

Nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Stefan-Sven Jester

aus Limburgerhof.

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: PD Dr. D. Nattland

Tag der mündlichen Prüfung: 21. April 2008

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Fulleren C₅₈ | 3 |
| 2.1. Klassische Fullerene | 3 |
| 2.1.1. Herstellungsverfahren | 3 |
| 2.2. Eigenschaften | 4 |
| 2.3. Neuartige Fullerene | 5 |
| 2.3.1. Literaturübersicht | 5 |
| 2.3.2. Entstehungsmechanismus und Molekülstruktur von C ₅₈ | 6 |
| 3. Experimenteller Aufbau | 10 |
| 3.1. Komponenten zur Probenpräparation | 10 |
| 3.2. Vakuumsystem | 13 |
| 3.3. Ionenerzeugung | 14 |
| 3.4. Massenselektion | 15 |
| 3.5. Charakterisierung des Primärstrahls | 20 |
| 3.6. Bestimmung der Ionendosis/Größe der Abscheidungsregion | 21 |
| 3.7. Depositionskammer | 22 |
| 3.8. Analysenkammer | 22 |
| 3.9. Präparationskammer | 23 |
| 3.10. Vakuumschleuse | 24 |
| 3.11. Rastersondenmikroskopie | 25 |
| 3.11.1. Überblick über Rastersondentechniken | 25 |
| 3.11.2. Messmodi | 27 |
| 3.11.3. Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe | 28 |
| 3.11.4. Betriebsmodi | 33 |
| 3.11.5. Experimenteller Aufbau | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.11.6. Informationsgehalt von AFM-Abbildungen | 44 |
| 4. Präparation und Charakterisierung von HOPG | 46 |
| 4.1. Struktur und Eigenschaften von HOPG | 46 |
| 4.2. Präparation, Topographie und Eigenschaften der HOPG(0001)-Oberfläche | 47 |
| 5. C₅₈-Filme als neuartiges Material | 50 |
| 5.1. Wachstum von C ₅₈ auf HOPG | 51 |
| 5.1.1. Ausbildung dendritischer Strukturen | 51 |
| 5.1.2. Wachstumsmechanismus: Anfängliches Stadium der Abscheidung | 56 |
| 5.1.3. Wachstumsmechanismus: Abscheidung auf den Terrassen | 67 |
| 5.1.4. Wachstumsmechanismus: Spätere Abscheidungsstadien | 69 |
| 5.1.5. Abhängigkeit der Inselmorphologie von der kinetischen Energie der auftreffenden C ₅₈ -Moleküle | 71 |
| 5.2. Thermische Stabilität der C ₅₈ -Filme | 78 |
| 5.2.1. Inselmorphologie in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur . . . | 78 |
| 5.2.2. Thermische Desorption der C ₅₈ -Filme | 86 |
| 5.2.3. Chemische Stabilität | 87 |
| 5.2.4. Oberflächentopographie nach der Desorption | 88 |
| 5.3. Elektronische Struktur der C ₅₈ -Filme | 90 |
| 5.4. Zusammenfassung | 92 |
| 6. Herstellung und Charakterisierung von C₅₈D_x | 96 |
| 6.1. Hintergrund | 96 |
| 6.2. Deuterierung von C ₅₈ -Filmen | 97 |
| 6.3. Thermische Stabilität der deuterierten C ₅₈ -Filme | 98 |
| 6.3.1. Zusammensetzung der deuterierten C ₅₈ -Filme | 100 |
| 6.3.2. Thermische Stabilität von C ₅₈ D _x -Filmen | 102 |
| 6.4. Topographie der C ₅₈ D _x -Filme auf HOPG | 105 |

| | |
|---|------------|
| 6.5. Desorbierbarkeit deuterierter C_{58} -Filme | 108 |
| 6.6. Elektronische Struktur von $C_{58}D_x$ | 108 |
| 6.7. Zusammenfassung | 111 |
| 7. Nanostrukturierung von C_{58}-Inseln auf HOPG | 113 |
| 7.1. Präparation der FIB-Defekte | 114 |
| 7.2. Morphologie der FIB-Defekte | 115 |
| 7.2.1. Simulationen | 115 |
| 7.2.2. Experimentelle Bestimmung der Defektopographie | 117 |
| 7.3. Thermische Stabilität der Defekte | 122 |
| 7.4. Bedingungen für die Anlagerung von C_{58} an Defektzentren | 122 |
| 7.5. Abscheidung von C_{58}^+ auf vorstrukturiertem HOPG bei Raumtemperatur | 126 |
| 7.6. Thermisch induzierte Selbstorganisation von C_{58} auf vorstrukturiertem HOPG | 131 |
| 7.6.1. Rolle der Defektabstände bei der Ausbildung der C_{58} -Inseln | 131 |
| 7.7. Abscheidung bei variiertener Einfallenergie und Substrattemperatur | 133 |
| 7.7.1. Abscheidung bei erhöhter Einfallenergie | 134 |
| 7.7.2. Abscheidung bei erhöhter Substrattemperatur | 135 |
| 7.8. Topographie der Oberfläche nach der Desorption | 136 |
| 7.9. Desorption von C_{58} nach Deuterierung | 137 |
| 7.10. Zusammenfassung | 139 |
| 8. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren | 140 |
| 8.1. Motivation | 140 |
| 8.1.1. Relevanz der Einzelröhren-Messungen | 141 |
| 8.2. Struktur und Eigenschaften | 142 |
| 8.3. Herstellungsverfahren | 144 |
| 8.4. Herstellung stabiler SWNT-Suspensionen | 147 |
| 8.4.1. Aufreinigung und Trennverfahren | 148 |

| | |
|---|------------|
| 8.4.2. Bestimmung der Durchmesser- und Längenverteilungen | 149 |
| 8.5. Elektronische Eigenschaften von SWNTs | 149 |
| 8.6. Optische Eigenschaften | 153 |
| 8.6.1. Auswahlregeln | 154 |
| 8.6.2. Excitonenzustände | 158 |
| 8.6.3. Dunkle Excitonenzustände | 161 |
| 8.6.4. Energietransfer | 161 |
| 8.7. Raman-Spektren von SWNTs | 162 |
| 8.8. Energieniveaudiagramm | 164 |
| 8.9. PL-Karten von SWNTs in Lösung | 165 |
| 9. Präparation und Charakterisierung der Oberflächen | 168 |
| 9.1. Saphir | 168 |
| 9.2. Herstellung der Markierungen | 168 |
| 9.2.1. Probenvorbereitung | 169 |
| 9.2.2. Elektronenstrahlolithographie | 170 |
| 9.2.3. Metallabscheidung | 170 |
| 9.2.4. <i>Lift-off</i> -Verfahren | 171 |
| 9.2.5. Charakterisierung der Proben | 171 |
| 9.3. Aufbringen der SWNTs | 171 |
| 10. Rasterkraftmikroskopie an SWNTs | 174 |
| 10.1. Informationsgehalt der AFM-Abbildungen | 174 |
| 10.2. Manipulation von SWNTs | 175 |
| 11. Photolumineszenzmikroskopie: Experimenteller Aufbau | 178 |
| 12. Wiederfinden individueller Nanoröhren | 182 |
| 12.1. Kombination von AFM und PL-Mikroskopie | 182 |

| | |
|--|------------|
| 13. Photolumineszenzspektren individueller SWNTs/Bündel | 184 |
| 13.1. Repräsentative Photolumineszenzspektren von SWNTs auf Saphir | 184 |
| 13.1.1. Röhre A | 184 |
| 13.1.2. Röhre B | 186 |
| 13.1.3. Röhre C | 189 |
| 13.2. Statistische Betrachtung der Einzelröhren-Messungen | 194 |
| 13.2.1. Bündelstatistik D ₂ O/1 % Natriumcholat | 197 |
| 13.2.2. Bündelstatistik D ₂ O/1 % SDBS | 203 |
| | |
| 14. Zusammenfassung und Ausblick | 208 |
| 14.1. Fullerene | 208 |
| 14.2. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren | 209 |
| | |
| Literatur | 211 |
| | |
| 15. Anhang | 233 |
| | |
| A. STM an C₅₈-Filmen auf HOPG | 233 |
| | |
| B. Aufbau eines Aufdampfstandes | 234 |
| | |
| C. Danksagung | 236 |
| | |
| D. Publikationsliste | 238 |
| | |
| E. Lebenslauf | 240 |

1. Einleitung

Seit der Entwicklung des Krätschmer-Huffman-Verfahrens [1] zur Herstellung von Fullerenen und Iijimas Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren [2] gibt es weltweite Bestrebungen, die neuartigen Verbindungsklassen zu verstehen und einzusetzen. Ein wichtiger Aspekt ist die Trennung und Charakterisierung der verschiedenen Spezies.

Klassische Fullerene wie C_{60} , C_{70} und C_{84} sind mittels Bogenentladung [1], nachfolgender Extraktion der (löslichen) Produkte und Trennung mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie zugänglich. Nicht-klassische Fullerene entstehen beispielsweise auch bei der Elektronenstoßionisierung/-Fragmentierung von Fulleren-Dampf. In dieser Arbeit wird die Auftrennung und Isolierung dabei entstehender Produkt-Ionen mittels präparativer Massenspektrometrie und nachfolgender Abscheidung von Filmen letzterer auf Substratoberflächen unter weichen Landebedingungen im Ultrahochvakuum realisiert. Der Schwerpunkt des ersten Teils der Arbeit liegt auf der Untersuchung des Wachstums und der Morphologie der so präparierten C_n -Filmen ($50 \leq n < 60$) mittels (*ex situ*) Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit der experimentellen Parameter der Probenpräparation (wie beispielsweise der primären kinetischen Energie, der Abscheidungs-dosis oder der Substrattemperatur). Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf dem C_{58} -Molekül.

Das Wachstums- und Aggregationsverhalten der C_n -Filme wird durch die Stellen benachbarter Fünfringe, welche die neuartigen Fullerene charakterisieren, entscheidend bestimmt und weicht deutlich von dem klassischer Fullerene ab. Auf der Basis der Kenntnisse über die Eigenschaften und die Reaktivität des Moleküls wird eine selbstorganisierte Nanostrukturierung von C_{58} -Inseln auf vorstrukturierten Substraten demonstriert.

Wässrige Suspensionen einwandiger Kohlenstoffnanoröhren, die durch Gradientenzentrifugation nach Durchmesser und Bündelanteil angetrennt wurden, bilden die Grundlage für den zweiten Teil der Arbeit. Der Schwerpunkt davon liegt auf der Untersuchung der Photolumineszenzeigenschaften substratgestützter halbleitender einwandiger Kohlenstoffnanoröhren, welche Rückschlüsse auf die elektronische und geometrische Struktur

1. *Einleitung*

der einzelnen Objekte erlauben. Mittels einer auf geeigneten Markern basierenden Methode lassen sich einzelne Nanoröhren im Rasterkraftmikroskop und im Photolumineszenzmikroskop wiederauffinden und untersuchen. Auf der Grundlage der Kombination beider experimenteller Techniken wird die Photolumineszenz unter genauer Kenntnis der Umgebung einer Nanoröhre, Bündelung oder Aggregation untersucht.

2. Fulleren C₅₈

2.1. Klassische Fullerene

„Klassische“ Fullerene C_n sind Käfigmoleküle, welche aus zwölf Fünfecken und $n/2 - 10$ Sechsecken bestehen. Für alle bisher isolierten klassischen Fullerene wurde gezeigt, dass alle Fünfecke voneinander durch dazwischenliegende Sechsecke getrennt sind, was in der Literatur als Isolierte-Fünfring-Regel (*isolated pentagon rule*, IPR) bezeichnet wird [3].

2.1.1. Herstellungsverfahren

Die Methode der **Laserverdampfung** zur Herstellung eines Überschall-Clusterstrahls wurde 1980-81 von Smalley et al. [4] entwickelt und 1984 erstmals bei Exxon [5] zur Herstellung von Kohlenstoffclustern verwendet.

Durch Verdampfung von Graphit mit einem Laserpuls (30–40 mJ, 532 nm, 5 ns Pulsdauer) wird ein Kohlenstoffplasma erzeugt. Führt man diesen Prozess unter Heliumatmosphäre durch, führen Kollisionen der verdampften Kohlenstoffspezies mit den Heliumatomen zur raschen Abkühlung des Plasmas, wobei auch die Abfuhr der Bindungsenergie zweier stoßender Spezies durch eine Thermalisierung im Heliumbad ermöglicht wird.

Die freie Expansion dieses clusterbeladenen Gases ins Vakuum erzeugt einen Überschallmolekularstrahl, dessen Produktzusammensetzung zunächst mit einem Flugzeitmassenspektrometer [5, 6] und später mittels Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie [7] charakterisiert wurde. Kroto et al. [6] beschrieben die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Zeitdauer zwischen der Öffnung eines gepulsten Heliumventils und dem Einstrahlen des Laserpulses. Wenn der Laserpuls bei maximalem Heliumdruck ausgelöst wird, entsteht als Hauptprodukt C₆₀, das Produkt, welches die intensivsten Clusterbedingungen in der Quelle überlebt. Mit dieser Zeitgebung wird das Kohlenstoffplasma am raschesten thermalisiert, der Verlust von Kohlenstoffspezies an die Quellwände minimiert und die Zahl reaktiver Stöße zwischen den Kohlenstoffspezies maximiert. Mit dem verwendeten experimentellen Aufbau wurde

eine Ausbeute von bis zu 50 % C_{60} erzielt.

Erst das von Krätschmer et al. [1] entwickelte **Lichtbogenverfahren** gestattete jedoch eine Herstellung von C_{60} und anderen Fullerenen in Mengen, die eine weitere systematische physikalische und chemische Charakterisierung des Materials ermöglichten. Dabei wurden Kohlenstoffspezies aus einem widerstandsgeheizten Graphitstab oder später in einem Plasma zwischen zwei Graphitelektroden verdampft und in einer Heliumatmosphäre abgekühlt. Die Soxhlet-Extraktion des Rußes mit Toluol führte zur Isolierung der IPR-Isomere der Reaktionsprodukte: Es wurden 20–40 % lösliche Produkte mit einer typischen Zusammensetzung von C_{60} (65 %), C_{70} (30 %) und höheren Fullerenen (5 %), vorwiegend C_{76} , zwei Isomeren C_{78} und C_{84} erhalten [8], welche die Vorstufe für die meisten chemischen Derivatisierungsmethoden [9] darstellten.

2.2. Eigenschaften

Es kann mathematisch begründet werden, dass der kleinste Kohlenstoffkäfig, der die IPR-Regel erfüllt, das C_{60} -Molekül mit seiner wohlbekanntem I_h -Symmetrie ist [10]. Kleinere Kohlenstoffkäfige müssen entweder benachbarte Pentagone (*adjacent pentagons*, nAP , nicht der IPR konforme Cluster) oder weitere nicht-klassische Strukturen, wie z.B. Heptagone (HP), enthalten. Sie werden auch im Fullerenruß vermutet, sind jedoch bisher noch nicht isoliert worden. Man nimmt an, dass die Stellen benachbarter Fünfringe aufgrund einer erhöhten sterischen Spannung (sterischer Effekt, geschwächte π -Bindungen) und einer Resonanzdestabilisierung aufgrund des pentalenartigen 8π -Elektronensystems (elektronischer Effekt) eine geringere Stabilität aufweisen [11]. Dies führt zu einer höheren Gesamtenergie der nicht der IPR konformen Isomere gegenüber den vergleichbaren der IPR konformen Isomere. Dichtefunktionaltheorie (DFT)-basierte Rechnungen sagen voraus, dass in kondensierter Phase bei benachbarten Käfigen zwischen den jeweiligen AP-Stellen starke kovalente Bindungen ausgebildet werden können und die Aktivierungsbarrieren hierfür relativ gering sind, so dass die mangelnde Löslichkeit durch Ausbildung polymerer Netzwerke [12–22] begründet wird.

2.3. Neuartige Fullerene

Alle klassischen Käfige bilden van-der-Waals-gebundene halbleitende molekulare Festkörper aus [23]. Kürzlich hat sich herausgestellt, dass Fullerene und die verwandten Kohlenstoffnanoröhren als nanometerskalige Bausteine für temperaturbeständige Nanomaschinen, welche unter extrem hohen Stromdichten (und Photonenflüssen) funktionsfähig bleiben, nützlich sein können [24, 25]. Im Gegenzug hat dies den Bedarf an neuartigen Fullerenen mit verschiedenen Größen und Käfig-Isomerstrukturen zur Ausbildung neuartiger Kohlenstoffmaterialien mit definiert bestimmbar elektronischen Eigenschaften (Elektronenleitfähigkeit, Bandlücke, Elektronenaffinität, Ionisierungspotential etc.) wieder aufgefrischt [26, 27].

2.3.1. Literaturübersicht

(i) **Symmetrieverwandtschaften:** Ein möglicher Weg zu anderen Fullerenen ergibt sich aus der Suche nach Symmetrieverwandtschaften. Zwei Symmetrieverwandte zu C_{60} sind aus theoretischer Sicht ein C_{180} -Isomer (welches experimentell nur in geringen Mengen zugänglich ist) und ein mögliches käfigförmiges C_{20} -Isomer. Die experimentelle Bestimmung der geometrischen Strukturen von Molekülen ist auf verschiedene Arten möglich, wie beispielsweise über die Ionenmobilität [28]. Dabei wird ein Ion mit Hilfe eines elektrischen Felds durch eine inertgasgefüllte Driftzelle gezogen, wobei die Driftzeit von der geometrischen Struktur des Ions abhängt. Für entsprechende Modellstrukturen werden unter Annahme eines Hartkugelmodells mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen die jeweiligen Mobilitäten berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Ionenmobilitätsmessungen ergaben für C_{20}^+ , welches in einer Laserablationsquelle hergestellt wurde, eine monozyklische Ringstruktur, sowie für C_{20}^- eine Koexistenz des monozyklischen Rings, zweier bityklischer Ringstrukturen sowie der linearen Kette; eine Käfig- oder Schalen-Struktur konnte in beiden Fällen ausgeschlossen werden [29]. Auch aus neuen Rechnungen geht nicht eindeutig hervor, ob monozyklische oder bityklische Ringstrukturen, Käfig- oder Schalen-Strukturen energetisch günstiger sind [30–33]. Viel-

mehr wird ein Umisomerisierungspfad diskutiert [34]. Die Wahl des Ausgangsmoleküls spielt eine entscheidende Rolle: Prinzbach et al. [35] zeigten mittels Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen, dass die C_{20}^- -Käfigstruktur in der Gasphase über eine nasschemische Synthese des sphäroidalen $C_{20}H_{20}$ (Dodecahedran), Substitution mit Bromatomen zu $C_{20}HBr_{13}$ und anschließende Debromierung in der Gasphase zugänglich ist. Ebenso synthetisierten sie Corannulen, ein schalenförmiges $C_{20}H_{10}$ -Isomer, welches nach Bromierung zu $C_{20}HBr_9$ in der Gasphase unter Beibehaltung einer schalenförmigen Konstitution zu C_{20}^- debromiert werden kann. Beide Photoelektronenspektren unterscheiden sich von denen solcher C_{20}^- -Cluster, welche in einer Standard-Laserverdampfungsquelle präpariert wurden. Kernaussage ist, dass die Struktur der gebildeten Kohlenstoffcluster von der Struktur des Ausgangsisomers abhängt.

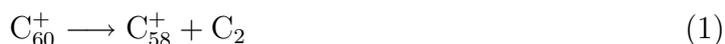
(ii) Fragmentierung: Auf dieser Grundlage basiert der in dieser Arbeit beschrittene Weg, neuartige käfigförmige Kohlenstoffcluster, welche bei der Fragmentierung klassischer Fullerene, z.B. C_{60} , C_{70} und C_{84} , entstehen, herzustellen und zu charakterisieren. Die Fragmentierungsprodukte dieser C_n sind experimentell durch Verdampfung des Fullerenes und anschließende Elektronenstoßionisierung/-fragmentierung leicht zugänglich.

2.3.2. Entstehungsmechanismus und Molekülstruktur von C_{58}

Die Fragmentierung via C_2 -Verlust, welche bei der Photodissoziationsexperimenten an C_{60}^+ und seinen Fragmentationsprodukten (C_n^+ , $n = 58, 56, \dots, 34$) beobachtet wurde, wurde bereits als Charakteristikum einer sphäroidalen Struktur gedeutet [36]. Gegenüber der Fragmentierung der Cluster mit $60 \geq n > 34$ wurde für C_{32}^+ ein individuelles Fragmentierungsmuster beobachtet. Kleinere C_n^+ -Kationen mit $n \leq 30$ fragmentieren unter C_3 -Abspaltung, was als charakteristisch für nicht-sphärische Kohlenstoffcluster erachtet wurde [36].

Mittlerweile wurde die Stabilität und das Fragmentierungsverhalten von C_{60}^{q+} -Kationen in einer Vielzahl experimenteller (z.B. [37–42]) und theoretischer (z.B. [43] und Referen-

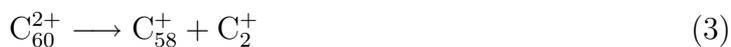
zen darin) Arbeiten untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass das Fragmentierungsverhalten von C_{60}^{q+} von der Ladung q und der Anregungsenergie E^* abhängt. Die Variation von q und E^* kann zu verschiedenen Zerfallskanälen führen: (a) Sukzessive Emission von C_2 , (b) Emission eines oder mehrerer gering geladener Kohlenstoffcluster und (c) Fragmentierung in mehrere einfach geladene Kohlenstoffcluster kleiner Massen. Im Fall von $q = 1$ spielt lediglich die Emission von C_2 eine Rolle:



Im Falle von $q = 2$ werden zwei Zerfallskanäle unter C_2^{x+} -Abspaltung diskutiert. Einerseits die Abspaltung eines neutralen C_2 :



Ein weiterer Zerfallskanal mehrfach geladener Fullerenkationen ist die Emission von neutralem C_2 , nachfolgendem Elektronentransfer vom C_2 auf das höher geladene Fulleren und Coulomb-Abstoßung beider Produkt-Ionen [44]:



Die Reaktionen 1 und 3 führen zu C_{58}^+ , dessen Herstellung in einem präparativen Massenspektrometer, Landung auf der Oberfläche unter Neutralisierung und Aggregation zu $(C_{58})_m$ -Inseln in dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert werden.

Die Geometrien und elektronischen Eigenschaften von C_{58}^{q+} werden bereits in theoretischen Arbeiten [45, 46] beschrieben. Das ikosaedrische C_{60} -Isomer ($C_{60}(1)$ in Abb. 1), das konventionelle Buckminsterfulleren, besteht aus Kohlenstoffatomen, welche über zwei Arten kovalenter Bindungen miteinander verknüpft sind: (a) Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen zweier benachbarter Sechsringe und (b) Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen eines Sechsrings und eines Fünfrings. Daraus resultieren zwei verschiedene Arten, eine C_2 -Einheit abzuspalten. Die erste Möglichkeit ist die Extraktion eines (a)-artigen Dimers, welches von zwei Sechsringen geteilt wird. Dies resultiert in einer

$C_{58}^{q+}(3)$ -Struktur, welche einen Achtring und zwei benachbarte Vierringe enthält. Diese Struktur ist für den Fall $q = 0$ etwa 40 kcal/mol ungünstiger als das stabilste neutrale C_{58} -Isomer [46]. Daher ist seine Entstehung unwahrscheinlicher, als die zweier weiterer Strukturen: Die zweite Möglichkeit ist die Extraktion eines (b)-artigen Dimers, welches von einem Fünfring und einem Sechsring geteilt wird. Sie resultiert in einer „unkonventionellen“, ein Heptagon und zwei Stellen dreier benachbarter Fünfringe (Nomenklatur: 1HP + 2 × 3AP) enthaltenden C_{58}^{q+} -Struktur, deren übrige Fünfringe die IPR befolgen. Diese Struktur wird $C_{58}^{q+}(2)$ bezeichnet. Sie ist mit einer weiteren Struktur $C_{58}^{q+}(1)$, welche drei Stellen zweier benachbarter Pentagone (3 × 2AP) neben weiteren, durch Sechsringe isolierten Fünfringen enthält, über eine Stone-Wales-Transformation [47, 48] verknüpft. Beide Strukturen sind für $q = 0$ energetisch nahezu entartet (≈ 2 kcal/mol für $q = 0$), wobei die energetische Aufspaltung mit steigender Ladung bis $q = 8$ zunimmt [46].

Eine weitere Möglichkeit, $C_{58}^{q+}(1)$ zu erhalten, ist die Stone-Wales-Umlagerung [47, 48] eines ikosaedrischen C_{60}^{q+} -Moleküls ($C_{60}^{q+}(1)$ in Abbildung 1) zu einem Isomer, welches zwei 2AP-Stellen aufweist ($C_{60}^{q+}(2)$ in Abbildung 1) [49, 50], und nachfolgender Entfernung zweier von einer 2AP-Stelle geteilten Kohlenstoffatome [46]. Demzufolge resultiert das $C_{58}^{q+}(1)$ -Isomer nicht von einer direkten Verdampfung von C_2 aus ikosaedrischem $C_{60}^{q+}(1)$. Die beiden Produkte $C_{58}^{q+}(1)$ und $C_{58}^{q+}(2)$ sind energetisch nahezu entartet, somit sind beide potentiell über ein Fragmentierungsexperiment erreichbar. Gegenwärtig ist das Verhältnis beider im Experiment (Elektronenstoßionenquelle siehe Abschnitt 3.3) hergestellter Isomere noch unbekannt.

Für $C_{58}^{q+}(1)$ - und $C_{58}^{q+}(2)$ -Käfige wird eine signifikante Verringerung der chemischen Stabilität gegenüber dem C_{60}^{q+} -Molekül (bei gleicher Ladung $q = 0, 1, 2, 3\dots$), dem Paradebeispiel der IP-Gruppe, aufgrund erhöhter sterischer Spannung angenommen [51]. In einfachen Worten sollten die Pentagonverbindungen (und im Falle des $C_{58}(2)$ auch das Heptagon) die korrespondierenden hochreaktiven Stellen darstellen.

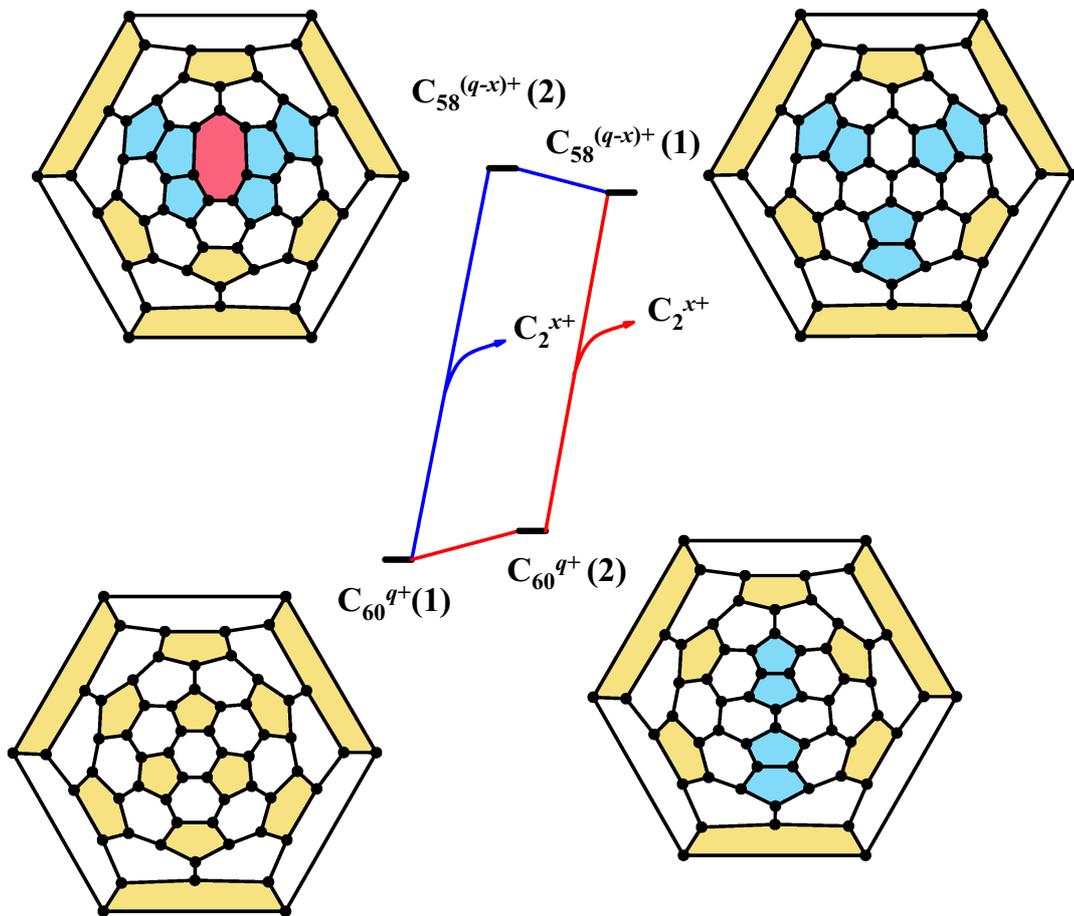


Abbildung 1: Schlegeldiagramme der $C_{58}^{q^+} (1)$ und (2) -Isomere, sowie des Buckminsterfullerens ($C_{60}^{q^+} (1)$) und einer weiteren $C_{60}^{q^+} (2)$ -Struktur. Zur Verdeutlichung sind die Fünfringe, 2AP-Stellen und der Siebenring unterschiedlich koloriert.

3. Experimenteller Aufbau

Die Abscheidung von Clustern aus einem niederenergetischen Ionenstrahl wurde als eine effiziente Methode zur Herstellung neuartiger monodisperser Materialien, bestehend aus massenselektierten Clustern, entwickelt [52–54]. In derartigen Experimenten wurden C_n ($n \leq 60$)-Filme präpariert und charakterisiert.¹ Der für die Abscheidungsexperimente verwendete experimentelle Aufbau wurde bereits in Ref. [55] und [56] veröffentlicht und soll hier zum Verständnis der Experimente kurz vorgestellt werden.

3.1. Komponenten zur Probenpräparation

Der experimentelle Aufbau zur Abscheidung und Untersuchung massenselektierter Cluster kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Im **ersten Bereich** werden in einer Quellschleife aus einer Knudsenzelle thermisch Fullerene verdampft und mittels Elektronenstoßionisierung ionisiert/fragmentiert. Die auf diese Weise hergestellten positiven Ionen werden durch eine Reihe elektrostatischer Linsen durch drei differentiell gepumpte Kammern geleitet, in einem Ionenablenker um 90° umgelenkt, in einem Quadrupolmassenfilter massenselektiert und auf eine sich im Ultrahochvakuumbereich befindliche Oberfläche unter Variation der kinetischen Energie von 1 bis 39 eV gelandet. Dieser **zweite Vakuumbereich** ist in eine Depositionskammer, eine Analysenkammer und eine Präparationskammer unterteilt. Die Probe ist auf einem Probenhalter montiert, welcher seinerseits auf einen Manipulator aufgesteckt ist. Dieser ermöglicht eine Verschiebung, Verkippung sowie Rotation der Probe in Haupt-, Analysen- und Präparationskammer. Eine schematische Darstellung der Ultrahochvakuumapparatur ist in Abbildung 2 gezeigt.

¹Der Beitrag des Autors der vorliegenden Arbeit bestand in der Mitarbeit bei der Fertigstellung des experimentellen Aufbaus und der Charakterisierung der Topographie und Morphologie der abgeschiedenen Filme mittels Rastersondenmethoden. Die Präparationen der Filme und die Oberflächenanalytik im UHV wurden von D. Löffler ausgeführt, die Vorstrukturierung der HOPG-Substrate mittels eines Ga^+ -Ionenstrahlschreibers von F. Pérez-Willard.

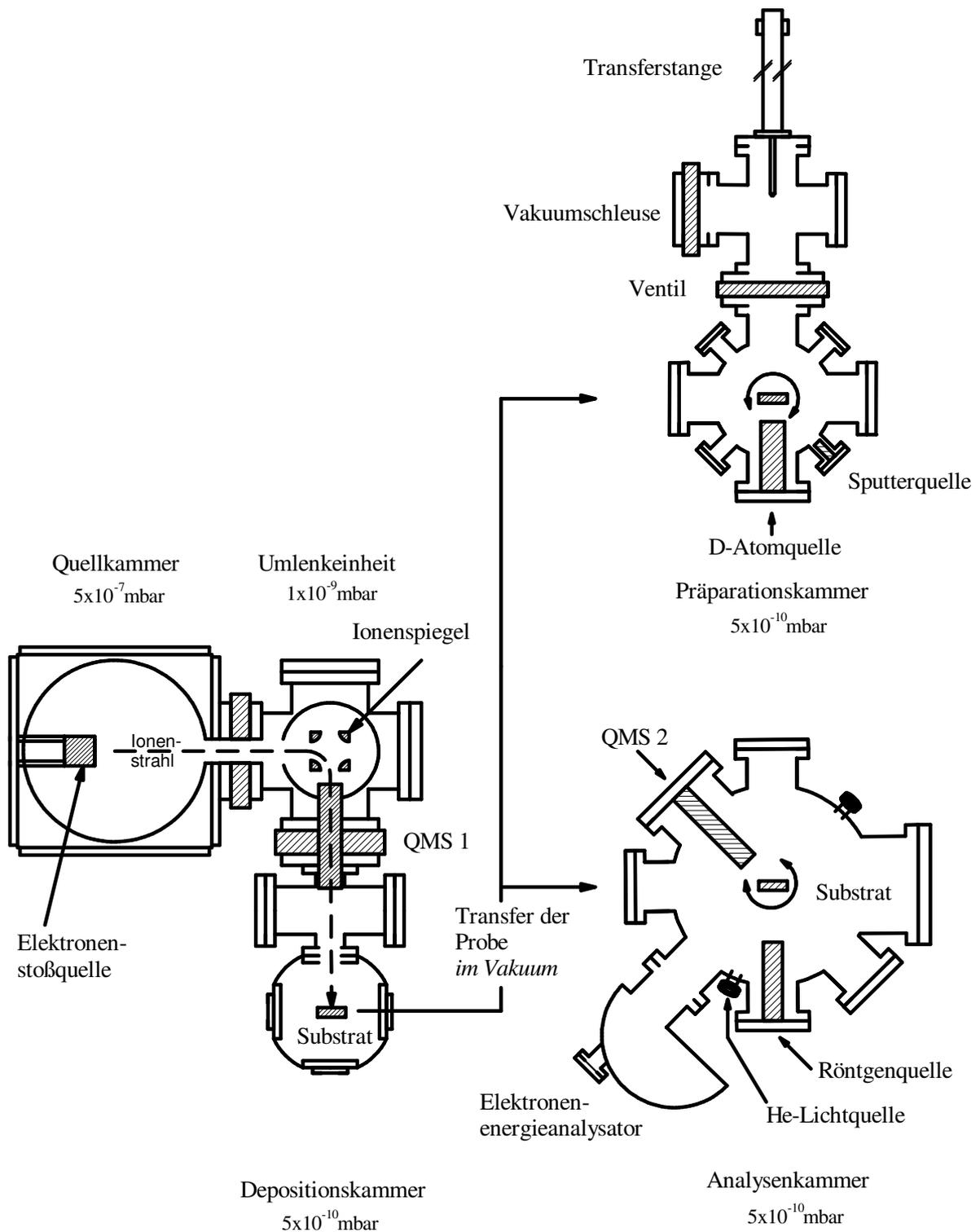


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verwendeten Ultrahochvakuumapparatur (Aufsicht, siehe Text). Die Analysekammer befindet sich oberhalb der Depositionskammer; die Präparationskammer oberhalb beider Kammern. In Klammern ist der Basisdruck in den jeweiligen Bereichen angegeben.

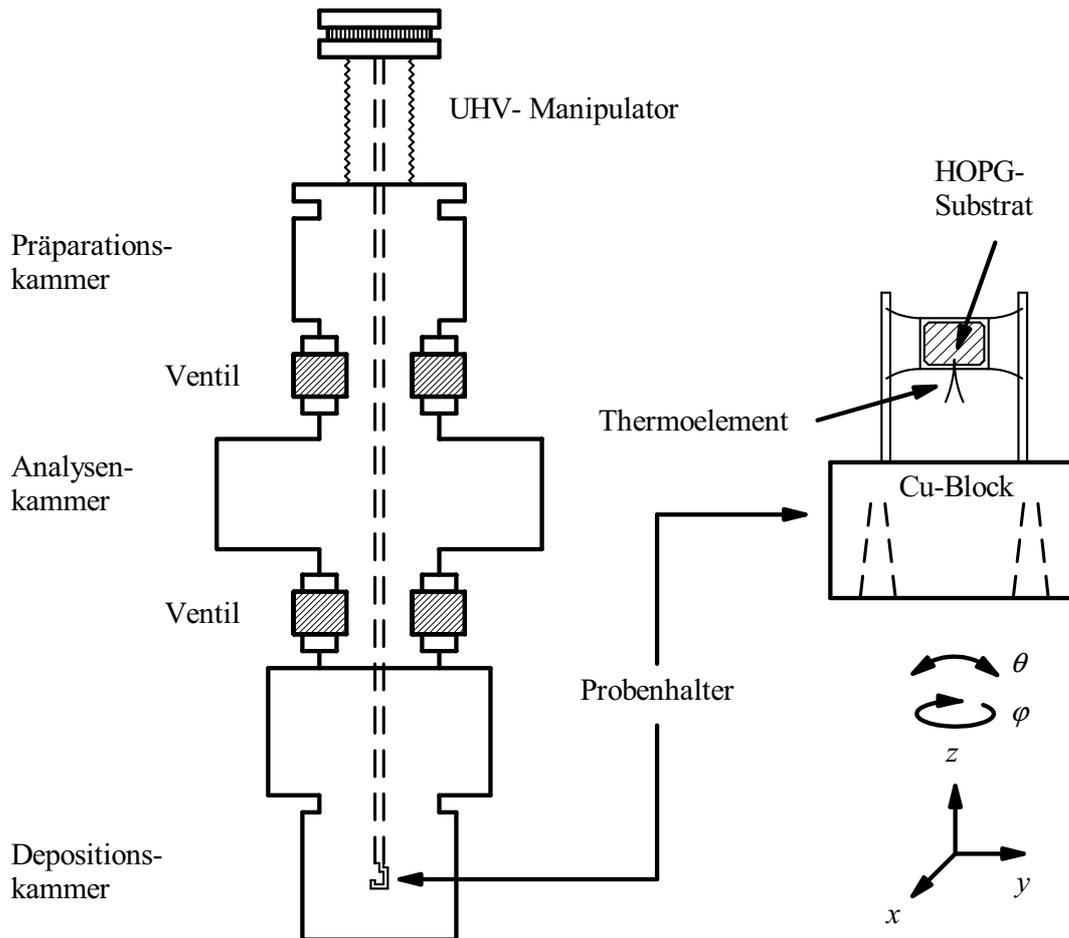


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Hauptkammereinheit, bestehend aus Depositions-, Analysen- und Präparationskammer. Der am Ende der Manipulatorstange befestigte Probenhalter ist in der rechten Bildhälfte vergrößert dargestellt.

3.2. Vakuumsystem

Der experimentelle Aufbau ist in mehrere differentiell gepumpte Bereiche unterteilt, um die Probenoberfläche unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen zu halten. Dies ist unerlässlich, um über eine längere Zeit an einer wohldefinierten adsorbatfreien Oberfläche experimentieren zu können.

Der höchste Druck des Vakuumsystems herrscht in der Quellkammer. Diese wird mit einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 361, Fa. Leybold, Saugvermögen 1100 L/s) und mit einer Vorpumpe (D25B, Fa. Leybold, 25,3 m³/h) gepumpt und erreicht bei Betrieb der Fullerenquelle bis zu 10⁻⁸ mbar.

Die Quellkammer ist von der zweiten Pumpstufe, der Umlenkeinheit, durch ein pneumatisches Schieberventil abtrennbar. Diese wird von einer Turbomolekularpumpe (TW 701, Fa. Leybold, Saugvermögen 600 L/s) und mit einer Vorpumpe (D25B, Fa. Leybold, 25,3 m³/h) gepumpt, wobei der Druck bei Quellbetrieb typischerweise 5 × 10⁻⁹ mbar beträgt.

Zwischen Umlenkeinheit und Depositionskammer befindet sich ein Kreuzstück, in dem der Quadrupol-Massenfilter untergebracht ist und mit einer Turbomolekularpumpe (Fa. Edwards, Saugvermögen 300 L/s) gepumpt wird.

Der Eintritt von Restgas aus der Umlenkeinheit in die Depositionskammer wird durch eine elektrostatische Linse mit einem Innendurchmesser von 1 cm limitiert. Die Depositionskammer wird mit einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe (Mag 340 M, Fa. Leybold, Pumpleistung 400 L/s) und mit einer Vorpumpe (D40B, Fa. Leybold, 40 m³/h) evakuiert und hat, gemeinsam mit der Analysenkammer und der Präparationskammer, den niedrigsten Druck. Die Analysenkammer wird durch eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe gepumpt (TMU 1000M P, Fa. Pfeiffer, Saugvermögen 980 L/s), die Präparationskammer durch eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe (Mag 340 M, Fa. Leybold, Saugvermögen 320 L/s).

Der Druck in den drei Hauptkammern beträgt nach mehrtägigem Ausheizen typischerweise 5 × 10⁻¹⁰ mbar und steigt bei Betrieb der Quelle auf maximal 10⁻⁹ mbar.

3.3. Ionenerzeugung

Bei der Verdampfung von C_{60} -Pulver (SES Resarch, 99,5 % Reinheit) in einer Knudsenzelle bei 600–700 K und anschließender Elektronenstoßionisierung/ -fragmentierung wird eine Vielzahl verschiedener Fullerenkationen C_n^+ ($n = 60, 58, 56, \dots$), kleinerer Fragmente sowie mehrfach geladener Spezies erzeugt. Der Aufbau der hierzu verwendeten Elektronenstoßionenquelle ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

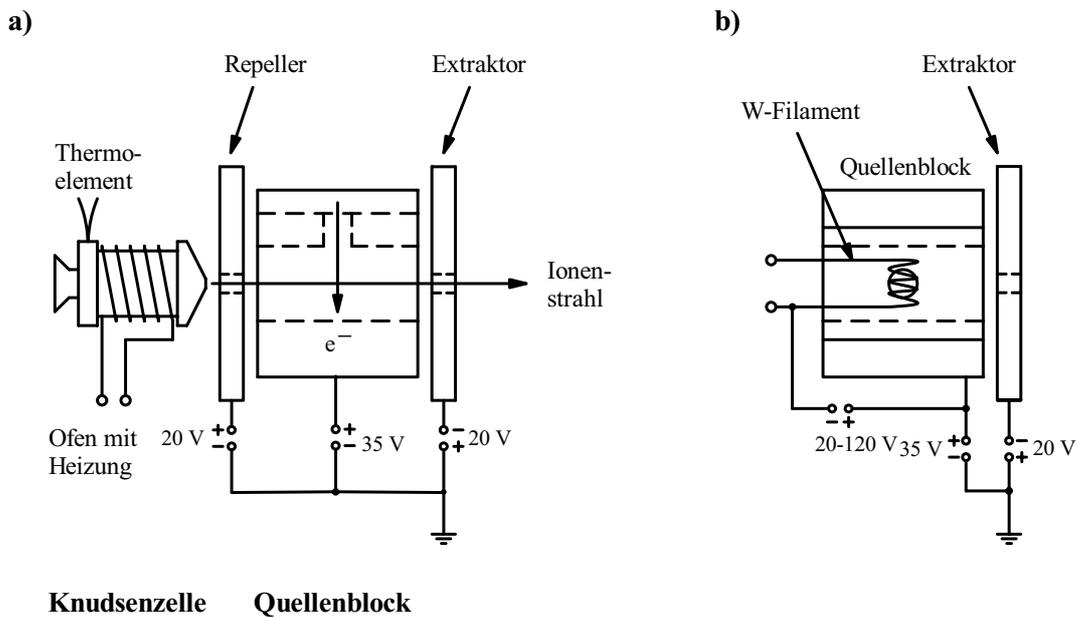


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Quelleinheit, bestehend aus Knudsenzelle und Elektronenstoßionenquelle (siehe Text). (a) Seitenansicht; (b) Aufsicht. Nach [56].

Die Knudsenzelle besteht aus einem Edelstahl-Hohlzylinder, welcher auf einer Seite durch einen Schraubverschluss geöffnet und mit der zu verdampfenden Substanz befüllt werden kann. Der Durchmesser der Austrittsöffnung beträgt 1,5 mm. Der Hohlzylinder ist mit einem 50 cm langen Nickel-Heizelement umwickelt. Die Ofentemperatur kann über ein Chromel[®]-Alumel[®]-Thermoelement bestimmt und über die Heizleistung reguliert werden. Über die Repellerplatte (3 mm starke Edstahlscheibe von 5 mm Durchmesser) gelangt der C_{60} -Effusivstrahl in den Quellenblock. Dieser ist ein massiver Edelstahl-Hohlzylinder mit einer Eintrittsöffnung von 5 mm. Außen befindet sich ein

gewickeltes Filament aus thoriertem Wolframdraht (0,3 mm Durchmesser, 1 % ThO₂), welches beim Heizen Elektronen emittiert. Spiegelbildlich und baugleich zur Repellerplatte befindet sich hinter der Austrittsöffnung des Quellblocks eine Extraktorplatte. Beim Betrieb der Quelle wird zwischen Filament und Quellblock ein zwischen 20 V und 120 V variables elektrostatisches Potential angelegt, durch welches die Elektronen in Richtung des Quellblocks ($U=+35\text{ V}$) beschleunigt werden. Die aus dem Knudsen-Effusivstrahl in den Quellblock gelangenden Fullerene werden durch Elektronenbeschuss ionisiert/fragmentiert. Die so entstehende Vielfalt an (Fragment-) Ionen wird mit Hilfe des Potentialgradienten zwischen Repeller (+20 V) und Extraktor (-20 V) aus dem Quellbereich hinaus beschleunigt und durch ein System mehrerer elektrostatischer Linsen zu einem Ionenstrahl kollimiert. Ein Ionenspiegel lenkt den Strahl um 90° in einen Quadrupol-Massenfilter ab.

3.4. Massenselektion

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Clustern verschiedener Größe und Isomerie eines Elementes. Während die Isomerenzusammensetzung der jeweiligen Clustergrößen noch weitestgehend unbekannt ist, lassen sich Cluster nach ihrem m/z -Verhältnis (m : Masse und z : Ladung, siehe Seite 18) mittels Massenspektroskopie experimentell relativ einfach auftrennen und nachweisen.

Im hier beschriebenen experimentellen Aufbau werden mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (Extrel, $m/z < 4000\text{ amu}$, siehe Seite 18) verschiedene Clustergrößen selektiert. Quadrupolmassenfilter wurden bereits 1958 von Paul, Reinhard und von Zahn theoretisch beschrieben und experimentell implementiert [57] und sind im Standardrepertoire der Atom- und Molekularstrahlmethoden fest verankert [58]. Der Aufbau des Quadrupolmassenfilters ist in Abbildung 5a schematisch dargestellt. Ein idealer Quadrupolmassenfilter besteht aus vier elektrisch leitenden Stäben hyperbolischen Querschnittes. Aus Gründen einfacherer Fertigung werden oft kreisförmig-zylindrische Stäbe

verwendet. Dies stellt jedoch nur dann die bestmögliche Näherung an einen hyperbolischen Querschnitt dar, wenn zwischen Stabradius r und Stab-Zentrum-Abstand r_0 ein Verhältnis von $r/r_0 = 1,148-1,168$ eingehalten wird [59]. Oft wird mit zusätzlichen Elektroden, welche außerhalb der vier Quadrupolstäbe angebracht sind und sich auf Erdpotential befinden, der Feldlinienverlauf weiter optimiert. Zusätzlich können die Einfang-Eigenschaften des Massenfilters im hohen Massenbereich durch kapazitiv getrennte Stab-Endstücke verbessert werden.

An die vier Quadrupolelektroden wird gleichzeitig ein elektrostatisches und ein Radiofrequenz- (RF) Potential angelegt. Die elektrische Verschaltung der Elektroden ist in Abbildung 5b dargestellt. Ionen, die in z -Richtung auf der Zentrumsachse in den Massenfilter einfliegen, spüren ein Potentialfeld Φ mit

$$\Phi(x, y, t) = \frac{[U + V \times \cos(2\pi\nu t)] \times (x^2 - y^2)}{r_0^2}$$

wobei U das elektrostatische Potential, V die Amplitude der RF-Spannung, ν die RF-Frequenz und t die Zeit darstellen. Das korrespondierende elektrische Feld kann daraus über partielle Ableitungen nach den Koordinaten x , y und z berechnet werden. Für ein ideales hyperbolisches Potential lassen sich die Bewegungen in x - und y -Richtung voneinander separieren. Eine Multiplikation mit der Ladung des Teilchens ergibt die Kraft F , aus welcher mit Hilfe des Newtonschen Gesetzes ($F = m \times a$) die Bewegungsgleichungen für das (einfach geladene) Ion aufgestellt werden können:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ex}{mr_0^2} \cdot [U + V \cos(2\pi\nu t)] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{ey}{mr_0^2} \cdot [U + V \cos(2\pi\nu t)] = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (6)$$

Dabei stellt e die Elementarladung dar. Aus Gleichung 6 resultiert, dass die Geschwindigkeit eines Teilchens in z -Richtung vom angelegten Potential unbeeinflusst bleibt. (Sie

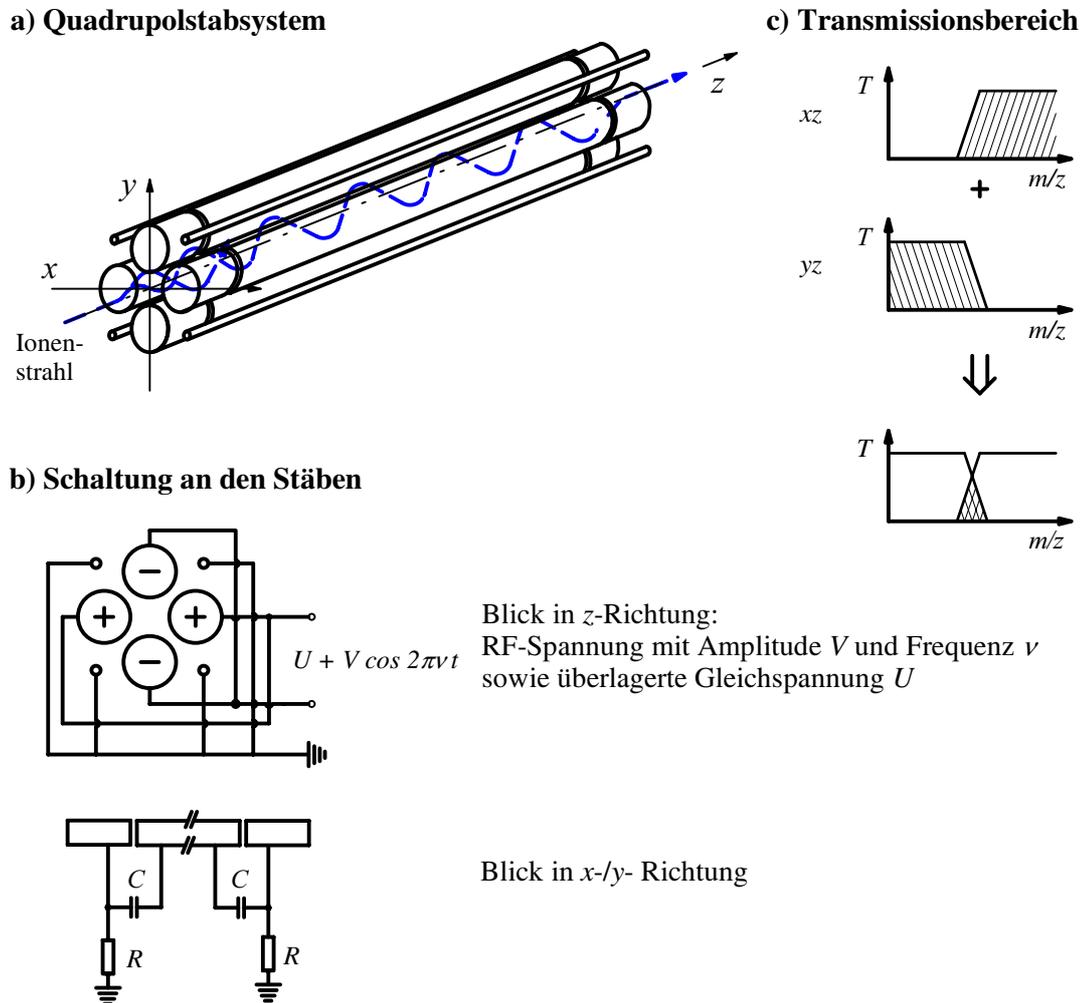


Abbildung 5: (a) Schematische Darstellung eines Quadrupolmassenspektrometers, (b) Schaltung an den Stäben: An die vier zentralen Stäbe wird ein statisches und ein hochfrequentes Potential so angelegt, dass ein quadrupolares Feld entsteht. Die äußeren, sich auf Erdpotential befindenden Stäbe dienen der Optimierung des Feldverlaufs. Die Endstücke sind über Kondensatoren mit dem Stab verbunden, was die Einfangeigenschaften im großen m/z -Bereich verbessert. (c) Transmission der Ionen verschiedener Massen in der x - z - und y - z -Ebene.

3. Experimenteller Aufbau

lässt sich jedoch durch eine an das gesamte Massenspektrometer angelegte Vorspannung variieren und an den Bedarf anpassen.) Man definiert zwei Parameter a und q , so dass

$$a = \frac{4eUz}{\pi^2\nu^2r_0^2m} \quad (7)$$

und

$$q = \frac{2eVz}{\pi^2\nu^2r_0^2m} \quad (8)$$

Nach weiterer Substitution mit $\xi = \pi\nu$ und vektorieller Schreibweise mit $\vec{u} = (x, -y)$ resultiert die Mathieusche Differentialgleichung

$$\frac{d^2\vec{u}}{d\xi^2} + [a + 2q \times \cos(2\xi)] \times \vec{u} = 0$$

Die Lösungen der Mathieu-Gleichung beschreiben mögliche Trajektorien der Teilchen. Während bestimmte numerische Werte von a und q zu einer in der x - z -Ebene (tief-pass), y - z -Ebene (hoch-pass) oder in beiden Ebenen instabilen Ionentrajektorie führen (keine Transmission), gestatten andere Werte von a und q eine beschränkte Lösung, entsprechend einer Transmission des Ions durch den Massenfilter. Dabei ist a proportional zur angelegten DC-Spannung (Gleichung 7), q proportional zur angelegten AC-Spannung (Gleichung 8), und beide sind umgekehrt proportional zum Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z des Ions (Gleichungen 7 und 8).

Der stabile und der instabile Bereich der Lösungen können in einem Stabilitätsdiagramm, einer Auftragung von a vs. q , dargestellt werden.

Die im Stabilitätsdiagramm eingezeichnete Linie mit der Steigung $a/q = \text{const.}$ kreuzt den stabilen Bereich an zwei Punkten, die der oberen und der unteren Grenze des Transmissionsbereichs entsprechen. Für $U = bV + c$ mit den Konstanten b und c ergibt sich eine Transmissionsfunktion

$$m = \frac{1,385 \times 10^7 \times V}{(\nu r_0)^2} \quad (9)$$

mit

$$\frac{\Delta m}{m} = 7,936 \times \left\{ (0,16784 - b) + \frac{c}{V} \right\} \quad (10)$$

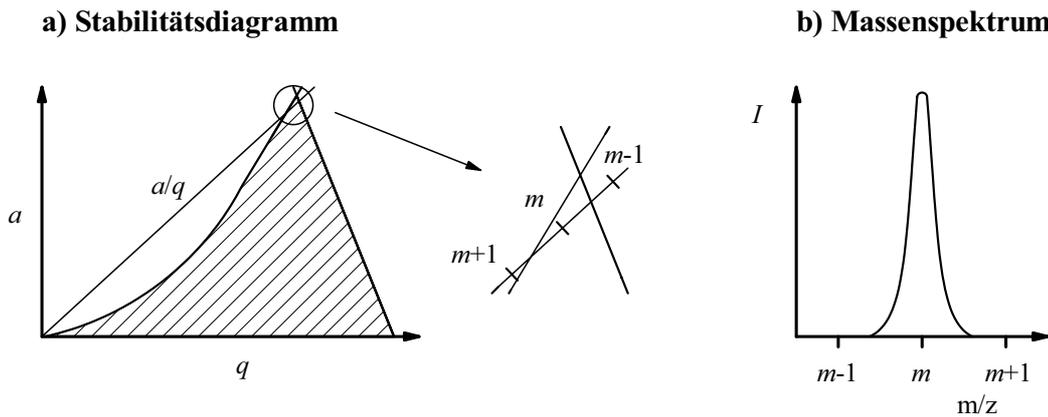


Abbildung 6: Stabilitätsdiagramm eines Quadrupolmassenfilters. Der schraffierte Bereich zeigt den stabilen Bereich von a und q . Die Breite $\Delta m/z$ des Transmissionsbereichs wird durch die Steigung der Geraden a/q und somit durch das Verhältnis zwischen AC- und DC-Spannungen bestimmt und lässt sich graphisch an den Schnittpunkten der Geraden mit den Rändern des schraffierten Bereichs ablesen. Nach [56].

wobei m und Δm die Signalposition und die Breite des Transmissionsbandes in atomaren Masseneinheiten ($1,76 \times 10^{-27}$ kg) angeben und V in Volt, ν in Hertz und r_0 in Metern eingesetzt werden müssen [58]. Solche Ionen, die schwerer als der obere Grenzwert des transmittierten Ionenbereichs sind, spüren das elektrostatische Potential, treffen auf einen Quadrupolstab und werden dort neutralisiert. Andere Ionen, die leichter als der untere Grenzwert sind, steigern ihre Oszillationsamplitude durch Resonanz mit dem angelegten RF-Feld und kollidieren ebenfalls mit einem Stab. Kopplungen der Bewegungen in x - und y -Richtung, welche aus einem nicht exakt hyperbolischen Quadrupolfeld resultieren, werden an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

Alle Experimente wurden mit solchen Einstellungen des Quadrupol-Massenfilters ausgeführt, dass eine Abscheidung benachbarter Fullerenionen quasi ausgeschlossen werden konnte. Thermodesorptions-Massenspektren der abgeschiedenen Ionen (siehe Abschnitt 5.2) ergaben nach einer konservativen Abschätzung eine typische Kontamination des Ionenstrahls mit $< 0,1\%$ anderer Fullerenfragmente. Für C_{58}^+ sind die Hauptstrahlverunreinigungen die benachbarten Massen, also C_{60}^+ und (in geringerer Menge) C_{56}^+ .

Eine Besonderheit des Quadrupol-Massenfilters ist, dass die Transmission eines Ions durch einen Quadrupolmassenfilter unabhängig vom Vorzeichen der Ladung ist, so dass An- und Kationen gleicher Masse hindurchgelassen würden. Dies spielt eine Rolle, da Cluster verschiedener Ladungszustände abweichende Geometrien besitzen können. In der Quelle unter Umständen (in geringer Anzahl) entstehende Anionen werden jedoch im Ionenspiegel in die gegenüber Kationen entgegengesetzte Richtung abgelenkt und erreichen den Massenfilter somit nicht. Ferner können doppelt geladene Ionen der gleichen Masse ausgeschlossen werden (z.B. C_{60}^{2+} mit $m/z = 360$ amu vs. C_{60}^+ mit $m/z = 720$ amu). Der experimentelle Aufbau gestattet daher die Abscheidung massenselektierter Cluster eines bestimmten Ladungszustandes.

3.5. Charakterisierung des Primärstrahls

Die mittlere kinetische Energie der Ionen E^* beträgt nach Verlassen des Quadrupol-Massenfilters ≈ 35 eV und hat eine volle Halbwertsbreite von ≈ 1 eV, wie durch Blockierfeld-Messungen mit einem an Stelle der Probenoberfläche in der Abscheidungsregion platzierten Detektor bestimmt wurde. Der massenselektierte C_n^+ -Strahl wird mittels eines Systems elektrostatischer Linsen auf die HOPG-Substratoberfläche fokussiert, durch ein positives Abbremspotential V_R auf die gewünschte kinetische Energie $E_0 = E^* - zeU_R$ (z : Ladungszahl, e : Elementarladung, U_R : elektrisches Gegenfeld) abgebremst und landet auf der Oberfläche. Mit der hier beschriebenen Methode ist es – unter Hinnahme einer kleinen Strahldivergenz – möglich, E_0 bis auf etwa 1 eV ($E_{\text{koll,min}} \approx 0,017$ eV/Atom) zu reduzieren, ohne den Ionenfluss vollständig zu blockieren, und es ist somit gewährleistet, dass die kinetische Energie pro Clusteratom, E_0/n , kleiner ist als die Bindungsenergie zwischen den Atomen, E_B [60]. Derart weiche Landebedingungen sind sowohl erforderlich, um eine stoßvermittelte Fragmentierung des Projektils zu verhindern ($C_n \rightarrow C_{n-2m} + mC_2$), als auch hilfreich, um die effektive Haftwahrscheinlichkeit zu erhöhen.

Bei kurzen Abständen wird die Landetrajektorie des auf die Oberfläche einfallenden Ions durch das Oberflächen-Spiegelladungspotential bestimmt, bis ein Ladungstransfer-

prozess zu einer Auger-Neutralisierung führt. Diese temporäre Ion-Oberflächen-Wechselwirkung erhöht die Einfallenergie der Ionen geringfügig [61], jedoch in einem nicht relevanten Maß.

3.6. Bestimmung der Ionendosis/Größe der Abscheidungsregion

Der C_n^+ -Fluss wird durch Messung des Neutralisationsstroms auf der Probe mit Hilfe eines Pikoampèremeters (Keithley) bestimmt, und der über die Abscheidungszeit integrierte Ionenstrom wird der abgeschiedenen Ionendosis gleichgesetzt. Dabei bleibt ein möglicher Ladungstransfer mit nachfolgender Rückstreuung des Projektils ins Vakuum noch unberücksichtigt. Unter typischen Abscheidungsbedingungen beträgt der C_{58}^+ -Fluss $4\text{--}5 \times 10^{10}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($0,64\text{--}0,8 \text{ nA}$, $\approx 4 \times 10^{15}$ Cluster pro Tag); der höchste unter optimalen Quellbedingungen erreichte Fluss lag bei 9×10^{10} Ionen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Es werden auch kleinere Fullerenfragmente abgeschieden, für welche die entsprechenden erreichten Ionenflüsse niedriger sind. C_{48} , das kleinste hier untersuchte Fragmentierungsprodukt von C_{60} , kann noch mit einem Fluss von $1,5 \times 10^{10}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ abgeschieden werden.

Die nominelle Dosis wird in Monolagen-Äquivalenten (*monolayer equivalents*, MLE) ausgedrückt. Ein MLE ist jene Anzahl von Molekülen, die einer Monolage an C_{60} -Molekülen in ihrer dichtesten Packung ($d = 1 \text{ nm}$) entspricht, also $1 \text{ MLE} = 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} [62]. Nach Verwendung typischer Abscheidungsbedingungen ($E_0 = 6 \text{ eV}$, Substrattemperatur $T_S = 300 \text{ K}$, $F = 4,5 \times 10^{10}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $D = 1,5 \text{ MLE}$) wird der Durchmesser der Abscheidungsregion mittels rasterkraftmikroskopischer Kartographie des Bedeckungsgrades zu $3,5 \text{ mm}$ bestimmt. Die laterale Dichte der C_{58}^+ -Abscheidungen bleibt im inneren Bereich der Abscheidungsregion nahezu konstant, während sie einem $0,5 \text{ mm}$ breiten Randbereich auf Null sinkt. Das selbe Ergebnis wird bei der Bestimmung der räumlichen Ausdehnung des sichtbaren Flecks nach Abscheidung einer großen Dosis an C_{58}^+ -Clustern auf eine polykristalline Goldoberfläche [63] erhalten. Daher wird im Folgenden die Fläche von $0,071 \text{ cm}^2$ als die repräsentative Abscheidungsfläche

zur Bestimmung der Teilchendichte in unseren Abscheidungsexperimenten verwendet. Konsequenterweise entspricht 1 MLE etwa $7,1 \times 10^{12}$ Käfigen.

3.7. Depositionskammer

Die Depositionskammer ist die Vakuumkammer, in der der im ersten Teil der Anlage präparierte Ionenstrahl auf die Probenoberfläche abgeschieden wird. Die Ultrahochvakuumbedingungen ($< 10^{-9}$ mbar) erlauben das experimentelle Arbeiten an einer idealen, (nahezu) adsorbatfreien Oberfläche. Von der Depositionskammer aus kann die Probe in die zwei nachfolgend beschriebenen Vakuumkammern transferiert werden.

3.8. Analysenkammer

Nach Beendigung der Abscheidung kann die HOPG-Probe *in situ* in der UHV-Analysenkammer mit Standardmethoden der oberflächensensitiven Spektroskopie untersucht werden:

(i) Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS): Der Spektrometeraufbau beinhaltet eine He I-Entladungslampe, welche im Niederdruckbereich betrieben wird und Photonen der Energie 21,2 eV liefert. Kernstück der Detektion ist ein hemisphärischer Elektronenenergieanalysator (Omicron ESI 125). Dieser registriert diejenigen Photoelektronen, die in einem schmalen Winkelbereich von $\approx 3^\circ$ um die Oberflächennormale emittiert werden. Die spektrale Breite der Energieauflösung ist durch den Analysator limitiert und beträgt $\approx 0,1$ eV. In allen UP-Spektren stellt das Fermi-Niveau des HOPG-Substrats E_F den Nullpunkt der Bindungsenergieskala $E_{\text{Bind}} = 0$ dar. Die Austrittsarbeiten werden aus den Breiten ΔE der UP-Spektren unter Anwendung des Energieerhaltungssatzes ($h\nu = \phi + \Delta E$) bestimmt (ΔE : Energie zwischen der Flanke der Sekundärelektronenkante und der Fermikante). Das Oberflächen-Ionisierungspotential IP der abgeschiedenen Filme wird über die Messung der Bindungsenergie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) E_{Bind} und die Relation $\text{IP} = E_{\text{Bind}} + \phi$ bestimmt.

(ii) **Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS):** Im Rahmen des experimentellen Aufbaus steht ebenfalls eine Röntgenquelle zur Aufnahme von Röntgenphotoelektronenspektren (*X-ray photoelectron spectra*, XPS) zur Verfügung. Gegenüber der UPS ist die Energieauflösung des XPS geringer und somit deren Nutzbarkeit zur Untersuchung der elektronischen Struktur nahe der Fermikante, die unterschiedliche Bindungsverhältnisse repräsentiert. Die XPS bietet jedoch die Möglichkeit, tieferliegende Niveaus zu untersuchen und gestattet ebenfalls eine rasche Detektion unterschiedlicher chemischer Spezies auf der Oberfläche.

(iii) **Thermodesorptions-Massenspektroskopie (TDS-MS):** Ein zweites Quadrupolmassenspektrometer (QMS2, Extrel, $\Delta M/M = 150$, Massenbereich bis 4000 amu, Elektronenstoßionisierung bei typischerweise 70 eV Elektronenenergie) kombiniert mit einem beheizbaren Probenhalter und einem Heizraten-Kontrollgerät, gestattet die Aufnahme von Massenspektren während der thermischen Desorption der Oberflächenfilme. Die Proben temperatur wird dabei mit Hilfe eines Thermoelements (Typ K) aufgezeichnet, welches auf der Rückseite des Probenhalters angebracht ist und regelmäßig unter Verwendung eines Pyrometers (Keller, PZ20AF) kalibriert wird. Die im Rahmen der Thermodesorptions-Massenspektroskopie verwendeten verschiedenen Messmodi werden in Abschnitt 5.2.2 vorgestellt.

Alle hier vorgestellten Analysemethoden liefern nicht nur Informationen über die neuartigen Eigenschaften der präparierten Filme, sondern gestatten auch eine rasche und routinemäßig durchführbare Kontrolle der Filmreinheit.

3.9. Präparationskammer

Die Präparationskammer ist mit einer H-Atomquelle (Tetra GmbH) ausgestattet, die eine durch Bestrahlung induzierte chemische Umwandlung der Filme mit Wasserstoff- und Deuteriumatomen gestattet. Diese UHV-Kammer wird während des Betriebs der Deuteriumquelle durch Plattenventile von der Analyse- und Depositionskammer abgetrennt, um den Anstieg des Kammerdrucks auf bis zu 4×10^{-5} mbar D_2 räumlich zu

begrenzen.

Als Ausgangsstoff zur Herstellung des Atomstrahls wird D_2 mit einer Reinheit von $> 99\%$ und H_2 als Hauptverunreinigung verwendet. Bei der Umsetzung der C_{58} -Filme mit H-Atomen werden qualitativ identische Ergebnisse beobachtet, die Verwendung von D_2 liefert jedoch besser aufgelöste Produktmassenspektren.

Der D-Atom-Fluss auf der C_{58} /HOPG-Substratoberfläche liegt typischerweise bei $2,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Um den aus der D-Atomquelle austretenden Teilchenstrom vor dem Auftreffen auf die Oberfläche von D^+ -Ionen zu befreien, sind an der Quellöffnung elektrostatische Ablenker angebracht, die den restlichen Ionenstrom – gemessen mit einem Pikoamperemeter – stets auf $< 0,1 \text{ nA}$ ($6,25 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, also fast fünf Größenordnungen unter den Radikalfluss) minimieren.

3.10. Vakuumschleuse

Als eine wichtige Erweiterung der Anlage wurde eine Vakuumschleuse entwickelt und gebaut. Die Erweiterung soll für jedes Abscheidungsexperiment die rasche Bereitstellung einer frisch abgezogenen HOPG-Oberfläche ermöglichen, ohne durch ein ein- bis zweitägiges Evakuieren und Heizen der Anlage auf $> 175 \text{ °C}$ wieder UHV-Bedingungen herstellen zu müssen und stellt somit ein wichtiges Modul des experimentellen Aufbaus dar. Die Schleusenkammer ist in Abbildung 7 abgebildet. Sie besteht aus einem Sechsfachkreuz mit einer Transferstange, welches zur Luftseite und zur UHV-Seite jeweils mit Plattenventilen verschlossen ist. Die Schleusenkammer wird mit einer Turbomolekularpumpe (TW300, Fa. Leybold, Pumpleistung 240 L/s) und einer Vorpumpe (Trivac D16 B, Fa. Leybold, Pumpleistung $16,5 \text{ m}^3/\text{h}$) gepumpt und ist mit einer Vakuummessröhre ausgestattet.

Vor dem Einschleusen wird eine Probe auf einem Probenhalter befestigt. Dies gestattet eine reproduzierbare präzise Positionierung des Substrats an den Heizdrähten sowie Möglichkeit, ein Thermoelement an der Probenrückseite anzubringen. Der Probenhalter wird durch das erste Plattenventil hindurch in die Schleusenkammer eingebracht. Durch

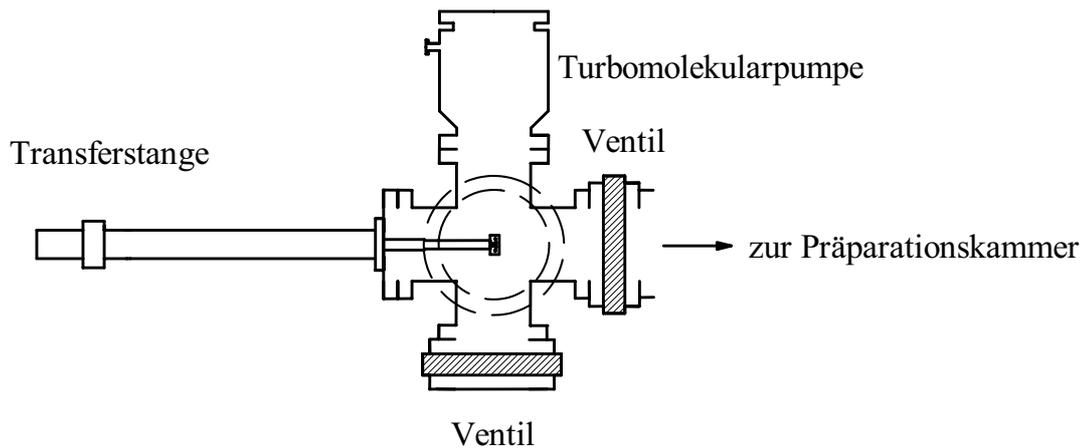


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Transferschleuse (Aufsicht). Die Vakuummessröhre und das Belüftungsventil befinden sich auf dem aus der Papierebene hinaus zeigenden Flansch und sind nicht abgebildet.

eine magnetisch gekoppelte Rotation der Transferstange wird der Probenhalter mit einer Schraubverbindung befestigt. Nach einer Stunde Pumpzeit wird in der Schleusenkammer ein Druck von etwa 10^{-7} mbar erreicht. Der Probenhalter wird über die Transferstange in die Depositionskammer geschoben und auf zwei senkrecht stehende konisch zugespitzte Kupferstangen an den Manipulator übergeben. Beim Öffnen des Schieberventils zur Depositionskammer steigt der Druck dort auf 10^{-8} mbar und erreicht nach dem Schließen des Ventils innerhalb weniger Minuten wieder seinen Basiswert von 5×10^{-10} mbar.

3.11. Rastersondenmikroskopie

3.11.1. Überblick über Rastersondentechniken

Der kleinste Abstand d zweier mittels optischer Mikroskopie unterscheidbarer Punkte ist beugungslimitiert und beträgt nach dem Rayleigh-Kriterium [64]

$$d \geq 0,61 \lambda / n \sin \theta \quad (11)$$

($n \sin \theta$: numerische Apertur, n : Brechzahl des Mediums zwischen Objektiv und Objekt, θ : halber Öffnungswinkel; $n \sin \theta < 1$), also etwa eine halbe Lichtwellenlänge.

Zur Untersuchung kleinerer Strukturen stehen heute neben optischen Nahfeldmethoden die Elektronenmikroskopie² und Rastersondenmikroskope zur Verfügung. Während die Transmissions-Elektronenmikroskopie auf die Untersuchung von Proben mit kleinen Schichtdicken limitiert ist und der Materialkontrast des Rasterelektronenmikroskops für die Untersuchung von Kohlenstoffabscheidungen auf Kohlenstoffsubstraten nicht hinreichend groß ist, eignen sich Rastersondenmikroskope für eine Untersuchung von Strukturgrößen von 100 μm bis hin zum atomaren Größenbereich. Die Rastersondenmethoden unterteilen sich vom Messprinzip her in zwei Kategorien, die Rastertunnelmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie.

Das Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope*, STM) wurde 1982 von Binnig und Rohrer entwickelt [65, 66]. Als Sonde dient ein Metalldraht, dessen Ende im Idealfall durch ein einzelnes Atom terminiert ist. Nähert man eine solche Spitze an eine elektrisch leitfähige Probe an und ist eine Spannungsdifferenz zwischen Spitze und Probe angelegt, fließt bei einem Abstand von einigen Ångström ein Tunnelstrom. Die Bilder resultieren aus einer Faltung der Topographieänderung der Probenoberfläche und der Variation der lokalen Zustandsdichte. In Abbildung 41 wird ein STM-Bild eines per fokussiertem Ionenstrahlenschreiber hergestellten amorphen Kohlenstoffzentrums in HOPG gezeigt. Abbildung 82 zeigt die erste STM-Aufnahme eines Multilagen- C_{58} -Filmes auf HOPG.

Das Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber [67] vorgestellt. Am Ende eines Federbalkens (Cantilever, siehe S. 39) von etwa 100 μm Länge, 30 μm Breite und 1 μm Dicke (vergleiche Tabellen 2 und 3) ist eine Spitze angebracht, mit welcher die Probenoberfläche „abgetastet“ wird. Das Messprinzip basiert auf der Auslenkung der Blattfeder nach dem Hookeschen Gesetz durch die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte. Somit wird auch die Untersuchung nicht elektrisch leitfähiger Proben ermöglicht. Die Detektion der Auslenkung der Feder

²Rasterelektronenmikroskopie: Auflösungsvermögen $\approx 5 \text{ nm}$, (aberrationskorrigierte) Transmissions-Elektronenmikroskopie: (sub-)atomares Auflösungsvermögen

geschieht heute vorwiegend auf dem Lichtzeigerprinzip [68, 69], wobei in der Entwicklung auch andere Prinzipien Anwendung fanden (z.B. optische Interferometrie [70, 71], Elektronentunneln [72], kapazitive Methoden [73]). Beim Lichtzeigerprinzip wird ein Laserstrahl von der Rückseite der Blattfeder reflektiert und der Reflex mit einer zwei- oder viersegmentigen Photodiode detektiert. Eine zweisegmentige Photodiode gestattet über die Messung des Differenzsignals beider Segmente hinaus die Bestimmung der Auslenkung, welche proportional zur Normalkraft zwischen Spitze und Probe und somit der Oberflächentopographie ist. Eine viersegmentige Photodiode ermöglicht zusätzlich die Messung der Torsion der Blattfeder, welche aus der Reibung zwischen Spitze und Probe resultiert als Lateralkraft bezeichnet wird.

3.11.2. Messmodi

Es werden zwei Messmodi unterschieden:

1. Modus konstanter Höhe: Die Auslenkung des Federbalkens wird durch die Oberflächentopographie bestimmt. Der Messmodus resultiert in einer variierenden Spitze-Probe-Kraft. Bei sehr rauen Proben können große Kräfte zwischen Spitze und Probe wirken, was zur Abstumpfung der Spitze und Zerstörung empfindlicher Proben führen kann.
2. Modus konstanter Kraft: Über einen Regelkreis wird die Auslenkung (statische Modi) bzw. die Amplitude (dynamische Modi, siehe Abschnitt 3.11.4) der Blattfeder und somit die Spitze-Probe-Wechselwirkung konstant gehalten. Die Empfindlichkeit bzw. Verzögerung des Regelkreises kann an die Höhenänderungen der Proben topographie angepasst werden.

Für Messungen oberhalb etwa $100 \times 100 \text{ nm}^2$ Bildgröße wird typischerweise der Modus 2 angewandt. Für Messungen darunter ist eine Verwendung des Modus 1 zur Verhinderung des regelkreisbedingten Rauschens vorteilhaft. Dieser Modus gestattet weiterhin gezielte Manipulationen der Probenoberfläche.

3.11.3. Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe

Das Messprinzip des AFM basiert auf der Bestimmung von zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräften, welche alle elektrostatischer Natur sind und ursachenbezogen weiter untergliedert werden. Sie können mit dem Material von Spitze und Probe, dem Abstand zwischen Spitze und Probe, der Spitzengeometrie und der Probentopographie, der Bewegung der Spitze in lateraler und normaler Richtung sowie Umgebungsbedingungen (Luftfeuchtigkeit, Ultrahochvakuum) variieren und verschieden groß sein. Die Bildentstehung und die Größenskala hängt maßgeblich vom Spitze-Probe-Abstand und den in diesem Abstand vorherrschenden Kräften ab. Tabelle 1 fasst die wesentlichen zwischen Spitze und Probe wirkende Kräfte zusammen.

Unter typischen experimentellen Bedingungen herrscht bei kleinem Spitze-Probe-Abstand die Pauli-Abstoßung vor, wohingegen für große Spitze-Probe-Abstände bei Abwesenheit elektrostatischer und magnetischer Kräfte die (attraktive) van-der-Waals-Wechselwirkung dominiert. Phänomenologisch lässt sich dies anhand eines Gesamtpotentials

$$V(r) = 4\xi \left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{-a} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{-b} \right] \quad (12)$$

zusammenfassen, wobei – für den Fall zweier wechselwirkender Atome – typischerweise das Lennard-Jones-Potential [74] mit $a = 12$ und $b = 6$ verwendet wird (Abbildung 8). d bezeichnet den Spitze-Probe-Abstand, ξ ist das Potentialminimum bei einem Gleichgewichtsabstand d_G von $2^{1/6}\sigma$. ξ und σ sind empirisch bestimmte Parameter.

Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Kräfte werden im Folgenden diskutiert.

(i) Dipol-Dipol-Wechselwirkung: Es kann zwischen verschiedenen Arten der Dipol-Dipol-Wechselwirkung unterschieden werden:

1. Permanenter Dipol - permanenter Dipol: Die Ausrichtung zweier Dipole relativ zueinander führt zu einer Verringerung der potentiellen Energie.
2. Permanenter Dipol - induzierter Dipol: Diese Wechselwirkungsart basiert auf der

| Art | typ. Abstand | Abstandsabhängigkeit des Potentials $V(d)$ |
|--|-------------------------|--|
| Repulsive Kräfte (Pauli-Abstoßung) | $\approx 1 \text{ \AA}$ | $\propto \exp(-\text{konst.} \times d)$ oft Näherung durch d^{-n} , $n = 9-16$ |
| Elastizität/ plastische Deformation | $\approx 1 \text{ \AA}$ | basiert auf Pauli-Abstoßung, van der Waals-Wechselwirkung und Bindungsbruch |
| Metallische Adhäsion | $1-3 \text{ \AA}$ | $\propto \frac{1}{d} \exp(-\frac{d}{\lambda})$ λ : Abschirmlänge |
| Kovalente Bindungen/Abrieb | $1-5 \text{ \AA}$ | $\propto (1 - \exp(-\text{const.} \times (d - d_G)))^2$ |
| Van-der-Waals-Kräfte | $1-100 \text{ nm}$ | $\propto d^{-n}$, $n = 6-7$ |
| Ferromagnetische Kräfte | $1-100 \text{ nm}$ | |
| Kapillarkräfte | $10-200 \text{ nm}$ | |
| Coulomb-Kräfte | $0, 1-1 \text{ \mu m}$ | $\propto d^{-1}$ |

Tabelle 1: Auflistung der wesentlichen in der Rasterkraftmikroskopie auftretenden Kräfte, welche bei den angegebenen typischen Spitze-Probe-Abständen in die angegebene Richtung wirken. d bezeichnet den Spitze-Probe-Abstand. $V(d)$ gibt die Abstandsabhängigkeit des Spitze-Probe-Potentials an.

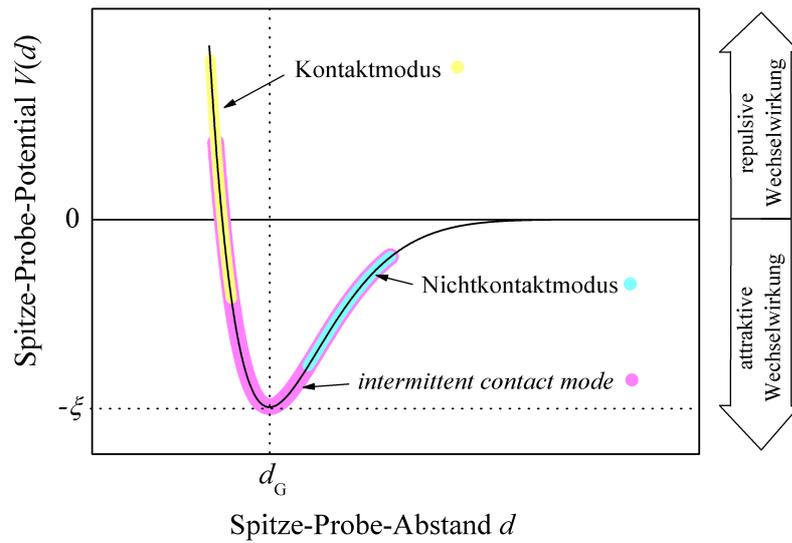


Abbildung 8: Lennard-Jones-Potential $V(d)$ nach Gleichung 12 mit $a = 12$ und $b = 6$ [74]. Der Potentialverlauf besitzt ein Minimum von $-\xi$ beim Gleichgewichtsabstand d_G . Die Markierungen stellen die typischerweise beim Kontaktmodus bzw. *intermittent contact mode* verwendeten Spitze-Probe-Abstände dar.

Polarisierung eines Atoms/Moleküls durch einen permanenten Dipol und wird auch als Induktionseffekt oder Debye-Wechselwirkung bezeichnet.

3. Fluktuierender Dipol - induzierter Dipol: Die auf quantenmechanischen Ursachen beruhende Fluktuation der Ladungsverteilung eines Atoms führt zur Entstehung von Dipolen, welche in nahen Atomen einen Dipol induzieren können. Diese Art wird van-der-Waals-Wechselwirkung genannt.

Bei Abwesenheit von Coulombkräften oder magnetischen Kräften und der Kapillarkraft stellt die van-der-Waals-Wechselwirkung mit einer Reichweite von bis zu 100 nm den wesentlichen Teil der attraktiven Wechselwirkung dar.

Die fluktuierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Atomen bzw. Molekülen (3.) zeigt bei kleinen Abständen eine d^{-6} -Abhängigkeit bezüglich des Potentials (d : Abstand der beteiligten Dipole/Atome) [75], welche bei etwa 10 nm aufgrund der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Coulombwechselwirkung in eine d^{-7} -Abhängigkeit über-

geht [76].

Bei makroskopischen Körpern wird über zwischen allen beteiligten Atomen/Molekülen wirkenden van-der-Waals-Kräfte aufsummiert [75]. Die Wechselwirkung einer AFM-Spitze mit dem Radius r mit einer Probenoberfläche im Abstand d lässt sich durch eine Kugel-Halbschalen-Wechselwirkung annähern, welche bei $d < r$ durch eine d^{-3} -Abhängigkeit und für $d > r$ durch eine d^{-5} -Abhängigkeit des Potentials beschrieben werden kann.

(ii) Repulsive Wechselwirkung: Die interatomaren repulsiven Kräfte haben zwei Ursprünge [73]:

1. Entsprechend des Pauli-Verbots können sich nicht zwei Elektronen gleicher Quantenzahlen im selben Orbital aufhalten. Daher können sich die Orbitale nur überlappen, wenn die Energie eines Elektrons erhöht wird. Dies führt zur repulsiven Kraft.
2. Die Überlappung zweier mit Elektronen besetzter Orbitale führt zu einer unvollständigen Abschirmung der Kernladungen. Dies führt zur Coulomb-Repulsion.

Die repulsiven Kräfte sind kurzreichweitig (Å-Bereich) [73].

(iii) Kapillarwechselwirkung: Unter Umgebungsbedingungen (Luftfeuchtigkeit) sind alle Oberflächen fester Stoffe von einem dünnen Adsorbatfilm überzogen, der im Wesentlichen aus Wasser besteht. Eine an die Oberfläche angenäherte Spitze (mit einem hinreichend kleinen Spitzenradius) stellt einen Kondensationskeim dar, welcher zur Ausbildung eines Meniskus führt. Der Laplace-Druck innerhalb letzterem kann größer oder kleiner als der Umgebungsdruck sein und auf die Kontaktflächen zu Spitze und Probe wirken. Dies kann – je nach den Grenzflächenspannungen (Wasser/Luft/hydrophobes oder hydrophiles Substrat) und den daraus resultierenden Kontaktwinkeln – zu einer attraktiven oder repulsiven Wechselwirkung führen. Die Kapillarkraft zwischen Spitze und Probe kann (im attraktiven Fall) einige 10 nN betragen und im Falle des *intermittent*

contact mode (siehe S. 36) die Verwendung sehr kleiner Oszillationsamplituden verhindern. Bei großen Amplituden (welche in hinreichenden Rückstellkräften resultieren) ist hingegen der mittlere Spitze-Probe-Abstand höher, wodurch langreichweitige Wechselwirkungen dominieren. Dies entspricht einer geringeren lateralen Auflösung. Die Kapillarwechselwirkung lässt sich durch Messung in Flüssigkeiten (Flüssigmesszelle) oder im Ultrahochvakuum umgehen.

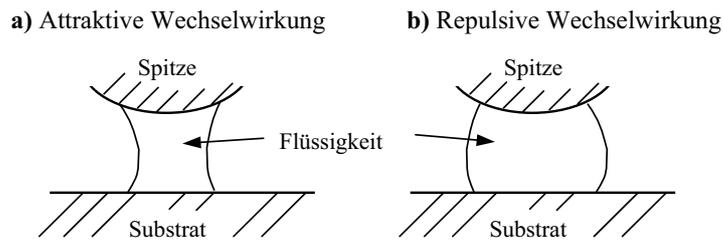


Abbildung 9: Die Richtung der zwischen Spitze und Probe auftretenden Kapillarkräfte hängt von den Grenzflächenspannungen und den daraus resultierenden Kontaktwinkeln ab.

(iv) Sonstige Wechselwirkungen: Zwischen Spitze und Probe können chemische Bindungen ausgebildet werden (Anwendung: Zugversuche, Chemische Kraftmikroskopie [77]).

Die Dynamik der Oberflächenabtastung kann im Kontaktmodus (siehe unten) zu Lateralkräften führen, welche durch eine Torsion des Cantilevers quantifiziert und zur Bestimmung der Reibung zwischen Spitze und Oberfläche ausgenutzt werden können. Lateralkräfte können durch elektronische Reibung sowie Physisorption/Chemisorption der Spitze an die Oberfläche verursacht werden. Sie sind insbesondere zur Untersuchung flacher Proben interessant (z.B. Detektion Amin-terminierter SAMs in Methyl-terminierten SAMs gleicher Filmdicke unter Verwendung von Trimethylsilyl-funktionalisierten Spitzen [78]).

Coulomb-Kräfte können bei elektrisch geladenen Proben und/oder elektrisch geladenen Spitzen zur Bestimmung der Ladungsverteilung ausgenutzt werden (Elektrostatische Kraftmikroskopie) und sind mit bis zu $1\ \mu\text{m}$ verhältnismäßig langreichweitig.

Magnetische Oberflächenstrukturen lassen sich durch Verwendung magnetischer Spit-

zen untersuchen (Magnetische Kraftmikroskopie). Bei einer Reichweite von einigen 10 nm dominieren die magnetischen Wechselwirkungen (oft) über andere Kräfte und können dann selektiv, d.h. ungestört untersucht werden.

Metallische Adhäsion spielt bei der Verwendung metallischer/metallisierter Spitzen auf Metalloberflächen eine Rolle. Die Überlappung delokalierter Elektronenwellenfunktionen führt zu einer attraktiven kurzreichweitigen Wechselwirkung (vergleiche Tabelle 1), spielt jedoch im Falle der typischerweise verwendeten Si_3N_4 - und Si-Cantilever keine Rolle.

3.11.4. Betriebsmodi

Bei der Bildaufnahme wird mit der Messspitze ein quadratischer Bereich der Probenoberfläche Punkt für Punkt und Linie für Linie abgerastert (gescannt). Dabei werden verschiedene Messmodi unterschieden.

(i) **Kontaktmodus:** Im Kontaktmodus (*contact mode*, CM) wird der Bereich kurzreichweitiger Wechselwirkungen untersucht. Die Verbiegung des Cantilevers wird durch die Auslenkung des Lichtzeigers aus der Ruhelage detektiert und stellt ein Maß für die zwischen Spitze und Probe wirkende Normalkraft dar. Typischerweise wird im repulsiven Wechselwirkungsbereich mit Normalkräfte im Bereich von 1–10 nN gearbeitet, welche mit weichen Cantilevern (Kraftkonstanten $0,01 \text{ N/m} < k < 1 \text{ N/m}$) detektierbar sind.

Zwischen Spitze und Probe wird eine konstante Normalkraft eingestellt und (im Modus konstanter Kraft, siehe S. 27) durch eine Rückkopplung und Nachregelung die z -Auslenkung des Scanners konstant gehalten. Die z -Auslenkung wird aufgezeichnet und liefert näherungsweise ein dreidimensionales Bild der Probenoberfläche, welches als Topographiebild bezeichnet wird. Die Empfindlichkeit der Rückkopplung wird durch den Gain-Parameter bestimmt und ist für die korrekte Abbildung maßgeblich: Ist die Nachregelung des Scanners zu empfindlich oder zu langsam eingestellt, führt dies zur Entstehung von Artefakten.

Die zum Abrastern der Probe im Kontaktmodus verwendeten Kräfte werden nach unten hin durch die Ortsauflösung/Empfindlichkeit der mehrsegmentigen Photodiode limitiert. Prinzipiell ist die Auslenkung (und somit die Auflösung in z -Richtung) bei gleicher Kraft bei einem Cantilever mit kleiner Kraftkonstante höher. Letztere ist jedoch zu kleinen Werten hin durch das thermische Rauschen limitiert: $k_B T$ (k_B : Boltzmann-Konstante) liegt bei einer Temperatur von $T = 300$ K bei $\Delta E = 4,14 \times 10^{-21}$ J. Somit beträgt die Auslenkung des Cantileverendes

$$\Delta x = \frac{F}{k_F}$$

mit

$$F = \frac{\Delta E}{\Delta x}$$

Bei einem Cantilever mit $k_F = 0.03$ N/m (z.B. Microlever D, Fa. Veeco Instruments, siehe S. 42) beträgt $\Delta x = 3,7$ Å und ist mit der Stufenhöhe von HOPG vergleichbar (siehe Abschnitt 4).

Im Kontaktmodus können bei Verwendung einer viersegmentigen Photodiode die Lateralkräfte als Torsion des Cantilevers aufgezeichnet werden, was eine zusätzliche Information über die Probenbeschaffenheit und Bildkontraste bei geringer Topographieänderung liefert. Die Lateralkräfte können jedoch – insbesondere bei schwach gebundenen Adsorbaten wie C₅₈ auf HOPG – zu einer Veränderung der Oberfläche führen, was die Entstehung eines ungestörten Topographiebildes behindert (jedoch wiederum die Grundlage der AFM-basierten Nanolithographie darstellt). Die Probleme der Oberflächenveränderung können durch die Verwendung des Nichtkontaktmodus und des *intermittent contact mode* umgangen werden.

(ii) Nichtkontaktmodus: Der Cantilever wird bei oder nahe seiner Grundeigenfrequenz ν_0 zu einer vertikalen Schwingung kleiner Amplitude angeregt. Bei Annäherung der Spitze an die Probe wird dem harmonischen Potential der Grundeigenschwingung das Spitze-Probe-Potential überlagert (Abbildung 10).

Die Eigenfrequenz des ungestörten, frei schwingenden Cantilevers ist $\nu_0 = \sqrt{k/m}$ (mit

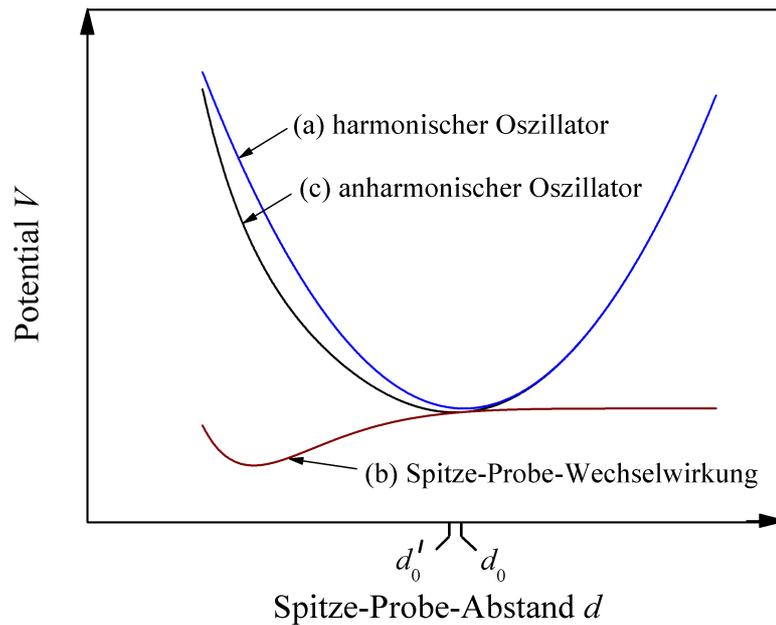


Abbildung 10: d - V -Diagramm (d : Spitze-Probe-Abstand, d_0 (d'_0): Ruhelage des harmonischen (anharmonischen) Oszillators, V : potentielle Energie). (a) Potential der freien Eigenschwingung der Spitze (harmonischer Oszillator) ohne Einfluß der Spitze-Probe-Wechselwirkung, (b) Spitze-Probe-Wechselwirkung (vergleiche Abbildung 8), (c) Verändertes Potential der Spitzeneigenschwingung im Wechselwirkungsabstand (entspricht Addition von (a) und (b)).

k : Kraftkonstante und m : Masse des schwingenden Systems). Im Bereich attraktiver Wechselwirkung ist die effektive Kraftkonstante zu kleineren Werten verschoben: $k_{\text{eff}} = k_0 - d^2V/dd^2$ (mit V : Spitze-Probe-Wechselwirkung und d : Spitze-Probe-Abstand). Damit wird die effektive Eigenfrequenz verringert auf $\nu_{\text{eff}} = \sqrt{k_{\text{eff}}/m}$.

Die Resonanzfrequenz des Cantilevers und die Amplitude der Spitzenbewegung hängen vom Kraftgradienten und somit von der Proben topographie ab. Beim Nichtkontaktmodus erfolgt die Rückkopplung (Anpassung der z -Position) entweder auf der Basis der direkten Frequenzmessung (Phasenschleifen- [79] oder Frequenzmodulationstechnik [80]) oder der Amplitudendämpfung bei Anregung mit konstanter Frequenz (RMS-zu-DC-Konverter).

Aufgrund des großen Spitze-Probe-Abstandes und der geringen Kräfte ist der Nichtkontaktmodus eine zerstörungsfreie Methode, welche sich auch für die Untersuchung

empfindlicher Proben (z.B. schwach gebundener Adsorbate) eignet. Bei Verwendung von Cantilevern mit sehr hohen Kraftkonstanten können (im Ultrahochvakuum) sehr kleine Spitze-Probe-Abstände realisiert werden, wodurch atomare Auflösung erzielbar ist (Abschnitt 3.11.6).

(iii) *Intermittent contact mode*: Die Realisierung des Nichtkontaktmodus unter Umgebungsbedingungen gestaltet sich schwierig, da bei sehr kleinen Amplituden (1 - 10 nm) die auftretenden Rückstellkräfte nicht zur Überwindung der Kapillarwechselwirkung ausreichen.

Die Vergrößerung der Amplitude macht den wesentlichen Unterschied des *intermittent contact mode* zum Nichtkontaktmodus aus: Sie führt zu einem (mit der Resonanzfrequenz) periodischen Eindringen der Spitze in den Bereich repulsiver Wechselwirkung (vergleiche Abbildung 8) und Zurückziehen in den Bereich geringer (attraktiver) Wechselwirkung. Dies verhindert die im Kontaktmodus für die Oberflächenveränderung verantwortlichen Lateralkräfte. Man regt mit typischen Amplituden von 10 - 100 nm an und detektiert die Schwingungsamplitude, welche durch Nachregeln der z -Position konstant gehalten wird. Typischerweise werden im *intermittent contact mode* Cantilever mit Kraftkonstanten von 1–50 N/m bei Resonanzfrequenzen von 50–500 kHz verwendet.

Neben der Aufzeichnung der z -Position, welche im Wesentlichen eine Abbildung der Proben topographie darstellt, kann die Phasenverschiebung der Spitzenbewegung aufgezeichnet werden, die ein Maß für die Dissipation der Schwingungsenergie des Cantilevers in die Probenoberfläche ist und mit der Adhäsionskraft, Reibung und Viskoelastizität variiert.

(iv) Weitere Betriebsmodi: Neben den vorgestellten Messmodi sind weitere Modi etabliert oder befinden sich in der Entwicklung. Beim *conductive probe AFM* (CP-AFM)-Verfahren werden im Kontaktmodus elektrisch leitfähige Cantilever verwendet (p- oder n-dotiertes Silizium, Gold- oder Platin/Iridium-bedampfte Cantilever). Dabei lassen sich – ergänzend zu den Topographiemessungen – elektrisch leitfähige von elektrisch isolierenden Stellen unterscheiden, oder Widerstandsmessungen an elektrisch isolieren-

den Schichten molekularer Filmdicke (z.B. SAMs auf Gold [81–83]) unter gleichzeitiger Kompression der Schicht durchführen.

Beim *torsional resonance mode* (TRM) [84] wird unter Verwendung zweier Piezoaktoren (statt eines in den vertikalen dynamischen Modi) eine Torsionsschwingung des Cantilevers angeregt, welche zu einer Oszillation der AFM-Spitze in lateraler Richtung führt. Der TRM ist sensitiv für eine laterale Anisotropie der Probenoberfläche (z.B. Stufenkanten von HOPG) sowie dynamische Reibung zwischen Spitze und Probe und ergänzt somit die Höheninformation der vertikalen dynamischen Modi. Durch einen kleinen Spitze-Probe-Abstand (verglichen mit dem *intermittent contact mode*) lassen sich unerwarteterweise hohe Auflösungen erzielen. Das Messsignal kann als Eingangssignal für den Regelkreis verwendet werden.

3.11.5. Experimenteller Aufbau

(i) **Überblick:** Im Rahmen der Arbeit wurde anfangs ein kommerzielles AFM-System (Autoprobe CP, Park Scientific Instruments) verwendet, welches gegen das Nachfolgemodell CP-2 der Firma Veeco Instruments, Santa Barbara, ausgetauscht wurde. Beide setzen sich aus der Messeinheit und zugehöriger Basis, Steuerelektronik und Datenerfassung zusammen, wobei in der Erweiterung der Rastertunnelmikroskopie-Modus und weitere Messmodi implementiert sind.

Die Messeinheit ist in Kopf, Scanner, Basis und Abdeckhaube untergliedert. In der Basis sind der Scanner und drei Schrittmotoren untergebracht, auf welche der Kopf aufgesetzt und mittels einer Spannfeder fixiert ist. Die Schrittmotoren lassen sich softwaregesteuert in verschiedenen Kombinationen derart verfahren, dass der Kopf abgesenkt, angehoben, schräg gestellt oder gekippt wird.

Der Cantilever wird über eine Cantileverhalterung im Messkopf fixiert. In ihm befinden sich auch die Laserdiode und die Photodiode, welche sich beide über manuell betriebene Mikrometerschrauben justieren lassen. Der detektierte Photostrom wird bereits im Messkopf vorverstärkt. Es handelt sich um ein dreiachsiges Scansystem, wobei

3. Experimenteller Aufbau

ein in den Kopf integrierter Verschiebetisch die x/y -Positionierung des Cantilevers mit jeweils 10 mm Verschiebestrecke ermöglicht. Der Freiraum über dem Cantilever gestattet eine Beobachtung der Probenoberfläche mit einem optischen Mikroskop.

Zur Schall- und Lichtisolierung existiert eine Schallschutzkiste von ca. $60 \times 60 \times 60 \text{ cm}^3$ Größe, welche aus 19 mm dicken mitteldichten Holzfaserplatten besteht und mit Akustikschaumstoff ausgekleidet ist.

Die AFM-Einheit wird durch einen aktiv gedämpften Tisch (MOD-1M, Halcyonics) gegenüber den Gebäudeschwingungen isoliert, welcher sich seinerseits auf einem passiv gedämpften Tisch (Newport) mit einer trägen Masse von $\approx 0,5 \text{ t}$ (incl. Aufbauten) und einer Eigenfrequenz nahe 1 Hz befindet. Die Kombination mehrerer Systeme garantiert eine Dämpfung über das gesamte Frequenzspektrum oberhalb 1 Hz.

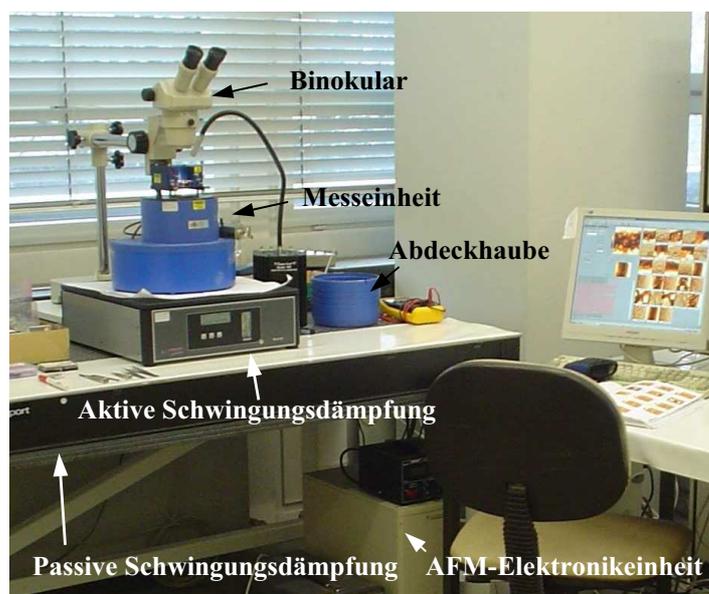


Abbildung 11: Experimenteller Aufbau (siehe Text).

(ii) **Scanner:** Es stehen zwei Röhrenscanner mit $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ Scanbereich zur Verfügung. Kernstück sind Hohlröhrchen aus polykristallinem Bleizirkonitanat ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$), welche innen mit einer und außen mit vier Metallelektroden versehen sind. Legt man eine Spannung zwischen zwei gegenüberliegenden Außenelektroden

an, führt dies zur Verbiegung der Röhre. Das Anlegen einer Spannung zwischen den Außenelektroden und der Innenelektrode führt zu einer Längenänderung. Die laterale Auslenkung der Röhre wird (für die x -Richtung) beschrieben durch (Ref. [85]):

$$\Delta x = \frac{2\sqrt{2}d_{31}U_xL^2}{\pi Dh}$$

Dabei ist L die Röhrenlänge, d_{31} die piezoelektrische Konstante, und die Wandstärke der Röhre h muss gegenüber dem (Innen-) Durchmesser D vernachlässigbar sein. Der Scanner wird symmetrisch angesteuert; dabei wird an die gegenüberliegenden Paare der Außenelektroden jeweils $\pm U_x$ gegenüber der Innenelektrode angelegt. Für Δy gilt Analoges.

Die Längenänderung des Scanners Δz ergibt sich aus (Ref. [86]):

$$\Delta z = \frac{d_{31}LU_z}{h}$$

Die Auslenkung piezokeramischer Materialien besitzt einen hysteretischen Verlauf. Weiterhin erfolgt die Längen/Biegungsänderung von Piezomaterialien mit zwei Geschwindigkeitskomponenten, einer in ms-Zeitskala und einer in s-Zeitskala ablaufenden Bewegung (Kriechverhalten). Beides muss beim Scannen berücksichtigt werden. Die Proben werden Punkt für Punkt und Zeile für Zeile abgerastert, d.h. es gibt eine schnelle und eine langsame Scanrichtung. Beide Effekte führen zu einer Stauchung der Bilder in Richtung der langsamen Scanrichtung und müssen durch Kalibrierung kompensiert werden. Der Großflächenscanner besitzt daneben eine interferometrische Positionsrückkopplung, welche die Nichtlinearität bei Scangrößen oberhalb $1 \mu\text{m}^2$ kompensiert, somit handelt es sich um ein *closed loop*-System. Die Positionsrückkopplung kann abgeschaltet oder eingefroren werden, was sich für Scangrößen $< 1 \mu\text{m}^2$ bezüglich des systembedingten Rauschens als vorteilhaft erweist.

(iii) Cantilever: Die Cantilever bestehen aus einer Blattfeder, an welche eine Spitze angebracht ist. Die Auswahl des Cantilevers hängt von dem verwendeten Messmodus und der zu untersuchenden Probe ab. Dabei spielen u.a. die unterschiedlichen Kraftkonstanten eine entscheidende Rolle (vergleiche Abschnitt 3.11.4).

Oft verwendet man im Kontaktmodus V-förmige Cantilever, welche sich durch eine hohe Torsionssteifigkeit und somit gute laterale Auflösung auszeichnen. In den dynamischen Modi werden bevorzugt rechteckige Cantilever verwendet, bei welchen sich die Dämpfungseigenschaften der Luft geringer auswirken.

Meist bestehen die Cantilever aus Silizium oder Siliziumnitrid und werden mittels Photolithographie hergestellt [87, 88]. Auf der Rückseite werden die Cantilever oft metallisch beschichtet, um eine bessere Reflektion des Laserstrahls zu erzielen (Typisch: Aluminium, in korrosiven Umgebungen Gold mit Chrom als Haftvermittler). Bei (großen) Temperaturveränderungen führen jedoch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zu einer Verbiegung der Blattfedern.

Für die Abtastung der Probenoberfläche ist die Geometrie der Spitze relevant. Generell muss die Spitze möglichst scharf sein, d.h. einen kleinen Spitzenradius und einen kleinen Öffnungswinkel besitzen, um den Effekt der Spitzenfaltung zu minimieren. Für die Untersuchung von Proben mit (beispielsweise) Lochstrukturen großer Tiefe bei kleiner lateraler Ausdehnung kann auf die Spitze mittels Elektronenbestrahlung in Kohlenwasserstoffatmosphäre ein zusätzlicher Diamantstachel wachsen gelassen werden, welcher einen sehr kleinen Öffnungswinkel bzw. ein großes Aspektverhältnis besitzt. Derartige Spitzen können Radien von 1 nm aufweisen.

Die Kraftkonstante k lässt sich für rechtwinklige Blattfedern mit Spitzen vernachlässigbarer Masse nach

$$k = \frac{Ebd^3}{4l^3}$$

(E : Elastizitätsmodul, b : Breite, d : Dicke, l : Länge) berechnen. Für kompliziertere Cantilevergeometrien können neben Näherungsverfahren experimentelle Methoden herangezogen werden [89–92].

Im Rahmen der Arbeit wurden für Messungen in dynamischen Modi überwiegend Cantilever der NSC-Serie (National Semiconductor) der Firma MicroMasch, USA verwendet. Für Messungen im Kontaktmodus wurden Microlever der Firma Veeco Probes, USA verwendet.

Die NSC-Cantilever der Firma MikroMasch sind aus Silizium gefertigt. Sie sind auf der Spitzenseite mit einer 10 nm dicken Si_3N_4 -Schicht und auf der Rückseite mit einer Aluminiumschicht überzogen. Der Öffnungsradius liegt bei 30° . Der Spitzenradius ist vom Hersteller mit < 10 nm spezifiziert. Es wurden meist NSC15 und NSC18-Cantilever verwendet, deren Geometrien in Abbildung 12 gezeigt sind. Die zugehörigen Spezifikationen sind in Tabelle 2 abgedruckt.

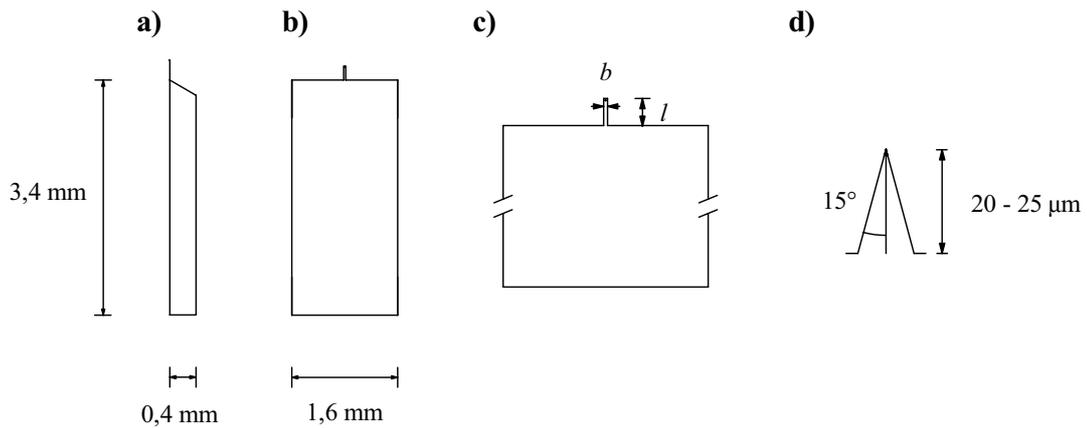


Abbildung 12: NSC-Serie[®] (MicroMasch, USA). (a) Chip (Seitenansicht), (b) Chip (Aufsicht), (c) Cantileveranordnung, (d) Spitzenform.

| Typ | NSC15 | NSC18 |
|----------------------------------|-------|-------|
| Länge $l/\mu\text{m}$ | 125 | 230 |
| Breite $b/\mu\text{m}$ | 30 | 40 |
| Dicke $d/\mu\text{m}$ | 4 | 3 |
| Kraftkonstante $k_F/\text{N/m}$ | 40 | 3,5 |
| Eigenfrequenz ν_0/kHz | 325 | 75 |

Tabelle 2: Typische Dimensionen und Eigenschaften der MicroMasch-Cantilever/NSC[®]-Serie.

Die Microlever bestehen aus Siliziumnitrid und sind auf der Rückseite mit einer Goldschicht (Haftvermittler: Chrom) überzogen. Der Öffnungswinkel der Pyramide liegt bei 70° . Sie ist jedoch auf einer Länge von 200 nm auf einen Öffnungsradius von 30° ange-

3. Experimenteller Aufbau

schärft. Der Spitzenradius ist vom Hersteller mit < 20 nm spezifiziert. Auf einem Chip sind mehrere Cantilever angebracht, die unterschiedliche Geometrien (Abbildung 13) mit verschiedenen Kraftkonstanten und Eigenfrequenzen besitzen (Tabelle 3). Es wird jeweils nur ein Cantilever zum Abtasten der Probe verwendet, bei welchem (im Modus konstanter Kraft, siehe S. 27) die Spitze-Probe-Wechselwirkung über die Rückkopplerschleife konstant gehalten wird. Die anderen Cantilever können sehr große Kräfte auf die Oberfläche ausüben, was unerwünscht sein kann. Zur Vermeidung einer Probenveränderung können sie leicht entfernt werden.

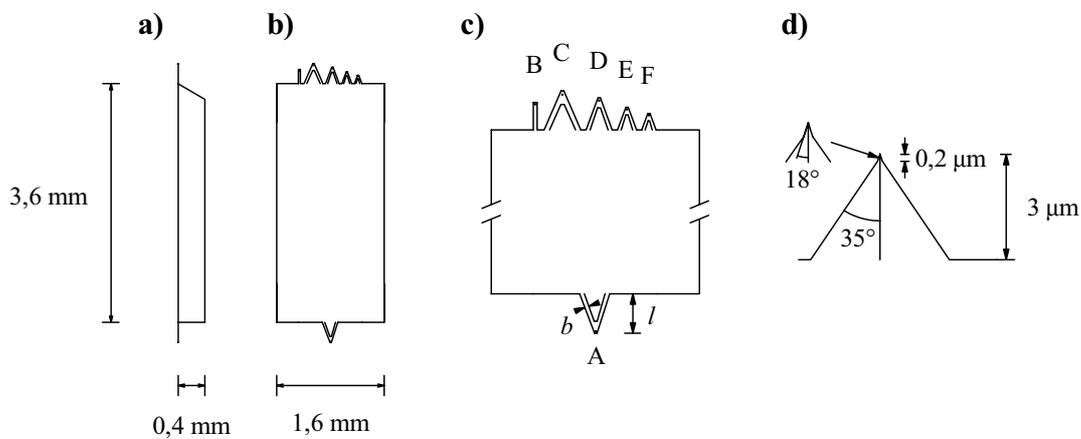


Abbildung 13: Microlever[®] (Veeco Probes, USA). (a) Chip (Seitenansicht), (b) Chip (Aufsicht), (c) Cantileveranordnung, (d) Spitzenform.

| Typ | A | B | C | D | E | F |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Länge $l/\mu\text{m}$ | 180 | 200 | 320 | 220 | 140 | 85 |
| Breite $b/\mu\text{m}$ | 18 | 20 | 22 | 22 | 18 | 18 |
| Dicke $d/\mu\text{m}$ | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Kraftkonstante $k_F/\text{N/m}$ | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,10 | 0,50 |
| Eigenfrequenz ν_0/kHz | 22 | 15 | 7 | 15 | 38 | 120 |

Tabelle 3: Typische Dimensionen und Eigenschaften der Microlever[®] (Veeco Probes).

(iv) **Optisches Mikroskop:** Zur Justage des Laserstrahls auf den Cantilever und zur manuellen Annäherung der Spitze an die Probe wurde anfangs ein Monokular mit einer 60-fachen Vergrößerung verwendet. Zur reproduzierbaren Auffindung von Markern wurde das Monokular gegen ein hochauflösendes optisches Mikroskop (Olympus BXFM, 20-fach vergrößerndes Objektiv, Arbeitsabstand = 21 mm, numerische Apertur = 0,35, 10-fach vergrößernde Okulare, 1-fach- bis 2-fach-Vergrößerungswechsler) ausgetauscht. Die Methode des reproduzierbaren Wiederauffindens lithographisch hergestellter Strukturen mit der Messspitze unter Zuhilfenahme des optischen Mikroskops wird anhand Abbildung 14 verdeutlicht.

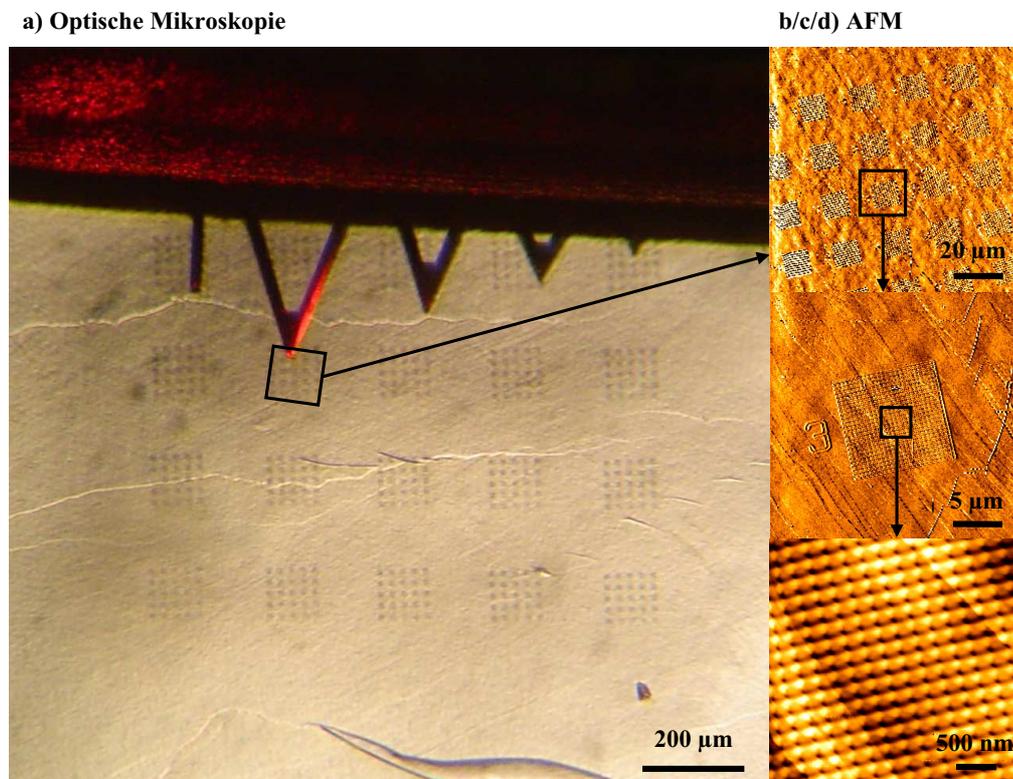


Abbildung 14: Eine per fokussiertem Ionenstrahlschreiber amorphisierte HOPG-Probe ($100 \times 100 \mu\text{m}$ -Felder, $10 \times 10 \mu\text{m}$ -Unterfelder, darin Punktraster mit 200 nm Periodizität, vergleiche Abschnitt 7.1): (a) Optische Mikroskopie, (b) AFM-Bild der in (a) markierten Stelle (Bildgröße $100 \times 100 \mu\text{m}^2$), (c) AFM-Bild der in (b) markierten Stelle (Bildgröße $25 \times 25 \mu\text{m}^2$), (d) Ausschnitt der in (c) markierten Stelle.

3.11.6. Informationsgehalt von AFM-Abbildungen

(i) **Grenze der lateralen Auflösung:** Die in der Rasterkraftmikroskopie erreichbare Auflösung (in lateraler Richtung) wird durch die Spitzengröße und den Spitze-Probe-Abstand limitiert. Atomare Auflösung lässt sich prinzipiell erreichen, wenn man atomar scharfe Spitzen (d.h. eine stabile Atomkonfiguration mit einem vorstehenden Atom) und einen stabilen Spitzen-Proben-Abstand in der atomaren Größenskala, also < 1 nm, verwendet. Der Gleichgewichtsabstand lässt sich im Kontaktmodus nicht alleine durch die Wahl der Kraftkonstante frei wählbar einstellen, sondern ist durch die Abstandsabhängigkeiten der Wechselwirkungspotentiale bestimmt. Das Lennard-Jones-Potential fällt im Bereich der van-der-Waals-Attraktion mit d^{-6} (d : Spitze-Probe-Abstand) ab, die Rückstellenergie der Blattfeder kompensiert dies hingegen nur mit d^2 . Die van-der-Waals-Attraktion kann also nicht alleine durch das quadratisch ansteigende Potential der Blattfeder kompensiert werden (so dass sich der Spitze-Probe-Abstand im Kontaktmodus frei wählen ließe), sondern die Spitze schnappt stets in einen kleineren Abstand, bei dem die Pauli-Repulsion ($V(d) \propto \exp(\text{const.} \times d) \approx d^{12}$) (neben der Rückstellenergie der Hookeschen Feder) einen bedeutenden Anteil an der Kompensation der van-der-Waals-Attraktion hat. Dieser Gleichgewichtsabstand liegt bei etwa $1\text{--}3 \text{ \AA}$. Bei einem derart kleinen Abstand lässt sich das Szenario jedoch eher durch die Wechselwirkung zweier polyatomarer Kontaktflächen statt einem Atom und einer polyatomaren Oberfläche beschreiben. Der beim Scannen erhaltene Kontrast resultiert aus der Translationsperiodizität der Reibungskräfte zweier Gitter. Punktdefekte lassen sich experimentell nicht auflösen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde im statischen Modus die Translationsperiodizität des Spitze-HOPG-Systems beobachtet (vergleiche Abbildung 16b)

Unter Verwendung des Nichtkontaktmodus mit sehr steifen Cantilevern, mit welchen sich hinreichend kleine Amplituden (also ein kleiner mittlerer Spitze-Probe-Abstand) und einem Umkehrpunkt wenige Zehntel nm vor der Oberfläche realisieren lassen, kann (im Ultrahochvakuum, ohne Luftdämpfung des Cantilevers) eine wahre atomare Auflö-

sung und eine Abbildung individueller Punktdefekte erzielt werden.

(ii) **Fehler:** Beide Scanner wurden in x -, y - und z -Richtung anhand kommerzieller Standards (Mikromasch, Veeco) kalibriert. Der Fehler liegt bei jeweils etwa 5 %.

4. Präparation und Charakterisierung von HOPG

Für die Experimente zur Abscheidung von C_n^+ -Ionen ($n = 60, 58, 56, \dots, 50$) wurde HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*, hochorientierter pyrolytischer Graphit) gewählt, da es bei einer einfachen Oberflächenpräparation ein inertes, elektrisch leitfähiges Substrat atomar flacher Topographie mit hoher thermischer Stabilität darstellt. Bei den Abscheidungsexperimenten hat einerseits die Wahl der Clusterspezies einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des neu gebildeten Materials; andererseits bestimmen auch die Charakteristika der verwendeten Substratoberfläche den Wachstumsprozess entscheidend. Daher ist es notwendig, die Eigenschaften von HOPG und seiner Oberfläche genau zu kennen.

4.1. Struktur und Eigenschaften von HOPG

HOPG ist ein polykristallines Material. Die Kristallite dieses hexagonalen Graphits bestehen aus gestapelten Graphenschichten in der Schichtfolge ABA, welche ihrerseits durch aneinanderliegende Sechsringe von Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Die Schichten sind durch van-der-Waals-Wechselwirkung miteinander verbunden und haben einen Ebenenabstand von 335 pm. Die Atome innerhalb der Schicht sind über drei sp^2 -Orbitale mit einem Bindungsabstand von 142 pm an ihre nächsten Nachbarn gebunden, während ein weiteres p-Elektron in einem parallel zur Graphenschicht verlaufenden π -System delokalisiert ist. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur dieses hexagonalen Graphits ist in Abbildung 15 dargestellt. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten hexagonalen Graphit (Stapelfolge ABA) existiert der seltenere rhombische Graphit (Stapelfolge ABCA).

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde HOPG der Firma SPI Supplies in zwei unterschiedlichen Qualitätsstufen (SPI-2 und SPI-3) verwendet. Beide werden nach dem Verfahren von Moore hergestellt [93, 94]. Zunächst wird durch die Thermolyse von Kohlenwasserstoffen bei etwa 2000 °C unter niedrigem Druck von etwa 10 mbar Pyrokohlenstoff erzeugt, dessen Graphenlagen parallel zur Substratoberfläche

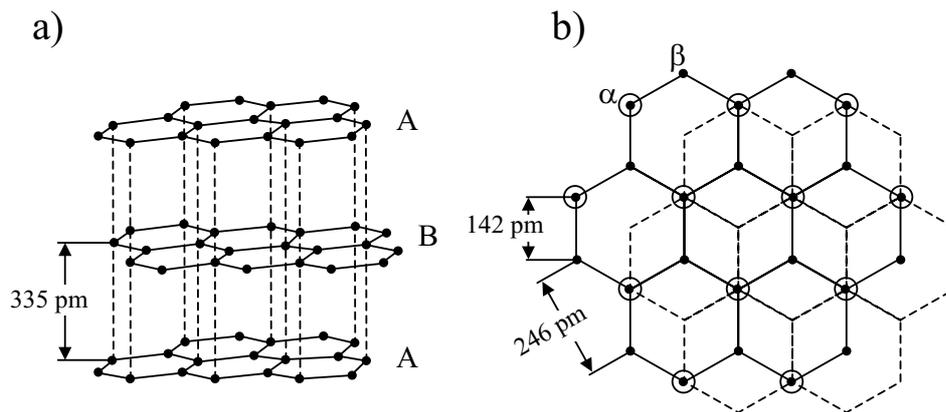


Abbildung 15: Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG): (a) Schichtstruktur von hexagonalem HOPG, (b) atomare Struktur zweier benachbarter Graphenebenen aus Sicht der c -Achse. Die eingekreisten α -C-Atome unterscheiden sich von den β -C-Atomen durch Nachbarn in der darunter liegenden Netzebene.

ausgerichtet sind. Das Material wird bei 3000°C unter Einwirkung einer Scherkraft nachgraphitisiert, wobei HOPG entsteht [95].

Die Qualität der verschiedenen Proben unterscheidet sich nicht in der chemischen Zusammensetzung, sondern in der Größe und Orientierung der kristallinen Domänen. Die einzelnen Kristallite haben im Falle der Qualitätsstufe SPI-2 eine vom Hersteller angegebene [96] laterale Ausdehnung von $< 0,5\text{ mm}$ mit einer Mosaikwinkelverteilung von $0,8^\circ \pm 0,2^\circ$, und bei der Qualitätsstufe SPI-3 eine laterale Ausdehnung von $< 30\text{--}40\text{ nm}$ mit einer Mosaikwinkelverteilung von $3,5^\circ \pm 1,5^\circ$. Die Mosaikwinkelverteilung resultiert aus einer Verkipfung der einzelnen Kristallite.

4.2. Präparation, Topographie und Eigenschaften der HOPG(0001)-Oberfläche

Für die hier durchgeführten Experimente ist insbesondere die (0001)-Oberfläche des HOPG-Substrats von Interesse. Für jedes Abscheidungsexperiment wurde stets eine frisch präparierte Oberfläche verwendet. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Wechselwirkungsarten parallel und senkrecht zu den Graphenebenen sind die physikalischen

und chemischen Eigenschaften von HOPG stark anisotrop, was eine leichte Spaltbarkeit gewährleistet: Ein Stück HOPG kann nicht nur mit einer Skalpellklinge, sondern auch durch Abziehen mit einem Klebestreifen rasch frisch gespalten werden. Ein wichtiger nachfolgender Schritt der Präparation ist ein kurzes Aufheizen der Oberfläche auf 1200 K unter UHV-Bedingungen. Eine Anwendung dieser Standardprozedur über mehrere Male entfernt H_2O , O_2 , N_2 , andere Adsorbate und Interkalate [97], sowie $-\text{COH}$ - und $-\text{COOH}$ -Funktionen, welche die Zickzack- und Sessel-Stufenkanten [98] der HOPG-Oberflächen terminieren [99], und sorgt für eine Ausbildung koordinativ ungesättigter Aggregationszentren, welche bei der Anlagerung umherdiffundierender C_{58} -Moleküle eine wichtige Rolle spielen. Der Druck der Vakuumkammer steigt beim Heizvorgang nicht über 10^{-9} mbar an. Die resultierende Qualität der Proben wird mittels Rasterkraftmikroskopie sowie der Ultraviolett- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie gegenüber Literaturdaten verifiziert. Repräsentative AFM-Bilder von HOPG sind in Abbildung 16 gezeigt.

Die Topographie der HOPG-Oberfläche wird dominiert von großen, flachen Terrassen, welche aus aufeinandergeschichteten Graphenschichten zusammengesetzt sind. Unbeeinflusst von der Adsorbatbefreiung durch den Heizprozess ist die Basalfläche des Graphits durch die Anwesenheit monoatomarer Defekte, Domänengrenzen und Stufenkanten signifikant gestört. Alle drei bestehen nach dem beschriebenen Heizprozess aus unterkoordinierten Kohlenstoffatomen, welche Reaktionszentren für die Chemisorption verschiedener Spezies darstellen [99] und somit für das Verständnis des Oberflächenwachstums von großer Relevanz sind. Auf den HOPG-Oberflächen der besten Qualität repräsentieren die Stufenkanten die Mehrheit der natürlichen Reaktionszentren. Die laterale Dichte der Stufenkanten hängt von der verwendeten Spaltmethode [101] und der Mosaikwinkelverteilung des verwendeten HOPG ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurden typischerweise Dichten von 1–5 Stufenkanten pro μm^2 mit Stufenhöhen zwischen einer und mehreren bis hin zu hunderten von Monolagen beobachtet. Neben den intrinsischen Defekten der HOPG-Oberfläche wird in Abschnitt 7.1 die künstliche Herstellung pe-

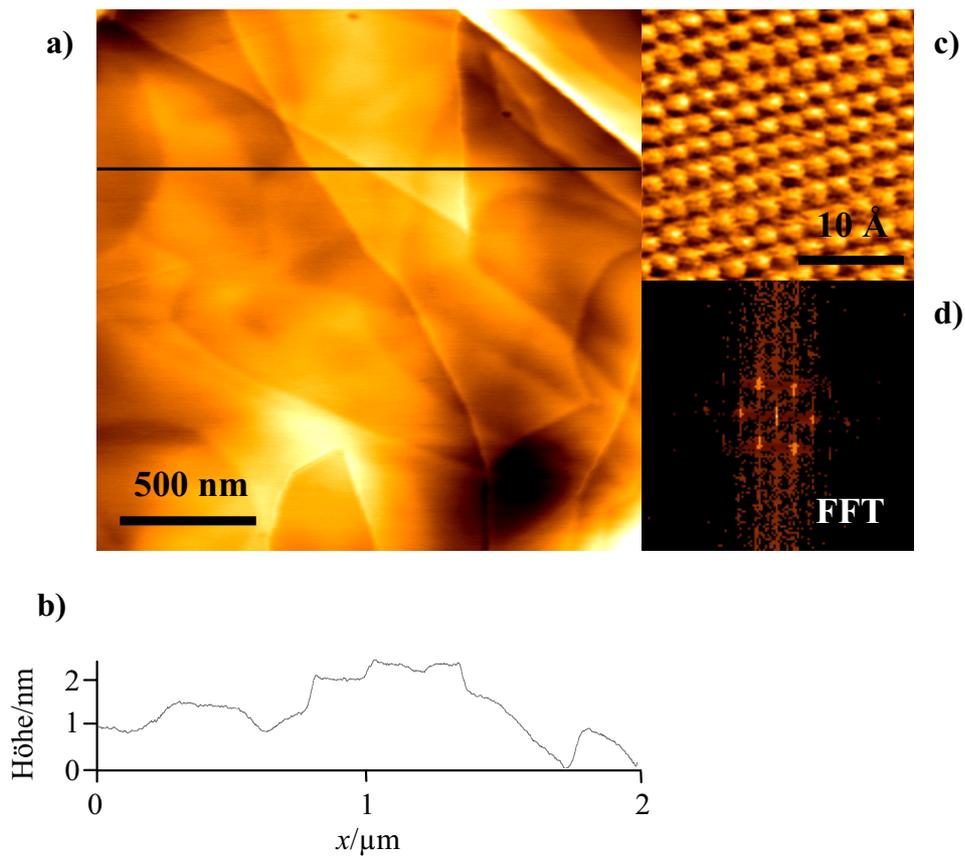


Abbildung 16: (a) Topographie der Oberfläche von frisch gespaltenem HOPG ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$, *intermittent contact mode*), (b) Höhenprofil entlang der in (a) gezeigten Linie, (c) hochaufgelöstes AFM-Bild von HOPG, welches aus der Wechselwirkung der atomaren Gitterstruktur von HOPG und der AFM-Spitze resultiert ($13 \times 13 \text{ \AA}^2$, Kontaktmodus, Fehlersignal, Microlever C ($k = 0,01 \text{ N/m}$, $r < 20 \text{ nm}$), Zeilenfrequenz = 30 Hz, Set Point = 0,05 nN, vergleiche Abbildung 15b), (d) zweidimensionale schnelle Fourier-Transformation [100].

riodisch angeordneter, punktförmiger Defektzentren durch Bestrahlung der Oberfläche mit einem fokussierten Ionenstrahlschreiber erläutert. Während auf natürlichen HOPG-Substraten die Adsorption von C_{58}^+ -Ionen an den Stufenkanten zufälliger Natur ist, wird durch die Vorstrukturierung der Substratoberfläche das Ergebnis der Abscheidung von C_{58}^+ -Ionen gezielt beeinflusst (siehe Abschnitt 7.5).

5. C₅₈-Filme als neuartiges Material

In dem in Abschnitt 3 beschriebenen experimentellen Aufbau wurden Ionenstrahlen verschiedener Fulleren(fragment)-Kationen hergestellt, massenselektiert, abgebremst und mit geringer kinetischer Energie auf HOPG-Substrate gelandet. Im Rahmen der Untersuchungen über das Wachstum von C_n-Filmen auf HOPG wurde ein breites Spektrum von $50 \leq n \leq 60$ charakterisiert.

In vorhergehenden Untersuchungen wurde beobachtet, dass die mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode auf HOPG abgeschiedene C₅₈-Filme durch Heizen der Oberfläche resublimiert werden konnten [55, 56]. Die im Falle von C₅₈ erforderliche Temperatur war signifikant höher als bei C₆₀, was auf eine höhere thermische Stabilität von C₅₈-Filmen gegenüber einem entsprechenden C₆₀-van-der-Waals-Festkörper hindeutete. Hierfür ist der größte Gegensatz zu den üblicherweise in der Literatur beschriebenen Fullerenfilmen, die Nichtbefolgung der IPR [10] (vergleiche Abschnitt 2.1) durch die hier diskutierten C_n ($50 \leq n \leq 58$), verantwortlich, wodurch die Materialeigenschaften entscheidend bestimmt werden.

Alle Filme der nicht der IPR konformen Fullerene besitzen einen gemeinsamen Wachstumsmechanismus, welcher auf der Aggregation von C_n-Käfigen basiert, wobei die Anzahl der nicht der IPR konformen reaktiven Stellen mit der Clustergröße (und innerhalb einer Clustergröße auch mit dem jeweiligen Isomer) variiert. In der vorliegenden Arbeit soll daher der Fokus auf der Betrachtung des Wachstums von Filmen des C₅₈-Moleküls als einem Repräsentanten der gesamten C_n-Gruppe liegen.

In den folgenden Abschnitten wird der Wachstumsprozess anhand rasterkraftmikroskopischer Abbildungen der Filmmorphologien nach Präparation unter verschiedenen Abscheidungsbedingungen und Methoden der Probennachbehandlung detailliert untersucht und mit aus quantenchemischen Rechnungen, Thermodesorptionsmessungen und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie erhaltenen Bindungsverhältnissen verglichen. In Abschnitt 5.1 soll gezeigt werden, dass C₅₈-Moleküle unter den beschriebenen Abscheidungsbedingungen kovalent vernetzte Festkörper ausbilden. Diese können

thermisch wieder in individuelle C_{58} -Moleküle zersetzt werden, welche zunächst auf der Oberfläche umherdiffundieren und sich bei höheren Temperaturen von der Oberfläche desorbieren lassen (siehe Abschnitt 5.2). Damit ist C_{58} das erste clusterbasierte Material, in welchem die Clustereinheiten untereinander spontan intermolekulare quasi-kovalente Bindungen ausbilden, welche hinreichend stark sind, um eine hohe thermische (und chemische) Stabilität zu gewährleisten, jedoch noch schwach genug sind, um eine Retransformation zu Monomeren durch Heizen zu erlauben. Dies impliziert, dass die Cluster-Oberflächen-Wechselwirkungen vergleichbar mit oder eher schwächer als die Cluster-Cluster-Wechselwirkungen sind. Letztere sind der entscheidende Faktor beim Wachstum dünner C_{58} -Filme bei den hier gewählten Bedingungen. Zunächst soll das Wachstum der C_{58} -Filme untersucht werden.

5.1. Wachstum von C_{58} auf HOPG

5.1.1. Ausbildung dendritischer Strukturen

Zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie werden unter UHV-Bedingungen präparierte Proben – nach Sicherstellung der Luftstabilität (vergleiche Abschnitt 5.2.3) – in einem Rasterkraftmikroskop *ex situ* untersucht.

In Abbildungen 17a und b werden AFM-Bilder von C_{58} - und C_{60} -Filmen gezeigt, welche unter identischen Bedingungen (Ionendosis D , kinetische Energie der einfallenden Ionen E_0 , Oberflächentemperatur T_s , Ionenfluss F) präpariert wurden. Um mögliche spitzeninduzierte Änderungen der Filmmodifikationen zu vermeiden, wurden alle Bilder im *intermittent contact*-Modus (siehe Abschnitt 3.11) aufgenommen. Während C_{60} -Moleküle eher kompakte Inseln ausbilden, deren glatte Ränder stets mit Stufenkanten des HOPG verbunden sind, arrangieren sich C_{58} -Cluster zu dendritischen Inseln, die bei hinreichend großen Bedeckungen nicht nur die Stufenkanten, sondern auch die Terrassen dekorieren.

Entsprechend dem Modell der diffusionslimitierten Aggregation (DLA) [102] gibt es

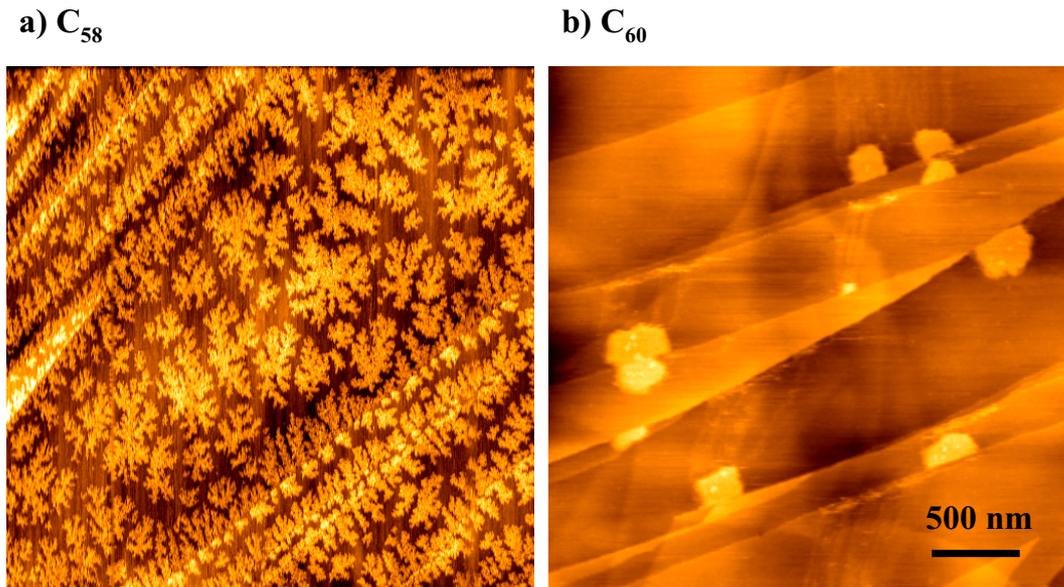


Abbildung 17: AFM-Bilder der Topographien eines (a) C_{58} - und eines (b) C_{60} -Films. Beide Bilder wurden im *intermittent contact*-Modus nach Abscheidung gleicher Ionendosen von $1,2 \times 10^{13}$ Ionen ($1,7 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,7 MLE) bei $T_s = 300$ K, $E_{\text{kin}} = 1$ eV, $F = 10^{11}$ Ionen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ aufgenommen. Die hellen Zentren auf dem dunklen Hintergrund repräsentieren die C_{58} - und C_{60} -Abscheidungen, die Linien die Stufenkanten der HOPG-Oberfläche. Die Größe der Bilder beträgt jeweils $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Die Höhenprofile (nicht abgebildet) entsprechen einer mittleren Dicke der C_{60} -Inseln von etwa 1 nm und einer geringfügig niedrigeren Dicke von 0,8 nm im Falle von C_{58} -Inseln.

eine einfache Verknüpfung zwischen dem lateralen Haftkoeffizienten und der Form der gewachsenen zweidimensionalen Inseln. Bei kleinerer lateraler Haftungswahrscheinlichkeit resultieren glattrandige, unter Umständen kreisförmige, dicht gepackte Inseln, wohingegen bei großen lateralen Haftkoeffizienten dendritische Inseln ausgebildet werden. In allen Fällen wird eine hinreichend große Fullerenmobilität vorausgesetzt.

Wenn man das geringe C_{60} - C_{60} -Wechselwirkungspotential (0,286 eV [103–106]) und die niedrige Barriere der Diffusion von C_{60} auf HOPG ($< 0,1$ eV [103], also $\approx 1/10$ der über Thermodesorptionsmessungen bestimmten Bindungsenergie) berücksichtigt, wird eine hohe Fullerenmobilität selbst für Raumtemperaturbedingungen erwartet. Jedoch ist das effektive C_{60} - C_{60} -Wechselwirkungspotential nicht hinreichend tief, um ein auf der Oberfläche mit einer kinetischen Energie von 1 eV umherdiffundierendes C_{60} -Molekül an

einem nur durch ein einziges C_{60} -Molekül terminierten Inselrand einzufangen. Hierfür werden höhere Koordinationszahlen benötigt, wie durch den glatten Rand der C_{60} -Inseln im in Abbildung 17b gezeigten AFM-Bild ersichtlich ist. Im Gegensatz dazu deuten die dendritischen Formen der C_{58} -Inseln auf den Basalflächen und an den Stufenkanten (Abbildung 17a) auf einen signifikant höheren lateralen Haftkoeffizienten unter sonst ähnlichen Bedingungen hin. Ein höherer Haftkoeffizient ist wiederum konsistent mit einer höheren chemischen Reaktivität, welche für die benachbarten Fünfringe aufweisenden $C_{58}(1)$ - und $C_{58}(2)$ -Käfigstrukturen (Abschnitt 2.3.2) angenommen wird. Damit einher geht die Fähigkeit, bereits bei geringeren Aktivierungsenergien gegenüber „konventionellen“ Fullerenkäfigen kovalent verknüpfte Polymere auszubilden.

Zum Beispiel ist für die Ausbildung von C_{120} , einem $[2 + 2]$ -Cycloaddukt zweier C_{60} -Käfige, die Ausübung mechanischer Kräfte auf festes C_{60} unter den drastischen Bedingungen einer Kugelmühle unter Anwesenheit eines Elektronendonors erforderlich [107, 108]. In ähnlicher Weise kann C_{60} durch Aussetzung gegenüber sichtbarer [109] oder ionisierender Strahlung [110] sowie durch Ausübung eines (hohen) hydrostatischen Druckes [111] polymerisiert werden. Die Ausbildung dreidimensionaler polymerähnlicher Strukturen wurde ebenfalls von Molekulardynamik-Simulationen an zwei Beispielen der nicht-IPR-konformen Fullerene C_{20} und C_{36} auf Diamantoberflächen vorhergesagt [112, 113]. Dichtefunktionalrechnungen haben kürzlich vorhergesagt, dass die Dimerisierung von C_{50} exotherm abläuft [20].

Dichtefunktionalrechnungen von Reaktanden und möglichen Produkten unterstützen die Ausbildung kovalent verknüpfter C_{58} -Moleküle [21]. Verschiedene Homodimere von $C_{58}(1)$ und $C_{58}(2)$, welche sich durch kovalente Bindungen zwischen den Stellen benachbarter Fünfringe auf beiden Käfigen auszeichnen, wurden untersucht. Die Aktivierungsbarriere für deren Bildung hängt von den relativen Orientierungen der wechselwirkenden Käfige ab und war in allen Fällen kleiner als 1 eV. Bei einer Annahme einer kinetischen Energie der einfallenden C_{58}^+ -Ionen von $E_{\text{kin}} > 1$ eV und einer Schwingungsanregung von $E_{\text{vibr}} < 11$ eV [114] ist es wahrscheinlich, dass derart niedrige Aktivierungsbarrieren in

den hier durchgeführten Experimenten einfach überschritten werden können. Die Bindungsenergie der resultierenden stabilen Dimere variiert laut Dichtefunktionalrechnungen zwischen 1,8 und 2,5 eV [21]. Die entsprechenden Käfig-Käfig-Bindungslängen variieren von 1,568–1,614 Å. Experimentell wird in Thermodesorptionsmessungen eine Aktivierungsenergie der Desorption von 2,2 eV bestimmt (vergleiche Abschnitt 5.2.2).

Ein mögliches stabilstes C_{58} -Isomer weist drei als potentielle Reaktionszentren fungierende benachbarte Fünfringe auf [21, 45, 46] ($3 \times 2AP$, vergleiche Abschnitt 2.3.2). Diese nicht der IPR konformen Reaktionszentren sind räumlich getrennt von klassischen der IPR konformen Stellen, wie sie auch im C_{60} -Molekül vorkommen. Der zum $(C_{58})_m$ -Inselwachstum führende Aggregationsprozess ist statistischer Natur. Nach Verknüpfung der Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen mit den Aktivierungsbarrieren für die Desorption, wie sie aus den Thermodesorptionsmessungen erhalten wurden [55, 56, 115] (vergleiche Abschnitt 5.2.2), ist zu bemerken, dass unsere Herstellungsmethode in einer Mischung verschiedener Dimer- (und Multimerketten-) Konfigurationen, abhängig von den relativen Käfigorientierungen während der Aggregation, resultiert. Folglich lassen sich für einen C_{58} -Käfig innerhalb einer zweidimensionalen Insel verschiedene Arten der Wechselwirkung mit Nachbarkäfigen klassifizieren:

- (α) Er kann bis zu drei starke kovalente $2AP - 2AP$ -Bindungen mit seinen Nachbarn ausbilden, deren Stärke jeweils bis zu 2,2 eV beträgt.
- (β) Er kann moderate chemisorptive Bindungen zwischen einer $2AP$ -Stelle und einer IPR-Stelle eines benachbarten Käfigs mit einer Bindungsenergie von $E_B \approx 1,5$ eV ausbilden (wobei zwischen zwei verschiedenen Bindungsarten der IPR-konformen Stellen zu unterscheiden ist [116]), oder
- (γ) schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den der IPR konformen Stellen benachbarter C_{58} -Moleküle ($E_B \approx 0,9$ eV) ausbilden, welche vergleichbar mit der Wechselwirkung zweier benachbarter C_{60} -Moleküle sind [117].

Die Bindungsarten sind in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

Alle Arten der Wechselwirkung tragen zum Aggregationsprozess bei, und die gesamte Bindungsenergie, wie sie in den Thermodesorptionsexperimenten [118] bestimmt wurde, repräsentiert die über alle vorkommenden lokalen Geometrien gemittelte Bindungsenergie:

$$E_B = n_\alpha E_\alpha + n_\beta E_\beta + n_\gamma E_\gamma$$

wobei die Bindungsenergien die Beziehung $E_\alpha \gg E_\beta > E_\gamma$ erfüllen. n_x ist die mittlere Anzahl der x-artigen ($x = \alpha, \beta, \gamma$) Bindungen, die ein Käfig mit seinen Nachbarn ausbildet.

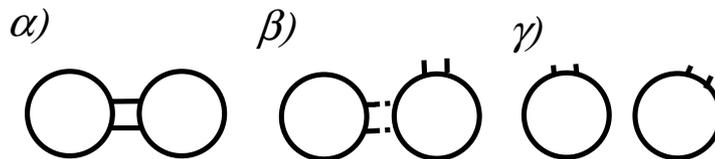


Abbildung 18: Schematische Darstellung möglicher Relativorientierungen zweier C₅₈-Käfige. Das reaktive Zentrum (2AP) wird durch zwei Striche dargestellt, wobei nur jeweils ein reaktives Zentrum pro Einheit gezeigt ist. (α) Quasi-kovalente 2AP – 2AP-Bindung, (β) chemisorptive Bindung einer 2AP-Stelle mit einer IPR-Stelle eines benachbarten Käfigs und (γ) schwache van-der-Waals-Wechselwirkung (siehe Text).

Es wird angenommen, dass ein großer Anteil der C₅₈-Einheiten innerhalb der dendritischen Inseln mindestens mit einem weiteren Molekül kovalent verknüpft ist und der Anteil der ausschließlich über van der Waals-Wechselwirkung gebundenen C₅₈-Moleküle klein ist. Dies steht im Gegensatz zu C₆₀, für welches die erforderliche Dimerisierungs-Aktivierungsenergie unter den in den hier diskutierten experimentellen Bedingungen nicht zur Verfügung steht (vergleiche Seite 53).

Mit der qualitativen Beobachtung dendritischer Inseln kovalent vernetzter C₅₈-Einheiten stellt sich die Frage nach einem detaillierteren Bild des Wachstumsmechanismus.

5.1.2. Wachstumsmechanismus: Anfängliches Stadium der Abscheidung

In Abschnitt 5.1.1 wurde beschrieben, dass das Filmwachstum auf der Basis der Ausbildung quasi-kovalenter Käfig-Stufenkanten- und Käfig-Käfig-Bindungen geschieht. In beiden Fällen sind die reaktiven Zentren der Cluster, nämlich die nicht der IPR konformen Stellen der Käfigoberfläche, beteiligt. Vor der Ausbildung einer festen C_{58} -Phase und der damit verbundenen Ausbildung kovalenter Bindungen muss die kinetische Energie E_0 des zumindest teilweise mit hyperthermischen Geschwindigkeiten die Oberfläche erreichenden Molekülions dissipiert werden. Nur so ist gewährleistet, dass die Energie E^* eines Käfigs vor Reaktion mit der Stufenkante oder einem weiteren Käfig kleiner ist als die jeweiligen Bindungsenergien E_B , was wiederum die Voraussetzung für die Ausbildung einer chemischen Bindung ist.

An dieser Stelle soll der Begriff „hyperthermisch“ abgegrenzt werden. Für C_n /HOPG ($50 \leq n \leq 60$) wird der Begriff hyperthermisch für den Energiebereich von $0,1 \text{ eV} < E \leq 50 \text{ eV}$ verwendet. Zum Vergleich: Bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ liegt $k_B T$ bei $0,026 \text{ eV}$ (k_B : Boltzmann-Konstante). Ist $E_{\text{kin}} \approx k_B T$, wird die Bewegung eines physisorbierten Atoms/Clusters auf einer Oberfläche durch das statistische Hüpfen von Adsorptionsplatz zu Adsorptionsplatz des Festkörperlattices bestimmt. Oberhalb dieser Schwellenergie, also im hyperthermischen Bereich, nimmt der Einfluss des durch die Ladungsdichteverteilung des obersten Atomgitters variierenden Oberflächenpotentials auf die Bewegung des Clusters ab, und er bewegt sich in einer ballistischen Gleitbewegung. Zu noch höheren Energien hin wird der hyperthermische Bereich begrenzt durch andere Arten ablaufender physikalischer Prozesse. Dabei gewinnt im Falle der Kollision von Clustern mit Oberflächen die (oberflächen-) stoßinduzierte Dissoziation (SID) [119, 120] an Bedeutung. Daneben können die Projektile bzw. Projektilfragmente in die oberen Lagen der Oberfläche implantiert werden. Im Zusammenhang damit können auch Sputterprozesse auftreten [121].

In diesem Abschnitt wird die Aggregation der C_{58} -Käfige zu verschiedenen zweidimensionalen Strukturen beschrieben, welche während der anfänglichen Stadien einer

Abscheidung unter wohldefinierten Bedingungen (D , E_0 , T_s , F) stattfindet. Speziell die nach der Abscheidung kleiner C_{58}^+ -Dosen aufgenommenen rasterkraftmikroskopischen Bilder enthalten besondere Struktur motive, welche den während des Einfallereignisses auftretenden verschiedenen Kanälen der Energiedissipation zugeordnet werden können. Zu Beginn der Abscheidung von C_{58} auf HOPG stellt die Dekoration der Stufenkanten den Hauptabscheidungskanal dar, so dass als hauptsächlichen Energiedissipationspfad ein langreichweitiges Gleiten der Cluster über die Basalfläche angenommen werden kann.

Betrachtet man die C_{58} -Käfige als mobile Einheiten, ausgestattet mit drei Paaren benachbarter Fünfringe mit der Funktion der Reaktionszentren, $3 \times 2AP^*$ ($C_{58}(1)$), erscheint die Beendigung der Oberflächendiffusion durch Adsorption an der Stufenkante wahrscheinlich, wobei eine kovalente Bindung zwischen einer $2AP^*$ -Stelle des C_{58} -Moleküls und einer Stufenkante $2AP - C-$ ausgebildet wird. Die nach Abscheidung kleiner C_{58} -Dosen beobachtete Oberflächentopographie unterstützt diese Aussage. In Abbildung 19a und b sind repräsentative Bilder einer Oberfläche nach einer Abscheidung kleiner Ionenmengen dargestellt.

Das erste Stadium der Abscheidung von C_{58} kann an nur geringfügig bedeckten Proben ($D \ll 1 \text{ ML}$) selektiv untersucht werden. Dabei wird eine vorzugsweise Dekoration der Stufenkanten beobachtet. Die geringe Bedeckung der Terrassen kann auf eine Nukelation an Punktdefekten auf der Basalfläche oder ein Einfrieren der Gleitbewegung infolge Dissipation der kinetischen Energie unter $0,1 \text{ eV}$ zurückgeführt werden. Da sowohl bei $E_0 = 1 \text{ eV}$ als auch bei $E_0 = 29 \text{ eV}$ qualitativ identische Beobachtungen gemacht werden, spielen die Stufenkanten die Rolle der Reaktionszentren, welche in der Lage sind, die mobilen C_{58} -Einheiten einzufangen.

Der Haftkoeffizient ist definiert als das Verhältnis der Cluster-Oberflächen-Stöße mit nachfolgender Adsorption (N_{ads}) an der Oberfläche zur Gesamtzahl der Stöße aus der Gasphase (N_{ges}) [121], also: $S = N_{\text{ads}}/N_{\text{ges}}$.

Für die Bestimmung von N_{ges} wird davon ausgegangen, dass jedes aus dem Ionenstrahl auf die Oberfläche auftreffende Ion neutralisiert wird, gleichgültig, ob es an der

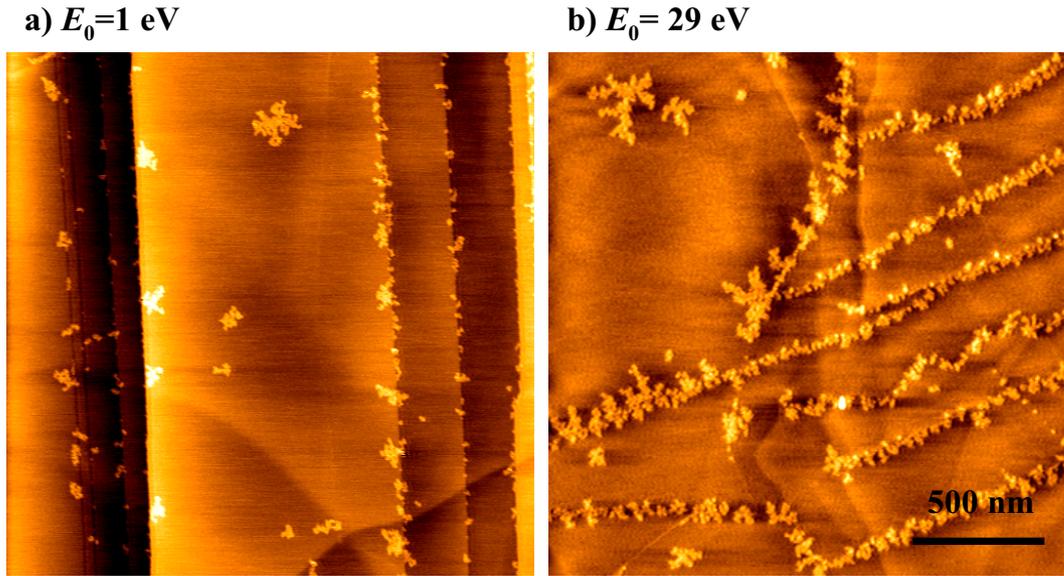


Abbildung 19: Zwei repräsentative AFM-Bilder, welche nach der Abscheidung von C_{58} auf HOPG bei kleinen Bedeckungen aufgenommen wurden. (a) $E_0 = 1 \text{ eV}$, $D = 1,88 \times 10^{12}$ Ionen ($2,65 \times 10^{13}$ Ionen cm^{-2} , 0,26 MLE) und (b) $E_0 = 29 \text{ eV}$, $D = 8,25 \times 10^{12}$ Ionen ($1,16 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,16 MLE); (a) und (b) $T_s = 300 \text{ K}$, $F = 10^{11}$ Ionen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, Bildgrößen $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Oberfläche adsorbiert oder ins Vakuum zurückgestreut wird. Damit berechnet sich N_{ges} durch $I \times t / e$ mit I : Ionenstrom (Messung vergleiche Abschnitt 3.6), t : Abscheidungszeit, e : Elementarladung.

Schwieriger gestaltet sich die Bestimmung von N_{ads} aus dem Bedeckungsgrad Θ . Der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit $(C_{58})_n$ -Inseln kann für den Fall der (bei kleinen Abscheidungs Dosen stets beobachteten) zweidimensionalen Inseln von 1 ML Dicke aus den AFM-Daten durch eine Schwellwertmethode bestimmt werden. Ein typisches AFM-Bild besteht aus 512×512 Datenpunkten. Der Bedeckungsgrad ist das Verhältnis von Adsorbat enthaltenden Bildpunkten zur Gesamtzahl der Bildpunkte, also $\Theta = n_{\text{besetzt}} / n_{\text{ges}}$. Bei einer typischen Bildgröße von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ resultiert eine Pixelgröße (= Schrittweite der Datenpunkte) von $\approx 4 \text{ nm}$. Der typische Spitzenradius einer (unbenutzten) AFM-Messspitze liegt bei $r_{\text{Spitze}} = 10 \text{ nm}$ (Herstellerangaben, vergleiche Abschnitt 3.11). Die Auflösung des AFM im *intermittent contact*-Modus wird jedoch durch langreichwei-

tige Spitze-Oberfläche-Wechselwirkungen limitiert und liegt im Bereich des mittleren Spitze-Oberfläche-Abstandes von etwa 20 nm. Bei dendritischen $(C_{58})_m$ -Inseln ist von einem Anteil poröser Bereiche kleiner als das Auflösungsvermögen auszugehen, welche durch den Clusterdurchmesser (7 Å) und Cluster-Cluster-Bindungsabstände vorgegeben sind. Der Bedeckungsgrad Θ wird je nach Ausprägung der dendritischen Struktur und Porosität der Inseln (Spitzenfaltung) um bis zu 5 % überschätzt.

