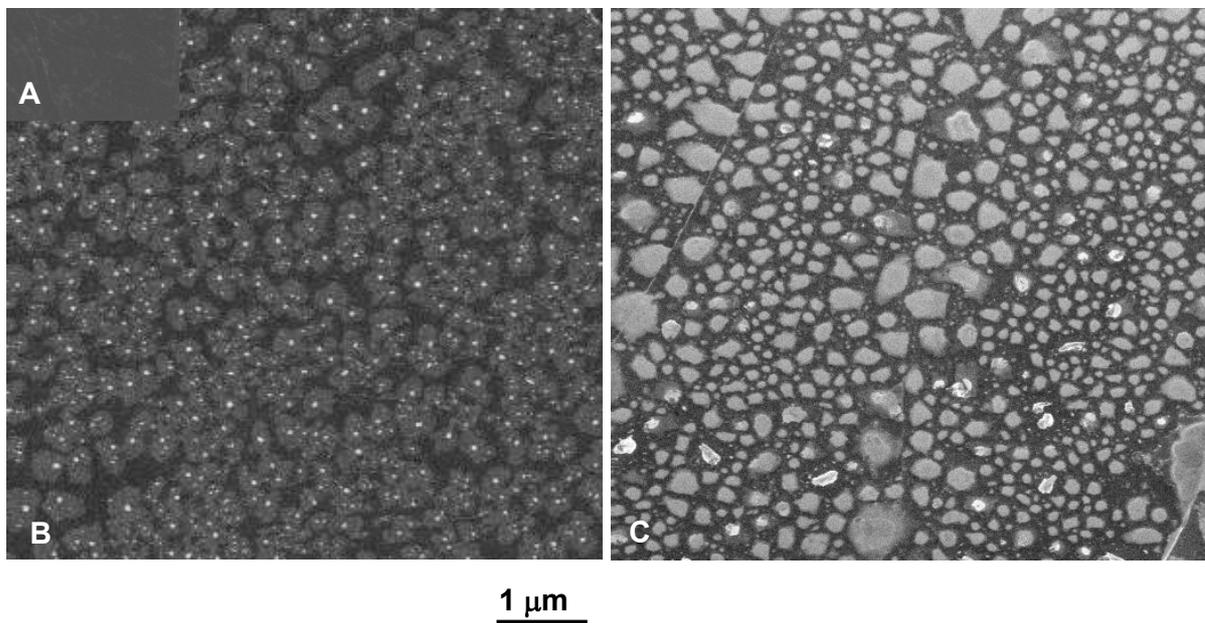


**Abbildung 4.31** a)  $C_{60}$  TD Spektren von 20 MLE dicken  $Cs_6C_{60}$  Filmen vor (untere Kurve) und nach Bedeckung von 20 MLE  $C_{60}$  bei Raumtemperatur (obere Kurve). b) UP Spektren von 20 MLE dicken  $Cs_6C_{60}/C_{60}$  **A)** direkt nach der Präparation, **B)** nach Bedeckung mit 50 MLE  $C_{60}$  bei Raumtemperatur, **C)** nach Tempern bei 500 K für 60 Sekunden.

Durch den im Folgenden dargestellten experimentellen Zyklus kann gezeigt werden, ob die Bildung der  $\beta$ -Phase in schichtweise hergestellten  $Cs_6C_{60}/C_{60}$  Filmen thermisch aktiviert ist. Dazu wird erneut ein gesättigter  $Cs_6C_{60}$  Film hergestellt und mittels UP Spektroskopie charakterisiert (siehe **(A)** in Abbildung 4.31 (b)). Anschließend wird dieser Film bei Raumtemperatur mit 50 MLE  $C_{60}$  bedeckt **(B)** und nachfolgend für 60 Sekunden bei 500 K getempert **(C)**. Spektrum **(A)** weist einen vollständig besetzten LUMO Zustand (Zustand  $c$ ,  $E_0 = 1,05 \pm 0,05$  eV) und das für Cäsium charakteristische 5p Doublett (11,8 bzw.

13,6 ± 0,05 eV) auf. Dies zeigt, dass sich Cs<sup>+</sup> Ionen in den äußeren, noch mit UPS erreichbaren, Schichten befinden. Die Spektren (B) und (C) sind sich sehr ähnlich (Austrittsarbeit 4,3 ± 0,05 eV) und zeigen damit, dass eine Umwandlung der nachträglich deponierten C<sub>60</sub> Schicht in die β-Phase schon bei Raumtemperatur stattfindet und eine nachträgliche Temperaturerhöhung keinen entscheidenden Einfluss hat. Dies ist besonders deutlich an der Besetzung des C<sub>60</sub> t<sub>1u</sub> LUMO Zustandes zu erkennen. Dieser ist jedoch in beiden Spektren etwas verbreitert und weniger intensiv ausgeprägt als in Spektrum (A). Dies zeigt, dass sich in beiden Filmen C<sub>60</sub><sup>δ-</sup> in den äußersten Schichten befinden. Im Gegensatz dazu fehlen in den Spektren (B) und (C) die für Cs charakteristischen Zustände im Bereich von 11 bis 14 eV und weisen damit auf die Abwesenheit von Cäsium in den äußersten Lagen hin.

Durch SEM (*scanning electron microscopy*) konnte die Oberflächenheterogenität der niedrig dotierten Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> (x < 4) Filme in schwach und stark dotierte Bereiche der Oberfläche bestätigt werden. Dazu wurden in der Depositionsapparatur dotierte C<sub>60</sub> Filme hergestellt und nach Transfer an Luft am Forschungszentrum Karlsruhe mit SEM (LEO1530) untersucht (Kooperation mit S. Malik).



**Abbildung 4.32** SEM Abbildungen von 20 MLE dicken C<sub>60</sub> Filmen auf HOPG mit steigendem Cäsiumdotierungsgrad. A) Topographie eines Films ohne Cäsiumdotierung. B) Schwach dotierter Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Film (x ~ 1). C) Höher dotierter Cs<sub>x</sub>C<sub>60</sub> Film (x < 4). Die hellen Stellen zeigen jeweils Bereiche mit hohem Cäsiumanteil [11].

Abbildung 4.32 (A) zeigt einen undotierten  $C_{60}$  Film, der als Referenz dient. Dieser weist, wie zu erwarten, eine homogene Oberflächentopographie auf. In Abbildung (B) ist die Oberfläche eines schwach dotierten  $Cs_xC_{60}$  Films dargestellt. Die Zusammensetzung des Films ist nominell  $Cs_xC_{60}$  ( $x \sim 1$ ). Das thermische Verhalten entspricht dem in Spektrum (c) in Abbildung 4.29 dargestellten (drei Desorptionszuständen,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ). Die gesamte Oberfläche ist von etwa 10 nm großen hellen Stellen, die von ca. 50 nm dicken dunklen Rändern umgeben sind, bedeckt. Dies lässt sich wie folgt interpretieren: Die hellen Stellen sind Oberflächenregionen mit hohem Cäsiumanteil und zeigen in den UP Spektren eine niedrigere Austrittsarbeit  $\Phi_A$ . Die etwas dunkler dargestellten Ränder dieser Inseln sind Bereiche mit geringerem Cäsiumanteil und entsprechend höherer Austrittsarbeit ( $\Phi_B$ ). Abbildung 4.32 (C) zeigt einen Film moderater Cäsiumdotierung ( $x < 4$ ), der in TD Messungen zwei unterscheidbare Zustände ( $\beta$  und  $\gamma$ ) aufweist. Dieser Film zeigt auf der Oberfläche ebenfalls granulare Strukturen. Die Oberfläche weist eine deutlich höhere Bedeckung an hellen Strukturen auf, die eine breite Größenverteilung von 100 - 400 nm aufzeigen. Die Größe der granularen Strukturen skaliert dabei mit der abgeschiedenen Cäsiumdosis. Wiederum zeigt sich die Segregation in homogene Bereiche mit hohem Cäsiumanteil ( $Cs_{x>4}C_{60}$ ) und geringerem Cäsiumanteil ( $Cs_{x<4}C_{60}$ ).

Die Bildung analoger Inseln (Durchmesser 20-50 nm) wurde auch an mit K und Rb elektrochemisch dotierten  $C_{60}$  Filmen mittels AFM beobachtet [183] und deutet auf eine gemeinsame treibende Kraft der Phasensegregation in diesen Systemen hin. Monte Carlo Simulationen zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den Madelung-Energien der Phasen  $AC_{60}$  und  $A_3C_{60}$  auf und sagen daher für schwach dotierte Fulleride bei Raumtemperatur einen Segregationsprozess in die sogenannte  $\alpha$   $C_{60}$  Phase ( $x < 0,1$ ) und eine Cäsium reichere  $A_xC_{60}$  ( $x \sim 3$ ) Phase voraus [184]. Dies ist konsistent mit Elektronenspinresonanz Messungen (ESR) an der nominellen  $KC_{60}$  Phase, die ebenfalls zeigten, dass Segregation in koexistierende Bereiche von kaliumfreiem  $C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  auftritt [185]. Auch schwach dotierte  $Na_xC_{60}$  Phasen segregieren in zwei koexistierende Fulleridphasen [186].

Durch Untersuchung von cäsiumdotierten  $C_{60}$  Filmen konnte gezeigt werden, dass diese Filme im mesoskaligen Bereich inhomogen sind. Es bilden sich Bereiche mit unterschiedlichem Cäsiumanteil aus. Dies führt dazu, dass beim thermischen Zerfall der Filme unterschiedliche Sublimationszustände beobachtet werden. Schwach dotierte Filme

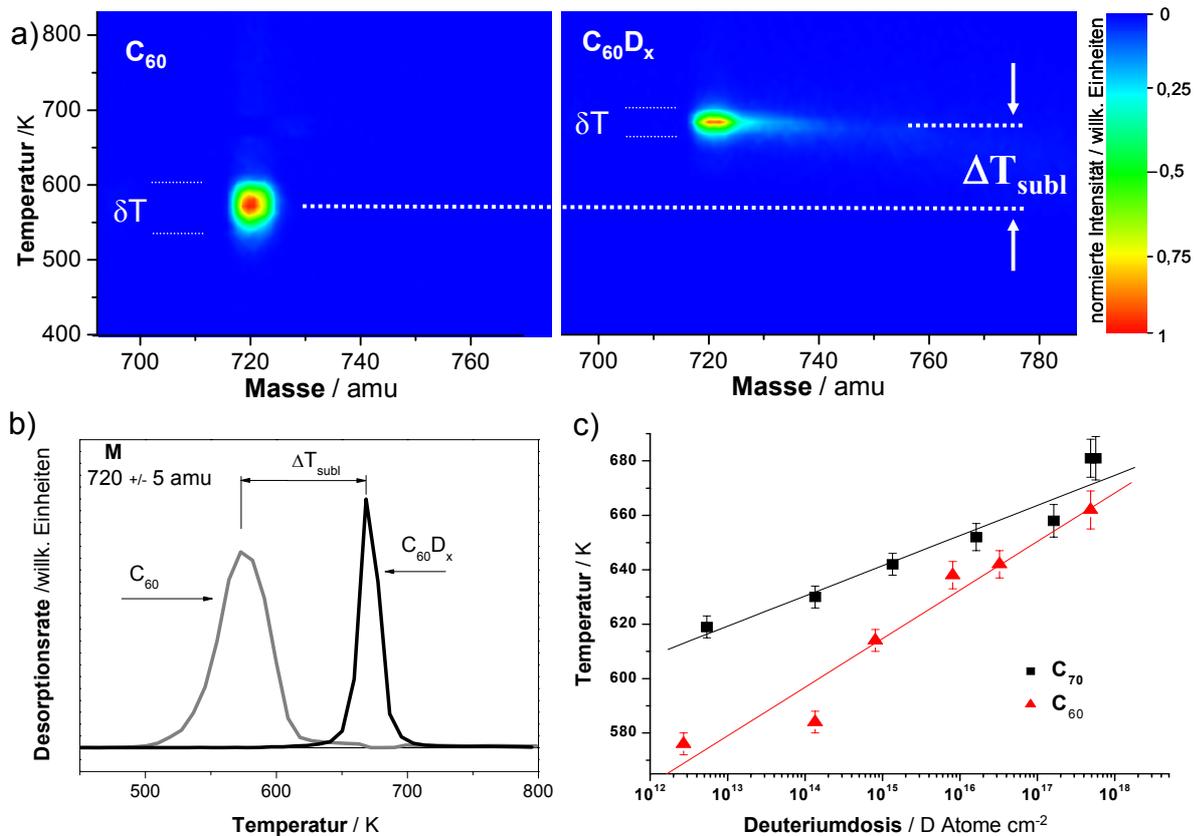
zeigen drei Desorptionskanäle des  $C_{60}$ :  $\alpha$ ) Desorption von undotiertem  $C_{60}$ ,  $\beta$ ) Desorption von  $C_{60}$ , welches sich direkt an hochdotierten Bereichen befindet und damit stärker gebunden ist und  $\gamma$ ) Zerfall der salzartigen  $Cs_xC_{60}$  Phase durch Sublimation von  $Cs_yC_{60}$  Clustern. Moderat dotierte Filme ( $x < 4$ ) zerfallen via  $\beta$  und  $\gamma$ , hoch dotierte Filme zeigen nur einen homogenen Sublimationszustand ( $\gamma$ ). Durch UPS Messungen konnte gezeigt werden, dass schwach dotierte Filme ( $x = 1 - 3$ ) während des Dotierungsvorganges bei Raumtemperatur einen spontanen Phasensegregationsprozess des folgenden Schemas  $n C_{60}^{m-} \rightarrow C_{60} + m C_{60}^{n-}$  (für  $n > m$ ) zeigen. Mit SEM Aufnahmen der Oberflächentopografien lassen sich ebenfalls heterogene granulare Strukturen der dotierten Fulleride darstellen.

#### 4.2.2 Deuterierung von IPR Fullerenen

Die Reaktion von IPR Fullerenfilmen des  $C_{60}$  ( $I_h$ ) und  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) mit atomarem Deuterium führt zur Ausbildung einer Deckschicht (*capping layer*). Diese aus gering deuterierten Spezies ( $C_{60}D_{x<10}$  bzw.  $C_{70}D_{x<10}$ ) bestehende Deckschicht erhöht die thermische Stabilität der hergestellten Filme und behindert kinetisch die weitere Deuterierung von tiefer liegenden Fullerenlagen. Eine Überwindung der kinetischen Hinderung gelingt durch Temperaturerhöhung während der Deuterierungsreaktion und durch Verringerung der Schichtdicke des Ausgangsmaterials. Durch diese Reaktionssequenz sind auch die höheren Deuterofullerene wie beispielsweise  $C_{60}D_{36}$  zugänglich. Die Deckschicht ist luftstabil und zur Herstellung von stabilen Multilagensystemen  $[C_{60}/C_{60}D_x]_m$  geeignet.

Die entsprechenden Reaktionen mit atomarem Wasserstoff führen zu qualitativ vergleichbaren Resultaten, jedoch sind die entstehenden Reaktionsprodukte der Deuteriumreaktion massenspektroskopisch mit größerer Genauigkeit zu erfassen.

In Abbildung 4.33 (a) sind MSTDS Spektren von einem 20 MLE dicken unbehandeltem  $C_{60}$  Film (links) und eines analog hergestellten  $C_{60}$  Films, der nach der Präparation einer atomaren Deuteriumdosis von  $4,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  ausgesetzt wurde (rechts), dargestellt. Bei dieser Dosis wird nominell jeder Fullerenkäfig des Films etwa 4800 Stößen mit Deuteriumatomen aus der Plasmaentladungsquelle ausgesetzt.



**Abbildung 4.33** a) MSTDS Spektrum eines unbehandelten (links) und eines mit  $4,8 \cdot 10^{17}$  D  $cm^{-2}$  bei Raumtemperatur deuterierten (rechts) jeweils 20 MLE dicken  $C_{60}$  Films. b) Projektion der Spektren aus a) auf die Temperaturachse. c) Verlauf des Maximums der Sublimationstemperatur von  $C_{60}$  (rote Dreiecke) und  $C_{70}$  (schwarze Quadrate) als Funktion der exponierten Deuteriumdosis.

Die Desorption der unbehandelten  $C_{60}$  Filme findet in einem engen Masse-Temperatur Bereich des Spektrums um  $570 \pm 5$  K und  $720 \pm 2$  amu statt. Die spektrale Breite des Desorptionssignals auf der Massenachse (8 amu) ergibt sich aus der Auflösung des Massenspektrometers und der natürlichen Isotopenverteilung von  $C_{60}$ . Die Breite des Spektrums auf der Temperaturachse ( $\delta T$ ) beträgt etwa 80 K. Dies entspricht den Werten, die aus einfachen  $C_{60}$  TDS Messungen bekannt sind (siehe Kapitel 4.1.3). Die  $C_{60}$  Filme weisen eine niedrige Desorptionstemperatur auf, die für schwach miteinander wechselwirkende molekulare Festkörper typisch ist. Das entsprechende MSTDS Spektrum des deuterierten  $C_{60}$  Films zeigt ein „kometenförmiges“ Desorptionsmotiv. Das Maximum ist bei 720 amu lokalisiert und zeigt einen etwa 40 amu langen, fast horizontalen Schweif, der den Anteil der  $C_{60}D_x$  Käfige an der Desorption widerspiegelt. Das Maximum der Desorption

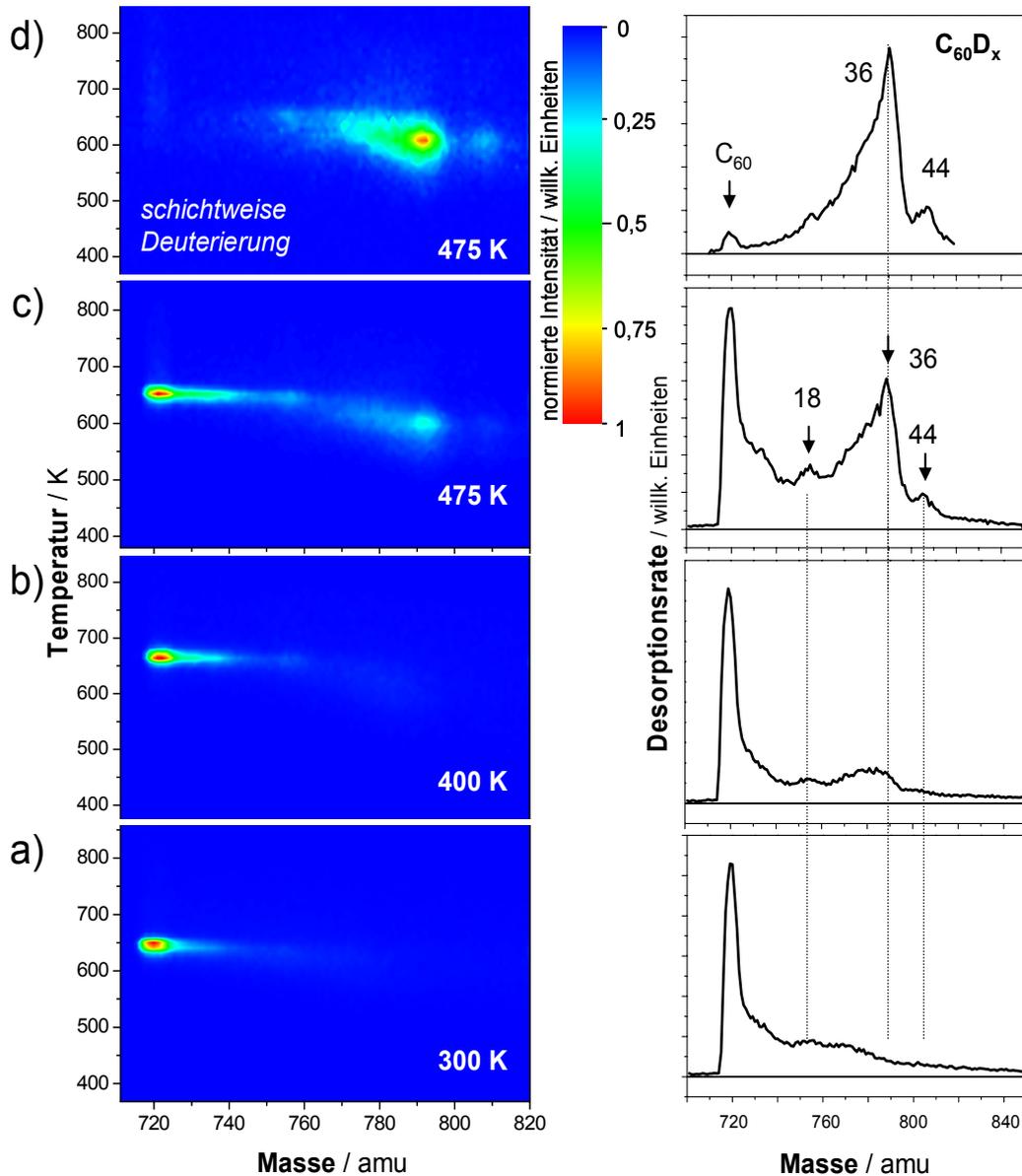
findet bei einer Temperatur von etwa  $680 \pm 5$  K statt. Diese Temperatur ist über 100 K höher als diejenige, die bei der Desorption von unbehandeltem  $C_{60}$  beobachtet wird. Dieser deutliche Anstieg der Desorptionstemperatur und der damit verbundene Zuwachs an thermischer Stabilität deutet auf eine Zunahme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der deuterierten Filme hin. Die Breite des Spektrums ( $\delta T$ ) ist mit 45 K extrem schmal und nur etwa halb so breit wie die Desorption der unbehandelten Fullerene. Dies deutet auf einen einzigartigen Desorptions-Zerfallsmechanismus der durch die Deuterierung gebildeten Deckschicht hin. Auch für  $C_{70}$  Filme wird nach der Deuterierung ein vergleichbarer Anstieg der thermischen Stabilität und damit eine Zunahme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen beobachtet (siehe Abbildung 4.33 (c)). Es könnte sich daher um ein für IPR Fullerene universelles Verhalten handeln.

