

Eigenschaften neuer Fullerenmaterialien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Seyithan Ulaş

aus Bingöl-Solhan

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmayer

Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Stand der Forschung	1
1.2	Forschungsziele	4
2	Fullerenmoleküle	7
2.1	Definition und Klassifizierung der Fullerene	7
2.2	Erzeugung der Fullerene	8
2.3	Molekularstruktur der Monomere	10
2.3.1	<i>IPR</i> -Fullerene	10
2.3.2	<i>nIPR</i> -Fullerene	12
2.4	Reaktivität der freien C_n -Käfige	18
3	Fullerenmaterialien	25
3.1	Kristalline Fullerenphase (Fullerite)	25
3.2	Polymere der <i>IPR</i> -Fullerene	28
3.3	Alkalimetallfulleride	30
3.4	Chemisch modifizierte Fullerene	33
4	Experimenteller Aufbau und spektroskopische Methoden	39
4.1	Experimentelle Konzepte	39
4.2	Aufbau der UHV-Apparatur	40
4.2.1	Probenhalter	40
4.2.2	Probenschleuse	42
4.2.3	Präparationskammer	42
4.2.4	Analysekammer	43
4.2.5	Depositionskammer	44
4.2.6	Probentransfer	45
4.3	Grundlagen der Herstellung der Fullerenmaterialien	45
4.3.1	Substrate	45
4.3.2	Ionenerzeugung und Adsorption	48
4.3.3	Alkalimetalldotierung	56
4.3.4	Deuterierung der Fullerenfilme	57
4.3.5	Oxidation der Fullerenfilme	59
4.4	Methoden zur Charakterisierung der Fullerenmaterialien	59
4.4.1	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS, MS, MSTDS)	59

4.4.2	Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS)	65
4.4.3	Raman-Schwingungsspektroskopie	70
4.4.4	Rastersondenmikroskopie (STM, AFM)	72
5	nIPR-Fullerenmaterialien	76
5.1	Dünne C_n -Filme	76
5.2	Chemische Modifikationen der nIPR-Fullerenfilme	97
5.2.1	Deuterofullerene	98
5.2.2	Cs_xC_{58} -Fulleride	105
5.3	nIPR-Materialien in makroskopischen Mengen	116
5.3.1	$[C_{58}]$ -Volumenmaterial	117
5.3.2	Thermische Stabilität des $[C_{58}]$ -Volumenmaterials	128
5.3.3	$[Cs_xC_{58}]$ -Volumenmaterial	135
6	IPR-Fullerenmaterialien	141
6.1	Oxidation der C_{60} -Fullerite	141
6.2	D_2 -Emission von $C_{60}D_x$ -Filmen	164
6.3	Polymerisierung der Fullerite durch C_2 -Adsorption	175
7	Wachstum der Fullerenfilme auf Au(111)	193
7.1	STM-Studie des $C_{58}/Au(111)$ -Systems	193
7.2	Thermische Stabilität der $[C_{60}]$ - und $[C_{58}]$ -Filme	202
8	Zusammenfassung und Ausblick	209
	Anhang	213
	Literatur	221
	Lebenslauf	239
	Publikationsliste	240
	Danksagung	242

1 Einleitung

1.1 Stand der Forschung

Die bekannten Kohlenstoffallotrope, Graphit und Diamant, weisen extrem unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auf. Die Unterschiede reichen bis zu viele Größenordnungen (z.B. Leitfähigkeit, Härte, Lichtabsorption, etc.). Die extremen Differenzen werden auf die unterschiedliche Hybridisierungsart der beteiligten Kohlenstoffatome zurückgeführt: sp^2 in Graphit und sp^3 im Diamant [1–4]. Eine so große Lücke im Spektrum der Materialeigenschaften hat bei der Grundlagenforschung die Hoffnung geweckt, neue Kohlenstoffmaterialien mit ungewöhnlichen Eigenschaften auf künstlichem Weg generieren zu können. Diese sollen die breite Lücke füllen, z.B. durch gemischte Hybridisierung, $\alpha[sp^2] + \beta[sp^3]$. Man hat versucht, die bekannten Kohlenstoffallotrope mittels nicht-adiabatischer Prozesse in eine neue metastabile Kohlenstoffphase zu überführen (Entladung in Edelgasatmosphäre [5], Laserablation [6], Verbrennung [7], etc.). Diese Bestrebung hat zu Erzeugung geschlossener Kohlenstoffkäfige (Durchmesser ~ 1 nm), der Fullerene, geführt [8], deren Entdeckung mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt wurde (R. F. Curl Jr., H. W. Kroto, R. E. Smalley, 1996). Weitere Forschung an neuen Kohlenstoffmaterialien hat sowohl zur Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren (Carbon nanotubes, Kavli-Preis [9]) wie auch zu einem neuen zweidimensionalen Kohlenstoffkristall, dem sog. Nanographen geführt (A. Geim, K. Novoselov, Nobel-Preis in Physik 2010 [10]). Eine solche Reihe höchster Auszeichnungen verdeutlicht unmissverständlich die Bedeutung der neuen Kohlenstoffmaterialien für die Grundlagenforschung und für die moderne Nanotechnologie. Alle drei Entdeckungen lösten sofort eine Lawine neuer Forschungsaktivitäten in mehreren Bereichen, von der modernen Technologie bis hin zur Medizin, aus. Kohlenstoffnanoröhren und Nanographen haben in der Nanotechnologie große Erwartungen bezüglich des Aufbaus von Hochleistungstransistoren und Feldeffekttransistoren geweckt [11]. Man spricht heute von einem neuen Zeitalter der kohlenstoffbasierten Elektronik. Die neuesten Berichte zur Anwendung der Kohlenstoffnanoröhren in der industriellen Katalyse der oxydativen Dehydrierung von n-Butan deuten auch auf eine baldige Verdrängung der übergangsmetallbasierten Katalysatoren durch Kohlenstoffmaterialien hin [12].

Die Entdeckung der Fullerene war zunächst von einer Begeisterung für die hohe Symmetrie und Stabilität der einzelnen C_{60} Kohlenstoffkäfige begleitet [13]. Die danach folgenden zahlreichen experimentellen Pionierarbeiten in der Gasphase, permanent begleitet durch theoretische Rechnungen (MD, DFT), haben dazu geführt, dass heute nahezu alle physikalischen Eigenschaften der klassischen C_{60} - und C_{70} -Käfige gut bekannt sind (siehe Übersicht in Kap.2). Die Faszination

für den isolierten C_{60} -Käfig dauert bis in die heutige Zeit. Man hat in den letzten Jahren über Supraleitung in einem monomolekularen C_{60} -Transistor berichtet [14].

Die klassischen Fullerenkäfige (C_{60} , C_{70} , C_{84} , usw.) bestehen ausschließlich aus Pentagonen und Hexagonen und alle weisen gleiche Struktur motive auf: Ein Pentagon ist immer von fünf Hexagonen umgeben. Dieses Strukturmotiv wird als Maß der Käfigstabilität verwendet (Isolated Pentagon Rule, *IPR*). In der ersten Massenanalyse der molekularen Fragmente, die man mittels der Laserablation von einer Graphitscheibe erzeugte, findet man neben *IPR*- C_{60} -Fullerenen auch kleinere Fragmente, C_n , $n < 60$ ($n = 60 - 2i$, $i = 1, 2, 3, \dots$). Die neuesten DFT-Rechnungen legen nahe, dass es sich in dem Experiment um kleinere, aber bereits geschlossene Kohlenstoffkäfige handelt [15, 16]. Solche Kohlenstoffkäfige können geschlossen und stabil bleiben, auch wenn sie keine *IPR*-Strukturen aufweisen, d.h. in den Käfigstrukturen findet man z.B. zwei benachbarte Pentagone, Heptagone und andere nicht-*IPR* Motive. Folglich muss die große Klasse der Fullerene in zwei Unterklassen geteilt werden: *IPR*- und nicht-*IPR*- (*nIPR*)-Fullerene. DFT-Rechnungen weisen auf die erhöhte Reaktivität der Kohlenstoffatome hin, die an den *nIPR*-Strukturen beteiligt sind. Man hat diese Eigenschaft als lokalisierte Liganden-freie Funktionalisierung der Kohlenstoffkäfige eingestuft. Ein stabiler Kohlenstoffkäfig mit einer einstellbaren Größe von $\sim 0,5$ bis ~ 1 nm, ausgestattet mit lokalisierten Reaktionszentren, bietet ein nahezu ideales funktionales Element für die kohlenstoffbasierte Nanoelektronik.

Fullerene konnten in wägbaren Mengen erst durch das Krätschmer-Huffmann-Verfahren [17] realisiert werden. Das Verfahren basiert auf der Bogenentladung zwischen Kohlenstoffelektroden in einer Edelgasatmosphäre, in der fullerenhaltiger Ruß erzeugt wird. Monodisperse C_{60} - bzw. C_{70} -Phasen werden mittels Flüssigchromatographie in makroskopischen Mengen und höchster Reinheit aus diesem Ruß hergestellt. Durch Sublimation dieses Materials wurden C_{60} - und C_{70} -Monokristalle gezüchtet (Fullerite [18]). Die molekularen Kristalle sind durch die *van-der-Waals*-Wechselwirkung (*vdWaals*) benachbarter Käfige stabilisiert. Folglich weisen diese Materialien nur moderate thermische und mechanische Stabilität auf (niedrige Sublimationstemperatur < 400 °C, [19]). Die elektronischen und optischen Eigenschaften der Halbleitermaterialien sind durch die breite Bandlücke (2-3 eV) geprägt. Die interessanten Eigenschaften der Fullerite motivierten die Forschung, neue, verbesserte Materialien auf dem Weg der chemischen Modifikationen zu erzeugen. Man strebte zunächst die Verbesserung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit wie auch der mechanischen Eigenschaften an. Diese Ziele sollten durch kovalente Vernetzung benachbarter Kohlenstoffkäfige erreicht werden. Diese Arbeiten haben im Wesentlichen fünf Materialklassen hervorgebracht: (A) Alkalimetall- und Erdalkalimetallfulleride, (B) Polymerisierte Phase aus kovalent gebundenen *IPR*-Fullerenen, (C) Liganden-stabilisierte und funktionalisierte *IPR*-Fullerene, (D) Feststoffe aus endohedralen Fullerenen, (E) Materialien aus exohedralen Fullerenen (Hydride, Oxide, Ozonide, etc.). Fulle-

ride (A) sind durch ionische Bindungen stabilisiert ($C_{60}^-Cs^+$) und zeichnen sich durch variable Bandlücke aus. Die notwendige Alkalimetalldotierung reduziert die Bandlücke (Erhöhung der Leitfähigkeit) und führt in einigen stabilen Phasen zur Supraleitung mit Sprungtemperaturen im Bereich von 35 K [20]. Die *IPR*-Polymere (B) werden bei hohen Temperaturen und Drücken aus Fulleriten hergestellt und stellen kovalent gebundene Netzwerke aus intakten Kohlenstoffkäfigen dar. Damit wurde eine deutliche Reduzierung der Bandlücke wie auch eine drastische Steigerung der mechanischen Eigenschaften (Härte) erreicht [21]. Die Materialien der Klasse (C) bestehen aus C_{60} -Käfigen, die mit verschiedenen funktionellen Gruppen terminiert und dadurch u.A. photoaktiv sind. Diese werden erfolgreich bei der Ladungstrennung in der Photovoltaiktechnik eingesetzt (z.B. OPV- C_{60} [22]). Bei den Materialien der Klasse (D) ging es zunächst um Gestaltung der optischen Eigenschaften der Fullerite durch Einschließen aktiver Fremdatome und Moleküle im Hohlraum der Kohlenstoff/Fullerene-Käfige [23]. Dieses Ziel wurde durch die Synthese von $Er_3N@C_{80}$ u.a. weitgehend erreicht. Gegenwärtig wird auch versucht, die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den eingeschlossenen Emitter/Empfänger-Molekülen für Speicherung bzw. Übertragung der Information zu nutzen [24]. Zu Klasse (E) gehören *vdWaals*-stabilisierte molekulare Kristalle, die aus exohedral terminierten $C_{60}A_n$ -Käfigen bestehen (A= H, O, Cl, F etc.). Die exohedrale Terminierung wird durch einfache Addition von atomarem Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor etc. erreicht. Dabei werden die sp^2 -hybridisierten C-Atome in den $-C=C$ -Doppelbindungen geöffnet und in die sp^3 -hybridisierten $\equiv C-A$ konvertiert.

Die Forschung an *IPR*-basierten Materialien ist keineswegs abgeschlossen. Es gibt mehrere Ziele. Zu den interessantesten gehören Untersuchungen der mikroskopischen und mesoskopischen Inhomogenität und Anisotropie der Materialien und ihre Auswirkung auf die makroskopisch messbaren Eigenschaften (thermische Stabilität, mechanische Härte, Leitfähigkeit, Reaktivität, etc. (z.B. [25, 26])). Vielversprechend sind auch Versuche, Materialien der Klasse (C) auf synthetischem Weg so zu modifizieren, dass die Lebensdauer der Exzitonen verlängert und damit der Wirkungsgrad der photovoltaischen Prozesse maximiert wird.

Wie schon im ersten Abschnitt erwähnt, weisen die DFT-Rechnungen auf eine beachtliche Stabilität und Reaktivität der kleinen ($n < 60$), geschlossenen *nIPR*-Kohlenstoffkäfige hin. Es geht hier um isolierte Käfige, die nur im Vakuum detektiert wurden. Man konnte solche Käfige nicht mittels Chromatographie aus dem Ruß trennen. Die Bildung von Feststoffe aus *nIPR*-Fullerene wurde erst dann möglich, als die Erzeugung und Sammlung der *nIPR*-Käfige ins Vakuum verlegt wurde, d.h. in eine Umgebung, die eine reaktive Terminierung der Käfige ausschließt. Die ersten dünnen Filme wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kappes am KIT hergestellt. Dabei wurden *nIPR*-Fullerene durch elektronenstoßinduzierte Fragmentierung der größeren *IPR*-Fullerene, C_{60} und C_{70} , erzeugt und nach einer Massenselektion auf inerte Oberflächen depo-

niert [27,28]. Mit diesem Verfahren ist es gelungen, dünne *nIPR*-Filme im Bereich von C_{48} bis C_{68} wachsen zu lassen. Die einschlägige Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Filme basierte auf der Anwendung von UPS (Ultraviolett-photoelektronenspektroskopie) und XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie). Diese Untersuchungen haben eine starke Abhängigkeit der charakteristischen elektronischen Parameter (Ionisationspotential (IP), Austrittsarbeit (ϕ) und Bandlücke (Δ)) von der Größe der molekularen Bestandteile gezeigt, d.h. IP, ϕ und Δ hängen von der Anzahl n der Kohlenstoffatome des C_n -Käfigs ab [29]. Man hat herausgefunden, dass die erzeugten Filme überraschenderweise in einem Temperaturbereich sublimieren, in dem die Referenz-*IPR*-Filme nicht mehr existieren (z.B. für $T(C_{58}) \sim 870$ K, $T(C_{60}) \sim 600$ K [25]).

Mit dem gleichen vakuumbasierten Verfahren konnten auch neue C_{60} -Isomere erzeugt werden. Diese *nIPR*-Käfige wurden von der Theorie als Produkt einer thermisch induzierten Umgestaltung der *IPR*- C_{60} -Käfige vorhergesagt (sog. *Stone-Wales*-Transformation [30]). Monodisperse Phasen bestehend aus *nIPR*- C_{60} Fullerenen zeigen elektronische Eigenschaften, die sich deutlich von denen unterscheiden, die man für vergleichbare klassische *IPR*- C_{60} Filme gefunden hat [31].

Alle Resultate, die man bislang für *nIPR*-Filme erzielt hat, konnten durch spontane Bildung von $[C_n]$ -Oligomeren erklärt werden. Solche Polymer-Ketten sind durch kovalente C-C-Bindungen stabilisiert und werden während des Deponierungsvorgangs gebildet. Die Bildung der starken intermolekularen Bindungen wurde auf die reaktiven *nIPR*-Stellen am C_n -Käfig zurückgeführt.

1.2 Forschungsziele

Die Ziele dieser Arbeit wurden im Wesentlichen durch die aktuelle Forschung an Fullerenmaterialien vordefiniert. Einige können direkt aus dem soeben kurz beschriebenen Stand der Forschung entnommen werden. Motivierend auf die Zielsetzung wirkten auch die theoretisch vorhergesagten, interessanten Eigenschaften der einzelnen *nIPR*-Kohlenstoffkäfige, die beim Wachstum neuer Materialien von entscheidender Bedeutung sind. Bei der Definierung der Forschungsziele spielte die Unterscheidung zwischen *IPR*- und *nIPR*-Fullerenmaterialien eine entscheidende Rolle.

Es wurde anhand mehrerer Beispiele gezeigt, dass die Eigenschaften der modifizierten *IPR*-Fullerite stark von der angewandten Modifizierungsmethode beeinflusst werden (z.B. die Wahl des Katalysators bei der Bildung der Hydrofullerene [32]). Um den Modifizierungsprozess möglichst genau definieren und kontrollieren zu können, sollte in dieser Arbeit die Modifizierung von

IPR-Fulleriten unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen durchgeführt werden (Ausschluss von Katalysatorpartikeln und anderen Kontaminationen). Das Ziel, saubere monodisperse Fullerenmaterialien herzustellen, sollte also durch chemische Reaktionen mit festen Fulleriten erreicht werden. Die modifizierten Materialien sollten durch die Reaktion der Fullerite mit atomarem Sauerstoff, Wasserstoff und Alkalimetallen erreicht werden. Bei der Bildung der $C_{60}D_x$ -Phase sollte auch die Kapazität der Fullerite als Wasserstoffspeicher charakterisiert werden. Basierend auf der theoretischen Vorhersage, sollte die Konversion der C_{60} -Käfige in kovalent stabilisierte Polymere durch Exponierung des $[C_{60}]$ -Feststoffes mit C- und C_2 -Radikalen, $-[C_{60}]-C-[C_{60}]-C$, erreicht werden. Es wurde angestrebt, die C_{60} -Käfige durch eine Reaktion mit atomarem Kohlenstoff zu funktionalisieren und als molekulare Bausteine zur Bildung neuer Polymerphasen zu nutzen, $[C-C_{60}]_m$. Die Charakterisierung der erzeugten Materialien sollte sich auf die elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften beschränken, wobei die thermische Stabilität der Materialien im Vordergrund stehen sollte.

Das größte Problem bei der Erzeugung der *nIPR*-Materialien liegt in der niedrigen Depositionsrate, die momentan durch die Ausbeute der elektronenstoßbasierten Fragmentierung der Fullerene limitiert ist. Folglich sollten in der ersten Phase der Arbeit die Kapazitäten der vorhandenen UHV-Apparatur so erweitert werden, dass makroskopische Materialmengen der monodispersen *nIPR*-Materialien innerhalb weniger Stunden erzeugt werden können. Dieses Ziel sollte durch Verbesserungen in der Massenselektion und der Elektronenstoßquelle erreicht werden. In Analogie zum Programm für *IPR*-Materialien sollten zunächst durch Modifikationen der *nIPR*-Filme neue Materialien hergestellt werden. Es geht hier erneut um elementare Reaktionen, die sich durch Reaktion der *nIPR*-Filme mit atomarem Sauerstoff, Wasserstoff und Cäsium erzeugen lassen (unter UHV-Bedingungen). Bei der Charakterisierung der entstandenen Materialien sollte der Fokus auf den elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften liegen, die mittels der UPS, XPS, TDS (Thermische Desorption Spektroskopie) und Raman-Spektroskopie *in situ* untersucht werden sollten. Der Schwerpunkt liegt hier in der Bestimmung der thermischen Stabilität der *nIPR*-Materialien. Insbesondere ist die thermisch induzierte Umwandlung der festen Phase von Interesse. Zusätzlich sollten erstmals Untersuchungen zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der *nIPR*-Materialien durchgeführt werden (Härte, Young-Modul). Durch den Vergleich der erhaltenen Werte mit vergleichbaren *IPR*-Filmen wird erwartet, eine Verbindung zwischen der mikroskopischen molekularen und der makroskopischen Struktur der Materialien zu schaffen.

Schon in den ersten Arbeiten mit *nIPR*-Fullerenen hat man die reaktive Natur der Käfige erkannt. Die Käfige werden als funktionalisierte Kohlenstoffcluster betrachtet. Die Bildung der Festkörper läuft über spontane Aggregation der Käfige ab, die zur Bildung von kurzen kovalent stabilisierten Oligomeren führt. Dieser Prozess dominiert das Filmwachstum auf inerten, glat-

ten Oberflächen (z.B. *highly ordered pyrolytic graphite*, HOPG [33]). Eine wichtige Frage bei der möglichen Anwendung der Kohlenstoffkäfige in der modernen Nanotechnologie ist die adressierte Deponierung der Käfige. Bei den n IPR -Käfigen bedeutet dies zunächst den Ausschluss der Selbstaggregation. Es wurde deshalb in dieser Arbeit auch angestrebt, durch den Einsatz reaktiver Oberflächen bzw. durch gezielte lokale Funktionalisierung nominell inerter Oberflächen solche Situationen zu schaffen, bei der durch die Käfig-Substrat-Bindung die Selbstaggregation blockiert wird.

2 Fullerenmoleküle

2.1 Definition und Klassifizierung der Fullerene

Der Begriff Fullerene steht für geschlossene Käfige, die ausschließlich aus Kohlenstoffatomen bestehen. Neben Graphit und Diamant gehören Fullerene zu den wichtigsten Kohlenstoffallotropen. In der Literatur betrachtet man einzelne Fullerene als (1) Kohlenstoffkäfige, (2) Kohlenstoffcluster oder auch einfach als (3) Moleküle. Die Struktur der einzelnen Fullerene ist durch die Zahl der involvierten Kohlenstoffatome exakt vordefiniert. Aus mathematischer Sicht kann man einen Kohlenstoffkäfig als Polyeder betrachten, wobei die einzelnen C-Atome die Ecken (e) gestalten, die C=C bzw. C-C Bindungen die Kanten (k) bilden und die atomaren Ketten in fünfeckige und sechseckige Flächen (f) [Pentagone (p), Hexagone (h)] gebündelt sind. In einem solchen Fall kann ein Kohlenstoffkäfig nur bei gerader Zahlen der beteiligten Atome geschlossen bleiben. Die Struktur solcher Polyeder wird mathematisch durch das *Euler*-Theorem mit folgenden Relationen beschrieben:

$$e+f = k+2 \quad , \quad e = \frac{(6h+5p)}{3} \quad , \quad f = h+p \quad , \quad k = \frac{(6h+5p)}{2}$$

Dieser Satz von geometrischen Gleichungen hat eine Lösung: $p=12$ für beliebige Anzahl n der Atome. Folglich besteht ein C_n -Käfig aus zwölf Pentagonalen und $\frac{n}{2} - 10$ Hexagonalen. Der kleinste geschlossene Käfig besteht demnach aus 12 Pentagonalen (keine Hexagone) [34]. Die Klasse der geschlossenen Kohlenstoffkäfige wird in zwei Untergruppen geteilt: die klassischen und die nicht-klassischen Fullerene. Die klassischen Fullerene bestehen ausschließlich aus Pentagonalen und Hexagonalen. Eine weitere Unterteilung der klassischen Käfige spiegelt die unterschiedlichen geometrischen Anordnungen der Pentagone und Hexagone wieder. Sind die Ringe so angeordnet, dass keine benachbarten Pentagone auftreten, jedes Pentagon also von fünf Hexagonalen umgeben ist, spricht man von einem *IPR*-Käfig, d.h. die Käfigstruktur entspricht der Regel der isolierten Pentagone (*Isolated Pentagon Rule*, *IPR*). Nach der *Euler*-Regel ist C_{60} der kleinste *IPR*-Kohlenstoffkäfig [35, 36]. Sollte ein Käfig zwei benachbarte Pentagone in seiner Struktur beinhalten, gehört er damit zu der Gruppe der nicht-*IPR*-Käfige (*nIPR*). Ein nicht-klassischer Kohlenstoffkäfig kann neben Fünf- und Sechsringen auch Vier-, Sieben- oder Achtringe in seiner Molekülstruktur aufweisen [37]. Direkte Verknüpfungen von zwei oder mehreren Fünfringen sind aufgrund der sterischen und elektronischen Effekte ungünstig [38].

2.2 Erzeugung der Fullerene

Das erste Experiment, mit dem man eindeutig Fullerene erzeugen und nachweisen konnte, wurde 1985 von H. Kroto und R. Smalley durchgeführt [8]. Durch Beschuss einer Graphitscheibe mit kurzen Laserpulsen in einer Heliumatmosphäre (30-40 mJ, 532 nm, 5 ns Pulsdauer) wurde ein Plasma erzeugt, das ein Gemisch verschiedener atomarer, ionischer und molekularer Kohlenstofffragmente darstellt (in verschiedenen Ladungs- und Anregungszuständen). Die Zusammensetzung des Gemisches wurde mittels Flugzeitmassenspektrometrie bestimmt. In dem Massenspektrum konnte man neben den stabilsten C_{60} - und C_{70} -Clustern auch zahlreiche andere Kohlenstoffaggregate, C_n , identifizieren (n geradzahlig). Die hohe Intensität der C_{60} - und C_{70} -Komponenten wurde als Marker der ungewöhnlich hohen Stabilität dieser Kohlenstoffkäfige interpretiert [39, 40]. Dieses Experiment markiert die Geburt der Fullerene.

Die Ausbeute der Fullerene, die durch Laserverdampfung hergestellt werden konnte, war jedoch äußerst gering. Erst im Jahre 1990 wurde von W. Krätschmer und D. R. Huffman eine Herstellungsmethode (das Lichtbogenverfahren) entwickelt, mit der die Herstellung großer Mengen von Fullerenen möglich wurde [41]. In diesem Verfahren wird Graphitmaterial durch einen Lichtbogen in einer Helium- oder Argonatmosphäre bei permanenter Kühlung des gesamten Systems verdampft.

Das Wachstum der unterschiedlichsten Kohlenstoffaggregate erfolgt während der Thermalisierung der entstandenen Plasmawolke durch Stöße mit Atomen des Edelgases. Die Ablagerung der Kohlenstoffaggregate an den gezielt gekühlten Wänden führt zur Rußbildung (amorpher Kohlenstoff (sog. *carbon black*) und <15 Gew.-% Fullerene) [42, 43]. Die Trennung der Fullerene erfolgt erst durch eine Extraktion in siedenden organischen Lösungsmitteln, z.B. Toluol oder Benzol. Anschließend wird dieses Gemisch mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*, HPLC) aufgetrennt. Die Fullerene C_{60} und C_{70} , mit geringerem Anteil auch höherer *IPR*-Fullerene (C_{76} , C_{78} , C_{80} usw.) stellen das Hauptprodukt des Verfahrens dar. Auch dieses Ergebnis zeigt die extreme Stabilität der *IPR*-Fullerene. Dieses Verfahren hat andere Herstellungsmethoden gänzlich verdrängt. Trotz der evidenten Vorteile der Fullerenherstellung mittels Bogenentladung versucht man die *IPR*-Käfige auch auf synthetischem Weg zu produzieren. Es gibt bereits einige Arbeiten, in denen man versucht, die synthetisch hergestellten, planaren polyzyklischen aromatischen Vorläufermoleküle mit geeignetem Kohlenstoffgrundgerüst wie z.B. $C_{60}H_{21}F_9$, in geschlossene Käfige zu konvertieren [44].

Das Krätschmer-Verfahren ist einfach, preiswert und leistungsstark. Allerdings hängt die Ausbeute und das Verhältnis der Produkte von vielen experimentellen Parametern und technischen Details ab, wie z.B. Helium-Partialdruck, Geometrie der Kohlenstoffelektroden, Kühlleistung, Stromstärke, Kontamination, Dotierung der Stäbe; Der eigentliche Wachstumsprozess der Fullerene als einer der vielen möglichen Reaktionskanäle in einem multikomponentigen Plasma ist noch nicht vollständig verstanden. Die beteiligten stabilen und metastabilen Spezies können sowohl im neutralen wie auch geladenen Zustand miteinander wechselwirken. Die zahlreichen elementaren Reaktionen sind miteinander gekoppelt und verlaufen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Ein echtes Problem bereitet auch die Beschreibung der wichtigsten Kanäle für den Energietransport zwischen einzelnen Bereichen der Entladungszone (z.B. Thermalisierung der freien Elektronen und Ionen). In der Literatur findet man mehrere Modelle des Wachstums (als Review: [45]). Man akzeptiert folgendes Szenario [46]: (1) das Wachstum startet mit der Bildung linearer Ketten ($n < 10$), (2) bei $n > 10$ setzt die Bildung der geschlossenen Ringe ein, (3) bei $n > 30$ dominiert die Bildung der Fullerene, da man gezeigt hat, dass planare Graphenstrukturen weniger stabil sind als geöffnete Käfige [47, 48]. Vier Prozesse scheinen zu dem Fullerenwachstum beizutragen: (a) thermisch induzierte Graphen-Fulleren-Konversion, (b) Stapelung der C_n -Ringe und ihre Fusion zu geschlossenen Käfigen, wie z.B. $2 C_{30} \rightarrow C_{60}$ [49], (c) pentagonbasiertes Wachstum: ein offener Käfig wie z.B. Corannulen wächst durch Addition einzelner C-, C_2 -, C_3 -Radikale am Käfigrand und wird dadurch zum geschlossenen Käfig [50] (d) sog. *Fulleren road*, der Käfig wächst durch Adsorption und Einbau der C-, C_2 - und C_3 -Radikale [46].

Man hat erkannt, dass die Isolierung der *nIPR*-Käfige durch Chromatographie des Rußmaterials nicht zielführend sein kann, da die *nIPR*- C_n -Käfige reaktiv sind und schon im Ruß starke kovalente Bindung mit anderen Komponenten eingehen und sich nicht als isolierte Käfige (ohne jegliche Liganden oder Terminierung) in die Lösung überführen lassen. Folglich soll die neue Herstellungsmethode in eine Ultrahochvakuumanlage verlegt werden. In einem solchen System kann ein isolierter Käfig ohne Wechselwirkung mit anderen Komponenten an einem inerten Träger deponiert und spektral charakterisiert werden [27]. Das Konzept stellt eine erweiterte Version der Deponierung niederenergetischer Clusterionen dar, bekannt als LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition [27]), die um eine hochauflösende Massenselektion der Cluster erweitert wurde. Die Erzeugung der C_n -Käfige wird durch Elektronenbeschuss der klassischen C_{60} -Fullerene erreicht. Der Prozess erfolgt in drei Etappen: elektronenstoßinduzierte Erwärmung, Ionisation und Fragmentierung, wobei der letzte Schritt über die Emission von C_2 -Dimeren folgendermaßen abläuft: $C_{60} + e(E_{kin}) \rightarrow C_{58} + C_2 + e(E_{kin}) \rightarrow C_{56} + C_2 + e(E_{kin}) \rightarrow \dots$ [51, 52]. Damit werden im Vakuum C_n^+ generiert und mittels eines elektrostatischen Linsensystems in einen C_n^+ -Ionenstrahl gebündelt und auf eine inerte Oberfläche gerichtet [28]. Der C_n^+ -Ionenstrahl

wird mittels eines Quadrupol-Filters massenselektiert, so dass nur eine einzige Käfiggröße ($m^*=12n^*$) den Filter passieren kann (mit einer mittleren Massenauflösung $\frac{m}{\Delta m} \sim 200$). Die $C_{n^*}^+$ -Käfige, die das Quadrupol passieren konnten, werden im elektrischen Feld der Oberfläche so abgebremst, dass keine stoßinduzierte Fragmentierung der Käfige auftreten kann (*soft-landing*, $1 < E_{kin} < 30$ eV). Das Produkt dieser Prozedur sind dünne Filme, die ausschließlich aus den gewünschten C_{n^*} -Käfigen bestehen ($48 < n^* < 70$, $n^*=60-2i$ bzw. $70-2i$, $i=1,2,3..$). Das Verfahren hat sich als die bis heute einzige Methode zur Bildung von *nIPR* C_n -Filmen bewährt. Es ermöglichte die Erzeugung neuer monodisperser Kohlenstoffallotrope. Mit dieser Methode kann man täglich $\sim 1,8 \times 10^{16}$ C_{58} -Moleküle (Fluss $C_{58}^+ \sim 2,5$ nA) deponieren. Solche Ionenflüsse ermöglichen uns neue *nIPR*-Materialien in makroskopischen Mengen herzustellen.

2.3 Molekularstruktur der Monomere

2.3.1 *IPR*-Fullerene

Die Entdecker der Fullerene [8] haben die erste Molekularstruktur des kleinsten *IPR*-Käfigs, C_{60} vorgeschlagen. Der sechzigatomige Käfig soll in Analogie zu den Kuppeln des Architekten Buckminster-Fuller die Struktur eines abgestumpften Ikosaeders haben, d.h. es soll aus 32 Flächen (12 Pentagone und 20 Hexagone) bestehen und I_h -Symmetrie aufweisen. Anschließend wurde die *IPR*-Regel als Stabilitätskriterium der Fullerene von H.W. Kroto aufgestellt [35]. Diese Struktur- und Stabilitätsvorschläge wurden sowohl durch DFT-Rechnungen [53] als auch durch zahlreiche Experimente in der flüssigen und festen Phase bestätigt (NMR, IR, Neutronenstreuung, u.a.). Die molekulare Struktur der isolierten C_{60} - und C_{70} -Käfige im Vakuum wurde mittels Elektronenstreuung gemessen. Die Streuintensitäten konnten für die DFT-Modelle (BP86/TZP) der beiden Käfige rekonstruiert werden [54,55]. Mit diesem Experiment konnten alle C-C Bindungslängen und die Symmetrie der freien Käfige als $C_{60}(I_h)$ und $C_{70}(D_{5h})$ bestätigt werden. Demnach besitzt der C_{60} -Käfig 60 äquivalente Atome, die jeweils drei Bindungspartner haben und dadurch eine Orbitalhybridisierung mit sp^2 -Charakter (mit leichter sp^3 -Beimischung) aufweisen. Im C_{60} -Käfig findet man zwei Bindungsarten: Einfachbindungen zwischen benachbarten Pentagonen und Hexagonen, [5,6], und Doppelbindungen positioniert zwischen zwei benachbarten Hexagonen, [6,6], mit unterschiedlichen Bindungslängen von 1,45 Å und 1,38 Å. Die Kristallstruktur der reinen C_{60} konnte auch mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie (XRD) bei tiefen Temperaturen bestimmt werden [56].

Die Zahl der unterschiedlichen geschlossenen *IPR*-Käfige ist nicht auf C_{60} und C_{70} beschränkt. Man hat inzwischen schon C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} und C_{94} -Käfige in makroskopischen

Mengen isoliert [57]. Nach den neuesten DFT-Rechnungen erwartet man stabile geschlossene *IPR*-Strukturen C_n auch bei $n=960$, 1500 und 2160 [58]. Bei solchen Käfigen weisen die Wände die *IPR*-Motive jedoch fast planar auf (tendieren zu Graphen mit sp^2 -Hybridisierung). Nach dem spiralen Algorithmus steigt die Zahl der stabilen Isomere der Käfige fast exponentiell mit n , d.h. mit der Käfiggröße, an (2 C_{76} -Isomere und 450 C_{100} -Isomere) [59]. In Abbildung 1 sind einige Beispiele der großen Käfige gezeigt (aus [58]).

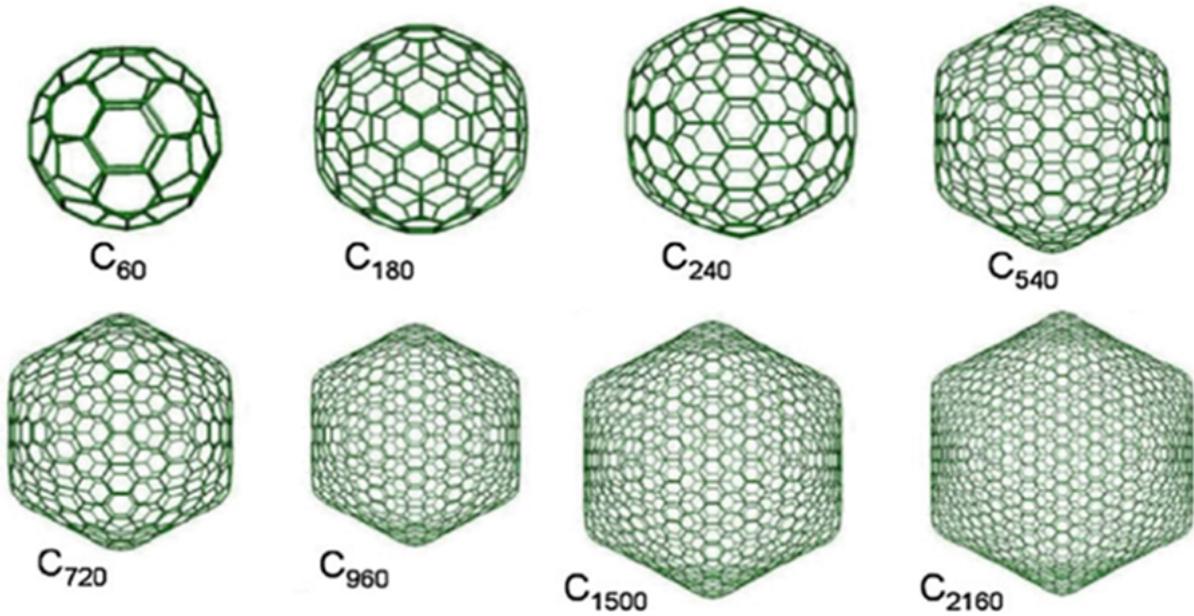


Abbildung 1: nach DFT Rechnungen erwartete große Kohlenstoffkäfte [58]

Kohlenstoffatome in einem *IPR*-Käfig sind miteinander verbunden und bilden damit eine Fläche, deren Krümmung aus der Käfiggröße resultiert. Diese gekrümmte Anordnung führt dazu, dass die Atome des Käfigs eine gemischte Hybridisierung aufweisen, die zwischen der sp^2 des Graphits und der sp^3 des Diamanten liegt ($\alpha[sp^2]+\beta[sp^3]$). Die lokale Krümmung im Käfig wird mittels des pyramidalen Winkels Θ und des π -Orbital-Vektors (π -orbital axis vector, POAV) [60] beschrieben. An einem Atom des Käfigs ist der POAV entlang des π -Orbitals gerichtet und Θ stellt die Neigung des Vektors zum benachbarten σ -Orbital dar. Mit steigender Käfiggröße fällt der Θ Winkel: z.B. $\Theta(C_{60})=11.6^\circ$, $\Theta(C_{500})=4^\circ$ und $\Theta(\text{Graphit})=0^\circ$. Der Winkel spiegelt den sp^3 -Anteil β in der nominell sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Käfig wieder [61]. Dieser erreicht ca. 9% im $C_{60}(I_h)$ und sinkt bei größeren Käfigen. Die krümmungsbedingte sp^3 -Rehybridisierung reduziert die Käfigstabilität [62]. Die Spannungsenergie steigt mit kleiner werdenden Werten von n . Für C_{60} erreicht sie ca. 80% der gesamten Bildungsenergie.

2.3.2 nIPR-Fullerene

Man findet in der Literatur keine experimentellen Arbeiten zum Thema „Molekularstruktur der freien (isolierten) nIPR-Käfige“. Die Ursache dafür ist eindeutig: es ist bisher noch nicht gelungen, nIPR-Käfige in einen intensiven neutralen Molekularstrahl zu bündeln und Streuexperimente an den Käfigen im Vakuum durchzuführen. Ein ^{13}C -NMR Experiment zur Strukturbestimmung der Käfige als Bestandteile der nIPR-Materialien scheint gegenwärtig die einzige praktikable Möglichkeit zu sein, dieses Ziel zu erreichen. Aufgrund bislang nur unzureichenden Materialmengen konnten solche Messungen noch nicht durchgeführt werden. In der Literatur findet man jedoch einige Experimente mit massenselektierten freien nIPR-Fullerenen, bei denen man bestimmte Eigenschaft der Käfige gemessen und diese zur Simulation der Käfigstruktur genutzt hat. Die Molekularstruktur der freien nIPR-Käfige wurde theoretisch vorhergesagt (siehe auch unten [63]). Die erste Übersicht der stabilsten molekularen Käfigstrukturen im Bereich $20 < n < 70$ wurde durch Anwendung des *Ring-Spiral-Algorithmus* und der *Tight-Binding-Methode* erreicht. Eine Übersicht der Strukturen ist in Abbildung 2 gezeigt. Erstaunlicherweise bleiben trotz der steigenden Pyramidalisierung die kleinen Käfige geschlossen und stabil. Der kleinste nIPR-Käfig, C_{20} , besteht ausschließlich aus Pentagonen und weist I_h -Symmetrie auf. Dagegen zeigt der größte Käfig, der bisher untersucht wurde, C_{68} , zwei Paare der benachbarten Pentagone in seiner Struktur und weist eine niedrige C_2 -Symmetrie auf.

Die Zahl der möglichen geschlossenen nIPR- C_n -Isomere steigt dramatisch mit n an [64–66]. Die Aufgabe bestand demnach darin, aus dem breiten Spektrum der geschlossenen klassischen und nicht klassischen nIPR-Käfige die stabilsten zu finden und diese zu charakterisieren. Diese fundamentale Aufgabe wurde für $n < 60$ mit den DFT-Rechnungen von Diaz Tendero erfüllt [15] (DFT mit B3LYP Funktional: Becke-Hybrid-Austausch Potential und Korrelationspotential von Lee, Yang and Parr, 3-21G* Basissatz). Das Konzept dieser Rechnung basiert auf dem experimentell bestätigten Schema des thermisch induzierten Zerfalls der isolierten IPR-Käfige im Vakuum. Jeder nIPR-Käfig C_n wird als Dissoziationsfolge eines größeren C_{n+2} -Käfigs erzeugt, der über die C_2 -Emission zunächst geöffnet wird und anschließend die frisch entstandene Defektstelle ausheilt (sich wieder schließt). Erfasst man alle möglichen C_2 -basierten Zerfallsschritte, die zu einem bestimmten C_{n+2i} -Käfig führen, kann man alle Strukturkandidaten für die stabilsten nIPR-Käfige identifizieren und anschließend diese Strukturen optimieren. Man hat bei dieser Analyse lediglich angenommen, dass die C_2 -Emission jeweils aus einer nIPR-Stelle erfolgt (meist aus den benachbarten Pentagonen, 2AP). Man kann diese Vorgehensweise am Beispiel $\text{C}_{60} \rightarrow \text{C}_{58} + \text{C}_2$ erklären: Zunächst wird der $\text{C}_{60}(1)$ -Käfig in Folge der Erwärmung in den *Stone-Wales*-transformierten $\text{C}_{60}(2)$ -Käfig umgewandelt.

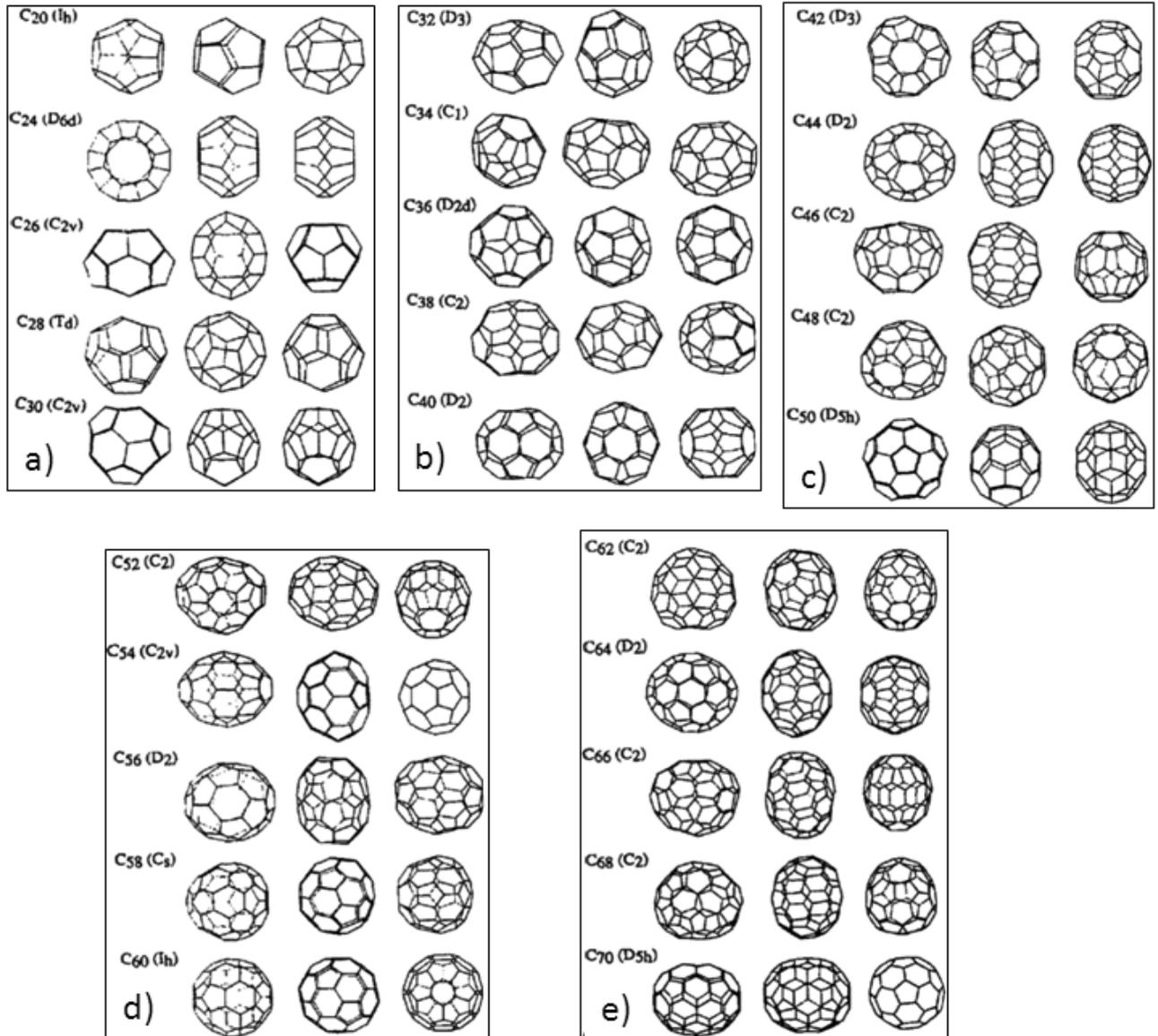


Abbildung 2: Die nach *Tight-Binding*-Methode berechneten stabilsten klassischen Fullerenkafige (von C_{20} bis C_{70}) [63]

als 70 kcal/mol von dem stabilsten $C_{54}(C_{2v})$ unterscheiden. Das stabilste C_{54} -Isomer weist in seiner Struktur zwei Ketten aus benachbarten Pentagonen, 2-C3AP, als *nIPR*-Strukturmotiv auf. Abbildung 4 zeigt eine Reihe von strukturellen *nIPR*-Motiven, die für die Schließung der *nIPR*-Käfige und ihre Stabilität charakteristisch sind. Alle Motive, die aus benachbarten Pentagonen bestehen, kann man aus bekannten Pentalen-Einheiten zusammensetzen. Diese sind in der Chemie als sehr reaktiv bekannt. In einer nicht-terminierten Form konnte man diese nur bei niedrigen Temperaturen in der Edelgasmatrix aufbewahren und spektral charakterisieren [67,68].

Nimmt man die berechnete Gesamtenergie der *nIPR*-Käfige pro Atom als Stabilitätskriterium, so gilt je kleiner der Käfig, desto niedriger ist seine Stabilität. Folglich sind die Käfige, die die kleinstmögliche Anzahl an benachbarten Pentagonen aufweisen können, die stabilsten. Dieses Prinzip wird als PAPR-Regel (*pentagon adjacency penalty rule*) [37,69] bezeichnet. Jedoch weisen neueste DFT-Rechnungen der zwei stabilsten Isomere von C_{50} : $C_{50}(D_3)$ und $C_{50}(D_{5h})$, auf eine Ausnahme in der PAPR-Regel hin [70]. Das Isomer mit 6AP ist stabiler als das $C_{50}(D_{5h})$ mit einer niedrigeren Zahl an benachbarten Pentagonen (5AP). Der Käfig mit 6AP ist sphärischer als der $C_{50}(D_{5h})$, d.h. der Käfig wird aromatischer.

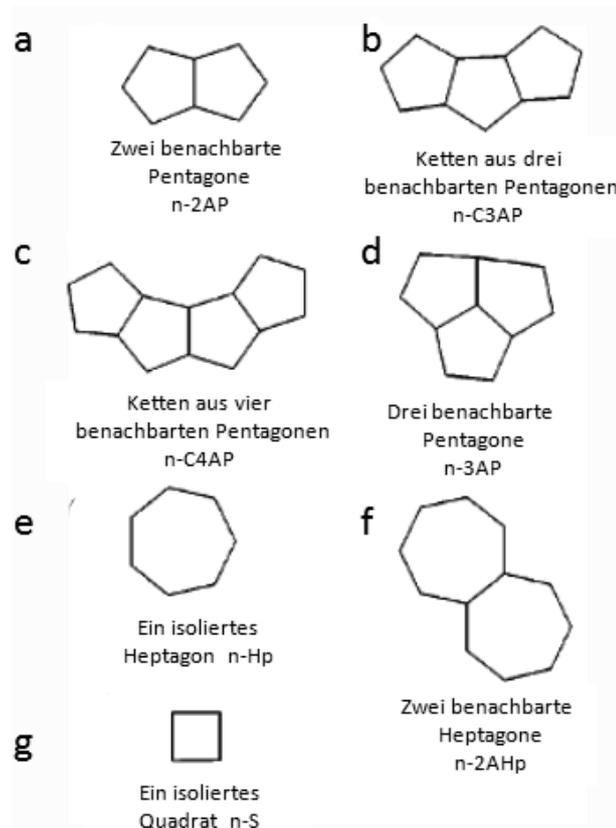


Abbildung 4: Eine Reihe von strukturellen *nIPR*-Motiven

Weitere DFT-basierte Arbeiten über die Struktur der $nIPR$ -Fullerene haben die stabilsten $nIPR$ -Fullerene im ganzen Größenbereich $20 < n < 70$ etabliert [64–66]. Eine Übersicht der allgemein akzeptierten Strukturparameter der stabilsten Isomere ist in der Tabelle 1 aufgelistet.

Alle bekannten DFT-Rechnungen heben zwei entscheidende Struktureigenschaften hervor: $nIPR$ -Käfige sind zum einen weniger stabil und zum anderen reaktiver als die vergleichbaren IPR -Käfige. Die Konsequenz: physikalischen Größen wie das Ionisationspotential IP, die HOMO-LUMO-Energielücke Δ und die Dissoziationsenergie E_D sind niedriger als die der größeren IPR -Käfige (Beispiele: $IP(C_{58} < C_{60})$: $6,5 \text{ eV} < 7 \text{ eV}$, $E_D(C_{58} < C_{60})$: $8 \text{ eV} < 11,4 \text{ eV}$ und $\Delta(C_{58} < C_{60})$: $1,2 \text{ eV} < 2 \text{ eV}$). Alle bekannten physikalischen Größen (IP, E_D , Δ und andere) zeigen eine starke Abhängigkeit von der Käfiggröße. Als Beispiel zeigt Abbildung 5 die Abhängigkeit der Dissoziationsenergie E_D von der Anzahl der Kohlenstoffatome n , die für die stabilsten $nIPR$ - und IPR -Isomere im Bereich $24 < n < 72$ berechnet wurden.

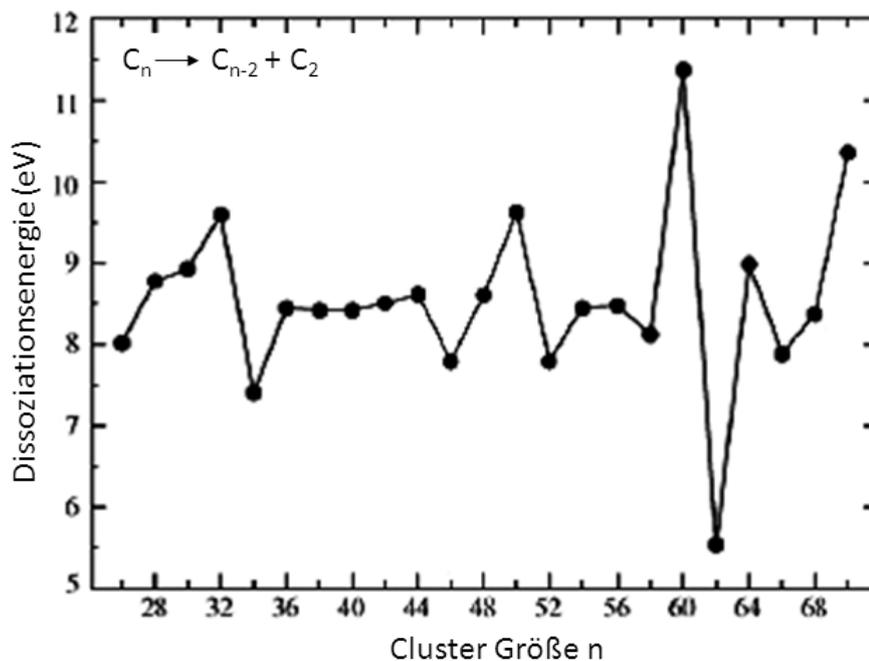


Abbildung 5: C_2 -Dissoziationsenergie als Funktion der Clustergröße für neutrale Fullerene [65].

Man findet in der Literatur zwar keine direkten Messungen der Käfigstruktur, es gibt aber eine ganze Versuchsreihe, in der einige andere molekulare Eigenschaften der freien Käfige gemessen wurden. Aus dem Vergleich dieser Daten mit denen, die man aus den DFT-Modellen gewonnen hat, wird die wahrscheinlichste Struktur der stabilsten Käfige abgeleitet. Beispielsweise hat man mittels der Laserablation von einer Graphitscheibe heiße Kohlenstoffaggregate erzeugt und ins Vakuum transferiert, aus der Analyse der Zeitentwicklung der Massenspektren (TOF) konnte man relative Fragmentierungsenergien der C_n -Käfige ($48 < n < 102$) bestim-

Tabelle 1: Anzahl der stabilen Fulleren-Isomere, berechnete Anzahl benachbarter AP-Stellen bzw. HP-Stellen, berechnete Symmetrie und Struktur motive der Fullerene. Abkürzungen: 2AP, zwei benachbarte Pentagone; C3AP, ein Käfig mit drei benachbarten Pentagonen; 1Hp, ein Heptagon; C4AP ein Käfig mit vier benachbarten Pentagonen; C6AP, ein Käfig mit sechs benachbarten Pentagonen, C11AP, ein Käfig mit elf benachbarten Pentagonen; für Fullerene kleiner als C₃₈ wurden folgende Abkürzungen verwendet: Hp, benachbarte Hexagone; IH, isolierte Hexagone. NAP, Anzahl benachbarter Pentagone [64–66]

C_n	Anzahl der möglichen Isomere <i>IPR</i>	<i>nIPR</i>	NAP	Symmetrie	Strukturmotiv
C ₇₀	1	8148	0	D_{5h}	-
C ₆₈	0	6332	2	C_2	2-2AP
C ₆₆	0	4478	2	C_s	1-C3AP
C ₆₄	0	3465	2	D_2	2-2AP
C ₆₂	0	2385	3	C_s	1Hp + 1-C4AP
C ₆₀	1	1811	0	I_h	-
C ₅₈	0	1205	3	C_s	3-2AP
C ₅₆	0	924	4	D_2	4-2AP
C ₅₄	0	580	4	C_{2v}	2-C3AP
C ₅₂	0	437	5	C_2	2-C3AP + 1-2AP
C ₅₀	0	271	6	D_3	6-2AP
C ₄₈	0	199	7	C_2	1-C4AP + 2-C3AP
C ₄₆	0	116	8	C_2	2-C4AP + 2-2AP
C ₄₄	0	89	8	D_2	2-C4AP + 2-2AP
C ₄₂	0	45	9	D_3	3-C4AP
C ₄₀	0	40	10	D_2	2-C6AP
C ₃₈	0	17	11	C_2	1-C11AP
C ₃₆	0	15	12	D_{2d}	1-C3AH
C ₃₄	0	6	14	C_2	1-C3AH + 1-C4AH
C ₃₂	0	6	15	D_3	3-2AH
C ₃₀	0	3	17	C_{2v}	2-2AH
C ₂₈	0	2	18	T_d	3-IH
C ₂₆	0	1	21	D_{3h}	2-IH
C ₂₄	0	1	24	D_{6d}	1-IH
C ₂₀	0	1	30	I_h	0-IH

men [71]. Man hat eine starke Abhängigkeit von der Käfiggröße gefunden: Die $E_D(C_2)$ -Werte variieren im Bereich von $0,94 E^*$ bis $1,14 E^*$ (E^* ist die Fragmentierungsenergie eines C_{54} -Käfigs, $C_{54} \rightarrow C_{52} + C_2$). Diese Messungen zeigen, dass C_{62} mit Abstand die niedrigste Fragmentierungsenergie aufweist. In einem anderen Experiment hat man zunächst die C_n^+ -Ionen in einem Speicherring gespeichert und in kurzen Abständen ($\sim 2 \mu s$) den Teilchenfluss der neutralen C_n -Käfige aufgenommen. Aus den Massenspektren konnte man alle thermischen Zerfallskanäle rekonstruieren und die C_2 -Dissoziationsenergien bestimmen [72]. Erneut wurde eine starke n -Abhängigkeit der $E(C_2)$ -Werte gefunden ($46 < n < 78$). Dabei weist C_{62} die niedrigste Dissoziationsenergie von ~ 7 eV und der C_{60} -Käfig den höchsten $E_D(C_2)$ -Wert von 9,8 eV auf. In einem Photoionizationsexperiment an freien C_n -Anionen hat man über die Messung der Zustandsdichte die Abhängigkeit der HOMO-LUMO- Energielücke Δ von der Käfiggröße im Bereich $30 < n < 82$ gemessen [73]. Die Δ -Werte variieren stark mit n ($0,4 < \Delta < 1,6$ eV) und wurden als Basisdaten zur Bestimmung der molekularen Struktur der C_n -Käfige mittels DFT-Rechnungen genutzt.

2.4 Reaktivität der freien C_n -Käfige

Die Reaktivität der C_n -Käfige beschreibt ihre Fähigkeit, eine chemische Bindung mit externen Reaktanden zu bilden, d.h. es geht um die elementaren Prozesse, die nur an der Außenseite des Käfigs stattfinden (externe Reaktivität).

Nach Haddon [74] hängt der elementare Additionsschritt von der lokalen Krümmung im Käfig, d.h. von der Pyramidalisierung ab. Dieser Reaktionsschritt wird durch den reaktionsbedingten Abbau der sterischen Spannung in der Käfigstruktur erklärt. Die Bildung einer C-H-Bindung verläuft über (1) die Öffnung der [6,6]-Doppelbindung, (2) Brechung der π -Bindung und (3) einer Bindung zwischen freiem π -Orbital und einem externen Atom. Der letzte Schritt induziert die lokale Relaxation der Bindungen mit benachbarten Atomen des Käfigs. Diese Kaskade führt zur Aufhebung der Rehybridisierung: das lokale Hybridisierungsschema konvertiert von sp^2 in sp^3 . Das Additionsprodukt, der hydrierte bzw. oxidierte Käfig, ist stabiler als der isolierte Käfig. Die chemische Bindung stellt also die Rückreaktion zu der krümmungsbedingten Rehybridisierung dar (der käfigschwächende β -Beitrag wird reduziert). Die drei genannten elementaren Schritte der Addition werden mit der Änderung der (1) sterischen Energie, (E_{strain}) (2) der lokalen Bindungsenergie, ($E_{binding}$) und (3) der Relaxationsenergie, (E_{relax}) verknüpft. Alle drei Komponenten tragen zu der gesamten Reaktionsenergie bei ($E_{reac} = E_{strain} + E_{binding} + E_{relax}$). Der erste Beitrag besteht aus zwei Komponenten, die der

radialen und der azimuthalen Verschiebung des C-Atoms entsprechen [62]:

$$E_{strain} = \frac{3}{2}k_{bending}(\Theta_p - \Theta_0)^2 + \frac{3}{2}k_{stretching}a_0^2 \left(\frac{\cos(\Theta_0)}{\cos(\Theta_p)} - 1 \right)^2 \quad (1)$$

Beide Beiträge lassen sich analytisch durch die Änderung des Pyramidalwinkels Θ ausdrücken (a_0 Bindungslänge, $k_{bending}$ und $k_{stretching}$ die Federkonstante der Ent- und Aufspannung, Θ_0 und Θ_p sind entsprechend Pyramidalwinkel vor und nach der Reaktion). Die Bindungsenergie lässt sich als Summe zweier Terme darstellen: (a) die Energie, die benötigt wird um die π -Bindung zu brechen (E_π), (b) der Energiegewinn bei der Entstehung der Bindung zwischen dem freien π -Orbital und dem externen Atom x , (E_{bond}): $E_{binding} = E_\pi + E_{bond}$. Die Brechung der π -Bindung kann durch die bekannte Energie für Graphit ($E_{graphite}$) und durch den unbekanntem krümmungsbedingten Energiebeitrag (E_{shift}) dargestellt werden: $E_\pi = E_{graphite} + E_{shift}$. Wenn man den freien π -Zustand mittels der POAV-Methode [60] berechnet, dann kann die gesamte Bindungsenergie durch die Matrixelemente $E_{sx} = \langle s | H | x \rangle$, $E_{px} = \langle p | H | x \rangle$ und den Pyramidalwinkel Θ_p analytisch berechnet werden.

$$E_{binding} = \sqrt{2} \tan(\Theta_p) E_{sx} + \sqrt{1 - 2 \tan^2(\Theta_p)} E_{px} + E_{graphite} + E_{shift} \quad (2)$$

Dieser analytische Ausdruck erlaubt die Reaktionsenergie zu berechnen, wenn man die unbekanntenen Werte der Modellparameter, E_{shift} , E_{sx} , E_{px} und E_{relax} aus dem Anpassen der entsprechenden DFT-Ergebnisse durch die analytische Abhängigkeiten $E_{binding}$ und E_{strain} von Θ_p ersetzt [62]. Das Ergebnis des analytischen Modells, die Abhängigkeit der Hydrierungsenergie von Θ_p für unterschiedlich gekrümmten Käfige, ist in der Abbildung 6 gezeigt.

Die Energie der Bildung einer C-H-Bindung zwischen einem IPR - C_{60} -Käfig und einem H-Atom beträgt $\sim 3,2$ eV und ist damit fast doppelt so groß wie bei der gleichen Reaktion an einer flachen Graphenoberfläche. Das analytische Modell ist richtungsweisend. Es erlaubt die Additionsenergie bei der Hydrierung (bzw. Oxidation) gekrümmter Kohlenstoffflächen relativ genau und schnell zu berechnen.

Die erste empirische Regel für die Addition von Atomen an $nIPR$ -Fullerene basiert auf der Unterteilung der Kohlenstoffatome eines Käfigs in Reaktivitätsgruppen, die sich nach der Größe der drei Ringe (P bzw. H), die am jeweiligen Kohlenstoffatom zusammenkommen, richtet [75, 76]. Ein Eckatom, das auf dem Gipfel der aus 3 Pentagonen bestehenden Pyramide sitzt, wird als PPP-Atom bezeichnet. Die Regel besagt, dass die Additionsenergien sich nach folgender Reihe verhalten sollen: $E(PPP) > E(PPH) > E(PHH) > E(HHH)$. Diese Regel fand eine Bestätigung am Beispiel des stabilsten $C_{24}H_{12}$ -Isomers, in dem alle 12 PPP-Atome mit

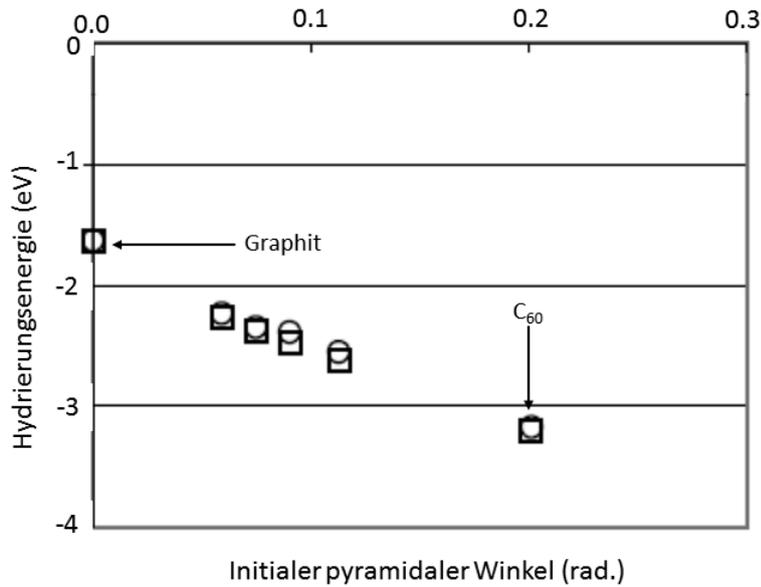


Abbildung 6: Die Hydrierungsenergie bei der Addition eines H-Atoms auf verschiedenen große Fullerenkäfige als Funktion des Pyramidalwinkels Θ der gekrümmten Kohlenstoffoberflächen. Die Kreise markieren die DFT-Rechnungen, die Quadrate stellen die analytischen Ergebnisse dar, die bei folgenden Parametern berechnet wurden: $E_{relax} = -0,16$ eV, $E_{shift} = 0,3$ eV, $E_{sx} = -5,24$ eV, $E_{px} = -1,55$ eV, $k_{bending} = 10,7$ eV/rad², $k_{stretching} = 7,44$ eV/Å² [62].

H terminiert sind und die restlichen PPH-Atome unhydriert bleiben. Desweiteren gehen in der stabilsten Form des chlorierten C₅₀-Käfigs, C₅₀Cl₁₀, (DFT-Rechnung [70]) alle 10 PPH-Atome eine Bindung mit Chloratomen ein und die verbliebenen 40 PHH-Atome haben keine Cl-Terminierung.

C₅₀Cl₁₀ war das erste Produkt einer Additionsreaktion, dass experimentell erzeugt, isoliert und charakterisiert wurde [77]. Der C₅₀Cl₁₀-Käfig stellt das erste Beispiel eines isolierten *nIPR*-Fullerenes dar. Die molekulare Struktur des C₅₀Cl₁₀-Käfigs wurde von der Struktur des isolierten C₅₀-Käfigs abgeleitet, der die D_{5h}-Symmetrie aufweist [78]. In der Struktur des isolierten Käfigs befinden sich fünf Paare benachbarter Pentagone, die am Äquator homogen verteilt sind. Infolge der Addition werden alle -C-C-Bindungen, die den 2AP-Motiven zugehören, mit zwei Chloratomen besetzt. An diesem Beispiel hat man gezeigt, dass die Additionsreaktionen mit freien *nIPR*-Fullerenen als eine Methode zur Konservierung der Molekularstruktur des reaktiven Käfigs genutzt werden können. Diese Moleküle überleben das angewandte Isolierungsverfahren (HPLC) und beweisen damit eine extrem hohe Stabilität und Beständigkeit gegen weitere Reaktionen. DFT-Rechnungen verschiedener chlorierter C₅₀-Isomere bestätigen die hohe Stabilität des C₅₀Cl₁₀-Käfigs [70] (siehe Abb. 7).

Sowohl die durchgeführten Experimente als auch die Theorie zeigen übereinstimmend, dass die Kohlenstoffatome, die an den *nIPR*-Motiven beteiligt sind, eine deutlich höhere Additions-

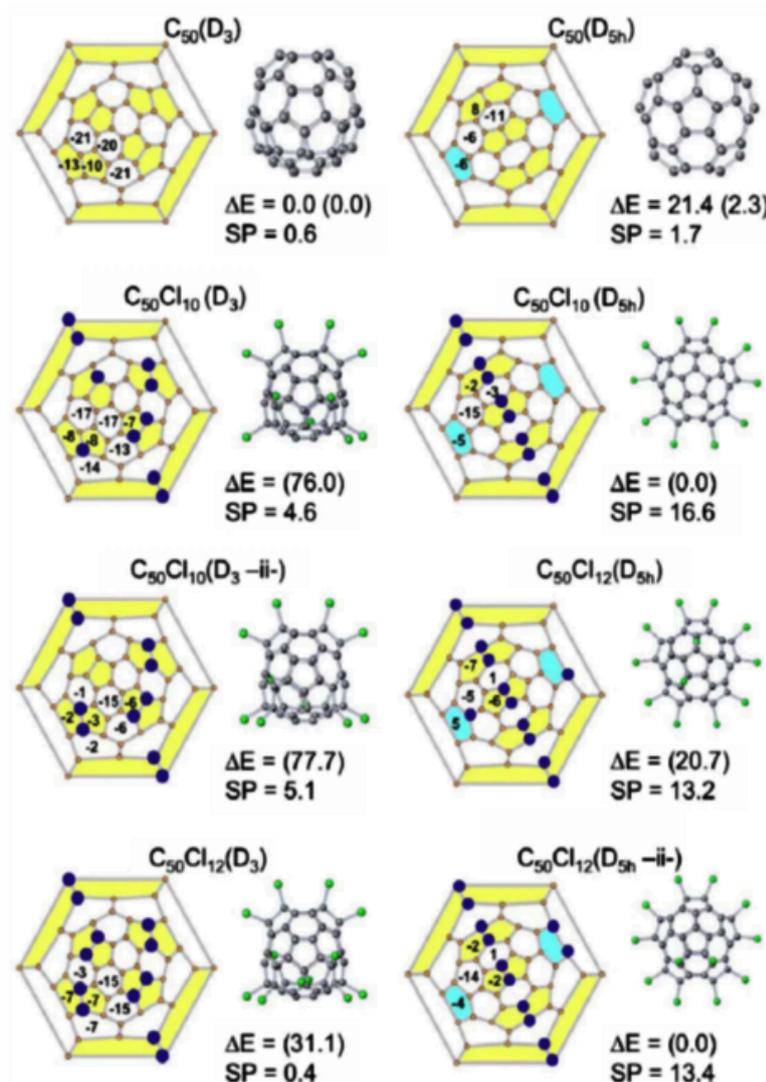


Abbildung 7: Die oberste Reihe zeigt die Geometrie der stabilsten $C_{50}(D_3)$ - und $C_{50}(D_{5h})$ -Isomere. In der zweiten Reihe sind die Strukturen der $C_{50}Cl_{10}$ -Käfige für die beiden reinen C_{50} -Isomere gezeigt. Man sieht, dass die Cl-Atome die reaktiven Stellen der 2AP-Motive bevorzugen. Gelbmarkiert sind die 2AP-Strukturen; isolierte Pentagone sind blau markiert; die Zahlen in Ringen beschreiben den CCA-Index (CCA-Index, *calculated carbon aromaticity index*). Blaue Kreise markieren die Cl-Positionen; ΔE ist die relative Energie des Käfigs; SP ist der Grad der Sphärizität. [70, 77]

energie aufweisen, als die der *IPR*-Motive. Die aufgestellten Reaktivitätsregeln betreffen nur die hochsymmetrischen Käfige und geben energetische Hinweise auf den ersten Schritt bzw. auf den Endzustand der Addition, sind jedoch nicht in der Lage die Reaktionspfade zu rekonstruieren. Das Problem der DFT-Rechnungen ist die enorme Zahl an Käfigstrukturen, die während der Reaktion intermediär gebildet werden. Erst in den letzten Jahren hat man eine Strategie zur systematischen Untersuchung der Additionswege der Fullerenderivate C_nX_m ($X = H$) entwickelt. Diese beruht auf einer begründeten Reduzierung der Zahl der möglichen Strukturkandidaten [79]. Beschränkt man sich auf die Hydrierung der C_{60} -Käfige, so ist schon bei $C_{60}H_{18}$ die Zahl der unterschiedlichen Isomere 10^{14} . Die Reduzierung wird dadurch erreicht, dass nur die C_nH_{2x} -Isomere berechnet werden, die als Hydrierungsprodukte der im letzten Schritt als am stabilsten gefundenen C_nH_{2x-2} -Isomere entstehen können. Man beginnt mit der Suche der stabilsten $C_{60}H_2$ -Isomere und nur für diese werden die C_nH_4 -Isomere gesucht. Das iterative Verfahren wird zusätzlich von der DFTB-Methode unterstützt, die eine weitere energetische Vorauswahl der Isomere ermöglicht. Diese Kombination liefert sichere Additionsmuster der terminierten Käfige [80]. Der optimale Reaktionsweg bei der 2H-Hydrierung eines freien C_{60} -Käfig ist in Abbildung 8 gezeigt.

Die Hydrierung setzt an einer [6,6]-Stelle ein und verläuft kettenförmig weiter, wobei sich bei $2x = 8$ und $2x = 16$ die Wege spalten und sich bei $2x = 18$ die Kette wieder schließt. Die Bildung des $C_{60}H_{18}$ -Isomers konvertiert die Käfigsymmetrie von I_h in C_{3v} . Die adoptierten Wasserstoffatome sind um einen Benzolring herum verteilt. Bei $2x = 18$ ist die Bindungsenergie deutlich höher (592 kJ mol^{-1}) als die der hydrierten Vorläufer. Die besondere Stelle im Hydrierungsmuster wurde durch die Bildung einer isolierten Benzoleinheit begründet. Das weitere Hydrierungsstadium ist durch das stabile $C_{60}H_{30}$ -Isomer geprägt (C_2 -Symmetrie). Dieses Isomer weist in seiner Struktur zwei Benzolringe auf. Die Ausbildung des nächst stabilsten Isomers, $C_{60}H_{36}$, ist ebenso mit der Entstehung eines weiteren Benzolringes verknüpft. Die Addition weiterer H-Atome ist energetisch erschwert, die Hydrierungsenergie sinkt auf $\sim 400 \text{ kJ/mol}$ ab. Das Ergebnis der iterativen H-Addition bestätigt das Hydrierungsmuster mit stabilen $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{30}$ und $C_{60}H_{36}$ -Derivaten experimentell durch Isolierung und Charakterisierung der stabilsten Isomere vollständig [81–83]. Das gleiche DFT-basierte, iterative H-Additionsverfahren wurde erfolgreich zur Beschreibung der Hydrierungspfade der *nIPR*-Fullerene C_{58} und C_{50} angewandt. Abbildung 9 zeigt das optimale Hydrierungsmuster des $C_{58}(C_s)$ -Isomers.

An diesem Beispiel wird die hohe Reaktivität der *nIPR*-Fullerene deutlich. Die anfängliche Hydrierungsenergie von $\sim 660 \text{ kJ/mol}$ ist um $\sim 120 \text{ kJ/mol}$ höher als bei C_{60} . Im anfänglichen Hydrierungsstadium reagieren die H-Atome bevorzugt mit C-Atomen, die an der Pentagon/Heptagon Schnittstelle liegen. Im weiteren Reaktionsverlauf sinkt die Reaktivität deutlich auf eine Energie von $\sim 560 \text{ kJ/mol}$ (beginnend von $C_{58}H_6$). In diesem Stadium gehen

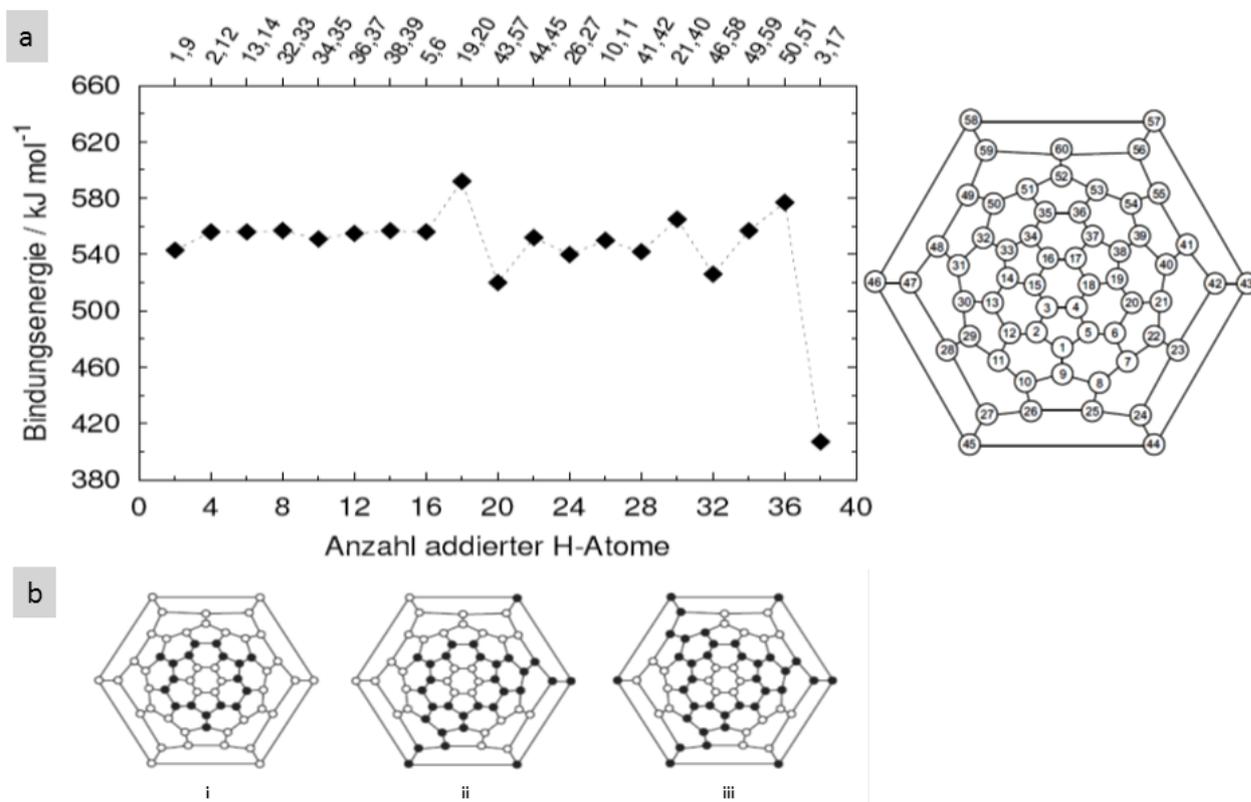


Abbildung 8: a) Bindungsenergie der H-Atome in den stabilsten $C_{60}H_{2x}$ -Käfigen eines optimierten Hydrierungspfades. An der oberen x-Achse sind die jeweiligen Additionsstellen angegeben. b) Schlegel-Diagramme der stabilsten C_{60} -Hydride: i) $C_{60}H_{18}$, ii) $C_{60}H_{30}$, iii) $C_{60}H_{36}$. Die schwarzen Kreise markieren die reaktivsten C-Atome im Hydrierungsmuster eines freien C_{60} -Käfigs [80].

die Wasserstoffatome weitere Bindungen mit den Kohlenstoffatomen der Pentagone ein. Auf diese Weise wird die sterische Spannung in dem $nIPR$ - C_{58} -Käfig gänzlich abgebaut und diese Reaktion kann als eine Stabilisierungsmethode des C_{58} -Käfigs verstanden werden. Der weitere Hydrierungsweg verläuft über die $C_{58}H_{18}$ -, $C_{58}H_{28}$ - und $C_{58}H_{34}$ -Isomere, die die Ausbildung voller Benzolringe signalisieren.

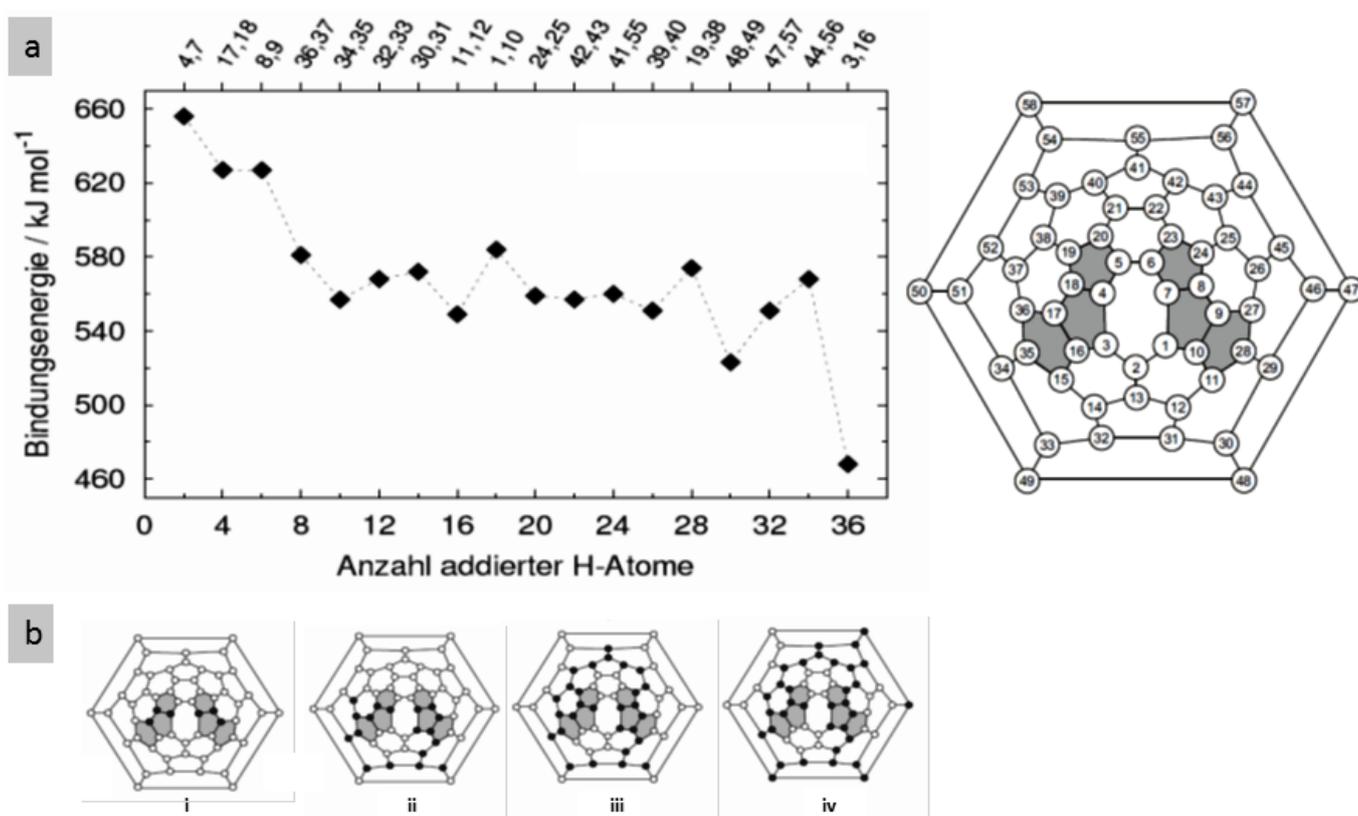


Abbildung 9: a) Bindungsenergie der H-Atome in den stabilsten $C_{58}H_{2x}$ -Käfigen nach einem optimierten Hydrierungsweg (1). An der oberen x-Achse sind die jeweiligen Additionsstellen angegeben. b) Schlegel-Diagramme der stabilsten C_{58} -Hydride: i) $C_{58}H_6$, ii) $C_{58}H_{18}$, iii) $C_{58}H_{28}$, iv) $C_{58}H_{34}$. Die schwarzen Kreise markieren die reaktivsten C-Atome im Hydrierungsmuster eines freien $C_{58}(C_s)$ -Käfigs [80].

3 Fullerenmaterialien

Die Experimente, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden, hatten als gemeinsames Ziel, neue Modifikationen der bekannten Fullerenmaterialien zu erzeugen. Im folgenden Kapitel werden daher die physikalischen und chemischen Eigenschaften der wichtigsten Gruppen schon vorhandener und bekannter Fullerenmaterialien beschrieben. Der Fokus liegt auf vier Ausgangs- bzw. Referenzmaterialien: (1) Fullerite, (2) *IPR*-Polymere, (3) Fulleride, (4) chemisch modifizierte Fullerite.

3.1 Kristalline Fullerenphase (Fullerite)

Im vorherigen Kapitel lag der Schwerpunkt auf der Beschreibung der Fullerene als freie isolierte Kohlenstoffkäfige, nun sollen Feststoffe, die aus C_n -Käfigen bestehen, betrachtet werden. Nach der Entwicklung ergiebiger C_{60} - und C_{70} -Quellen von Krätschmer [84] konnte man einen neuen Festkörper durch Vakuumresublimation des HPLC- C_{60} -Pulvers auf monokristallinen Oberflächen (z.B. MoS_2 [85]) erzeugen. Dieser neue, meist polykristalline Feststoff kann unter bestimmten Bedingungen als Monokristall gezüchtet werden [86]. Theoretische Rechnungen zeigen, dass die Wechselwirkung zweier benachbarter *IPR*-Käfige der *vdWaals*-Wechselwirkung zugeordnet werden kann (C_{60} - C_{60} Dissoziationsenergie ~ 275 meV [87]). Folglich stellt der neue Festkörper, bestehend aus wechselwirkenden C_{60} - bzw. C_{70} -Molekülen, einen Molekularkristall dar [18]. C_{60} -Kristalle wachsen in fcc-Struktur. Die NMR-Messungen bei Raumtemperatur zeigen jedoch, dass die einzelnen C_{60} -Käfige fast unabhängig voneinander rotieren ($f > 10^9$ 1/s [88]). Im Temperaturbereich unter 250 K wird diese Rotation drastisch reduziert und die C_{60} -Käfige werden in eine sc-Kristallstruktur umgeordnet. Diese Umwandlung entspricht einer $Fm3 \rightarrow Pa3$ -Symmetrieänderung. Diese Umorientierung der Käfige wird erreicht, wenn eine elektronenreiche C-C-Bindung an einem Pentagon direkt vor einem elektronenarmen Pentagonzentrum eines benachbarten Käfigs steht. Der Käfig-Käfig-Abstand beträgt 14,13 Å (bei $T = 300$ K). Durch diese schwache C_{60} - C_{60} -Wechselwirkung weisen die *IPR*-Kristalle lediglich eine moderate thermische Stabilität auf, wodurch ein reiner C_{60} -Festkörper schon bei 550 K sublimiert (im Vakuum). Die klassischen *IPR*-Materialien, C_{60} und C_{70} , weisen hingegen eine Sublimationswärme im Bereich von 40-43 kcal/mol auf [18].

Die elektronischen Eigenschaften der Fullerite sind durch die Eigenschaften der einzelnen Käfige geprägt, da die schwache Käfig-Käfig-Wechselwirkung diese nur unwesentlich verändert [89]. LDA-Rechnungen (*local density approximation*) [90] zeigen, dass die tiefliegenden, bindenden Zustände der C_{60} -Käfige im fcc-Kristall, fast keine Dispersion zeigen. Die nach außen gerichteten π -Zustände liegen vorwiegend im höheren Energiebereich (-6 bis 7 eV) und zeigen eine deutlich

höhere Dispersion (siehe Abb. 10). Die antibindenden σ -Zustände liegen über dem Niveau von 7 eV und zeigen keine Dispersion. Der höchste besetzte Zustand h_u -(HOMO) wird mit 10 Elektronen besetzt. Der erste unbesetzte Zustand t_{1u} -(LUMO) liegt 1,9 eV höher. Diese Energiedifferenz markiert den theoretischen Wert der HOMO-LUMO-Bandlücke. Die vorhergesagte Bandstruktur $E(k)$ der C_{60} -Kristalle wurde mittels ARUPS (*Angle Resolved Ultraviolet Photoionization Spectroscopy*) bestimmt. Wie erwartet, konnte nur eine schwache Dispersion entlang der kristallographischen Hauptrichtungen gemessen werden (< 400 meV [91]). Verschiedene Methoden wurden angewandt, um die Bandlücke der Fullerite zu bestimmen (optische Absorption, Kombination von UPS und IPS (*Inverse Photoionisationsspektroskopie*) [92]).

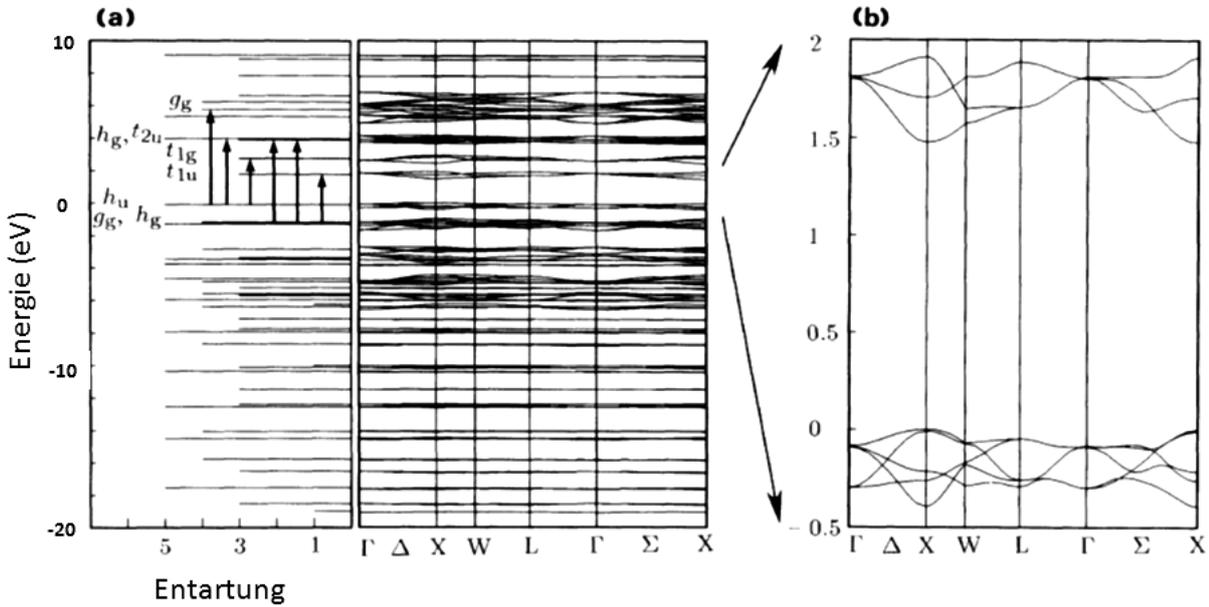


Abbildung 10: Elektronische Struktur des C_{60} -Monomers (linkes Schema) und die Bandstruktur des fcc C_{60} -Kristalls (rechtes Schema). Die Energieskala wurde so verschoben, dass der h_u -Zustand dem Mittelwert der fünf höchsten besetzten Zustände am Γ -Punkt des fcc-Kristalls entspricht. Die erlaubten optischen Übergänge ($\hbar\omega > 6$ eV) sind mit Pfeilen gekennzeichnet [90].

Die Lichtabsorption der Fullerite im sichtbaren Bereich wird im Wesentlichen durch die elektronische Struktur des Valenzbandes geprägt [93]. Im Valenzband wurden fünf verschiedene erlaubte Übergänge für die Lichtabsorption identifiziert: $h_u \rightarrow t_{1g}$ (2,87 eV), $h_g \rightarrow t_{1u}$ (3,07 eV), $g_g \rightarrow t_{2u}$ (4,06 eV), $h_g \rightarrow t_{2u}$ (5,09 eV), $h_u \rightarrow g_g$ (5,17 eV). Diese wurden auch experimentell bestätigt [94]. Die Übergänge entsprechen einer Änderung des Drehimpulses von $\Delta L = 1$ (bei der Annahme einer sphärischen Symmetrie der Käfige ist für g_g und h_g $L = 4$ und für den höchsten besetzten Zustand h_u ist $L = 5$).