Während Θ von der Abscheidungs-dosis D abhängt, stellt der Haftkoeffizient $S(E_0) = \Theta/D$ (mit D in Monolagen-Äquivalenten, MLE) eine (nominell) dosisunabhängige Größe dar.

Die hier beobachtete, selbst für schnelle Projektile mit $E_0 = 29$ eV hohe Haftwahrscheinlichkeit verdeutlicht, dass nach dem Einfall des Projektils auf die Oberfläche eine Energiedissipation stattfinden muss – jedoch nur, wenn eine hinreichend hohe Konversion der Senkrechtkomponente der Einfallenergie E_0 in die kinetische Energie E_{\parallel} der lateralen Bewegung stattfindet. Bei einem hyperthermischen Einfallereignis in senkrechter Richtung ($v_{\parallel} = 0$, $v_{\perp} = \sqrt{2E_0/m}$) wäre – ohne die Annahme einer Energiekonversion – einzig eine Rückstreuung der Fullerenionen ohne jegliche Abscheidung auf der Oberfläche zu erwarten. Auch bei perfekt senkrechtem Einfall gibt es jedoch bei HOPG eine Energiekonversion, da die Kohlenstoffatome der Graphenlagen aus ihrer Ruhelage im Kristallgitter ausgelenkt werden können. Diese „Federbewegung“ ist jedoch vielfach unsymmetrisch in dem Sinne, dass nicht zentral auf ein Kohlenstoffatom auftreffende Einschläge zu Lateralumlenkungen der verbleibenden Projektil kinetischen Energie führen.

Zusätzlich ist anzumerken, dass ein reales Experiment mit einer Divergenz des Ionenstrahls von etwa 3° durchgeführt wird. Sowohl die Energiekonversion als auch die Divergenz des Ionenstrahls tragen zum Einfangen der Projektile auf der Oberfläche bei.

Ein Experiment zur Untersuchung der Energiekonversion ist die Streuung von C_{60}^+ an HOPG [122]. Bei der Streuung von C_{60}^+ an einer carbonisierten Nickeloberfläche werden schon bei schrägem Einfall (45° und 135°) Verluste der kinetischen Energie zwischen

40 % und 85 % berichtet. Dies bedeutet, dass ein wesentlicher Teil der Energie in Rotation, Schwingung und eine translatorische Gleitbewegung des Teilchens transferiert wird. Bei derart hohen Konversionsraten hat ein Cluster immer noch eine hyperthermische kinetische Energie E_{\parallel} , welche vor einer möglichen Haftung des Clusters abgegeben werden muss. Neben der Dissipation durch molekulare Reibung auf der Basalfläche kann der umherdiffundierende Cluster seine Energie durch Stöße mit den Stufenkanten abgeben. Dabei ist auch der Fall zu berücksichtigen, dass sich Cluster zwischen zwei parallelen gegenüberliegenden Stufenkanten hin und her bewegen können, währenddessen ihre Energie dissipiert. Ein mit diesem Sachverhalt verbundenes Wachstum senkrecht zu den Stufenkanten ist in den Abbildungen 19 und 21a deutlich erkennbar.

Die Berücksichtigung einer Dekoration der Stufenkanten steht im Gegensatz zum Modell der diffusionslimitierten Aggregation (DLA) [123, 124]: In einem realistischen Fall jenseits der Modellvorstellung sind die Terrassen nicht unendlich groß, sondern die reaktiven Terrassenränder müssen als wichtige Aggregationszentren berücksichtigt werden.

Diese Beobachtung wirft die Frage nach den für die Dissipation der Primärenergie verantwortlichen Kanälen auf. Ein mögliches Szenario ist der Ablauf nach dem Eley-Rideal-Reaktionsschema [125]. Hierbei stoßen die aus der Gasphase einfallenden Clusterionen unmittelbar auf die entsprechenden Bindungsstellen C^* an den Stufenkanten. Aus den in Abschnitt 5.2 erläuterten Thermodesorptionsmessungen kann die Bindungsenergie abgeleitet werden: Während den anfänglichen Abscheidungsstadien, bei welchen die Abscheidungen nahezu ausschließlich die Stufenkanten dekorieren, sind die Thermodesorptionsspektren leicht zu niedrigeren Energien gegenüber dicken C_{58} -Filmen verschoben. Dies bedeutet, dass die $C_{58} - C^*$ -Bindungsenergie einen Wert von 2,2 eV nicht übersteigt [126]. Der Eley-Rideal-Fall erscheint zumindest für den in Abbildung 19b gezeigten Fall unwahrscheinlich, da die kinetische Energie $E_0 = 6 \text{ eV}$ des Primärstrahls größer als die Bindungsenergie $E_B < 2,2 \text{ eV} < E_0$ ist. Wenn das Projektil jedoch – ohne Annahme einer schnellen Energiedissipation in Phononen – nicht am Ort des Einfalls aus der Gasphase anhaften kann, wird es von der Oberfläche ins Vakuum zurückprallen. Dies würde

wiederum zu sehr kleinen Haftkoeffizienten führen, welche im Experiment nicht beobachtet werden. Demzufolge erscheint ein Reaktionspfad nach Langmuir und Hinshelwood [125], welcher über eine oberflächenvermittelte Inselbildung abläuft, die einzige Möglichkeit. In diesem Bild nehmen die Projektile beim Stoß einen großen Teil der primären kinetischen Energie auf und führen eine schnelle, immer noch hyperthermische laterale Bewegung über die großen Terrassen aus. Die Aktivierungsbarriere der Diffusion E_{Diff} liegt für das System C_{58} auf HOPG bei 0,1 eV, also auch deutlich unterhalb E_{B} . Wenn die kinetische Energie des Teilchens oberhalb von 2,2 eV liegt, wird ein an die Stufenkante anklopfendes Teilchen keine Chemisorption eingehen, sondern den Gleitprozess über die Oberfläche fortsetzen. Ist die kinetische Energie des Teilchens auf einen Wert zwischen 2,2 eV und 0,1 eV dissipiert, kann das Teilchen zwar auf der Basalfläche ungehindert seine Oberflächendiffusion fortsetzen, jedoch ist beim nächsten Kontakt mit einer Stufenkante die Ausbildung einer $\text{C}_{58} - \text{C}^*$ -Bindung möglich. Auf einer defektfreien HOPG-Basalfläche kann die Inselbildung erst einsetzen, wenn die kinetische Energie des Projektils auf einen Wert unterhalb der Diffusionsbarriere von 0,1 eV dissipiert ist. Dies ist jedoch bei einem kleinen Abstand der Stufenkanten, einem hinreichend großen Reaktionsquerschnitt zwischen der 2AP-Stelle des Käfigs und C^* der Stufenkante und einer kleinen Energiedissipationsrate unwahrscheinlich. Jedoch enthält die natürliche HOPG-Basalfläche neben den Stufenkanten weitere Punktdefekte, welche schon im Falle von $E^* > 0,1$ eV Nukleationszentren für die Inselbildung darstellen.

In der Literatur sind zwei verschiedene Energiedissipationskanäle beschrieben: der Energieverlust aufgrund der Bildung von Elektron-Loch-Paaren [127] und der phononenbasierte Energieverlust [128].

Eine detaillierte Analyse der molekularen Reibung wurde am Beispiel von Wasserstoffatomen auf Cu(111) als ein Modellsystem für die Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung durchgeführt [129]. Für die Energiedissipation in Richtung der H-Cu-Oszillation, also senkrecht zur Oberfläche, wurden Reibungskoeffizienten bis zu 2×10^5 eVsm⁻² berechnet. Dieser relativ groß erscheinende Wert muss als charakteristisch für den Fall der

Chemisorption angesehen werden, bei welchem das Wechselwirkungspotential durch eine starke chemische Bindung bestimmt wird und sich das Adsorbat in einer Umgebung hoher Elektronendichte befindet. Kürzlich wurde die Relevanz der Reibungsphänomene bei der Beschreibung nanometerskaliger Gigahertz-Oszillatoren demonstriert [130]. Damit verbundene Molekulardynamikrechnungen geben wieder, dass ein in einer einwandigen Kohlenstoffnanoröhre (SWNT) eingeschlossenes C_{60} -Molekül mit einer Frequenz in der Größenordnung einiger zehn Kilohertz oszilliert [131]. Die entsprechenden Reibungskräfte nehmen nahezu linear mit der mittleren Geschwindigkeit der C_{60} -Moleküle entlang des Rohres (120–360 m/s) zu und erreichen 40–270 fN, was zu Reibungskoeffizienten von 2–4, 7×10^3 eVsm⁻² führt. Diese Werte spiegeln die Energiedissipation aufgrund der eher schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den C_{60} -Molekülen und der inneren Graphenwand der Nanoröhre wider. Demzufolge können die Reibungskoeffizienten unter glaubwürdigen Dissipationsbedingungen zwischen 10^3 und 10^5 eVsm⁻² erreichen.

Bei einem Stoß mit der Oberfläche mit der Energie E_0 wird mit einer Effizienz von ε die kinetische Energie der Einfallsrichtung in die Energie E_{\parallel} der horizontalen Gleitbewegung konvertiert, also $E_{\parallel} = \varepsilon E_0$. Im hier vorgeschlagenen Szenario wird der Cluster durch die elektronische Reibung mit einer (der Clusterbewegung entgegenwirkenden) Reibungskraft

$$F = \eta v \tag{13}$$

(η : Reibungskoeffizient, v : Geschwindigkeit) abgebremst. Der Cluster beendet seine Diffusion auf der Basalfläche, wenn die kinetische Energie unter die Aktivierungsbarriere von 0,1 eV fällt. Man berechnet die kinetische Energie des Clusters in Abhängigkeit der Zeit. i bezeichnet Zeitintervalle Δt . Zum Zeitpunkt t_i für $i = 1$ beträgt die kinetische Energie des Clusters $E_1 = E_{\parallel}$. In jedem Zeitintervall i nimmt die kinetische Energie des Clusters um

$$\Delta E_i = F_i \Delta x = \frac{2\eta E_i}{m} \Delta t$$

ab (x : Gleitstrecke). Mit $v_i = \Delta x_i / \Delta t$ und Gleichung 13 resultiert

$$\Delta E_i = \frac{2\eta E_i}{m} \Delta t$$

Somit beträgt die Energie im $i + 1$ ten Zeitintervall

$$E_{i+1} = E_i - \Delta E_i$$

und nimmt im $i + 1$ ten Zeitintervall um

$$\Delta E_{i+1} = \frac{2\eta(E_i - \Delta E_i)}{m} \Delta t$$

ab. Im i -ten Zeitintervall legt der Cluster eine Strecke $\Delta x_i = v_i \Delta t$ zurück. Der Cluster beendet seine Diffusion nach einer Zeit $t_{\text{ges}} = \sum i \Delta t$, und bis zu diesem Zeitpunkt legt er eine Gesamtstrecke von $\Lambda = \sum \Delta x_i$ zurück.

Die Modellannahmen sind in Abbildung 20 für $i = 1-3$ schematisch dargestellt.

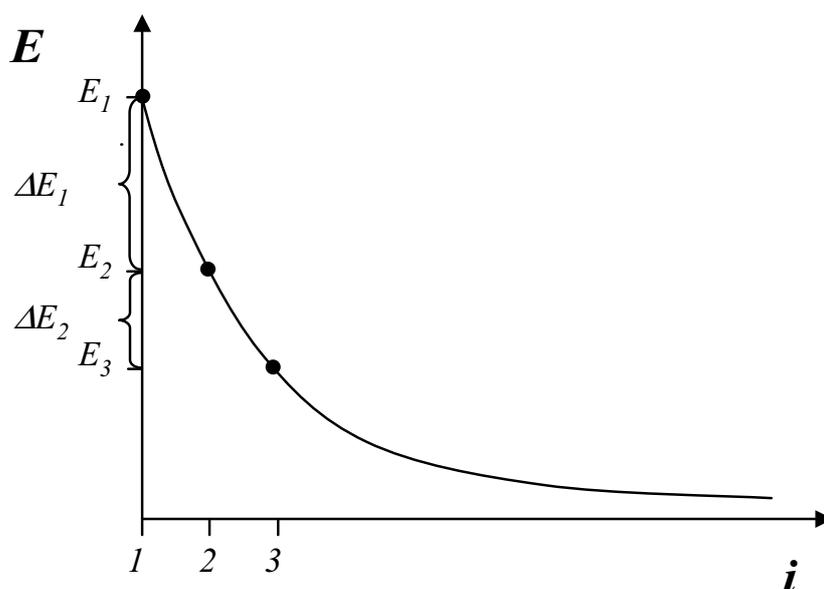


Abbildung 20: Kinetische Energie E des Clusters in Abhängigkeit von i . Dabei gibt i das Zeitintervall an, in dem die kinetische Energie E_i um ΔE_i abnimmt.

Am Beispiel repräsentativer im Rahmen der Arbeit untersuchten Abscheidungsenergien von $E_0 = 1-39$ eV soll unter Annahme einer vollständigen Energiekonversion in die

horizontale Gleitbewegung ($\varepsilon = 1$) und repräsentativen Reibungskoeffizienten im Bereich von $\eta = 10^3$ bis 10^5 die mittlere Gleitstrecke exemplarisch abgeschätzt werden. Die aus der Abschätzung erhaltenen mittleren Gleitstrecken Λ sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Bei der höchsten Einfallenergie von $E_0 = 39$ eV, die vollständig in Bewegung entlang der Oberfläche umverteilt wird ($\varepsilon = 1$) und unter Annahme eines Reibungskoeffizienten von $\eta = 10^3$ eVsm $^{-2}$ wird eine mittlere Gleitstrecke von $\Lambda \approx 22,5 \mu\text{m}$ berechnet. Dieser Wert ist deutlich höher als der typische Stufenkanten-Abstand von $0,3\text{--}1 \mu\text{m}$. Damit könnte zwar erklärt werden, warum im Anfangsstadium der Abscheidung die Terrassen unbedeckt bleiben (vergleiche Abbildung 19), jedoch wird aus dem mittleren Inselabstand von $\Delta \approx 700$ nm in späteren Abscheidungsstadien bei 39 eV eine deutlich geringere mittlere Gleitstrecke Λ bestimmt (vergleiche Abbildung 27). Bei dem höchsten berücksichtigten Reibungskoeffizient von 10^5 eVsm $^{-2}$ und der geringsten Einfallenergie von 1 eV wird eine mittlere Gleitstrecke von 26 nm bestimmt. Dies würde eine sofortige Energiedissipation unterhalb der Aktivierungsbarriere der Gleitbewegung (0,1 eV) in 8×10^{-11} s bedeuten. Demgegenüber wird im Experiment aus dem mittleren Inselabstand $\Delta \approx 300$ nm eine deutlich höhere Gleitstrecke abgeschätzt. Die mittlere Gleitstrecke Λ wird erst dann mit dem Inselabstand Δ vergleichbar, wenn (für ein hypothetisches $\varepsilon = 1$) ein niedrigerer Reibungskoeffizient von 5×10^4 eVsm $^{-2}$ angenommen wird.

| E/eV | η/eVsm^{-2} | | | | |
|---------------|-------------------------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| | 10^3 | 5×10^3 | 10^4 | 5×10^4 | 10^5 |
| | $\Lambda/\mu\text{m}$ | | | | |
| 1 | 2,60 | 0,52 | 0,260 | 0,052 | 0,026 |
| 6 | 8,10 | 1,61 | 0,810 | 0,161 | 0,081 |
| 20 | 15,6 | 3,15 | 1,56 | 0,315 | 0,156 |
| 29 | 19,3 | 3,84 | 1,93 | 0,383 | 0,193 |
| 39 | 22,5 | 4,49 | 2,25 | 0,450 | 0,225 |

Tabelle 4: Mittlere Gleitstrecke eines C_{58} -Clusters auf einer HOPG-Basalfäche.

In diesem Modell wird vorausgesetzt, dass die Wahrscheinlichkeit einer Kollision zweier gleichzeitig umherdiffundierender Cluster klein ist. Anhand folgender Modellüberlegung soll dieser Sachverhalt abgeschätzt werden: (a) Cluster mit einer kinetischen Energie von 1–39 eV führen (bei der Annahme eines Reibungskoeffizienten von $5 \times 10^4 \text{ eVsm}^{-2}$) im Mittel 1,66 bis $4,28 \times 10^{-10} \text{ s}$ lang eine Gleitbewegung auf der Oberfläche aus, bis ihre Energie unter die Barriere der Gleitbewegung von 0,1 eV dissipiert ist. Die Cluster führen dabei eine Gleitbewegung $< 1 \mu\text{m}$ aus. (b) In keinem Experiment überstieg der Ionenfluss einen Wert von $9 \times 10^2 \text{ Ionen } \mu\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Abscheidungsrate und -fläche vergleiche Abschnitt 3.6). Damit beträgt das mittlere Zeitintervall zwischen zwei Einfallereignissen innerhalb eines $1 \mu\text{m}^2$ großen Feldes $1,1 \times 10^{-3} \text{ s}$. Aus (a) und (b) folgt, dass die Zeit zwischen zwei Einfallereignissen $\approx 10^7$ mal größer ist als die Zeit, welche die Cluster zur Thermalisierung benötigen. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Cluster (innerhalb eines $1 \mu\text{m}^2$ großen Feldes) gleichzeitig eine Gleitbewegung ausführen, ist somit sehr klein. Demzufolge kann eine Nukleation der Inseln auf einer Basalfläche nur dann stattfinden, wenn die umherdiffundierenden Käfige zunächst thermalisiert werden können, um mit abnehmender Geschwindigkeit langsamer zu migrieren bzw. entsprechend dem Arrhenius-Gesetz statistisch von Adsorptionsplatz zu Adsorptionsplatz zu hüpfen. Damit nimmt die Aufenthaltszeit eines Käfigs mit abklingender kinetischer Energie zu, und die laterale Dichte gleichzeitig (langsam) umherdiffundierender Käfige nimmt ebenfalls zu.

Experimentelle Beobachtungen zeigen klar eine Zunahme des Wachstums zweidimensionaler Strukturen auf flachen Terrassen während der späteren Abscheidungsstadien, wenn die Stufenkanten vollständig dekoriert sind. In Abbildung 21 sind zwei AFM-Bilder gezeigt, welche nach der Bildung zweidimensionaler Inseln auf den Terrassen mit hyperthermischen C_{58}^+ -Ionen mit (a) $E_0 = 29 \text{ eV}$ und (b) $E_0 = 20 \text{ eV}$ aufgenommen wurden.

Diese Aussage setzt voraus, dass migrierende C_{58} -Käfige eine geringere Fähigkeit zur Ausbildung von Bindungen zu an Stufenkanten adsorbierten C_{58} -Molekülen haben, als mit den reaktiven C^* -Zentren einer sauberen Oberfläche beim anfänglichen Abschei-

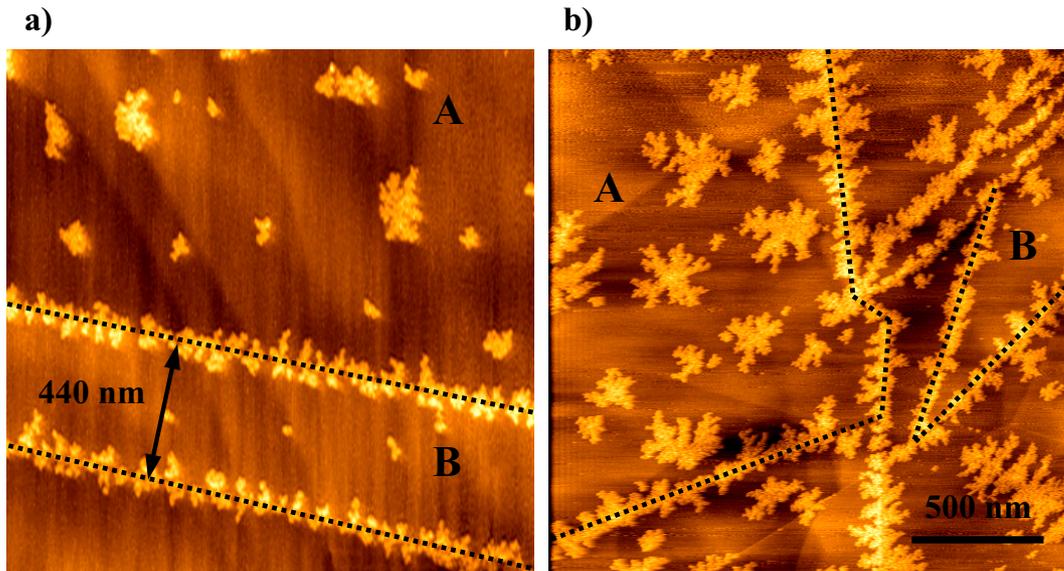


Abbildung 21: AFM-Bilder der HOPG-Oberfläche, auf welcher jeweils $\approx 1,7$ MLE ($D = 1,2 \times 10^{13}$ Ionen, $1,7 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2}) C_{58} bei verschiedenen kinetischen Energien abgeschieden sind: (a) $E_0 = 29$ eV, (b) $E_0 = 20$ eV. Beide Abscheidungen wurden bei einer Oberflächentemperatur von $T_s = 300$ K und nahezu identischem Ionenfluss von $F = 0,9 \times 10^{11}$ Ionen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Die großen dekorierten Terrassen sind mit A markiert, die nahezu unbedeckten Terrassen mit B. Im Fall (a) beträgt die Breite einer noch undekorierten Terrassen $\Delta^* \approx 440$ nm, wie im Bild gezeigt. Bildgrößen $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

dungsstadium. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn die Stufenkanten radikalische Zentren aufweisen, welche nicht nur zu den 2AP-Stellen, sondern zu allen Kohlenstoffatomen eines C_{58} -Moleküls kovalente Bindungen ausbilden können. Diese Beobachtung kann durch die unterschiedliche Dichte der Reaktionszentren entlang den Stufenkanten vor und nach der Dekoration mit C_{58} verstärkt werden.³

³Für eine Zickzack-Stufenkante liegen beispielsweise $n(C^*) \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ potentielle Reaktionszentren vor. Ist die Stufenkante mit C_{58} -Molekülen abgesättigt, welche ihrerseits als Reaktionspartner für die Aggregation weiterer C_{58} -Moleküle fungieren können, wird eine geringere Dichte der Reaktionszentren von $n(C_{58})_{\text{max}} \approx 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ angenommen (Gitterabstand der kubischen C_{60} -Phase: $14,04 \text{ \AA}$ [132] entspricht etwa 6 C – C – C-Abständen der Zickzack-Stufenkante).

5.1.3. Wachstumsmechanismus: Abscheidung auf den Terrassen

Alle gezeigten zweidimensionalen Inseln der späteren Abscheidungsstadien sind dendritischer Natur, was zunächst aus der „zufälligen“ Haftung der einfallenden Käfige an den Inselrändern resultiert. Die wichtigste Eigenschaft ist, dass der Inseldurchmesser ϕ und die laterale Anzahldichte n der die Terrassen dekorierenden Inseln mit der Größe der Terrasse skaliert. Letztere ist durch den Abstand Δ zweier gegenüberliegender Stufenkanten spezifiziert. Zwei Extremfälle sind offensichtlich: Auf großen Terrassen (Bereiche A in Abbildung 21) wird ein hoher Bedeckungsgrad beobachtet, und im Falle einer Terrassenweite Δ unterhalb eines kritischen Wertes Δ^* (Bereiche B in Abbildung 21) bleiben die Terrassen adsorbatfrei. (In beiden Fällen wird eine Dekoration der zugehörigen Stufenkanten beobachtet.)

Die maximale Weite unbedeckter Terrassen hängt von E_0 und T_s ab:⁴

- Für eine Abscheidung bei $E_0 = 6 \text{ eV}$ bei einer Substrattemperatur von $T_s = 300 \text{ K}$ wird eine kritische Terrassenweite von $\Delta^* \approx 350 \text{ nm}$ bestimmt. Oberhalb dieses Wertes werden auch Inseln auf der Terrasse gebildet. Bei der Annahme einer Energiekonversion $E_0 \rightarrow E_{\parallel}$ mit einer Effizienz von $\varepsilon = 68 \%$ (siehe S. 75) beträgt die mittlere Dissipationsrate $\mathfrak{R} = E_{\parallel}/\Delta^* = \varepsilon E_0/\Delta^* = 12 \text{ meV nm}^{-1}$.
- Bei einer kinetischen Energie des Projektils von $E_0 = 20 \text{ eV}$ (unter Beibehaltung von $T_s = 300 \text{ K}$) beträgt die mittlere kritische Terrassenweite $\Delta^* \approx 440 \text{ nm}$ (Abbildung 21a). Unter den obigen Annahmen resultiert eine mittlere Dissipationsrate $\mathfrak{R} = 31 \text{ meV nm}^{-1}$.
- Wird die kinetische Energie des Projektils auf $E_0 = 29 \text{ eV}$ erhöht, wird ein mittlerer kritischer Stufenkantenabstand von $\Delta^* \approx 550 \text{ nm}$ beobachtet. Damit beträgt die mittlere Dissipationsrate $\mathfrak{R} = 36 \text{ meV nm}^{-1}$.

⁴Die Abscheidung bei $E_0 = 6 \text{ eV}/T_s = 300 \text{ K}$ wurde an acht Proben untersucht; für $E_0 = 20 \text{ eV}/T_s = 300 \text{ K}$ wurden zwei Proben, für $E_0 = 29 \text{ eV}/T_s = 300 \text{ K}$ drei Proben und für $E_0 = 6 \text{ eV}/T_s = 200 \text{ K}$ eine Probe untersucht.

- Wird die Substrattemperatur vor Beginn der Abscheidung auf $T_S = 200$ K erniedrigt (unter Beibehaltung von $E_0 = 6$ eV), beobachtet man $\Delta^* \approx 200$ nm, woraus sich eine mittlere Dissipationsrate von $\mathfrak{R} = 20$ meV nm⁻¹ berechnen lässt.

Im gesamten Temperaturbereich bleiben die Terrassen unbedeckt, solange die mittlere Diffusionslänge mit der Terrassenbreite vergleichbar ist. Daher kann man die durch die Energiedissipationskanäle vorbestimmte mittlere Diffusionslänge Λ näherungsweise den experimentell bestimmbaren Werten für Δ^* gleichsetzen. Dies spielt insbesondere für eine systematische Abscheidung von C_{58} -Inseln zur Dekoration periodischer Defekte eine Rolle, welche in Abschnitt 7 diskutiert wird.

Abbildung 22 stellt die während der Abscheidung stattfindenden Prozesse schematisch dar.

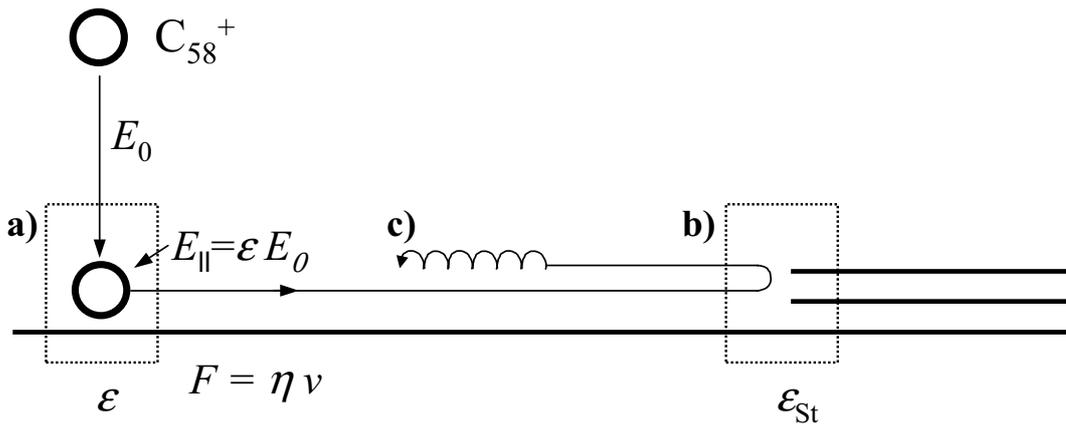


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Prozesse, welche das Abscheidungsszenario bestimmen. (a) Die C_{58}^+ -Ionen landen mit einer kinetischen Energie E_0 auf dem Substrat. Nach der Landung führen die C_{58} -Moleküle eine laterale Gleitbewegung mit $E_{\parallel} = \varepsilon E_0$ aus, wobei ε die Effizienz der Energiekonversion beschreibt. Die schnelle Gleitbewegung wird durch die elektronische Reibung $F = \eta v$ gebremst. (b) Der (nicht reaktive) Stoß mit einer Stufenkante führt zur Bewegungsumkehr mit einer Konversionseffizienz ε_{St} . (c) Sinkt die kinetische Energie des Teilchens unter 0,1 eV, geht die schnelle Gleitbewegung in eine langsame, durch statistische Migration von Adsorptionsplatz zu Adsorptionsplatz beschriebene Diffusionsbewegung über.

Zusammengefasst fungieren die Stufenkanten als intrinsische Reaktionszentren der HOPG-Oberfläche in Bezug auf die Abscheidung der Kohlenstoffcluster. In den anfänglichen Abscheidungsstadien dienen die Stufenkanten als Haftzentren, die eine Nukleation der C_{58} -Aggregate gestatten. Das Anhaften der Cluster scheint ein für den hyperthermischen Streubereich gewöhnliches Szenario zu sein. S.J. Carroll *et al.* [133, 134] beschreiben den selben Trend der Dekoration der Stufenkanten bei der Abscheidung von Ag_n -Clustern ($50 < n \leq 400$) auf HOPG. Andererseits eröffnen die Stufenkanten als Umkehrpunkte der lateralen Gleitbewegung der Cluster einen weiteren Energiedissipationskanal: die laterale, einfallsinduzierte Streuung hyperthermischer Käfige an den Stufenkanten.

5.1.4. Wachstumsmechanismus: Spätere Abscheidungsstadien

Nach der qualitativen Beobachtung dendritischer Strukturen und einer detaillierten Untersuchung des Anfangsstadiums der Abscheidung wird das Filmwachstum bei $E_0 = 6$ eV anhand mehrerer Proben mit verschiedenen C_{58} -Dosen in einem Bereich von $1,9 \times 10^{12}$ – $1,5 \times 10^{14}$ Ionen ($2,7 \times 10^{13}$ – $2,1 \times 10^{15}$ Ionen cm^{-2} , 0,3–21 MLE) untersucht, wobei jede Probe umfassend rasterkraftmikroskopisch charakterisiert wurde. Repräsentative AFM-Bilder sind in Abbildung 23 dargestellt.

- Für niedrigere Bedeckungsgrade als etwa 4×10^{12} Ionen ($5,7 \times 10^{13}$ Ionen cm^{-2} , 0,57 MLE, Annahme: Haftwahrscheinlichkeit $S = 1$) knüpfen die kleinen Inseln, wie in Abschnitt 5.1.2 begründet wurde, zunächst an die Stufenkanten an.
- Verglichen mit geringeren Ionendosen nimmt bei höheren Dosen das Wachstum an den Stufenkanten ab, wohingegen sich kleine kompakte Inseln auf den Terrassen ausbilden. Berücksichtigt man die Entstehung neu gebildeter Wachstumskeime auf den Terrassen, verringert sich die Einfangfläche der an den Stufenkanten wachsenden Inseln.
- Eine weitere Vergrößerung der Dosis führt zu einer ansteigenden Verästelung der

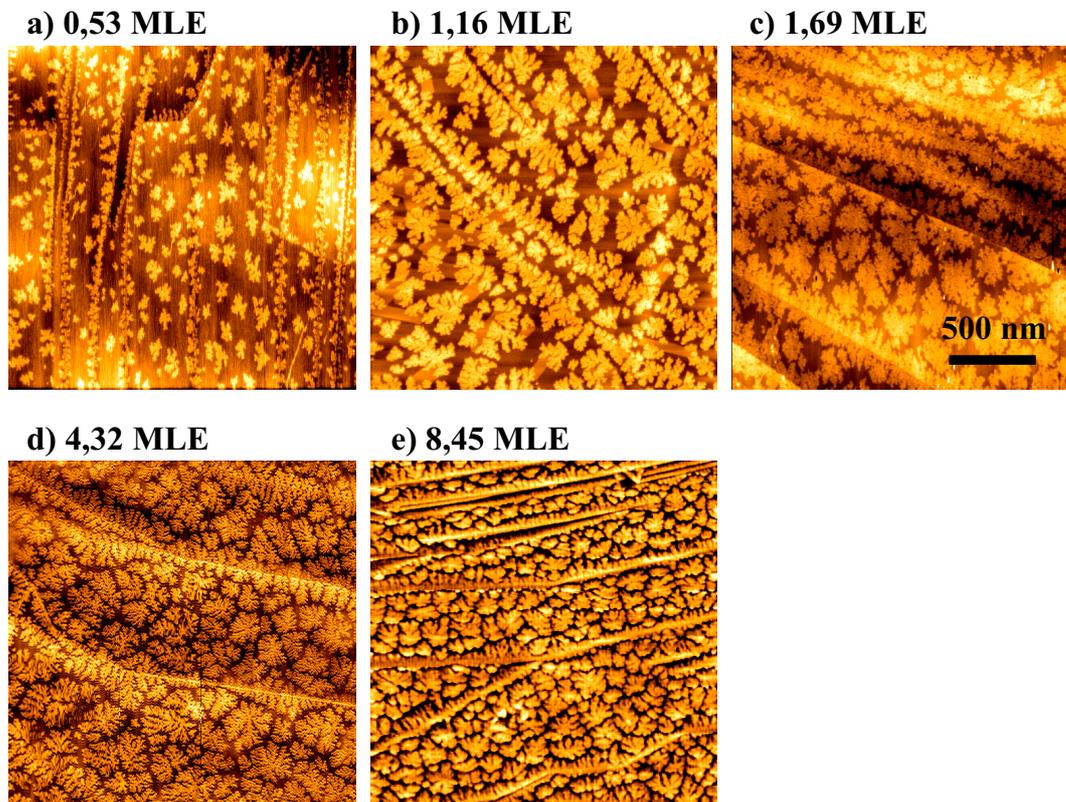


Abbildung 23: *Intermittent contact*-AFM-Bilder einer C_{58} /HOPG-Probe, aufgenommen nach einer Abscheidung verschiedener Dosen von C_{58} -Ionen bei $T_s = 300$ K und $E_0 = 6$ eV. Die Abbildungen zeigen jeweils Ausschnitte von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Die Ionendosis betrug in (a) $3,75 \times 10^{12}$ Ionen ($5,28 \times 10^{13}$ Ionen cm^{-2} , 0,53 MLE), (b) $8,25 \times 10^{12}$ Ionen ($1,16 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,16 MLE), (c) $1,2 \times 10^{13}$ Ionen ($1,69 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,69 MLE), (d) $3,07 \times 10^{13}$ Ionen ($4,32 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 4,32 MLE) und (e) 6×10^{13} Ionen ($8,45 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 8,45 MLE). Die Höhenprofile der Inseln in Bildern (a) bis (d) entsprechen einer mittleren Dicke der C_{58} -Inseln von etwa 0,8 nm, das Höhenprofil in (e) ergibt eine mittlere Dicke von 4,5 nm.

anfänglich kleinen Inseln, wie sie vom Modell der diffusionslimitierten Aggregation [135] vorhergesagt wird. Letztendlich wird die laterale Inseldichte gesättigt, und eine weitere Clusterabscheidung schreitet vorwiegend über ein direktes Pinnen der Adsorbate auf den bereits vorhandenen zweidimensionalen Inseln fort. Dies führt zu einer Initialisierung des dreidimensionalen Wachstums.

- Bei einem mittleren Inseldurchmesser von 230 nm sind etwa 60 % der Oberfläche mit zweidimensionalen Inseln bedeckt, und der in die dritte Dimension führende Wachstumskanal gewinnt an Bedeutung. Die weitere Abscheidung überführt die Inseln in kompakte, mehrschichtige Aggregate (Abbildung 23e), wie für ein Volmer-Weber-artiges Schichtwachstum [136] angenommen wird. Sogar bei der höchsten abgeschiedenen Dosis von $1,5 \times 10^{14}$ Clustern ($2,1 \times 10^{15}$ Ionen cm^{-2} , 21 MLE) wurde keine Benetzung des Substrats beobachtet; die charakteristischen dreidimensionalen Aggregate bleiben noch sichtbar, wie es für den Fall einer stärkeren C₅₈-C₅₈-Wechselwirkung gegenüber der Wechselwirkung zwischen C₅₈ und HOPG vorhergesagt wird.

5.1.5. Abhängigkeit der Inselmorphologie von der kinetischen Energie der C₅₈-Moleküle

In Abbildung 24 werden repräsentative AFM-Bilder gezeigt, welche die Änderungen der Oberflächentopographie nach Abscheidung von C₅₈⁺ bei verschiedenen kinetischen Energien E_0 unter sonst identischen Bedingungen ($D = 1,2 \times 10^{13}$ Cluster, $1,69 \times 10^{14}$ Cluster cm^{-2} , 1,69 MLE, $T_S = 300$ K, $F = 4 \times 10^{10}$ Ionen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) widerspiegeln.

Zunächst sollen die Topographien auf den Basalflächen betrachtet werden. Drei Trends stechen dabei besonders hervor:

(i) **Bedeckungsgrad/Haftkoeffizient:** Die Haftwahrscheinlichkeit (siehe Seite 57) beträgt für kinetische Energien $E_0 < 6$ eV etwa $S = 0,3$ und klingt mit zunehmender kinetischer Energie exponentiell ab. Bei $E_0 \approx 39$ eV werden nur kleine kompakte Inseln mit 20–50 nm Durchmesser auf der Oberfläche beobachtet, und die resultierende Haft-

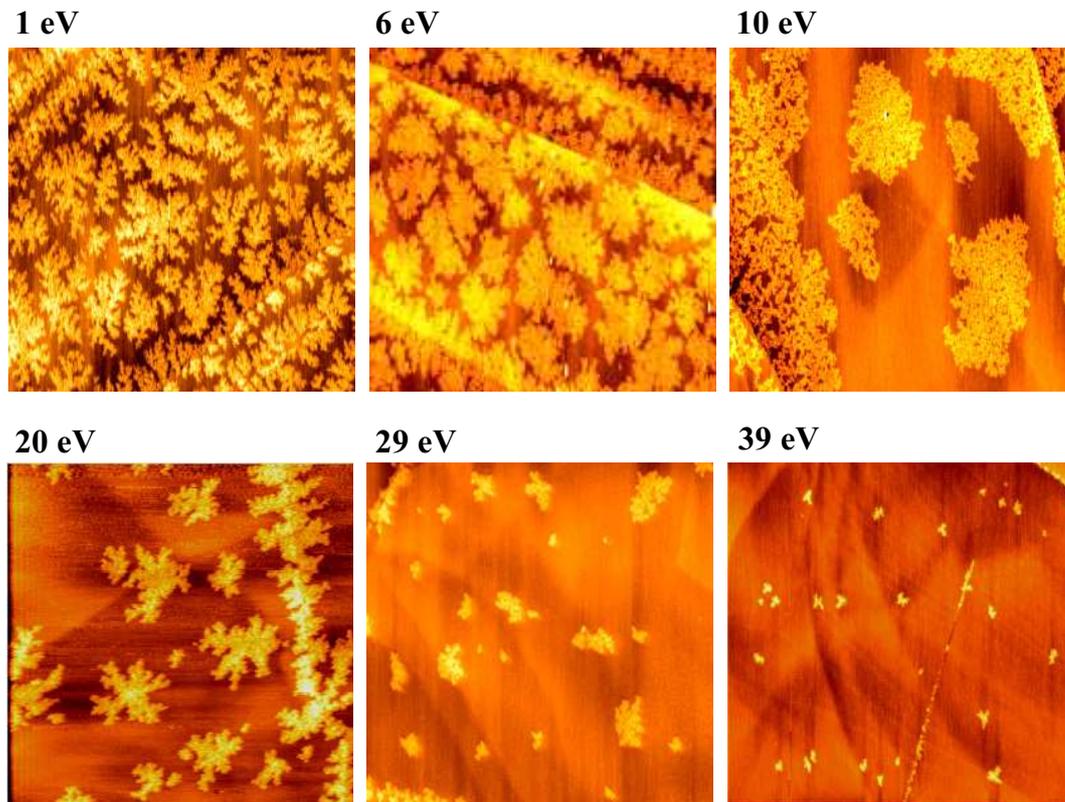


Abbildung 24: AFM-Bilder der stufenlosen Oberflächenbereiche, aufgenommen nach einer Deposition einer nominellen C_{58} -Dosis von 1,69 MLE bei Raumtemperatur und bei unterschiedlichen primären kinetischen Energien E_0 , wie über den jeweiligen Abbildungen notiert. Alle Abbildungen zeigen einen Ausschnitt von $1,5 \times 1,5 \mu m^2$. Die Morphologie der zweidimensionalen Inseln (C_{58} -Aggregate), die die freien Terrassen dekorieren, hängen von der primären kinetischen Energie der einfallenden C_{58} -Cluster ab.

wahrscheinlichkeit fällt unter einen Wert von 0,06 (Abbildung 25). (Zum Fehler bei der Bestimmung des Bedeckungsgrades vergleiche Seite 59.)

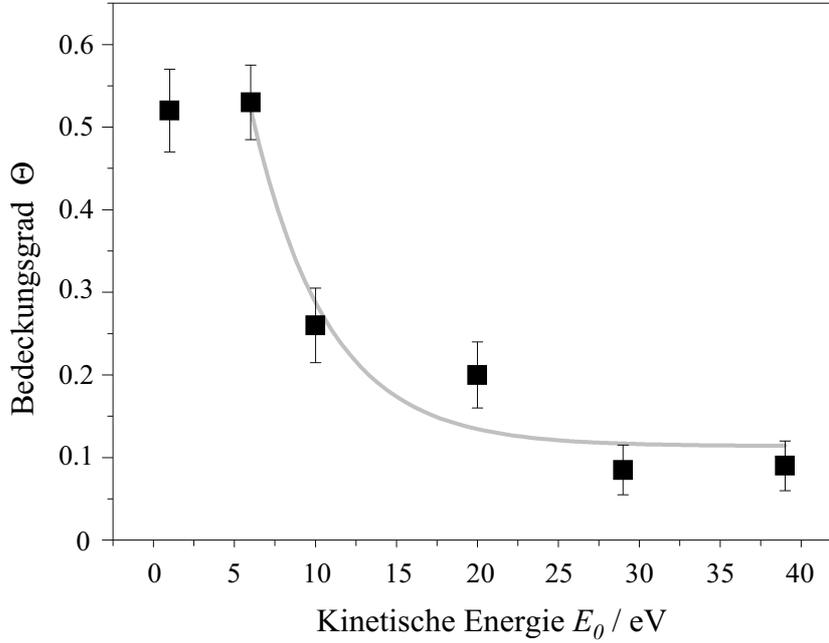


Abbildung 25: Die mittlere Bedeckung der Substratoberfläche mit Abscheidungen, Θ , wird in Abhängigkeit der kinetischen Energie der einfallenden Ionen, E_0 , aufgetragen. Der damit verknüpfte integrale Haftkoeffizient, S_{Terrasse} , kann aus dem Verhältnis von Θ/D bestimmt werden, wobei die Dosis D im Falle der hier gezeigten Daten bei 1,69 MLE lag. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Bedeckungsgrade mehrerer AFM-Bilder an.

Aufgrund der wichtigsten Haftungsanforderung $E_{\parallel} < E_B$ ist die Haftwahrscheinlichkeit $S_{\text{Terrasse}}(E_0) \propto \exp(-E_0/E_{\text{Schwelle}})$ [137]. Solch eine Funktion indiziert ein einfangvermitteltes Adsorptionsszenario. In der Adsorption hyperthermischer neutraler Moleküle wurde eine derartige $S_{\text{Terrasse}}(E_0)$ -Funktion der Substratkorrugation [127, 138], Einfallsparemetereffekten [139], einer ineffizienten Berücksichtigung des parallelen Impulses [140] und der Energieverteilung über innere Freiheitsgrade zugeordnet. Im Fall der Streuung ionischer Cluster erscheint ein weiterer Prozess relevant, nämlich die einfallinduzierte Neutralisierung der Projektile, welche an der Oberfläche stattfindet. Gewöhnlicherweise hängt der Neutralisationsgrad stark von der Überlappung des unbe-

setzten Projektil-HOMOs mit der Ladungswolke am Fermi-Niveau der Oberfläche ab und wird durch die mittlere Überlappungszeit τ ausgedrückt [141, 142]. Für steigende Werte von E_0 nimmt die Effizienz der Neutralisierung einfallender Ionen ab, weil die Überlappungszeit abnimmt, und die Streuprodukte sind mit geringerer Wahrscheinlichkeit neutralisiert. Demzufolge wird angenommen, dass die Funktion $S_{\text{Terrasse}}(E_0)$ auch die Effizienz der Neutralisierung im gesamten Haftprozess widerspiegelt.

(ii) Mittlerer Inselabstand/mittlerer Inseldurchmesser: Der mittlere Abstand δ benachbarter zweidimensionaler Inseln steigt nahezu linear mit zunehmender kinetischer Einfallsenergie E_0 von ≈ 300 nm für $E_0 = 1$ eV auf ≈ 700 nm für $E_0 = 39$ eV an (mittlere Steigung: ≈ 10 nm/eV). Gleichzeitig nimmt die mittlere Größe der Inseln ϕ mit ansteigender kinetischer Energie von 350 nm bei $E_0 = 1$ eV auf ≈ 40 nm bei $E_0 = 39$ eV ab (mittlere Steigung ≈ 8 nm/eV). Beide Funktionen sind in Abbildung 26 dargestellt.

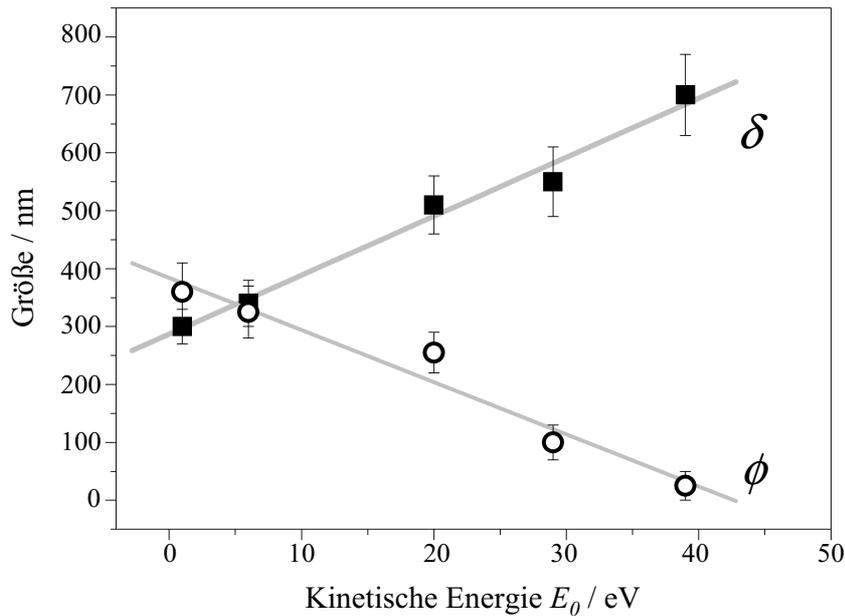


Abbildung 26: Der mittlere Inseldurchmesser ϕ und der mittlere Abstand δ zwischen zwei benachbarten Inseln ist gegen die kinetische Energie E_0 der einfallenden C_{58} -Käfige aufgetragen. Die Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung der Größenstatistik. Die durchgezogenen Linien stellen Ausgleichsgeraden dar, welche nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst wurden. Nach Ref. [115].

Die Abhängigkeit des Abstands benachbarter Inseln von der kinetischen Energie E_0 des Primärstrahls wird der Variation der mittleren freien Diffusionslänge Λ zugeordnet. Unter der Annahme, dass ein einfallender Käfig einen konstanten Prozentsatz α der anfänglichen kinetischen Energie E_0 beim Aufprall verliert und die im Cluster zurückbleibende Energiemenge vollständig in seine laterale Komponente E_{\parallel} transferiert wird, lässt sich Λ auf der Basis der molekularen Reibung über die verschiedenen E_0 -Werte berechnen. Abbildung 27 zeigt die beste Anpassung des Modells zur experimentell bestimmten Funktion $\delta(E_0)$.

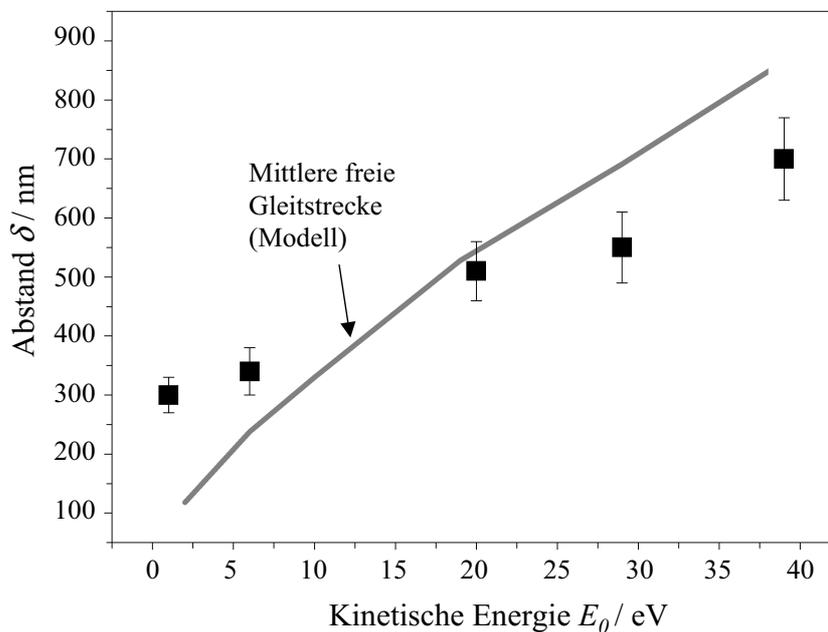


Abbildung 27: Die graue Linie zeigt die mittlere Diffusionsstrecke der einfallenden C_{58} -Cluster über die stufenfreien Terrassen Λ , wie sie unter Annahme der Energiedissipation durch molekulare Reibung berechnet wurde. Demgegenüber repräsentieren die schwarzen Datenpunkte die gemessenen mittleren Abstände δ zwischen benachbarten zweidimensionalen Inseln. Beide sind als Funktion der kinetischen Energie E_0 aufgetragen. Datenpunkte aus Ref. [115].

Innerhalb dieses Zusammenhangs der eher groben Modellannahmen wird der generelle Trend überzeugend wiedergegeben.

Es resultieren folgende Modellparameter: Der Reibungskoeffizient beträgt $\eta = 2,19 \times 10^4 \text{ eVsm}^{-2}$ und der Energieverlustparameter $\varepsilon = 0,68$ mit $E_{\parallel} = \varepsilon E_0$. η ist

vergleichbar mit den auf Seite 62 zitierten aus Molekulardynamikrechnungen erhaltenen Resultaten, welche für in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren oszillierende C_{60} -Käfige bestimmt wurden [131].

(iii) Form der Inseln:⁵ Bei den abgeschiedenen $(C_{58})_n$ -Inseln fällt eine systematische Veränderung der Randstruktur der Inseln mit der Einfallenergie E_0 ins Auge. Inseln, welche unter den geringsten in dieser Arbeit verwendeten kinetischen Energien (1–6 eV) abgeschieden wurden, weisen dendritische Strukturen auf. Schon die im Bereich von 6–9 eV abgeschiedenen Inseln weisen dichter gepackte und weniger dendritisch erscheinende Inseln auf. Im Energiebereich zwischen 9 und 15 eV wird die Morphologie von einem Netzwerk an Polymerketten bestimmt. Bei höheren Einfallenergien nimmt die mittlere Inselgröße deutlich ab, gegenüber einer Netzwerkstruktur werden wieder verästelte Strukturen beobachtet. Bei einer Einfallenergie von $E_0 = 29$ eV dekorieren nur kleine kompakte Aggregate die Oberfläche, deren Größe zur höchsten untersuchten Einfallenergie von 39 eV abnimmt (vergleiche Abbildung 24 und 26).

Die dendritische Natur der zweidimensionalen Inseln verringert sich deutlich mit ansteigender primärer kinetischer Energie E_0 . Dieser Aspekt ist ohne die Durchführung von Molekulardynamikrechnungen unter Verwendung realistischer Wechselwirkungsenergien sehr schwer zu erklären. Das etablierte Modell der diffusionslimitierten Aggregation [143, 144], welches an die oberflächenspezifischen Verhältnisse angepasst ist, kann derartige Morphologien nicht erklären. Das Modell geht von einer sofortigen Thermalisierung der Cluster nach dem Einfallereignis – noch vor Beginn der Oberflächendiffusion – und einer Wanderung durch Elementarsprünge zwischen benachbarten Gitterplätzen ähnlich der Brown'schen Bewegung aus. In diesem Szenario spiegelt das nach dem Hüpfen von Adsorptionsplatz zu Adsorptionsplatz stattfindende dendritische Wachstum, welches durch eine fraktale Dimension quantifizierbar ist, die wiederum vorwiegend vom Käfig-

⁵Es wurden fünf Proben bei $E_0 = 1$ eV, sieben Proben bei $E_0 = 2$ eV, acht Proben bei $E_0 = 6$ eV, zwei Proben bei $E_0 = 10$ eV, eine Probe bei $E_0 = 15$ eV zwei Proben bei $E_0 = 20$ eV, drei Proben bei $E_0 = 29$ eV und zwei Proben bei $E_0 = 39$ eV (jeweils Abscheidung bei $T = 300$ K und $D < 0,5$ ML) untersucht.

Käfig-Wechselwirkungspotential abhängt, die Raten für die Oberflächendiffusion und den verwendeten Clusterfluss wieder [123]. Die aus DLA-Simulationen resultierenden Inseln sind am ehesten vergleichbar mit jenen, welche bei den niedrigsten kinetischen Energien von $E_0 \leq 2 \text{ eV}$ beobachtet wurden. Dennoch unterscheiden sich die Inseln deutlich von den DLA-basierten Vorhersagen. Wie im vorherigen Abschnitt angedeutet, kann E_0 sowohl über den Kanal der molekularen Reibung während der Gleitbewegung der Cluster über die Terrassen als auch bei (mehrfachen) Stößen mit bereits ausgebildeten zweidimensionalen Aggregaten und den HOPG-Stufenkanten dissipieren. Die experimentellen Beobachtungen der Inselverteilungen deuten darauf hin, dass zur Erklärung der Nukleation der C₅₈-Aggregate auf den Terrassen beide Prozesse notwendig sind. Das weitere laterale Wachstum der zweidimensionalen Inseln schreitet fort, wenn ein auf der Oberfläche gleitender Käfig ein eine Insel umgebendes Potential spürt und haften bleibt.

Die offensichtliche Haftungs- und Aggregationsanforderung $E_{\parallel} < E_B$ kann nur dann erfüllt werden und der auf der Oberfläche gleitende Cluster kann nur dann an eine Insel anbinden, wenn (a) der statistisch über die Terrassen wandernde thermalisierte Käfig eine Insel erreicht (arrheniusartige laterale Diffusion), (b) der noch hyperthermische Käfig $E_{\parallel} < 2,2 \text{ eV}$ hat und direkt zu einer Insel gleitet und in der Umgebung anhaftet, oder (c) ein hyperthermischer Käfig mit $E_{\parallel} > E_B$ den Teil $E_{\parallel} - E_B$ seiner kinetischen Energie bei einem Stoß mit einer Insel verliert. Die letztere (energiedissipierende) Kollision kann zu einer signifikanten Umlagerung der Insel führen, wobei möglicherweise auch eine Bindungsform mit größerem E_B oder eine irreversible Bindung resultiert.

Nach dieser Kollision wird das Teilchen langsamer und kann nicht von der umgelagerten Insel entkommen, da $E_{\parallel} < 2,2 \text{ eV}$ ist. Der eindrucksvolle Übergang von einer dendritischen Struktur einer zweidimensionalen Insel in ein netzwerkähnliches Aggregat, wie er für Energien $2 \leq E_0 \leq 9 \text{ eV}$ (siehe Abbildung 26) beobachtet wurde, kann vorläufig einem Wettbewerb zwischen allen drei oben beschriebenen Abscheidungskanälen zugeordnet werden. Die Prozesse (a), (b) und (c) tragen zum beobachteten Wachstums-

szenario bei, wobei die Gewichtung von der Einfallenergie E_0 abhängt. Bei den höchsten Werten von E_0 dominiert Prozess (c): Er spiegelt die kollisionsinduzierte Reorganisation der Adsorbate in eine energetisch günstigere, geschlossenrandige Geometrie wieder, bei welcher der jeweils bestoßene Cluster des Inselrandes seine Wechselwirkungen (sowohl van-der-Waals-artig als auch kovalent) zu den Nachbarn erhöhen kann und liefert die für diese Transformation erforderliche Aktivierungsenergie. Prozess (c) spiegelt ebenfalls eine kollisionsinduzierte Wanderung noch nicht an den Inselrand angebundener Adsorbate wider [145]. Es wurde gezeigt, dass Ar-Atome, welche mit adsorbierten N_2 -Atomen kollidieren, die Oberflächenmobilität der Adsorbate bereits bei einer Einfallenergie von 2 eV aktivieren. Für eine sinnvolle Wahl der Einfallparameter wurde eine Wanderungsdistanz von bis zu 16 nm berichtet. Dieser Effekt wurde ebenfalls bei einem Projektileneinfall aus Richtung der Oberflächennormalen beobachtet. Sogar unter solch ungünstigen Einfallbedingungen manifestiert sich die Konversion der primären kinetischen Energie in die effektive $E_{||}$ -Komponente durch eine mittlere Wanderungsdistanz adsorbierter N_2 -Moleküle von bis zu 4 nm.

Zusammengefasst werden, in Analogie zu C_{60} -Streuexperimenten [122], kollisionsinduzierte Energieverluste und ein über die molekulare Reibung bestimmter Gleitweg der hyperthermischen C_{58} -Cluster als die hauptverantwortlichen Prozesse für die beobachteten Veränderungen der Inselmorphologie vorgeschlagen. Die hier beschriebene Funktion $\delta(E_0)$ spiegelt in der Hauptsache den mittleren Gleitweg der C_{58} -Käfige mit zunehmender Tangentialenergiekomponente $E_{||}$ wider.

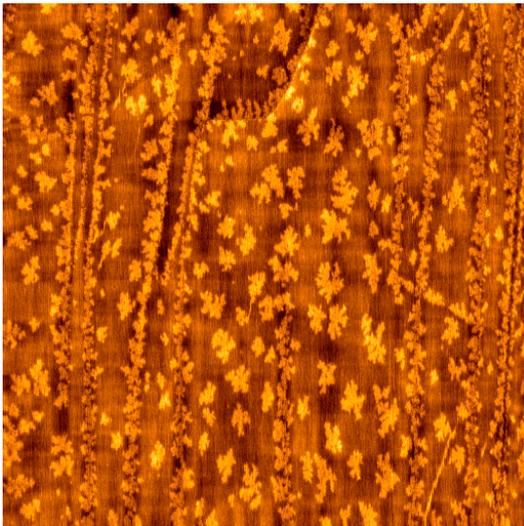
5.2. Thermische Stabilität der C_{58} -Filme

5.2.1. Inselmorphologie in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur

(i) **Tempern der bei 300 K abgeschiedenen Inseln unterhalb der Desorptionsschwelle:** Zum Aggregationsprozess tragen – neben der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung – verschiedene Arten der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung bei, die in (α) starke

kovalente 2AP – 2AP-Bindungen, (β) moderate chemisorptive Bindungen zwischen einer 2AP-Stelle und einer IPR-Stelle und (γ) schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen unterschieden werden können (vergleiche Abschnitt 5.1.1). Wenn man die zufällige Natur der Anlagerung eines auf der Oberfläche diffundierenden C_{58} an eine Insel bedenkt, erscheint es offensichtlich, dass nur metastabile Inselarchitekturen ausgebildet werden können, welche energetisch weit vom stabilsten Arrangement der Käfige entfernt sind. Aufgrund der Position der 2AP-Stellen ist die Wahrscheinlichkeit einer Ausbildung einer stabilen α -Bindung bei der Kollision eines umherdiffundierenden C_{58} -Moleküls mit der $(C_{58})_n$ -Insel eher gering. Die Annahme einer Metastabilität der gebildeten Inseln wird durch den Vergleich der AFM-Daten nach Vervollständigung der Abscheidung von C_{58} (Abbildung 28a) und nach Wiederholung der Präparation unter identischen Bedingungen und nachfolgendem Heizen der Probe auf $T_s = 550$ K (Abbildung 28b) unterstützt.

a) 0,5 MLE, 300 K



b) 0,5 MLE, 300 K \rightarrow 550 K

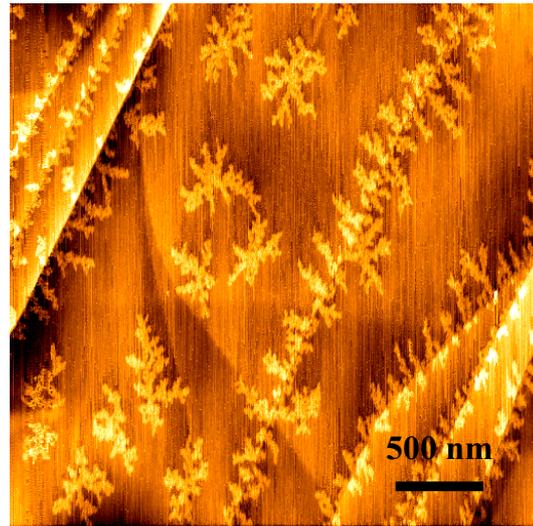


Abbildung 28: *Intermittent contact*-AFM-Bilder: (a) $D \approx 0,5$ MLE C_{58} auf HOPG, welches bei $E_0 = 6$ eV, $F = 5,4 \times 10^{10}$ Ionen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $T_s = 300$ K abgeschieden wurde. (b) Eine unter identischen Bedingungen präparierte Probe, welche nachfolgend für 5 min bei 550 K getempert wurde. Bildgrößen $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Probe bei einer Temperatur unterhalb der Desorptionsschwelle ($T_{S, \text{Desorption}} \approx 700 \text{ K}$) getempert wurde. Der Tempervorgang verändert die Topographie der zweidimensionalen Inseln deutlich – während vor dem Tempern viele kleine Inseln vorlagen, ist die Oberfläche anschließend von einer kleineren Anzahl größerer Inseln bedeckt, und ein Netzwerk mit dichten kurzen Armen wird zu einem dicht gepackten Netzwerk mit langen Armen. Diese thermisch induzierte Umlagerung hängt signifikant von der anfänglichen C_{58} -Bedeckung ab, was sich in unterschiedlichen dendritischen Netzwerken widerspiegelt. Aufgrund des Tempervorgangs tendieren die Aggregate dazu, ein lokales Minimum der Gesamtenergie durch Maximierung der Anzahl der kovalenten Käfig-Käfig-Bindungen unter Erfüllung von $E_\gamma \rightarrow E_\beta \rightarrow E_\alpha$ einzunehmen. Die beobachteten Topographieänderungen spiegeln die thermisch aktivierte Migration der schwächer gebundenen Käfige und ihr Anhaften während der Annahme höher koordinierter Stellen unter Verhältnissen besser stabilisierter Bindungen wider.

Dabei spielt im Prinzip nicht nur die Erhöhung der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, sondern auch die Stabilisierung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung eine Rolle. Aus energetischer Sicht ist es am günstigsten, wenn ein Fulleren mit einem Sechsring (nicht: Fünfring) zum HOPG-Substrat hin orientiert ist und wenn sich die Hexagone von Adsorbat und Substrat (analog der A-B-Schichtstruktur von HOPG) um eine halbe Gitterkonstante versetzt und mit paralleler Orientierung der C – C-Bindungen (Identität in 60° -Schritten) relativ zueinander anordnen [62, 146]. Im Falle eines einzelnen C_{60} -Moleküls existiert aufgrund der nahezu identischen C – C-Bindungsabstände von HOPG und Fulleren ($\approx 1,44 \text{ \AA}$ [147]) eine günstigste Position und Orientierung. Sobald aber mehrere Moleküle eine zweidimensionale dichteste Packung ausbilden, fließt der Käfig-Käfig-Abstand ($\approx 7 \text{ \AA}$) in die Orientierung des Adsorbatfilms ein. Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung eines C_{60} (und C_{58})-Moleküls auf HOPG liegt bei $\approx 0,1 \text{ eV}$ und somit in der Größenordnung der γ -artigen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen. Im Falle von C_{58} wird die ausgebildete Inselstruktur jedoch durch die stärksten α -artigen quasi-kovalenten Bindungen bestimmt, welche mit bis zu $2,2 \text{ eV}$ signifikant stärker sind.

Somit spielt eine einzelne Käfig-Käfig-Bindung die gleiche Rolle wie die Adsorbat-Substrat-Relativorientierung einer Vielzahl benachbarter Moleküle. Bedenkt man die statistische Natur der Inselbildung, spielt die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung somit keine Rolle mehr für die Orientierung der Inseln bezüglich der Basalfläche.

Um die durch Tempern induzierten Topographieänderungen besser verstehen zu können, müsste die gleiche bestimmte Stelle der Probenoberfläche vor und nach dem Tempern per AFM untersucht werden. Durch die Montage des HOPG-Substrats auf einem hierzu geeigneten Probenhalter kann die Substratoberfläche mit einer Genauigkeit einiger $10\ \mu\text{m}$ reproduzierbar positioniert werden, was eine Wiederauffindung bestimmter Stellen (Stufenkanten) innerhalb des Scanfensters von $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ gestattet. Eine andere Methode ist die (unter dem Lichtmikroskop auffindbare) Markierung der Probe mittels eines fokussierten Ionenstrahlschreibers, wie sie in Abschnitt 7 vorgestellt wird. In beiden Fällen beinhaltet die Methode jedoch eine Aussetzung der Probe gegenüber Umgebungsbedingungen mit potentiell möglichen Konsequenzen für ein verändertes Reorganisationsverhalten der Fullerenfilme. In Abschnitt 9 wird eine markerbasierte Methode der reproduzierbaren Wiederauffindung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren auf Saphir vorgestellt und angewandt.

(ii) Inselwachstum bei einer Abscheidung bei erhöhter Substrattemperatur: Zur Abscheidung von C_{58}^+ bei erhöhter Temperatur wurde von D. Löffler ein heizbarer Probenhalter entwickelt, welcher elektrisch abgeschirmte Heizdrähte enthält, sodass eine lokale Feldveränderung in der Abscheidungsregion und eine damit verbundene Änderung der Abscheidungsenergie nicht stattfindet. Sie basiert auf einer keramischen Heiztablette (Heat Wave Labs, Mod. 101275) und wird in Ref. [148] ausführlich beschrieben.

In Abbildung 29 ist eine Serie von AFM-Bildern gezeigt, welche die Rolle der gesteigerten Oberflächentemperatur während der Inselbildung auf den flachen Terrassen illustriert. Die Daten wurden nach Abscheidung einer nominellen Ionendosis von 1,5 MLE mit einer Einfallenergie von $E_0 = 6\ \text{eV}$ aufgenommen.

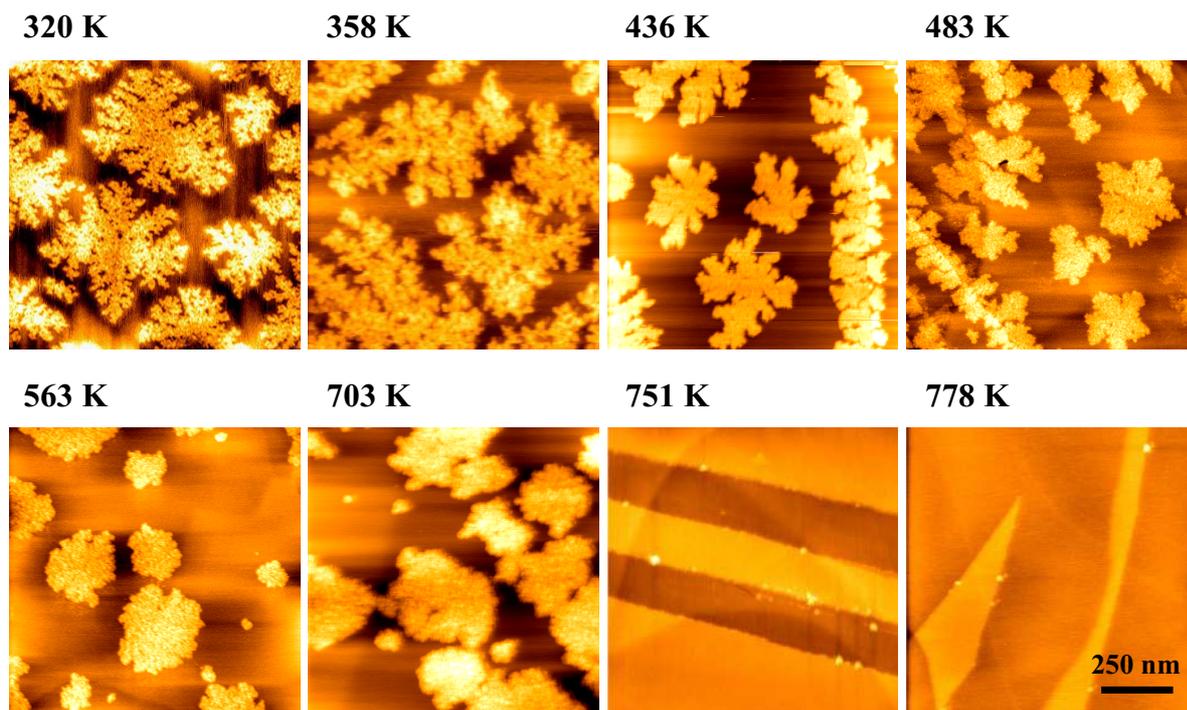


Abbildung 29: AFM-Bilder, welche nach Abscheidung von 1,5 MLE C_{58} bei $E_0 = 6$ eV bei verschiedenen Substrattemperaturen T_s , wie über den jeweiligen Ausschnitten notiert, aufgenommen wurden. Mit ansteigender Oberflächentemperatur ändert sich die Morphologie von porös dendritischen zu dicht gepackten glattrandigen Inseln. Bildgrößen jeweils $1 \mu\text{m}^2$

- Bei einer Oberflächentemperatur von $T_s = 320$ K weisen die gewachsenen Inseln Strukturen mit langen, aus dem Inselzentrum heraus wachsenden dendritisch verzweigten Armen auf. Das Innere der Inseln weist einen hohen Lückengrad auf. Der mittlere Inseldurchmesser liegt bei 400 nm.
- Bei 436 K erscheint die Inseltopographie qualitativ verändert. Die dendritische Natur sticht geringer hervor, und die Äste sind signifikant kürzer. Das Innere der Inseln erscheint dichter gepackt und ist glatt umrandet.
- Bei 563 K gewachsene Inseln weisen keine dendritische Verästelung mehr auf. Stattdessen erscheinen sie glattrandig und oval. Der Anteil der porösen Stellen nimmt auf Null ab.
- Die bei einer Abscheidung bei 703 K ausgebildeten Inseln spiegeln einen Wettbewerb zwischen Desorption und Aggregation wider. Die den Prozess überstehenden Inseln sind von signifikant kleinerer Größe von ≈ 200 nm, eher glattrandig und haben keine porösen Stellen in ihrem Inneren.
- Aufgrund der thermischen Desorption ($T_{\text{Beginn}} \approx 700$ K) konnten keine die Terrassen dekorierenden Inseln beobachtet werden, nachdem die Oberfläche bei Temperaturen von 750 K und 778 K dem C_{58}^+ -Ionenfluss ausgesetzt wurde.

Demzufolge können in der Evolution der Inseltopographie mit ansteigender Abscheidungstemperatur drei wichtige Trends festgestellt werden: Wird die Substrattemperatur T_s angehoben, nehmen die Inseln eine weniger dendritische Form an, sind dichter gepackt und ihre Ränder sind glatter. Die Haupttrends können durch Bestimmung der fraktalen Dimension der Inseln, fD , quantifiziert werden. Die fraktale Dimension stellt ein Maß der Verästelung von Inselrand und Inselfläche dar. Sie kann z.B. mit Hilfe der *Boxcount*-Methode bestimmt werden. Dabei definiert man über der zu vermessenden

Struktur ein Gitter der Gitterbreite d . Wenn $N(d)$ die Zahl der von der Struktur ganz oder teilweise belegten Gitterboxen ist, so ist die fraktale Dimension:

$$fD = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{\log N(d)}{\log 1/d} \quad (14)$$

Zur Bestimmung von fD aus den experimentellen Daten wird die Anzahl der belegten Zellen für verschiedene inverse Gitterbreiten doppelt logarithmisch aufgetragen und man erhält fD aus der Steigung der Ausgleichsgeraden. Zur Bestimmung der fraktalen Dimension wurde das Programm `bcmet` (Brno University of Technology, Tschechien) [149] verwendet. In Abbildung 30 sind die fD -Werte für die Inselfläche (obere Kurve) und den Inselrand (untere Kurve) in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur T_s aufgetragen. Wird die Abscheidungstemperatur von Raumtemperatur auf 700 K angehoben, nimmt die fD der Fläche von 2,4 auf 2,1 und die fD der Inselränder von 1,2 auf 1,0 ab.

Im Zusammenhang mit dem einfachsten DLA-Modell wird der Übergang von dendritischen Inseln zu kompakteren zweidimensionalen Aggregaten durch Reduktion der lateralen Haftung migrierender Käfige [102] vollzogen. Die Verknüpfung zwischen der anfänglichen Haftwahrscheinlichkeit und der Oberflächentemperatur wurde bei molekularstrahlbasierten Experimenten zur Adsorption kleiner Moleküle auf Metalloberflächen etabliert [150]. Allgemein nimmt im Bereich unterhalb des Desorptionsbeginns der Haftkoeffizient $S(T_s)$ mit ansteigender T_s ab. Basierend auf dieser Analogie kann der temperaturinduzierte Übergang von dendritischen Inseln zu kompakten, glattrandigen Domänen einer reduzierten lateralen Haftwahrscheinlichkeit der C_{58} -Käfige bei erhöhter Temperatur zugeordnet werden. Der zweite für die Inselbildung relevante temperaturabhängige Prozess ist möglicherweise die thermische Dissoziation schwacher, die Inseln stabilisierender Käfig-Käfig-Bindungen. Wie in Abbildung 28 für Temperaturen im Bereich von 500 K bis 700 K gezeigt wurde, können die schwachen β - und γ -artigen Bindungen gebrochen werden, und die damit angeknüpften Käfige entkommen vom Inselrand und werden mobil. Die starken α -artigen Bindungen verbleiben und bilden ein stabiles Inselgerüst aus, solange T_s nicht die Desorptionsschwelle T_{Des} übersteigt. Bei er-

höhten Temperaturen weisen die entkommenden Käfige hohe Diffusionsraten auf, wobei $R \approx \exp(-E_{\text{Diff}}/kT_{\text{S}})$ ⁶, und dementsprechend sind die Kollisionsraten mit benachbarten Inseln hoch. Die Cluster setzen den Migrationspfad solange fort, wie sie höher koordinierte Anknüpfungsstellen am Inselrand vorfinden. Hierdurch nimmt der bei niedrigen Temperaturen dendritische Inselrand bei höheren Temperaturen eine glatte Form an.

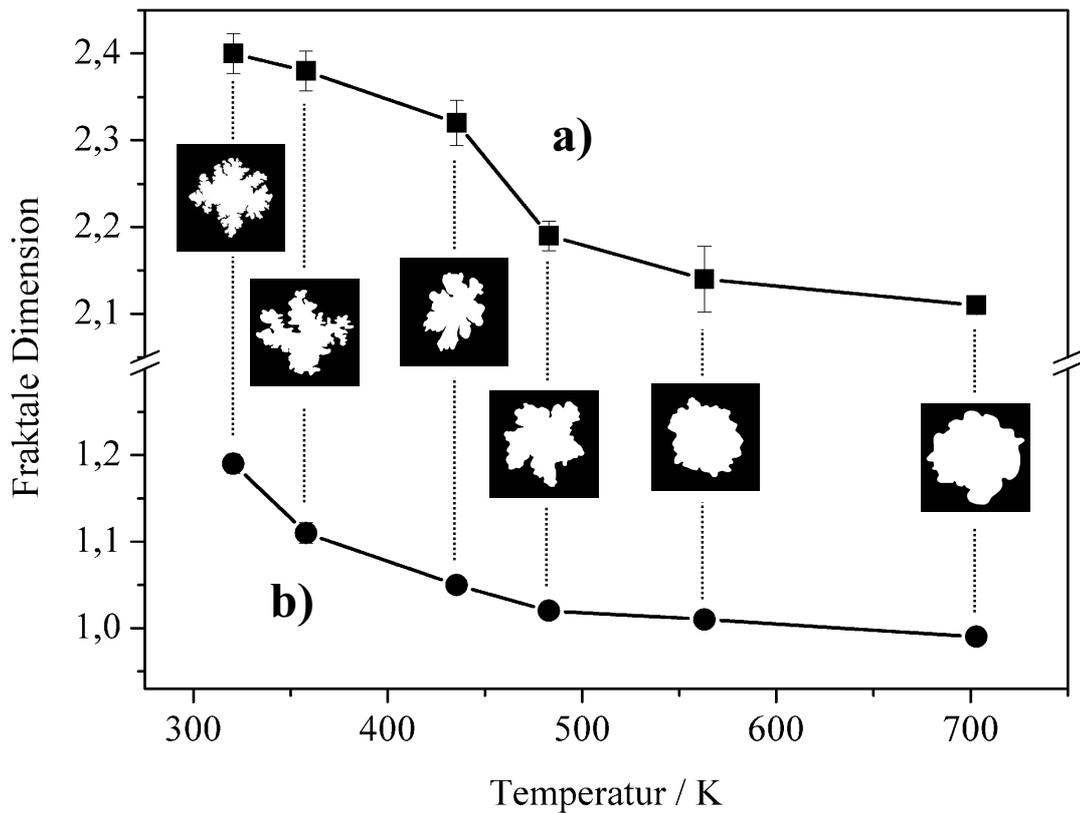


Abbildung 30: Die fraktale Dimension repräsentativer Inseln ist gegen die Substrattemperatur während der Abscheidung aufgetragen. (a) Fraktale Dimension der Inselfläche, (b) fraktale Dimension der Inselränder. Die Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung der Ausgleichsgeraden der Anpassung von Gleichung 14 an die Daten. Die durchgezogenen Linien dienen nur zur Führung des Auges.

⁶Der exakte Wert der Aktivierungsenergie für die Diffusion der C_{58} -Käfige ist unbekannt. Gewöhnlich wird für Adsorbate $E_{\text{Diff}} \approx 0,1E_{\text{B}}$ angenommen; folglich kann $E_{\text{Diff}} \approx 0,1\text{ eV}$ für C_{60}/HOPG angenommen werden. Für C_{58}/HOPG wird der gleiche Wert angenommen.