Eine Projektion der MSTDS Intensitäten auf die Massenachse zeigt, mit Ausnahme eines schwachen Anstiegs bei  $C_{60}D_{18}^+$  (752 amu), einen monotonen Abfall der Intensität der  $C_{60}D_x$  Spezies bis zu 780 amu. Dabei wird das Spektrum von der Desorption von  $C_{60}$  (und eventuell massenspektroskopisch nicht auflösbarem  $C_{60}D$ ) dominiert. Massenspektren im Bereich von 55 bis 720 amu zeigen keine Anzeichen von gebildeten  $C_xD_y$  Spezies, die auf einen Deuterium induzierten Fragmentierungsprozess der Käfige schließen könnten, der aufgrund von HREELS Messungen vermutet wurde [187] [188]. Auch eine Dimerbildung  $(C_{60}D_x)_2$  wird in Massenspektren bis 1600 amu nicht beobachtet. In Abbildung 4.33 (b) ist die Projektion der MSTDS Spektren auf die Temperaturachse dargestellt. Darin zeigt sich die extrem schmale, fast  $\delta$ -funktionsartige Desorption des schwach deuterierten  $C_{60}$  Films. Aus den Spektren lassen sich durch Anpassung eines Arrheniusartigen Anstiegs der Flanken die Aktivierungsenergien der Desorption der Filme grob abschätzen. Für die deuterierten Filme ergibt sich dadurch ein Wert von  $2,15 \pm 0,05$  eV pro Fullerenkäfig. Im Vergleich dazu ist die Aktivierungsenergie der Desorption der unbehandelten  $C_{60}$  Filme, die mit Literaturwerten konsistent ist [189], mit  $1,62 \pm 0,05$  eV deutlich geringer. Die für  $C_{60}D_{18}$  (1,93 eV / Käfig) und  $C_{60}D_{36}$  (1,57 – 1,67 eV / Käfig) beobachteten Werte [190] sind ebenfalls niedriger als die hier beobachteten Desorptionsenergien der Deckschicht. In Abbildung 4.33 (c) ist die Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der Deuteriumdosis am Beispiel von 20 MLE dicken  $C_{60}$  und  $C_{70}$  Filmen dargestellt. Im beobachteten Bereich (bis  $10^{18}$  D  $cm^{-2}$ ) wird mit logarithmisch ansteigender Deuteriumdosis ein linearer Anstieg der Desorptionstemperatur festgestellt. Dabei wird schon bei Deuteriumdosen von weniger als  $10^{15}$   $cm^{-2}$  (entsprechend 10 D Atome pro Käfig) eine deutliche thermische Stabilisierung

der Filme beobachtet. Mit steigender Deuteriumdosis bildet sich ein lokales Intensitätsmaximum bei  $C_{60}D_{18}$  (756 amu) bzw.  $C_{70}D_{18}$  (876 amu) aus. Die Zunahme der Desorptionstemperatur des deuterierten  $C_{60}$  Films mit steigender Deuteriumdosis zeigt, dass zusätzliche Deuteriumatome die zwischenmolekularen Wechselwirkungen verstärken.

Die experimentellen MSTDS Spektren weisen bei Raumtemperatur selbst bei den höchsten Deuteriumdosen nur vernachlässigbar geringe Mengen des bekannten und gut charakterisierten  $C_{60}D_{36}$  auf. Es dominieren im Spektrum die Spezies  $C_{60}D_x$  ( $x < 10$ ) und nur kleine Mengen an  $C_{60}D_{18}$  werden beobachtet. Dies zeigt, da ein Überschuss an Deuteriumatomen in den Reaktionen eingesetzt wird, dass die weitere Hydrierungsreaktion der Käfige kinetisch gehemmt ist. Die ausgebildete Deckschicht behindert dabei die Translations- und Rotationsbewegung der Käfige an der Oberfläche und limitiert so die Eindringtiefe der auftreffenden Deuteriumatome in tiefere Schichten.

Die kinetische Hinderung sollte durch Erhöhung der Filmtemperatur bei der Deuterierungsreaktion überwunden werden können. Dazu werden 20 MLE dicke  $C_{60}$  Filme bei 300, 400 und 475 K deuteriert (Deuteriumdosis  $2,4 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ ). Die erhaltenen MSTDS Spektren (a, b und c, jeweils links) und deren Projektionen auf die Massennachse (rechts) sind in Abbildung 4.34 dargestellt.



**Abbildung 4.34** MSTDS Spektren (links) und deren Projektionen auf die Massenachse (rechts) von deuterierten ( $2,4 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ ) 20 MLE dicken  $C_{60}$  Filmen bei unterschiedlichen Probestemperaturen. Probe d) wurde durch schichtweise Deuterierung von  $C_{60}$  bei 475 K hergestellt.

Für Reaktionstemperaturen von 300 und 400 K wird ein sehr ähnliches Desorptionsverhalten in den Spektren beobachtet. Das Spektrum, das bei der Reaktion von  $C_{60}$  bei 400 K erhalten wird, weist jedoch eine etwas höhere Desorptionstemperatur und eine geringfügig ausgeprägtere Bildung von Deuterofullerenen auf. So zeigt sich in diesem Spektrum ein schwaches lokales Maximum bei  $756 \pm 2 \text{ amu}$  ( $C_{60}D_{18}$ ) und ein breites Band

bei etwa 780 amu ( $C_{60}D_{30}$ ), welches im Spektrum des bei Raumtemperatur deuterierten Films fehlt. Im Gegensatz dazu weist das Spektrum bei Reaktionstemperaturen von 475 K zwei Zustände auf. Zum einen den kometenschweifartigen Zustand bei  $720 \pm 2$  amu und  $650 \pm 5$  K, der jedoch eine deutlich ausgeprägtere Flanke (vor allem  $C_{60}D_{18}$ ) aufweist. Zum anderen einen breiten Zustand zwischen 770 amu und 810 amu und etwas niedrigeren Desorptionstemperaturen ( $600 \pm 5$  K). Dieser Zustand zeigt die Bildung des besonders stabilen  $C_{60}D_{36}$  (792 amu) an [191]. Die Desorptionstemperatur von  $C_{60}D_{36}$ , wie bereits von Dorozhko et al. gezeigt [190], ist somit um über 50 K niedriger als die der weniger deuterierten Spezies. Auch die Bildung von  $C_{60}D_{44}$  kann bei der Deuterierung bei 475 K beobachtet werden. Jedoch wird das Spektrum immer noch von der Emission von  $C_{60}$  dominiert und zeigt damit, dass die gebildete Deckschicht bei Temperaturen bis über 475 K stabil ist. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur reicht nicht aus, um den Film vollständig in Deuterofullerene umzuwandeln, da die tiefer gelegenen  $C_{60}$  Schichten im obenauf durchgeführten Deuterierungsprozess für die Deuteriumatome unzugänglich bleiben.

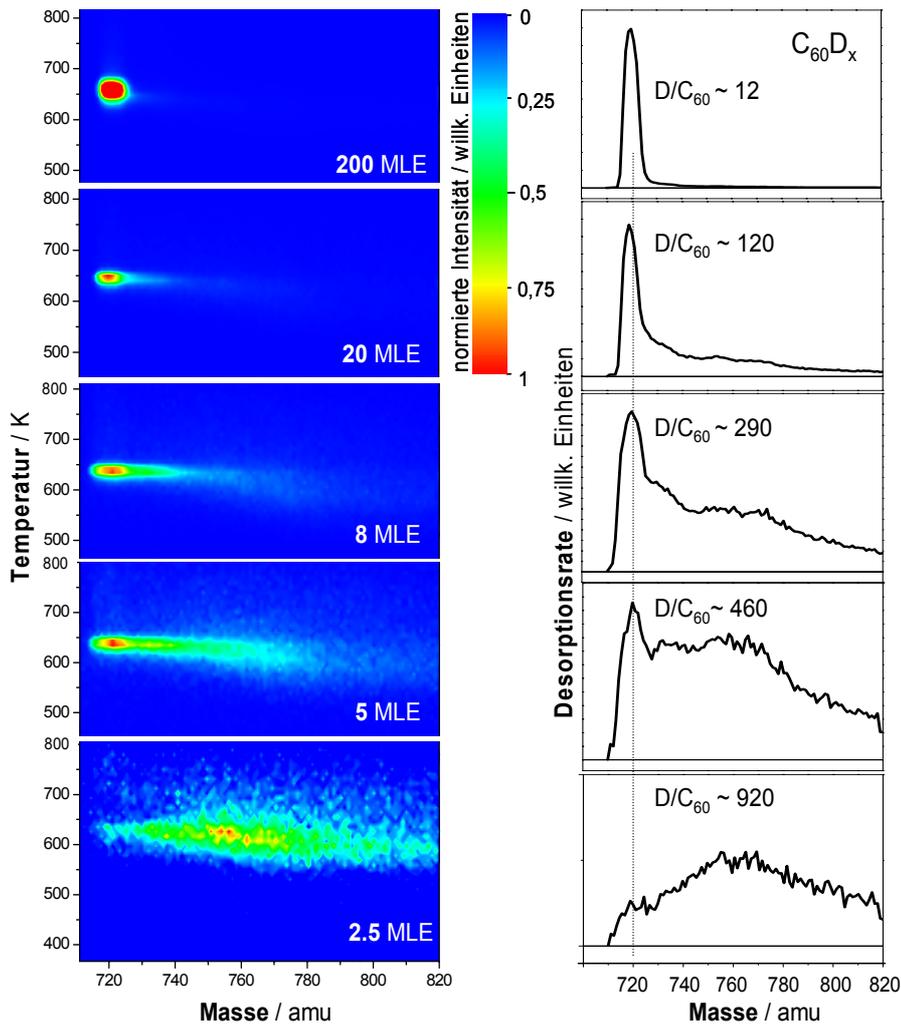
Die kinetische Hinderung kann jedoch durch einen schichtweise durchgeführten Deuterierungsprozess der Fullerenfilme überwunden werden. Dazu wird der Deponierungs-Deuterierungszyklus mehrfach nacheinander bei 475 K angewandt ( $4 \times 2,5$  MLE  $C_{60} + 4 \times 2,4 \cdot 10^{17}$  D  $\text{cm}^{-2}$  bei 475 K). Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 4.34 (d) dargestellt. Es wird ein deutlich höherer Anteil an Deuterofullerenen gebildet als bei der obenauf Deuterierung eines gesamten Films. Das eingesetzte  $C_{60}$  wird vollständig zu deuterierten Reaktionsprodukten konvertiert. Dominierend sind dabei die besonders stabilen  $C_{60}D_{36}$  und  $C_{60}D_{44}$  Käfige. Der Beginn der Sublimation setzt bei etwa 540 K ein und ist damit sogar niedriger als bei reinem unbehandeltem  $C_{60}$ . Die entsprechende Aktivierungsenergie der Desorption für  $C_{60}D_{36}$  beträgt  $1,39 \pm 0,1$  eV/Käfig (Literaturwert für die Sublimationsenergie von  $C_{60}D_{36}$  beträgt 1,5 eV/Käfig [189]).

Die in den vorherigen Abschnitten dargestellten experimentellen Ergebnissen zeigen, dass die Deuterierung von IPR Fullerenen bei Raumtemperatur zur Bildung einzigartiger Materialien führt, die sich deutlich vom Ausgangsmaterial und den höher deuterierten Fullerenen im Bezug auf die thermische Stabilität unterscheiden. Dieses Material wirkt als Deckschicht, welche die Desorptionstemperatur der darunter liegenden  $C_{60}$  Moleküle unterdrückt und damit die Desorptionstemperatur erhöht. Desweiteren scheint die Deckschicht die weitere Deuterierung der Fullerene und die Bildung von  $C_{60}D_{36}$  und  $C_{60}D_{44}$  kinetisch zu behindern. Die Hinderung kann jedoch bei höheren Temperaturen überwunden

werden. Ohne weitere analytische Messmethoden (z. B. Schwingungsspektroskopie) kann über die genaue Struktur dieser Deckschicht nur spekuliert werden. Möglich ist jedoch eine durch Deuteriumatome induzierte Radikalkettenpolymerisation der Fullerenkäfige. Die dabei gebildeten (Einfach-) Bindungen zwischen den Molekülen könnte die thermische Stabilisierung der Filme erklären. Kovalente Einfachbindungen zwischen  $C_{60}$  Fullerenen wurden bereits an Alkalimetallfulleriden beschrieben [55] [192]. Eine zusätzliche Stabilisierung der Filme kann auch durch verbrückende Deuteriumatome, die sich auf Zwischengitterplätzen des  $C_{60}$  befinden, analog zu NMR Messungen von Tarasov et al. [193], erreicht werden.

Diese Vorstellung ist mit der Beobachtung eines korrelierten bzw. zeitgleichen Zerfalls der Deckschicht und der Desorption der darunter liegenden  $C_{60}$  Moleküle in einem extrem schmalen Temperaturbereich ( $\delta T \sim 40$  K) konsistent. Man kann spekulieren, dass eine thermisch induzierte Rekombination von benachbarten Deuteriumatomen zu  $D_2$  beim Heizen des Films die  $C_{60}$ - $C_{60}$  Bindungen destabilisieren und zu einem schnellen Zerfall des Films führt.

Durch den Vergleich von thermischer Stabilität und Produktzusammensetzung von obenauf und schichtweise deuterierten Fullerenfilmen (Spektren (c) bzw. (d) in Abbildung 4.34) konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung der stabilisierenden Deckschicht von der Schichtdicke des Films abhängt. Zur detaillierten Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit konnten Filme mit unterschiedlicher  $C_{60}$  Bedeckung aber gleicher Deuteriumdosis hergestellt werden. Die resultierende MSTDS Spektren von Filmen von 2,5 bis 200 MLE und Deuteriumdosen von  $2,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 4.35** MSTDS Spektren (links) und die entsprechenden Projektionen auf die Massenachse (rechts) von deuterierten ( $2,4 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ ) Fullerenfilmen mit abnehmender  $\text{C}_{60}$  Schichtdicke (200, 20, 8, 5 und 2,5 MLE).

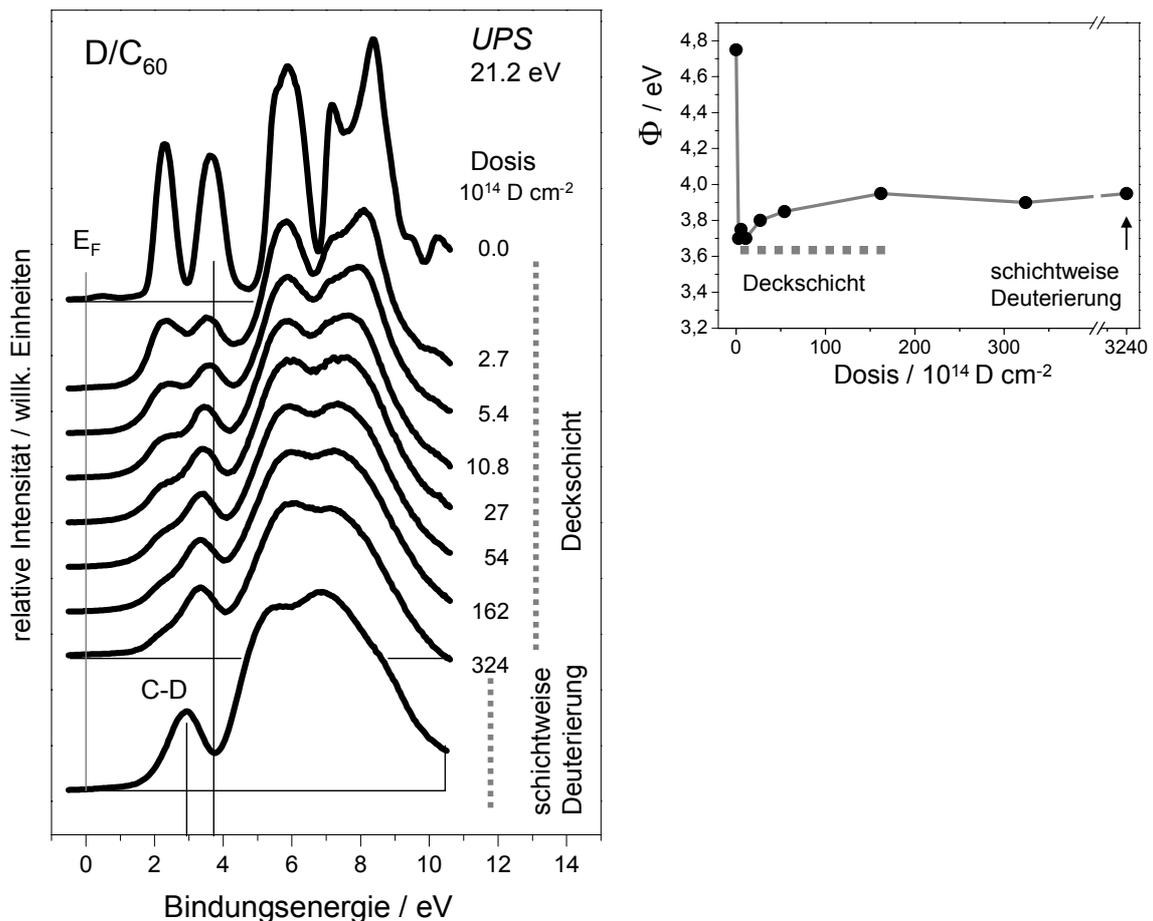
Zwei Trends sind dabei offensichtlich:

1. Die Temperatur des horizontalen Deuterofullerenschweifes ( $T_{\text{des}}$ ) steigt mit zunehmender Schichtdicke des  $\text{C}_{60}$  Films an ( $T_{\text{des}} \sim 620 \pm 5 \text{ K}$  bei 2,5 MLE dicken Filmen und  $T_{\text{des}} \sim 680 \pm 5 \text{ K}$  bei 200 MLE dicken Filmen).
2. Die Ausbeute an höher deuterierten Reaktionsprodukten nimmt mit abnehmender Schichtdicke des  $\text{C}_{60}$  zu.

Die nominelle Anzahl der Deuteriumatome, die auf einen Fullerenkäfig trifft ( $\text{D}/\text{C}_{60}$ ), nimmt dabei von  $\sim 1000$  (200 MLE) auf etwa 10 (2,5 MLE) ab. Die Projektionen auf die Massen-

achse zeigen, dass dünne Filme vorwiegend hohe Reaktionsprodukte bilden, die dickeren Filme ausschließlich kleine. Als Kriterium für die Bildung der Deckschicht kann man das Verhältnis von hoch ( $x > 18$ ) zu niedrig ( $x \leq 18$ ) deuterierten Reaktionsprodukten heranziehen. Wird ein überwiegender Teil an niedrig deuterierten Reaktionsprodukten beobachtet, ist die charakteristische Deckschicht ausgebildet. Wird die Deuterierung ( $2,4 \cdot 10^{14} \text{ D cm}^{-2}$ ) bei Raumtemperatur durchgeführt, kann dies ab einer effektiven Schichtdicke von etwa 8 MLE  $\text{C}_{60}$  beobachtet werden.

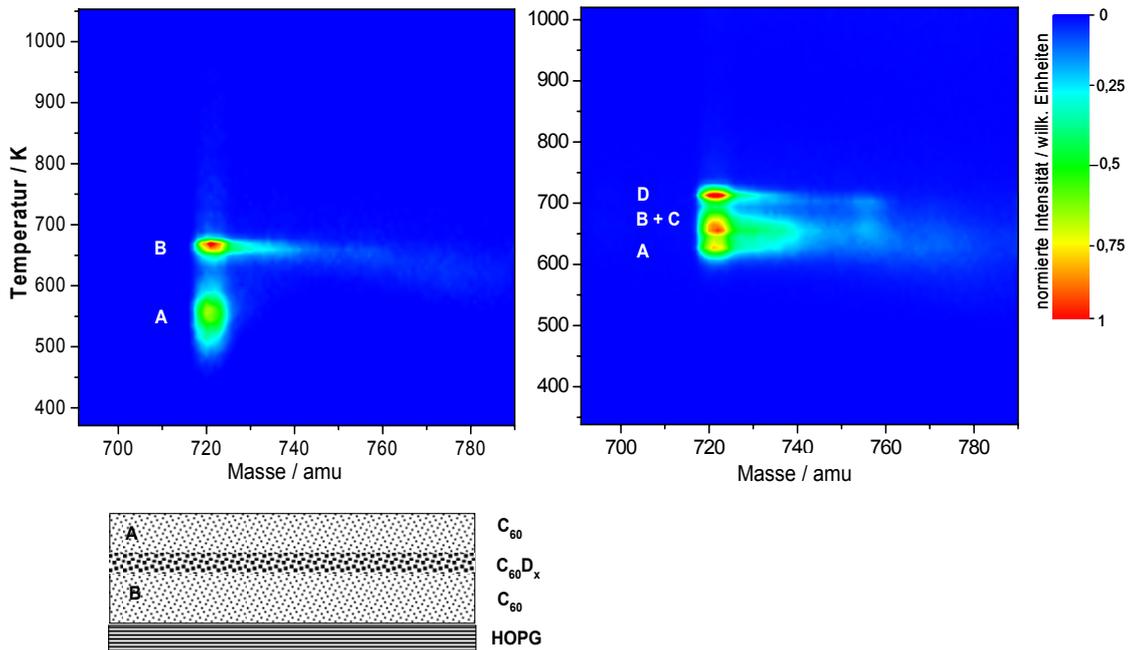
Die MSTDS Messungen haben die einzigartigen thermodynamischen Eigenschaften der Deckschicht deutlich gemacht. Diese bei der Deuterierung intermediär zwischen  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{60}\text{D}_{36/44}$  auftretende Phase sollte auch eine charakteristische neue elektronische Struktur aufweisen. Die Entwicklung der elektronischen Struktur im Valenzbandbereich mit zunehmender Deuteriumdosis ist in Abbildung 4.36 dargestellt.