Die optischen Eigenschaften der Fullerite (Lichtabsorption und Lumineszenz) sind vergleichbar mit denen, die man für die Fullerene in der Gasphase und in Lösungen gemessen hat (siehe Abb. 11 [95]). Die Wechselwirkung der benachbarten C_n -Käfige im Fulleritmaterial beeinflusst die optischen Eigenschaften der einzelnen Käfige nur unwesentlich. Bei niederenergetischen Photonen ist das Absorptionsspektrum an der Absorptionskante, durch eigentlich verbotene Übergänge, aufgrund der Kopplung von Photonen mit Phononen der Fullerite bestimmt. Bei höheren Photonenenergien tragen zusätzlich die dipolerlaubten Übergänge zu dem Spektrum bei. Im Allgemeinen werden die optischen Eigenschaften der Feststoffe durch die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschrieben: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) = [N(\omega)]^2 = [n(\omega) + ik(\omega)]^2$, wobei $n(\omega)$ den Refraktionsindex und $k(\omega)$ den Extinktionskoeffizienten markiert. Die optische Absorption, OA wird als Abschwächung einer Lichtwelle durch einen Festkörper mit der Dicke z : $I(z) = I_0 \cdot \exp(-\alpha z)$, durch die imaginäre Komponente der dielektrischen Funktion beschrieben, $\alpha = 2(\omega/c)k$.

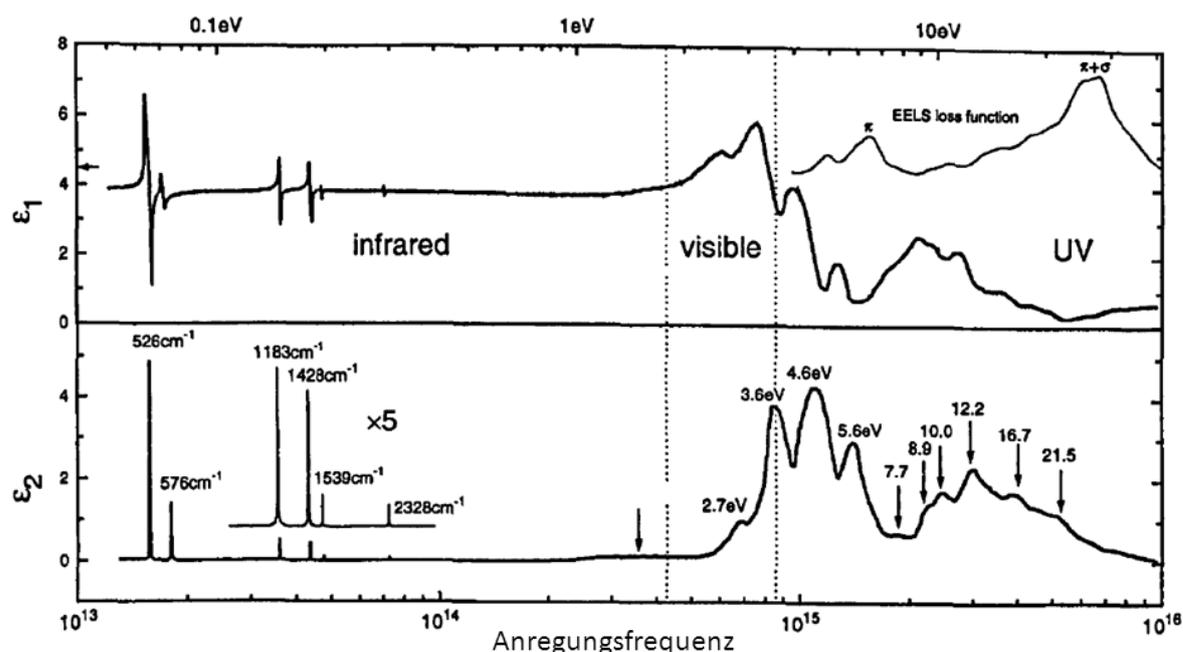


Abbildung 11: Die Spektren illustrieren die Abhängigkeit des dispersiven (oben) und des absorptiven (unten) Teils der dielektrischen Funktion ε von der Photonenfrequenz ω , die in fcc- C_{60} bei Raumtemperatur gemessen wurde. Beide Spektren basieren auf zahlreichen Messungen, die mit unterschiedlichen Methoden im Bereich von IR bis UV durchgeführt wurden (siehe [95] und Referenzen).

Der reale Teil $\varepsilon_1(\omega)$ variiert stark im sichtbaren und im UV-Bereich ($\varepsilon_1 < 7$). Der imaginäre Teil $\varepsilon_2(\omega)$ zeigt sechs starke Absorptionspeaks im IR-Bereich und intensive Absorptionsbanden im UV-Bereich ($\varepsilon_2 < 7$). Die IR-Peaks wurden den intramolekularen Schwingungen mit F_{1u} -

Symmetrie zugeschrieben (526, 576, 1183, 1428 cm^{-1}). Man hat die gemessene $\varepsilon(\omega)$ -Funktion (z.B. bei einigen Annahmen der Anwendbarkeit der Clausius-Mossotti-Gleichung für Molekulkristalle) zur Bestimmung der dynamischen Polarisierbarkeit des C_{60} -Materials genutzt. Im niederfrequenten Bereich beträgt die Polarisierbarkeit $\alpha \sim 85 \text{ \AA}^3$ und stellt eine wichtige charakteristische Größe für den C_{60} -Festkörper dar [96].

Betrachtet man die *IPR*-Kristalle als technische Materialien, stehen die mechanischen Eigenschaften zusammen mit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit im makroskopischen Sinn im Vordergrund. Die Härte der C_{60} -Kristalle wurde mittels der Vickers-Methode gemessen. Viele makroskopische Parameter beeinflussen die gemessene Härte, den sog. H_V -Wert (Kontamination, Kristallgröße, Dichte der Defekte, kristallographische Richtung, angewandte Wachstumsmethode, etc.). Beispielsweise wurde in Richtung (100) $H_V = 14,5$ und in Richtung (111) $H_V = 17,5$ gemessen [97]. Der C_{60} -Festkörper gehört damit eher zu den weichen Materialien ($H_V(\text{Gold}) = 25$). Für die fcc- C_{60} -Kristalle wurde ein isothermen Young-Modul von $E = 18 \text{ GPa}$ gemessen [98]. Dieser Wert ist charakteristisch für isotrope *vdWaals* Molekulkristalle, d.h für weiche Materialien.

3.2 Polymere der *IPR*-Fullerene

Ein reines Material, das ausschließlich aus kovalent vernetzten *IPR*-Fullerenen besteht, gehört zu den Kohlenstoffallotropen. Im Vergleich zu den Fullerenen ist die kovalente Vernetzung der Fullerenkäfige der entscheidende Unterschied, der für alle neuen Materialeigenschaften verantwortlich ist. In einer ersten Arbeit zu Polymeren aus Fullerenen hat man die intermolekulare Vernetzung durch Bestrahlung der Fullerenen mit UV-Licht erreicht [99]. Die photoneninduzierte [2,2]-Cycloaddition zwischen benachbarten C_n -Käfigen stabilisiert dabei das Fullerenmaterial. Man konnte den Polymerisierungsprozess auch mit verschiedenen anderen Methoden auslösen (Elektronenbeschuss, Plasmabehandlung) [100]. Auch bei hohem Druck und erhöhter Temperatur werden Polymere aus C_{60} -Molekülen gebildet [101]. Bei der Photopolymerisierung erfolgt die [2,2]-Cycloaddition über den langlebigen Triplett-Zustand ($\tau \sim 40\text{-}50 \text{ ms}$) [102]. Dieser Anregungsschritt öffnet die Doppelbindungen an Hexagonen in benachbarten C_n -Käfigen und generiert damit zwei C-C-Bindungen zwischen den Käfigen (4er-Ring). Die Photopolymerisierung führt zu einem nicht-monodispersen Material, das aus unterschiedlichen Polymerphasen besteht ((1) lineare Ketten in orthorhombischer Struktur, (2) tetragonale und rhombohedrale Phasen der planaren 2D-Netzwerke, (3) 3D-benetzte Polymere [103]). Die Struktur der erzeugten Polymerphase hängt sehr stark von der angewandten Polymerisierungsmethode ab [104,105]. Man strebt an, die Polymerisierungsmethoden so zu optimieren, dass eine monodisperse harte

Phase mit kontrollierbarer Bandlücke erzeugt wird (vom Isolator bis zum Metall). Diese Bestrebung wurde zusätzlich von theoretischen Arbeiten unterstützt, die einer 3D-polymerisierten C_{60} -Phase eine hohe Elektronenleitfähigkeit vorhergesagt haben [106]. Bis heute hat man die besten Resultate durch p,T-Behandlung von Fullerenen erzielt [107]. Eine hochmonodisperse orthorhombische Polymerphase (O-2D) bekommt man bei $p < 3$ GPa und $T \sim 500$ °C. Bei noch höheren Drücken wird eine rhombohedrale Phase gebildet (R-2D). Jeder C_{60} -Käfig der O-2D-Phase ist 4-fach und in der R-2D-Phase sogar 6-fach koordiniert. Trotz der hohen kovalenten Vernetzung bleibt das Material wegen der schwachen *vdWaals*-Wechselwirkung der 2D-Lagen im Stapel eher weich [108]. Jedoch zeigt dieses Material eine niedrige Elektronenleitfähigkeit. Zusätzlich sind die O-2D- und R-2D-Phasen metastabil. Bei Erwärmung der Phasen in einem Temperaturbereich von 450-510 K beobachtet man eine thermisch aktivierte Depolymerisierung mit Aktivierungsenergien von 194-196 kJ/mol [109].

Wenn man das Fullerit-Material jedoch unter statischen Drücken, höher als 13 GPa und erhöhten Temperaturen von 800-1000 K aufbewahrt, bildet sich ein 3D-Netzwerk der stark kovalent vernetzten C_{60} -Käfige aus [110]. Erwartungsgemäß weist dieses Material eine extrem hohe Härte auf (vergleichbar zum Diamanten [111]). Das Ziel, monodisperses, leitendes und hartes C_{60} -Polymermaterial herzustellen, wurde erst 2006 in der Gruppe von Prof. Tetsuo Irifune realisiert [112]. Zunächst wurden 2D- C_{60} -Polymere nach einem schon kontrollierten Verfahren hergestellt [103, 113]. Im nächsten Schritt wurden die 2D- C_{60} -Polymere bei 15 GPa und 600°C (1h) in 3D-Polymere konvertiert. XRD-Spektren (*X-ray diffraction spectroscopy*) beweisen, dass es sich tatsächlich um Einkristalle in der orthorhombischen Struktur (Raumgruppe I_{mmm}) handelt, allerdings zeigen sich die C_{60} -Käfige stark deformiert (cuboidal). Jeder Käfig ist über die [3,3]-Cycloaddition achtfach koordiniert (siehe Abb 12) und die berechnete Zustandsdichte im Valenzband (DOS, *Density of States*) der 3D-Polymerphase zeigt keine Bandlücke (DMOL3 Solid State, Accelrys, San Diego, CA). Die DOS am Fermi-Niveau ist durch π -Zustände dominiert und weist damit auf eine elektrische Leitfähigkeit σ der 3D-Polymerphase hin.

Die gemessene Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der 3D-Polymerphase weist auf einen VRH-Hopping Leitungsmechanismus hin (*Variable Range Hopping Modell* [114, 115]). Die elektrische Leitfähigkeit hängt jedoch sehr stark von der strukturellen Qualität der Probe ab (Dislokationen, Störungen der Ordnung, Ausdehnung der monokristallinen Domänen, etc.).

Die multifache, kovalente Vernetzung der Käfige in den unterschiedlichen 3D-Polymerphasen verspricht eine hohe mechanische Festigkeit der Materialien. Die ersten mechanischen Versuche mittels Nanoindentation bescheinigen dem 3D-Polymermaterial eine Härte H_V von 290 bis

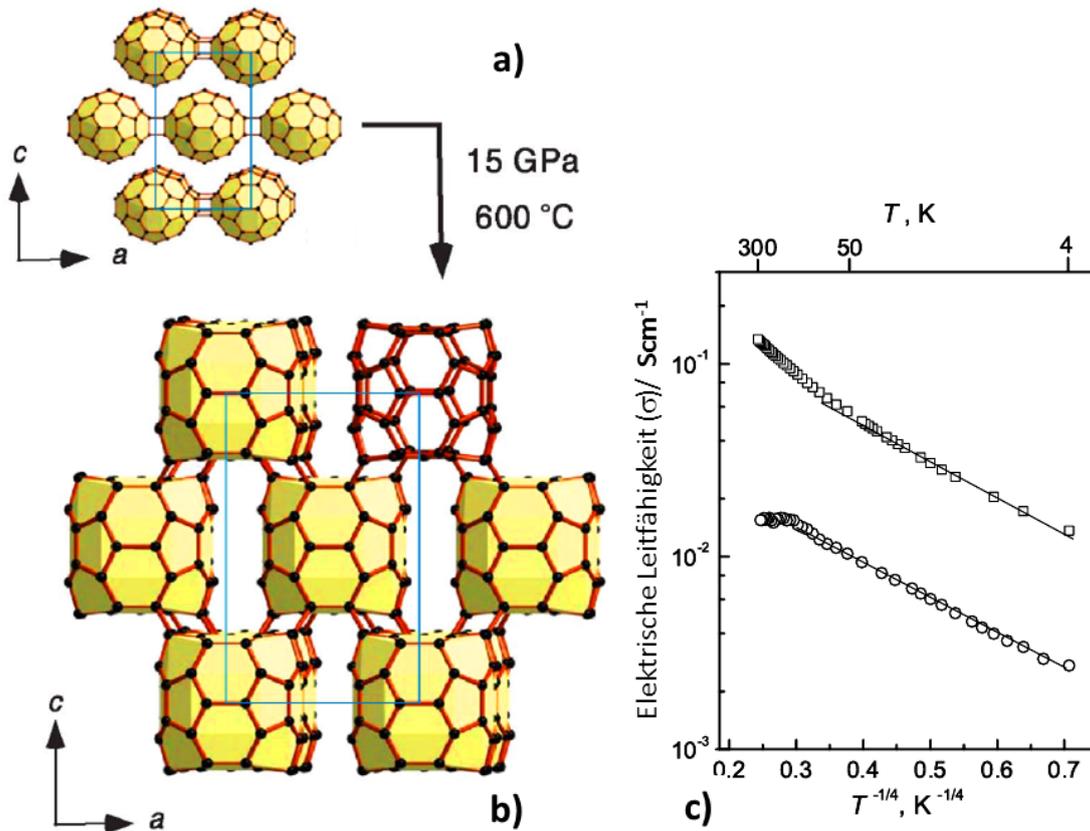


Abbildung 12: a) Die kristallographische Struktur der 2D-Polymerphasen, b) der 3D-Polymerphase und c) Die elektrische Leitfähigkeit $\log(\sigma)$ als Funktion der Temperatur $T^{-1/4}$ für zwei 3D-C₆₀-Polymerphasen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden (Kreise 560 °C, Rechtecke 600 °C) (aus [112]).

310 GPa, die deutlich höher ist als die Härte der stabilen Diamantoberflächen ($H_V(100) = 137$ GPa und $H_V(111) = 167$ GPa). Beide Materialien wurden mit dem gleichen Instrument getestet. Die extreme Härte wurde zusätzlich eindrucksvoll mit einem Kratzversuch bestätigt: es wurde ein sichtbare Kratzer an einer Diamantoberfläche mit einer Spitze aus 3D-Polymermaterial erzeugt [111].

3.3 Alkalimetallfulleride

Die Reaktion zwischen Alkalimetallen A und IPR-Fullerenen C_n hat einen elementaren Charakter, der auf den Elektronentransfer zwischen den elektropositiven Alkaliatomen und den elektronegativen C_n-Käfigen zurückgeführt wird. Die Dotierung einer Fulleritphase mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen führt zur Bildung von Fulleriden, die man dem ionisch stabilisierten

fullerenenbasierten Festkörper zuordnen kann. Die Synthese definierter Alkalimetallfulleride ist eher einfach. Sie erfolgt in einem geschlossenen Glassrohr, in dem C_{60} und das Alkalimetall im stöchiometrischen Verhältnis bei ~ 500 K miteinander reagieren [116]. Die langfristige Abscheidung beider Komponenten an einem inerten Träger bei geeigneten Temperaturgradienten (*hot wall epitaxy*) führt zur Bildung einer kristallographisch homogenen Phase, die mit Alkalimetallen gesättigt ist und die gewünschte Stöchiometrie A_xC_{60} aufweist [117]. Die A_xC_{60} -Festkörper ($A = \text{Na}$, $x = 2,3$; $A = \text{K}$, $x = 3$) konnten auch durch die Reaktion mit Alkalimetallhydriden oder Alkalimetallborhydriden hergestellt werden [118]. Die Alkalimetalldotierung der Fullerite konnte auch nasschemisch in Lösungen synthetisiert werden. Beispielsweise konnten K_xC_{60} und Rb_xC_{60} in Toluol synthetisiert werden. Es wurde auch eine schnelle und leichte Synthesemethode gefunden, die ermöglicht, die supraleitenden Alkalimetallfullerene in einer Ammoniaklösung in großen Mengen herzustellen. Nachdem der Ammoniak von der Mischung entfernt wurde, wurde das Restprodukt bei $225\text{--}350$ °C getempert. Mit dieser Methode konnten große Mengen von supraleitenden A_3C_{60} hergestellt werden [119–121].

Die kristallographische Struktur der Fulleride wurde mittels mehrerer spektraler Methoden rekonstruiert (NMR, IR, Raman, XRD, Neutronenstreuung, ect.). Die wichtigsten Beiträge zur Entschlüsselung der Struktur wurden aus den XRD-Messungen gewonnen.

Die molekulare Struktur der festen A_xC_{60} Phase ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $x = 1\text{--}3$) ist durch die zwischenmolekularen freien Räume in der dichtesten Packung der C_{60} -Käfige geprägt. Die C_{60} -Käfige in Fulleriten bilden eine kubisch-dichteste-Packung (fcc-Struktur), die einen oktaedrischen und zwei tetraedrische Lücken bieten (siehe Abb. 13). Mit steigendem Dotierungsgrad werden diese Lücken sukzessiv mit Metallatomen aufgefüllt. Als interkalierte Kationen stabilisieren sie das gebildete Gitter durch die ionische Wechselwirkung mit den benachbarten C_{60} -Anionen, $A^+ \leftrightarrow C_{60}^{-\delta}$. Bei einer niederstöchiometrischen Phase AC_{60} ($x=1$) bevorzugen die Kationen die oktaedrischen Lücken. Nach der Abkühlung der Hochtemperaturphasen bilden sich jedoch neue metastabile Phasen, die dann bei längeren Lagerungszeiten in stabile, orthorombische Phasen umgewandelt werden. Beispielsweise hat man im CsC_{60} -Kristall drei verschiedene metastabile Phasen gefunden, die von der Abkühlrate abhängig sind: (1) unterschiedlich vernetzte Monoanionen, C_{60}^{-1} , (2) primitive kubische Phasen aus C_{60} -Monomeren, (3) monokline Struktur aus Dimeren, $(C_{60})_2^{-2}$. In den A_3C_{60} -Fulleriden sind alle oktaedrischen Lücke mit Alkalikationen besetzt. Es wurde gezeigt, dass die Gitterparameter von der Relation zwischen der Größe des interkalierten Kations und der Gitterkonstante abhängen (das gilt für alle Alkaliatome, Li, Na, K, Rb, Cs, und ihre Mischungen) [122]. Man kann diese Relation und damit auch die Stabilität dieser Strukturen nicht allein mit der Madelung-Energie der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Anionen und Kationen erklären. In den fcc- A_3C_{60} -Kristallen variiert die Gitterkonstante von $13,896$ Å für die Li_2RbC_{60} -Phase bis ca. $14,55$ Å für $RbCs_2C_{60}$ [122]. Bei

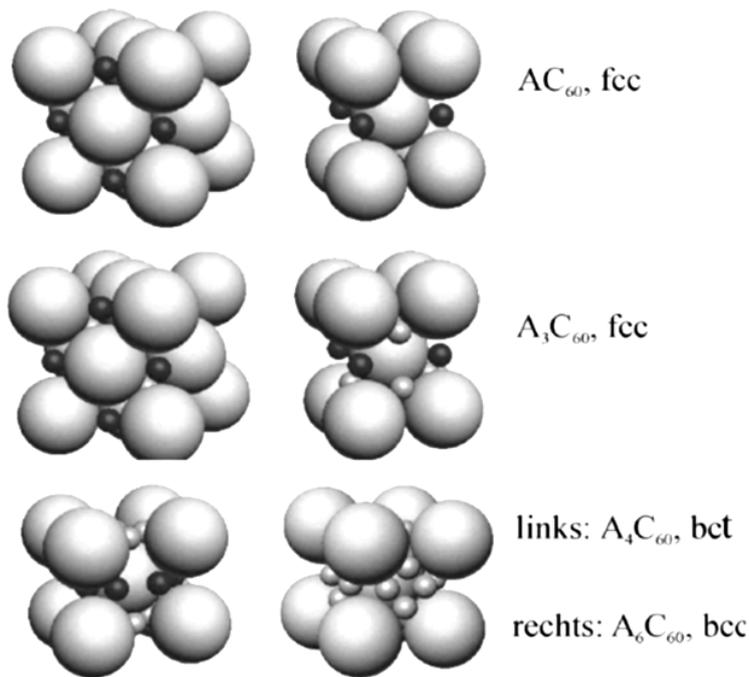


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Auffüllung der intermolekularen Räume im fcc- C_{60} -Kristall durch Interkalation mit Alkalimetallen (aus [124]).

höheren Dotierungsgraden $x=4$ und $x=6$ wachsen die Fulleride in bct- und bcc-Strukturen auf. Die sterische Spannung im fcc-Gitter der C_{60} -Fullerite, die durch die graduelle Auffüllung der zwischenmolekularen Lücken mit den großen Alkalimetallatomen entsteht, wird für die Gitterumwandlung, fcc \rightarrow bct(bcc), verantwortlich gemacht. Für kleine Alkalimetallatome wie Li und Na beobachtet man keine solche Umwandlung. Beispielsweise bleibt die Struktur der $Na_{10}C_{60}$ -Phase der Fullerite unverändert in einer fcc-Struktur [123].

Alkalimetallfulleride sind als neue Materialien wegen ihrer elektrischen Leitfähigkeit aufgefallen. Schon sehr bald nach der Entdeckung der Fullerene hat R. C. Haddon [125] auf die metallische Natur der Alkalimetallfulleride hingewiesen. Wenn man jedoch bedenkt, dass die Dotierung der Fullerite zu einer Halbleiter-Metall-Umwandlung führen soll und gleichzeitig das resultierende Material durch ionische Bindungen stabilisiert ist, dann erscheint die elektrische Leitfähigkeit zunächst ein Artefakt zu sein. Bald darauf hat man jedoch in einer eindrucksvollen Reihe von Experimenten gezeigt, dass die A_xC_{60} -Fulleride auch supraleitend sein können [126]. Fullerit, als Ausgangsmaterial zur Fulleridbildung, gehört zu den Bandisolatoren, weil das h_u -HOMO voll besetzt ist und das t_{1u} -LUMO unbesetzt bleibt. Die Dotierung des Isolators mit Alkaliatomen füllt das t_{1u} -Band mit einem Elektron pro Atom auf [127]. Das t_{1u} -Band kann bis zu sechs Elektronen aufnehmen, d.h. in der A_3C_{60} -Phase wird es nur zur Hälfte gefüllt und damit wird es metallisch, trotz der HOMO-LUMO-Bandlücke [125]. In der A_6C_{60} -Phase ist das t_{1u} -Band mit sechs Elektronen gänzlich gefüllt und damit zeigt diese Phase Eigenschaften eines Isolators [128]. Man hat experimentell in der A_3C_{60} -Phase die Supraleitung nachgewiesen (z.B. für K_3C_{60} ist $T_c=19,3$ K und für Cs_3C_{60} ist $T_c=38$ K [116, 129]). Im All-

gemeinen wird die Supraleitung der A_3C_{60} -Phasen auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückgeführt. Die charakteristische T_c -Temperatur wird mit dem einfachsten Modell von Eliashberg beschrieben [130]. Dieses Modell liefert eine analytische Formel für die kritische Temperatur, $T_c=F(\lambda, \mu, \omega)$, die eine Funktion dreier Größen darstellt: der gemittelten Phononenfrequenz ω , des Elektron-Phonon-Kopplungsparameters λ und des Coulomb-Pseudopotential μ . Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Elektronen im C_{60} in der A_3C_{60} -Phase beträgt $-0,5$ eV [131]. Die Plasmonenfrequenz der delokalisierten Elektronen im t_{1u} -Band beträgt $\sim 0,5$ eV [132]. Die Energie der internen Schwingungen in C_{60} $h\omega < 0,2$ eV und der geschätzte λ -Wert für die A_3C_{60} -Phase ist ~ 1 . Man hat gezeigt, dass nur die A_g - und H_g -Schwingungsmoden mit den Elektronen im t_{1u} -Band koppeln und damit zur Supraleitung beitragen können. Mit diesen Parametern lassen sich die hohen T_c -Werte der A_3C_{60} -Phasen in diesem Modell reproduzieren.

3.4 Chemisch modifizierte Fullerene

Man findet in der Literatur eine große Menge chemischer Modifikationen der Fullerite (siehe z.B. Review [133]). Der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt jedoch auf neuen Materialien, die durch elementare chemische Reaktionen mit Fulleriten hergestellt werden können. Die Wahl der elementaren Reaktionen fällt daher auf die Oxidation und Hydrierung als Modellreaktionen, die zur Modifizierung der Fullerite führen können ($C_{60}O_x$ und $C_{60}H_y$). In diesem Kapitel wird also der Stand der Forschung an diesen Feststoffen beschrieben, um eine breite Basis für eigene Forschungsarbeiten zu schaffen.

A. Hydrierung

Die ersten Versuche zur Hydrierung der C_{60} -Fullerene wurden mit der Birch-Hückel-Reduktion mit Lithium in einer NH_3 -Lösung in Anwesenheit von BuOH durchgeführt [134]. Diese Methode ist zum Standardsyntheseverfahren bei der Herstellung der hoch hydrierten Fullerene geworden. Die Hauptprodukte dieser Reaktion sind $C_{60}H_{18}$ und $C_{60}H_{36}$. Hydrofullerene $C_{60}H_n$ mit $n > 36$ konnten nicht mit dem etabliertem Birch-Verfahren synthetisiert werden. Erst mit dem Benkeser-Verfahren war es möglich, höhere Hydrofullerene $C_{60}H_n$ ($n > 36$) zu synthetisieren [135]. Höher hydrierten C_{60} -Käfige konnte man erst durch Behandlung der aus dem Birch-Verfahren erzeugten $C_{60}H_{36}$ -Käfige mit Li in Ethylendiamine herstellen ($C_{60}H_n$ mit $n=38, 40, 42$ und 44) [136]. Den maximalen Hydrierungsgrad ($n=55$) hat man mit Hilfe des Metallkatalysators (Rubidium) auf Aktivkohle unter Toluol-Rückfluss erreicht [137]. In diesem Verfahren lässt sich der Hydrierungsgrad gezielt durch die Reaktionstemperatur und den Wasserstoffpartialdruck einstellen [138].

Die geringhydrierten Fullerene, $C_{60}H_2$ und $C_{60}H_4$, lassen sich leicht durch die Reaktion von BH_3 in THF (Tetrahydrofuran) und anschließender Aufarbeitung synthetisieren. Bei C_{70} führt dieses Verfahren zur Bildung der $C_{70}H_2$ - und $C_{70}H_4$ -Moleküle, wobei die Addition der Wasserstoffatome bevorzugt an der Polregion des ellipsoidalen C_{70} -Käfigs stattfindet [139]. In allen Verfahren werden die gewünschten, hydrierten Produkte aus der Lösung mittels HPLC separiert, von Lösungsmittel befreit und bilden damit eine reine monodisperse $C_{60}H_n$ -Phase (polykristallines Pulver). Bei einem festgelegten n -Wert beinhaltet das resultierende Material jedoch unterschiedliche Isomere der $C_{60}H_n$ -Moleküle. Beispielsweise kann das stabile $C_{60}H_{36}$ -Molekül bis zu 6×10^{14} verschiedene Isomere bilden [140], wobei laut DFT-Rechnungen die T -, T_h -, D_{3d} -, S_6 - und C_3 -Käfige die stabilsten sind [141]. NMR-Messungen, unterstützt durch DFT-Rechnungen, konnten die Isomerenzusammensetzung der $C_{60}H_{36}$ -Phase nicht eindeutig identifizieren [142], allerdings hängt diese Zusammensetzung von der eingesetzten Herstellungsmethode ab (Birch vs. Rüchardt). Das monodisperse Material ($C_{60}H_{36}$ bzw. $C_{60}H_{18}$) wird bei Lagerung an Luft und bei Bestrahlung mit Licht abgebaut [143]. Diese Prozesse verändern die thermodynamischen Eigenschaften des Materials signifikant. Das $C_{60}H_{36}$ -Material sublimiert im Temperaturbereich 580-680 K mit einer Sublimationsenthalpie von 162 kJ/mol [144]. Die zahlreichen unterschiedlichen flüchtigen molekularen Fragmente, $C_{60}H_n$ $n \leq 36$, deuten auf eine starke, thermisch aktivierte Dehydrierung des Materials über die H_2 -Emission hin. Bei hohen Sublimationstemperaturen beobachtet man auch C_{60} - und $C_{60}H_{18}$ -Käfige, die auf intensive Zerfallskanäle hinweisen.

Man kann die elementare Reaktion, von Fulleriten mit H_2 , als Modellsystem für die Wasserstoffspeicherung betrachten. Diese Reaktion soll Fullerite als stabile Festkörper in Hydride umwandeln. Eine solche Umwandlung scheint attraktiv zu sein, weil die maximale Speicherkapazität der festen Fullerite 7,7 Gew.% beträgt (wenn jedes C-Atom ein H Atom bindet). Die Auflösung der H_2 -Moleküle im Gitter der Fullerite soll in zwei Stadien erfolgen: (1) Zunächst besetzen Wasserstoffmoleküle die zwischenmolekularen Plätze im fcc- bzw. bcc-Gitter des Fullerits (bei der Sättigung zweier H-Atome pro C_{60} in der fcc-Struktur und sechs H-Atome in der bcc-Struktur, formal $C_{60}H_2$ und $C_{60}H_6$), (2) Nach der Sättigung der freien Plätze können weitere Wasserstoffmoleküle nur durch Bildung einer chemischen C-H-Bindung an das Material gebunden werden. Das erste Stadium erreicht man sehr leicht durch Abkühlen der Probe unter Wasserstoffatmosphäre bei hohen Drücken (~ 100 MPa). Die Wasserstoffmoleküle, die in diesem Stadium physisorptiv gebunden waren, entweichen aus dem Festkörper schon bei Raumtemperatur [145]. Die Wasserstoffübernahme im zweiten Stadium verlangt, dass die H_2 -Moleküle dissoziiert werden. Man versucht also mit verschiedenen Methoden, atomaren Wasserstoff zu erzeugen und in das Fullerite-Gitter zu transportieren. Der Versuch, das zweite Stadium mittels der thermisch induzierten H_2 -Dissoziation direkt aus der Gasphase zu errei-

chen, ist nicht gelungen [145]. Man versucht, den atomaren Wasserstoff mit anderen Methoden zu generieren: unter anderem durch Beimischung von Metallkatalysatoren (Ru, Pd [146]), durch den Einsatz von Wasserstoffträgern als Promotor (z.B. C_2H_5I [147]), durch elektrochemische Hydrogenierung in KOH [148]. Jedoch konnte keine ideale Methode gefunden werden. In den meisten Fällen ist die Hydrierung von mehreren Nebenprozessen begleitet und verläuft nur eingeschränkt. Eine reversible Speicherung ist bisher noch nicht gelungen: Der gespeicherte Wasserstoff kann dann nur durch starke Erwärmung des hydrierten Fullerit-Materials zurückgewonnen werden. Die thermisch aktivierte H_2 -Emission wird von mehreren Zerfallsprozessen des hydrierten Gitters begleitet (Fragmentierung und Kollaps der C_{60} -Käfige, Polymerisierung, u.a.).

Ein wichtiger Schritt in der Reduzierung der Nebenprozesse bei der Hydrierung von Fulleriten war, die Prozedur unter Ultrahochvakuum mit atomarem Wasserstoff aus der Gasphase durchzuführen. In diesem Modellsystem wurden mögliche Nebenprozesse erfolgreich unterdrückt, da man im System ausschließlich Fulleritfestkörper und H-Atome zur Verfügung hat [149]. Das Endprodukt dieser Reaktion ist eine ~ 2 MLE dicke Schicht, die aus vernetzten Hydrofullerenen $C_{60}H_x$ besteht. Eine weitere Hydrierung scheint kinetisch gehindert zu sein, da diese Schicht verhindert, dass weitere Bereiche im Inneren des Fullerites in ein hydriertes Material umgewandelt werden. Die Schicht bleibt auch an Luft unverändert. Eine solche Eigenschaft kann nur ein geschlossener Film haben, in dem C_{60} -Käfige stark miteinander vernetzt sind. Die HREEL-Spektren dieser Phase zeigen neben den bekannten C-H-Schwingungen (2900 cm^{-1} [150]) auch ein breites Band im Bereich $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ [150], das in Schwingungsspektren des molekularen Pulvers von $C_{60}H_x$ nicht vorhanden war. H-NMR-Messungen an solchen Schutzschichten haben zwei verschiedene Bindungen mit beteiligten H-Atomen identifiziert: (1) H-Atome als exohedrale Terminierung der C_{60} -Käfige, die als starke Bindung an einem bestimmten C-Atom lokalisiert ist: C-H, (2) und ein H-Atom, das zwischen zwei benachbarten C_{60} -Käfigen positioniert ist und mit beiden eine Bindung eingeht, -C..H..C-. Der zweite Zustand ist in der Chemie eher ungewöhnlich. Diese Filme zeigen jedoch eine wesentlich höhere thermische Stabilität als Fullerite [26]. Aus den spektroskopischen Daten konnte man die Sublimationsenthalpie von $2,15\text{ eV/Käfig}$ ableiten (für C_{60} -Fullerite $1,67\text{ eV/Käfig}$). Die Sublimation einer solchen Schicht erfolgt explosionsartig in einem sehr engen Temperaturbereich von ca. 30 K . Das Material sublimiert über eine starke Emission von C_{60} -Käfigen, begleitet von einer schwachen Emission der kleinen Hydride, $C_{60}H_x$ $x < 36$, mit leicht betonten Komponenten: $x = 6, 18, 24\text{-}26$. Dieses Verhalten unterstützt das Konzept einer Schutzschicht, die den C_{60} -Festkörper abschließt. Das Material zeigt eine Austrittsarbeit von $\sim 3,8\text{ eV}$ (deutlich niedriger als die Austrittsarbeit der Fullerite von $4,75\text{ eV}$) und keinen eindeutig H-spezifischen Zustand im Valenzband. Das Valenzband ist durch die Zustandsdichte der Fullerite geprägt. Die Frage der

lateralen Vernetzung der C₆₀-Käfige kann eindeutig erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Die Bildung der Hydride ist thermisch aktiviert. Wenn man Fullerite bei erhöhten Temperaturen einem atomaren Wasserstofffluss exponiert, zeigt der entstandene hydrierte Festkörper eine andere Zustandsdichte im Valenzbereich, sowie ein anderes Sublimationsverhalten. Die entstandenen Hydride, als mit H-Atomen terminierte und voneinander getrennte C₆₀-Käfige, sind durch einen klaren Zustand bei $E_b \sim 2,5$ eV im Valenzband vertreten. Das Massenspektrum der flüchtigen Produkte zeigt jetzt auch die bekannten Hydride, C₆₀H₃₆ und C₆₀H₄₄, als stärkste Komponenten, die von einer schwachen C₆₀-Emission begleitet werden. Es gibt in der Literatur keine Berichte zu weiteren Eigenschaften der atomar hydrierten Fullerite (elektrische Leitfähigkeit, mechanische Härte, optische Absorption, etc.).

B. Oxidation

Ohne eine gezielte Aktivierung reagieren Fullerene und Fullerite nicht mit molekularem Sauerstoff [151]. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion zwischen molekularem Sauerstoff und C₆₀ statt. Erst bei tiefen Temperaturen ist eine schwache Physisorption von Sauerstoffmolekülen am C₆₀-Käfig möglich ($E_b \sim 190$ meV, Desorptionstemperatur ~ 50 K) [152]. Oxide entstehen jedoch als Nebenprodukte bei der entladungsbasierten C₆₀-Synthese (C₆₀O_n und C₇₀O_n im Krätschmer-Verfahren) [153]. Eine andere effiziente Methode C₆₀-Oxide zu erzeugen, basiert auf der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Sauerstoffatmosphäre [154, 155]. C₆₀O kann durch eine lichtinduzierte Oxidation der C₆₀-Käfige in mit sauerstoffgesättigtem Benzol erzeugt werden [156]. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Reaktion nur zur Bildung der [6,6]-Epoxide führt [157]. Eine häufig genutzte Methode Oxide und Ozonide herzustellen, basiert auf einer Reaktion der Ozonmoleküle mit C₆₀-Käfigen in Lösung. Die Reaktion verläuft schnell, jedoch muss der Ozonfluss sehr genau kontrolliert werden, um eine Abscheidung von verschiedenen unlöslichen Kohlenstoffphasen zu vermeiden [158]. Ein Nachteil der Methode besteht im langsamen lichtinduzierten Zerfall der Ozonide zu Oxiden über die O₂-Emission. Man verwendet diese Technologie erfolgreich auch mit anderen Oxidantien (Dioxirane, Cytochrome, Chloroperoxybenzoesäure und andere). Die Multimeroxide, [C₆₀]₂O_n (insbesondere C₁₂₀O), konnten sowohl über eine Festkörperreaktion wie auch in der Lösung hergestellt werden [159]. Meistens wird die Oxidation über die Reaktion der C₆₀-Käfige (neutral bzw. ionisch) mit verschiedenen Oxidantien in der Gasphase durchgeführt [160, 161]. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellungsmethoden der C₆₀-Oxide findet man in den hier genannten Review-Artikel [162].

Alle Methoden liefern oxidiertes Material, das im nächsten Schritt mit geeignetem Lösungsmittel gelöst und mittels HPLC in ein monodisperses Material in Lösung oder als Feststoff

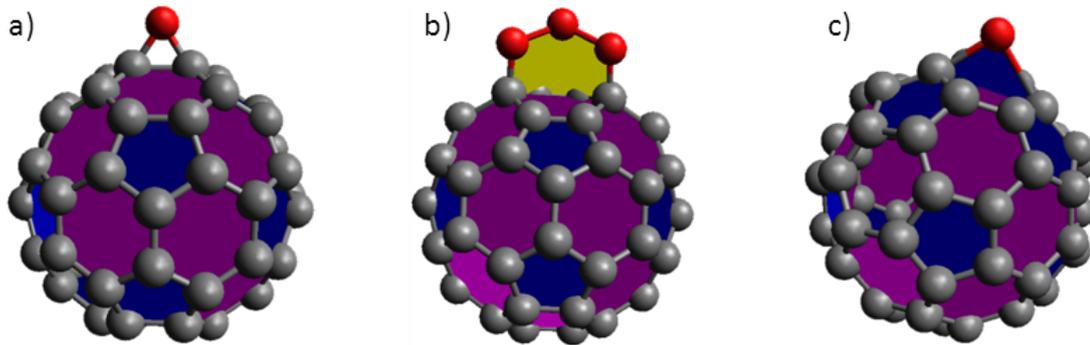


Abbildung 14: Drei Beispiele der molekularen Struktur von a) $C_{60}O$ [6,6]-(Epoxy), b) $C_{60}O_3$ (Ozonid), c) $C_{60}O$ [5,6]-Annulene. Sauerstoffatome sind rot markiert.

umgewandelt wird. Das primäre Ziel der Forschung an solchen Substanzen lag in der Bestimmung der Struktur der molekularen Bausteine, $[C_{60}]_mO_n$. Diese Aufgabe wurde durch Kombination der DFT-Rechnungen mit XRD-, IR-, NMR- und Raman-Spektroskopien erfolgreich realisiert [162, 163]. Zu den stabilsten Oxiden gehören $C_{60}O$ (Epoxide und Annulene), $C_{60}O_2$ (Diepoxide), $C_{60}O_3$, $C_{120}O$ und $C_{120}O_2$. Drei Beispiele der etablierten Strukturen sind in Abbildung 14 gezeigt.

Andererseits hat keine der Oxidationsmethoden bisher stabile $C_{60}O_x$ mit $x > 9$ kreiert [164]; theoretische Rechnungen haben jedoch stabile Käfige bis zu $C_{60}O_{30}$ vorhergesagt [165]. Diese Diskrepanz findet in der Literatur keine Erklärung.

$C_{60}O$ als Festkörper verhält sich nicht wesentlich anders als C_{60} -Fullerite [166]. Bei Raumtemperatur wächst der Kristall in fcc-Struktur auf ($a = 14,185 \text{ \AA}$). Beim Abkühlen beobachtet man eine Umwandlung in die sc-Struktur ($T \sim 278 \text{ K}$) analog zu der Umwandlung im C_{60} -Festkörper. Bei sehr niedrigen Temperaturen ($T < 20 \text{ K}$) besteht praktisch kein struktureller Unterschied zwischen den kristallographischen Gitter von C_{60} und $C_{60}O$. Die $C_{60}O$ -Feststoffe sind über 450 K nicht stabil [167]. Man hat diese Instabilität genutzt, um homogene Polymerphasen zu erstellen. Die Polymerisierung erfolgt über Bildung eines Furan-Ringes, der zwei benachbarte C_{60} -Käfige miteinander verbindet [168] (siehe Abb. 15).

Durch dreitägiges Tempern des $C_{60}O$ -Pulvers in 10^{-6} Torr O_2 -Atmosphäre bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht man eine vollständige Polymerisierung des Materials und der Kristall weist die fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von $9,97 \text{ \AA}$ auf. Es ist auch gelungen einwandige Kohlenstoffnanoröhren mit $C_{60}O$ -Molekülen zu füllen und anschließend in Nanoreaktoren zur polymerisieren [169]. Als Produkt ist ein stabiles neues Nanomaterial entstanden, das interessante mechanische und elektronische Eigenschaften verspricht [170]. Beispielsweise soll bei kleinsten Nanoröhren das Young-Modul der 1D-Polymere bis zu $1,5 \text{ TPa}$ steigen (Der Wert sinkt dann mit größer wer-

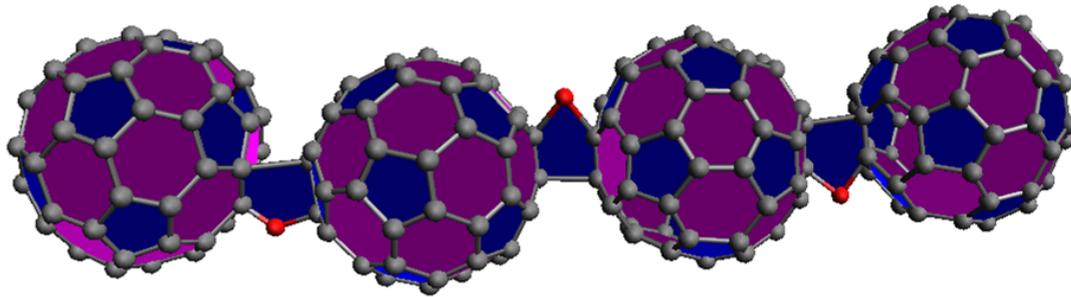


Abbildung 15: Schematische Darstellung des 1D-C₆₀O-Polymers. Die Kette der Monomere ist durch Furan-Ringe stabilisiert.

dendem Durchmesser der SWCNT). Man erwartet, dass die C₆₀O-Polymere als 1D-Halbleiter eine variable Bandlücke von 0-0,6 eV zeigen werden.

Eine Umwandlung der C₆₀-Festkörper in einen neuen Feststoff, der aus Oxiden besteht wurde unter UHV-Bedingungen durch direkte Exponierung der Fullerit-Schichten zu Ozon erreicht [171]. Anhand XPS- und UPS-Messungen hat man postuliert, dass das entstandene Material ein Netzwerk aus 3D-polymerisierten Oxiden darstellt. Das Material zerfällt gänzlich bei 800 K. Man vermutet, dass das Material nach der thermischen Behandlung eine hochoxydierte amorphe Kohlenstoffphase darstellt.

4 Experimenteller Aufbau und spektroskopische Methoden

4.1 Experimentelle Konzepte zur Herstellung und Charakterisierung neuer Materialien

Das wichtigste Ziel dieser Arbeit lag in der Herstellung und Charakterisierung neuer Materialien, die aus massenselektierten Kohlenstoffclustern bestehen sollen. Um mögliche Veränderung der einzelnen Cluster auf dem Weg vom Herstellungsort bis zum Material zu eliminieren, muss das Verfahren im Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Die Apparatur soll eine saubere Herstellung, chemische Modifizierung wie auch kontaminationsfreie Charakterisierung der Clustermaterialien ermöglichen. Dieses Konzept zwingt uns, das System so zu gestalten, dass alle notwendigen Operationen *in situ* unter UHV durchgeführt werden können. Die Herstellung der Clusterionen erfolgt in zwei vakuumkompatiblen Clusterquellen: Die Kohlenstoffcluster werden mittels Elektronenstoßionisation der IPR-Fullerene erzeugt. In der zweiten Clusterquelle werden Metallclusterionen vorwiegend durch den Beschuss einer Metall-Oberfläche mit Edelgasionen erzeugt (Sputterverfahren). Die Massenselektion der gewünschten Ionen wird in zwei Schritten durchgeführt: Zunächst werden nur die positivgeladenen Ionen elektrostatisch von dem Teilchenstrahl räumlich getrennt und anschließend durch ein Massenfilter geleitet, in dem die Ionen mit unerwünschten Massen aus dem primären Strahl so ausgelenkt werden, dass nur die Ionen mit der gewünschten Masse auf der Probe landen können. Beide Quellen bleiben über das gleiche Massenselektionsmodul mit der Depositionskammer verbunden. Die Probe wächst durch die Landung der massenselektierten Ionen auf einer inerten Oberfläche in der Depositionskammer. Bei der Charakterisierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften neuer Materialien lag der Schwerpunkt auf den elektronischen, thermischen und Schwingungseigenschaften. Folglich sollte das System mit UPS/XPS, TDS, MSTDS, LEED, IRAS und Raman-Spektroskopie ausgestattet werden. Aus geometrischen Gründen mussten alle spektralen Sonden in eine größere, separate Analysenkammer verlagert werden. Bei der Modifizierung der Materialien sollten zunächst die elementaren Reaktionen der Festkörper mit atomaren Edukten, wie O, H und Alkalimetallatomen untersucht bzw. durchgeführt werden (unter Partialdrücken $p < 10^{-3}$ mbar). Diese Aufgabe kann nur in einer getrennten UHV-Kammer sauber und schnell realisiert werden. Folglich besteht das Hauptsystem aus drei temporär voneinander trennbaren UHV-Kammern, in denen alle geplanten Operationen an der Probe durchgeführt werden können. Die Probe wird mittels eines UHV-Manipulators an die gewünschten Stellen in allen drei Kammern des Systems positioniert ohne das Vakuum brechen zu müssen. Um die Proben schnell in die Vakuumkammer zu transferieren, wurde das System mit einer Schleuse ausgestattet. Diese ermöglicht auch

die Ankopplung eines Vakuumkoffers und damit den sauberen Probentransport zu weiteren Vakuumanlagen, die mit anderen spektroskopischen Instrumenten ausgestattet sind (ANKA, 4K-STM, etc.). Die Oberflächentopographie der erzeugten Materialien wurde routinemäßig *ex situ* an Luft mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht.

4.2 Aufbau der UHV-Apparatur

Abbildung 16 zeigt die schematische Darstellung der Apparatur [Probenschleuse (A), Präparationskammer (B), Analysechamber (C), Depositionskammer (D), Elektronenstoßionierungsquelle (FQ) und Magnetronsputterquelle (MSQ)]. Die Proben aus massenselektierten Clustern werden in der Depositionskammer hergestellt. Die Charakterisierung der Materialeigenschaften wird in der mittleren Kammer C durchgeführt. Die Präparation der Substrate und die chemische Modifizierung der deponierten Materialien finden in Kammer A statt. Die Depositionskammer D ist mit den beiden Clusterquellen (FQ) und (MSQ) durch eine gemeinsame Ionenführung verbunden.

4.2.1 Probenhalter

Die Clustermaterialien wachsen auf verschiedenen Substraten auf (HOPG, Au-Kristall, etc.). Die gewählten Substrate werden auf einem mobilen Probenhalter befestigt. Je nachdem, welche experimentellen Anforderungen gestellt werden, kommen verschiedene Probenhalter zum Einsatz (siehe Abb. 17). Die Grundversion des Probenhalters besteht aus zwei Kupferblöcken, die 16 mm lang sind, eine konische Vertiefung haben und durch eine Keramikplatte voneinander isoliert sind. Um die Probe näher an die Ionenoptik zu bringen, wurden auf diese Kupferblöcke 20 mm lange und 6 mm breite Kupferquader montiert. In diesen Kupferblöcken befinden sich zwei 2 mm dicke und 25 mm lange Molybdänstäbe, die mit einer 0,15 mm dicken Tantalfolie umwickelt sind. Das Substrat wird durch eine Tantalfolie eingefasst und an zwei 0,25 mm dicken Wolframdrähten befestigt, die zwischen den beiden Stäben aufgespannt sind. Die Substrate werden mittels einer Widerstandsheizung geheizt (Wolframdrähte mit gutem Wärmekontakt zum Substrat). Die Probe kann so mit konstanter Heizrate bis zu 1200 K geheizt werden. Sie kann auch mit einer Flüssigstickstoffkühlung durch den Draht-Probe-Kontakt auf ca. 150 K abgekühlt werden. Die Messung der Probentemperatur erfolgt durch ein Thermoelement (K-Type), welches auf der Rückseite der Probe direkten Kontakt zum Substrat hat.

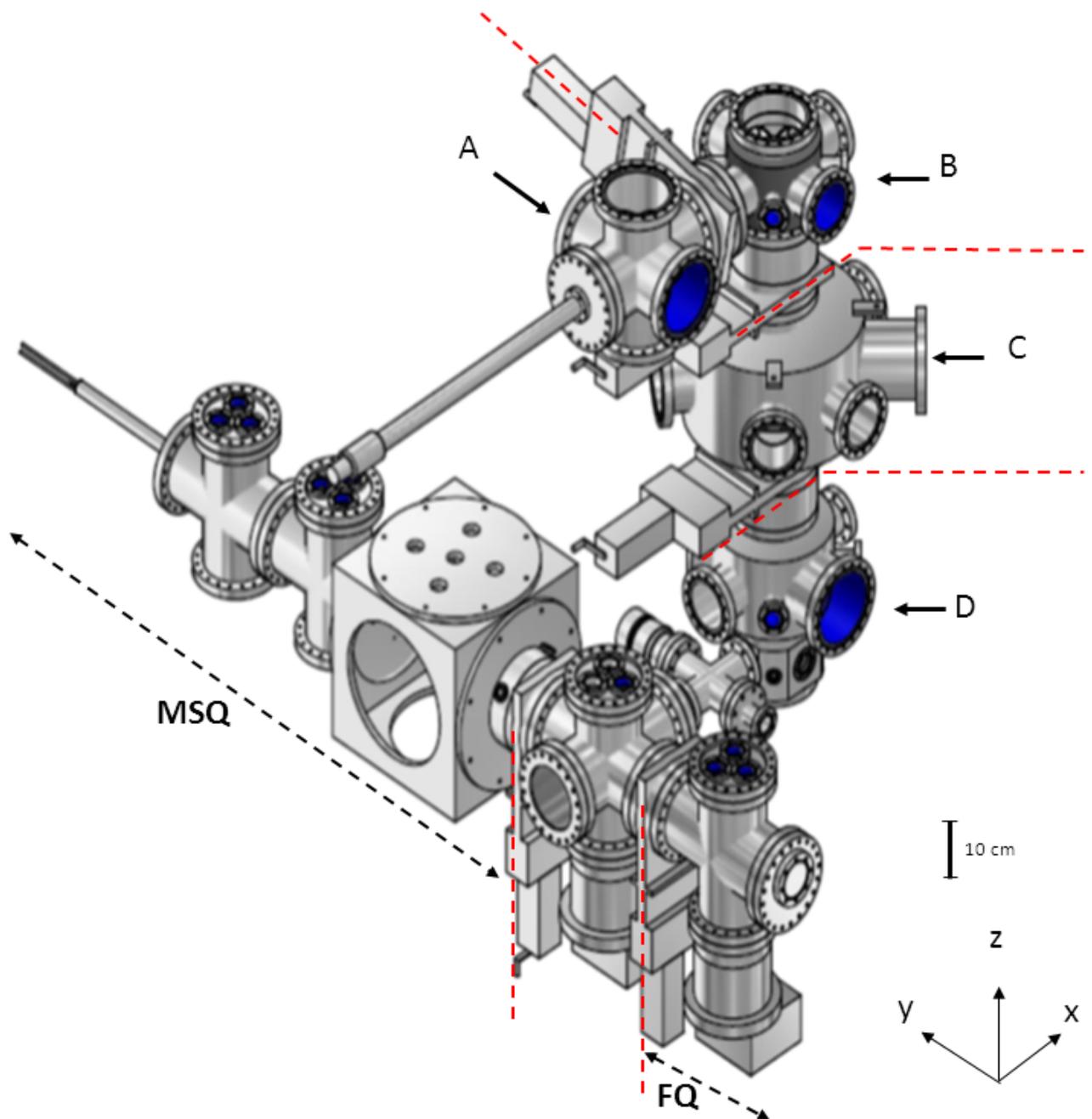


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Depositionsapparatur im 3D-Modell. Die Depositionsapparatur besteht aus drei Ebenen: Auf der obersten Ebene befinden sich eine Probenschleusekammer (A) und eine Präparationskammer (B), auf der mittleren Ebene befindet sich eine Analyse- und auf der unteren Ebene befindet sich eine Depositionskammer (D), die wiederum mit zwei Quellen verbunden ist; Elektronenstoßionisations- (FQ)- und Magnetronspalter-(MSQ)-Quelle. Blaue Markierungen simulieren die jeweiligen Fenster und an der roten gestrichelten Linie werden die Kammern durch Ventile getrennt.

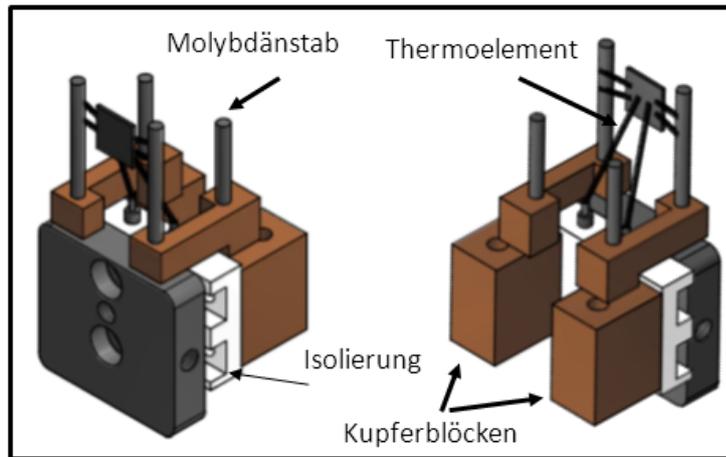


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Probenhalters.

4.2.2 Probenschleuse

Um den Probentausch innerhalb weniger Minuten zu ermöglichen, wurde eine mit einer Turbomolekularpumpe ausgestattete Schleuse aufgebaut. Das System erlaubt die Proben rasch von der Atmosphärenseite in den UHV-Bereich zu bringen (Bereich A in Abb. 16). Der Probenhalter ist auf einem Gewinde an der Transferstangenspitze montiert und kann durch das Öffnen des Ventils, das zwischen der Probenschleuse und der Präparationskammer steht, in diese hinein gebracht werden. Durch diesen Aufbau erfolgt der Probentransfer sehr sicher und einfach unter UHV-Bedingungen. An die Probenschleuse kann für externe Messungen eine Probentransfer-einheit (siehe Kapitel 4.2.6) angebracht werden.

4.2.3 Präparationskammer

Die Substrate, die für die Deposition verwendet werden, müssen zunächst in der Präparationskammer gereinigt werden. Nachdem die Probe von der Schleusenkammer in die Präparationskammer transferiert wurde, wird das Ventil zur Schleuse wieder geschlossen und die Probe befindet sich allein in der Präparationskammer (Bereich B in Abb. 16). Mittels einer magnet-gelagerten Turbomolekularpumpe (Mag 340 M, Fa. Leybold) wird in der Präparationskammer ein Basisdruck von 5×10^{-10} mbar erreicht. Um den Einfluss der angewandten Reinigungspro-zeduren auf die Reinheit der Analyse-kammer zu eliminieren, ist die Präparationskammer von der Analyse-kammer mit einem Plattenventil trennbar. Die Proben werden durch Reinigen der Oberflächen in der Präparationskammer für die danach folgende Deposition vorbereitet. Eine der am häufigsten verwendeten Oberflächenreinigungsmethoden ist das Heizen der Oberflächen bis zu 1000-1200 K. Diese Methode ist z.B. für frisch abgezogenes HOPG sehr gut geeignet, um

die Oberfläche von Kontaminationen zu befreien. Eine andere Reinigungsmethode der Oberflächen ist der Ionenbeschuss (Sputtern). Hierbei wird ein hochenergetischer Ar^+ -Strahl erzeugt ($100 \text{ eV} < E_{kin} < 2 \text{ keV}$) und auf die Oberfläche fokussiert. Um entstandene Defekte auszuheilen und damit eine glatte Oberfläche zu erhalten, muss der Kristall nach einem Sputterzyklus mehrfach geheizt werden. Diese Methode ist besonders für die Reinigung der Metallsubstrate geeignet (hier $\text{Au}(111)$ und $\text{Pt}(111)$) (Details siehe Kap. 4.3.1).

In der Präparationskammer werden neben der Kristallreinigung auch die elementaren Reaktionen mit den erzeugten Materialien durchgeführt. Mit einer Mikrowellenentladungsquelle (Gen2, Tectra) kann in der Präparationskammer atomarer Sauerstoff, Wasserstoff und Deuterium erzeugt und die entsprechenden thermische Atomstrahlen auf die Oberflächen fokussiert werden. Zusätzlich zum konventionellen Pumpsystem wird hier auch eine Titansublimationspumpe verwendet, um Sauerstoff und Wasserstoff nach Gebrauch der Mikrowellenentladungsquelle schneller abzupumpen. Des Weiteren ist eine Knudsenzelle angebracht, um pulverförmige Fullerene oder polyaromatische Kohlenwasserstoffe (*polyaromatic hydrocarbons*, PAHs) zu sublimieren. Das Pulver wird in ein 25 mm langes Glasrohr mit einem Öffnungsdurchmesser von ca. 1 mm gefüllt und mit einem isolierten 0,2 mm Wolfram-Draht geheizt. Die Knudsenzelle ist auf eine 100 mm Linearverschiebeeinheit montiert und mit einer Metallkappe mit einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm, die mit einem Shutter ausgestattet ist, bedeckt. Die Sublimationstemperatur wird mittels eines Thermoelements (K-Type) am Glasrohr kontrolliert.

Ein Manipulator, der auf dem oberen Flansch der Präparationskammer montiert ist, ermöglicht eine vertikale Probenverschiebung bis zu 100 cm, eine horizontale Verschiebung in x- und y-Richtung von 50 mm und die Drehung der Probe um 360° . Der Manipulator ist so konstruiert, dass die Probe durch elektrische Leitungen geheizt werden kann. Weitere elektrische Kontakte erlauben den Ionenstrom während der Ionendeposition zu messen und gleichzeitig können durch das Anlegen einer Gegenspannung die landenden Ionen auf eine gewünschte kinetische Energie abgebremst werden.

4.2.4 Analysekommer

Die Charakterisierung der hergestellten Fullerenfilme mit TDS, UPS, XPS und Raman-Spektroskopie wird in der Analysekommer (Bereich C in Abb. 16) durchgeführt. Zwei Quadrupolmassenfilter mit Elektronenstoßionisator und Ionendetektor (EXTREL) werden zur Untersuchung der thermischen Desorption der neuen Materialien verwendet (TDS, Thermische Desorptionsspektroskopie, siehe Kap. 4.4.1). Der erste Quadrupolmassenfilter kommt für den

Massenbereich (m/z) von 10 bis zu 4000 amu zur Anwendung. Für die kleineren Massenbereiche (m/z) bis zu 300 amu wird ein zweites Quadrupolmassenspektrometer (Thermo VG) verwendet.

In der Analysenkammer können die elektronischen Eigenschaften der Fullerenfilme untersucht werden (siehe Kap. 4.4.2). Als Photonenquelle wurden eine UV-Lampe und eine Röntgenquelle verwendet. Zur Analyse der Energieverteilung der emittierten Elektronen wird ein hemisphärischer Energieanalysator verwendet. Die Photonenquellen stehen in einem Winkel von 45° zum Energieanalysator. Diese Kombination ermöglicht, die energetische Struktur des Valenzbandes und der Rumpfstände der neuen Feststoffe zu untersuchen (DOS, Bindungsenergie, Chemische Verschiebung, Ionisationspotential, Austrittsarbeit, usw.).

Zusätzlich können auch die Schwingungseigenschaften der Fullerenfilme *in situ* mit einem Raman-Spektrometer charakterisiert werden (für Details siehe Kap. 4.4.3).

4.2.5 Depositionskammer

Um verschiedene Klassen von Clusterionen zu untersuchen, wurden an die Depositionskammer (Bereich D in Abb. 16) zwei Clusterionenquellen angebracht (FQ und MSQ in Abb. 16). Beide Quellen sind jeweils mit einem Ventil von der Depositionskammer abgetrennt und können daher unabhängig voneinander betrieben werden. Die Magnetronsputterquelle [172,173], dient zur Erzeugung der Metallcluster (siehe Kapitel 4.3.2). Die zweite Quelle ist eine Sublimations-Elektronenstoßionisationsquelle, mit der Fulleren- und PAH-Ionen erzeugt werden (siehe Kapitel 4.3.2). Durch das Öffnen des Ventils werden die erzeugten Clusterionen an die Umlenkeinheit gebracht und mit einem Quadrupolmassenfilter für den Massenbereich (m/z) von 10 bis 4000 amu selektiert. Anschließend wird das gewünschte Ion auf eine wohldefinierte Oberfläche gebracht.

Die Depositionskammer ist mit Turbomolekularpumpen ausgestattet. Der höchste Druck herrscht in der Magnetronsputterquelle (1×10^{-7} mbar Basisdruck, im Betrieb 1×10^{-3} mbar Basisdruck). Die Restgase können differentiell mit einer Turbomolekularpumpe, die mit einem Rootsblower und einer Vorpumpe gekoppelt ist, abgepumpt werden. In der Fullerenkammer herrscht ein Druck von 1×10^{-9} mbar (1×10^{-7} mbar Betriebsdruck). In der Depositionskammer ist der Druck im Bereich von 5×10^{-10} mbar. Dieser wird mit drei Turbomolekularpumpen (TW 701, Mag 340 M, Fa. Leybold und Fa. Edwards) gepumpt.

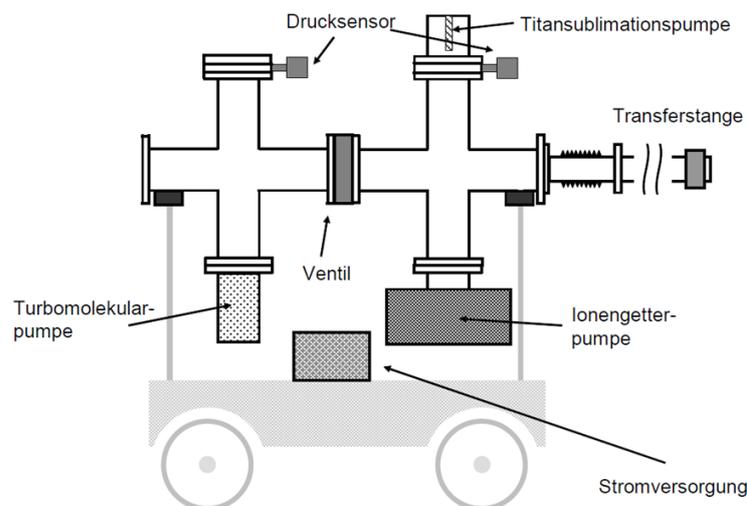


Abbildung 18: Schematische Darstellung der mobilen Probentransfereinheit [174].

4.2.6 Probentransfer

Um einen Zugang zu weiteren spektroskopischen Methoden zu bekommen, wurde ein Vakuumkoffer für den sauberen Probentransfer konstruiert (siehe Abb. 18). Die mobile Transfereinheit besteht aus zwei Kammern, die durch ein Ventil voneinander trennbar sind. Eine dieser Kammern ist die Transferkammer, an die eine ca. 1 Meter lange Transferstange von der Seite montiert ist. Diese ermöglicht die Annahme der Probe aus der Schleuse der Depositionsapparatur und Einbringen in eine andere Anlage (z.B. das 4K-STM in der AG Wulfhekel am Institut für Physik des KIT). Diese Kammer wird durch eine Ionengetterpumpe (Vacon plus 55 Diode, Varian) gepumpt, die durch eine konventionelle 9 V Autobatterie während des Transports versorgt wird. Die zweite Kammer dient als Adapter. Diese wird mit einer Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer ölfreien Membranpumpe betrieben. Mit der Adapterkammer kann die mobile Transfereinheit an andere Apparaturen angeflanscht werden und es ist möglich, Proben unter UHV-Bedingungen (10^{-9} mbar) zu transportieren [174].

4.3 Grundlagen der Herstellung der Fullerenmaterialien

4.3.1 Substrate

Eine perfekte Oberfläche für die Deponierung der massenselektierten Cluster darf keine starke Wechselwirkung mit dem deponierten Material aufweisen, d.h. sie sollte möglichst inert sein. Darüber hinaus soll eine solche Oberfläche einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweisen und sich mit Standardmethoden leicht reinigen lassen. Eine HOPG-Oberfläche erfüllt alle Kriterien

eines geeigneten Substrates. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben HOPG auch Au(111) als Substrat verwendet.

HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite)

Der Graphit-Einkristall besteht aus gestapelten Graphenschichten, die in Richtung der kristallographischen c-Achse aus einer Schichtfolge ABA aufgebaut sind (siehe Abb. 19). Jedes Kohlenstoffatom hat vier Valenzelektronen und seine Orbitale sind sp^2 hybridisiert. Die Bindungslänge für diese kovalent gebundenen Kohlenstoffatome beträgt 142 pm. Das vierte Elektron ist in einem parallel zur Graphenlagen verlaufenden π -System delokalisiert und ist für die elektronische Leitfähigkeit verantwortlich. Die Lagen sind untereinander durch van der Waals Kräfte gebunden und weisen einen Minimalabstand von 335 pm auf.

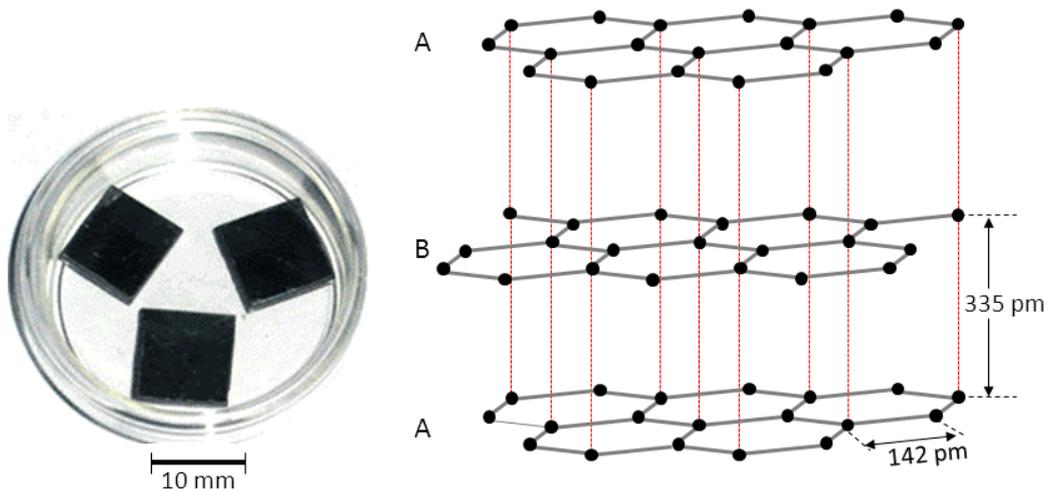


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Graphitoberfläche.

Graphit wird durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen hergestellt. Der Kohlenstoff wird bei etwa 2000 °C durch thermische Zersetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe an einer Substratoberfläche schichtweise abgeschieden. Anschließend wird das entstandene Material durch Tempern auf 3000 °C unter hohem Druck gepresst und HOPG synthetisiert (Moore-Verfahren) [175,176]. Dieses Verfahren ermöglicht, dass das hergestellte HOPG einen hohen kristallographischen Orientierungsgrad besitzt. Die physikalischen Eigenschaften des HOPG sind stark richtungsabhängig.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich zwei verschiedene Qualitäten von HOPG der Firma SPI Supplies verwendet (SPI-1 und SPI-2). Für die Qualität der verwendeten HOPG-Proben hat die Orientierung der kristallinen Domänen eine große Bedeutung. Im Falle der Qualitätsstufe

SPI-1 haben die einzelnen Kristallite eine laterale Ausdehnung von 3-10 μm mit einer Mosaikwinkelverteilung von $0,4^\circ \pm 0,1^\circ$, und bei der Qualitätsstufe SPI-2 eine laterale Ausdehnung kleiner als 0,5 μm mit einer Mosaikwinkelverteilung von $0,8^\circ \pm 0,2^\circ$. Für die Deposition der Fullerenmaterialien wurden HOPG-Plättchen mit einer Dicke von 1 mm und einer Grundfläche von $7 \times 7 \text{mm}^2$ bzw. $10 \times 10 \text{mm}^2$ verwendet [177].

Präparation der HOPG-Basalfächen

Da das HOPG aus parallel liegenden Graphenschichten besteht, ist es leicht zu spalten, z.B. können mehrere Lagen mit einem Klebestreifen abgezogen werden. Nachdem die HOPG-Oberfläche frisch abgezogen ist, kommt der Probenhalter mit dem Substrat in die Schleusenkammer, um in das Vakuum transportiert zu werden. Nach dem Transfer in die Präparationskammer kommt die Montage auf den Manipulator. Ein kurzes Aufheizen der Oberfläche auf 1200 K entfernt kontaminierende Adsorbate (wie H_2O , O_2 , N_2 , $-\text{COH}$). Der Desorptionsvorgang wird so lange wiederholt bis kein Druckanstieg in der Kammer mehr festgestellt wird [178, 179]. Anschließend wird die Probe in die Analysekommer gebracht und ihre elektronischen Eigenschaften mit UPS und XPS charakterisiert. Nachdem der elektronische Test die höchste Reinheit signalisiert, wird die Probe zwecks Clusterdeponierung in die Depositionskammer gebracht.

Au(111)

Außer HOPG wurde in dieser Arbeit auch ein Gold-Einkristall als inertes Substrat verwendet. Der Au(111)-Kristall hat gegenüber HOPG den Vorteil, dass sich in der XP-Spektroskopie die Au(111)-Oberfläche eindeutig von der Fullerschicht unterscheidet.

Präparation von Au(111)

Die Präparation des Au(111)-Monokristalls ist im Vergleich zu HOPG aufwendiger. Der mechanisch polierte Au(111)-Kristall (MatTeck) ist mit einer Genauigkeit von $\pm 0,15^\circ$ angefertigt worden. Der Reinigungsprozess findet in der Präparationskammer durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen statt. Der Fluss der Ar^+ -Ionen an der Oberfläche ($E_{kin} \sim 1 \text{ kV}$), wurde auf 15 μA eingestellt. Nach 45 min Sputtern wurde der Kristall für ca. 10 min bei 950 K unter UHV-Bedingungen geheizt (Annealing), um die durch Sputtern erzeugten Defekte zu beseitigen. Um eine glatte Oberfläche zu bekommen, wurde der Heizvorgang bei einem Druck von weniger als 10^{-9} mbar mehrfach wiederholt. Die Sauberkeit der Goldoberfläche wurde durch Aufnahme der XPS(C_{1s})-Komponente getestet. Die Intensität und die Position des UPS-Oberflächenzustandes bei $E_b \sim 0,428 \text{ eV}$ wurden als Sonde der kristallographischen Ordnung im Au-Kristall genutzt. Die exzellente Qualität der erzeugten Au-Oberflächen wurde mittels 4K-STM bestätigt [180–182].

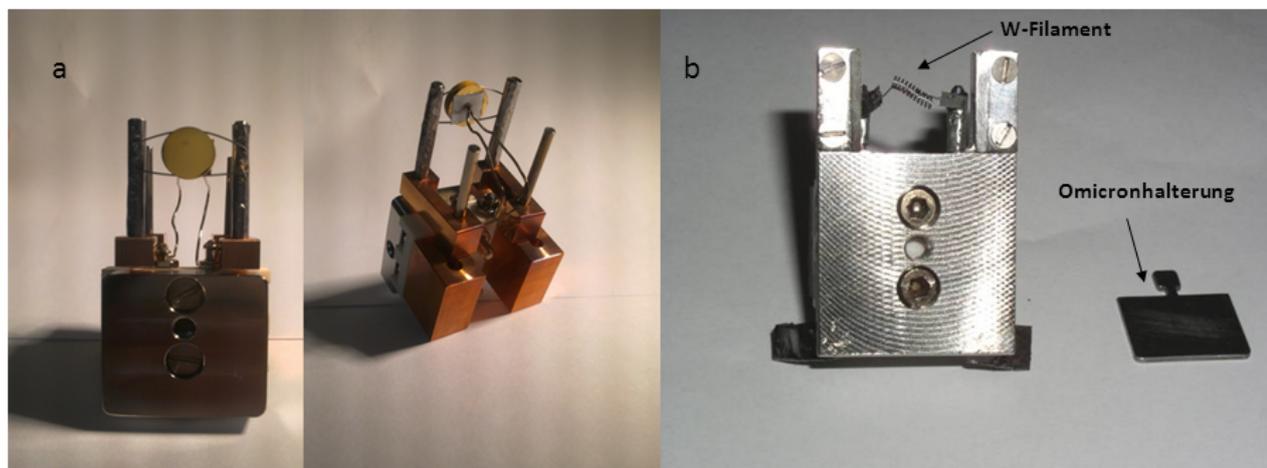


Abbildung 20: Probenhalter für Au-Substrate, die a) für die Messungen bei der *in situ* Anwendung in der Depositionsapparatur eingesetzt wurden und b) für 4 K-STM-Messungen genutzt wurden. Hierbei wurde der Au-Kristall auf einer Omicronhalterungsplatte befestigt. Die Probe wurde mittels einer Elektronenstoßheizung (W-Filament) geheizt, die hinter dem Kristall positioniert war.

4.3.2 Ionenerzeugung und Adsorption

Die Adsorption der erzeugten Cluster findet in der Depositionskammer statt. Die Depositionskammer ist mit zwei Clusterquellen verbunden (Abb. 21). Die Fullerene und PAHs wurden in der Elektronenstoßionierungsquelle sublimiert, ionisiert und fragmentiert. Die Metallcluster wurden mit der Magnetronsputterquelle erzeugt.

Fullerenquelle

Für die Erzeugung der *nIPR*-Fullerene wurde die in Abbildung 22 dargestellte Quelle verwendet. Diese Quelle besteht aus fünf Hauptmodulen: Ofen, Repeller, Body (Quellblock), Extraktor und Filament. Sie ermöglicht das Ionisieren und Fragmentieren der sublimierten Fullerene, die als Ionenstrahl die Quelle verlassen. Der Ofen ist ein Edelstahl-Hohlzylinder (Knudsenzelle) und hat eine Austrittsöffnung mit einem Durchmesser von 1 mm. Die andere Seite des Ofens kann durch einen Schraubverschluss geöffnet und wieder verschlossen werden. Ein 60 cm langes Nickel-Heizelement (THERMOKOAX) wird als Widerstandsheizung des Hohlzylinders eingesetzt. Die erreichte Ofentemperatur wird durch ein Thermoelement (K-Type) kontrolliert. Die benötigte Heizleistung ist von der Sublimationstemperatur des eingefüllten Pulvers abhängig. Für C_{60} - und C_{70} -Pulver (SES Research, Alfa Aesar, Reinheit > 99,95%) ist eine Heizleistung von 36 W (16 V- 2,24 A für C_{60}) - 38 W (16,5 V- 2,3 A für C_{70}) notwendig. Für PAHs wird die Heizleistung auf 28 W reduziert, da die Sublimationstemperatur der PAHs deutlich niedriger ist als die der Fullerene. Der Ofen ist auf eine Repellerplatte montiert. Die sublimierten Fullerene

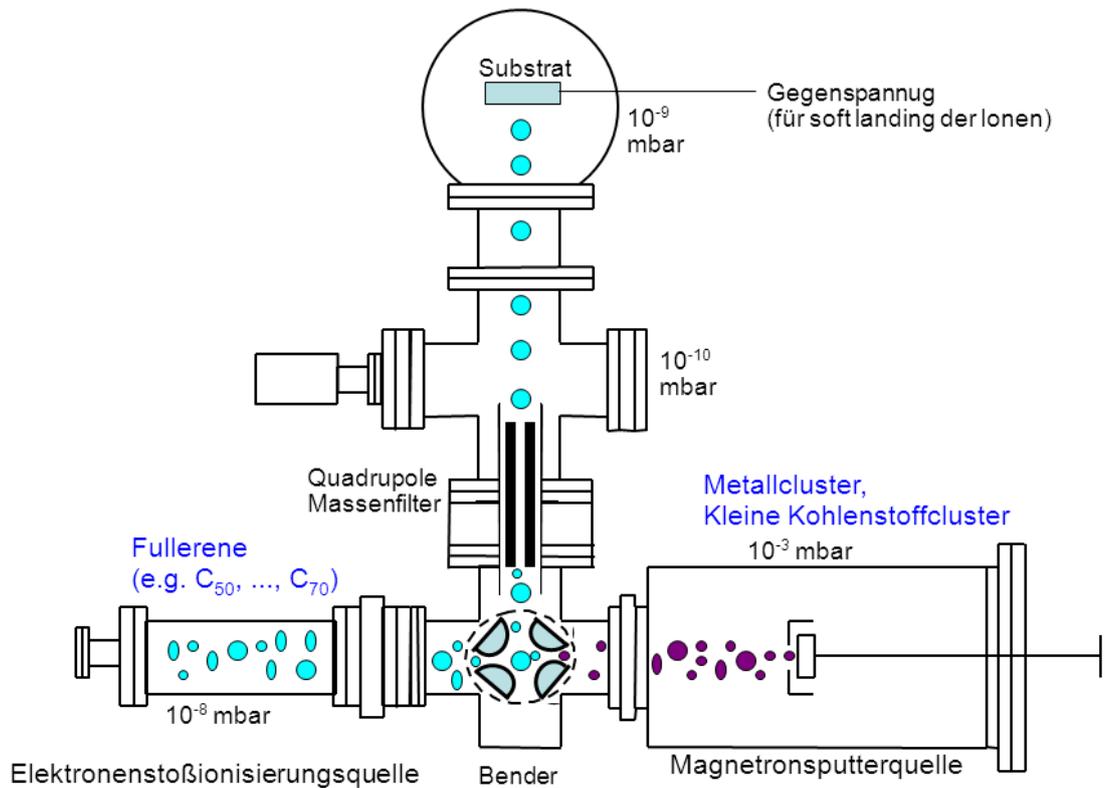


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Depositionskammer (untere Ebene in Abb. 16).

passieren einen Quellblock, der ein massiver Edelstahl-Hohlzylinder mit einer Eintrittsöffnung von 15 mm ist. Ein Filament aus thoriertem Wolframdraht (0,3 mm Durchmesser, 1% ThO_2 , Goodfellow) wurde ca. 2 mm über der Öffnung des Quellblocks positioniert und durch Keramik elektrisch isoliert. Durch eine Widerstandsheizung (9 V, 7 A) wurde dieses Filament zum Glühen gebracht. Die emittierten Elektronen werden mit Hilfe einer verstellbaren Potentialdifferenz ($U = 20 - 200$ V) zwischen Filament und Quellblock auf die gewünschte kinetische Energie beschleunigt ($E_{kin} = eU$). Durch das Variieren der Potentialdifferenz kann die Intensität des Ionenstrahls und die Effektivität des Fragmentierungsprozesses beeinflusst werden [52, 183]. Am Ende des Quellblocks befindet sich eine Extraktorplatte, die die Aufgabe hat, die entstandenen Ionen mit Hilfe der Potentialdifferenz zwischen Repeller (+20 V) und Extraktor (-20 V) aus dem Quellblock hinauszuführen. Mit elektrostatischen Linsen wird der Ionenfluss zu einem Ionenstrahl geformt. Die Ionen, die den Quellblock verlassen, haben eine kinetische Energie von ~ 34 eV. Diese Energie kann durch die Änderung der Spannungen am Repeller, Body und

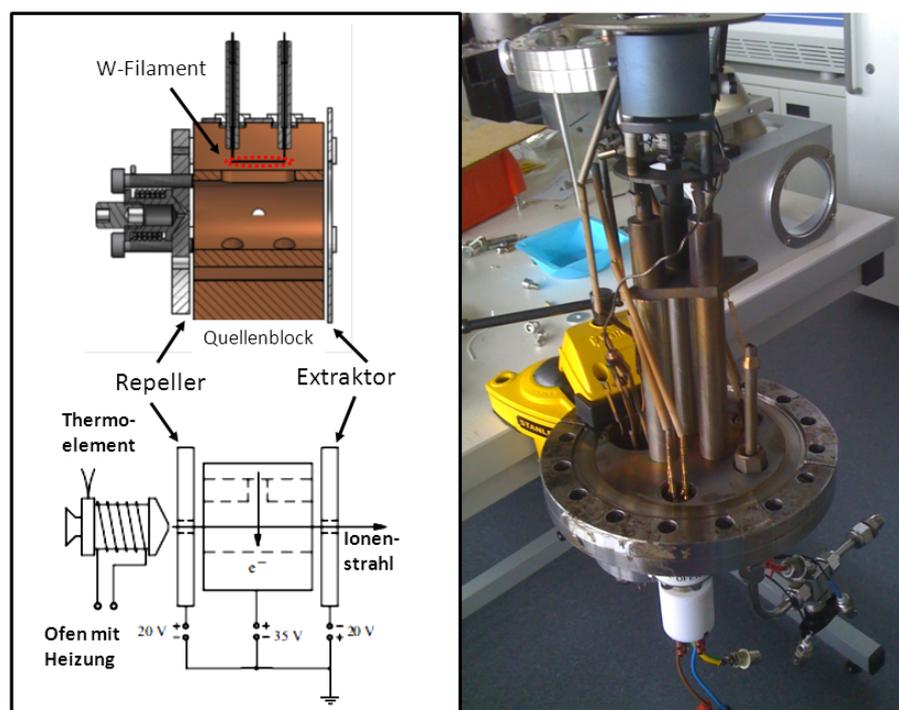


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Fullerenquelle.

Extraktor verändert werden. Je nach Bedarf kann die kinetische Energie der Ionen von 1 eV bis zu 200 eV variiert werden.

In der Fullerenquelle können sowohl Fullerenenkationen als auch Fullerenanionen generiert werden. Im Falle der Fullerenanionen müssen alle angelegten Spannungen (Repeller, Body, Extraktor) umgepolt werden. Da die Intensität der Anionen viel kleiner ist als die der Kationen, wurden zur Herstellung der Fullerenmaterialien hauptsächlich Fullerenkationen genutzt. In Abbildung 23 sind die Fragmentierungsprodukte der C_{70} dargestellt.

Die Zusammensetzung, die Intensität und die Energieverteilung des Ionenstrahls werden mittels eines Elektrodensystems am Ende der Depositionskammer gemessen.

Magnetronsputterquelle

Die Metallcluster werden durch eine Magnetronsputter-Gasaggregationsquelle erzeugt [172,173] (siehe MSQ in Abb. 16 und Abb. 24). Das Funktionsprinzip der Quelle basiert auf Stößen der Edelgasionen mit einer Metallplatte (Target). Dies wird als Sputtern einer Metalloberfläche bezeichnet. Beim Sputtern werden Edelgasionen, meist Argonionen aus einem Plasmaprozess auf eine Metalloberfläche beschleunigt und Metallatome herausgeschlagen. Beim Aufprall entstehen auch sekundäre Elektronen, die zur Ionisierung weiterer Edelgasatome beitragen und damit die Effektivität des Sputterprozesses steigern. Zur Erhöhung des Ionisierungsgrades wird beim

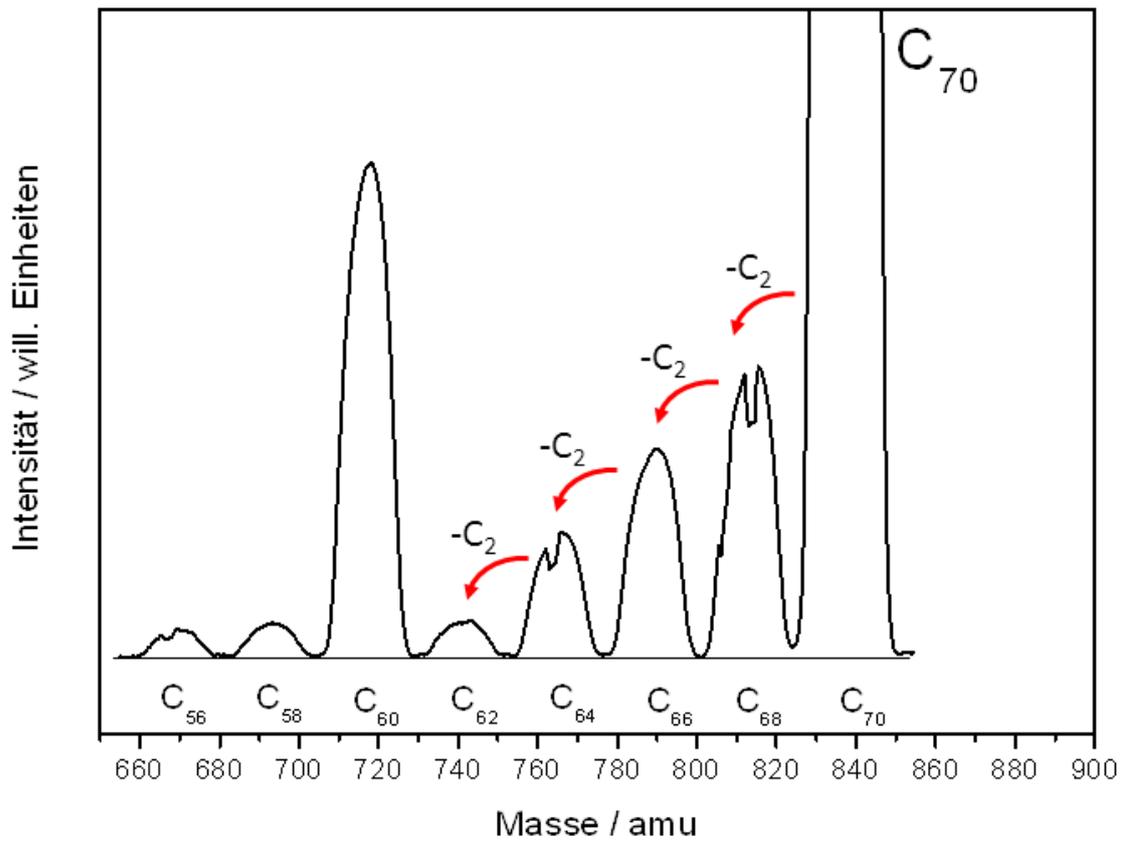


Abbildung 23: Massenspektren der Fullerenfragmente, die mittels Elektronenstoßionisierung von sublimierten C₇₀-Molekülen in der Quelle erzeugt wurden ($E_{kin} \sim 6$ eV, $U_{Fil.} \sim 70$ eV, $T_{Ofen} \sim 400$ °C).

Magnetronspütern unter dem Metalltarget ein starker Magnet angebracht. Aufgrund ihrer geringeren Masse werden die Elektronen auf zykloiden Bahnen in diesem Magnetfeld gefangen, und somit erhöht sich die Stoßwahrscheinlichkeit mit Ar-Atomen. Kondensation der herausgeschlagenen Metallatome führt zur Bildung von Metallclustern, typischerweise sind davon ca. 50% neutral, 25% Kationen und 25% Anionen.

Eine Spannungsdifferenz von 1,2 kV wurde zwischen dem Magnetronkopf und der darüber in einem Abstand von ca. 0,5 mm angebrachten Kappe angelegt. Der komplette Magnetronspüternkopf mit angebrachter Kappe wird von einem doppelwandigen, mit flüssigem Stickstoff gefüllten Aggregationsrohr auf ca. 100 K gekühlt. Dieses Aggregationsrohr hat vorne eine verstellbare Durchlassöffnung (Iris, b). Die Länge der Aggregationszone (d, Abstand zwischen dem Target und der Iris) ist für die erzeugte Clustergröße entscheidend. Haben die Cluster eine lange Aggregationsstrecke, so ist es wahrscheinlicher, dass sie unterwegs mit weiteren Metallatomen in Kontakt kommen und dadurch größere Cluster bilden. Im Falle der kleineren Aggregationszone bilden sich kleine Cluster. Neben Argon wird auch Helium in die Kammer eingelassen, um die

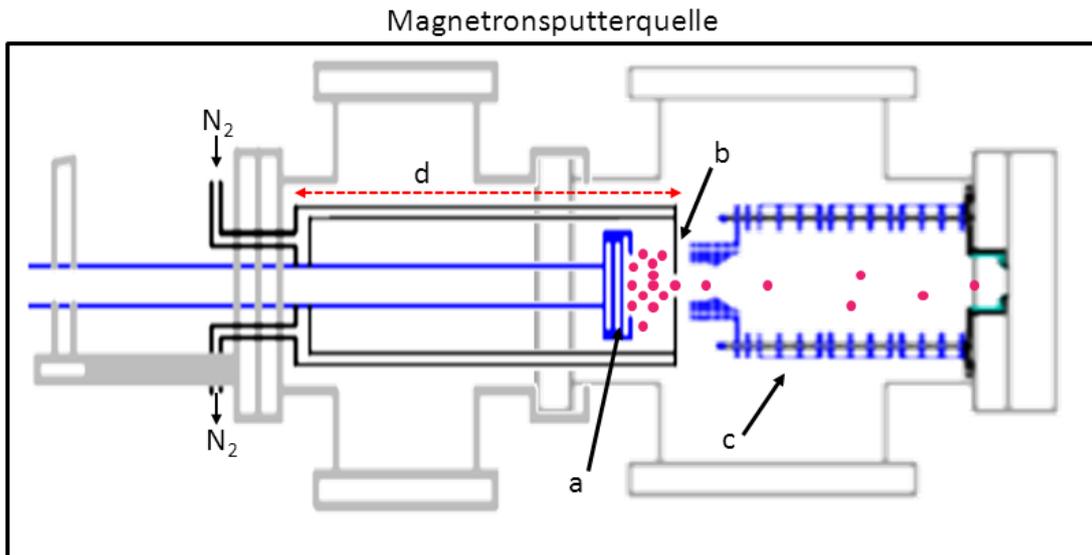


Abbildung 24: Funktionsschema einer Magnetronsputterquelle [a) Magnetronkopf mit Target, b) Iris, c) Skimmer und Ionenoptik, d) Aggregationszone mit He-Ar-Atmosphäre (gekühlt mit flüssigem Stickstoff)].

Cluster durch Stöße mit Heliumatomen schneller zum Abkühlen zu bringen. Die Temperatur der Aggregationszone, die am Magnet angelegte Spannung und das Verhältnis zwischen Argon und Helium sind neben der Länge der Aggregationszone andere entscheidende Faktoren für die Größe der entstehenden Metallcluster.

In dieser Arbeit wurde die Magnetronsputterquelle auch zur Herstellung kleiner C_n ($n < 9$) Cluster eingesetzt. Für diesen Zweck wurde ein Kohlenstofftarget (Jesker, Reinheit 99,99%, 2 Zoll Durchmesser) auf den Magnetronsputterkopf montiert. Für die Herstellung der Kohlenstoffcluster wurden die Parameter so gewählt, dass bei einem He/Ar-Verhältnis von 150 sccm/350 sccm, einer Aggregationstemperatur von 100 K, einem Durchmesser der Iris von 4 mm (welche auf einer Spannung von -40 V liegt) und einer Aggregationslänge von 25 cm eine maximale Intensität von Kohlenstoffanionen (von C_1 bis C_{10}) erzeugt werden konnten. (siehe Abb. 24). Diese passieren die Iris und werden durch die Ionenoptik mit anschließender Massenselektion zur Probe gebracht.