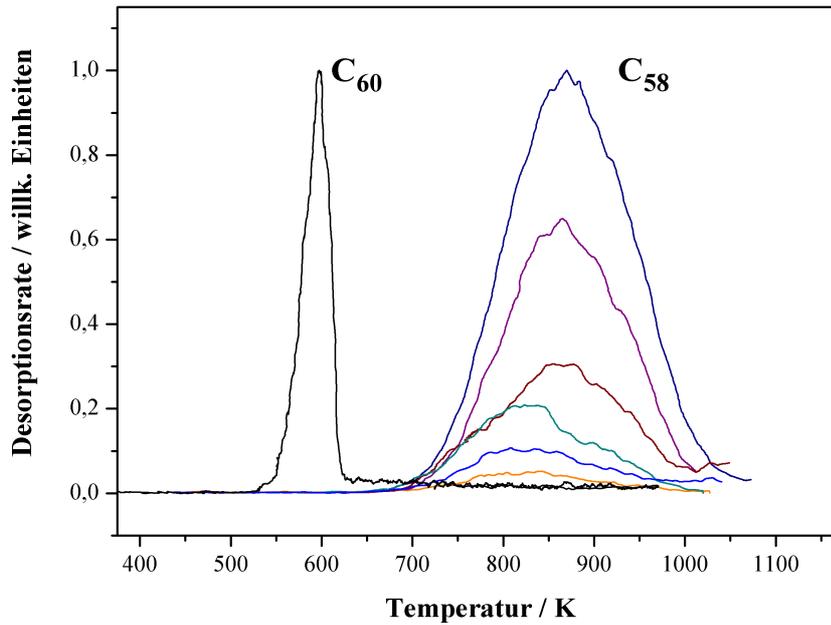


Abbildung 31: Thermodesorptions (TD)-Spektren, welche durch Bestimmung des Flusses der von der Oberfläche desorbierten C₅₈-Moleküle während des Heizens der Oberfläche bei einer Heizrate von 10 Ks⁻¹ aufgenommen wurden. Die Serie der gezeigten TD-Spektren entspricht ansteigenden Oberflächen-Bedeckungen von $3,75 \times 10^{12}$, $8,25 \times 10^{12}$, 12×10^{12} , $3,1 \times 10^{13}$, 6×10^{13} und $11,2 \times 10^{13}$ Ionen. Zum Vergleich ist ein TD-Spektrum von C₆₀ gezeigt, welches nach Bedeckung einer HOPG-Oberfläche mit einer C₆₀-Dosis von $1,2 \times 10^{13}$ Ionen aufgenommen wurde. Die Primärenergie E_0 betrug in allen hier gezeigten Abscheidungsexperimenten 6 eV. Daten aus [115].

5.2.2. Thermische Desorption der C₅₈-Filme

Die Verwendung einer Kombination von thermischer Desorption der Adsorbatfilme und massenspektrometrischer Detektion lässt sich zur Bestimmung der Adsorbat-Oberfläche-Wechselwirkung, der thermischen Stabilität der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche hinsichtlich Fragmentierung und der chemischen Stabilität nach Aussetzung gegenüber Umgebungsbedingungen nutzen.

In vorhergehenden Arbeiten wurde beobachtet, dass auf HOPG abgeschiedene C₅₈-Filme eine höhere Desorptionsschwelle als C₆₀ aufweisen [55, 56]. Abbildung 31 zeigt eine Serie von Thermodesorptionsspektren, welche *in situ* nach der Abscheidung verschiedener Dosen von C₅₈⁺-Ionen auf HOPG aufgenommen wurden.

Alle Spektren wurden mit einer konstanten Heizrate von 10 K s^{-1} aufgezeichnet. Die resultierenden Desorptionsprofile von C_{58} sind gegenüber C_{60} relativ breit [151, 152], was auf eine Vielzahl verschiedener Bindungs-Adsorptionsstellen hindeutet, welche in der Kaskade der Desorptionsprozesse eine Rolle spielen. Bei geringen C_{58} -Bedeckungen besitzt die Desorptionsrate ein Maximum um $T_{\text{max}} = 815 \text{ K}$. Bei größeren C_{58} -Bedeckungen als etwa 3×10^{13} Ionen ($2, 3 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2}) weist die Desorptionsrate ein geringfügig zu höherer Desorptionstemperatur verschobenes Maximum auf. Eine Analyse nach Redhead [151] ergibt, dass die entsprechenden Desorptionsenergien mit steigender Adsorbatbedeckung von 2,1 auf 2,3 eV verschoben werden. Die entsprechende für das C_{60} -van-der-Waals-System erhaltene Desorptionsenergie betrug 1,37 eV [117]. Derart hohe Desorptionsenergien für C_{58} deuten auf viel stärkere Cluster-Cluster und/oder Cluster-Oberflächen-Wechselwirkungen im Vergleich zu der für die thermische Stabilität der C_{60} -Filme auf HOPG (Abbildung 31) relevanten van-der-Waals-Wechselwirkung hin.

Einerseits scheinen C_{58} -Monomere sehr stabil zu sein, da sie sich, sogar bei Oberflächentemperaturen von $\approx 900 \text{ K}$, fragmentationsfrei desorbieren lassen. Andererseits impliziert die höhere Aktivierungsenergie der Desorption ein quasi kompaktes C_{58} - C_{58} -Netzwerk, welches durch signifikant stärkere Cluster-Cluster-Bindungen stabilisiert wird, als es für C_{60} -van-der-Waals-Filme beobachtet wird. Vielmehr ändert sich die Aktivierungsenergie für die C_{58} -Desorption nur geringfügig, wenn die Filmdicke von einer Submonolage zu Multilagern erhöht wird (Verschiebung von T_m in Abbildung 31).

5.2.3. Chemische Stabilität

Viele dieser Proben wurden nach der Präparation an Luft gebracht und anschließend wieder in das UHV-System eingeschleust. Aus Thermodesorptionsmessungen geht hervor, dass die Signale an desorbiertem C_{58} nach einer 24-stündigen Aussetzung gegenüber Umgebungsbedingungen nur geringfügig reduziert sind, was eine gute chemische Stabilität der Filme beweist.

5.2.4. Oberflächentopographie nach der Desorption

Aus den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten TDS-MS-Messungen geht hervor, dass sich ein großer Teil der C_{58} -Filme von der HOPG-Oberfläche resublimieren lässt. Es wurde jedoch eine Abnahme der Signalintensität des desorbierten C_{58} mit steigender primärer kinetischer Energie E_0 festgestellt, und darauf folgende rasterkraftmikroskopische Bestimmungen der Oberflächentopographie ergaben, dass ein Teil der Adsorbate nach Heizen des Substrats auf $T < 1100$ K auf der Oberfläche zurückbleibt.

In Abbildung 32 sind zwei repräsentative AFM-Bilder der HOPG-Oberfläche nach Abscheidung von $1,2 \times 10^{13}$ Ionen ($1,68 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,68 MLE) C_{58}^+ und Durchführung eines Thermodesorptionszyklus, welcher ein Heizen der Oberfläche auf $T_S = 1100$ K im UHV beinhaltet, dargestellt. Während die anfänglich abgeschiedenen Inseln eine dendritische Struktur aufgewiesen haben, nehmen die nach dem Heizprozess zurückbleibenden Strukturen die Form molekularer Ketten oder Netzwerke an. Oft haften diese an den Stufenkanten an und reichen bis auf die Basalfläche hinaus. Höher aufgelöste AFM-Bilder zeigen, dass diese Strukturen bis hin zu 25 nm schmal sein können und an die Form polymerer Ketten erinnern. Es ist zu bemerken, dass bei analoger Behandlung von unter identischen Bedingungen präparierten C_{60} -Proben – im Gegensatz zu C_{58} – auch bei hohen Dosen mittels AFM keine Rückstände beobachtet wurden.

Infolgedessen ist zu klären, ob die zurückbleibenden Strukturen (a) bereits während der Abscheidung der C_{58}^+ -Ionen und dem nachfolgenden Wachstumsprozess der $(C_{58})_m$ Inseln entstehen oder (b) erst während des Heizens der Oberfläche in einer thermisch aktivierten chemischen Reaktion benachbarter Käfige unter Ausbildung irreversibler Käfig-Käfig-Bindungen gebildet werden. Die in Abbildungen 32a und b gezeigten Filme wurden bei einer primären kinetischen Energie $E_0 = 1$ eV bzw. 20 eV der einfallenden C_{58}^+ -Ionen abgeschieden. Nach einer Abscheidung bei höherer Einfallenergie ist der Anteil der auf der Oberfläche zurückbleibenden Spezies signifikant größer als im Falle der niedrigen Einfallenergie. Berücksichtigt man die abnehmende Haftwahrscheinlichkeit mit steigender Einfallenergie (vergleiche Abschnitt 5.1.5), gewinnt dieser Effekt erneut an Bedeutung.

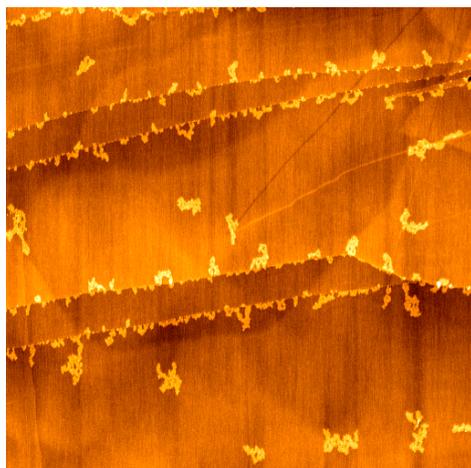
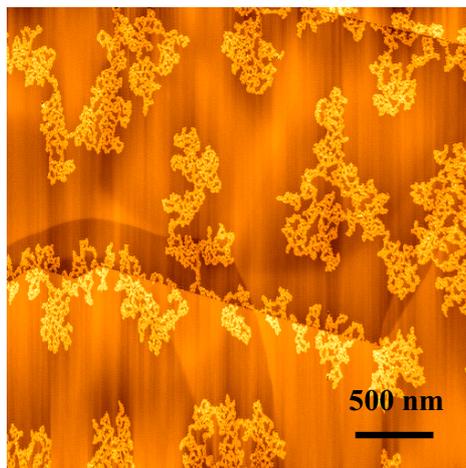
a) $E_0 = 1 \text{ eV}$ b) $E_0 = 20 \text{ eV}$ 

Abbildung 32: Zwei AFM-Bilder, welche nach Abscheidung von $1,2 \times 10^{13}$ Ionen ($1,68 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,68 MLE) C_{58}^+ bei $T_S = 300 \text{ K}$, (a) $E_0 = 1 \text{ eV}$ und (b) $E_0 = 20 \text{ eV}$ und Durchführung einer Thermodesorptions-Prozedur aufgenommen wurden. Für letztere wurden die Proben mit einer Heizrate von 5 K s^{-1} auf 1170 K geheizt, wodurch ein großer Teil der abgeschiedenen C_{58} -Moleküle resublimiert. Bei größeren primären kinetischen Energien nimmt die Haftwahrscheinlichkeit beim C_{58} -HOPG-Stoß ab, jedoch nimmt der prozentuale Anteil der auf der Oberfläche zurückbleibenden Spezies zu. Die nach dem Heizprozess auf der Oberfläche zurückbleibenden Reste weisen alle eine kettenförmige Struktur auf. Gegenwärtig ist noch nicht klar, ob es sich bei den zurückbleibenden Spezies um über 2AP – 2AP kovalent verknüpfte C_{58} -Moleküle oder andere Reaktionsprodukte handelt. Bildgröße jeweils $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Der aus rasterkraftmikroskopischen Daten bestimmte Bedeckungsgrad der Oberfläche unmittelbar nach der Abscheidung von $1,2 \times 10^{13}$ Ionen ($1,69 \times 10^{15}$ Ionen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 1,69 MLE, siehe auch Abbildung 25) und für unter identischen Bedingungen präparierte Proben, welche *in situ* auf 1200 K geheizt wurden, ist in Abbildung 33 vergleichend dargestellt. Während sich die unter weichen Landebedingungen von $E_0 = 1 \text{ eV}$ hergestellten Filme zu $\approx 90\%$ resublimieren lassen und 10% der Spezies auf der Oberfläche zurück bleiben, nimmt der Anteil der auf der Oberfläche bleibenden Spezies bei einer Einfallenergie von $E_0 = 29 \text{ eV}$ im Rahmen des experimentellen Fehlers auf $\approx 100\%$ zu. (Dennoch reicht der Anteil desorbierbarer Spezies auch bei dieser Energie zur Detek-

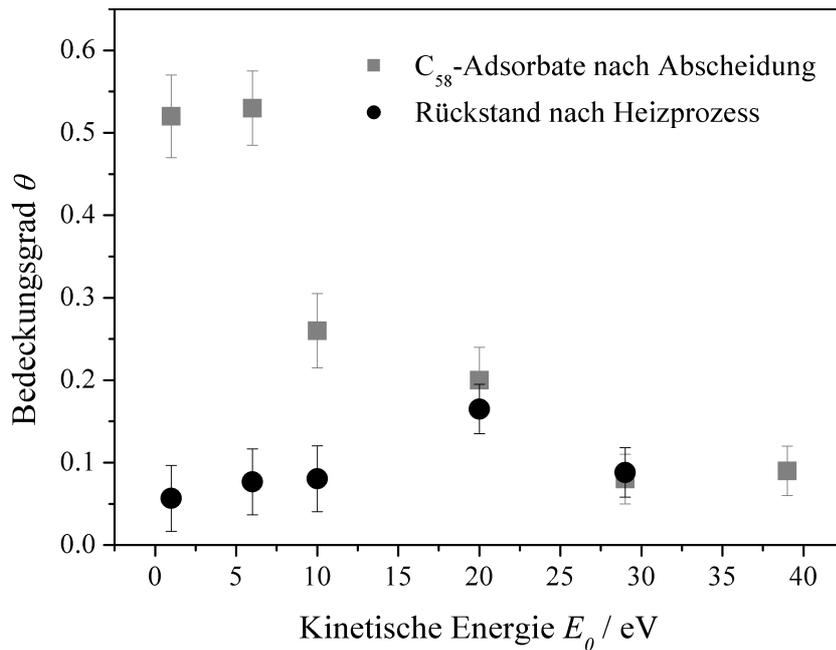


Abbildung 33: Aus den rasterkraftmikroskopischen Daten bestimmter Bedeckungsgrade Θ der HOPG-Substrate in Abhängigkeit der kinetischen Energie der einfallenden Ionen, E_0 . Graue Quadrate: Bedeckungsgrad unmittelbar nach der Abscheidung von $1,2 \times 10^{13}$ Ionen ($1,69 \times 10^{15}$ Ionen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 1,69 MLE, $\Theta(E_0)$ von D. Löffler (Ref. [115]); schwarze Punkte: Bedeckungsgrad unter identischen Bedingungen präparierter Proben nach Durchlaufen der Thermodesorptions-Prozedur, welche Heizen der Oberfläche auf 1200 K unter UHV-Bedingungen beinhaltet.

tion von C_{58} in TDS-MS-Messungen aus.) Auf der Basis der Energieabhängigkeit wird für die Ausbildung der Netzwerkstrukturen Prozess (a) verantwortlich gemacht. Weitere Untersuchungen zur Charakterisierung des Desorptionsrückstandes sind Gegenstand laufender Forschung [153].

5.3. Elektronische Struktur der C_{58} -Filme

Um eine potentielle Anwendbarkeit von C_n -Filmen als halbleitende neuartige Kohlenstoffmaterialien zu untersuchen, wurden deren elektronische Eigenschaften in Abhängigkeit der Clustergröße ($50 \leq n \leq 58$) systematisch untersucht und mit den Eigenschaften von C_{60} -Filmen verglichen [126].

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung des Wachstums von C_{58} -Filmen, deren elektronische Eigenschaften an dieser Stelle erläutert werden sollen. Hierzu wurden 20 MLE dicke Filme unter identischen Abscheidungsbedingungen (E_{kin}, T_S, F) wie im Falle der in Abschnitt 5.1 diskutierten Proben präpariert. In Abbildung 34 sind die mittels UPS erhaltenen Zustandsdichten eines C_{58} -Films im Vergleich mit einem analog präparierten C_{60} -Film gezeigt (Daten aus [118]). Für C_{60} wurde eine Ionisierungsenergie von 7 eV und eine charakteristische Energieaufspaltung von 1,55 eV zwischen den zwei höchsten besetzten Zuständen beobachtet, was in Einklang mit der Literatur für die durch thermische Verdampfung gewachsenen C_{60} -Filme ist [154, 155]. (Zur Bestimmung der Ionisierungsenergie siehe S. 22). Alle Peaks im Spektrum des C_{58} -Films erscheinen gegenüber den bekannten Spektren der festen C_{60} -Phase signifikant verbreitert. Dies spiegelt insbesondere die verschiedenen im Film vorliegenden Dimer- und Polymerkettenkonfigurationen (ggf. verschiedener Isomere) sowie die resultierende Erniedrigung der Molekülsymmetrie relativ zu van-der-Waals-gebundenen C_{58} -Einheiten wider. (Die UP-Spektren von Festkörpern kleinerer Fullerene C_n , $n = 56, \dots, 50$ weisen den gleichen Trend auf, welcher dem Verhalten der in Dichtefunktionalrechnungen vorgeschlagenen [21] und aus ersten Daten der Rasterkraftmikroskopie hervorgehenden kovalent verknüpften Netzwerken entspricht.)

C_{58} unterscheidet sich im UP-Spektrum in drei wesentlichen Punkten von C_{60} :

1. Festes C_{58} ist ein schmalbandig halbleitendes Material. Das HOMO (*highest occupied molecular orbital*, höchstes besetztes Molekülorbital, h_u in C_{60}) ist energetisch in Richtung des Fermi-niveaus verschoben, was eine deutliche Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke und eine signifikante Erhöhung des Ionisierungspotentials bedeutet,
2. die zwei energetisch höchsten Peaks bei 7 eV und 8,4 eV, welche im Spektrum von C_{60} beobachtet wurden, sind bei C_{58} durch ein kompaktes Band, welches drei wohlunterscheidbare Banden bei 6,3, 7,3 und 8,1 eV enthält, ersetzt und

3. ein tiefer liegendes Band um 10,5 eV, welches analog zum (t_{2u}, g_u)-Band von C₆₀ liegt, erscheint bei C₅₈ asymmetrisch verbreitert.

Die Energieverschiebung der spektralen HOMO-Signatur ist konsistent mit dem aus *self-consistent field* (SCF)-Rechnungen erhaltenen Ionisierungspotential für beide C₅₈-Isomere im Singulett-Grundzustand: 6,89 eV für C₅₈(1), 6,85 eV für C₅₈(2) und 7,9 eV für C₆₀ (unter Benutzung der mittels Dichtefunktionalrechnungen optimierten Strukturen, Koopmans' Theorem und SCF-Orbitalenergien). Für das Ionisierungspotential der C₅₈-Dimere wurden sehr ähnliche Werte erhalten (6,9 eV für C₅₈(1)-C₅₈(1)) [21]. Es ist zu bemerken, dass alle drei spektralen Muster, welche C₅₈- von C₆₀-Filmen unterscheiden, nur reproduziert werden konnten, wenn C₅₈-Dimere und -Tetramere angenommen wurden, nicht jedoch Monomere.

Die mittels SCF und Koopmans' Theorem berechneten Zustandsdichten ergeben sowohl im Falle der breiten Bande zwischen 5,5 und 8,5 eV als auch bei der asymmetrischen Verbreiterung der über (t_{2u}, g_u) erhaltenen Bande eine bessere Anpassung an die experimentell erhaltenen Daten, wenn die Existenz von C₅₈-C₅₈-Dimeren angenommen wird (Abbildung 34b).

5.4. Zusammenfassung

Die überraschend hohe chemische Stabilität der C₅₈-Moleküle ermöglicht die Herstellung C₅₈-basierter Festkörper durch die Abscheidung niederenergetischer C₅₈⁺-Ionen auf HOPG. Während die unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführte Abscheidung von C₆₀ zur Ausbildung von über van der Waals-Wechselwirkung verknüpften Inseln führt, wird die Ausbildung von C₅₈-Filmen durch die Aggregation individueller C₅₈-Moleküle unter Ausbildung kovalent verknüpfter Dimere oder längerer Oligomere charakterisiert. Diese Schlussfolgerung wird durch die hohe Sublimationsenergie, die dendritische Topographie der Inselfilme und die elektronische Struktur des resultierenden C₅₈-Festkörpers unterstützt. Dichtefunktionalrechnungen ergeben, dass die

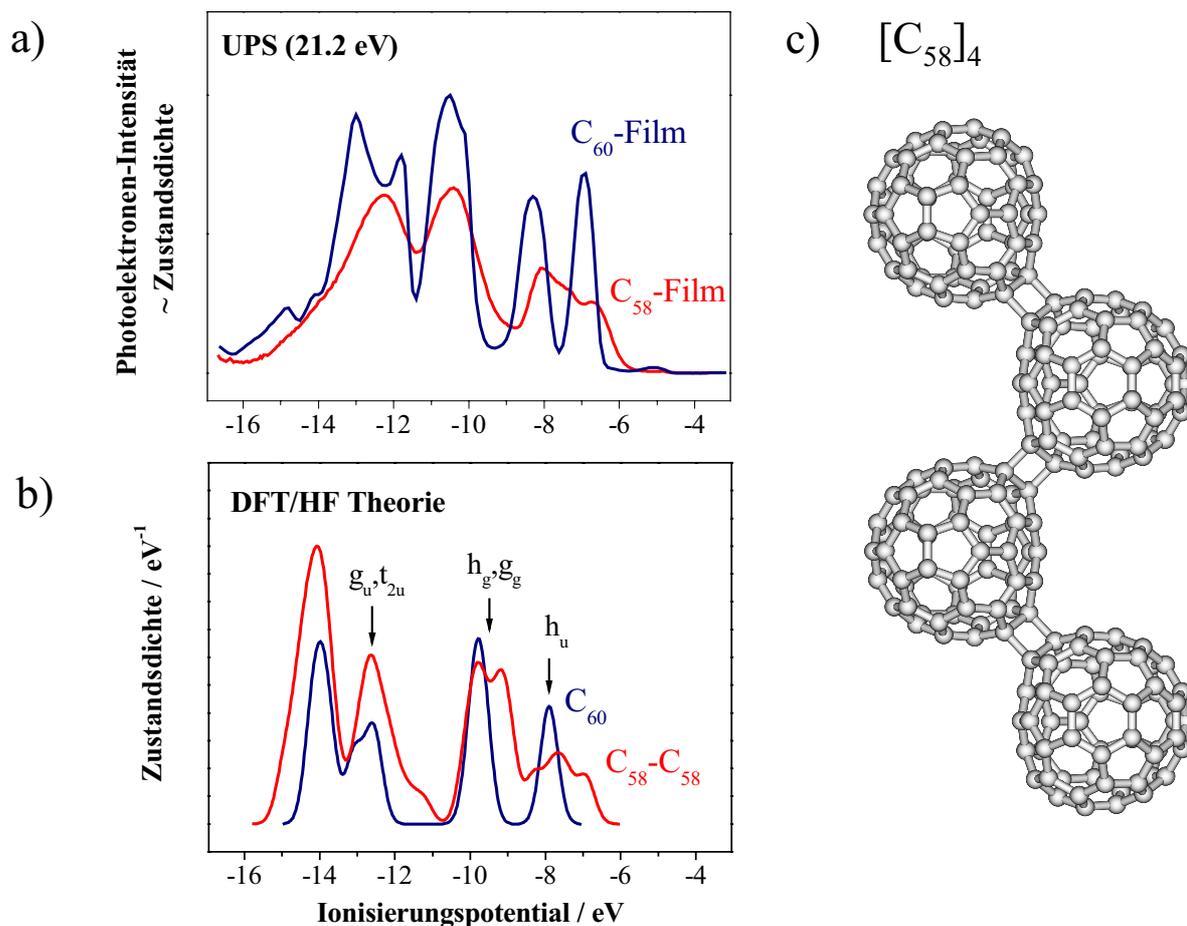


Abbildung 34: (a) UP-Spektren von C₅₈- und C₆₀-Multilagenfilmen (rote und blaue Linie). Beide Filme wurden unter identischen Abscheidungsbedingungen präpariert ($T_S = 300$ K, $E_{kin} = 6$ eV, $1,5 \times 10^{14}$ Moleküle, entsprechend $1,15 \times 10^{15}$ Moleküle cm⁻²). Photonen der Helium-I-Linie (21,2 eV) wurden in einem Winkel von 45° auf die Oberfläche geleuchtet, und die in Richtung der Oberflächennormalen emittierten Photoelektronen wurden detektiert (Energieauflösung: 0,05 eV). Spektren gemessen von D. Löffler. (b) In der unteren Graphik sind die mittels Hartree-Fock berechneten Zustandsdichten dargestellt, welche mithilfe des TURBOMOLE Programmpakets unter Verwendung eines 3s2p1d-Basissatzes (SVP) und einer mit Dichtefunktionaltheorie/BP86/SVP-optimierten Geometrie für ein mögliches stabiles C₅₈(1)-C₅₈(1)-Dimer (rote Linie) und C₆₀-Moleküle (blaue Linie) berechnet wurden. Rechnungen von A. Bihlmeier [21]. (c) Schematische Darstellung einer möglichen aus kovalent verknüpften C₅₈(1)-Molekülen resultierenden tetrameren Struktur, wie sie durch BP86/SVP-Rechnungen vorhergesagt wird [21].

C_{58} -Monomere über die auf jedem Molekül vorhandenen reaktiven Stellen benachbarter Fünfringe kovalent verknüpft sind.

Im ersten Abscheidungsstadium stellen die Stufenkanten sehr effiziente Reaktanden dar, die auf einer weiten flachen Terrasse gleitende Cluster einfangen können. Diese Beobachtung impliziert eine Gleitbewegung der landenden C_{58} -Käfige im Bereich mehrerer Mikrometer. Der maximale Abstand zwischen zwei Stufenkanten, bei dem die Terrasse unbedeckt bleibt, wurde als ein einfaches Maß zur Abschätzung der mittleren freien Weglänge Λ der gleitenden Käfige genutzt. Er weist eine lineare Abhängigkeit von kinetischer Energie des einfallenden Ions und Substrattemperatur auf.

In den späteren Abscheidungsstadien werden die Terrassen durch dendritische Inseln dekoriert. Der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Inseln, δ , und die mittlere Größe der Inseln, ϕ , skalieren mit der mittleren Breite der flachen Terrassen Δ . Die Funktion $\delta(E_0)$ konnte reproduziert werden, wenn eine Korrelation von Λ und Δ angenommen wurde. Die molekulare Reibung erscheint als der Schlüsselfaktor, welcher für die Dissipation der hyperthermischen kinetischen Energie verantwortlich ist und folglich Λ limitiert.

Es wird eine komplexe Abhängigkeit der dendritischen Natur der zweidimensionalen Strukturen von der primären kinetischen Energie E_0 beobachtet (bei gleicher Ionendosis von 1,69 MLE). Im Bereich niedriger Energien, $E_0 < 10$ eV, ist die Oberfläche durch dendritische Inseln mit hoher fraktaler Dimension überdeckt; im Energiebereich zwischen 10 und 20 eV ist die Oberfläche bedeckt mit einem dendritischen Netzwerk verknüpfter zweidimensionaler Strukturen, und im Energiebereich $20 < E_0 < 30$ eV sind die resultierenden Inseln wieder getrennt voneinander, aber die einzelnen Inseln besitzen eine geringere fraktale Dimension. Für kinetische Energien oberhalb von 40 eV tendiert der mittlere Haftkoeffizient gegen Null.

Alle Beobachtungen deuten darauf hin, dass im hyperthermischen Bereich, $1 < E_0 < 40$ eV, das Modell der diffusionslimitierten Aggregation (DLA) für die Beschreibung des Systems von C_{58} /HOPG zu einfach ist. Die zufällige Wanderung thermalisierter

Fullerenkäfige kann nur als ein Elementarprozess, welcher an letzter Stelle des gesamten Landewegs steht, betrachtet werden.

Die Rückstände, welche nach der thermischen Desorption der C₅₈-Filme auf der HOPG-Oberfläche zurückbleiben, deuten darauf hin, dass ein Teil der Moleküle irreversibel polymerisiert. Der Anteil dieser Moleküle kann gesteigert werden durch Anhebung der kinetischen Energie der einfallenden Ionen, was auf eine Käfig-Käfig-Koaleszenz oder eine starke Substratbindung hindeutet.

6. Herstellung und Charakterisierung von $C_{58}D_x$

6.1. Hintergrund

Die Hydrierung von C_{60} wurde sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht. Die einfachsten mit den Methoden der Naßchemie präparierbare Hydrofullerene sind $C_{60}H_{18}$ und $C_{60}H_{36}$. Dementsprechend ist bereits viel über diese Spezies bekannt: $C_{60}H_{36}$ kann weiter reduziert werden zu chromatographisch auftrennbarem $C_{60}H_{44}$ [156–158]. Einige thermogravimetrische Analysen einer größeren Zahl von Hydrofulleriden sind verfügbar, wurden aber typischerweise nur über beschränkte Temperaturbereiche und ohne massenspezifische Analyse der verdampften Reaktionsprodukte durchgeführt. Kürzlich wurde von Eremtchenko *et al.* [159, 160] die Wechselwirkung fester C_{60} -Filme mit atomarem Wasserstoff unter UHV-Bedingungen untersucht, welche das resultierende Material mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie untersuchten. Der Wasserstoffanteil wurde in dieser Studie jedoch noch nicht weitergehend untersucht. Es liegen keine weiteren Studien über die Thermodesorptionseigenschaften C_{60} -basierender Hydrofullerene vor. Solche experimentelle Arbeiten sind in Ref. [161] beschrieben. Die Ergebnisse indizieren, dass die Bestrahlung von C_{60} -Filmen mit zunehmenden D-Dosen zur Ausbildung der Deuterofulleride $C_{60}D_{18}$, $C_{60}D_{36}$ und $C_{60}D_{44}$ führen und dementsprechend analog zur Synthese makroskopischer Mengen von Hydrofulleriden sind.

Die Hydrierung und Deuterierung kleiner Fullerenkäfige wurde theoretisch im Wesentlichen durch DFT-Methoden untersucht (ein Rückblick siehe unter Ref. [162]). Dies wurde stimuliert durch die Präparation einiger kleiner Fullenderivate in großer Mengenskala [163, 164], insbesondere Dodecahedran $C_{20}H_{20}$ [165], $C_{36}H_4$ und $C_{36}H_6$ [22] und $C_{50}Cl_{10}$ [166] sowie $C_{58}F_{18}$ [167]. Aus Rechnungen geht hervor, dass die Stellen benachbarter Fünfringe (der nicht der IPR konformen Käfige) bei der Wasserstoffaddition am reaktivsten sind. Diese ist typischerweise durch die damit verbundene Verringerung der krümmungsinduzierten Spannungsenergie ein stark exothermer Prozess [19, 168]. Bis jetzt gibt es nur wenige theoretische Studien über die Hydrierung von

$C_{n<60}$ -Festkörper ([19, 168] und Referenzen darin). Die Deuterierung und Hydrierung erweitert die HOMO-LUMO-Lücken (LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der reinen $C_{n<60}$ -Festkörper [19, 168].

Auf der Grundlage der C_{58} -Filme sollten Deuterofullerene $C_{58}D_x$ hergestellt werden und die Reaktionsprodukte mit den zur Verfügung stehenden Methoden der Thermodesorptionsspektroskopie, gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion, Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (21,2 eV) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert werden.

6.2. Deuterierung von C_{58} -Filmen

In diesem Abschnitt wird zuerst die Deuterierung von C_{58} -Filmen durch D-Atomstrahlen thermischer Energie unter senkrechtem Einfall beschrieben, dann werden Produktzusammensetzung und die Eigenschaften des entstehenden polydispersen $C_{58}D_x$ -Festkörpers diskutiert. Die Deuterierungsexperimente und TDS-MS-Messungen wurden von D. Löffler durchgeführt [148]. Aufgrund der UPS- und TDS-Messungen lagen Hinweise zum Mechanismus des deuteriuminduzierten Bindungsbruchs vor. Durch im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Morphologieänderungen aufgrund der Absättigung der reaktiven 2AP-Stellen der C_{58} -Moleküle konnte die Interpretation der Ergebnisse verstärkt und verfeinert werden.

Vor der Durchführung der Experimente mit Deuteriumatomen wurde die Inertheit der C_{58} -Filme gegenüber D_2 -Molekülen überprüft. Dazu wurde die UHV-Präparationskammer mit D_2 geflutet, wobei das heiße Filament der Vakuummessröhre zum Ausschluss möglicher durch Dissoziation/Ionisierung entstehender atomarer Spezies abgeschaltet blieb. Selbst nach einer Exponierung der Oberfläche gegenüber 10^7 L D_2 wurden in den TD-Massenspektren und UP-Spektren keine Veränderungen gegenüber nativen C_{58} -Filmen beobachtet, woraus gefolgert wird, dass C_{58} bei Raumtemperatur nicht messbar mit D_2 reagiert.

Es wurden zwei unterschiedliche Verfahren der Deuterierung mit atomarem Deuterium

verwendet, welche zu unterschiedlichen Produktverteilungen und Morphologien führen:

1. **Obenauf-Deuterierung:** Frisch präparierte, typischerweise 20 MLE dicke C_{58} -Filme werden verschiedenen Deuterium-Dosen ausgesetzt.
2. **Sandwich-Deuterierung:** Durch wechselweises Abscheiden von typischerweise 2,5 MLE C_{58}^+ in der Depositionskammer und nachfolgende Bestrahlung mit 8×10^{15} Deuteriumatomen cm^{-2} in der Präparationskammer werden mehrschichtige Filme mit einer typischen Dicke entsprechend 20 MLE C_{58} hergestellt. Nur bei dieser Wahl der Herstellungsbedingungen wird eine Sättigung der C_{58} -Käfige erreicht, und die maximal erreichbare mittlere Bedeckung liegt bei 34 D-Atomen pro C_{58} -Käfig.

Es war experimentell nicht möglich, die kinetische Energieverteilung der neutralen auf die Oberfläche treffenden Teilchen zu bestimmen. Die D-Atome im Effusivstrahl sollten hauptsächlich eine nahezu thermische Energieverteilung (nahe Raumtemperatur) aufweisen. Eine Reaktion der D-Atome mit der HOPG-Oberfläche konnte im Wesentlichen ausgeschlossen werden, da hierdurch auch die Substrateigenschaften verändert würden. Nur hyperthermische Deuteriumatome können mit der HOPG-Basalfläche ($E_{\text{kin-thresh}} \approx 0,3 \text{ eV}$) eine Reaktion eingehen [166]. Tatsächlich wurden aber kleine D_2 -Thermodesorptionssignale nach Bestrahlung einer sauberen HOPG-Oberfläche mit D-Atomen beobachtet, was von einem kleinen hyperthermischen Anteil des Strahls an D-Atomen oder einer Reaktion mit Terrassenrändern herrührt.

6.3. Thermische Stabilität der deuterierten C_{58} -Filme

Die Produktzusammensetzung der Reaktion von C_{58} -Filmen mit D-Atomen wird durch thermische Desorption der entstehenden Spezies ermittelt. Dazu wird das thermisch desorbierbare neutrale Material mittels Elektronenstoßionisierung (60 eV Elektronen-

energie) ionisiert und im zweiten Quadrupol-Massenspektrometer analysiert.⁷

Die Produktzusammensetzung der C₅₈D_x spielt für die Betrachtung in Abschnitt 6.4 eine entscheidende Rolle und soll daher an erster Stelle diskutiert werden.

Zur Untersuchung der thermischen Desorption der Deuterofullerene wurden drei verschiedene Messmethoden angewandt [152]:

1. Temperaturintegrierte Massenspektroskopie (TIMS): Rasch in Folge aufgenommene breitbandige Massenscans werden jeweils zueinander aufaddiert, während die Probe mit einer konstanten Rate (typischerweise einer linearen Rampe von 5 Ks⁻¹) geheizt wird. Während der ersten 180 s wird jeweils nach 2 s ein Massenscan mit 100 amu Massenbereich pro Rasterdurchlauf aufgenommen.
2. Thermodesorptionsspektroskopie: Die einer Masse entsprechende Signalintensität wird in Abhängigkeit der ansteigenden Proben temperatur (5 Ks⁻¹) aufgenommen.
3. Temperatur aufgelöste Massenspektren (TRMS): Die Massenspektren werden rasch (2 s pro Massendurchlauf) in Folge aufgenommen und separat gespeichert, während die Proben temperatur mit einer Heizrate von 5 Ks⁻¹ gesteigert wird. Dabei wird eine Temperaturauflösung von 10 K pro Massenspektrum ermöglicht. Gespeicherte individuelle Massendurchläufe werden nach der Aufnahme sortiert und analysiert, um ein Temperatur-Massen (T-M)-Diagramm zu erhalten, in welchem die (interpolierte) Signalintensität als eine farbkodierte Konturenkarte dargestellt wird.

⁷Kleine Signalintensitäten schlossen eine schmale Massenauflösung und eine Untersuchung der Massenspektren in Abhängigkeit der Elektronenenergie aus. Daher lässt sich eine ionisierungsinduzierte Fragmentierung, insbesondere ein D- oder D₂-Verlust der desorbierten molekularen Spezies während des Abdampfens von der heißen Oberfläche und/oder in der Gasphase vor der Ionisierung nicht ausschließen, da die oben beschriebenen Deuteriumbedeckungen die niedrigste detektierbare Signalintensität darstellen.

6.3.1. Zusammensetzung der deuterierten C_{58} -Filme

Experimentell wird eine in signifikantem Maß stattfindende Reaktion von C_{58} mit atomarem Deuterium beobachtet. In Abbildung 35a werden TIMS-Daten für nach Prozedur 1 hergestellte C_{58} -Filme gezeigt. Während reine C_{58} -Filme nur eine schmale Sublimationsbande um 696 amu aufweisen, führt die Bestrahlung mit einer Deuteriumdosis von $D_{\text{exp}} \approx 5,4 \times 10^{14}$ Atomen cm^{-2} (0,27 D pro C_{58}) zu einem reduzierten C_{58} -Signal und einer überlagerten Sublimationsbande bei etwa 708 amu – einem $C_{58}D_6$ entsprechend. Wird die D-Dosis weiter gesteigert, so weist das zugehörige breite Desorptionsmassenspektrum zwei unterscheidbare lokale Maxima bei etwa 708–710 amu und (weniger deutlich) bei 748 amu, entsprechend $C_{58}D_{26}$ auf. Eine weitere Bestrahlung nach Prozedur 1 mit $D_{\text{exp}} < 3,24 \times 10^{16}$ Atomen cm^{-2} (16,2 D pro C_{58} , nicht gezeigt) ändert die Positionen und relativen Intensitäten beider Peaks nicht. Es ist zu bemerken, dass die vorzugsweise Ausbildung einer $C_{58}D_6$ -Spezies im anfänglichen Deuterierungsstadium mit der $3 \times 2\text{AP}$ -Struktur des energetisch günstigsten C_{58} -Isomers verstanden werden kann, wenn angenommen wird, dass jede 2AP-Stelle genau zwei D-Atome anlagern kann [55, 118].

In Abbildung 35b werden TIMS-Messungen für einen nach Prozedur 2 hergestellten deuterierten Film gezeigt. Gegenüber unbehandeltem C_{58} , welches ein schmales Desorptionssignal um 696 amu aufweist und Prozedur 1, welche zu einer bimodalen Massenverteilung führt, resultiert eine Deuterierung nach Schema 2 in einer monomodalen Desorptionsbande von $C_{58}D_x$ mit einem Maximum bei 748 amu (entsprechend $C_{58}D_{26}$). Dieses ist über nahezu 100 amu bis hin zu 812 amu ($C_{58}D_{58}$) ausgedehnt.

Daraus lässt sich folgern, dass eine Obenauf-Deuterierung mit D-Atomstrahlen nach Prozedur 1 bei Raumtemperatur aufgrund von Abschattungseffekten zu einer asymmetrischen Käfigfunktionalisierung führt. Eine mögliche Annahme ist, dass die Deuterierung nicht über einen Diffusionskanal der D-Atome im Fullerenfilm, sondern durch einen direkten Stoß eines D-Atoms mit einem C_{58} -Molekül stattfindet. Eine rotatorische Reorientierung der Käfige während der Umsetzung mit D-Atomen sollte somit zu

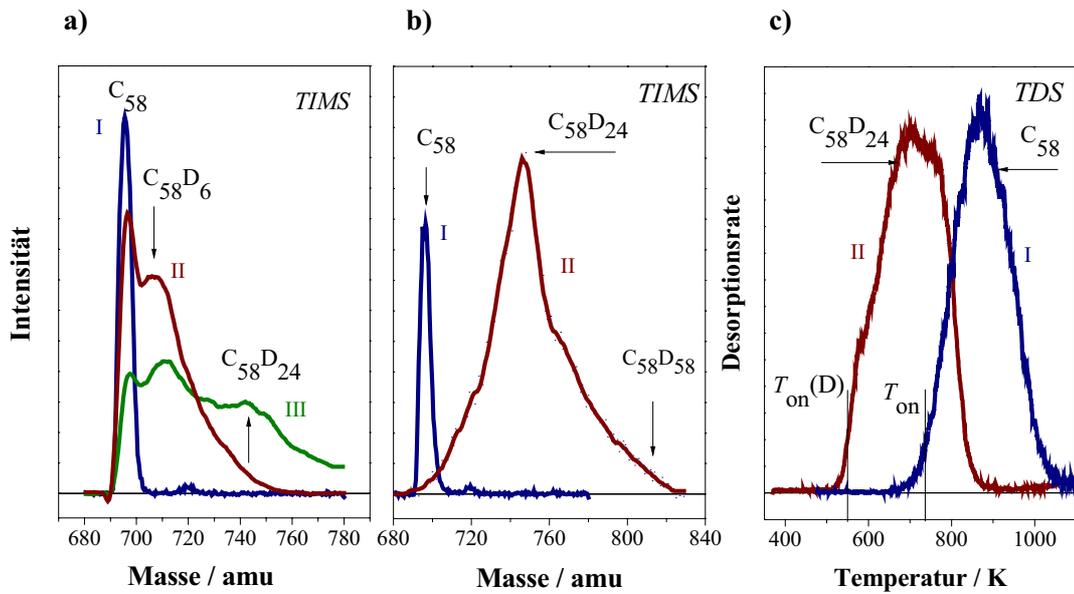


Abbildung 35: (a) TIMS-Messungen der aus deuterierten C_{58} -Filmen (20 MLE, Abscheidungsbedingungen siehe Text) desorbierenden Partikel nach Oberflächendeuterierung mit (I) 0, (II) $5,4 \times 10^{14}$ und (III) $3,24 \times 10^{16}$ Atomen cm^{-2} Deuterium. Die Heizrate betrug 5 K s^{-1} (b) TIMS-Messungen von Partikeln, welche aus einem deuterierten Sandwichfilm ($8 \times 2,5$ MLE C_{58} -Schichten, Deuteriumdosis $6,48 \times 10^{16}$ Atome cm^{-2} pro Schicht) sublimieren (II) verglichen mit einem reinen C_{58} -Film (I). (c) Thermodesorptionsspektrum von $C_{58}D_{26}$, aufgenommen von der in (b) gezeigten Sandwichprobe (II) in Vergleich mit einem reinen C_{58} -Film (I). Die Desorptionsschwelltemperatur der deuterierten Spezies ist als ein Resultat der schwächeren Käfig-Käfig-Wechselwirkung um $\approx 200 \text{ K}$ zu tieferen Temperaturen verschoben. Daten aus Ref. [126].

einer größeren exponierten Käfigoberfläche führen. Daher wurde versucht, das D/C-Verhältnis durch Anhebung der Deuterierungstemperatur auf 500 K (also noch unterhalb der Desorptionsschwelltemperatur) zu erhöhen, und es wurden erneut gesättigte Sandwichfilme aus $C_{58}D_x$ -Schichten präpariert. Verglichen mit der Umsetzung der C_{58} -Käfige mit D-Atomen bei Raumtemperatur wurden bei Deuterierung der Käfige in dieser Art und Weise geringfügig höher deuterierte $C_{58}D_x$ ($x \approx 30$, nicht gezeigt) erreicht. Es bleibt unklar, ob die D-Atom- und Kohlenstoffkäfig-(Orientierungs)-Mobilitäten unter den gewählten Bedingungen hinreichend hoch sind, um eine Ausbildung der jeweiligen D-Addukte mit den niedrigsten relativen freien Energien eines resultierenden $C_{58}D_x$ herzustellen. In zukünftigen quantenchemischen Arbeiten wird es daher von Interesse sein, die Energetik der $C_{58}D_x$ -Bildung als Funktion des gewählten Startisomers von C_{58} und der Bedeckung – insbesondere in Bezug auf die entsprechenden Minima der freien Energie – zu untersuchen [169].

In Abbildung 35c werden TDS-Messungen für $C_{58}D_{26}$ (Massenzentrum 748 amu, transmittierter Bereich ± 2 amu) gezeigt, welche von einem nach Prozedur 2 bei Raumtemperatur hergestellten dicken Sandwichfilm (20 MLE) desorbiert wurden. Während die Desorption von $C_{58}D_{26}$ bei 560 K einsetzt, beginnt die C_{58} -Desorption bei 760 K. Daraus geht hervor, dass die Aktivierungsenergie zur Sublimation der $C_{58}D_{26}$ gegenüber der von C_{58} signifikant geringer ist. Die Wechselwirkung deuterierter C_{58} -Käfige mit ihrer Umgebung ist also deutlich schwächer als in den $[C_{58}]_m$ -Oligomer-Ketten.

6.3.2. Thermische Stabilität von $C_{58}D_x$ -Filmen

Aus TRMS-Messungen geht hervor, dass tatsächlich alle hier hergestellten Deuterofullerene im Vergleich zu $[C_{58}]_m$ niedrigere Aktivierungsenergien der Sublimation besitzen. In Abbildung 36 wird die thermische Sublimation (a) eines dicken C_{58} -Films, (b) einer analogen Probe nach Obenauf-Deuterierung (Prozedur 1) und (c) einer Probe nach gesättigter Sandwich-Deuterierung (Prozedur 2) verglichen. Die Desorptionsrate ist farbcodiert von dunkelblau über gelb nach rot (höchste Rate) dargestellt. Reines

C_{58} (Abbildung 36a) zeigt eine 6 amu breite vertikale Bande, welche von 750 bis 1000 K reicht.

Das durch Obenauf-Deuterierung hergestellte $C_{58}D_x$ weist eine Desorption über einen 100 amu breiten Massenbereich auf (Abbildung 36b). Die Desorption beginnt bei 560 K in einem Massenbereich von 750 bis 800 amu, und die höchstdeuterierte Spezies wird bei der niedrigsten Temperatur desorbiert. Die Desorption endet zwischen 980 und 1000 K in einem schmalen Massenfenster um 696 amu, d.h. die nicht deuterierten C_{58} -Käfige sind am stärksten gebunden. Mit ansteigendem mittlerem D/C-Verhältnis nimmt die Stärke der Interkäfig-Wechselwirkungen graduell ab. Die Sublimationsenergien der meist schwach gebundenen Einheiten können durch Anpassung einer Arrhenius-Funktion an die Desorptions-Raten (TDS)-Kurven erhalten werden. Dies ergibt 1,7 eV für schwach polymerisierte C_{58} -Käfige und einen signifikant niedrigeren Wert von 1,45 eV für $C_{58}D_{26}$. Für typische C_{58} -Käfige, welche in oligomere Ketten bzw. einem Netzwerk verknüpft sind, wurde entsprechend der vorhergehenden thermodesorptionsbasierten Analyse eine höhere Aktivierungsenergie von 2,2 eV beobachtet [55, 118]. Die deuterierungsinduzierte Destabilisierung der $[C_{58}]_m$ -Interkäfig-Verknüpfungen kann die Aktivierungsenergie der Käfigdesorption um bis zu 0,75 eV erniedrigen.

Für einen dicken deuterierten Sandwichfilm wird eine sehr geringe Desorption von C_{58} beobachtet, was mit einer vollständigen Konversion zu $C_{58}D_x$ begründet werden kann (Abbildung 36c). Eine höhere Deuteriumbedeckung eines Fullerenkäfigs führt dabei zu einer niedrigeren Desorptionstemperatur, bis die dominierende $C_{58}D_{26}$ -Spezies erreicht ist. Alle höher deuterierten Käfige weisen einen gemeinsamen Desorptionsbeginn bei 560 K auf.

Die deutlich reduzierte Bindungsenergie der $C_{58}D_x$ -Käfige lässt vermuten, dass die Käfig-Käfig-Bindungen der Oligomere durch die Reaktion mit Deuterium geschwächt oder gespalten werden können. Dies führt zur Ausbildung eines Materials, welches in Bezug auf die Desorbierbarkeit eher an van-der-Waals-gebundenes C_{60} erinnert. In Analogie dazu wurde in kürzlich durchgeführten *ab initio* DFT-Rechnungen [18] über festes

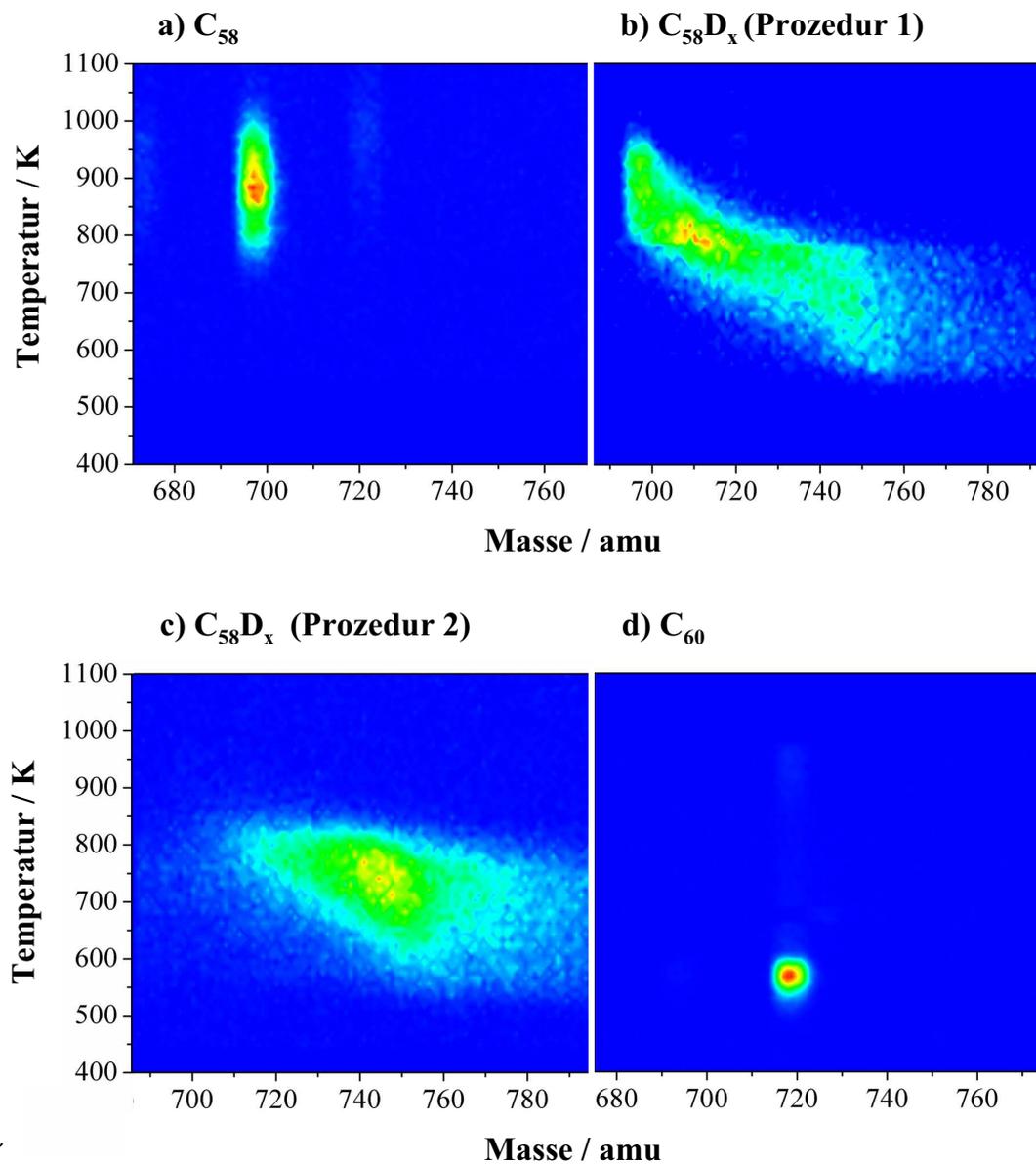


Abbildung 36: TRMS-Konturkarten (a) eines 20 MLE dicken C_{58} -Films; (b) einer 20 MLE dicken obenauf deuterierten C_{58} -Probe (D-Dosis $9,72 \times 10^{16}$ Atome cm^{-2} , Deuterierung bei Raumtemperatur); (c) eines deuterierten Sandwichfilms (acht deuterierte 2,5 MLE dicke C_{58} -Schichten, D-Dosis $6,4 \times 10^{16}$ Atome cm^{-2} pro Schicht, deuteriert bei Raumtemperatur); (d) eines 20 MLE dicken C_{60} -Films. Daten von D. Löffler *et al.* (Ref. [126]).

$C_{28}H_4$ berichtet, welches schwache Interkäfig-Bindungen von etwa 20 meV pro Käfig aufweist, wohingegen für festes C_{28} stark kohäsive Eigenschaften vorhergesagt werden.

6.4. Topographie der $C_{58}D_x$ -Filme auf HOPG

Der in Abschnitt 6.3.2 diskutierte deuteriumsinduzierte Bindungsbruch der C_{58} -Interkäfig-Bindungen wird durch AFM-Messungen der Inseltopographien verdeutlicht. Der damit verbundene Strukturwandel lässt sich am besten in Submonolagenbedeckungen ($\Theta_{\text{AFM}} \approx 0,3\text{--}0,4 \text{ ML}$ ⁸) von C_{58} verdeutlichen.

In Abbildung 37a ist ein typisches AFM-Bild eines Inselfilms vor der Deuterierung gezeigt. Die charakteristische dendritische Form der Inseln resultiert aus dem in den Abschnitten 5.1.5 und 5.2.1 diskutierten Wachstumsmechanismus, der auf einer Käfigaggregation unter der Ausbildung kovalenter C_{58} - C_{58} -Käfig-Käfig-Bindungen basiert. $E_B \approx 2,2 \text{ eV}$ [118] und $E_{\text{Diff}} \approx 0,1 \text{ eV}$ [103] garantieren eine Immobilität der C_{58} -Einheiten bei Raumtemperatur. Dabei wird sowohl eine Dekoration der Stufenkanten als auch der Terrassen beobachtet.

Nach Exponierung einer analog präparierten Oberfläche zu $D_{\text{exp}} \approx 3,24 \times 10^{16}$ D-Atomen cm^{-2} (216 D-Atome pro C_{58} -Molekül) bei Raumtemperatur wird eine deutliche Strukturänderung beobachtet (Abbildung 37b): Die ursprünglichen dendritischen Inseln erscheinen stark verändert, und die gesamte Basalfläche ist übersät mit kleinen Inseln mit Längen $< 100 \text{ nm}$ (welche als $C_{58}D_{26}$ sublimierbar sind). Es wird angenommen, dass die kleinen Inseln präferentiell aus einer Deuterierung terminierender Käfige, einer Absättigung der reaktiven 2AP-Stellen mit Deuteriumatomen und einer damit verbundenen Ablösung der resultierenden $C_{58}D_x$ -Spezies vom Inselrand und Migration auf

⁸ Θ_{AFM} bedeutet den mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmten Anteil der Oberfläche, welcher mit C_{58} -Molekülen bedeckt ist. Er repräsentiert die zweidimensionale Projektion der tatsächlich dreidimensionalen Inseln auf dem HOPG-Substrat. Die mittlere im Experiment erreichte Bedeckung hängt stark von der lateralen Dichte der Oberflächen-Unvollkommenheiten (Gitterdefekte, Stufenkanten, etc.), welche als Nukleationszentren fungieren, ab.

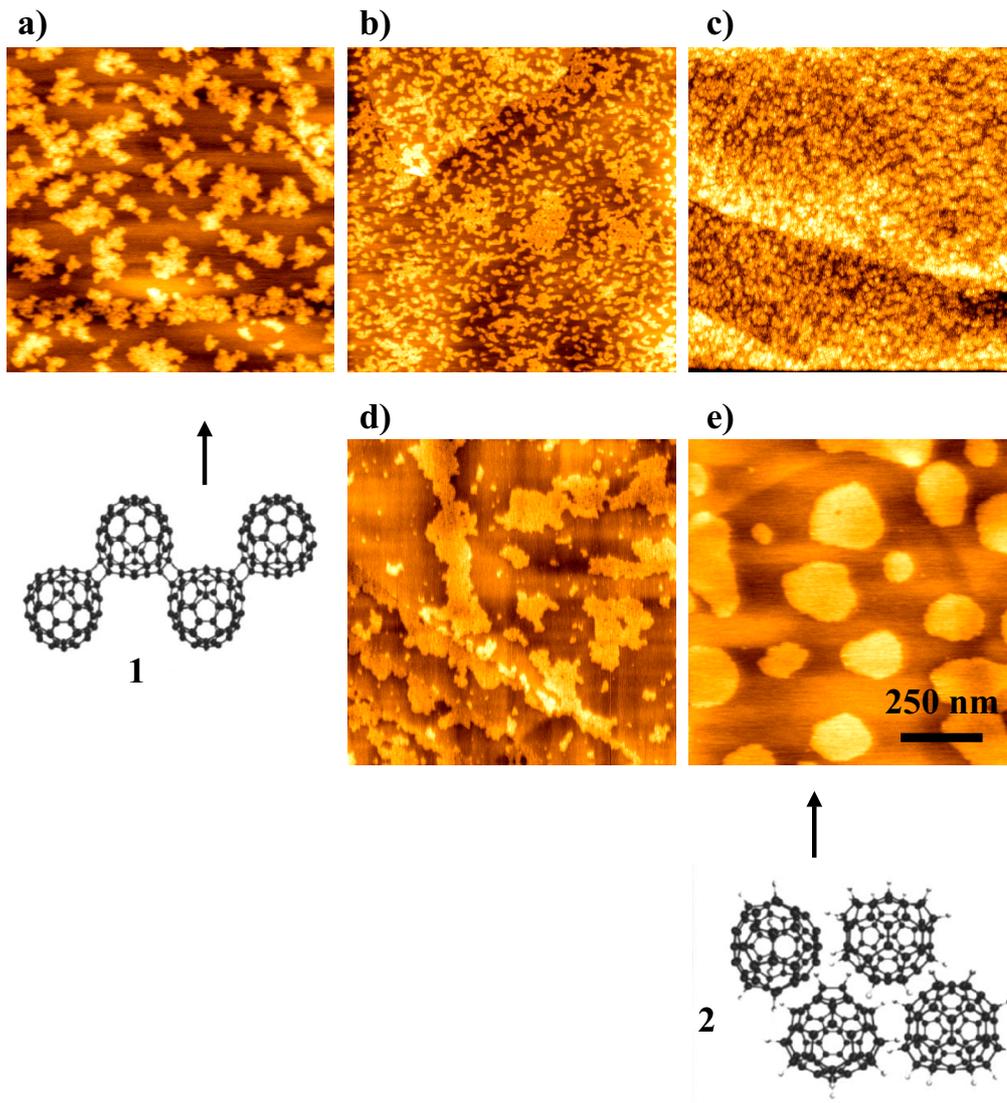


Abbildung 37: (a)–(e) AFM-Bilder der HOPG-Oberfläche nach der jeweiligen Abscheidung von 1,5 MLE C_{58} . (a) unmittelbar nach der Abscheidung von C_{58} , (b)–(e) zeigen jeweils analog präparierte Proben nach folgender weiterer Behandlung: (b) Nach Exponierung der Oberfläche zu einer Dosis von $D_{\text{exp}} \approx 3,24 \times 10^{16}$ D-Atomen cm^{-2} (216 D-Atome pro C_{58} -Molekül) bei Raumtemperatur, (c) nach Exponierung zu $9,72 \times 10^{16}$ D-Atomen cm^{-2} (648 D-Atome pro C_{58} -Molekül) bei Raumtemperatur. (d) Nach Deuterierung mit $D_{\text{exp}} \approx 3,24 \times 10^{16}$ D-Atomen cm^{-2} (vgl. (b)), gefolgt von einem Tempern bei 500 K für 5 min, und (e) nach Bestrahlung mit der selben Deuteriumdosis D_{exp} , während die Oberfläche bei einer Temperatur von 500 K gehalten wurde. Die schematischen Darstellungen stellen ein mögliches mikroskopisches Zerfallsszenario der kovalenten Käfig-Käfig-Bindungen dar. Es sind Ausschnitte eines hypothetischen C_{58} -Oligomers vor (1) und nach Deuterierung (2) gezeigt. Die Geometrien der deutierten Käfige basieren auf Dichtefunktionalrechnungen [170], sollen hier jedoch nur der Illustration dienen. Bildgrößen jeweils $1 \mu\text{m}^2$.

der HOPG-Oberfläche resultieren. Die Rolle der Exothermizität der D-Addition ist in dem Zusammenhang noch nicht aufgeklärt. Der Prozess der Auflösung großer $(C_{58})_n$ -Inseln unter Neubildung kleiner aus deuterierten Spezies bestehender Inseln wird bei Deuterierung mit einer dreifachen Dosis ($9,7 \times 10^{16}$ D-Atomen cm^{-2} , 648 D-Atome pro C_{58} -Molekül) fortgeführt (Abbildung 37c).

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Topologie zu untersuchen, wurden zwei C_{58} -Submonolagenfilme bei verschiedenen Temperaturen, 300 K und 500 K, derselben Deuteriumdosis ausgesetzt. Die in Abbildung 37d und e gezeigten AFM-Bilder zeigen die typischen Topographien der Oberflächen nach einem solchen Prozess. Nach Tempern der in Abbildung 37b gezeigten Probe bei 500 K (also unterhalb der Desorptionsschwelltemperatur von 570 K) für 5 min dominieren gegenüber den kleinen Inseln größere Inseln, welche glatte Ränder aufweisen und vorzugsweise an den Stufenkanten lokalisiert sind (Abbildung 37d). Diese Art der Topographie ist typisch für Inseln von über van-der-Waals-Wechselwirkung gebundene Molekülen, wie z.B. für C_{60} , welches auf flachen HOPG-Terrassen bei Raumtemperatur mobil ist [171]. Migrierendes C_{60} kann nur an höher koordinierten Inselstellen immobilisiert werden, was zur Ausbildung glattrandiger Inseln führt. Das Verhalten von $C_{58}D_x$ verläuft analog, da sich zwischen $C_{58}D_x$ -Einheiten keine kovalenten Bindungen ausbilden können und sich die intermolekularen Wechselwirkungen auf den vergleichsweise schwachen van-der-Waals-Fall beschränken.

Im Gegensatz dazu führt die Deuterierung bei der höheren Temperatur zu deutlich größeren Inseln der Dicke einer Monolage (mittlerer Inseldurchmesser 150 nm, Abbildung 37e), welche glatte Ränder aufweisen. Dabei entsteht ein Film mobiler deuterierter Monomere, welche – analog zu van-der-Waals-gebundenen Käfigen wie C_{60} – zu kompakten Inseln zusammengelagert sind. Das Fehlen dendritischer Strukturen deutet darauf hin, dass die Aufspaltung der dendritischen Inseln nach Deuterierung thermisch aktiviert ist. Dabei spielen zwei verschiedene Prozesse eine Rolle: Einerseits führt die erhöhte Reaktionstemperatur zu einer bevorzugten Spaltung der Interkäfig-Bindungen, welche entweder direkt oder über einen bevorzugten Zugang wandernder Deuterium-

atome zu Käfigregionen nahe den 2AP-2AP-Verknüpfungsstellen abläuft. Andererseits wird die Oberflächenmobilität aller schwach gebundenen Spezies thermisch unterstützt und resultiert in einem Reifeprozess. In weiterführenden Rechnungen wird es von Interesse sein, die Beziehung zwischen Deuterierungsgrad/Deuterierungsstelle und damit verbundener Schwächung der 2AP-2AP-Stellen zu untersuchen.

Zusammengefasst spiegeln die AFM-Bilder die bereits in Abschnitt 6.3.1 diskutierte Ausbildung verschiedener Spezies $C_{58}D_x$ mit durch D-Atome abgesättigten 2AP-Stellen wider. Dies ist mit einer Auflösung des dendritischen Netzwerks und letztendlich einer Neubildung großer runder Inseln verbunden.

6.5. Desorbierbarkeit deuterierter C_{58} -Filme

In den Abbildungen 38a und b werden die auf die Desorption reiner und deuterierter C_{58} -Filme resultierenden Oberflächentopographien verglichen. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 gezeigt wurde, lassen sich reine C_{58} -Filme nicht vollständig sublimieren (Abbildung 38a). Nach dem Heizen der Filme auf Temperaturen um 1200 K weist die Oberfläche ein stabiles polymeres Netzwerk auf, welches bei der hier verwendeten Abscheidungsenergie etwa 5 % der anfänglich abgeschiedenen C_{58} -Masse entspricht (vergleiche Abbildung 32 und 33). Demgegenüber lassen sich nach der Deuterierung sämtliche (entstandene) Spezies sublimieren – lediglich an den Stufenkanten bleiben einige anhaftende Strukturen mit einem Durchmesser < 10 nm zurück (Abbildung 38b).

Die resultierenden Moleküle werden – im Gegensatz zu reinem C_{58} – durch eine fast vollständige Desorbierbarkeit charakterisiert.

6.6. Elektronische Struktur von $C_{58}D_x$

In Abbildung 39 werden Ultraviolett-Photoelektronenspektren (21,2 eV) der Valenzbandregion dicker, nach Methode 1 deuterierter Filme dargestellt. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben wurde, weist das Spektrum der reinen C_{58} -Filme [55, 118] drei charakterisiti-

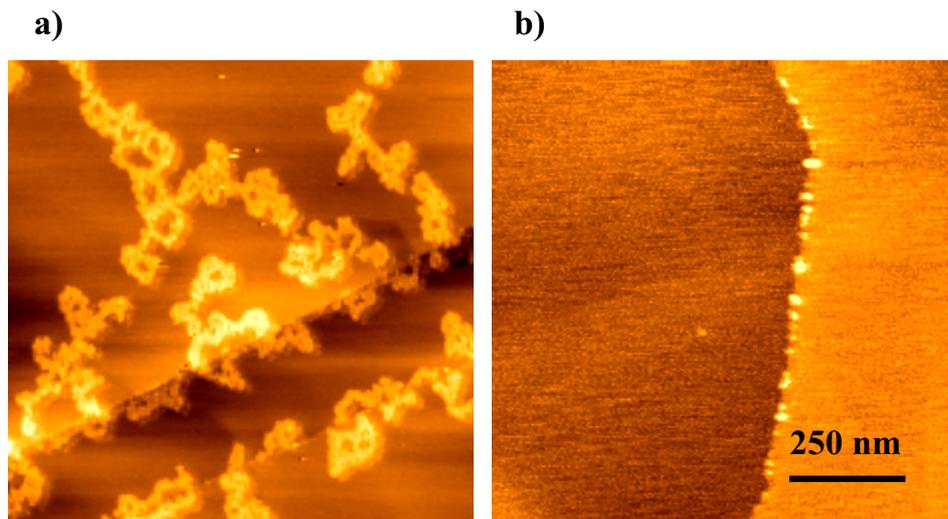


Abbildung 38: AFM-Bilder der HOPG-Oberfläche nach Abscheidung von 3,8 MLE C_{58} bei $E_0 = 6$ eV (a) nach Heizen der Oberfläche auf 1200 K auf der Oberfläche mit dem in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen polymeren Rückstand; (b) Exponierung einer analog präparierten Oberfläche zu einer Dosis von $D_{\text{exp}} \approx 3,24 \times 10^{16}$ D-Atomen cm^{-2} (216 D-Atome pro C_{58} -Molekül) bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen der Oberfläche auf 1200 K. Alle AFM-Bilder zeigen einen Ausschnitt von $1 \mu\text{m}^2$.

sche Bestandteile eines aus dem HOMO entwickelten Bandes auf: A (1,8 eV), B (2,5 eV) und C (3,2 eV), und zwei tieferliegende Peaks, D (5,7 eV) und E (7,4 eV). Peaks A und C wurden den 2AP-Stellen zugeordnet, welche nicht an Interkäfig-Bindungen teilnehmen (also Terminierungen der oligomeren Ketten und/oder freie Käfige), wohingegen Peak B die 2AP-2AP-Bindungen widerspiegelt. Bestrahlung mit Deuterium resultiert in einer rapiden Abnahme der Peaks A und C, wohingegen Peak B ebenfalls signifikant reduziert wird, aber selbst bei höheren Deuteriumdosen noch deutlich erkennbar bleibt. Das D-E-Doublett wird mit gesteigerter Deuteriumdosis graduell verbreitert, jedoch bleibt seine Gesamtintensität unverändert. Zusätzlich wurde ein neuer Peak bei 3,6 eV beobachtet, welches als die HOMO-Flanke der $C_{58}D_x$ -Phase interpretiert wird, aus welchem ein Oberflächenionisierungspotential von 7,2 eV bestimmt wird. Dieser Wert ist bemerkenswert höher als der Wert von 6,6 eV, welcher für unter identischen Bedingungen präpariertes reines C_{58} beobachtet wurde. Wie im Ausschnitt von Abbildung 39 dargestellt ist,

nimmt die Austrittsarbeit schon bei kleiner Deuteriumbestrahlung stark ab. Nach einer Bestrahlung mit 10^{15} Atomen cm^{-2} , entsprechend einer Bildung von $C_{58}D_6$ als Hauptprodukt nimmt die Austrittsarbeit um $\Delta\phi = 1,35$ eV ab. Dieser starke Abfall indiziert eine starke Veränderung des mittleren Oberflächendipolmoments (um $6,4 \times 10^{29}$ mC, 19 D) pro Käfig, vgl. [162]), wie es für eine stark polare $C_{58}^{-\delta}D^{+\delta}$ -Bindung erwartet wird.

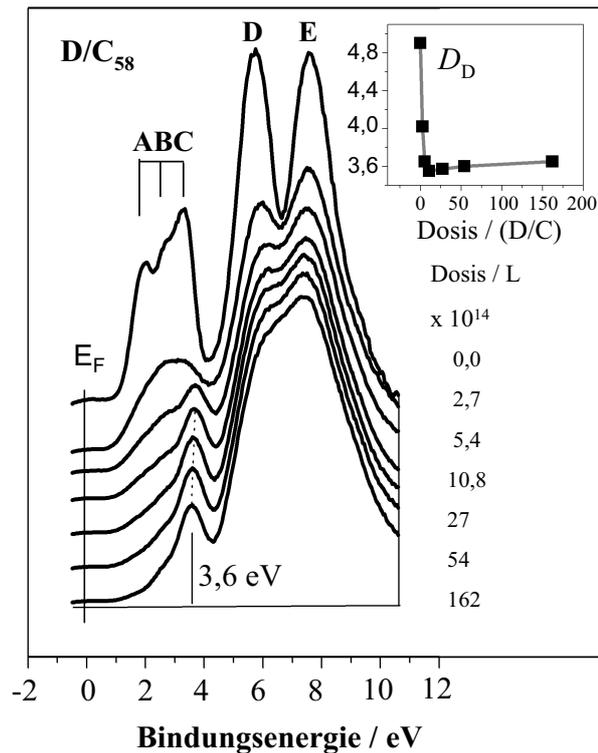


Abbildung 39: Valenzband-He I-Ultraviolett-Photoelektronenspektren ($h\nu = 21,2$ eV) eines 20 MLE dicken C_{58} -Films bei verschiedenen Deuteriumdosen. Der Nullpunkt der Bindungsenergieskala entspricht dem Fermineiveau des HOPG-Substrats. Der Ausschnitt zeigt den Abfall der gesamten Austrittsarbeit des C_{58} -Films in Abhängigkeit der verwendeten Deuteriumdosis. Daten aus [126].

Das Ausbleiben der Peaks A und C wird mit der Deuterierung der freien und besonders reaktiven 2AP-Stellen erklärt. Desweiteren wird aufgrund der Reduktion des Peaks B vermutet, dass die Käfig-Käfig-Verknüpfungen der Oligomere ebenfalls verändert werden, wie es für eine deuteriuminduzierte Abschwächung oder einen Bindungs-

bruch der 2AP-2AP-Bindungen, also eine Zersetzung der C_{58} -Oligomere, gefolgt von einer D-Terminierung der resultierenden 2AP Stellen, erwartet wird.

6.7. Zusammenfassung der Deuterierung von C_{58} -Filmen

Es wurde gezeigt, dass die Bestrahlung von C_{58} -Filmen auf HOPG mit atomarem Deuterium thermischer Energie in der Ausbildung thermisch desorbierbarer molekularer Festkörper, bestehend aus $C_{50}D_n$, $n \leq 58$ resultiert. Die Zusammensetzung der Deuterofullerene wurde in Abhängigkeit der angewandten Deuterierungsbedingungen (Filmdicke, Probertemperatur, Deuteriumdosis und Teilchenfluß) untersucht. Eine Deuterierung der obersten Schicht führt zu einem Material, dessen Massenspektren nach thermischer Desorption eine bimodale Größenverteilung von $C_{58}D_{6-8}$ und $C_{58}D_{26}$ aufweisen. Eine Deuterierung Schicht für Schicht nach einem Sandwichverfahren bei Raumtemperatur und unter Sättigungsbedingungen führte zur Ausbildung eines breiten Spektrums an Deuterofullerenen, mit einem Maximum bei $C_{58}D_{26}$. Analoge Bestrahlungen bei gesteigerten Oberflächentemperaturen < 550 K führen zu einer Verschmälerung der Desorptionsmassenspektren, zentriert bei $C_{58}D_{34}$.

Thermodesorptionsspektren der Deuterofullerene weisen eine bemerkenswerte Erniedrigung der Desorptionsaktivierungsenergien im Vergleich zu reinen C_{58} -Filmen auf. Für D-Bedeckungen bis hin zu $C_{58}D_{26}$ sind die Desorptionsaktivierungsenergien pro addiertem Deuteriumatom grob ausgedrückt um 10 meV erniedrigt. Die Deuterierung dicker Filme wurde ebenfalls untersucht durch Beobachtung der Valenzband-UPS-Features, welche den 2AP-basierten Käfig-Käfig-Bindungen zugeordnet werden. Diese Spektren deuten darauf hin, dass die Deuterierung mit einer Aufspaltung der $[C_{58}]_m$ -Oligomere, beginnend an den terminierenden Käfigen, einhergeht. Die graduelle Umwandlung von $C_{58} \rightarrow C_{58}D_n$ wird begleitet durch eine anfänglich drastische Reduktion der mittleren Austrittsarbeit von 4,9 auf 3,6 eV sowie ein simultanes Ansteigen des Oberflächenionisierungspotentials von 6,6 auf 7,2 eV.

AFM-Bilder, die in verschiedenen Deuterierungsstadien aufgenommen wurden, zeigen

einen graduellen Zerfall der dendritischen C_{58} -Inseln. Gleichzeitig erscheinen glattrandige Inseln, welche aus deuterierten Käfigen bestehen. Die korrespondierende Morphologieänderung ist thermisch aktiviert und resultiert aus (i) einer Spaltung der kovalenten 2AP-2AP-Bindungen in $[C_{58}]_m$ -Oligomeren, (ii) Terminierung der reaktiven AP-Stellen durch Deuteriumatome und (iii) Oberflächendiffusion/Aggregation schwach wechselwirkender $C_{58}D_x$ -Käfige.

7. Nanostrukturierung von C₅₈-Inseln an künstlich hergestellten Defekten auf HOPG

In diesem Abschnitt wird eine Vorgehensweise zur Herstellung periodisch angeordneter C₅₈-Inseln auf HOPG-Substraten beschrieben. Hierzu werden auf den Substratoberflächen mit Hilfe eines Ionenstrahlschreibers funktionalisierte Bereiche erzeugt, welche als Zentren für das Inselwachstum fungieren. Die Selbstorganisation der neuartigen Fullereine wird auf der Basis der in Abschnitt 5 gewonnenen Parameter der mittleren Diffusionslänge Λ in Relation zum Defektabstand Δ_{Def} und der Metastabilität der Inseln zur Ausnutzung der räumlichen Reorganisation bei Reifeprozessen diskutiert. Die Entfernung der (C₅₈)_m-Nanostrukturen durch Deuterierung und nachfolgende Desorption als C₅₈D_x wird demonstriert. Die hier vorgestellte Studie stellt eine Methode zur Ausbildung selbstorganisierter Kohlenstoff-Nanostrukturen auf der Basis eines clusterbasierten Materials dar.

Periodisch angeordnete nanoskopische Strukturen auf Oberflächen sind gegenwärtiger Forschungsschwerpunkt der Nanowissenschaften [172] zur Entwicklung verschiedener Anwendungen, wie der Herstellung von Speichermedien hoher Informationsdichte [173] und nanophotonischer Baugruppen [174]. In der Literatur ist bereits die Selbstorganisation von Gold- [175–178] und Cobaltclustern [178] nach der Abscheidung aus der Gasphase durch Oberflächendiffusion und Anhaften an Defekten vorstrukturierter HOPG-Substrate beschrieben. Die Anlagerung von > 1 nicht ligandengeschützten Metallclustern pro Gitterplatz führt jedoch potentiell zur Koaleszenz unter Verlust der Clustereigenschaften. Demgegenüber bleiben C₅₈-Moleküle auch bei der Ausbildung kovalenter Bindungen zu ihren jeweiligen Nachbarmolekülen in ihrer Käfigstruktur als solche intakt und lassen sich als C₅₈-Moleküle – wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben – partiell, oder als C₅₈D_x-Spezies – wie in Abschnitt 6 beschrieben – vollständig desorbieren.

Während der Oberflächendifusionsprozess im Falle natürlicher (d.h. nicht mit einem Ionenstrahlschreiber strukturierter) HOPG-Oberflächen durch die zufällige Nukleation

von Fullereninseln an den Stufenkanten beendet wird (Abschnitt 5), sollte im Rahmen der Arbeit untersucht werden, ob die große Reaktionsbereitschaft der C₅₈-Moleküle zur gezielt periodisch angeordneten Nukleation von C₅₈-Inseln an künstlich hergestellten funktionellen Zentren ausgenutzt werden kann. Letztere basieren auf amorphen Bereichen der HOPG-Oberflächenstruktur, welche durch lokale Zerstörung der Kristallstruktur unter Ausbildung unterkoordinierter Kohlenstoffatome und reaktiver Geometrien (z.B. 2AP) durch einen fokussierten Ionenstrahl (*focused ion beam*, FIB) hergestellt werden. Im Gegensatz zu den natürlichen Stufenkanten soll hierbei die Möglichkeit ausgenutzt werden, die Defektgeometrie (Periodizität, laterale Ausdehnung, Höhe/Tiefe) durch die Wahl der Herstellungsbedingungen gezielt einzustellen.