**Abbildung 4.36** UP Spektren des Valenzbandes eines 20 MLE  $\text{C}_{60}$  Films mit zunehmender Deuteriumdosis (links) und entsprechende Entwicklung der Austrittsarbeit (rechts).

Das Spektrum des unbehandelten  $C_{60}$  Films zeigt bei Bindungsenergien von  $2,3 \pm 0,05$  eV bzw.  $3,7 \pm 0,05$  eV das charakteristische HOMO Doublett, welches hauptsächlich von den an  $\pi$ -Bindungen beteiligten Molekülorbitalen stammt. Die fortschreitende Deuterierung ist von zwei grundlegenden Veränderungen der Spektren begleitet. Zum einen nimmt die Intensität des HOMO Bandes kontinuierlich ab und zum anderen vergrößern sich die Intensität und die Breite der Zustände im Bereich von 5 bis 9 eV. Diese Zustände können den an  $\sigma$ -Bindungen beteiligten Orbitalen zugeordnet werden. Dieser Effekt wurde bereits von Eremtchenko et al. beschrieben [187] und mit der Konversion von delokalisierten  $\pi$ -Bindungen in lokalisierte  $\sigma$  C-D Bindungen gedeutet. Dabei wurde in Abwesenheit von massenspektroskopischen Daten eine Umwandlung von 22  $\pi$ -Bindungen entsprechend der Bildung von  $C_{60}D_{44}$  postuliert. Die Veränderungen in den Spektren sind im Anfangsstadium am deutlichsten ausgeprägt. Nach einer Dosis von  $2,7 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$  sind die Veränderungen in den Spektren nur noch gering. Dabei nimmt die Intensität des HOMO I Zustandes kontinuierlich ab. Die Intensität des HOMO II Zustandes dagegen bleibt konstant, allerdings verschiebt sich die Bindungsenergie zu niedrigeren Werten. Bei den höchsten untersuchten Deuteriumdosen ( $10^{16}$   $\text{D cm}^{-2}$ ) hat sich dieser Zustand um etwa 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien ( $3,3 \pm 0,05$  eV) verschoben. Die Deuterierung ist auch von einer deutlichen Veränderung der Austrittsarbeit (rechte Grafik in Abbildung 4.36) begleitet. Diese sinkt zunächst rapide um etwa 1 eV auf ein Minimum von  $3,7 \pm 0,05$  eV ab und nimmt dann langsam auf  $3,9 \pm 0,05$  eV zu. Aus den UPS Daten ist zu erkennen, dass sich die Spektren der Deckschicht und der schichtweise hergestellten (gesättigten) Deuterofullerene deutlich unterscheiden. So ist beispielsweise der HOMO Zustand des schichtweise hergestellten Films um weitere 0,4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien auf  $2,9 \pm 0,05$  eV verschoben. Dies entspricht einer Ionisierungsenergie von  $6,85 \pm 0,05$  eV (gesättigte Deckschicht  $7,25 \pm 0,05$  eV).

Die durch Deuterierung hergestellte Deckschicht kann als Diffusionsbarriere in Schichtsystemen eingesetzt werden. Dazu wird ein Schichtsystem bestehend aus einer Deckschicht ( $20$  MLE +  $2,4 \cdot 10^{17}$   $\text{D cm}^{-2}$ ) und einer darüber liegenden unbehandelten  $C_{60}$  Schicht ( $10$  MLE) hergestellt. Das resultierende MSTDS Spektrum (siehe Abbildung 4.37 (a)) zeigt zwei voneinander getrennte Desorptionszustände.



**Abbildung 4.37** Linke Abbildung: MSTDS Spektrum eines zweischichtigen Systems bestehend aus B) 20 MLE C<sub>60</sub> gefolgt von Deuterierung ( $2,4 \cdot 10^{17}$  D cm<sup>-2</sup>) und A) 10 MLE C<sub>60</sub> obenauf (siehe Schema). Rechte Abbildung: MSTDS Spektrum von vier Lagen (A bis D) C<sub>60</sub>, je 20 MLE, gefolgt von Deuterierung mit jeweils  $2,4 \cdot 10^{17}$  D cm<sup>-2</sup>.

Die Desorption der unbehandelten C<sub>60</sub> Schicht (Zustand A) wird durch die darunter liegende Deckschicht nicht beeinflusst (720 amu,  $760 \pm 5$  K). Die Desorption der Deckschicht ist ebenfalls mit der eines einfach hergestellten Films identisch (horizontaler Schweif ausgehend von 720 amu bei  $680 \pm 5$  K). Dies zeigt, dass von Raumtemperatur bis zur Desorptionstemperatur des bedeckenden C<sub>60</sub> keine Anzeichen einer Durchmischung durch Diffusion beobachtet wird. Es können auch mehrere Deckschichten nacheinander hergestellt werden (rechts in Abbildung 4.37) Die oberste (A) und die unterste Schicht (D) zeigen separate Desorption und keine Durchmischung. Die beiden mittleren Schichten (B) und (C), die vermutlich sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen, können in MSTDS Spektren wegen der geringen Temperaturauflösung nicht unterschieden werden und treten im Spektrum als gemeinsamer breiter Desorptionszustand (B und C) auf. Die Deckschicht kann zusätzlich auch darunter liegende Materialien gegenüber chemischer Degradation schützen. Dies zeigt sich an durch eine Deckschicht geschützten Filme nach Exponierung an Luft (1 bar) für 24 h. Dabei können in MSTDS Spektren keine Veränderungen

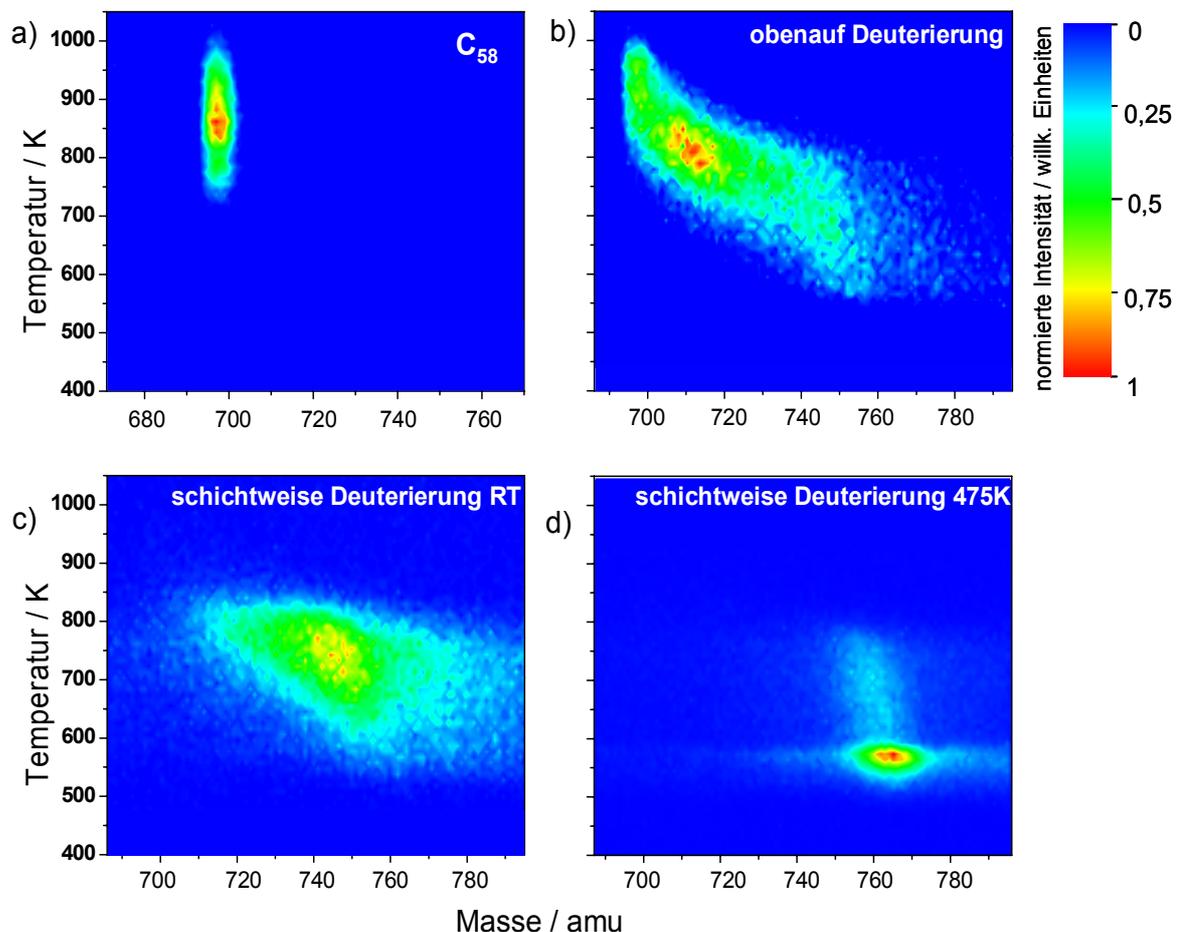
beobachtet werden. Die Ursache hierfür ist möglicherweise die chemische Inertheit der entsprechenden deuterierten  $C_{60}$  Phasen.

### 4.2.3 Deuterierung von non-IPR Fullerenen

Die Untersuchung der Topographie, der thermischen Stabilität und der elektronischen Eigenschaften der non-IPR Fullerene hat eindeutig den stabilisierenden Einfluss der benachbarten Pentagonstellen, die durch Aggregation der Käfige zur Bildung polymerartiger Netzwerkstrukturen führen, aufgezeigt (siehe Kapitel 4.1). Damit stellt sich die Frage nach der Rolle dieser kovalent verknüpften Netzwerkstrukturen bei der Deuterierungsreaktion der non-IPR Fullerene. Die deuterierten non-IPR Fullerenfilme zeigen, im Gegensatz zu den klassischen IPR Fullerenen, eine Abnahme der thermischen Stabilität mit zunehmendem Deuterierungsgrad. Dies lässt darauf schließen, dass die kovalenten Käfig-Käfig Bindungen der non-IPR Fullerene durch die Deuterierung geschwächt oder sogar gebrochen werden.

Aus quantenmechanischen Rechnungen wird für die non-IPR Fullerene aufgrund der Präsenz von AP Stellen in der Molekülgeometrie eine erhöhte Reaktivität erwartet [18]. Dennoch wird bei Raumtemperatur mit molekularem Wasserstoff/Deuterium keine Reaktion beobachtet. Ein Grund hierfür ist möglicherweise, dass die benachbarten Pentagonstellen nicht reaktiv genug sind, um molekularen Wasserstoff bzw. Deuterium dissoziativ zu spalten und somit keine Reaktion möglich ist.

Die Filme können jedoch mit atomarem Wasserstoff/Deuterium umgesetzt werden. Dabei zeigt sich nennenswerte Reaktivität, wie in Abbildung 4.38 exemplarisch an der Deuterierung von  $C_{58}$  Filmen zu sehen ist.



**Abbildung 4.38** MSTDS Spektren von 20 MLE dicken  $C_{58}$  Filmen auf HOPG. a) Unbehandelter  $C_{58}$  Film. b) Nach Exponierung von  $9,7 \cdot 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ . c) Schichtweise deuterierter Film ( $8 \times 2,5 \text{ MLE } C_{58} + 6,5 \cdot 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ ). d) Wie in (c) nur Deuterierung bei 475 K.

Das Spektrum von unbehandeltem  $C_{58}$  in Abbildung 4.38 (a) weist nur einen etwa 8 amu breiten Desorptionsbereich (vgl.  $C_{60}$  Spektren, Isotopenverteilung und Auflösung) zentriert bei  $696 \pm 2 \text{ amu}$  auf. Auf der Temperaturachse erstreckt sich die Desorption über eine Breite von über 250 K und zeigt ein Maximum bei  $870 \pm 10 \text{ K}$ . Diese Beobachtung ist konsistent mit vorab gezeigten einfachen TDS Messungen an  $C_{58}$  Filmen (Kapitel 4.1.3). Abbildung 4.38 (b) zeigt das MSTDS Spektrum eines obenauf deuterierten  $C_{58}$  Films ( $5,4 \cdot 10^{14} \text{ D cm}^{-2}$ ). Im Vergleich zu dem in Abbildung 4.33 gezeigten Spektrum eines entsprechenden  $C_{60}$  Films ist ein deutlich höherer Anteil an gebildeten Deuterofullerenen im Spektrum des  $C_{58}$  Films zu erkennen und zeigt damit die deutlich höhere Reaktivität der non-IPR Fullerene im Vergleich zu den klassischen Fullerenen an. Das Spektrum erstreckt

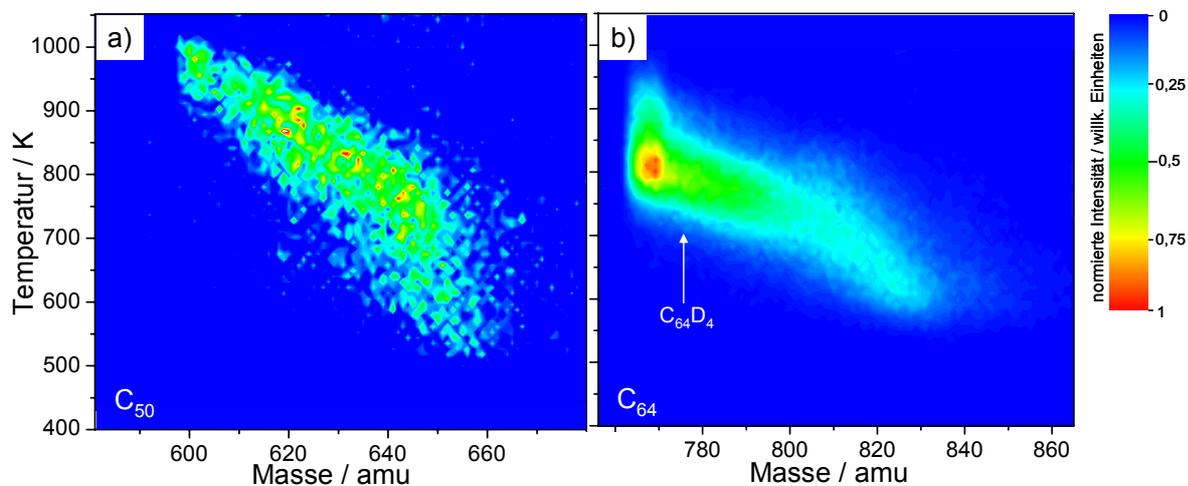
sich auf der Massenachse über einen Bereich von etwa 100 amu und zeigt eine breite Produktverteilung von gebildetem  $C_{58}D_x$ . Das Maximum liegt bei  $708 \pm 2$  amu, was der Bildung von  $C_{58}D_6$  entspricht. Mit höherer Dosis verschiebt sich das Maximum leicht auf den Bereich von 708 bis  $710 \pm 2$  amu. Ein wenngleich auch schwächer ausgeprägtes lokales Maximum ist bei einer Masse von  $748 \pm 2$  amu, entsprechend  $C_{58}D_{26}$ , im Spektrum zu erkennen. Jedoch bleibt ein großer Teil ( $\sim 15\%$ ) der  $C_{58}$  Cluster durch die obenauf Deuterierung unhydriert. Eine vollständige Konvertierung der  $C_{58}$  Moleküle gelingt durch eine schichtweise Deuterierung bei Raumtemperatur. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 4.38 (c) dargestellt. Es entsteht ebenfalls eine breite Produktverteilung an gebildeten Deuterofullerenen. Das Maximum befindet sich bei  $748 \pm 2$  amu ( $C_{58}D_{26}$ ). Es bilden sich jedoch Reaktionsprodukte bis über eine Masse von 812 amu ( $C_{58}D_{58}$ ) hinaus. Dies lässt auf den Zerfall der Käfigstruktur und Ringöffnungsreaktionen schließen. Eine deutlich engere und damit selektivere Produktverteilung kann durch die schichtweise Deuterierung bei 475 K erzielt werden (Spektrum (d)). Es bildet sich eine vergleichsweise enge Produktverteilung (20 amu) um die Masse  $764 \pm 2$  amu aus. Dies entspricht der Bildung von  $C_{58}D_{34}$  und ist vergleichbar mit der schichtweisen Hydrierung von  $C_{60}$ , bei der als Hauptprodukt  $C_{60}D_{36}$  gebildet wird. Jedoch entsteht im Vergleich zum  $C_{60}D_{44}$ , welches als Nebenprodukt bei der Deuterierung des  $C_{60}$  gebildet wird, kein analoges  $C_{58}D_{42}$ .

Ein weiterer entscheidender Unterschied in der Deuterierungsreaktion zwischen IPR und non-IPR Fullerenen ist, dass die Deuterierungsreaktion bei klassischen IPR Fullerenen durch die Ausbildung einer Deckschicht zu einer thermischen Stabilisierung der Filme führt, wohingegen bei non-IPR Fullerenen eine thermische Destabilisierung mit zunehmendem Deuterierungsgrad beobachtet wird. So beginnt die Desorption von unbehandeltem  $C_{58}$  bei Temperaturen um  $760 \pm 10$  K, bei den deuterierten  $C_{58}D_{26}$  Käfigen setzt die Desorption schon 200 K eher ein. Dies entspricht einem Unterschied in der Sublimationsenergie von  $0,75 \pm 0,1$  eV, die durch arrheniusartige Anpassung an die ansteigende Desorptionsflanke bestimmt werden kann. Die Ursache für dieses Verhalten ist die durch Deuterium induzierte Schwächung bzw. der Bindungsbruch der kovalenten Käfig-Käfig Bindungen an benachbarten Pentagonstellen der non-IPR Fullerene. Die geringere Aktivierungsenergie der Desorption der deuterierten  $C_{58}$  Käfige legt nahe, dass nicht nur die benachbarten Pentagonstellen durch C-D Bindungen abgesättigt werden. Dann sind zwischen den vollständig deuterierten  $C_{58}D_{34}$  nur noch schwache van der Waals-artige Wechselwirkungen möglich. Wie sich an den MSTDS Spektren zeigt, sind diese vergleichbar mit denjenigen,

die bei der Desorption von  $C_{60}D_{36}$  beobachtet werden. Eine, durch Wasserstoff induzierte jedoch deutlich schwächer als im Experiment beobachtete, Reduktion der intermolekularen Wechselwirkungen wurde durch DFT Rechnungen vorhergesagt [194]. So schwächen sich die Wechselwirkungen in festem  $C_{28}$  nach der Hydrierung zu  $C_{28}H_4$  um etwa 20 meV pro Käfig ab (vgl. im Experiment Reduktion um 750 meV von  $C_{58}$  nach Reaktion zu  $C_{58}D_{26}$ ).

Auffallend in den MSTDS Spektren sind die unterschiedlichen Intensitätsmaxima der Deuterofullerene, die in Abhängigkeit der Deuteriumdosis und den gewählten Reaktionsbedingungen gebildet werden. In frühen Reaktionsstadien entsteht bevorzugt  $C_{58}D_6$ . Durch schichtweise Deuterierung bei Raumtemperatur wird hauptsächlich  $C_{58}D_{24}$  gebildet. Erfolgt die Deuterierung schichtweise jedoch bei 475 K, bildet sich fast ausschließlich  $C_{58}D_{34}$ . Diese Spezies sind demnach besonders stabile Deuterofullerene. Durch quantenmechanische Berechnung der Bindungsenergien von Wasserstoff an  $C_{58}$  in der Gasphase konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergie mit zunehmendem Deuterierungsgrad abnimmt und damit die fortschreitende Deuterierung weniger exotherm abläuft [66]. Allerdings erfolgt die Abnahme der Bindungsenergie nicht kontinuierlich sondern weist Sprünge auf. Dabei ist das Verhalten abhängig von dem betrachteten  $C_{58}$  Isomer ( $C_s$  bzw.  $C_{3v}$ ). Nach diesen Rechnungen stimmt wegen der deutlichen Bindungsenergieabnahme nach der Bildung von  $C_{58}D_6$  das  $C_{58}$  ( $C_s$ ) Isomer besser mit dem Experiment überein. Jedoch werden kovalente Bindungsknüpfungen an den AP Stellen und Fulleren-Substrat Wechselwirkungen, die unter experimentellen Bedingungen entscheidenden Einfluss haben können, in den Rechnungen nicht berücksichtigt.