Massenselektion

Die Fulleren- bzw. Metallclusterionen werden nach der Erzeugung mittels einer Ionenoptik in einem Strahl gebündelt und an einer inerten Oberfläche unter sanften Landungsbedingungen deponiert (*soft landing*, $E_{kin} < 10 \text{ eV}$). Die Optik besteht aus mehreren elektrostatischen Linsen, einem elektrostatischen Ionenumlenker (Bender) und einem Quadrupolmassenfilter (QMS) (EXTREL, 0,88 MHz). Der Aufbau der Ionenoptik ist in Abbildung 25 dargestellt. Das QMS ist für den Massenbereich von 10-4000 amu geeignet und separiert die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zur Ladung (m/z). Es besteht aus vier runden, parallel zueinander angeordneten Stäben (ca. 19,5 cm lang, $\phi = 9,5 \text{ mm}$). Eine Gleichspannung U und eine Wechselspannung V mit einer Frequenz ν werden gleichzeitig an die vier Stäbe angelegt, um die Ionen auf seine stabile Bahn innerhalb des Quadrupols zu lenken (siehe Abb. 26). Die Ionen fliegen dann in Richtung z der Zentrumachse in den Massenfilter und spüren dabei ein Potential ϕ mit

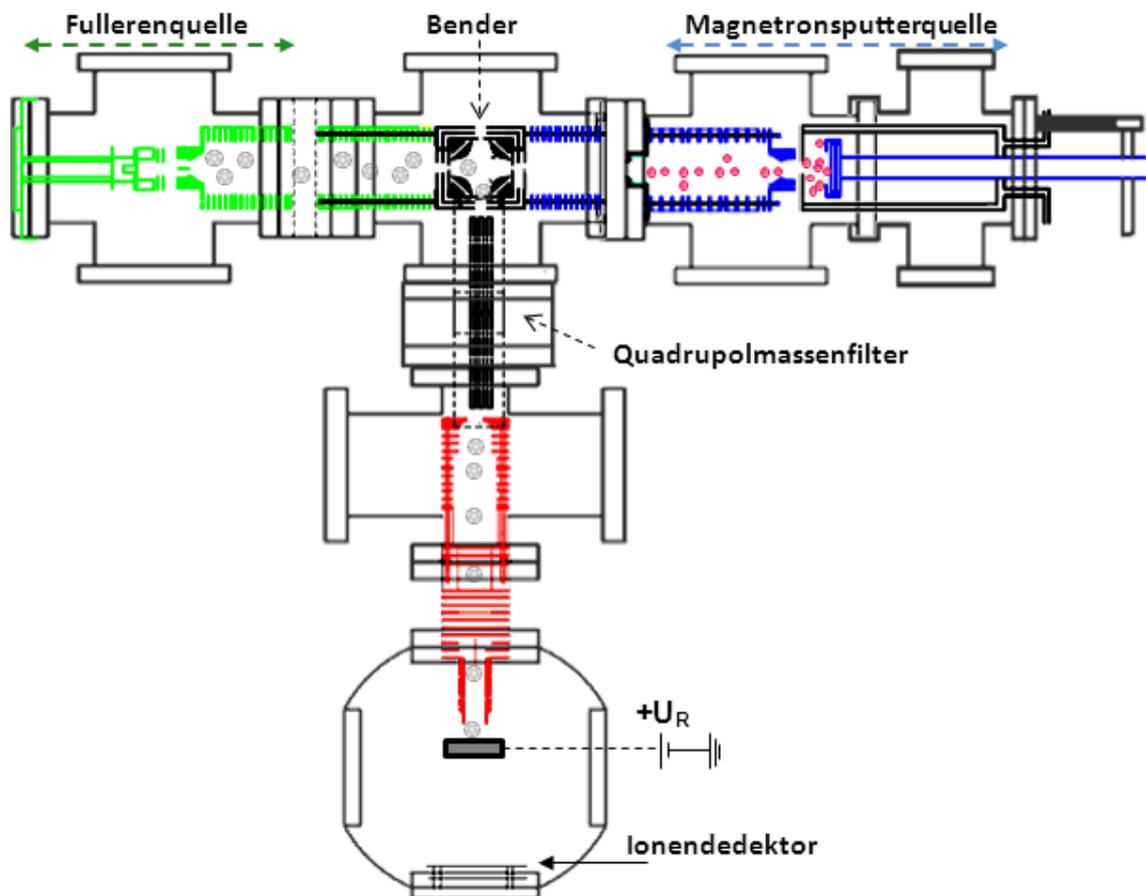


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Depositionskammer mit Ionenoptik [die Ionenoptik für Fullerenquelle (grün), Ionenoptik für die Sputterquelle (blau) und die gemeinsame Ionenoptik (rot)].

$$\phi(x, y, z) = [U + V \cos(2\pi\nu t)] (x^2 - y^2) / r_0^2 \quad (3)$$

wobei x und y die Richtung senkrecht zu z sind, U das elektrische Potential, V die Amplitude der RF-Spannung, ν die RF-Frequenz, r_0 Radius der Stäbe und t die Zeit nach dem Eintritt des Ions ist. Über die partielle Ableitung der Koordinaten wird das korrespondierende elektrische Feld bestimmt. Es ergeben sich die folgenden Bewegungsgleichungen [184].

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

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

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

Nach Gleichung 6 wird die Geschwindigkeit eines Teilchens in z -Richtung vom angelegten Potential unbeeinflusst bleiben. Um eine dimensionslose Bewegungsgleichung zu erhalten, werden hier zwei Parameter a und q eingesetzt.

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos(2\tau)) x = 0 \quad (7)$$

Damit ergibt sich die Form der bekannten Mathieu-Differentialgleichung, wobei $\tau = \pi\nu t/2$, $a = 4zeU/\pi^2\nu^2mr_0^2$ und $q = 2eVz/\pi^2\nu^2mr_0^2$ sind. Anhand der bekannten Lösungen der Mathieu-Gleichung für bestimmtes U , V und ν lassen sich für ein Ion mit einem bestimmten (m/z) -Verhältnis mögliche stabile Trajektorien zeichnen. Die maximale Abweichung der Ionen von der Zentralachse innerhalb des Quadrupols beträgt weniger als r_0 . Die Auftragung der Parameter a gegen q ergibt das Stabilitätsdiagramm des Quadrupolmassenfilters (siehe Abb. 27 [185, 186]).

Die Arbeitsgerade schneidet den stabilen Bereich im Stabilitätsdiagramm an zwei Punkten, der oberen und unteren Grenze des Transmissionsbereichs. Die Ionen, die eine zu große Masse haben, werden vom elektrischen Potential abgelenkt. Sie treffen auf einen Quadrupolstab und werden dort entladen. Im Gegensatz dazu liegen die leichteren Ionen unterhalb des unteren Grenzwerts und steigern ihre Oszillationsamplitude durch Resonanz mit dem angelegten RF-Feld. Auch sie treffen auf die Quadrupolstäbe und werden dort wie die zu schweren Ionen entladen. Nur Ionen, deren Masse zwischen dem oberen und unteren Grenzwert liegt, können das Quadrupolmassenfilter passieren. Um die Transmission des Quadrupolmassenfilters zu erhöhen,

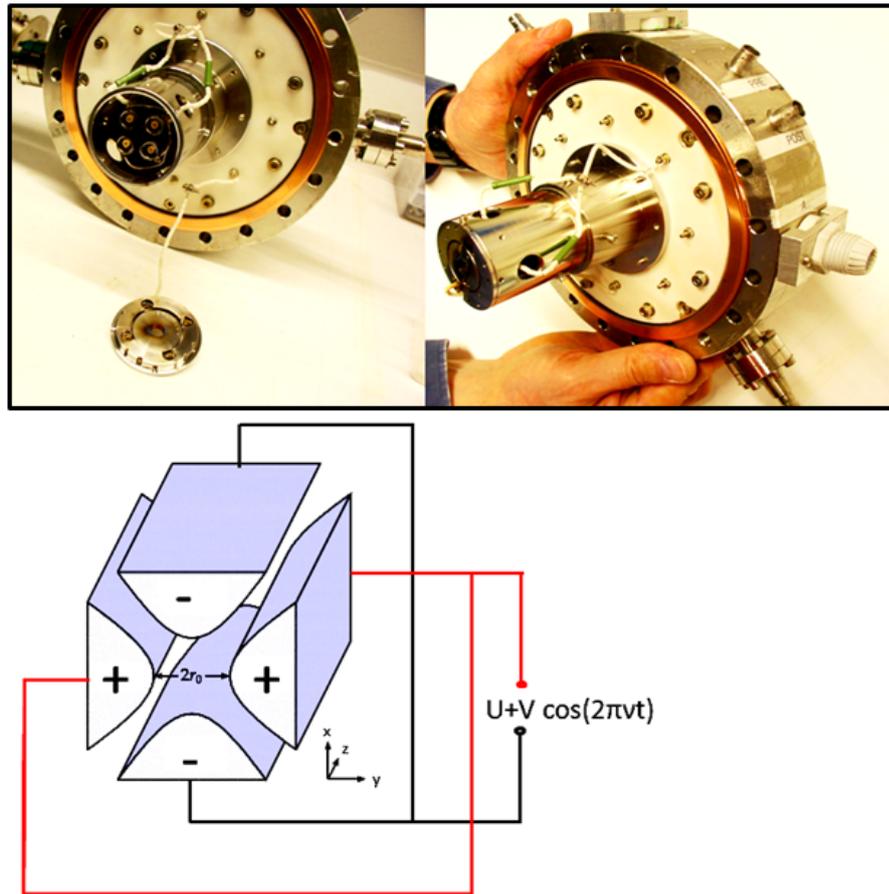


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Schaltung eines Quadrupolmassenfilters (unten) und Aufnahmen des verwendeten Quadrupols (oben).

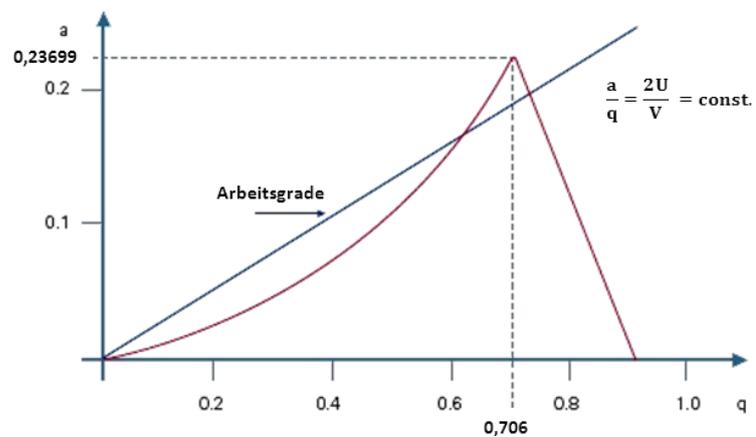


Abbildung 27: Stabilitätsdiagramm eines Quadrupolmassenfilters [185, 186].

wird vor und hinter den vier Stäben jeweils vier durch Keramik abgetrennte 2 cm lange Vor- und Nachfilter montiert. Die Ionen werden nach Passieren des Quadrupol mit weiteren Linsen als Ionenstrahl auf die Probe fokussiert.

Die Ionen, die die Ionenoptik verlassen, haben eine mittlere kinetische Energie von ca. 34 eV mit einer vollen Halbwertsbreite von ~ 1 eV. Für eine sanfte Clusterdeposition ist es nötig, die Cluster mit geringerer kinetischen Energie auf die Oberfläche zu bringen. Die deponierten Cluster behalten dann ihre Struktur und fragmentieren nicht durch den Aufprall auf die Oberfläche. Deswegen wurde für die Kationen an die Probe ein positives Abbremspotential angelegt. Durch Variieren der Abbremsspannung kann die kinetische Energie der Ionen von 200 eV bis auf ca. 1 eV reduziert werden, ohne ein wesentliches Absinken des Ionenstroms zu verursachen. Für die Abscheidung der Fullerenfilme wurde die kinetische Energie der Ionen so gewählt, dass sie mit 6 eV auf der Oberfläche landen. Für ein C_{60}^+ -Cluster bedeutet dies eine Kollisionsenergie von weniger als $\sim 0,1$ eV/Atom, was eine höhere Haftwahrscheinlichkeit der Cluster zu Folge hat.

Nach der Optimierung aller möglichen Parametern der Ionenoptik wurde der C_{58} -Fluss auf der Substratoberfläche mit Hilfe eines Pikoamperemeters (Keithley) gemessen. Ein Maximum des C_{58} -Flusses von 3 nA wurde erreicht. Um daraus die nominelle Zahl der deponierten C_{58} -Käfige zu erreichen, wird die Einheit „nA“ in die Teilchenzahl umgerechnet ($1 \text{ nAmin} = 1 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot 60 \text{ s} \rightarrow [A \cdot s = C(\text{Coulomb})] \rightarrow 6 \times 10^{-8} \text{ C} \rightarrow [1 \text{ C} = 6,24 \times 10^{18} \text{ e}] \rightarrow 3,75 \times 10^{11}$ Teilchen). Der Ionenstrahl hat einen Abscheidungsbereich von $d = 3$ mm auf der 7×7 -mm HOPG-Oberfläche (Fläche $\sim 0,07 \text{ cm}^2$). Diese Fläche konnte sowohl mit AFM-Messungen [187] als auch durch Deponierung makroskopischer Mengen von Fullerenen bestätigt. Dadurch ergibt sich, dass $1,1 \times 10^{12}$ C_{58} -Ionen pro Sekunde und cm^2 auf der Oberfläche landen ($F = 1,1 \times 10^{12} \text{ Ion s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ bei $E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K). Nimmt man an, dass der Haftkoeffizient $S = 1$ und die laterale Dichte der C_{60} -Fullerenen in einer gesättigten Monolage (MLE) $\sigma = 10^{14}$ Moleküle/ cm^2 beträgt, so wird die Schichtdicke des entstandenen Films $D(\text{MLE})$ einfach als ein normiertes Produkt des Flusses und der Expositionszeit t betrachtet: $D = F \cdot t / \sigma$ (MLE) [187,188].

4.3.3 Alkalimetalldotierung

Die Präparationskammer ist mit einer selbstgebauten, effusiven Alkalimetallquelle ausgestattet. Das Alkalimetall Cäsium befindet sich im Inneren eines Metallfilaments als Dialkalichromat (Cs_2CrO_4) und wird durch Heizen mit einem Reduktionsmittel (ZrAl-Legierung) reduziert, woraufhin Cäsium freigegeben wird. Das hier verwendete Alkalimetallfilament (FT-Type, SAES Getters) hat eine Länge von 12 mm und eine Dicke von 3 mm. Dieses Filament wird auf zwei Metallstäbchen befestigt und durch direkten Stromfluss geheizt. Der effusive Fluss der Alkaliatome

auf die Substratfläche ist durch eine Öffnung im abschirmenden Metallbecher eingeschränkt. Mit einer Blende (Shutter) kann der Teilchenfluss durch die Öffnung getriggert werden. Die Cäsiummenge, die auf das Substrat deponiert wird, wurde durch den Vergleich der XPS-Intensitäten des Cs_{3d} -Zustandes und des C_{1s} -Zustandes eines 10 MLE C_{60} -Films bestimmt [189]. Für die deponierte Menge wurde unter den experimentellen Bedingungen eine Anzahl von 2×10^{14} Cs-Atome pro sec und cm^2 gefunden (RT, 6,1 A, Abstand 1 cm, 2 min pre-heating time) (siehe Abb. 28). In dieser Arbeit wurde die Dotierung der Fullerenmaterialien nach dem Abschluss der Wachstumsphase durch on-top Adsorption einer bestimmten Menge Cäsium durchgeführt. Anschließend wurde das Material erwärmt, um die deponierte Menge homogen in die zwischenmolekularen Räume im C_{60} -Film zu verteilen.

Alkalimetalle (A) haben eine kleine Ionisierungsenergie und wirken als Elektronendonator in verschiedenen chemischen Reaktionen [190]. Bei vielen Materialien liegt der LUMO-Zustand auf der Höhe des Valenzzustandes des Alkalimetalls und damit führt die resonante Elektronübertragung zur Bildung von Anionen, $A + M \rightarrow A^+ + M^-$. Wegen dieses elementaren Schrittes werden Alkalimetalle auch zur Bestimmung der Breite der HOMO-LUMO-Lücke bei den Fullerenmaterialien eingesetzt. Leichte Dotierung des Fullerenmaterials führt zur Besetzung des niedrigsten unbesetzten Zustandes (LUMO), der in der UP-Spektroskopie als Zusatzpeak sichtbar ist. Der energetische Abstand zwischen den HOMO- und LUMO-Peaks wird durch die HOMO-LUMO-Lücke definiert. Die Bandlücke der *IPR*- und *nIPR*-Fullerene (C_{48} - C_{70}) wurden im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht und die gefundene Relation in Kapitel 5.1 ausführlich beschrieben.

4.3.4 Deuterierung der Fullerenfilme

Durch Exponieren des Fullerenmaterials mit atomarem Wasserstoff sollen hier gezielt Feststoffe mit neuen Eigenschaften kreiert werden. Der massenspektroskopische Nachweis unterschiedlich deuterierter Kohlenstoffphasen ist aufgrund der größeren Masse der D-Atome leichter und effizienter als bei vergleichbar hydrierten $C_{60}H_x$ -Phasen, insbesondere bei schwachen Intensitäten der Komponenten. Folglich wurden alle Reaktionen in dieser Arbeit mit D-Atomen durchgeführt, da der Verlauf der Reaktionen für beide Atome identisch ist. Für diese Untersuchung wurde die Präparationskammer mit einer Mikrowellenentladungsquelle (Tectra, Gen2) ausgestattet, die Gasmoleküle (H_2 , D_2 , N_2 , O_2 u.a.) dissoziiert und damit ein beachtlicher Fluss an Atomen erzeugt. Die optimalen Arbeitsbedingungen dieser Quelle sind ein Deuteriumpartialdruck von $1,1 \times 10^{-4}$ mbar (Carl Roth GmbH & Co KG, Reinheit $> 99\%$) bei einem Entladungsstrom von 50 mA. Zu den wichtigsten Produkten der Entladung in D_2 -Atmosphäre gehören D_2 , D_2^+ , D^+ , D_2^- , D^- und D, sowohl im Grundzustand als auch in niedrig elektronisch angeregten

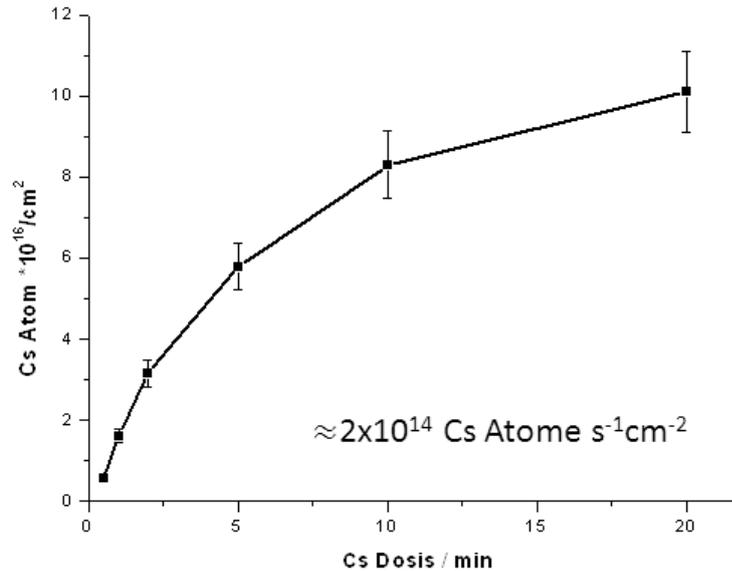


Abbildung 28: Abhängigkeit der Menge an deponierten Cs-Atomen als Funktion der Expositionszeit für eine kalibrierte Quelle (nach 2 Minuten Vorheizung bei 6A).

Zuständen. Die elektrisch geladenen Komponenten werden elektrostatisch aus dem Teilchenfluss entfernt. Das Massenspektrum der Entladungsprodukte zeigt D_2 und D als die einzigen messbaren Komponenten, die die Probe erreichen können. Das Verhältnis $p(D_2)/p(D)$ variiert mit dem Partialdruck und dem Entladungsstrom. Die Verteilung der kinetischen Energie der dissoziativ erzeugten D -Atome wurde nicht direkt gemessen. Man geht davon aus, dass die überthermischen Atome in unserem Experiment eine Grenze der kinetischen Energie von 0,3 eV nicht überschreiten. DFT-Rechnungen besagen, dass ein H -Atom mit der HOPG-Oberfläche eine Bindung eingehen kann, wenn die kinetische Energie größer als 0,3 eV ist [191]. In unserem Experiment wurde keine Bindung der D -Atome mit der HOPG-Oberfläche beobachtet.

Der atomare Fluss der eingesetzten Quelle wurde mittels eines Massenspektrometers kalibriert. Dazu wurde der Eingang des Massenspektrometers an die Position der Probe gesetzt. Die Intensität des Messsignals der Masse 4 amu wurde durch Variation des D_2 Partialdrucks gegen die Drucksonde der Vakuumkammer geeicht. Anschließend wurde bei ein- und ausgeschalteter Entladung die Partialdruckdifferenz der Masse 2 amu (für atomares Deuterium) bestimmt. Nach dem Normieren der Werte durch die Verhältnisse der Ionisationsquerschnitte von D_2 und D wurde die Anzahl der Stöße mit der Substratoberfläche mit folgender Formel berechnet:

$$F_D = 2,64 \cdot 10^{22} \frac{P(\text{mbar})}{\sqrt{TM}} \quad (8)$$

wobei p der Druck, T die Temperatur und M die Masse der Molekül ist. Unter optimalen Bedingungen erreicht die Quelle einen Deuteriumatomfluss von $F_D = 2,7 \times 10^{14}$ Atome/s cm^2 .

4.3.5 Oxidation der Fullerenfilme

Durch die Wechselwirkung mit atomarem Sauerstoff werden Fullerite in eine Oxidphase umgewandelt. Diese Reaktionen wurden in der Präparationskammer durchgeführt. Atomarer Sauerstoff wurde mittels der Mikrowellenentladungsquelle (Tetra Gen2, 2,45 GHz, Entladungsstrom von 50 mA) bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-5} mbar (Carl Roth GmbH & Co KG, Reinheit > 99%) erzeugt. Die O-Quelle wurde mit der gleichen Prozedur kalibriert, die man bei der Messung des D-Flusses durchgeführt hat. Unter optimalen Bedingungen erreicht der atomare Sauerstofffluss $3,6 \times 10^{13}$ O-Atome/s cm^2 . Alle Oxidationsexperimente bzw. Sauerstoffexperimente wurden bei diesem Fluss durchgeführt.

4.4 Methoden zur Charakterisierung der Fullerenmaterialien

4.4.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS, MS, MSTDS)

Mit TDS wurde das Sublimationsverhalten der neuen Materialien untersucht. Diese Spektroskopie ermöglicht eine Bestimmung der Wechselwirkungen der molekularen Bestandteile untereinander (thermische Stabilität der Phasen, Bindungsenergie der C_{60} -Käfige, u.a.). Man bestimmt die Kinetik des Desorptionsprozesses durch Messung des Partialdruckes, während die Substrattemperatur mit einer konstanten Rate steigt.

Die thermische Desorptionsspektroskopie wurde zum ersten Mal im Jahr 1963 eingesetzt [192]. Der theoretische Hintergrund des TDS-Verfahrens wurde in der Folgezeit ausführlich untersucht [193–199].

Die Desorptionsrate der adsorbierten Moleküle einer Oberfläche lässt sich allgemein mit der Polanyi-Wigner-Gleichung beschreiben [200]:

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_d(\Theta) \Theta^n \quad (9)$$

wobei r_{des} die Desorptionsrate, Θ die relative Oberflächenbedeckung (für saturierte Bedeckung: $\Theta = 1$), t die Zeit, k_d die Desorptionskonstante und n die Desorptionsordnung ist. Die Desorp-

tionskonstante folgt im Allgemeinen der Arrhenius Gleichung:

$$k_d(\Theta) = A \cdot \exp \left[\frac{-E_a(\Theta)}{RT} \right] \quad (10)$$

wobei A der Vorfaktor, $E_a(\Theta)$ die Aktivierungsenergie der Desorption, R die allgemeine Gas-konstante und T die Substrattemperatur ist. Für eine einfache molekulare Adsorption kann A mit der Schwingungsfrequenz $\nu(\Theta)$ des Moleküls auf dem Substrat ersetzt werden. Für die Polanyi-Wigner-Gleichung ergibt sich dann:

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu(\Theta)\Theta^n \cdot \exp \left[\frac{-E_a(\Theta)}{RT} \right]. \quad (11)$$

Bei TDS-Messungen sind die Zeit und die Temperatur miteinander durch die Heizrate β über $dT/dt = \beta$ verknüpft. Bei konstanter Heizrate gilt :

$$T(t) = T_0 + \frac{dT}{dt}t = T_0 + \beta t \quad (12)$$

wobei T_0 die Anfangstemperatur ist.

In der TD-Spektroskopie wird die Desorptionsrate $r_{des}(T)$ gemessen, welche sich nach den Gleichungen aus vier Parametern rekonstruieren lässt: n, β, E_a und ν . Allerdings, sind E_a und ν unbekannte Funktionen der aktuellen Bedeckung der Oberfläche, $E_a(\Theta)$ und $\nu(\Theta)$. Man hat verschiedene Verfahren entwickelt, um aus der Anpassung der analytische Funktion $r_{des}(T)$ an die experimentellen Kurven die vier Parameter zu bestimmen [201–205]. Bei der einfachsten Annahme sind E_a und ν unabhängig von der Bedeckung und die Moleküle desorbieren unabhängig voneinander ($n=1$). In einem solchen Fall gilt die Redhead-Gleichung [196]:

$$E_a = RT_{max} \left[\ln \left(\frac{\nu T_{max}}{\beta} \right) - 3,64 \right] \quad (13)$$

Diese Gleichung verknüpft die Aktivierungsenergie der Desorption mit der Temperatur, bei der eine maximale Desorptionsrate beobachtet wird, $E_a = F(T_{max})$. Bei bekannter Heizrate und bekanntem Frequenzfaktor ν ist das eine praktische Methode zur Bestimmung der Bindungsenergie des adsorbierten Moleküls mit dem Substrat. Der Frequenzfaktor kann aus den TST-Rechnungen (*Transition State Theory*) erhalten werden. Experimentell kann man den Frequenzfaktor aus der Analyse der Änderungen gewinnen, die im TD-Spektrum bei Variationen der Heizrate bewirkt werden [206, 207].

Eine genauere Bestimmung der Aktivierungsenergie wird durch Verwendung der *Chan-Aris-Weinberg*-Methode erreicht [203]. In dieser Methode wird die Aktivierungsenergie durch T_{max} , n und die Halbwertsbreite des TD-Peaks (FWHM) zum Ausdruck gebracht. Die sogenannte Kompletanalyse liefert im Vergleich zu anderen Methoden einen genaueren Wert der Aktivierungsenergie [195].

Die TD-Spektren wurden mithilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (EXTREL) aufgenommen. Die Probe, die auf einem Manipulator montiert ist, wird ca. 2 cm vor dem Eingang des Massenspektrometers platziert. (siehe Abb. 29 rechts). Durch ein kleines Fenster an der Rückseite des Massenspektrometers ist die Probe sichtbar und kann durch Verschiebungen und Rotation (x, y, z, φ) optimal positioniert werden. Mittels einer Widerstandsheizung mit einer linearen Temperaturrampe (FHI-ELAB GO74) wird die Probe von 300 K auf bis zu 1200 K mit konstanter Heizrate geheizt. Die Heizrate kann im Bereich von $0,5 \text{ Ks}^{-1}$ bis zu 16 Ks^{-1} variiert werden, meist wurde $\beta = 5 \text{ Ks}^{-1}$ gewählt. Die desorbierten Teilchen sind beim Verlassen der Oberfläche neutral und werden am Eingang des Spektrometers durch Elektronenstoßionisation ionisiert (typischerweise $U = 60 \text{ V}$). Die ionisierten Teilchen mit dem vordefinierten q/m -Verhältnis können den Quadrupol-Filter passieren und werden dann an einer Konversionsdynode in einen Elektronenfluss konvertiert. Dieser wird im Elektronenvervielfacher ca. 10^6 -fach verstärkt und als Spannungsabfall am Ausgangswiderstand gemessen. Das Signal ist proportional zu der Anzahl der Teilchen, die pro Sekunde die Substratoberfläche verlassen. Alle Experimente wurden bei einer Auflösung $R = M/\Delta M$ von 60 durchgeführt. Durch die Verbesserung der Auflösung ($R = 1000$) ist es möglich, isotopenaufgelöste Massenspektren zu erhalten (siehe Abb. 29 links [174]).

Bei dem Heizvorgang wird die Temperatur der Probe mittels eines Thermoelements (K-Type) aufgezeichnet. Die Linearität der $T(t)$ -Kurven wird mit einem Speicheroszilloskop Tektronix (TDS 2020) kontrolliert. Nach jedem Heizvorgang wurde die Temperaturrampe mittels eines Strahlungs-pyrometers (Keller) kalibriert. Die Aufnahme des TD-Spektrums ist mit dem Heizvorgang über die Zeit synchronisiert. Beispielsweise dauert bei der C_{60} -Desorption von HOPG die Probenerwärmung von 300 - 1100 K ($\beta = 5 \text{ Ks}^{-1}$) exakt 160 s. Beide Kurven $T = f(t)$ und $I = f(t)$ lassen sich über die Zeit synchronisieren. Durch zeitliche Modulation der Massen-selektion $M(t)$ können drei erweiterte Methoden der Desorptionsspektroskopie realisiert werden:

MSTDS-Modus (TRMS, temperature resolved mass spectra)

In diesem Modus wird das Massenfenster am Filter mit m gleichen Schritten ΔM von M_i bis M_f durchfahren, während die Probentemperatur in der Zeit von t_i bis t_f mit konstanter Heizrate von T_i bis T_f erhöht wird. Während der gesamten Dauer des Heizvorgangs ($\Delta t = t_f - t_i$) wird

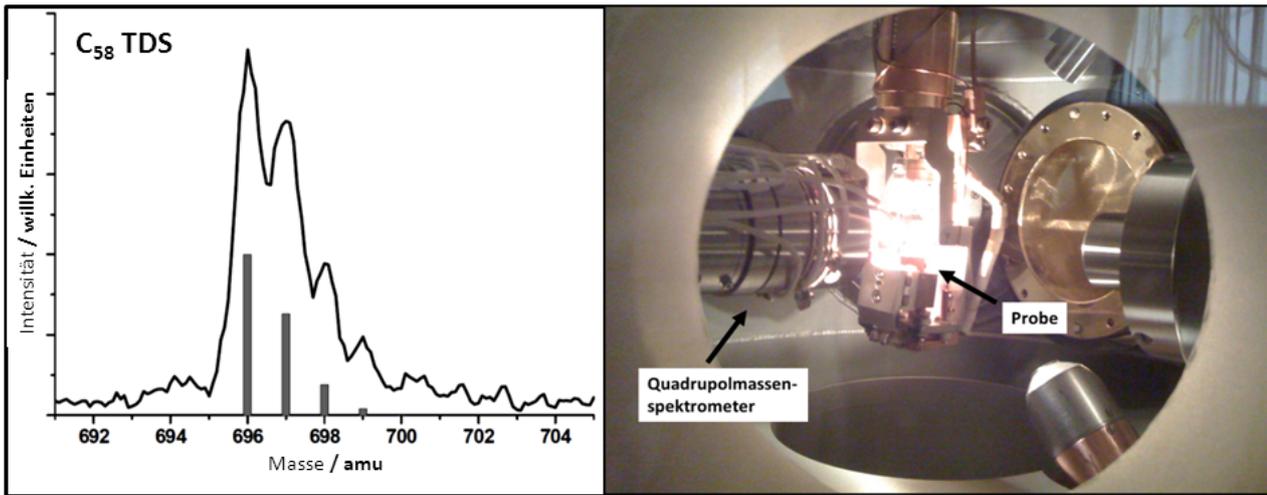


Abbildung 29: Isotopenaufgelöstes Massenspektrum von C_{58} (links) und ein Bild der mittleren Kammer während des Desorptionsvorganges (rechts). Abgeschiedene Ionendosis $6,5 \times 10^{14}$ Moleküle bei Raumtemperatur, Heizrate 5 K s^{-1} , Auflösung ca. $R = 750$. Zum Vergleich ist die natürliche Isotopenverteilung von C_{58} dargestellt (graue Balken) [174].

der gewählte Massenbereich ($M_i - M_f$) n Mal durchgeföhren. Die Aufnahme der Desorptionsrate $I(t)$ erfolgt ununterbrochen während des gesamten Heizvorganges. Die Zeitabläufe werden mit einem Softwareprogramm (LabView) gesteuert. Nach dem Abschluss des Heizvorganges wird die gesamte $I(t)$ -Funktion gespeichert und in eine entsprechend dimensionierte $I(n, m)$ -Matrix umgewandelt. Nach der Konversion der (n, m) in (T, M) -Wertepaare wird die Matrix als farbkodiertes (T, M) -Diagramm dargestellt. (Siehe Abb. 30, 5 MLE C_{58} auf HOPG, $E_{kin} = 6 \text{ eV}$, $T_i = RT$, $\beta = 5 \text{ K s}^{-1}$). Auf diese Weise kann ein vollständiges Bild des Sublimationsvorganges erhalten werden.

MS-Modus (TIMS, temperature integrated mass spectra)

Im MS-Modus werden während des Temperaturanstiegs ($T_i \rightarrow T_f$) Massenspektren der sublimierenden Moleküle in einem bestimmten Massenbereich ($M_i - M_f$) aufgenommen und gespeichert. Dieser Zyklus wird so oft wiederholt bis die Endtemperatur des Heizvorganges T_f erreicht wird. Das Ergebnis stellt ein integriertes Massenspektrum der Teilchen, die während des Heizvorganges desorbiert wurden, dar. Im Regelfall ($\beta = 5 \text{ K/s}$) werden hier 64 Massenspektren im Massenbereich 710-850 amu akkumuliert. Jeder Messvorgang dauert ca. 5 s (je nach Messbereich ΔM). Ein Desorptionsspektrum, das im MS-Modus bei der Heizung eines C_{60} -Films aufgenommen wurde, ist in Abbildung 31 gezeigt.

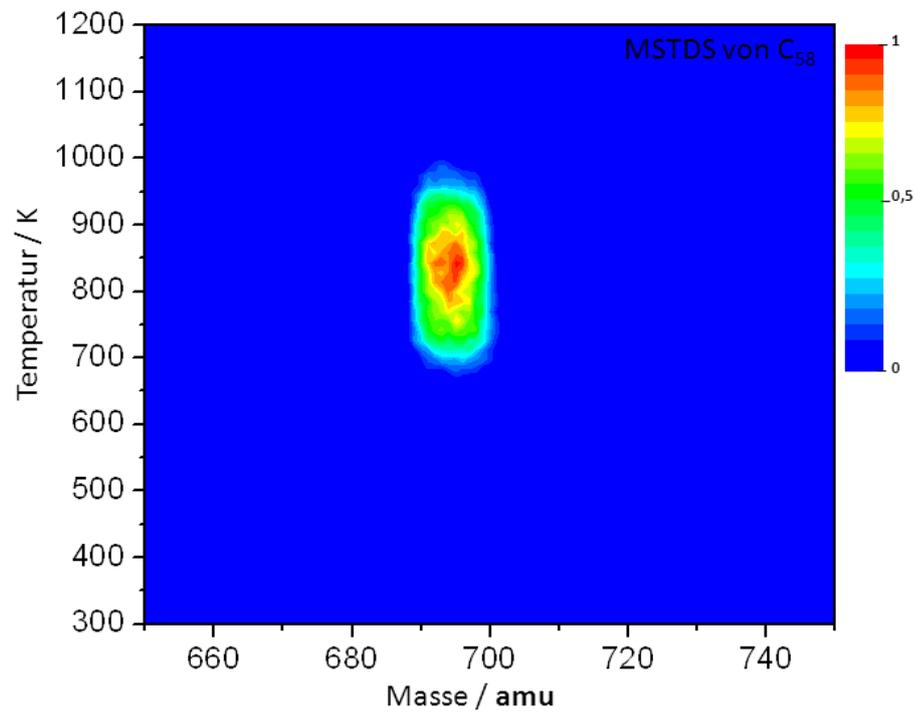


Abbildung 30: Sublimationsspektrum eines 5 MLE dicken C_{58} -Films ($E_{kin} \sim 6$ eV, $T = 300$ K, $\beta = 5 K s^{-1}$).

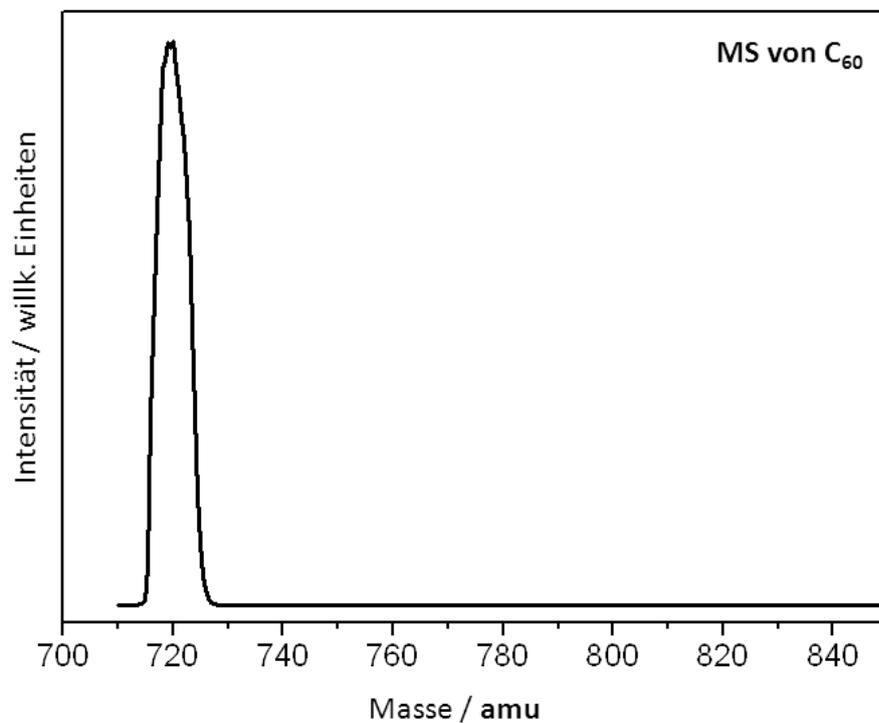


Abbildung 31: Massenspektrum der Sublimation eines 5 MLE dicken C_{60} -Films. ($M_i = 710$ amu, $M_f = 850$ amu, $E_{kin} \sim 6$ eV, $T = 300$ K, $\beta = 5 K s^{-1}$).

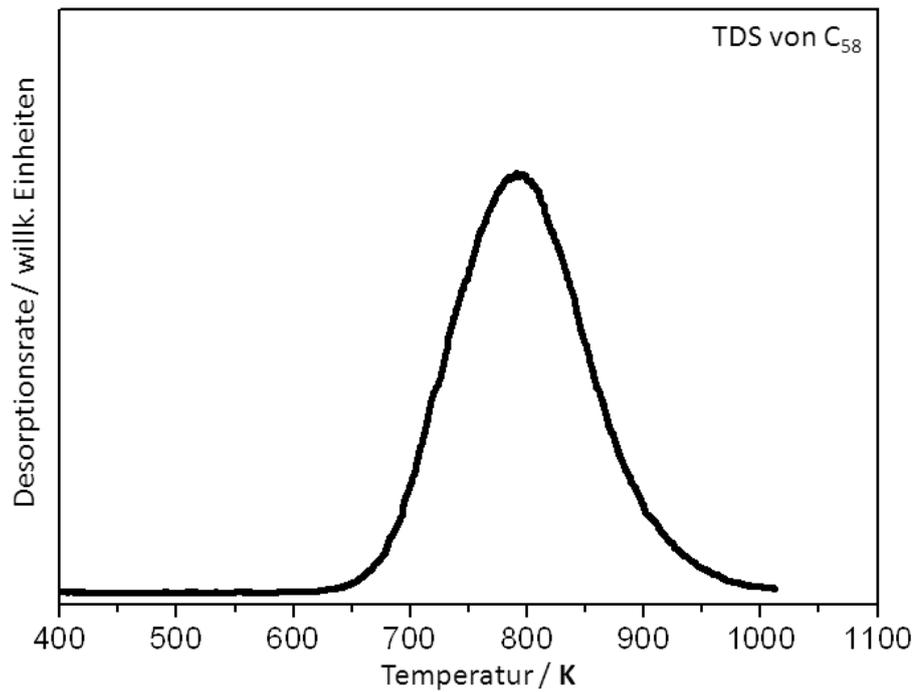


Abbildung 32: C₅₈-TD-Spektrum eines 8 MLE dicken C₅₈-Films, der auf einer Au(111)-Oberfläche deponiert wurde ($E_{kin} \sim 6$ eV, $T = 300$ K, $\beta = 5 \text{ K s}^{-1}$).

TDS-Modus (TDS, thermal desorption spectroscopy)

Das Massenspektrometer wird auf eine feste Masse eingestellt, so dass nur die Teilchen mit erwünschter Masse vom Detektor des Spektrometers aufgenommen werden. Hier wird die Desorptionsrate (r_{des}) als Funktion der Substrattemperatur aufgenommen und analysiert. Während der Aufnahme der Massenspektren wird die Proben­temperatur mit dem Thermoelement gemessen und mit dem Speicheroszilloskop aufgezeichnet ($T = T_0 + \beta t$). Eine Auftragung von r_{des} gegen T liefert thermische Desorptionsspektren für die gewünschte Masse. (Siehe Abb. 32, 8 ML C₅₈ auf Au(111), $E_{kin} = 6$ eV, $T_i = RT$, $\beta = 5 \text{ K s}^{-1}$).

4.4.2 Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS)

Wird eine Oberfläche mit Photonen der Energie $h\nu$ bestrahlt, kann man eine Elektronenemission aus dieser Oberfläche beobachten. Diese Emission wird als Photoeffekt bezeichnet. Durch die Bestrahlung der Oberflächen durch ultraviolettes (UV)-Licht, Röntgenstrahlen (x-rays), Laser etc. können Photoelektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie erzeugt werden. Die kinetische Energie der Photoelektronen hängt von der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper und von der Photonenenergie ab. (Damit trägt die Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen Informationen über die elektronische Struktur des Festkörpers.) In der Photoelektronenspektroskopie wird durch die Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen die interne elektronische Struktur des Materials rekonstruiert (Bandstruktur, $E(k)$). In der vorliegenden Arbeit wurden zwei spektroskopische Methoden angewandt: XPS und UPS (bzw. PES). Die XP-Spektroskopie erlaubt die Rumpfstände zu analysieren. Die UP-Spektroskopie wurde konzipiert, um das Valenzband des Festkörpers zu untersuchen.

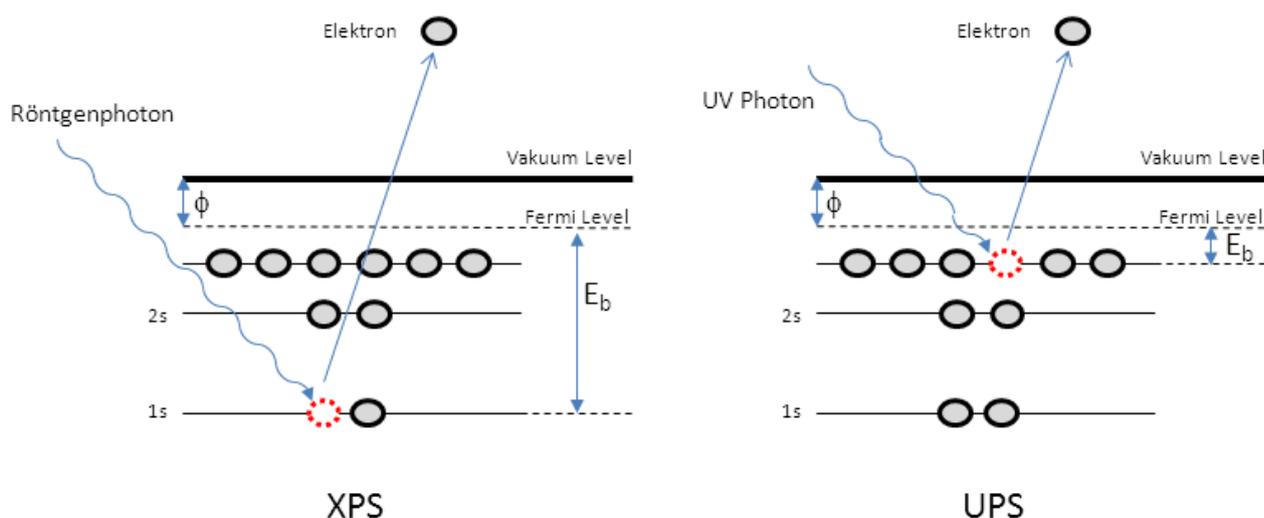


Abbildung 33: Schematische Darstellung und Funktionsprinzip der XP- und UP-Spektroskopie.

In Abbildung 33 ist die schematische Darstellung von XPS und UPS dargestellt. Eine Photonenemission findet erst dann statt, wenn die Photonen mit einer Energie von $h\nu$ Elektronen einer Probe anregen und bei ausreichender kinetischer Energie des Photons die Elektronen mit einer kinetischen Energie von E_k emittiert werden. Mit folgender Gleichung (Energieerhaltungssatz) wird die Bindungsenergie der Elektronen berechnet:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (14)$$

E_b ist die Bindungsenergie des Atomorbitals, aus dem die Elektronen stammen und ϕ die Austrittsarbeit der Probe. Die Auftragung der Anzahl der erfassten Elektronen pro Energieintervall (Intensität) gegen die kinetische Energie der Elektronen ergibt das Photoelektronenspektrum, welches mittels eines Energieanalysators aufgenommen wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Röntgenquelle eine sogenannte Zwillingsanodenquelle (DAR 400, Omicron Nanotechnology [208]) verwendet. Diese Quelle basiert auf einer Magnesium- und einer Aluminiumanode. Die Magnesiumanode (Mg $K\alpha$ -Linie) liefert Photonen mit einer kinetischen Energie von $h\nu = 1253,6$ eV. Dagegen liefert die Aluminiumanode (Al $K\alpha$ -Linie) Photonen mit $h\nu = 1486,6$ eV. Da die Mg $K\alpha$ -Linie etwa 5-mal intensiver als die Al $K\alpha$ -Linie ist, wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Mg $K\alpha$ -Anode zum Einsatz gebracht.

Um die Photoelektronenspektren des Valenzbandbereichs aufzunehmen wurde als Photonenquelle eine UV-Lampe (Modell UVL-HI-384, Thermo VG Scientific) verwendet [209]. Die UV-Lampe besteht aus einer Anode, einer Kathode, einer Quarzkapillare, einer Spannungsversorgung und einem Gaseinlass. Bei einer angelegten Spannung von 5 kV zwischen der Anode und der Kathode wird Helium vom Gaseinlass in die Quarzkapillare eingelassen. Bei einem ausreichend hohen He-Druck und einer Anodenspannung von ca. 5 kV wird eine Entladung gezündet. Die begleitende Photonenemission besteht aus der He-I-Linie mit einer Photonenenergie von 21,22 eV und aus der He-II-Linie (40,81 eV). In dieser Arbeit wurde die He-I-Linie ($P_{He} \sim 3 \times 10^{-8}$ mbar) zur Photoelektronenspektroskopie (PES) verwendet.

Zur Aufnahme eines UP- bzw. XP-Spektrums wurde die Probe ca. 3 cm vor dem Eingang des Energieanalysators (siehe Abb. 34, Hemisphärischer Energieanalysator, EA 125, Firma Omicron) gebracht. Der Energieanalysator arbeitet wie ein Energiefilter, der mit einer einstellbaren Fensterbreite ΔE (Passenergie) den gesamten Bereich der kinetischen Energien scannt und dabei den Fluss der Photoelektronen detektiert, $I(E)$. Nur Elektronen mit Energien innerhalb des ausgewählten Energiebereiches können durch das Energiefenster passieren und werden detektiert.

Der Energieanalysator besteht aus drei Hauptkomponenten:

1. Elektrostatische Linsen
2. Hemisphärische Halbkugel und
3. Detektor

Die von der Probe emittierten Elektronen passieren erst die elektrostatischen Linsen, wo die Elektronen auf den Eintrittsspalt der Analysatorhalbkugel fokussiert werden. Die hemisphärischen Halbkugel bestehen aus vier Komponenten:

- Eintrittsspalt (Eintrittsblende): Die Öffnung dieses Spaltes kann je nach der gewünschten Auflösung eingestellt werden (1 mm x 12 mm, 1 mm Diameter, 2 mm Diameter, 6 mm Diameter und 6 mm x 12 mm).
- Innere Halbkugel: In Betrieb wird an diese Halbkugel eine positive Spannung angelegt, damit die Elektronen, die keine ausreichende kinetische Energie besitzen, an diese Halbkugel angezogen werden können.
- Äußere Halbkugel: An dieser Halbkugel wird eine negative Spannung angelegt, damit die Elektronen mit höherer kinetischen Energie von der Elektronenlaufbahn abgelenkt werden.
- Austrittsspalt (Austrittsblende): Durch diese Spalte passieren nur die Elektronen, die sich auf einer bestimmten Kreisbahn befinden, welche durch die Analysatorspannung eingestellt werden kann. Die Austrittsblende ist wie der Eintrittsspalt verstellbar: 1 mm x 10 mm, 3 mm x 10 mm und 5 mm x 11 mm (siehe Abb. 34).

Durch Variieren der beiden Spalte und der Passenergie ist es möglich, eine bessere Auflösung zu erreichen. Diese ist näherungsweise gegeben durch:

$$\Delta E = E_p(d/2R_0 + \alpha^2)$$

wobei E_p die Passenergie, d die Breite der Eintrittsblende, R_0 der mittlere Halbkugelradius des Energieanalysators (hier 125 mm) und α der halbe Eintrittswinkel der Elektronen im Bogenmaß darstellen. Die Passenergie wird durch Variieren der angelegten Spannung zwischen der inneren und äußeren Halbkugel eingestellt. Um eine konstante Energieauflösung zu erhalten, wird auch die Passenergie konstant gehalten. Die UP-Spektren, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, wurden mit einer Eintrittsöffnung von 1 mm und einer Passenergie von 10 eV (50 eV für XPS) erhalten. Für $\alpha = 3^\circ$ und $R = 125$ mm ergibt sich eine Auflösung von 0,06 eV (0,3 eV für XPS) [210].

Hinter dem Austrittsspalt befindet sich ein Elektronenverstärker (Channeltron, Verstärkungsfaktor ca. 10^8), der messbare Pulse liefert. Das Ausgangssignal ist die Pulsrate, die proportional zu der Intensität der emittierten Photoelektronen ist.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), die auch als ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) bekannt ist, benutzt monochromatische Röntgenstrahlung und erreicht damit tiefliegende Rumpfstände des untersuchten Materials. Die XP-Spektroskopie wurde Mitte der 1960er Jahre von Kai Siegbahn und seiner Arbeitsgruppe an der Universität Uppsala in Schweden entwickelt [211].

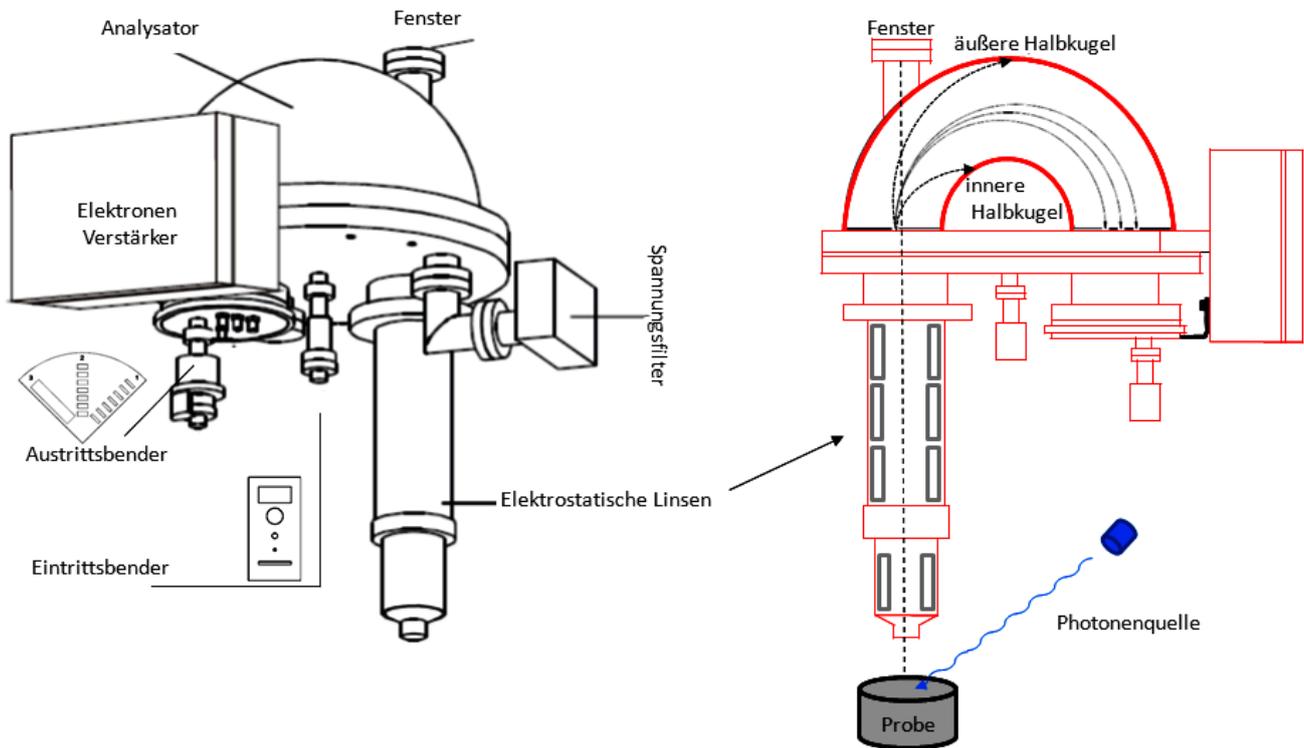


Abbildung 34: Hemisphärischer Energieanalysator (Omicron, EA 125 [210]).

Für XPS werden typischerweise Mg $K\alpha$ - (1253,6 eV) und Al $K\alpha$ -Emissionen (1486,6 eV) als Quelle der Röntgen-Strahlung eingesetzt. Zunehmend findet jedoch auch die Synchrotronstrahlung als attraktive Quelle mit variabler Wellenlänge breite Verwendung. Die Eindringtiefe der Röntgen-Strahlung im Festkörper erreicht $\sim 10 \mu\text{m}$. Dagegen beträgt die Informationstiefe dieser Spektroskopie lediglich 10 nm. Der Grund hierfür ist, dass die unelastische mittlere freie Weglänge λ (IMFP, *inelastic mean free path*) der Photoelektronen im Festkörper sehr gering ist. Abbildung 35 zeigt die universale IMFP-Kurve für Elektronen mit verschiedener kinetischer Energie. Es ist zu sehen, dass IMFP bei niedrigen Energien (3 - 5 eV) ca. 10 nm erreicht und im Bereich 30 - 100 eV bis auf 0,1- 0,8 nm abfällt. Erst ab 200 eV und höher steigt die IMFP wieder an [212]. Diese Eigenschaft macht die XPS zu einer einzigartigen oberflächenempfindlichen Messmethode.

Während sich die maximale kinetische Energie der emittierten Photoelektronen mit der Photonenenergie variieren lässt, bleibt die Bindungsenergie der Elektronen für ein bestimmtes Element in einem bestimmten chemischen Zustand unverändert. Deswegen wird in XP-Spektren die Intensität der emittierten Elektronen gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Diese Bindungsenergie wird mittels Gleichung 15 berechnet, wobei die Austrittsarbeit der Elektronen an der Probe und dem Spektrometer identisch gesetzt wird, indem das Potential der Probe und

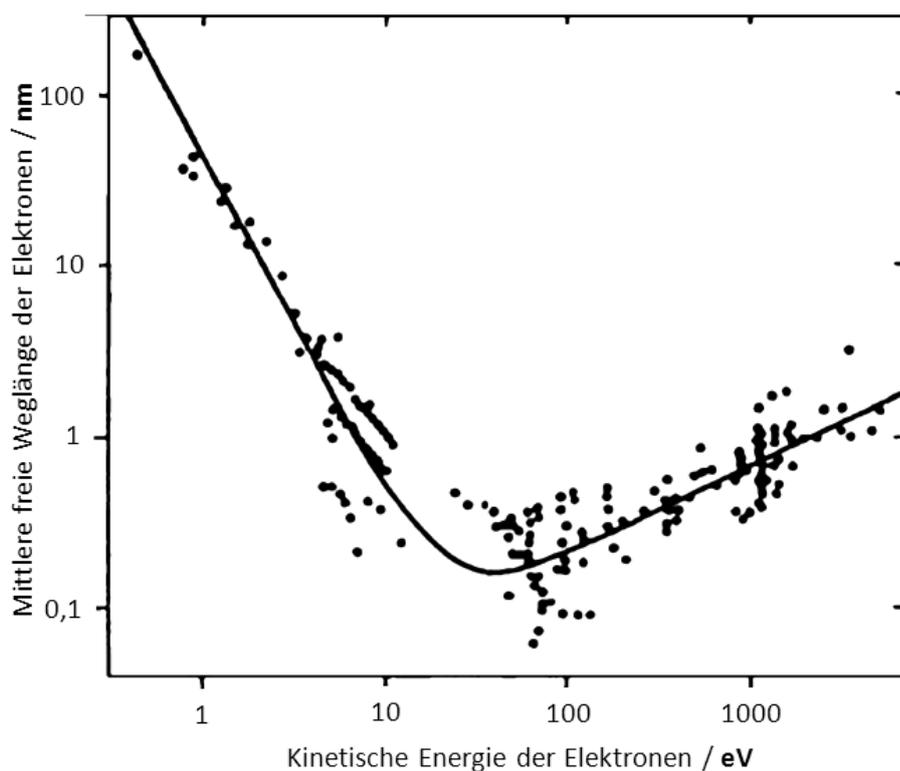


Abbildung 35: Die Mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper [212].

des Spektrometers auf Masse gelegt wird.

$$E_b = h\nu - E_k \quad (15)$$

Da jedes Element eine spezifische Struktur der Rumpfstände besitzt, kann die XP-Spektroskopie zur Elementanalyse neuer Materialien eingesetzt werden. Zusätzlich können mittels XPS auch die relativen Konzentrationen der Elemente im Oberflächenbereich gemessen werden. Die Intensität der Photoelektronen, die aus einem bestimmten Rumpfniveau stammen, kann als Produkt mehrerer Faktoren dargestellt werden. Der größte Beitrag kommt jedoch von dem Produkt des Photonenflusses und des Wechselwirkungsquerschnittes für die Ionisation des bestimmten Rumpfstandes. Diese Querschnitte sind tabelliert und hängen von der Photonenenergie $h\nu$ und der Symmetrie der Orbitale des jeweiligen Rumpfstandes ab. In dieser Arbeit wurde die Elementzusammensetzung der zweikomponentigen Systeme mittels der XPS-basierten Methode nach folgender Gleichung bestimmt.:

$$\frac{N_A}{N_B} = \left(\frac{I_A/\sigma_A}{I_B/\sigma_B} \right) \quad (16)$$

wobei N_i die Anzahl, I_i die Intensität und σ_i der Wechselwirkungsquerschnitt (*atomic sensitivity*

factor) der Komponente i darstellen (Für die Tabelle der ASF siehe folgende Literaturangaben [189, 213, 214]).

Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS)

UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wurde in den frühen 1960er Jahren eingeführt [215]. Aufgrund der relativ niedrigen Energie der UV-Strahlung (He I: 21,22 eV und He II: 40,81 eV) wird sie zur Untersuchung der Valenzelektronen der Materialien verwendet. Da die Valenzelektronen für die Bildung der chemischen Bindungen verantwortlich sind, ist die UV-Photoelektronenspektroskopie besonders für die Untersuchung der elektronischen Struktur der adsorbierten Moleküle an Oberflächen geeignet. Mithilfe der UP-Spektren ist es auch möglich, Informationen über die Art der Adsorption (Chemisorption/Physisorption) zu gewinnen. Anders als XPS ist UPS für eine quantitative Analyse ungeeignet, da bei niedrigen Photonenenergien der photoelektrische Wirkungsquerschnitt für verschiedene Energien sehr unterschiedlich ist. Die UP-Spektren liefern auch Informationen über die Austrittsarbeit der adsorbierten Phase. Hierzu wird die Energiedifferenz zwischen den Sekundärelektronen (die minimale kinetische Energie der Elektronen, $E_{kin,min}$) und der Energie der UV-Lichtquelle (die maximale kinetische Energie der Elektronen, $E_{kin,max}$) benötigt.

$$\phi = hv - \Delta E \quad (17)$$

wobei ($\Delta E = E_{kin,max} - E_{kin,min}$) ist. Eine schematische UP-Spektrum ist in Abbildung 36 dargestellt.

4.4.3 Raman-Schwingungsspektroskopie

Die Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen führt zu einem geringen Teil zur Streuung der Photonen. Die elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet, hierbei kommt es zu keiner Änderung der Photonenenergie. Neben der Rayleigh-Streuung gibt es auch einen anderen Streuprozess, der allerdings mit einer viel geringeren Wahrscheinlichkeit stattfindet, die nichtelastische Stokes- und anti-Stokes-Streuung, die in Abbildung 37 skizziert ist. Diese Streuung kommt durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Elektronendichte der Moleküle zustande und enthält Informationen über das streuende Molekül. Die Frequenz der Photonen ändert sich bei der Wechselwirkung mit der Probe. Diese Frequenzänderung liefert Informationen über Schwingungs-, Rotations- und andere Übergänge im Molekül. Raman-Spektroskopie kann zur Untersuchung der festen, flüssigen und gasförmigen Phase eingesetzt werden.

Ein Raman-Spektrometer besteht aus einer Lichtquelle (Laser), einer Probe und einem Detektor. Da die Intensitäten der inelastischen Streuung (Raman-Streuung) im Vergleich zu den

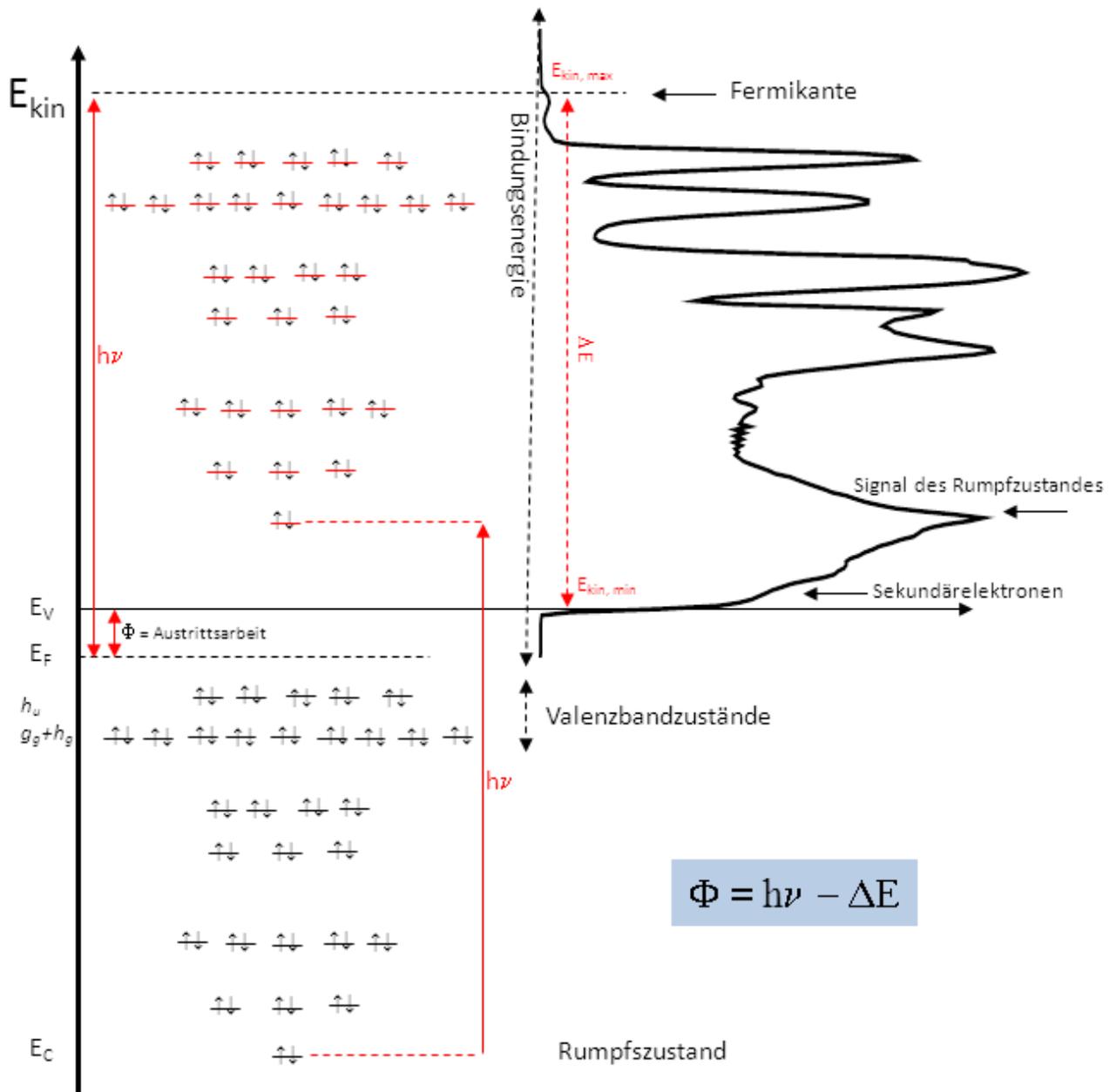


Abbildung 36: Schematische Darstellung eines C₆₀ UP-Spektrums.

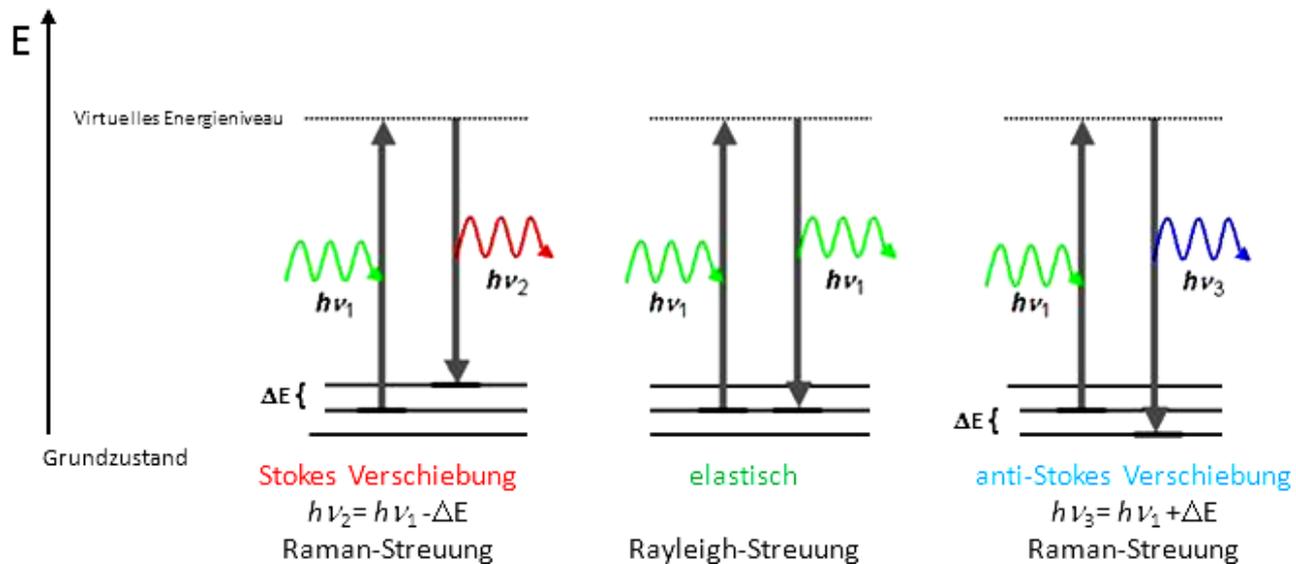


Abbildung 37: Hauptübergänge in der Raman-Spektroskopie.

Intensitäten der elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) sehr klein sind, wird im Raman-Spektrometer meist ein Resonanzfilter verwendet, um das Signal der Rayleigh-Streuung zu blockieren. Um die Intensität des Ramansignals zu verstärken ($\sim 10^6 - 10^8$ [216]), wurden in dieser Arbeit UHV-kompatible SERS-Proben (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Renishaw Diagnostics, Klarite, KLA-313) verwendet. Der Aufbau der Analysekammer ermöglicht uns, Raman-Spektren *in situ* zu untersuchen. Abbildung 38 zeigt das in dieser Arbeit verwendete Raman-Spektrometer (RXN1 Analyzer with NCO 1.3 optics, Kaiser Optical Systems, Invictus excitation laser 785 nm, 20 mW). Um Raman-Spektren *in situ* zu messen, wurde an die Analysekammer ein verschiebbares Edelstahlrohr mit einem MgF_2 -Fenster angeflanscht. Im Betrieb wird die Probe ca. 1 cm vor das MgF_2 -Fenster platziert und der Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Die Intensität des Raman-Signals wird durch Drehen oder Verschieben der Probe in x -, y - und z -Richtungen maximiert.

4.4.4 Rastersondenmikroskopie (STM, AFM)

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der Oberflächentopographie der neuen Materialien. Diese Aufgabe wurde mittels AFM- und STM-Messungen realisiert. Beide Geräte befinden sich außerhalb der UHV-Anlage. Folglich mussten die Fullerenmaterialien *ex situ* untersucht werden.

In den frühen 1980er Jahren wurde von G. Binnig und H. Rohrer eine neue Technik zur Untersuchung der Oberflächenstruktur entwickelt, wodurch erstmals die Oberflächenstrukturen in ato-

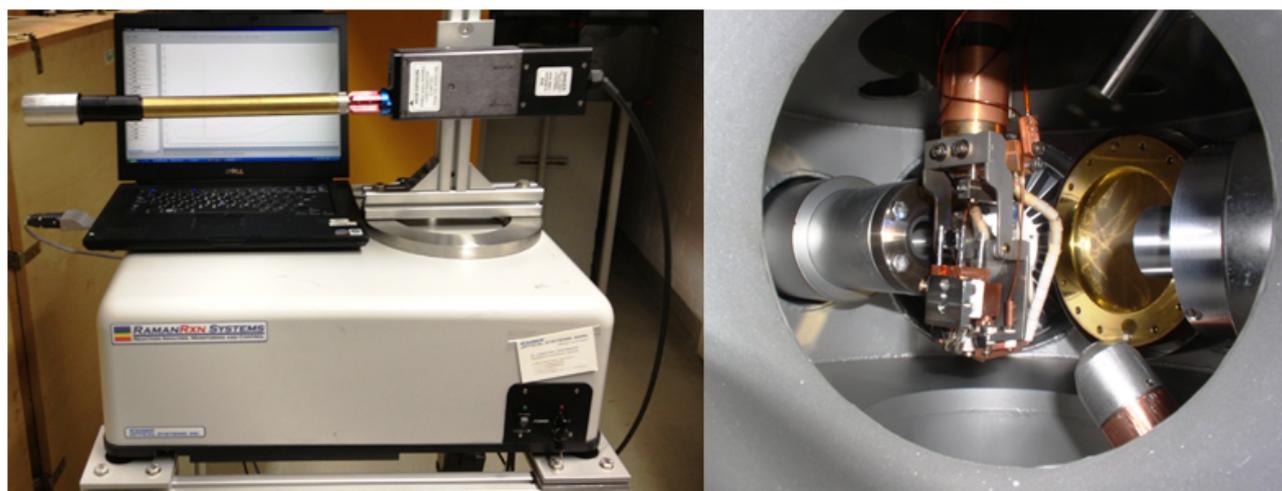


Abbildung 38: Aufnahmen des Raman-Spektrometers.

marer Auflösung wiedergegeben werden konnten [217]. Durch die schnelle Verbreiterung dieser Methode wurde eine ganze Familie verwandter Techniken (Rastersondenmikroskopie, SPM) entwickelt, die zusammen mit STM in der gleichen Kategorie eingestuft werden können. Die wichtigsten dieser Familie sind die Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) und die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM).

Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Abbildung der Oberflächenstruktur von Metallen und Halbleitern auf atomarer Skala wurde erst mittels STM möglich. Hierbei wurde eine atomar scharfe metallische Spitze an die Probe so angenähert, dass zwischen Spitze und Probe ein Tunnelstrom fließen konnte. Die Bewegung wird mithilfe piezoelektrischer Zylinder entweder durch die Verschiebung der Spitzenposition in x, y, z -Richtungen oder durch die Verschiebung der Probe durchgeführt. Die für die STM-Experimente verwendeten Spitzen werden meist aus einem metallischem Draht (W, Pt/Ir oder Rh/Ir-Legierungen) gefertigt. STM basiert auf einem quantenmechanischen Phänomen, dem sogenannten Tunnel-Effekt zwischen der Spitze und der Probe. Nach der Quantenmechanik können Elektronen von einem Bereich zum anderen durch eine Potentialbarriere eindringen, was klassisch verboten ist. In erster Näherung (kleine Tunnelspannung, freie Elektronen) gilt für den Tunnelstrom:

$$I_t \sim U_{Bias} \cdot \exp\left(\frac{-2(2m_e\phi d)^{1/2}}{\hbar}\right) \quad (18)$$

wobei I_t der Tunnelstrom, U_t die Biasspannung, ϕ die effektive Austrittsarbeit, m_e die Masse der Elektronen, $\hbar = h/2\pi$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und der d Tunnelabstand

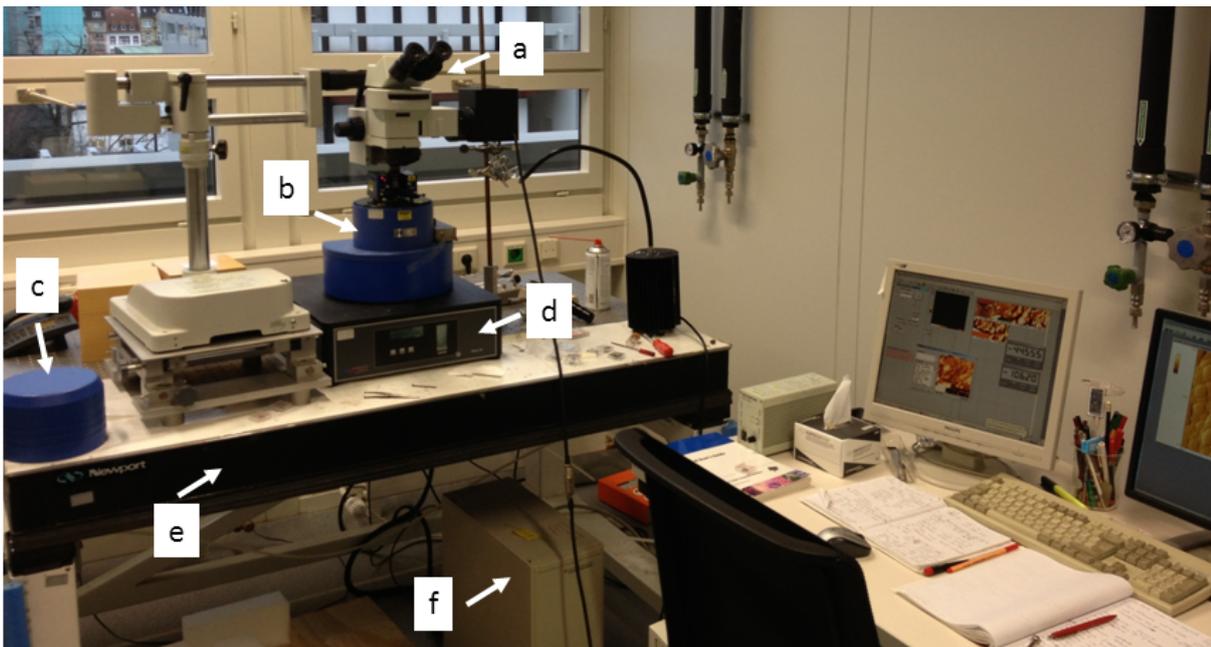


Abbildung 39: Aufnahme der AFM-Apparatur: a) Binokular, b) Messeinheit, c) Abdeckhaube, d) Aktive Schwingungsdämpfung, e) Passive Schwingungsdämpfung und f) AFM-Elektronikeinheit.

ist. Der Tunnelstrom zeigt eine exponentielle Abhängigkeit vom Tunnelabstand und spielt für das Auflösungsvermögen der STM eine wichtige Rolle [218, 219].

Die STM-Messungen in dieser Arbeit wurden in der Depositionsapparatur unter UHV Bedingungen vorbereitet und durch den Probentransfer mit einer mobilen UHV-Transfereinheit (Vakuumkoffer, siehe Abb. 18) ins Institut für Physik am KIT gebracht. Anschließend wurde der Vakuumkoffer an die STM-Apparatur des Arbeitskreises von Prof. Wulfhekel angeflanscht und die Probe in die STM-Apparatur transferiert. Alle STM-Messungen wurden hier unter UHV-Bedingungen und bei 4 K durchgeführt.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Wie oben erwähnt wird STM zwar an Metallen oder halbleitenden Materialien angewandt, jedoch nicht an Isolatoren, da diese nicht leitend sind. Um auch die Oberflächentopographie von Isolatoren abzubilden, wurde im Jahre 1986 von G. Binnig, C. Quate und C. Gerber die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) entwickelt [217]. Im Gegensatz zur STM werden bei der AFM nicht der Tunnelstrom, sondern die *vdWaals*-Kräfte zwischen Spitze und der Oberfläche gemessen.

Ein AFM besteht aus einem Cantilever mit einem Durchmesser von 10 nm (z.B. NCS18, μ -Masch) mit einer integrierten scharfen Spitze aus Silizium oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) und ei-

nem optischen Detektor. Durch Rastern der Probe mit der Spitze wird der Cantilever durch die Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Oberflächenatomen abgelenkt. Diese Ablenkung der Cantilevers wird von optischen Sensoren detektiert. Die Topographie der Oberfläche kann nach der Bearbeitung der Messdaten mit einer Software abgebildet werden.

Die Fullerenmaterialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, weisen eine hohe chemische Stabilität an Luft auf. Die hergestellten Proben aus der Depositionsapparatur wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (Autoprobe CP, Park Scientific Instruments, bzw. Autoprobe CP2, Veeco Instruments; Siehe Abb. 39) *ex situ* untersucht. Detaillierte Informationen über den Aufbau und die Funktionsweise des hier verwendeten AFM wurde in [187] beschrieben.

5 nIPR-Fullerenmaterialien

5.1 Dünne C_n-Filme

Zu den wichtigsten neuen Fullerenmaterialien gehören zweifelsfrei die nIPR-Filme, die mittels des modifizierten LECBD*-Verfahrens auf inerten HOPG-Oberflächen gezüchtet wurden. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der dünnen nIPR-Filme beschrieben. Es geht hier vorrangig um die thermische Stabilität, die Struktur des Valenzbandes und die Schwingungseigenschaften der dünnen C_n-Filme. Der Schwerpunkt liegt in der Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Größe der molekularen Bausteine, d.h. von der C_n-Käfiggröße.

Wachstum der Fullerenmaterialien

Die Fullerschichten wurden unter UHV-Bedingungen hergestellt und anschließend *ex situ* an Luft mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM), in der Regel bei Raumtemperatur, untersucht. Alle Bilder wurden im *non-contact*-Modus aufgenommen.

Abbildung 40 zeigt die Oberflächentopographie der C₆₀-Submonolagen auf HOPG: a) 0,1 MLE (T_S= 300 K, E₀= 1 eV) und b) 0,5 MLE (T_S= 300 K, E₀= 6 eV). Die Topographie der Oberfläche ist von kompakten 2D-Inseln geprägt. Alle C₆₀-Inseln zeigen glatte Ränder. Die schwache *vdWaals*-Käfig-Käfig-Wechselwirkung, E(C_n-C_n)= 275 meV [87], ist für die Stabilität der Inseln verantwortlich [220, 221]. Die Wechselwirkung eines C₆₀-Käfigs mit der HOPG-Oberfläche E(C_n-S) ist vergleichbar schwach [222, 223]. Im ersten Wachstumsstadium sind einige C₆₀-Käfige an Stufenkanten und atomaren Defekten gebunden und wirken damit als Nukleationszentren für weitere Käfige. Die Aktivierungsenergie für die laterale Diffusion auf der Graphitoberfläche ist sehr gering (13 meV [29]). Folglich wird schon bei Raumtemperatur eine starke Diffusion der Käfige auf der Oberfläche erwartet [224]. Aufgrund der kleinen Diffusionsbarriere und der energetischen Relation E_{diff}« E(C_n-S)~ E(C_n-C_n) werden kompakte 2D-Inseln mit glatten Rändern gebildet. Ein mobiler C₆₀-Käfig kann an die bereits entstandene Insel nur dann gebunden werden, wenn er eine mehrfach koordinierende Seite der Insel findet. Dieses Stabilisierungskriterium führt zum lateralen Inselwachstum (Erweiterung der Fläche einer Insel). Eine weitere Deponierung führt zur Bildung kleinerer Inseln auf den bereits vorhandenen großen Inseln. Die zweite Schicht beginnt zu wachsen (siehe Abb. 40, kleines Bild). Diese Inseln weisen jedoch keine glatten Ränder auf, sondern sind durch kleine dendritische Strukturen geprägt. Die Aktivierungsbarriere für die Diffusion der C₆₀-Käfige auf der Insel ist durch die starke Korrugation der C₆₀-Unterlage deutlich erhöht (178-429 meV [225]) und wird vergleichbar mit der C₆₀-HOPG-Bindungsenergie (E_{diff} ~ E(C_n-S)). Diese Relation erklärt das Wachstum der

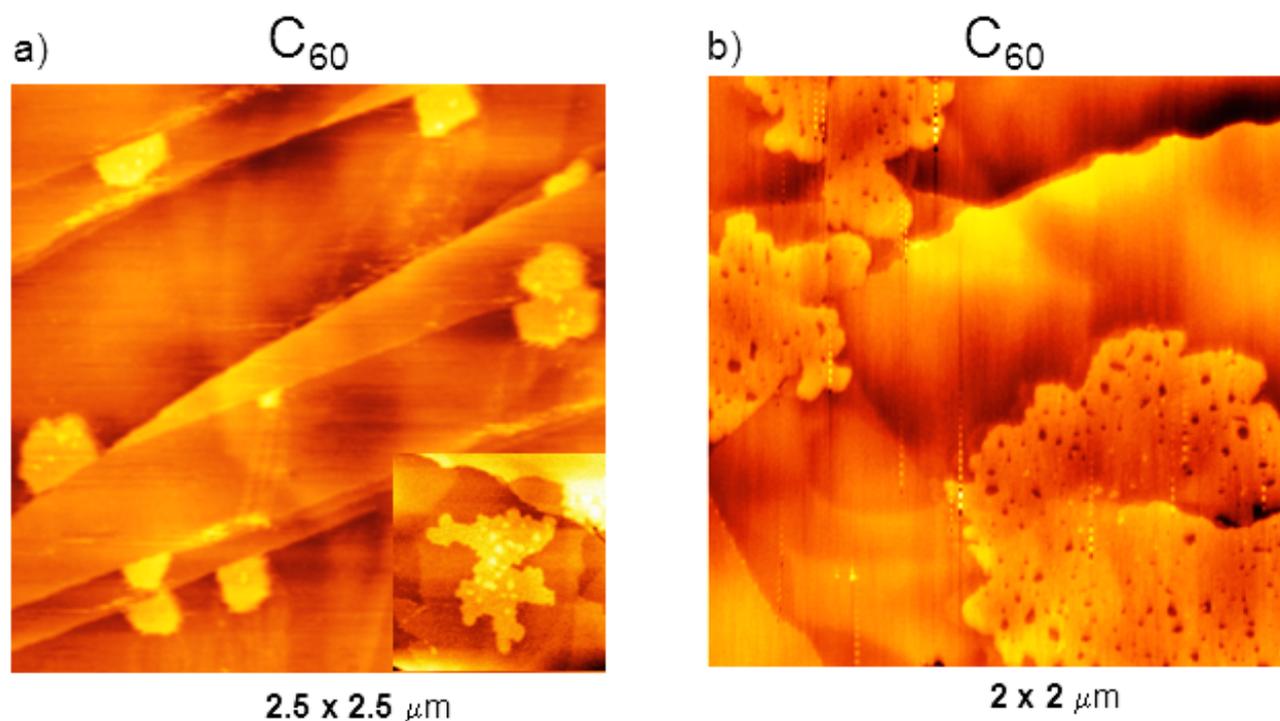


Abbildung 40: AFM-Bilder verschiedener C_{60} -Submonolagen, die auf HOPG deponiert wurden: a) 0,1 MLE ($T_s = 300$ K, $E_{kin} = 1$ eV) und b) 0,5 MLE ($T_s = 300$ K, $E_{kin} = 1$ eV). Die Topographie ist durch kompakte 2D-Inseln geprägt. Alle C_{60} -Inseln zeigen glatte Ränder [226].

zweiten Lage. Die kinetische Energie der C_{60} -Käfige (a und b) E_{kin} (1 eV und 6 eV) spielt nicht die entscheidende Rolle bei der Inselbildung.

Für *nIPR*-Fullerene an Oberflächen hingegen weisen alle DFT-Rechnungen einheitlich auf die spontane Bildung der 3D-Aggregate hin, die kovalent stabilisiert sein sollten: (C_n ($n=28, \dots, 48, 60$)/Si(001) [227], C_{20} -Oligomere [228], C_{36} 2D-Polymere [229,230], C_{20} /Diamant [231]). Man kann also erwarten, dass diese Aggregation das Wachstum der *nIPR*-Filme auf Oberflächen dominieren wird. Die kovalenten Käfig-Käfig-Bindungen wirken wie eine Falle für einen mobilen Käfig an der Oberfläche und unterbinden damit die Oberflächenmobilität der Käfige. Dendritische Inseln können somit erwartet werden.

Die Topographie der *nIPR* C_{58} -Filme auf HOPG-Oberflächen wurde systematisch untersucht [33]. Die Topographie ist stark von der kinetischen Energie der C_{58}^+ -Ionen und der Oberflächentemperatur abhängig. Bei niedriger Energie, $E_{kin} < 9$ eV, wurden stark dendritische 2D- C_{58} -Inseln beobachtet. Diese wurden mit steigender kinetischer Energie kleiner und kompakter. Die Erhöhung der Oberflächentemperatur führt zur Bildung weniger dendritischer Inseln. Diese Beobachtungen können erklärt werden, wenn man zwei Mechanismen annimmt, die für den Energieverlust der C_{58}^+ -Ionen verantwortlich sind: 1) die unelastische Umwandlung der primären kinetischen Energie E_0 der aufprallenden Käfige in kinetischer Energie der par-

allelen Bewegung auf Terrassen E_{II} und 2) die Abschwächung der E_{II} -Komponente aufgrund der molekularen Reibung der Käfige in ihrer hyperthermischen Bewegung an der Oberfläche. Man kann sich hier zwei Orientierungen der *nIPR*-Käfige am Rand eines Aggregates vorstellen:

- mit der *nIPR*-Seite nach außen gerichtet (reaktive Stelle B). Die freien Reaktionszentren sind so für weitere Bindungen zugänglich,
- die *nIPR*-Seite ist mit anderen Käfigen des Aggregates so gebunden, dass die *IPR*-Seite des Käfigs nach außen gerichtet ist (nichtreaktive Stelle A).

Beide Orientierungen sind entscheidend für die Fähigkeit der Insel, weitere Käfige am Rand zu adaptieren. Die Bindungsenergie kann man dann zwischen vier verschiedenen lokalen Bindungstypen (A-A, A-B, B-A und B-B) unterscheiden: E_{bind} ($E(A-A) < E(A-B) = E(B-A) \ll E(B-B)$). Im Fall A-A ist die Käfig-Käfig-Wechselwirkung ähnlich wie die *vdWaals*-Wechselwirkung ($E(A-A) \sim 0,6$ eV [232]). Die Bindungsenergie der Fälle A-B oder B-A ist viel stärker als $E(A-A)$. Für die stärkste B-B-Wechselwirkung von zwei kovalent gebundenen benachbarten *nIPR*-Seiten ergibt sich eine entsprechende Wechselwirkungsenergie von $E_{bind} \sim 1,9$ eV. [232]. C_{58} -Inseln, die unter SL-Bedingungen (*soft landing*) hergestellt wurden, sind im thermodynamischen Sinn metastabil. Die schwachen A-A- und A-B-Verbindungen können durch thermische Behandlung in den B-B-Zustand überführt werden. Durch Erwärmung des Systems können die A-A- und A-B-Bindungen dissoziiert werden und die befreiten Käfige finden über die aktivierte Oberflächendiffusion die reaktiven B-Stellen am Rand einer Insel. Dort kann ein neuer B-B-Zustand gebildet werden. Man kann also erwarten, dass durch Tempern der Oberfläche das gesamte Adsystem in einen stabileren Zustand überführt werden kann.

Abbildung 41 zeigt drei AFM Bilder der Umwandlung der Oberflächentopographie von RT C_{58} über 550 K bis zu 1100 K. Die dendritischen Inseln dominieren die Oberflächentopographie bei Raumtemperatur (a) sie werden durch das Heizen des Substrates (bei 550 K) in ein polymerartiges Netzwerk umgewandelt (b). Das Erhöhen der Oberflächentemperatur bis zu 1000 K führt zunächst zur C_{58} -Desorption und dann zu einer Umlagerung und Stabilisierung der Käfige vorwiegend an den Stufenkanten der Oberfläche. Diese topographische Umwandlung der Benetzungsart unterstützt das vorgeschlagene 4-Zustände-Modell einer metastabilen C_{58} -Schicht (A-A, A-B, B-A und B-B). Die molekularen Eigenschaften dieser irreversibel verbundenen Materialien werden im nächsten Kapitel weiter beschrieben.

Abbildung 42 zeigt die Topographie einer C_{58} - und einer C_{68} -Submonolage, die in etwa gleichen Mengen auf der HOPG-Oberfläche deponiert wurden ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K). Im Gegensatz zu den glatten runden $C_{60}(I_h)$ -Inseln, zeigen alle AFM-Bilder der *nIPR*-Fullerenfilme dendritische Inselstrukturen. Diese Beobachtung des Inselwachstums in diskreten Richtungen bestätigt die

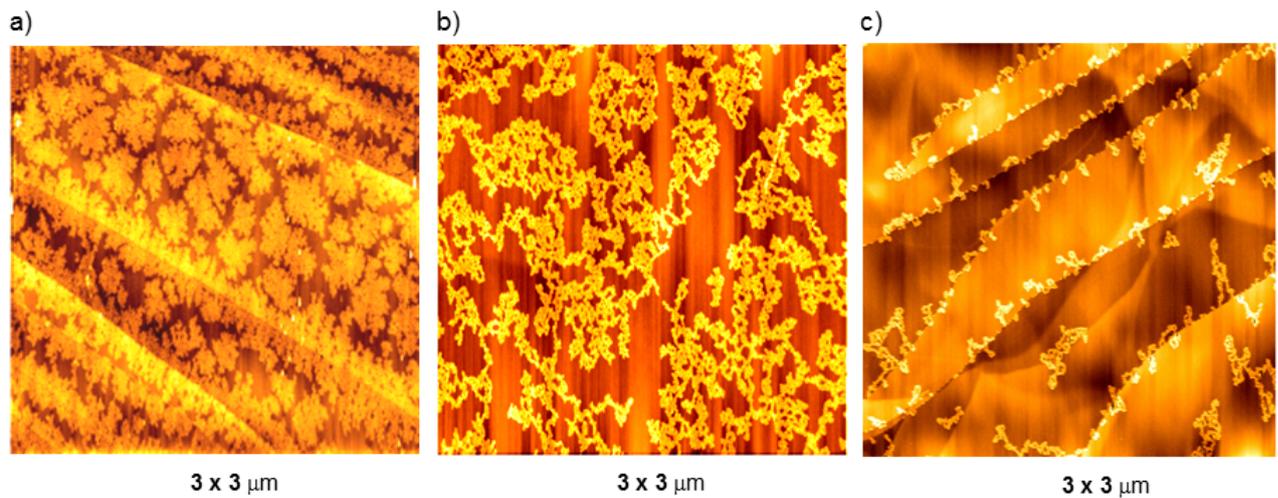


Abbildung 41: AFM-Bilder einer HOPG-Oberfläche: (a) nach der Deposition von 1,5 MLE C_{58}^+ -Ion ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K), b) nach dem Tempern der Oberfläche bei 550 K für 120 s, c) nach dem Heizen der Oberfläche bis zu 1100 K [226].