7.1. Präparation der FIB-Defekte

Ausgangspunkt der FIB-Strukturierung ist eine neue, frisch gespaltene Oberfläche eines HOPG-Substrats der Größe $7 \times 7 \text{ mm}^2$, wie es auch für die Abscheidung von Fullerenen aus der Gasphase verwendet wird und bereits in Abschnitt 4 beschrieben wurde. Die Nanostrukturierung wurde an einem Doppelstrahl-FIB/SEM (*scanning electron microscopy*, Rasterelektronenmikroskop)-System (Zeiss 1540 XB), ausgestattet mit einer Flüssigmetall-Gallium-Ionenquelle und einem Raith Elphy Plus Rastergenerator (Punktstabilität 10 nm in x - und y -Richtung) durchgeführt. Dabei wird ein Ga⁺-Ionenstrahl durch eine elektrostatische Ionenoptik mit einer kinetischen Energie von 30 keV auf eine Probenoberfläche fokussiert. Die verwendete Flüssigmetall-Ionenquelle (*liquid metal ion source*, LMIS) ist eine konventionelle Gallium-Ionenquelle [179, 180], welche mit Hochspannungs-Extraktionsbedingungen betrieben wird und daher laut Herstellerinformationen in der Probenebene einen Brennfleck des Ga⁺-Ionenstrahls von 8 nm Durchmesser gestattet. Für die Fullerenabscheidung sollten punktförmige, in einem quadratischen Gitter angeordnete Defekte hergestellt werden. Typischerweise wurden die HOPG-Substrate auf einer Fläche von $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ mit Feldern der Größe $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ und Feldabständen von $150 \mu\text{m}$ strukturiert. Jedes Feld wurde mit Defektpunkten mit Ab-

ständen zwischen 200 nm und 1 μm beschrieben. Die Bestrahlung einer Probe dauert bei der Verwendung typischer Parameter (Defektabstand 750 nm) etwa eine Stunde und ist limitiert durch die Verfahrzeit des Strahls (Punkt zu Punkt) und der Probe (Feld zu Feld). Zunächst soll die FIB-Defekterzeugung von HOPG anhand von Simulationen beschrieben werden.

7.2. Morphologie der FIB-Defekte

7.2.1. Simulationen

Die Transportweite von schnellen Ionen in Materie ist statistischer Natur und kann anhand von Monte-Carlo-Rechnungen simuliert werden. Hierzu wird das Programmpaket SRIM-2006 [181] verwendet. Bei den Simulationen wird von einer punktförmigen Strahlungsquelle ausgegangen, welche einen Ga^+ -Ionenstrahl einer Primärenergie von 30 keV aus Richtung der Oberflächennormalen auf das Graphitsubstrat leitet. Als Ergebnis der Wechselwirkung schneller Ga^+ -Projektilen mit Graphit wird eine Defektausbeute von 300 Defekten pro Ga^+ -Ion und eine Sputterrate von 1,3 Atomen pro Ga^+ -Ion erhalten.

Graphische Darstellungen der Ergebnisse einer Simulation der Bestrahlung von HOPG mit 10^4 Ga^+ -Ionen sind in Abbildung 40 gezeigt. Bemerkenswert ist, dass die Gitterstruktur des HOPG bis in eine Tiefe von 60 nm hin gestört ist (Abbildung 40a). In dem in Abbildung 40b dargestellten Schnitt durch die (x, y) -Ebene wird deutlich, dass aufgrund der stattfindenden Streuprozesse die laterale Ausdehnung zu einem gestörten Bereich von etwa 120 nm Durchmesser führt. Damit ist die laterale Ausdehnung der Defekte etwa um eine Größenordnung höher als sie durch den Durchmesser des Ga^+ -Ionenstrahls limitiert ist. Die in den Abbildungen 40c und d gezeigte Eindringtiefe der Ga^+ -Ionen liegt zwischen 10 und 40 nm mit einem Maximum bei 22 nm und ist damit etwas geringer als der Bereich delokalisierten (d.h. aus ihren Gitterplätzen herausgeschlagener) Kohlenstoffatome. Auf der Basis dieser Ergebnisse wird angenommen, dass die Ga^+ -Ionen die an der Oberfläche stattfindenden chemischen Prozesse nicht beeinflussen.

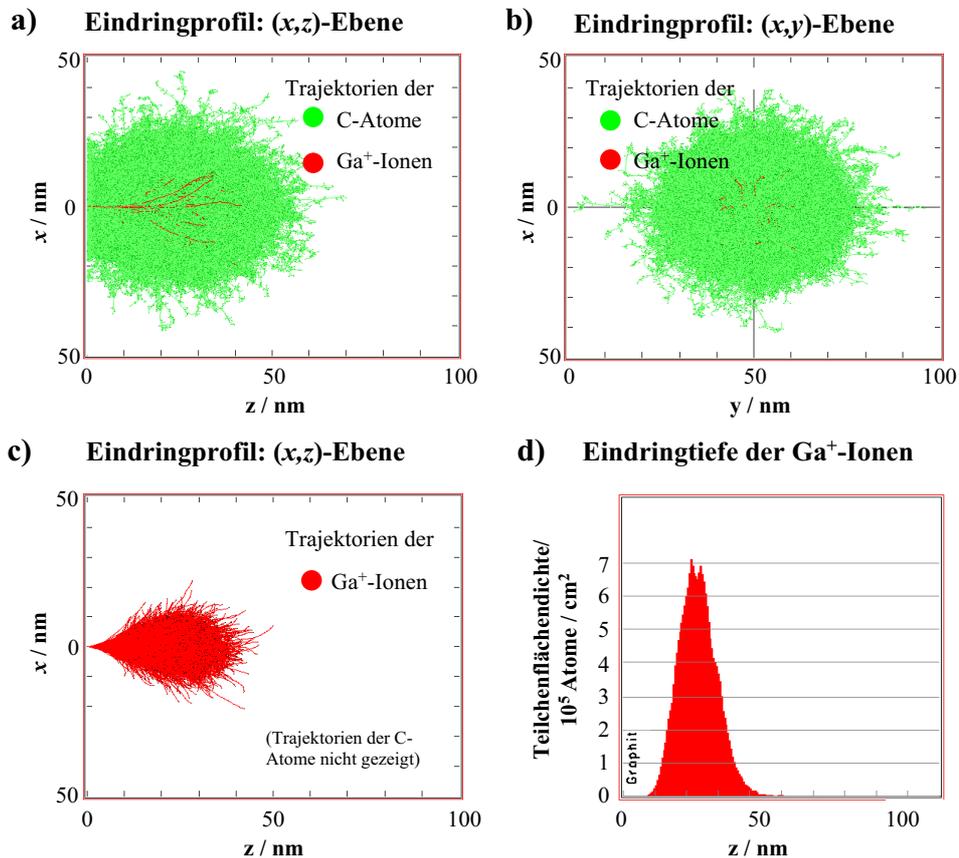


Abbildung 40: Ergebnisse der TRIM-Simulation der Bestrahlung von Graphit mit 10^4 Ga^+ -Ionen einer Primärenergie von 30 keV aus Richtung der Oberflächennormalen. (a), (b) und (c): Schnittdarstellungen. Dabei sind die Trajektorien der Kohlenstoffatome grün und die der Ga^+ -Ionen rot dargestellt. (a) Schnitt entlang der (x, z) -Ebene, (b) Schnitt entlang der (x, y) -Ebene, (c) Schnitt entlang der (x, z) -Ebene (nur Trajektorien der Ga^+ -Ionen gezeigt). (d) Eindringtiefeverteilung der Ga^+ -Ionen.

Die Simulation berücksichtigt keine Redeposition der gesputterten Ionen um das Bestrahlungszentrum herum und keine Ausdehnung des defektierten Bereichs (Volumen) aufgrund der gegenüber dem sp^2 -Netzwerk vergrößerten C – C-Abstände, liefert jedoch erste Anhaltspunkte für die Defektmorphologien.

7.2.2. Experimentelle Bestimmung der Defektopographie

Die Natur der einzelnen Punktdefekte, welche aus $2,5 \times 10^3$ Ga^+ -Ioneneinschlägen und damit verbundenen Sputterkohlenstoffabscheidungen resultieren und zusammen einen großen Defektbereich von ca. 80 nm Durchmesser bilden, wird in Abbildung 41 anhand einer Rastertunnelmikroskop-Aufnahme dargestellt.

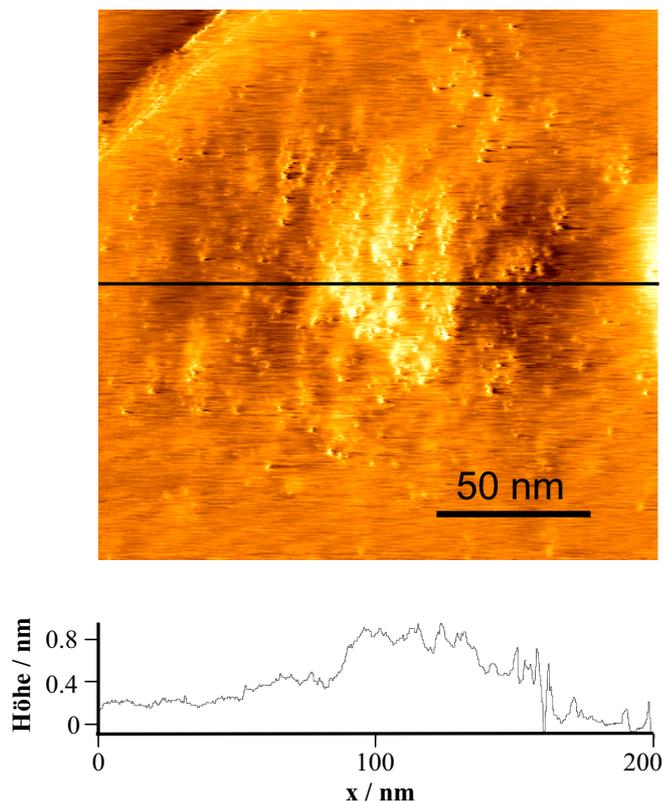


Abbildung 41: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme eines Defekts nach punktförmiger Bestrahlung einer HOPG-Oberfläche mit 10^4 Ga^+ -Ionen einer kinetischen Energie von 30 keV. Tunnelparameter: $U_{\text{Spitze}} = +50$ mV, $I = 1$ nA, geschnittene PtIr-Spitze. Bildgröße 200×200 nm².

Im Folgenden soll die reale Morphologie der Defektbereiche in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis, welche von 10^3 bis 5×10^7 Ga^+ -Ionen variiert wurde, experimentell charakterisiert werden. Zur Wahl verschiedener Ionendosen wurde der Ga^+ -Ionenstrom durch die FIB-Blendenöffnung vorgewählt und konstant eingestellt (10 - 200 pA), und die Bestrahlungszeit wurde zwischen $4 \mu\text{s}$ und 40 ms pro Punkt variiert. In Abbildung 42 sind die Topographien dreier repräsentativer Defekte abgebildet.

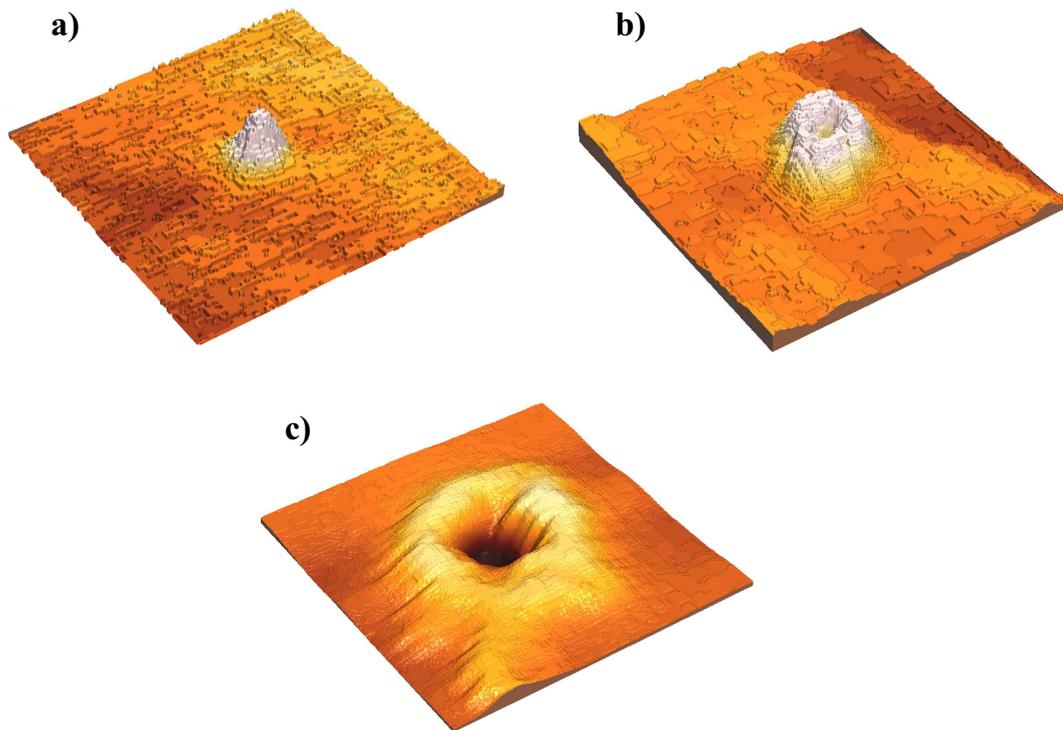


Abbildung 42: ICM-AFM-Bilder dreier mittels eines Ga^+ -FIB-Schreibers hergestellter Defekte in HOPG. Der Schreibstrom betrug 10 pA. Es wurden folgende Ionendosen verwendet: (a) $2,5 \times 10^3$ Ga^+ -Ionen, (b) $2,5 \times 10^4$ Ga^+ -Ionen, (c) $2,5 \times 10^6$ Ga^+ -Ionen pro Punkt. Es sind jeweils Ausschnitte von $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ gezeigt.

Die Daten spiegeln die verschiedenen für die Defektopographie nach der Wechselwirkung schneller Ga^+ -Ionen mit HOPG verantwortlichen Prozesse wieder. Während bei kleinen Dosen lediglich eine lokale Anschwellung beobachtet wird, entsteht bei mittleren Dosen eine vulkankraterähnliche Struktur, die bei höheren Dosen in ein von einer Anschwellung umsäumtes tiefes Loch übergeht.

Bei der Defektentstehung treten vier Prozesse in Konkurrenz, welche unterschiedliche Auswirkungen auf die Defektgeometrie haben: (a) Implantation von Ga^+ -Ionen und (b) Störung der lokalen Kristallstruktur durch Platzänderungen von Kohlenstoffatomen, welche mit der Ausbildung von Fehlstellen und Besetzung von Zwischengitterplätzen verbunden ist, (c) Sputtern von Kohlenstoffatomen, welche die Graphitoberfläche verlassen und (d) in einem Rand um den gesputterten Bereich redeponiert werden. Prozesse (a), (b) und (d) führen zu einer lokalen Anschwellung, wohingegen Prozess (c) in einer Kraterbildung infolge lokaler Materialabtragung resultiert.

Repräsentative mittels AFM bestimmte Querschnitte der FIB-Defekte nach lokaler Bestrahlung des HOPG mit verschiedenen Ionendosen sind in Abbildung 43 dargestellt.

Im Experiment führen Ionendosen von $< 2 \times 10^3$ Ionen pro Punkt nicht zu per AFM erkennbaren Topographieänderungen. Bei Ionendosen im Bereich von etwa 2×10^3 Ionen $< D_{\text{Def}} < 2 \times 10^4$ Ionen pro Punkt wird eine lokale Anschwellung mit einer Höhenzunahme von 1 bis 4 nm und einer vollen Halbwertsbreite von 60 bis 100 nm in lateraler Richtung beobachtet (Abbildungen 43a und 43a/b). Wenn die Ga^+ -Ionendosis dabei über einen Wert von etwa 4×10^4 Ionen erhöht wird, entsteht eine vulkankraterähnliche Struktur, bei welcher der Prozess (c) mit gesteigerter Ionendosis an Gewicht gewinnt und die Anschwellung kompensiert (Abbildungen 43b und 43c/d). Bei einer Ionendosis von etwa 10^5 Ionen pro Punkt gewinnt der Sputterprozess soweit an Bedeutung, dass der Krater im Zentrum das Niveau der ursprünglichen Basalfläche erreicht (Abbildung 43e). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Löcher mit Punktdosen von bis zu 5×10^7 Ionen präpariert. Mit zunehmender Ga^+ -Dosis steigt die Lochtiefe, und es wurden Löcher von bis zu 20 nm Tiefe bei einer lateralen vollen Halbwertsbreite des Lochdurchmessers von ≈ 90 nm und eine laterale Ausdehnung des Kraterrandes von 380 nm (Gipfel-Gipfel) bzw. 680 nm (Höhenabnahme auf 5 % des Maximalwerts am äußeren Rand) beobachtet. Der komplette Datensatz der Defektgeometrie (Lochdurchmesser, laterale Ausdehnung des Kraterrandes) in Abhängigkeit von der Ionendosis ist in Abbildung 44 gezeigt.

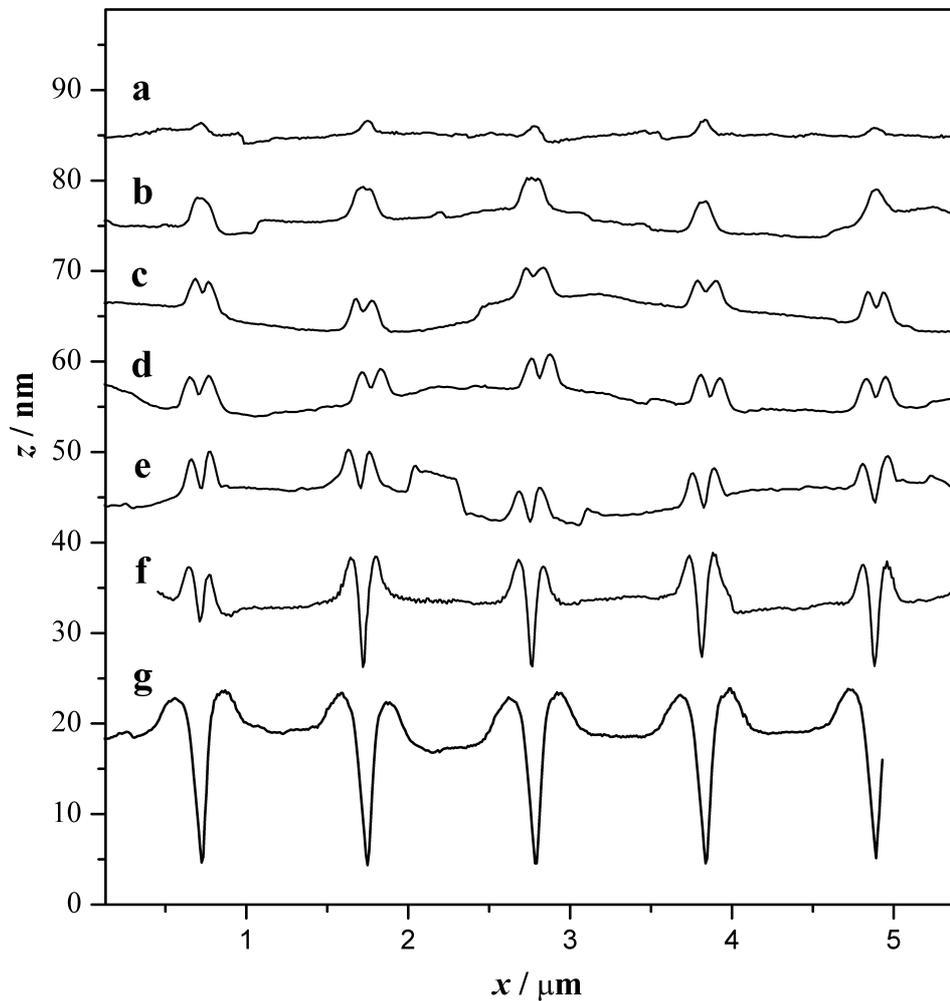


Abbildung 43: Per ICM-AFM bestimmte Höhenprofile der künstlich hergestellten Defekte nach Bestrahlung von HOPG mit verschiedenen Ionendosen (gestaffelte Darstellung) unter Verwendung eines NSC18-Cantilevers (vergleiche Abbildung 12). (a) $4,25 \times 10^3 \text{ Ga}^+$, (b) $2,13 \times 10^4 \text{ Ga}^+$, (c) $4,25 \times 10^4 \text{ Ga}^+$, (d) $6,38 \times 10^4 \text{ Ga}^+$, (e) $8,5 \times 10^4 \text{ Ga}^+$, (f) $4,25 \times 10^5 \text{ Ga}^+$ und (g) $4,25 \times 10^6 \text{ Ga}^+$. Zur besseren Darstellung sind x - und z -Achse unterschiedlich skaliert, was einer verzerrten Abbildung der Oberfläche entspricht. Der Öffnungswinkel von 30° der AFM-Spitze wirkt sich selbst bei der in (g) gezeigten tiefsten Lochstruktur mit einem Öffnungswinkel von \angle (Krater-Kraterrand, Basalfläche) $\approx 4^\circ$ nicht limitierend auf den Wahrheitsgehalt der Abbildung aus.

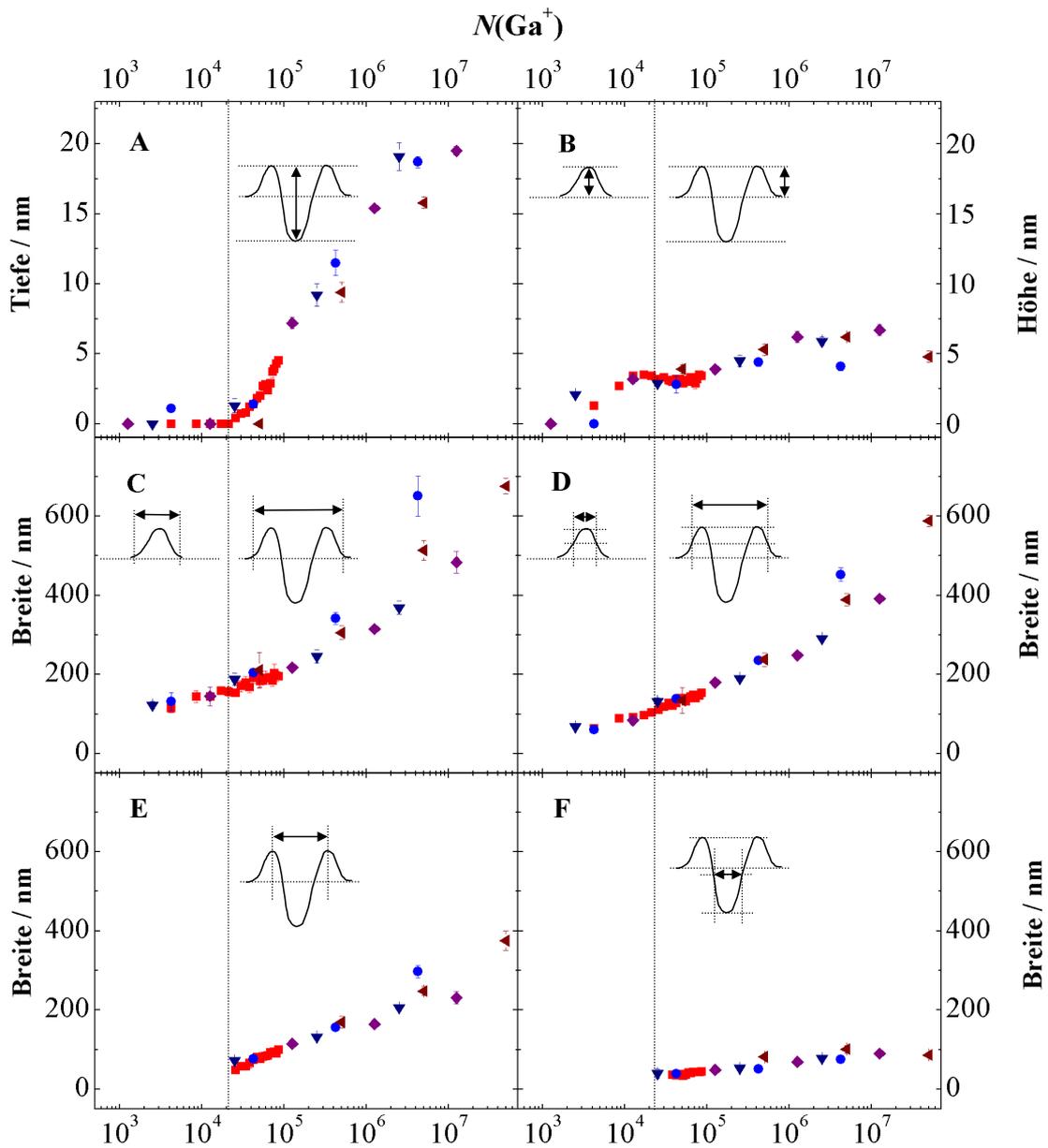


Abbildung 44: Die Geometrie der Defekte nach lokaler, punktförmiger Bestrahlung von HOPG mit Ga^+ einer Primärenergie von 30 keV wurde mittels ICM-AFM bestimmt. An dieser Stelle ist die Geometrie verschiedener Defekte in Abhängigkeit der Ionendosis aufgetragen. Es wurden jeweils die Geometrien von fünf Defekten bestimmt und gemittelt. Die Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung dieser Statistik. A: Tiefe des Kraters, gemessen vom Niveau des Kraterrandes, B: Höhe der lokalen Anschwellungen bzw. der Kraterränder, C: laterale Ausdehnung der Defekte (bis zur Ausdehnung, bei der die Defekthöhe auf 5% ihres Maximalwerts abgeklungen ist), D: volle Halbwertsbreite des Defekts (außen), E: Durchmesser des Kratergipfels und F: volle Halbwertsbreite des Lochinnenraums. Die verschiedenen Formen der Datenpunkte repräsentieren Daten verschiedener Proben.

7.3. Thermische Stabilität der Defekte

Alle HOPG-Substrate werden vor den Fulleren-Abscheidungsexperimenten stets unter UHV-Bedingungen auf 1200 K geheizt, um sie von Adsorbaten zu befreien (siehe Abschnitt 4.2) und um an einer wohldefinierten Oberfläche zu experimentieren. Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Defekte wurden einige der vorstrukturierten Substratoberflächen nach anfänglicher rasterkraftmikroskopischer Charakterisierung dem UHV-Heizprozess unterworfen und (vor der Abscheidung von Fullerenionen) erneut vermessen. Dabei wurden im Rahmen der mittels AFM detektierbaren Größenskala keine Änderungen der Defektopographien beobachtet (vergleiche Seite 124).

7.4. Bedingungen für die Anlagerung von C_{58} an Defektzentren

Im Anfangsstadium der Abscheidung von C_{58}^+ auf natürliche HOPG-Oberflächen stellt die Dekoration der Stufenkanten den Hauptabscheidungskanal dar. Durch eine gezielte Optimierung der Abscheidungsparameter (E_0 , T_S , Δ_{Def}), sowie eine geeignete Nachbehandlung der Proben (Tempern \rightarrow Reorganisation der Inseln durch Reifeprozesse, vergleiche Abschnitt 5.2.1) soll das Anhaften der Cluster an den künstlichen Aggregationszentren gegenüber den Stufenkanten dominieren.

Für eine Selbstorganisation von C_{58} -Inseln an periodischen Defekten nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [125] sind folgende Voraussetzungen zu erfüllen:

(i) Diffusion der Adsorbatmoleküle auf der HOPG-Oberfläche: Entsprechend dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [125] müssen die C_{58} -Moleküle nach dem Auftreffen auf einer zufälligen Stelle der HOPG-Oberfläche ein Defektzentrum erreichen und die dazu erforderliche Strecke zurücklegen. Einen Mechanismus hierfür stellt das in Abschnitt 5.1.2 diskutierte schnelle langreichweitige Gleiten der Cluster dar. Auf natürlichen HOPG-Oberflächen beträgt die mittlere Diffusionsweite Λ bei $E_0 = 6$ eV und $T_S = 300$ K etwa 350 nm, wie aus dem mittleren Inselabstand Δ hervorgeht (vergleiche Abschnitt 5.1.5).

Eine unabdingbare Voraussetzung für eine langreichweitige Diffusion der C_{58} -Moleküle sind hinreichend große unbedeckte Terrassen zwischen den Defektzentren. Einerseits sollen die Defektabstände zur Erfüllung der Bedingung $\Delta_{\text{Def}} < \Lambda$ klein gehalten werden, andererseits sind die Defekte selbst nicht punktförmiger Natur, sondern besitzen im verwendeten Dosisbereich eine laterale Ausdehnung von ≈ 160 nm und sollen zur Erfüllung der Diffusionsbedingung durch möglichst große Bereiche ungestörter Graphenstruktur voneinander getrennt sein.

Außerdem kann die ungestörte Diffusion durch Sättigung der Bedeckung an C_{58} -Molekülen behindert werden. Daher werden die Experimente mit einer maximalen Abscheidung $\Theta_{\text{max}} = 0,1$ ML entsprechend $D = 0,3$ MLE (bei $E_0 = 6$ eV und $T_S = 300$ K) durchgeführt.

Man kann die Ebene um die Defektzentren derart in Polygone unterteilen, dass von jedem Punkt innerhalb eines Polygons das Defektzentrum näher ist als von einem benachbarten Polygon. Diese von G.F. Voronoi entwickelte Methode ist in Abbildung 45 schematisch dargestellt.

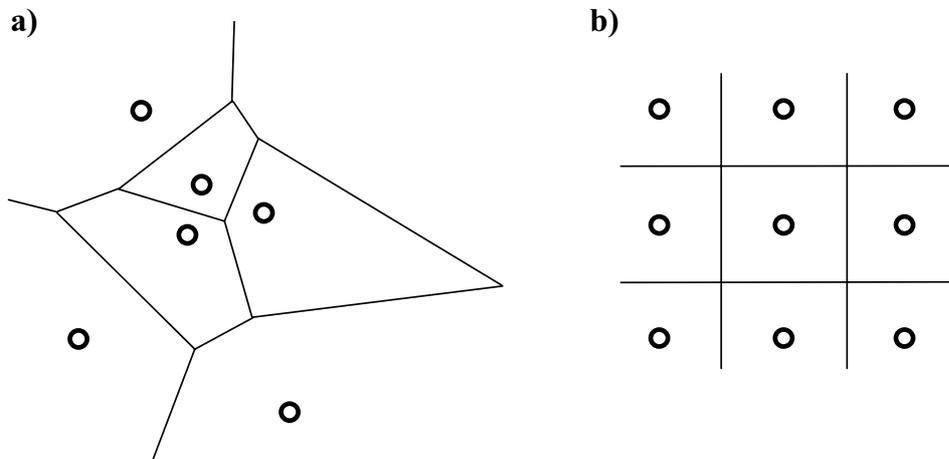


Abbildung 45: Erstellung eines Voronoi-Schemas (a) für ein willkürliches Punktraster (nach [182]), (b) für ein quadratisches Punktraster, wie es für die Vorstrukturierung der HOPG-Oberfläche verwendet wurde.

Im Mittel gleiten alle sich innerhalb einer Voronoi-Zelle befindlichen C_{58} -Moleküle zum zentralen Defektbereich. Innerhalb einer Voronoi-Zelle gewachsene C_{58} -Inseln resultieren aus Molekülen, welche das Defektzentrum nicht erreicht haben. Die Anzahl von Inseln pro Voronoi-Zelle stellt ein Maß für die Beschreibung der Effizienz der Selbstorganisation in Abhängigkeit experimenteller Parameter dar.

(ii) Cluster-Defekt-Wechselwirkung: Die Fähigkeit der Anbindung des ersten adsorbierten Clusters am Defektzentrum wird durch das Cluster-Defekt-Wechselwirkungspotential bestimmt. Die Wechselwirkung zwischen den Käfigen und den Defekten muss folglich so groß sein, dass die Cluster ihre Oberflächendiffusion nach einer Kollision mit einem Defektzentrum nicht ungehindert fortsetzen können, sondern am Defekt haften bleiben. Dies lässt sich durch eine vom Substrat bestimmte, gegenüber HOPG vergrößerte Diffusionsbarriere und/oder die Ausbildung kovalenter Käfig-Defekt-Bindungen erreichen. Die unterkoordinierten Kohlenstoffatome der Substratoberfläche werden bereits unmittelbar nach der Herstellung/Entnahme aus dem Gerätevakuum des Ionenstrahlschreibers mit $-COH-$ und $-COOH-$ Funktionen terminiert [99]. Diese desorbieren jedoch beim Heizvorgang unter erneuter Ausbildung koordinativ ungesättigter Kohlenstoffatome [98], deren freie Valenzen in einem einfachsten Modell als Reaktionspartner für die Anlagerung von C_{58} -Molekülen dienen. Dennoch ist auch die Ausbildung einer Vielfalt reaktiver Geometrien denkbar, welche zu den 2AP-Stellen der C_{58} -Käfige kovalente Bindungen ausbilden können – z.B. auch 2AP-Stellen der Defekte.

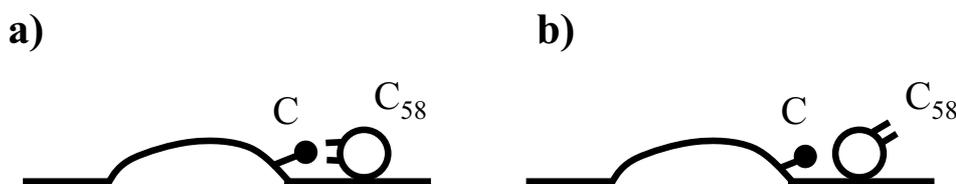


Abbildung 46: Schematische Darstellung der möglichen Koordinationen von C_{58} an ein Kohlenstoffatom des Defektzentrums, welches freie Valenzen hat. (a) Ausbildung einer C – 2AP-Bindung, (b) Ausbildung einer Bindung zwischen einem hypovalenten Kohlenstoffatom und einer der IPR konformen Stelle des C_{58} -Moleküls.

Die Voraussetzung der Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Cluster und Reaktionspartner im Defekt ist, dass die Energie des Clusters bereits beim Erreichen des Defektzentrums auf $E < E_B$ dissipiert ist, um eine Rückstreuung des Clusters vom Defekt zu verhindern; dabei muss jedoch $E > E_{\text{Diff}}$ erfüllt sein. Es ist zu berücksichtigen, dass – selbst für $E < E_B$ – nicht jeder Stoß eines Clusters mit einem Defekt zu einer Anknüpfung führen muss, sondern für die Ausbildung kovalenter Bindungen die reaktiven Zentren zueinander orientiert sein müssen.

(iii) Cluster-Cluster-Wechselwirkung: Mit zunehmender Umsäumung des Defektzentrums durch einen Ring von C_{58} -Molekülen gewinnt die Käfig-Käfig-Wechselwirkung ihre Bedeutung zurück, was zu einem dendritischen Inselwachstum führt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das C_{58} -Inselwachstum ein kinetisch bestimmter Prozess ist, bei dessen Ablauf nicht immer die energetisch günstigsten Strukturen ausgebildet werden. Für den Fall der Käfig-Käfig-Wechselwirkung ist zwischen starken kovalenten Bindungen zweier 2AP-Stellen benachbarter Käfige, moderaten kovalenten Bindungen zwischen einer 2AP-Stelle und einer IPR-Stelle der Käfige und schwacher van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den der IPR konformen Stellen der Moleküle zu unterscheiden (vergleiche Abschnitt 5.2.1).

(iv) Weitere Nukleationszentren: Für die erfolgreiche Inselbildung um die Defektzentren muss eine mögliche Nukleation der C_{58} -Inseln zwischen den künstlichen Defekten minimiert werden. Die Inseln können einerseits an Stufenkanten und intrinsischen Punktdefekten des HOPG nukleieren, andererseits können geringe Mengen gesputterten Kohlenstoffs bei der FIB-Bestrahlung zwischen den Defekten abgeschieden werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Energiedissipation der C_{58} -Moleküle auf $E < 0,1$ eV.

(v) Eley-Rideal-Mechanismus: Bei der Abscheidung von C_{58}^+ auf vorstrukturierten Proben ist ein Verlauf nach dem Eley-Rideal-Mechanismus [125] nicht mehr auszuschließen: Die Diffusion von C_{58} -Ionen auf amorphem Kohlenstoff verläuft deutlich langsamer als auf HOPG. Somit steigt die Verweilzeit im amorphen Bereich. Die aus der Gasphase direkt auf ein Defektzentrum auftreffenden C_{58}^+ -Ionen können die kinetische Energie

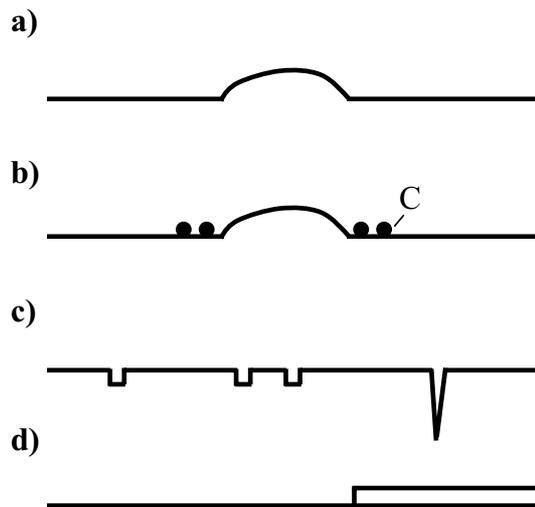


Abbildung 47: Schematische Darstellung verschiedener Nukleationszentren für die Ausbildung von C_{58} -Inseln. (a) Per FIB hergestelltes Defektzentrum, (b) gesputterter Kohlenstoff, welcher auf der Basalfläche redeponiert wurde, (c) atomare Defekte und Domänengrenzen, (d) Stufenkanten.

(bzw. deren laterale Komponente) bereits vor Verlassen des amorphen Bereichs unter den Wert der Diffusionsaktivierungsbarriere dissipieren. Die Bedeutung des Eley-Rideal-Mechanismus nimmt mit ansteigendem Durchmesser des amorphen Zentrums (also für größere Ga^+ -Dosis) an Bedeutung zu.

7.5. Abscheidung von C_{58}^+ auf vorstrukturiertem HOPG bei Raumtemperatur

Zunächst soll dargelegt werden, ob und in welcher Weise die per FIB hergestellten Defekte die Inselbildung nach der Abscheidung von C_{58}^+ -Ionen unter typischen Landebedingungen ($E_0 = 6 \text{ eV}$, $T_S = 300 \text{ K}$) beeinflussen. In Abbildung 48a ist ein AFM-Bild nach der Abscheidung von $7,5 \times 10^{12}$ C_{58}^+ -Ionen ($1,05 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , $1,05 \text{ MLE}$) auf ein vorstrukturiertes Substrat mit einem Defektabstand von $\Delta_{\text{Def}} = 750 \text{ nm}$ gezeigt. Während die (nicht durch Stufenkanten gestörten) Terrassen von kleinen Inseln mit einer lateralen Inseldichte von 36 ± 5 Inseln pro Zelle (64 ± 9 Inseln pro μm^2) überdeckt sind, wird nicht nur an den Stufenkanten, sondern auch in einem ringförmigen Bereich von

≈ 200 nm um die Defektzentren herum eine deutliche Erhöhung der lateralen Inseldichte beobachtet, und viele Inseln sind direkt an das Defektzentrum angebunden. Damit ist entschieden, dass C_{58} -Cluster tatsächlich durch die Defekte eingefangen werden.

Gegenüber vorstrukturiertem HOPG wurde die laterale Dichte der Inseln auf natürlichem HOPG (auf Terrassen) bei identischen Abscheidungsbedingungen (D , E_0 , T_S , F) zu 17 ± 3 Inseln pro μm^2 bestimmt (vgl. z.B. Abbildung 23b). Die deutliche Erhöhung der lateralen Dichte der Inseln auf einer periodisch vorstrukturierten HOPG-Oberfläche gegenüber natürlichem HOPG kann durch verschiedene Ursachen begründet werden. Überlappungen der Defektbereiche (Abbildung 48a) können aufgrund einer Ga^+ -Dosis von 10^4Ga^+ pro Punkt und einem damit verbundenen doppelten Defektradius von $170 \text{ nm} \ll \Delta_{\text{Def}} = 750 \text{ nm}$ ausgeschlossen werden. Geringfügige Abscheidungen von gesputtertem Kohlenstoff, welche als Nukleationszentren zwischen den Defektzentren fungieren, sind hingegen als Ursache denkbar. Untersuchungen im Abstand einiger zehn μm abseits der vorstrukturierten Bereiche weisen jedoch die gleiche laterale Dichte der Inseln auf (die Daten sind hier nicht gezeigt).

Grundsätzlich kann der in Abschnitt 5.1.2 diskutierte Wachstumsmechanismus auf die periodisch vorstrukturierten Substrate übertragen werden. In beiden Fällen werden Cluster auf den Terrassen abgeschieden. Sie können eine schnelle Gleitbewegung ausführen und ihre Energie über einen reibungsvermittelten Mechanismus dissipieren. Treffen sie auf einen Defekt (Stufenkante oder per FIB geschriebener Defekt), sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Erreicht der Cluster den Defekt mit $E > E_B$, so wird er auf die Terrasse zurückgestreut und kann seine Bewegung fortsetzen. Eine schnelle Energiedissipation in ein Phonon unter Anbindung des Clusters an den Defekt ist unwahrscheinlich.
2. Der Cluster erreicht den Defekt mit $E < E_B$. Dabei sind folgende Szenarien zu unterscheiden: (a) Besitzen die Reaktionszentren (2AP Stelle des C_{58} -Moleküls und Reaktionszentrum des Defekts) eine passende relative Orientierung zueinander,

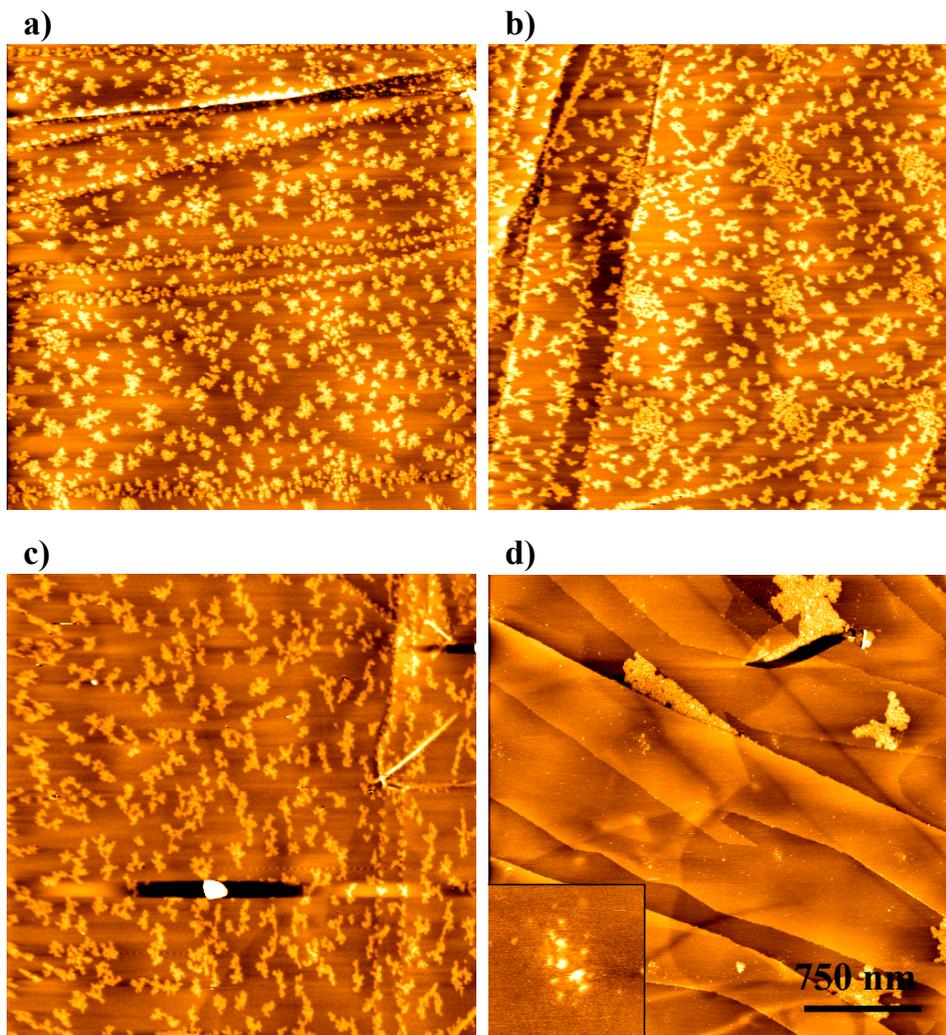


Abbildung 48: ICM-AFM-Bilder von C_{58} - und C_{60} -Inseln auf einer HOPG-Oberfläche, auf welcher mittels eines fokussierten Ga^+ -Ionenstrahls ein quadratisches Gitter mit einem Defektabstand von 750 nm vorstrukturiert wurde. Die Ionen wurden unter folgenden Bedingungen abgeschieden: $D = 7,5 \times 10^{12}$ Ionen ($1,05 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,05 MLE), $E_0 = 6$ eV, $T = 300$ K. Vor Beginn der jeweiligen Abscheidung wurde die Oberfläche unter UHV-Bedingungen auf 1200 K getempert, um sie von Adsorbaten zu befreien (siehe Abschnitt 4.2). (a) Unmittelbar nach der Abscheidung von C_{58}^+ . (b) AFM-Bild einer analog präparierten Probe, welche jedoch nach Beendigung der Abscheidung *in situ* für 5 min auf einer Temperatur von 550 K gehalten wurde. (c) AFM-Bild der in (a) gezeigten Probe, welche nach der (Luft-)AFM-Untersuchung unter UHV-Bedingungen auf 1170 K geheizt wurde. (d) Nach der Abscheidung von C_{60}^+ . Abbildungen (a) - (d) zeigen Bereiche von $3 \times 3 \mu m^2$, und der in (d) vergrößerte Ausschnitt zeigt $200 \times 200 nm^2$.

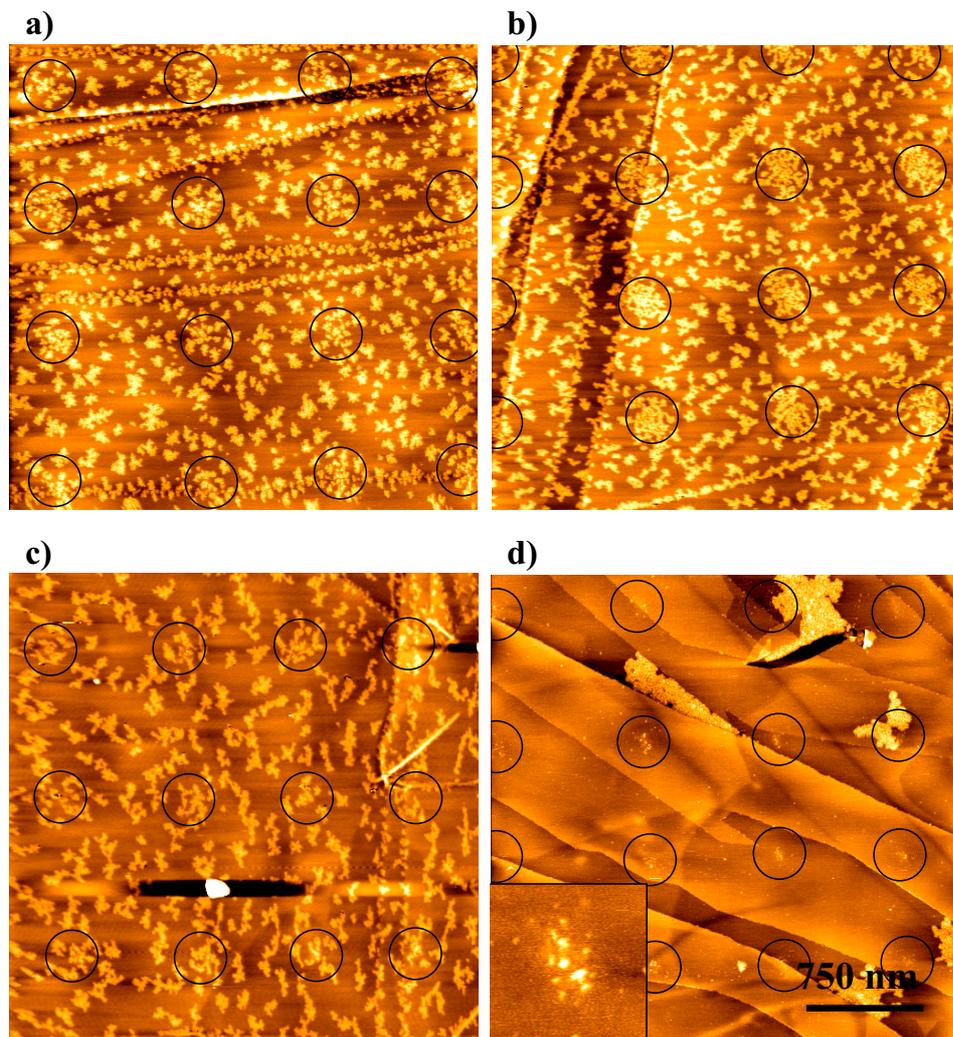


Abbildung 49: Dieselben Bilder wie in Abbildung 48 gezeigt. Die per FIB erzeugten Defektzentren sind durch Kreise hervorgehoben.

kann der Stoß zur Ausbildung einer kovalenten Cluster-Defekt-Bindung führen. (b) Eine nicht passende relative Orientierung der Reaktionszentren zueinander führt hingegen zu einer Rückstreuung des Clusters; die Diffusionsbewegung wird auf dem defektfreien Terrassenbereich fortgesetzt, und der Cluster kann seine Migration bis zum Erreichen eines weiteren Defekts fortführen. Sinkt die Energie des Clusters durch den reibungsvermittelten Mechanismus der Energiedissipation unter $0,1 \text{ eV}$, wird der Cluster seine Bewegung jedoch auf der Terrasse einfrieren und fungiert somit als Nukleationskeim für das Inselwachstum auf der Basalfläche. Dies könnte die erhöhte Inseldichte auf den Terrassen der vorstrukturierten HOPG-Substrate erklären.

Obwohl beide Defektarten, Stufenkanten und per FIB geschriebene Defekte, zur Reaktion mit der 2AP-Stelle des C_{58} -Moleküls unter Ausbildung einer kovalenten Bindung führen können, unterscheiden sich die Bindungsverhältnisse signifikant: Während die Stufenkanten aus zickzack- oder sesselkonfigurierten Kohlenstoffketten aufgebaut sind, welche die Graphenlagen terminieren [98], enthalten die per FIB erzeugten Defekte amorphe Bereiche mit Kohlenstoffatomen, welche freie Valenzen anbieten und eine Vielfalt weiterer reaktiver Geometrien, wie z.B. 2AP- und n AP-Zentren.

Durch Vergleich mit dem der IPR konformen C_{60} ist ersichtlich, dass die 2AP-Stellen der C_{58} -Geometrien eine besondere Bedeutung für den Erfolg der selbstorganisierten Anordnung von Kohlenstoffkäfigen spielen. In Abbildung 48d ist das Ergebnis der Abscheidung von $7,5 \times 10^{12} C_{60}^+$ -Ionen ($1,05 \times 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$) dargestellt. Die C_{60} -Moleküle bilden geschlossenrandige, kompakte Inseln (vergleiche Abschnitt 5.1.1), welche jedoch nur zufällig an die per FIB funktionalisierten Reaktionszentren angelagert erscheinen. 13 der 15 abgebildeten Defekte sind nicht durch angelagerte C_{60} -Inseln dekoriert, weisen jedoch einzelne adsorbierte C_{60} -Moleküle auf, welche als einzelne lokale Erhöhungen auf den Defektzentren beobachtet werden (Ausschnitt in Abbildung 48d) und auf einen direkten Einfall des C_{60}^+ aus der Gasphase nach dem Eley-Rideal-Reaktionsschema [125] zurückzuführen sind.

7.6. Thermisch induzierte Selbstorganisation von C_{58} auf vorstrukturiertem HOPG

Die C_{58} -Moleküle können während des Aggregationsprozesses der beschriebenen dendritischen Inseln verschiedene Bindungsverhältnisse ausbilden (vergleiche Abschnitt 5.2.1). Bei der Anlagerung eines C_{58} -Moleküls an einen Inselrand wird nicht immer die energetisch günstigste Geometrie eingenommen, sondern der Aggregationsprozess ist eher zufälliger Natur. Dabei entstehen nicht nur die starken kovalenten 2AP-2AP-Käfig-Käfig-Bindungen ($E_B = 2,2 \text{ eV}$), sondern auch schwächere 2AP-IPR-Käfig-Käfig-Bindungen ($E_B \approx 1,8 \text{ eV}$) und schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den der IPR konformen Stellen der Käfige. Somit befinden sich die Inseln nach der Abscheidung bei $T_S = 300 \text{ K}$ in einem metastabilen Zustand. Beim Aufheizen der Oberfläche werden zunächst die energetisch ungünstigeren Konfigurationen gespalten. Dabei migrieren die Kohlenstoffkäfige auf der Oberfläche, bis sie einen energetisch günstigeren Adsorptionsplatz einnehmen können (vergleiche Abbildung 28). Abbildung 48b zeigt ein AFM-Bild einer Probe nach Abscheidung von $7,05 \times 10^{12}$ Ionen ($1,05 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , $1,05 \text{ MLE}$), welche *in situ* für 10 min auf 550 K getempert wurde. Während die Abscheidung bei Raumtemperatur (vergleiche Abbildung 48a) bereits zu einer Erhöhung der Inseldichte um das Defektzentrum führt, wird bei nachfolgendem Tempern sogar eine noch deutlichere Organisation in eine $(C_{58})_m$ -Netzwerkstruktur mit einem Radius von etwa 130 nm um die Defektzentren herum ausgebildet. Die laterale Inseldichte auf den stufenfreien Oberflächenbereichen sinkt von 36 ± 5 Inseln (64 ± 9 Inseln pro μm^2) auf $25 \pm 2,5$ Inseln (45 ± 5 Inseln pro μm^2).

7.6.1. Rolle der Defektabstände bei der Ausbildung der C_{58} -Inseln

Die Ausnutzung des Reifungsprozesses für eine erfolgreiche selbstorganisierte Nanostrukturierung der C_{58} -Inseln soll bei verschiedenen Defektabständen Δ_{Def} untersucht werden. Auf ein HOPG-Substrat, welches strukturierte Bereiche mit verschiedenen Defektabstän-

7. Nanostrukturierung von C_{58} -Inseln auf HOPG

den von $\Delta_{\text{Def}} = 300, 450, 600, 750$ und 900 nm aufweist, wurden $7,5 \times 10^{12} C_{58}^+$ -Ionen bei $E_0 = 6$ eV, $T_S = 300$ K abgeschieden. Nach der Abscheidung wurde die Probe *in situ* für 10 min bei 550 K getempert. In Abbildung 50 sind AFM-Bilder der Probenoberfläche gezeigt.

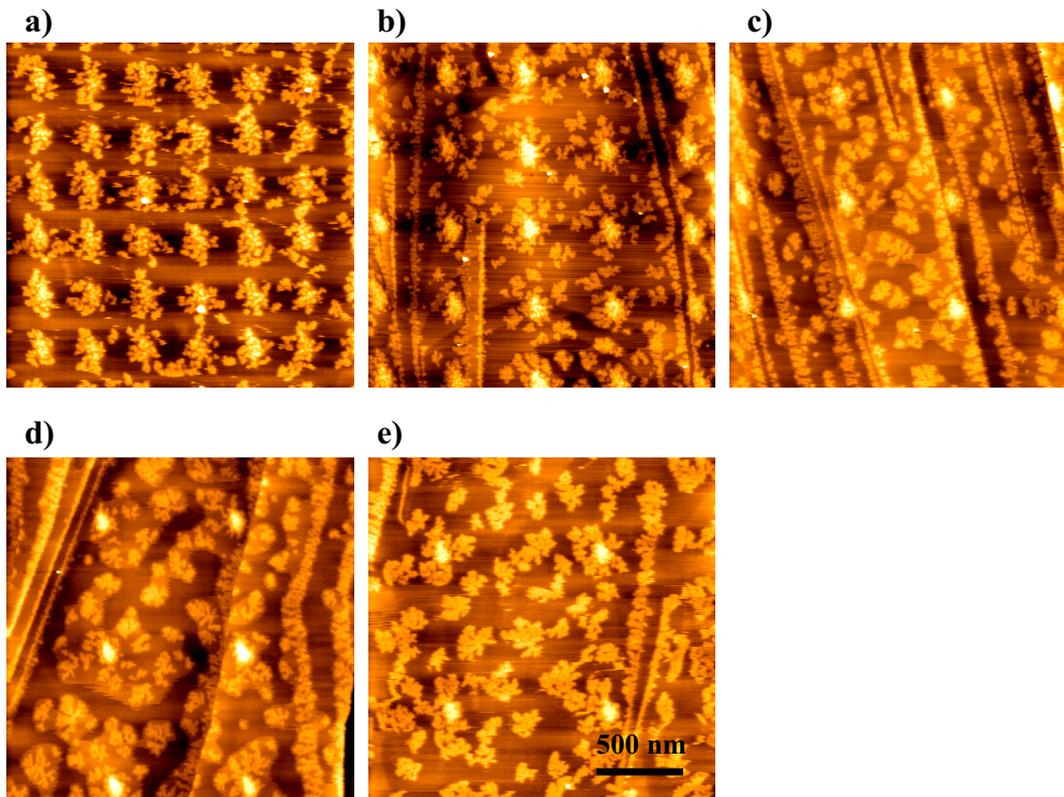


Abbildung 50: ICM-AFM-Bilder nach der Abscheidung von $7,5 \times 10^{12} C_{58}^+$ -Ionen ($1,05 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,05 MLE) bei $E_0 = 6$ eV und $T_S = 300$ K auf vorstrukturiertes HOPG. Die Probe wurde *in situ* für 10 min bei 550 K getempert. Defektabstände: (a) 300 nm, (b) 450 nm, (c) 600 nm, (d) 750 nm, (e) 900 nm. Alle Bilder zeigen Ausschnitte von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Während beim größten untersuchten Defektabstand von 900 nm etwa 12 Inseln in einer Voronoi-Zelle beobachtet werden, bleibt die Anzahl der Inseln bis zu einem Defektabstand von 600 nm innerhalb der Fehlergrenzen konstant – jedoch bei abnehmendem mittlerem Inseldurchmesser. Gegenüber Abbildung 48 ist die laterale Dichte der Inseln geringfügig reduziert, was auf eine unterschiedliche Ga^+ -Dosis oder eine Streuung der

fehlerbehafteten experimentellen Parameter (D , E_0 , Einfallswinkel θ_{in}) zurückzuführen ist. Bei weiter abgenommenem Defektabstand von 450 nm reduziert sich die Inselzahl pro Zelle, bis bei einem Defektabstand von 300 nm eine quasi perfekte Nanostrukturierung erreicht wird. In Tabelle 5 sind die Inselzahlen pro Voronoi-Zelle aufgetragen.

| Defektabstand/nm | a) 300 | b) 450 | c) 600 | d) 750 | e) 900 |
|----------------------------|---------------|-------------|----------------|----------------|--------------|
| Inseln pro Zelle | $1,3 \pm 0,3$ | $8 \pm 1,6$ | $(13 \pm 0,6)$ | $(13 \pm 3,6)$ | $12 \pm 3,5$ |
| Inseln pro μm^2 | 14 ± 3 | 40 ± 8 | (36 ± 10) | (23 ± 6) | 15 ± 4 |
| Mittlerer Inseldurchm./nm | 50 ± 10 | 90 ± 30 | (120 ± 40) | (100 ± 40) | 140 ± 50 |

Tabelle 5: Inseln pro Zelle und pro μm^2 für die in Abbildung 50 gezeigten AFM-Bilder. Die Fehler basieren auf der Standardabweichung des Datensatzes. In Klammern: Werte für durch Stufenkanten gestörte Bereiche.

7.7. Abscheidung bei variierter Einfallenergie und Substrattemperatur

Das in Abschnitt 5 gewonnene Verständnis über das Wachstum von C_{58} -Inseln auf HOPG liefert die Grundlagen für die Optimierung der Selbstorganisation von C_{58} -Inseln an den vorstrukturierten Oberflächen. Neben der im vorhergehenden Abschnitt demonstrierten Möglichkeit der Umwandlung durch einen thermisch induzierten Prozess nach der Abscheidung soll eine weitere Strategie mit dem Ziel, die mittlere freie Weglänge der Cluster nach dem Einfall auf die Oberfläche zu erhöhen, evaluiert werden. Die Cluster führen auf der Oberfläche eine schnelle Gleitbewegung aus, bis sie an einen Defekt anbinden oder ihre Bewegung auf der Basalfläche einfriert. Zur Erhöhung der mittleren Gleitstrecke kann einerseits die kinetische Energie E_0 der einfallenden Cluster erhöht werden, andererseits kann die Abkühlrate der Cluster durch Heizen der Substrate verringert werden.

7.7.1. Abscheidung bei erhöhter Einfallenergie

In Abbildung 51 sind die Ergebnisse nach einer Abscheidung von $1,1 \times 10^{13} C_{58}^+$ -Ionen ($1,6 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,6 MLE) C_{58}^+ -Ionen bei einer gegenüber den vorhergehenden Experimenten auf $E_0 = 20$ eV erhöhten Einfallenergie dargestellt.

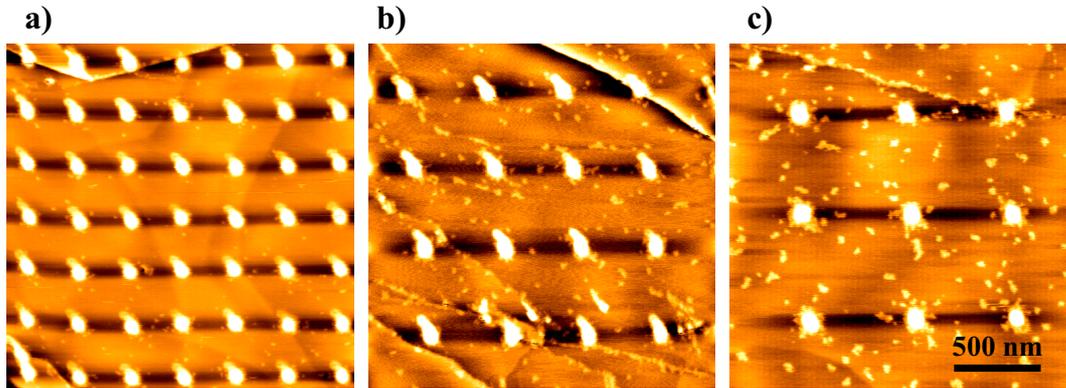


Abbildung 51: ICM-AFM-Bilder nach der Abscheidung von $1,1 \times 10^{13} C_{58}^+$ -Ionen ($1,6 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,6 MLE) bei $E_0 = 20$ eV und $T_S = 300$ K auf eine vorstrukturierte HOPG-Oberfläche. Defektabstände: (a) 300 nm, (b) 450 nm, (c) 600 nm. Alle Bilder zeigen Ausschnitte von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

| Defektabstand/nm | a) 300 | b) 450 | c) 600 |
|----------------------------|-------------|-------------|--------------|
| Inseln pro Zelle | 4 ± 3 | 9 ± 2 | (12 ± 2) |
| Inseln pro μm^2 | 44 ± 33 | 44 ± 10 | (33 ± 6) |

Tabelle 6: Inseln pro Zelle und pro μm^2 für die in Abbildung 51 gezeigten AFM-Bilder. Die Fehler basieren auf der Standardabweichung des Datensatzes. In Klammern: Werte für durch Stufenkanten gestörte Bereiche.

Die Inselgrößen sind aufgrund der bei größerer kinetischer Energie E_0 verringerten Haftwahrscheinlichkeit deutlich geringer. Es werden jedoch ähnliche Inselzahlen pro Voronoi-Zelle beobachtet (vergleiche Tabelle 6 mit Tabelle 5). Der Einfluss der Einfallenergie hinsichtlich der Effizienz der Nanostrukturierung ist somit gegenüber der in Abschnitt 7.6 beschriebenen Methode vergleichbar. Vielmehr besitzen die nach dem Einfall auf der Oberfläche gleitenden Cluster eine größere kinetische Energie, und die

Gleitstrecke für eine hinreichende Energiedissipation zur Anbindung des Clusters an ein Reaktionszentrum des Defekts verlängert sich mit steigender Einfallsenergie.

7.7.2. Abscheidung bei erhöhter Substrattemperatur

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse nach einer Abscheidung von $7,5 \times 10^{12} \text{ C}_{58}^+$ -Ionen ($1,05 \times 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$, 1,05 MLE) bei $E_0 = 6 \text{ eV}$ für den Fall einer erhöhten Substrattemperatur von $T_S = 563 \text{ K}$ auf eine vorstrukturierte HOPG-Oberfläche dargestellt.

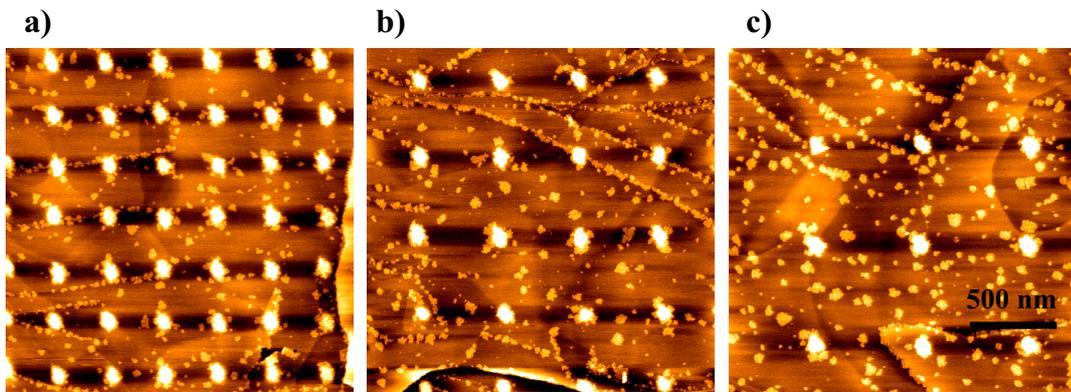


Abbildung 52: ICM-AFM-Bilder nach der Abscheidung von $7,5 \times 10^{12} \text{ C}_{58}^+$ -Ionen ($1,05 \times 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$, 1,05 MLE) bei $E_0 = 6 \text{ eV}$ und $T_S = 563 \text{ K}$ auf eine vorstrukturierte HOPG-Oberfläche. Defektabstände: (a) 300 nm, (b) 450 nm, (c) 600 nm. Alle Bilder zeigen Ausschnitte von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

| Defektabstand/nm | a) 300 | b) 450 | c) 600 |
|----------------------------|-------------|-------------|--------------|
| Inseln pro Zelle | 5 ± 2 | 10 ± 2 | (18 ± 3) |
| Inseln pro μm^2 | 56 ± 22 | 49 ± 10 | (50 ± 8) |

Tabelle 7: Inseln pro Zelle und pro μm^2 für die in Abbildung 52 gezeigten AFM-Bilder. Die Fehler basieren auf der Standardabweichung des Datensatzes. In Klammern: Werte für durch Stufenkanten gestörte Bereiche.

Gegenüber der Abscheidung bei 6 eV/300 K (Tabelle 5) und nachfolgendem Tempern ist die Anzahl der Inseln pro Zelle auf der vorstrukturierten Oberfläche bei gleicher C_{58}^+ -Dosis bei (a) 300 nm Defektabstand von 1,3 auf 5, bei (b) 450 nm Defektabstand von 8

auf 10 und bei (c) 450 nm Defektabstand von 8 auf 10 erhöht (Tabelle 7). Dieses Verhalten lässt sich mit einer verringerten lateralen Haftwahrscheinlichkeit der C_{58} -Käfige an den Defektzentren erklären.

7.8. Topographie der Oberfläche nach der Desorption

C_{58} -Filme lassen sich von natürlichen HOPG-Oberflächen partiell resublimieren, wobei ein Teil der Adsorbate eine kovalent verknüpfte Ketten- oder Netzwerkstruktur ausbildet (vergleiche Abschnitt 5.2.4). Im Falle der Abscheidung bei $E_0 = 6$ eV verbleibt nach dem Heizen auf $T_S = 1100$ K etwa 13 % der ursprünglichen C_{58} -Bedeckung auf der Oberfläche.

Die Oberfläche nach einer Abscheidung von $7,5 \times 10^{12}$ C_{58}^+ -Ionen ($1,05 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,05 MLE) bei $E_0 = 6$ eV und $T_S = 300$ K auf eine vorstrukturierte HOPG-Oberfläche und nachfolgender Desorption bei 1100 K ist in Abbildung 53 dargestellt.

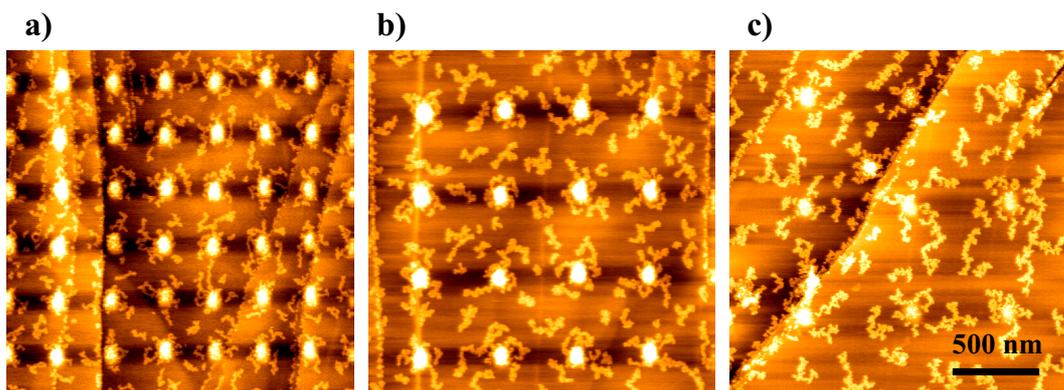


Abbildung 53: *Intermittent contact*-AFM-Bilder nach der Abscheidung von $7,5 \times 10^{12}$ C_{58}^+ -Ionen ($1,05 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,05 MLE) bei $E_0 = 6$ eV und $T_S = 300$ K auf eine vorstrukturierte HOPG-Oberfläche und Durchführung der Thermodesorptionsprozedur. Defektabstände: (a) 300 nm, (b) 450 nm, (c) 600 nm. Alle Bilder zeigen Ausschnitte von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Auch hier wird im Falle eines Defektabstandes von 300 nm eine erfolgreiche Anlagerung der Desorptionsrückstände an die FIB-Defekte erzielt – vergleichbar mit den in Abbildung 50 gezeigten Daten nach thermisch induzierter Reorganisation der Inseln. Die Bildung der zurückbleibenden Ketten- und Netzwerkstrukturen findet bereits bei der

| Defektabstand/nm | a) 300 | b) 450 | c) 600 |
|----------------------|---------------|---------------|-----------------|
| Inseln pro Zelle | $1,4 \pm 0,7$ | $2,8 \pm 1,2$ | $(6,7 \pm 0,6)$ |
| Inseln pro μm^2 | 16 ± 8 | 14 ± 6 | (19 ± 2) |

Tabelle 8: Inseln pro Zelle und pro μm^2 für die in Abbildung 53 gezeigten AFM-Bilder. Die Fehler basieren auf der Standardabweichung des Datensatzes. In Klammern: Werte für durch Stufenkanten gestörte Bereiche.

Abscheidung von C_{58}^+ auf der HOPG-Oberfläche statt, wie durch die Energieabhängigkeit der Oberflächenbedeckung mit Sublimationsrückständen gezeigt wurde (vergleiche Abschnitt 5.2.4 und Abbildung 33).

7.9. Desorption von C_{58} nach Deuterierung

In Abschnitt 6 wurde beschrieben, dass sich auf HOPG abgeschiedene C_{58} -Filme durch Exponierung gegenüber atomarem Deuterium zu $C_{58}D_x$ (x variiert mit den Reaktionsbedingungen zwischen 6 und 30) umwandeln lassen. Während die Desorption unbehandelter C_{58} -Filme bei Heizen der Oberfläche auf 1100 K nicht desorbierbare Strukturen hinterlässt, sind $C_{58}D_x$ -Filme (von natürlichem HOPG) nahezu vollständig desorbierbar.

Es ist zu untersuchen, ob sich die Abscheidungen auf vorstrukturierten HOPG-Substraten nach einer Deuterierung durch Exponierung der C_{58} /HOPG-Oberfläche mit D-Atomen (vergleiche Abschnitt 6.5) unter Ausbildung von $C_{58}D_x$ -Spezies vollständig sublimieren lassen. In Abbildung 54 sind AFM-Bilder einer HOPG-Oberfläche nach Abscheidung von $5,6 \times 10^{12}$ C_{58}^+ -Ionen ($7,9 \times 10^{13}$ Ionen cm^{-2} , 0,79 MLE) bei $E_0 = 6$ eV und $T_S = 300$ K auf eine vorstrukturierte HOPG-Oberfläche gezeigt, welche *in situ* getempert, der Luft ausgesetzt und anschließend unter UHV-Bedingungen mit $3,24 \times 10^{16}$ D-Atomen pro cm^2 bestrahlt und auf 1100 K geheizt wurde. Entgegen der im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Ergebnisse lassen sich die Filme nach einer Deuterierung (nahezu) vollständig desorbieren. Die Methode stellt ein Verfahren zur Entfernung der hergestellten Nanostrukturen dar.

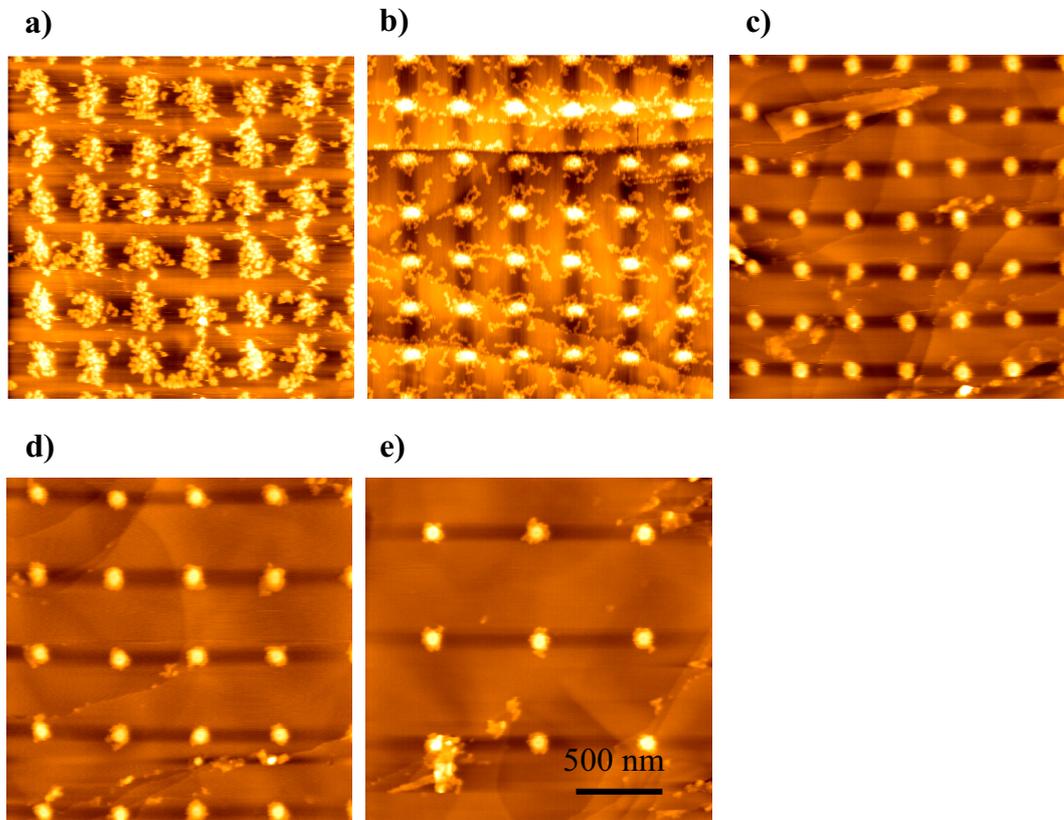


Abbildung 54: (a) und (b): ICM-AFM-Bilder der Oberfläche nach Abscheidung von $7,5 \times 10^{12} C_{58}^+$ -Ionen ($1,05 \times 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 1,05 MLE) bei $E_0 = 6 \text{ eV}$ und $T_S = 300 \text{ K}$ auf vorstrukturierte HOPG-Oberflächen mit folgenden Weiterbehandlungen: (a) Tempern unter UHV-Bedingungen *in situ* für 10 min bei 550 K (vergleiche Abbildung 50a), (b) Tempern *in situ* auf 1100 K (vergleiche Abbildung 53a). (c)–(e): AFM-Bilder der Oberfläche nach Abscheidung von $5,6 \times 10^{12} C_{58}^+$ -Ionen ($7,9 \times 10^{13}$ Ionen cm^{-2} , 0,79 MLE) bei $E_0 = 6 \text{ eV}$ und $T_S = 300 \text{ K}$ auf eine vorstrukturierte HOPG-Oberfläche. Die Probe wurde *in situ* getempert, der Luft ausgesetzt, anschließend unter UHV-Bedingungen mit $3,24 \times 10^{16}$ D-Atomen pro cm^2 bestrahlt und auf 1100 K geheizt. Defektabstände (a)–(c): 300 nm, (d) 450 nm, (e) 600 nm. Alle Bilder zeigen Ausschnitte von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

7.10. Zusammenfassung

Durch eine Vorstrukturierung der HOPG-Substrate mittels eines fokussierten Ionenstrahlschreibers wurden gezielt reaktive Zentren erzeugt, welche – ähnlich wie die natürlichen Reaktionszentren (Stufenkanten, Defekte, Domänengrenzen) des HOPG – Reaktionspartner für die Anbindung von C_{58} -Molekülen darstellen. Die Morphologie der künstlich hergestellten Defekte wurde experimentell mittels Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit der Ga^+ -Ionendosis bestimmt und mit den Ergebnissen einer Monte-Carlo-Simulation verglichen. Im Gegensatz zu der statistischen Natur der lateralen Verteilung der natürlichen Reaktionszentren lassen sich beliebige Strukturen erzeugen, um die Oberfläche gezielt zu gestalten. Die in dieser Arbeit hergestellten Defektzentren sind in einem quadratischen Gitter periodisch angeordnet. Durch geeignete Wahl der Defektabstände Δ_{Def} in Relation zur mittleren freien Weglänge Λ der Cluster bei einer thermisch induzierten Migration/Reorganisation der Inseln wurde eine Nanostrukturierung von $(C_{58})_m$ -Inseln auf der vorstrukturierten HOPG-Substratoberfläche erreicht. C_{58} -Moleküle lassen sich nur partiell vom HOPG-Substrat resublimieren. Auf dieser Basis wurde gezeigt, dass bei geeigneter Wahl der Defektabstände auch die beim Heizen der Oberfläche oberhalb der Desorptionsschwelle auf dem Substrat zurückbleibenden polymeren Ketten (vergleiche Abschnitt 5.2.4) an den Reaktionszentren anhaften. Die Umwandlung der C_{58} -Filme durch Exponierung gegenüber atomarem Deuterium wurde ebenfalls auf vorstrukturierten Substraten durchgeführt. Die intermolekular lediglich durch schwache van-der-Waals-Kräfte wechselwirkenden $C_{58}D_x$ -Spezies lassen sich erfolgreich vom Substrat sublimieren. Auf dieser Basis wurde ein Verfahren zur Löschung der hergestellten $(C_{58})_m$ Nanostrukturen vorgestellt. Die periodischen $(C_{58})_m$ -Inseln stellen die ersten auf massenselektierten Clustern basierenden nanostrukturierten Materialien dar.

Die experimentellen Arbeiten zur Untersuchung der Morphologie der per FIB hergestellten amorphen Kohlenstoffzentren stellen die Grundlage für weitere Arbeiten zur Nanostrukturierung von HOPG durch thermisch aktivierte O_2 -Ätzung dar [183].

8. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren

8.1. Motivation

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (*single walled carbon nanotubes*, SWNTs) versprechen aufgrund ihrer elektronischen [184–187], mechanischen [188], thermischen [189] und optischen [190, 191] Eigenschaften vielzählige Anwendungen [192], wie beispielsweise in miniaturisierten elektronischen Bauteilen [186, 193–203], als Feldemitter [204], in Sensoren [20, 205, 206] oder als Werkstoffe hoher mechanischer Belastbarkeit [207, 208]. Die elektronischen Eigenschaften von SWNTs variieren mit ihrer geometrischen Struktur, welche durch den chiralen Winkel und Durchmesser gegeben ist und gewöhnlicherweise durch die Indices n und m ausgedrückt wird. Für ideale SWNTs lassen sich die elektronischen Eigenschaften durch quantenmechanische Methoden beispielsweise unter Verwendung des *tight binding*-Modells berechnen [187]. Im realen Fall sind jedoch lokale Störungen, wie scharfe Biegungen, Bruchstellen, Torsionsspannungen [209, 210], uniaxiale Streckung [210] und die Umgebung der SWNTs [211] zu berücksichtigen. Die elektronischen Eigenschaften der halbleitenden SWNTs können neben Transportmessungen [212] über zwei spektroskopische Verfahren experimentell bestimmt werden: Photolumineszenz- (PL) [190, 191, 213] und (Resonanz-) Raman- [214–216] Spektroskopie.

Im Rahmen der Vorarbeiten wurde gezeigt, dass sich SWNTs unter Verwendung einer AFM-Spitze manipulieren lassen. Hierdurch werden Defekte, uniaxiale (mechanische) Spannung und Torsion hervorgerufen. Gegenwärtig ist noch nicht vollständig verstanden, welchen Einfluss diese auf die elektronischen Eigenschaften einer SWNT haben [217–221]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Methode entwickelt werden, welche erstmals die Kombination von AFM und PL-Mikroskopie zur Untersuchung individueller SWNTs und ihrer lokalen Umgebung, Biegung, Orientierung und Nachbarschaft/Bündelung mit anderen SWNTs (ggf. durch Manipulation hervorgerufen) auf Oberflächen ermöglicht. Die Methode soll zunächst am Beispiel der Untersuchung einer mit Bündeln angereicher-

ten SWNT-Suspension demonstriert werden. Es werden einige repräsentative PL-Karten diskutiert und der Bündelanteil der SWNT-Suspension abgeschätzt. Untersuchungen hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften durch uniaxiale Streckung und Torsion sowie Energietransfer sind Teil der weiterführenden Arbeiten.

(Ein alternatives Verfahren zur Untersuchung individueller SWNTs, die Rasternahfeldmikroskopie (NSOM, *near field scanning optical microscopy*), wird in Ref. [222] und [223] diskutiert.)

8.1.1. Relevanz der Einzelröhren-Messungen

Die herkömmlichen Syntheseverfahren von SWNTs (siehe Abschnitt 8.3) führen stets zu einem Röhrengemisch unterschiedlicher Kombinationen von n und m . Die Durchmesser-Verteilung kann zwar durch die Wahl der Synthesebedingungen (Temperatur, Katalysator) beeinflusst werden (siehe Abschnitt 8.3 und Ref. [224]), jedoch führen alle gegenwärtig bekannten Synthesemethoden zu einer Mischung metallischer und halbleitender Röhren, und eine selektive Synthese einer bestimmten (n,m) -Röhre ist (derzeit noch) nicht möglich. Die Abtrennung einer oder weniger bestimmter (n,m) -Röhrensorten aus der breiten Verteilung gelingt jedoch beispielsweise mittels Dichtegradientenzentrifugation [225] (siehe Seite 148). An derartigen Proben lassen sich die photophysikalischen Eigenschaften einzelner Spezies bestimmen, jedoch handelt es sich jedoch immer noch um Ensemblemessungen, bei denen bestimmte Informationen individueller Röhren durch die Mittelung über das Ensemble verloren gehen. Insbesondere der Einfluss der Wechselwirkung einer individuellen SWNT zur Umgebung (Tensidhülle, Bündelung bei statistischer Bündelgrößenverteilung), die Defektdichte [226], der Einfluss der Länge und anderer Inhomogenitäten sowie Blinkverhalten⁹ lassen sich nur durch die spektroskopische Charakterisierung individueller Spezies eines inhomogenen Ensembles bestimmen. Während Einzelmolekül-Messungen in Vakuum, Luft und Lösung möglich sind (und durchgeführt wurden (Ref. [227, 228])), gestattet die Spektroskopie auf Marker enthaltenden

⁹Blinken: Fluktuation der Intensität oder der spektralen Position der Fluoreszenz

Oberflächen die Wiederauffindung der selben SWNTs und ergänzende Charakterisierung mit anderen experimentellen Methoden, wie beispielsweise der Rastersondenmikroskopie. Hierdurch soll neben dem Umgebungseinfluss geklärt werden, ob eine SWNT bestimmte fluorophore Zentren besitzt, oder die Excitonrekombination unter PL-Emission an jedem Ort der Nanoröhre stattfinden kann. Die Streuung der Peakpositionen in den Einzelmolekül-Spektren liefert eine Referenz zu den in Ensemblesmessungen erhaltenen Linienbreiten, in welchen sich die Umgebungseinflüsse über die Unterschiede zwischen verschiedenen Molekülen herausmitteln oder zu einer Linienverbreiterung führen. Die Manipulation einzelner SWNTs gestattet die Untersuchung des Einflusses von Biegung, uniaxialer Streckung und Torsion auf ihre elektronischen Eigenschaften.

8.2. Struktur und Eigenschaften

Beim Aufrollen eines Papierblatts und Zusammenfügen der Kanten auf Stoß resultiert eine Röhre. SWNTs kann man sich am besten als analog zum Papierblatt aufgerollte Graphenlagen vorstellen. Der Sechsring ist die kleinste kristallographische Einheit (Elementarzelle) einer Graphenlage. Letztere lässt sich also gedanklich durch wiederholte Translation in zwei Richtungen gleicher Länge konstruieren, welche durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 mit $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 60^\circ$ und $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$ gegeben sind (Abbildung 55a). Die Struktur von Kohlenstoffnanoröhren basiert auf der immer wiederkehrenden kleinsten Einheit einer Graphenlage, der Elementarzelle. In Abbildung 55a ist die Konstruktion einer SWNT schematisch dargestellt. Eine SWNT ist charakterisiert durch den chiralen Winkel θ , welcher durch den chiralen Vektor

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (15)$$

$(n, m \in \mathbb{N}, 0 \leq m \leq n)$ definiert wird [3]. Der Vektor \vec{C}_h verbindet zwei kristallographisch identische Stellen A und O einer SWNT auf der Graphenschicht. Die SWNT wird geometrisch konstruiert durch ein Aufrollen der Graphenschicht in der Art, dass die beiden durch A und O laufenden Senkrechten zu \vec{C}_h zur Deckung kommen. Die

(n,m) -Nomenklatur bietet den Vorteil einer raschen Bestimmung des Durchmessers einer (n,m) -SWNT zu [3]

$$d = \frac{\vec{C}_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}}{\pi}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}d_{C-C} \quad (16)$$

mit einem C-C-Bindungsabstand von $a_{C-C} = 1,421 \text{ \AA}$. Der chirale Winkel beträgt

$$\theta = \arctan \left(\frac{\sqrt{3}m}{(m + 2n)} \right)$$

und hängt nur von n und m ab. SWNTs mit $m = 0$ und $m = n$ werden als Zickzack- bzw. Sessel-Röhren bezeichnet und haben einen chiralen Winkel von 30° bzw. 0° , und Röhren mit $0^\circ < \theta < 30^\circ$ nennt man chirale Röhren. In Analogie dazu können Röhren mit einem chiralen Winkel von $30\text{--}60^\circ$ gebildet werden, wobei sich die Richtung der helikalen Windung der Graphitgitterpunkte entlang der Röhrenachse umkehrt. (Man nimmt an, dass bei den gängigen Synthesemethoden ein racemisches Gemisch erzeugt wird. Links- und rechtsgängige Kohlenstoffnanoröhren konnten bislang noch nicht voneinander getrennt werden.) Viele Eigenschaften einer SWNT hängen stark vom chiralen Vektor ab, wie z.B. Anzahl der Atome in ihrer Elementarzelle. Letztere ist durch die Länge von \vec{C}_h und des senkrecht dazu zeigenden Translationsvektors \vec{T} (vergleiche Abbildung 55) gegeben und kann einfach durch das Kreuzprodukt beider Vektoren berechnet werden (Ref. [229]):

$$\left| \vec{C}_h \times \vec{T} \right| = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}^2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (17)$$

Dabei bezeichnet d_R den größten gemeinsamen Teiler zwischen $2n + m$ und $2m + n$. Teilt man Gleichung 17 durch die Fläche der Einheitszelle der Graphenschicht, welche durch $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_1| = \sqrt{3}a^2/2$ gegeben ist, berechnet sich die Anzahl der Hexagone N in einer Elementarzelle zu (Ref.[229]):

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (18)$$

Somit enthält beispielsweise die Elementarzelle einer (8,8)-Röhre 6 Sechsringe, wohingegen die Elementarzelle einer (8,7)-Röhre (bei fast gleichem Durchmesser) 338 Sechsringe enthält. Für Sesselröhren (n,n) und Zickzackröhren $(n,0)$ beträgt $N = 2n$.

Nach theoretischen Vorhersagen sind alle Röhren, für die $(n - m) \bmod 3 = 0$ gilt, metallisch und alle, für die $(n - m) \bmod 3 = 1, 2$ gilt halbleitend. Man könnte sich vorstellen, dass die Enden von SWNTs mit fullerenartigen Halbschalen verschlossen sind. Die dünnste Röhre mit einer die IPR (vergleiche Abschnitt 2.2) erfüllenden Endkappe (C₆₀-Halbkugel) ist die (5, 5)-Röhre.

Für reale SWNTs wurden verschiedene Arten intrinsischer und gezielt erzeugter Defekte vorhergesagt. Es wird angenommen, dass Fünf- oder Siebenringe einen oder mehrere Sechsringe ersetzen können, was einer Abwinkelung der SWNT entspricht. Die Seitenwände können neben den sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen sp³-hybridisierte Zentren aufweisen, welche z.B. mit H-, OH- [226], NH₂- oder COOH-Gruppen [230] funktionalisiert sein können.

8.3. Herstellungsverfahren

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten SWNT-Suspensionen wurden innerhalb der Arbeitsgruppe von F. Hennrich hergestellt. Zum Verständnis der Arbeit und Charakterisierung des Materials werden die Herstellungs- und Aufbereitungsverfahren, welche die Materialeigenschaften und die Qualität der Röhren beeinflussen, beschrieben.

Kohlenstoffnanoröhren wurden erstmals in den Reaktionsprodukten nach Lichtbogenverdampfung von Graphit beobachtet [2, 231]. Im Gegensatz zur Fulleren synthese (vergleiche Seite 4) enthält das Graphit-Ausgangsmaterial Übergangsmetalle als Katalysator. Inzwischen existieren verschiedene Verfahren zur Herstellung von SWNTs, doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren (DWNTs) und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs), deren Varianten zu unterschiedlichen Produkten bezüglich der Längen- und Durchmesser verteilung, Defektdichte [226], Ausbeute und Anteil an Nebenprodukten (Ruß) führen.

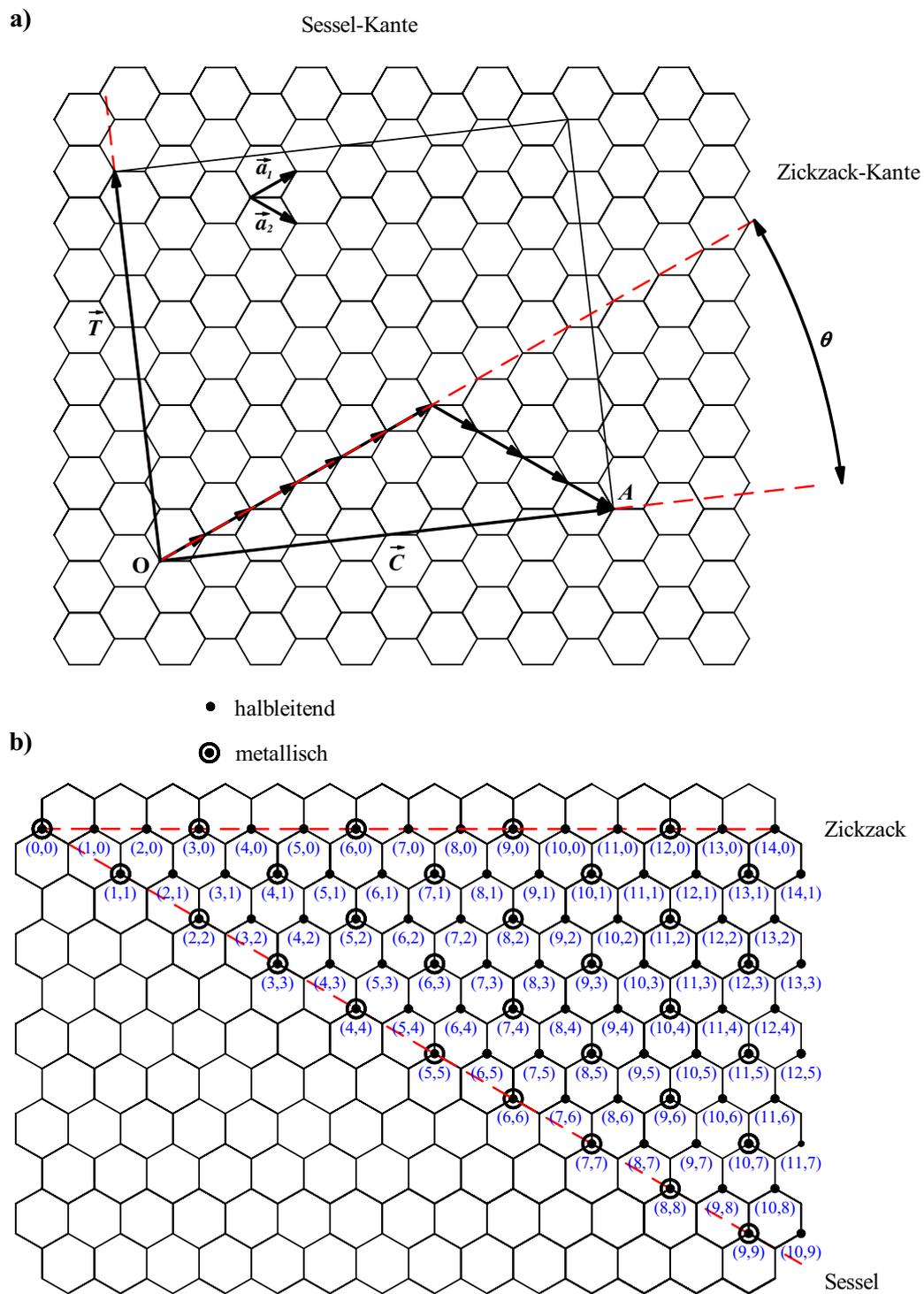


Abbildung 55: (a) Konstruktion einer (6,4)-SWNT aus den Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 . (b) Mögliche chirale Vektoren, symbolisiert durch verschiedene (n, m) -Werte

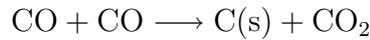
An dieser Stelle sollen die Herstellungsverfahren der in dieser Arbeit verwendeten SWNTs beschrieben werden:

1. PLV-Verfahren: (PLV: *pulsed laser vaporization*) Das PLV-Verfahren zur Herstellung von SWNTs wurde 1995 von Guo *et al.* [232] entwickelt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten SWNTs werden mit einer Variante des Guo'schen PLV-Verfahrens hergestellt. In einem 1000–1200 °C heißen Ofen wird in einem T-förmigen Quarzrohr ein Graphitstab (Toyo Tanso, 1 % Co und Ni als Katalysator) mit einem gepulsten Nd : YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) bestrahlt. Zur gleichmäßigen Materialabtragung wird der Graphitstab senkrecht zur Bestrahlungsrichtung rotiert und hin und her bewegt. Durch den Laserpuls wird Kohlenstoffmaterial aus dem Graphitstab in die Gasphase überführt, wobei sich ein Kohlenstoffplasma ausbildet. Der Graphitstab befindet sich in einer Inertgasatmosphäre (Ar, 500 mbar). Ein Ar-Massenfluss von 50 sccm gewährleistet den Abtransport der entstehenden SWNTs aus der geheizten Zone, welche auf einem Papierfilter außerhalb des Ofens abgeschieden werden. Die erhaltene Ausbeute an SWNTs liegt bei etwa 50 % bezüglich verdampftem Kohlenstoff. Die Durchmesser- und Verteilung kann durch die Prozess- und Temperatur und den Gasdruck variiert werden, wobei die Variation durch sinkende Nanoröhrenausbeute limitiert ist [233]. In einem größeren Bereich kann sie durch die Wahl anderer Katalysatorelemente beeinflusst werden [224], z.B. entstehen bei Verwendung von Pd und Rh Röhren kleinerer Durchmesser.

Im Gegensatz zum Lichtbogenverfahren gestattet die Laserverdampfung eine bessere Kontrolle der Wachstumsbedingungen sowie eine größere Ausbeute an SWNTs [232].

2. HiPCO-Verfahren: Das HiPCO-Verfahren basiert auf einem in der Gasphase bei 800–1200 °C ablaufenden katalytischen Prozess. Bei der Einleitung von (gasförmigem) FeCO_5 entstehen durch thermische Zersetzung katalytisch aktive Fe-Partikel, an welchen die Disproportionierung von als Kohlenstofflieferant eingesetztem CO

nach der Boudouard-Reaktion [234]



zur Bildung von SWNTs führt [235]. Der Wachstumsmechanismus ist in Ref. [236] diskutiert. Entgegen den in früheren Arbeiten mit Kohlenwasserstoffverbindungen als Kohlenstofflieferanten hergestellten SWNTs und Kohlefasern [237–243] führt die Verwendung von CO als Edukt zu einer geringeren Verunreinigung der Produkte mit amorphem Kohlenstoff. Die Durchmesser-Verteilung der Röhren ist durch den CO-Druck (1–10 bar) im Bereich von 0,7–1,4 nm einstellbar, womit gegenüber dem PLV-Verfahren auch dünnere SWNTs, wie z.B. die (5,5)-Röhre mit dem Durchmesser des C₆₀-Moleküls von 0,7 nm, erreichbar sind. Per HiPCO-Verfahren hergestellte SWNTs wurden von Tubes@Rice, Houston, Texas bezogen.

8.4. Herstellung stabiler SWNT-Suspensionen

Mittels *spin coating* wurden Proben von SWNTs auf Saphirsubstrate, welche Markierungen (vergleiche Abschnitt 9.2) enthalten, aufgebracht. Ausgangsmaterial hierfür sind stabile Suspensionen von SWNTs, die idealerweise schon durch Spektroskopiemethoden ((n,m) -Verteilung) und AFM (Längen- und Durchmesser-Verteilung) charakterisiert wurden. Letztere werden durch Suspension von 15 mg SWNT-Rohmaterial in 30 ml D₂O mit 1 Gew.-% Natriumcholat (Sigma Aldrich) oder SDBS (Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sigma Aldrich) unter Verwendung eines Ultraschall-Dispergators (Bandelin, Leistung $P = 200$ W, 20 kHz, 1 h bei 10 % Leistung), ausgestattet mit einer Titanspitze (13 mm), hergestellt. Einige der SWNT-Suspensionen wurden einer Längenseparation mittels Grössenausschlusschromatographie [244] (s.u.) unterworfen. Bei allen Suspensionen wurde die Durchmesser-Verteilung mittels Dichtegradientenzentrifugation eingeschränkt, wobei auch der Rußanteil und Katalysatorpartikel entfernt werden.

8.4.1. Aufreinigung und Trennverfahren

(i) Zentrifugation: Die bei der Herstellung des SWNT-Rohmaterials entstehenden Agglomerate von SWNTs werden durch die Ultraschallbehandlung größtenteils aufgetrennt, wobei eine Beigabe des Tensids zur Umhüllung der einzelnen SWNTs – jedoch auch von Bündel zweier oder mehrerer Nanoröhren (vergleiche Abschnitt 13.2) – mit Tensidmonolagen/Micellen führt. Um eine wohldefinierte Ausgangssuspension zu erhalten, lassen sich die Einzelröhren von den Bündeln und verschiedenen Rückständen (Katalysatorpartikel, amorpher Kohlenstoff) mittels Ultrazentrifugation (150000 g, 24 h) abtrennen. Dabei kann sowohl eine Fraktion, welche ausschließlich Einzelröhren enthält, als auch eine Bündel enthaltende Fraktion weiterverarbeitet werden. Der Bündelanteil und die Ausbildung größerer Agglomerate (vergleiche Abbildung 70) nimmt mit der Standzeit der Suspension zu [245].

(ii) Größenausschlusschromatographie: Die Größenausschlusschromatographie basiert auf einem Gelfiltrationsmedium (Sephacryl S-500, Amersham Biosciences), in dessen Poren Nanoröhren mit steigender Länge eine kürzere Verweildauer aufweisen. Das Verfahren dient hier u.a. zum Ausschluss von bei der Ultraschallbehandlung entstehenden kurzen SWNT-Fragmenten (vergleiche Ref. [244, 246]), welche zwar unter Umständen eine hohe Photolumineszenzquantenausbeute besitzen und somit im Photolumineszenzbild als deutliches Signal erscheinen können, jedoch im entsprechenden AFM-Bild nicht eindeutig von anderweitigen Partikeln unterscheidbar sind.

(iii) Dichtegradientenzentrifugation: [247–249] Die Dichte der in wässriger Suspension vorliegenden Tensid-SWNT-Gebilde hängt vom Röhrendurchmesser, der Beladung mit Seife und der Interkalation von Wassermolekülen [250] ab. Während der Zentrifugation einer Lösung von Iodixanol (Optiprep, Sigma-Aldrich) bildet sich ein Dichtegradient aus. Bei der Zentrifugation der Tensid-SWNT-Suspension nach Zugabe von Iodixanol führen die Röhren eine Bewegung entlang des Dichtegradienten aus. Sobald die Dichte des Tensid-SWNT-Gebildes mit der Dichte der Iodixanol-Lösung übereinstimmt, endet die Bewegung der Nanoröhre.

8.4.2. Bestimmung der Durchmesser- und Längenverteilungen

Die Bestimmung der Durchmesser- und Längenverteilung durch (n, m) -Zuordnung der aus Photolumineszenzkarten gewonnenen E_{22} und E_{11} -Bandlücken [190] gestaltet sich aufgrund mit (n, m) variierender Photolumineszenzquerschnitte [251] schwierig.

Die Durchmesser- und Längenverteilungen der SWNTs lassen sich mittels ICM-AFM nach *spin coating* der Nanoröhrenlösungen auf Siliziumwafern und nachfolgendem Spülen mit Wasser und Aceton bestimmen. Die Durchmesser und Längen der vermessenen Röhren werden aus den AFM-Bildern mit Hilfe des Software-Pakets SIMAGIS (Smart Imaging Technologies Co.) mit einer dabei erzielten Genauigkeit von 0,2 nm (Höhe) bzw. 20 nm (laterale Richtung) [252, 253] entnommen (vergleiche Abschnitt 3.11). Typischerweise wurden im Rahmen dieser Arbeit SWNTs mit mittleren Längen von 600–1000 nm verwendet.

8.5. Elektronische Eigenschaften von SWNTs

Für Nanoröhren mit einem hinreichend großen Durchmesser ($d > 1,5$ nm) kann die elektronische Bandstruktur aus einer flachen Graphenfläche durch Anwendung des Zonenfaltungsschemas berechnet werden [254]: Das berechnete Valenz- ($E < E_F$) und Leitungsband ($E > E_F$) der Graphenschicht in der ersten Brillouin-Zone, welche mit dem π -Band *nearest neighbor tight-binding*-Modell berechnet wurde, ist in Abbildung 56a dargestellt. Valenz- und Leitungsband sind relativ zum Fermi-Energieniveau (E_F) symmetrisch zueinander. Am K-Punkt berühren sich Valenz- und Leitungsband (van Hove-Singularität). In Abbildung 56b ist die Valenzbandenergie als Konturkarte abgebildet, wobei die hellere Graustufen die Bereiche höherer Energie darstellen. Die Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 spannen die erste Brillouin-Zone auf. Die hexagonalen Einheiten stellen Gitterstruktur des Graphits im reziproken Raum dar. Um die mit K und K' bezeichneten Punkte treten kegelförmige Strukturen auf, welche aus der Dispersionsrelation resultieren.

Durch das Aufrollen der Graphenschicht wird der Wellenvektor \vec{k}_\perp in senkrechter

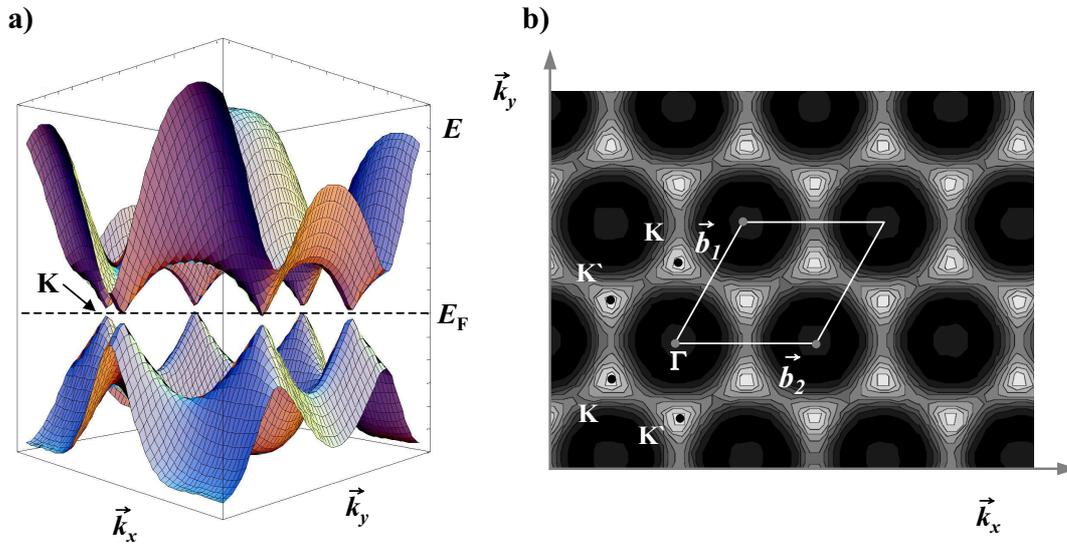


Abbildung 56: (a) Valenz- und Leitungsbander einer Graphenschicht in der ersten Brillouin-Zone, (b) Valenzbandenergie einer Graphenschicht, als Graustufen-Konturkarte in Abhängigkeit der Wellenvektoren \vec{k}_x und \vec{k}_y dargestellt. Die erste Brillouin-Zone ist eingetragen. Nach Ref. [255] erstellt.

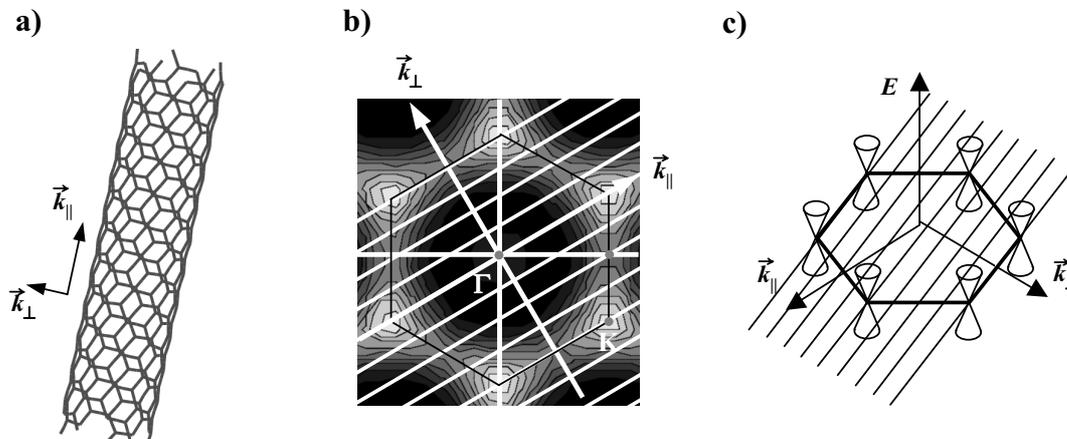


Abbildung 57: Nomenklatur von \vec{k}_{\parallel} und \vec{k}_{\perp} bezüglich der Nanoröhrenachse; (b) Konturkarten-Darstellung der Valenzbandenergie einer (4,4)-Röhre in einer reziproken Graphitelementarzelle im k -Raum mit eingetragenen Beiträgen der Wellenvektoren; (c) Schematische Darstellung der Dispersionskegel am Fermi-Energieniveau. Nach Ref. [256].

Richtung zur Röhrenachse quantisiert. Die zugehörige Randbedingung ist $\pi \times |\vec{k}_\perp| = |\vec{k}_\perp| \times |\vec{C}_h| = 2\pi q$ mit $q \in \mathbb{N}^+$. Parallel zur Röhrenachse können sich die Elektronen frei bewegen. Zeichnet man die erlaubten Beiträge der Wellenvektoren einer Nanoröhre in die erste Brillouin-Zone der Graphenschicht ein (Abbildung 57c), erhält man parallele äquidistante Linien. Jede der parallelen Linien entspricht einem eindimensionalen Subband. Die die K-Punkte schneidenden Linien repräsentieren den Fall einer metallischen Nanoröhre.

In Abbildung 58 sind drei verschiedene Überlagerungen der Subbänder mit dem K-Punkt dargestellt, welche durch p indiziert werden. Die Klassifizierung erfolgt durch die Familienabhängigkeit. Für metallische Röhren ist $p = 0$, für halbleitende Röhren ist $p = \pm 1$. Im Fall eines den K-Punkt berührenden Subbandes handelt es sich um eine metallische Nanoröhre; wird das Subband nicht berührt, ist die Nanoröhre halbleitend.

Bei Graphit liegt der K-Punkt bei $1/3(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$. Eine Nanoröhre ist metallisch wenn

$$|\vec{C}_h| \times k = 2\pi q = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \frac{1}{3}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) = n - m = 3q$$

(mit $q \in \mathbb{N}^+$) und halbleitend wenn $n - m \neq 3q$. Dementsprechend sind $2/3$ aller theoretisch existierenden Nanoröhren halbleitend und $1/3$ metallisch. Gegenwärtig ist nicht auszuschließen, dass das Verhältnis zwischen metallischen und halbleitenden Nanoröhren mit den Synthesebedingungen oder Trennverfahren variiert. Experimente zur Bestimmung des Verhältnisses metallischer zu halbleitenden Nanoröhren gestalten sich schwierig.

Steigt der Durchmesser, so steigt auch die Anzahl der Subbänder, und die Eigenschaften werden denen des Graphits ähnlicher. Die Anzahl der Sechsringe pro Elementarzelle (welche anhand Gleichung 18 gegen ist) ist ein Maß für die Anzahl der bindenden und antibindenden Bänder einer Nanoröhre, welche aus den Valenz- und Leitungsbändern einer flachen Graphenschicht entstehen.

Die Zustandsdichte ist nach Ref. [257] durch

$$\text{DOS}(E) = \frac{2}{N_B} \sum_{q=1}^{N_B} \int \frac{1}{\left| \frac{dE_q(k)}{dk} \right|} \delta(E_q(k) - E) dE \quad (19)$$

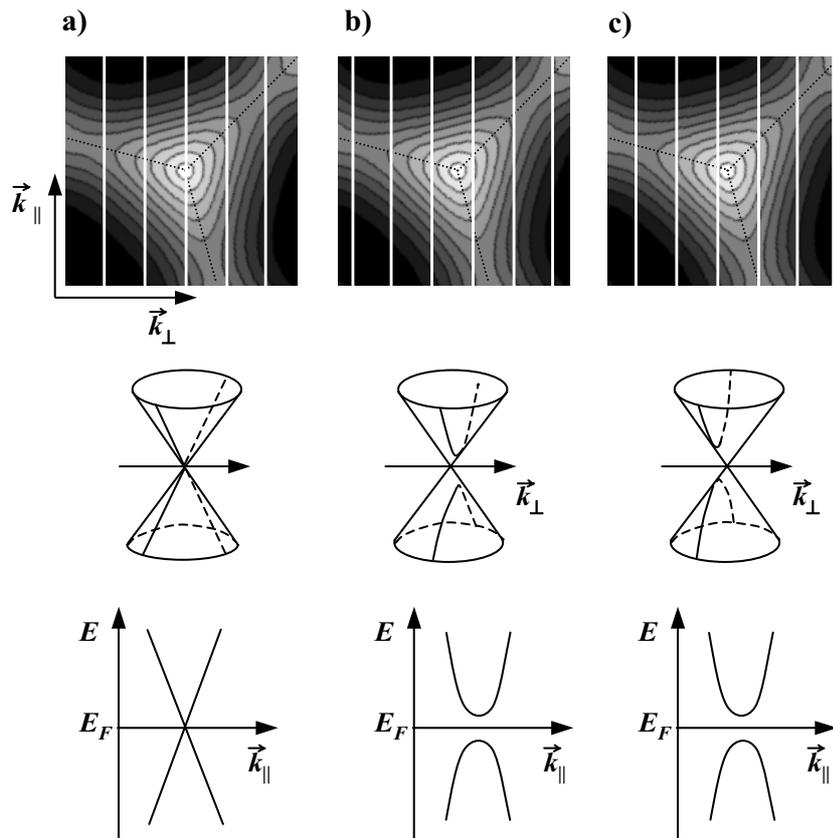


Abbildung 58: Energiedispersion der Subbänder um K mit Fallunterscheidung: (a) Metallische Nanoröhre mit $p = 0$, (b) und (c) halbleitende Nanoröhren ($p = +1$ und $p = -1$) mit elektronischer Bandlücke um E_F . Nach Ref. [256].

(mit N_B : Anzahl der eindimensionalen elektronischen Bänder) gegeben. An den Stellen im k -Raum, an welchen $E_q(k)$ ein Extremum besitzt, resultiert eine Singularität der Zustandsdichte. Diese eindimensionalen Strukturen werden als van Hove-Singularitäten bezeichnet (vergleiche Abbildung 56a).

Die Zustandsdichte einer Kohlenstoffnanoröhre lässt sich unter Berücksichtigung der *tight binding*-Näherung berechnen [257]. Dabei wird nur die C-C-Wechselwirkungsenergie γ_0^b der nächsten Nachbarn berücksichtigt. Dies bedingt eine Korrektur bezüglich der Verringerung des Überlappungsintegrals S zwischen den an verschiedenen Atomen lokalisierten Wellenfunktionen, welche durch die Krümmung der Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhre gegenüber einer Graphenlage verursacht wird. Im konkreten Fall wird die Wechselwirkungsenergie γ_0 zu (Ref. [257]):

$$\gamma_0(d_t) = \gamma_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{d_{C-C}}{d_t} \right)^2 \right]$$

korrigiert. Neben der Verringerung des Überlappungsgrades werden die Dispersionskegel (vergleiche Abbildung 57) hexagonal verzerrt (*trigonal warping*-Effekt) [258].

Die realen Bandstrukturen können durch verschiedene andere Faktoren beeinflusst werden. Eine besondere Rolle spielt die mechanische Belastung einer Nanoröhre. Hierzu zählen eine uniaxiale Streckung und eine Torsion [217–221], welche beispielsweise auf eine substratgestützte Nanoröhre mittels einer AFM-Spitze ausgeübt werden können.

Die einfachen Energieberechnungen mit dem *tight binding*-Modell stellen jedoch eine rasche Methode zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften und des Verständnisses der optischen Spektren dar.

8.6. Optische Eigenschaften

Trotz der großen Anzahl elektronischer Subbänder in Kohlenstoffnanoröhren nehmen aufgrund von Symmetriestrektionen nur wenige davon an der Lichtabsorption teil. Die van Hove-Singularitäten mit ihren vergleichsweise hohen elektronischen Zustandsdichten bestimmen die optischen Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsbandzuständen

von Kohlenstoffnanoröhren. Aus der Zylinderform letzterer resultieren verschiedene Auswahlregeln, welche im Folgenden analog zu Ref. [257] erläutert werden.

Die dielektrische Verschiebung $\vec{D}(\omega)$ ist mit dem eingestahlten elektrischen Feld \vec{E} verknüpft über die Permittivität $\epsilon(\omega)$ (Ref. [257]):

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon(\omega)\vec{E}(\omega) = [\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)]\vec{E}(\omega)$$

mit ϵ_1 und ϵ_2 dem Realteil bzw. dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Der Absorptionskoeffizient steht in Zusammenhang mit der dielektrischen Funktion nach:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\epsilon_2\omega}{nc}$$

mit n : Brechungsindex, κ : Extinktionskoeffizient, c : Lichtgeschwindigkeit (Ref. [257]). Dabei sind n , κ und ϵ über $\tilde{n} = n + i\kappa\sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2}$ und $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ und $\epsilon_2 = 2n\kappa$ verknüpft. Bei konstantem Brechungsindex ist $\alpha(\omega)$ direkt durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon_2(\omega)$ gegeben. In der Dipolnäherung erhält man aus der mikroskopischen Theorie der dielektrischen Funktion den Ausdruck für ϵ_2 , welcher von der Bandstruktur von Valenz- und Leitungsband ($E_v(\vec{k})$ bzw. $E_c(\vec{k})$) und dem Dipolmatrixelement $|M_{cv}(\vec{k})|$ abhängt. Nach Vernachlässigung der \vec{k} -Abhängigkeit der Matrixelemente kann der Imaginärteil der dielektrischen Funktion durch ein konstantes Matrixelement, multipliziert mit der *joint density of states* (JDOS) $n_j(E)$ formuliert werden (Ref. [257]):

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega^2}\right)^2 |M_{cv}(\vec{k})|^2 n_j(E) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega^2}\right)^2 |M_{cv}(\vec{k})|^2 \int \frac{dS_{\vec{k}}}{\nabla_{\vec{k}}(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))}$$

Die Bereiche der Bandstruktur mit parallelen Bändern haben somit den höchsten Beitrag zur optischen Absorption.

8.6.1. Auswahlregeln

Die optischen Auswahlregeln ergeben sich aus den Symmetrieeigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren. Neben $\Delta\vec{k} = 0$ (nur vertikale Transmission erlaubt) hängen die Aus-

wahlregeln von der relativen Polarisierung des elektrischen Feldvektors relativ zur Nanoröhrenachse ab. Zur Drehimpulserhaltung bei der Absorption eines Photons mit dem Drehimpuls ± 1 müssen die Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband folgende Regeln erfüllen: Für z -polarisiertes Licht muss die Drehimpulsquantenzahl m des elektronischen Bandes konstant bleiben: $\Delta m = 0$ für $\vec{E} \parallel z$. Für Licht, welches senkrecht zur z -Achse polarisiert ist, muss sich die Quantenzahl m um ± 1 ändern: $\Delta m = \pm 1$ für $\vec{E} \perp z$.

Im Falle der Zickzack-Nanoröhren gelten die Auswahlregeln für die optische Absorption strikt; im Falle der Sessel (keine PL!)- und chiralen Nanoröhren sind sie nicht strikt, aber die entsprechenden Matrixelemente sind klein [257].

Die Übergangsenergien der Kohlenstoffnanoröhren besitzen eine systematische Durchmesserabhängigkeit, welche näherungsweise mit $E \propto 1/d$ beschrieben werden kann (Abbildung 59).

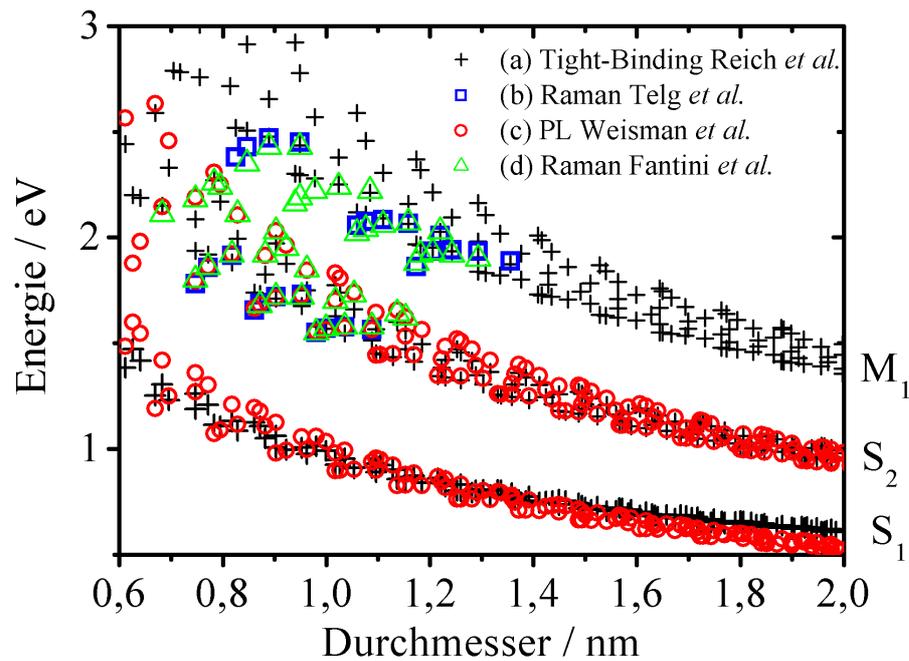


Abbildung 59: Übergangsenergien von Kohlenstoffnanoröhren in Abhängigkeit des Röhrendurchmessers. (a) Rechnungen nach *tight-binding*-Näherung dritter Ordnung mit an die *ab initio*-Ergebnisse angepasste Resultate von Reich *et al.* [259], (b) Raman-Messungen von Telg *et al.* [214], (c) PL-Messungen von Weisman *et al.* [190, 191], (d) Raman-Messungen von Fantini *et al.* [215, 216].

Neben den Auswahlregeln wird die senkrechte optische Absorption durch Depolarisierung unterdrückt (Antenneneffekt). In einer statischen Näherung kann man den Effekt verstehen, wenn man die Nanoröhre als einen langen und schmalen Zylinder in einem elektrischen Feld betrachtet. In einem unendlich langen Zylinder werden für ein Feld entlang der z -Achse keine Polarisierungsänderungen induziert, und das interne elektrische Feld \vec{E}_{\parallel} gleicht dem externen Feld \vec{E} . Im Falle der Einwirkung eines externen Feldes auf einen Zylinder in x - oder y -Richtung werden hingegen Ladungen auf den Zylinderwänden induziert. Der resultierende Polarisierungsvektor \vec{P} ist dem externen Feld stets entgegengerichtet und reduziert das effektive elektrische Feld E_{\perp} (senkrecht zur z -Achse). Nanoröhren sind zwar keine unendlich langen Gebilde, jedoch führt das große Verhältnis von Länge zu Durchmesser zu einem ausgeprägten Antenneneffekt. Die abgeschirmte Polarisierbarkeit pro Einheitslänge der Nanoröhre in senkrechter Richtung beträgt (Ref. [257]):

$$\alpha_{\perp}(\omega) = \frac{\alpha_{0,\perp}(\omega)}{1 + 8\alpha_{0,\perp}(\omega)/d^2}$$

mit d : Zylinderdurchmesser und $\alpha_{0,\perp}$: unabgeschirmte Polarisierbarkeit. Für kleine Durchmesser wird die Polarisierbarkeit in senkrechter Richtung demzufolge abgeschirmt, und die optischen Übergänge lassen sich experimentell nicht beobachten. *Tight binding*-Rechnungen [257] ergeben für den Fall senkrechter Anregung eine um den Faktor 5 niedrigere optische Absorption als für parallele Anregung, was experimentell bestätigt wird [260].

In Abbildung 60 sind schematische Darstellungen verschiedener optischer Übergänge zwischen den van Hove-Singularitäten (an den Stellen höchster Zustandsdichte) gezeigt. Die Zustandsdichten $\text{DOS}(E)$ lassen sich nach Gleichung 19 berechnen, an dieser Stelle kommt es jedoch lediglich auf die schematische Wiedergabe des Sachverhaltes an. In Abbildung 60a ist ein in einem optischen Absorptionsspektrum beobachtbarer Prozess gezeigt. Eine Photonenabsorption führt zur Anregung eines Elektrons vom ersten Valenzband v_1 in das erste Leitungsband c_1 . Dabei wird ein Elektron-Loch-Paar (Exciton) gebildet, welches (im Falle halbleitender Röhren) unter anderem unter Photonemission

rekombinieren kann. In Abbildung 60b ist eine Anregung eines Elektrons von v_2 nach c_2 gezeigt, welche für den Fall typischer Nanoröhren mit Durchmessern um 0,8 - 1,5 nm mittels Infrarot-Photonen erreichbar ist (vergleiche S_2 in Abbildung 59). Auch in diesem Fall folgen Relaxations- und Photoemissionsübergänge. Das erzeugte Exciton relaxiert über Elektron-Phonon-Kopplung (in einer fs-Zeitskala [261]) zu einem Excitonzustand des ersten Subbandes, woraufhin (bei halbleitenden Röhren) eine Photonemission (Lumineszenz) stattfinden kann. Nur die Elektronen/Löcher am Rand des Subbandes tragen zur Emission bei (Kasha-Regel [262]). Die Photolumineszenzlebensdauer des ersten Excitonzustandes wird anhand aus zeitaufgelöster Laserspektroskopie erhaltener experimenteller Daten auf ≈ 100 ps geschätzt [263–265].

Für die in Abbildung 60a und b gezeigten Photonabsorptionen/Excitonanregungen ist $\Delta m = 0$, für die in c und d gezeigten Fälle ist $\Delta m = \pm 1$. Letztere können mittels kreuz-polarisierter PL-Spektroskopie beobachtet werden, besitzen jedoch eine geringere Intensität [266].

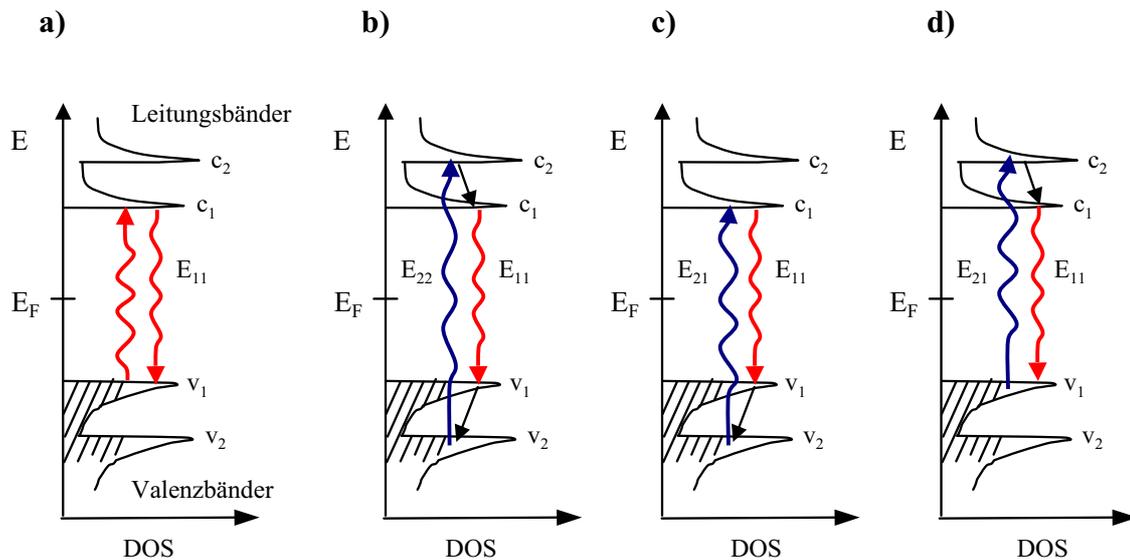


Abbildung 60: Schematische Darstellung verschiedener Absorptions- und Emissionsprozesse (siehe Text).

Die experimentell beobachtbare Intensität der Photolumineszenz bei Anregung mit λ_{Anr} und Emission von λ_{22} kann (unter Berücksichtigung gerätespezifischer Faktoren) ausgedrückt werden durch (Ref. [251]):

$$S_{\text{PL}} = \eta(\lambda_{11}) \times \alpha(\lambda_{11}) \times F(\lambda_{\text{exc}}) \times \sigma(\lambda_{\text{exc}}) \times \Phi_{\text{PL}} \quad (20)$$

mit $\eta(\lambda_{11})$: Detektorsensitivitätsfaktor, $\alpha(\lambda_{11})$: optische Sammeleffizienz, $F(\lambda_{\text{exc}})$: Photonfluss der Anregungslichtquelle, $\sigma(\lambda_{\text{exc}})$: SWNT-Absorptionsquerschnitt bei der Anregungswellenlänge und Φ_{PL} : Photolumineszenzquantenausbeute. Die Photolumineszenzquantenausbeute Φ_{PL} ist das Verhältnis absorbierter zu emittierter Photonen ($N_{\text{Abs}}/N_{\text{Em}}$) und kann dem Verhältnis der Raten der strahlenden zur strahlungslosen Relaxation gleichgesetzt werden ($\Gamma_{\text{str}}/(\Gamma_{\text{str}} + \Gamma_{\text{strl}})$). Die Kenntnis beziehungsweise experimentelle Bestimmung von S_{PL} , $\eta(\lambda_{11})$ und $\alpha(\lambda_{11})$ gestattet die direkte Bestimmung des Produkts von Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda_{\text{exc}})$ und Φ_{PL} und darüber eine Abschätzung der Ratenverhältnisse. Für typische Röhren (in Suspension oder freitragend in Vakuum/Luft) werden Photolumineszenzquantenausbeuten von $\Phi_{\text{PL}} \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ bestimmt [213, 265, 267, 268]. Die Photolumineszenzquantenausbeuten hängen u.a. von n und m ab. Tsyboulski *et al.* [251] bestimmten aus Einzelröhrenmessungen die Photolumineszenzquantenausbeuten für verschiedene (n,m) -SWNTs. Die Kenntnis dieser Faktoren gestattet die (zukünftige) Bestimmung der relativen Häufigkeiten verschiedener (n,m) -SWNTs durch eine Ensemblemessung. Für die hellste Nanoröhre (9,7) wird eine Photolumineszenzquantenausbeute von 0,9% berichtet [268].

8.6.2. Excitonenzustände

Bei einer Fundamentalabsorption bewirkt ein absorbiertes Photon das Anheben eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband. Dabei bleibt ein Loch im Valenzband zurück. Ist die Energie des eingestrahnten Photons geringfügig niedriger als die Bandlücke, kommt es zu einer Bildung eines gebundenen Excitonenzustands. Die räumliche Einschränkung der Excitonen in eindimensionalen Festkörpern führt zu einer großen Elektron-

Loch-Coulomb-Wechselwirkung [229], wodurch die optischen Spektren von SWNTs entscheidend bestimmt werden [269–273]. Mittels Zweiphotonenspektroskopie [274–276] und Ramanspektroskopie an elektrochemisch dotierten Proben [277] wurden erste experimentelle Bestimmungen der Exciton-Bindungsenergie für einige (n,m) -SWNTs durchgeführt. Mittlerweile existieren einige *ab initio*-Rechnungen für Röhren kleiner Durchmesser [269, 271], welche für dickere Röhren skaliert wurden [272]. Daneben wurden semiempirische Rechnungen durchgeführt [273]. Die komplette Durchmesser- und (n,m) -Abhängigkeit wird in Ref. [278] durch symmetriebasierte Variationsrechnungen unter Verwendung der Effektive-Masse- [279] und der Hüllfunktion- [280] Näherungen und *tight-binding*-Wellenfunktionen beschrieben.

Die Energiezustände der Excitonen kann man sich in einfachster Näherung analog eines Wasserstoffatom-Modells mit einer modifizierten Rydberg-Formel vorstellen (Ref. [281]):

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

mit E_g : Energie der Bandlücke, n : Hauptquantenzahl, μ : reduzierte Masse mit $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$, m_e : effektive Masse des Elektrons, m_h : effektive Masse des Lochs.

Excitoneneffekte lassen sich exakt nur durch eine Vielkörperbeschreibung der Elektron-Elektron- und Elektron-Loch-Wechselwirkungen erklären. Eine exakte mathematische Bestimmung der Energieniveaus, Eigenfunktionen, Matrixelemente, Übergangswahrscheinlichkeiten etc. gestaltet sich sehr kompliziert.

Eine Exciton-Wellenfunktion kann als Linearkombination der Produkte von Leitungs- (Elektron) und Valenz- (Loch) Eigenzuständen dargestellt werden:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{v,c} A_{v,c} \phi_c(\vec{r}_e) \phi_v^*(\vec{r}_h)$$

mit v : Valenzband-Zustand, c : Leitungsband-Zustand.

Um die $A_{v,c}$ -Koeffizienten korrekt zu erhalten und die Eigenenergien berechnen zu können, wird die Bethe-Salpeter-Gleichung [269, 282] gelöst, welche Vielkörper-Wechselwirkungen beinhaltet und die Coulomb-Wechselwirkung verschiedener Elektron- und

Lochzustände mit allen Wellenvektoren der verschiedenen Energiebänder berücksichtigt. Die Coulomb-Wechselwirkung hängt nur vom relativen Elektron-Loch-Abstand ab. Allgemein betrachtet wird die Elektron-Loch-Wechselwirkung die Zustände mit allen Wellenvektoren und allen Bändern mischen, aber für hinreichend dünne SWNTs ($d < 1,5 \text{ nm}$) ist die Auftrennung zwischen Singularitäten in der Einteilchen-JDOS (*joint density of states*) relativ groß, und es ist sinnvoll, als eine erste Näherung nur die Bänder zu berücksichtigen, die mit einer gegebenen Singularität mit den excitonischen Zuständen mischen [269]. Innerhalb dieser Näherung (und der Effektive-Masse- [279] und der Hüllfunktion- [280] Näherungen) ergeben sich die Exciton-Eigenfunktionen zu (Ref. [279]):

$$\psi^{\text{EMA}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{v,c} 'B_{eh} \phi_e(\vec{r}_e) \phi_h^*(\vec{r}_h) F_v(z_e - z_h)$$

In der Summation sind nur Elektron- und Loch-Zustände mit der JDOS-Singularität beinhaltet. Die exakten Wellenfunktionen ψ^{EMA} haben die selben Symmetrien wie die vollen Wellenfunktionen ψ . Die Hüllfunktion $F_v(z_e - z_h)$ bietet eine Lokalisierung des Excitons in der relativen Koordinate ($z_e - z_h$) entlang der Röhrenachse, und v benennt die Zustände in der eindimensionalen Wasserstoffserie [283].

Die Bindungsenergien der E_{11} -Excitonen in SWNTs werden durch folgende analytische Funktion beschrieben (Ref. [278]):

$$E_B = \frac{1}{d/nm} \left(A + \frac{B}{d} + C\xi + D\xi^2 \right)$$

mit d : Nanoröhren-Durchmesser in nm, $\xi = (-1)^v \cos(3\theta/d)$ mit $v = (n - m) \bmod 3$. Für Nanoröhren im Vakuum ($\epsilon = 1,846$) betragen $A = 0,6724 \text{ eV nm}$, $B = -4,910 \times 10^{-2} \text{ eV nm}^2$, $C = 4,577 \times 10^{-2} \text{ eV nm}^2$ und $D = -8,325 \times 10^{-3} \text{ eV nm}^3$.

Umgebungseinfluss: Die Exciton-Bindungsenergie hängt mit $E_B \propto \epsilon^{-1,4}$ wesentlich von der Umgebung der SWNT ab, da die elektrischen Feldlinien, welche die Elektron-Loch-Wechselwirkung begleiten, hauptsächlich durch die Matrix/Umgebung verlaufen (und nur zu einem geringen Anteil durch die Nanoröhre selbst hindurch) [272, 284]. Je nach dielektrischer Umgebung können die Exciton-Bindungsenergien bis zu 0,3–1 eV

betragen [227, 270, 272, 285, 286]

Während für Einzelmolekül-SWNT-PL-Messungen freitragend in Luft Linienbreiten von 8–12 meV beobachtet wurden [287], sind die Linienbreiten einzelner SWNTs intramolekular inhomogen verbreitert. D.h. innerhalb einer SWNT existieren Regionen mit unterschiedlichen Rohr-Substrat-Abständen, welche durch unterschiedlich dicke Tensidhüllen und die Oberflächenrauigkeit des Saphirsubstrates gegeben sind.

Desweiteren können sich die Peaks einzelner SWNTs selbst bei Messung freitragender Röhren in Luft um 20 meV unterscheiden – abhängig von einer inhomogenen Verbreiterung durch Bündel effekte [215], mechanische Spannungen [288] und Moleküladsorption [289].

8.6.3. Dunkle Excitonenzustände

Neben den unter Photonemission rekombinierenden Excitonenzuständen existieren weitere sogenannte „dunkle“ Excitonen, welche energetisch unterhalb des E_{22} -Niveaus [268, 290] oder sogar unterhalb des E_{11} -Niveaus liegen [273, 291, 292]. In Ref. [268] werden PLE-Satelliten ≈ 95 meV oberhalb des E_{11} -Niveaus und G-Phononengekoppelte Emissionsatelliten ≈ 200 meV unterhalb des E_{11} -Niveaus beschrieben. Aufgrund ihrer spektralen Lage sind sie nicht mit Energietransfer-Peaks [293] zu verwechseln.

8.6.4. Energietransfer

Zwischen zwei Molekülen kann ein strahlungsloser resonanter Energietransfer stattfinden [294]. Die Transferrate hierzu skaliert mit $k_{\text{FRET}} \propto d^{-6}$ mit d : Emitter-Absorber-Abstand. Dabei wird die Effizienz der Energieübertragung durch die Wahl des Fluorophorenpaars mitbestimmt. FRET-Prozesse wurden bisher lediglich von Hartschuh *et al.* [295] mittels aperturloser NSOM beobachtet. Gegenwärtig ist noch unklar, welche Rolle die Tensidhülle in Bezug auf die Bündelgeometrie und Transfereffizienz hat.

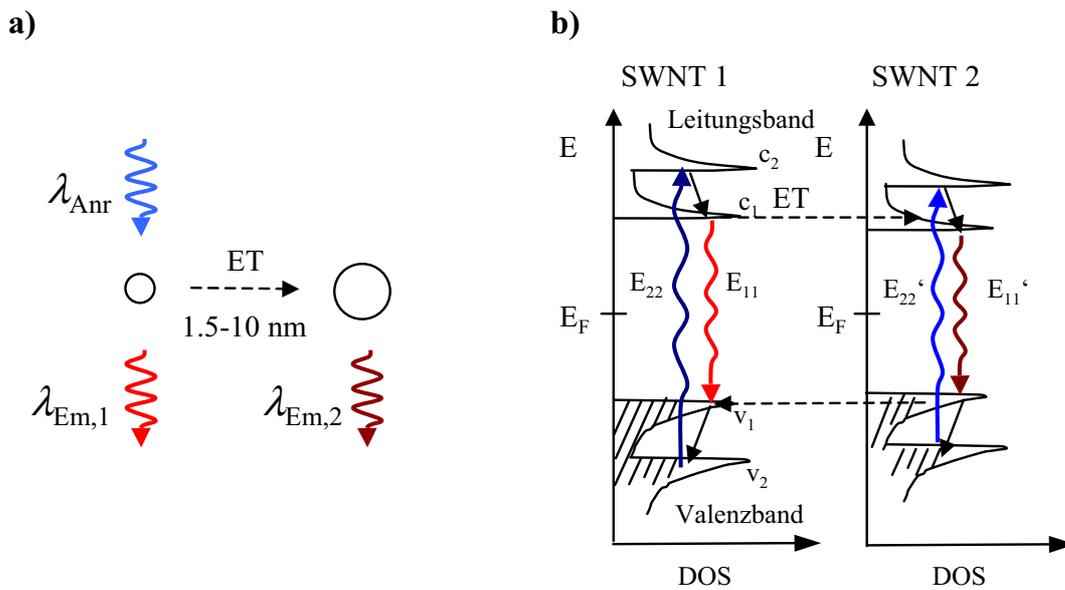


Abbildung 61: (a) Schematische Darstellung eines Energietransfers, (b) Schematische Darstellung des Energietransfers im Bändermodell.

8.7. Raman-Spektren von SWNTs

Die Raman-Spektroskopie von Graphenstrukturen stellt eine nichtdestruktive Methode zur Molekül- und Materialcharakterisierung dar. Während sich bei der Rayleigh-Streuung die Energie des absorbierten und emittierten Photons nicht unterscheidet (elastische Streuung), kann ein kleiner Teil der Photonenergie in eine Phononanregung des Moleküls übergehen (inelastische Streuung, Raman-Effekt, Stokes-Raman-Streuung). Das emittierte Photon weist dabei eine gegenüber dem eingestrahltten Photon geringere Energie auf: $E_{\text{abs}} = E_{\text{Phonon}} + E_{\text{em}}$ ($E_{\text{abs(em)}}$: Energie des absorbierten (emittierten) Photons, E_{Phonon} : Energie des Phonons). Daneben kann das emittierte Photon auch eine gegenüber dem eingestrahltten Photon höhere Energie besitzen, wenn der Prozess mit einer Phonon-Abregung einhergeht (Anti-Stokes-Raman-Streuung). Der (absolute) Streuquerschnitt σ ist proportional zu ν^4 (ν : Frequenz des eingestrahltten Lichts).

Neben den aus den Raman-Spektren von Graphenstrukturen bekannten C-C-Schwingungen (G-Mode) und Defektmoden (D-Moden) tritt im Spektrum von SWNTs eine radiale Atmungsmode (*radial breathing modes*, RBM) auf, welche aus einer kohärenten

Schwingung der C-Atome in (zylindersymmetrischer) radialer Richtung einhergeht, was einer Durchmesserergrößerung und -verringern der SWNT entspricht.

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{RBM}}$ (in cm^{-1}) der RBM berechnet sich (mit d in nm) durch die in Ref. [190] empirisch bestimmte Formel:

$$\nu_{\text{RBM}} = \left(\frac{223,5}{d/\text{nm}} + 12,5 \right) \text{cm}^{-1} \quad (21)$$

Über ihre Messung lässt sich der Durchmesser einer SWNT bestimmen.

Bei einer gleichzeitigen Anregung eines elektronischen Übergangs (Resonanz-Raman-Spektroskopie) ist der Streuquerschnitt σ besonders hoch. Daraus gewinnt man eine Information über die elektronische Struktur der jeweiligen SWNT. Der Vergleich der Resonanzenergie mit z.B. *Tight-Binding*-Rechnungen (z.B. [296, 297]) und die Information über den Röhrendurchmesser aus ν_{RBM} (Gleichungen 15 und 16) zusammen gestatten eine experimentelle Bestimmung von (n,m) .

Die beiden Hauptkomponenten der Tangentialmoden sind G^+ bei 1590 cm^{-1} und G^- bei 1570 cm^{-1} . Die G^+ -Mode entspricht C-C-Schwingungen entlang der Röhrenachse. Die G^- -Mode entspricht Schwingungen der Kohlenstoffatome in Richtung des SWNT-Umfangs. Anhand der Linienform der G^- -Bande können metallische (Breit-Wigner-Fano-Linienform [298]) und halbleitende (Lorentz-Linienform [257]) Röhren voneinander unterschieden werden. In der G^+ -Mode kann ein Ladungstransfer einer Seitenwandfunktionalisierung erkannt werden. Für Donoradsorbate ist sie zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, für Akzeptoradsorbate zu höheren.

Die D-Mode bei etwa 1300 cm^{-1} involviert die resonant verstärkte Streuung eines Elektrons durch Phononemission an einem Seitenwanddefekt, welcher die Symmetrie der („aufgerollten“) Graphenebene bricht. Ihr Auftreten weist also auf sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome hin. (Physisorbierte Moleküle wie Tenside oder Hydronium-Ionen führen folglich nicht zu einer D-Mode.) [299, 300]

8.8. Energieniveaudiagramm

In Abbildung 62 sind verschiedene mögliche Resonanzen dargestellt, welche in den PL-Karten auftreten können.

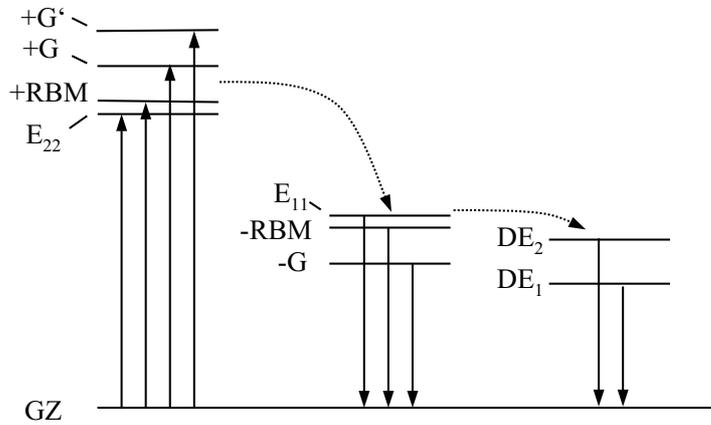


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Energieniveaus (siehe Text). Nach [268].

Durch resonante Absorption eines Photons kann ein Elektron vom n -ten Valenzband ins n -te Leitungsband angeregt werden, wobei ein Exciton gebildet wird (E_{nn} -Zustand). Dabei sind auch vibronische Übergänge unter gleichzeitiger Anregung eines Phonons möglich. Die entsprechenden Resonanzenergien sind aus der Ramanspektroskopie bekannt.

| Phononenmode | RBM | D | G ⁻ | G ⁺ | G ['] |
|--------------------------------|---------------|-------|----------------|----------------|----------------|
| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | ≈ 200 | 1300 | 1570 | 1590 | 2600 |
| E / eV | 0,025 | 0,161 | 0,195 | 0,197 | 0,322 |

Tabelle 9: Typische Energien einiger ramanaktiver Moden.

Durch die Wahl der Anregungswellenlängen zwischen 600–1000 nm (entsprechend 2,07–1,24 eV) und aufgrund der elektronischen Eigenschaften der verwendeten SWNTs werden im Rahmen dieser Arbeit lediglich E_{11} - und E_{22} -Exciton-Zustände angeregt, höhere Excitonen (E_{33} , E_{44}) sind energetisch nicht erreichbar. Wird ein E_{11} -Zustand angeregt,

kann dieser spontan oder stimuliert unter Photonemission relaxieren. Aufgrund des dichroischen Strahlteilers im verwendeten experimentellen Aufbau wird diese Emission nicht erfasst. Wird ein E_{22} -Exciton-Zustand angeregt, geht dieser unter innerer Konversion (IC) (Kasha-Regel [262]) in den E_{11} -Exciton-Zustand über, welcher mit einer Rate der Größenordnung 10^5 s^{-1} spontan unter Photonemission in den Grundzustand relaxieren kann (Photolumineszenz). Es kann aber auch ein Phonon angeregt werden, und ein Photon mit dem Energiebetrag $E_{11} - E_{\text{Phonon}}$ emittiert werden. Diese spektralen Prozesse werden im Folgenden als E_{11} -RBM, $E_{11} - G^-$, bzw. $E_{11} - G'$ -Bande bezeichnet.

Aus dem E_{11} -Zustand ist auch eine innere Konversion in verschiedene dunkle Exciton-Zustände (DE_1 und DE_2 in Abbildung 62) möglich, welche unter Photonemission in den Grundzustand relaxieren können und dann teilweise bei der gleichen Emissionswellenlänge auftauchen wie Stokes-verschobene Raman-Linien.

8.9. PL-Karten von SWNTs in Lösung

Zunächst sollen repräsentative PL-Karten einzelner SWNTs in Lösung gezeigt werden. Abbildung 63 zeigt eine PL-Karte im E_{11} -Anregungsbereich aus Ref. [292]. Dabei ist ersichtlich, dass die $E_{11} + G^-$ - sowie $E_{11} + G'$ Absorption zu Absorptionsseitenbanden führen, und „dunkle“ Excitonzustände (unerwarteterweise) unter Photonemission relaxieren können. In Abbildung 64 sind zwei PL-Karten im E_{22} -Anregungsbereich aus Ref. [292] abgedruckt. Dabei wird nicht nur eine E_{22} -Anregung und eine E_{11} -Emission beobachtet, sondern es werden Seitenbanden beobachtet.

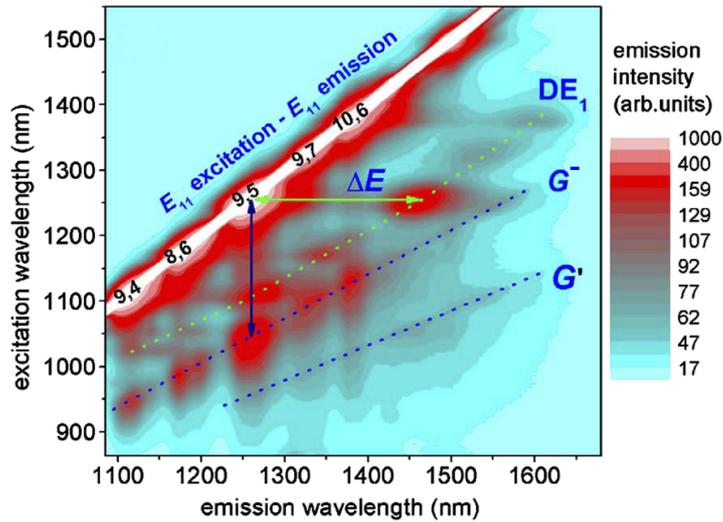


Abbildung 63: PL-Karte in der E_{11} -Anregungsregion von HiPco-SWNTs, dispergiert in $D_2O/1\%$ SDS. Die weißen Streifen resultieren aus der Rayleigh-Streuung. Aufgrund einer lediglich geringfügigen Stokes-Verschiebung überlappen E_{11} -Anregungs- und E_{11} -Emissions-Peaks auf diesem Streifen. Die (n,m) -Zuordnung wurde in der E_{22} -Anregungsregion durchgeführt (550–900 nm, nicht gezeigt). Die G^- - und G' -Linien zeigen Ramansignale an (schmale Linien), und die relativ breiten und intensiven PL-Peaks entsprechen der $E_{11}+G^-$ -phononvermittelten Anregung und E_{11} -Emission. Die mit DE_1 bezeichnete Emission resultiert aus niederenergetischen dunklen Excitonenzuständen, welche über E_{11} angeregt wurden. Die Pfeile zeigen Korrelationen zwischen PL-Peaks von (9,5)-SWNTs an. Graphik entnommen aus Ref. [292].

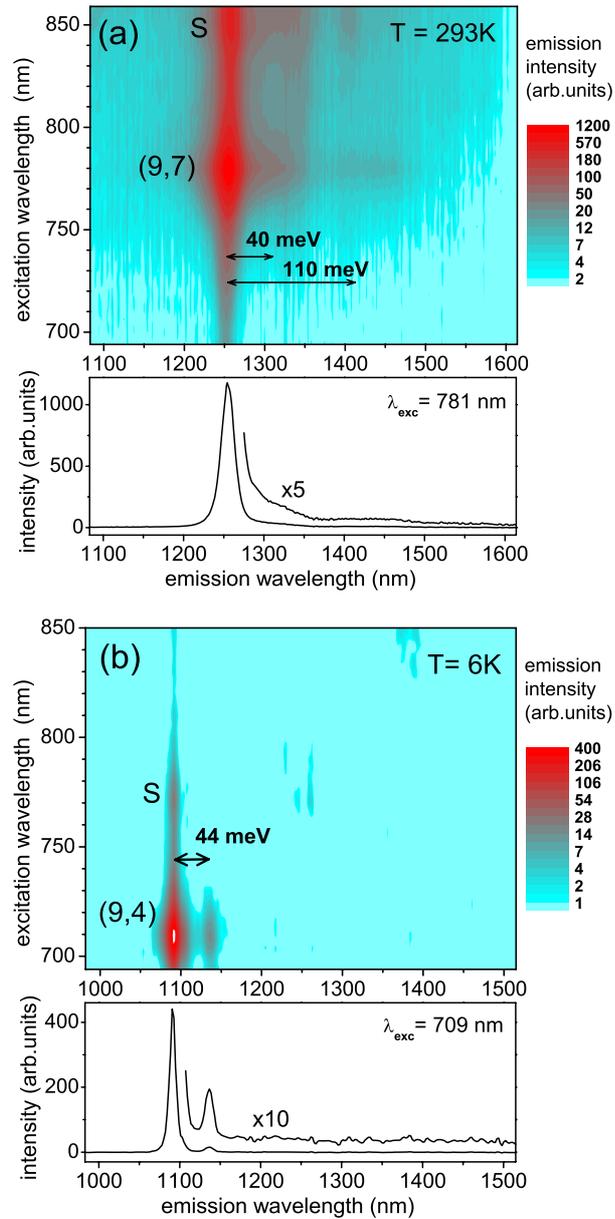


Abbildung 64: Typische PL-Karten suspensierter SWNTs: (a) (9,7)-SWNT bei 293 K, (b) (9,4)-SWNT bei 6 K. Die unteren Graphen zeigen das Emissionsspektrum beim Absorptionsmaximum der PL-Peaks. Die Anregungsatelliten sind mit S bezeichnet. Die (n,m)-Zuordnung erfolge nach Ref. [227]. (Es ist zu bemerken, dass die Emissionsintensitäten der PL-Karten nicht linear dargestellt sind.) Graphik entnommen aus Ref. [292].

9. Präparation und Charakterisierung der Oberflächen

In diesem Abschnitt soll die Herstellung von Markern beschrieben werden, welche zum Wiederauffinden individueller SWNTs mit verschiedenen experimentellen Techniken (Rasterkraftmikroskopie, PL/Raman-Mikroskopie) genutzt werden sollen.

9.1. Saphir

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Saphirsubstraten handelt es sich um Saphir der Firma Waferworld, West Palm Beach, mit einer Reinheit von 99,999 %. Die einkristallinen α - Al_2O_3 -Wafer sind entlang der C-Achse geschnitten. Zur hochauflösenden Abbildung der Nanoröhren auf den Substraten und zur Bestimmung der Röhrendurchmesser aus der Höheninformation des AFM-Bildes ist die Oberflächenbeschaffenheit der Saphirwafer limitierend. Gegenüber Siliziumwafern gestaltet sich das Polieren der Saphiroberfläche aufgrund ihrer hohen Mohs'schen Härte von 9 schwierig. Die verwendeten Saphirwafer sind mit Diamantpaste poliert und haben laut Herstellerangaben einen arithmetischen Mittenrauwert von $R_a < 0,3 \text{ nm}$, welcher vorwiegend aus der statistischen Rauigkeit und aus periodisch angeordneten Gräben resultiert.

9.2. Herstellung der Markierungen

Die Markierungen werden in einer Reihe von Behandlungsschritten hergestellt: *Spin coats* des Lacks, Aufbringen einer dünnen Goldschicht, Elektronenstrahlithographie, nasschemisches Entwickeln, O_2 -Plasma-Nachbehandlung, Aufbringen einer Goldschicht mit Titan als Haftvermittler, Liftoff und Spülen mit Aceton und Isopropanol. In Abbildung 65 ist die Prozessfolge schematisch dargestellt. Im Folgenden sollen die einzelnen Schritte der Herstellung der Markierungen erläutert werden.

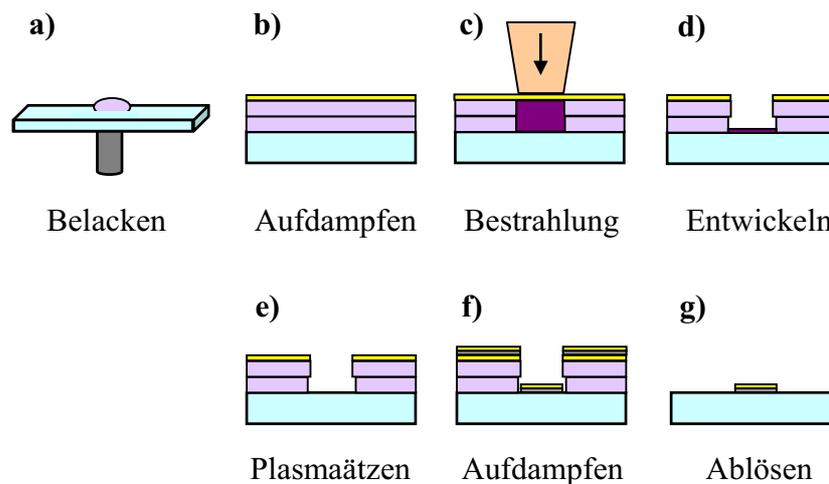


Abbildung 65: Schematische Darstellung der Prozessfolge zur Herstellung der Markierungen auf der Saphiroberfläche. (a) *Spin coat*en einer PMMA- (Polymethylmetacrylat) Doppelschicht auf den Saphirwafer, (b) Aufdampfen einer 4 nm dicken Goldschicht, (c) Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl-schreiber, (d) Entwickeln, (e) Plasmaätzen zum Entfernen von PMMA-Rückständen, (f) Aufdampfen einer 4,5 nm dicken Titanschicht (Haftvermittler) und einer 10 nm dicken Goldschicht, (g) Ablösen der Lackschicht mit nachfolgendem Spülen mit Aceton und 2-Propanol.

9.2.1. Probenvorbereitung

Die Saphirwafer werden ohne weitere Probenvorbehandlung verwendet. Als Positivlack wird Polymethylmetacrylat (PMMA, Microchem Corporation, Newton) verwendet. Der Lack ist mit einem Elektronenstrahl sowie durch UV-Licht (220–250 nm) beschreibbar, jedoch unempfindlich gegenüber sichtbarem Licht. Dies gestattet eine Handhabung der belackten Wafer auch außerhalb des Gelblichtraums. Die Verwendung einer Doppelschicht aus PMMA A7 (200 kDa, Schicht 1) und PMMA A4 (950 kDa, Schicht 2) führt aufgrund einer rascheren Entwicklung des kürzerkettigen Polymers zu einem Unterschnitt der Maske, so dass die Strukturen beim Lift-offprozess nicht durch Adhäsion am Lack beschädigt werden.

Bei der Elektronenstrahlolithographie lassen sich nur elektrisch leitfähige Substrate beschreiben. Da Saphir und PMMA beide elektrische Isolatoren sind, ist die Aufbringung einer weiteren elektrisch leitfähigen Schicht erforderlich. Dies wird durch Aufdampfen

im Vakuum in der in Abbildung 83 in Anhang B beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Wahl von Gold resultiert aus seiner guten elektrischen Leitfähigkeit und der Luftunempfindlichkeit. Die maximale Dicke der Goldschicht ist durch die abnehmende Transmission des Elektronenstrahls limitiert. Die inelastische mittlere freie Weglänge λ (in nm) von Elektronen in Gold wird beschrieben durch (Ref. [301]):

$$\lambda = \frac{177}{E^2} + 0,054 \times E^{1/2} \quad (22)$$

Für Elektronen der Energie 11 keV liegt sie bei 5,25 nm. Die Entwicklung des beschriebenen PMMA-Films, das Herauslösen der bestrahlten und somit kürzerkettigen PMMA-Einheiten, geschieht durch Diffusion des Entwicklers durch den (porösen) Goldfilm hindurch. Beide zusammen limitieren die Dicke des Goldfilms nach oben hin. Jedoch muss der Goldfilm eine Mindestdicke besitzen: zu dünne Goldfilme sind nicht elektrisch leitfähig. In diesem Fall führen Aufladungseffekte zu einer Ablenkung des Elektronenstrahls und somit zu einer Verzerrung der Strukturen. Als Optimum wurde eine Schichtdicke von 4 nm Gold ermittelt.