Die durch Deuterium induzierte Spaltung von kovalenten Käfig-Käfig Bindungen und die damit einhergehende Schwächung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen kann auch bei anderen non-IPR Fullerenen beobachtet werden. In den folgenden MSTDS Spektren (Abbildung 4.39) sind exemplarisch die Deuterierungsreaktionen von  $C_{50}$  und  $C_{64}$  Filmen abgebildet.



**Abbildung 4.39** MSTDS Spektren oberhalb deuterierter  $C_{50}$  ( $10 \text{ MLE}$ ,  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ ) und  $C_{64}$  ( $10 \text{ MLE}$ ,  $8,1 \cdot 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ ) Filme.

Im Spektrum des deuterierten  $C_{50}$  Films ist eine breite Produktverteilung der gebildeten Deuterofullerene zu erkennen. Diese reicht vom unhydrierten  $C_{50}$  bis zu etwa  $C_{50}D_{30}$  ( $660 \pm 4 \text{ amu}$ ) und zeigt eine breite Verteilung ohne bevorzugt gebildete Deuterierungsprodukte auf. Die Schwächung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Käfigen nimmt dabei annähernd linear mit zunehmendem Deuterierungsgrad ab ( $10 \text{ K pro D Atom}$ ). Auch die Reaktion von  $C_{64}$  und Deuterium führt zur Schwächung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, ist jedoch vermutlich wegen der geringeren Anzahl an benachbarten Pentagonstellen (2-2AP) weniger stark ausgeprägt. Überraschenderweise wird  $C_{64}D_4$  ( $776 \text{ amu}$ ), welches mittels Bogenentladung als einzige nachweisbare  $C_{64}$  Spezies hergestellt wurde [95], nicht deutlich bevorzugt gebildet. Eine Ursache hierfür ist, dass das Auftreten des  $C_{64}D_4$  ( $C_{3v}$ ) eventuell durch andere  $C_{64}D_x$  Isomere (z. B. Derivate von  $C_{64}$  ( $D_2$ ) siehe Abbildung 2.4), die wegen verschiedenartiger Reaktivität in unterschiedlicher Häufigkeit gebildet werden, in den MSTDS Spektren verdeckt wird. Eine weitere mögliche Ursache ist der je nach Herstellungsmethode unterschiedliche Entstehungsmechanismus des  $C_{64}H_4$ . Bei der Herstellung mittels Bogenentladung wird dieses möglicherweise durch Insertion von vier CH Einheiten in einen bestehenden Käfig im Plasma gebildet [95]. Im Vergleich dazu wird das hier untersuchte deuterierte  $C_{64}$  durch sequentielle  $C_2$  Abspaltung ausgehend von  $C_{70}$  in der Gasphase erzeugt, auf der Oberfläche als  $C_{64}$  massenselektiert abgeschieden (vermutlich bestehend

aus mehreren  $C_{64}$  Isomeren vgl. TD (Abbildung 4.11) bzw. UP Spektren (Abbildung 4.16) und erst nachträglich mit atomarem Deuterium umgesetzt.

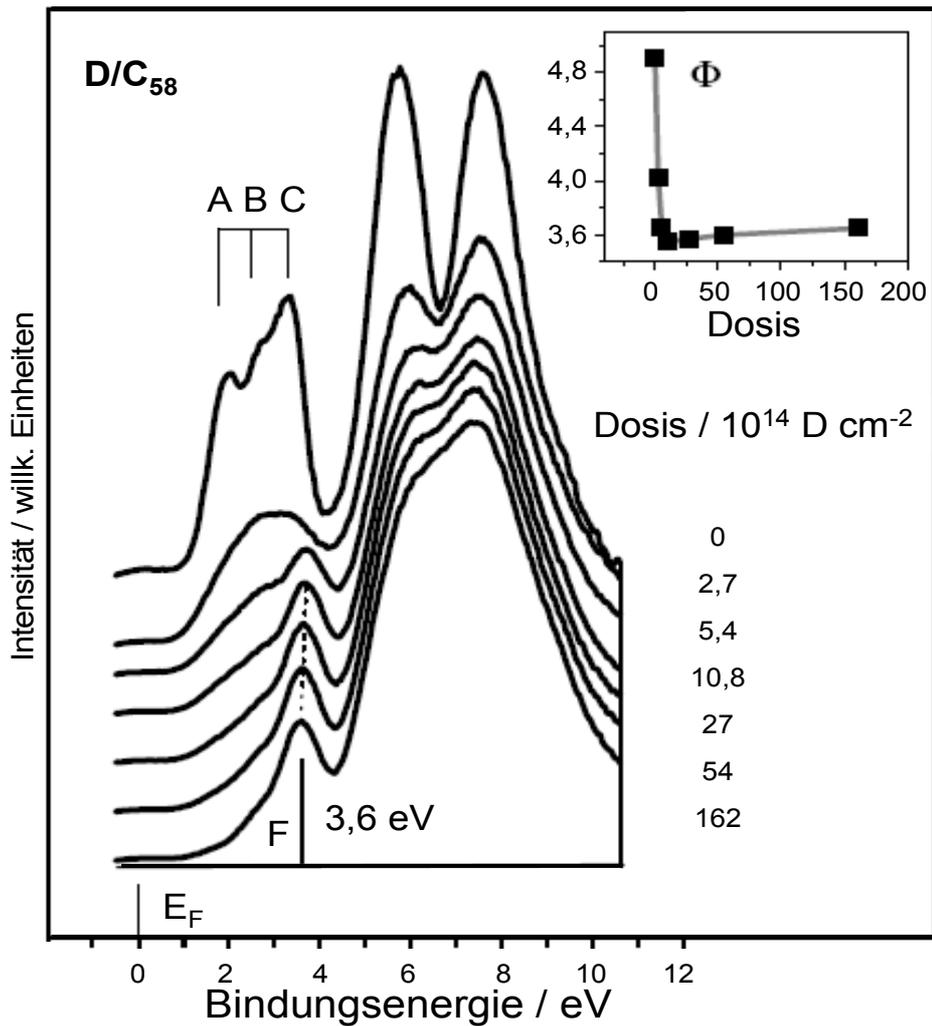
Für die erhöhte Reaktivität der non-IPR Fullerene gegenüber den klassischen IPR konformen Fullerenen, die sich in der höheren Ausbeute an gebildeten Deuterofullerenen in der Deuterierungsreaktion zeigt, gibt es mehrere Ursachen <sup>1</sup>. Zum einen ist bei non-IPR Fullerenen durch die Präsenz der benachbarten Pentagonstellen das delokalisierte elektronische  $\pi$ -System gestört. Diese Störung kann zu einer Erhöhung der Reaktivität dieser Fullerene beitragen. Zum andern kann durch die Umhybridisierung von  $sp^2$  nach  $sp^3$  während der Deuterierungsreaktion Käfigspannung, die bei non-IPR Clustern stärker ausgeprägt ist, abgebaut werden. Ein weiterer Faktor für die Reaktivitätszunahme der non-IPR Fullerene sind die offenen, porösen Netzwerkstrukturen, die auf der Oberfläche ausgebildet werden (dendritisches Volmer-Weber Wachstum). Durch diese offenen Strukturen ist, im Vergleich zu den kompakten Strukturen, die von IPR Fullerenen ausgebildet werden (Frank-van-der-Merve Wachstum), eine bessere Zugänglichkeit der Deuteriumatome bei der Reaktion gewährleistet.

Aus dem Vergleich der MSTDS Spektren (c) und (d) in Abbildung 4.38 kann gefolgert werden, dass erst durch die Temperaturerhöhung während der Deuterierungsreaktion ein Teil der kovalenten Käfig-Käfig Bindungen gebrochen werden (Reduktion der Desorptionstemperatur von  $\sim 750$  auf  $\sim 550$  K) und die freien Reaktionszentren durch Wasserstoff abgesättigt werden (Verschiebung des Intensitätsmaximums von  $748 \pm 2$  amu ( $C_{58}D_{26}$ ) auf  $764 \pm 2$  amu ( $C_{58}D_{34}$ )).

In Abbildung 4.40 ist der Einfluss der obenauf Deuterierung auf die elektronische Struktur eines dicken  $C_{58}$  Films gezeigt.

---

<sup>1</sup> Beispielsweise werden bei der Deuterierungsreaktion ( $9,7 \cdot 10^{16}$  D  $cm^{-2}$ ,  $T_s = 300$  K) von 10 MLE dicken  $C_{70}$  Filmen  $22 \pm 3$  % Deuterofullerene gebildet (integrale Ausbeute an  $C_{70}D_x$ ). Bei einem vergleichbaren 10 MLE dicken  $C_{68}$  Film bilden sich unter identischen Bedingungen dagegen  $96 \pm 3$  % Deuterofullerene  $C_{68}D_x$ .

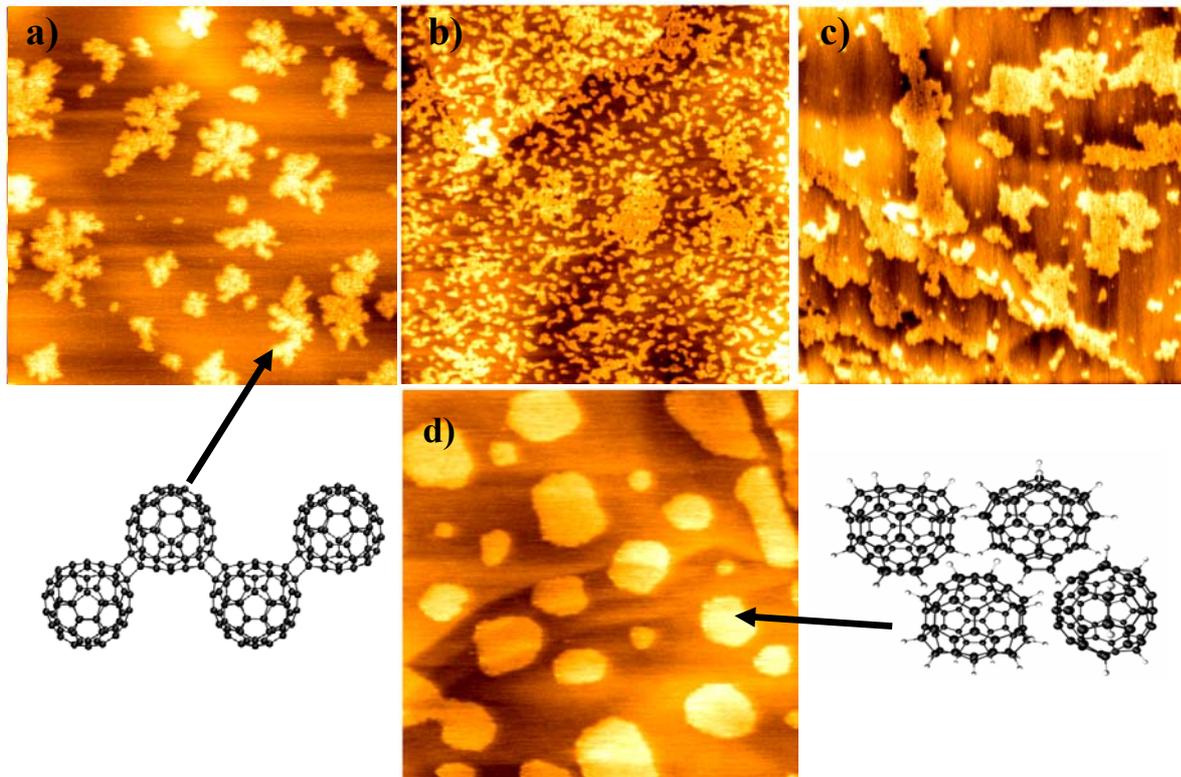


**Abbildung 4.40** Valenzband UP Spektrum ( $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ ) von 20 MLE dicken  $C_{58}$  Filmen mit ansteigender Deuteriumdosis. Rechts oben ist der entsprechende Verlauf der Austrittsarbeit dargestellt.

Im Spektrum des unbehandelten  $C_{58}$  Films sind sowohl die drei charakteristischen Zustände des HOMO Triplett A ( $1,8 \pm 0,05 \text{ eV}$ ), B ( $2,5 \pm 0,05 \text{ eV}$ ) und C ( $3,2 \pm 0,05 \text{ eV}$ ) als auch die beiden tiefer liegenden Zustände D ( $5,7 \pm 0,05 \text{ eV}$ ) und E ( $7,4 \pm 0,05 \text{ eV}$ ) gut aufgelöst zu erkennen. Die Zustände A und C konnten Orbitalen zugeordnet werden, die nicht an Käfig-Käfig Bindungen beteiligt sind, wohingegen Zustand B ein charakteristischer Marker für die kovalente Bindung zwischen zwei Clustern an benachbarten Pentagonstellen darstellt. Die Exponierung zu Deuteriumatomen führt zu einer schnellen Intensitätsabnahme der Zustände A und C. Zustand B verliert ebenfalls an Intensität, bleibt jedoch bis zu deutlich höheren Deuteriumdosen in den Spektren zu erkennen. Die vergleichsweise hohe Stabilität

des B Zustandes mit fortschreitender Deuterierung ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Käfig-Käfig Bindungen erst in einem späteren Reaktionsstadium aufgebrochen werden. Die Zustände D und E werden verbreitert, bleiben jedoch in ihrer Gesamtintensität unverändert. Zusätzlich wird mit fortschreitender Deuterierung die Entstehung eines neuen Zustandes F bei einer Bindungsenergie von  $3,6 \pm 0,05$  eV beobachtet. Dieser kann den Orbitalen der neu gebildeten C-D Bindungen, analog zu den C-D Orbitalen bei der  $C_{60}$  Deuterierung, zugeordnet werden. Durch Extrapolation des HOMO Zustandes kann die Ionisierungsenergie des deuterierten Films nach Korrektur um die Austrittsarbeit bestimmt werden. Sie beträgt  $7,2 \pm 0,1$  eV und ist damit signifikant höher als die Ionisierungsenergie des unbehandelten  $C_{58}$  ( $6,6 \pm 0,1$  eV), jedoch vergleichbar zur Ionisierungsenergie des gesättigten  $C_{60}D_{36/44}$  Films ( $7,2 \pm 0,05$  eV). Die Austrittsarbeit, die in Abbildung 4.40 rechts oben dargestellt ist, fällt zunächst drastisch um  $1,35$  eV auf ein Minimum von  $3,55 \pm 0,05$  eV ab. Die Deuteriumdosis von  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> entspricht dabei der bevorzugten Bildung von  $C_{58}D_6$ . Dieser ausgeprägte Rückgang der Austrittsarbeit deutet auf eine entsprechend große Modifikation des mittleren Oberflächendipolmoments hin [195], die für stark polarisierte  $C_{58}^{-\delta}D_6^{+\delta}$  erwartet werden kann. Die deutliche Abnahme der Zustände A und C zeigt, dass an kovalenten Bindungen unbeteiligte Orbitale bevorzugt zur Deuteriumbindung eingesetzt werden. Die Abnahme des B Zustandes zeigt jedoch, dass mit fortschreitender Reaktion die kovalenten Käfig-Käfig Bindungen gebrochen und durch kovalente C-D Bindungen ersetzt werden. Dabei bleiben die Käfigstrukturen der non-IPR Fullerene als  $C_nD_x$  intakt.

Der durch Deuterium induzierte Bindungsbruch kovalent verknüpfter non-IPR Netzwerkstrukturen sollte auch signifikante Änderungen in der Filmtopographie bewirken. Diese wurden mittels AFM untersucht. Dazu wurden  $C_{58}$  Filme im Submonolagenbereich mit Bedeckungen von etwa 0,3 bis 0,4 ML hergestellt. Die durch Deuteriumatome verursachten Topografieänderungen sind in Abbildung 4.41 dargestellt.



**Abbildung 4.41** AFM Bilder (Bildgröße jeweils  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) von 1,5 MLE  $\text{C}_{58}$  auf HOPG ( $E_0 = 6 \text{ eV}$ ,  $T_s = 300 \text{ K}$ ). a) Unbehandelter Film. b) Nach Exponierung von  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur. c) Herstellung wie in (b) gefolgt von 5 min temern bei 500 K. d) Nach Exponierung von  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$  bei 500 K. Die schematischen Darstellungen zeigen ein  $\text{C}_{58}$  Oligomer vor (links) und nach (rechts) der Deuterierung.

Abbildung 4.41 (a) zeigt die Topografie eines unbehandelten  $\text{C}_{58}$  Films. Es sind deutlich die typischen zweidimensionalen dendritischen Strukturen, die durch Aggregation der  $\text{C}_{58}$  Käfige an benachbarten Pentagonstellen erzeugt werden, an Stufenkanten und auf Terrassenflächen zu sehen. Die nächste AFM Abbildung (b) zeigt die Veränderungen dieser verästelten Strukturen nach einer Deuteriumexponierung von  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur. Es können noch Überbleibsel der ursprünglichen Inseln beobachtet werden, welche jedoch von sehr vielen kleinen glattrandigen Inseln umgeben sind. Diese Entwicklung kann durch weiter zunehmende Deuteriumdosis noch verstärkt werden. Aus dieser Beobachtung kann vermutet werden, dass bevorzugt an Inselrändern gebundene Käfige durch die Deuterierung von den ursprünglichen Inseln abgelöst werden und durch Oberflächenmigration in unmittelbarer Nähe neue kleinere Inseln bilden können. Welche Rolle die Exothermizität der Deuterierungsreaktion dabei spielt, bleibt unklar.

Abbildung 4.41 (c) zeigt die Oberflächentopographie eines  $C_{58}$  Films, der im Anschluss der Deuterierungsreaktion zusätzlich für 5 min bei 500 K getempert wurde. Die kleinen Inseln, die bei Raumtemperatur gebildet wurden, sind nun durch größere glattrandige Inseln, die sich an Stufenkanten befinden, ersetzt. Diese Strukturen sind charakteristisch für schwach wechselwirkende van der Waals Moleküle wie z. B.  $C_{60}$ .

Die Umwandlung von dendritischen  $C_{58}$  Inseln in kompakte glattrandige Strukturen ist konsistent mit der Annahme einer Deuterium induzierten Schwächung/Spaltung der kovalenten Käfig-Käfig Bindungen. Dies zeigt sich auch in der vollständigen Desorbierbarkeit deuterierter Filme, die im Gegensatz zu unbehandelten  $C_{58}$  Filmen von der Oberfläche durch Heizen auf 1200 K fast rückstandsfrei entfernt werden können. Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Deuterierung zu untersuchen, wurde die Reaktion bei 500 K durchgeführt. Der Vergleich der AFM Bilder bei Raumtemperatur (b) und höherer Reaktionstemperatur zeigt, dass bei niedriger Temperatur kleine Inseln mit einer mittleren Größe von 10 bis 30 nm, die dominierend aus  $C_{58}D_{26}$  bestehen, gebildet werden. Dabei sind die ursprünglichen Inseln noch zu erkennen. Im Gegensatz dazu bilden sich bei höheren Temperaturen große (150 nm), jedoch ebenfalls glattrandige Inseln, hauptsächlich bestehend aus  $C_{58}D_{34}$ , aus. Da jedoch keine ursprünglichen dendritischen Inseln mehr zu erkennen sind, zeigt sich, dass der Bruch der Inseln thermisch aktiviert ist. Dabei sind zwei Beiträge zu berücksichtigen. Zum einen erleichtern erhöhte Reaktionstemperaturen, entweder direkt oder wegen der besseren Erreichbarkeit der Deuteriumatome durch thermische Migration, die Spaltung der Käfig-Käfig Bindungen an benachbarten Pentagonstellen. Zum anderen können bei höheren Temperaturen die  $C_nD_x$  Käfige durch thermische Migration eine höchstkoordinierte Stelle am Rand einer bestehenden Insel finden und dort stabil durch van der Waals-artige Wechselwirkungen gebunden werden.