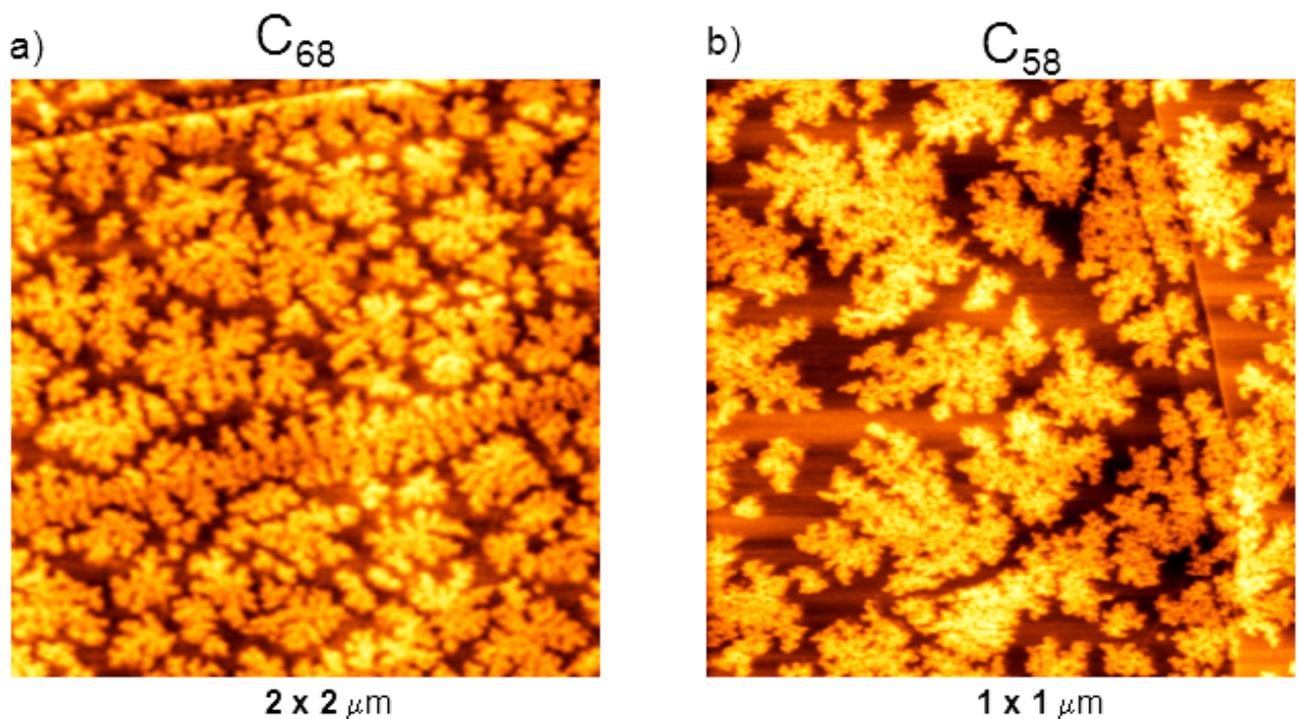


Abbildung 42: AFM-Bilder von C_{68} - (a) und C_{58} -Filmen (b) ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K, jeweils 1 MLE C_{68} und 1,5 MLE C_{58}) [226].

theoretischen Vorhersagen, dass die reaktiven *nIPR*-Käfige kovalent miteinander verbunden werden. Andere *nIPR*-Fullerene (C_{50} - C_{68}) zeigen ein vergleichbares Wachstum über die Bildung der dendritischen Inseln. Das Wachstum der *nIPR*-Lagen an HOPG erfolgt in drei nacheinander folgenden Stadien:

1. Bildung kleiner Aggregate (Keime) an reaktiven Defekten der Oberfläche (Stufenkanten, atomare Defekte im Graphennetzwerk, Domänengrenzen),
2. laterales Wachstum dendritischer 2D-Inseln auf der Basalfläche,
3. Bildung pyramidenförmiger 3D-Strukturen noch vor der Benetzung der ersten Monolage.

Aufgrund der Tatsache, dass C_{50} -, C_{58} - und C_{68} -Käfige unterschiedlich viele reaktive Stellen haben (siehe nächster Abschnitt), ist zu erwarten, dass verschiedene Struktur motive in der Topographie dieser *nIPR*-Filme auftreten. Auf der mesoskopischen Längenskala ($< 5 \mu\text{m}$) wurden jedoch keine markanten Unterschiede der dendritischen Inseln aufgelöst.

Thermische Stabilität der *nIPR*-Fullerenfilme

Die Topographiebilder der *nIPR*-Schichten haben gezeigt, dass das Wachstum durch dendritische C_n -Aggregate geprägt ist. Es stellte sich nun die Frage, ob die festen *nIPR*-Filme sublimieren (vergleichbar mit der Sublimation der C_{60} -Filme). Dazu wurden systematisch TD-Spektren von unterschiedlichen C_n -Filmen aufgenommen [226]. Abbildung 43 zeigt eine Serie von TD-Spektren von unterschiedlich dicken C_{68} - (a) und C_{58} -Filmen (b). Abbildung 43a zeigt vier TD-Spektren, die während der Sublimation der unterschiedlich dicken C_{68} -Filme aufgenommen wurden (eine Schichtdicke von 0,4 MLE bis zu 5 MLE, schwarze Kurven). Als Referenz wurde auch eine TD-Messung am vergleichbaren C_{70} als dem nächsten *IPR*-Film durchgeführt (Schichtdicke ~ 2 MLE, graue Kurve). Im Vergleich zu C_{70} ($T_m \sim 585$ K) liegt das Desorptionsmaximum in den C_{68} -TD-Spektren bei wesentlich höheren Temperaturen: $T_m(C_{68}) = 750\text{-}820$ K. Folglich zeigt der *nIPR*-Film eine höhere thermische Stabilität, als der *IPR*- C_{70} -Film. Bei einer vergleichbaren Filmdicke von C_{68} und C_{70} sind die TD-Spektren von C_{68} mindestens zweimal breiter, als die von C_{70} ($\delta w(C_{68}) \approx 115$ K und $\delta w(C_{70}) \approx 55$ K). Diese Verbreiterung deutet auf ein breites Spektrum der unterschiedlich gebundenen C_{68} -Käfige hin. Gemäß der einfachen Redhead-Analyse ist die Aktivierungsenergie für die Desorption proportional zu der Temperatur, bei der eine maximale Desorptionsrate (T_m) beobachtet wird [196]. Für einen 5 MLE dicken C_{68} -Film bekommt man nach Redhead eine Aktivierungsenergie für die Desorption von 2,1 eV pro Käfig.

Abbildung 43b zeigt eine Serie von C_{58} -TD-Spektren, die bei unterschiedlich dicken *nIPR*- C_{58} -Filmen aufgenommen wurden (von 0,5 MLE bis zu 16 MLE). Im Vergleich zu C_{68} -TD-Spektren

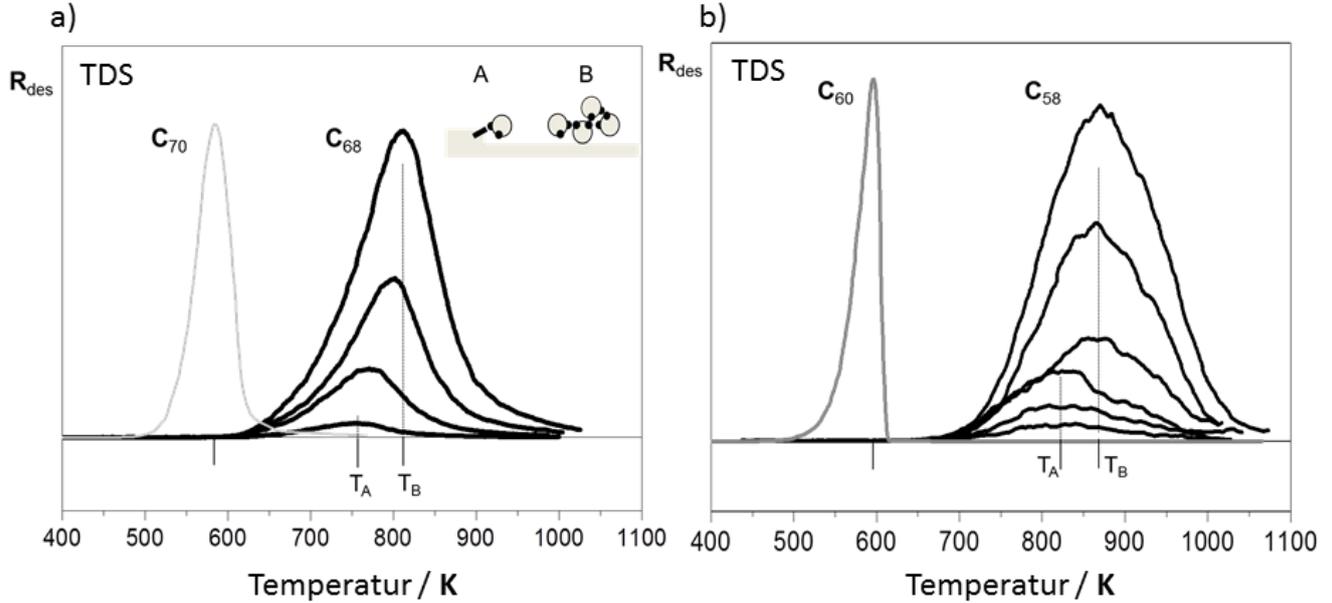


Abbildung 43: Thermische Desorptionsspektren (TDS): a) TDS eines 2 MLE dicken C_{70} -Filmes im Gegensatz zu C_{68} -Filmen ($T = 300$ K, $E_{kin} = 6$ eV, $\beta \sim 5$ Ks $^{-1}$, Dosis der C_{68} von $\sim 0,4$ bis 5 MLE), das kleine Bild zeigt mögliche Käfigverknüpfungen, die zur Verschiebung von $T_A \rightarrow T_B$ führen, b) TDS eines 1,6 MLE dicken C_{60} -Filmes im Gegensatz zu C_{58} -Filmen ($T = 300$ K, $E_{kin} = 6$ eV, $\beta \sim 5$ Ks $^{-1}$, C_{58} -Dosis von $\sim 0,5$ bis 16 MLE) [226].

zeigen die C_{58} -TD-Spektren Desorptionsmaxima bei höheren Temperaturen (schwarze Kurve). Im Gegensatz dazu zeigen vergleichbar dicke C_{60} -Filme ein Desorptionsmaximum (graue Kurve) bei viel niedrigeren Temperaturen ($T_m \sim 575$ K). Aus der Redhead-Analyse erhält man folgende Werte für die Aktivierungsenergie für die Desorption: $E_{des}(C_{58}) \approx 2,35$ eV und $E_{des}(C_{60}) \approx 1,63$ eV. Der zweite auffällige Unterschied zwischen den C_{68} - und C_{58} -TD-Spektren ist die Breite des Desorptionspeaks. C_{58} -TD-Spektren sind deutlich breiter, als die von C_{68} ($\delta w(C_{58}) \approx 180$ K und $\delta w(C_{68}) \approx 115$ K). Zum Vergleich zeigen die C_{60} - und C_{70} -TD-Spektren wesentlich schmalere Breiten ($\delta w(C_{60}) \approx 35$ K und $\delta w(C_{70}) \approx 55$ K). Diese Breiten geben die Vielfalt möglicher kovalenter Bindungen eines repräsentativen Käfigs im Material wieder. Diese Zahl skaliert mit der Zahl der $nIPR$ -Reaktionszentren am C_n -Käfig. Laut DFT-Rechnung ist der stabilste C_{58} -Käfig mit drei solchen Zentren ausgestattet, wobei der C_{68} -Käfig nur 2 $nIPR$ -Stellen hat.

Die hohe thermische Stabilität der $nIPR$ - C_{58} - und $nIPR$ - C_{68} -Filme ist im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen, die man für hochkohäsive C_{20} -, C_{36} - und C_{50} -Festkörper gemacht hat [38]. Die energetischen Relationen: $E_{des}(C_{68}) < E_{des}(C_{58})$ und $\delta w(C_{68}) < \delta w(C_{58})$ müssen also auf die Molekularstruktur der $nIPR$ -Bausteine der Materialien zurückgeführt werden.

Man kann näherungsweise die Sublimationsenergie mit der gesamten Bindungsenergie eines repräsentativen Käfigs gleichsetzen. Die Bildungsenergie eines Aggregats, das aus N Käfigen besteht, kann folgendermaßen errechnet werden: $E \sim k E(A-A) + l E(A-B) + m E(B-B)$, wobei $N = k + l + m$ ist (k, l und m , die Anzahl der Käfige mit A-A, A-B und B-B-Bindungen). Die mittlere Koordinationszahl m eines C_n -Käfigs kann als Produkt der Zahl der *nIPR*-Zentren am Käfig m^* und die Zahl der möglichen Orientierungen (k, l, m) der Käfige berechnet werden, wenn man die kristallographische Struktur des Materials kennt. Die *nIPR*-Festkörper sind eher porös mit einer lokalen Periodizität, die durch die Verteilung der Reaktionszentren am einzelnen Käfig geprägt ist. Deshalb kann man lediglich nur eine Proportionalität zwischen der mittleren Koordinationszahl m und der Desorptionsenergie E_{des} vermuten. Die maximale Koordinationszahl im B-B-Zustand der C_{58} -Käfige ist $m^* = 3$, die mittlere Koordinationszahl im Material wird sicherlich kleiner sein ($m < m^*$), d.h. manche Reaktionszentren werden nicht kovalent benetzt. Wenn man die deutlich schwächeren Zustände, A-A und A-B vernachlässigen kann, so bleibt $E_{des} \sim mE(B-B)$. Damit kann das wichtigste Resultat der TD-Messungen: $E_{des}(C_{60}) < E_{des}(C_{68}) < E_{des}(C_{58})$ mit der Zahl der Reaktionszentren am Baustein des Materials erklärt werden ($0 < 2 < 3$) (siehe Abb. 45).

Abbildung 44 zeigt eine Serie von C_n -TD-Spektren, die bei der Sublimation verschiedener ~ 20 MLE dicker C_n -Filme (C_{68} , C_{66} , C_{64} und C_{62}) aufgenommen wurden ($T = 300$ K, $E_{kin} = 6$ eV). Im Vergleich zum dicken $C_{70}(D_{5h})$ -Film weisen alle *nIPR*-Filme viel höhere Sublimationstemperaturen auf. Die entsprechenden Desorptionsmaxima T_m liegen zwischen 775 K und 825 K und weisen eine klare Käfiggrößenabhängigkeit auf. Alle TD-Spektren zeigen einen offensichtlich breiteren Desorptionspeak, als der für C_{70} -TDS gemessene. Interessanterweise sind C_{64} -TD-Spektren etwa doppelt so breit, wie die anderen und bestehen aus zwei Gauß-Komponenten, die auf die Existenz von zwei unterscheidbaren Isomeren hindeuten.

Analog zu der C_{62} - C_{68} -TDS-Serie zeigen auch die TDS-Messungen von *nIPR*- C_{50} - C_{58} ähnliche thermische Eigenschaften und Käfiggrößenabhängigkeiten [28, 29], wobei die Desorptionsmaxima T_m dieser kleinen *nIPR*-Fullerene im Bereich von 815 K für C_{58} bis 950 K für C_{50} liegen. Eine andere Ähnlichkeit zur TDS von C_{62} - C_{68} -Fullerenen ist die Breite des Desorptionspeaks. Es besteht die Peakbreite von $\delta w(C_{50}) \sim 210$ K für C_{50} . Je kleiner der Käfig ist, desto breiter werden demnach die Desorptionspeaks.

Abbildung 45 fasst die Käfiggrößenabhängigkeit der mittleren Desorptionsenergie für alle TDS Messungen zusammen. Es gilt, je kleiner der *nIPR*-Käfig (als Baustein des Materials), desto höher ist die Desorptionsenergie der Käfige aus diesem Material ($E_{des}(n) \sim a/R_n$). Für C_{50} -Filme beträgt demnach die Desorptionsenergie 2,6 eV und für C_{68} -Filme, die aus größeren Käfigen bestehen, liegt der Wert bei $\sim 2,1$ eV. Wie erwartet, weisen die einzigen

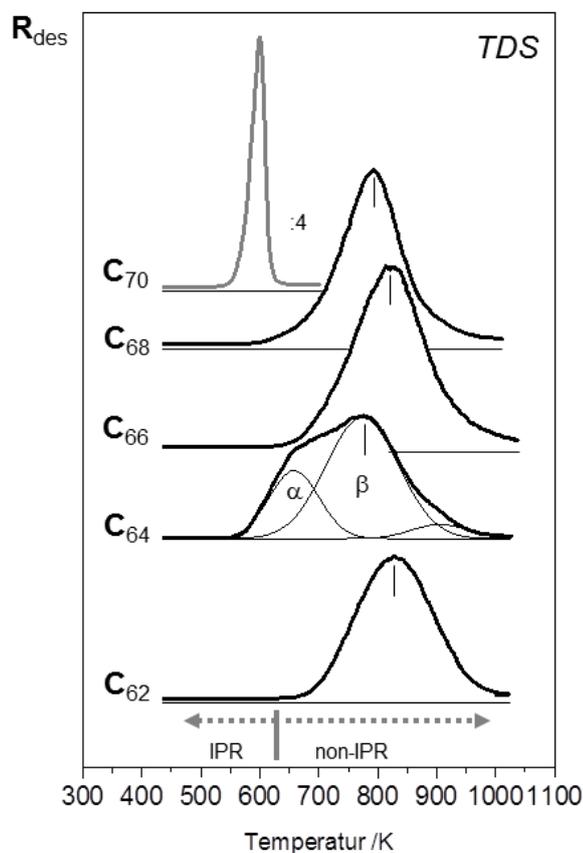


Abbildung 44: TD-Spektren verschiedener massenselektierter C_n -Filme ($n= 70, 68, 66, 64$ und 62) ($T= 300$ K, $E_{kin}= 6$ eV, $\beta \sim 5$ Ks $^{-1}$, Filmdicke ~ 20 MLE, die Intensität der C_{70} -TDS wurde durch 4 dividiert) [226].

signifikanten Abweichungen von diesem Trend nur die *vdWaals* stabilisierten *IPR*-Filme auf. Dank der DFT-Rechnungen kennen wir bereits die Molekularstruktur der stabilsten C_n -Käfige und damit auch die Zahl der reaktiven Stellen am Käfig ($m^*(C_{68})= 2 - m^*(C_{50})= 6$). Nimmt man an, dass das LECBD*-gezüchtete Material aus den stabilsten Käfigen besteht, wird die Funktion $E_{des}(n)$ auf die Zahl der Reaktionszentren (benachbarte Pentagone) am jeweiligen Käfig und damit auf die mittleren Koordinationszahlen zurückgeführt. Die experimentellen E_{des} -Werte wurden pro kovalenter Bindung zwischen zwei Reaktionszentren in benachbarten Käfigen umgerechnet ($\varepsilon(n)=E_{des}(n)/m^*$). Damit erhält man die mittlere Dissoziationsenergie eines C_n - C_n -Dimers. Die dadurch entstandene Relation kann man mit folgender Funktion rekonstruieren $\varepsilon(n)= -1,47+ 0,038n$ (in eV). Die errechneten Werte der Dissoziationsenergie einer kovalenten 2AP-2AP-Bindung zwischen isolierten Dimeren ($E(C_{50}= C_{50})= 2,61$ eV, $E(C_{58}= C_{58})= 1,93$ eV [232]) sind deutlich höher als die entsprechenden $\varepsilon(n)$ Werte. Dieser Vergleich kann erneut auf die Relation zwischen der mittleren und maximalen Koordinationszahl zurückgeführt werden, $m < m^*$. Diese wird nachvollziehbar, wenn man die mit dem LECBD*-

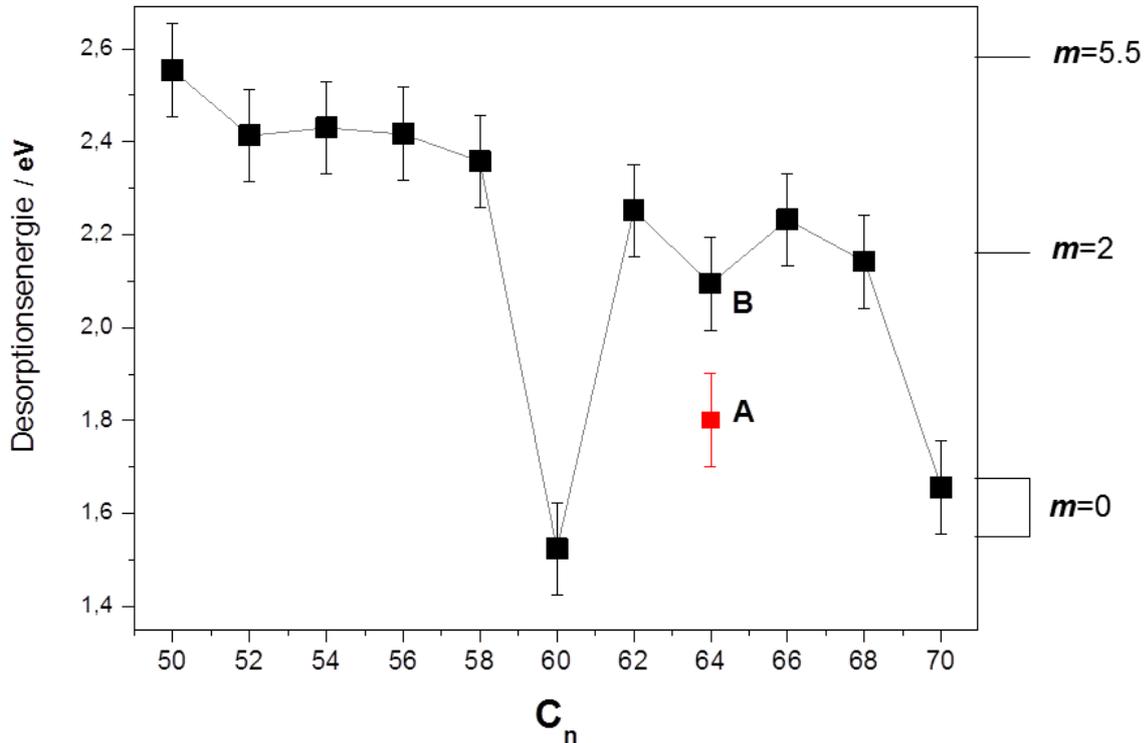


Abbildung 45: Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Anzahl der Kohlenstoffatome, die den elementaren Baustein der monodispersen Filme bilden bzw. von der Größe des Käfigs ($T = 300 \text{ K}$, $E_{kin} = 6 \text{ eV}$, $\beta \sim 5 \text{ Ks}^{-1}$, Filmdicke $\sim 20 \text{ MLE}$) [226].

Verfahren einhergehenden möglichen sterischen und kinetischen Hinderungen in die Diskussion miteinbezieht.

Elektronische Struktur der *nIPR*-Filme in Abhängigkeit von der Käfiggröße

Die elektronische Struktur der *nIPR*-Filme wurde mittels UPS (21,2 eV) und XPS (1253,6 eV) untersucht.

In Abbildung 46 wird die Valenzbandstruktur (VB) der C_{68} - und C_{58} -Filme mit der VB-Struktur der *IPR*-Filme verglichen. Während das VB des C_{70} -Films im HOMO-Bereich fünf verschiedene Komponenten aufweist, zeigt das VB von C_{68} im HOMO-Bereich ein breites Dublett, das ca. $\sim 0,3 \text{ eV}$ unter dem Fermi-Niveau liegt (siehe Abb. 46a). Während das HOMO-Band vom C_{60} -Film aus einem bekannten Dublett besteht, das mit zwei scharfen, fast Gauß-Komponenten gefittet werden kann, zeigt das HOMO-Band der C_{58} -Filme drei unterscheidbare Komponenten, die in E_F Richtung um $\sim 0,5 \text{ eV}$ verschoben sind (siehe Abb. 46b). Die offensichtlichen Modifikationen des VB der *nIPR*-Filme werden auf die *nIPR*-Stellen im C_n -Käfig zurückgeführt, weil diese in den Referenzkäfigen nicht vorkommen. Zusätzlich haben die DFT-Rechnungen die markante Triplett-Struktur im HOMO-Band der C_{58} -Filme nahezu perfekt rekonstruiert

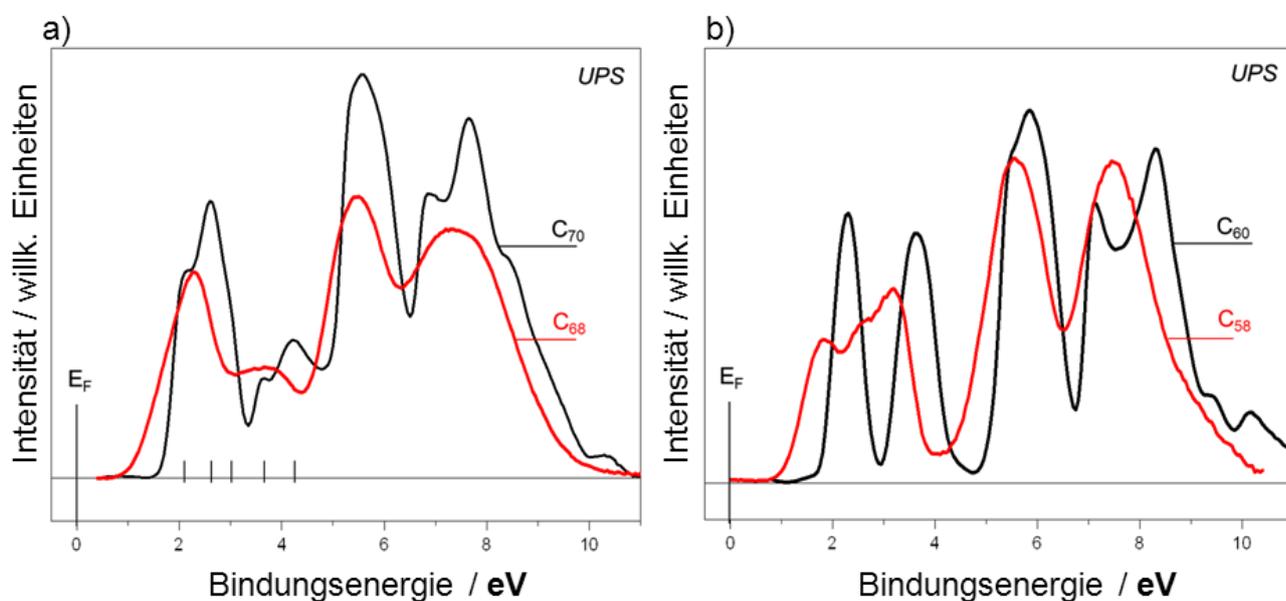


Abbildung 46: Ein Vergleich der VB-DOS-Strukturen, die mittels UPS für *IPR*- und *nIPR*-Filme gemessen wurden. Das UP-Spektrum a) eines C_{70} -Films vs eines C_{68} -Films und b) eines C_{60} -Films vs eines C_{58} -Films. Alle Filme wurden unter exakt den gleichen Bedingungen erzeugt und spektroskopiert ($T = 300$ K, $E_{kin} = 6$ eV, $\Delta = 8$ MLE, $h\nu = 21,2$ eV) [226].

(am Beispiel der C_{58} -Oligomere [31]). Daher wird die Triplett-Struktur im HOMO-Band als ein Marker der 2AP-Stellen verstanden. Diese Zuordnung wird durch weitere UP-Spektren der C_{56} -, C_{54} -, C_{52} - und C_{50} -Filme unterstützt (siehe Abb. 47). Die offensichtliche Abhängigkeit der Struktur des HOMO-Bandes von der Käfiggröße (n) wird mit den Unterschieden in der lokalen Struktur des 2AP-Motivs erklärt. Mit kleineren n -Werten steigt der mittlere pyramidale Winkel und damit auch die sterische Spannung. Die letztere ist verantwortlich für die veränderten C-C-Bindungslängen und Bindungswinkel zwischen den Atomen, die an dem 2AP-Motiv beteiligt sind. Man kann demnach die HOMO-DOS Profile in der $C_{60} \rightarrow C_{58} \rightarrow C_{56} \rightarrow \dots$ -Familie mit den lokalen Veränderungen an den 2AP-Stellen erklären.

Die Familie der *nIPR*-Filme, die durch die Fragmentierung des C_{70} -Mutterkäfigs entstanden ist (C_{68} , C_{66} , C_{64} und C_{62}), zeigt signifikant unterschiedliche HOMO-DOS Strukturen.

Während das HOMO-Band eines C_n -Films aus der $[C_{60}]_n$ -Familie mit nur drei Gauß-Komponenten (ν , η und μ) angepasst werden kann, werden für eine Rekonstruktion des HOMO-Bandes eines C_n -Materials aus der $[C_{70}]_n$ -Familie mindestens vier Gauß-Komponenten (α , β , γ und δ) benötigt (siehe Abb. 47). Die HOMO-DOS Struktur variiert mit n . Wie bei der $[C_{60}]_n$ -Familie wird diese Abhängigkeit durch lokale Veränderung des 2AP-Motivs erklärt. Mit fallendem n wächst die sterische Spannung und somit wird die Molekularstruktur des Reaktionszentrums verändert.

Offensichtlich gilt auch in der $[C_{70}]_n$ -Familie, dass die elektronische Struktur der *nIPR*-Filme stark von der Größe der Bausteine abhängt. Es gibt keine gemeinsame Struktur in dem HOMO-Band der beiden $[C_{60}]_n$ - und $[C_{70}]_n$ -Familien. Stattdessen kann man die unterschiedlichen HOMO-DOS Profile als ein Kriterium der Zugehörigkeit eines Films zu einer der beiden Familien nutzen.

Ionisationspotential (IP)

Das Ionisationspotential (IP) eines Materials kann durch die Austrittsarbeit (ϕ) des Films und durch die Bindungsenergie des höchstbesetzten Orbitals [$E_b(\text{HOMO})$] über folgende Relation $\text{IP} = E_b(\text{HOMO}) + \phi$ berechnet werden. Die Austrittsarbeit wird aus dem UP-Spektrum nach der Formel $\phi = h\nu - \Delta E$ abgeleitet [Photonenenergie ($h\nu$), die Breite des Spektrums (ΔE)]. Diese Verfahren sind einfach und definieren exakt das Vakuum- und das Fermi-Niveau. Bei allen Filmen, die auf HOPG deponiert wurden, ist der Nullpunkt der Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau der HOPG-Oberflächen gelegt. Die Austrittsarbeit der dünnen C_n -Filme variiert nur leicht mit der Größe der C_n -Käfige (von 4,7 eV bis zu 4,8 eV). Demnach liegt die Austrittsarbeit der *nIPR*-Filme bei $4,75 \pm 0,06$ eV und für *IPR*-Fullerene bei $4,60 \pm 0,06$ eV (C_{60}) und $4,70 \pm 0,06$ eV (C_{70}). Um die genaue Position des HOMO-Zustandes zu bestimmen, wurde das Profil des HOMO-Zustandes mit einer Gauß-Funktion gefittet und die energetische Lage des Maximums als $E_b(\text{HOMO})$ festgelegt. Abbildung 48 zeigt die resultierenden IP-Werte für $48 \leq n \leq 70$ (schwarze Quadrate). Zum Vergleich sind auch die IP-Werte aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31 G Niveau) für die stabilsten C_n -Käfige dargestellt (offene Kreise) [65, 232, 233]. Die grauen Kreise illustrieren die experimentellen Daten, die in der Gasphase für isolierte C_n -Käfige gemessen wurden [234].

Es ist deutlich zu sehen, dass die experimentellen IP-Werte gut mit den DFT-IP-Werten korrelieren. Das Ionisationspotential für C_n -Festkörper wurde nicht berechnet. Man kann also die Auswirkung der lokalen Architektur der C_n - C_n -Netzwerke bzw. der mittleren Koordinationszahl auf die IP-Werte noch nicht diskutieren. Die Korrelation zwischen den IP-Werten, die man für isolierte C_n -Monomere berechnet hat, und den experimentellen, die man für C_n -Festkörper gemessen hat, beeindruckt und wirft neue Fragen auf. Aufgrund der DFT-Rechnungen geht man davon aus, dass die experimentelle IP(n)-Abhängigkeit mit der lokalen Struktur der *nIPR*-Stelle erklärt werden kann. Bei dieser Annahme kommt man zu der Feststellung, dass der Festkörper C_n -Käfige beinhaltet, die noch freie Reaktionszentren (2AP) haben ($m < m^*$). Zusätzlich kann man den quasi *vdWaals* A-B-Zustand als einen ansehen, der die lokale Struktur einer 2AP-Stelle nur unwesentlich modifizieren kann.

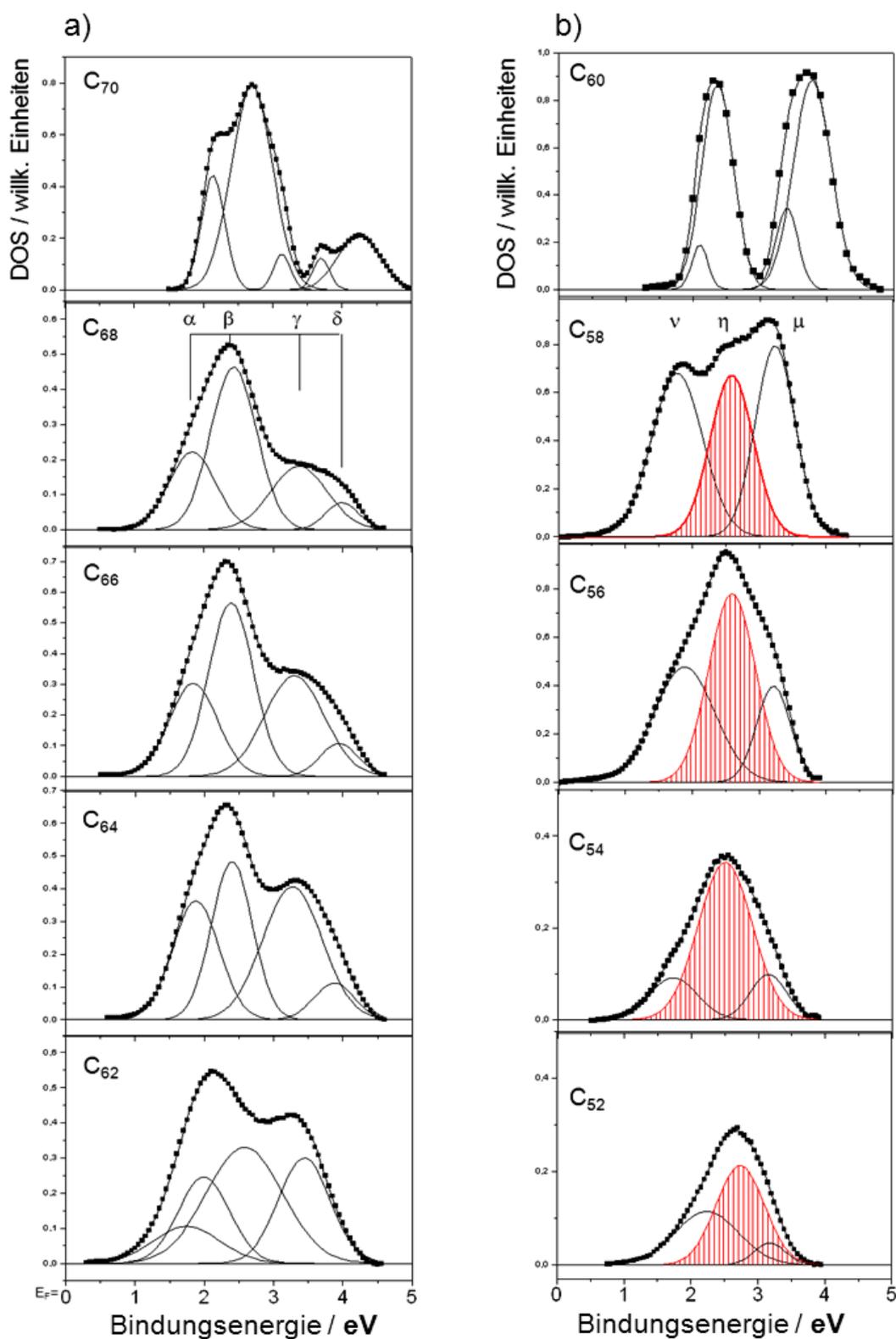


Abbildung 47: Der HOMO-Bereich des Valenzbandes von Filmen aus der [C₇₀]_n- (links) und [C₆₀]_n-Familie (rechts). Die gemessenen Spektren sind familienspezifisch: Während jedes HOMO-Band der [C₇₀]_n-Familie mit vier Gauß-Funktionen (α , β , γ und δ) rekonstruiert werden konnte, reichten drei Gauß-Funktionen aus, um jedes Spektrum der [C₆₀]_n-Familie fitten zu können, (ν , η und μ) [226].

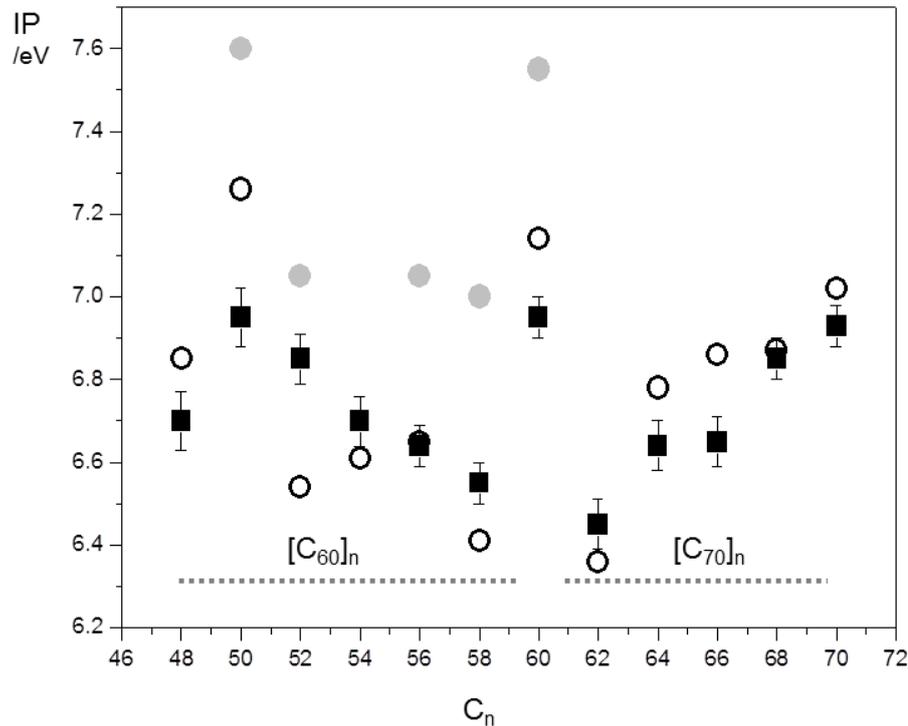


Abbildung 48: Die Abhängigkeit des Ionisationspotentials der *nIPR*-Filme von der Größe der einzelnen Bausteine der Filme, d.h. von der Anzahl der Kohlenstoffatome, die einen C_n -Käfig bilden. Die IP-Werte: aus dem Experiment mit C_n -Filmen (schwarze Quadrate), nach DFT- (offene Kreise) [65, 226, 232, 233] und aus dem Gasphasenexperiment mit isolierten C_n -Käfigen (graue Kreise) [234].

HOMO-LUMO-Bandlücke

Die Bandlücken (Δ) zwischen HOMO- und LUMO-Zuständen der *nIPR*- C_n -Filme können mittels UP-Spektroskopie gemessen werden, wenn der zunächst leere LUMO-Zustand mit Extradotieren besetzt wird. Beispielsweise wird durch eine leichte Dotierung der C_n -Filme mit Alkalimetallen der Elektronentransfer von einem elektropositiven Atom zum benachbarten elektronegativen C_n -Käfig induziert und damit ein C_n -Anion gebildet. Bei den Dotierungen müssen zwei Anforderungen erfüllt werden: 1) die Ionisierungsenergie der Alkaliatome soll kleiner, als die Bindungsenergie des LUMO-Zustands sein [$E_i < E_b(\text{LUMO})$ bezüglich des Vakuum-Niveaus] und 2) die relative Konzentration der dotierten Atome sollte so niedrig sein, dass vermieden wird, dass die Bildung von stöchiometrischen Fulleriden durch periodisch geordnete Kationen stabilisiert wird. Deswegen wurden kleine Mengen von Cs-Atomen ($\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) auf dicke C_n -Filme exponiert und anschließend der komplett besetzte Valenzbandbereich mittels UPS aufgenommen. Abbildung 49 zeigt zwei repräsentative Beispiele für die Modifikationen von Cs-dotiertem C_{70} und C_{68} (oben C_{70} und unten C_{68}). Um diese Spektren zu interpretieren, wurde die energetische Lage des neu besetzten LUMO-Zustandes durch Einpassen

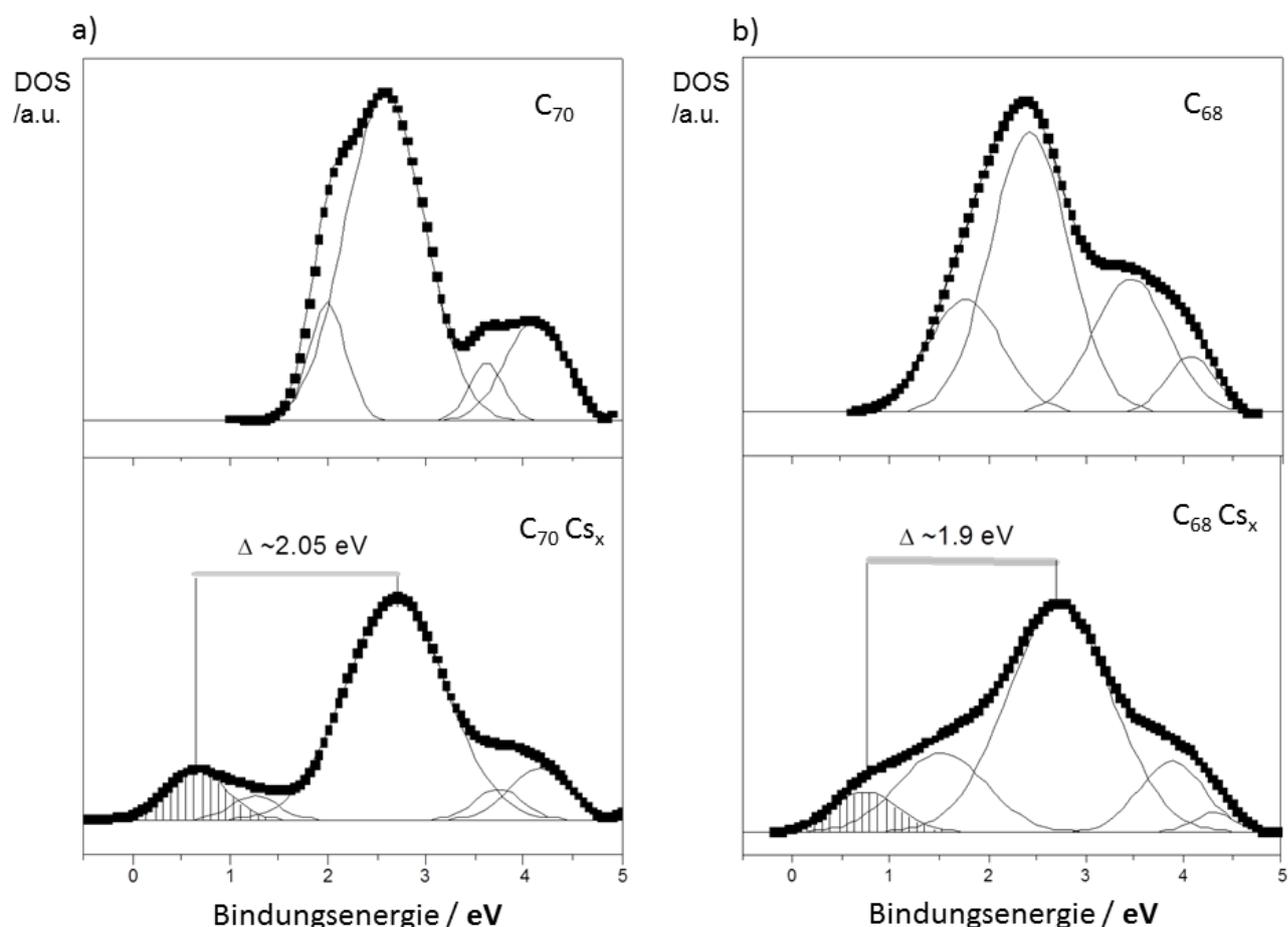


Abbildung 49: HOMO-LUMO-Bereich des Valenzbandes der C_{70} - und C_{68} -Filme (links und rechts) vor und nach der leichten Dotierung mit Cs-Atomen (entsprechend oberes und unteres Spektrum). Der energetische Abstand zwischen den besetzten HOMO- und LUMO-Zuständen definiert die Bandlücke: $\Delta (C_{70}) \sim 2,05$ eV und $\Delta (C_{68}) \sim 1,9$ eV [226].

mit Gauß-Komponenten bestimmt. Die schraffierten Gauß-Profile in Abbildung 49 zeigen den entsprechenden LUMO-Zustand. Als einfaches Maß für die Breite der Bandlücke (Δ) wurde die Energiedifferenz zwischen den Maxima der HOMO-Komponente und der neubesetzten LUMO-Komponente angenommen. Abbildung 50 fasst alle experimentell gefundenen Δ -Werte von C_{48} bis C_{70} zusammen.

Die *IPR*-Filme C_{60} und C_{70} zeigen, der hohen Stabilität und der Symmetrie entsprechend, sehr breite Bandlücken ($\Delta(C_{60}) \sim 1,95$ eV und $\Delta(C_{70}) = 2,05-2,15$ eV) [31]. Die neuen *nIPR*-Filme zeigen deutlich kleinere Δ -Werte ($\Delta_{nIPR} = 0,8-1,7$ eV). In dieser *nIPR*-Reihe stellen die C_{50} -Filme mit einem Δ -Wert von 1,7 eV eine Ausnahme dar. Dies bedeutet, dass im Einklang mit den DFT-Rechnungen die beteiligten C_{50} -Käfige eine hohe molekulare Symmetrie besitzen (B3LYP/6-31 G* Niveau).

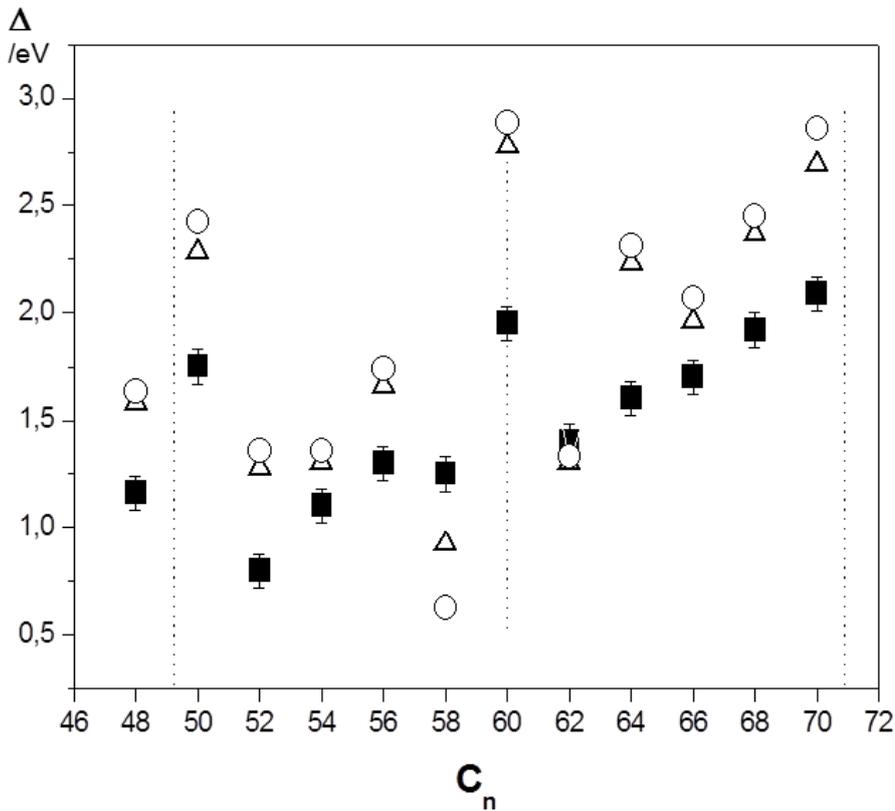


Abbildung 50: Experimentell bestimmte HOMO-LUMO-Bandlücke $\Delta(n)$ als Funktion der Käfiggröße (schwarze Quadrate). Zum Vergleich sind die DFT-Berechnungen der Δ -Werte gezeigt (offene Kreise, Dreiecke) [66, 226, 235].

Die Δ -Werte wurden bis heute nicht für C_n -Festkörper berechnet. Momentan kann man die Festkörperdaten nur mit denen vergleichen, die für isolierte C_n -Monomere im Vakuum bzw. mit DFT berechnet wurden. Diese sind für Fullerene von C_{48} bis C_{70} in Abbildung 50 dargestellt. Die Werte der Monomere korrelieren gut mit den Festkörperdaten, sind aber systematisch niedriger. Die mittlere Versetzung liegt bei $\sim 0,34$ eV. Diese kommt wahrscheinlich durch die Überschussladungen an Käfigen in isolierten Gasphasen- C_n zustande.

Als Fazit lässt sich sagen, dass alle *nIPR*- C_n -Filme zu der Gruppe der breitbandigen Halbleiter gehören. Damit sind sie die ersten monodispersen Kohlenstoffmaterialien mit einstellbarer Bandlücke. Man kann daher erwarten, dass sich auch die Lichtabsorption damit gestalten lässt.

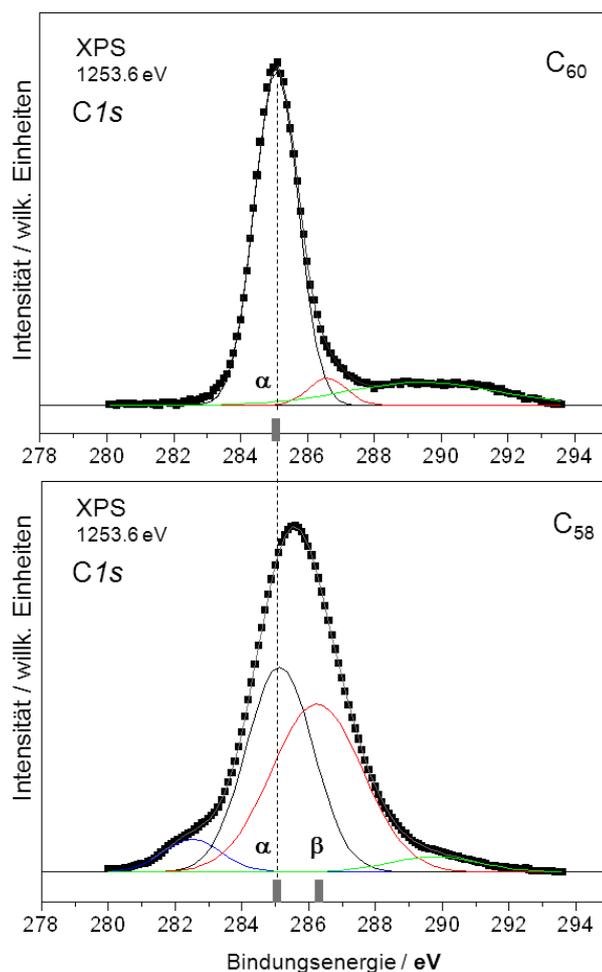


Abbildung 51: XP-Spektren dicker C_{60} - und C_{58} -Filme. Die Filme wurden auf einem n-dotierten Si-Wafern deponiert, um den Beitrag des Substrates zum C_{1s} -Signal ausschließen zu können ($E_{kin} \sim 6$ eV, $T = 300$ K, 8 MLE) [226].

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Es ist äußerst interessant, die chemische Verschiebung der C_{1s} -Zustände in den neuen *nIPR*-Filmen zu bestimmen und auf dieser Basis die wahren zwischenmolekularen Bindungen besser zu charakterisieren (z.B. -2AP—2AP-). Die elementare Frage nach dem Einfluss der wachsenden Krümmung der kleinen Fullereene auf die chemische Verschiebung stand hier im Vordergrund. Abbildung 51 zeigt zwei C_{1s} -XPS-Messungen an 8 MLE-dicken C_{60} - und C_{58} -Filmen, die an einer SiO_2 -Oberfläche gezüchtet wurden ($E_{kin} \sim 6$ eV, $T = 300$ K).

Das C_{60} -Material zeigt einen schmalen C_{1s} -Peak (FWHM von 1,6 eV, $E_b \sim 285,1$ eV) und einen breiten *shake-up*-Satellitenpeak in Richtung der höheren Bindungsenergien. Während der erste Peak durch eine Gauß-Komponente angepasst werden konnte, mussten für die Rekonstruktion des breiten Satellitenpeaks zwei Gauß-Komponenten ($\beta \sim 286,4$ eV und $\gamma \sim 289,5$ eV) eingesetzt

werden. Im Gegensatz zu den C_{60} -Filmen sind die XP-Spektren von C_{58} viel breiter ($\sim 3,1$ eV) und in Richtung höherer Bindungsenergien um ca. $\sim 0,55$ eV verschoben. Der C_{1s} -Zustand des C_{58} -Films konnte im Gegensatz zum C_{60} -Film mit zwei Gauß-Komponenten (α und β) gefittet werden. Diese zwei Komponenten haben ungefähr die gleiche Intensität und sind um 1,2 eV voneinander getrennt. Komponente β ist bei 286,3 eV positioniert und erscheint nicht im C_{60} -XP-Spektrum. Diese Komponente kann man also als spektroskopischen Marker der C_{58} -Filme betrachten. Die gemessene chemische Verschiebung ($\delta = 1,2$ eV) ist beeindruckend groß und kann auf die erhöhte Krümmung der C_{58} -Käfige zurückgeführt werden (verglichen mit der Krümmung in einem C_{60} -Käfig).

Interessanterweise findet man vergleichbare δ -Werte für einige amorphe Kohlenstofffilme [236]. Diese Korrelation erlaubt, die β -Komponente der sp^3 -Hybridisierung zuzuordnen, d.h. der Käfig-Käfig-Bindung, die eine Öffnung der Doppelbindung an der 2AP-Stelle bewirkt.

Vibronische Eigenschaften

Wie schon in anderen Abschnitten erwähnt, ist nicht sicher, welche Isomere mit dem LECBD*-Verfahren hergestellt werden. Die davor diskutierten Übereinstimmungen mit den DFT berechneten stabilsten, isolierten C_n -Käfigen deuten natürlich darauf hin, dass es sich hier um Bausteine der *nIPR*-Materialien handelt, die aus Oligomeren der stabilsten C_n -Monomere bestehen. Allerdings basieren die vorher vorgestellten Ergebnisse auf XPS, UPS und TDS-Messungen, die nicht empfindlich genug auf die unterschiedlichen Symmetrien der Bestandteile reagieren. Die Analyse der symmetriebedingten molekularen Schwingungen mittels Raman-Spektroskopie sollte helfen, die Frage der dominierenden Isomere in den C_n -Filmen zu entschlüsseln. Aus Intensitätsgründen wurden zwei Messreihen vorbereitet: (1) kleine Mengen von C_n -Material (Submonolagen) wurden auf dem Ramanverstärkenden strukturierten Au-Substrat (SERS) deponiert und untersucht, (2) auf dem inerten HOPG-Substrat konnten messbare Raman-Intensitäten erst bei großen Materialmengen erreicht werden (~ 500 nm Dicke). Bei der ersten Methode hat man die Chance, einzelne, voneinander getrennte Käfige zu detektieren. Das Problem besteht in der starken C_n /Au-Bindung, die in der Lage ist, die Symmetrie der einzelnen Käfige zu verändern. Zusätzlich wird durch diese Wechselwirkung die Entartung der Schwingungszustände aufgehoben und damit eine Vielzahl neuer Moden generiert, die möglicherweise die Interpretation der Daten deutlich erschwert. Bei der zweiten Methode bildet man das Bulkmaterial ab, d.h. man erfasst damit die C_n -Oligomere, bei denen anstelle der einzelnen Schwingungsmoden der isolierten Monomere ganze Schwingungsbanden vorliegen.

In Abbildung 52 ist eine Serie der Raman-Spektren der C_{50} -, C_{58} -, C_{60} -, C_{62} -Submonolagen dargestellt, die auf SERS-Substrat bei Raumtemperatur deponiert wurden. Als Referenz wird auch ein Raman-Spektrum einer dicken C_{70} -Schicht gezeigt (deponiert auf HOPG). Bei dieser

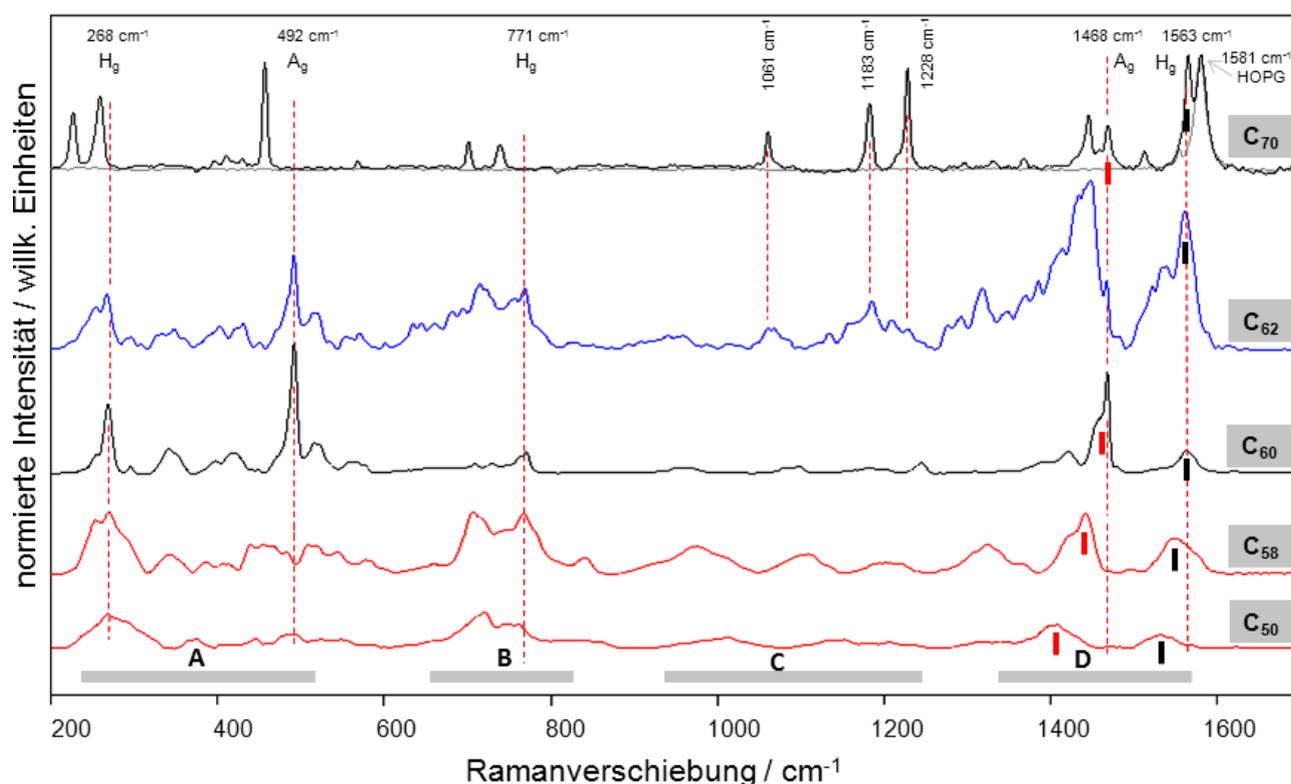


Abbildung 52: Raman-Spektren dicker C_{50} -, C_{58} -, C_{60} -, C_{62} - und C_{70} -Filme (Filmdicke > 7 MLE, Substrat: SERS außer C_{70} (HOPG), $E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K; alle Spektren wurden auf die gleiche Intensität der $H_g(1)$ -Mode normiert).

Darstellung der $nIPR$ -Filme sind Repräsentanten sowohl der $[C_{60}]_n$ - als auch der $[C_{70}]_n$ -Familie dabei. Die Auswertung der Spektren beginnen wir mit dem bereits bekannten Raman-Spektrum der $IPR-C_{60}$ Filme. Der C_{60} -Film auf SERS-Substrat zeigt hier drei starke Schwingungsmoden (in cm^{-1}): $H_g(268)$, $A_g(492)$ und $A_g(1468)$ und viele schwache Schwingungsmoden (in cm^{-1}): 432, 568, 709, 772, 1100, 1250, 1422 und 1563. Alle aufgelisteten Linien stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten sehr gut überein [237].

In der $[C_{60}]_n$ -Familie der $nIPR$ -Filme, von C_{58} bis C_{50} , verschwinden die starken charakteristischen C_{60} -Schwingungsmoden: $A_g(493\text{ cm}^{-1})$ und $A_g(1468\text{ cm}^{-1})$. Die starken H_g -Moden der C_{60} -Filme, $H_g(268\text{ cm}^{-1})$ und $H_g(771\text{ cm}^{-1})$, sind beide sichtbar in den Spektren der C_{58} - und C_{50} -Filme. Die moderate C_{60} - $H_g(1563\text{ cm}^{-1})$ Mode weist bei beiden C_{50} - und C_{58} -Filmen eine deutliche Verschiebung auf. Diese ist ca. zweimal größer beim C_{50} -, als beim C_{58} -Material. Ohne jegliche Analogie zu den bekannten C_{60} -Moden zeigen alle Filme der $[C_{60}]_n$ -Familie vier breite charakteristische Banden: A($220\text{--}340\text{ cm}^{-1}$), B($600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), C($950\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) und D($1350\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$). Alle vier Banden weisen sehr große Ähnlichkeit mit den bekannten Raman-Banden auf, die in den Spektren der C_{60} -Polymere gefunden wurden [238]. Alle Polymere, die durch hohen Druck und erhöhte Temperatur erzeugt wurden (O-, R-, und T-Phasen), wie auch zahlrei-

che lichtinduzierte C₆₀-Polymere, weisen unterschiedlich strukturierte A-, B-, C- und D-Banden auf [239, 240]. Der Übergang vom C₆₀-Fullerit zum Polymer ist mit einer deutlichen Verschiebung bzw. mit einer Intensitätsverringern der A_g(1468cm⁻¹)-Mode verbunden [238]. Gleichzeitig überleben die H_g(268 cm⁻¹)- und H_g(771 cm⁻¹)-Moden als verbreitete Bestandteile der A- und B-Banden. Alle Trends findet man in den *nIPR*-Filmen der [C₆₀]_n-Familie wieder. Die A_g-Mode zeigt eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung: C₆₀(1468 cm⁻¹), C₅₈ (~ 1442 cm⁻¹) und C₅₀(~ 1405cm⁻¹) (siehe rote Markierungen). Die moderate H_g(8)-Mode (1563cm⁻¹) wird wie in C₆₀-Polymeren leicht verstärkt und verschoben: C₆₀(~ 1563 cm⁻¹), C₅₈(1549 cm⁻¹) und C₅₀ (~ 1532 cm⁻¹).

Die gleichen Erkenntnisse können gewonnen werden, wenn man die Raman-Spektren der bekannten C₇₀-Polymerphasen [241] mit den hier gemessenen Spektren der *nIPR*-Filme aus der [C₇₀]-Familie vergleicht.

Es gibt einen signifikanten Unterschied zwischen den IPR-Polymeren und den *nIPR*-Filmen: Bei den *nIPR*-Polymeren ist die B-Bande deutlich stärker, als die A- und D-Banden in den IPR-Polymeren. Zusätzlich ist die Intensitätsverteilung der Peaks innerhalb der A-, B- und D-Banden signifikant unterschiedlich. Diese Eigenschaften können als der Raman-Marker der *nIPR*-Materialien gelten.

Aus dem Vergleich der Raman-Spektren der *nIPR*-Filme der [C₆₀]_n-Familie mit den bekannten Spektren der unterschiedlichen C₆₀-Polymere kann man also schließen, dass das *nIPR*-Material aus Oligomeren besteht, die wie bei der [2,2]-Cycloaddition kovalent stabilisiert sind. Folglich kann man das Konzept der Bildung der C_n-Polymere als den fundamentalen Mechanismus ansehen, der eine entscheidende Rolle bei dem LECBD*-Wachstumsverfahren spielt.

Im nächsten Experiment soll mittels der Raman-Spektroskopie geklärt werden, aus welchen Isomeren das C₅₈-Material besteht. Nach DFT-Rechnungen erwartet man zwei stabile Isomere, C₅₈(C_s) und C₅₈(C_{3v}), die energetisch kaum voneinander unterscheidbar sind. Im Depositionsexperiment werden die C₅₈-Käfige durch den Elektronenbeschuss der C₆₀-Fullerene als Folge einer Ionisations-, Aufwärmungs- und Fragmentierungskaskade erzeugt. Man könnte sich vorstellen, dass man durch die Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen, die für die Aufheizung und Fragmentierung zuständig sind, die C₆₀-Käfige höher anregen und damit neue C₅₈-Isomere erzeugen kann. Drei vergleichbar dicke C₅₈-Filme wurden gezüchtet. Diese Filme unterscheiden sich durch die kinetische Energie der Elektronen E_{kin,el.} voneinander, bei der die C₆₀→C₅₈ Konversion durchgeführt wurde. Abbildung 53 zeigt drei Raman-Spektren dieser Filme (E_{kin,el.} = 43, 56 und 100 eV). Das Ergebnis ist enttäuschend: alle drei Spektren sind identisch. Die stärksten, für C₅₈ charakteristischen Banden sind unabhängig von E_{kin,el.} [A(220-340 cm⁻¹), B(600-800 cm⁻¹) und C(1350-1480 cm⁻¹)]. Man kann also lediglich feststellen, dass

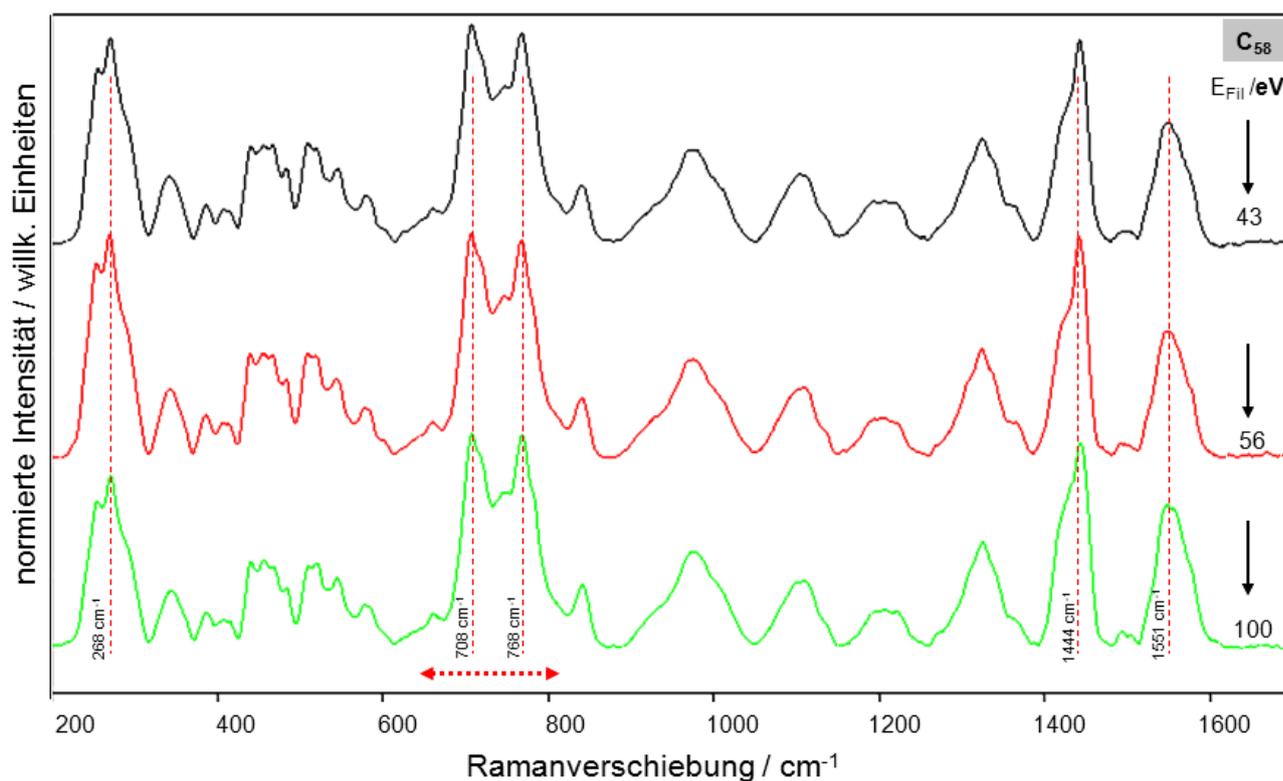


Abbildung 53: Raman-Spektren von C_{58} -Filmen, die bei drei unterschiedlichen Werten der kinetischen Energie der ionisierenden Elektronen, $E_{kin,el}$, gezüchtet wurden ($T = 300$ K, C_{58} -Dosis > 20 MLE, Substrat: SERS; alle Spektren wurden auf die gleiche Intensität der $H_g(4)$ -Mode normiert).

im untersuchten Energiebereich (40-100 eV), unabhängig von $E_{kin,el}$, die gleiche Kaskade der elementaren Prozesse aktiviert wird und die resultierende Zusammensetzung der hergestellten Isomere unverändert bleibt. Wahrscheinlich kann die wahre Aktivierungsenergie zur Bildung eines höheren C_{58} -Isomers nicht überwunden werden. Die Stöße mit den schnellen Elektronen (~ 100 eV) sind nicht in der Lage, die Temperatur von ~ 4000 K zu erzeugen, um in einem C_{60} -Käfig die *Stone-Wales*-Umwandlung zu erzwingen bevor der Fragmentierungsakt vollzogen wird, $C_{60} + e \rightarrow C_{60}^* \rightarrow C_{58}^* + C_2$.

Man hat mit dem LECBD-Verfahren auch neue Materialien aus $nIPR-C_{60}$ hergestellt [31]. Die $nIPR-C_{60}$ -Käfige wurden durch stufenweise Fragmentierung der C_{70} -Käfige erzeugt. In einer solchen Kaskade werden die C_{70} -Käfige und ihre Fragmente sehr hoch aufgeheizt, so dass man in dem heißen Zwischenprodukt, C_{60}^* , die *Stone-Wales*-Transformation aktiviert und damit $nIPR-C_{60}$ -Käfige erzeugt. Dieser Erfolg hat die Idee generiert, neue C_{58} -Isomere über die $C_{70} \rightarrow C_{58}$ -Kaskade zu erzeugen. Zwei C_{58} -Filme wurden gezüchtet: der erste auf dem traditionellen Weg

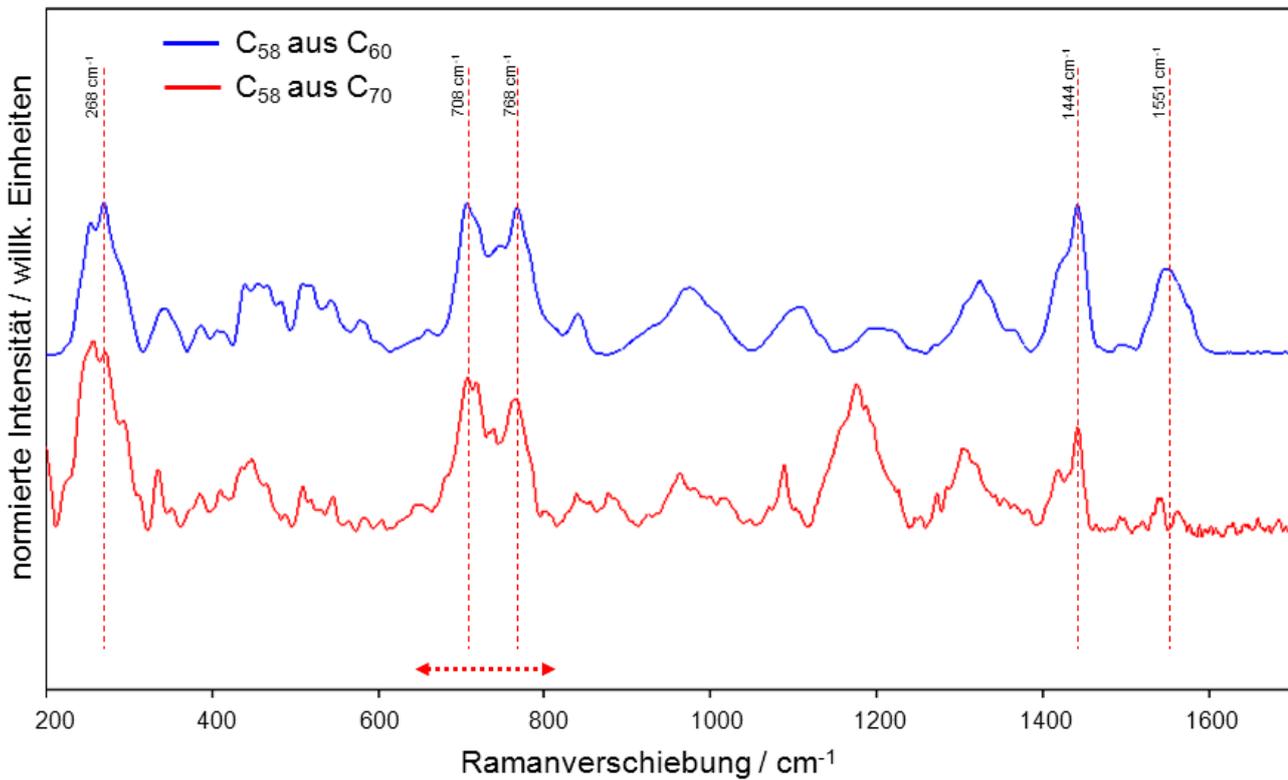


Abbildung 54: Raman-Spektren (SERS) eines dicken C₅₈-Films (35 MLE, E_{kin} = 6 eV, T = 300 K, blau) und eines dünnen C₅₈*-Films (1 MLE, E_{kin} = 6 eV, T = 300 K, rot; alle Spektren wurden auf die gleiche Intensität der H_g(4)-Mode normiert).

C₆₀ → C₅₈ + C₂ und der zweite auf dem langen Weg: (C₇₀)

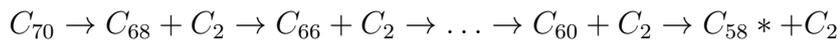


Abbildung 54 zeigt die entsprechenden Raman-Spektren. Die Spektren sind nahe zu identisch. Man findet nur sehr kleine Unterschiede zwischen den Spektren. Diese reichen jedoch nicht aus, um die Existenz neuer C₅₈-Isomere zu beweisen.

Es galt zu untersuchen, ob die starke Wechselwirkung der reaktiven C₅₈-Käfige mit der strukturierten Oberfläche die molekularen Schwingungen der adsorbierten Käfige entsprechend stark verändert. Um diese Aufgabe lösen zu können, wurden zwei C₅₈-Filme vorbereitet: ein dicker Film auf der inerten HOPG-Oberfläche und ein dünner Film auf dem Raman-Signal verstärkenden SERS-Substrat. Abbildung 55 zeigt die entsprechenden Raman-Spektren, C₅₈/SERS (rote Kurve) und C₅₈/HOPG (schwarze Kurve). Außer einem scharfen Peak bei 1581 cm⁻¹ (G-Mode von HOPG) [242] beobachtet man keine signifikanten Unterschiede. Ab einer Filmdicke größer als 2 MLE zeigen die SERS-Spektren gar keinen Unterschied im Vergleich zum Raman-Spektrum einer 20 MLE dicken Schicht auf HOPG. Die Bildung der kovalent stabilisierten C₅₈-

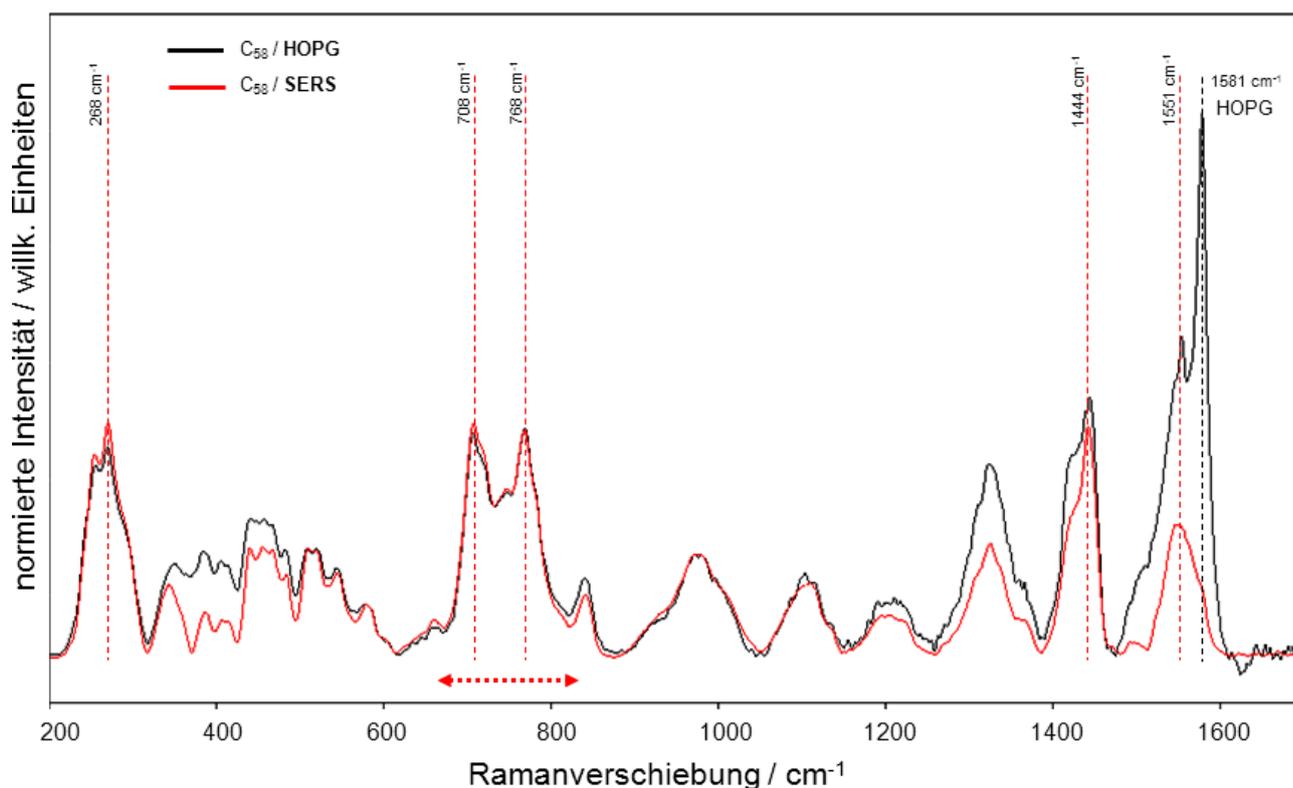


Abbildung 55: Raman-Spektren zweier C₅₈-Filme auf zwei unterschiedlichen Oberflächen: SERS (rot) und HOPG (schwarz) ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K, C₅₈-Dosis > 20 MLE; alle Spektren wurden auf die gleiche Intensität der H_g(4)-Mode normiert).

Oligomere auf der SERS Oberfläche wird also nur unwesentlich durch das Substrat beeinflusst und bleibt auch auf einer Au-Oberfläche der dominierende Prozess.

5.2 Chemische Modifikationen der *nIPR*-Fullerenfilme

In diesem Abschnitt geht es um eine chemisch induzierte Umwandlung der *nIPR*-Fullerenmaterialien in neue Feststoffe. In den folgenden drei Unterkapiteln werden die Herstellung und die Eigenschaften der chemisch modifizierten *nIPR*-Materialien beschrieben. Die *nIPR*-Materialien, die mittels der UHV-kompatiblen LECBD*-Methode erzeugt wurden, [C_n], sollen in Folge einiger elementarer Reaktionen modifiziert werden (Addition von H(D), O und Cs). Der Fokus liegt auf den C₅₈-Filmen, [C₅₈], die hier als typische Repräsentanten der *nIPR*-Fullerenmaterialien betrachtet werden. Ab sofort steht [C₅₈] für ein Material, das unter UHV-Bedingungen mittels des LECBD*-Verfahrens hergestellt wurde. Bei dem Feststoff, der durch Exponierung des [C₅₈] zum atomaren Deuterium entstanden ist, [C₅₈D_x], geht es vorwiegend um seine thermische Stabilität und die elektronische Struktur. Bei den Materialien, die durch die Exponierung des [C₅₈] zu Cs-Atomen entstanden sind, [Cs_xC₅₈], geht es zunächst um die Relation zwischen

der Herstellungsmethode und den resultierenden elektronischen und thermischen Eigenschaften.

5.2.1 Deuterofullerene

Unsere früheren Arbeiten an $C_{58}D_x$ -Filmen haben gezeigt, dass der Endzustand der Deuterierung eines C_{58} -Films stark von den experimentellen Bedingungen abhängt (C_{58} -Schichtdicke, Proben temperatur, Fluss der D-Atome). Man konnte überzeugend zeigen, dass die starken kovalenten C_{58} - C_{58} -Bindungen durch die Deuterierung gebrochen werden [29]. Das Endprodukt der deuterierten Schicht soll aus vollständig terminierten $C_{58}D_x^*$ bestehen. Unklar bleibt, ob die Fragmentierung der C_{58} -Oligomere bei der Deuterierung oder nach anschließendem Heizen passiert. Der Fokus lag hier in den Eigenschaften der deuterierten Schicht. Das Material jedoch übersteht die Heizungsprozedur. Die Eigenschaften eines solchen Materials wurden nicht untersucht. In dieser Arbeit wurde dieses Thema aufgenommen. Zunächst wurde der Bereich der experimentellen Parameter gefunden, in dem reproduzierbar stabile $[C_{58}D_x]$ -Materialien hergestellt werden konnten. Die Fähigkeit eines Verfahrens, das Deuterium im $[C_{58}]$ zu speichern, wurde mittels der MSTDS-Methode gemessen und analysiert. In dieser Methode werden alle flüchtigen Komponenten des $[C_{58}D_x]$ -Materials während der Sublimation detektiert und als Funktion der Substrattemperatur aufgetragen und anschließend im (T, M)-Sublimationsdiagramm analysiert. Basierend auf diesen Spektren kann man die Speicherkapazität und die Mechanismen der D-Aufnahme studieren (siehe Kap. 4.4.MSTDS). Im ersten Experiment wurden feste, 2,5 MLE dicke $[C_{58}]$ -Filme bei unterschiedlichen Temperaturen der gleichen D-Dosis ausgesetzt (konstante D-Dosis: 2×10^{16} D/cm²). Die Wahl der dünnen Schichten (2,5 MLE), wurde durch die beabsichtigte Reduzierung der möglichen kinetischen Hinderung in der Deuterierung motiviert (jeder C_{58} -Käfig soll für ein kommendes D-Atom erreichbar bleiben). In diesem Verfahren wird jeder C_{58} -Käfig nominell einer Dosis von ~ 80 D-Atomen ausgesetzt. Abbildung 56a zeigt MSTDS-Messungen an $[C_{58}D_x]$ -Materialien, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen erzeugt wurden. Das Spektrum von unbehandeltem $[C_{58}]$ (i) weist nur einen 8 amu-breiten Desorptionsbereich auf, der bei 696 ± 2 amu positioniert ist. Das Material sublimiert in einem ca. 250 K-breiten Bereich mit einem Sublimationsmaximum bei $\sim 820 \pm 10$ K (siehe Kap. 5.1. TDS von C_{58}). Spektrum (ii) illustriert die Folgen der RT-Deuterierung des $[C_{58}]$ -Materials. Der Sublimationspeak der reinen C_{58} -Käfige ist gänzlich verschwunden. Stattdessen erstreckt sich ein breites Sublimationsband der $C_{58}D_x$ -Moleküle im Temperaturbereich von 550 K bis 820 K. Die Sublimation aus diesem Material beginnt schon bei ~ 550 K mit der Emission der $C_{58}D_{32 \pm x}$ -Moleküle ($x \sim 6$) (Komponente α). Bei höheren Temperaturen wird sie fortgesetzt, wobei der Schwerpunkt der molekularen Subli-

mation sich zu leichteren Deuterofullerenen verschiebt und sich bei $C_{58}D_{28\pm x}$ -Molekülen ($x \sim 5$) einpendelt (Komponente β). Die Sublimation ist bei ca. 830 K beendet. Mit steigender Hydrierungstemperatur wird die niedriger deuterierte Komponente β geschwächt (Spektren iii, iv und v). Bei der Deuterierung des Materials bei 550 K sublimiert nur die α -Komponente, d.h. $C_{58}D_{32\pm x}$ -Moleküle ($x \sim 6$) verlassen die Probe. Im Temperaturbereich 300-1100 K ist α die einzige Komponente, die die Probe verlässt. Die Aufnahmefähigkeit des $[C_{58}]$ -Materials wächst mit der Substrattemperatur an (die Intensität der sublimierenden Deuterofullerene steigt mit T). Diese Relation kann nicht als ein Hinweis für die thermische Aktivierung der D-Addition verstanden werden, sondern durch eine Temperaturerhöhung wird der Transport der D-Atome durch die protektive Schicht zum $[C_{58}]$ -Bulkmaterial aktiviert.

Abbildung 56b zeigt die Projektion der MSTD-Intensitäten auf die Massenachse für die Materialien, die bei vier unterschiedlichen Temperaturen deuteriert wurden. Die Spektren illustrieren die Änderung der molekularen Bestandteile der Sublimation mit der Deuterierungstemperatur. Die Intensität der Deuterofullerene wächst und der Schwerpunkt der Sublimation verschiebt sich von $C_{58}D_{28\pm x}$ - zu den $C_{58}D_{32\pm x}$ -Molekülen mit der Deuterierungstemperatur. Bei 550 K konkurriert die Bildung der Deuterofullerene mit der Desorption, folglich sinkt die Intensität der $C_{58}D_{32\pm x}$ -Emission.

Wenn man das Endstadium der Deuterierung als eine vollständige Konversion des $[C_{58}]$ -Materials in $C_{58}D_{32\pm x}$ -Moleküle betrachtet, ist der maximale Haftkoeffizient (Reaktionswahrscheinlichkeit) kleiner als $\sim 0,4$.

Die Sublimationstemperatur des $[C_{58}]$ -Materials ist wesentlich höher als die Temperatur, bei der das $[C_{58}D_x]$ -Material sublimiert. Der Effekt signalisiert eine signifikante Destabilisierung der Deuterofullerene im Vergleich zum reinen $[C_{58}]$ -Material. Die steigende Addition der D-Atome schwächt bzw. löst die intermolekularen, kovalenten Bindungen zwischen den C_{58} -Käfigen auf. Die einzelnen C_{58} -Käfige werden mit D-Atomen terminiert (bevorzugt an 2AP-Stellen) und bei einem bestimmten Deuterierungsgrad werden die Oligomere in terminierte Monomere zerlegt. Diese können dann nur mit Dispersionskräften stabilisiert werden. Die Botschaft dieser Messung kann somit wie folgt formuliert werden: Die Deuterierung des $[C_{58}]$ -Materials reduziert die thermische Stabilität des Materials. Bei den gewählten Deuterierungsparametern konnte man eine vollständige Konversion der C_{58} -Käfige in $C_{58}D_{32}$ -Deuterofullerene erreichen. Der Verlauf der Reaktion und der Endzustand hängen beide von der Dicke des $[C_{58}]$ -Materials ab.

Abbildung 57 zeigt ein MSTD-Spektrum eines 10 MLE dicken C_{58} -Films nach der Deuterierung ($T_S = 500$ K, D-Dosis = 8×10^{16} D/cm²). Das Spektrum illustriert die kontinuierliche molekulare Sublimation im Temperaturbereich von 550 K bis ca. 1000 K. Im Massenspektrum erkennt man

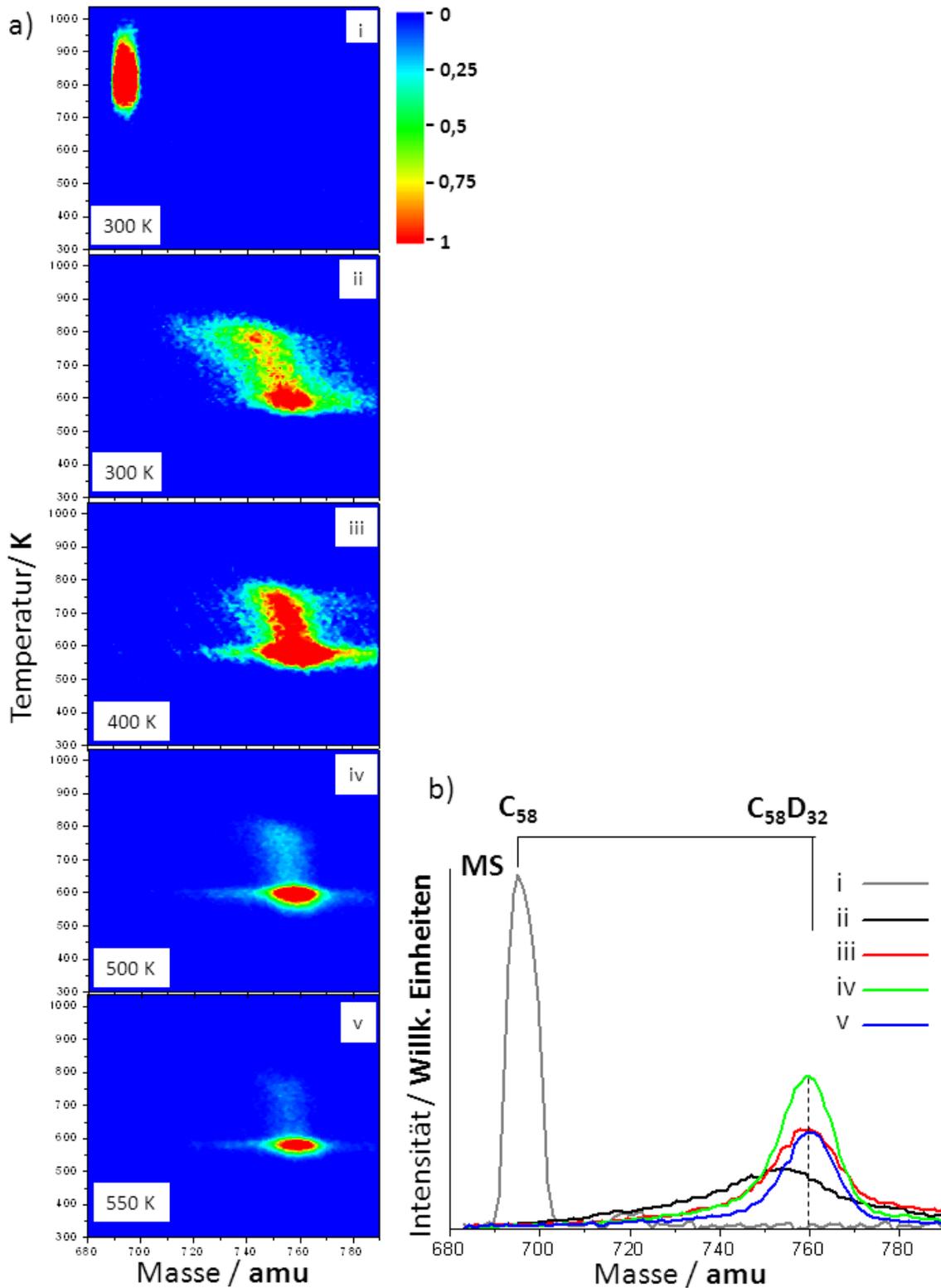


Abbildung 56: (T,M)-Diagramme, die während der Sublimation unterschiedliche deuterierter dicker C_{58} -Filme aufgenommen wurden. Die Filme wurden bei vier unterschiedlichen Temperaturen zum atomaren Deuterium exponiert: 300 K, 400 K, 500 K und 550 K (Deuterium-Dosis: 8×10^{16} D/cm², Filmdicke: 2,5 MLE). Als Referenz ist auch ein (T,M)-Diagramm eines reinen $[C_{58}]$ -Films gezeigt (oberstes Diagramm). Die Projektionen der Sublimationsintensitäten auf die Masse-Achse sind im rechten Sektor als Funktion der Reaktionstemperatur dargestellt.

drei Komponenten: C_{58} , $C_{58}D_8$ und $C_{58}D_{32}$. Die Sublimation beginnt, wie bei dünnen Filmen, mit der Emission von $C_{58}D_{32\pm x}$ -Molekülen. Diese Deuterofullerene machen ca. 70% der gesamten Sublimation aus. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich der molekulare Schwerpunkt zu weniger deuterierten Käfigen hin ($C_{58}D_{x<32}$). Im Temperaturbereich von 810-830 K ist die $C_{58}D_8$ Komponente dominierend ($\sim 20\%$ der gesamten Sublimationsintensität). Bei höheren Temperaturen, in Analogie zum reinen $[C_{58}]$ -Material, wird eine erkennbare Emission der reinen C_{58} -Käfige beobachtet ($\sim 5\%$ der Sublimationsanteile). Diese Emission signalisiert, dass die Deuterierung nicht vollständig ist. Eine Verdopplung der D-Dosis bei unveränderten anderen Parametern konnte das Ergebnis nicht verbessern. Die letzten zwei Experimente erlauben, die Verteilung der D-Atome im $[C_{58}]$ -Material zu rekonstruieren. Man muss davon ausgehen, dass, wie bei der Sublimation der Feststoffe üblich, auch in unserem System diese mit dem Zerfall der äußeren Materiallagen beginnt. Abbildung 58 zeigt das Ergebnis: Einige äußere Lagen des $[C_{58}]$ -Materials wurden vollständig in die $C_{58}D_{32}$ -Phase konvertiert. Diese Lage erschwert die Diffusion der D-Atome in die tieferen Bereiche des Materials. Folglich ist das erzeugte Material in z-Richtung sehr inhomogen.