9.2.2. Elektronenstrahlithographie

Die Belichtung wird in einem LEO 1530 Gemini Rasterelektronenmikroskop, ausgestattet mit einem Elphy Plus Pattern-Generator, durchgeführt. Die typische Belichtungs-dosis beträgt $175 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 11 keV Elektronenenergie und einem typischen Schreibstrom von 800 pA. Die Proben werden anschließend 30 s lang mit 1:3 Methylisobutylketon:2-Propanol entwickelt, mit 2-Propanol gespült und im N_2 -Strom getrocknet. Rückstände des PMMAs auf den entwickelten Bereichen werden durch eine Behandlung mit 20 s O_2 -Plasma (30 W, 20 sccm, $1,3 \times 10^{-4}$ bar) entfernt.

9.2.3. Metallabscheidung

Auf die so präparierte Maske werden im Aufdampfstand zunächst 4,5 nm Titan als Haftvermittler und anschließend 10 nm Gold abgeschieden.

9.2.4. Liftoff-Verfahren

Der konventionelle *Liftoff* durch Einweichen der Probe in Aceton über zwei Stunden hinweg führt zwar zu einer erfolgreichen Ablösung des Lackfilms, jedoch auch zu einer Kontamination der Saphiroberfläche mit kleinen Partikeln von 5–10 nm Höhe (ca. 10^2 – $10^3 \mu\text{m}^{-2}$). Daher wurde ein alternatives Liftoff-Verfahren entwickelt.

Die Proben werden 10 s lang in flüssigen Stickstoff getaucht, dann wird bei -60°C (auf einem gekühlten Metallblock) ein Klebestreifen aufgebracht und mit der Pinzette vorsichtig angedrückt. Nach fünfminütigem Lagern der Probe bei Raumtemperatur lässt sich die Maske vollständig ablösen, ohne dass die Marker beschädigt werden oder Partikel auf der Oberfläche zurückbleiben.

Die Proben werden durch *spin coating* mit $400 \mu\text{l}$ Aceton und $200 \mu\text{l}$ Isopropanol von PMMA-Rückständen befreit und im N_2 -Strom getrocknet.

9.2.5. Charakterisierung der Proben

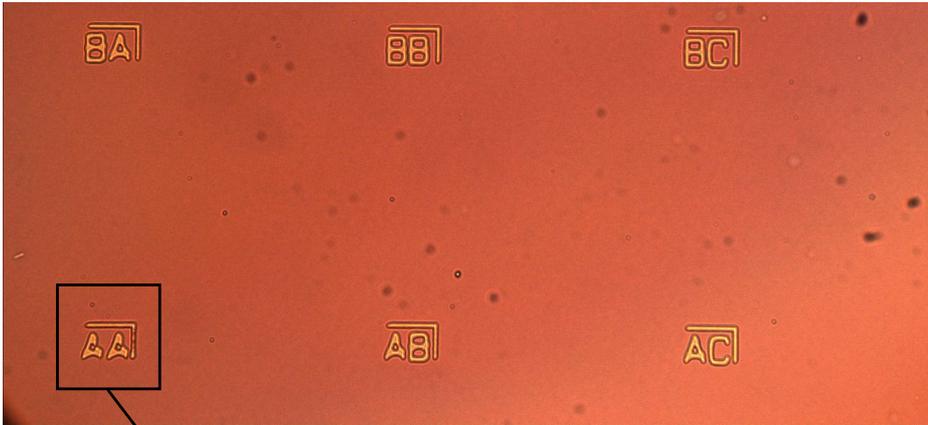
Eine Abbildung der Marker auf der Saphiroberfläche ist in Abbildung 66 dargestellt. Für die Verwendung zur Untersuchung von SWNTs spielt insbesondere die Reinheit und Freiheit von Rückständen eine entscheidende Rolle, die durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ablöseverfahren gewährleistet werden kann, wie in Abbildung 66c deutlich wird. Die Marker gestatten eine exakte, reproduzierbare Vermessung von auf die Oberfläche aufgetragenen SWNTs mit verschiedenen komplementären Mikroskopen.

9.3. Aufbringen der SWNTs

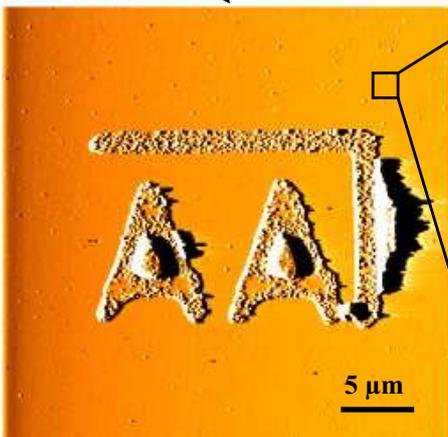
Die SWNTs werden durch *spin coating* von $5 \mu\text{l}$ wässriger Suspension (1 % SDBS oder Na-Cholat als Tensid) und nachfolgendem Waschen mit $20 \mu\text{l}$ Wasser und mit $10 \mu\text{l}$ Aceton aufgebracht.

Eine Hydrophilisierung der Saphiroberfläche vor dem Aufbringen der SWNTs mit einem O_2 -Plasmabehandlungsschritt (20 s, 30 W, 20 sccm, 100 mTorr) führt zu einer (per

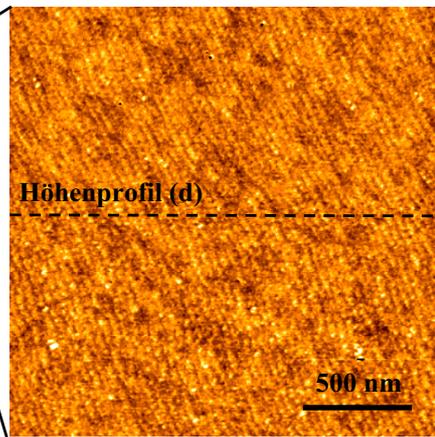
a) Optische Mikroskopie



b) AFM



c) AFM



d) Höhenprofil

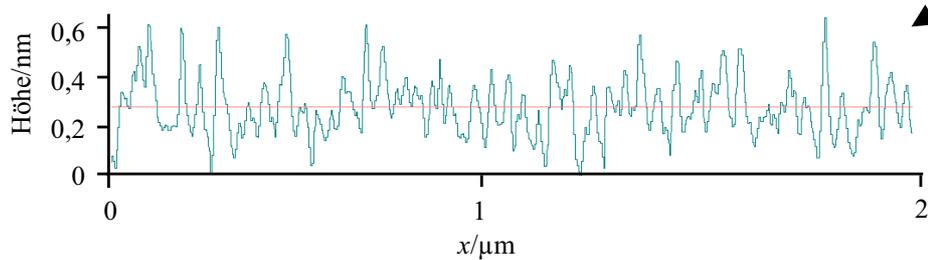


Abbildung 66: (a) Marker auf der Saphiroberfläche ($300 \times 130 \mu\text{m}^2$, Optische Mikroskopie, $50 \times$) (b) AFM-Bild des Markers AA (Fehlersignal, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$), (c) und (d) Das AFM-Bild ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Saphiroberfläche und das Höhenprofil demonstrieren die Sauberkeit des Substrats nach Ablösen des Lacks und nachfolgendem Spülen mit Aceton und 2-Propanol.

AFM bestimmten) um zwei Größenordnungen höheren Bedeckung mit SWNTs gegenüber nicht plasmabehandelten Saphiroberflächen. Eine Aufrauung der Substratoberfläche wurde bei der Plasmabehandlung unter den genannten Bedingungen nicht beobachtet.

10. Rasterkraftmikroskopie an SWNTs

10.1. Informationsgehalt der AFM-Abbildungen

Ein Kernpunkt der folgenden Abschnitte ist die Bestimmung von Länge, Durchmesser und Umgebung individueller SWNTs und die Unterscheidung von Einzelröhren, Bündeln und Zusammenlagerungen einiger zehn Nanoröhren (Agglomerate, siehe Seite 175) mittels Rasterkraftmikroskopie.

- Laterale Dichte: Um PL-Mikroskopie an individuellen SWNTs durchführen zu können, soll jeweils nur eine SWNT mikroskopiert werden. Die laterale Dichte der SWNTs kann per AFM bestimmt werden.
- Position: Von jeder Nanoröhre wird die Position relativ zu den Markern auf der Oberfläche bestimmt. Die erreichte Genauigkeit wird durch die Präzision der Marker und die Kalibrierung des Scanners bestimmt.
- Durchmesser: Der Durchmesser der SWNTs lässt sich aus der Höheninformation von ICM-AFM-Messungen abschätzen. Dabei sind verschiedene Fehlerquellen zu berücksichtigen: (a) Die Abbildung von SWNTs ist nur im dynamischen Modus (ICM) möglich. Die SWNT wird durch das Auftreffen des oszillierenden Cantilevers gestaucht [302]. Durch die Wahl einer kleinen Amplitude und milde Abtastbedingungen (gedämpfte Amplitude = 90 % der freien Amplitude) wird der Einfluss der Deformation der Röhre durch die schwingende Spitze minimiert. (b) Die aus einer Suspension auf das Substrat aufgebrachten SWNTs sind (teilweise) von einer Tensidhülle umgeben. (c) Die Rauigkeit des Substrats erschwert eine Bestimmung des Nullniveaus.
- Einzelröhren vs. Bündel: Die Unterscheidung von Einzelröhren gegenüber kleinen Bündeln von zwei oder drei Nanoröhren gestaltet sich schwierig. Während auf dem Substrat zwei Röhren immer nebeneinander liegen, sind bei einem Bündel

von drei Röhren zwei Konfigurationen zu unterscheiden, von denen eine sich durch größere Höhe auszeichnet. Genaue Informationen im Falle kleiner Bündel liefert die Spektroskopie.

- Agglomerate: SWNT-Suspensionen altern durch Ausfallen von Flocken. Die Ausbildung von Assemblies, Zusammenlagerungen von einigen zehn Röhren, stellen eine Vorstufe des Alterungsprozesses dar.
- Länge: Die Länge einer SWNT lässt sich aus dem Topographiebild ablesen. Die Genauigkeit ist durch die Scannerkalibrierung (ca. 5% Genauigkeit) limitiert. In der Realität spielen die Gerätekalibrierung und die Linearität des Scanners eine entscheidende Rolle.

10.2. Manipulation von SWNTs

Die Röhren werden im *intermittent contact*-Modus (vergleiche Abschnitt 3.11.4) abgebildet. Hierdurch kann die zu manipulierende Stelle lokalisiert werden. Daraufhin werden die z -Rückkopplung und die Oszillation des Cantilevers abgeschaltet. Der Scanner kann in x -, y - und z -Richtung manuell bewegt werden, wobei die Spitze in einem quasi-Kontaktmodus auf der Oberfläche bewegt werden kann. Hierbei können individuelle SWNTs auf Saphir- und SiO₂-Oberflächen verbogen oder zerrissen werden. In Abbildung 67 ist eine Serie der Deformierung einer SWNT auf SiO₂/Si dargestellt.¹⁰ Abbildung 68 zeigt eine Serie von ICM-AFM-Bildern einer SWNT auf Saphir, zwischen welchen verschiedene Manipulationsschritte vorgenommen wurden (siehe Abbildungsunterschrift).

¹⁰Probenpräparation wie auf Saphirsubstraten (vergleiche Abschnitt 9.3)

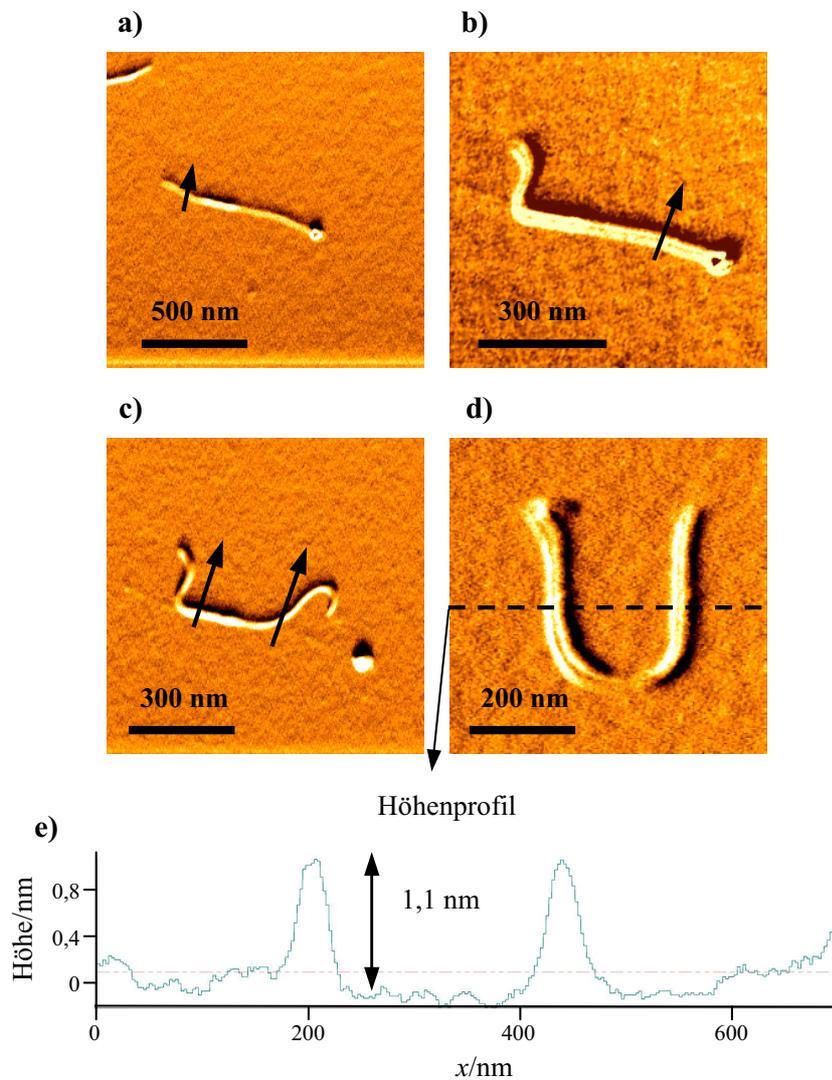


Abbildung 67: Manipulation einer SWNT auf SiO₂/Si. (a) Nach der Abbildung der Röhre im *intermittent contact*-Modus wird im quasi-Kontaktmodus entlang der Pfeillinie ein Linienscan ausgeführt. Dabei wird die Röhre zu einer in (b) dargestellten „L“-Form manipuliert. (b)–(c) Weitere Manipulation der Röhre entlang der Pfeillinien resultiert in der in (d) dargestellten „U“-Form. (e) Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie in (d).

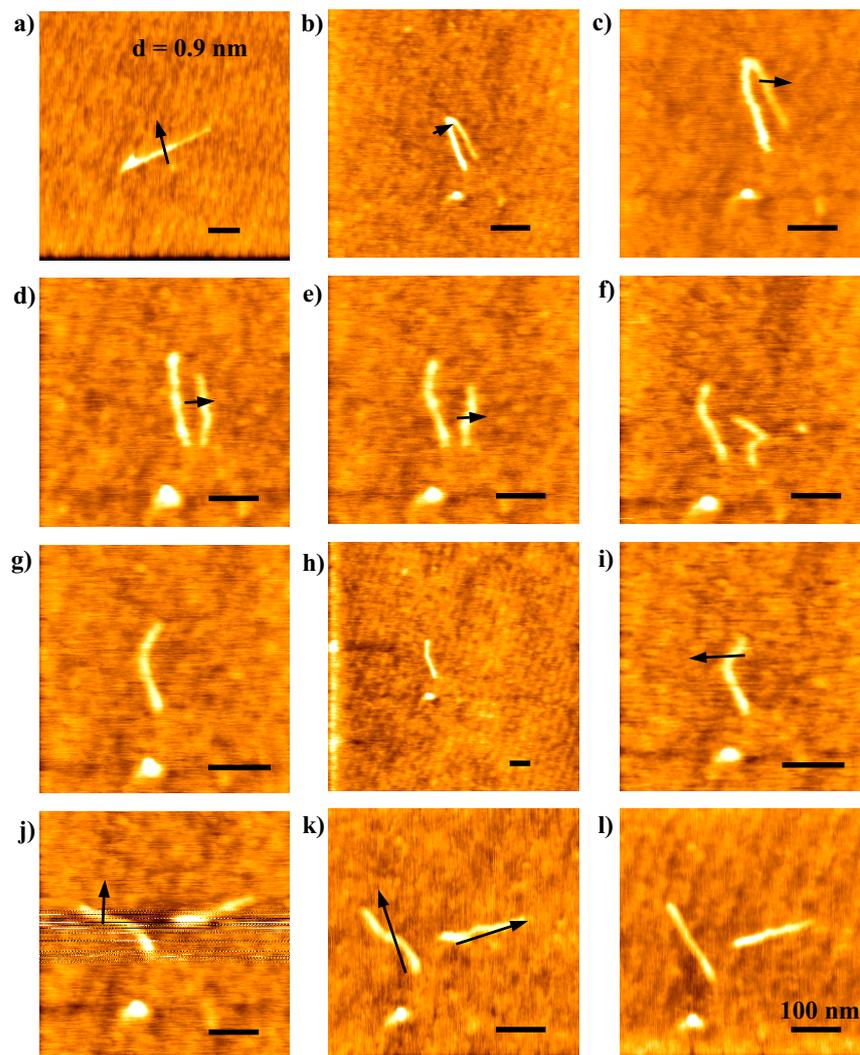


Abbildung 68: (a) Verbiegen einer SWNT mit Durchmesser $d = 0,9$ nm (auf einem Saphirsubstrat) zu einer „U“-Form durch Manipulation im Kontaktmodus entlang der Pfeillinie. (b) Bei dem unterhalb der Röhre liegenden Partikel handelt es sich um ein Katalysatorteilchen oder eine Micelle. Die gebogene Stelle der SWNT wird in Richtung der Pfeilspitze gestaucht. (c) Die Manipulation der Röhre entlang des Pfeils führt zu einem Zerbrechen der Röhre an der Stauchung aufgrund mechanischer Beanspruchung auf molekularer Skala. (d)–(f) Das rechte Röhrenfragment wird entlang der Pfeillinie manipuliert. (g) Eine Röhre diffundiert durch den Wassermeniskus auf die AFM-Spitze und wird daher nicht weiter abgebildet (h). (i) Die verbleibende Röhre wird weiter manipuliert. Das Röhrenfragment diffundiert von der Spitze auf das Substrat zurück und wird in (j) wieder abgebildet. (k) Die Röhren sind nun so verschoben, dass sie im Winkel von $\approx 90^\circ$ zueinander orientiert sind. Die Röhren werden durch Entlanggleiten mit der Spitze gestrafft. Der in jeder Abbildung gezeigte Skalenbalken repräsentiert eine Länge von 100 nm, die Größe der Bildausschnitte variiert.

11. Photolumineszenzmikroskopie: Experimenteller Aufbau

Photolumineszenzbilder und -konturkarten werden mittels eines für den nahen Infrarot-Bereich ausgelegten innerhalb der Arbeitsgruppe gebauten konfokalen Lasermikroskops mit variierbarer Anregungswellenlänge aufgenommen. Zur Anregung stehen drei von einem Ar^+ -Ionen-Laser gepumpte CW-Laser (CW: *continuous wave*) zur Verfügung: Ein Farbstofflaser (600 - 700 nm, Spectra Physics) und zwei Titan-Saphir-Laser (700 - 860 nm und 830 - 1000 nm, Spectra Physics). Die Wellenlänge lässt sich innerhalb des jeweiligen Bereichs (typischerweise in 2–3 nm-Schritten) kontinuierlich einstellen. Die Laser werden über eine Photonischer-Kristall-Glasfaser in ein konfokales Mikroskop eingekoppelt. Ein NIR-Mikroskopobjektiv (100-fach, numerische Apertur = 0,95) dient zur Fokussierung des Anregungsstrahls auf die Probe und zum Einsammeln des Photolumineszenzlichts. Letzteres wird über einen (zwischen Faserauskopplung und Objektiv befindlichen) Strahlteiler vom Anregungslicht abgetrennt, über eine gleichzeitig als konfokale Blende dienende Glasfaser (Durchmesser $400\ \mu\text{m}$) zu einem 30 nm-NIR-Spektrograph geführt, dort dispergiert und auf einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten InGaAs-Photodioden-Array (Empfindlichkeitsbereich 800–1600 nm) detektiert. Zur Lokalisierung der Markierungen auf den Saphirsubstraten (vergleiche Abschnitt 9.2) werden die Substrate mit einer gegenüber sichtbarem Licht empfindlichen Videokamera abgebildet. Der Brennpunkt des Laserlichts auf der Probe kann unter Zuhilfenahme eines Nd : YVO_4 -Kristalls, welcher in einem breiten Anregungswellenlängenbereich unter Emission sichtbaren Lichts luminesziert, sichtbar gemacht, mit der Videokamera beobachtet und auf dem Monitor markiert werden. Dies spielt insbesondere bei der Justage des Mikroskops eine Rolle.

Die im Rahmen dieser Arbeiten ausgeführten Photolumineszenzmessungen wurden bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Hierzu wird die Probe mit einem Argonstrom umspült. In Ref. [227] wird beschrieben, dass eine fokussierte Laserleistung von einigen mW die SWNTs stark aufheizen kann. Zur Vermeidung von Heizef-

fekten und Ausbleichen der SWNTs und unter Berücksichtigung der Nichtlinearität der Photolumineszenzquantenausbeute mit der verwendeten Anregungsleistung wurden typischerweise Laserleistungen von 0,2–1 mW, entsprechend fokussierten Leistungsdichten von $1\text{--}5 \times 10^5 \text{ W cm}^{-2}$ angewandt.

Der Durchmesser des Brennflecks des Lasers auf der Probe wird durch das Rayleigh-Kriterium [64] (Gleichung 11 auf S. 25) gegeben und liegt etwa bei einer halben Lichtwellenlänge, also bei etwa 300–500 nm. Die Ortsauflösung des Mikroskops hinsichtlich des emittierten Lichts wird durch die konfokale Blende limitiert, wurde von Ref. [303] bestimmt und liegt (bei korrekter Fokussierung) ebenfalls bei etwa der halben Lichtwellenlänge.

Die Polarisationsrichtung des Laserlichts in der Probenebene wird durch Verwendung einer polarisationserhaltenden *photonic crystal*-Glasfaser [304] und eines Prismas zwischen Faserauskopplung und Objektiv konstant gehalten.

Das Photolumineszenzmikroskop wird in zwei verschiedenen Messmodi betrieben:

1. Photolumineszenzbilder: Die Probe, auf welcher lumineszierende Nanoröhren aufgebracht sind, wird mit Hilfe eines computergesteuerten Positioniertischs ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$ Verfahrweg in x - und y -Richtung, $20 \mu\text{m}$ Verfahrweg in z -Richtung) unter dem Brennpunkt in x - und y -Richtung abgerastert. In diesem Modus wird bei einer vorgewählten, festen Anregungswellenlänge an einer vorbestimmten Anzahl von Messpunkten ein Spektrum der Photolumineszenz aufgenommen. Dies gestattet eine Lokalisierung der SWNTs unter präziser Bestimmung ihrer x_{rel} - und y_{rel} -Koordinaten relativ zum jeweiligen Marker. Unter Berücksichtigung typischer Photolumineszenzintensitäten der auf Saphirsubstrate aufgebrachten SWNTs wird in diesem Modus ein typischer Bereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ in 250 nm-Schritten in ≈ 1 h abgerastert.

Gegenüber der Abbildung großer Flächen im durch einen Marker aufgespannten Koordinatensystem hat es sich zur Bestimmung der SWNT-Positionen als effizienter erwiesen, die aus AFM-Messungen bekannten Relativkoordinaten einer jewei-

ligen SWNT direkt mit dem Positioniertisch anzusteuern und – nach Signaloptimierung – eine Photolumineszenzkarte aufzunehmen, oder ggf. ein kleines Photolumineszenzbild von $\approx 3 \times 3 \mu\text{m}^2$ aufzunehmen.

2. Photolumineszenzkarten: Nach der Lokalisierung einer SWNT auf dem Saphirsubstrat und Signaloptimierung durch Verschieben der Probe in x - und y -Richtung bei einer festen Anregungswellenlänge wird eine Photolumineszenzkarte aufgenommen. Hierzu wird die Anregungswellenlänge typischerweise in 2 - 3 nm-Schritten im Rahmen des jeweiligen Laserwellenlängen-Bereichs computergesteuert variiert, und bei jeder Laserwellenlänge wird ein Emissionsspektrum aufgenommen. Die so erhaltenen Daten werden in einer Photolumineszenzkarte unter Auftragung der Anregungswellenlänge λ_{in} gegen die Emissionswellenlänge λ_{out} und farblich kodierter Darstellung der Signalintensität abgebildet.

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 69 schematisch dargestellt.

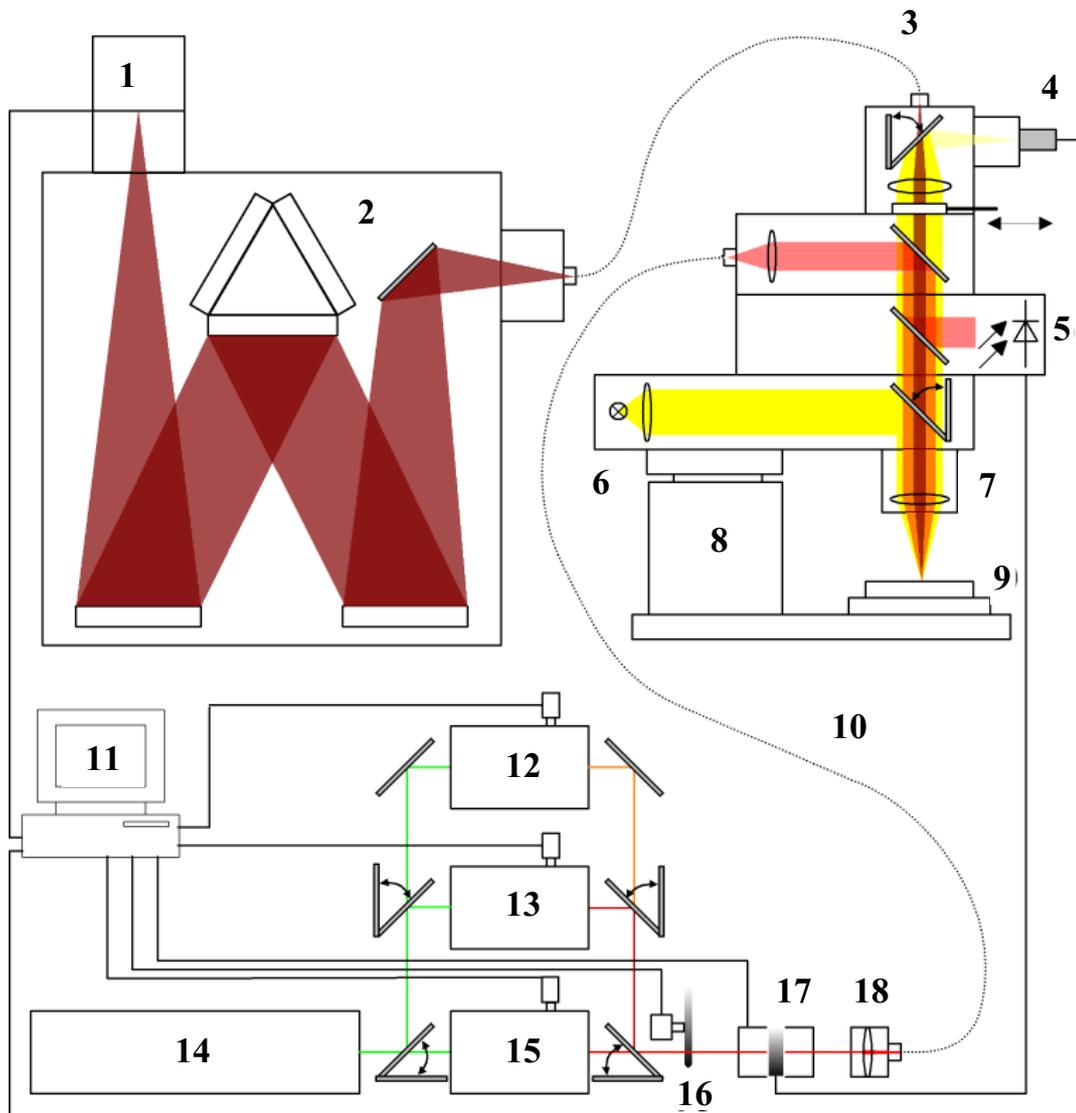


Abbildung 69: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Photolumineszenzmikroskopie. (1) InGaAs-Photodioden-Array, (2) Spektrograph, (3) Glasfaser und konfokale Blende, (4) Videokamera, (5) Photodiode, (6) Lichtquelle (sichtbares Licht), (7) Objektiv, (8) Fokussierungseinheit, (9) *Scan*-Tisch, (10) *single mode*-Glasfaser, (11) Computer, (12) Farbstofflaser (600–700 nm, CW), (13) Titan-Saphir-Laser (830–1000 nm, CW), (14) Argon-Ionen-Laser (CW), (15) Titan-Saphir-Laser (700–860 nm, CW), (16) Filterradd, (17) Leistungsstabilisator und (18) Faserkoppler. Graphik von O. Kiowski [303].

12. Wiederfinden individueller Nanoröhren

12.1. Kombination von AFM und PL-Mikroskopie

In diesem Abschnitt soll das Potential der Kombination von AFM und PL-Mikroskopie veranschaulicht werden. In Abbildung 70a ist ein typisches AFM-Bild von SWNTs auf Saphir gezeigt. Abbildung 70b zeigt ein PL-Bild (Integrationsbereich 1082–1613 nm) bei den selben Koordinaten relativ zum Marker (nicht gezeigt). Beide Bilder sind in Abbildung 70c überlagert dargestellt, wobei beide Bilder zur besseren Überlappung der Photolumineszenzsignale mit den im AFM-Bild gezeigten Röhren leicht versetzt dargestellt sind. Dies entspricht einem Positionierungsfehler von $< 1 \mu\text{m}$ bei einer Markerentfernung von $\approx 15 \mu\text{m}$, also $< 7\%$.

A und D bezeichnen zwei individuelle SWNTs, deren Durchmesser aus den AFM-Höhenprofilen zu 1,2 nm und 0,6 nm bestimmt wurden. B ist ein dünnes Bündel von zwei oder drei Nanoröhren (vergleiche Abschnitt 13). C ist ein Aggregat einiger Nanoröhren. Aus dem Photolumineszenzbild lassen sich Röhren A und D nicht eindeutig unterscheiden, da der Abstand zwischen beiden kleiner ist als die optische Auflösung.

In Abbildung 70d sind an den Stellen A, B und C gemessene PL-Karten dargestellt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Durchmesser und unter Annahme einer Anregung des E_{22} -Übergangs [190, 227] (vergleiche Abbildung 59) lässt sich die Emission der Röhre A eindeutig zuordnen.

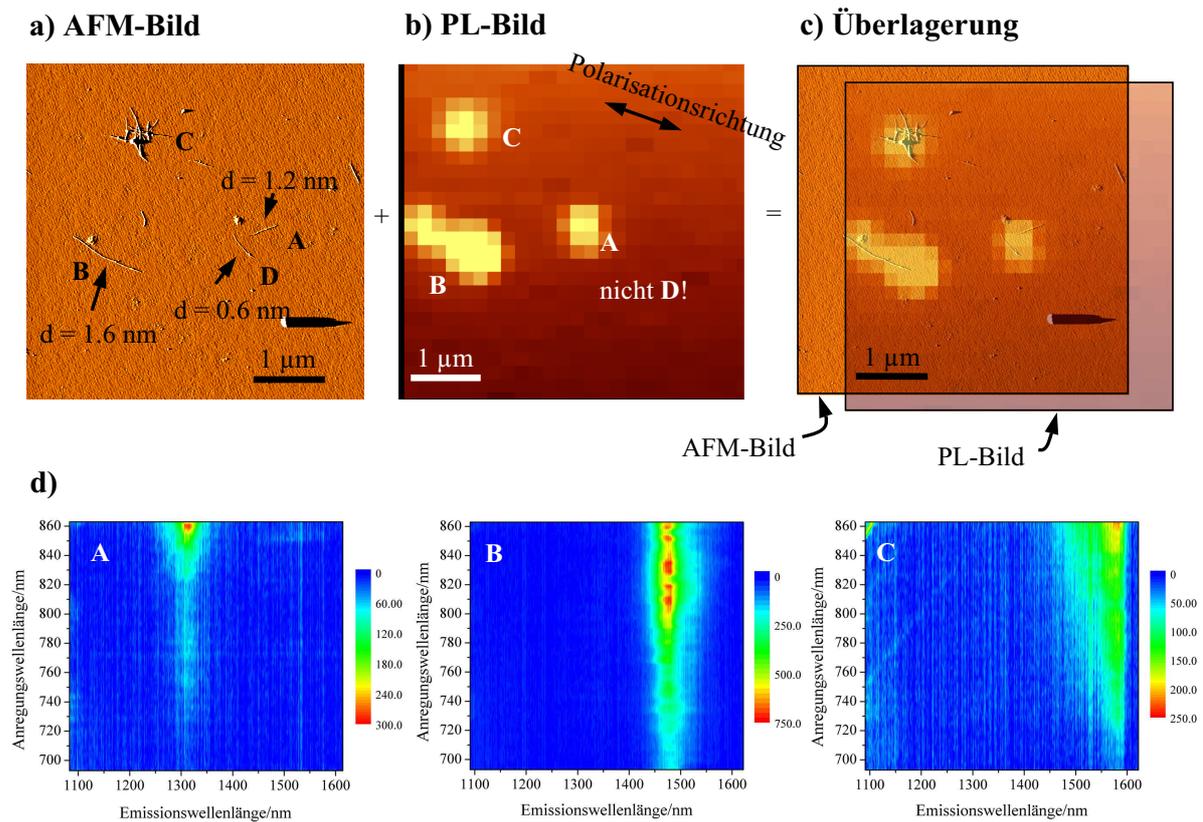


Abbildung 70: (a) AFM-Bild. Es sind zwei SWNTs A und D mit Durchmessern von 1,2 nm und 0,6 nm, ein SWNT-Bündel B mit 1,6 nm Durchmesser und ein SWNT-Agglomerat C unterscheidbar. (b) PL-Bild der selben Stelle, (c) Überlagerung von AFM- und PL-Bild. ((a)–(c) zeigen einen Bereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) (d) PL-Karten der in (b) gezeigten PL-Signale

13. Photolumineszenzspektren individueller SWNTs/Bündel

In diesem Abschnitt werden exemplarisch einige repräsentative Messungen einzelner SWNTs auf Saphir gezeigt und diskutiert, und anschließend wird eine statistische Betrachtung der Daten vorgestellt.

Entgegen den in Abschnitt 8.9 gezeigten PL-Karten von in Suspension vorliegenden SWNTs gestalten sich PL-Messungen an substratgestützten SWNTs schwieriger. Generell wird eine niedrigere Photolumineszenzintensität beobachtet. Desweiteren handelt es sich um aus Suspension präparierte SWNT-Proben, welche ultraschallbehandelt, dichtegradientenzentrifugiert und teilweise längensepariert wurden. Die Umgebung der Nanoröhren ist durch die Dicke der Tensidhülle und die Rauheit der Substratoberflächen bestimmt. Alle genannten Faktoren können einen Einfluss auf die elektronische Struktur der SWNTs und somit Linienbreite und Linienform der beobachteten Übergänge haben.

13.1. Repräsentative Photolumineszenzspektren

13.1.1. Röhre A

In Abbildung 71a ist ein AFM-Bild einer einzelnen SWNT dargestellt. In Abbildung 71b ist ein PL-Bild gezeigt, welches in Abbildung 71c mit dem AFM-Bild überlagert ist. Die Überlagerung wurde durch die Position anderer PL-Prozesse (nicht gezeigt) verifiziert. Abbildung 71d zeigt eine PL-Karte dieser SWNT. Zur detaillierten Auswertung (Halbwertsbreiten) sind zwei Schnitte durch die PL-Karte gezeigt, in welchen die Daten gegen eine lineare Energieskala aufgetragen sind (Abbildung 71e und f).

Peak 1 rührt von einer E_{22} -Absorption mit 1,687 eV und einer E_{11} -Emission mit 0,966 eV her. Ein Vergleich der Resonanzenergien mit Literaturwerten (Tabelle 13.1.1) gestattet die Zuordnung einer (8, 7)-SWNT.

Peak 2 ist gegenüber der Absorption von E_{22} um $0,174 \text{ eV} \pm 0,015 \text{ eV}$ höher. Der

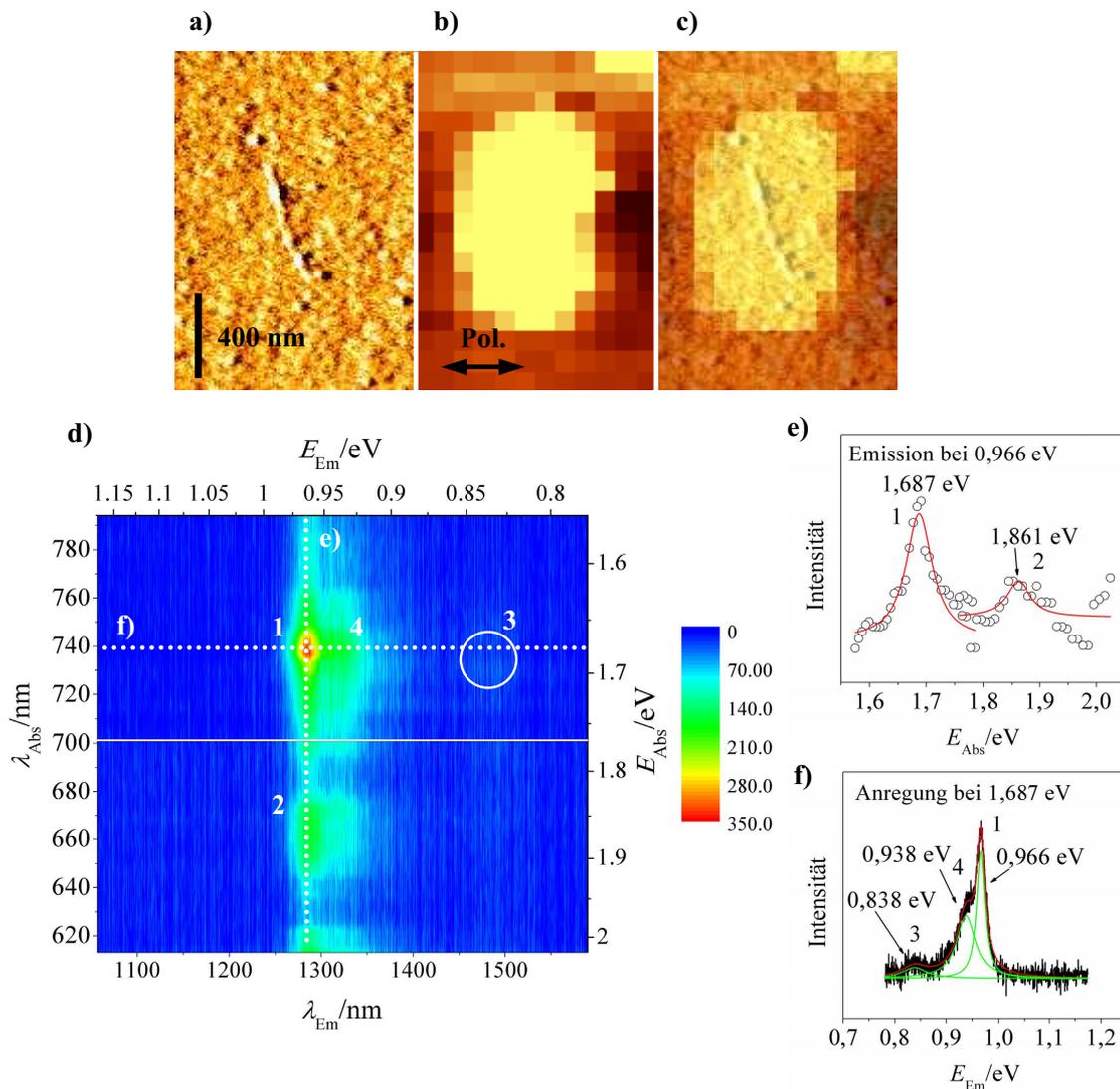


Abbildung 71: (a) AFM-Fehlersignal, (b) PL-Bild (Anregungswellenlänge 730 nm (Laserleistung 0,08 mW), Emissionsbereich 1057–1589 nm), (c) Überlagerung ((a)-(c) zeigen einen Bereich von $1,2 \times 1,6 \mu\text{m}^2$) (d) PL-Karte: Zuordnung (8,7). Die durchgezogene Linie bei $\lambda_{\text{Abs}} = 702 \text{ nm}$ markiert den Wechsel vom Farbstoff- zum Titan-Saphir-Laser. Die gepunkteten Linien deuten die Schnitte an, welche in (e) und (f) mit linearer Energieskala aufgetragen sind. (e) Anregungsspektrum der 0,966 eV-Emission (1199 nm) mit Maxima bei 1,687 eV (FWHM 56,8 meV) und 1,86 eV (FWHM 50,2 meV), (f) Emissionsspektrum, 3: 0,838 eV (FWHM 58,5 meV) 4: 0,938 eV (FWHM 44,4 meV), 5: 0,966 eV (FWHM 18,6 meV).

| (n, m) | E_{22}/eV | E_{11}/eV | $\Delta E_{22}/\text{eV}$ | $\Delta E_{11}/\text{eV}$ |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Experiment | 1,687 | 0,966 | | |
| (8,7) [191] | 1,702 | 0,981 | -0,015 | -0,015 |

Tabelle 10: Experimentell bestimmte Absorptions- (E_{22}) und Emissions- (E_{11}) energien für Röhre A auf Saphir und Literaturwerte für SWNTs in wässriger Suspension [191], sowie die Differenz von Röhre A und Literaturwerten (ΔE_{22} , ΔE_{11}).

angegebene Fehler resultiert aus der Summe der Abstände der Datenpunkte (Laserwellenlänge in 3 nm-Schritten variiert) und der Anpassung einer Lorentz-Linienfunktion, welche ihrerseits nur eine Approximation an den Kurvenverlauf darstellt. Eine $E_{22} + G^-$ -Absorption entspricht bei einer G-Phononenmode von 0,196 eV (vergleiche Tabelle 8.8) einer Resonanzenergie von 1,883 eV. Peak 2 wird als eine $E_{22} + G^-$ -Absorption interpretiert.

Peak 4 (Abbildung 71f) ist gegenüber Peak 1 in der Emissionsenergie um 28 meV zu niedrigen Energien hin verschoben. Eine $E_{11} - \text{RBM}$ -Emission würde bei der Annahme einer RBM-Mode für eine (8,7)-Röhre mit 221 cm^{-1} (vergleiche Gleichung 21 [190]) bei einer um 27.5 meV niedrigeren Energie auftreten. Peak 4 lässt sich möglicherweise durch eine Relaxation des Excitonzustands in einen schwingungsangeregten Zustand erklären.

Peak 3 rührt von einer benachbarten (14,1)-SWNT her (Absorptionsenergie in SDS 1,657 eV, Emissionsenergie 0,826 eV [191]), welche sich in der Nachbarschaft der Röhre A (näher als das Auflösungsvermögen des PL-Mikroskops) befindet (und deren PL in Abbildung 71b rechts oben zu sehen ist).

13.1.2. Röhre B

Abbildung 72b zeigt eine PL-Karte eines SWNT-Bündels, aus welchem eine einzelne SWNT herausragt (vergleiche AFM-Bild Abbildung 72a). Zur detaillierten Auswertung sind verschiedene Schnitte durch die PL-Karte dargestellt.

Peak 1 in Abbildung 72 rührt von einer E_{22} -Absorption bei 1,522 eV und einer E_{11} -

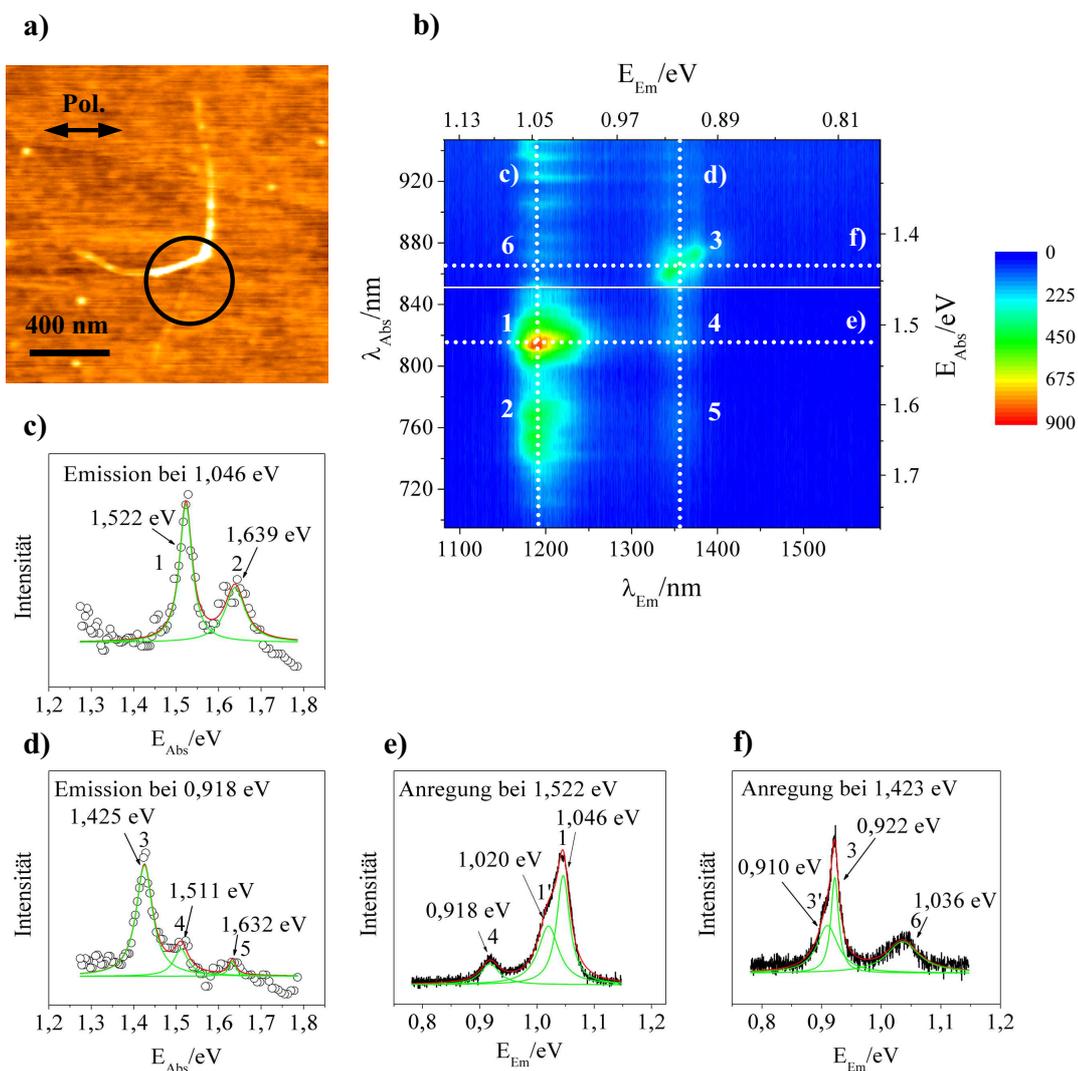


Abbildung 72: (a) AFM-Topographiebild ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), (b) PL-Karte, welche an der Markierung in (a) aufgenommen wurde. Laserleistung 0,16 mW. Die durchgezogene Linie bei $\lambda_{Abs} = 851 \text{ nm}$ markiert den Wechsel vom Titan-Saphir-Laser 1 zu Titan-Saphir-Laser 2. Die gepunkteten Linien deuten die Schnitte an, welche in (c)-(g) mit linearer Energieskala aufgetragen sind: (c) Emission bei 1,046 eV (1186 nm) in Abhängigkeit der Anregungsenergie mit Maxima 1: 1,522 eV (FWHM 36,0 meV), 2: 1,639 eV (FWHM 57,8 meV), (d) Emission bei 0,918 eV (1352 nm) in Abhängigkeit der Anregungsenergie mit Maxima 3: 1,425 eV (FWHM 46,5 meV), 4: 1,511 eV (FWHM 41,1 meV), 5: 1,632 eV (FWHM 20,6 meV), (e) Emissionsspektrum bei einer Anregung mit 1,522 eV (815 nm) mit Maxima 4: 0,918 eV (FWHM 39,7 meV), 1: 1,020 eV (FWHM 44,1 meV), 1': 1,046 eV (FWHM 27,7 meV), (f) Emissionsspektrum bei einer Anregung mit 1,423 eV (872 nm) mit Maxima 3': 0,910 eV (FWHM 42,9 meV), 3: 0,922 eV (FWHM 15,7 meV), 6: 1,036 eV (FWHM 56,9 meV).

Emission bei 1,046 eV her. Durch Vergleich der Resonanzenergien mit Literaturwerten (Tabelle 13.1.2) kann eine (11,3)- oder (12,1)-Röhre zugeordnet werden.

| (n, m) | E_{22}/eV | E_{11}/eV | $\Delta E_{22}/\text{eV}$ | $\Delta E_{11}/\text{eV}$ |
|---------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Experiment | 1,522 | 1,046 | | |
| (11, 3) [191] | 1,564 | 1,036 | -0,042 | -0,010 |
| (12, 1) [191] | 1,552 | 1,060 | -0,030 | -0,014 |

Tabelle 11: Experimentell bestimmte Absorptions- (E_{22}) und Emissions- (E_{11}) energien für Röhre B auf Saphir und Literaturwerte für SWNTs in wässriger Suspension [191], sowie die Differenz von Röhre B und Literaturwerten (ΔE_{22} , ΔE_{11}).

Peak 1' in Abbildung 72e ist eine Emissionsseitenbande, bei welcher die Emission um $\Delta E = 0,023 \text{ eV}$ gegenüber Peak 1 (E_{11}) rotverschoben ist. Eine Emission von $E_{11} - \text{RBM}$ entspräche bei einer (11, 3)- und einer (12, 1)-Röhre 0,029 eV bzw. 0,030 eV. Im Rahmen des experimentellen Fehlers und/oder des Fehlers bei der Anpassung der Lorentz-Funktionen kann es sich um eine Emission von $E_{11} - \text{RBM}$ handeln. Eine weitere Möglichkeit ist die Emission aus einem dunklen Excitonzustand.

Peak 3 rührt von einer E_{22} -Absorption bei 1,425 eV und einer E_{11} -Emission bei 0,922 eV her. Durch Vergleich der Resonanzenergien mit Literaturwerten (Tabelle 12) kann eine (12,4)-, (13,2) oder (14,0)-Röhre zugeordnet werden.

| (n, m) | E_{22}/eV | E_{11}/eV | $\Delta E_{22}/\text{eV}$ | $\Delta E_{11}/\text{eV}$ |
|---------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Experiment | 1,425 | 0,922 | | |
| (12, 4) [191] | 1,450 | 0,924 | -0,025 | -0,002 |
| (13, 2) [191] | 1,446 | 0,949 | -0,021 | -0,027 |
| (14, 0) [191] | 1,443 | 0,957 | -0,018 | -0,035 |

Tabelle 12: Experimentell bestimmte Absorptions- (E_{22}) und Emissions- (E_{11}) energien für Röhre B auf Saphir und Literaturwerte für SWNTs in wässriger Suspension [191], sowie die Differenz von Röhre B und Literaturwerten (ΔE_{22} , ΔE_{11}).

Peak 3' in Abbildung 72f ist eine Emissionsseitenbande, bei welcher die Emission um $\Delta E = 0,012 \text{ eV}$ gegenüber Peak 3 (E_{11}) zu niedrigen Energien verschoben ist. Eine Emission von $E_{11} - \text{RBM}$ läge bei einer (12, 4)-, einer (12, 1)-Röhre und einer (14, 0)-Röhre zwischen 0,026 eV bis 0,029 eV und kann demnach nicht eindeutig zugeordnet werden. Peak 3' kann z.B. auch aus einer asymmetrischen Peakform zusammen mit Peak 3 resultieren und aus verschiedenen lokalen Umgebungen der Röhre resultieren (die Röhre wird auf einer Länge von $\approx 0,5 \mu\text{m}$ angeregt).

Bei Peaks 4 und 5, einer Emission bei 0,918 eV, handelt es sich um die Überlagerung der Absorptionslinienbreite von Peaks 3 bzw. 2 und der Emissionslinienbreite von Peaks 1 und 1' (Abbildung 72). Ein resonanter Energietransfer der (11, 3)- bzw. (12, 1)-Röhre von Zustand E_{11} in den Zustand E_{22} der (12, 4)-, (12, 1)- oder (14, 0)-Röhre kann nicht generell ausgeschlossen werden, jedoch ist die Überlappung der entsprechenden Energiebänder sehr gering, wodurch von einer geringen Rate ausgegangen werden kann.

Das diffuse Signal bei einer Absorption von $\approx 1,3 \text{ eV}$ (Abbildung 72c) kann von einer $E_{11} + G^-$ -Absorption herrühren.

Zusammengefasst zeigt Röhre B eine typische PL-Karte eines SWNT-Bündels auf Saphir mit dem Auftreten mehrerer PL-Maxima, und neben den E_{22} - Anregungen und E_{11} -Emissionen der Nanoröhren werden auch phonongekoppelte Absorptionen/Emissionen beobachtet. Eine detailliertere Interpretation letzterer erfordert weitere Untersuchungen hinsichtlich dunkler Excitonzustände. Phononengekoppelte Signale lassen sich durch Untersuchung an ^{13}C -SWNTs von dunklen Excitonzuständen unterscheiden und sind Teil laufender Arbeiten.

13.1.3. Röhre C

In Abbildung 73a ist ein AFM-Bild einer einzelnen SWNT dargestellt, Abbildung 71b zeigt ein PL-Bild der selben SWNT und Abbildung 71c zeigt eine Überlagerung beider Bilder. Die Überlagerung wurde durch die Position anderer PL-Peaks (nicht gezeigt) verifiziert. Abbildung 71d zeigt eine PL-Karte der SWNT, welche an der mit \circ markierten

Stelle aufgenommen wurde. Abbildung 71e zeigt einen Schnitt durch die PL-Karte bei einer Emission von 1132 nm (1,096 eV) (mit linearer Energieskala dargestellt).

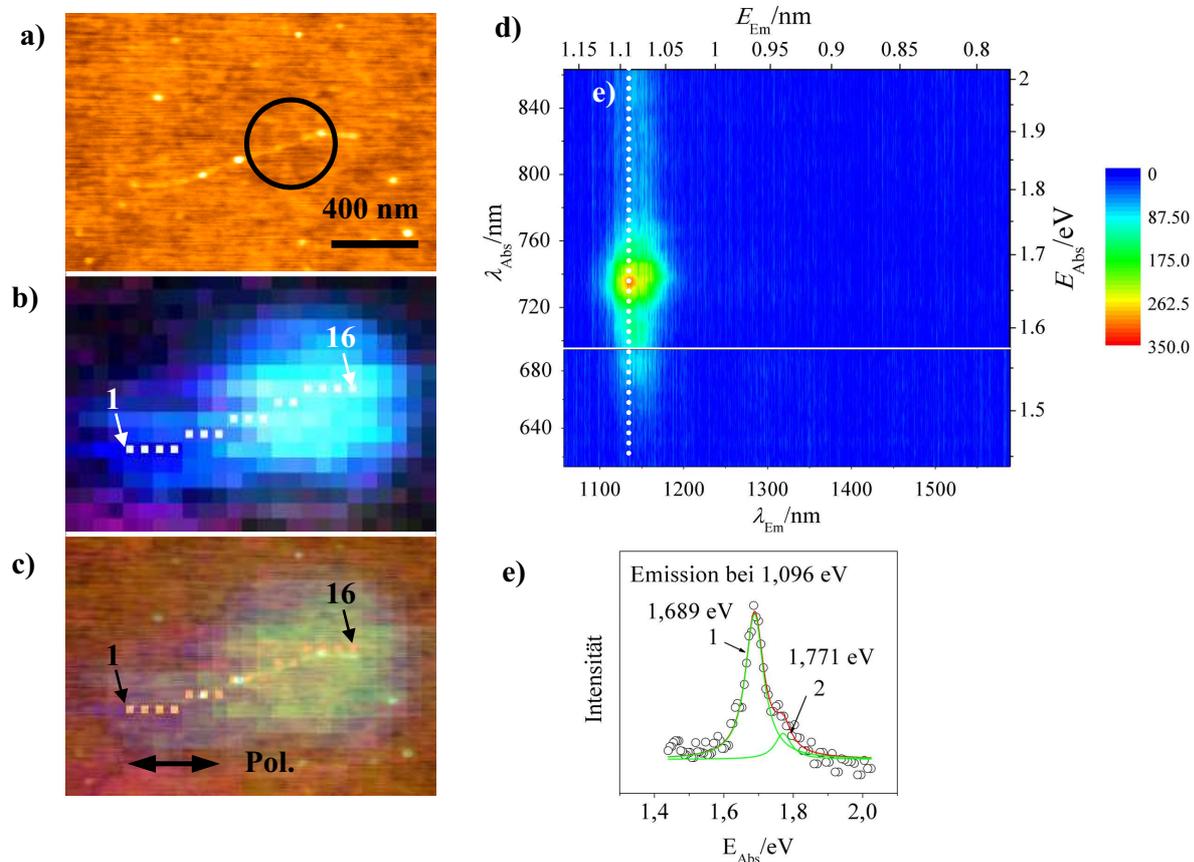


Abbildung 73: (a) AFM-Bild, (b) PL-Bild (Anregungswellenlänge 730 nm (Laserleistung 0,08 mW), Emissionsbereich 1057 - 1589 nm), (c) Überlagerung von (a) und (c). (b) und (c): Graphik von O. Kiowski [303]. (a)-(c) zeigen einen Bereich von $1,7 \times 2,5 \mu\text{m}^2$. Die in (c) und (d) markierten Stellen kennzeichnen die Pixel, an welchen die 16 in Abbildung 74 dargestellten Emissionsspektren aufgenommen wurden. (d) PL-Karte, welche an der mit \circ markierten Stelle aufgenommen wurde. Zuordnung (8,6) [191], (e) Schnitt durch die in (d) gezeigte PL-Karte entlang der 1,096 eV-Emission (1132 nm) mit Maxima 1 bei 1,689 eV (FWHM 63,7 meV) und 2 bei 1,771 eV (FWHM 57,2 meV).

In Tabelle 13.1.3 werden die Daten der PL-Karte mit Literaturwerten für SDS-umhüllte SWNTs in wässriger Suspension verglichen.

Ein Vergleich der Resonanzenergien mit Literaturwerten (Tabelle 13.1.3) gestattet die Zuordnung einer (8,6)-SWNT mit einer Rotverschiebung der Absorptionsenergie

| (n, m) | E_{22}/eV | E_{11}/eV | $\Delta E_{22}/\text{eV}$ | $\Delta E_{11}/\text{eV}$ |
|--------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Experiment | 1,689 | 1,096 | | |
| (8, 6) [191] | 1,732 | 1,058 | -0,043 | -0,038 |

Tabelle 13: Experimentell bestimmte Absorptions- (E_{22}) und Emissions- (E_{11}) energien für Röhre C auf Saphir und Literaturwerte für SWNTs in wässriger Suspension [191], sowie die Differenz von Röhre C und Literaturwerten (ΔE_{22} , ΔE_{11}).

um $\Delta E_{22} = -0,043 \text{ eV}$ und der Emissionsenergie mit $\Delta E_{11} = -0,038 \text{ eV}$.

In Arbeiten von Hartschuh *et al.* [222] wurden die E_{11} -Emission und Raman-Spektren für SWNTs mittels optischer Raster-Nahfeld-Mikroskopie untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Intensität der E_{11} -Emission an den Stellen besonders hoch ist, an denen eine intensive D-Mode im Raman-Spektrum beobachtet wird. Die D-Mode wird Defekten [226] der SWNT zugeordnet (vergleiche Abschnitt 8.7). Der Verlauf der Emissionsintensität (Abbildung 73b) entlang der Nanoröhre kann als Effekt von Defekten der Röhrenwand interpretiert werden. In diesem Zusammenhang muss jedoch berücksichtigt werden, dass chemisch behandelte SWNTs (welche viele Defekte aufweisen) keine PL zeigen.

Die an den in Abbildung 73b und c entlang der SWNT aufgenommenen Emissionsspektren bei einer Anregungsenergie von 1,689 eV (734 nm) sind in Abbildung 74 dargestellt. In der PL-Karte (Abbildung 73d) wurde eine einzige Nanoröhre identifiziert, was mit dem in Abbildung 73a gezeigten AFM-Bild übereinstimmt. Entlang des Verlaufs der SWNT wird eine Emission bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen (1,070 eV und 1,096 eV) beobachtet. Die Emission ist nicht von einer benachbarten SWNT überlagert, was durch weitere AFM- und PL-Bilder (nicht gezeigt) verifiziert ist. Einerseits kann die Emission durch eine inhomogene Verbreiterung aufgrund unterschiedlicher dielektrischer Umgebung entlang des Verlaufes der SWNT begründet werden. Die Energiedifferenz von $\Delta E = 26 \text{ meV}$ lässt prinzipiell aber auch auf eine $E_{11} - \text{RBM}$ -Emission schließen (mit einer RBM-Mode von 27,9 meV für eine (8,6)-SWNT). Die lokalen Änderungen im Ver-

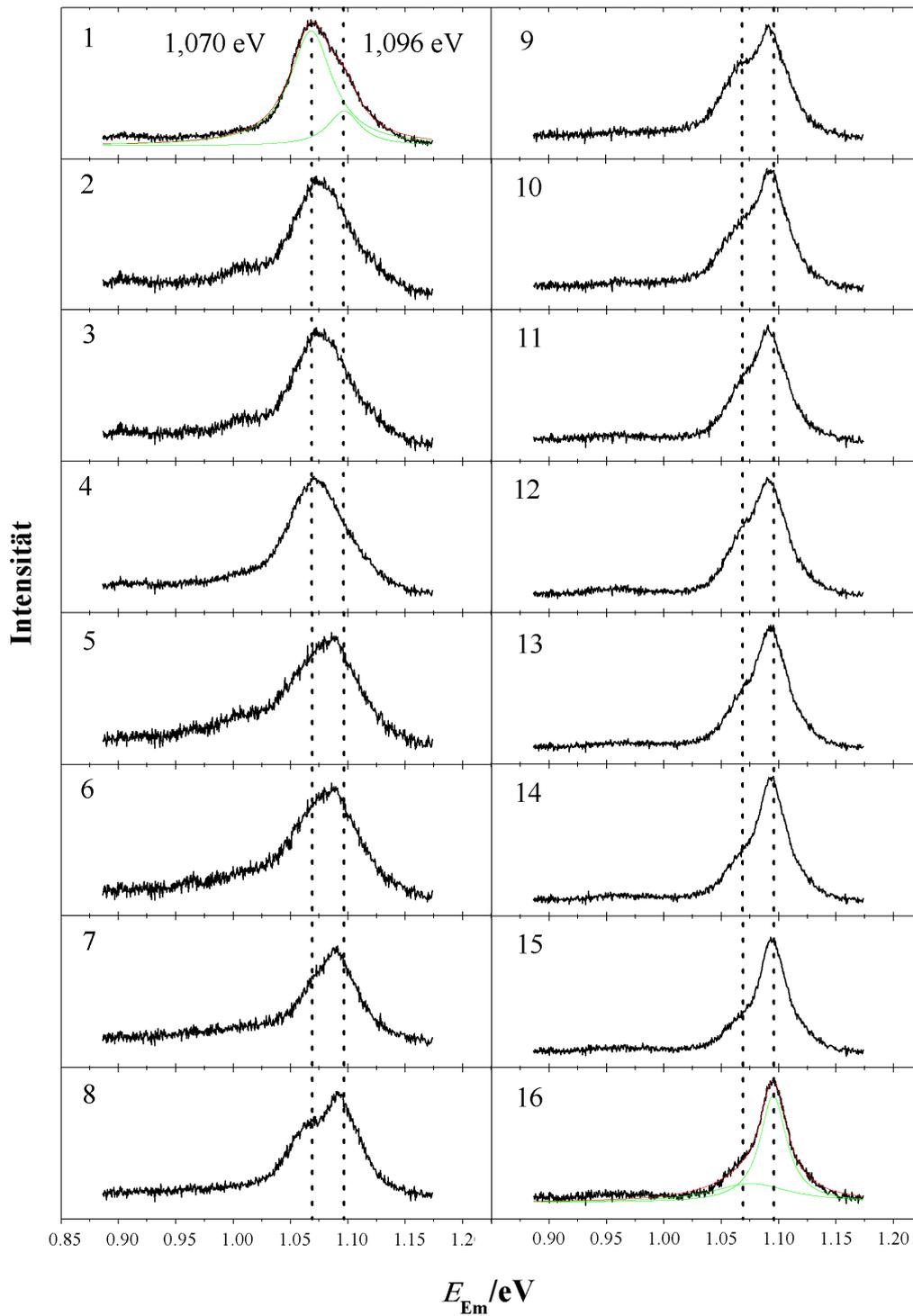


Abbildung 74: Emissionsspektren bei einer Anregungsenergie von 1,7 eV (730 nm) an den markierten Stellen in Abbildung 73b und c. An die Spektren 1 und 16 wurden repräsentativ Lorentz-Funktionen angepasst. Graphik nach O. Kiowski [303].

lauf der SWNT bedeuten eine Änderung der Elektron-Phonon-Kopplung, welche durch einen Defekt [226] in der SWNT oder inhomogene SWNT-Substrat-Wechselwirkungen verursacht sein kann. Eine Helicitätsänderung wurde im Rahmen der Arbeit spektroskopisch nicht beobachtet und kann – insbesondere bei Röhre C anhand weiterer (nicht gezeigter) PL-Karten ausgeschlossen werden.

13.2. Statistische Betrachtung der Einzelröhren-Messungen

Im Folgenden soll das Verhältnis an fluoreszierenden Nanoröhren und Röhrenbündeln auf Saphir gegenüber den nicht fluoreszierenden bestimmt werden. Eine statistische Betrachtung der experimentellen Daten soll Anhaltspunkte über den Bündeldurchmesser liefern.

(i) Herstellung der Proben: Es werden zwei verschiedene SWNT-Suspensionen ($D_2O/1\%$ Natriumcholat und $D_2O/1\%$ SDBS) untersucht. Die Durchmesser- bzw. (n,m) -Verteilung beider Suspensionen ist mittels Dichtegradientenzentrifugation eingeschränkt. Nach einem weiteren Zentrifugationsschritt wird die hauptsächlich Bündel enthaltende Fraktion abgetrennt (vergleiche Abschnitt 8.4) und weiter verwendet. Mittels PL wird die (n,m) -Verteilung abgeschätzt. Die Suspensionen beinhalten (neben nicht lumineszierenden metallischen Röhren) im Wesentlichen halbleitende Röhren, deren elektronische Übergänge E_{22} im Bereich des Titan-Saphir-Lasers 1 (695 nm–863 nm, vergleiche Abschnitt 11) liegen. Die SWNTs werden mittels *spin coating* auf die Saphirsubstrate aufgebracht. Innerhalb mehrerer durch Marker wiederauffindbarer $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Felder werden mittels AFM Einzelröhren und Bündel (im Folgenden auch Objekte genannt) identifiziert. Ein typisches AFM-Bild ist in Abbildung 75 gezeigt.

Anschließend werden alle Objekte – nach Transfer der Probe ins PL-Mikroskop – auf ihre Lumineszenz hin untersucht. Dabei ist die PL-Intensität am stärksten, wenn die Anregung beim elektronischen Resonanz-Übergang erfolgt. Die Zustandsdichteverteilung um die van Hove-Singularitäten ist jedoch energetisch hinreichend breit (und der spektroskopische Aufbau so empfindlich), dass eine Emission in einem weiten Anregungswellenlängenbereich beobachtbar ist. Ist an einer Position (an dem im AFM-Bild ein Objekt beobachtet wird) eine PL-Emission erkennbar, so wird eine PL-Karte aufgenommen. Wird an der Position das per AFM detektierte Objekt nicht gefunden, so wird an der Stelle trotzdem ein PL-Bild (vergleiche Abschnitt 11) aufgenommen, um die Photolumineszenz eines Objekts mit Sicherheit auszuschließen oder ggf. die Position (um einige 100 nm) zu korrigieren.

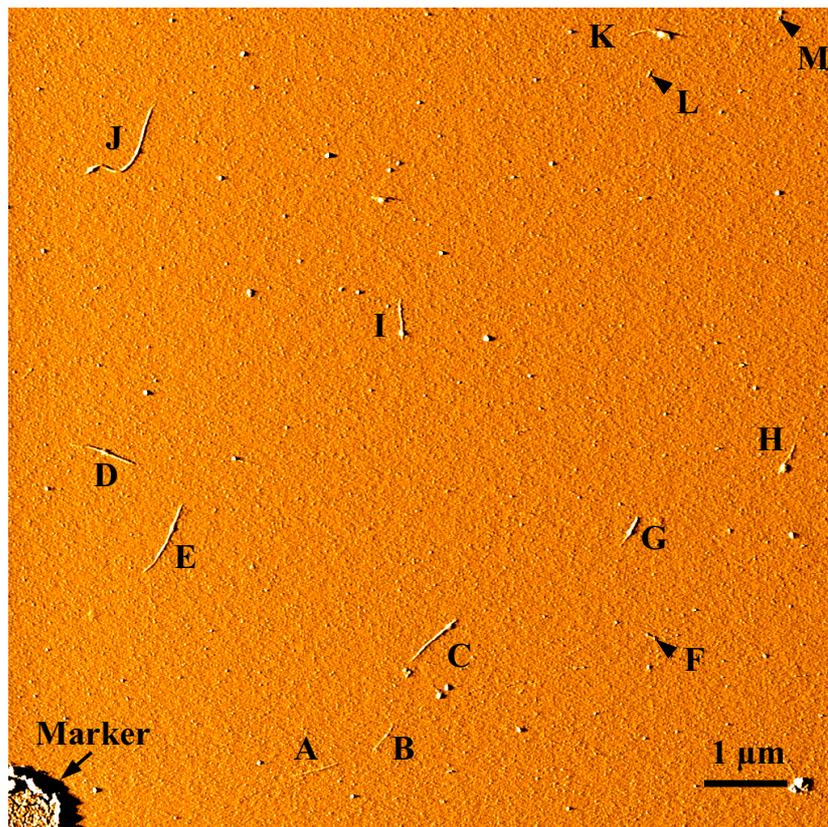


Abbildung 75: Repräsentatives AFM-Bild eines $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Feldes. In der linken unteren Ecke ist ein Teil des Markers zu erkennen, welcher es unter dem Lichtmikroskop gestattet, die selbe Stelle per AFM und PL-Mikroskop reproduzierbar aufzufinden. Die Buchstaben A–M benennen 13 als Einzelröhren oder Bündel identifizierte Objekte.

(ii) Klassifikation der PL-Karten:

1. Kategorie 1 enthält Objekte, die nur ein scharfes und intensives Absorptionsmaximum bei einer Emissionswellenlänge zeigen, und deren PL-Karte nur eine Emissionswellenlänge (oder einen zweiten Peak mit weniger als 20 % der Intensität des intensivsten Peaks) enthält. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei einem solchen PL-Signal um eine Einzelröhre oder ein Bündel zweier Röhren mit gleichen n und m handelt.
2. Eine PL-Karte wird in Kategorie 2 eingeordnet, wenn mehrere Emissionsmaxima auftreten (rechts oder links vom Haupt-Emissionsmaximum). Darunter fallen Bündel oder Aggregate (schräg aufeinander liegende Röhren, Bündel, bei welchen eine Röhre heraussteht und nahe beieinander liegende Röhren).
3. Kategorie 3 enthält PL-Karten mit den selben Kriterien wie bei Kategorie 2, jedoch mit einer ausgeprägteren Komplexität (Auftreten mehrerer PL-Peaks innerhalb einer PL-Karte).
4. Kategorie 4 enthält alle sonstigen PL-Karten, bei denen zwar eine Photolumineszenz beobachtet wird, die jedoch entweder zu schwach ist oder kein ausgeprägtes Maximum aufweist (z.B. wenn dieses außerhalb des Anregungsbereiches liegt).

(iii): Photolumineszenzwahrscheinlichkeit von Bündeln: Es wird angenommen, dass nur Bündel photolumineszieren, welche keine metallischen Röhren enthalten. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein x er-Bündel aus x halbleitenden SWNTs gleicher n und m besteht, errechnet sich (bei Anwesenheit von y verschiedenen halbleitenden (n,m) -SWNTs im Ensemble) zu:¹¹

$$P_x = \frac{y}{y^x} \quad (23)$$

¹¹Dabei wird vorausgesetzt, dass alle y verschiedenen halbleitenden Röhren im Ensemble in gleicher Häufigkeit vorhanden sind und es keine zusätzlichen metallischen Röhren gibt.

Würde die Präparation/Behandlung keinen Einfluss auf die Statistik von metallischen vs. halbleitenden Röhren haben und die Probe nur Einzelröhren beinhalten, so würden 2/3 der Röhren fluoreszieren (halbleitend), und 1/3 der Röhren nicht fluoreszieren (metallisch, vergleiche Abschnitt 8.2).

Tabelle 13.2 listet die Wahrscheinlichkeiten, dass in einem x -er Bündel nur halbleitende Röhren enthalten sind und das Bündel somit luminesziert.

| Bündelgröße | PL-Wahrscheinlichkeit |
|--------------|-----------------------|
| Einzelröhre | 2/3 |
| Zweierbündel | 4/9 |
| Dreierbündel | 8/27 |
| Viererbündel | 16/81 |
| Fünferbündel | 32/243 |

Tabelle 14: Wahrscheinlichkeit des Auftretens von PL unter der Annahme, dass 2/3 der Röhren halbleitend und 1/3 der Röhren metallisch sind und metallische Röhren enthaltende Bündel keine PL zeigen.

13.2.1. Statistische Betrachtung der Einzelröhren-/Bündel-Messungen (D₂O/1 % Natriumcholat)

Für aus D₂O/1 % Natriumcholat-Suspension präparierte Proben wurden in 8 jeweils $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Feldern insgesamt 126 Einzelröhren/Bündel per AFM beobachtet und auf ihre Photolumineszenz hin untersucht.

(i) **Referenzmessung in Suspension:** Die PL-Karte der SWNT-Suspension in D₂O/1 % Natriumcholat nach Dichtegradientenzentrifugation ist in Abbildung 76 gezeigt. Hieraus kann der Erfolg der Einengung der Durchmesser-Verteilung kontrolliert werden und die (n,m) -Verteilung grob abgeschätzt werden.

(ii) **PL-Karten der Einzelröhren/Bündel auf Saphir:** Es wurden 22 Peaks in PL-Karten der Kategorie 1, 68 Peaks in PL-Karten der Kategorie 2, 72 Peaks in PL-

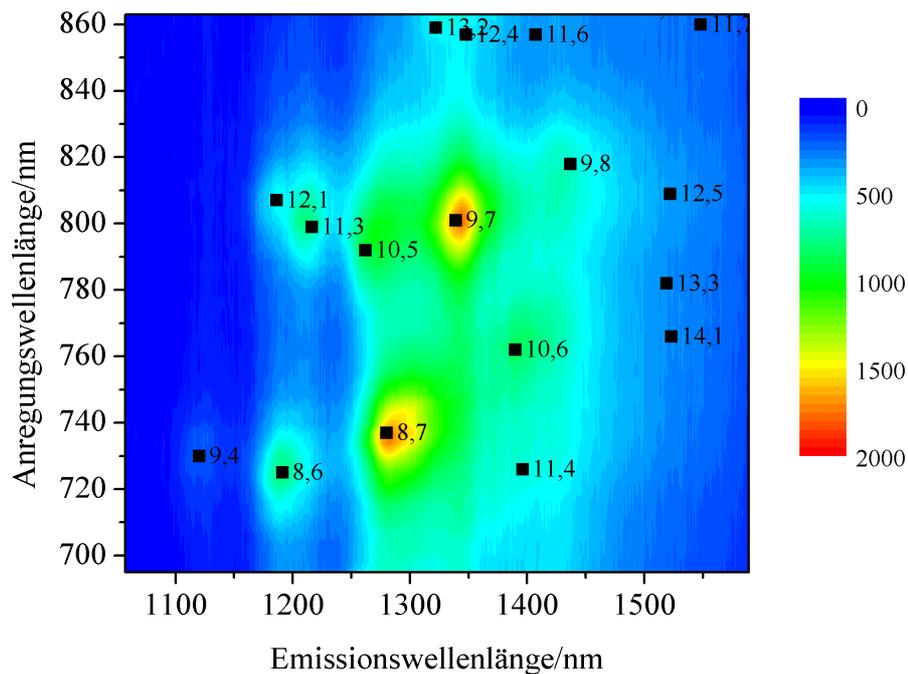


Abbildung 76: Ensemblemessung der mittels Dichtegradientenzentrifugation durchmessereingegneten Suspension von SWNTs in $D_2O/1\%$ Natriumcholat. Die Quadrate stellen die Peaks einer Referenzmessung dar (Ref. [305]). Die Zuordnung von n und m erfolgte nach Ref. [190, 191].

Karten der Kategorie 3 und 5 PL-Maxima in PL-Karten der Kategorie 4 beobachtet.

(iii) Streuung der Peak-Positionen: Im Folgenden wird die Anregungs- und Emissionswellenlänge der PL-Peaks aufgetragen. Pro Emissionswellenlänge wurde nur das intensivste Signal gewählt, welches dem $v_2 \rightarrow c_2$ -Übergang entsprechen könnte. Innerhalb einer PL-Karte können mehrere PL-Emissionen verschiedener Röhren eines Bündels unterscheidbar sein. Die Peaks aller Einzelrohr/Bündel-Messungen werden in Abbildung 77 dargestellt. Als Referenz sind die Absorptions- und Emissionsmaxima aus Ref. [190, 191] eingezeichnet (blaue Kreise). Es wird eine breite Streuung beobachtet, und nicht allen gemessenen Peaks können n und m zugeordnet werden. Im Bereich der (8,7)-, (12,1)-, (11,3)- und (9,7)-Röhren wird eine höhere Dichte der Maxima beobachtet, wohingegen die Häufigkeit der (13,2)-, (12,4)-, (11,6)-, (10,8)-, (9,8)-, (12,5)-, (13,3)-, (14,1)- und (11,4)-Röhren – wie aus der Ensemblemessung (Abbildung 76) erwartet – gering ist.