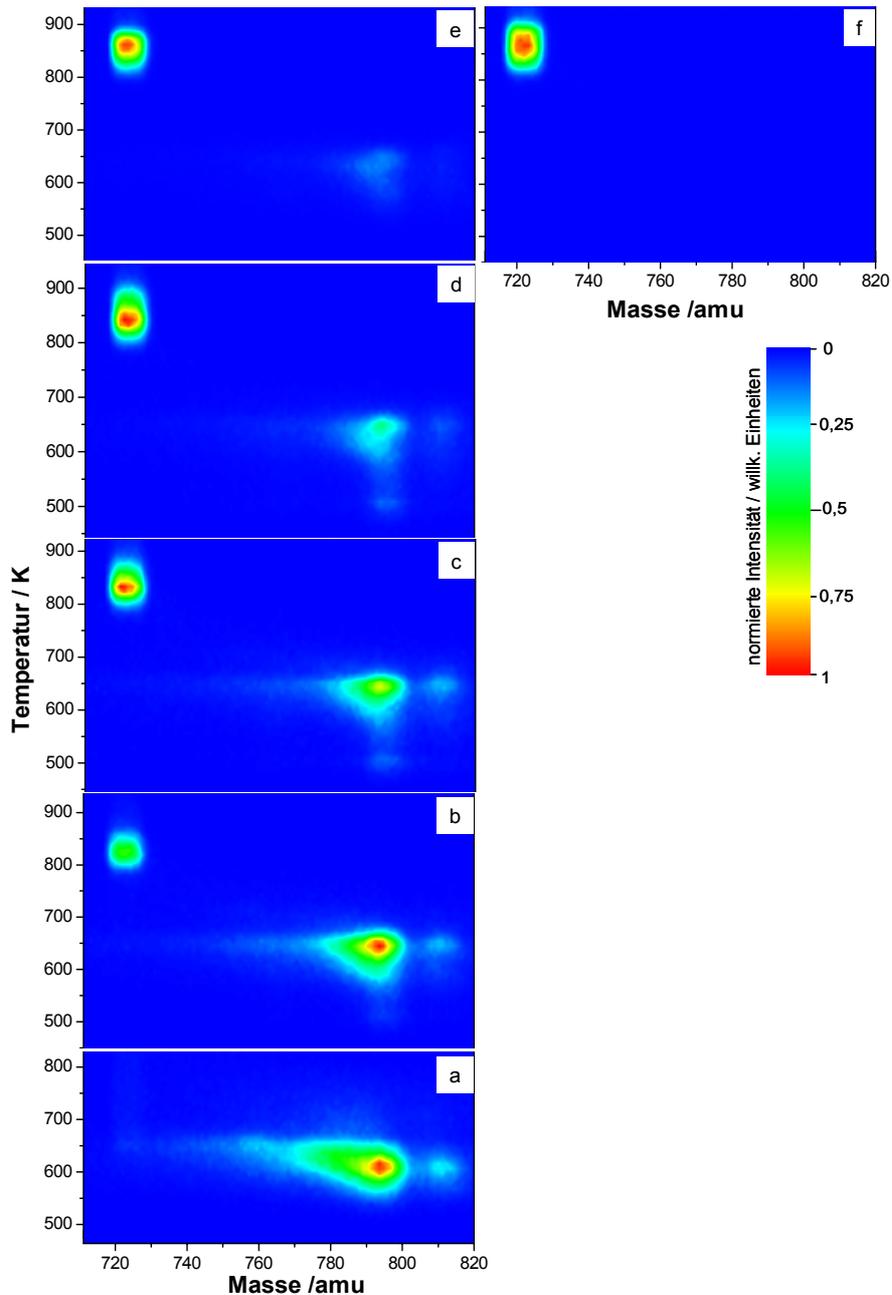
### 4.2.4 Dedeuterierung von Deuterofullerenen

Der Dehydrierungsprozess von Hydrofullerenen ist ein wichtiger Schritt für eine mögliche kommerzielle Anwendung dieser Materialien als Wasserstoffspeicher (theoretisch bis zu 7,7 Gew.-%). Jedoch kann der Wasserstoff von Hydrofullerenen aufgrund der starken kovalenten C-H Bindung thermisch erst bei Temperaturen von über 800 K entfernt werden. Bei diesen hohen Temperaturen können jedoch auch zahlreiche Nebenreaktionen, wie

beispielsweise die Fragmentierung der Käfige, nicht ausgeschlossen werden [47]. Durch Dotierung mit Elektronendonoren kann die Bindungsenergie der C-H geschwächt bzw. die entsprechende Aktivierungsbarriere abgesenkt und somit die thermische Dehydrierung bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht werden. Im Folgenden wird die durch Cäsiumdotierung induzierte Dedeuterierungsreaktion von IPR und non-IPR Fullerenen untersucht und miteinander verglichen. Dabei zeigt sich, dass das Ausmaß der Dedeuterierung von der Präsenz benachbarter Pentagonstellen in der Molekülgeometrie abhängig ist.

### 4.2.4.1 IPR Fullerene

Die thermische Stabilität und die Produktzusammensetzung der cäsiuminduzierten Dedeuterierungsreaktion an Deuterofullerenenfilmen des  $C_{60}D_x$  kann durch MSTDS Spektroskopie untersucht werden. Dazu sind in Abbildung 4.42 (a) bis (e) Spektren von deuterierten  $C_{60}$  Filmen mit zunehmendem Cäsiumdotierungsgrad dargestellt. Als Referenz wird das MSTDS Spektrum (f) eines hoch cäsiumdotierten undeuterierten  $C_{60}$  Films gezeigt.

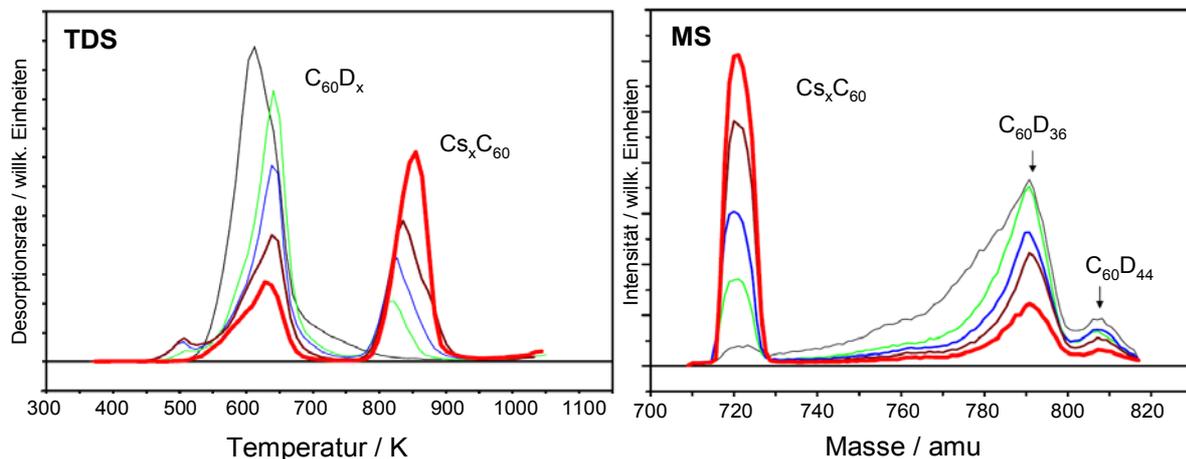


**Abbildung 4.42** a) bis e) MSTDS Spektren von 10 MLE dicken Deuterofullerenfilmen mit zunehmender Cäsiumdosis ( $0, 12, 60, 120, 180 \cdot 10^{15} \text{ Cs/cm}^2$ ). f) MSTDS Referenzspektrum von Cs dotiertem ( $180 \cdot 10^{15} \text{ Cs/cm}^2$ ) undeutertem 10 MLE  $\text{C}_{60}$  Film.

Der undotierte Deuterofullerenfilm (Spektrum (a) in Abbildung 4.42; Erzeugung analog zu Abbildung 4.34 (d)) weist nur im Bereich von 550 bis 670 K Sublimation auf. Die dominierenden Spezies sind  $\text{C}_{60}\text{D}_{36}$  (792 amu) und  $\text{C}_{60}\text{D}_{44}$  (810 amu). Die dabei beobachteten Desorptionstemperaturen ( $\sim 600 \text{ K}$ ) deuten auf schwache van der Waals-

artige Wechselwirkungen zwischen den Deuterofullerenkäfigen hin. Mit zunehmender Cäsiumdosis bildet sich ein neuer Zustand ( $720 \pm 2$  amu /  $850 \pm 5$  K) aus. Dieser gewinnt mit zunehmender Dosis an Intensität, wohingegen die Intensität des ursprünglichen Deuterofullerensignals abnimmt, bis bei den höchsten Alkalimetalldosen nur noch Spuren zu erkennen sind. Die bei  $870 \pm 5$  K beobachtete Desorption von  $C_{60}$  ( $720$  amu) entspricht der Sublimation der  $\gamma$ -Phase, die in TDS Experimenten von hoch dotierten  $Cs_xC_{60}$  ( $4 \leq x \leq 6$ ) Filmen ebenfalls beobachtet wurde. Dabei zeigt dieser Zustand die Desorption von intakten  $Cs_yC_{60}$  Aggregaten an (siehe Kapitel 4.2.1). Dies legt den Schluss nahe, dass die Dotierung von Deuterofullerenen mit atomarem Cäsium und der nachfolgende Heizvorgang während der TD Spektroskopie zur Ausbildung von hochdotierten  $Cs_xC_{60}$  ( $4 \leq x \leq 6$ ) Filmen führt. In den Spektren ist ausschließlich die Bildung der  $\gamma$ -Phase zu beobachten, die Ausbildung der  $\alpha$  und  $\beta$ -Phase ist nicht zu erkennen. Dies zeigt, dass selbst bei kleinen Cäsiumdotierungsgraden keine Phasensegregation zwischen Bereichen mit niedriger und hoher Cäsiumdotierung stattfindet. Außerdem bilden sich keine Zwischenprodukte wie z. B.  $C_{60}D_{18}$  aus.

Die Veränderungen im Sublimationsverhalten können noch besser in den entsprechenden Projektionen auf die Massen- bzw. Temperaturachse beobachtet werden (siehe Abbildung 4.43).



**Abbildung 4.43** Projektion der Spektren a (rot) bis e (grau) aus Abbildung 4.42 auf die Massenachse (links) bzw. auf die Temperaturachse (rechts).

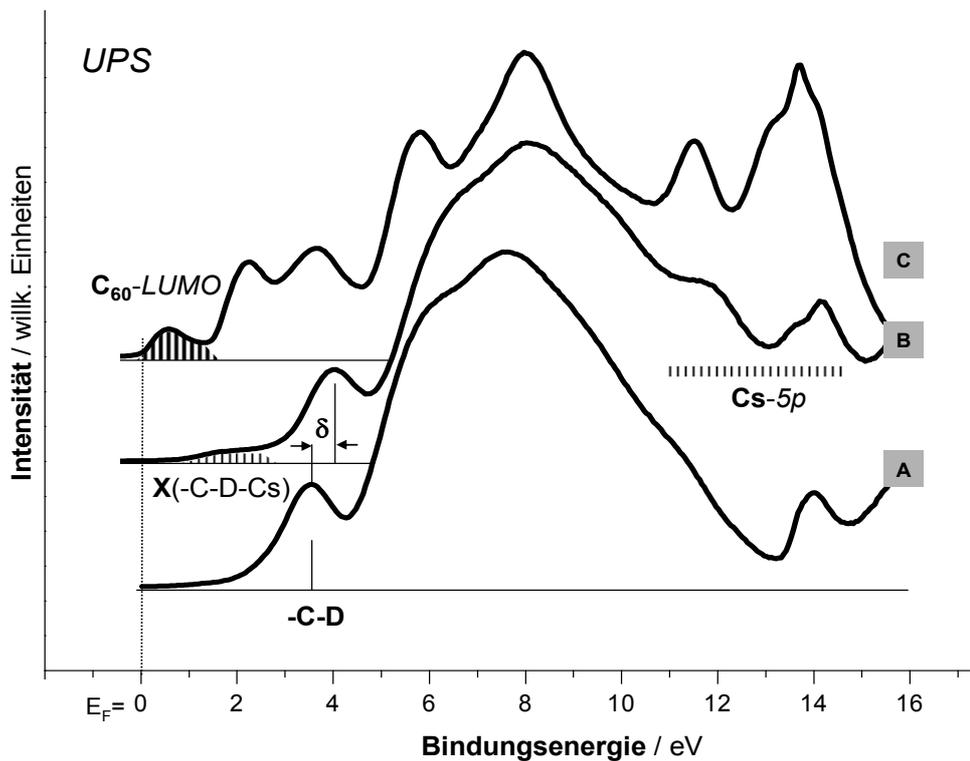
Dabei zeigt sich, dass die Desorptionstemperatur der  $\gamma$ -Phase, in analoger Weise zu den nicht deuterierten  $C_{60}$  Filmen, von  $820 \pm 5$  K auf bis  $880 \pm 5$  K mit zunehmendem

Dotierungsgrad zunimmt. Ein Vergleich mit den TD Spektren der nicht deuterierten  $Cs_xC_{60}$  Filme zeigt für diesen Bereich einen Dotierungsgrad zwischen  $Cs_4C_{60}$  und  $Cs_6C_{60}$  an. Die vollständig gesättigte  $Cs_6C_{60}$  Phase wird jedoch bei den dedeuterierten Filmen nicht erreicht. In den MS Spektren (rechts in Abbildung 4.43) ist die Abnahme der Deuterofullerene bzw. die entsprechende Zunahme der Fulleride mit zunehmendem Cäsiumdotierungsgrad dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Intensität der Deuterofullerene  $n < 36$  schneller abnimmt als die des  $C_{60}D_{36}$ . Dies deutet auf eine höhere Reaktivität der  $C_{60}D_n$  ( $n < 36$ ) Spezies hin.

Durch die oben dargestellten Ergebnisse kann gezeigt werden, dass Deuterium von Deuterofullerenen  $C_{60}D_n$  durch die Reaktion mit Cäsium vollständig entfernt werden kann, wobei sich hoch dotierte Alkalifulleridfilme ausbilden.

Die durch die cäsiuminduzierte Dedeuterierungsreaktion erzeugten hoch dotierten Alkalifulleride können durch die Reaktion mit atomarem Deuterium wieder in Deuterofullerene umgewandelt werden. Diese Reaktion läuft jedoch nur mit geringen Ausbeuten an gebildeten Deuterofullerenen ab, da vermutlich nur  $C_{60}$  Käfige an der Oberfläche des Films reagieren können. Tiefer liegende  $C_{60}$  Käfige sind möglicherweise aufgrund der geringen thermischen Mobilität in der Alkalifulleridphase für die Deuteriumatome nicht zugänglich. Diese Beobachtung zeigt, dass der Deuterierungs-Dedeuterierungszyklus prinzipiell reversibel durchgeführt werden kann.

Im Folgenden werden die durch Cäsiumdotierung verursachten Veränderungen in der elektronischen Struktur der Fullerenfilme untersucht. In Abbildung 4.44 ist das Valenzband von 10 MLE dicken Deuterofullerenfilmen A) unmittelbar nach der Herstellung, B) nach Dotierung mit  $1,8 \cdot 10^{16} \text{ Cs cm}^{-2}$  und C) nachfolgendem Heizen des entstandenen Films auf 775 K dargestellt.



**Abbildung 4.44** Photoelektronenspektren des Valenzbandes von Deuterofullerenfilmen (10 MLE). A) direkt nach der Herstellung. B) nach Dotierung mit  $1,8 \cdot 10^{16}$  Cs cm<sup>-2</sup>. C) nach Heizen auf 775 K.

Die elektronische Struktur des Deuterofullerenfilms (A) zeigt die durch Deuterium induzierte Konversion der ursprünglichen  $\pi$ -Zustände des C<sub>60</sub> in ein aus drei breiten  $\sigma$ -Zuständen ( $6,0 \pm 0,1$  eV,  $7,8 \pm 0,1$  eV und  $9,2 \pm 0,1$  eV) bestehendes Band [196] [197]. Das charakteristische HOMO Doublett des C<sub>60</sub> wird durch einen Zustand bei einer Bindungsenergie von 3,6 eV ersetzt und die Austrittsarbeit des deuterierten Films ist im Vergleich zum unbehandelten Film um 1,3 eV niedriger.

Spektrum B zeigt denselben Film nach der Dotierung mit  $1,8 \cdot 10^{16}$  Cäsiumatomen bei Raumtemperatur. Dabei entsteht ein neues Band (X), welches eine Bindungsenergie von  $1,0 \pm 0,1$  eV aufweist. Desweiteren sind die charakteristischen 5p Rumpfungszustände des Cäsiums bei 11,8 und  $14,2 \pm 0,1$  eV schwach ausgeprägt zu erkennen. Die Austrittsarbeit verringert sich auf einen Wert von  $2,5 \pm 0,05$  eV. Die Zustände, die zuvor den Deuterofullerenen zugeordnet werden konnten, bleiben weitgehend unverändert, werden jedoch systematisch um  $\delta \sim 0,6$  eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die sekundäre Kante in den Photoelektronenspektren weist jedoch kein stufenartiges Verhalten

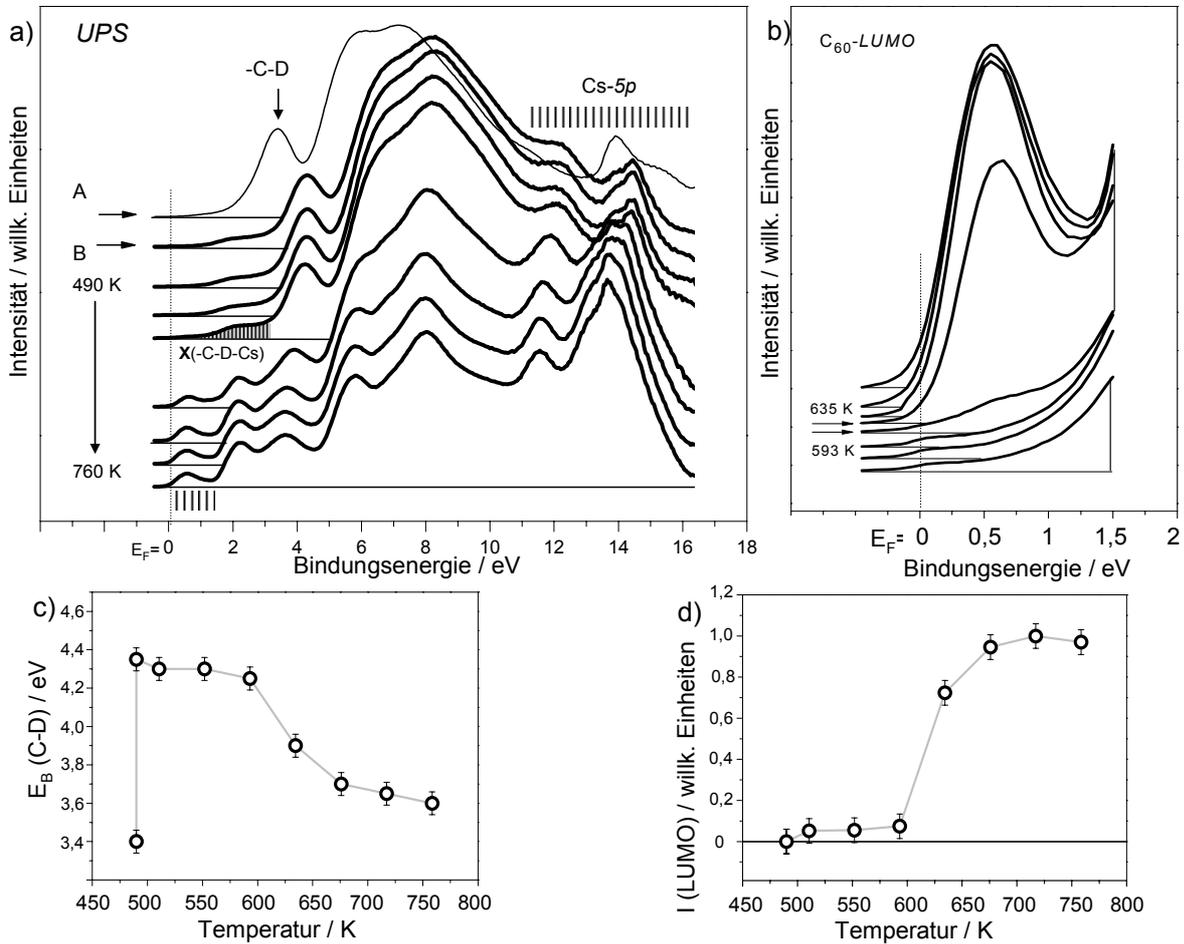
auf, welches Rückschlüsse auf eine Phasensegregation in cäsiumreiche und cäsiumarme Bereiche liefern könnte. Die Verschiebung  $\delta$  wird durch die Präsenz der  $\text{Cs}^+$  Kationen im Deuterofullerenfilm verursacht. Die lokal auftretenden elektrischen Felder dieser  $\text{Cs}^+$  könnten auch für die beobachtete Verschiebung der Rumpfstände des Cäsiums zu höheren Bindungsenergien verantwortlich sein. Der neu gebildete Zustand X kann dabei entweder den durch Elektronentransfer nach der Dotierung teilweise wiederhergestellten  $\pi$ -Zuständen des  $\text{C}_{60}$  (induziert durch ionische Wechselwirkungen zwischen  $\text{Cs}^{\delta+}$  und  $\text{D}^{\delta-}$  und entsprechendem Elektronentransfer auf die Orbitale des Fullerenkäfig) oder der Bildung von  $\text{D}^{\delta-}$  Ionen zugeordnet werden. Für letzteres sprechen Messungen an Alkalimetall Interkalationsverbindungen des Graphits (sog. AM-GIC's), die einen elektronischen Zustand des Valenzbandes mit einer Bindungsenergie von  $\sim 2$  eV dem  $\text{H}^-$  zuordnen konnten [198]. In Spektrum B sind jedoch keine Anzeichen für eine Besetzung des  $\text{C}_{60}$   $t_{1u}$  LUMO Zustandes, welches ein charakteristisches Erkennungsmerkmal für die Bildung von Alkalifulleriden wäre, zu erkennen. Das Fehlen dieses Zustandes deutet an, dass die Dotierung bei Raumtemperatur nicht direkt durch Elektronentransfer zur Ausbildung von Alkalifulleriden führt, sondern zunächst durch Elektronentransfer der Cäsiumatomen lokalisierte quasi ionische  $\text{Cs}^{\delta+}\text{D}^{\delta-}\text{-C}_{60}$  Komplexe ausgebildet werden.