Die MSTD-Messungen suggerieren, dass die Sublimation vorwiegend über die Emission der unterschiedlichen $C_{58}D_x$ -Moleküle und C_{58} -Käfige verläuft. Man kann sich jedoch vorstellen, dass Heizen zum Zerfall der Käfige führt. Somit müsste auch dieser Prozess eine Emission kleinerer Fragmente der $C_{58}D_x$ -Moleküle zur Folge haben. Es konnte jedoch keine erhöhte Emission von C_2 , CD , C_2D_2 etc. im Sublimationsspektrum festgestellt werden. Allerdings war der Heizvorgang von einer steigenden D_2 -Emission begleitet. Diese strukturlose Emission stieg exponentiell mit der Temperatur an und wurde bei $T > 800$ K die stärkste Komponente der Sublimation. Mit dem vorhandenen Detektor war es nicht möglich, den Beitrag des Hintergrundes zu der D_2 -Emission zu bestimmen. Trotz der Unsicherheit kann man die D_2 -Emission als Folge der rekombinativen Verdrängung des Deuteriums aus dem Bereich der benachbarten Käfige postulieren. Ein plausibles Verdrängungsschema wäre $C_{58}D + C_{58}D \rightarrow D_2 + (-C_{58}=C_{58}-)$.

Die elektronische Struktur des Valenzbandes VB-DOS der $[C_{58}D_x]$ -Materialien wurde mittels UP-Spektroskopie untersucht und in Abbildung 59 dargestellt. Das VB-DOS-Spektrum des unbehandelten $[C_{58}]$ -Materials (10 MLE dick) zeigt drei Komponenten ν , η und μ im HOMO-Bereich (siehe auch Kap. 5.1. UPS von C_{58}). Die DFT-Rechnungen konnten dieses Band nur dann rekonstruieren, wenn man kovalent stabilisierte C_{58} -Oligomere als die dominierenden Bestandteile des $[C_{58}]$ -Materials zulässt. Verschiedene π -Zustände tragen zu der spektralen Bande bei, jedoch konnte die η -Komponente den Reaktionszentren (2AP bzw. 2AP-2AP) zugeordnet werden [28]. Die tiefer liegenden HOMO-Zustände ($E_b \sim 5,5$ eV und $E_b \sim 7,4$ eV) im UP-Spektrum des $[C_{58}]$ -Materials konnten, analog zu den C_{60} -Spektren, den IPR-Flächen in den C_{58} -Käfigen zugeordnet werden. Die Deuterierung des Materials bei einer Oberflächentempera-

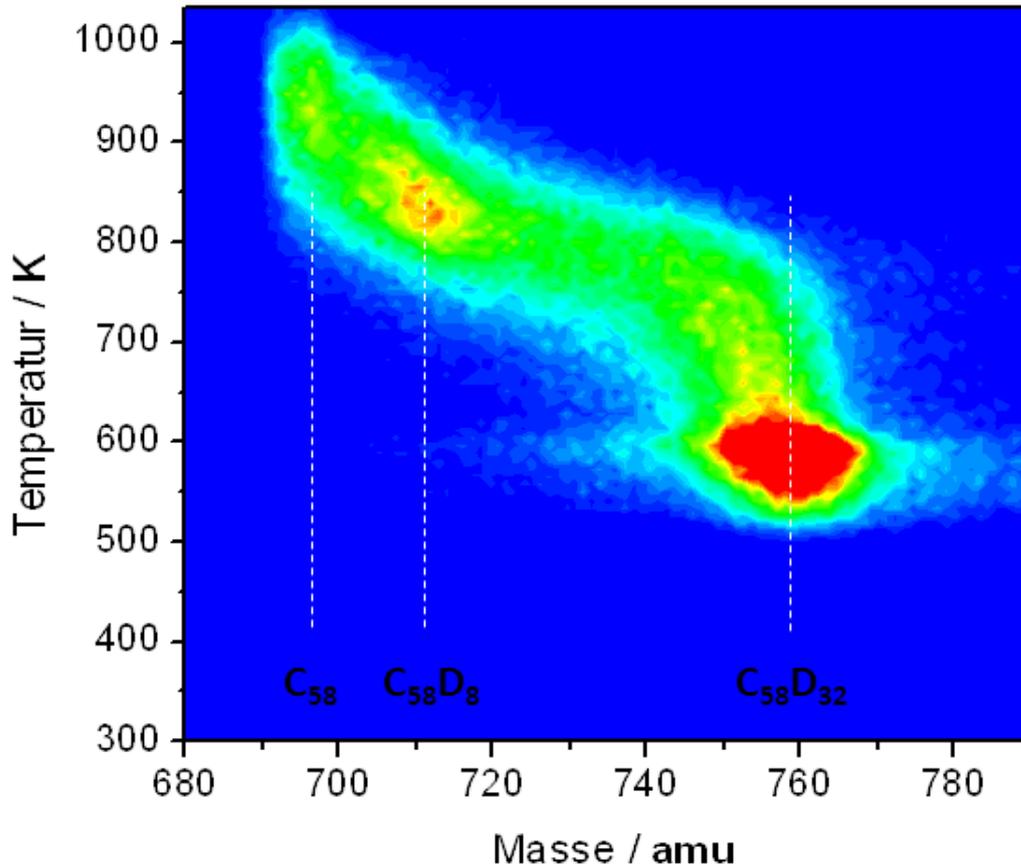


Abbildung 57: MSTD-Spektrum eines 10 MLE dicken C_{58} -Films nach der Deuterierung ($T_S = 500$ K, D-Dosis = 8×10^{16} D/cm²). Die drei Komponenten C_{58} , $C_{58}D_8$ und $C_{58}D_{32}$ sind deutlich unterscheidbar.

Die Temperatur T_S von 500 K reduziert die Peakintensitäten gleichmäßig, jedoch wächst parallel zu dieser Schwächung ein neuer Peak bei $E_b \sim 3,45 \pm 0,05$ eV. Bei der Sättigung der äußersten Lagen mit den $C_{58}D_{32 \pm x}$ -Deuterofullerenen sind keine Spuren des C_{58} -HOMO-Bandes mehr zu sehen. Dieser Effekt signalisiert, dass im Probenbereich von ~ 2 MLE (von der Informationstiefe der UP(21,2 eV)-Spektroskopie) alle *nIPR*-Stellen an C_{58} -Käfigen mit D-Atomen terminiert sind. Der D-charakteristische Peak bei $E_b = 3,45$ eV wird in Analogie zu der Deuterierung der C_{60} -Filme den $-C-D$ Bindungen zugeschrieben. Eine Unterscheidung der $-C-D$ -Bindungen, die zu den *IPR*- bzw. *nIPR*-Motiven gehören, konnte noch nicht realisiert werden. Die Austrittsarbeit (ϕ) sinkt kontinuierlich mit dem Fortschritt der Deuterierung, von 4,8 eV bei reinem $[C_{58}]$ -Material bis auf 3,5 eV bei der Sättigung der Reaktion. Ein solcher Effekt deutet auf eine polare Struktur der terminierenden $C_{58}D_x$ -Deuterofullerene hin. Die spektralen Modifikationen bleiben unbeeinflusst durch Variationen des Hydrierungsverfahrens (im Temperaturbereich < 550 K und D-Dosis $< 10^{18}$ D/cm²).

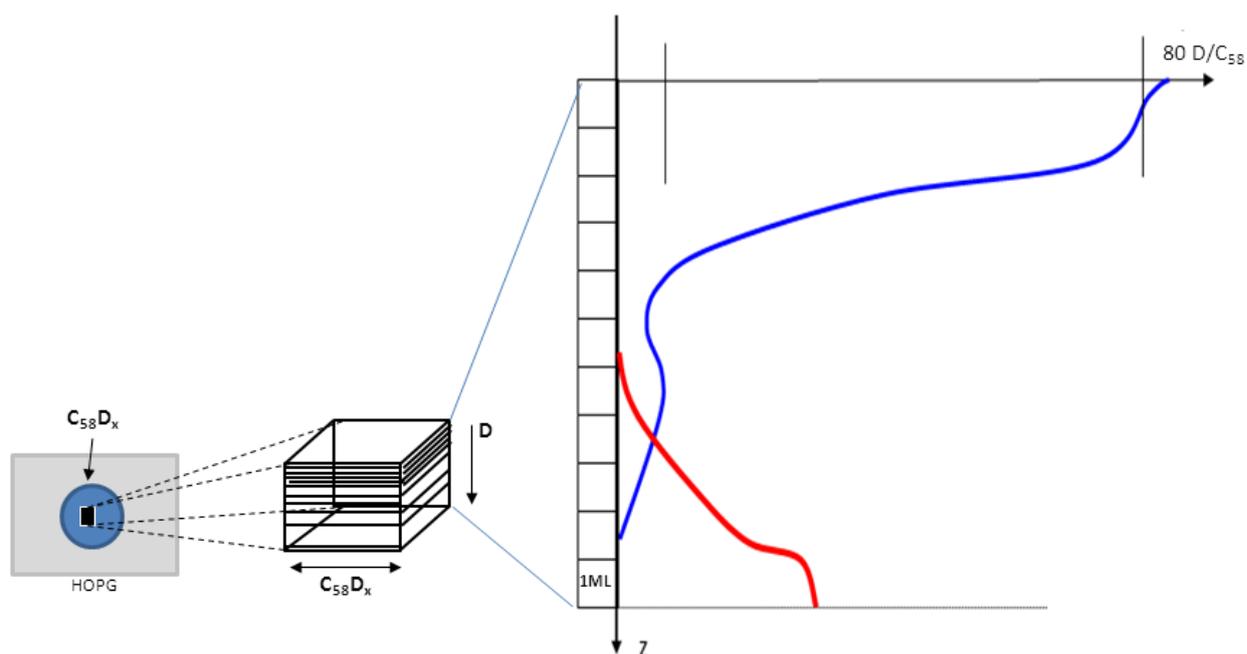


Abbildung 58: Mögliche Dichteverteilung der Deuteriumatome in einem 10 MLE dicken C_{58} -Material (blaue Kurve). Die rote Kurve zeigt die Verteilung der nicht-deuterierten C_{58} -Käfige im Bulkmaterial. Jedes Quadrat markiert eine Monolage der C_{58} -Schicht (insgesamt 10 MLE).

In den bislang beschriebenen Experimenten mit der Deuterierung des $[C_{58}]$ -Materials lag der Schwerpunkt in der Sublimation als Maß für die thermische Stabilität der erzeugten $[C_{58}D_x]$ -Phase. Beim Heizen der dicken $[C_{58}D_x]$ -Phasen kann nicht das ganze Material desorbiert werden. Während des Heizens steht die Sublimation in der Konkurrenz mit einer komplexen, thermisch aktivierten Umwandlung des nichtsublimierbaren $[C_{58}]$ -Bulkmaterials. Das Material, das das Heizen (bis $\sim 1100\text{K}$) überstanden hat, weist erneut eine Austrittsarbeit von $4,7\text{ eV}$ auf, die man als charakteristisch für *nIPR*-Fullerene einordnen kann. Nach der Desorption zeigt sich im HOMO-Bereich ein neuer breiter Peak, zentriert bei $E_b \sim 2,45\text{ eV}$. Gleichzeitig bekommt der anfänglich leere Bereich am Fermi-Niveau eine signifikante Zustandsdichte, die auf die Leitfähigkeit des neuen Materials hindeutet. Man könnte unterstellen, dass das neue Hochtemperaturmaterial HT- $[C_{58}]$ einfach aus geplatzen (kollabierten) *nIPR*-Käfigen besteht. Ein solches Material müsste Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffmaterials aufweisen. Ein Vergleich mit den UPSpektren des amorphen Kohlenstoffs überzeugt uns, dass das HT- $[C_{58}]$ -Material keine amorphe Phase darstellt. Man kann hier postulieren, dass das HT- $[C_{58}]$ -Material aus Polymeren der fusionierten C_{58} -Monomere besteht.

Die dramatische Änderung der elektronischen Eigenschaften, die nach der Sublimation des $[C_{58}D_x]$ -Materials beobachtet werden konnte, wurde ebenfalls mittels der XP($1253,6\text{ eV}$)-Spektroskopie untersucht.

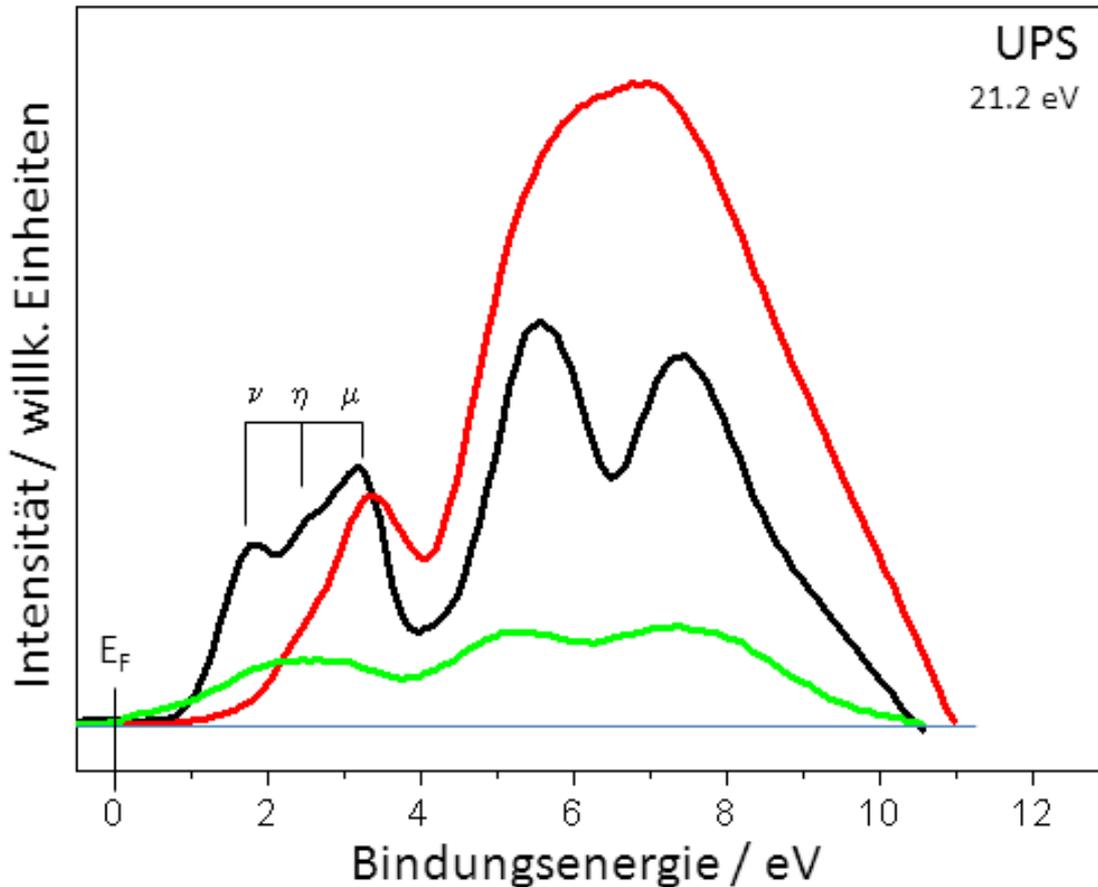


Abbildung 59: VB-DOS eines 10 MLE dicken C_{58} -Films. Reiner C_{58} -Film (schwarze Kurve), deuterierter RT- $[C_{58}]$ -Film (rote Kurve) und HT- $[C_{58}D_x]$ -Film nach Tempern auf 1100 K (grüne Kurve).

Abbildung 60 zeigt den C_{1s} -Rumpfungszustand, der bei reinem $[C_{58}]$ -Film (10 MLE, schwarze Kurve), bei einem $[C_{58}D_x]$ -Film ($T_S = 500$ K, D-Dosis = 1×10^{17} , rote Kurve) und bei dem neuen HT- $[C_{58}]$ -Material (grüne Kurve) gemessen wurde. Der C_{1s} -Zustand des $[C_{58}]$ -Films kann mit einer ca. 1,6 eV breiten Komponente beschrieben werden, die bei $E_b = 285,6$ eV zentriert ist. Erstaunlicherweise führt eine aufwendige Behandlung des $[C_{58}]$ -Materials mit atomarem Deuterium zu keiner signifikanten Änderung im C_{1s} -Zustand. Eine deutliche Veränderung im C_{1s} -Band wurde allerdings nach der Konversion des $[C_{58}D_x]$ -Films in das neue HT- $[C_{58}]$ -Material festgestellt. Das Zentrum des C_{1s} -Peaks verschiebt sich um 0,1 eV zu höheren Bindungsenergien und eine neue Komponente γ , zentriert bei ca. 286,9 eV, signalisiert eine wesentliche Modifizierung der Kohlenstoffkäfige. Der C_{1s} -Zustand der reinen $[C_{58}]$ -Phase konnte mit zwei Komponenten rekonstruiert werden: die erste (α : $E_b = 285,3$ eV) spiegelt die IPR-Motive wieder und die zweite (β : $E_b = 286$ eV) die nIPR-Motive in C_{58} -Käfigen. Das C_{1s} -Band des HT- $[C_{58}]$ -Materials konnte mit drei Gauß-Komponenten rekonstruiert werden: $\alpha + \beta + \gamma$. Die chemische Verschiebung δ

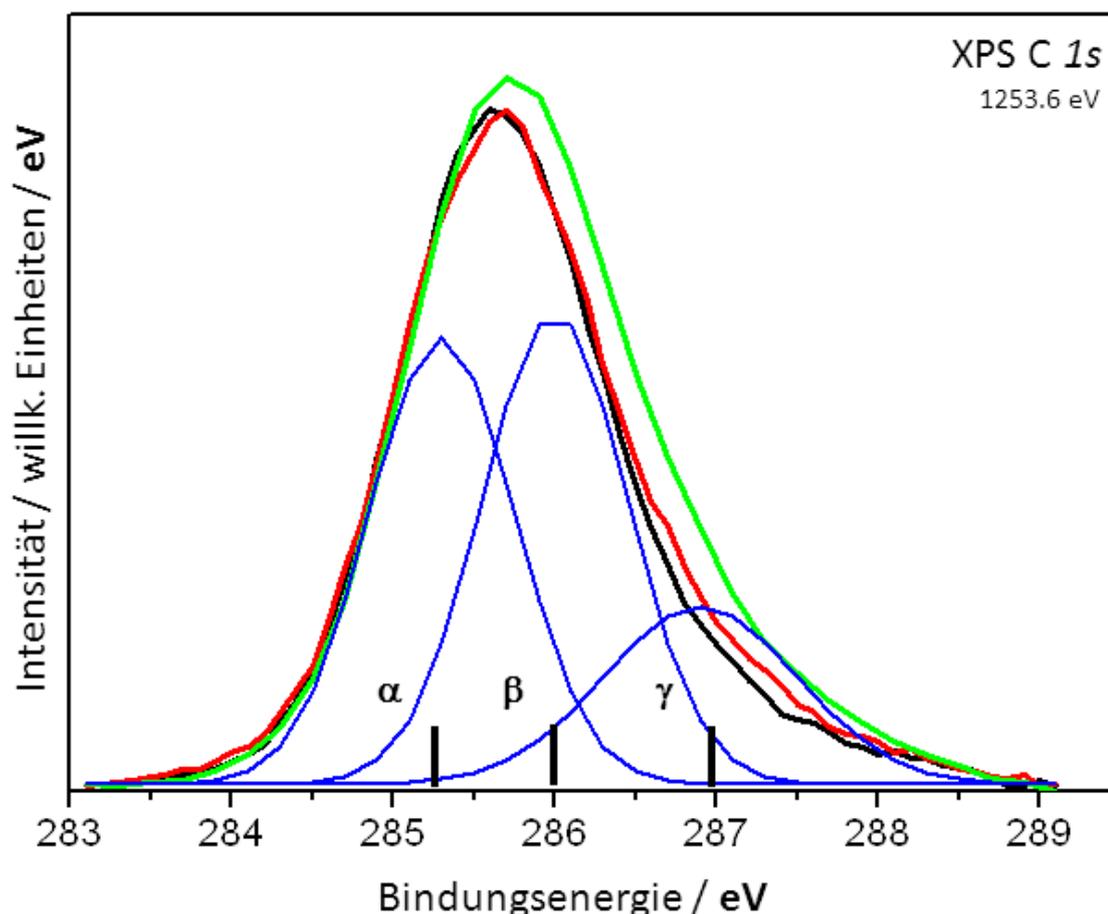


Abbildung 60: XP- C_{1s} -Spektren eines 10 MLE dicken C_{58} -Films (schwarze Kurve), nach der RT-Deuterierung (rote Kurve) und nach der Desorption als HT- $[C_{58}D_x]$ nach Tempern auf 1100 K (grüne Kurve, welche mit drei Gauß-Komponenten (α , β , γ) angepasst wurde).

der β Komponente ist kleiner, als die der γ -Komponente (α -Komponente $\delta=0$). Komponente β steht für Kohlenstoffatome, die sich an den Reaktionszentren beteiligen. Man kann sich vorstellen, dass das Heizen der $[C_{58}D_x]$ -Phase zur Verdrängung der D-Atome und damit zur Fusion der benachbarten C_{58} -Käfige führt. Ein plausibler Lösungsweg wäre, wenn an der zweifachen 2AP-2AP-Bindung Defekte in beiden Käfigen entstehen würden. C-Atome, die diese Defekte terminieren, bilden mehrere $-C-C$ -Bindungen zwischen den Käfigen. Die γ -Komponente im C_{1s} -Zustand spiegelt den Beitrag dieser Atome wieder.

5.2.2 Cs_xC_{58} -Fulleride

In Analogie zu den durch ihre Supraleitung berühmt gewordenen Alkali- C_{60} -Fulleriden [116, 129], ist es von fundamentaler Bedeutung, die *nIPR*-Fullerene mit Alkalimetallen zu dotieren, um gut definierte stöchiometrische Phasen zu bilden und diese zu charakterisieren. Man

kann sich vorstellen, dass wie bei den C_{60} -Fulleriden, die beigemischten Alkalimetallatome die zwischenmolekularen Räume im 3D-Netzwerk der C_{58} -Oligomere besetzen werden. Allerdings, anders als bei C_{60} -Fulleriden, entsteht hier die Frage: Wie ist der Einfluss der Alkalimetalle auf den Zustand der Reaktionszentren (2AP, und -2AP-2AP-)? Man hat zunächst am Beispiel der Phasen, die aus amorphem Kohlenstoff bestehen, den Einfluss der Alkaliatome auf die Stabilität der Phasen untersucht. Die Graphitisierung des amorphen Kohlenstoffs beobachtet man erst bei Temperaturen im Bereich ~ 1500 K [243]. Im dotierten Kohlenstoffmaterial findet dieser Prozess schon bei ~ 325 K statt [244]. Der Effekt ist wirklich beeindruckend. Die elementaren Mechanismen der Graphitisierung konnten jedoch wegen der Vielzahl der möglichen Prozesse im stark anisotropen Material nicht identifiziert werden. Die Alkalimetalldotierung des $[C_{58}]$ -Materials wurde in dieser Arbeit als Modellsystem gewählt, um gezielt die Relation zwischen der Dotierung und der thermischen Stabilisierung des Materials zu klären. Der Schwerpunkt liegt hier in der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften und der thermischen Stabilität der $[Cs_xC_{58}]$ -Phasen.

Thermische Stabilität des $[Cs_xC_{58}]$ -Materials

Zunächst wird hier das Sublimationsverhalten der $[Cs_xC_{58}]$ -Filme beschrieben. Um eine breite Referenz für die hier beobachteten Prozesse zu schaffen, wurden vergleichbar dicke $[Cs_xC_{60}]$ -Materialien (IPR-Fulleride) unter exakt gleichen experimentellen Bedingungen untersucht. Abbildung 61 zeigt zwei (M,T)-Sublimationsdiagramme: das von einem reinen 15 MLE dicken $[C_{60}]$ -Film (i) und das von einem vergleichbar dicken $[Cs_xC_{60}]$ -Fullerid (ii). Die Sublimation der beiden Materialien erfolgt (im gewählten Massenbereich) über die C_{60} -Emission. Während das reine $[C_{60}]$ -Material einen starken Sublimationspeak bei $T_\alpha \sim 580$ K aufweist, sublimiert das gesättigte $[Cs_xC_{60}]$ -Fullerid über einen starken Peak der C_{60} -Desorption bei $T \sim 970$ K (γ -Peak) in Übereinstimmung mit [25]. Durch die Anwendung der Redhead-Gleichung wird für die C_{60} -Sublimation aus dem *vdWaals* stabilisierten $[C_{60}]$ -Material (i) die Sublimationsenthalpie von 1,58 eV abgeleitet (in Übereinstimmung mit Literaturdaten [245]). Für die thermische Zersetzung der $[Cs_{x \sim 6}C_{60}]$ -Phase wird aus den Daten die Desorptionsenergie von $\sim 2,4$ eV abgeleitet [25]. Die enorme Peakverschiebung spiegelt die Stabilisierung der $[Cs_xC_{60}]$ -Phase durch die ionischen Bindungen zwischen positiven Cs-Kationen und C_{60} -Anionen wieder [25]. Im eigentlichen Experiment mit dem *nIPR*-Material wurden (M,T)-Diagramme von einem reinen 15 MLE dicken $[C_{58}]$ -Film und von einem vergleichbaren $[Cs_xC_{58}]$ -Fullerid ($D = 15$ MLE, Cs-Dosis = 3×10^{16} Cs/cm²) aufgenommen, (iii) und (iv). Das (M,T)-Diagramm der reinen $[C_{58}]$ -Phase bestätigt vollständig die früheren TD-basierten Untersuchungen [27, 28]. Aufgrund der quasikovalenten *nIPR*-Käfig-Käfig-Bindungen weisen *nIPR*- C_{58} -Filme eine höhere thermische Stabilität ($E_{des} \sim 2,3$ eV), als IPR- C_{60} -Filme auf [27, 28, 196]. Bei den dotierten Cs_xC_{58} -Filmen wurde eine Desorptionsenergie von 3,19 eV aus den (T,M)-Diagrammen ab-

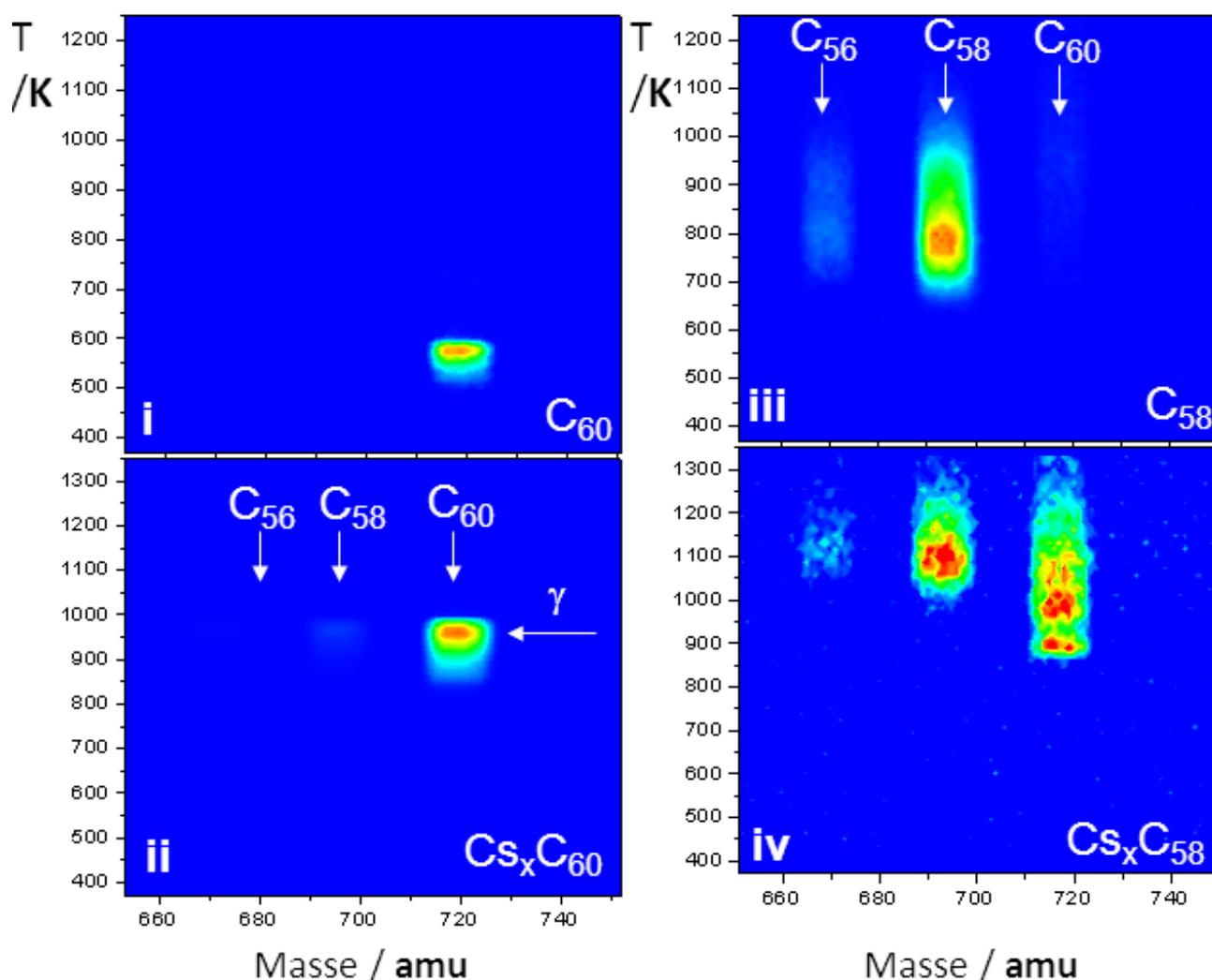


Abbildung 61: Vergleich der (T,M)-Diagramme, die für dicke C_{60} - und C_{58} -Filme vor und nach der Cs-Dotierung aufgenommen wurden, (entsprechend i→ii und iii→iv) [246].

geleitet. Während die Sublimation des reinen $[C_{58}]$ -Films ausschließlich über eine starke C_{58} -Desorption bei $T \sim 800$ K erfolgt, tauchen im Sublimationsspektrum des $[Cs_x C_{58}]$ -Materials drei Peaks auf, die überraschenderweise die Emission der C_{56} -, C_{58} - und C_{60} -Moleküle signalisieren. Man erwartet keine Emission der C_{56} - und C_{60} -Moleküle von einem monodispersen $[C_{58}]$ -Material, da die LECBD*-Methode diese Komponenten aus dem Strahl der deponierten Ionen ausschließt. Das C_{56} -Signal kann durch Fragmentierung der primären C_{58} -Käfige am heißen Filament im Massenspektrometer erklärt werden ($C_{58} + W(T) \rightarrow C_{56} + C_2 + W$). Die C_{60} -Emission bleibt jedoch ein Rätsel, das in dieser Arbeit gelöst werden sollte. Dieser Peak deutet auf eine $C_{58} \rightarrow C_{60}$ Umwandlung hin, die katalytisch durch die in der C_{58} -Matrix gespeicherten Alkali-Ionen aktiviert wird. Abbildung 62a zeigt zwei integrierte Massenspektren der Moleküle, die aus dem $[C_{58}]$ - und einem $[Cs_x C_{58}]$ -Material sublimiert wurden. Bei der

Sublimation aus dem $[C_{5x}C_{58}]$ -Material stellt die C_{60} -Komponente der Emission den stärksten Beitrag dar. Offensichtlich findet während des Heizens eine durch Alkalimetall induzierte $C_{58} \rightarrow C_{60}$ Konversion statt. Die Konversionsrate wächst mit dem Dotierungsgrad x des $[C_{5x}C_{58}]$ -Materials [246].

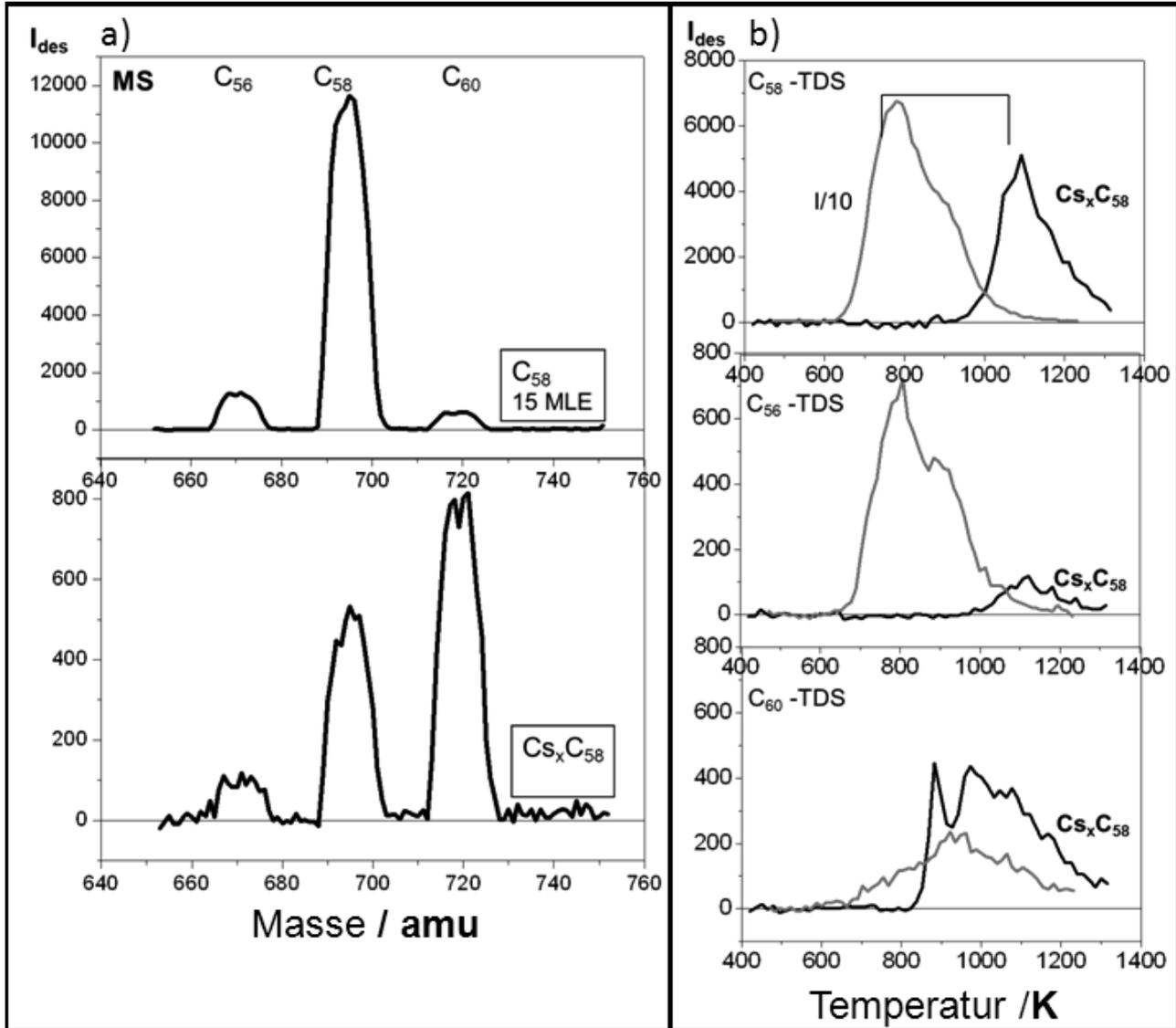


Abbildung 62: a) Massenspektren der Sublimation von C_{58} - und $C_{5x}C_{58}$ -Material und b) C_{58} -, C_{56} - und C_{60} -Desorptionsspektren erhalten durch die Projektion der (T,M)-Diagramme, die während der Sublimation von reinen und dotierten C_{58} -Filmen aufgenommen wurden [246].

Die Emission der C_{60} -Moleküle beginnt bei ca. 850 K und endet bei 1200 K. Die Emission der C_{58} -Käfige wird im Temperaturintervall 1000-1200 K detektiert. Abbildung 62b zeigt die C_{58} - und C_{60} -TD Spektren, die beim Heizen des reinen $[C_{58}]$ - und eines vergleichbaren $[C_{5x}C_{58}]$ -Materials aufgenommen wurden. Das ionisch stabilisierte Material ist thermisch deutlich sta-

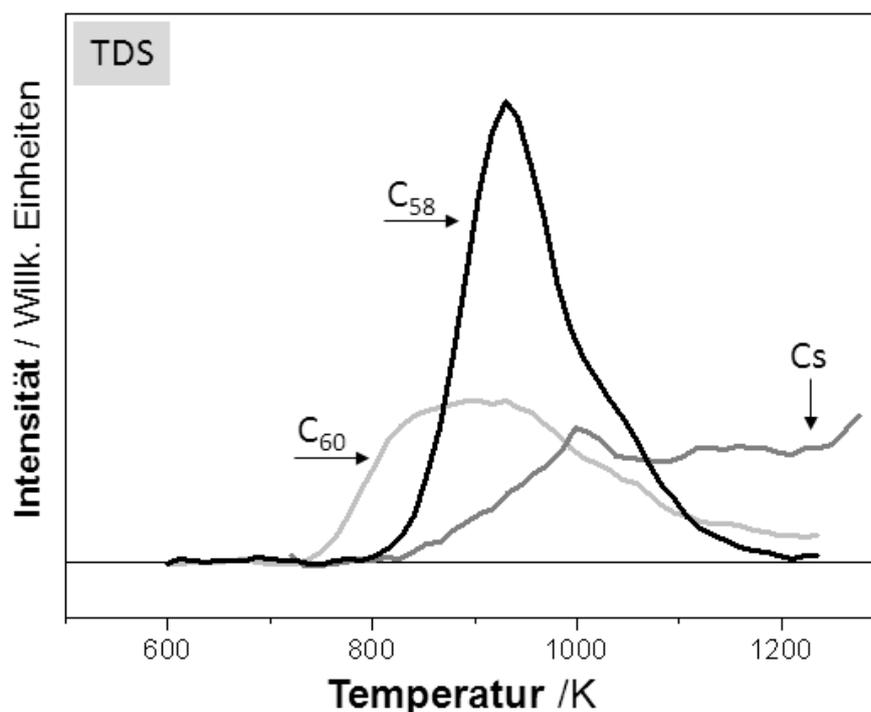


Abbildung 63: C_{60} -, C_{58} - und Cs-TD-Spektren eines Cs_xC_{58} -Films [246].

biler, als das reine $[C_{58}]$ -Material. Beide Komponenten, C_{58} und C_{60} , desorbieren bei deutlich höheren Temperaturen.

Die C_{60} -Emission wird nicht von der Cs-Desorption begleitet, wie man bei der Annahme, beide Komponenten würden gleichzeitig in Folge des gleichen Prozess desorbieren (siehe Abb. 63), erwarten könnte. Es konnte nur eine leichte Korrelation zwischen der Desorption der Cs-Atome und der C_{58} -Käfige festgestellt werden. Zu der Cs-Desorptionsrate tragen zwei Prozesse bei: Desorption verbunden mit der Fragmentierung der Cs_xC_{58} -Moleküle (Cs und C_{58}) und die Diffusion der Cs-Atome aus dem HOPG-Substrat an die Oberfläche gefolgt von der Cs-Desorption.

Abbildung 64a zeigt integrierte Massenspektren (IMS), die während des Heizvorgangs der 5 MLE dicken $[C_{58}]$ -Filme, aufgenommen wurden. Die Filme unterscheiden sich dem Dotierungsgrad voneinander. Mit steigendem Dotierungsgrad x ändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen der C_{60} - und der C_{58} -Komponente $\eta = I(C_{60}^+) / I(C_{58}^+)$. Die gleiche Relation wurde auch beim 15 MLE dicken $[C_{58}]$ -Film beobachtet (siehe Abb. 64b). Für den 5 MLE dicken $[C_{58}]$ -Film steigt die Konversionsrate η von $\sim 0,1$ bei reinen $[C_{58}]$ -Material bis zu 2 für den hochdotierten $[Cs_xC_{58}]$ -Film. Dotiert man zwei unterschiedlich dicke $[C_{58}]$ -Filme unter gleichen Bedingungen mit der gleichen Menge der Cs-Atome, so wird der mittlere Dotierungsgrad x beim dicken Film deutlich kleiner, als beim dünnen Film. Folglich werden unterschiedliche η Werte erwartet (siehe Abb. 64b). Analysiert man wiederum die Abhängigkeit der Konversionsrate η von der

Dicke des $[C_{58}]$ -Materials, hängt das Ergebnis deutlich von der Cs-Menge, die deponiert wurde, ab. Man kann in der einfachsten Näherung die Konversionsrate η als Produkt der C_{58} -Menge N und des Dotierungsgrades x darstellen $\eta \sim Nx$. Folglich wird für eine bestimmte Cs-Dosis ein Maximum der Konversionsrate für eine bestimmte Filmdicke erwartet. Abbildung 64c illustriert diese Abhängigkeit für zwei Cs-Dosen: $5,1 \times 10^{14}$ und $5,1 \times 10^{15}$ Cs/cm². Man findet ein Maximum der Konversionsrate in beiden Fällen, jedoch wird diese Relation durch den Verlust der Cs-Atome im Suboberflächenbereich des HOPG-Substrates stark beeinflusst. Die wichtigste Auswirkung der steigenden Dotierung ist eine Verstärkung der Stabilität des resultierenden Fullerid-Materials durch die räumliche Dichte der ionischen Bindungen. Folglich ist zu erwarten, dass der steigende Dotierungsgrad x im $[Cs_x C_{58}]$ -Material für zwei Effekte verantwortlich wird: (1) Die gesamte Intensität der emittierten C_{58} -Käfige muss mit x sinken. (2) Die Temperatur der C_{58} -Desorption steigt zu höheren Temperaturen mit steigenden x Werten. Abbildung 64d zeigt die C_{58} -TD Spektren, die beide Trends illustrieren.

Um die absolute Sublimationsausbeute der $Cs_x C_{58}$ Filme zu berechnen, wurden die relativen MSTDS-Intensitäten $I(C_{60})$, $I(C_{58})$ und $I(C_{56})$ in absolute Teilchenzahlen umgerechnet. Diese Kalibrierung wurde durch den Intensitäten-Vergleich mit der C_{60} -Sublimation aus Filmen mit kalibrierter Schichtdicke erreicht (bei identischen Einstellungen des Heizens und der Detektion). Nach einem Heizvorgang des Referenzsystems, $C_{60}/HOPG$, werden alle deponierten C_{60} -Käfige von der Oberfläche entfernt (~ 700 K). Somit kann nach der Kalibrierung die Summe der Intensitäten $[I(C_{56})+I(C_{58})+I(C_{60})]$ der gesamten Menge der sublimierten Moleküle gleichgesetzt und daraus die Sublimationsausbeute δ berechnet werden. Hierzu wurde angenommen, dass alle sublimierenden neutralen Käfige ionisiert und die daraus resultierenden Ionen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit detektiert werden. In Abbildung 65 wird die Abhängigkeit der Sublimationsausbeute δ von der Cs-Dosis für zwei unterschiedlich dicke C_{58} -Filme (5 MLE und 15 MLE) dargestellt. Die steigende Dotierung reduziert die Menge der sublimierten Moleküle ($Cs_x C_{58}$ wird stabiler). Während des Heizvorgangs der $Cs_x C_{58}$ -Materialien wird ein beachtlicher Teil des deponierten Materials nicht desorbiert. Bei dicken $Cs_x C_{58}$ -Filmen ist der relative Anteil der sublimierten Moleküle kleiner, als in den dünnen Filmen. Dieser Effekt kann auf die Oberflächenrauheit zurückgeführt werden. Die Sublimation findet an der Oberfläche statt und diese ist bei dünnen Filmen stärker korrugiert.

Wie bereits erwähnt, skaliert die Konversionsrate mit dem Dotierungsgrad. Das Erhöhen des Dotierungsgrades x verstärkt deutlich das Intensitätsverhältnis $\eta = I(C_{60})/I(C_{58})$ von 0,048 für einen reinen C_{58} -Film bis zu 3,8 für einen vollständig gesättigten $Cs_x^* C_{58}$ -Film (siehe MSTDS in Abb. 66, 10 MLE-dicker $Cs_x C_{58}$ -Film, nominell $x \sim 110$). Unter diesen Bedingungen ist die gesamte Sublimationsausbeute $\sim 7\%$, d.h. ca. 4,5% der deponierten C_{58} -Moleküle können als C_{60} -Moleküle desorbiert werden. Unter unseren experimentellen Bedingungen stellt dieser Wert

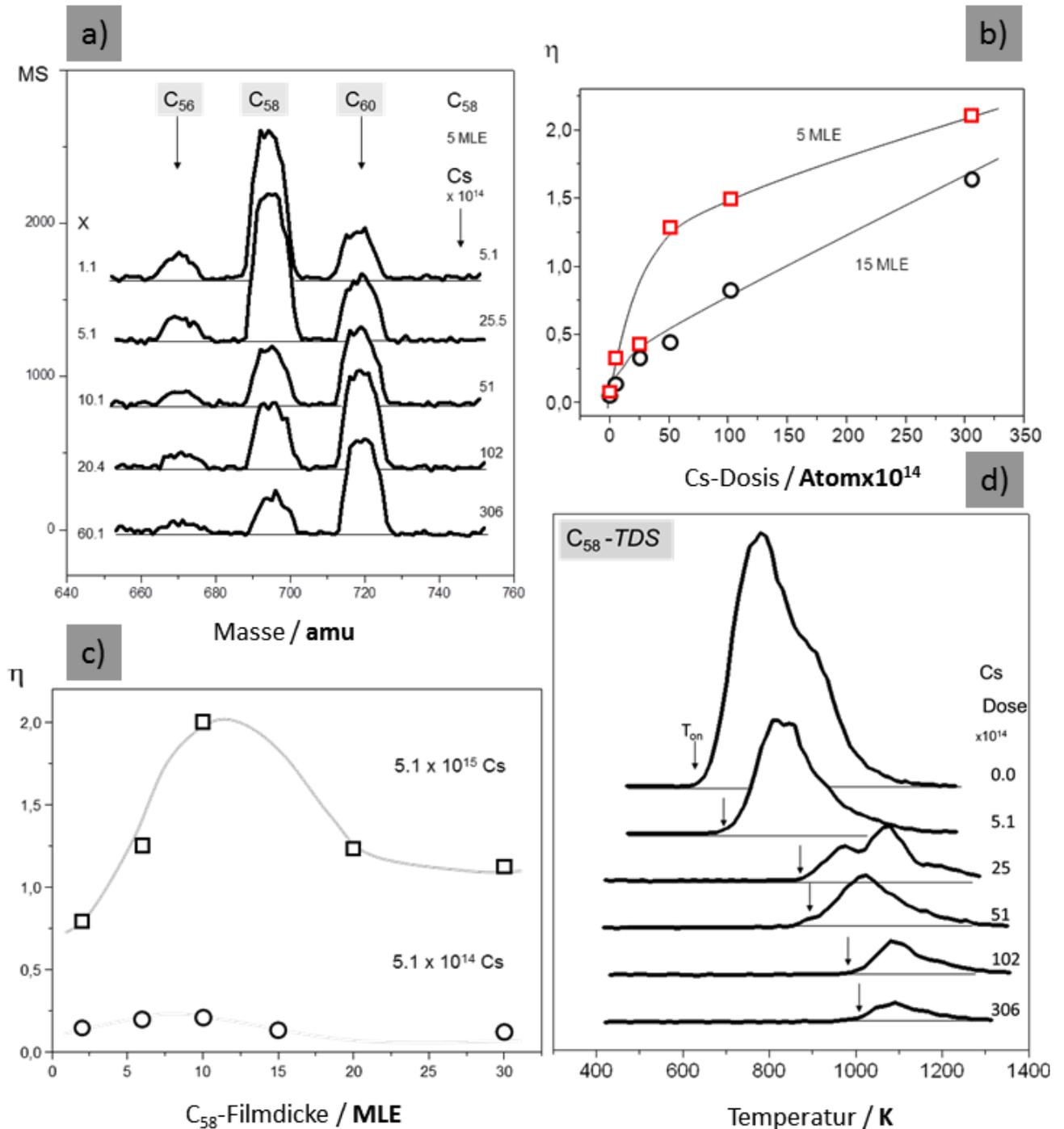


Abbildung 64: a) Integrierte Massenspektren (IMS) zur Sublimation der Cs_xC₅₈-Filme. Die vergleichbar dicken Cs_xC₅₈-Filme (~ 5 MLE) wurden jeweils mit unterschiedlichen Cs-Mengen dotiert, (b) Konversionsausbeute (C₅₈→C₆₀) $\eta = I(C_{60}^+) / I(C_{58}^+)$, als Funktion der Cs-Dosis für zwei unterschiedliche C₅₈-Filmdicken: 5 MLE (Quadrate) und 15 MLE (Kreise). (c) Konversionsausbeute η als Funktion der C₅₈-Filmdicke für zwei unterschiedliche Cs-Dosen: 5,1x10¹⁴ und 5,1x10¹⁵ Cs/cm². (d) C₅₈-TD-Spektren in Abhängigkeit von der Cs-Dosis [246].

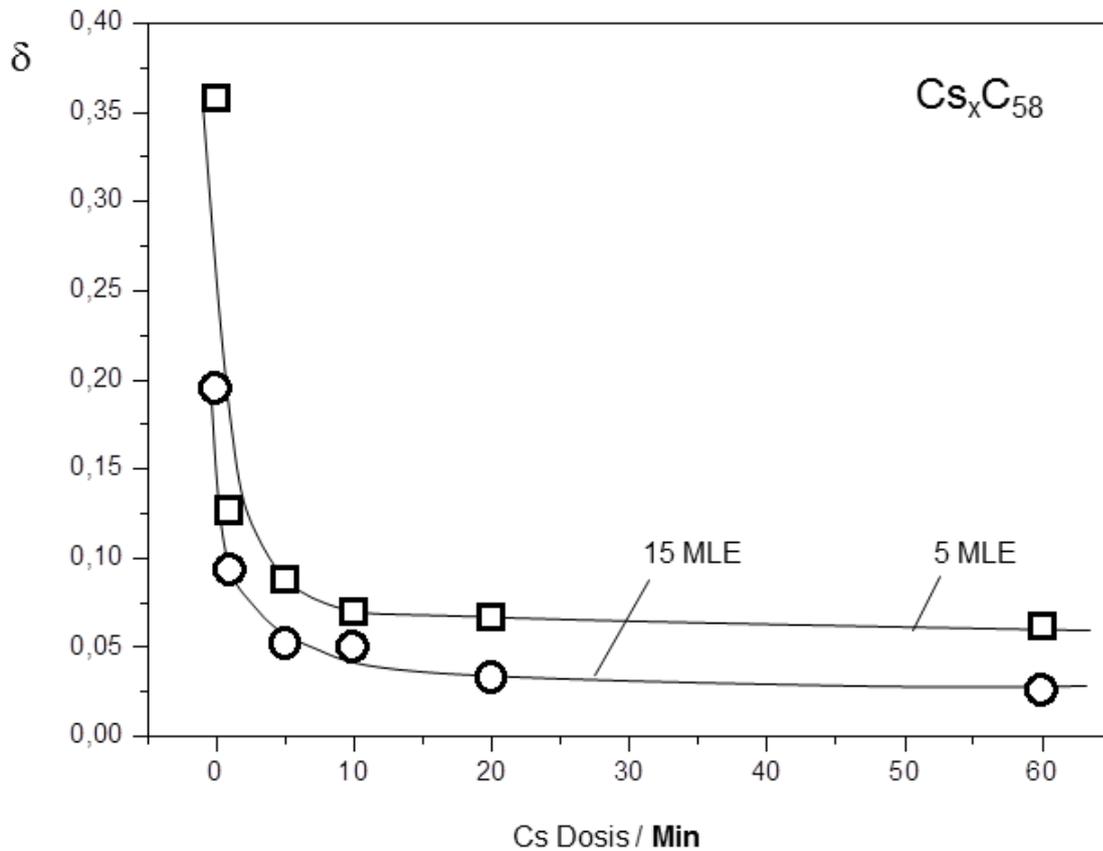


Abbildung 65: Die Sublimationsausbeute δ als Funktion der Cs-Dosis für zwei unterschiedliche C_{58} -Filmdicken, $\delta = [I(C_{56}) + I(C_{58}) + I(C_{60})] / I(C_{58}^*)$. $I(C_{58}^*)$: die Menge der deponierten C_{58} -Käfige [246].

den Grenzwert der erreichbaren Konvertierungsrate dar.

Die Dotierung der C_{58} -Filme durch Aufdampfen einer bestimmten Cs-Menge auf die Festkörperoberfläche führt zu Dichtegradienten, d.h. die obersten Lagen sind stärker, als tiefer liegende Schichten dotiert. Im nächsten Experiment soll geprüft werden, wie die Konversionsrate η von der Verteilung der dotierenden Cs-Atome im Bulkmaterial abhängt. Um die Frage zu beantworten, wurden zwei Cs_xC_{58} -Filme hergestellt: (1) ein 10 MLE dicker C_{58} -Film wurde mit $1,53 \times 10^{16}$ Cs-Atomen dotiert (nominell $x \sim 15$), (2) ein Sandwich aus vier Schichten, die genau wie die einfache Schicht (1) erzeugt und aufeinander aufgetragen wurden. Abbildung 67 zeigt das resultierende (M,T)-Diagramm des Sandwiches (links), sowie das entsprechende IM-Spektrum (rechts). Die resultierende Konversionsrate im Film (2) von $\eta = 2,9$ ist mehr als zweifach höher, als die des Films (1) ($\eta \sim 1,2$). Der Vergleich kann nicht eindeutig interpretiert werden, weil mehrere Prozesse den η -Wert beeinflussen können. Beispielsweise bewirkt das Erhitzen der Probe bei der Aufnahme der Sublimationsdiagramme eine starke Diffusion der dotierenden Atome und glättet damit die vorhandenen Dichtegradienten [247]. Man kann

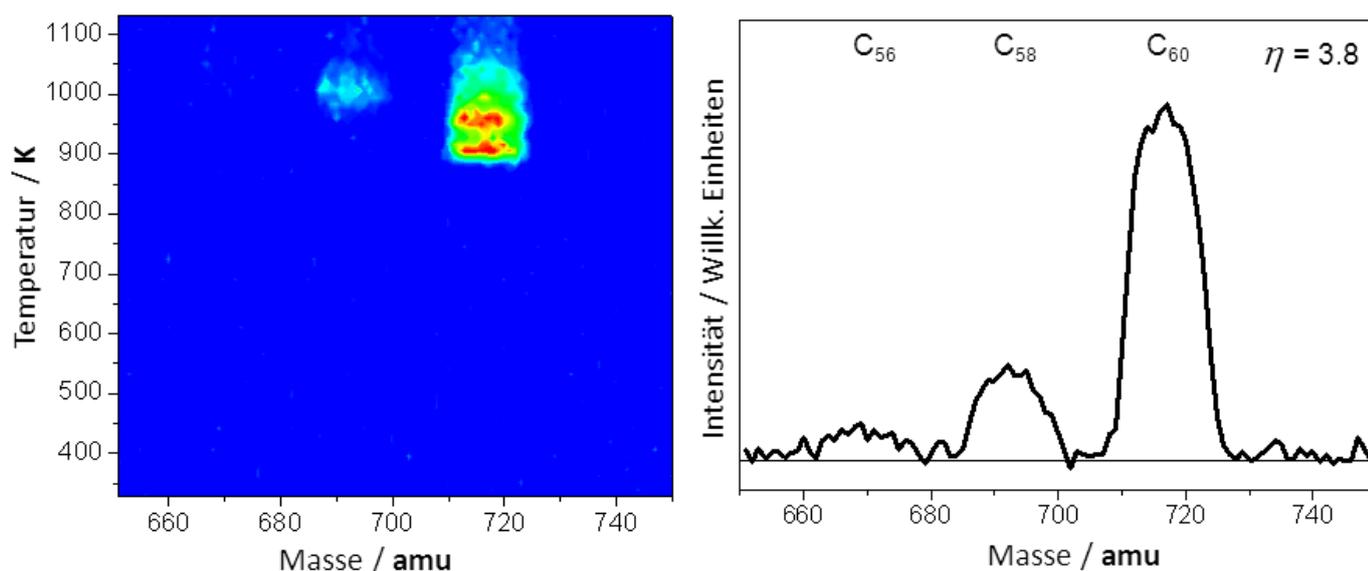


Abbildung 66: Sublimationsdiagramm (T,M) und dazugehöriges IM-Spektrum eines hochdotierten Cs_xC_{58} -Films (nominelle Cs-Dosis $x \sim 110$). Die $C_{58} \rightarrow C_{60}$ Konversionsausbeute erreicht ein Maximum [246].

allerdings feststellen, dass eine homogenere Verteilung auf dem Multilagenfilm die Konversionsrate η steigert. Vermutlich ist auch der Sublimationsprozess nicht nur auf die äußersten Lagen beschränkt.

Die TD-Messungen der sublimierenden Moleküle sind nicht in der Lage, die molekulare Struktur der emittierten C_{60} -Moleküle zu entschlüsseln. Man kann jedoch davon ausgehen, dass es sich um $C_{60}(I_h)$ handelt, die als die stabilsten Kohlenstoffkäfige gelten und als solche die Oberfläche verlassen können. Ein Beitrag der weniger stabilen *nIPR*- C_{60} -Käfige zu dieser Emission kann jedoch nicht ausgeschlossen werden [31]]. Man kann sich auch andere Moleküle vorstellen, die die Masse 720 amu haben und zu dem C_{60} -Signal beitragen (C_2/C_{58} , defektierte C_{60}^* , und andere). Solche Konstrukte sind als reaktiv bekannt und bilden starke kovalente Bindungen mit ihrer Umgebung. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese das Material verlassen können, wird als gering eingestuft.

Aufgrund dieser Messungen wird folgendes Modell der $C_{58} \rightarrow C_{60}$ Konversion vorgeschlagen:

- Die Besetzung der Zwischengitterplätze in der festen $[C_{58}]$ -Phase wird durch den spontanen Elektronentransfer von Cs_{6s} zum elektronegativen C_{58} -Gerüst begleitet. Die Cs^+ -Ionen lagern sich auch in der Nähe der $-nIPR-nIPR$ -Bindung an, womit diese deutlich geschwächt wird. Die Ionenanlagerung an anderen Stellen führt zur Stärkung des neuen $[Cs_xC_{58}]$ -Feststoffes durch die stabilisierende ionische $Cs^{+\delta}C_{58}^{-\delta}$ -Wechselwirkung.

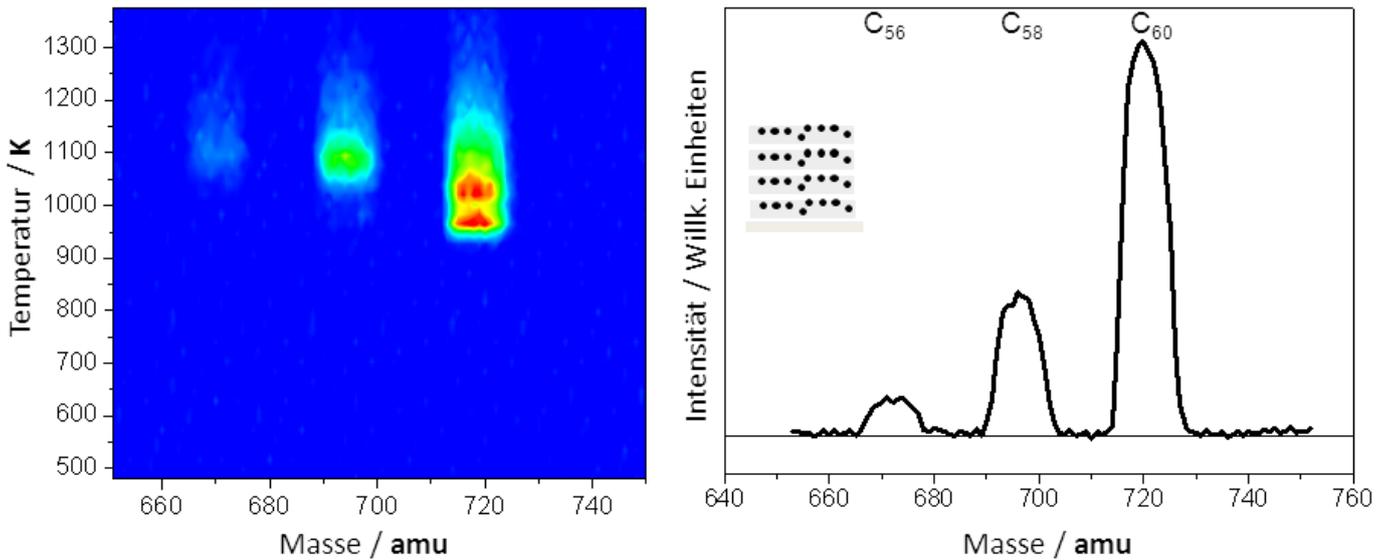


Abbildung 67: Sublimationsdiagramm (T,M) und dazugehöriges IM-Spektrum eines dotierten Schichtmaterials, Cs_xC_{58} . Der Film besteht aus vier dotierten Schichten, die jeweils mit $1,53 \times 10^{16}$ Cs-Atomen dotiert sind. C_{60} -Emission dominiert das Sublimationsspektrum [246].

- Durch eine Erhöhung der Temperatur wird die Cs^+ -aktivierte Fragmentierung eines Käfigs an der 2AP-Stelle ansetzen. Das freigewordene C_2 -Dimer wird von benachbarten C_{58} aufgenommen: $C_2 + C_{58} \rightarrow C_{60}$ und in die stabile Struktur eines C_{60} -Käfigs eingebaut. Diese Kaskade sollte zur Bildung von vergleichbaren Mengen an C_{56} und C_{60} führen. Die Desorption der reaktiven C_{56} -Käfige ist jedoch aufgrund der starken kovalenten Bindungen mit benachbarten C_{58} -Käfigen sehr unwahrscheinlich (als nIPR bzw. als defekter Käfig). Bei allen Experimenten wurde $I(C_{56}) \ll I(C_{60})$ beobachtet.

Die elektronische Struktur der $[Cs_xC_{58}]$ -Filme

Abbildung 68a zeigt die Modifikationen des Valenzbandes bei steigender Cs-Dotierung eines $[C_{58}]$ -Films. Das VB-HOMO Band des reinen $[C_{58}]$ -Materials besteht aus einem Triplett: α (1,8 eV), β (2,3 eV) und γ (3,2 eV). Das HOMO-I-Band beinhaltet zwei intensive Peaks, μ (6,2 eV) und ν (8 eV), die denen der C_{60} -Filme sehr ähnlich sind [25]. Schon bei einer leichten Dotierung wird das HOMO-Band deutlich verändert: λ^* (1,1 eV), α^* (2,2 eV) und γ^* (3,8 eV) und gleichzeitig wächst ein neuer Peak λ^* bei $E_b \sim 0,5$ eV. Dieser Peak signalisiert die steigende Besetzung des C_{58} -LUMO Zustandes [27,28]. Beim Dotieren dieser Filme werden μ (6,2 eV) und ν (8 eV) Zustände nur leicht verschoben (μ^* und ν^*). Die Präsenz der Cs-Atome wird direkt durch Cs_{5p} -Zustände ($E_b = 12,1$ eV und $13,8$ eV) und auch durch den schwachen Auger-Peak bei 9,7 eV signalisiert [247]. Bei einem Überschuss der Cs-Atome an der Oberfläche ($x \sim 110$) wird das HOMO-Band gänzlich durch das metallische Cs_{6s} -Band ersetzt und weitere Bereiche des Spektrums sind durch Cs_{5p} und KVV-Auger dominiert. An der linken Seite der Messreihe sind

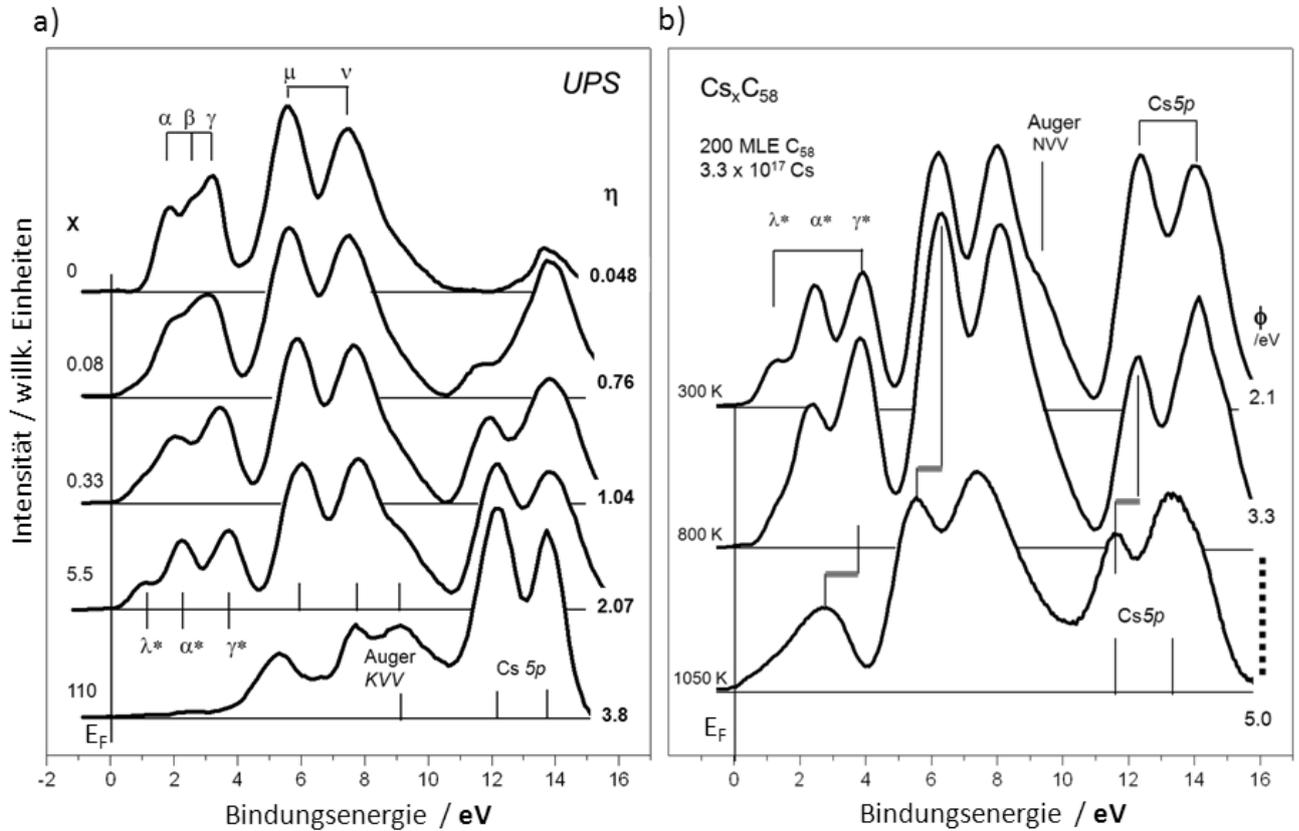


Abbildung 68: (a) VB-UP-Spektren eines 200 MLE dicken C_{58} -Films als Funktion der Cs-Dosis (x, η). Im Falle $x \sim 0$ sind die Komponenten $\alpha, \beta, \gamma, \mu$ und ν dominierend. Nach der Dotierung mit Cs-Atomen werden Auger Peak und Cs_{5p} -Zustände sichtbar und bei $x \sim 110$ dominieren diese das Spektrum vollständig, (b) VB-UP-Spektren eines 200 MLE dicken $Cs_x C_{58}$ -Films ($3,3 \times 10^{17} \text{ Cs/cm}^2$), nachdem die Probe bis 800 K und 1050 K geheizt wurde. Die UP-Spektren wurden erst dann aufgenommen, nachdem das Substrat auf RT abgekühlt wurde [246].

die mittleren Werte des Dotierungsgrades x aufgelistet und an der rechten sind die dem jeweiligen Film entsprechenden $C_{58} \rightarrow C_{60}$ Konvertierungsraten η angegeben. Man sieht hier erneut die Relation $\eta(x)$.

Das oberste Spektrum in Abbildung 68b zeigt die VB-DOS (Zustandsdichte im Valenzband) für einen fast saturierten $[Cs_x^* C_{58}]$ -Film. Der 200 MLE dicke $[C_{58}]$ -Film wurde bei Raumtemperatur mit $3,3 \times 10^{17} \text{ Cs-Atomen}$ dotiert (Dotierungsgrad, $x \sim 5,5$). Der Heizvorgang (bis zu 800 K) modifiziert das HOMO-Band der $[Cs_x C_{58}]$ -Phase signifikant. Der besetzte LUMO-Zustand λ^* ist geschwächt und nur noch als eine Schulter sichtbar. Die Intensität des Cs_{5p} -Dubletts ist reduziert (bezogen auf μ - und ν -Bänder) und der Auger-Peak verschwunden. Die Austrittsarbeit ϕ steigt von $\sim 2,1 \text{ eV}$ auf $3,4 \text{ eV}$ an. Diese Änderungen signalisieren, dass die metallischen Cs-Bereiche von der obersten Filmschicht mit dem Heizvorgang entfernt worden sind. Als Ergebnis wird der nominelle Dotierungsgrad durch den Heizvorgang wesentlich verringert. Durch Erhit-

zen der Probe bis auf 1050 K werden wesentliche Änderungen im VB-DOS deutlich sichtbar. Parallel zum Heizvorgang wird die C_{58} - und C_{60} -Emission abgeschlossen. Die ursprünglichen Bestandteile des HOMO-Bands, λ^* , α^* und γ^* , sind nicht mehr unterscheidbar. Stattdessen wird ein breites Band bei 2,8 eV beobachtet. Darüber hinaus weisen die μ - und ν -Bänder eine ausgeprägte Verschiebung von ~ 1 eV auf. Das noch intensivere Cs_{5p} -Dublett zeigt die gleiche Verschiebung. Insgesamt deuten diese Veränderungen auf erhebliche strukturelle Änderungen hin, die der Fusion der benachbarten Käfige zugeordnet werden können (siehe Kap. 6.3). Das Material weist nach dem Heizvorgang bis zu 1050 K eine nicht verschwindende Zustandsdichte am Fermi-Niveau auf.

Eine bei Raumtemperatur stabile *nIPR*-Fullerid-Phase, Cs_xC_{58} , wurde durch Dotierung der $[C_{58}]$ -Filme mit Cs-Atomen erzeugt. Die Dotierung erhöht die thermische Stabilität des $[C_{58}]$ -Materials. Der thermisch induzierte Zerfall des $[Cs_xC_{58}]$ -Festkörpers findet im Temperaturbereich $T > 850$ K über der Emission der C_{58} - und C_{60} -Käfige statt. Die C_{60} -Emission spiegelt den Cs^+ -aktivierten Transfer eines C_2 -Dimers vom einen zum anderen Partner einer zwischenmolekularen -2AP-2AP- Bindung wieder. Die thermisch aktivierte $C_{58} \rightarrow C_{60}$ Konversion skaliert mit dem Dotierungsgrad. Hoch und homogen dotierte $[C_{58}]$ -Filme weisen große Konversionsraten auf. Bei den saturierten $[Cs_xC_{58}]$ -Filmen erreicht der C_{60} -Anteil bis zu 4,5% der deponierten C_{58} -Menge. Der Heizvorgang, der die C_{58} - und C_{60} -Emission bewirkt, verändert die elektronische Struktur des VB-HOMO-Bandes.

5.3 *nIPR*-Materialien in makroskopischen Mengen

In den bisherigen Untersuchungen der *nIPR*-Filme lag der Fokus auf den flüchtigen Reaktionsprodukten, die als ein Maß der *äußeren* thermischen Stabilität bzw. der thermischen Zersetzung der *nIPR*-Filme eingesetzt wurden. Die *innere* thermische Stabilität bzw. thermische Umwandlung des Materials konnte nicht mit der erwünschten Klarheit untersucht werden, da die Materialmengen, die einen Heizvorgang überstehen, nicht ausreichend waren, um die Eigenschaften des neuen Hochtemperaturmaterials ohne den Einfluss des Substrates bestimmen zu können. Aus dieser Erkenntnis heraus wurde die Erzeugung dicker makroskopischer *nIPR*-Materialschichten zu einer der wichtigsten Aufgaben dieser Arbeit. Durch Verbesserung der Konstruktion der Quelle, wie auch der Ionenführung konnten die C_{58}^+ -Ströme um den Faktor 10 erhöht werden. Folglich konnten makroskopische Mengen des C_{58} -Materials hergestellt werden (Schichtdicken bis zu 2 μm). Nach einem Heizvorgang, d.h. nachdem die Sublimation aus dem Material abgeschlossen ist (1000-1100 K), zeigen die verbliebenen Materialmengen Eigenschaften, die vom Substrat nicht mehr beeinflusst werden. Die Materialmengen erlauben

jetzt auch, die mechanischen Eigenschaften des thermisch behandelten Materials mittels Nanoindentation zu messen. Die Auswirkung der thermischen Behandlung auf die elektronischen, vibronischen und mechanischen Eigenschaften der [C₅₈]-Filme werden im folgenden Kapitel beschrieben. Von besonderem Interesse sind hier die thermisch aktivierten Umwandlungen im [C₅₈]-Material.

5.3.1 [C₅₈]-Volumenmaterial

Temperaturabhängigkeit der Oberflächentopographie:

Zur Illustration der Auswirkung der thermischen Behandlung auf die Topographie der [C₅₈]-Filme wurden AFM-Bilder eines 1,5 MLE dünnen C₅₈-Films aufgenommen [187] (siehe Abb. 69). Aufgrund der bekanntlich schwachen C₅₈-HOPG-Wechselwirkung kann man erwarten, dass die thermisch induzierten Umwandlungen allein durch die laterale Wechselwirkung der C₅₈-Käfige bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde beschlossen, die Deponierung auf HOPG durchzuführen. Dendritische 2D-Inseln dominieren die Topographie der hergestellten Schicht (siehe Abb. 69a). Nach dem Heizen der Probe (ca. 5 min bei 550 K, $T < T_{des}$, Desorptionstemperatur) zeigt sich an der Oberfläche eine Umwandlung in Polymernetzwerke (siehe Abb. 69b). Das Heizen der Oberfläche bis zu 1100 K führt zur Desorption des größten Teils des C₅₈-Films. Jedoch überstehen einige C₅₈-Käfige diesen Heizvorgang und bleiben als Polymerketten an den Stufenkanten des Substrats (siehe Abb. 69c). Die thermisch induzierten Übergänge, die in den AFM-Bildern dargestellt wurden (a→b und b→c), können durch die molekulare Zusammensetzung der Inseln erklärt werden.

Eine 2D-Insel ergibt sich aus vielen *soft-landing*-Ereignissen. Zunächst ist die Orientierung der Käfige in einer Insel gänzlich zufällig. Infolge der Oberflächendiffusion wird diese jedoch stark anisotrop, da die reaktiven Käfigseiten als bindende Fallen für die mobilen Käfige wirken. Die (A)-Seite eines C₅₈-Käfigs besteht aus nicht-reaktiven IPR-Strukturmotiven. Auf der zweiten Seite (B) befinden sich reaktive *nIPR*-Struktur motive. Diese molekulare Struktur prägt die Inselstruktur. Man muss drei topologisch unterschiedliche elementare Käfig-Käfig-Konfigurationen berücksichtigen: (1) A-A: Beide Käfige sind mit ihren A-Seiten zueinander gerichtet und diese Orientierung erlaubt lediglich, die schwachen *vdWaals* Bindungen auszubilden. (vergleichbar mit C₆₀-C₆₀ Wechselwirkungen), (2) A-B: Ein Käfig ist mit der *nIPR*-Seite an der IPR-Seite des benachbarten Käfigs verbunden, (3) B-B: Beide benachbarte Käfige sind über die *nIPR*-Seite miteinander über starke kovalente C-C-Bindungen verbunden. Ein Beispiel der möglichen Konfiguration ist schematisch in Abbildung 69d gezeigt. Die entsprechenden Käfig-Käfig-Bindungen erfüllen folgende Energierelation: $E(B-B) \gg E(A-B) \gg E(A-A)$, wobei

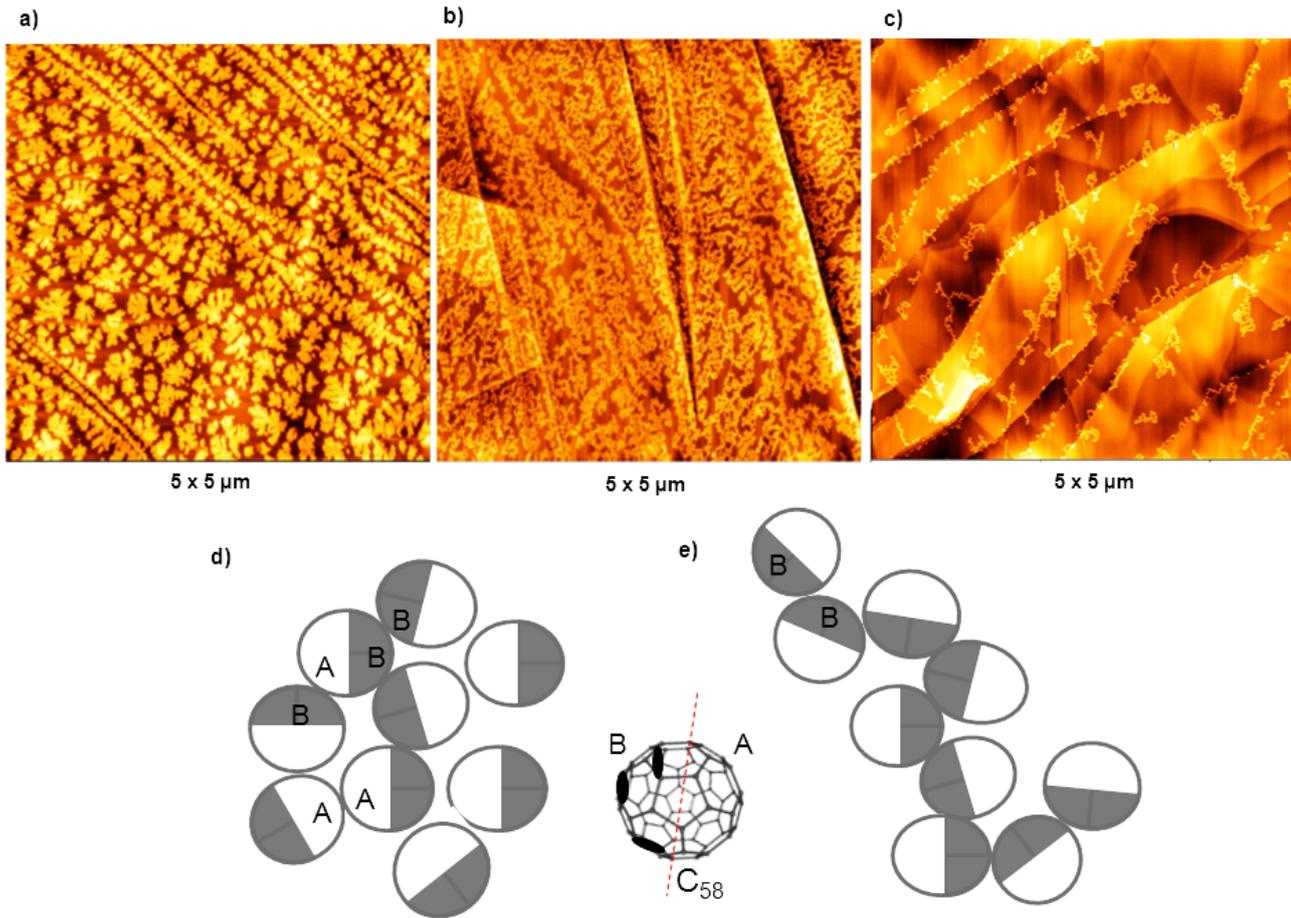


Abbildung 69: AFM-Bilder eines 1,5 MLE dicken C_{58} -Films auf HOPG-Substrat: a) nach der Deposition ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K), b) nach dem Tempern (5 min, bei 550 K, c) nach vollständiger Desorption (Substrat wurde bis 1100 K geheizt). Die unteren Schemata (d, e) zeigen ein C_{58} -Aggregat, das aus statistisch verteilten Bindungszuständen (A-A, A-B und B-B) besteht: vor (d) und nach (e) der Probenheizung. (A zeigt die IPR-Seite eines C_{58} -Käfigs und B nIPR-Seite eines C_{58} -Käfigs). Das System ist nach dem Tempern durch kovalent stabilisierte Oligomere dominiert (B-B-Zustand).

$E(B-B) \sim 2,4$ eV ist [27] und $E(A-A) \sim 0,3$ eV [221]. Jede der unter unseren experimentellen Bedingungen hergestellten 2D-Inseln stellt eine Überlagerung aller drei Konfigurationen dar.

Das Erhöhen der Substrattemperatur bis zu 550 K ($T < T_{des}$) führt zur Dissoziation der A-A- und A-B-Bindungen und damit werden die frei gewordenen Käfige mobil. Diese Käfige können mit ihrer B-Seite mit einem anderen Käfig, der den Inselrand mit einer freien B-Seite terminiert, eine neue kovalente B-B-Bindung bilden. In dieser Hinsicht stellt die thermisch aktivierte Oberflächenmobilität den Schlüsselprozess dar. Die Gesamtenergie einer 2D-Insel kann wie folgt berechnet werden, $E_{insel} = kE(A-A) + lE(A-B) + mE(B-B)$, (k, l, m -Anzahl der A-A, A-B und B-B Bindungen in der Insel). Die Erwärmung reduziert die Anzahl der schwach gebundenen

Käfige, $k + l$, und maximiert gleichzeitig die Anzahl der kovalent verknüpften Käfige m . Somit werden die zunächst dichtgepackten Aggregate in gerichtete Polymerketten umgewandelt, die dann zur Ausbildung von Netzwerken führen können. Bei Temperaturen $T \sim T_{des}$ oder höher, beginnen einige weniger koordinierte Käfige zu desorbieren. Das „Schmelzen“ einer 2D-Insel beginnt mit den niederkoordinierten Käfigen am Rande der Insel. Die wichtigste Erkenntnis der 2D-Experimente ist die, dass einige Teile des Kohlenstoffmaterials den Desorptionsvorgang überstehen. Man beobachtet diesen Effekt vorwiegend an Defekten und Stufenkanten. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass die Stufenkanten als ein System reaktiver unterkoordinierter Kohlenstoffatome die C_{58} -Aggregate mehrfach kovalent binden können. Man kann sich vorstellen, dass bei noch höheren Temperaturen die kovalent gebundenen Monomere zu fusionieren beginnen. Dieses Konzept wird durch die Versuche zur Fusion der C_{60} -Polymere unterstützt [103]. In der Literatur wurden mehrere experimentelle Faktoren (z.B. die Ladung auf dem Käfig) angegeben, welche die Aktivierungsbarriere für die Bildung der neuen C-C-Bindungen deutlich reduzieren [248].

Es entsteht nun die Frage, wie sich dicke $[C_{58}]$ -Materialien verhalten. Wir haben gezeigt, dass die Sublimation einige der äußersten Lagen des Materials betrifft. Wie groß ist der Anteil des Materials, das die Heizprozedur übersteht? Um diese Frage zu beantworten, wurde eine Messungsreihe durchgeführt, in der die Relation zwischen den Schichtdicken vor und nach der Sublimation bestimmt wurde. Abbildung 70 zeigt ein Beispiel: Das (M,T)-Diagramm überzeugt, dass ein 200 MLE dickes $[C_{58}]$ -Material über die C_{56} -, C_{58} - und C_{60} -Emission sublimiert.

Die TD-Intensitäten wurden durch den Vergleich von der C_{60} -Desorption aus einer bekannten dicken C_{60} -Schicht mit der absoluten Zahl der sublimierten Käfige erhalten ($1 \text{ MLE} \sim 10^{14} \text{ C}_{60}\text{-Käfige/cm}^2$). Anhand dieser Kalibrierung war es möglich, erstens die Sublimationsausbeute $\rho = N_{des}/N_{deposit}$ und zweitens die C_{58} -Menge nach dem Heizvorgang $\eta = 1 - N_{des}/N_{deposit}$ zu bestimmen. N_{des} ist die Anzahl der desorbierten Käfige, $N_{deposit}$ die Anzahl der auf der Oberfläche deponierten Käfige. Abbildung 70 (rechts) zeigt den Anteil des verbleibenden Materials in Relation zur Schichtdicke des deponierten Materials. Das Ergebnis ist offensichtlich: Der Anteil des verbleibenden C_{58} -Materials nach der Sublimation nimmt mit steigender Filmstärke zu. Mit zunehmender Schichtdicke sinkt der Relativanteil der Sublimation. Bei dem 200 MLE dicken Film erreicht der Sublimationsverlust $< 5\%$. Die C_{58} -Käfige, die im Volumen eingeschlossen sind, nehmen an der Sublimation nicht teil.

Motiviert durch die 2D-AFM-Bilder bei geringer Bedeckung (siehe Abb. 69) wurden auch AFM-Untersuchungen der *inneren* thermischen Stabilität dicker nIPR-Filme durchgeführt.

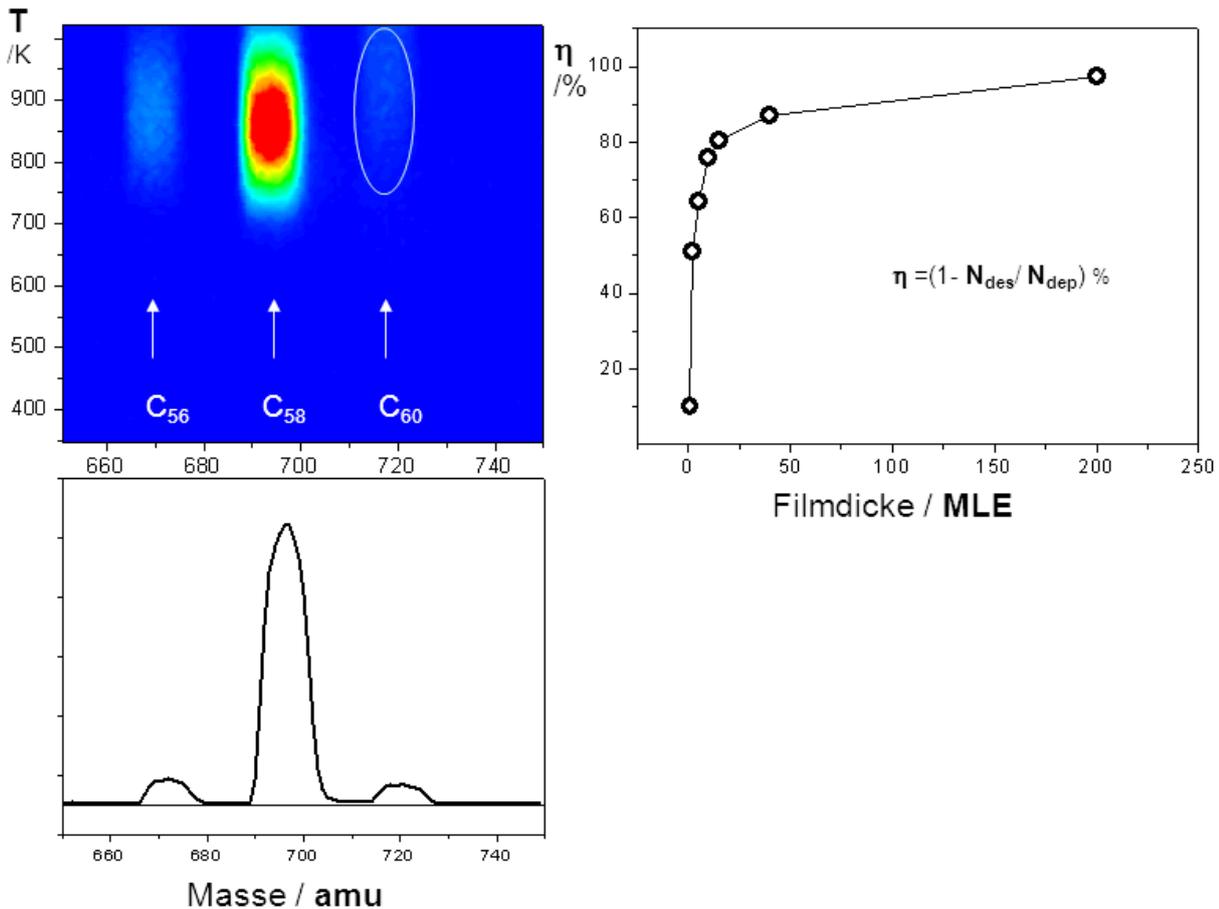


Abbildung 70: Das linke obere Bild zeigt ein typisches (T,M)-Diagramm ,aufgenommen bei der Sublimation eines 200 MLE dicken C₅₈-Films, ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K). Das untere Bild zeigt die Projektion des(T,M)-Diagramms auf die Masseachse. Dieses Spektrum zeigt drei flüchtige Komponenten des Desorptionsvorganges: die C₅₆-, C₅₈- und C₆₀-Emission. Die rechte Grafik zeigt die relative Materialmenge, die den Desorptionsprozess überlebt als Funktion der Schichtdicke des deponierten Materials ($\beta = 5$ Ks⁻¹, $T_{max} \sim 1100$ K) [246].