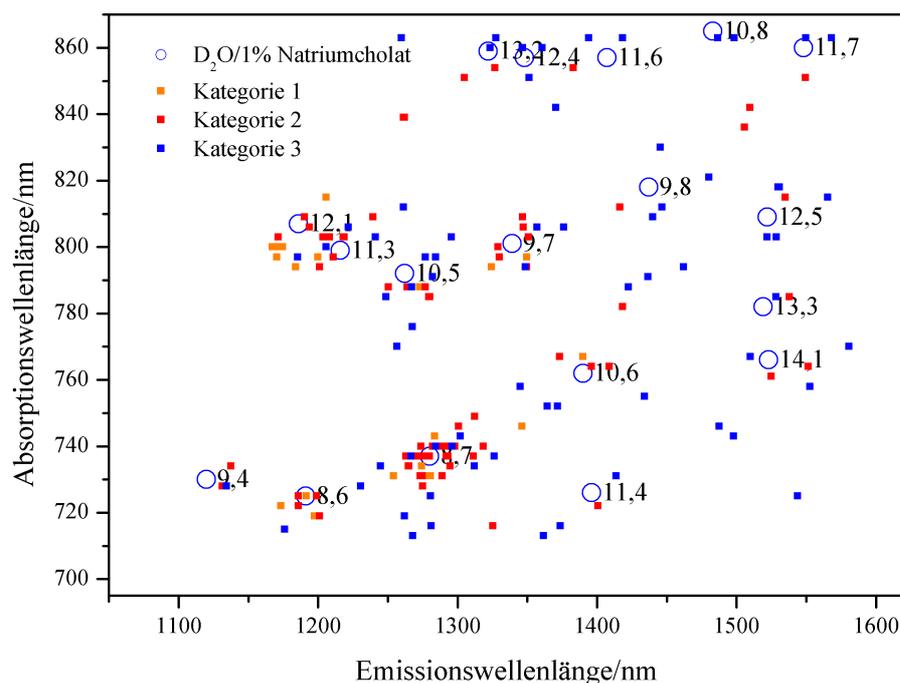


Abbildung 77: Die Datenpunkte stellen die Positionen der Peak-Maxima der PL-Karten dar. Die Farben repräsentieren PL-Maxima verschiedener Kategorien (vergleiche Seite 196). Für Maxima der Kategorie 3 wird eine größere Streuung beobachtet als für Maxima der Kategorien 1 und 2. Die blauen Kreise repräsentieren die für SWNTs in $D_2O/1\%$ Natriumcholat beobachteten Absorptions- und Emissionsmaxima nach Ref. [190, 191]. Graphik von O. Kiowski [303].

(iv) **Anteil der photolumineszierenden Röhren:** Von 126 im AFM beobachteten Objekten (Einzelröhren/Bündeln) wurde an 89 Objekten (71 %) eine Photolumineszenz beobachtet. 37 im AFM identifizierte Objekte zeigen keine Photolumineszenz (29 %).

(v) **Einzelröhren vs. Bündel:** In der folgenden Statistik werden nur PL-Karten der Kategorien 1–3 berücksichtigt. Bei 49 der 77 spektroskopierten Objekte (64 %) wird lediglich ein PL-Peak beobachtet, welcher einer individuellen (n,m) -SWNT oder einem Homodimer (zwei oder mehr Röhren gleicher (n,m)) zugeordnet werden kann. Bei den anderen 28 der 77 im AFM sichtbaren SWNTs (36 %) werden die beobachteten PL-Signale einem SWNT-Bündel mehrerer SWNTs verschiedener (n,m) zugeordnet. Davon enthalten 14 PL-Karten jeweils 2 PL-Maxima, 11 PL-Karten jeweils 3 PL-Maxima, 2 PL-Karten jeweils 4 PL-Maxima und 1 PL-Karte 5 PL-Maxima.

Aus der Ensemblemessung (Abbildung 76) geht hervor, dass die Probe im Wesentlichen sieben verschiedene halbleitende (n,m) -SWNTs enthält. Aufgrund des Verhältnisses halbleitender zu metallischer SWNTs von $2/3$ zu $1/3$ ist zu erwarten, dass etwa elf verschiedene (n,m) -Röhrensorten vorhanden sind (neben weiteren (n,m) -Röhren mit geringerem Anteil).

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein lumineszierendes Zweierbündel aus zwei halbleitenden SWNTs gleicher n und m besteht (und somit in einer PL-Karte nicht von einer Einzelröhre unterscheidbar ist), beträgt bei sieben verschiedenen halbleitenden SWNTs $1/7$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein lumineszierendes Zweierbündel aus zwei verschiedenen (n,m) -SWNTs besteht und aufgrund zweier unterschiedlicher Resonanzenergien als solches identifiziert wird, beträgt $6/7$. Die Wahrscheinlichkeit für ein Homotrimer beträgt hier $7/7^3 \approx 0,02$ und wird vernachlässigt.

In 14 PL-Karten werden zwei PL-Maxima beobachtet. Dabei werden spektroskopisch die Homodimere nicht erfasst. 14 beobachtete HL-HL-Zweierbündel (HL: halbleitend) entsprechen nach Gleichung 23 unter Annahme sieben verschiedener halbleitender Röhrensorten $6/7$ der HL-HL-Zweierbündel; damit wird der Anteil der HL-HL-Zweierbündel mit $7/6$ multipliziert und somit auf ≈ 16 korrigiert. N Ereignisse besitzen einen statistischen Fehler von etwa \sqrt{N} . Also liegen in der Verteilung 16 ± 4 Zweierbündel vor.

Unter den 49 untersuchten Objekten (Einzelröhren/Zweierbündeln), die nur ein PL-Maximum aufweisen, befinden sich somit 46 ± 7 halbleitende Einzelröhren. Bei den anderen 3 ± 1 Objekten handelt es sich um Homodimere (Die Fehlerangabe resultiert aus der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Homodimers von $1/7$ für den Fall sieben möglicher halbleitender Röhren, multipliziert mit dem statistischen Fehler des Auftretens von Zweierbündeln (4, s.o.) bei 14 PL-Karten mit zwei PL-Maxima.). Nimmt man an, dass unter den gemessenen Objekten ein Verhältnis halbleitender zu metallischen SWNTs von $2/3$ zu $1/3$ vorliegt (vergleiche Abschnitt 8.2), handelt es sich bei $(3/2) \times (46 \pm 7) = 69 \pm 11$ der 126 untersuchten Objekte um Einzelröhren.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zweierbündel aus zwei halbleitenden Röhren (und nicht aus zwei metallischen oder einer metallischen und einer halbleitenden Röhre) besteht und somit luminesziert, liegt bei $4/9$. Daraus ergibt sich, dass $(17 \pm 5) \times (9/4) \approx 38 \pm 12$ der 126 im AFM beobachteten Objekte Zweierbündel (HL-HL, HL-M, M-M, M: metallisch) sind.

Sieben PL-Karten zeigen jeweils drei PL-Maxima. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dreierbündel bei sieben verschiedenen halbleitenden (n,m) aus drei gleichen (n,m) -SWNTs besteht (Homotrimer), liegt bei $7/343 \approx 0,020$ und wird vernachlässigt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dreierbündel aus drei halbleitenden Röhren besteht und somit luminesziert (Heterotrimer), liegt bei $8/27$. Der statistische Fehler bei sieben Messungen beträgt etwa $\sqrt{7} \approx 3$. Daraus ergibt sich, dass $(7 \pm 3) \times (27/8) \approx 24 \pm 10$ der 126 im AFM beobachteten Objekte Dreierbündel (verschiedene Kombinationen halbleitender und metallischer Röhren) sind.

Zwei PL-Karten zeigen vier PL-Maxima. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Viererbündel aus vier halbleitenden Röhren besteht und somit luminesziert, liegt bei $16/81$. Der statistische Fehler von zwei Messungen beträgt $\sqrt{2}$. Daraus ergibt sich, dass $(2 \pm 1,4) \times (81/16) \approx 10 \pm 7$ der 126 im AFM beobachteten Objekte Viererbündel (halbleitend und metallisch) sind.

Eine PL-Karte zeigt fünf PL-Maxima. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Viererbündel aus vier halbleitenden Röhren besteht und somit luminesziert, liegt bei $32/243$. Der statistische Fehler einer Messung beträgt 1. Daraus ergibt sich, dass $(1 \pm 1) \times (243/32) \approx 8 \pm 8$ Fünferbündel vorliegen.

(vi) Fehlerdiskussion: Im Rahmen der statistischen Annahmen wird bei einem relativ kleinen Ensemble von der Erfüllung der Eigenschaften eines makroskopischen Ensembles ausgegangen (Verhältnis halbleitende zu metallischen Röhren). Insbesondere kann die untersuchte Probe herstellungsbedingt mit halbleitenden oder metallischen Röhren angereichert sein. Im Rahmen der statistischen Betrachtung wurden zwölf Objekte, deren PL-Signal sehr schlecht war (Kategorie 4) nicht berücksichtigt.

(vii) **Zusammenfassung:** Eine $D_2O/1\%$ Natriumcholat-Suspension von SWNTs wurde nach Einengung der (n,m) -Verteilung und Anreicherung von Bündeln mittels Dichtegradientenzentrifugation auf ein mit Markern vorstrukturiertes Saphirsubstrat aufgebracht. Es wurden in acht jeweils $10 \times 10 \mu m^2$ großen Feldern per AFM 126 Einzelröhren/Bündel detektiert. Diese wurden einzeln mittels mikroskopischer PL-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde an 89 Objekten eine Photolumineszenz beobachtet. 37 Objekte zeigten keine Photolumineszenz. An 77 Objekten wurden PL-Karten aufgenommen (Kriterium: hinreichend hohe Photolumineszenzintensität, hinreichend gute Qualität und Stabilität des Signals). A priori war unklar, wie gross der Einzelröhren-Anteil in der Suspension (nach Anreicherung von Bündeln) ist. Die hier dargestellten Messungen geben eine untere Grenze an. Unter der Annahme des Verhältnisses halbleitender zu metallischer Röhren von $1/3$ zu $2/3$, der Berücksichtigung von Einzelröhren und Bündeln von zwei bis fünf SWNTs, der Annahme dass Excitonen von metallische Röhren enthaltenden Bündeln strahlungslos relaxieren und der Berücksichtigung des statistischen Fehlers wurde die Verteilung der Bündelgrößen bestimmt (Abbildung 78).

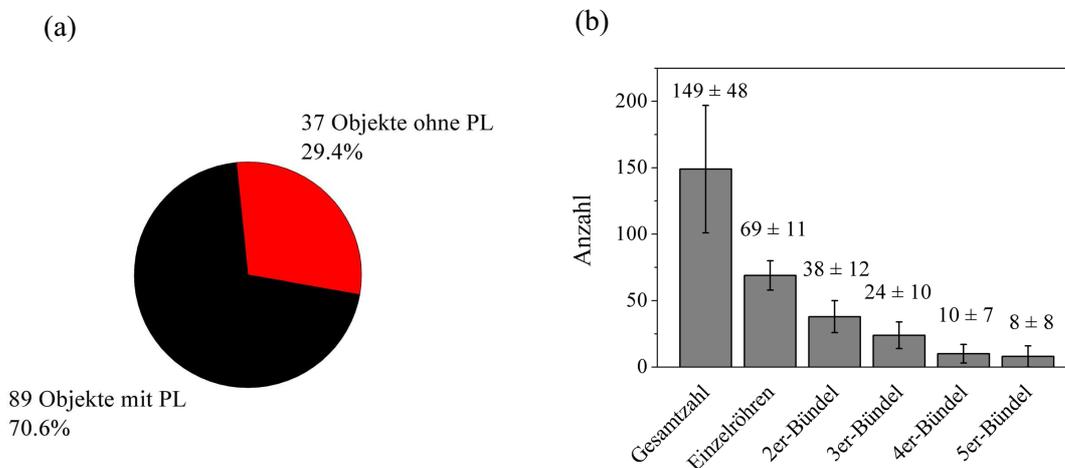


Abbildung 78: (a) Anteil der im AFM gefundenen Objekte (Einzelröhren und Bündel), bei welchen eine Photolumineszenz beobachtet werden gegenüber den Objekten, die keine Photolumineszenz aufweisen. (b) Errechneter Anteil an Einzelröhren und Bündeln sowie die mit Hilfe verschiedener Annahmen (siehe Text) errechnete Gesamtzahl der Einzelröhren/Bündel.

13.2.2. Statistische Betrachtung der Einzelröhren-/Bündel-Messungen ($D_2O/1\%$ SDBS)

Für aus $D_2O/1\%$ SDBS-Suspension präparierte Proben wurden in 7 jeweils $10 \times 10 \mu m^2$ großen Feldern insgesamt 74 Einzelröhren/Bündel per AFM beobachtet und auf ihre Photolumineszenz hin untersucht.

(i) **Referenzmessung in Suspension:** Die PL-Karte der SWNT-Suspension in $D_2O/1\%$ SDBS nach Dichtegradientenzentrifugation ist in Abbildung 79 gezeigt. Hieraus kann der Erfolg der Einengung der Durchmesser-Verteilung kontrolliert werden und die (n,m) -Verteilung grob abgeschätzt werden.

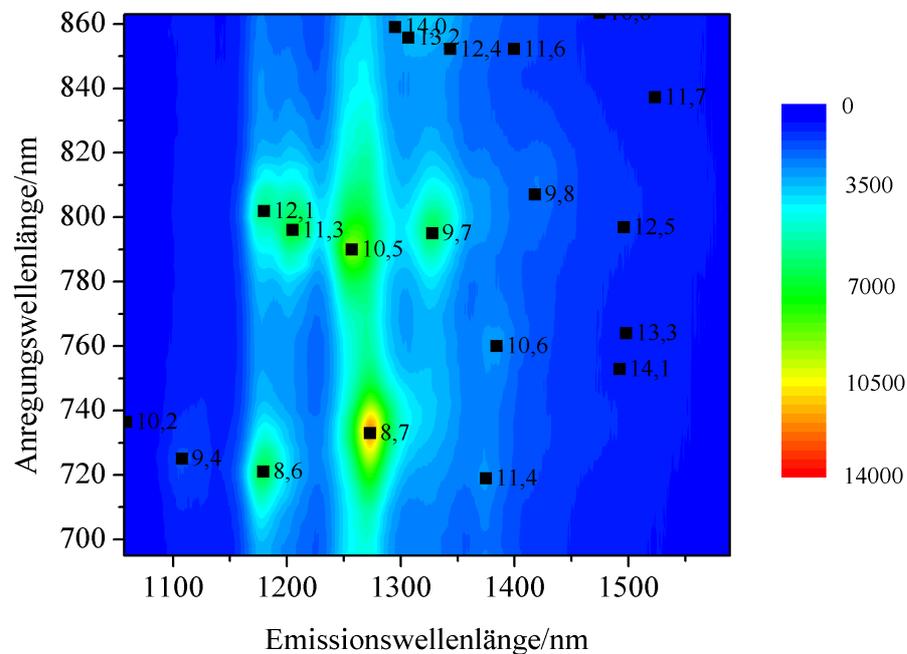


Abbildung 79: Ensemblemessung der mittels Dichtegradientenzentrifugation durchmessereingengten Suspension von SWNTs in $D_2O/1\%$ SDBS. Die Referenzmessung/Zuordnung von n und m erfolgte nach Ref. [190, 191, 303].

(ii) **PL-Karten der Einzelröhren/Bündel auf Saphir:** Es wurden 6 Peaks in PL-Karten der Kategorie 1, 17 Peaks in PL-Karten der Kategorie 2, 25 Peaks in PL-Karten der Kategorie 3 und 6 PL-Maxima in PL-Karten der Kategorie 4 beobachtet.

(Qualitätskriterien siehe Seite 196.)

(iii) Streuung der Peak-Positionen: Im Folgenden wird die Anregungs- und Emissionswellenlänge der PL-Peaks aufgetragen. Dabei wurde nach der auf Seite 13.2.1 beschriebenen Methode vorgegangen. Die Peak-Positionen aller Einzelrohr/Bündel-Messungen werden in Abbildung 77 dargestellt. Als Referenz sind die Absorptions- und Emissionsmaxima aus Ref. [190, 191] eingezeichnet (blaue Kreise). Es wird eine breite Streuung beobachtet, und nicht allen gemessenen Peaks können n und m zugeordnet werden. Im Bereich der (10,5)-, (8,7)-, (11,3)- und (12,1)-Röhren wird eine höhere Dichte der Maxima beobachtet, wohingegen die Häufigkeit der übrigen (n,m) -Röhren – wie aus der Ensemblemessung (Abbildung 79) erwartet – gering ist.

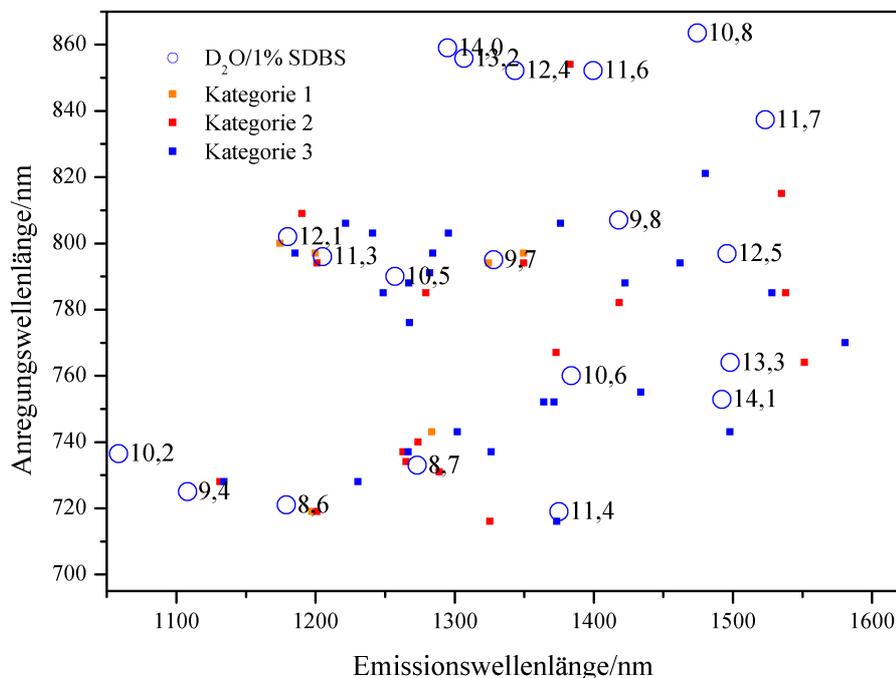


Abbildung 80: Die Datenpunkte stellen die Positionen der Peak-Maxima der PL-Karten dar. Die Farben repräsentieren PL-Maxima verschiedener Kategorien (vergleiche Seite 196). Die blauen Kreise repräsentieren die für SWNTs in D₂O/1% SDBS beobachteten Absorptions- und Emissionsmaxima nach Ref. [190, 191, 303]. Graphik von O. Kiowski [303].

(iv) Anteil der photolumineszierenden Röhren: Von 74 im AFM beobachteten Objekten (Einzelröhren/Bündeln) wurde an 36 Objekten (49 %) eine Photolumineszenz beobachtet. 38 im AFM identifizierte Objekte zeigen keine Photolumineszenz (51 %).

(v) Einzelröhren vs. Bündel: In der folgenden Statistik werden nur PL-Karten der Kategorien 1–3 berücksichtigt. Bei 27 der 34 spektroskopierten Objekte (79 %) wird eine PL beobachtet, welche einer individuellen (n,m) -SWNT oder einem Homodimer (zwei oder mehr Röhren gleicher (n,m)) zugeordnet werden kann. Bei den anderen 7 der 34 im AFM sichtbaren Objekte (36 %) werden die beobachteten PL-Signale einem SWNT-Bündel von zwei oder drei SWNTs verschiedener (n,m) zugeordnet. Davon enthalten vier PL-Karten jeweils zwei PL-Maxima und drei PL-Karten jeweils drei PL-Maxima.

Aus der Ensemblemessung (Abbildung 79) geht hervor, dass die Probe im Wesentlichen sechs verschiedene halbleitende (n,m) -SWNTs enthält. Aufgrund des Verhältnisses von halbleitenden zu metallischen SWNTs (2/3 zu 1/3) ist zu erwarten, dass etwa neun verschiedene (n,m) -Röhrensorten vorhanden sind. (Der Anteil der (14,0)-, (13,2)-, (9,4)-, (10,6)-, (11,4)- und (9,4)-Röhre wird vernachlässigt.)

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zweierbündel aus zwei halbleitenden SWNTs gleicher n und m besteht (und somit in einer PL-Karte nicht von einer Einzelröhre unterscheidbar ist), beträgt bei sechs verschiedenen halbleitenden (n,m) -SWNTs $1/6$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zweierbündel aus zwei verschiedenen (n,m) -SWNTs besteht und aufgrund zweier unterschiedlicher Resonanzenergien als solches identifiziert wird, beträgt $5/6$. Die Wahrscheinlichkeit für ein Homotrimer beträgt hier $6/6^3 \approx 0,028$ und wird vernachlässigt.

In vier PL-Karten werden zwei PL-Maxima beobachtet. Dabei werden spektroskopisch die Homodimere nicht erfasst. Vier beobachtete HL-HL-Zweierbündel (HL: halbleitend) entsprechen nach Gleichung 23 unter Annahme sechs verschiedener halbleitender Röhrensorten $5/6$ der HL-HL-Zweierbündel; damit wird der Anteil der HL-HL-Zweierbündel mit $6/5$ multipliziert und somit auf ≈ 5 korrigiert. N Ereignisse besitzen einen statistischen Fehler von etwa \sqrt{N} . Somit beträgt der statistische Fehler bei 5 Ereignissen

$\sqrt{5} \approx 2$. Demnach liegen in der Verteilung 5 ± 2 Zweierbündel vor.

Unter den 27 untersuchten Objekten (Einzelröhren/Zweierbündeln), die nur ein PL-Maximum aufweisen, befinden sich somit 26 ± 5 halbleitende Einzelröhren. Bei dem anderen Objekt handelt es sich (möglicherweise) um ein Homodimer. Nimmt man an, dass unter den gemessenen Objekten ein Verhältnis halbleitender zu metallischen SWNTs von $2/3$ zu $1/3$ vorliegt (vergleiche Abschnitt 8.2), handelt es sich bei $(3/2) \times (26 \pm 5) = 39 \pm 8$ der 74 untersuchten Objekte um Einzelröhren.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zweierbündel aus zwei halbleitenden Röhren (und nicht aus zwei metallischen oder einer metallischen und einer halbleitenden Röhre) besteht und somit luminesziert, liegt bei $4/9$. Daraus ergibt sich, dass $(5 \pm 2) \times (9/4) \approx 11 \pm 5$ der 74 im AFM beobachteten Objekte Zweierbündel (HL-HL, HL-M, M-M, M: metallisch) sind.

Drei PL-Karten zeigen jeweils drei PL-Maxima. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dreierbündel bei sieben verschiedenen halbleitenden (n,m) aus drei gleichen (n,m) -SWNTs besteht (Homotrimer), liegt bei $6/216 \approx 0,028$ und wird vernachlässigt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dreierbündel aus drei halbleitenden Röhren besteht und somit luminesziert (Heterotrimer), liegt bei $8/27$. Der statistische Fehler bei drei Messungen beträgt etwa $\sqrt{3} \approx 2$. Daraus ergibt sich, dass $(3 \pm 2) \times (27/8) \approx 10 \pm 7$ der 74 im AFM beobachteten Objekte Dreierbündel (verschiedene Kombinationen halbleitender und metallischer Röhren) sind.

(vi) Fehlerdiskussion: Im Rahmen der statistischen Annahmen wird bei einem sehr kleinen Ensemble von der Erfüllung der Eigenschaften eines makroskopischen Ensembles ausgegangen (Verhältnis halbleitende zu metallischen Röhren). Insbesondere kann die untersuchte Probe herstellungsbedingt mit halbleitenden oder metallischen Röhren angereichert sein.

(vii) Zusammenfassung: Eine $D_2O/1\%$ SDBS-Suspension von SWNTs wurde nach Einengung der (n,m) -Verteilung und Anreicherung von Bündeln mittels Dichtegradientenzentrifugation auf ein mit Markern vorstrukturiertes Saphirsubstrat aufgebracht. Es

wurden in sieben jeweils $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Feldern per AFM 74 Einzelröhren/Bündel detektiert. Diese wurden einzeln mittels mikroskopischer PL-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde an 36 Objekten eine Photolumineszenz beobachtet. 38 Objekte zeigten keine Photolumineszenz. An 34 Objekten wurden PL-Karten aufgenommen (Kriterium: hinreichend hohe Photolumineszenzintensität, hinreichend gute Qualität und Stabilität des Signals). Unter der Annahme des Verhältnisses halbleitender zu metallischer Röhren von 1/3 zu 2/3, der Berücksichtigung von Einzelröhren und Bündeln von zwei und drei SWNTs, der Annahme dass Excitonen von metallische Röhren enthaltenden Bündeln strahlungslos relaxieren und der Berücksichtigung des statistischen Fehlers wurde die Verteilung der Bündelgrößen bestimmt (Abbildung 81).

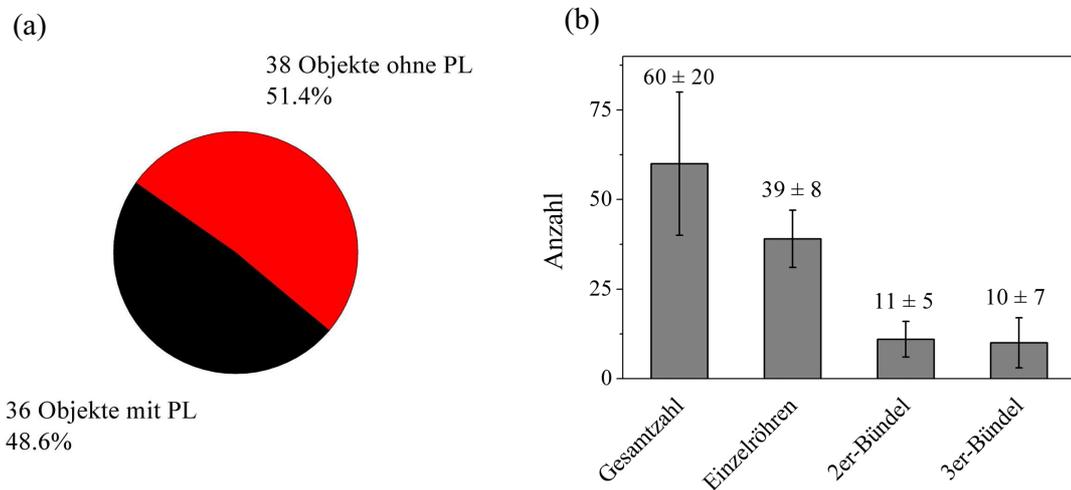


Abbildung 81: (a) Anteil der im AFM gefundenen Objekte (Einzelröhren und Bündel), bei welchen eine Photolumineszenz beobachtet werden gegenüber den Objekten, die keine Photolumineszenz aufweisen. (b) Errechneter Anteil an Einzelröhren und Bündeln sowie die mit Hilfe verschiedener Annahmen (siehe Text) errechnete Gesamtzahl der Einzelröhren/Bündel.

14. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurden neuartige sp^2 -gebundene Kohlenstoffmaterialien untersucht. In Zusammenhang damit wurden das Filmwachstum einiger nicht der IPR-Regel konformer Fullerene C_n ($50 \leq n < 60$) auf Graphit (HOPG) und die Photolumineszenzeigenschaften einzelner, einwandiger Kohlenstoffnanoröhren auf Saphir-Oberflächen charakterisiert.

14.1. Fullerene

Im Gegensatz zu klassischen Fullerenen wie C_{60} , in dessen Molekülstruktur alle Fünfringe durch Sechsringe voneinander getrennt sind, wird für nichtklassische Fullerene aufgrund der Existenz von Stellen benachbarter Fünfringe in der Molekülstruktur ein grundlegend unterschiedliches physikalisch-chemisches Verhalten erwartet. Durch Fragmentierung/Ionisierung von C_{60} wurden C_{58}^+ -Ionen als ein Repräsentant dieser neuartigen Klasse hergestellt. Durch Abscheidung aus einem niederenergetischen Ionenstrahl wurden feste Filme von C_{58} hergestellt. Das Wachstumsverhalten von $(C_{58})_m$ -Inseln auf Graphit wurde anhand rasterkraftmikroskopischer Untersuchung der abgeschiedenen Inselstrukturen in Abhängigkeit experimenteller Parameter (primäre kinetische Energie, Abscheidungs-dosis, Substrattemperatur) charakterisiert. Die Stellen benachbarter Fünfringe der C_{58} -Moleküle bestimmen die Eigenschaften hinsichtlich der Reaktivität – und somit die Wachstumscharakteristik der Filme – entscheidend. Durch die Umsetzung der C_{58} -Filme mit D-Atomen wurden die Reaktionszentren der C_{58} -Einheiten abgesättigt, wobei Deuterofullerene gebildet werden, welche andere, in ihrem Aggregationsverhalten eher dem C_{60} ähnliche Eigenschaften aufweisen. Das Verständnis des Oberflächenwachstums wurde zur Herstellung selbstorganisierter Inselstrukturen auf mit Hilfe eines Ga^+ -Ionenstrahlschreibers vorstrukturierten Graphitoberflächen ausgenutzt. Im Rahmen dessen wurde die Morphologie der durch den Einschlag der Ga^+ -Ionen erzeugten amorphen Kohlenstoff-Zentren umfassend charakterisiert. In diesem Zusammenhang wurden auch

Methoden entwickelt, mit denen sich bestimmte Stellen auf einer Oberfläche (auf einer sub- μm -Größenskala) markieren und mittels einer Kombination von Rasterkraft- und optischer Mikroskopie wieder reproduzierbar auffinden lassen.

14.2. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren

Eine weitere Methode zur reproduzierbaren Wiederauffindung individueller Moleküle und Aggregate basiert auf der elektronenstrahlolithographischen Herstellung von geeigneten Markern auf Substratoberflächen. Diese etablierte Methode wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf das System Polymethylmethacrylat/Saphir übertragen und angepasst. Hierzu wurde ein alternatives Lackablöseverfahren entwickelt. Auf der Basis der Markerstrukturen wurden einzelne Kohlenstoffnanoröhren und Nanoröhrenbündel mittels serieller Rasterkraftmikroskopie und Photolumineszenzmikroskopie untersucht. Dazu wurden auch Verfahren entwickelt, um mit hohem Durchsatz Photolumineszenzspektren von einzelnen, durch AFM-Messungen bereits charakterisierten SWNT-Objekten aufzunehmen. Mit diesen Verfahren wurde dann eine statistisch signifikante Zahl von Einzelobjekten auf verschiedenen Oberflächen-Proben untersucht. Die erhaltenen Fluoreszenzspektren lassen sich in vier verschiedene Klassen einteilen, entsprechend der SWNT-Objekt-Zusammensetzung. Auf dieser Basis wurden einige repräsentative Photolumineszenzspektren einzelner Röhren und Bündel diskutiert. Neben einer Abschätzung des Einflusses des Saphir-Substrats sowie der verbleibenden Tensidreste auf die Fluoreszenzeigenschaften der vereinzelt, auf Oberflächen deponierten Röhren erlauben diese Daten eine Bestimmung des Bündelanteils in den für die Deposition eingesetzten Nanorohr-Suspensionen. In Zukunft kann man diese Messungen noch in zwei weitere Richtungen auswerten: (i) Aus dem Kenntnis der auf den Oberflächen vorliegenden absoluten (n,m) -Verteilungen kann man durch Vergleich mit Ensemblesmessungen das Produkt aus Absorptionsquerschnitt und Photolumineszenzquantenausbeute analog Ref. [251] bestimmen, und (ii) kann man die Emissionsbandbreiten von auf substratgestützten SWNTs von freitragenden SWNTs vergleichen.

Die Manipulation individueller Kohlenstoffnanoröhren auf Si/SiO₂ sowie Al₂O₃-Substraten mittels eines Rasterkraftmikroskopes wurde ebenfalls demonstriert. Auf der Basis der entwickelten Methode sollen in zukünftigen Arbeiten die elektronischen Eigenschaften der per Rasterkraftmikroskopie/-Manipulation uniaxial gestreckten/verdrillten Kohlenstoffnanoröhren untersucht werden.

Literatur

- [1] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos und D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354, 1990.
- [2] S. Iijima, *Nature* **363**, 603, 1993.
- [3] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund und G. Dresselhaus. Fullerenes and Nanotubes. In T.D. Burchell (Hrsg.), *Carbon Materials for Advanced Technologies*, 180–184. Elsevier, Amsterdam 1996.
- [4] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers und R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 6511, 1981.
- [5] E.A. Rohlfing, D.M. Cox und A.J. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81**, 3322, 1984.
- [6] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O. O'Brien, R.F. Curl und R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162, 1985.
- [7] S. Maruyama, L.R. Anderson und R.E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3686, 1990.
- [8] F. Diederich und R.L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **25**, 119, 1992.
- [9] R. Taylor, J.P. Hare, A. Abdul-Sada und H.W. Kroto, *J. Chem. Soc. and Chem. Commun.* **20**, 1423, 1990.
- [10] P.W. Fowler und D.E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*. Clarendon Press, Oxford 1995.
- [11] X. Lu und Z. Chen, *Chem. Rev.* **105**, 3643, 2005.
- [12] Z. Chen, T. Heine, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel und P.v.R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **10**, 963, 2004.
- [13] Y. Chen, Y. Li, Y. Huang und R. Liu, *Acta Chim. Sin.* **58**, 1511, 2000.

- [14] P.W. Fowler, T. Heine, K.M. Rogers, J.P.B. Sandall, G. Seifert und F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 369, 1999.
- [15] S.X. Du, Y.H. Huang, Y.X. Li und R.Z. Liu, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4098, 2002.
- [16] M. Cote, J.C. Grossman, M.L. Cohen und S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 697, 1998.
- [17] J.C. Grossman, S.G. Louie und M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **60**, R6941, 1999.
- [18] C.H. Choh und H.I. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 446, 2002.
- [19] N.A. Romero, J. Kim und R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **70**, R140504, 2004.
- [20] Y. Lu, J. Li, J. Han, H.-T. Ng, C. Binder, C. Partridge und M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.* **391**, 344, 2004.
- [21] A. Bihlmeier, C.C.M. Samson und W. Klopper, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 2625, 2005.
- [22] A. Koshio, M. Inakuma, Z.W. Wang, T. Sugai und H. Shinohara, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7908, 2000.
- [23] H.W. Kroto, *Nature* **329**, 529, 1987.
- [24] R. Seidel, M. Liebau, G.S. Duesberg, F. Kreupl, E. Unger, A.P. Graham, W. Hoenlein und W. Pompe, *Nano Lett.* **3**, 965, 2003.
- [25] W. Hoenlein, F. Kreupl, G.S. Duesberg, A.P. Graham, M. Liebau, R. Seidel und R. Unger, *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 663, 2003.
- [26] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Löhneysen und M.M. Kappes, *Science* **388**, 344, 2003.
- [27] M.D. Diener und J.M. Alford, *Nature* **393**, 668, 1998.
- [28] P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **245**, 1, 2005.

-
- [29] G. von Helden, M.T. Hsu, N.G. Gotts, P.R. Kemper und M.T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 15, 1993.
- [30] W. An, Y. Gao, S. Buslu und X.C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **122**, 204109, 2005.
- [31] J.I. Chavez, M.M. Carrillo und K.A. Beran, *J. Comput. Chem.* **25**, 322, 2004.
- [32] K.A. Beran, *J. Comput. Chem.* **24**, 1287, 2003.
- [33] K.R. Greene und K.A. Beran, *J. Comput. Chem.* **23**, 938, 2002.
- [34] S. Maeda und K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 174306, 2006.
- [35] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano und B. von Issendorf, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 15, 1993.
- [36] S.C. O'Brien, J.R. Heath, R.F. Curl und R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 220, 1988.
- [37] M. Foltin, M. Lezius, P. Scheier und T.D. Märk, *J. Chem. Phys.* **98**, 9624, 1993.
- [38] R. Wörgötter, B. Dünser, P. Scheier und T.D. Märk, *J. Chem. Phys.* **101**, 8674, 1994.
- [39] B. Dünser, M. Lezius, P. Scheier, H. Deutsch und T.D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3364, 1995.
- [40] P. Scheier, B. Dünser, R. Wörgötter, D. Muigg, S. Matt, O. Echt, M. Foltin und T.D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2654, 1996.
- [41] B. Concina, K. Gluch, S. Matt-Leubner, O. Echt, P. Scheier und T.D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **407**, 464, 2005.
- [42] R.D. Beck, J. Rockenberger, C. Warth, P. Weis und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **104**, 3638, 1996.

- [43] A.D. Boese und G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 233, 1998.
- [44] P. Scheier, B. Dunser und T.D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3368, 1995.
- [45] S. Díaz-Tendero, M. Alcamí und F. Martín, *J. Chem. Phys.* **119**, 5545, 2003.
- [46] S. Díaz-Tendero, M. Alcamí und F. Martín, *J. Chem. Phys.* **123**, 184306, 2005.
- [47] A.J. Stone und D.J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501, 1986.
- [48] H.F. Bettinger, B.I. Yakobson und G.E. Scuseria, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5572, 2003.
- [49] W.C. Eckhoff und G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 399, 1993.
- [50] R.L. Murry, D. Strout, G.K. Odom und G.E. Scuseria, *Nature* **366**, 665, 1993.
- [51] R.C. Haddon, *Science* **26**, 1545, 1993.
- [52] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuailon, L. Bardotti und J. Lerme, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 709, 1997.
- [53] S. Zhao, F. Bi, J. Wan, M. Han, F. Song, J. Liu und G. Wang, *Nanotechnology* **18**, 265705, 2007.
- [54] L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis, E. Bernstein, T. Epicier, P. Melinon und A. Perez, *Appl. Surf. Sci.* **226**, 265, 2004.
- [55] A. Böttcher, P. Weis, A. Bihlmeier und M.M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5213, 2004.
- [56] A. Bihlmeier: *Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens der Fullere C_n (50 ≤ n ≤ 60) auf HOPG*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2004.
- [57] W. Paul, H.P. Reinhard und U. von Zahn, *Z. Physik* **152**, 143, 1958.

-
- [58] D. Bassi. Ionization Detectors II: Mass Selection and Ion Detection. In G. Scoles (Hrsg.), *Atomic and Molecular Beam Methods*, 180–184. Oxford University Press, New York, Oxford 1988.
- [59] J.J. Everdij, A. Huijser und N.F. Verster, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 721, 1973.
- [60] P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695, 1999.
- [61] T. Greber, *Surf. Sci. Rep.* **28**, 1, 1997.
- [62] K. Miura, S. Kamiya und N. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 055509, 2003.
- [63] Arrandee[®], Werther, Deutschland.
- [64] F.L. Pedrotti und L.S. Pedrotti, *Introduction to Optics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey) 1987.
- [65] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57, 1982.
- [66] G. Binning und H. Rohrer, *Physikalische Blätter* **43**, 282, 1987.
- [67] G. Binning, C.F. Quate und Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930, 1986.
- [68] G. Meyer und N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045, 1988.
- [69] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P.K. Hansma, M. Longmire und J. Gurley, *J. Appl. Phys.* **65**, 164, 1989.
- [70] G.M. McClelland, R. Erlandsson und S. Chiang, *Rev. Prog. Qual. Non-Destr. Eval.* **6B**, 1307, 1987.
- [71] Y. Martin, C.C. Williams und H.K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* **61**, 4723, 1987.
- [72] E. Meyer, H. Heinzelmann, P. Grütter, T. Jung, T. Weisskopf, H.-R. Hidber, R. Lapka, H. Rudin und H.-J. Güntherodt, *J. Microscopy* **152**, 269, 1988.

- [73] E. Heyer und H. Heinzelmann. Scanning Force Microscopy. In R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt (Hrsg.), *Scanning Tunneling Microscopy. Band 2*, 99–149. Springer Verlag, Berlin 1988.
- [74] J.E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 333, 1932.
- [75] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London 1992.
- [76] Ch. Bruder, *Physik in unserer Zeit* **28**, 149, 1997.
- [77] A. Noy, *Surf. Interf. Anal.* **38**, 1429, 2006.
- [78] R. Krupke, S. Malik, H.B. Weber, O. Hampe, M.M. Kappes und H. von Löhneysen, *Nano Lett.* **2**, 1161, 2002.
- [79] A. Kikukawa, S. Hosaka, Y. Honda und R. Imura, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 101, 1995.
- [80] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, *J. Appl. Phys.* **69**, 668, 1991.
- [81] T.W. Kelley, E.L. Granstrom und C.D. Frisbie, *Adv. Mat.* **11**, 261, 1999.
- [82] T.W. Kelley und C.D. Frisbie, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 632, 2000.
- [83] J.M. Beebe, V.B. Engelkes, L.L. Miller und C.D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11268, 2002.
- [84] L. Huang und C. Su, *Ultramicroscopy* **100**, 277, 2004.
- [85] C.J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 132, 1992.
- [86] M. Locatelli, G. Lamboley, J.P. Michenaud und V. Bayot, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 661, 1988.
- [87] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver und C.F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3386, 1990.

-
- [88] O. Wolter, T. Bayer und J. Greschner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1353, 1991.
- [89] J.P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek und P.K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 403, 1993.
- [90] J.E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney und L.R. White, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3789, 1995.
- [91] J.E. Sader, J.W.M. Chon und P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3967, 1999.
- [92] C.P. Green, H. Lioe, J.P. Cleveland, R. Proksch, P. Mulvaney und J.E. Sader, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 1988, 2004.
- [93] R.M.A. Lieth, *Preparation and Crystal Growth for Materials with Layered Structures*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston 1977.
- [94] A.W. Moore. In P.L. Walker jr. und P.A. Thrower (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Carbon*, 69. M. Dekker, New York 1973.
- [95] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien. Eine Einführung*. Teubner, Wiesbaden 2007.
- [96] SPI Supplies, <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsub.shtml> (Stand: 24.01.2008).
- [97] A. Boyd, F.M. Hess und G.B. Hess, *Surf. Sci.* **519**, 125, 2002.
- [98] K. May, S. Dapprich, F. Furche, B.V. Unterreiner und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5084, 2000.
- [99] Z. Klusek, *Appl. Surf. Sci.* **125**, 339, 1998.
- [100] J.W. Cooley und J.W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297, 1965.
- [101] R. Wellmann, A. Böttcher, M.M. Kappes, U. Kohl und H. Niehus, *Surf. Sci.* **542**, 81, 2003.

- [102] P. Meakin, *J. Chem. Phys.* **79**, 2426, 1983.
- [103] P.A. Gravil, M. Devel, Ph. Lambin, X. Bouju, Ch. Girard und A.A. Lucas, *Phys. Rev. B* **53**, 1622, 1996.
- [104] C. Girard, X. Bouju, O.J.F. Martin, A. Dereux, C. Chavy, H. Tang und C. Joachim, *Phys. Rev. B* **48**, 15417, 1993.
- [105] C. Girard, P. Lambin, A. Dereux und A.A. Lucas, *Phys. Rev. B* **49**, 11425, 1994.
- [106] A. Dereux, C. Girard, O.J.F. Martin, P. Lambin und H. Richter, *J. Chem. Phys.* **101**, 10973, 1994.
- [107] G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata und M. Shiro, *Nature* **387**, 583, 1997.
- [108] P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sandqvist, P.-A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, S. Buga und A. Inaba, *Phys. Rev. B* **60**, 16920, 1999.
- [109] D.J. van den Heuvel, I. Chan, E.J.J. Groenen, M. Matsushita, J. Schmidt und G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 284, 1995.
- [110] J. Jonoe, T. Nakayama, M. Aono und T. Hara, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 595, 2003.
- [111] S. Okada und S. Saito, *Phys. Rev. B* **59**, 1930, 1999.
- [112] A.J. Du, Z.Y. Pan, Y.K. Ho, Z. Huang und Z.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **66**, 35405, 2002.
- [113] A.J. Du, Z.Y. Pan, Z. Huang, Z.J. Li, Q. Wei und Z.X. Zhang, *Int. J. Mod. Phys. B* **16**, 3791, 2002.
- [114] E. Kolodney, B. Tsipinyuk und A. Budrevich, *J. Chem. Phys.* **102**, 9263, 1995.
- [115] D. Löffler: *Synthese und Charakterisierung von Fullerenfilmen C_n ($50 \leq n \leq 60$) auf HOPG*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2005.

-
- [116] H. Kenneth, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson und M. de Vries, *Science* **254**, 410, 1991.
- [117] H. Ulbricht, G. Moos und T. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 95501, 2003.
- [118] A. Böttcher, P. Weis, S.-S. Jester, D. Löffler, A. Bihlmeier, W. Klopper und M.M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2816, 2005.
- [119] A. Bekkerman, B. Tsipinyuk, A. Budrevich und E. Kolodney, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **167/168**, 559, 1997.
- [120] M. Hillenkamp, S.-S. Jester und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **116**, 6764, 2002.
- [121] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner 1994.
- [122] A. Budrevich, B. Tsipinyuk, A. Bekkerman und E. Kolodney, *J. Chem. Phys.* **106**, 5771, 1997.
- [123] P. Jensen, A.-L. Barabasi, H. Larralde, S. Havlin und H.W. Stanley, *Phys. Rev. B* **50**, 15316, 1994.
- [124] J.G. Amar, F. Family und P.-M. Lam, *Phys. Rev. B* **50**, 8781, 1994.
- [125] S. Logan, *Grundlagen der Chemischen Kinetik*. Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- [126] D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **124**, 0547051, 2006.
- [127] M. Head-Gordon und J.C. Tully, *Surf. Sci.* **268**, 113, 1992.
- [128] J.C. Tully, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 153, 2000.
- [129] J.R. Trail, M.C. Graham, D.M. Bird, M. Persson und S. Holloway, *Phys. Rev. B* **46**, 1759, 2002.
- [130] Q. Zheng und Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045503, 2002.

- [131] H. Su, W.A. Goddard III und Y. Zhao, *Nanotechnology* **17**, 5691, 2006.
- [132] W.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor und D.R.M. Walton, *Nature* **353**, 147, 1991.
- [133] S.J. Carroll, P. Weibel, B. von Issendorff, L. Küpers und R.E. Palmer, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L617, 2006.
- [134] S.J. Carroll, K. Seeger und R.E. Palmer, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 305, 1998.
- [135] B. Yoon, V.M. Akulin, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Mory, C. Colliex und C. Bréchnignac, *Surf. Sci.* **46**, 1759, 1993.
- [136] M. Vollmer und A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 227, 1926.
- [137] A.S. Killampalli, T.W. Schroeder und J.R. Engstrom, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 033110, 2005.
- [138] L.A. DeLouise, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 140, 1990.
- [139] M.C. McMaster, S. Schröder und R.J. Madix, *Surf. Sci.* **297**, 253, 1993.
- [140] L.-Q. Xia und J.R. Engstrom, *J. Chem. Phys.* **101**, 5329, 1994.
- [141] C.E. Sosolik, J.R. Hampton, A.C. Lavery, B.H. Cooper und J.B. Marston, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 0132011, 2003.
- [142] H. Niehus, W. Heiland und E. Taglauer, *Surf. Sci. Rep.* **17**, 213, 1993.
- [143] G.S. Bales und D.C. Chrzan, *Phys. Rev. B* **50**, 6057, 1994.
- [144] A.L. Barabási und H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge 1995.
- [145] L. Romm, M. Asscher und Y. Zeiri, *J. Chem. Phys.* **110**, 11023, 1999.
- [146] S. Okita, A. Matsumuro und K. Miura, *Thin Sol. Films* **66**, 443, 2003.

-
- [147] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson und M. de Vries, *Science* **254**, 410, 1991.
- [148] D. Löffler. Dissertation. Universität Karlsruhe. In Vorbereitung.
- [149] <http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/> (Stand: 11.02.2008).
- [150] L. Vattuone, M. Rocca, C. Boragno und U. Valbusa, *J. Chem. Phys.* **101**, 713, 1994.
- [151] P.A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203, 1962.
- [152] A.M. de Jong und J.W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* **233**, 355, 1990.
- [153] D. Löffler, A. Böttcher, M.M. Kappes und W. Wulfhekel. Laufende Arbeiten.
- [154] N. Troullier und J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **46**, 1759, 1993.
- [155] M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J.F. Armbruster, T.R. Cummins, H.A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt und E. Sohmen, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8219, 1995.
- [156] A.V. Talyzin, Y.O. Tsybin, T.M. Schaub, P. Mauron, Y.M. Shulga, A. Züttel, B. Sandqvist und A.G. Marshall, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12742, 2005.
- [157] Y. Ye, C.C. Ahn, B. Fultz, J.J. Vajo und J.J. Zinck, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2171, 2000.
- [158] A.A. Peera, L.B. Alemany und W.E. Billups, *Appl. Phys. A* **78**, 995, 2004.
- [159] M. Eremtchenko, S. Döring, R. Temirov und J.A. Schaefer, *Phys. Rev. B* **71**, 045410, 2005.
- [160] M. Eremtchenko, R. Ötting, S. Krischok, S. Döring, R. Temirov und J.A. Schaefer, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **13**, 131, 2005.

- [161] D. Löffler, P. Weis, A. Böttcher und M.M. Kappes, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17743, 2007.
- [162] L. Xu, H.Y. Xiao und X.T. Zu, *Chem. Phys.* **315**, 155, 2005.
- [163] H. Prinzbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 1722, 1993.
- [164] M. Bertau, F. Wahl, A. Weiler, K. Scheumann, J. Wörth, M. Keller und H. Prinzbach, *Tetrahedron* **53**, 10029, 1997.
- [165] L.A. Paquette, R.J. Temansky und D.W. Balogh, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4502, 1982.
- [166] S.Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R.B. Huang, C.R. Wang, X. Zhang, M.L. Liu, S.L. Deng und L.S. Zheng, *Science* **304**, 699, 2004.
- [167] A. Troshin, A.G. Avent, A.D. Darwisch, N. Martsinovich, A. Abdul-Sada, J.M. Street und R. Taylor, *Science* **309**, 278, 2005.
- [168] L. Zhechkov, T. Heine und G. Seifert, *J. Phys. Chem. A* **108**, 11733, 2004.
- [169] A. Bihlmeier und W. Klopper. In Vorbereitung.
- [170] A. Bihlmeier und W. Klopper. Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [171] E. Cox, M. Li, P.-W. Chung, C. Gnosh, T.S. Rahman, C.J. Jenks, J.W. Evans und P.A. Thiel, *Phys. Rev. B* **71**, 115414, 2005.
- [172] G.A. Ozin und S.M. Yang, *Adv. Func. Mater.* **11**, 95, 2001.
- [173] M. Albrecht, J.-U. Thiele und A. Moser, *Physik Journal* **10**, 25, 2003.
- [174] C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt, J.F. Zhou, Th. Koschny und C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 203901, 2005.

-
- [175] L. Bardotti, B. Prével, P. Jensen, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, G. Faini und D. Mailly, *Appl. Surf. Sci.* **191**, 205, 2002.
- [176] A. Perez, L. Bardotti, B. Prevel, P. Jensen, M. Treilleux, P. Mélinon, J. Gierak, G. Faini und D. Mailly, *New J. Phys.* **4**, 76, 2002.
- [177] B. Prével, L. Bardotti, S. Fanget, A. Hannour, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, G. Faini, E. Bourhis und D. Mailly, *Appl. Surf. Sci.* **226**, 173, 2004.
- [178] P. Mélinon, A. Hannour, B. Prével, L. Bardotti, E. Bernstein, A. Perez, J. Gierak, E. Bourhis und D. Mailly, *J. Cryst. Growth* **275**, 317, 2005.
- [179] T. Noda, T. Okutani, K. Yagi, H. Tamura, H. Okano und H. Wantanabe, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1482, 1982.
- [180] T. Ishitani, H. Tamura und H. Todokoro, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 80, 1982.
- [181] J.F. Ziegler. www.srim.org (Stand: 05.01.2008).
- [182] <http://de.wikipedia.org/wiki/Voronoi-Diagramm> (Stand: 02.02.2008).
- [183] A. Böttcher, M. Heil, N. Stürzl, S.-S. Jester, S. Malik, F. Pérez-Willard, P. Brenner, D. Gerthsen und M.M. Kappes, *Nanotechnology* **17**, 5889, 2006.
- [184] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl und P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6082, 2000.
- [185] W.J. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham und H. Park, *Nature* **411**, 665, 2001.
- [186] Z. Yao, H.W.C. Postma, L. Balents und C. Dekker, *Nature* **402**, 273, 1999.
- [187] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 777, 2005.
- [188] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen und J.M. Gibson, *Nature* **381**, 678, 1996.

- [189] P. Kim, L. Shi und P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502, 2001.
- [190] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley und R.B. Weisman, *Science* **298**, 2361, 2002.
- [191] R.B. Weisman und S.M. Bachilo, *Nano Lett.* **3**, 1235, 2003.
- [192] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und Ph. Avouris (Hrsg.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer-Verlag: New York 2001.
- [193] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia und A. Zettl, *Nano Lett.* **8**, 374, 2008.
- [194] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia und A. Zettl, *Nano Lett.* **7**, 3508, 2007.
- [195] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G.Y. Tseng, C.-L. Cheung und C.M. Lieber, *Science* **289**, 94, 2000.
- [196] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Wu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal und P.N. Provenzio, *Science* **282**, 1105, 1998.
- [197] H.W.C. Postma, T. Teppen, Z. Yao, M. Grifoni und C. Dekker, *Science* **293**, 76, 2001.
- [198] C. Kocabas, H.-S. Kim, T. Banks, J.A. Rogers, A.A. Pesetski, J.E. Baumgardner, S.V. Krishnaswamy und H. Zhang, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **105**, 1405, 2008.
- [199] S. Franka, P. Poncharal, Z.L. Wang und W.A. de Heer, *Science* **280**, 1744, 1988.
- [200] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi und C. Dekker, *Science* **294**, 1317, 2001.
- [201] R. Baughman, A.A. Zakhidov und W.A. de Heer, *Science* **297**, 787, 2002.
- [202] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth und M. Kertnesz, *Science* **284**, 1340, 1999.

-
- [203] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom und H. Dai, *Nature* **424**, 654, 2003.
- [204] W.A. de Heer, A. Châtelain und D. Ugarte, *Science* **270**, 1179, 1995.
- [205] W. Wongwiriyanpan, S.-I. Honda, K. Konishi, T. Mizuta, T. Ikuno, T. Ito, T. Maekawa, K. Suzuki, H. Ishikawa, K. Oura und M. Katayama, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**, L482, 2005.
- [206] K.H. An, S.Y. Jeong, H.R. Hwang und Y.H. Lee, *Adv. Mat.* **16**, 1005, 2004.
- [207] Showa Denko, <http://www.sdkc.com> (Stand: 05.03.2008).
- [208] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier und P. Poulin, *Science* **290**, 1331, 2000.
- [209] B. Gao, X. Duan, J. Zhang, T. Wu, H. Son, J. Kong und Z. Liu, *Nano Lett.* **7**, 750, 2007.
- [210] X. Duan, H. Son, B. Gao, J. Zhang, T. Wu, G.G. Samsonidze, M.S. Dresselhaus, Z. Liu und J. Kong, *Nano Lett.* **7**, 2116, 2007.
- [211] J. Lefebvre, J.M. Fraser, Y. Homma und P. Finnie, *Appl. Phys. A* **78**, 1107, 2004.
- [212] M. Oron, F. Hennrich, M.M. Kappes, H. von Löhneysen und R. Krupke, *Nano Lett.* **5**, 1761, 2005.
- [213] M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman und R.E. Smalley, *Science* **297**, 593, 2002.
- [214] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich und C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177401, 2004.
- [215] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M.S. Strano, M.S. Dresselhaus und M.A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406, 2004.

- [216] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, R. Saito, G.G. Samsonidze, M.S. Dresselhaus und M.A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **72**, 085446, 2005.
- [217] L. Yang und J. Han, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 154, 2000.
- [218] L. Yang, M.P. Anantram, J. Han und J.P. Lu, *Phys. Rev. B* **60**, 13874, 1999.
- [219] E.D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.Y. Park, M. Brink und P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156401, 2003.
- [220] J. Cao, Q. Wang und H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 157601, 2003.
- [221] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci und C. Kilic, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 157601, 2003.
- [222] A. Hartschuh, H. Qian, A.J. Meixner, N. Anderson und L. Novotny, *Nano Lett.* **5**, 2310, 2005.
- [223] H. Qian, T. Gokus, N. Anderson, L. Novotny, A.J. Meixner und A. Hartschuh, *Phys. Stat. Sol. B* **243**, 3146, 2006.
- [224] H. Kataura, A. Kimura, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Maniwa, T. Hanyu und Y. Achiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **73**, L616, 1998.
- [225] F. Hennrich, K. Arnold, S. Lebedkin, A. Quintilla, W. Wenzel und M.M. Kappes, *Phys. Stat. Sol. B* **244**, 3896, 2007.
- [226] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **114**, 1933, 2002.
- [227] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H. Rösner, K. Arnold, C. Sürgers und M.M. Kappes, *Phys. Rev. B* **75**, 075421, 2007.
- [228] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich und M.M. Kappes, *Phys. Rev. B* **76**, 075422, 2007.
- [229] E.B. Barros, A. Jorio, G.G. Samsonidze, R.B. Capaz, A.G.S. Filho, J.M. Filho, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **431**, 261, 2006.

-
- [230] www.nano-lab.com (Stand: 27.02.2008).
- [231] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy und J. Vasquez, *Nature* **363**, 605, 1993.
- [232] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert und R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49, 1995.
- [233] O. Jost, A.A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein und M. Knupfer, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2217, 1999.
- [234] A.F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995.
- [235] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith und R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91, 1999.
- [236] H.J. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert und R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471, 1996.
- [237] G.G. Tibbetts, C.A. Bernado, D.W. Gorkiewicz und R.L. Alig, *Carbon* **32**, 569, 1994.
- [238] G.G. Tibbetts, D.W. Gorkiewicz und R.L. Alig, *Carbon* **31**, 809, 1993.
- [239] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen und C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 47, 1998.
- [240] R. Sen, A. Govindaraj und C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 276, 1998.
- [241] R. Sen, A. Govindaraj und C.N.R. Rao, *Chem. Mater.* **9**, 2078, 1997.
- [242] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun und M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3282, 1998.

- [243] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 602, 1998.
- [244] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J.A. Rojas Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel und M.M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **111**, 1932, 2007.
- [245] T.J. McDonald, C. Engtrakul, M. Jones, G. Rumbles und M.J. Heben, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25339, 2006.
- [246] F. Hennrich, R. Wellmann, S. Malik, S. Lebedkin und M.M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 178, 2003.
- [247] M.S. Arnold, S.I. Stupp und M.C. Hersham, *Nano Lett.* **5**, 713, 2005.
- [248] M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp und M.C. Hersham, *Nature Nanotech.* **1**, 60, 2005.
- [249] A.A. Green und M.C. Hersam, *Mater. Today* **10**, 59, 2007.
- [250] S. Joseph und N.R. Aluru, *Nano Lett.* **8**, 452, 2008.
- [251] D.A. Tsybouski, J.-D.R. Rocha, S.M. Bachilo, L. Cognet und R.B. Weisman, *Nano Lett.* **7**, 3080, 2007.
- [252] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller und V.B. Elings, *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688, 1993.
- [253] G.K.H. Pang, K.Z. Baba-Kishi und A. Patel, *Ultramicroscopy* **81**, 35, 2000.
- [254] G.G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, A. Grüneis, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 431, 2003.
- [255] F. Hennrich. Persönliche Mitteilung.
- [256] K. Arnold, *Photolumineszenzspektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren und Entwicklung von Trennmethode*n, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2007.

-
- [257] S. Reich, C. Thomsen und J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes*. Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [258] R. Saito, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61**, 2981, 2000.
- [259] S. Reich. Persönliche Mitteilung.
- [260] D.A. Tsyboulski, S.M. Bachilo und B. Weisman, *Nano Lett.* **5**, 975, 2005.
- [261] A. Hagen, M. Steiner, M.B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A.J. Meixner und A. Hartschuh, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 197401, 2005.
- [262] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14, 1950.
- [263] S. Lebedkin, K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, B. Renker und M.M. Kappes, *AIP Conference Proceedings* **685**, 230, 2003.
- [264] J.-P. Yang, M.M. Kappes, H. Hippler und A.-N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 512, 2005.
- [265] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus und T.F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177401, 2004.
- [266] Y. Miyauchi, M. Oba und S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **74**, 205440, 2006.
- [267] M. Jones, C. Engtrakul, W.K. Metzger, R.J. Ellingson, A.J. Nozik, M.J. Heben und G. Rumbles, *Phys. Rev. B* **71**, 115426, 2005.
- [268] S. Lebedkin, F. Hennrich, O. Kiowski und M.M. Kappes. Eingereicht bei *Phys. Rev. B*.
- [269] C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict und S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402, 2004.
- [270] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1066, 1997.

- [271] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini und E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196401, 2004.
- [272] V. Perebeinos, J. Tersoff und P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257402, 2004.
- [273] H. Zhano und S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 157402, 2004.
- [274] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus und T.F. Heinz, *Science* **308**, 838, 2005.
- [275] G. Dukovic, F. Wang, D. Song, M.Y. Sfeir, T.F. Heinz und L.E. Brus, *Nano Lett.* **5**, 2314, 2005.
- [276] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M.S. Strano, C. Thomsen und C. Lienau, *Phys. Rev. B* **72**, 241402(R), 2005.
- [277] Z. Wang, H. Pedrosa, T. Krauss und L. Rothberg, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 047403, 2006.
- [278] R.B. Capaz, C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi und S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **74**, 121401, 2006.
- [279] R.S. Knox, *Theory of Excitons*. Solid State Physics Suppl. 5, Academic Press, New York 1963.
- [280] J.W. Brown und H.N. Spector, *Phys. Rev. B* **35**, 3009, 1987.
- [281] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag 1999.
- [282] E.A. Rohlfing und S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **62**, 4927, 2000.
- [283] R. Loudon, *Am. J. Phys.* **27**, 649, 1959.
- [284] J. Lefebvre, Y. Homma und P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217401, 2003.
- [285] C.L. Kane und E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197402, 2004.
- [286] J. Jiang, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695, 1999.

-
- [287] Y. Ohno, S. Kishimoto und T. Mizutani, *Nanotechnology* **17**, 549, 2006.
- [288] K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich und M.M. Kappes, *Nano Lett.* **4**, 2349, 2004.
- [289] P. Finnie, Y. Homma und J. Lefebvre, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247401, 2005.
- [290] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M.M. Kappes und P. Avouris, *Nano Lett.* **8**, 87, 2008.
- [291] G.D. Sholes, S. Tretiak, T.J. McDonald, W.K. Metzger, C. Engtrakul, G. Rumbles und M.J. Heben, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11139, 2007.
- [292] O. Kiowski, K. Arnold, S. Lebedkin, F. Hennrich und M.M. Kappes, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 237402, 2007.
- [293] P.H. Tan, A.G. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W.I. Milne und A.C. Ferrari, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137402, 2007.
- [294] T. Förster, *Annalen der Physik* **2**, 55, 1948.
- [295] A. Hartschuh. Persönliche Mitteilung.
- [296] S. Reich, C. Thomsen und P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **65**, 155411, 2002.
- [297] S. Reich, *Carbon Nanotubes: Vibrational and Electronic Properties*, Dissertation, TU Berlin, 2002.
- [298] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito und K. Kneipp, *Phys. Rev. B* **63**, 155414, 2001.
- [299] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H.W. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour und R.E. Smalley, *Science* **301**, 1519, 2003.
- [300] W.J. Kim, M.L. Usrey und M.S. Strano, *Chem. Mater.* **19**, 1571, 2007.

- [301] M.P. Seah und W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2, 1978.
- [302] H.W.C. Postma, A. Sellmeijer und C. Dekker, *Adv. Mater.* **12**, 1299, 2000.
- [303] O. Kiowski. Persönliche Mitteilung.
- [304] P. Russell, *Science* **299**, 358, 2003.
- [305] K. Arnold. Persönliche Mitteilung.

15. Anhang

A. STM an C₅₈-Filmen auf HOPG

Zukünftig sollen die C₅₈-Filme auf HOPG auch mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht werden. Zunächst gelang hier die Abbildung dicker Filme. Ein Beispiel ist in Abbildung 82 gezeigt.

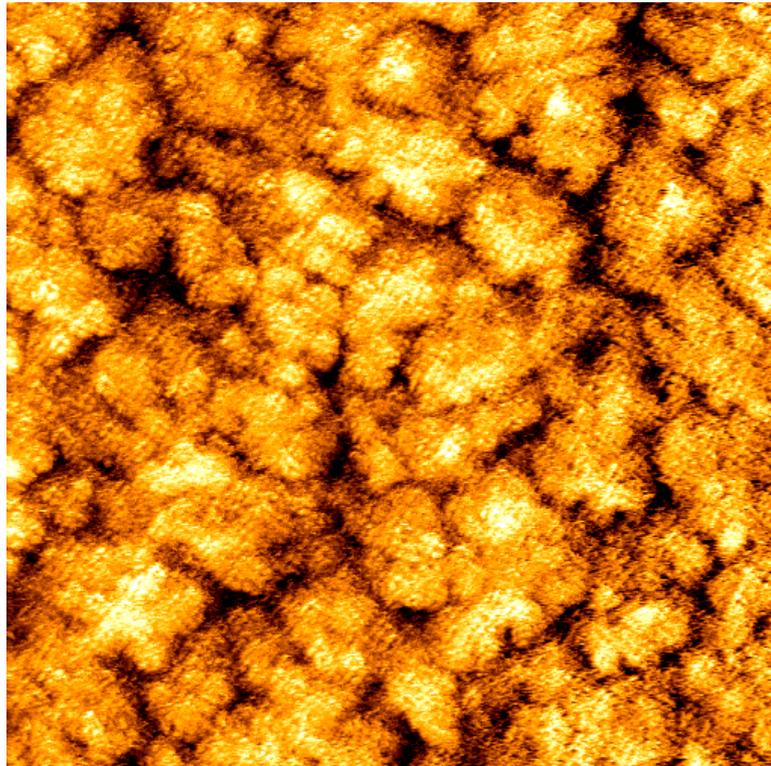


Abbildung 82: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme eines Multilagen-C₅₈-Films auf HOPG. Tunnelparameter: $U_{\text{Spitze}} = +3\text{ V}$, $I = 10\text{ pA}$, geschnittene PtIr-Spitze. Bildgröße $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$

B. Aufbau eines Aufdampfstandes

Eine Methode des Überziehens von Substraten mit dünnen (< 500 nm) Filmen ist die Kondensation eines Dampfes im Vakuum. Hierzu wurde ein Aufdampfstand konstruiert (siehe Abb. 83), welcher die gegenwärtigen Anforderungen hinsichtlich rascher Handhabung und Flexibilität erfüllt. Mit dem realisierten Aufbau lassen sich Metalle auf Substrate mit Durchmessern von < 145 mm, limitiert durch die Kammeröffnung und die Winkelabhängigkeit der Verdampfungsrichtung, aufdampfen. Der Aufbau besteht aus einer Hauptkammer mit Probenhalter, Verdampfungseinheit (Abb. 83b und c) und einer Quarzkristall-Mikrowaage. Er wird mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold TW300) und einer Drehschieberölpumpe (Leybold D8B) differentiell gepumpt. Ohne Ausheizen des Experiments wird ein Basisdruck von 1×10^{-8} mbar erreicht, welcher beim Betrieb auf maximal 5×10^{-6} mbar ansteigt.

Für die rasche Präparation mittlerer Stückzahlen kleiner Substrate wurde ein drehbar aufgehängter Probenhalter konstruiert, auf dem sich unter Verwendung von Metallklammern bis zu 20 kleine Proben (1 cm^2) befestigen lassen. Durch die Rotation wird eine gleichmäßige Bedeckung aller Proben erreicht. Zur Verdampfung von Metallen können widerstandsgeheizte Molybdän- ($T_{\text{Schmelz}} = 2623 \text{ }^\circ\text{C}$) und Wolframschiffchen ($T_{\text{Schmelz}} = 3422 \text{ }^\circ\text{C}$) verwendet werden, welche durch solide Kupfer- und Molybdänblöcke gehalten und elektrisch kontaktiert werden. Gegenwärtig ist die maximale Verdampfungstemperatur limitiert durch die Hochstrom-Spannungsquelle ($I_{\text{max}} = 60 \text{ A}$) und den ohmschen Widerstand kommerziell erhältlicher Verdampfungsschiffchen. Im Rahmen der Arbeit wurden zur Verdampfung von Gold Molybdänschiffchen verwendet. Titan wurde von Titan-Molybdän-Stäben (Dicke 1,5 mm, 85 % Titan) verdampft. Die Verdampfungsrate ist stark abhängig von der Temperatur des Verdampfers, so dass bei jedem Aufdampfvorgang die Schichtdicke aufintegriert gemessen wird. Der Messsensor befindet sich neben dem drehbaren Probenhalter in einer wassergekühlten Halterung mit 4° zur Senkrechten und somit unbeschattet nahezu in der Verdampfungsrichtung des Schiffchens. Das Messverfahren beruht auf der Änderung der Eigenfrequenz eines

Quarz-Mikroresonators bei Änderung seiner Masse durch aufgedampftes Material. Die Mikrowaage wurde mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops kalibriert, welches seinerseits an kommerziellen Höhenprofilen kalibriert wurde.

a) Aufdampfstand (Seitenansicht)

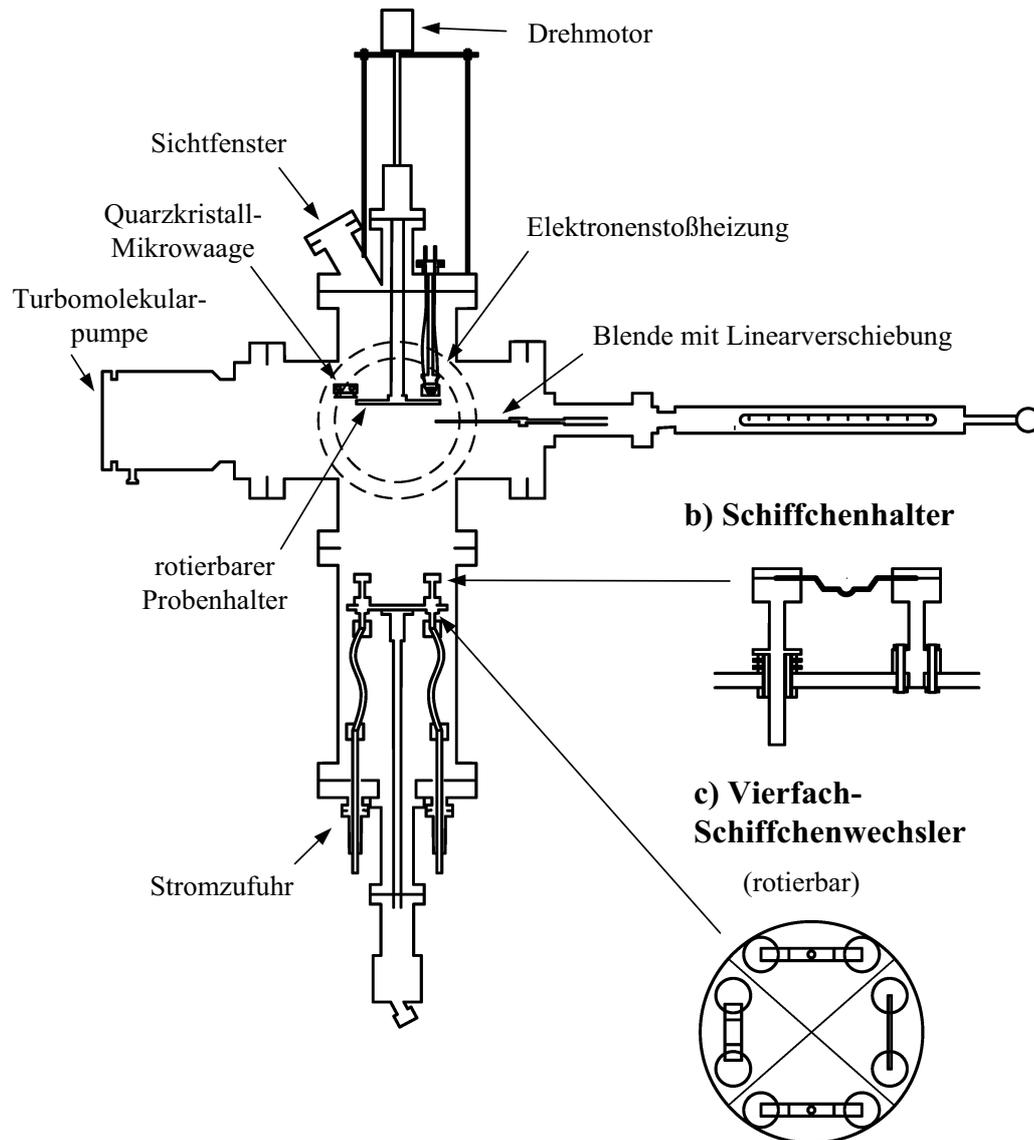


Abbildung 83: Aufdampfstand. (a) Seitenansicht des Aufdampfstands. Die Verdampfungseinheit setzt sich aus dem rotierbaren Vierfach-Schiffchenwechsler (c) sowie den Schiffchenhaltern (b) zusammen.

C. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. M.M. Kappes für die anspruchsvolle Themenstellung und die intensive Betreuung während der Arbeit.
- Dem Team um die Depo-Apparatur: Dr. habil. Artur Böttcher für die Betreuung der Arbeit und die Motivation, meinem Kollegen Daniel Löffler für die gute Zusammenarbeit und die Probenpräparation, und Dr. Patrick Weis für die nette Hilfe in wissenschaftlichen und technischen Fragen.
- Dr. Sergei Lebedkin und Dr. Frank Hennrich für die Betreuung des Nanoröhren-Projekts und die Präparation der SWNT-Suspensionen, sowie meinem Kollgen Oliver Kiowski für die gute Zusammenarbeit am PL-Mikroskop.
- Ninette Stürzl für die Hilfe bei den Experimenten, das stete Interesse an den aktuellen Projekten und die vielen hilfreichen Diskussionen, sowie Kai Moshhammer und Albert B. Sugiharto für die Unterstützung bei den Experimenten.
- Dr. Fabian Pérez-Willard in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Gerthsen für die FIB-Strukturierung der HOPG-Substrate, sowie Herrn J. Hawecker für die Betreuung am SEM.
- Dr. Ulrich Plutowski für die Synthese einiger nicht kommerziell erhältlicher Chemikalien.
- Dr. Xiao Hong Cheng und Prof. Dr. S. Höger für die interessanten Einblicke in die Welt der Polymerchemie.
- Dr. Alexia Glöß und Dr. Ilya Ioffe für die Freundschaft.

- Allen weiteren Kollegen und Ehemaligen am Lehrstuhl II: Dr. Mehmet Bardakçi, Dr. Martine Blom, Dr. Oli Th. Ehrler, Dr. Jochen Friedrich, Dr. Stefan Gilb, Dr. Oliver Hampe, Dr. Matthias Hillenkamp, Rebecca Kelting, Dr. Mattias Kordel, Anne Lechtken, Dr. Sharali Malik, Katerina Matheis, Dr. Marco Neumaier, Esther Oger, Christian Rensing, Dr. Detlef Schooss, Prof. Dr. Ji-Ping Yang.
- Den Angestellten und Ehemaligen des Instituts: Regina Fischer, Frank Imhoff, Eberhard Kretzschmar, Klaus Stree, Dagmar Wagner, Lars Walter und Günther Zerrath, sowie allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und deren Leiter Herrn D. Waltz für die Hilfe bei technischen Fragen.
- Meiner Frau Maia für ihr Verständnis, Sebastian für die lustigen Blicke aus dem Kinderwagen, die doch immer wieder zur Ermunterung führen, und meinen Eltern für ihre Unterstützung.

D. Publikationen

1. M. Hillenkamp, S.-S. Jester und M.M. Kappes: *Probing surface properties with hyperthermal polyatomic ions: Scattering of C_{60}^+ from highly oriented pyrolytic graphite, Au(111), and n-alkylthiol self-assembled monolayers*. J. Chem. Phys. **116**, 6764 (2002).
2. X.H. Cheng, S.-S. Jester und S. Höger: *Synthesis and aggregates of phenylene-ethynylene substituted polycyclic aromatic compounds*. Macromolecules **37**, 7065 (2004), and *Erratum. ibid.* **37**, 10217 (2004).
3. M. Wanner, D. Gerthsen, S.-S. Jester, B. Sarkar und B. Schwederski: *Treatment of citrate-capped Au colloids with NaCl, NaBr and Na_2SO_4 : a TEM, EAS and EPR study of the accompanying changes*. Colloid Polym. Sci. **283**, 783 (2005).
4. A. Böttcher, P. Weis, S.-S. Jester, D. Löffler, A. Bihlmeier, W. Klopper und M.M. Kappes: *Solid C_{58} films*. Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2816 (2005).
5. D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher und M.M. Kappes: *Deuteration-induced scission of C_{58} -oligomers*. J. Chem. Phys. **125**, 224705 (2006).
6. D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher und M.M. Kappes: *C_n -films ($n = 50, 52, 54, 56$ and 58) on graphite: Cage size dependent electronic properties*. J. Chem. Phys. **124**, 054705 (2006).
7. S.-S. Jester, P. Weis, M. Hillenkamp, O.T. Ehrler, A. Böttcher und M.M. Kappes: *Quantifying electron transfer during hyperthermal scattering of C_{60}^+ from Au(111) and n-alkylthiol self-assembled monolayers*. J. Chem. Phys. **124**, 144704 (2006).
8. A. Böttcher, M. Heil, N. Stürzl, S.-S. Jester, S. Malik, F. Pérez-Willard, P. Brenner, D. Gerthsen und M.M. Kappes: *Nanostructuring the graphite basal plane by focused ion beam patterning and oxygen etching*. Nanotechnology **17**, 5889 (2006).

-
9. S.-S. Jester, O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, R. Fischer, N. Stürzl, J. Hawecker und M.M. Kappes: *Combination of atomic force microscopy and photoluminescence microscopy for the investigation of individual carbon nanotubes on sapphire surfaces*. Phys. Stat. Sol. B **244**, 3973 (2007).
 10. U. Plutowski, S.-S. Jester, S. Lehnert, M.M. Kappes und C. Richert: *DNA-based self-sorting of nanoparticles on gold surfaces*. Adv. Mat. **19**, 1951 (2007).
 11. S.-S. Jester, D. Löffler, P. Weis, N. Stürzl, A. Böttcher und M.M. Kappes: *Morphology of C_n -Films ($50 < n < 60$): Inference of energy dissipation during deposition of hyperthermal fullerene cages*. In Vorbereitung.
 12. S.-S. Jester, D. Löffler, F. Pérez-Willard, N. Stürzl, A. Böttcher, P. Weis, D. Gerthsen und M.M. Kappes: *Nanostructuring of C_{58} -islands on HOPG*. In Vorbereitung.
 13. S.-S. Jester, O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, N. Stürzl und M.M. Kappes: *Photoluminescence microscopy on individual nanotubes and nanotube bundles*. In Vorbereitung.
 14. C. Bréchnac, S.-S. Jester, D. Löffler, A. Böttcher, P. Weis und M.M. Kappes: *Analogies in the surface growth of C_n ($50 < n < 60$), Ag_n , and Sb_n cluster islands*. In Vorbereitung.

E. Lebenslauf

| | |
|-----------------------|---|
| Name: | Stefan-Sven Jester |
| Geburtstag: | 16. Oktober 1978 |
| Geburtsort: | Speyer |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |
| Familienstand: | verheiratet, 1 Kind |
| Seit Feb. 2003 | Doktorand und wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Karlsruhe, Institut für Physikalische Chemie Mikroskopischer Systeme, Arbeitskreis Prof. Dr. M.M. Kappes |
| Okt. 1997 - Jan. 2003 | Chemiestudium an der Universität Karlsruhe Abschluss: Diplom Diplomarbeit bei Prof. Dr. M.M. Kappes mit dem Thema: „Ladungstransfer bei der Streuung von C_{60}^+ an selbstaggregierenden Monoschichten auf Gold“ |
| Feb. 2001 - März 2001 | Forschungsaufenthalt an der Northwestern University/USA bei Prof. Dr. R.P. Van Duyne: „Nanosphärenlithographie zur Herstellung von SERS-Substraten“ |
| Okt. 1999 - Apr. 2002 | Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Karlsruhe, Institut für Physikalische Chemie Mikroskopischer Systeme |
| Sep. 1989 - Jun. 1997 | Carl-Bosch-Gymnasium in Ludwigshafen Abschluss: Abitur; Teilnahme am Modellversuch “Begabtenförderung am Gymnasium“ (Abitur in 12 Jahren) |
| Sep. 1985 - Jul. 1989 | Grundschule Carl-Bosch Schule in Limburgerhof |