Im Gegensatz dazu weist Spektrum C, welches nach Heizen des dotierten Deuterofullerenfilms auf 775 K aufgenommen wurde, alle für Cäsiumfulleridfilme charakteristischen elektronischen Zustände auf (vgl. Abbildung 4.25). So ist der LUMO Zustand des  $\text{C}_{60}$  besetzt und weist eine Bindungsenergie von  $0,55 \pm 0,05$  eV auf. Dies zeigt die Bildung von  $\text{Cs}_x\text{C}_{60}$  ( $4 \leq x < 6$ ) an. Somit ist die Bildung der Alkalifulleride thermisch aktiviert. Die Abwesenheit aller von Deuterium verursachten Zustände im Spektrum des geheizten Films weist auf eine thermische Deuteriumdesorption während des Heizprozesses hin.

Die thermisch induzierte Besetzung der  $\text{C}_{60}$  LUMO Zustände zeigt außerdem, dass bei der Dedeuterierungsreaktion die Käfigstruktur des Fullerenengerüsts erhalten bleibt. Diese Beobachtung kann auch bei der Dedeuterierungsreaktion von  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$  zu  $\text{C}_{60}$  mit DDQ (2,3-Dichloro-5,6-Dicyanoparaquinon) festgestellt werden [32] [45].

Um einen Einblick in den Konversionsmechanismus von dotierten Deuterofullerenfilmen zu Alkalifulleriden zu gewinnen, wurden temperaturabhängige Photoelektronenspektren eines hochdotierten ( $4,8 \cdot 10^{16}$   $\text{Cs cm}^{-2}$ ) Deuterofullerenfilms aufgenommen (siehe UP Spektrum (a) in Abbildung 4.45). Bei diesem vergleichsweise hohen Dotierungsgrad kann von einer

homogenen Verteilung der Cäsiumteilchen in der Deuterofullerenphase ausgegangen werden.

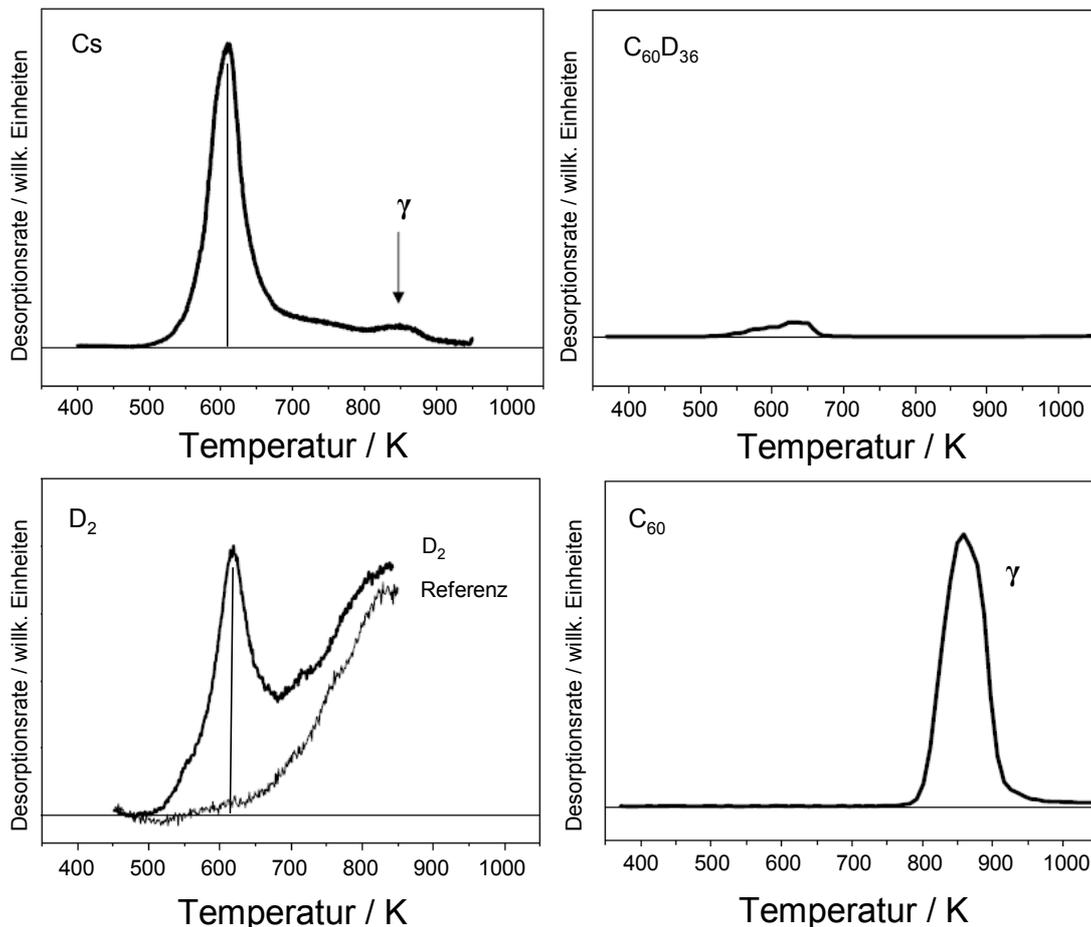


**Abbildung 4.45** a) UP Spektren hoch dotierter Deuterofullerenfilme ( $10 \text{ MLE}$ ,  $1,8 \cdot 10^{16} \text{ Cs cm}^{-2}$ ) bei Heizen auf unterschiedliche Temperaturen (A ohne Cs, B mit Cs Dotierung bei Raumtemperatur). b) Entsprechende Vergrößerung des LUMO Bands aus (a). c) Thermisch induzierte Verschiebung der Bindungsenergie des C-D Zustandes. d) Intensitätszunahme des C<sub>60</sub> LUMO Zustandes.

Bei Temperaturen bis 600 K können keine entscheidenden Veränderungen in den Spektren beobachtet werden. Die Verschiebung der Bindungsenergie des C-D Zustandes beträgt weniger als 0,2 eV und das breite Band X gewinnt nur geringfügig an Intensität. Dies zeigt, dass dotierte Deuterofullerenfilme bis 600 K thermisch stabil sind. Das weitere Erwärmen auf Temperaturen von 610 bis 665 K führt zu ausgeprägten Veränderungen in der elektronischen Struktur des Films. Besonders auffällig ist die Besetzung des C<sub>60</sub> LUMO

Zustands ( $E_b = 0,55 \pm 0,05$  eV). Auch alle andern Zustände, die für die Ausbildung der  $Cs_xC_{60}$  Phase charakteristisch sind, sind in den Spektren deutlich zu erkennen. Die abrupt eintretenden Veränderungen können in Abbildung (b) an der Besetzung des  $C_{60}$  LUMO Zustandes beobachtet werden. Im Temperaturbereich von 610 bis 665 K wird der LUMO Zustand schlagartig besetzt (d). Eine ähnlich abrupte Änderung in diesem Temperaturbereich zeigt die Bindungsenergie des C-D Zustandes (c). Alle diese diskontinuierlichen Veränderungen finden im gleichen Temperaturbereich zwischen 610 und 655 K statt und weisen deshalb auf eine gemeinsame Ursache hin.

Diese abrupten Veränderungen im Temperaturbereich von 610 K bis 665 K können ebenfalls durch den Vergleich der TD Messungen von Cs,  $D_2$ ,  $C_{60}D_{36}$  und  $C_{60}$  an hoch dotierten Deuterofullerenfilmen bestätigt (siehe Abbildung 4.46) werden.



**Abbildung 4.46** Cs,  $D_2$ ,  $C_{60}D_{36}$  und  $C_{60}$  TD Spektren von hochdotierten Deuterofullerenfilmen ( $10$  MLE,  $1,8 \cdot 10^{16}$  Cs  $cm^{-2}$ ).

Es ist nur eine schwache Desorption von  $C_{60}D_{36}$  zu beobachten, was zeigt, dass die Dedeuterierungsreaktion des cäsiumdotierten Films fast vollständig abläuft. Dagegen weisen Cs,  $D_2$  und  $C_{60}$  Spektren starke Desorptionszustände auf. Die Desorption von Cs und  $D_2$  findet im gleichen Temperaturintervall um 610 K statt. Die zur Desorption von Cs und  $D_2$  synchron auftretende Besetzung der  $C_{60}$   $t_{1u}$  LUMO Zustände in den Photoelektronenspektren zeigt den thermisch induzierten Charakter der Konvertierung des dotierten Deuterofullerenfilms bei der Bildung der Fulleridphase an. Das Cs TD Spektrum weist noch einen zweiten, jedoch viel schwächer ausgeprägten Desorptionszustand ( $\gamma$ ) bei  $860 \pm 5$  K auf. Dieser ist mit der  $C_{60}$  Desorption identisch und weist auf den thermischen Zerfall der  $Cs_xC_{60}$  Phase hin. Damit zeigt die Desorption von Cs und  $D_2$  bei  $610 \pm 5$  K den Zerfall der  $C_{60}$ -D-Cs Komplexe und die Bildung der Fulleridphase, die Desorption des  $\gamma$ -Zustandes bei  $860 \pm 5$  K den Zerfall der  $Cs_xC_{60}$  Phase an. Der Zerfall der Cs-D- $C_{60}$  Komplexe erzeugt lokal hohe Konzentrationen von Cs und D Atomen, die prinzipiell an drei konkurrierenden Reaktionen teilnehmen können. Die assoziative Rekombination der D Atome zu  $D_2$ , die Bildung von  $Cs_xC_{60}$  und die Desorption von Cs Atomen. Vermutlich sind die dabei vorliegenden chemischen Gleichgewichte für das Auftreten der resultierenden  $Cs_{4-6}C_{60}$  Phase verantwortlich.

Aus den oben dargestellten experimentellen Ergebnissen erscheint die intermediäre Bildung eines C-D-Cs Komplexes als sehr wahrscheinlich. Dieser wird vermutlich durch den Elektronentransfer aus den 6s Orbitalen des Cäsiums in die unbesetzten Orbitale des Deuterofullerens, welche hauptsächlich C-D Charakter aufweisen, gebildet. Der thermisch induzierte Zerfall dieses Komplexes ( $\sim 610$  K) wird sowohl begleitet von der Desorption von Cs und  $D_2$  als auch dem Erscheinen der besetzten  $C_{60}$  LUMO Zustände. Ionisches CsH ist in der festen Phase deutlich instabiler und zerfällt thermisch schon bei 440 K [199]. Die Hydrierung der Interkalationsverbindung  $CsC_8$  des Graphits führt ebenfalls zur Ausbildung eines Komplexes, in welchem der Wasserstoff anionischen Charakter aufweist [200]. Die thermische Desorption von  $H_2$  aus diesem Material wird bei 573 K beobachtet. Diese beiden experimentellen Beobachtungen unterstützen die Annahme intermediär auftretender C-D-Cs Komplexe, die verantwortlich für die Bildung der Fulleridphase sind.

Drei unterschiedliche Reaktionsmechanismen scheinen für die Bildung von  $D_2$  möglich.

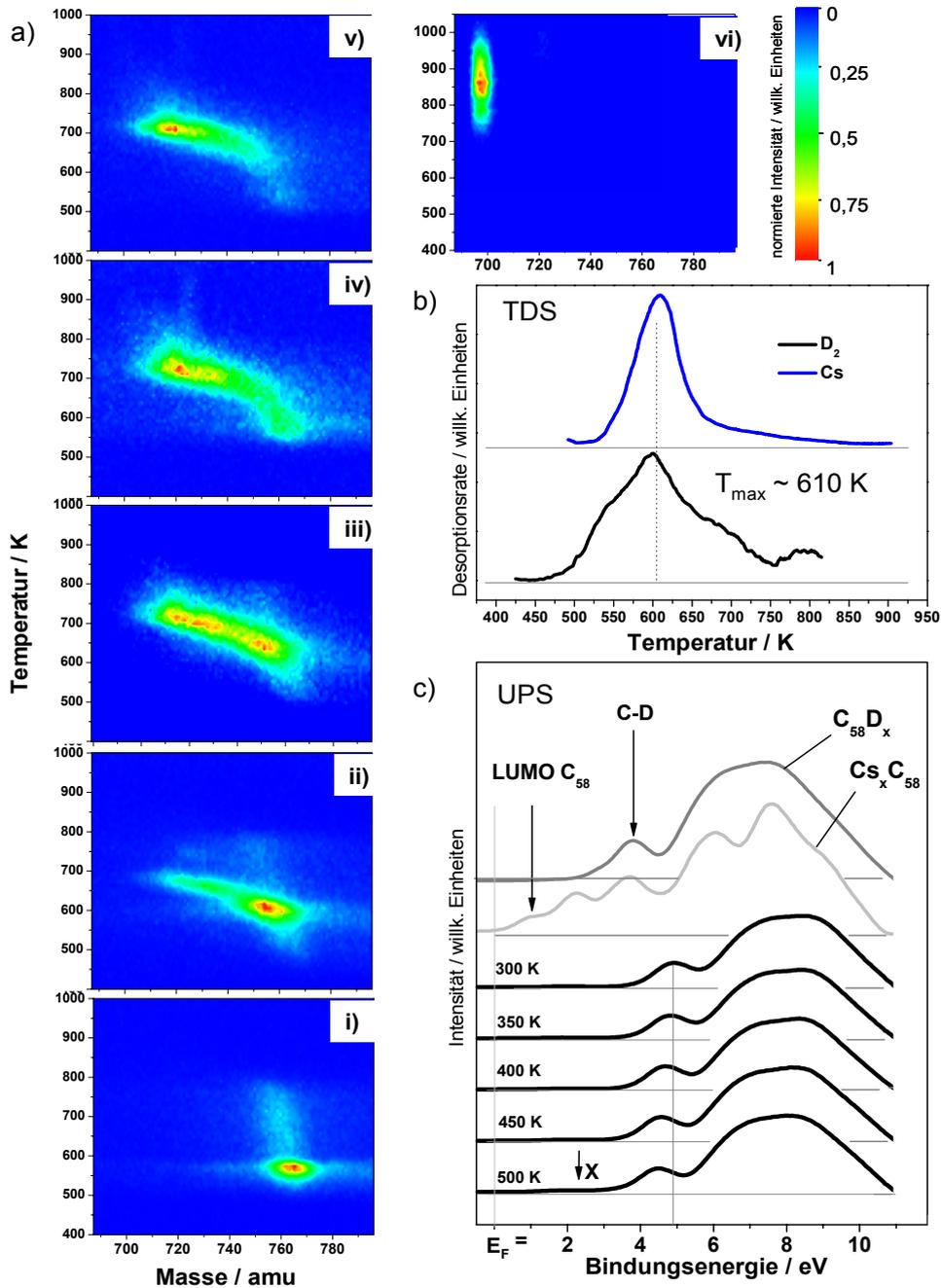
1. Die einstufige Deuteriumatomabstraktion gefolgt von der Rekombination zu  $D_2$ .  
( $C_{60}$ -D-Cs  $\rightarrow$   $CsC_{60}$  + D)

2. Die Rekombination zu  $D_2$  über einen CsD Zwischenzustand ( $C_{60}\text{-D-Cs} \rightarrow C_{60} + \text{CsD} \rightarrow \text{CsC}_{60} + D$ ).
3. Der konzertierte Zerfall von benachbarten  $C_{60}\text{-D-Cs}$  Komplexen ( $2 [C_{60}\text{-D-Cs}] \rightarrow \text{CsC}_{60} + D_2$ ).

Zur genaueren Bestimmung des molekularen Reaktionsmechanismus sind jedoch weitere (schwingungsspektroskopische-) Messungen nötig.

#### 4.2.4.2 Non-IPR Fullerene

Die Dedeuterierungsreaktion von cäsiumdotierten non-IPR Deuterofullerenen wird exemplarisch an  $C_{58}$  Filmen untersucht. Dazu wurden 7,5 MLE dicke  $C_{58}$  Filme hergestellt. Sie wurden schichtweise bei 475 K deuteriert und anschließend mit unterschiedlichen Mengen Cäsiumatomen bei Raumtemperatur bedampft. Die erhaltenen MSTDS Spektren sind in Abbildung 4.47 (a) dargestellt.



**Abbildung 4.47** a) MSTDS Spektren von 7,5 MLE dicken C<sub>58</sub> Deuterofullerenfilmen mit steigendem Dotierungsgrad (0, 1.2, 9, 18, 50·10<sup>16</sup> Cs cm<sup>-2</sup>). (vi) Referenzspektrum von 10 MLE C<sub>58</sub>. b) D<sub>2</sub> und Cs TD Spektren entsprechend Film (v). c) UP Spektren in Abhängigkeit der Proben­temperatur von Film (v).

Das MSTDS Spektrum des undotierten Deuterofullerenfilms (i) zeigt die Desorption eines fast monodispersen C<sub>58</sub>D<sub>34</sub> Films (764 amu). Das Intensitätsmaximum befindet sich bei

550 ± 5 K. Dies deutet auf die Ausbildung nur schwacher van der Waals-artiger Wechselwirkungen zwischen den deuterierten non-IPR Fullerenkäfigen hin. Jedoch ist im Spektrum auch die Desorption von deuterierten C<sub>58</sub>D<sub>30-34</sub> schwach zu erkennen, welche eine Desorptionstemperatur von bis zu 750 K aufweisen. Möglicherweise bestehen zwischen diesen Molekülen noch kovalente Käfig-Käfig Bindungen an benachbarten Pentagonstellen, die nicht durch die C-D Bindungen bei der Deuterierung ersetzt wurden. Diese Hypothese würde die höhere thermische Stabilität dieser Teilchen erklären.

Kleine Mengen an abgeschiedenen Cäsiumatomen zeigen schon einen deutlichen Einfluss auf das Desorptionsverhalten des Deuterofullerenfilms. So ist in Spektrum (i) zusätzlich zur dominierenden Desorption von C<sub>58</sub>D<sub>34</sub> (550 ± 5 K / 764 ± 2 amu) noch ein nahezu diagonal verlaufender Streifen an desorbierenden Deuterofullerenen zu erkennen. Dieser erstreckt sich ausgehend vom Hauptmaxima bei 550 ± 5 K / 764 ± 2 amu bis etwa zu 680 ± 5 K / 720 ± 2 amu (C<sub>58</sub>D<sub>12</sub>). Die Bildung dieser Spezies zeigt, dass vermutlich beim Heizen der Probe eine Dedeuterierungsreaktion der non-IPR Deuterofullerene stattfindet. Die Desorptionstemperatur dieser neu gebildeten Deuterofullerene ist signifikant höher als die des ursprünglichen C<sub>58</sub>D<sub>34</sub> Films. Dafür können mehrere Gründe verantwortlich sein. Zum einen können durch den Dedeuterierungsprozess möglicherweise reaktive Zentren in den Käfigen gebildet bzw. zurückgebildet werden, die zur Ausbildung von kovalenten Bindungen führen könnten. Zum andern ist die Ausbildung ionischer Aggregate (vergleichbar zu C<sub>60</sub>) denkbar. Beiden Ursachen würden jeweils die zwischenmolekularen Wechselwirkungen erhöhen und damit zu einer höheren thermischen Stabilität der Filme im Vergleich zum Ausgangsmaterial (C<sub>58</sub>D<sub>34</sub>) führen. Durch weitere Erhöhung der Cäsiumdosis verschiebt sich das Maximum der Desorption kontinuierlich auf 761 ± 5 K / 710 ± 2 amu (Spektrum (v)) und nur Spuren des Ausgangsmaterials sind noch in den Spektren zu beobachten.

Ein auffallender Unterschied zu den vorab gezeigten Spektren der Dedeuterierung von IPR Fullerenfilmen ist das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Reaktion von C<sub>58</sub>D<sub>34</sub>. Das heißt, dass im Gegensatz zu C<sub>60</sub>D<sub>x<36</sub> die gebildeten C<sub>58</sub>D<sub>x<34</sub> Moleküle nicht reaktiver sind als das entsprechende Ausgangsmaterial und daher auch nicht schneller in der Reaktion umgesetzt werden. Allgemein weisen die deuterierten non-IPR Fullerene, wie an der

geringeren Ausbeute<sup>1</sup> an gebildeten Dedeuterierungsprodukten unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu erkennen ist, eine geringere Reaktivität und damit eine höhere Stabilität als die IPR Fullerene auf. Die geringere Reaktivität der non-IPR Fullerene zeigt, dass die Deuteriumatome an diese Fullerene stärker gebunden sind als an die IPR konformen Fullerene und unterstützt die Beobachtung der höheren Reaktivität, die in der Deuterierungsreaktion von non-IPR Fullerenen beobachtet wird (Kapitel 4.2.2 bzw. 4.2.3).