Die AFM-Bilder in Abbildung 71 veranschaulichen die Modifikationen der Oberflächentopographie verschiedener 8 MLE dicker [C₅₈]-Filme, die durch Tempern und Desorption induziert wurden. Diese Filme setzen sich aus dicht gepackten 3D-Inseln mit einer maximalen Höhe bis zu ~ 6 nm und einer mittleren Breite von 80 bis 200 nm zusammen (a). Die Oberflächentopographie ändert sich deutlich durch den Tempervorgang: Die Oberfläche wird flach mit einer Standardabweichung der mittleren Höhe von nur 0,5 nm (b). Die maximale Tiefe der Gräben, die benachbarte Inseldomänen trennt, beträgt ~ 2 nm. Nach Beenden des Desorptionsvorgangs wird die Oberfläche wieder rau (c). Trotzdem bleibt die maximale Höhe der Domänen unter 4 nm. Dieser Effekt zeigt deutlich, dass die schwach gebundenen Käfige von der äußersten Schicht entfernt wurden. Die Käfige, die schwach gebunden im Volumen des Materials eingeschlossen sind, weisen eine begrenzte Mobilität auf und aufgrund der kovalent stabilisierten Deckschichtstruk-

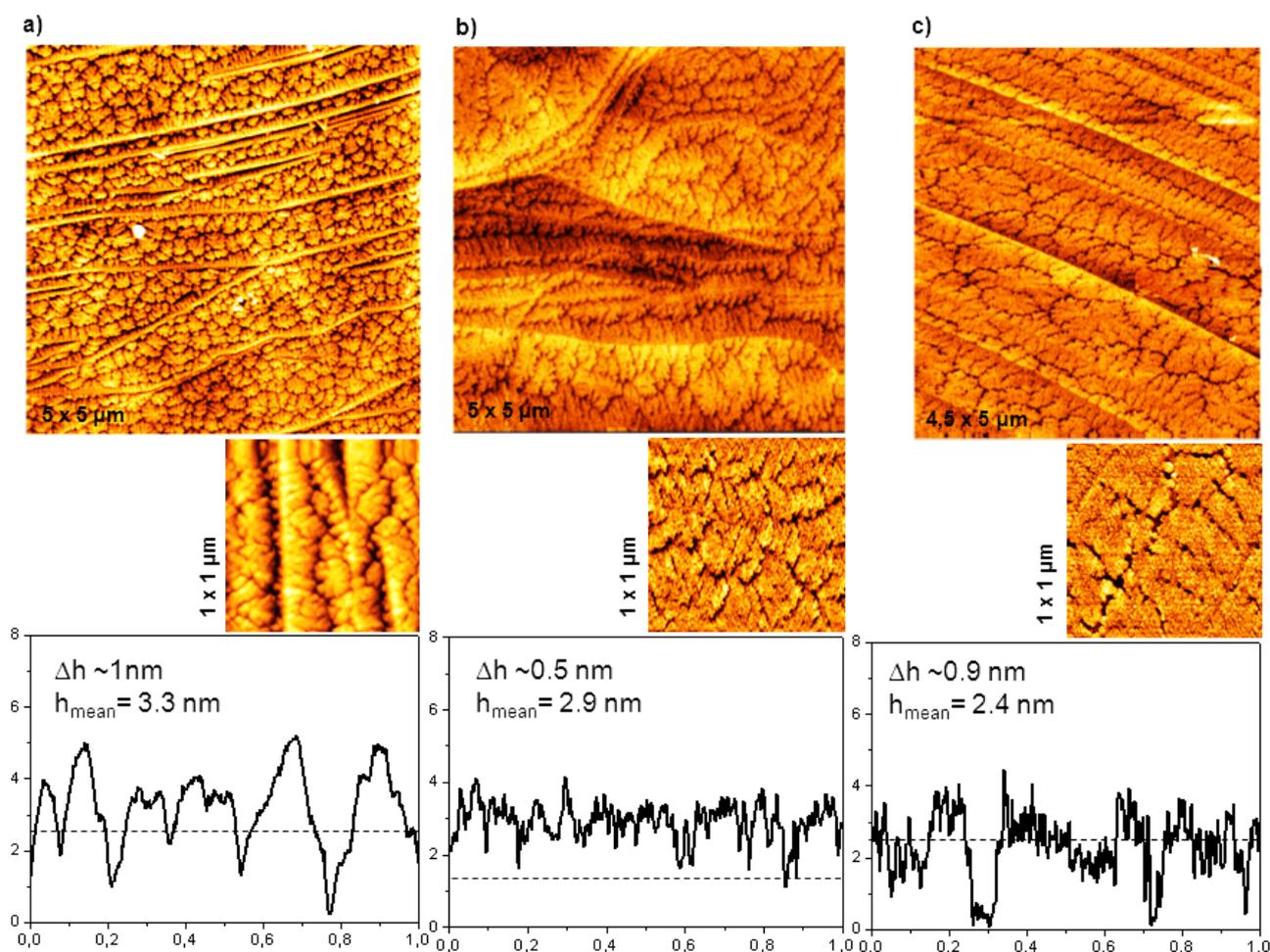


Abbildung 71: AFM-Bilder zeigen die Modifikationen der Oberflächentopographie eines 8 MLE dicken C_{58} -Films a) nach der Abscheidung ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K), b) nach Tempern bei 550 K und c) nach dem Heizen der Probe auf 1100 K; $1 \times 1 \mu\text{m}$ -große Ausschnitte der jeweiligen Bilder sind in der mittleren Reihe gezeigt. Die unterste Reihe zeigt die repräsentativen Höhenprofile.

tur können die schwach gebundenen Käfige nicht aus dem Volumen des Materials desorbiert werden. Die entscheidenden molekularen Prozesse stehen in Verbindung mit der thermischen Behandlung und können versuchsweise aus den Umlagerungen in 2D-Systeme abgeleitet werden (siehe Abb. 69). Die durch Tempern induzierte Abflachung ergibt sich aus der thermisch aktivierten Beweglichkeit der unterkoordinierten Käfige, meist A-A und A-B. Diese führt zur Entstehung neuer kovalenter Bindungen, B-B, und folglich zu einer erheblichen Verdichtung des Materials.

Im Allgemeinen erhöht diese aktivierte Käfigmobilität die Koordinationszahl für alle beteiligten Käfige. Zwar wird die Gesamtporosität reduziert, das resultierende Material bleibt jedoch auf der nm-Längenskala amorph. Auf der anderen Seite scheint es und plausibel, dass die Käfi-

ge, die durch A-B-Bindungen stabilisiert sind und im Bulkmaterial eingeschlossen bleiben, in einen neuen Zustand, B^*-B^* , umgewandelt werden können. Dieser Prozess führt zur Erhöhung des Anteils von kovalent gebundenen Käfigen, $m; k \cdot E(A-A) + l \cdot E(A-B) + m \cdot E(B-B)$, nach dem Tempern wird $k \sim l \ll m$.

Elektronische Eigenschaften der $[C_{58}]$ -Materialien

Die Untersuchungen der Oberflächentopographie und die TD-Messungen haben gezeigt, dass das Heizen des $[C_{58}]$ -Materials zwei parallellaufende Prozesse auslöst: die Sublimation und die thermisch induzierte Strukturumwandlung. Es bleibt die Frage, wie sich die zwei Prozesse auf die elektronischen Eigenschaften des $[C_{58}]$ -Materials auswirken. Die induzierten Modifikationen der VB-DOS-Profile wurden mittels UPS(21,2 eV) untersucht.

Abbildung 72 zeigt zwei UP-Spektren eines 200 MLE dicken $[C_{58}]$ -Materials vor und nach der thermischen Behandlung (jeweils oben und unten). Im Folgenden werden beide Materialien als RT- $[C_{58}]$ und HT- $[C_{58}]$ bezeichnet. Das Valenzband des RT- $[C_{58}]$ -Materials weist drei Bänder auf: Das HOMO-Band, das durch drei gut unterscheidbare Komponenten gefittet werden kann, $\alpha(1,8 \text{ eV})$, $\beta(2,6 \text{ eV})$ und $\gamma(3,2 \text{ eV})$, und zwei starke Banden μ und σ , die jeweils bei 5,6 eV und 7,4 eV zentriert sind. Die mittlere Komponente des HOMO-Tripletts, β , wurde den kovalenten Bindungen zwischen den *nIPR*-Stellen zugeordnet. Die Bänder μ und σ sind den C_{60} -Bändern sehr ähnlich und werden daher als Signaturen der IPR-Strukturmotive genutzt.

Die Austrittsarbeit (ϕ) der Filme wächst mit der Schichtdicke und stabilisiert sich auf dem Niveau von 4,9 eV für Filme dicker als 6 MLE. Aus den UP-Spektren der RT- $[C_{58}]$ -Phase wurde neben dem Oberflächenionisationspotential IP auch die HOMO-LUMO-Bandlücke Δ abgeleitet ($IP \sim 6,6 \text{ eV}$ und $\Delta \sim 1,2 \text{ eV}$). Es stellte sich heraus, dass unabhängig von der Filmdicke, die RT- $[C_{58}]$ -Filme zu den breitbandigen Halbleitern gehören. Bei sehr dicken Filmen ändert sich die Bandlücke nicht mehr ($\Delta \sim 1,2 \text{ eV}$). Das UP-Spektrum des HT- $[C_{58}]$ -Materials zeigt deutliche Veränderungen in der Struktur des Valenzbandes. Das HOMO-Band des HT- $[C_{58}]$ -Materials besteht aus vier unterscheidbaren Komponenten, $\alpha^*(1,7 \text{ eV})$, $\beta^*(2,3 \text{ eV})$, $\gamma^*(3,1 \text{ eV})$ und $\delta^*(\sim 0,9 \text{ eV})$, wobei die ersten drei Komponenten den signifikant modifizierten α -, β - und γ -Komponenten des RT- $[C_{58}]$ -Materials zugeordnet werden können. Der vierte Peak, δ^* , stellt eindeutig eine neue Komponente dar. δ^* liegt am nächsten zum Fermi-Niveau und signalisiert erhebliche Veränderungen in der elektronischen Struktur. Bei den starken Komponenten μ und σ beobachtet man eine signifikante Verbreiterung und Verschiebung der Maxima $\Delta\mu$ und $\Delta\sigma$ von $\sim 0,3 \text{ eV}$. Dies bedeutet, dass die C_{58} -Käfige den Heizprozess als intakt geschlossene Aggregate überleben. Die neue Komponente δ^* verschiebt sich in Richtung niedriger Bindungsenergien und ist damit verantwortlich für eine erhebliche Senkung des Ionisationspotentials

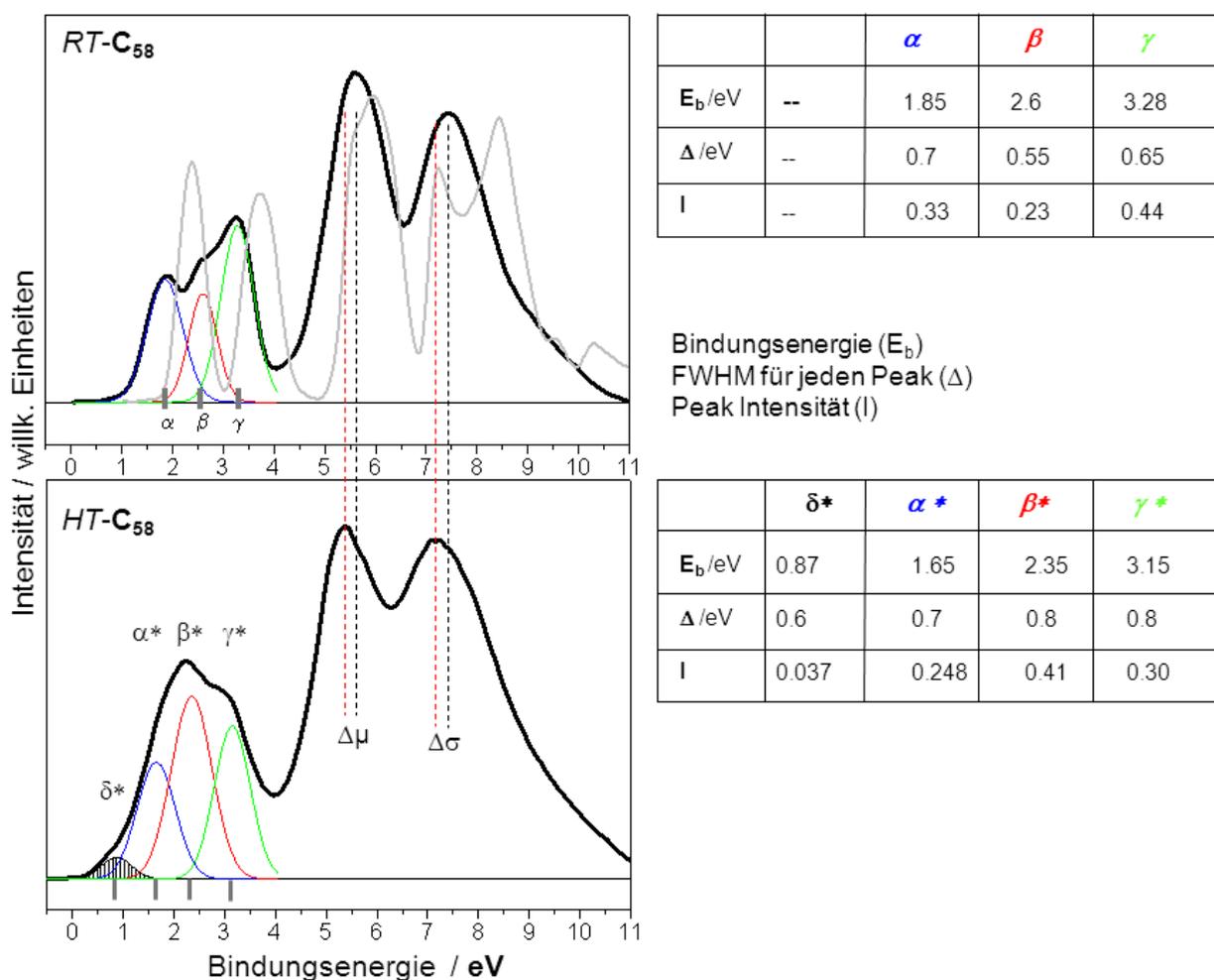


Abbildung 72: Das obere Bild zeigt ein UP-Spektrum eines 200 MLE dicken RT-[C₅₈]-Materials (schwarz). Als Referenz ist auch ein UP-Spektrum eines vergleichbar dicken RT-[C₆₀]-Films dazugefügt (graue Kurve). Während das HOMO-Band des C₆₀-Materials aus einem Dublett besteht, zeigt das RT-[C₅₈]-Material drei deutliche Komponenten (α , β und γ). Das untere Bild zeigt ein UP-Spektrum des 200 MLE dicken HT-[C₅₈]-Materials. Das HOMO-Band der thermisch behandelten Probe wurde mit vier Gauß-Komponenten gefittet (δ^* , α^* , β^* und γ^*). Während die α^* -, β^* - und γ^* -Komponenten den α , β und γ -Komponenten des RT-[C₅₈]-Materials zugeordnet werden, stellt Peak δ^* einen neuen elektronischen Marker des HT-[C₅₈]-Materials dar.

im HT-[C₅₈]-Material (IP= 5,8 eV). Die Austrittsarbeit des HT-[C₅₈]-Materials unterscheidet sich nur geringfügig von dem Wert, der für RT-[C₅₈]-Filme gefunden wurde ($\phi \sim 4,8$ eV). Dagegen schließt der neue Peak δ^* die Bandlücke im HT-[C₅₈]-Material. Für das schwach Cs-dotierte HT-[C₅₈]-Material wurde die maximale Bandlücke von $\Delta \sim 0,2$ eV abgeleitet. Eine vergleichbare Reduzierung der Δ -Werte wurde auch für kovalent verknüpfte C₆₀-Polymere beobachtet, ($\Delta < 0,1$ eV [249]). Die entsprechende Fulleren-Polymer-Umwandlung wird durch eine ausgeprägte Verringerung des Widerstandes begleitet (von 10^8 - 10^{14} bis auf 1-10 Ωcm [105]). Somit führt der Heizvorgang in den [C₆₀]-Materialien zu einer deutlichen Verengung der Bandlücke und erheblichen Änderungen des HOMO-Bandes [106]. Die Modifikationen des HOMO-Bandes können in Beziehung zur thermisch induzierten Sättigung der *nIPR*-Reaktionszentren gesetzt werden. Die neue Komponente δ^* zeigt den leitenden Charakter des Materials. In Analogie zu der Polymerisation von Fullerenen [250] scheinen zwei mögliche Szenarien plausibel zu sein:

- Durch den Heizvorgang werden die schwach gebundenen (A-A)- und (A-B)-Bindungen in die stark lokalisierten kovalenten (B-B)-Bindungen konvertiert.
- Die kovalenten Bindungen, die durch benachbarte *nIPR*-Seiten der RT-C₅₈-Käfige stabilisiert sind, werden thermisch umgewandelt, was wiederum zur Fusion der benachbarten Käfige führt.

Das letztere Szenario scheint plausibel zu sein, insbesondere wenn man sich an die Experimente der Fusion der C₆₀-Dimere erinnert (in Kap. 6.3.). Es hat sich gezeigt, dass die Wechselwirkung der C₆₀-Käfige mit graphitischen Wänden die Aktivierungsbarriere für die Fusion von benachbarten Käfigen erheblich verringern kann [251].

Die zwei Materialien, RT-[C₅₈] und HT-[C₅₈], wurden mittels XPS-C_{1s} untersucht, wie in Abbildung 73 dargestellt. Der angewandte Heizvorgang führt zu einer signifikanten beidseitigen Verbreiterung des C_{1s}-Bandes. Das C_{1s}-Band des RT-[C₅₈]-Materials konnte mit zwei Gauß-Kurven, α (285,2 eV) und β (286,2 eV), gefittet werden. Komponente α stimmt gut mit der C_{1s}-Hauptkomponente der [C₆₀]-Fullerite (285,1 eV) überein und repräsentiert folglich die IPR-Seite der C₅₈-Käfige im RT-[C₅₈]-Material. Die Komponente β wurde den *nIPR*-Motiven zugeordnet (2AP und 2AP-2AP [226]). Eine qualitativ gute Anpassung des C_{1s}-HT-[C₅₈]-Bandes konnte mittels vier Gauß-Kurven erreicht werden: zusätzlich zu α und β waren auch zwei neue Komponenten γ (284,5 eV) und δ (287,5 eV) nötig. Während des Heizvorgangs sinkt die Intensität der α -Komponente etwas, während die Intensität der β -Komponente steigt. Die neuen Komponenten, γ und δ , wachsen während des Heizvorgangs. Entsprechend scheinen sie mit der Unterdrückung der IPR-Komponente α verbunden. Folglich werden beide als spektrale Marker der Fusion der C₅₈-Käfige verstanden. Eine sehr ähnliche beidseitige Verbreiterung der C_{1s}-Bande

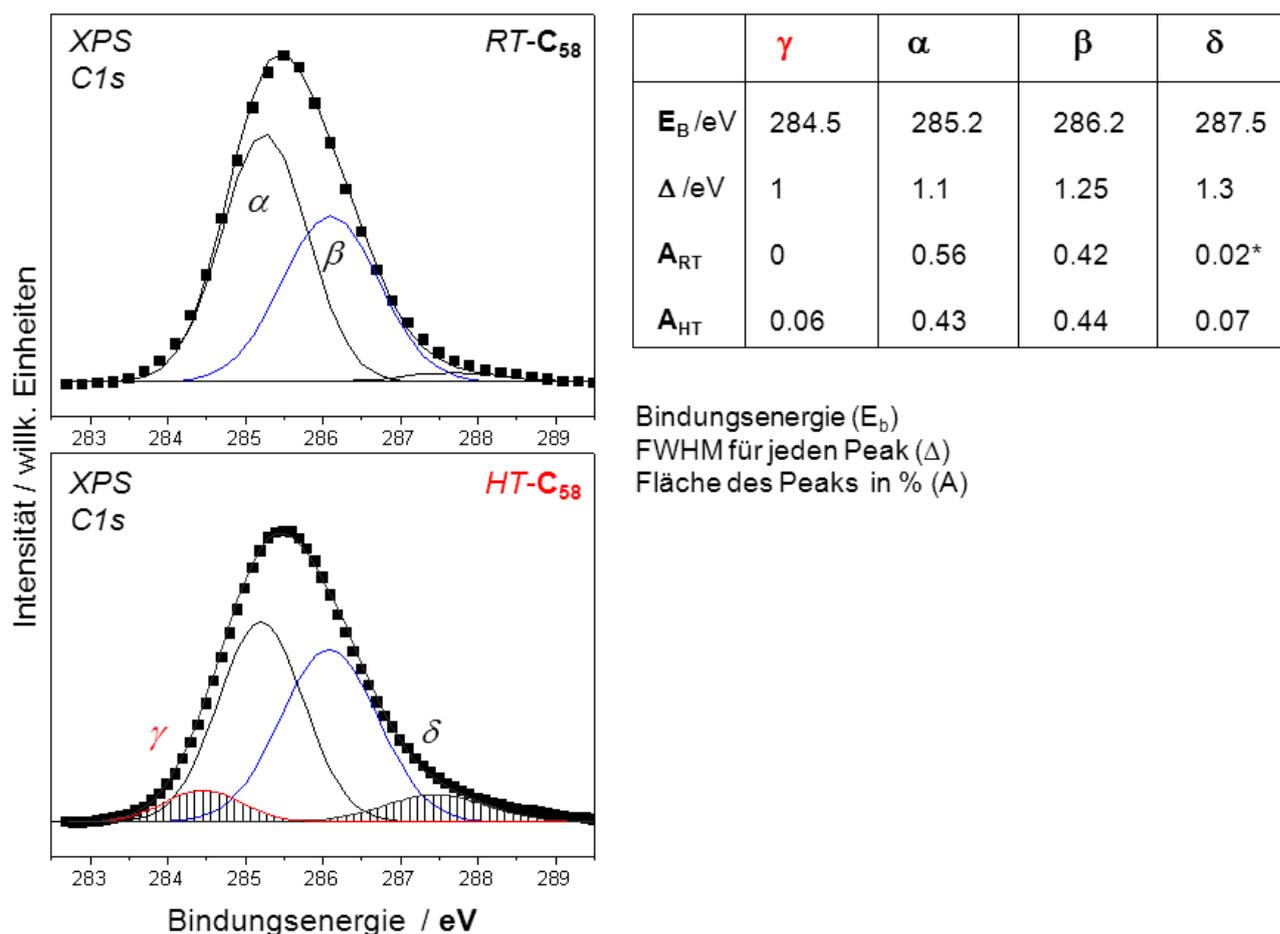


Abbildung 73: XP- C_{1s} -Spektren des RT- $[C_{58}]$ -Materials (oben) und des HT- $[C_{58}]$ -Materials (unten). Während das C_{1s} -Band des RT- $[C_{58}]$ -Materials mit zwei Gauß-Komponenten (α und β) gefittet werden kann, kann eine gute Anpassung des C_{1s} -Zustandes der HT- $[C_{58}]$ -Phase erst mit vier Gauß-Komponenten (γ , α , β und δ) erreicht werden.

wurde für die plasmagestützte Polymerisierung der Fullerite beobachtet [252]. Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch die thermische Behandlung des RT- $[C_{58}]$ -Materials ein schmalbandiger Halbleiter entsteht: HT- $[C_{58}]$. Diese Umwandlung wird auf die Maximierung der kovalenten Koordinationszahl der C_{58} -Käfige und auf die Fusion der benachbarten C_{58} -Käfige zurückgeführt.

Schwingungseigenschaften des [nIPR]-Materials

Nun soll die Raman-Spektroskopie verwendet werden, um die Schwingungseigenschaften des $[C_{58}]$ -Materials zu untersuchen. Es geht hier vorwiegend um den thermisch induzierten RT- $[C_{58}] \rightarrow$ HT- $[C_{58}]$ Übergang. Während UPS- und XPS-Messungen nur die äußeren Schichten der Probe untersuchen, reicht die Informationstiefe der Raman-Spektroskopie in den Bereich $< 1 \mu\text{m}$.

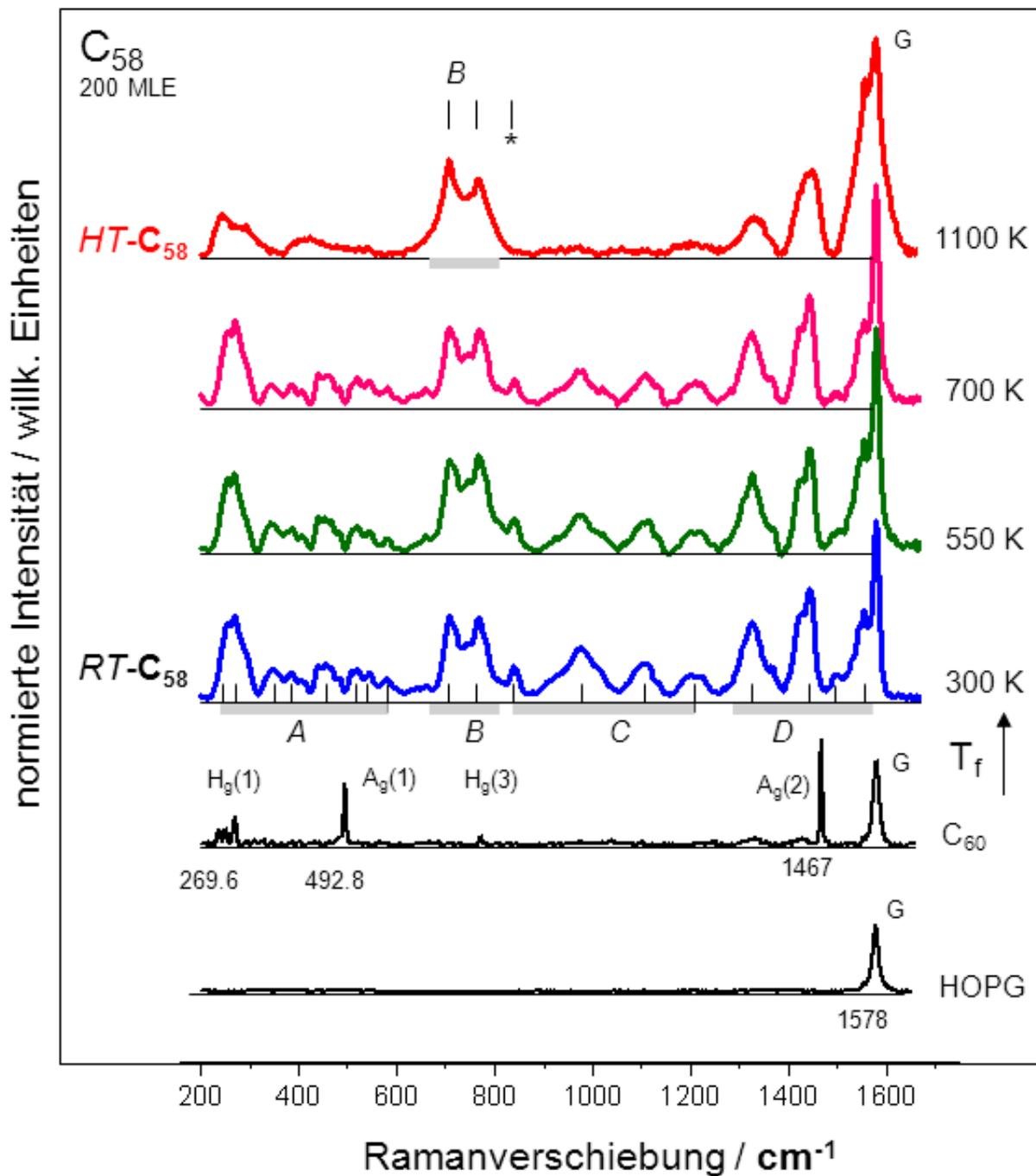


Abbildung 74: Raman-Spektren eines 200 MLE dicken C_{58} -Films, aufgenommen nach dem Heizen des Materials auf die angegebenen Probertemperaturen. Als Referenz sind Raman-Spektren des HOPG-Substrats und eines vergleichbar dicken C_{60} -Films gezeigt.

Abbildung 74 zeigt die thermisch induzierten Veränderungen in den Raman-Spektren am Beispiel eines 200 MLE dicken $[C_{58}]$ -Materials. Das gesamte Spektrum des RT- $[C_{58}]$ wurde in vier Sektoren, A, B, C und D, aufgeteilt. Diese Sektoren unterscheiden sich durch ihre unterschiedlichen, thermisch induzierten Verhaltensweisen. Die wichtigsten Schwingungskomponenten sind wie folgt positioniert (in cm^{-1}): A(266,1 ; 269,6), B(705,1 ; 765,4), C(840,0 ; 970,4 ; 1101,7 ; 1201,3) und D(1321,8 ; 1441,5 ; 1496,3 ; 1554,4). Diese Spektren können qualitativ durch DFT-Rechnungen reproduziert werden, wenn man annimmt, dass die C_{58} -Polymere durch kovalente intermolekulare Bindungen stabilisiert werden [253]. Als Referenz sind in Abbildung 74 Spektren eines dicken C_{60} -Films auf HOPG und ein Spektrum des HOPG-Substrates gezeigt. In Übereinstimmung mit den veröffentlichten Daten wird das C_{60} -Raman-Spektrum durch vier hochsymmetrische Schwingungsmoden dominiert $H_g(1)$, $A_g(1)$, $H_g(3)$ und $A_g(2)$ [254]. Die wichtigsten spektralen Veränderungen können wie folgt beschrieben werden: Die Schwingungsmoden, die für RT- $[C_{58}]$ gemessen wurden, sind gegenüber den scharfen C_{60} -Peaks verbreitert. Diese Eigenschaft wird plausibel, wenn man sich an die molekulare Struktur des hergestellten Materials erinnert. Dieses Material besteht aus drei topologisch unterscheidbaren Konfigurationen: A-A, A-B und B-B, die auch verschiedene Symmetrien aufweisen. Die nicht-*vdWaals*-Wechselwirkungen zwischen C_{58} -Käfigen führen zur Unterdrückung der symmetrischen Schwingungsmoden, die für IPR-Käfige spezifisch sind: $[A_g(1)$, $H_g(3)$ und $H_g(8)]$, und auch zu einer Verschiebung und Verbreiterung der $H_g(1)$ und $A_g(2)$ -Bänder [$H_g(1)$: $269,3 \rightarrow 266,8 \text{ cm}^{-1}$ und $A_g(2)$: $1441,2 \rightarrow 1467 \text{ cm}^{-1}$]. Die Bänder, die nur im Bereich B und C des RT- $[C_{58}]$ -Spektrums und nicht im C_{60} -Spektrum sichtbar sind, können als *nIPR* spezifisch zugeordnet werden und mit den 2AP-Stellen und den -2AP-2AP-Brücken identifiziert werden. Die Raman-Spektren, die man für kovalent verknüpfte Käfige in C_{60} -Polymeren erhalten hat, zeigen ein intensives Band genau im B-Sektor und auch Bänder an der rechten Flanke im Sektor D (1467 bis 1578 cm^{-1}) [239, 255]. Daher kann man das B-Band mit zwei beachtlichen Peaks b1 ($705,1 \text{ cm}^{-1}$) und b2 ($765,4 \text{ cm}^{-1}$), sowie einem breiten Peak in Band D als Indikator der kovalenten Bindungen in RT- $[C_{58}]$ -Materialien ansehen. Das Heizen des RT- $[C_{58}]$ -Materials bis zu 700 K erzeugt keine signifikanten Änderungen im Raman-Spektrum. Diese wurden dann beobachtet, nachdem die Probe bis zu 1100 K geheizt wurde (oberstes Spektrum in Abb. 74). Die Moden im Bereich B, die mit dem kovalent gebundenen C_{58} -Polymer verknüpft sind, überleben den Heizprozess (nur leicht modifiziert). Außerdem wird die Mode um 1560 cm^{-1} im Bereich D intensiver. Die *nIPR*-spezifischen Bänder im Bereich C verschwinden nach dem Heizvorgang fast vollständig, außer der $H_g(1)$ -Mode im Bereich A. Somit wird durch die Raman-Spektren des RT- $[C_{58}]$ -Materials nachgewiesen, dass die C_{58} -Polymere den Heizvorgang in wesentlichen Teilen überstehen. Das Verschwinden der ausgeprägten Bänder im Bereich C bedeutet, dass die Käfige durch neue intermolekulare Bindungen miteinander verknüpft sind. Dieser Reaktionskanal kann der thermisch induzierten Umwandlung der A-B-Konfigurationen in stärkere

-C-C-Bindungen zugeordnet werden.

5.3.2 Thermische Stabilität des [C₅₈]-Volumenmaterials

Im Folgenden geht es um Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften des [C₅₈]-Materials. Dass solche Messungen möglich sind, verdeutlicht, dass es sich um ein makroskopisches Material handelt, welches aus massenselektierten Clustern besteht. Das Elastizitätsmodul E und die Härte H der Materialien wurde mittels Nanoindentierung bestimmt [256, 257]. Der Schwerpunkt liegt hier in der Beziehung zwischen der thermisch induzierten molekularen Transformation der Käfige und den resultierenden makroskopischen mechanischen Eigenschaften (H und E).

Die Kalibrierung des Nanoindenters wurde bei RT an verschiedenen Quarzplatten durchgeführt. Die E - und H -Werte sättigen bei Eindringtiefen von ~ 100 - 200 nm. Folglich werden diese als repräsentativ für Quarzplatten übernommen: $E = 72$ GPa, $H = 8,8$ GPa. Diese Werte stimmen gut mit den veröffentlichten Daten überein ($E = 69$ GPa, $H = 9,1$ GPa [258]). Abbildung 75 zeigt mehrere repräsentative Belastungskurven $F(\Delta z)$, die an einem $2 \mu\text{m}$ dicken RT-[C₅₈]-Material gemessen wurden.

Die maximale Kraft, die benötigt wird, um in das Material einzudringen, wurde bei ~ 17 mN erreicht. Die charakteristischen Belastung-Entlastungskurven $F(\Delta z)$ sind durch kurze horizontale Linien gestört. Diese zeigen, dass unter Belastung des RT-[C₅₈]-Materials einige μm -Verschiebungen der Schichten stattfinden. Dieses Phänomen ist für Schichten, die an das Substrat schwach gebunden sind, bekannt. Unsere AFM-Messungen unterstützen diese Schlussfolgerung bezüglich mechanischer Eigenschaften der C₅₈-Filme, die auf HOPG deponiert wurden. Die deponierten Käfige werden kovalent nur mit benachbarten Käfigen benetzt und nicht mit der flachen HOPG Oberfläche. Man erwartet für die C₅₈/HOPG-Filme lediglich *vdWaals*-artige C₅₈-HOPG-Bindungen [$E_b < 0,4$ eV (siehe Kapitel 5.1)]. Um die Eigenschaften des neuen RT-[C₅₈]-Materials mit denen der klassischen IPR-Materialien zu vergleichen, wurden auch Belastungskurven für IPR-C₆₀-Filme aufgenommen, $F(\Delta z)$. Die Erzeugung dieser Filme wurde unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt (LECBD*, $E_{kin} = 6$ eV, $F \sim 2$ nA, $T = 300$ K und HOPG-Substrat).

Um die E - und H -Werte aus den $F(\Delta z)$ -Kurven zu gewinnen, wurde hier die Standard- Oliver-Pharr-Methode angewendet [259]. Bei dieser Methode wird der Abdruck des Nanoindenters im untersuchten Material mit der $F(\Delta z)$ -Kurve korreliert. Abbildung 76 zeigt das resultierende Elastizitätsmodul E als Funktion von Δz für RT-[C₅₈]-Materialien. Als Referenz sind auch

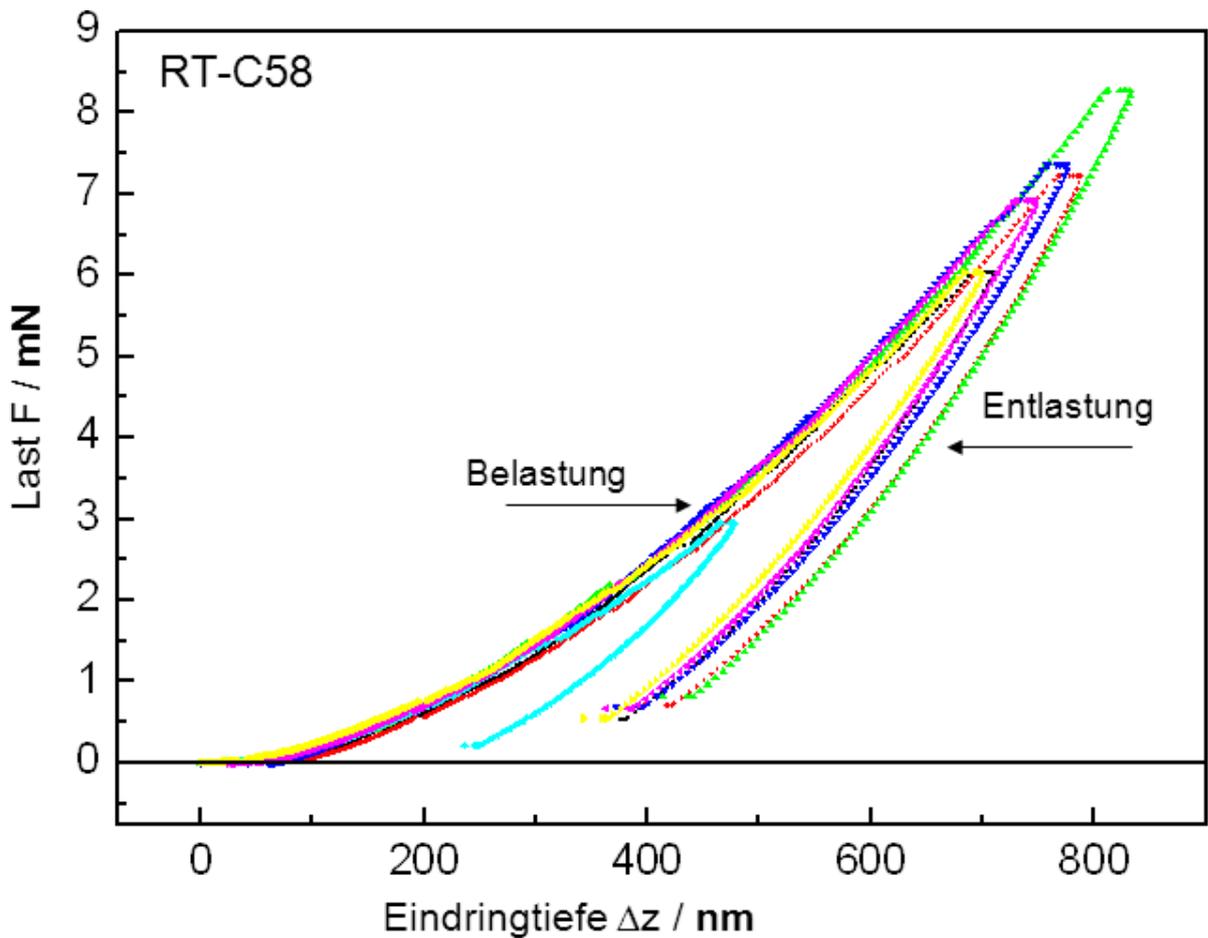


Abbildung 75: Mehrere repräsentative Belastungskurven $F(\Delta z)$ eines $2 \mu\text{m}$ dicken RT-[C₅₈]-Materials.

die $F(\Delta z)$ -Kurven eines vergleichbar dicken [C₆₀]-Materials und des HOPG-Substrates dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Messreihe sind ein wenig überraschend: In der gesamten Eindringtiefe ist das Elastizitätsmodul des neuen Materials höher, als das des HOPG-Substrats. In allen Fällen saturieren die hier gemessenen $E(\Delta z)$ -Werte erst im Bereich der Eindringtiefen zwischen 100-200 nm. Diese Eigenschaft ist für die Nanoindentationsmethode typisch. Es wurde festgestellt, dass die E -Werte um $\Delta z \sim 200$ nm für das untersuchte Material repräsentativ sind. Dabei wurden folgende E -Werte jeweils für RT-[C₅₈] und für das Substrat erhalten: 14,1 GPa und 10 GPa. Der letztere Wert stimmt hervorragend mit den Daten überein, die unter ähnlichen Bedingungen für HOPG erhalten wurden (10,5 GPa) [260]. Der $E(\text{RT-[C}_{58}\text{)])$ -Wert bekommt eine unterstützende physikalische Bedeutung, wenn man ihn mit dem $E(\text{RT-[C}_{60}\text{)])$ -Wert vergleicht [$E(\text{RT-[C}_{60}\text{)])} \sim 9,4$ GPa als Mittelwert aus 34 Versuchskurven]. Die entsprechenden Literaturwerte streuen signifikant: $E = 12$ GPa [261], $E = 9,8$ GPa [262]. Im Gegensatz dazu pas-

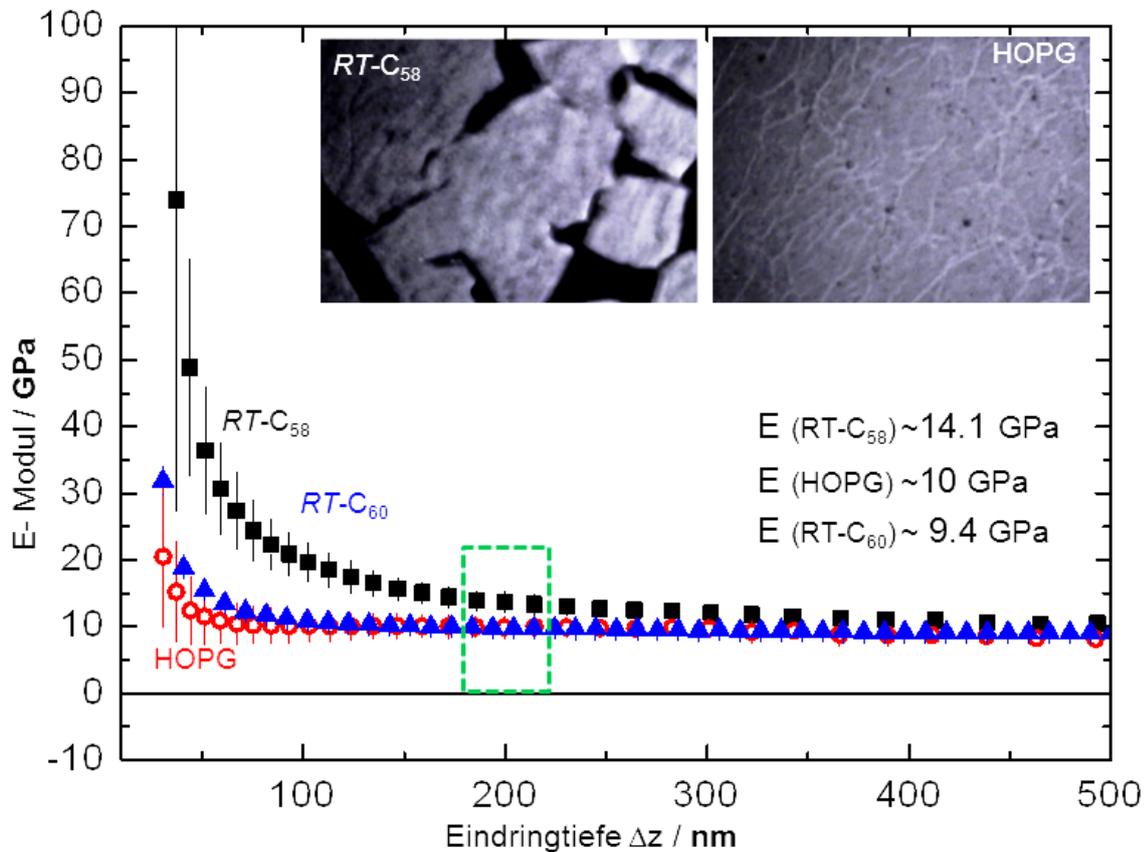


Abbildung 76: Dargestellt sind die Elastizitätsmodule E als Funktion der Eindringtiefe (Δz) für das HOPG-Substrat (offene rote Kreise), das RT-[C₅₈]-Material (schwarze Quadrate) und das [C₆₀]-Material (blaue Dreiecke). Die E -Werte sind im Bereich $\Delta z \sim 200$ nm repräsentativ.

sen die theoretischen E -Werte, die für die Belastungen entlang der hauptkristallographischen Richtungen in einem fcc-C₆₀-Einkristall stehen gut zu unserem Ergebnis ($E = 9,1$ GPa [263]). Die kleinen Abweichungen zwischen unseren und den C₆₀-Literaturdaten können auf die Besonderheiten der UHV-LECBD*-Methode zurückgeführt werden. Die mit Hilfe dieser Methode hergestellten Fullerenfilme sind besonders sauber. Der wichtigste Befund der mechanischen Experimente ist, dass $E(\text{RT-[C}_{58}\text{]}) > E(\text{RT-[C}_{60}\text{]})$ und der $E(\text{RT-[C}_{58}\text{]})$ -Wert um 33,4 % höher, als der des Referenzmaterials ist.

Die zweite Materialeigenschaft, die Härte, spiegelt den plastischen Beitrag des Materials zur Belastungskurve wieder. Die Härte hängt von der Verschiebungsrate ρ ab und kann durch den Verlauf der $F(\Delta z)$ -Kurven nach der Oliver-Pharr-Methode abgeleitet werden [252]. In Abbildung 77 ist die Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe Δz für das RT-[C₅₈]-Material bei verschiedenen Indentierungs-Dehnraten (Eindringraten) dargestellt.

Alle $H(\Delta z)$ -Kurven zeigen im Allgemeinen zwei Komponenten: Eine „schnelle“ Komponente, die rapide zunimmt und eine „langsame“ Komponente, die leicht mit Δz abnimmt. Wenn man

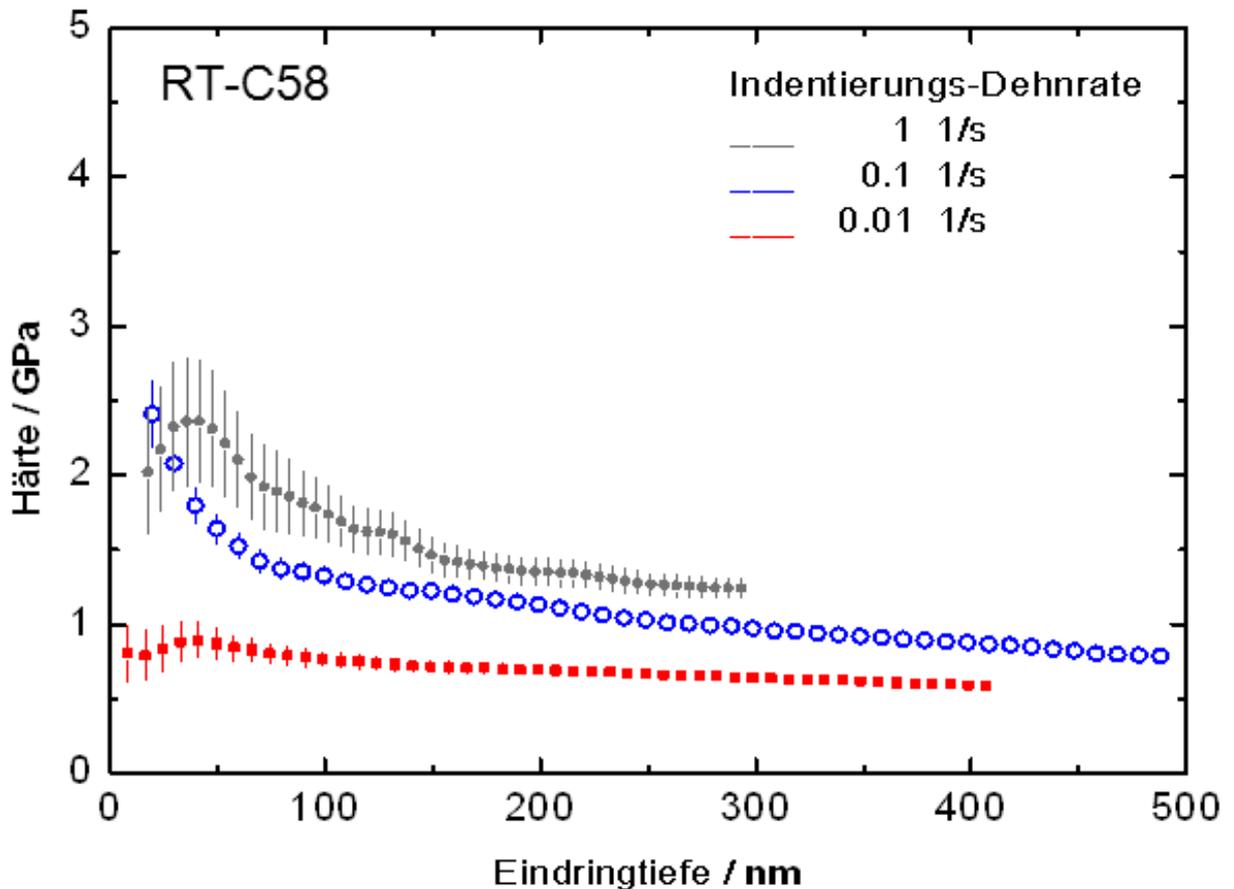


Abbildung 77: Die Härte des RT-C₅₈-Materials als Funktion der Eindringtiefe. Die Messungen wurden bei drei unterschiedlichen Indentierungsdehnraten für 2 μm dicke Schichten durchgeführt.

die Mittelwerte für Eindringtiefen um 200 nm als repräsentative Werte nimmt, erhält man $H(\rho=0,1) = 1,23$ GPa. Beim Variieren der Eindringrate um zwei Größenordnungen steigen die H-Werte von 0,8 bis zu 1,7 GPa an. Diese Werte sind vergleichbar mit denen, die für polykristalline Goldfilme erhalten wurden ($H = 1,6$ GPa [264]). Die gleichen Experimente wurden mit analogem RT-[C₆₀]-Material durchgeführt. Überraschenderweise wurden deutlich niedrigere H-Werte für dieses Material gemessen. Die H-Werte steigen mit der Eindringrate (ρ 0,01-1 s⁻¹) von 0,22 bis zu 0,68 GPa an. Die Referenzdaten aus der Literatur wurden bei verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnen und streuen daher signifikant, ($H = 0,13$ -1,2 GPa) [265]. Die H-Werte, die mit einem modernen Nanoindenter erhalten wurden und durch molekulardynamische Rechnungen unterstützt sind, pendeln sich bei 0,23 GPa ein [260]. Die experimentellen Daten zeigen, dass das RT-[C₅₈]-Material eine beachtliche Härte aufweisen kann. In Analogie zu der Relation zwischen den E-Modulen ($E(\text{RT-[C}_{58}]) \sim 1,33 \times E(\text{RT-[C}_{60}])$) ist die Härte des RT-[C₅₈]-Materials doppelt so hoch, wie die des RT-[C₆₀]-Materials: $H(\text{RT-[C}_{58}]) \sim 2 \times H(\text{RT-[C}_{60}])$. Dieser Unterschied kann nur auf die molekulare Struktur des LECBD*-Materials zurückgeführt

werden. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, besteht das RT-[C₅₈]-Material aus kleinen Domänen, die aus den statistisch verteilten drei elementaren Bindungskonfigurationen bestehen: A-A, A-B und B-B [mit einer energetischen Relation: $E(A-A) < E(A-B) \ll E(B-B)$]. Die einzelnen Anteile der Konfigurationen sind nicht bekannt. Auf einer mesoskopischen Skala scheint das Material amorph zu sein. Im Längenbereich 10 -100 nm stellt das Material ein Netzwerk aus C₅₈-Oligomeren und A-A- und A-B-Zuständen dar. Die Räume zwischen den kovalent stabilisierten Oligomeren sind mit A-A- und A-B-Zuständen gefüllt. Zum Vergleich ist das RT-[C₆₀]-Material isotrop und besteht ausschließlich aus der A-A-Komponente ($E(A-A) \sim 0,28$ eV [221]). Das C₆₀-Fullerit ist polykristallin mit statistisch verteilten fcc-Domänen.

Nach dem Simunek-Vackar-Modell [266] steht die Härte eines Kristalls mit den Bindungskräften der konstituierenden Atome in einer einfachen Beziehung. Für fcc-ausgerichtete starre C₆₀-Käfige kann die Härte H mit der folgenden Gleichung zum Ausdruck gebracht werden: $H \sim \sum C_i / (d_{ij} n_{ij})$, wobei n_{ij} -die Anzahl der Käfige in der Elementarzelle, d_{ij} der Abstand zwischen benachbarten Käfigen C₆₀(i) und C₆₀(j) und C_i eine semiempirische Konstante ist. Wenn man die Summe auf die nächsten Nachbarn einschränkt, dann vereinfacht sich die Formel zu $H \sim (C/\Omega) \sum E(A_i-A_j) / n_{ij}$, wobei die Unordnung im Material mit der semiempirischen Konstante parametrisiert wird. Folglich kann die Härte H in eine Relation zu der mechanischen Brechung der C₆₀-C₆₀-Bindungen gesetzt werden. Diese Methode wurde auch angewendet, um die Dissoziationsenergie der *vdWaals*-C₆₀-C₆₀-Bindungen zu messen. Somit kann das Härteverhältnis $m H(\text{RT-[C}_{58}\text{]}) \sim 2x H(\text{RT-[C}_{60}\text{]})$ durch den wesentlichen Unterschied in der Bindungsenergie der benachbarten Käfige erklärt werden. Die $E(A-B)$ - und $E(B-B)$ -Beiträge sind für den Härteanstieg im RT-[C₅₈]-Material verantwortlich:

$$H(\text{RT} - [\text{C}_{58}]) \sim [kE(A-A) + lE(A-B) + mE(B-B)]$$

wobei k, l und m die unbekanntenen relativen Zahlen der zwischenmolekularen Bindungen sind. Das Heizen des RT-[C₅₈]-Materials minimiert die k - und l -Anteile und maximiert die m -Werte. Somit kann die resultierende Härte $H(\text{RT-[C}_{58}\text{]})$ erhöht werden. Im Prinzip könnte dieses Ziel auf zwei Wegen erreicht werden:

- Das Material soll bei erhöhten Temperaturen deponiert werden (Ausschluss des A-A Zustandes)
- Die primäre kinetische Energie der C₅₈⁺-Ionen soll genutzt werden, um schon bei der Landung durch den Aufprall ($E_{kin} \sim 40-60$ eV) kovalente, zwischenmolekulare Bindungen zu erzeugen.

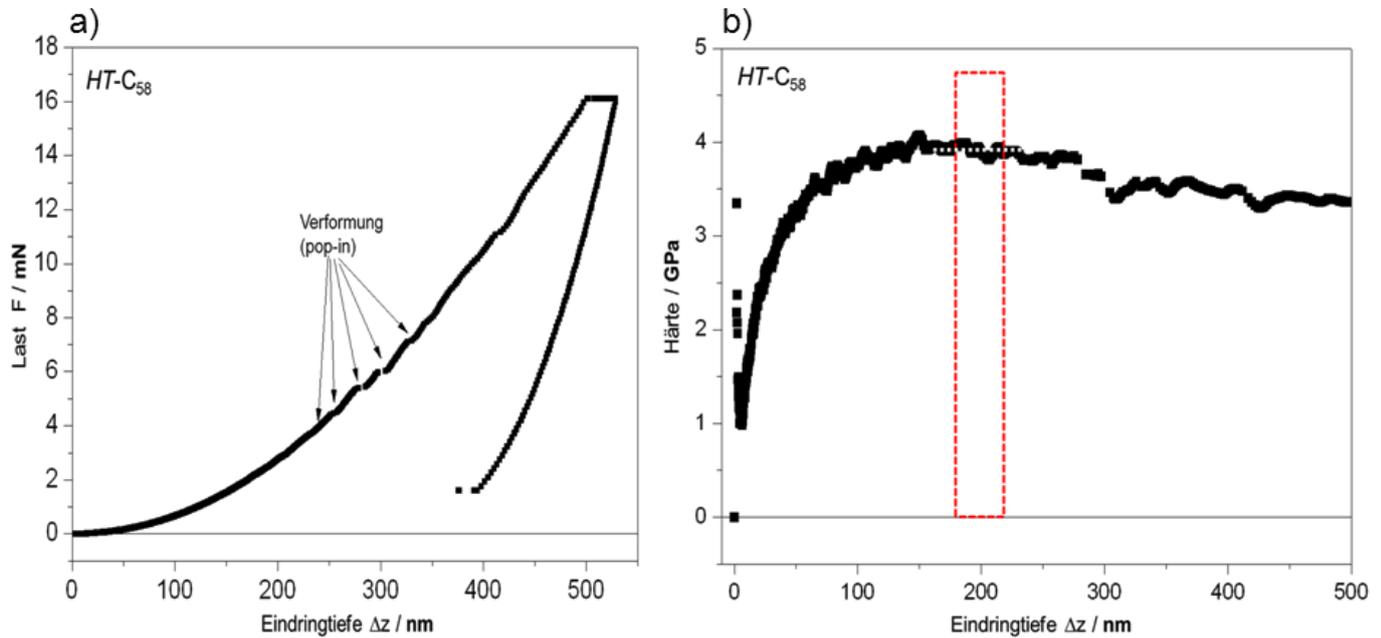


Abbildung 78: (a) Eine typische Belastungskurve, $F(\Delta z)$, gemessen für eine $2 \mu\text{m}$ dicke HT-[C₅₈]-Schicht, (b) Die Härte des HT-C₅₈-Materials als Funktion der Eindringtiefe. Der H-Wert bei $\Delta z \sim 200$ nm wurde als repräsentativer Wert für dieses Material genommen.

Der zweite Weg scheint realistischer zu sein: Kollisionsexperimente zeigen, dass schon bei der Bestrahlung von C₆₀-Filmen mit $E_{kin} \sim 60$ eV C₆₀-Ionen eine kovalente Fusion auftritt [267]. Somit kann erwartet werden, dass die intermolekularen C-C-Bindungen bei der C₅₈⁺-Landung schon bei deutlich niedrigeren kinetischen Energien aktiviert werden.

Motiviert durch die oben dargestellten Überlegungen wurde der Schwerpunkt in den weiteren Experimenten auf die thermische Behandlung des RT-[C₅₈]-Materials gelegt. Man kann also erwarten, dass das HT-[C₅₈]-Material deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen wird.

Abbildung 78a zeigt eine typische Belastungskurve $F(\Delta z)$, die bei dem HT-[C₅₈]-Material gemessen wurde.

Im Bereich der größeren Eindringtiefen (mehr als ~ 200 nm) sind Störungen im glatten $F(\Delta z)$ -Profil zu sehen. Ein Mittelwert für das Elastizitätsmodul von $E(\text{HT-[C}_{58}\text{]}) = 52$ GPa wurde aus 14 experimentellen Kurven erhalten. Dieser Wert ist fast dreimal höher als jener, der bei vergleichbaren Bedingungen für RT-[C₅₈] gemessen wurde. Das thermisch behandelte Material weist ein deutlich höheres Elastizitätsmodul auf. Die Rolle der thermischen Behandlung wird jedoch bei der Bestimmung der Materialhärte deutlich. Abbildung 78b zeigt eine repräsentative $H(\Delta z)$ -Kurve. Die Härte H erreicht als Funktion der Eindringtiefe Δz ein flaches Maximum im Bereich von ~ 100 - 200 nm. Hier wurde dieser Härtewert $H(200 \text{ nm})$ als repräsentativ für das

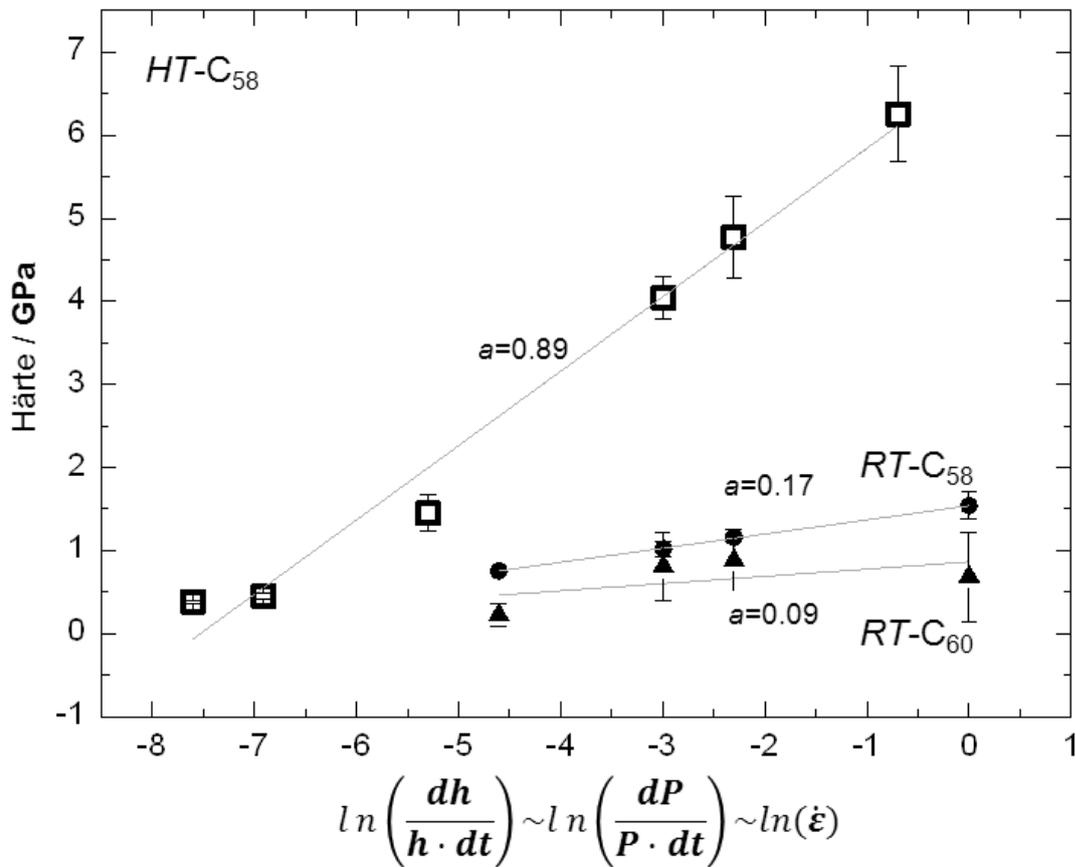


Abbildung 79: HT-[C₅₈]-Materialhärte als Funktion der Eindringrate ($\ln(h'/h)$).

HT-[C₅₈]-Material angenommen: $H(\text{HT-[C}_{58}\text{]}) = 3,9 \text{ GPa}$. Folglich funktioniert die thermisch induzierte Neuordnung der C₅₈-Käfige (E(A-A), E(A-B)→E(B-B)). Dadurch wird die Härte des Materials erhöht: $H(\text{HT-[C}_{58}\text{]}) \sim 3xH(\text{RT-[C}_{58}\text{]})$.

Abbildung 79 zeigt, wie die Eindringrate ($\ln(h'/h)$) die gemessene Härte des Materials beeinflusst. Diese Experimente wurden für drei verschiedene Proben durchgeführt: RT-[C₆₀]-, RT-[C₅₈]- und HT-[C₅₈]-Materialien.

Alle zugehörigen Härte-Daten wurden als Funktion der Eindringrate ($\ln(h'/h)$) aufgetragen. Für jedes Material erhält man eine lineare Funktion $H(\ln(h'/h))$ mit einer konstanten Steigung a . Die Steigung, die für HT-[C₅₈] gemessen wurde, ist ~ 5 -mal größer, als die des RT-[C₅₈]-Materials. Die Kombination der Belastungsexperimente mit der thermischen Behandlung des [C₅₈]-Materials zeigt eine klare Auswirkung der molekularen, internen Stabilität und internen Bindungsverhältnissen auf die makroskopischen Materialeigenschaften.

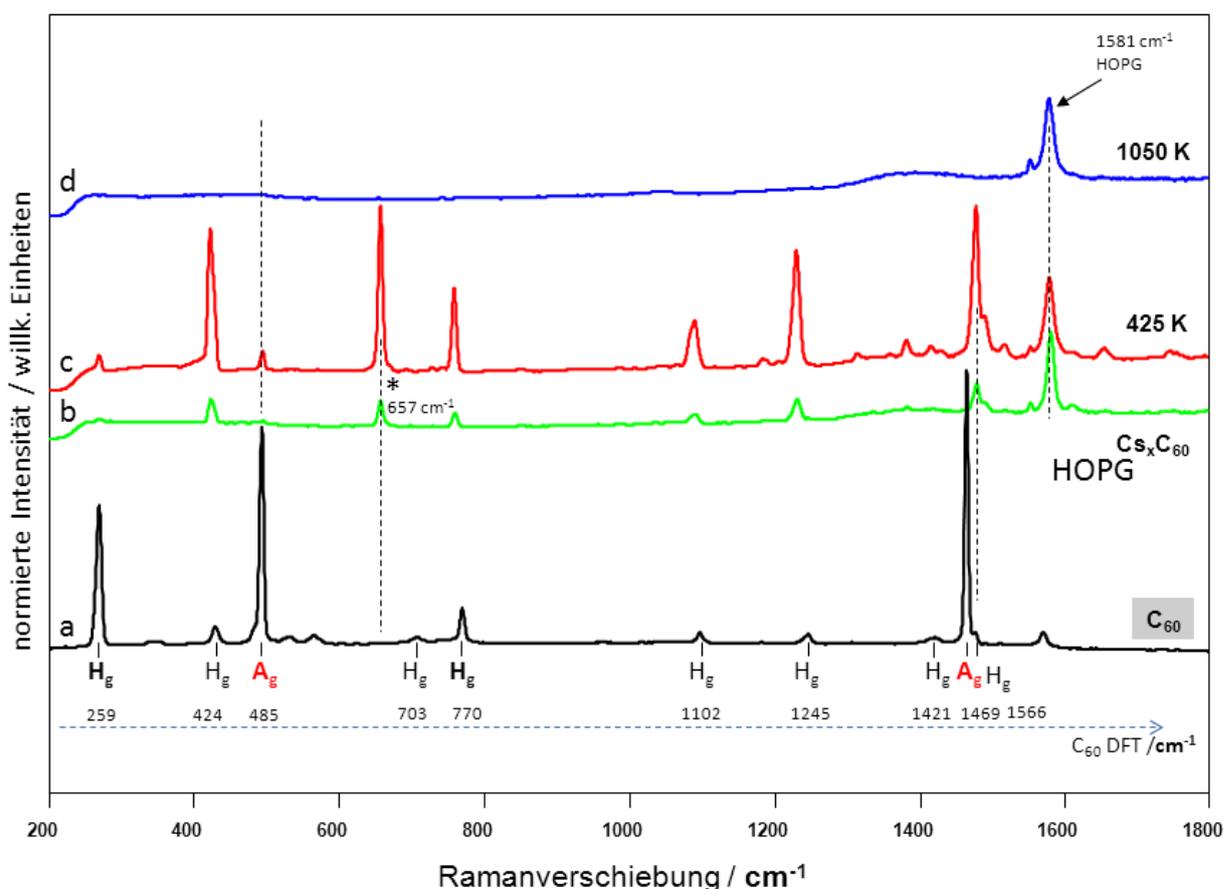


Abbildung 80: Raman-Spektren eines 200 MLE dicken C_{60} -Films vor (a) und nach der Cs-Dotierung (10^{18} Cs/cm^2) (b) sowie nach der thermischen Behandlung des dotierten Films durch Heizen bis 425 K (c) und nach der vollständigen Desorption (1050 K) (d). C_{60} -DFT [42].

5.3.3 $[\text{Cs}_x\text{C}_{58}]$ -Volumenmaterial

Durch die Verbesserung der Depositionsausbeute des LECBD*-Verfahrens wurde auch ein Weg zur Herstellung makroskopischer Menge von *nIPR*-Fulleriden eröffnet. Ein neues $[\text{Cs}_x\text{C}_{58}]$ -Material wurde durch Exponierung eines $[\text{C}_{58}]$ -Materials (Schichtdicke > 100 MLE) zu einer bestimmten Cs-Dosis erzeugt. Man geht davon aus, dass die Besetzung der Zwischenräume durch Cs-Ionen via Diffusion von den obersten Lagen des $[\text{C}_{58}]$ -Materials in das Volumen spontan und effizient erfolgt. Um die resultierenden Dichtegradienten zu minimieren, wird das erzeugte Material erwärmt. Im vorherigen Kapitel lag der Schwerpunkt auf dem Sublimationsverhalten, das als Maß der *externen* thermischen Stabilität eingesetzt wurde. Hier liegt der Fokus nun auf der Untersuchung der *internen* Stabilität des $[\text{Cs}_x\text{C}_{58}]$ -Materials mittels der Raman-Spektroskopie (siehe Abb. 80). Die Schwingungsspektroskopie soll weitere molekularen Details der Dotierung und der thermisch induzierten Umwandlung aufklären. Das bekannte $[\text{Cs}_x\text{C}_{60}]$ -Material dient als Referenz [268–270].

Das Raman-Spektrum eines 200 MLE dicken C_{60} -Films Abbildung 80a stimmt mit den Literaturdaten perfekt überein [270]. Die $H_g(1)$ -, $A_g(1)$ -, $H_g(4)$ - und $A_g(2)$ -Peaks stellen dabei die stärksten Moden dar. Nach der Cs-Dotierung sind alle Moden deutlich geschwächt. Die Ursache dafür ist ein dünner metallischer Film, der die Cs_xC_{60} -Schicht bei RT terminiert. Durch die Erwärmung auf 425 K wird der dünne metallische Film gänzlich desorbiert und ausschließlich eine reine Cs_xC_{60} -Phase ($x \sim 6$) trägt zu dem Raman-Spektrum bei. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach der Dotierung und Erwärmung beide Moden, $A_g(1)$ und $H_g(1)$, stark abgeschwächt sind. Die $H_g(2)$ -, $H_g(5)$ - und $H_g(6)$ -Moden sind durch die Dotierung verstärkt worden. Ein ganz neuer Peak bei 657 cm^{-1} gehört jetzt zu den intensivsten. Dieser Peak wurde der (E_g+T_g) -Mode zugeschrieben. Die starke $A_g(2)$ -Mode wird deutlich verschoben ($+25 \text{ cm}^{-1}$). Die durchgeführte Dotierung bewirkt eine deutliche Abschwächung der tangentialen Schwingungsmoden. Dieser Effekt wurde als Folge der Elektronenübertragung dargestellt, d.h. die Ladung des C_{60} -Anions führt zur Schwächung der C-C-Bindungen im Käfig (größere Bildungslänge). Eine leichte Verschiebung der radialen Schwingungsmoden zu höheren Frequenzen signalisiert eine Stärkung der C-C-Bindungen. Dieser Effekt deutet auf eine Balance zwischen der $C_{60}^{-a}-C_{60}^{-a}$ - und der lokalen $C_{60}^{-a}-Cs^{+b}$ -Wechselwirkung hin. Nach der Desorption (siehe (M,T)-Diagramm im Bereich bis 1050 K), existiert das erzeugte Material nicht mehr auf dem Substrat, da es vollständig sublimiert wurde. Das Raman-Spektrum nach dem Heizen (bis 1050 K) zeigt ausschließlich die bekannten G-Moden des HOPG-Substrates (1581 cm^{-1} , Spektrum (d) in Abb. 80). Alle für die Cs_xC_{60} -Phase charakteristischen Schwingungsmoden sind vollständig verschwunden. Dieses Ergebnis bestätigt das Stabilitätsdiagramm der Cs_xC_{60} -Phase, das die Existenz einer Cs_6C_{60} -Phase im Temperaturbereich bis ca. 900 K vorsieht [25, 268].

Im nächsten Experiment wurden zwei identische Filme bei RT hergestellt: ein ~ 200 MLE dicker Cs_xC_{60} -Film und ein Cs_xC_{58} -Film ($x \sim 6$ in beiden Präparationen). Aus dem Vergleich der entsprechenden Raman-Spektren sollen die Eigenschaften der $-C_{58}-C_{58}$ -Oligomere besser zur Geltung kommen. Abbildung 81 zeigt die entsprechenden Raman-Spektren [Cs_xC_{60} (schwarze Kurve) und Cs_xC_{58} (rote Kurve); Cs-Dosis $\sim 10^{18} \text{ Cs/cm}^2$]. Auffallend im Raman-Spektrum des Cs_xC_{58} -Materials sind breite Schwingungsbänder, die auf gekoppelte Schwingungsmoden in den benetzten Käfigen hindeuten. Die intensivsten Bänder im Raman-Spektrum des Cs_xC_{58} -Materials sind: (1) das Band B, das der Polymerbildung im C_{58} -Material zugeschrieben wurde, (2) drei charakteristische Bänder im C-Bereich, (3) sehr breite und starke Bänder D1, D2 und D3 im D-Bereich. Es gibt keine Hinweise auf die für C_{60} charakteristischen H_g - und A_g -Moden. Man kann diese lediglich als stark reduzierte Komponenten der breiten Bänder vermuten. Da das B-Band den Dotierungsvorgang unbeschadet überlebt hat, kann man ableiten, dass die Anlagerung der Cs^+ -Ionen die kovalenten Bindungen in den $-C_{58}-C_{58}-C_{58}$ -Polymeren nicht signifikant schwächt.

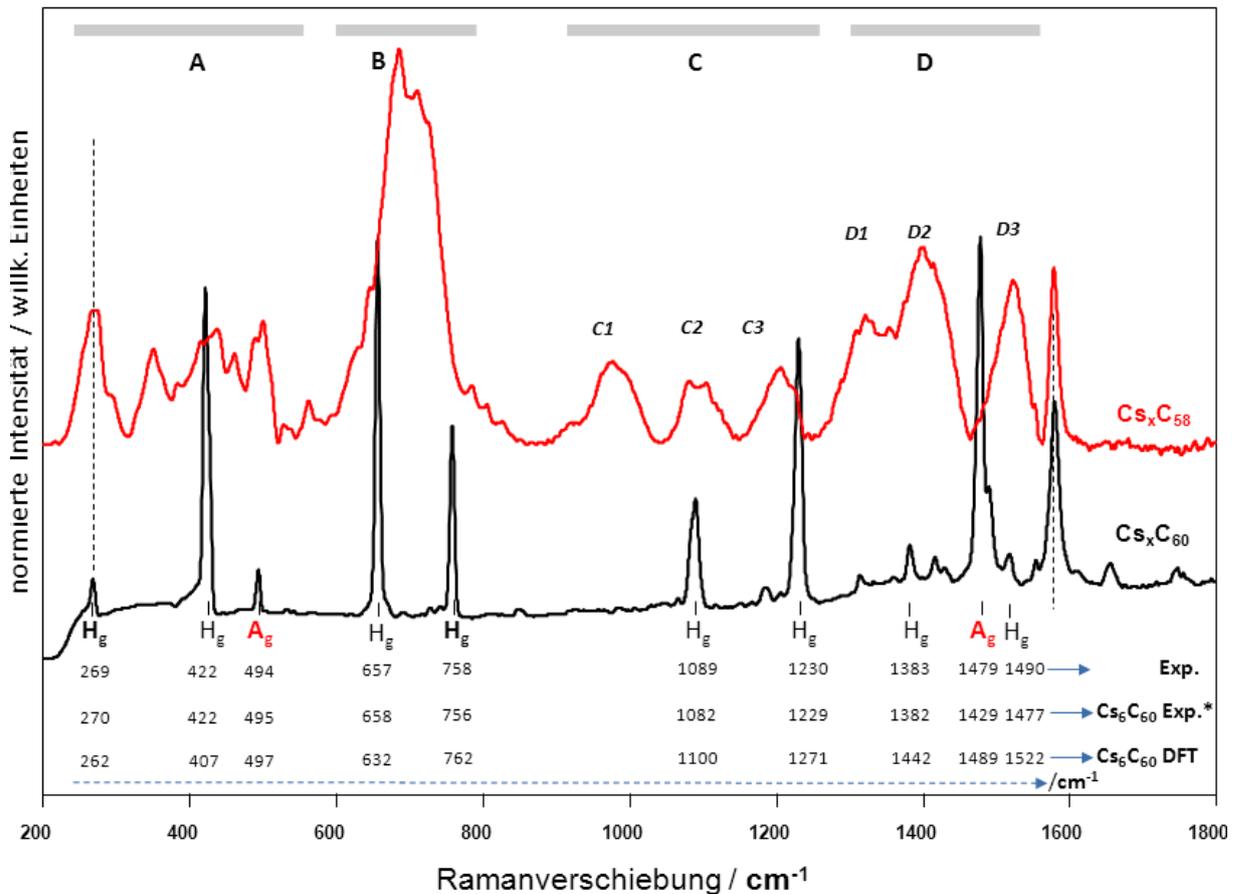


Abbildung 81: Raman-Spektren eines 200 MLE dicken Cs_xC_{58} - und Cs_xC_{60} -Films (als rote und schwarze Kurve, zum Vergleich siehe Referenzdaten für Cs_6C_{60} -Exp* und Cs_6C_{60} -DFT [268]). Beide Filme wurden auf HOPG-Oberfläche bei RT deponiert (Cs -Dosis $\sim 10^{18} \text{ Cs/cm}^2$).

Abbildung 82 illustriert die Modifikationen der Schwingungsspektren, die durch die thermische Behandlung eines dicken $[Cs_xC_{58}]$ -Materials bewirkt werden. Zunächst ist der Einfluss der Cs -Dotierung auf die Schwingungseigenschaften eines $[C_{58}]$ -Materials analysiert. Diese zeigen die $C_{58} \rightarrow Cs_xC_{58}$ Übergänge bei konstanter Temperatur um 300 K (unten, schwarze und grüne Kurve). Der Vergleich macht sofort den generellen Trend deutlich: Die Dotierung verstärkt alle Schwingungsbänder, die schon im Spektrum einer reinen C_{58} -Phase vorhanden waren. Neu ist hier das starke D3-Band (1522 cm^{-1}). Das charakteristische Polymer-Band im B-Bereich wird durch die Dotierung enorm verstärkt und zu niedrigen Frequenzen verschoben.

Band B ist als der veränderte Marker der Polymerbildung, neben den D1-D3-Bändern, zur dominierenden Komponente des Spektrums geworden. Fazit ist, dass die Cs -Dotierung die Polymerisierung des Materials verstärkt oder den Raman-Streuquerschnitt vergrößert.

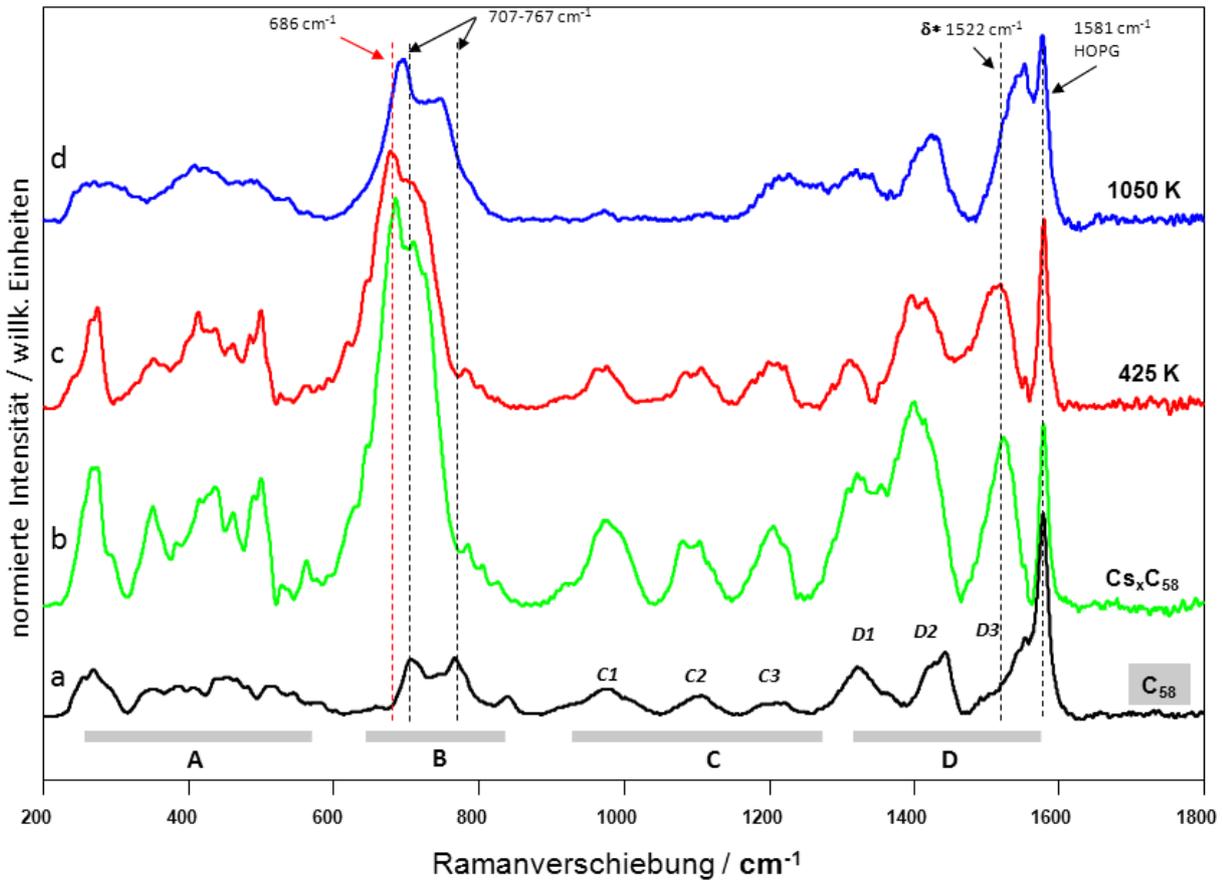


Abbildung 82: Raman-Spektren eines 200 MLE dickem C_{58} -Films vor (a) und nach (b) der Dotierung mit einer Dosis von 10^{18} Cs/cm², (c) nach der thermischen Behandlung bis 425 K, (d) nach der Desorption (1050 K).

Nach Erwärmung des Materials bis auf 425 K beobachtet man eine leichte Abschwächung der Bänder im B- und D-Bereich. Diesen Effekt kann man einfach durch die thermische Reduzierung der Dichtegradienten erklären. Die Anzahl der Cs-Atome pro C_{58} -Käfig im oberflächennahen Bereich wird durch das Heizen reduziert, da die Cs-Atome ins Volumen des Materials wandern.

Nur die Bänder B und D überleben den Heizvorgang bis auf 1050 K. Man erkennt auch das schwache A-Band. In diesem Temperaturbereich zeigt das Material auch starke Sublimation (C_{60} -, C_{58} - und Cs-Emission), d.h. das dotierte Material zersetzt sich (zumindest im oberflächennahen Bereich). Das Material, das diesen Heizvorgang überstanden hat, HT- $[Cs_xC_{58}]$, zeigt ein Raman-Spektrum, in dem modifizierte B- und D-Bänder das Spektrum dominieren. Es wird davon ausgegangen, dass der Heizvorgang die Polymerisierung des Materials verstärkt. Diesen Effekt kann man mit der 3D-Fusion benachbarter Käfige erklären, die jetzt mehrfach kovalent stabilisiert sind. Cs_{3d} -XP-Spektren dieser HT- $[Cs_xC_{58}]$ -Filme zeigen, dass Cs-Atome im Netzwerk der Polymere eingeschlossen bleiben und auch für die Polymerisierung verantwortlich sind.

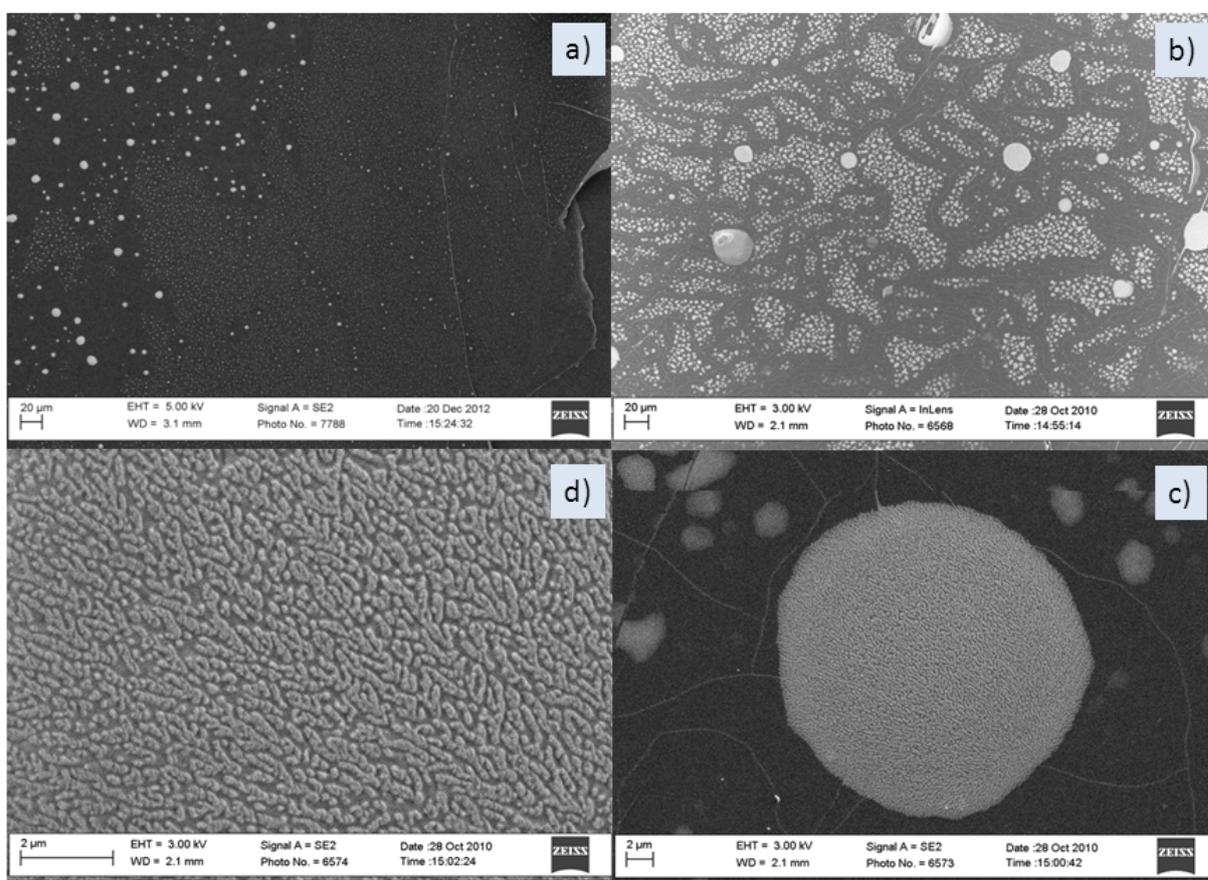


Abbildung 83: SEM-Bilder einer typischen HT-[Cs_xC₅₈]-Materialprobe auf HOPG (C₅₈-Dosis: 2 μm, Cs-Dosis: 10¹⁸ Cs/cm², nach 1050 K). (Bilder von Dr. S. Malik, INT-KIT).

Es wird davon ausgegangen, dass das mit LECBD*-deponierte Material innerhalb der bedampften Fläche nur leichte Mengengradienten zeigt. Man erwartet also auch keine Inhomogenität nach der Dotierung eines solchen Materials. Die Homogenität des HT-[Cs_xC₅₈]-Materials wurde mittels der SEM-Methode nach dem Proben transfer von der UHV- in die SEM-Kammer untersucht. Überraschenderweise bestätigen die SEM-Bilder dem HT-[Cs_xC₅₈]-Material eine starke Inselbildung (siehe Abb. 83). Die Inseln erscheinen als helle Bereiche auf einem dunklen Hintergrund. Dieser Kontrast deutet auf eine niedrige Austrittsarbeit der Insel, d.h. die Dichte der Cs-Atome innerhalb der Insel ist höher als in der Umgebung. Man erkennt auf den SEM-Bildern die Domänengrenzen im HOPG-Substrat. Im Bereich einer Domänengrenze sinkt die laterale Dichte der hellen Inseln. Der Effekt deutet auf einen Verlust der Materialmenge in offenen Kanälen des Grenzbereiches hin [Bild (a) und (b)]. Der gleiche Effekt tritt auch im Bereich großer Inseln auf, d.h. die großen Inseln wachsen auf Kosten der kleinen Inseln. Dieser Wachstumsmodus erinnert an das Smoluchowski-Coarsening-Modell [271]. Die Kommunikation zwischen den Inseln erfolgt über den Massentransport kleiner Bausteine, z.B. Cs-Atome, C₅₈Cs-Komplexe etc., die am Rand der großen Inseln aggregieren und zum Massenwachstum beitragen. Die

kleinen Inseln dissoziieren offensichtlich leichter. Zusätzliche AFM-Messungen zeigen, dass die Inselhöhen im Bereich von 100-200 nm variieren und mit der lateralen Ausdehnung korrelieren. Es gibt zurzeit noch keine Relation zwischen den Filmparametern (Schichtdicke, Dotierungsgrad, Substrat, etc.), den Heizparameter (Heizrate, Maximale Heiztemperatur, etc.) und den Eigenschaften der erzeugten Inseln (Durchmesser, Höhe, Zusammensetzung, Dotierungsgrad, etc.). Wir haben keinen Einfluss des Probentransfers auf die Morphologie der Inseln gesehen. Die Proben, die eine Stunde bzw. zwei Wochen an Luft waren, zeigen die gleiche Morphologie. Die Oberflächentopographie einer einzelnen Insel wirft jedoch weitere Fragen auf [Bild (c) und (d)]. Die Oberfläche besteht aus einem Inselgeflecht, das an die Strukturen, die beim Erstarren einer zweikomponentigen Legierung gebildet werden, erinnert. Offensichtlich gibt es eine bestimmte $Cs_x^*C_{58}$ -Phase, die stabile Inseln bildet und bei 1050 K noch stabil bleibt. Alle anderen Phasen zerfallen über die Cs-, C_{58} - und C_{60} -Emission. Demnach muss es sich um eine kovalent stabilisierte Phase handeln. Eine solche Insel konnte bei der HT-[Cs_xC_{60}]-Phase nicht beobachtet werden, weil diese Inseln lediglich über die ionischen Bindungen $C_{60}^{-a}-Cs^{+b}$ stabilisiert werden und deswegen schon bei tieferen Temperaturen zerfallen. Das Material wird vollständig sublimiert. Eine Aufklärung der molekularen Inselstruktur gehört zu den wichtigsten Zielen der nächsten Forschungsarbeiten.

6 IPR-Fullerenmaterialien

6.1 Oxidation der C₆₀-Fullerite

Die Literatur zum Thema Oxidation der C₆₀-Filme ist sehr umfangreich [272–276]. Man gewinnt den Eindruck, dass nahezu alle experimentellen Möglichkeiten erschöpft wurden. Eine genaue Recherche zeigt jedoch, dass nur drei Beiträge zur UHV-Oxidation mit atomarem Sauerstoff zu finden sind [171]. In keinem Beitrag wird die thermische Stabilität des oxidierten Materials ausführlich untersucht. Unser Interesse an der atomaren Oxidation der Fullerite wurde durch folgenden Vergleich der Sublimation aus [C₆₀O_x]- und [C₆₀D_x]-Phasen geweckt: Ein dicker C₆₀-Film wurde oxidiert, ein zweiter gleich dicker C₆₀-Film wurde deuteriert. Anschließend wurden beide Filme bei Raumtemperatur zu den jeweiligen atomaren Flüssen exponiert. Abbildung 84a illustriert das Sublimationsverhalten des oxidierten Films. Die Sublimation der Oxide verläuft nur über die Sublimation von C₆₀-Käfigen: Das (T/M)-Diagramm besteht ausschließlich aus einem starken C₆₀-Sublimationspeak (700 K / 720 amu). Im Massenbereich, in dem die Sublimation der Oxidmoleküle, C₆₀O_n (n=1, 2, 3, 4) erwartet wird, konnte kein Desorptionssignal gemessen werden. Im Gegensatz zu den oxidierten C₆₀-Filmen, weisen die (T/M)-Diagramme der deuterierten C₆₀-Filme eine deutliche C₆₀D_n-Emission auf (siehe Abb. 84b). Das Ergebnis illustriert den thermischen Zerfall des sog. *Capping Layers*, welcher aus einem D-polymerisierten Netzwerk besteht [26]. Im Gegensatz zu den C₆₀D_n-Schichten, die über die Emission der Deuterofullerene zerfallen, sublimieren die oxidierten C₆₀-Schichten nicht über die Emission der Oxidmoleküle. Dieser Unterschied motivierte die in der Folge beschriebene, detaillierte Studie der atomaren Oxidation der C₆₀-Fullerite.

Die Oxidation wurde unter UHV-Bedingungen durch Exponierung polykristalliner C₆₀-Filme zu einem Fluss thermischer Sauerstoffatome durchgeführt. Der Schwerpunkt lag hier in der Herstellung und Charakterisierung der erzeugten Oxidmaterialien. Von besonderem Interesse waren dabei: die thermische Stabilität, die elektronische Struktur, das Schwingungsverhalten und die Oberflächentopographie. Alle vorhandenen spektralen Methoden wurden angewandt, um das oxidierte Fulleren-Material zu charakterisieren: TDS, IMS, MSTDS, UPS, XPS, Raman und AFM (*ex situ*). Die Analyse des Sauerstoffstrahls zeigte, dass dieser hauptsächlich aus O und O₂ besteht, jedoch keine Spuren von O₃ enthält. Unter Dissoziationsbedingungen erreicht der O-Fluss einen Wert von $F = 3,6 \times 10^{13}$ O/cm²s und die nominelle O-Dosis wurde als Produkt des Flusses F und der Expositionszeit t berechnet, $D = F \cdot t$.

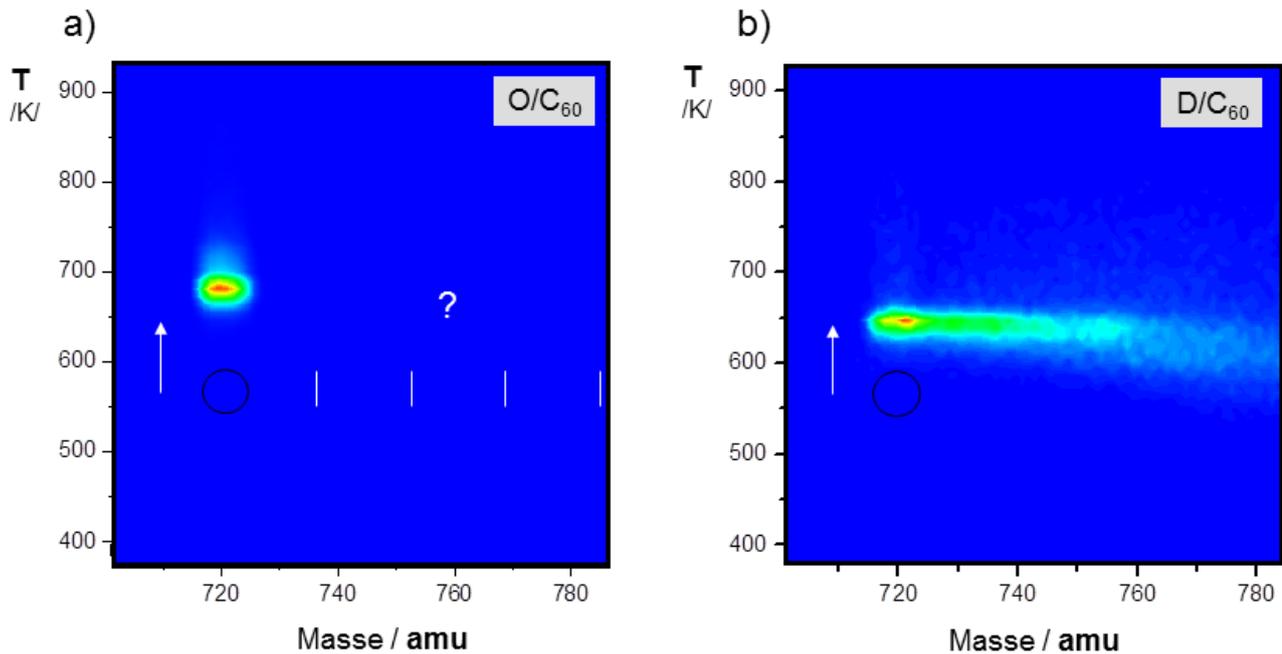


Abbildung 84: (T/M)-Diagramme, die während der Sublimation eines $C_{60}O_x$ -Films, a) und eines $C_{60}D_x$ -Films, b), aufgenommen wurden. Schwarze Kreise markieren die Desorption des reinen C_{60} -Films zum Vergleich ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K, $\beta = 5$ Ks $^{-1}$, Dosis C_{60} : 20 MLE, O-Dosis: $4,2 \times 10^{16}$ O/cm 2 , D-Dosis: $4,8 \times 10^{17}$ D/cm 2 , HOPG).

Elektronische Struktur des $[C_{60}O_x]$ -Materials

Abbildung 85a illustriert die Veränderungen der Zustandsdichte im Valenzbereich, VB-DOS, als Folge steigender Sauerstoffmengen in einem C_{60} -Film. Die spektralen Eigenschaften des reinen C_{60} -Films wurden in Kapitel 5.1 diskutiert [226]. Der HOMO-I-Zustand besteht aus dem charakteristischen t_u und h_g - g_g -Dublett mit einer Bandaufspaltung von $\sim 1,5$ eV und der breiten t_{2u} , g_u HOMO-II-Bande bei $\sim 5,9$ eV. Eine steigende Sauerstoffdosis führt zur erheblichen Reduzierung der C_{60} -HOMO-Banden. Die Sauerstoffaufnahme, die über die Bildung der verschiedenen $-C_{60}-O$ -Bindungen erfolgt, wird im Spektrum durch zwei breite Banden ($E_b \sim 5,5$ eV und $E_b \sim 9,8$ eV) widerspiegelt. Beide Banden wachsen mit steigender O-Dosis an. Erst bei höheren Sauerstoffdosen wird der Unterschied zwischen diesen beiden Peaks deutlicher. Die E_b -Werte korrelieren gut mit jenen, die man für CO- und CO $_2$ -Adsorbate gemessen hat (CO/Pd [277], CO $_2$ /Mg [278]). Die obere Flanke des HOMO-I-Bandes verschiebt sich mit zunehmender Sauerstoffdosis zu kleinerer Bindungsenergie. Diese Verschiebung wird durch schrittweiser Erhöhung der Austrittsarbeit ϕ begleitet (von 4,7 eV auf 6,2 eV, siehe Abb. 85b). Die Erhöhung der Sauerstoffdosis führt auch zu ausgeprägten Veränderungen des Oberflächenionisationspotentials ($IP(C_{60}) \sim 6,8$ eV \rightarrow $IP(C_{60}O_{x*}) \sim 7,8$ eV, $\Delta IP = 1$ eV, Abb. 85c). DFT-Rechnungen haben eine fast dreimal höhere Zunahme der IP-Werte für $C_{60}O_{30}$ vorhergesagt

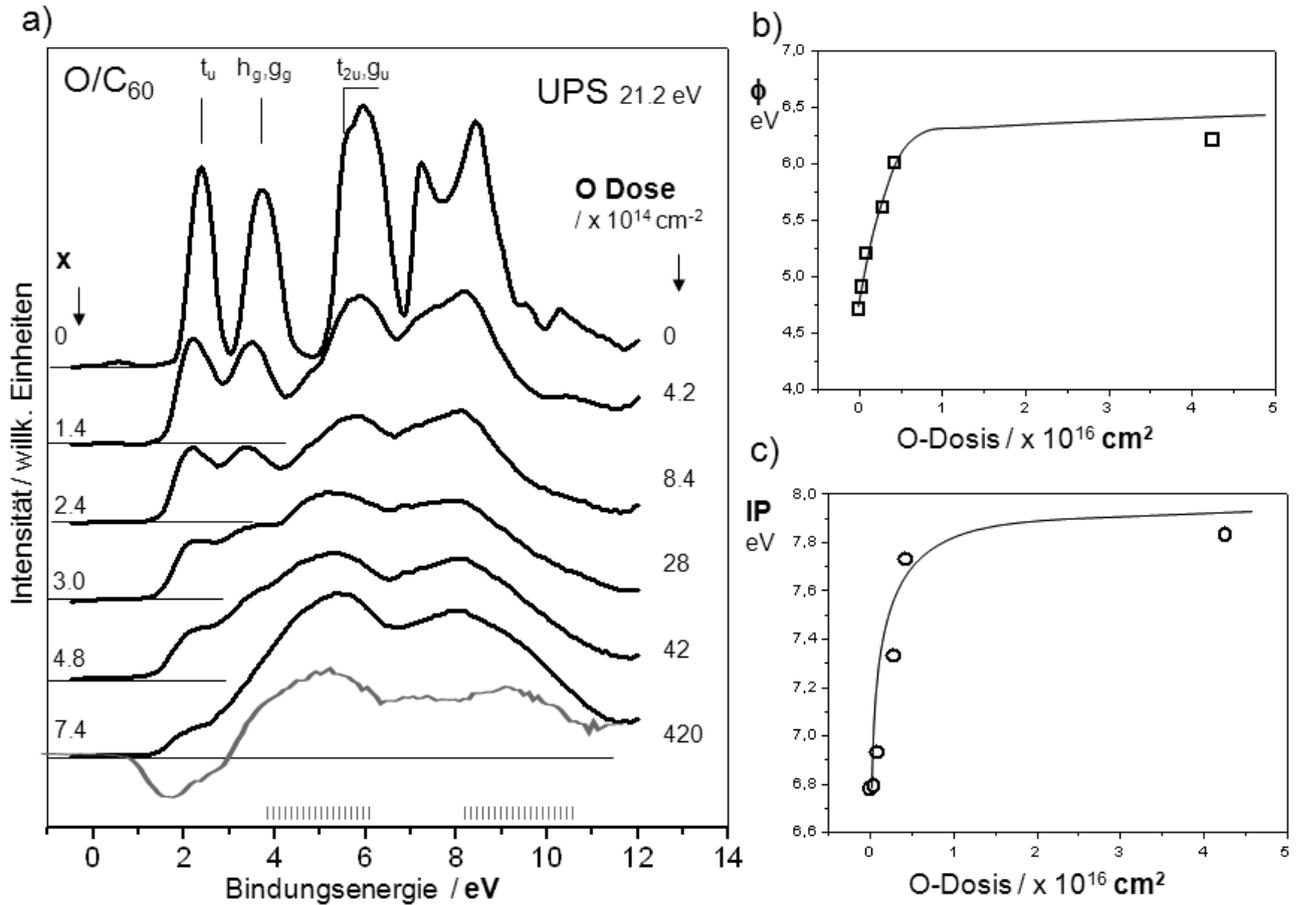


Abbildung 85: a) Entwicklung der mit UPS gemessenen VB-DOS-Struktur mit steigendem Oxidationsgrad ($x=0 \rightarrow 7,4$), b) Austrittsarbeit und c) Ionisationspotential als Funktion der O-Dosis ($E_{kin}=6$ eV, $T=300$ K, Dosis C₆₀: 14 MLE, HOPG).

(C₆₀O → C₆₀O₃₀: ΔIP = 3,05 eV [165]). Folglich besteht die Oberfläche aus C₆₀O_n-Komponenten, die deutlich geringere x-Werte aufweisen ($x \ll 30$). Die Analyse der XPS-Peaks (C_{1s}, O_{1s}) liefert die Anzahl der Sauerstoffatome pro C₆₀-Käfig. Selbst bei größten Sauerstoffdosen ($\sim 4,2 \times 10^{16}$ O-Atom/cm²) übersteigt der Oxidationsgrad nicht die Marke 10. Beide Funktionen, ϕ (Dosis) und IP(Dosis), erreichen eine Sättigung, bei der die x-Werte ein Level von $\sim 4,8$ erreichen. Dieser Effekt deutet auf starke kinetische Hinderung der Sauerstoffaufnahme hin, ($5 < x < 10$). Die weiter steigende Dosis führt nur zu leichten Veränderungen des Valenzbandes.

Die oxidationsbedingte Modifikation der elektronischen Struktur der C₆₀-Filme wurde mittels XPS über die Aufnahme der C_{1s}- und O_{1s}-Zustände untersucht. Bei reinen C₆₀-Filmen (Abb. 86a) konnte der ~ 10 eV breite C_{1s}-Zustand mit fünf Gauß-Komponenten gefittet werden: α : 284,6 eV; β : 284,9 eV; γ : 286,2 eV; δ : 288,6 eV; σ : 290,8 eV. Bei allen oxidierten Filmen wurde der gleiche Satz der Komponenten genutzt. Der dominierende Teil des C_{1s}-Bandes erstreckt sich

von 283 bis 287 eV. Dieser Bereich wird durch Überlagerung der (α , β und γ)-Komponenten rekonstruiert, wobei die α -Komponente für reine C_{60} -Filme vernachlässigbar gering ist. Die Intensitätsverteilung der drei Komponenten verändert sich gänzlich, nachdem der C_{60} -Film oxidiert wurde (Mitte). Bereits nach der ersten Sauerstoffdosis ($4,3 \times 10^{14}$ O-Atom/cm²) wird das C_{1s} -Band durch α - und β -Komponenten dominiert, wobei die α -Komponente intensiver ist. Das ganze C_{1s} -Band verschiebt sich leicht, aber deutlich in Richtung niedrigerer Bindungsenergie. Weitere Oxidation führt zur weiteren Intensitätserhöhung der α -Komponente, die wiederum von einer starken Abnahme der ursprünglich dominierenden β -Komponente begleitet wird (unten). Bei der größten Sauerstoffaufnahme reduziert sich die β -Komponente auf 4% des ursprünglichen Intensitätswerts (siehe Abb. 86b). Die γ -Komponente weist eine leichte Intensitätserhöhung im Oxidationsverlauf auf und erreicht bei der Sättigung einen Wert von 15% der anfänglichen Intensität. Die Gesamtintensität des C_{1s} -Bandes (Σ -Kurve in Abb. 86b) bleibt nicht erhalten. Mit weiterer Oxidation nimmt sie leicht ab (<10%). Dieser Intensitätsverlust kann auf die durch die eingebauten Sauerstoffatome induzierte Streuung der Photoelektronen zurückgeführt werden.

Die Zuordnung der XP- C_{1s} -Komponenten kann nach einem Vergleich mit Literaturdaten wie folgt vorgeschlagen werden [279,280]: γ (286,2 eV) stellt den Beitrag der C-Atome dar, die sich direkt an den C-O-Bindungen beteiligen, β (284,9 eV) wiederum steht für C-Atome des C_{60} -Käfigs, die von der Oxidation nicht betroffen sind (reine C_{60} -Käfige), die α (284,6)-Komponente spiegelt die C-Atome, die sich an den Bindungen zwischen benachbarten Käfigen beteiligen, wider (als -C-O-C- oder -C-C-). Die Zuordnung der α -Komponente stammt aus der bekannten molekularen Struktur der $C_{120}O$ -Komplexe: $C_{60}-O-C_{60}$. Ein getemperter Diamant zeigt ein 0,65 eV schmales XPS- C_{1s} -Band, welches genau bei 284,6 eV liegt [281], d.h. tatsächlich repräsentiert die α -Komponente die Beteiligung der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome.

Wie in der UP-Studie bereits gezeigt wurde, werden die delokalisierten π -Zustände innerhalb der ersten Oxidationsstufen durch die Sauerstoffaufnahme erheblich gestört. Die π -VB-DOS des HOMO-I-Bereiches (1-6 eV) wird durch die Lokalisierung der Elektronen an C-O-Bindungen geschwächt. Bei der Sauerstoffsättigung wird der molekulare Kristall in ein eher kovalent stabilisiertes Netzwerk umgewandelt. Im Gegensatz zur Entwicklung der UP-Spektren sind die zugehörigen Änderungen der XP- C_{1s} -Profile überraschend gering. Sie sind jedoch groß genug, um die α (284,6 eV)- und γ (286,2 eV)-Komponenten als spektrale Marker der Sauerstoffaufnahme zu identifizieren. Im energetisch höheren Bereich des XP- C_{1s} -Profils (287-292 eV) sind die durch Sauerstoff induzierten Veränderungen deutlich schwächer und konnten deshalb nicht einem bestimmten Zustand der C-Atome eindeutig zugeordnet werden.

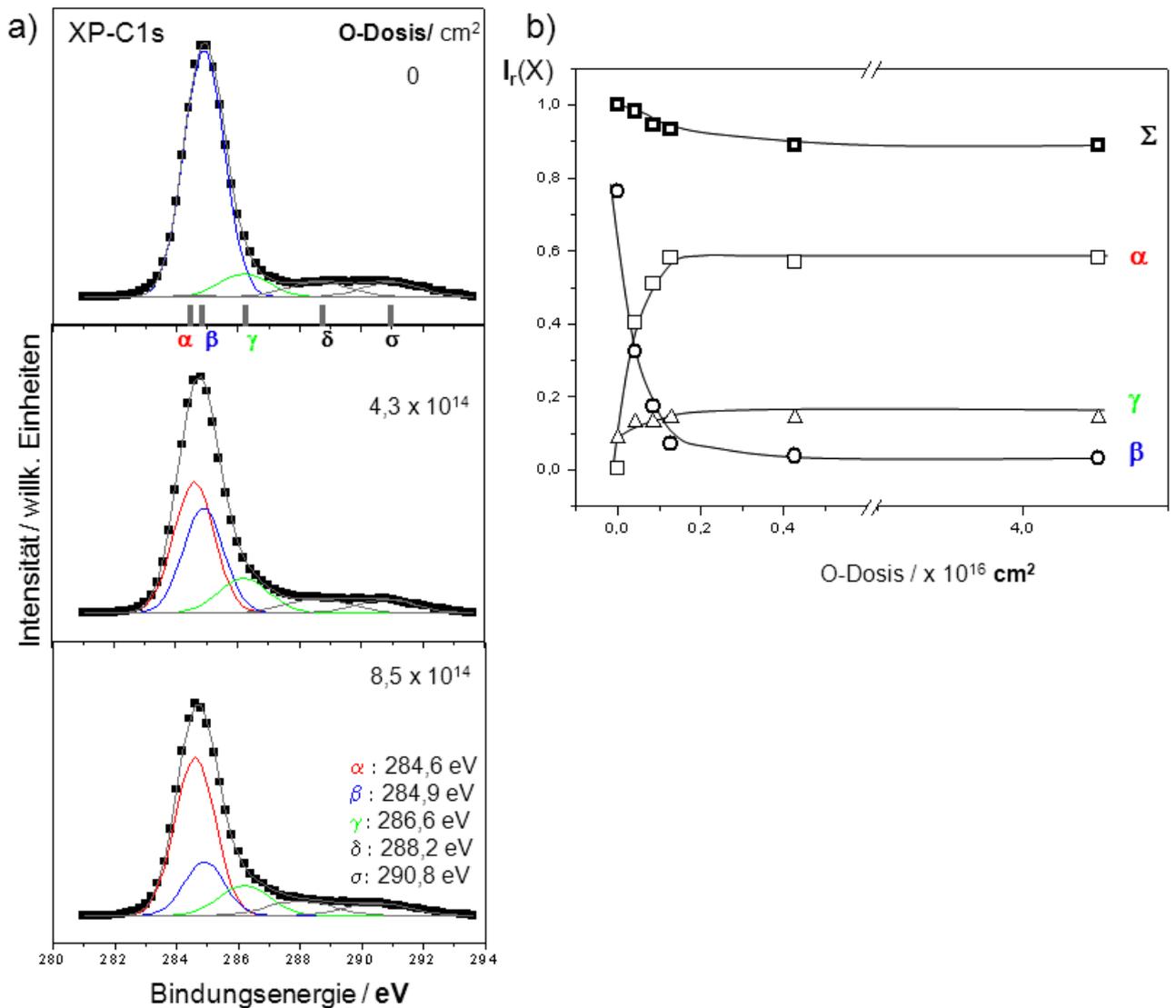


Abbildung 86: a) XP-Spektren des C_{1s}-Bandes und b) Verlauf der integrierten Intensität (Σ -Kurve) als Funktion der O-Dosis ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K, Dosis C₆₀: 14 MLE, HOPG).

Wie in Abbildung 87 gezeigt ist, deutet die Entwicklung des XP-O_{1s}-Bandes auf die Beiträge mehrerer gut unterscheidbarer Sauerstoffspezies hin. In allen Oxidationsexperimenten wurde das O_{1s}-Profil mittels vier Gauß-Komponenten gefittet: γ^* (531,5 eV), β^* (533 eV), α^* (533,5 eV) und δ^* (535 eV). Im Falle niedriger Sauerstoffabscheidungen besteht das ganze O_{1s}-Band im Wesentlichen aus zwei Komponenten: β^* und α^* (Abb. 87a unten). Bei höheren Sauerstoffabscheidungen besteht der O_{1s}-Zustand aus vier Komponenten, wobei β^* und γ^* dominierend sind (Abb. 87a oben). Im Gegensatz dazu sind die schwachen Komponenten α^* und δ^* im XP-O_{1s}-Band nur mit weniger als 10% beteiligt (Abb. 87b). Die Komponente β^* (533 eV) weist die höchste Wachstumsrate auf und ist im ganzen XP-O_{1s}-Band mit mehr als 60% beteiligt. In Analogie zu den O-Zuständen der oxidierten Graphitoberfläche kann die

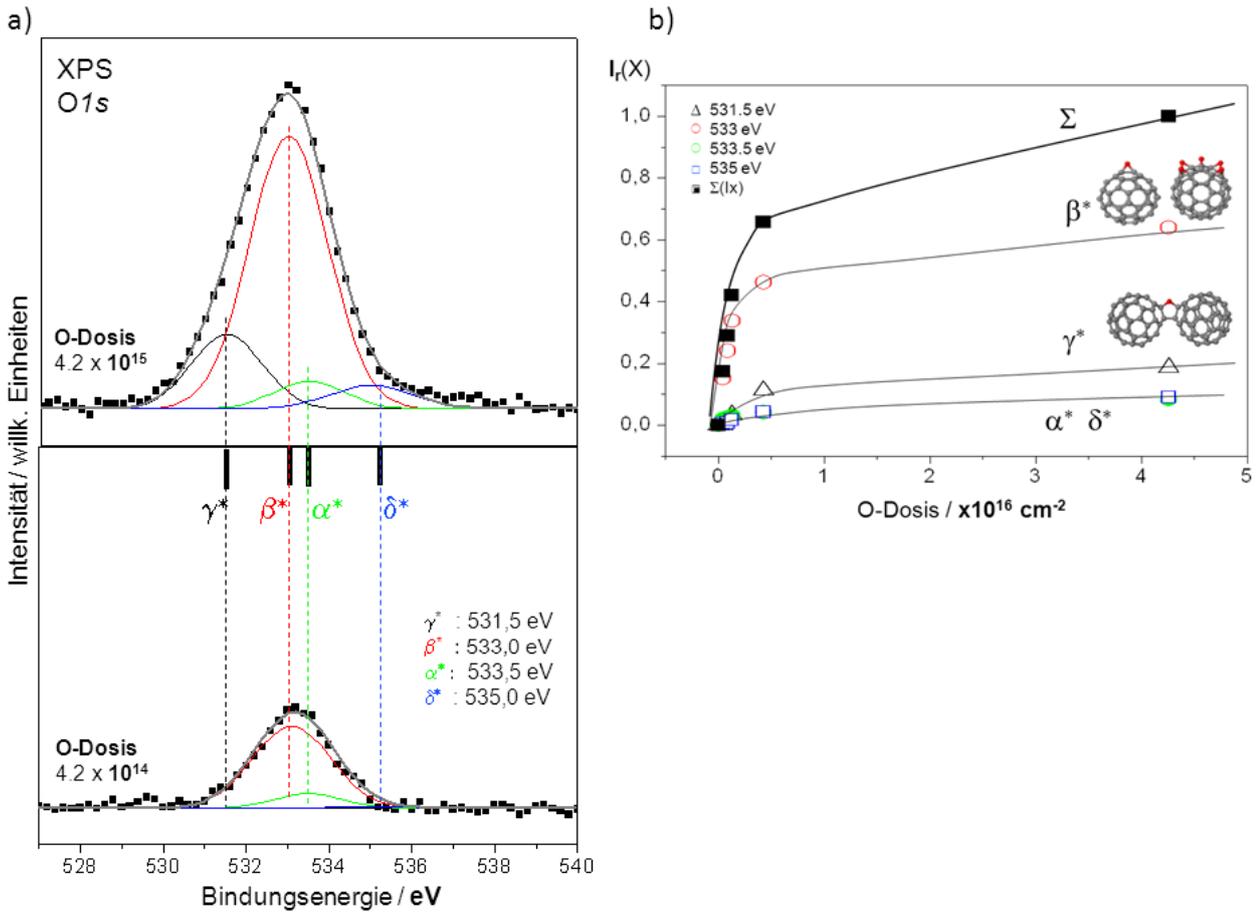


Abbildung 87: a) XP-O_{1s}-Bereich eines oxidierten C₆₀-Films nach einer O-Dosis von $0,42 \times 10^{15}$ O/cm² (unten) und nach $4,2 \times 10^{15}$ O/cm² (oben), b) Intensität der Fitkomponenten des XP-O_{1s} -Bandes als Funktion der O-Dosis ($E_{kin} = 6$ eV, T = 300 K, Dosis C₆₀-Films: 14 MLE, HOPG).

β^* -Komponente den Sauerstoffatomen zugeordnet werden, die die Terminierung der Kohlenstoffkäfge darstellen, -C-O [282]. Aufgrund der großen Verschiebung des Rumpfzustandes (CLS, *core level shifts*) von 0,5 eV kann die α^* -Komponente den doppelt gebundenen Sauerstoffatomen (-C=O) zugeordnet werden. Die geringe Bindungsenergie der γ^* -Komponente zeigt den größten negativen CLS-Wert von -1,5 eV und ist am Sauerstoff-Band mit 20% beteiligt. Sie kann mit hoher Wahrscheinlichkeit den Sauerstoffatomen zugeordnet werden, die zwei benachbarte C₆₀-Käfge überbrücken, -C-O-C-.

Der aktuelle Sauerstoffgehalt des oxidierten Filmes kann mittels XPS über die Messung der Intensitätsverhältnisse, $I(O_{1s})/I(C_{1s})$, genau bestimmt werden [189]. Auf diese Weise kann man die Oxidationskinetik der obersten Schichten, $N_O(t)$, sowie die Entwicklung des Haftkoeffizienten, $s(t) = (\text{Sauerstoffdosis})/(\text{Sauerstoffgehalt})$, rekonstruieren. Abbildung 88 zeigt beide Funktionen (Informationstiefe der XP-Spektroskopie beträgt 2-3 MLE).

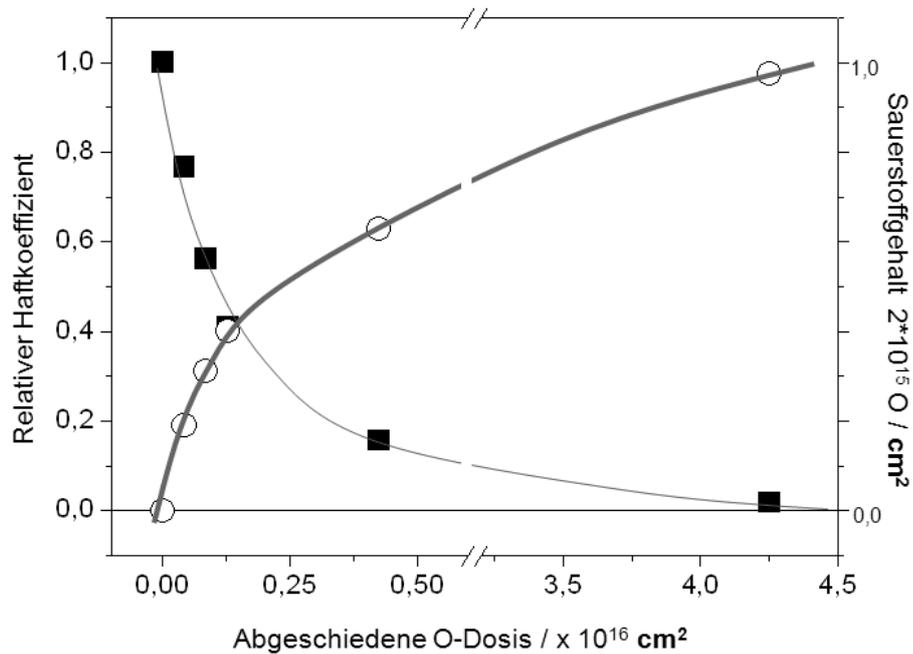


Abbildung 88: Entwicklung des Haftkoeffizienten und des Sauerstoffgehalts als Funktion der O-Dosis ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K, Dosis C₆₀: 14 MLE, HOPG).

Während der Sauerstoffgehalt stufenweise mit steigender Sauerstoffdosis zunimmt, nimmt die Haftwahrscheinlichkeit exponentiell ab. Bei einer Sauerstoffdosis von 5×10^{16} O-Atome/cm² sinkt der Haftkoeffizient auf Null und die Sauerstoffaufnahme stoppt. Die Oxidschicht, die als Deckschicht die C₆₀-Filme deckelt, wächst nicht weiter. Die kinetische Hinderung konnte nur durch Erhöhung der Reaktionstemperatur überwunden werden.

Zwei unterschiedlich dicke C₆₀-Filme (2,5 MLE und 60 MLE) wurden unter exakt den gleichen Bedingungen oxidiert ($T = 300$ K, O-Dosis: 5×10^{16} Atom/cm²). Der resultierende Oxidationsgrad, $x = N(O)/N(C_{60})$, wurde durch XP-Messung der O_{1s}- und C_{1s}-Intensitäten bestimmt. Im Falle des 2,5 MLE dicken C₆₀-Films wurde ein Wert von $x \sim 8,9$ abgeleitet. Dagegen wurde für den 60 MLE dicken C₆₀-Film ein x Wert von 7,8 gefunden. Innerhalb der Genauigkeit der Messmethode ist der Sauerstoffgehalt in der Deckschicht unabhängig von der Dicke des ursprünglichen C₆₀-Films. Zieht man die Informationstiefe der XP-(1253,6 eV)-Methode in Betracht, kann von einer realen Dicke der Oxidschicht von $\sim 2,5$ MLE ausgegangen werden. Diese Dicke ist unabhängig von der Anzahl der deponierten C₆₀-Monolagen.

Durch die Kombination der UP- und XP-Spektroskopie konnte die Rolle der an der Oxidation beteiligten π - und Rumpfzustände gezeigt werden. Zusätzlich wurde auch die Kinetik der Sauerstoffaufnahme abgeleitet. Damit konnte die Funktion und die Dicke der äußeren Oxidschicht illustriert werden. Diese Deckschicht wirkt als eine Hinderung der Sauerstoffaufnahme.

Raman-Spektroskopie an den oxidierten C₆₀-Filmen

Die Schwingungseigenschaften der oxidierten C₆₀O_x-Filme wurden mithilfe der Raman-Spektroskopie analysiert. Die zu erwartenden Raman-Spektren der Oxidschicht wurden auf der Basis der DFT-Rechnungen rekonstruiert [283]. Die Raman-aktiven Schwingungsmoden wurden für einige repräsentative C₆₀O_x- und C₆₀-O-C₆₀-Strukturen berechnet (Programmpaket TURBOMOLE [284]). Verwendet wurde hierbei die RI-DFT-Methode mit *Becke-Perdew* (BP86) Austausch-Korrelations-Funktional und def-SV (P)-Basissatz. Raman-Intensitäten wurden mittels des dynamischen Polarisierbarkeits-Ansatzes mit der Anregungswellenlänge von 785 nm, die dem Laser in unserem Raman-Spektrometer entspricht, berechnet [285]. Die berechneten Raman-Spektren zeigen einige Trends, die man auch in den Raman-Spektren der oxidierten Filme vorfindet. Abbildung 89a zeigt die berechneten Raman-Modi für C₆₀, C₆₀O, C₆₀O₅, ein C₆₀-C₆₀-Dimer und ein C₆₀-O-C₆₀-Molekül (150 bis 1650 cm⁻¹).

Die Aufnahme der Sauerstoffatome durch C₆₀-Käfige führt zur Reduzierung der hochsymmetrischen Schwingungsmoden, H_g(1) und A_g(1), die das Spektrum reiner C₆₀-Käfige geprägt hatten. Die starken H_g(1)-, A_g(1)- und H_g(3)-Moden des C₆₀-Käfigs werden durch viele verbreitete schwache Moden der C₆₀O_x-Moleküle ersetzt. Im Spektrum der Oxidmoleküle tauchen auch neue schwache Schwingungsmoden auf. Die theoretischen Raman-Spektren der C₁₂₀- und C₁₂₀O-Moleküle weisen keine auffallenden sauerstoffinduzierten spektroskopischen Merkmale auf, die als Marker des starken Oxidationsprozesses eingesetzt werden könnten.

Die obere Kurve in Abbildung 89b zeigt ein repräsentatives Raman-Spektrum eines oxidierten dicken C₆₀-Films (O-Dosis= 4,2x10¹⁶ Atom/cm², C₆₀-Filmdicke= 360 MLE). Zum Vergleich ist auch ein repräsentatives Spektrum eines dicken reinen C₆₀-Films (dünne graue Linie), sowie eines berechneten C₆₀O-Raman-Spektrums (blaue Linie) beigefügt. Überraschenderweise zeigt das experimentelle Spektrum des vollständig oxidierten C₆₀-Films spektroskopische Eigenschaften, die für reine C₆₀-Filme charakteristisch sind. Alle H_g- und A_g-Moden überleben die angewandte Oxidationsprozedur. Im Gegensatz dazu scheinen die sauerstoffinduzierten spektralen Veränderungen eher unauffällig zu sein (markiert durch graue Balken). Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn wir zwei Tatsachen in Betracht ziehen: (1) Die Informationstiefe der Raman-Spektroskopie umfasst den Bereich von ~ 1μm (d.h. 500 MLE). (2) Gemäß der XPS-Analyse kann die Dicke der sauerstoffhaltigen Schichten nicht 2,5 MLE übersteigen. Folglich weist das Raman-Spektrum eines Systems, das aus einem mit dünnen Oxidmantel bedeckten C₆₀-Bulkfilm besteht, vorwiegend die für C₆₀-Bulk charakteristischen Moden auf. Dennoch wurden auch sauerstoffinduzierte, spektrale Merkmale identifiziert: Abbildung 90 zeigt einen Ausschnitt des Raman-Spektrums, im Bereich des A_g(2)-Modus (1300-1600 cm⁻¹).

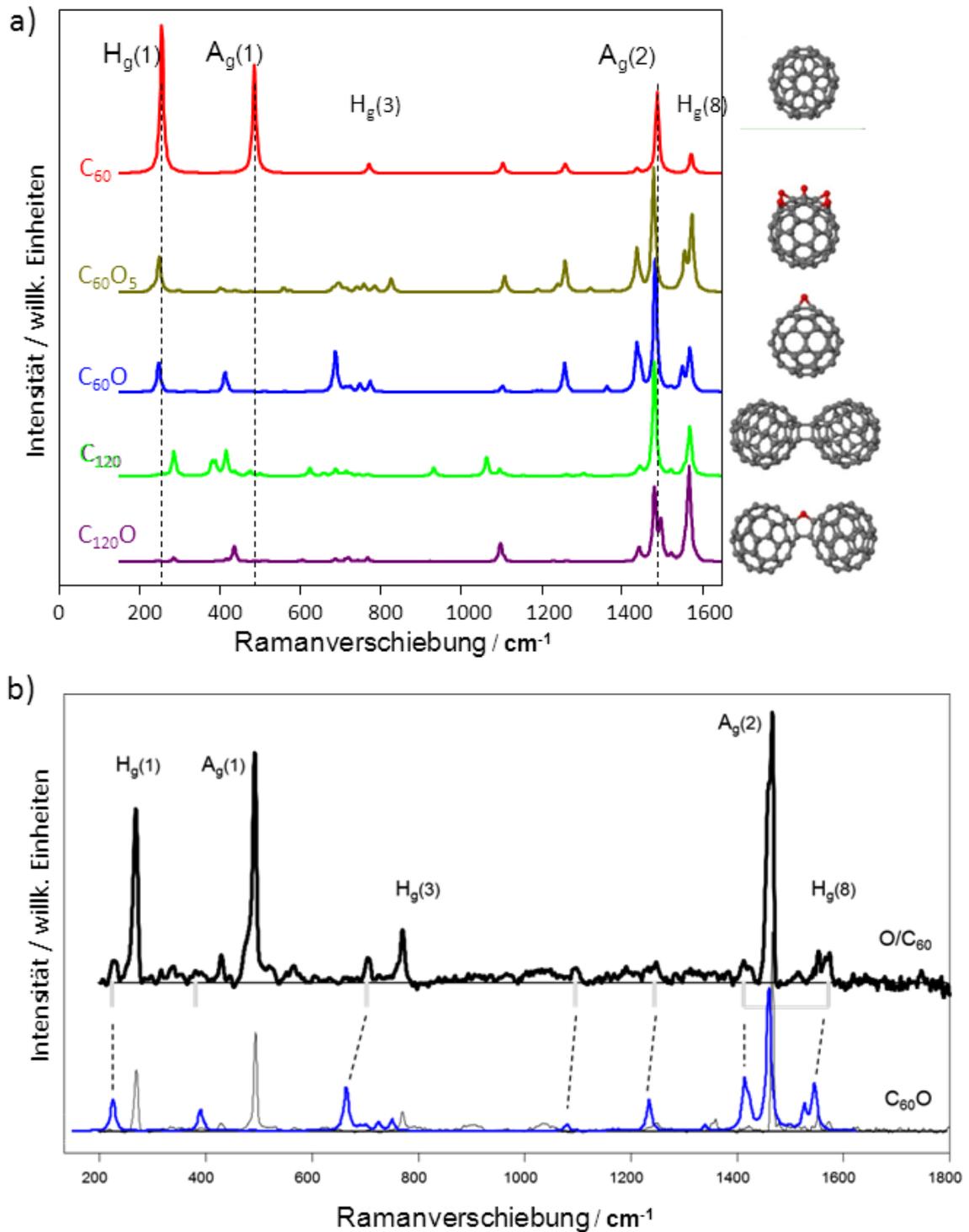


Abbildung 89: Raman-Spektren a) DFT-Rechnungen für C₆₀, C₆₀O, C₆₀O₅, ein C₆₀-C₆₀ Dimer und ein C₆₀-O-C₆₀ Molekül (150 bis 1650 cm⁻¹) und b) experimentelles Ergebnis für das O/C₆₀-System (4,2x10¹⁶ O/cm²; 360 MLE C₆₀). Dazu ist auch ein typisches C₆₀-Raman-Spektrum (graue Linie) und die C₆₀O DFT-Rechnung (blaue Linie, vgl. auch a) gezeigt.

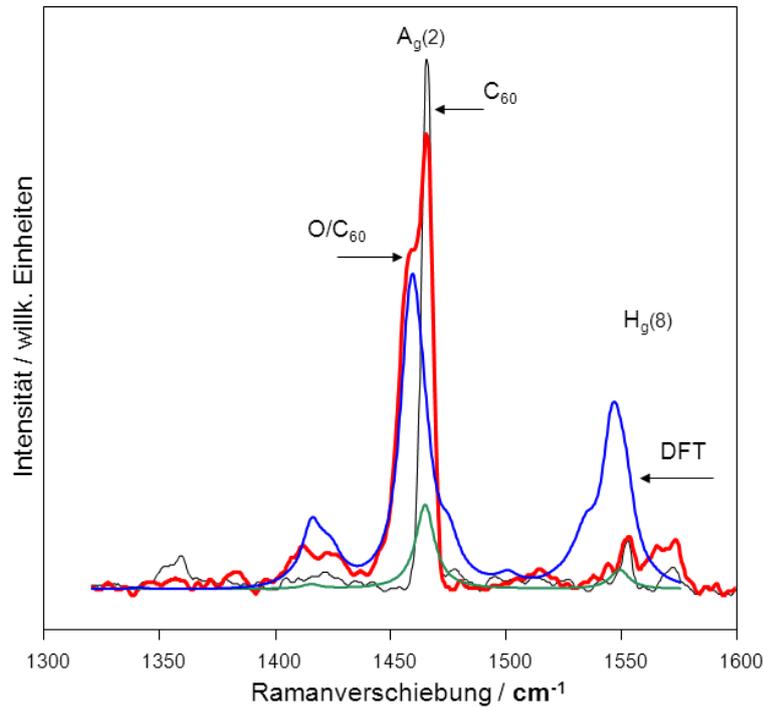


Abbildung 90: Vergleich der berechneten und experimentellen (rote Linie für $C_{60}O_x$ und schwarze Linie für reine C_{60}) Raman-Spektren im Wellenzahlbereich von $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Blaue Kurve: Summe der DFT-Raman-Peaks, $C_{60}O$, $C_{60}O_5$ und $C_{60}\text{-O-C}_{60}$. Grüne Kurve: C_{60} -DFT-Raman-Peak (Annahme gleicher Verhältnisse)

Im Spektrum des oxidierten C_{60} -Films (rote Linie) erkennt man zwei Komponenten: (1) Die starke und schmale Komponente, die mit der Position des $A_g(2)$ -Modus in reinen C_{60} -Filmen identisch ist, kann dem $C_{60}\text{-}A_g(2)$ -Modus zugeordnet werden; (2) Die schwächere Komponente, sichtbar als Schulter zentriert bei 1458 cm^{-1} , kann einer Oxidspezies zugeordnet werden. Alle Raman-Spektren, die für Oxidmoleküle berechnet wurden, zeigen den gleichen Peak, dessen Position mit dem experimentellen Wert von 1458 cm^{-1} übereinstimmt. Die blaue Kurve in Abbildung 90 wurde als eine Summe der DFT-Raman-Peaks für $C_{60}O$, $C_{60}O_5$ und $C_{60}\text{-O-C}_{60}$ gebildet. Dieser Peak weist eine fast perfekte Übereinstimmung mit der sauerstoffinduzierten Schulter bei 1458 cm^{-1} auf. Damit wurde die spektrale Signatur der Oxidation mit der 1458 cm^{-1} Komponente identifiziert. Leider konnten keine weiteren eindeutigen spektralen Komponenten gezeigt werden, die als Merkmale der unterschiedlichen $C_{60}O_n$ - und $C_{60}\text{-O-C}_{60}$ -Spezies dienen könnten. Diese Tatsache kann auf die geringe Empfindlichkeit der Raman-Spektroskopie in den obersten oxidierten Oberflächenschichten zurückgeführt werden. Die resultierenden Spektren sind vom C_{60} -Material dominiert, das im Wesentlichen sauerstofffrei ist. Die vielen möglichen Varianten der $C_{60}O_n$ -Unterstrukturen, die in dem oxidierten Netzwerk gebildet werden können, erschweren eine eindeutige Zuordnung.

Thermische Stabilität der oxidierten C₆₀-Filme

In diesem Abschnitt geht es zunächst um das Sublimationsverhalten der C₆₀O_x-Filme, das als Sensor für die thermische Stabilität eingesetzt wird. Die (T/M)-Diagramme, die im Massenbereich 620-820 amu aufgenommen wurden, zeigen ausschließlich die C₆₀-Emission als einzige flüchtige Komponente. Auch in benachbarten Massenbereichen konnten keine Hinweise auf die Sublimation anderer Komponenten gefunden werden. Angedacht waren sowohl die sublimierenden C₆₀O_x-Oxide, wie auch deren Fragmente (C₆₀O_{x-n}, C₅₉, C₅₈, C₅₆,... usw.). Als plausibel wurde auch die Suche nach Produkten der thermisch aktivierten Synthese größerer kohlenstoffbasierter Verbindungen eingestuft (C₆₀-O-C₆₀, C₁₂₀ oder C₆₀O_x). Es konnten jedoch keine Spuren solcher Produkte gefunden werden. Die IMS-Spektren dagegen, die im Massenbereich M < 100 amu während der Sublimation der C₆₀O_x-Filme aufgenommen wurden, zeigen die Sublimation der flüchtigen O₂-, CO- und CO₂-Moleküle. Diese Emissionen weisen auf den thermischen Zerfall der C₆₀O_x-Oxide hin. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden zunächst die C₆₀-TD-Spektren als Funktion des Oxidationsgrades analysiert. Abbildung 91 zeigt eine Serie der C₆₀-TD-Spektren unterschiedlich oxidierteter C₆₀-Filme (Filmdicke = 2,5 MLE). Die steigende Sauerstoffaufnahme bewirkt, dass die TD-Spektren deutliche Veränderungen aufweisen:

- Im Gegensatz zu den nicht-oxidierten C₆₀-Filmen, die nur einen einzigen Desorptions-Peak bei ~ 580 K aufweisen, zeigen die C₆₀-TD-Spektren oxidierteter Filme drei gut unterscheidbare Maxima, α (580 K, nur bei C₆₀), β (T*) und γ (790 K), die einen breiten Temperaturbereich von 550 K bis 840 K bedecken.
- Der Hauptpeak der Desorptionsrate verschiebt sich mit zunehmender Sauerstoffdosis zu höheren Temperaturen, $T_\alpha \rightarrow T_\beta$. Diese Verschiebung wird mit steigendem Oxidationsgrad zunächst kleiner und bleibt dann bei 740 K konstant.
- Der Gesamtbetrag der sublimierenden C₆₀-Käfige nimmt mit steigendem Oxidationsgrad ab. Die gesamte C₆₀-Intensität des sublimierenden Materials erreicht bei vollständiger Oxidation ~ 25% der deponierten C₆₀-Menge (siehe Einschub in Abb. 91).

Die TDS-basierte Analyse deutet darauf hin, dass die oxidierten Filmen eine deutlich höhere thermische Stabilität aufweisen, als die C₆₀-Fullerite. Der α -Peak stimmt mit der Desorption reiner C₆₀-Filme überein. Folglich kann der α -Peak den *vdWaals*-stabilisierten Domänen des C₆₀-Films zugeordnet werden. Der β -Peak dominiert die Desorption der oxidierten C₆₀-Filme und verschiebt sich mit zunehmender O-Dosis zu höheren Desorptionstemperaturen (bis zu ~ 740 K). Solch eine ausgeprägte Temperaturverschiebung deutet auf eine steigende Bindungsenergie, E_b, der über die Sauerstoffatome benetzten C₆₀-Käfige, hin. Nach der

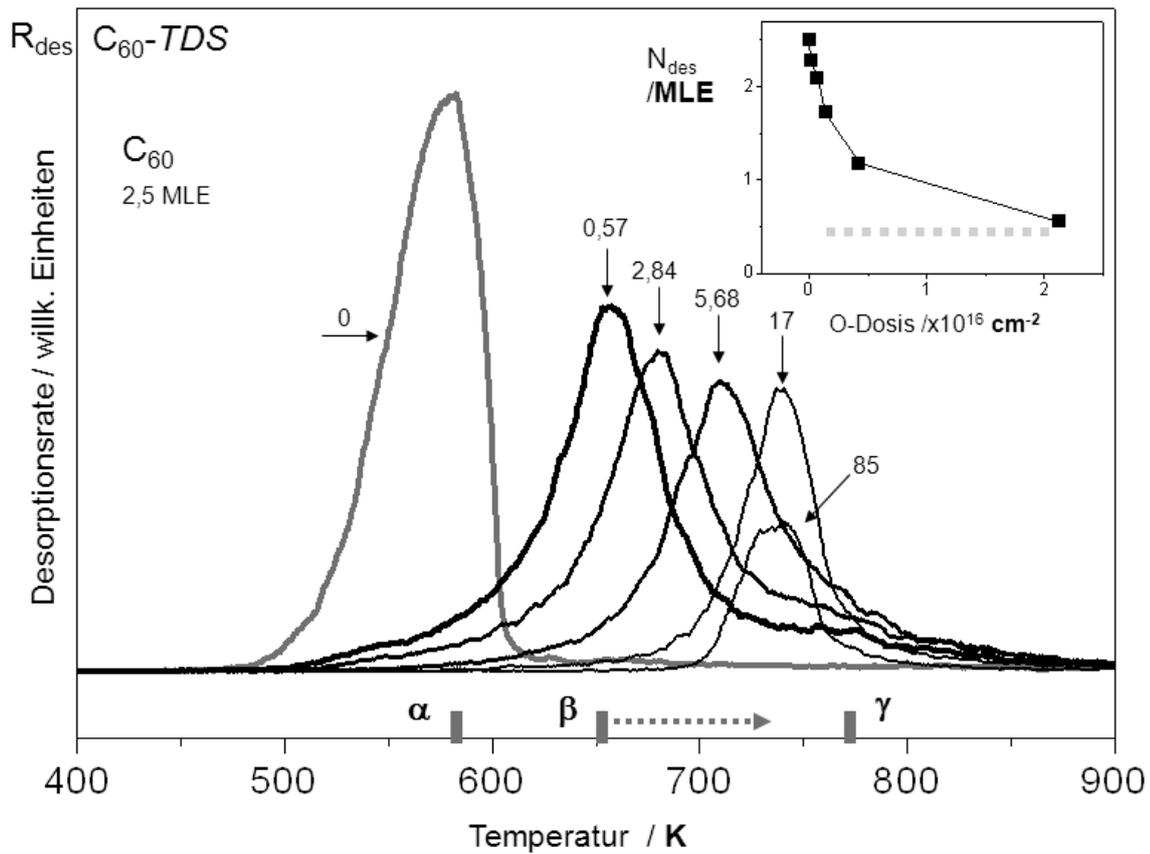


Abbildung 91: C_{60} -TD-Spektren eines 2,5 MLE dicken oxidierten C_{60} -Films auf HOPG als Funktion zunehmender O-Dosis in Einheiten von 10^{16} O Atome / cm^2 ($E_{kin} = 6 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$). Die Einschub illustriert den fallenden Anteil der sublimierten C_{60} -Käfige vs. O-Dosis.

Redhead-Gleichung [196], $E_b = F(T)$, erhält man eine sauerstoffinduzierte Zunahme der Bindungsenergie von 1,7 eV für die *vdWaals*-stabilisierten Schichten auf 2,1 eV für den höchsten Oxidationsgrad, $x \sim 9$. Dieser Effekt kann durch kovalente -C-O-C-Bindungen erklärt werden. E_b steigt mit zunehmendem Sauerstoffanteil, d.h. $E_b(x)$ spiegelt die steigende Koordinationszahl eines C_{60} -Käfigs wider, wobei die Koordinierung m durch die Anzahl der kovalenten C_{60} -O- C_{60} -Brücken bestimmt ist. Diese wurde vom Mittelwert der x -Werte aus der XPS-Analyse abgeleitet. Dieser Zusammenhang, $E_b(m)$, ist deutlich in Abbildung 92 herausgestellt.

Die eher schwache Hochtemperaturkomponente in den C_{60} -TD-Spektren, das γ -Band, erstreckt sich über einen Bereich: von 720 bis 840 K. Es verschwindet komplett bei der vollständigen Oxidierung. Dieses Band kann nur auf eine C_{60} -Desorption aus einer thermisch modifizierten, sauerstofffreien Phase zurückgeführt werden, da die sauerstoff-stabilisierten Käfige bereits zu der β -Emission beigetragen haben. Daher können wir diese spektrale Komponente einer neuen Phase zuschreiben, die in der Lage ist, C_{60} -Käfige zu binden. Ein Desorptionsszena-

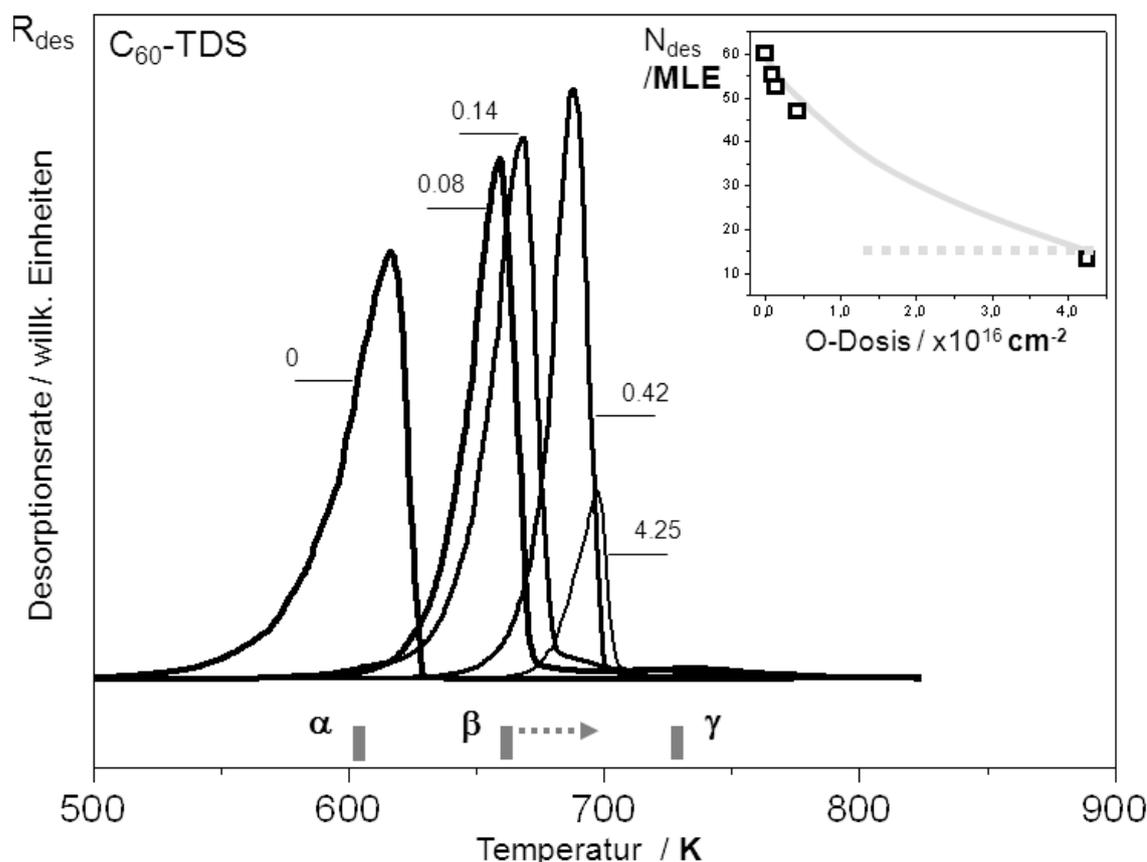


Abbildung 92: TD-Spektren eines 60 MLE dicken oxidierten C₆₀-Films auf HOPG als Funktion des steigenden Oxidationsgrades in Einheiten von 10^{16} O Atome /cm² ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K). Die Einschub illustriert den fallenden Anteil der sublimeren C₆₀-Käfige vs. O-Dosis.

rio könnte wie folgt aussehen: Die neue Kohlenstoffphase, die im Verlauf des Heizvorgangs entstanden ist, besteht aus fusionierten C₆₀-Käfigen, die zwar nicht selbst unter $T < 1300$ K desorbiert werden können, jedoch aktive Stellen aufweisen, die einzelne C₆₀-Käfige stabil binden. Die C₆₀-Käfige, die zum γ -Band beitragen, terminieren diese Phase über einzelne -C-C₆₀-Bindungen. Desorptionstemperaturen im Bereich von 720 - 840 K weisen Bindungsstärken im Bereich 2 - 2,6 eV auf.

Die starke sauerstoffinduzierte Verschiebung des Desorptionsspeaks β scheint ein allgemeines Phänomen zu sein, das unabhängig von der Schichtdicke auftritt (siehe Abb. 92). Allerdings weisen die E_b -Werte, die aus den Temperaturänderungen abgeleitet wurden, einige Unterschiede auf. Bei der vollständigen Oxidierung der dünnen C₆₀-Filme wird eine höhere Bindungsenergie gefunden. Abbildung 93 zeigt die E_b (Dosis)-Kurven für zwei unterschiedlich dicke C₆₀-Filme. Dieser Effekt kann durch die Abhängigkeit der mittleren Koordinationszahl m von der Schichtdicke erklärt werden. Es scheint, dass die erzeugte Oxidschicht von der C₆₀-Filmdicke abhängig ist. Diese Abhängigkeit kann aufgeklärt werden, wenn die thermisch aktivierte Umverteilung

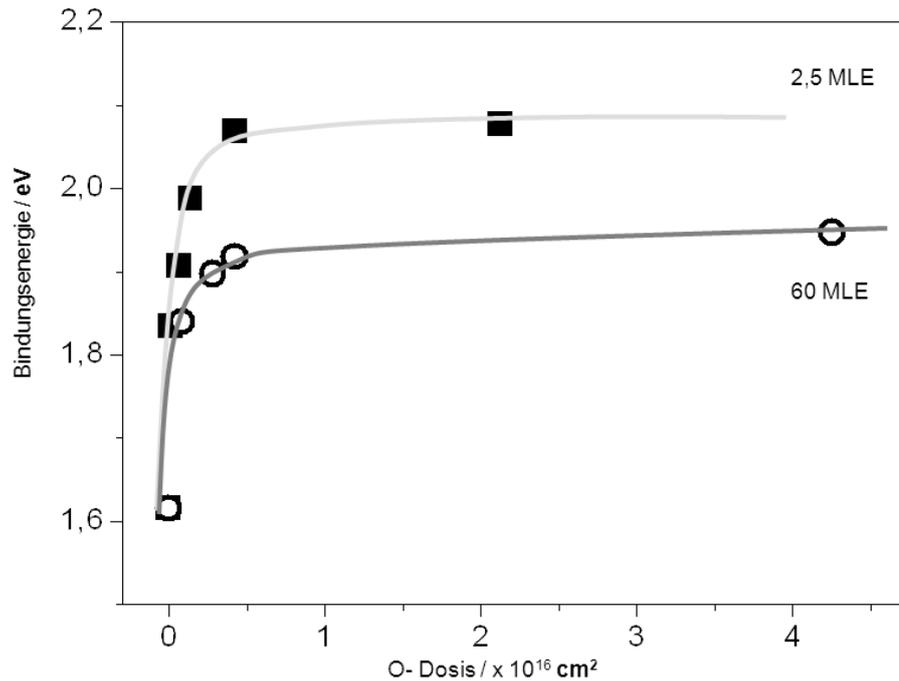


Abbildung 93: E_b als Funktion der O-Dosis für einen 2,5 MLE und einen 60 MLE dicken C_{60} -Film auf HOPG.

lung der O-Dichte, die sicherlich während des Heizvorganges stattfindet, in Betracht gezogen wird.

Zusammenfassend kann man betonen, dass die TD-Spektren der oxidierten C_{60} -Filme eine ausgeprägte Verstärkung der Stabilität aufzeigen. Das Material, das die thermische Sublimation übersteht (nach der Entfernung der Oxidschicht), stellt eine neue interessante Kohlenstoffphase dar. Die Ursache der Bildung einer solchen Phase könnte die Hinderung der C_{60} -Sublimation durch die oxidierte Deckschicht sein. Eine starre Abdeckschicht kann die C_{60} -Desorption solange blockieren bis die sauerstoffstabilisierten Bindungen dissoziiert werden. Die anfänglichen *vdWaals*-stabilisierten C_{60} -Käfige können vermutlich innerhalb des β -Desorptionsbereiches Polymerketten ausbilden. Solche Polymerketten können beispielsweise über [2+2]-Cycloaddition stabilisiert werden oder aus Ketten fusionierter Kohlenstoffkäfige bestehen. Die multifache kovalente Benetzung schließt somit (weitere) Käfigdesorptionen aus.

Abbildung 84 hat klar gezeigt, dass die thermische Zersetzung der oxidierten C_{60} -Filme nicht über die Sublimation der Oxidmoleküle erfolgt ($C_{60}O_x$ oder $C_{60}O_{x-n}$). Stattdessen läuft die Sublimation über die C_{60} -Emission im dominanten Sublimationskanal β ab. Die IM-Spektren ($M < 100$ amu) zeigen jedoch auch die Emission der flüchtigen Moleküle (O_2 -, CO- und CO_2). Das wiederum deutet auf einen parallelen thermisch induzierten Zerfallsprozess hin, in dem Teile der C_{60} -Käfige als CO und CO_2 ins Vakuum emittiert werden. Um Beiträge der heißen

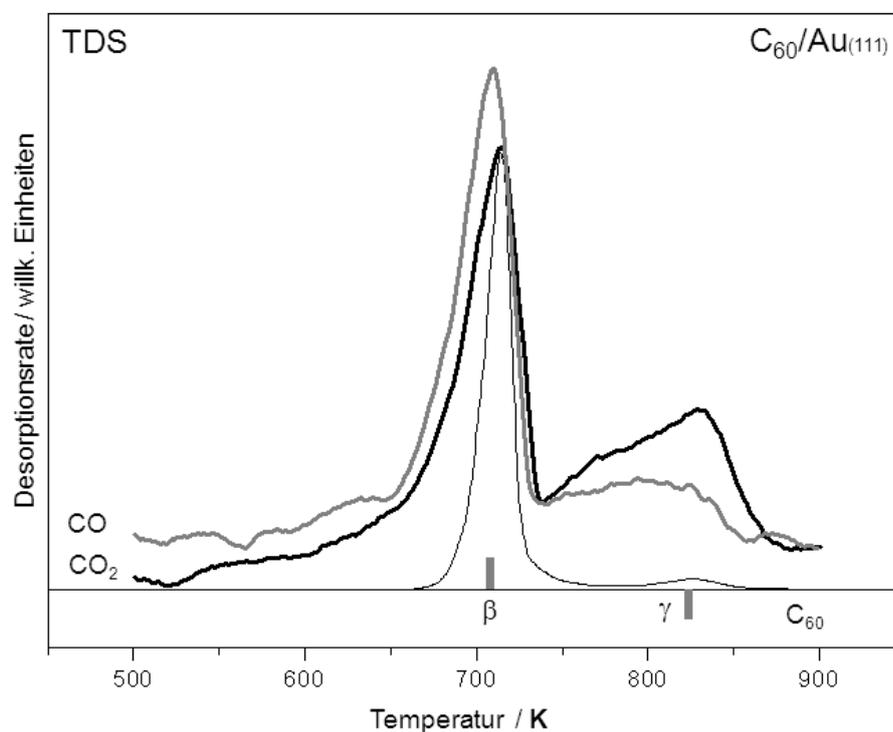


Abbildung 94: CO- und CO₂-TD-Spektren aufgenommen während der Sublimation eines stark oxidierten C₆₀-Films.

Bauteile des Probenhalters zum gemessenen CO und CO₂-Signal auszuschließen, wurden mehrere zusätzliche Referenzexperimente durchgeführt (mit und ohne C₆₀-Filme auf HOPG und auf (Au(111)-Substraten). Abbildung 94 zeigt CO- und CO₂-TD-Spektren, die während der thermischen Behandlung eines 20 MLE dicken, oxidierten C₆₀-Films auf Au (111) aufgenommen wurden. Beide TD-Spektren werden durch starke Desorptionsbanden im Temperaturbereich von 680 bis 730 K dominiert. Diese Desorption korreliert mit dem β -Peak im C₆₀-TD-Spektrum (dünne Linie C₆₀-TD-Spektrum). Im Hochtemperaturbereich von 720 bis 860 K überlappen ein jeweils eher schwaches CO- und CO₂-Sublimationsband teilweise mit dem schwachen γ -Peak der C₆₀-TD-Spektren. Die thermisch aktivierte Desorption der Sauerstoffatome scheint beendet zu sein, wenn die Temperatur der Probe ~ 900 K erreicht. Der wichtigste Befund wurde in Abbildung 94 dargestellt. Die starke Emissionen der CO-, CO₂- und C₆₀-Moleküle finden innerhalb des gleichen Temperaturbereichs (β -Band) statt. Die CO- und CO₂-TD-Peaks verschieben sich zu höheren Temperaturen mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Diese Verschiebung korreliert mit der Verschiebung des C₆₀-TD-Peaks.

Die gleichzeitigen CO-, CO₂- und C₆₀-Emissionen (im β -Bereich) deuten auf einen gemeinsamen Prozess hin, der eine Moleküldesorption auslöst. Dieser elementare Schritt könnte mit der Dissoziation der kovalenten -C-O-C-Bindungen verknüpft werden. Dieser Schritt kann zu

der thermischen Fragmentierung der $C_{60}O_x$ -Moleküle führen; ein Prozess der dann in Form von CO- und CO_2 -Emission nachweisbar ist. Die Käfige, die nach diesem Schritt zurückbleiben, stellen defekte Käfig-Skelette dar, (C_{59}, \dots, C_{60-n}), die kovalent mit ihren Nachbarn über mehrere $-C-C$ -Bindungen stabilisiert sind und nicht von der Probe desorbiert werden können. Das Dissoziieren intermolekularer Bindungen scheint der Schlüsselschritt zum Auslösen der CO-, CO_2 - und C_{60} -Desorption zu sein. Thermolyse-Experimente mit der gut bekannten $C_{120}O$ -Phase haben den Zerfall der Furan-ähnlichen Bindung im Temperaturbereich 550-600 °C nachgewiesen [286]. Anschließende chromatographische Isolierung hat die C_{119} -Komponente als Bestandteil der hoch geheizten Oxidphase hervorgebracht. Diese CO- und CO_2 -Emission kann demnach mit dem Übergang $C_{120}O \rightarrow C_{119}$ erklärt werden [287].

Neue Polymer-Phase

Im vorhergehenden Kapitel wurde die oxidierte C_{60} -Phase über die Analyse der flüchtigen Bestandteile des O/C_{60} -Systems analysiert. Nun wird der Fokus auf die Kohlenstoffphase gelegt, die nach der thermischen Behandlung oxidierter Filme auf dem Substrat übrig bleibt. Die Desorption der CO- und CO_2 -Komponenten ist im Temperaturbereich unterhalb 1100 K vollständig abgeschlossen. Abbildung 95a illustriert die Veränderungen der VB-DOS-Struktur, die durch die thermische Behandlung eines vollständig oxidierten 360 MLE dicken C_{60} -Films (bis 1300 K) bewirkt wurde. Das UP-Spektrum eines typischen $C_{60}O_x$ -Films deutet auf einen Isolator hin, der aus $C_{60}O_x$ bzw. aus Furan-ähnlichen intermolekularen Bindungen besteht (graue Kurve). Die VB-DOS ist von zwei breiten Oxid-Bändern dominiert und zeigt keine signifikante Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie (E_F). Die Oxidphase weist ein großes Oberflächenionisationspotential von $IP \sim 7,4$ eV und eine Austrittsarbeit von $\phi \sim 5,8$ eV auf. Nach der thermischen Behandlung der oxidierten Phase zeigen die UP-Spektren starke Veränderungen: Zwei breite oxidische Bänder haben fünf gut unterscheidbare Peaks, die bei 0,7; 2,3; 3,3; 5,4 und 7,4 eV zentriert sind. Diese DOS-Struktur ähnelt dem einhüllenden Profil im UP-Spektrum der reinen C_{60} -Filme (dünne schwarze Kurve zum Vergleich). Das auffälligste Merkmal des Spektrums ist der Anstieg der Zustandsdichte am Fermi-Niveau, die den leitenden Charakter des neuen Materials manifestiert. Das Polymer-Material weist eine Austrittsarbeit von $\phi \sim 4,7$ eV auf, die leicht unter der von reinen C_{60} -Filmen ($\phi \sim 4,85$ eV) liegt.

Das UP-Spektrum der C_{60} -Filme, die durch hochenergetische Elektronen bestrahlt wurden, sieht den elektronischen Strukturen in Abbildung 95a sehr ähnlich [288]. Zusätzlich zu den elektronischen Strukturen am Fermi-Niveau zeigt das Spektrum gut unterscheidbare Bänder auf, die bei 2,4; 3,4; 6,0 und 8,0 eV zentriert sind. Das resultierende Material wurde als leitendes vernetztes C_{60} -Polymer identifiziert. Die VB-DOS-Verteilung, die in diesen UP-Spektren gefunden wurde, scheint der der Hochtemperatur-Phase des C_2/C_{60} -Systems ähnlich zu sein (siehe Kapitel

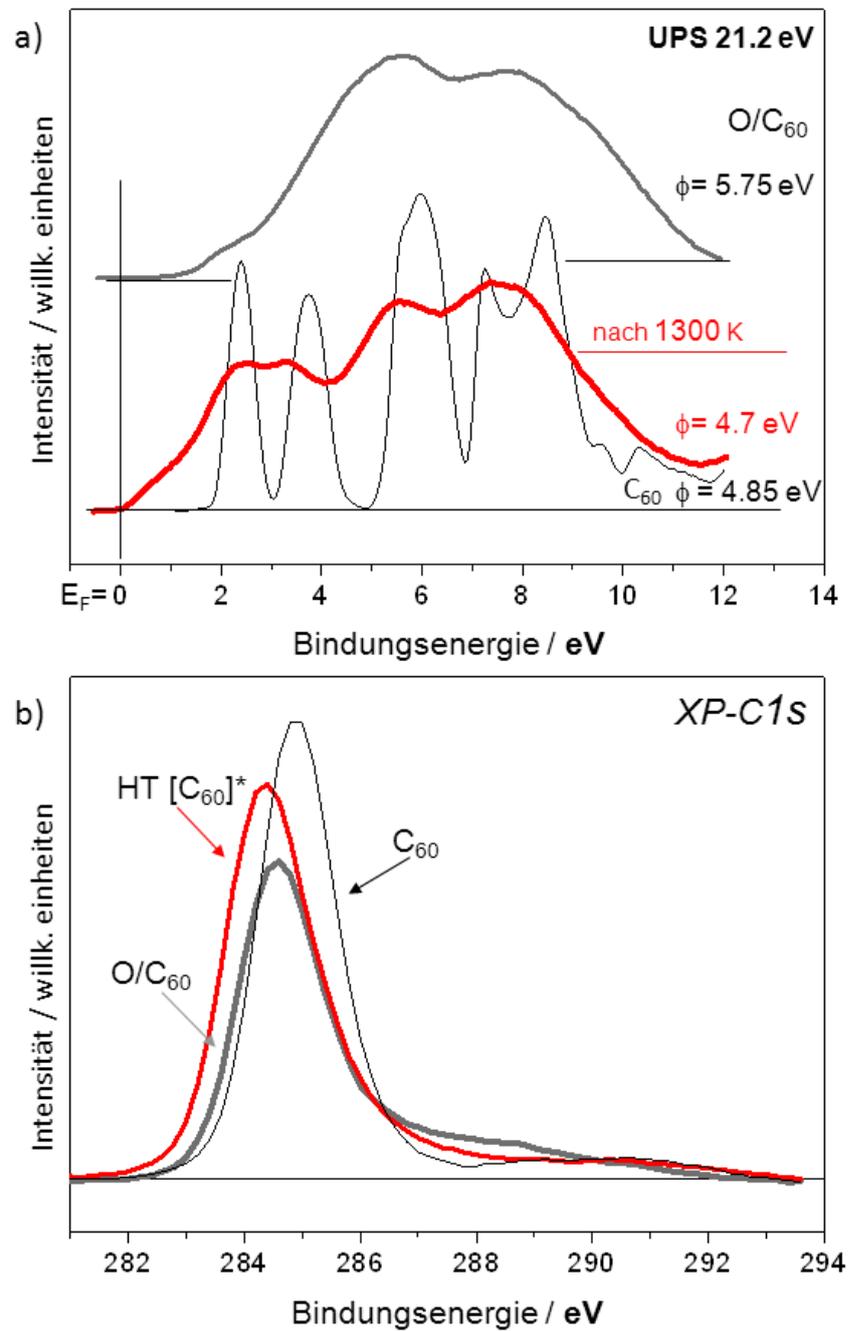


Abbildung 95: a) UP- und b) XP-Spektren typischer C_{60} -, $C_{60}O_x$ - und $HT[C_{60}]^*$ -Filme auf HOPG ($E_{kin} = 6$ eV, $T = 300$ K).

6.3). Abbildung 95b zeigt XP- C_{1s} -Spektren eines reinen C_{60} -Films, eines $C_{60}O_x$ -Films und eines HT[C_{60}]*-Films auf HOPG. Der C_{1s} -Rumpffzustand des HT[C_{60}]*-Films weist eine signifikante chemische Verschiebung im Vergleich zum C_{1s} -Zustand auf, der für C_{60} - und $C_{60}O_x$ -Filme gemessen wurde. Abbildung 96 zeigt die elektronischen Modifikationen des C_{1s} -Bandes, die durch Heizen des oxidierten C_{60} -Films entstehen. Wie bereits erwähnt (vgl. Abb. 86), wurde das C_{1s} -Band des reinen C_{60} -Films durch fünf Komponenten gefittet, wobei das breite Band nur von zwei Komponenten dominiert wird ($\beta(284,9 \text{ eV})$ und $\gamma(286,2 \text{ eV})$). Diese Komponenten entsprechen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen der *vdWaals*-stabilisierten Käfige. Das C_{1s} -Band einer gesättigten Oxidphase konnte im Wesentlichen durch zwei Komponenten $\alpha(284,6 \text{ eV})$ und $\gamma(286,2 \text{ eV})$ rekonstruiert werden (oberes Feld in Abb. 96).

Nach der thermischen Behandlung der oxidierten Probe und Desorption des Sauerstoffs (über O_2 , CO und CO_2) konnte der Hauptteil der C_{1s} -Bande durch Überlagerung zweier Komponenten gefittet werden: $\rho(284,2 \text{ eV})$ und $\beta(284,9 \text{ eV})$. Wir ordnen die β -Komponente den Kohlenstoffatomen der reinen C_{60} -Käfigen zu. Die dominierende Komponente ρ fehlt sowohl in den Spektren der reinen, als auch in denen der oxidierten Filme. Im Zusammenhang mit der UPS-basierten Interpretation können diese Komponenten den Kohlenstoffatomen, die an starken kovalenten intermolekularen -C-C- Bindungen (- C_{60} - C_{60} -Polymerkäfige) beteiligt sind, zugeordnet werden. Der CLS-Wert von $\sim 0,7 \text{ eV}$ deutet auf einen Beitrag sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome hin, die für die Polymerketten verantwortlich sind. Ein Modell der strukturellen Einheit (der Hauptbeitrag zur Komponente ρ) der Hochtemperatur-Phase könnte das stark kovalent stabilisierte C_{119} sein [286]. Der relativ zur gesättigten Oxidphase angestiegene Beitrag der $\beta(284,9 \text{ eV})$ -Komponente kann damit erklärt werden, dass der Film nach dem Heizen wieder vermehrt aus intakten, aber miteinander kovalent verbundenen C_{60} -Käfigen besteht, die auch entsprechend eine sp^2 -hybridisierte Komponente aufweisen.

In Abbildung 97 wurden exemplarisch Kohlenstoffatome markiert, die zu den angesprochenen spektralen Komponenten beitragen (entsprechend der Zuordnung). Die Beiträge werden am Beispiel eines C_{60} -O- C_{60} -Moleküls erklärt [Sauerstoffatome (rot), Kohlenstoffatome (schwarz)]. Während die α -Komponente den C-O-Bindungen zugeordnet wird, wird die durch Sauerstoff in der Furan-Konfiguration verursachte -C-C- Bindung zwischen zweier Käfige der γ -Komponente zugeordnet. Nach der thermischen Behandlung der $C_{60}O_x$ -Filme werden die flüchtigen Produkte (CO, CO_2 , O_2 und C_{60}) desorbiert. Das Material, das diesen Heizvorgang überlebt, ist sauerstofffrei und besteht aus kovalent stabilisierten Käfigen. Die Atome, die sich an den Käfig-Käfig-Bindungen beteiligen, tragen zu der neuen ρ -Komponente des XP- C_{1s} -Zustandes bei. Die neuen reaktiven Stellen in der Käfigstruktur sind durch die CO- und CO_2 -Emission entstanden und können als Defekte mehrfache -C-C-Bindungen mit benachbarten Käfigen bilden. Der Anstieg der Komponente β korreliert mit der Entfernung der Deckschicht. Nun werden die

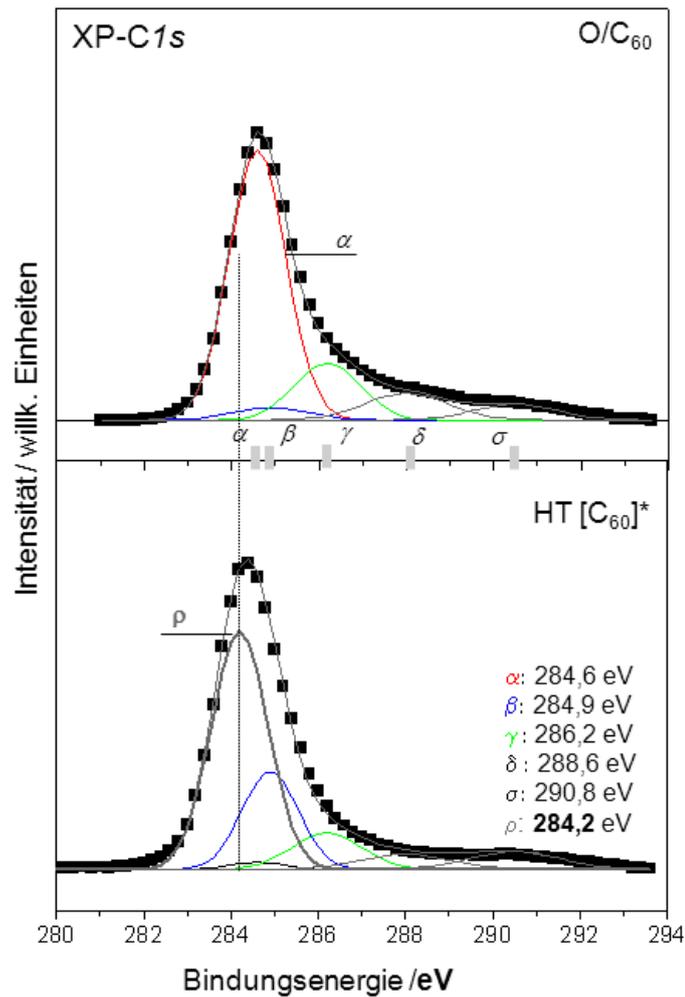


Abbildung 96: Gaußfit Entfaltung der XP-C_{1s}-Spektren eines typischen C₆₀O_x-Films vor und nach dem Heizen.

C₆₀-Polymere im Bulk für die XP-Spektroskopie zugänglich. In der Struktur der C₆₀-C₆₀-C₆₀-Ketten findet man: (1) intakte *IPR*-Stellen am C₆₀-Käfig (Peak β), (2) einfache -C-C-Bindungen zwischen benachbarten Käfigen (Peak γ, in Analogie zu den Hochdruck-C₆₀-Polymeren), (3) mehrfache -C≡C-Bindungen zwischen defektierten Käfigen (Peak ρ, vorwiegend fusionierte Komplexe).

Die thermische Behandlung der oxidierten C₆₀-Filme wurde ebenfalls über die Entwicklung des O_{1s}-Bandes analysiert. Abbildung 98 zeigt die wichtigsten Komponenten des O_{1s}-Bandes: γ*(531,5 eV) und β*(533 eV). Diese zerfallen mit zunehmender Proben temperatur und spiegeln im Wesentlichen die Oxidzerersetzung über die CO- und CO₂-Emission wider. Die Nebenkompone nten α*(533,5 eV) und δ*(535 eV) steigen jedoch leicht mit Erhöhung der Oberflächentem peratur an (bis ~ 600 K) und nehmen dann wieder schnell ab. Diese Entwicklung deutet auf eine thermisch induzierte Umlagerung der Sauerstoffbindungen hin. Schließlich verschwindet das

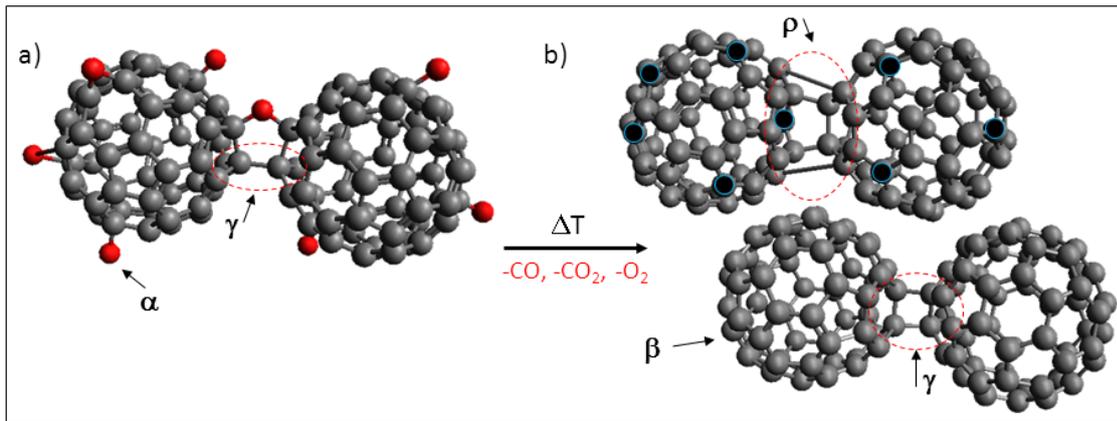


Abbildung 97: Schematische Darstellung eines oxidierten C_{60} - C_{60} -Dimers vor und nach der thermischen Behandlung, entsprechend a) und b).

O_{1s} -Band bei höheren Temperaturen (höher als ~ 900 K) komplett, d.h. es bleiben keine messbare Sauerstoffspuren übrig, die $HT[C_{60}]^*$ -Phase ist demnach weitgehend sauerstofffrei.

Oberflächentopographie der neuen Kohlenstoffphase

Um die Rolle der Oxidfilme als Aktivatoren der thermisch aktivierten Polymerisierung zu zeigen, wurde auch die Oberflächentopographie mittels AFM untersucht. Die Modifikationen der Oberflächentopographie als Folge des Heizvorganges wurden in Abbildung 99 dargestellt. Abbildung 99a zeigt die HOPG-Oberfläche bedeckt mit einem 2 MLE dicken C_{60} -Film. Die erzeugten C_{60} -Filme bestehen aus glatten, runden und kompakten Inseln, die die Oberflächentopographie dominieren. Die Topographie ist typisch für *vdWaals*-stabilisierten C_{60} -Filme und kommt aufgrund der niedrigen Energiebarriere für die Oberflächendiffusion der C_{60} -Käfige auf glatten Basalflächen des HOPG-Substrates zustande [223, 225] (siehe auch Kap. 5.1). Die Oberfläche einer C_{60} -Insel ist stark korrigiert ($\Delta x \sim 1$ nm und mit einer $\Delta h \sim 0,5$ nm). Diese Aufrauung stellt ein echtes Hindernis für die laterale Beweglichkeit der Käfige dar und ist folglich verantwortlich für die Bildung der etwas abgewinkelten Strukturen, die die oberste Oberflächenschicht dekorieren. Abbildung 99b zeigt die Änderungen der C_{60} /HOPG-Oberfläche nach dem Heizen der Oberfläche auf 1100 K. Die resultierende Oberfläche ist fast identisch mit einer reinen HOPG-Oberfläche, d.h. die C_{60} -Käfige wurden vollständig von der Oberfläche desorbiert. Wie durch die C_{60} -TD-Spektren nachgewiesen wurde, wird die vollständige Sublimation bei Temperaturen um 600 K abgeschlossen (der C_{60} -Film existiert nicht mehr).

Im nächsten Schritt wurde ein analoges Experiment mit den oxidierten C_{60} -Filmen durchgeführt. Abbildung 99c zeigt ein AFM-Bild eines $C_{60}O_x$ -Films, der mit einer O-Dosis von $4,2 \times 10^{16}$ Atom/cm² oxidiert wurde. Die Aufnahme der Sauerstoffatome in den C_{60} -Film beeinflusst die Topographie nur geringfügig. Auch dieser Film wurde auf 1100 K geheizt. Das AFM-

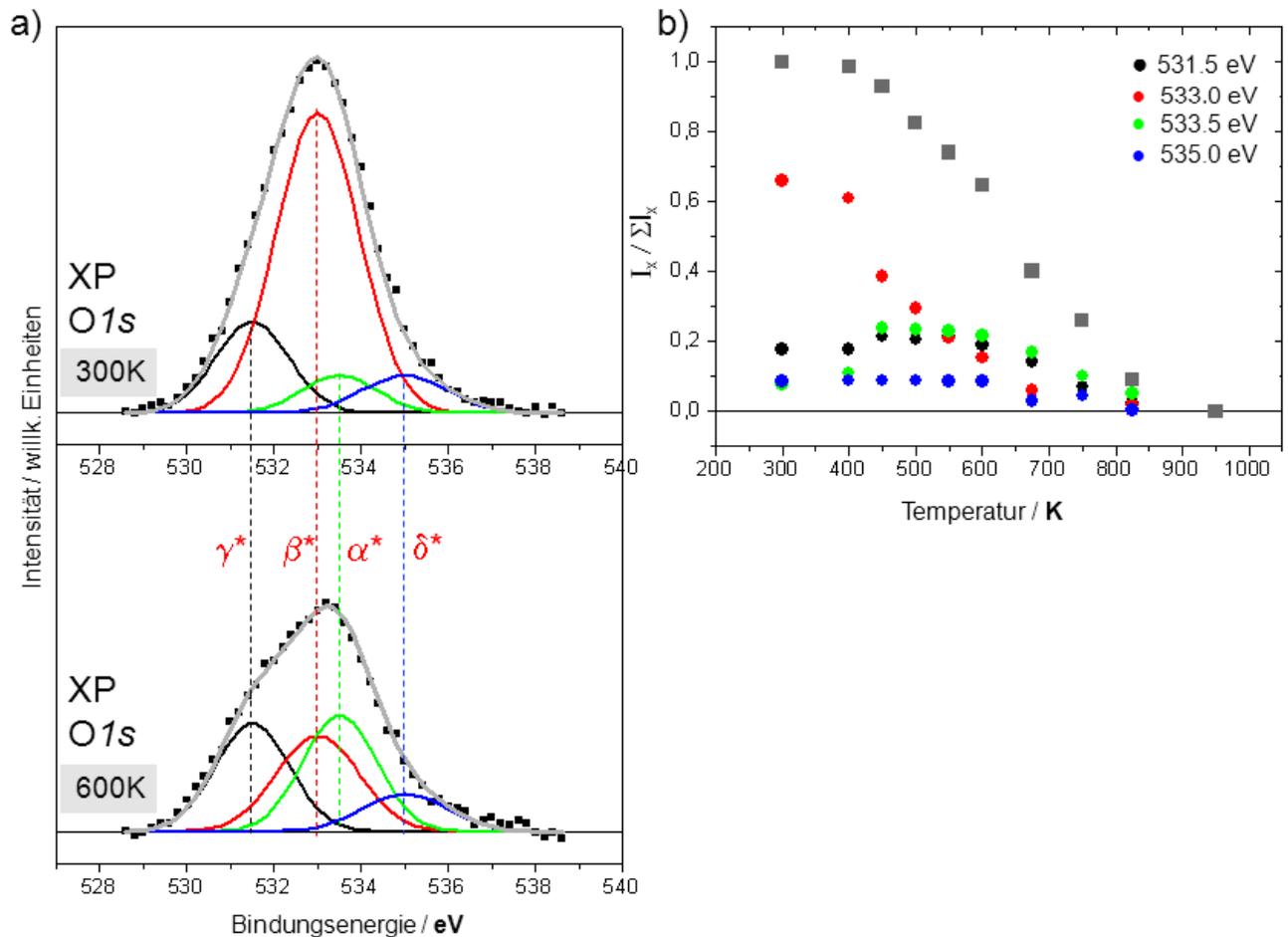


Abbildung 98: a) XP-O_{1s}-Spektren eines typischen C₆₀O_x-Films vor und nach dem Heizen; b) Intensitäten der relevanten Fit-Komponenten als Funktion der Oberflächentemperatur.

Bild wird nach dem Heizprozess nach wie vor von großen runden Inseln dominiert (Abb. 99d). Die mittlere Größe der Inseln nach dem Heizprozess skaliert mit der exponierten Sauerstoffmenge. Nach der XP-O_{1s} Studie erwartet man keinen Sauerstoff in den verbliebenden Inseln, d.h. die Inseln im Bild d) zeigen ausschließlich eine neue Kohlenstoffphase. Diese Inseln bestehen aus kovalent gebundenen Kohlenstoffkäfigen, die nach den erhaltenen UP-Spektren (Abb. 95a) einen metallischen Charakter aufweisen.

Die Bildung der Oxidschichten ist kinetisch gehindert. Bei der Ausbildung einer oxidierten Schicht von ca. 3 MLE wird die weitere Sauerstoffaufnahme deutlich reduziert. Die resultierende Deckschicht besteht aus einem Netzwerk von -C₆₀-O-C₆₀-Ketten. Die Sauerstoffatome, die zwischen benachbarten C₆₀-Käfigen platziert sind, sind für die erhöhte Stabilität der Oxidfilme verantwortlich. Die C₆₀-Desorptionstemperatur T* und damit auch die Bindungsenergie E_b der C₆₀-Käfige als Bestandteile der Oxidschicht steigen mit der mittleren Anzahl der Sauerstoffatome pro Käfig, d.h. mit dem Oxidationsgrad, an. Die mittlere Bindungsenergie E_b

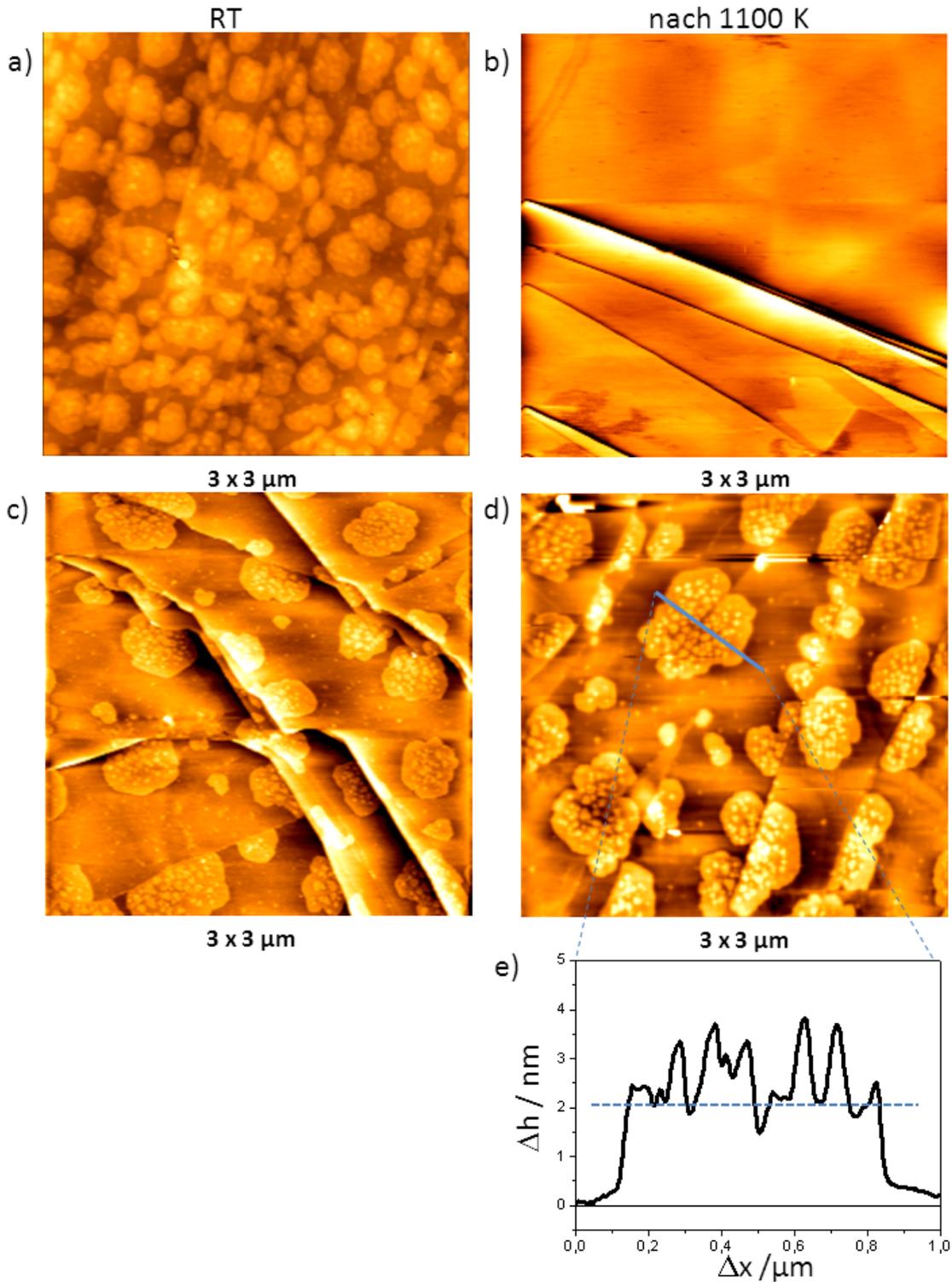


Abbildung 99: AFM-Bilder eines reinen 2 MLE dicken C₆₀-Films a) bei RT, b) nach Heizen des Films bis 1100 K (= vollständige Sublimation). Im Vergleich dazu die Oberflächentopographie eines 2 MLE dicken C₆₀O_x-Films, c) bei RT, d) nach dem Heizvorgang bis 1100 K und e) Höhenprofil einer Insel nach Tempern bis 1100 K.

steigt von $\sim 1,6$ eV für reine C₆₀-Filme auf $\sim 2,1$ eV für vollständig oxidierte Schichten an. Die Massenspektren der flüchtigen Reaktionsprodukte aus den oxidierten Filmen weisen keine C₆₀O_x-Moleküle auf. Stattdessen verläuft die thermische Zersetzung der oxidierten Filme im Wesentlichen über die gleichzeitige Desorption von CO, CO₂, O₂ und C₆₀ im Temperaturbereich um T*. Die beobachtete CO- und CO₂-Emission wurde dem thermisch induzierten Zerfall und der Fragmentierung einiger C₆₀O_x-Käfige zugeordnet. Dieser Schritt ist der Auslöser für die weitere Freisetzung der reinen C₆₀-Käfige aus dem Bulk. Die Emission der flüchtigen Komponenten, CO, CO₂, und C₆₀, konkurriert mit der thermisch aktivierten Bildung einer neuen stabilen Kohlenstoffphase, die aus sauerstofffreien C₆₀-Polymeren besteht.