Die Zunahme der Desorptionstemperatur mit abnehmendem Deuterierungsgrad deutet auf zunehmende Käfig-Käfig Wechselwirkungen zwischen den  $C_{58}D_x$  hin. Der maximale Dedeuterierungsgrad, der bei den höchsten Cäsiumdosen beobachtet wird, entspricht der Bildung von  $C_{58}D_{6-8}$ . Eine vollständige Konversion zu  $C_{58}$  wird im Gegensatz zu der vergleichbaren Reaktion von  $C_{60}$  nicht beobachtet. Für dieses Verhalten können mehrere Gründe verantwortlich sein:

- Metallisches Cäsium ist nicht reaktiv genug, um die sechs Deuteriumatome, die direkt an den benachbarten Stellen des  $C_{58}$  gebunden sind, zu entfernen. Weshalb die Dedeuterierungsreaktion auf der Stufe des  $C_{58}D_6$  stehen bleibt. Argumente, die diese These unterstützen, sind zum einen die bevorzugte Bildung des  $C_{58}D_6$ , welches in den frühen Stadien der Deuterierungsreaktion beobachtet wird, zum anderen die quantenmechanisch berechneten Bindungsenergien der  $C_{58}D_x$  Käfige [66]. Beide Ergebnisse weisen jeweils  $C_{58}D_6$  als besonders stabile Spezies aus.
- Bei der Reaktion wird zwar  $Cs_xC_{58}$  gebildet, dieses ist jedoch aufgrund der starken ionischen Wechselwirkungen im beobachteten Bereich bis 1100 K thermisch nicht desorbierbar und kann daher massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden.
- Gebildetes  $Cs_xC_{58}$  ist möglicherweise instabil und zerfällt entweder direkt nach der Reaktion oder beim Erwärmen des Films oder aber erst bei der Reionisierung durch Elektronenstoß während des massenspektroskopischen Nachweises. Ein Indiz

---

<sup>1</sup> Deuterierte  $C_{60}$  Filme (10 MLE) werden durch die Reaktion mit  $18 \cdot 10^{16} \text{ Cs cm}^{-2}$  zu  $78 \pm 3 \%$  dedeuteriert (integraler Anteil der dedeuterierten Fullerene an der gesamten Desorption), vergleichbare  $C_{58}D_{34}$  Filme (7,5 MLE) werden nur zu  $58 \pm 3 \%$  dedeuteriert ( $18 \cdot 10^{16} \text{ Cs cm}^{-2}$ ).

hierfür sind die geringeren integralen MS bzw. TDS Signale, die in den Spektren von dotierten  $C_{58}D_x$  Filmen beobachtet werden.

In Abbildung 4.47 (b) sind TD Spektren von  $D_2$  (4 amu) und Cs (133 amu) eines cäsiumdotierten  $C_{58}D_{34}$  Films dargestellt. Die Temperatur der Desorptionsmaxima beträgt jeweils  $610\text{ K} \pm 10\text{ K}$  und ist damit identisch zu Messungen an entsprechend dotierten  $C_{60}D_{36}$  Filmen. Daraus kann gefolgert werden, dass auch die Dedeuterierungsreaktion der non-IPR Fullerenen thermisch aktiviert ist und vermutlich ein vergleichbarer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt. Das  $D_2$  Spektrum ist jedoch im Vergleich zu Messung an den IPR Fullerenen etwas verbreitert. Grund hierfür ist die polydisperse Natur der gebildeten Reaktionsprodukte, die energetisch unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkungen der Deuteriumatome auf der Oberfläche ermöglichen.

In Abbildung 4.47 (c) ist die Entwicklung der elektronischen Struktur von hochdotierten  $C_{58}D_{34}$  Filmen dargestellt. Das Spektrum des undotierten Films zeigt bei einer Bindungsenergie von  $3,6 \pm 0,1\text{ eV}$  den mit C-D bezeichneten Zustand. Dieser konnte den Orbitalen der kovalenten Deuterium-Fulleren Bindungen zugeordnet werden. Zwei weitere breite Bänder, die ebenfalls  $\sigma$ -Zustände beschreiben, sind bei höheren Bindungsenergien ( $6,2$  und  $7,4 \pm 0,1\text{ eV}$ ) zu sehen. Die Zugabe von Cäsiumatomen bei Raumtemperatur hat großen Einfluss auf die elektronische Struktur des Films. Die Bindungsenergie des C-D Zustandes verschiebt sich um  $1,3\text{ eV}$  auf  $4,9 \pm 0,1\text{ eV}$ . Bei den beiden anderen  $\sigma$ -Zuständen ist die Verschiebung nicht so stark ausgeprägt und beträgt jeweils etwa  $0,8\text{ eV}$ . Die Ursache hierfür ist, vergleichbar zu den  $C_{60}$  Filmen, vermutlich die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den  $Cs^+$  Ionen und deuterierten Fullerenkäfigen und die Bildung von partiell geladenen Cs-D-C Komplexen. Im Gegensatz zu den entsprechenden IPR Filmen ist jedoch keine Besetzung des X Zustandes direkt unterhalb des Fermi-niveaus bei Raumtemperatur zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass der Elektronentransfer von Alkalimetall zu den deuterierten non-IPR Käfigen nicht so stark ausgeprägt ist. Durch Temperaturerhöhung verschiebt sich der C-D Zustand pro  $50\text{ K}$  um etwa  $0,1\text{ eV}$  zu niedrigeren Bindungsenergien. Nach Temperaturerhöhung auf  $500\text{ K}$  beträgt die Bindungsenergie nur noch  $4,4 \pm 0,1\text{ eV}$ . Die Verschiebung von den beiden anderen Zuständen in den Spektren zeigt ähnliches Verhalten, ist aber weniger stark ausgeprägt. Dieser Effekt wird bei der Reaktion von  $C_{60}$  nicht beobachtet. Jedoch ist eine langsam zunehmende Besetzung des X Zustandes mit steigender Temperatur zu erkennen. Dabei bleibt der LUMO Zustand des  $C_{58}$  bei Temperaturen bis  $500\text{ K}$  unbesetzt, wie durch

Vergleich mit dem Spektrum des nicht deuterierten  $Cs_xC_{58}$  Films zu erkennen ist (hellgraues Spektrum in Abbildung 4.47 (c)). Die temperaturabhängigen Veränderungen in der elektronischen Struktur deuten darauf hin, dass auch die Dedeuterierungsreaktion der non-IPR Fullerene thermisch induziert wird. Jedoch scheint aus den experimentellen Ergebnissen die Reaktion weniger einheitlich zu verlaufen als bei  $C_{60}$ .

Es konnte gezeigt werden, dass deuterierte Fullerene durch Alkalimetalldotierung dedeutert werden können. Die zur Dedeuterierung notwendigen Temperaturen sind bei dotierten Filmen deutlich niedriger als bei undotierten Filmen. Die Dedeuterierungsreaktion wird thermisch induziert und verläuft vermutlich über die zwischenzeitliche Ausbildung von Cs-D-C Komplexen ab. Dabei verläuft beim IPR konformem  $C_{60}$  die Reaktion vollständig ab und es bilden sich hoch dotierte Alkalifulleride. Bei  $C_{58}$  bleibt die Reaktion auf der Stufe des  $C_{58}D_6$  stehen. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten zeigt deutlich den Einfluss den benachbarte Pentagonstellen auf die Dedeuterierungsreaktion ausüben.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige non-IPR Fullerenfilme ( $C_{48}$  bis  $C_{68}$ ) mittels Elektronenstoßionisierung/Fragmentierung gefolgt von präparativer Massenspektroskopie monodispers hergestellt und auf ihre physikalisch chemischen Eigenschaften untersucht.

Die auf der HOPG Oberfläche ausgebildeten Strukturen der non-IPR Fullerene sind dendritischer Natur, wobei der Wachstumsmechanismus von den experimentellen Parametern (kinetische Energie, Substrattemperatur, thermische Behandlung und Bedeckung) abhängt. Die non-IPR Fullerene können gezielt an künstlich erzeugten Defektstrukturen angelagert werden.

TDS Messungen zeigten, dass die non-IPR Fullerene höhere Desorptionstemperaturen und damit stärkere intramolekulare Wechselwirkungen aufweisen als klassische Fullerene. Die Ursache hierfür ist die kovalente Verknüpfung der non-IPR Käfige an benachbarten Pentagonstellen. Die thermische Stabilität ist dabei sowohl von der Anzahl der AP Stellen in der Molekülgeometrie des Clusters als auch von deren Bindungsstärke abhängig. Das ungewöhnlich breite TD Spektrum des  $C_{64}$  deutet auf die Präsenz von mindestens zwei unterschiedlichen Isomeren hin.

Die elektronische Struktur ist für jede Clustergröße charakteristisch. Dabei konnte ein Zustand des HOMO Bandes der kovalenten Käfig-Käfig Bindung zugeordnet werden. Aus den Valenzbandspektren konnten die Ionisierungsenergie und die Bandlücke der Fullerenfilme von  $C_{48}$  bis  $C_{70}$  bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass alle untersuchten non-IPR Fullerene halbleitende Filme ausbilden.

Durch die Methode der Elektronenstoßionisierung/Fragmentierung ist es erstmals gelungen aus  $C_{70}^+$  und  $C_{60}^{2+}$  non-IPR Isomere des  $C_{60}$  herzustellen. Nach Abtrennung des  $I_h$  Isomers durch Sublimation verhalten sich diese, in Bezug auf die physikalisch chemischen Eigenschaften, vergleichbar zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten non-IPR Fullerenen.

Die Dotierungsreaktion von  $C_{60}$  Filmen mit atomarem Cäsium zeigte, dass die resultierenden Filme im mesoskaligen Bereich inhomogen sind. Der thermische Zerfall erfolgt abhängig vom Dotierungsgrad in verschiedenen Desorptionskanälen ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ). Durch UPS Messungen konnte gezeigt werden, dass ein Segregations-/Disproportionierungsprozess thermisch aktiviert verläuft. Mit SEM Aufnahmen der

Oberflächentopografien konnte die granulare Struktur dieser dotierten Fulleride beobachtet werden.

Die Deuterierungsreaktion von IPR Fullerenen bei Raumtemperatur führt zur Ausbildung einer Deckschicht, welche zum einen die thermische Stabilität der Filme erhöht und zum anderen eine weitere Deuterierung des Films hemmt. Durch Temperaturerhöhung und Variation der Schichtdicke kann die Ausbildung der Deckschicht unterbunden werden und es bildet sich  $C_{60}D_{36}$ . Im Gegensatz dazu führt die Deuterierung von non-IPR Fullerenen zur thermischen Destabilisierung der Filme, da die kovalenten Käfig-Käfig Bindungen durch C-D Bindungen ersetzt und die AP Stellen koordinativ abgesättigt werden. Durch schichtweise Deuterierung bei 475 K kann  $C_{58}D_{34}$  hergestellt werden. Die Strukturen deuterierter Fullerene auf der Oberfläche sind nicht dendritisch, sondern bilden kompakte glattrandige Inseln, die den Strukturen der van der Waals-artig gebundenen  $C_{60}$  Inseln ähneln.

IPR Deuterofullerene können thermisch aktiviert mittels Cäsiumdotierung vollständig dedeuteriert werden. Dabei entsteht ausschließlich  $Cs_xC_{60}$ . Die Reaktion setzt abrupt bei etwa 610 K ein und ist von der Sublimation von Cs und  $D_2$  begleitet. Die Dedeuterierung von non-IPR Fullerene mit Cs ist ebenfalls möglich, jedoch nicht so selektiv, und es entsteht in Abhängigkeit von der Cäsiumdosis  $Cs_xC_{58}D_y$ . Der minimal durch Cäsiumdotierung erreichbare Deuterierungsgrad ist  $C_{58}D_6$ , da die Deuteriumatome von den benachbarten Pentagonstellen vermutlich so stark gebunden sind, dass sie durch Cäsium nicht entfernt werden können.

Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich die Klasse der non-IPR Fullerene in physikalisch chemischen Eigenschaften und der Reaktivität in Modellreaktionen deutlich von den klassischen Fullerenen unterscheidet.

Die in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse über die speziellen Eigenschaften der non-IPR Fullerene ermöglichen nun weiteres experimentelles Arbeiten in diesem Bereich. So stehen durch den Einsatz der Vakuumtransfereinheit weitere experimentelle Methoden zur Verfügung. Es ist beispielsweise die Fortsetzung der schwingungsspektroskopischen Charakterisierung (Infrarot und Raman Spektroskopie) der in der Depositionsapparatur hergestellten Fullerenfilme geplant. Durch Vergleich der schwingungsspektroskopischen Spektren mit quantenmechanischen Rechnungen könnten die unter experimentellen

Bedingungen gebildeten non-IPR Fullerenisomere (bzw. Isomerverteilungen) eindeutig der jeweiligen Käfigstruktur zugeordnet werden. Auch die Beobachtung einer Käfig-Käfig Schwingung wäre ein weiterer Beweis für die kovalente Bindungsknüpfung zwischen non-IPR Fullerenkäfigen. Atomar aufgelöste Abbildungen dünner Filme massenselektierter Cluster mittels STM/STS oder aberrationskorrigiertem TEM könnten weitere Einblicke in die Isomerie, die Bindungsverhältnisse und den Wachstums bzw. Aggregierungsmechanismus der non-IPR Fullerene liefern.

Die Charakterisierung und Funktionalisierung der non-IPR Fullerene (bzw. deren Derivate) in (organischen) Lösungsmitteln nach erfolgreicher Extraktion aus der festen Phase und Trennung mittels HPLC bleibt weiterhin attraktiv, da dies die Untersuchung durch UV/VIS und NMR Spektroskopie ermöglichen würde. Bisherige Extraktionsversuche der unbehandelten non-IPR Fullerene sind vermutlich aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Käfigen gescheitert. Diese könnten jedoch durch die Absättigung der reaktiven Stellen mit Wasserstoff/Deuterium erniedrigt werden und damit eine Extraktion ermöglichen.

Durch die Methode der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung gekoppelt mit der präparativen Massenspektroskopie ist auch die Herstellung von weiteren massenselektierten endohedralen non-IPR Fullerenen prinzipiell möglich. Dabei sind vor allem der Wachstumsmechanismus und die thermische Stabilität dieser Materialien auf der Oberfläche interessant, da die reaktiven AP Stellen dieser Fullerene endohedral durch Metallatome stabilisiert sind und somit eine Modifikation der physikalisch chemischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Obwohl im experimentellen Aufbau eine sehr effiziente Ionenquelle zur Verfügung steht, ist eine Weiterentwicklung der Ionenerzeugung sinnvoll, um zukünftig Materialien bestehend aus massenselektierten Clustern in ausreichender Menge in kurzer Zeit herstellen zu können. Dabei ist vor allem der aufgrund der aufwendigen Reinigung limitierte Einsatz des Quadrupolmassenspektrometers zu überdenken (Sektorfeld, TOF).

Weitere Untersuchungen der für den Wachstumsmechanismus der non-IPR Fullerene entscheidenden Parameter sind ebenfalls von Interesse. Eine Aggregation der Teilchen bei der Adsorption mit geringer kinetischer Energie kann vermutlich durch eine Edelgasmatrix oder eine geeignete SAM Schicht (*self assembled monolayer*) modifiziert werden. Auch eine Abkühlung der Schwingungsfreiheitsgrade durch Stöße der

Fullerenionen mit kalten Edelgasteilchen in einer Driftzelle oder einer mehrpoligen Ionenfalle könnte einen Einfluss auf die auf der Oberfläche ausgebildeten Strukturen haben. Durch eine geeignete Driftzelle könnte auch durch die unterschiedliche Ionenmobilitäten verschiedener Fullerenisomere eine Isomerentrennung der Fullerenionen vor der Adsorption erreicht werden. Somit wäre die Herstellung von z. B. reinen non-IPR  $C_{60}$  Filmen ohne Abtrennung des  $I_h$  Isomers durch Destillation möglich.

Eine weitere Derivatisierung der non-IPR Fullerene mit atomarem Sauerstoff oder Halogenatomen ist durch den Einsatz der Mikrowellenentladungsquelle einfach durchführbar. Die physikalischen Eigenschaften der dabei entstehenden Fullerenderivate können in analoger Weise zu den Deuterofullerenen untersucht werden.

Als weiteres interessantes Arbeitsgebiet bietet sich die Kombination von massenselektierten Fulleren- und Metallclustern zur Herstellung einzigartiger clusterbasierender Materialien an. Dabei bewirkt die Korrugation der Fullerenoberfläche möglicherweise eine Separation der Metallcluster und verhindert die Koaleszenz der Metallteilchen. So könnten Reaktivität und Katalysereaktionen an separaten Metallclustern gezielt untersucht werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von vorstrukturierten Substraten, um Nanostrukturen bestehend aus massenselektierten Clustern zu erzeugen. Eine gezielte Herstellung von Nanostrukturen ist dabei durch den Einsatz der FIB Technik mit oder ohne nachfolgendes Ätzen der Proben möglich [201].

## A) Lebenslauf

Vor- und Zuname:	Daniel Löffler
Geburtsdatum:	21.06.1979
Geburtsort:	Vaihingen/Enz
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet, keine Kinder
1990-1993	Friedrich-Abel-Gymnasium Vaihingen/Enz
1993-1999	Theodor-Heuss-Gymnasium Mühlacker Abschluss: Abitur
07/1999 – 06/2000	Zivildienst in der Tagesspflege des Caritas-Altenzentrums St. Franziskus Mühlacker
10/2000-04/2005	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH) Abschluss: Diplom Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. M. Kappes mit dem Thema: „Synthese und Charakterisierung von Fullerenfilmen $C_n$ ( $50 \leq n \leq 60$ ) auf HOPG“
Seit 05/2005	Promotion und wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Karlsruhe, Institut für physikalische Chemie mikroskopischer Systeme

## B) Publikationsliste

1. "Photoelectron Spectroscopy of Isolated Multiply Negatively Charged Oligonucleotides", J. M. Weber, I. N. Ioffe, K. M. Berndt, D. Löffler, J. Friedrich, O. Ehrler, A. S. Danell, J. H. Parks, M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8585.
2. "Solid C<sub>58</sub> Films", A. Böttcher, P. Weis, S.-S. Jester, D. Löffler, A. Bihlmeier, W. Klopper, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 14, 2816.
3. "Photodetachment Spectroscopy of PtBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Probing the Coulomb Barrier of a Doubly Charged Anion", D. Löffler, J. M. Weber, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 224308.
4. "C<sub>n</sub> Films (n = 50, 52, 54, 56 and 58) on Graphite: Cage Size Dependent Electronic Properties", D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 054705.
5. "Deuteration-induced Scission of C<sub>58</sub> Oligomers", D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 22, 224705.
6. "Thermal stability of deuterated C<sub>60</sub> films", D. Löffler, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 48, 17743.
7. "Increase of the mean inner Coulomb potential in Au clusters induced by surface tension and its implication for electron scattering", R. Popescu, E. Müller, M. Wanner, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, A. Böttcher, D. Löffler, P. Weis, *Phys. Rev. B.*, **2007**, 76, 23, 235411.

8. "Thermal Stability, Phase segregation and Sublimation of Cesium Fulleride Thin Films", D. Löffler, P. Weis, S. Malik, A. Böttcher, M. M. Kappes, *Phys. Rev. B.*, **2008**, *77*, 155405.
9. "Morphology of C<sub>n</sub>-Films (50 ≤ n < 60): Inference of energy dissipation during deposition of hyperthermal fullerene cages", S.-S. Jester, D. Löffler, P. Weis, N. Stürzl, A. Böttcher, M. M. Kappes, *Surf. Sci.*, im Druck.
10. "Nanostructuring of C<sub>58</sub>-islands on HOPG", S.-S. Jester, D. Löffler, F. Perez-Willard, N. Stürzl, A. Böttcher, P. Weis, D. Gerthsen, M. M. Kappes, in Vorbereitung
11. "Thermal triggered dedeuteration of cesium-doped deuterofullerenes films", D. Löffler, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, *112*, 13789.
12. "Non-IPR C<sub>60</sub> Solids", D. Löffler, N. Bajales, M. Cudaj, P. Weis, S. Lebedkin, A. Bihlmeier, W. Klopfer, A. Böttcher, M. M. Kappes, eingereicht.
13. "Coarsening of mass-selected Au clusters on amorphous carbon at room temperature", R. Popescu, R. Schneider, D. Gerthsen, A. Böttcher, D. Löffler, P. Weis, M. M. Kappes, *Phys. Rev. B.*, eingereicht.

## C) Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. M. M. Kappes für die wohlwollende Förderung, Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft.

Dr. habil. A. Böttcher für die interessante Aufgabenstellung, die theoretische und praktische Einführung in das Thema, die hervorragende Betreuung, das sehr gute Arbeitsklima, welches sehr zur erfolgreichen Durchführung dieser Arbeit beigetragen hat.

S.-S. Jester, N. Bajales und N. Stürzl für die Aufnahme der AFM Topographien und die Hilfe bei Problemen sämtlicher Art.

Dr. P. Weis für die stete Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen mit der Apparatur und die anregenden Diskussionen.

M. Cudaj, M. Vonderach, S. Ulas, P. Bohländer und K. Bickel für die hilfreiche Unterstützung bei den Experimenten.

A. Bihlmeier für die Bereitstellung der zahlreichen Abbildungen und hilfreichen Unterstützung der experimentellen Arbeit durch quantenmechanische Rechnungen.

K. Stree, E. Kretschmar und dem Elektronikwerkstattteam für die kompetente Hilfe bei elektrotechnischen Problemen und der schnelle Reparatur elektronischer Bauteile.

Dem Werkstattteam um D. Waltz für die schnelle Ausführung technischer Arbeiten.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima und ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
- [2] M. Buhl, A. Hirsch, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1153.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic San Diego, **1996**.
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
- [5] A. Böttcher, P. Weis, A. Bihlmeier, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 5213.
- [6] A. Bihlmeier, *Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Fullerene  $C_n$  ( $50 \leq n \leq 60$ ) auf HOPG*, Diplomarbeit, Karlsruhe, **2004**.
- [7] D. Löffler, *Synthese und Charakterisierung von Fullerenenfilmen  $C_n$  ( $50 \leq n \leq 60$ ) auf HOPG*, Diplomarbeit, Karlsruhe, **2005**.
- [8] D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 054705.
- [9] S.-S. Jester, *Nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen*, Dissertation, Karlsruhe, **2008**.
- [10] S.-S. Jester, D. Löffler, P. Weis, N. Stürzl, A. Böttcher, M. M. Kappes, *Surf. Sci.*, im Druck.
- [11] D. Löffler, P. Weis, S. Malik, A. Böttcher, M. M. Kappes, *Phys. Rev. B.*, **2008**, 77, 155405.
- [12] D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 22, 224705.

- [13] D. Löffler, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 48, 17743.
- [14] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, **1995**.
- [15] E. Albertazzi, C. Domene, P. W. Fowler, T. Heine, G. Seifert, C. van Alsenoy, F. Zerbetto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 2913.
- [16] H. W. Kroto, *Nature*, **1987**, 329, 529.
- [17] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Nature*, **1992**, 355, 428.
- [18] X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3643.
- [19] A. Bihlmeier, C. C. M. Samson, W. Klopper, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, 6, 2625.
- [20] [www.cumschmidt.de/bilder](http://www.cumschmidt.de/bilder) (Stand: 14.08.2008).
- [21] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. J. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 3322.
- [22] S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.*, **1990**, 61, 3686.
- [23] F. Henrich, *Spektroskopie an Fullerenen, Fullerendimerene und Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Karlsruhe, **2000**.
- [24] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, **1995**.
- [25] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science*, **2002**, 295, 5559, 1500.
- [26] M. F. Jarrold, *Nature*, **2000**, 407, 26.
- [27] H. Schwarz, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 10, 1475.
- [28] N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 77.
- [29] J. R. Heath, *ACS Symp. Ser.*, **1991**, 481, 1.
- [30] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, Teubner Verlag, **2007**.

- [31] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes - Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [32] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, S. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 8634.
- [33] B. P. Tarasov, V. N. Fokin, A. P. Moravskii, Y. M. Shul'ga, *Russ. Chem. Bull.*, **1997**, *246*, 649.
- [34] N.-X. Wang, J.-P. Zhang, *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, *110*, 6276.
- [35] A. V. Talyzin, Y. O. Tsybin, T. M. Schaub, P. Mauron, Y. M. Shul'ga, A. Züttel, B. Sundqvist, A. M. Marshall, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, *109*, 12742.
- [36] K. Beardmore, R. Smith, A. Richter, B. Mertesacker, *Vacuum*, **1995**, *46*, 1091.
- [37] S. M. C. Vieira, W. Ahmed, P. R. Birkett, C. A. Rego, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *347*, 355.
- [38] R. C. Haddon, L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 137.
- [39] R. C. Haddon, *Science*, **1993**, *261*, 1545.
- [40] C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, H. D. Beckhaus, E. E. B. Campbell, R. Tellgmann, H. Schwarz, T. Weiske, S. Pitter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 584.
- [41] K. Shigematsu, K. Abe, *Chem. Express*, **1992**, *7*, 905.
- [42] A. D. Darwish, A. G. Avent, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1996**, *2*, 2051.
- [43] J. Nossal, R. K. Saini, L. B. Alemany, M. Meier, W. E. Billups, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 4167.
- [44] K. P. Meletov, G. A. Kourouklis, *J. Experimental and Theoretical Physics*, **2005**, *100*, *4*, 760.

- [45] A. S. Lobach, Yu. M. Shul'ga, O. S. Roshchupkina, A. I. Rebrov, A. A. Perov, Yu. G. Morozov, V. N. Spector, *Fullerene Sci. Technol.*, **1998**, 6, 375.
- [46] A. D. Darwish, A. K. Abdul-Sada, G. J. Langley, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Synth. Met.*, **1996**, 77, 303.
- [47] A. A. Peera, L. B. Alemany, W. E. Billups, *Appl. Phys. A.*, **2004**, 78, 995.
- [48] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, **1991**, 350, 600.
- [49] K. Tanigaki, I. Hirose, T. W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. S. Tsai, S. Kuroshima, *Nature*, **1992**, 356, 419.
- [50] O. Chauvet, G. Oszlányi, L. Forró, P. W. Stephens, M. Tegze, G. Faigel, A. Jánossy, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, 2721.
- [51] P. R. Surjan, A. Lazar, M. Kallay, *Phys. Rev. B.*, **1998**, 58, 7, 3490.
- [52] A. Huq, P. W. Stephens, G. M. Bendele, R. M. Ibberson, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 347, 13.
- [53] V. Brouet, H. Alloul, L. Forró, *Phys. Rev. B.*, **2002**, 66, 155123.
- [54] G. Klupp, P. Matus, D. Quintavalle, L. F. Kiss, E. Kovats, N. M. Nemes, K. Kamaras, S. Pekker, A. Janossy, *Phys. Rev. B.*, **2006**, 74, 195402.
- [55] S. Saito, K. Unemoto, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Solid State Commun.*, **2004**, 130, 335.
- [56] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming, B. R. Zegarski, *Solid State Commun.*, **1995**, 93, 327.
- [57] P. Dahlke, P. F. Henry, M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1571.
- [58] G. Klupp, K. Kamarás, N. M. Nemes, C. M. Brown, and J. Leão, *Phys. Rev. B.*, **2006**, 73, 085415.

- [59] O. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley jr., A. B. Smith III, D. E. Cox, *Nature*, **1991**, 351, 462.
- [60] S. Diaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martin, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, 5545.
- [61] D.-L. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, C.-C. Sun, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1029.
- [62] W. Q. Tian, J.-K. Feng, Y. A. Wang, Y. Aoki, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 094105.
- [63] S. Diaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martin, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 184306.
- [64] M. Alcamí, G. Sánchez, S. Díaz-Tendero, Y. Wang, F. Martín, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **2007**, 7, 1329.
- [65] S. Tomita, J. U. Anderson, C. Gottrup, P. Hvelplund, U. V. Pedersen, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 073401.
- [66] A. Bihlmeier, W. Klopper, *PCCP*, im Druck.
- [67] S. J. Austin, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, G. Orlandi, E. Zerbetto, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 99, 8076, 8081.
- [68] S. J. Austin, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, E. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 146.
- [69] C. D. Latham, M. I. Heggie, R. Jones, P. R. Briddon, *Recent Advances In The Chemistry And Physics Of Fullerenes*, 2, The Electrochemical Society, **1995**.
- [70] J. Y. Yi, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 8634.
- [71] K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2463.
- [72] E. E. Campbell, *Fullerene Collision Reactions*, 1st Edition, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2003**.
- [73] S. Arepalli, C. D. Scott, P. Nikolaev, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 320, 26.
- [74] M. Foltin, M. Lezius, P. Scheier, T. D. Märk, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 9624.

- [75] R. Wörgötter, B. Dünser, P. Scheier, T. D. Märk, M. Foltin, C. E. Klots, J. Laskin, C. Lifshitz, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 1225.
- [76] S. Diaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín, *Phys. Rev Lett.*, **2005**, 95, 013401.
- [77] D. Mitchell, P. W. Fowler, F. Zerbetto, *J. Chem. B.*, **1996**, 29, 4895.
- [78] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff, *Nature*, **2000**, 407, 60.
- [79] P. Landenberger, *Polyfunktionalisierte und hoch ungesättigte Dodecahedrane - das C<sub>20</sub> Fulleren*, Dissertation, Universität Freiburg, **2001**.
- [80] G. von Helden, M. T. Hsu, N. G. Gotts, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 1-2, 15.
- [81] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze, G. Seifert, P. W. Fowler, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 24, 5378.
- [82] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl, *Nature*, **1998**, 393, 771.
- [83] Z. Chen, *Angewandte Chemie*, **2004**, 116, 4794.
- [84] A. Koshio, M. Inakuma, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 398.
- [85] A. Koshio, M. Inakuma, Z. W. Wang, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 7908.
- [86] K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12693.
- [87] C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature*, **2001**, 408, 426.
- [88] M. Takata, E. Nishibori, C. R. Wang, M. Sakata, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 372, 512.
- [89] H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7782.

- [90] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature*, **2000**, 408, 427.
- [91] M. M. Olmstead, H. M. Lee, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 900.
- [92] K. Bucher, J. Mende, M. Mehring, M. Jansen, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **2007**, 15, 29.
- [93] S. Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R. B. Huang, C. R. Wang, X. Zhang, M. L. Liu, S. L. Deng, L. S. Zheng, *Science*, **2004**, 304, 699.
- [94] P. A. Troshin, A. G. Avent, A. D. Darwish, N. Martsinovich, A. K. Abdul-Sada, J. M. Street, R. Taylor, *Science*, **2005**, 309, 278.
- [95] C. R. Wang, Z. Q. Shi, L. J. Wan, X. Lu, L. Dunsch, C. Y. Shu, Y. L. Tang, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 6605.
- [96] S. Yang, M. Kalbac, A. Popov, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7856.
- [97] Z. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 36, 4690.
- [98] Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, G. Su, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 549.
- [99] J. F. Anacleto, H. Perreault, R. K. Boyd, S. Pleasance, M. A. Quilliam, J. B. Howard, Y. Makarovskiy, A. L. Lafleur, *Rapid Comm. In Mass Spectrometry*, **1992**, 6, 214.
- [100] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, Th. Reiners, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **1994**, 12, 2925.
- [101] Thermo VG Scientific, Operating Manual, UVL-HI-384, **2002**.
- [102] R. C. Tatar, S. Rabii, *Phys. Rev. B.*, **1982**, 25, 4126.
- [103] J. R. Pfister, *Streuung von Fulleren-Ionen an Graphitoberflächen*, Dissertation, Karlsruhe, **1999**.
- [104] A. W. Moore, *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. Walker jr., P. A. Thrower (Hrsg.), M. Dekker, New York, **1973**.

- [105] Sabine Richard-Schneider, *Strukturierte Kohlenstoffnetzwerke: Theorie und Experiment*, Dissertation, Karlsruhe, **1997**.
- [106] <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsb.html> (Stand: 14.08.2008).
- [107] E. Kolodney, B. Tsipinyuk, A. Budrevich, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 9263.
- [108] D. C. Lim, R. Dietsche, M. Bubek, T. Ketterer, G. Ganteför, Y. D. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 439, 4-6, 364.
- [109] D. C. Lim, R. Dietsche, G. Ganteför, Y. D. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 457, 4-6, 391.
- [110] R. Popescu, E. Müller, M. Wanner, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, A. Böttcher, D. Löffler, P. Weis, *Phys Rev B.*, **2007**, 76, 235411.
- [111] R. Popescu, R. Schneider, D. Gerthsen, A. Böttcher, D. Löffler, P. Weis, M. M. Kappes, *Phys. Rev. B.*, eingereicht.
- [112] W. Paul, H. Steinwedel, *Z. Naturforsch.*, **1953**, 8a, 448.
- [113] W. Paul, M. Raether, *Z. Phys.*, **1955**, 140, 3, 262.
- [114] W. Paul, H. P. Reinhard, U. von Zahn, *Z. Phys.*, **1958**, 152, 2, 143.
- [115] E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Chichester, **2002**.
- [116] L. R. Apker, *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, 40, 846.
- [117] A. M. de Jong, J. W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.*, **1990**, 233, 355.
- [118] P. A. Redhead, *Vacuum*, **1962**, 12, 203.
- [119] J. L. Falconor, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **1975**, 48, 393.
- [120] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Topics in Physical Chemistry, Vol.1, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1991**.

- [121] J. W. Niemantsverdriet, P. Dolle, K. Markert, K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **1987**, 5, 875.
- [122] C. M. Chan, R. Aris, W. H. Weinberg, *Appl. Surf. Sci.*, **1978**, 1, 360.
- [123] D. A. King, *Surf. Sci.*, **1975**, 47, 384.
- [124] E. Habenschaden, J. Küppers, *Surf. Sci.*, **1984**, 138, 147.
- [125] J. W. Niemantsverdriet, K. Markert, K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci.*, **1988**, 31, 211.
- [126] A. Einstein, *Annalen der Physik*, **1905**, 17, 132.
- [127] User's Guide, EA 125 Energy Analyser, Omicron Nanotechnology, **2002**.
- [128] User Guide, DAR 400, Omicron Nanotechnology, **2006**.
- [129] P. Ruffieux, O. Gröning, M. Biemann, P. Mauron, L. Schlapbach, P. Gröning, *Phys. Rev. B.*, **2002**, 66, 245416.
- [130] I. R. Cowling, J. Fletcher, *J. Phys. B.*, **1973**, 6, 665.
- [131] Y.-K. Kim, M. E. Rudd, *Phys. Rev. A.*, **1994**, 50, 3954.
- [132] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, **1994**.
- [133] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 930.
- [134] P. Meakin, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 2426.
- [135] P. A. Gravil, M. Devel, P. Lambin, X. Bouju, C. Girard, A. A. Lucas, *Phys. Rev. B.*, **1996**, 53, 1622.
- [136] L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee, *Phys. Rev. B.*, **2000**, 62, 13104.
- [137] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, 95501.
- [138] M. Head-Gordon, J. C. Tully, *Surf. Sci.*, **1992**, 268, 113.
- [139] L.-Q. Xia, J. R. Engstrom, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 5329.

- [140] E. Molinari, M. Tomellini, *Surf. Sci.*, **2007**, 601, 1.
- [141] J. R. Trail, M. C. Graham, D. M. Bird, M. Persson, S. Holloway, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88, 166802.
- [142] H. Su, W. A. Goddard III, Y. Zhao, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 5691.
- [143] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.*, **1984**, 47, 399.
- [144] C. T. Reevers, B. A. Ferguson, C. B. Mullins, G. O. Sitz, B. A. Helmer, D. B. Graves, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 7567.
- [145] L. A. DeLouise, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 180, 3, 149.
- [146] M. C. McMaster, S. L. M. Schröder, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **1993**, 297, 253.
- [147] C. E. Sosolik, J. R. Hampton, A. C. Lavery, B. H. Cooperx, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, 013201.
- [148] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, *Surf. Sci. Rep.*, **1993**, 17, 213.
- [149] A. Bekkerman, B. Tsipinyuk, A. Budrevich, E. Kolodney, *Inter. J. of Mass Spec. and Ion Proc.*, **1997**, 167, 559.
- [150] C.-K. Chen, S.-C. Chang, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 5051.
- [151] S. Okada, S. Saito, *Phys. Rev. B.*, **1999**, 59, 1930.
- [152] D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, M. Matsushita, J. Schmidt, G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 233, 284.
- [153] J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, T. Hara, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 595.
- [154] G. Sanchez, S. Diaz-Tendero, M. Alcami, F. Martin, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 416, 14.
- [155] A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, D. Arvanitis, J. Hasselsröm, N. Martenson, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 260, 71.

- [156] G. Gensterblum, K. Hevesi, B. Y. Han, L. M. Yu, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, A. A. Lucas, D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. van Tandeloo, G. Bendele, T. Buslaps, R. L. Johnson, M. Foss, R. Feidenhans'l, G. le Lay, *Phys. Rev. B.*, **1994**, 50, 11981.
- [157] A. Böttcher, P. Weis, S.-S. Jester, D. Löffler, A. Bihlmeier, W. Klopper, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 2816.
- [158] B.-Y. Han, K. Hevesi, L. Yu, G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **1995**, 13, 1036.
- [159] M. B. Jost, P. J. Benning, D. M. Poirier, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 184, 5-6, 423.
- [160] N. Sato, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Phys.*, **1992**, 162, 433.
- [161] M. W. Ruckman, B. Xia, L. S. Qiu, *Phys. Rev. B.*, **1993**, 48, 15457.
- [162] J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen. T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 1741.
- [163] S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 190, 169.
- [164] E. Rotenberg, C. Enkvist, P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, N. Martensson, *Phys. Rev. B.*, **1996**, 54, 5279.
- [165] P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, A. Nilsson, N. Martensson, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B.*, **1993**, 48, 18296.
- [166] S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2637.
- [167] P. J. Benning, D. M. Poirier, N. Troullier, J. L. Martins, J. H. Weaver, R. E. Haufler, P. L. F. Chibante, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B.*, **1991**, 44, 1962.
- [168] M. R. Nimlos, J. Filley, J. T. McKinnon, *J. Phys. Chem. A.*, **2005**, 109, 9896.

- [169] B. R. Eggen, M. I. Heggie, G. Jungnickel, C. D. Latham, R. Jones, P. R. Briddon, *Science*, **1996**, 272, 87.
- [170] I.-H. Lee, S. Jun, H. Kim, S. Y. Kim, Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 011913.
- [171] M. Büttner, P. Reinke, P. Oelhafen, *Surf. Sci.*, **2007**, 601, 280.
- [172] D. Löffler, N. Bajales, M. Cudaj, P. Weis, S. Lebedkin, A. Bihlmeier, W. Klopfer, A. Böttcher, M. M. Kappes, eingereicht.
- [173] M. Menon, K. R. Subbaswamy, M. Sawtarie, *Phys. Rev. B.*, **1994**, 49, 19, 13966.
- [174] G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, **1997**, 387, 583.
- [175] P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sundqvist, P. A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, S. Buga, A. Inaba, *Phys. Rev. B.*, **1999**, 60, 24, 16920.
- [176] H. F. Bettinger, B. I. Yakobson, G. E. Scuseria, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003** 125, 5572.
- [177] A. I. Podlivaev, L. A. Openov, *JETP Letters*, **2005**, 81, 533.
- [178] L. Goodwin, *Phys. Rev. B.*, **1991**, 44, 11432.
- [179] L. Udvardi, G. Szabo, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, 8, 10959.
- [180] A. Böttcher, S. Fichtner-Endruschat, M. Wohlers, H. Niehus, *Surf. Sci.*, **1997**, 388, 177.
- [181] T. Takahashi, T. Morimoto, T. Yokoya, *Physica C.*, **1994**, 232, 227.
- [182] M. De Seta, L. Petaccia, F. Evangelisti, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, 8, 7221.
- [183] A. Touzik, H. Hermann, K. Wetzig, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 7131.
- [184] A. Touzik, H. Hermann, K. Wetzig, *Phys. Rev. B.*, **2002**, 66, 075403.
- [185] G. Faigel, G. Bortel, M. Tegze, L. Granasy, S. Pekker, G. Oszlanyi, O. Chauvet, G. Baumgartner, L. Forro, P. W. Stephens, G. Mihaly, A. Janossy, *Phys. Rev. B.*, **1995**, 52, 3199.

- [186] J. Schiessling, I. Marenne, L. Kjeldgaard, P. Rudolf, *Surf. Sci.*, **2007**, 601, 3933.
- [187] M. Eremitchenko, R. Ötting, S. Krischok, S. Döring, R. Temirov, J. A. Schaefer, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **2005**, 13, 131.
- [188] M. Eremitchenko, S. Döring, R. Temirov, J. A. Schaefer, *Phys. Rev.*, **2005**, 71, 045410.
- [189] A. Popovic, G. Drazic, J. J. Marsel, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, **1994**, 8, 985.
- [190] P. A. Dorozhko, A. S. Lobach, A. A. Popov, V. M. Senyavin, M. V. Korobov, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 336, 39.
- [191] J. Nossal, R. K. Saini, A. K. Sadana, H. F. Bettinger, L. B. Alemany, G. E. Scuseria, W. E. Billups, M. Saunders, A. Khong, R. Weisemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8482.
- [192] D. Koller, M. C. Martin, P. W. Stephens, L. Mihaly, S. Pekker, A. Janossy, O. Chauvet, L. Forro, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 1015.
- [193] V. P. Tarasov, Y. B. Muravlev, V. N. Fokin, Y. M. Shulga, *Appl. Phys. A.*, **2004**, 78, 1001.
- [194] C. H. Chol, H. I. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 359, 446.
- [195] L. Xu, H. Y. Xiao, X. T. Zu, *Chem. Phys.*, **2005**, 315, 155.
- [196] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys Rev. B.*, **1992**, 46, 1754.
- [197] M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J. F. Armbruster, T. R. Cummins, H. A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt, E. Sohmen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1995**, 7, 8219.
- [198] H. Yamamoto, K. Seki, T. Enoki, H. Inokuchi, *Solid State Commun.*, **1989**, 69, 425.
- [199] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3305.
- [200] K. Ichimura, E. Takamura, M. Sano, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.*, **1992**, 320, 604.

- [201] A. Böttcher, M. Heil, N. Stürzl, S.-S. Jester, S. Malik, F. Perez-Willard, P. Brenner, D. Gerthsen, M. M. Kappes, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 5889.