6.2 D₂-Emission von C₆₀D_x-Filmen

Die Wasserstoffspeicherung ist ein aktuelles Thema, das von vielen Arbeitsgruppen untersucht wird [289, 290]. Denn die Konversion eines Wasserstoffmoleküls zum Wasser stellt eine saubere Energiequelle dar. Dieses Potential könnte eventuell genutzt werden, um die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe als eine Energiequelle in Zukunft gänzlich zu ersetzen. Das erste Problem stellt bei einer mobilen Energiequelle eine effiziente Speicherung der Wasserstoffmoleküle in porösen Feststoffen dar. Ein Wasserstoffspeicher muss zwei Kriterien erfüllen: maximale Wasserstoffdichte bei minimalem Gewicht. Desweiteren sollte das Herauslösen der Wasserstoffmoleküle aus dem porösen Gerüst bei Temperaturen erfolgen, die möglichst nur leicht die RT übersteigen. Fullerenmaterialien sind für den Aufbau eines mobilen Wasserstoffspeichers potentiell gut geeignet [291]. In diesem Kapitel werden einige Experimente zur Speicherung von D-Atomen in C₆₀-Fulleriten beschrieben. Der Schwerpunkt lag hier auf den elementaren Prozessen, die zur thermisch aktivierten Wiedergewinnung des Wasserstoffs in Form der D₂-Emission führen können.

In vorherigen Arbeiten der Abteilung zur Speicherkapazität der Deuterofullerene, D_xC₆₀, hat man die elementaren Schritte, die zu der thermisch aktivierten D₂-Emission führen, systematisch untersucht [292]. Man hat herausgefunden, dass die Aktivierungsbarriere für die D₂-Emission durch Dotierung der D_xC₆₀-Phasen mit Alkalimetallen deutlich herabgesetzt werden kann. Unter besten experimentellen Bedingungen findet die D₂-Emission aus den so entstehenden Cs_yD_xC₆₀-Phasen schon bei 500 K statt (ein Maximum bei 610 K). Die Anlagerung der Cs⁺-Ionen an der Oberfläche eines D_xC₆₀-Käfigs führt zur thermisch aktivierten Dissoziation der -C-D-Bindungen. Anschließend findet die Rekombination benachbarter D-Atome statt: -C-D + D-C- → -C-C- + 2D → -C-C- + D₂. In der besagten Studie wurde das Deuterofullerenmaterial auf der Basalfläche des HOPG-Substrates deponiert und untersucht. Dies ist keine ausgesprochen katalytisch aktive Unterlage. Man kennt allerdings katalytisch aktive Oberflächen bei vielen technologisch relevanten Prozessen (z.B. Ru(0001) bei der CO→CO₂ Konversion). Die Frage nach der Rolle der Substratoberfläche bei der Aktivierung der D₂-Emission motivierte unsere nachfolgenden Untersuchungen. Der Fokus liegt auf einem Vergleich der D₂-Aktivität an HOPG- und Au(111)-Oberflächen.

Wir beginnen mit der Sublimation des D_xC₆₀-Materials. Hierzu stellt sich die Frage, wie sich die experimentellen Bedingungen bei der Deuterierung der C₆₀-Fullerite auf das Sublimationsverhalten des D-modifizierten Materials auswirken. Zunächst wurde die Abhängigkeit von der Temperatur, bei der die Deuterierung durchgeführt wurde, untersucht. Abbildung 100a zeigt (T/M)-Diagramme der Sublimation, die für 14 MLE dicke deuterierte C₆₀-Filme auf HOPG gemessen wurden (T_S = 425, 500, 550 und 600 K; D-Dosis = 2x10¹⁷ D/cm²). Das (T/M)-

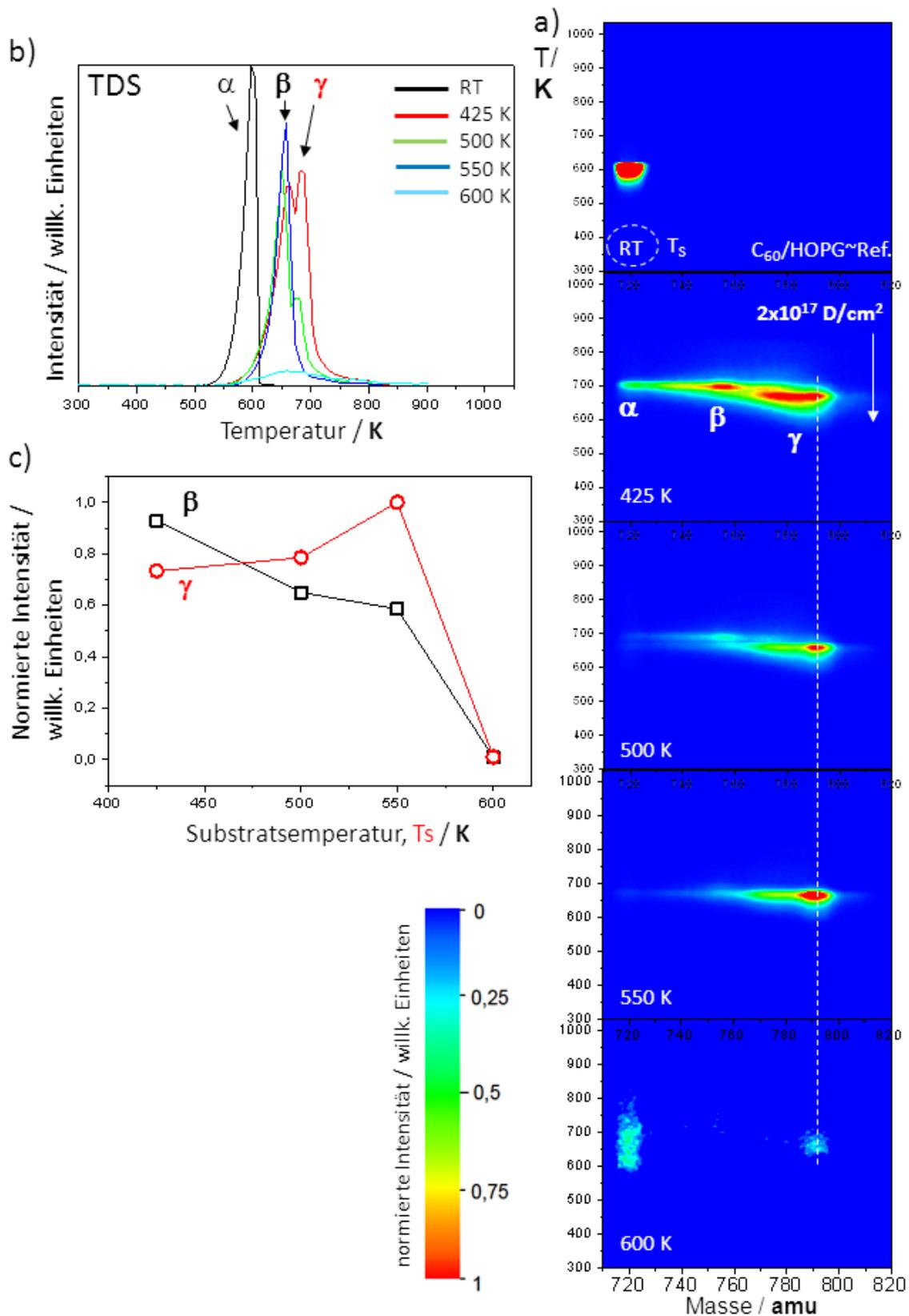


Abbildung 100: a) Sublimationsdiagramme (T/M-Diagramme) reiner 14 MLE dicker C₆₀-Filme auf HOPG, die bei verschiedenen Oberflächentemperaturen T_S deuteriert wurden, b) C₆₀-TD-Spektren der C₆₀D_x-Filme; c) Die Intensität der β- und γ-Komponenten in Abhängigkeit von T_S (HOPG Unterlage).

Referenzdiagramm (oben) illustriert die Sublimation der C_{60} -Käfige (600 K/720 amu) aus dem *vdWaals*-stabilisierten Material als einzige flüchtige Komponente. Das (T/M)-Diagramm des D_xC_{60} -Films, der bei $T_S \sim 425$ K deuteriert wurde, zeigt dramatische Änderungen des Sublimationsverhaltens. Der waagerechte Sublimationsstreifen bei 660-700 K signalisiert ein breites Spektrum der emittierten flüchtigen D_xC_{60} -Moleküle. Man kann in dem Streifen drei Intensitätsmaxima erkennen: $\alpha \rightarrow C_{60}$, $\beta \rightarrow C_{60}D_x$, $\gamma \rightarrow C_{60}D_{36}$. Während die γ -Komponente bei ca. 662 K in die Gasphase überführt wird, kommt die zweite Komponente β bei 685 K in die Gasphase (siehe Abb. 100b). Der Effekt der Erhöhung der Deuterierungstemperatur führt zu einer Auslöschung der α - und β -Komponenten und einer Verstärkung der γ -Komponente (siehe auch die Projektionen auf die T-Achse in Abb. 100c). Bei $T_S = 550$ K ist nur noch die γ -Komponente sichtbar, deren Intensität den maximalen Wert erreicht. Weitere Erhöhung der $T_S \sim 600$ K führt zu einer dramatischen Reduzierung der gesamten Intensität; im (T/M)-Diagramm sind nur noch Spuren der α - und γ -Komponenten sichtbar. In diesem Temperaturbereich findet schon die C_{60} -Desorption statt und es kommt nicht zur Bildung der Deuterofullerene. Nimmt man die Menge an sublimierten $C_{60}D_{36}$ -Moleküle als Maß des Deuterierungsgrades an, so zeigen die (T/M)-Diagramme, dass bei $T_S = 550$ K die höchste Deuterium-Menge gespeichert werden konnte.

Um die Rolle des Substrates bei der thermischen Stabilität der $C_{60}D_x$ -Phasen zu erfassen, wurden die gleichen Experimente auf Au(111)-Oberflächen durchgeführt. Zunächst sollten experimentelle Bedingungen gefunden werden, bei denen ein Optimum der Speicherkapazität von D erreicht werden konnte. Die Intensität des γ -Peaks wurde als Maß der Deuterierung genommen. Durch Variationen der Deuterierungstemperatur T_S , der Schichtdicke Δ und der D-Dosis D wurde $I_{max}(\gamma)$ gefunden. Das (T/M)-Referenzdiagramm des $C_{60}/Au(111)$ -Systems (Abb. 101a) zeigt eindeutig drei C_{60} -Desorptionsmaxima α^* (600 K), β^* (800 K) und γ^* (960 K). Die Zuordnung der Peaks ist wie folgt: (α^*) Desorption aus den äußeren Lagen des C_{60} -Films ohne jeglichen Einfluss vom Substrat (Multilagenpeak), (β^*) Desorption der C_{60} -Käfige, die auf glatten Terrassen der Au(111)-Oberfläche adsorbiert sind, (γ^*) Desorption der C_{60} -Käfige, die an Oberflächendefekten gebunden sind (wird im Kapitel 7.2 genau diskutiert).

Die T_S -Abhängigkeit der (T/M)-Diagramme der deuterierten C_{60} -Filme zeigt deutliche Unterschiede zum Sublimationsverhalten, das auf HOPG-Oberflächen beobachtet wurde. Im Gegensatz zum $C_{60}D_x/HOPG$ -System löscht hier die Deuterierung die C_{60} -Sublimation nicht aus. Stattdessen verschiebt sich Peak α^* mit steigender T_S zu höheren Desorptionstemperaturen (~ 680 K). Parallel dazu verschwindet der γ^* -Peak. Nur der Peak β^* scheint von der steigenden Deuterierungstemperatur nicht beeinflusst zu sein. Auffallend ist auch die Tatsache, dass die Deuterierung nicht über die Ausbildung eines β -Peaks abläuft. Man erkennt schwache Spuren leicht deuterierter Käfige ($C_{60}D_{x < 36}$). Es scheint so zu sein, dass die Deuterierung bevorzugt zur

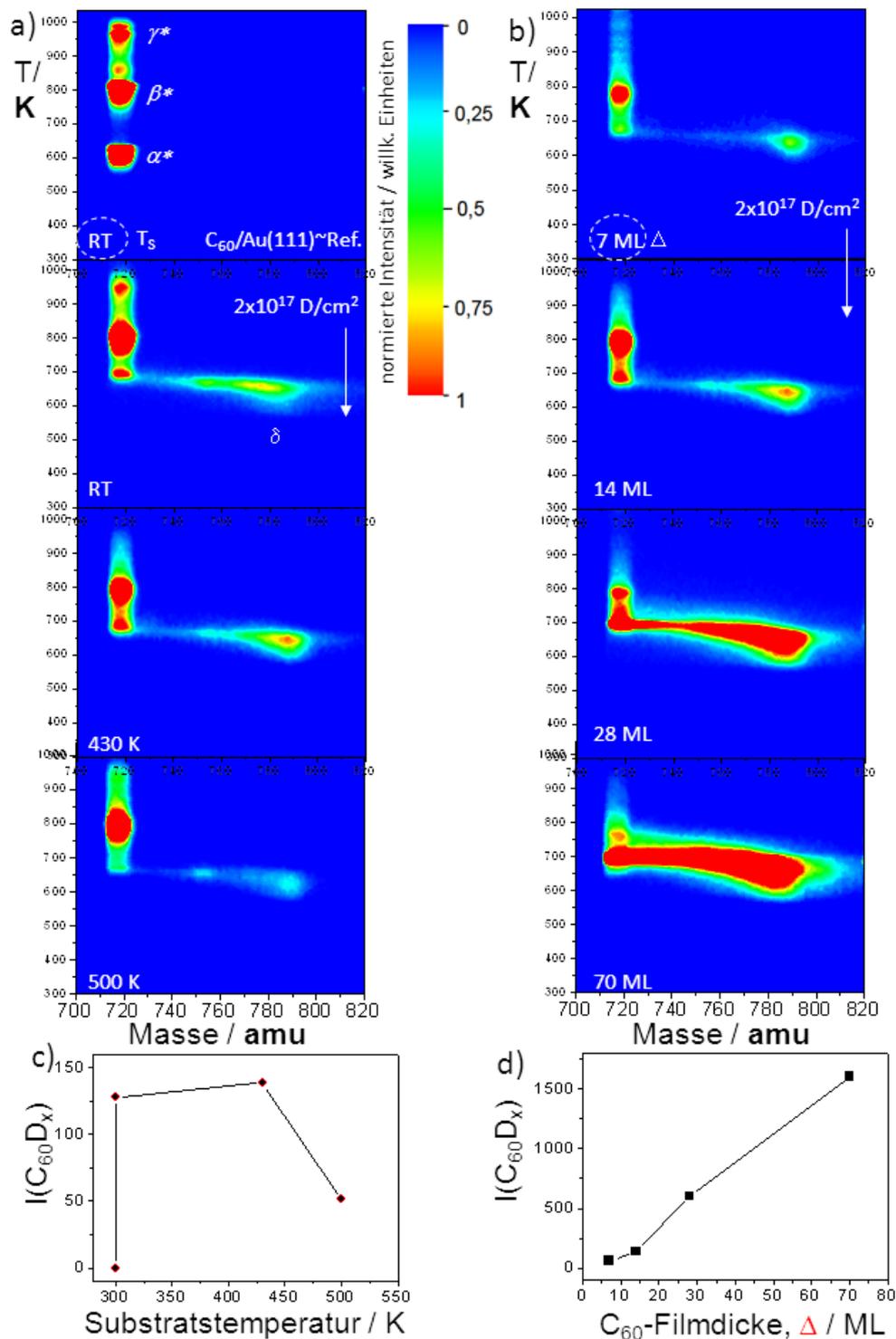


Abbildung 101: a) Sublimationsdiagramme unterschiedlicher reiner C_{60} -Filme auf Au(111), die bei unterschiedlichen T_S -Temperaturen deuteriert wurden (Filmdicke: 14 MLE, D-Dosis: 2×10^{17}); b) Sublimationsdiagramme der resultierenden $C_{60}D_x$ -Filme in Abhängigkeit von der Dicke des C_{60} -Films (Δ : 7, 14, 28, 70 MLE). Alle Filme wurden der gleichen Deuterierungsprozedur ausgesetzt: 2×10^{17} D-Atom/cm², $T_S = 430$ K); c) Intensität der sublimierten Deuterofullerene als Funktion der Deuterierungstemperatur T_S ; d) Integrierte Intensität der emittierten Deuterofullerene als Funktion der Dicke des C_{60} -Films.

Bildung hochdeuterierter Käfige führt ($C_{60}D_{x>18}$). Bei $T_S \sim 450$ K erreicht man den höchsten Deuterierungsgrad (Maximum der Intensität des γ -Peaks). Bei $T_S \sim 500$ K muss die Bildung der Deuterofullerene mit der Desorption der $C_{60}D_x$ konkurrieren, wodurch der Peak γ auf die Hälfte reduziert wird (siehe Abb. 101c: $I(C_{60}D_x)=F(T_S)$). Die Entstehung einer $-C-D$ -Bindung ist ein exothermer Prozess, der keine thermische Aktivierung braucht. Die hier gefundene Abhängigkeit von T_S kann also nur auf die Kinetik der Deuterierung eines Multilagenfilms zurückgeführt werden, d.h. auf den thermisch aktivierten Transport der Edukte. Ein D-Atom muss einen noch nicht vollständig deuterierten C_{60} -Käfig finden, um eine $-C-D$ -Bindung zu kreieren. Dies kann nur durch thermisch aktivierte Interdiffusion der C_{60} -Käfige und der D-Atome erfolgen: D-Atome penetrieren die Deckschicht auf ihrem Weg in das reaktive Bulk und C_{60} -Käfige diffundieren an die Oberfläche hinaus. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen (D-Dosis = 2×10^{17} Atom/cm², $\Delta = 14$ MLE) kann man die maximale Aufnahmefähigkeit des Films durch den Mittelwert $x^* = N(D)/N(C_{60})$ beschreiben. Unter der Annahme, dass unter optimalen Bedingungen ($T_S \sim 450$ K) alle C_{60} -Käfige in $C_{60}D_{36}$ konvertiert werden, erhält man den effektiven Haftkoeffizienten der Deuterierung von $\sim 0,25$ ($N(D) = 2 \times 10^{17}$; $N(C_{60}) = 14 \times 10^{14}$). Bei der angebotenen D-Dosis wird jeder C_{60} -Käfig im Mittel vier Mal getroffen, um eine C-D-Bindung zu kreieren. In allen (T/M)-Diagrammen der $C_{60}D_x/Au(111)$ -Filme findet die Sublimation der Deuterofullerene in einem Temperaturbereich unter dem α^* -Peak statt, d.h. unter dem C_{60} -Multilagenpeak. Das Resultat spiegelt die Stabilität der entstandenen Deckschicht wider, die aus fast vollständig terminierten $C_{60}D_{36}$ -Käfigen besteht. Die Wechselwirkung benachbarter Käfige ist aufgrund der leicht erhöhten Käfig-Käfig-Distanz deutlich schwächer als es im C_{60} -Fulleritmaterial der Fall war. Die thermisch induzierte Entfernung der $C_{60}D_{36}$ -Deckschicht (Peak γ) ermöglicht die Sublimation des C_{60} -Bulkmaterials (Peak α^*).

Im nächsten Experiment wurden unterschiedlich dicke C_{60} -Filme ($\Delta: 7 \rightarrow 70$ MLE) nacheinander unter den gefundenen optimalen Reaktionsbedingungen (D-Dosis = 2×10^{17} Atom/cm², $T_S \sim 430$ K) deuteriert. Abbildung 101b zeigt die entsprechenden (T/M)-Diagramme der resultierenden $C_{60}D_x/Au(111)$ -Filme. Mit steigender C_{60} -Schichtdicke wächst die gesamte Intensität der $C_{60}D_x$ -Sublimation an und gleichzeitig verschiebt sich das Spektrum der Deuterofullerene zu niedrigeren Deuterierungsgraden, d.h. die Anzahl der nicht-vollständig deuterierten Käfige, $C_{60}D_{x<36}$, wächst mit der Schichtdicke an. Der Effekt wird verständlich, wenn man die mittleren Deuterierungsgrade vergleicht: Während bei einem 70 MLE dicken Film x den nominellen Wert von ~ 28 erreicht, steigt der Wert bei dem 7 MLE dicken Film auf ~ 282 . Das erste Diagramm (7 MLE) in Abbildung 101b zeigt eigentlich nur die C_{60} -Desorption einer Monolage und die Sublimation der gesättigten $C_{60}D_{36}$ -Moleküle (β^* und γ -Peaks). Es sind keine Spuren des β -Zustandes zu sehen. Dagegen zeigt sich bei dem 70 MLE dicken Film ein starkes Signal für alle niedrig deuterierten Moleküle, $C_{60}D_x$ $0 < x < 36$. Der Vergleich zeigt deutlich, dass das

Heizen der Probe einen thermisch aktivierten Massentransport im deuterierten Film bewirkt, der dann für eine (extensivere) Verteilung der gespeicherten D-Atome sorgt. Damit wird die Ausbildung des Endzustandes (sichtbar als γ -Peak) reduziert. Die absolute Speicherkapazität der C₆₀-Filme wächst mit der Schichtdicke (siehe Abb. 101d). Bei Schichtdicken ~ 70 MLE wurde noch keine Sättigung der Deuterierung erreicht. Diese könnte man nur durch deutliche Erhöhung der D-Dosis erreichen ($\sim 10^{20}$ D/cm²). Zusammenfassend kann man feststellen, dass die thermisch aktivierte Umwälzung der deuterierten Filme die Speicherkapazität der dicken C₆₀-Filme deutlich erhöhen kann. Die Diagramme zeigen auch, dass die C₆₀-Käfige, die die unterste Monolage ausbilden, nicht an der thermisch induzierten Umwälzung teilnehmen können. Man beobachtet keine C₆₀D_x-Emission auf dem Temperaturniveau, auf dem der β^* -Zustand desorbiert (siehe Abb. 102).

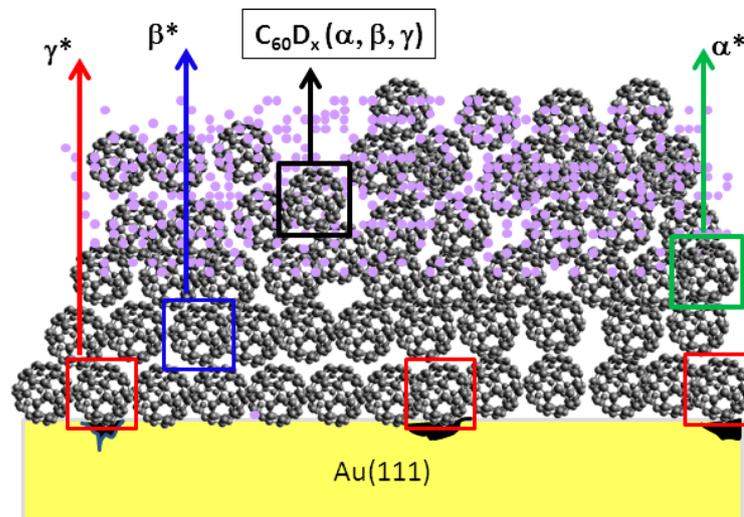


Abbildung 102: Schematische Darstellung der möglichen Sublimationszustände eines C₆₀D_x-Films auf Au(111)-Oberfläche. α ($x < 5$), β ($10 < x < 25$), γ ($30 < x < 40$): markieren die flüchtigen C₆₀D_x-Moleküle, $\alpha^* \rightarrow$ Sublimation der nicht-deuterierten C₆₀-Käfige aus dem Bulk, $\beta^* \rightarrow$ C₆₀-Desorption aus der untersten Monolage, $\gamma^* \rightarrow$ Desorption der C₆₀-Käfige, die an Defekten in der Au(111)-Oberfläche gebunden waren.

Man kann sich vorstellen, dass der thermisch induzierte Zerfall der C₆₀D_x-Filme in Analogie zur Zersetzung der C₆₀O_x-Filme über die Fragmentierung der Bestandteile erfolgt, d.h. auch kleine Fragmente (CD, C₂D₂, C₂D, D₂ und andere) sind im Sublimationsspektrum zu finden. Mehrere in diesem Zusammenhang aufgenommene Massenspektren (2-50 amu) während der Sublimation haben lediglich die Emission von D₂-Molekülen gezeigt. Das Resultat steht also im Kontrast zu den Oxidationsexperimenten, die starke CO- und CO₂-Emission als Fragmentierungsnachweis erbracht haben. Offensichtlich destabilisiert die O-Addition zum C₆₀-Käfig die Käfigstruktur deutlich stärker, als dies in deuterierten C₆₀-Molekülen der Fall ist.

In nächsten Teil der Arbeit sollen die Mechanismen der D₂-Emission geklärt werden. Zunächst wurden die experimentellen Bedingungen der Deuterierung der C₆₀-Filme im breiten Parameterbereich variiert (T_S, Δ, Dosis), um ein Maximum der D₂-Emission zu finden. Entsprechend wurden D₂-TDS-Kurven von C₆₀D_x-Filmen aufgenommen, die bei unterschiedlichen T_S (300, 375, 425, 450 und 500 K) erzeugt wurden. In Abbildung 103 sind diese D₂-TD-Spektren als Funktionen der Deuterierungstemperatur T_S (Abb. 103a), der C₆₀-Filmdicke Δ (Abb. 103b) und der D-Dosis (Abb. 103c) gezeigt. In allen Messungen startete die Emission bei ~ 400 K und verschwand spätestens bei 700 K im Rauschen. Unter optimalen Bedingungen weist die Emission zwei Maxima bei T(1)~ 550 K und T(2)~ 600 K auf.

- Abbildung 103a zeigt die Abhängigkeit der D₂-Emission von der Deuterierungstemperatur (Δ= 14 MLE, D-Dosis= 2x10¹⁷ Atom/cm²). Der nominelle Deuterierungsgrad bleibt in allen Experimenten zur T_S-Abhängigkeit konstant (x= 142). Ein Maximum der D₂-Ausbeute wurde im Bereich T_S= 375-425 K gefunden, d.h. deutlich unter dem T_S-Wert, der zur Maximierung der C₆₀D₃₆-Komponente erforderlich ist.
- Die Abhängigkeit der integralen D₂-Intensität, I(D₂), von der C₆₀-Filmdicke (2-140 MLE), die jeweils bei optimalen Deuterierungsparametern (T_S= 425 K, D-Dosis= 2x10¹⁷ Atom/cm²) deuteriert wurden, zeigt ein deutliches Maximum für einen ca. 14 MLE dicken Film (siehe Abb. 103b). Das Resultat entspricht einem nominellen mittleren Deuterierungsgrad x von ~ 142.
- Die Abhängigkeit der D₂-Emission von der D-Dosis wurde am Beispiel eines 14 MLE dicken C₆₀-Films bei T_S= 425 K untersucht (siehe Abb. 103c und 104). Unterhalb einer D-Dosis von 5,6x10¹⁴ Atom/cm² (x~ 0,4) konnte keine D₂-Emission mehr gemessen werden. Ein Maximum der D₂-Emission konnte bei einer D-Dosis von ~ 4x10¹⁶ Atom/cm² gefunden werden (x= 28). Man könnte den nominellen Deuterierungsgrad x nehmen und nach einem Kriterium für die D₂-Emission suchen. Die Emission startet, wenn 4 > x > 0,4 und wird bei x > 1000 deutlich geschwächt. Man beobachtet die D₂-Emission in einem sehr breiten Bereich der x-Werte (28 < x < 1000). Folglich ist der Deuterierungsgrad x kein empfindliches Kriterium der Emission.

Man kann den Emissionsprozess als ein Resultat von drei nacheinander folgenden Prozessen beschreiben: (1) Exponierung zum atomaren Deuterium (mit einem effektiven Haftkoeffizient ~ 0,25), (2) Speicherung der D-Atome im C₆₀-Film (vorwiegend als C₆₀D₃₆), (3) thermisch induzierte Rekombination der -C-D-Bindungen und die D₂-Emission, -C-D+D-C- → -C-C- + D₂ (rekombinative Dedeuterierung). Bei diesem Szenario kann die gesamte Konversionsrate, Y(D→D₂), abgeschätzt werden. Die gesamte Kaskade, D→[C₆₀D_x/Au]→D₂, läuft mit einer Wahrscheinlichkeit von > 10⁻⁴ pro D-Atom und C₆₀-Käfig ab. Unter optimalen Bedingungen

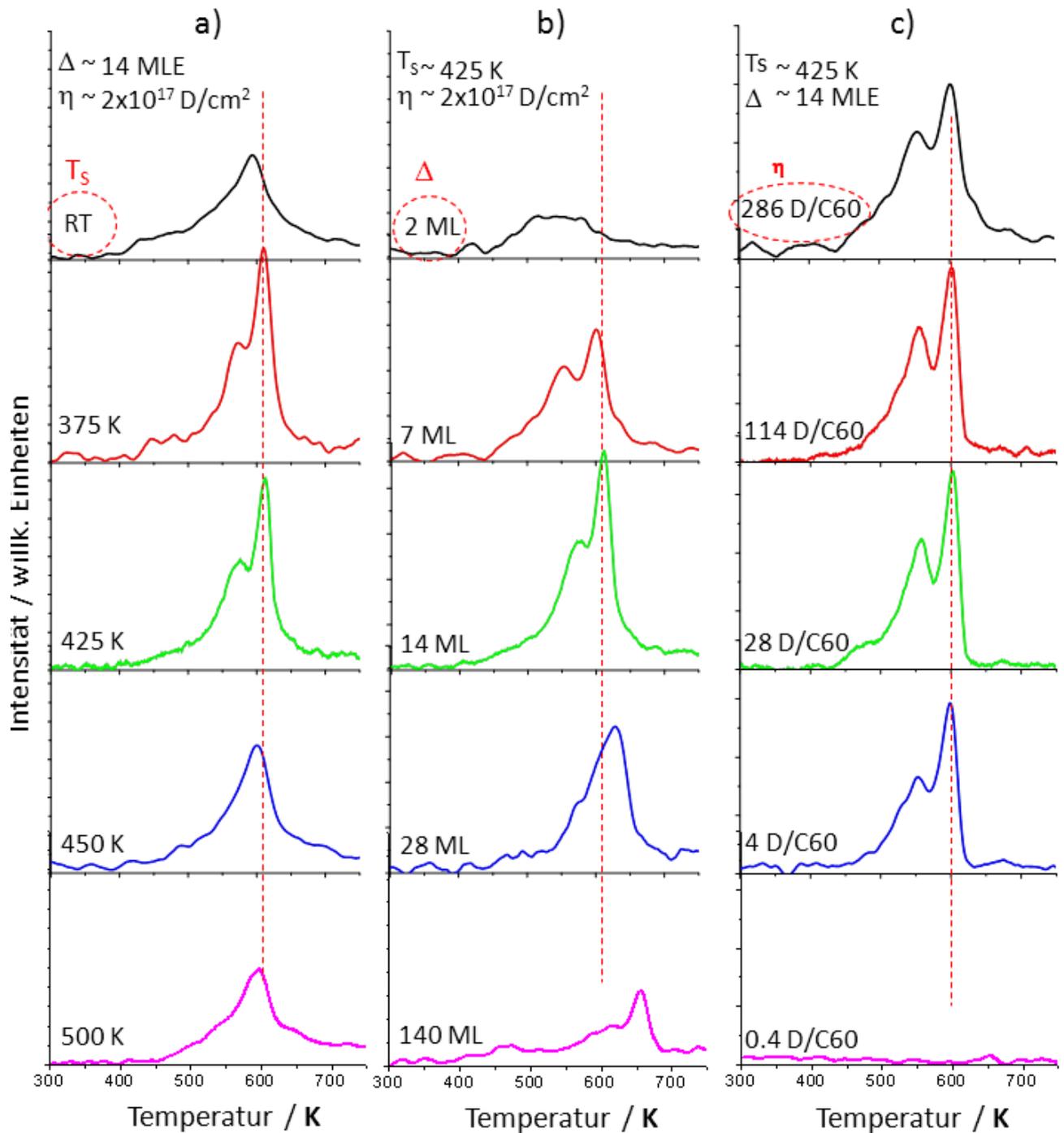


Abbildung 103: D₂-TD-Spektren für verschiedene C₆₀D_x/Au(111)-Filme in Abhängigkeit von T_S, Δ und D-Dosis, entsprechend Abb. (a), (b) und (c).

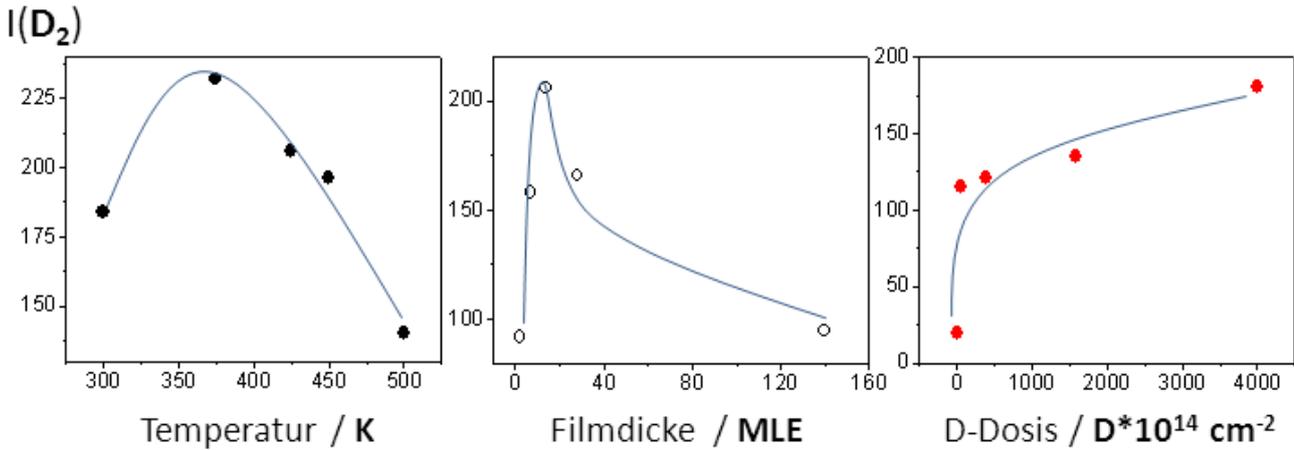


Abbildung 104: Abhängigkeit der integralen D_2 -Intensitäten $I(D_2)$ aus Abbildung 103 als Funktion von T_S , Δ und D-Dosis.

und bei der Annahme des effektiven Haftkoeffizienten von 0,25 erreicht die Konversionsrate $Y(D \rightarrow D_2)$ einen Wert von $\sim 10^{-3}$.

Vergleicht man die Sublimation der $C_{60}D_x$ -Phase mit der D_2 -Emission, stellt man fest, dass es keine Korrelation zwischen der Ausbeute der $C_{60}D_{36}$ - und der D_2 -Emission gibt (siehe Abb. 105). Ebenso zeigt die Abhängigkeit der D_2 -Emission vom Deuterierungsgrad x kein ausgeprägtes Maximum. Folglich scheint es keine Bulkphase ($C_{60}D_{x^*}$ -Phase (z.B. $8 < x < 14$)) zu geben, die im Temperaturbereich 400-700 K zerfällt und dabei die D_2 -Emission bewirkt (zwei benachbarte Käfige, $[C_{60}D_{x^*}][C_{60}D_{x^*}]$, die nur mit Dispersionskräften stabilisiert sind, sublimieren statt zu fragmentieren). Es bleibt also nur noch die Substratoberfläche, die in der Lage zu sein scheint, die $C_{60}D_x$ -Phase so zu aktivieren, dass es zur D_2 -Emission kommen kann. Dieser Verdacht einer katalytischen Rolle des Substrates wurde im folgenden Experiment bestätigt. Zwei identische Filme wurden auf HOPG und Au(111) deponiert und unter identischen Bedingungen deuteriert (optimale Reaktionsbedingungen, T_S , Δ und D-Dosis). Anschließend wurden D_2 -TD-Spektren aufgenommen. Abbildung 106 zeigt den Vergleich und ein Schema eines $C_{60}D_x$ auf Au(111).

Beide Systeme weisen keine D_2 -Emission im Niedertemperaturbereich $T < 500$ K auf. Der deuterierte C_{60} -Film auf der HOPG-Oberfläche zeigt eine steigende D_2 -Emission ab ~ 650 K. Ab dieser Temperatur steigt die Intensität mit der Temperatur fast exponentiell an. Dieses Verhalten kann man damit erklären, dass Deuteriumatome während der Deuterierung ins Volumen der HOPG-Probe interkalieren. Die beobachtete D_2 -Emission ist dann eine Folge der Diffusion der D-Atome bzw. der D_2 -Moleküle an die Oberfläche, wo die Desorption stattfindet. Dagegen findet die D_2 -Emission aus dem $C_{60}D_x/\text{Au}(111)$ -System im Temperaturbereich unter 700 K statt.

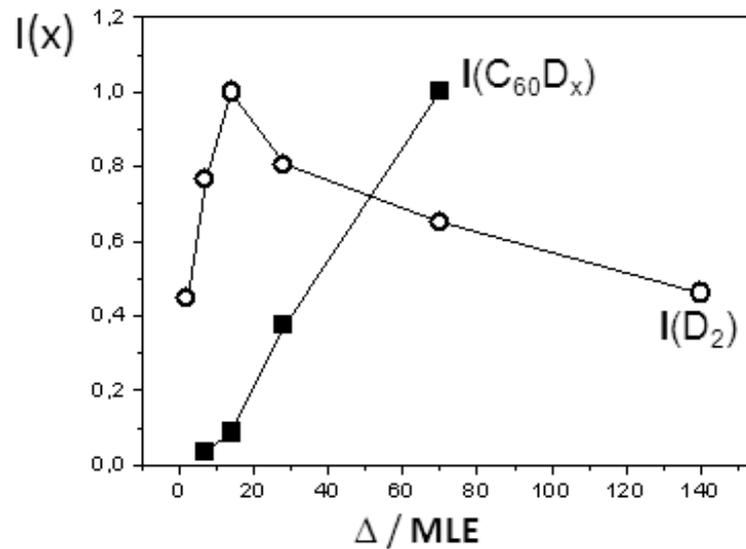


Abbildung 105: Normierte Sublimationsintensität der Deuterofullerene, $I(C_{60}D_x)$, im Vergleich zur integralen D₂-Emission, $I(D_2)$, beide als Funktionen der C₆₀-Filmdicke Δ ($T_S= 400$ K, D-Dosis= 2×10^{17} D/cm², Au (111)).

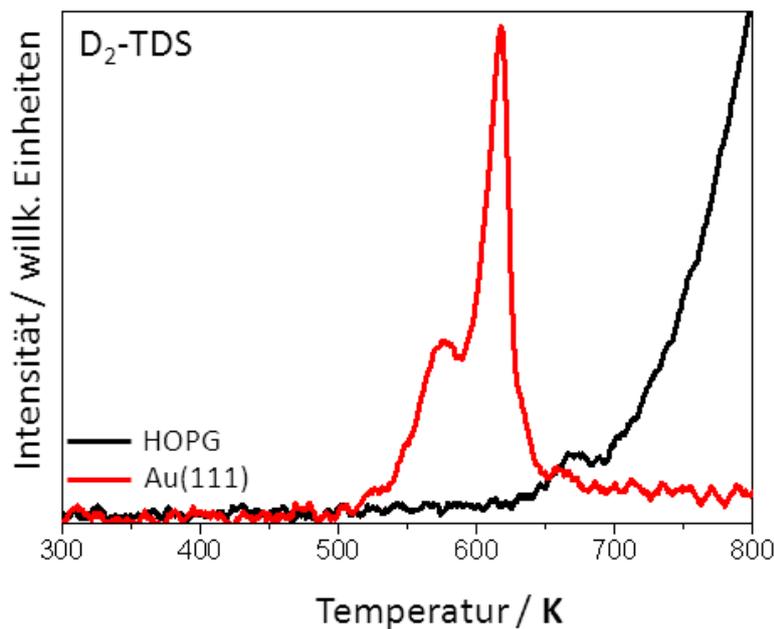


Abbildung 106: D₂-TD Spektren zweier deuterierter C₆₀-Filme, die jeweils auf HOPG- (schwarze Kurve) und auf Au(111)-Substrat (rote Kurve) deponiert wurden (Schema eines C₆₀D_x auf Gold).

Man erkennt zwei starke D₂-Emissions-Peaks, die bei 575 und 610 K zentriert sind. Es ist offensichtlich, dass die Goldoberfläche diese Reaktion katalysiert und zur Entstehung des D₂ führt. Der Vergleich zeigt, dass die Au-Oberfläche für die beobachtete D₂-Emission verantwortlich ist. Die verantwortlichen elementaren Prozesse können zurzeit noch nicht eindeutig geklärt werden. Weitere Experimente sind nötig, um die Prozesse zu identifizieren. Es scheint jedoch plausibel zu sein, dass die Dehydrierung der C₆₀D_x-Käfige an Oberflächendefekten, Au(*), stattfindet: C₆₀D_x + Au(*) → D₂ + C₆₀D_{x-2}. Im Moment kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass ein solcher Schritt auch zum irreversiblen Kollaps der stark gebundenen C₆₀D_x-Käfige führt.

6.3 Polymerisierung der Fullerite durch C₂-Adsorption

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch neuartige „all-carbon“ Kohlenstoffkompositmaterialien erzeugt. Durch Deponierung der C₂-Anionen auf dünne C₆₀-Filme konnten Fullerite in Polymere konvertiert werden. Um das zu zeigen, wurde zunächst die thermische Stabilität der Polymerfilme mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS, MSTDS) untersucht. Mit weiteren Untersuchungen wurden die elektronische Struktur (UPS, XPS), die Schwingungseigenschaften (SERS, Raman-Spektroskopie) und die Topographie der Filme (AFM) charakterisiert.

Die C₂/C₆₀-Filme wurden in zwei Stufen hergestellt: Zunächst wurde ein dicker C₆₀-Film auf eine HOPG-Oberfläche deponiert und anschließend darauf C₂ abgeschieden. Beide Abscheidungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. C_n⁻-Projektile wurden mittels der Magnetronsputterquelle hergestellt (siehe Kap. 4.3.). Abbildung 107 zeigt ein Anionen-Massenspektrum (C₁-C₇) der Kohlenstoffcluster, die in der Magnetronsputterquelle erzeugt wurden. Man kann sehr gut voneinander getrennte C_n-Cluster erkennen. Die mittlere kinetische Energie der C₂-Ionen wurde auf ~ 9 eV reduziert. Der Fluss der C₂-Anionen an der Probe betrug ~ 2 nA. Unter der Annahme, dass die Neutralisation mit einer Haftwahrscheinlichkeit von ~ 1 abläuft und eine elementare Ladung pro Haftvorgang übertragen wird, kann die Gesamtmenge der deponierten C₂ aus dem Ionenstrom berechnet werden. Desweiteren wurde die Anzahl der deponierten C₂-Moleküle wie folgt normiert:

$$1 \text{ MLE}(C_2) = 1 \text{ MLE}(C_{60}) = 10^{14} \text{ Käfige/cm}^2$$

A. Thermische Stabilität der hergestellten C₂/C₆₀-Filme

Die thermische Stabilität der hergestellten C₂/C₆₀-Filme wurde zunächst mithilfe der Massenspektrometrie untersucht. Ein frisch erzeugter C₂/C₆₀-Film, wurde vor das Massenspektrometer gestellt und mit konstanter Heizrate von 2,5 K/s im Bereich 300-1100 K geheizt. Das Massenspektrometer akkumuliert alle flüchtigen Komponenten der Sublimation im Massenbereich 700-840 amu. Ein Beispiel des erhaltenen integrierten Massenspektrums (IMS) ist in Abbildung 108 gezeigt (Θ = 10 MLE C₂; Δ = 16 MLE C₆₀). Das IMS des mit C₂-dotierten C₆₀-Films weist eine Reihe gut voneinander getrennter Peaks auf, die den folgenden Produkten entsprechen: C₆₀, C₆₁, C₆₂, C₆₄ und C₆₆ (rote Linie). Die geradzahigen Cluster C₆₂, C₆₄ und C₆₆ illustrieren die Bildung der Produkte der einfachen C₂-Addition durch die C₆₀-Käfige des Films. Die Intensität der C₆₁-Clusterionen ist deutlich schwächer als die der gradzahlig Nachbarn. Man könnte zunächst die schwache Komponente als ein Produkt der Dissoziation der C₆₂-Spezies interpretieren. Allerdings haben unsere TDS-Experimente mit C₆₆, C₆₄ und C₆₂ [293] keine

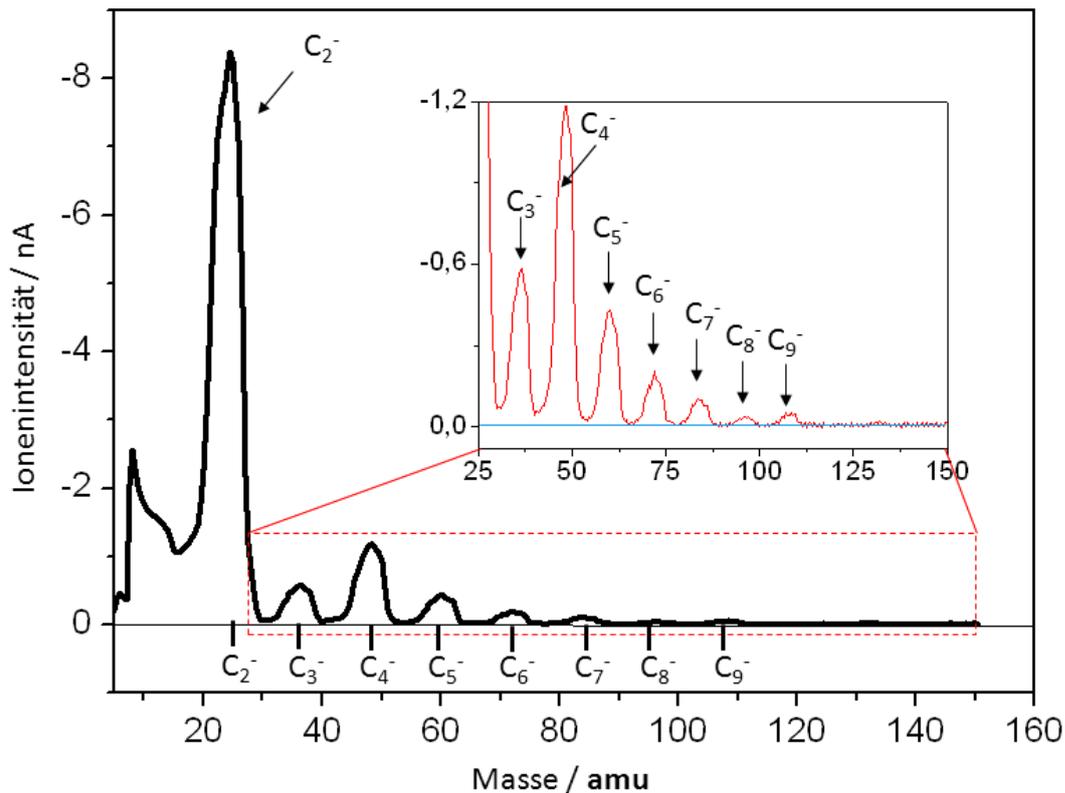


Abbildung 107: Anionen-Massenspektrum eines C_n -Ionenstrahls aus der Magnetronsputterquelle.

signifikanten $C_{(60+2n-1)}$ -Signale in den zugehörigen Massenspektren ergeben. Folglich konnte das C_{61} -Signal im Massenspektrum wie folgt erklärt werden: i) C_2 dissoziiert schon während der Deponierung oder beim Heizen des polymerisierten Films, ii) C_{61} entsteht als ein Produkt der Fragmentierung der polymerisierten C_{62}^- bzw. C_{64} -Käfige. Die IMS-Messung zeigt, dass C_{66} die schwerste Spezies im Sublimationsspektrum der C_2/C_{60} -Filme darstellt. Man kann nicht ausschließen, dass die kinetische Energie eines einfallenden C_2 -Ions auch zur Fragmentierung der C_{60} -Käfige führen könnte [294]. Im Massenbereich 610-710 amu konnten aber keine Spuren der fragmentierten Komponenten (außer C_{58}) nachgewiesen werden. Die C_{58} -Intensität entsprach ca. 1% des C_{60} -Ionensignals, was normalerweise bei der Fragmentierung der C_{60} -Käfige durch Elektronenstossionisierung beobachtet wird.

Das Intensitätsverhältnis $\eta(C_{62}) = I(C_{62})/I(C_{60})$ kann als Maß der effektiven Wahrscheinlichkeit der Bildung von sublimierbarer C_{62} -Spezies verstanden werden. In allen Experimenten lag der $\eta(C_{62})$ -Wert im Bereich $< 10^{-2}$. Entsprechende η Werte für C_{64} -Käfige waren deutlich niedriger.

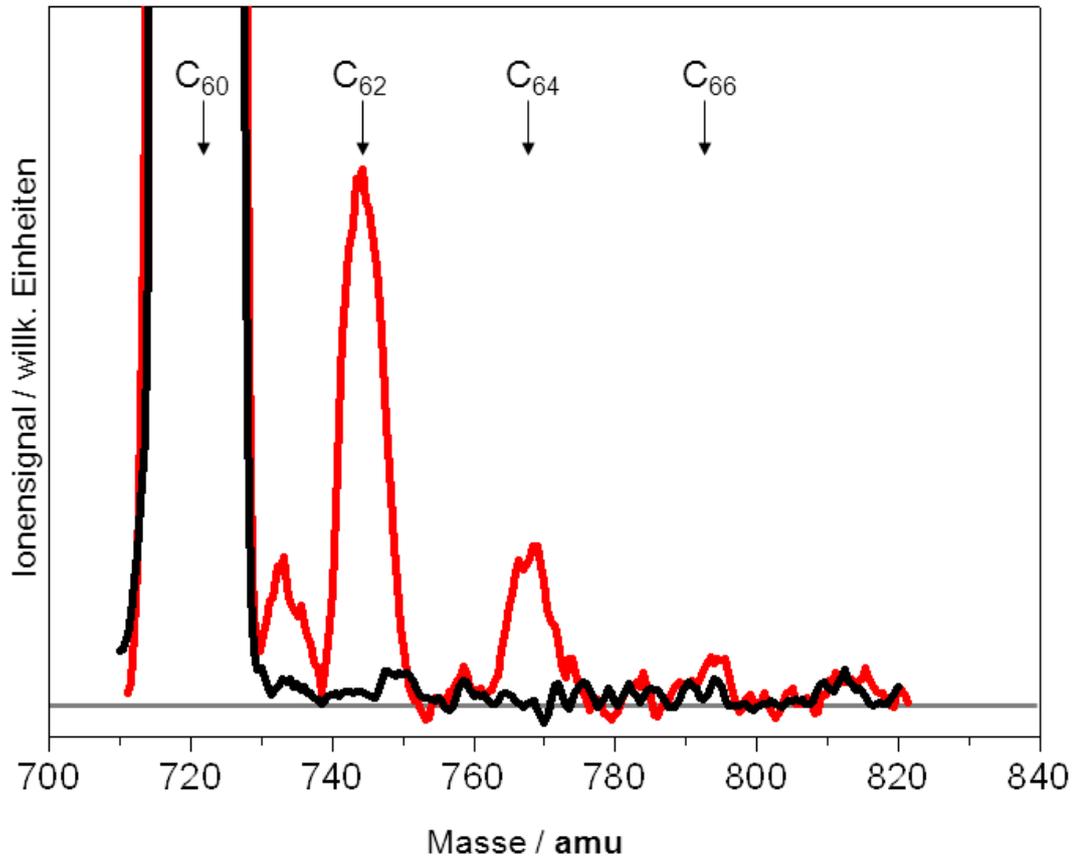


Abbildung 108: Desorptions-Massenspektrum eines reinen 16 MLE dicken C_{60} -Films (schwarze Linie) und eines C_2/C_{60} -Films (rote Linie) jeweils auf HOPG, ($\Theta = 10$ MLE C_2 , $\Delta = 16$ MLE C_{60} , $E_{kin} = 9$ eV, $\beta = 2,5$ Ks⁻¹) [293].

Die IM-Spektren der C_2/C_{60} -Filme zeigen eine Abhängigkeit von der C_2 -Dosis (Abb. 109, $\Delta = 8$ MLE). Für C_2 -Bedeckungen bis $\sim 0,1$ MLE steigt die relative Desorptionsausbeute $\eta(C_{62})$ nahezu linear mit Θ an. Oberhalb $0,1$ MLE nimmt die Steigung von $\eta(C_{62})$ allmählich ab und erreicht schließlich bei 1 MLE eine Sättigung. In diesem Fall erhält man $\eta(C_{62}) = 2 \times 10^{-3}$. Bei $\Theta < 0,1$ MLE ist $\eta(C_{64})$ im Vergleich zu $\eta(C_{62})$ sehr gering. Erst bei $\Theta > 0,1$ MLE steigt die Intensität der C_{64} -Komponente. Allerdings bleibt $\eta(C_{64})$ immer kleiner als $\eta(C_{62})$.

Abbildung 110 illustriert die Abhängigkeit der C_{62} -Desorptionsausbeute von der Schichtdicke des vordeponierten C_{60} -Films Δ auf HOPG. In diesem Versuch wurden zunächst gleiche Mengen an C_2 -Ionen auf unterschiedlich dicke C_{60} -Filme deponiert ($\Theta = 1$ MLE, $E_{kin} \sim 9$ eV, $T_S = 300$ K). Dabei wurde eine starke Abhängigkeit $I(C_{62})$ von Δ beobachtet. Im Bereich der dünneren C_{60} -Filme (< 6 MLE) steigt $I(C_{62})$ linear mit Δ an und sättigt erst bei dickeren Schichten (> 10 MLE). Die geringe C_{62} -Ausbeute für dünne C_{60} -Filme kann durch die Haftung der C_2 -Radikale an der nicht überall bedeckten HOPG-Oberfläche erklärt werden. Die Graphitoberfläche wirkt hier als C_2 -Falle und verhindert somit die Reaktion mit C_{60} -Käfigen.

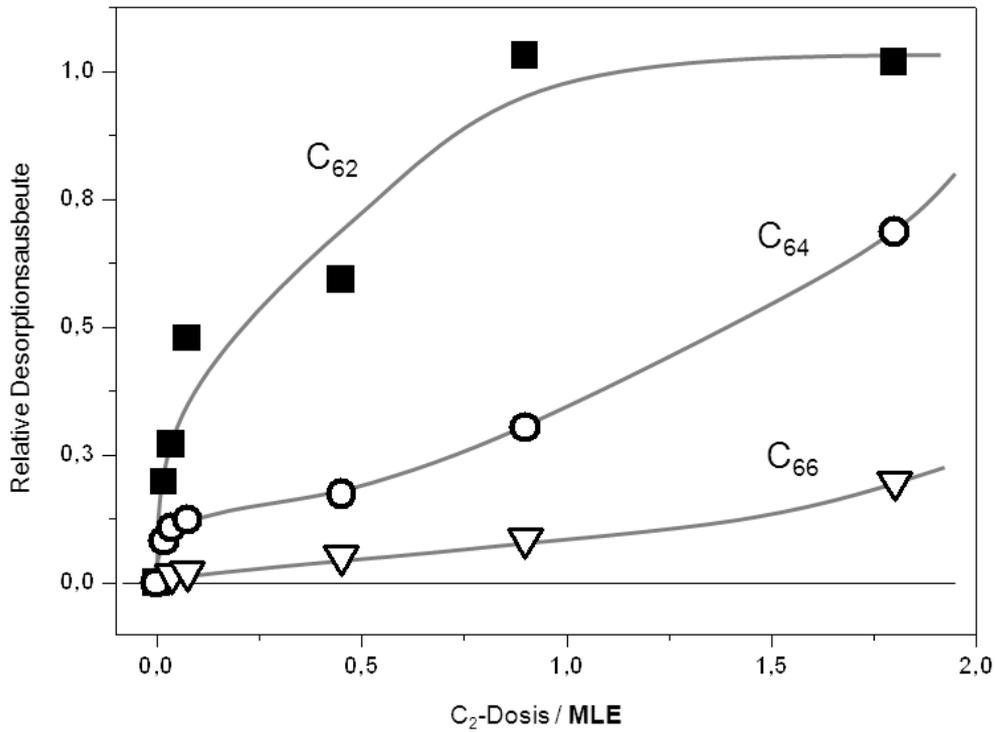


Abbildung 109: Relative Desorptionsausbeuten der C₆₂-, C₆₄-, und C₆₆-Komponenten eines C₂/C₆₀ Films auf HOPG als Funktion der C₂-Dosis, ($\Delta = 8$ MLE, $E_{kin} = 9$ eV, $\beta = 2,5$ K/s) [293].

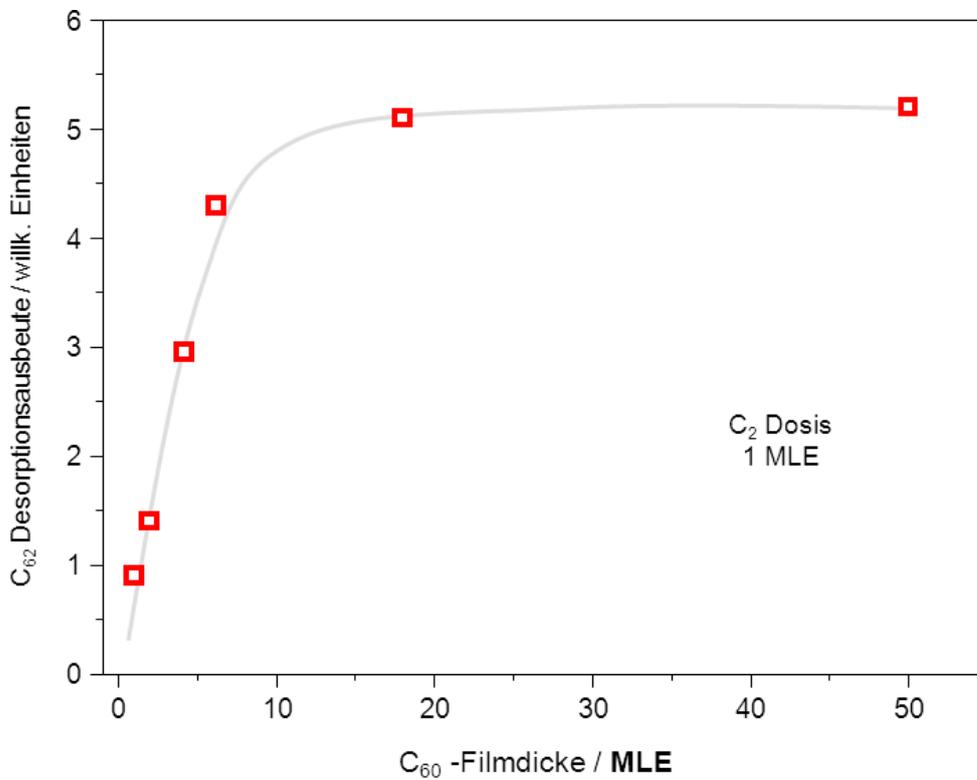


Abbildung 110: Die Desorptionsausbeute der C₆₂-Komponente eines C₂/C₆₀ als Funktion der C₆₀-Filmdicke (C₂-Dosis: Θ 1 MLE, $E_{kin} = 9$ eV, $\beta = 2,5$ K/s) [293].

Auch bei größeren Filmdicken (~ 6 MLE) können einige der deponierten C₂-Radikale die freien Bereiche zwischen benachbarten Domänen passieren und die Substratoberfläche erreichen.

Weitere Experimente haben gezeigt, dass man den Verlauf der C₂-Addition durch Erhöhung der kinetischen Energie der C₂-Anionen steuern kann. Abbildung 111a zeigt zwei IM-Spektren der Desorption zweier C₆₀-Filme, die jeweils mit ~ 1 MLE C₂ belegt wurden, jedoch bei unterschiedlichen kinetischen Energien der aufprallenden C₂-Ionen: ~ 9 eV und 114 eV (jeweils schwarze und rote Kurve). $I(C_{61})$ steigt über den gemessenen Bereich kontinuierlich mit E_{kin} an (siehe Abb. 111b).

Man beobachtet zunächst eine Erhöhung der C₆₂-Desorptionsausbeute mit steigender kinetischer Energie. Bei $E_{kin}^* \sim 20$ eV jedoch wird die Ausbeute gesättigt und bleibt dann über den gesamten Bereich unabhängig von der kinetischen Energie. $I(C_{61})$ ist bei einer Aufprallenergie von ~ 20 eV vergleichbar mit $I(C_{62})$. Diese Abhängigkeit kann durch die stoßinduzierte Dissoziation der C₂-Radikale erklärt werden.

Die IMS-Daten zeigen, dass der thermische Zerfall der C₂/C₆₀-Filme auch über die C₆₀-Emission verläuft. Abbildung 112a zeigt eine Reihe von C₆₀-TD-Spektren der C₂/C₆₀-Filme als Funktion der C₂-Menge ($\Delta \sim 18$ MLE). In den Spektren werden drei voneinander gut unterscheidbare Desorptionspeaks beobachtet. Diese werden im Folgenden als A, B und C bezeichnet. Der intensivste Desorptionspeak A ist auf der Temperaturachse bei $T_A \sim 580$ K positioniert und seine Position bleibt unabhängig von der C₂-Bedeckung (Θ) konstant. Seine Intensität, I_A , nimmt mit steigender C₂-Dosis Θ ab und verschwindet vollständig bei $\Theta \sim 24$ MLE. Der zweite Desorptionspeak B taucht erst bei $\Theta \sim 2$ MLE auf. Mit steigender C₂-Dosis beginnt die Bildung einer Schulter bei $T_B = 610$ K und mit weiter steigender Θ verschiebt sich diese kontinuierlich aufwärts. Bei höchsten Bedeckungen entwickelt sich der Desorptionspeak B zu einem gut isolierten scharfen Peak bei $T_B = 660$ K. Der schwächste, aber immer noch gut unterscheidbare Peak C ist bei $T_C \sim 915$ K zentriert. Er wird mit zunehmender C₂-Bedeckung breiter und intensiver. Der Einschub in Abbildung 112a zeigt die Θ -Abhängigkeit der relativen desorbierbaren C₆₀-Menge. Die Funktion $I(C_{60})[\Theta]$ zeigt, dass die relative Menge der desorbierten C₆₀-Käfige stetig abnimmt. Dieses Verhalten wird mit der Tatsache erklärt, dass mehrfach kovalent benetzte C₆₀-Käfige nicht desorbierbar sind, -C₆₀-C-C-C₆₀-. Bei $\Theta \sim 20$ -25 MLE bleibt dann entsprechend nach dem Heizvorgang mehr als 50% der deponierten C₆₀-Menge auf der Oberfläche zurück. Das Material, das diesen Heizvorgang überlebt, stellt eine weitere interessante neue Kohlenstoffphase dar.

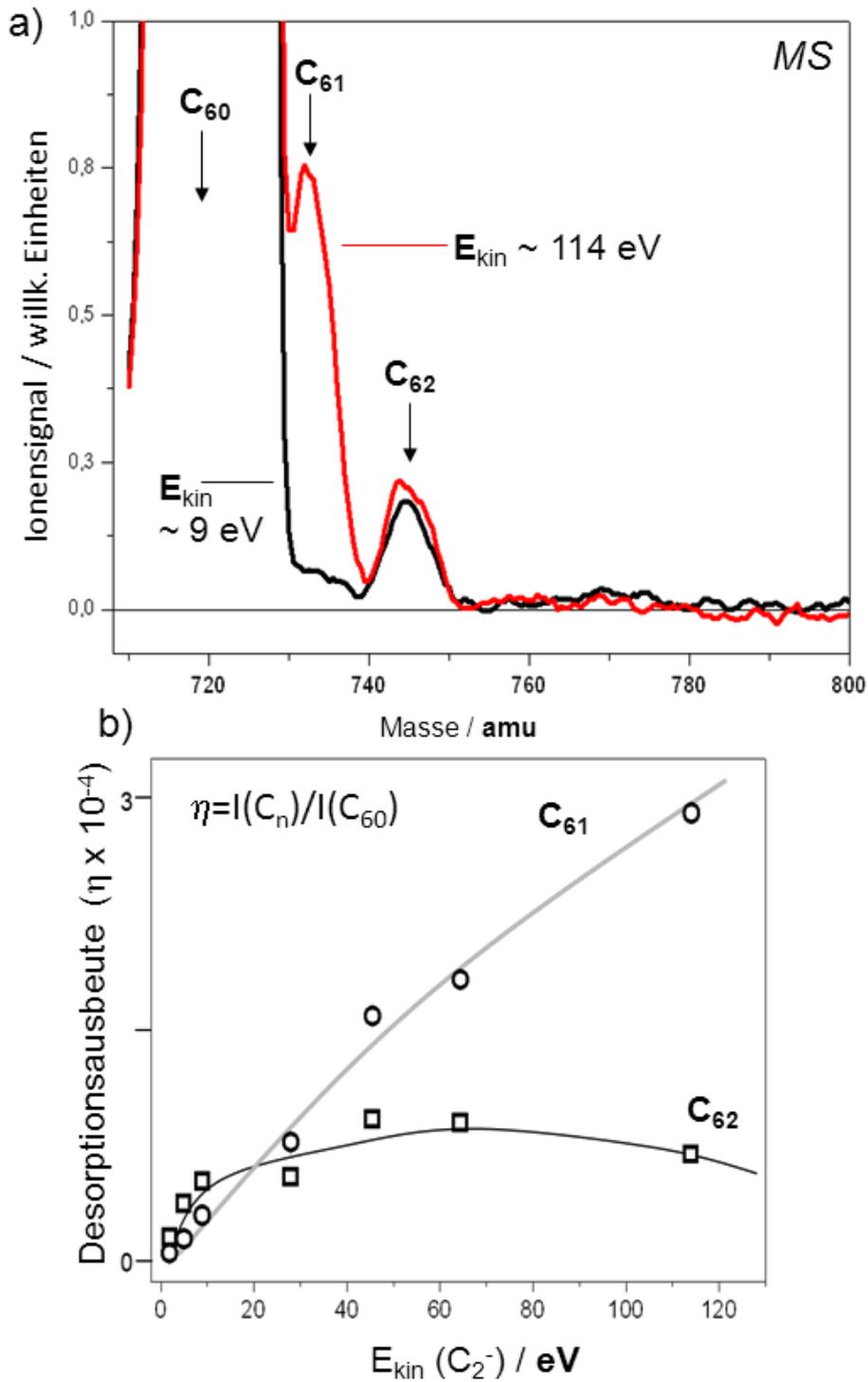


Abbildung 111: a) IMS-Kurven für verschiedene C_2/C_{60} -Filme auf HOPG, die bei unterschiedlichen C_2^- -Aufprallenergien (9 und 114 eV) erzeugt wurden, b) Desorptionsausbeute (η) der C_{61} - und C_{62} -Komponenten als Funktion der Einfalssenergien (E_{kin}) der C_2 -Anionen (1-114 eV) [293].

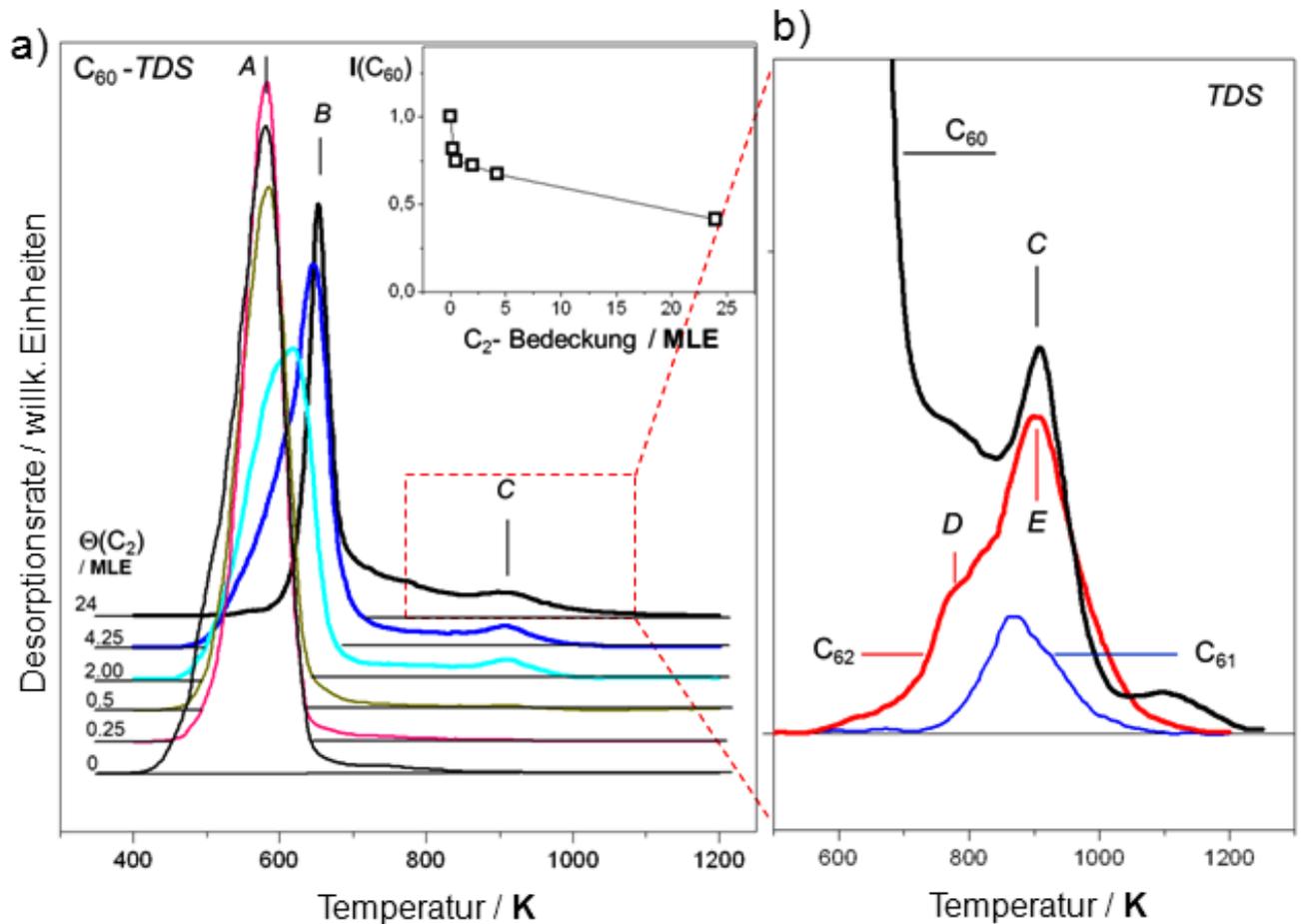


Abbildung 112: a) C_{60} -TD Spektren typischer C_2/C_{60} -Filme auf HOPG als Funktion der C_2 -Dosis (Θ : 0-24 MLE), b) C_{60} -, C_{61} - und C_{62} -TD Spektren eines C_2/C_{60} -Films im Hochtemperaturbereich [293] ($\Theta = 1$ MLE, $\Delta = 10$ MLE).

Wie aus Abbildung 112b erkennbar, korreliert der schwache C_{60} -TD-Zustand C mit der C_{61} - und C_{62} -Emission. Im Temperaturbereich 700-1100 K ist die C_{60} -Desorption immer durch signifikante C_{61} - und C_{62} -Emission begleitet. Das C_{62} -TD-Spektrum weist zwei Komponenten, D (800 K) und E (915 K), auf. Der Peak C im C_{60} -TD-Spektrum und die E-Komponente des C_{62} -TD-Spektrums weisen gleiche Desorptionstemperaturen auf ($T_{des} \sim 915$ K). Auch ein C_{61} -Desorptionsmaximum wird in diesem Temperaturbereich ~ 870 K zwischen Peak D und E des C_{62} beobachtet. Analoge TD-Spektren wurden für reine *nIPR*- C_{62} -Filme erhalten [226]. Abbildung 113 zeigt den Vergleich zwischen einem TD-Spektrum eines reinen *nIPR*- C_{62} -Films und der C_{62} -TD-Messung für einen C_2/C_{60} -Film. Die erste Schulter D stimmt sehr gut mit dem *nIPR*- C_{62} -TD-Spektrum überein.

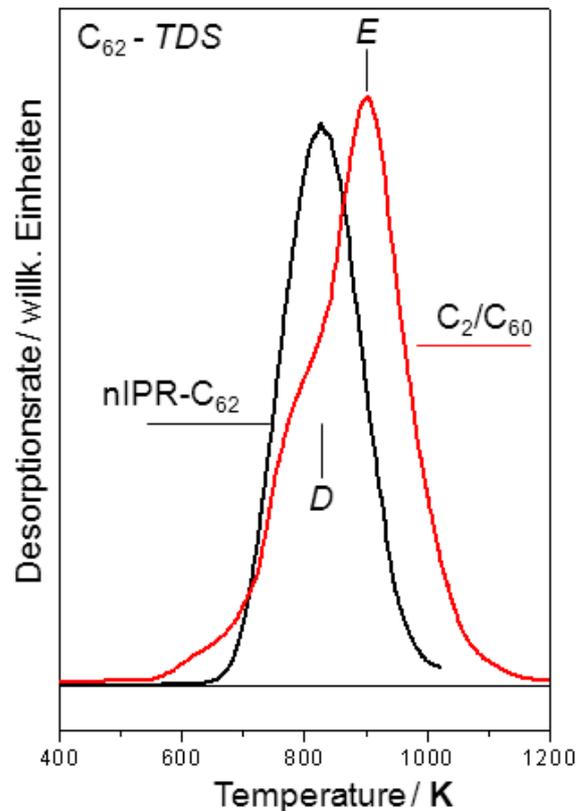


Abbildung 113: Repräsentatives C_{62} -TD Spektrum eines 20 MLE dicken $nIPR-C_{62}$ -Films (rote Linie) auf HOPG im Vergleich zum C_{62} -TD Spektrum gemessen an einem C_2/C_{60} -Film ($\Theta = 2$ MLE; $\Delta = 18$ MLE) [293].

Die Sublimationsstudie legt nahe, dass C_2 -Exponierung der C_{60} -Filme zur Additionsreaktion führt, d.h. es werden sowohl isolierte Adsorbatkomplexe, C_2/C_{60} , wie auch Polymere, $-C-C_{60}-C-C-C_{60}-$, gebildet. Die Übereinstimmung der Desorptionsspektren, C_{62} - und $nIPR-C_{62}$ suggeriert weiterhin, dass die C_2/C_{60} -Adkomplexe bei der Erwärmung in $nIPR-C_{62}$ -Käfige konvertiert werden können, d.h. das adsorbierte C_2 -Molekül wird in die Struktur des Kohlenstoffkäfigs mit eingeschlossen und ein neuer $nIPR$ -Käfig wird gebildet und anschließend desorbiert (als Peak E und D).

B. Elektronische Eigenschaften der C_2/C_{60} -Filme

Abbildung 114 zeigt ein repräsentatives UP-Spektrum (rote Linie) eines C_2/C_{60} -Filmes ($\Theta = 5$ MLE; $\Delta = 10$ MLE; $E_{kin} \sim 9$ eV, RT). Als Referenz wurden zwei UP-Spektren eines 10 MLE dicken C_{60} -Films (schwarze Linie) und einer HOPG-Oberfläche (graue Linie) hinzugefügt. Beide Referenzspektren zeigen VB-DOS-Strukturen in perfekter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [295, 296]. Während das Valenzband der HOPG-Oberfläche nur schwach strukturiert ist, ist das HOMO-Band des C_{60} -Films durch ein charakteristisches, starkes Dublett

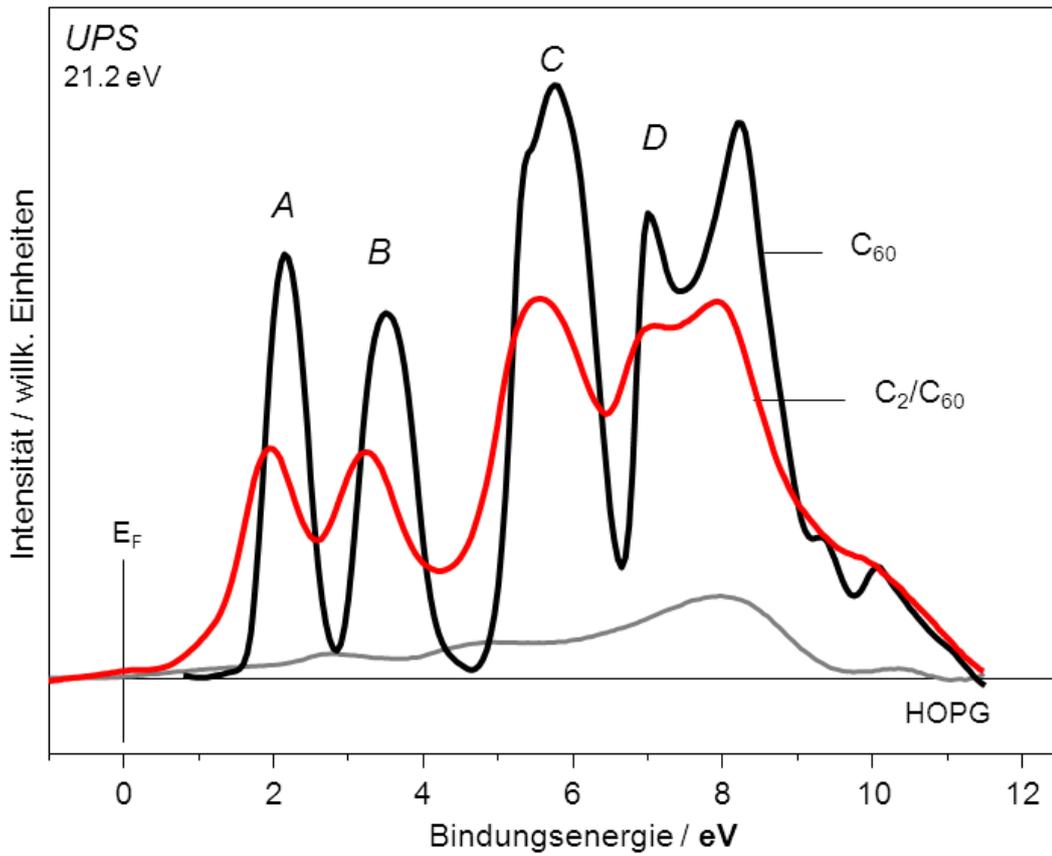


Abbildung 114: UP-Spektren des Valenzbereiches einer HOPG-Oberfläche (graue Linie) im Vergleich mit einem 10 MLE dicken C_{60} -Film (schwarze Linie) und einer C_2/C_{60} -Phase (rote Linie), jeweils auf HOPG [293], ($\Theta = 5$ MLE; $\Delta = 10$ MLE).

A (2,1 eV) und B (3,4 eV) dominiert. Die C_2 -Abscheidung ändert diese Bandstruktur erheblich. Allerdings bleibt die A-B-Dublett-Struktur immer noch deutlich sichtbar. Dies bedeutet, dass die C_2 -Adsorption die elektronische Struktur des C_{60} -Films nicht vollständig verändert hat (C_2/C_{60} -Adkomplexe). Ebenso kann man folgern, dass eine direkte C_2 -induzierte Fragmentierung der Käfige nicht stattfindet. Solch eine Fragmentierung würde zur Amorphisierung des Films führen. Das ist nicht der Fall, da das UP-Spektrum der C_2/C_{60} -Phase gänzlich anders ist als das bekannte Spektrum des amorphen Kohlenstoffs [28].

Eine genauere Analyse zeigt, dass während sich die UP-Spektren der C_2/C_{60} -Phase und eines C_{60} -Films ähneln, die Peaks der C_2/C_{60} -Phase weniger intensiv, leicht verschoben und deutlich verbreitert werden. In Abbildung 115 sind die UP-Spektren eines C_2/C_{60} -Films (punktirierte Linien) und eines reinen nIPR- C_{62} -Films (schwarze Linie) gezeigt. Im Einzelnen: (1) die C_2/C_{60} -Filme zeigen eine höhere Austrittsarbeit, $\delta\phi \sim 0,3$ eV, (2) das Oberflächen-Ionisationspotential (IP) der C_2/C_{60} -Filme ist $\sim 0,7$ eV geringer als bei reinen C_{60} -Fulleriten (IP = 7 eV [28]) und (3) das charakteristische A-B-Dublett wurde in ein HOMO-Band transformiert, welches am

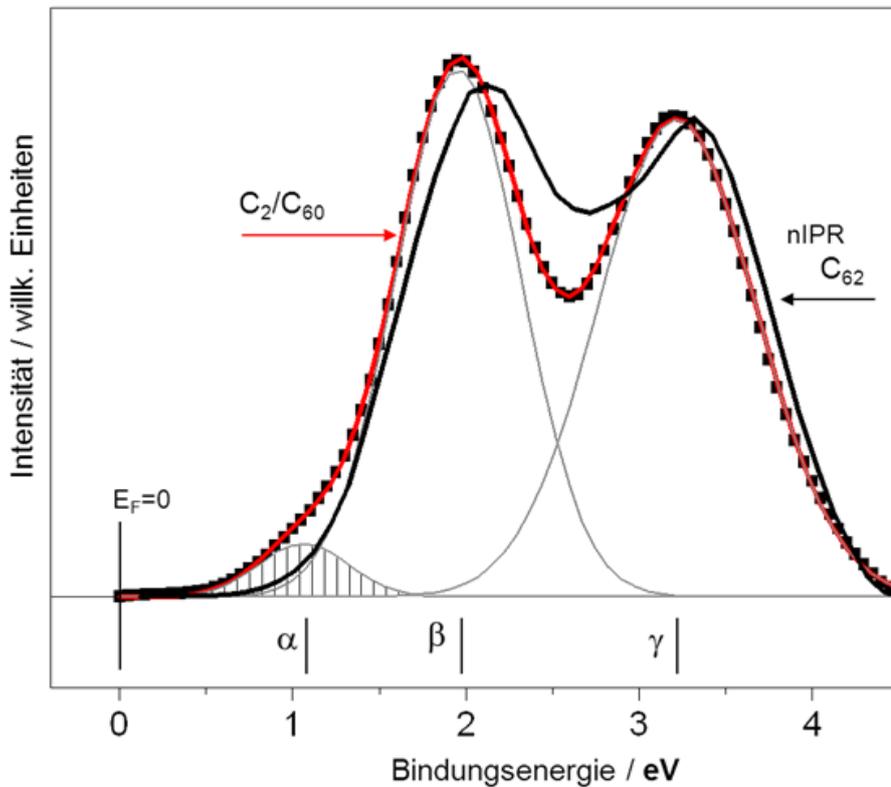


Abbildung 115: Vergleich der für einen 12 MLE dicken *nIPR*- C_{62} -Film (schwarze Linie) und einen C_2/C_{60} -Film (rote Linie), ($\Theta = 6$ MLE; $\Delta = 10$ MLE) auf HOPG gemessenen UP-Spektren. Das HOMO-Band des C_2/C_{60} -Films konnte mit drei Gauß-Komponenten (α , β und γ) gefittet werden [293].

besten durch eine Überlagerung von drei Gauß-Peaks angepasst werden kann (α , β und γ). β und γ sind jeweils bei 1,9 eV und 3,2 eV zentriert und der dritte schwache Peak α ist bei 1,1 eV positioniert.

Es wurde auch versucht, die Bandlücke des neuen C_2/C_{60} -Films zu bestimmen. Dafür wurde ein C_2/C_{60} -Film mit Cs dotiert ($\Theta = 20$ MLE; $\Delta = 20$ MLE). Die entsprechenden UP-Spektren sind in Abbildung 116 dargestellt und zeigen einen zusätzlichen Peak, der den besetzten LUMO-Zustand markiert. Eine HOMO-LUMO-Bandlücke Δ von $\sim 1,45 \pm 0,06$ eV konnte abgeleitet werden.

Die auffälligste Modifikation des UP-Spektrums, die durch C_2 -Adsorption auf den C_{60} -Filmen verursacht wird, ist die neue Komponente α ($E_b = 1,1$ eV). Dieser Peak erinnert an die HOMO-Struktur der $C_2-C_{60}-C_2-C_{60}$ -Polymere, die theoretisch vorhergesagt wurde [27]. Auch die elektronische Struktur der drei stabilsten C_{62} -Isomere (*nIPR*-Isomere (C_s , C_{2v} und C_2) [297]) wurde theoretisch vorhergesagt. Alle drei DOS-Profile für diese isolierten Käfige enthalten eine Triplet-Struktur mit einem schwachen Peak, der zu höherer Bindungsenergie hin verschoben

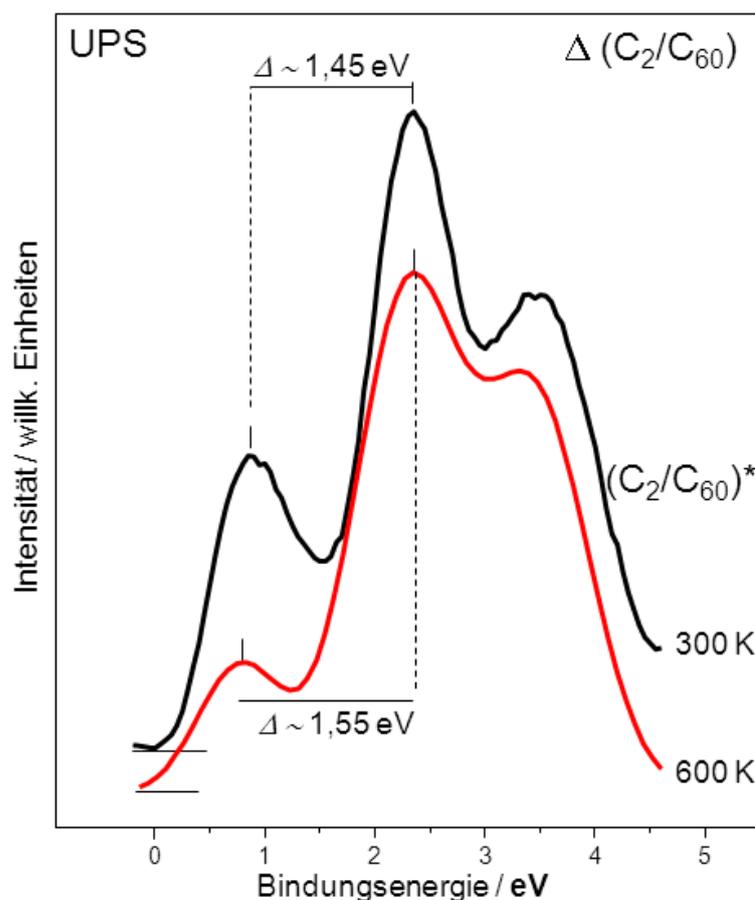


Abbildung 116: UP-Spektren eines C_2/C_{60} -Films nach der Dotierung mit Cs. Die HOMO-LUMO-Bandlücke wurde für den C_2/C_{60} Film bei RT (schwarze Linie) und nach dem Heizen der Probe auf 600 K (rote Linie) bestimmt, ($\Theta = 20 \text{ MLE}$; $\Delta = 20 \text{ MLE}$) [293].

ist. Diese Struktur ist vergleichbar mit jener, die hier für C_2/C_{60} -Filme identifiziert wurde. Allerdings zeigen reine $nIPR-C_{62}$ -Filme im Experiment keine signifikante, α -ähnliche Komponente (siehe Abb. 115). Diese Tatsache kann man wie folgt interpretieren: $nIPR-C_{62}$ -Käfige können nur auf dem Weg der thermischen Aktivierung generiert werden: $C_2/C_{60} \rightarrow nIPR-C_{62}$. Bei Raumtemperatur können nur Adkomplexe C_2/C_{60} und $-C_{60}-C-C-C_{60}$ -Polymere gebildet werden. Peak α kann also als elektronischer Marker der Polymere bezeichnet werden.

Die HOMO-LUMO-Bandlücke eines $nIPR-C_{62}$ -Films liegt bei 1,4 eV [66, 235] (siehe Kap. 5.1). Ähnliche Werte wurden auch für die Bandlücken einiger repräsentativer Netzwerkstrukturen von $-C_2-C_{60}-C_2-C_{60}$ -Polymeren berechnet ($\Delta(\text{HOMO-LUMO})$: 1,2-1,3 eV) [298]. Für die C_2/C_{60} -Filme wurde eine Bandlücke Δ von $\sim 1,45 \text{ eV}$ bestimmt. Alle Werte sind also innerhalb ihrer jeweiligen Genauigkeiten ähnlich. Die Δ -Werte sind nicht ausreichend spezifisch, um eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Phasen zu machen.

C. Raman-Spektroskopie der C₂/C₆₀-Filme

Abbildung 117 zeigt zwei charakteristische SERS-Spektren eines ca. 9 MLE dicken C₆₀-Films vor und nach der C₂-Deponierung (schwarze und rote Kurve). Die gemessene Intensitätsverteilung und die Position der Hauptpeaks für den reinen C₆₀-Film stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein ($<2\text{ cm}^{-1}$ mittlere Verschiebung) und können den hochsymmetrischen Schwingungsmoden zugeordnet werden (H_g, A_g, T_{1u} und T_{2u}) [299]. C₂-Deponierung führt zu signifikanten Änderungen in den Raman-Spektren. Während die Intensität der hochsymmetrischen Schwingungsmoden sinkt, wird das gesamte Spektrum von breiten Seitenbändern dominiert. Neue breite Bänder im Bereich 600-800 cm⁻¹ können als „Fingerabdruck“ der C₂/C₆₀-Filme angesehen werden.

Wie in Abbildung 117a dargestellt, führt die C₂-Deponierung zu einer signifikanten Reduzierung hochsymmetrischer Schwingungsmoden, H_g(1), A_g(1) und A_g(2). Kann dieser Effekt gänzlich der Bildung der langen Polymerketten, -C₂-C₆₀-C₂-C₆₀-, zugeordnet werden, so kann der Polymerisationsgrad ν für die drei Schwingungsmoden durch Mitteln des Intensitätsverhältnisses, $\nu = [I(\text{C}_{60}) - I(\text{C}_2/\text{C}_{60})] / I(\text{C}_{60})$, grob abgeschätzt werden. Der Polymerisationsgrad ν steigt mit C₂-Abscheidung und erreicht eine Sättigung bei einem C₂/C₆₀-Verhältnis von ~ 2 . Unter solchen Saturierungsbedingungen erreicht der mittlere Polymerisationsgrad einen Wert von $\sim 60\%$.

Ein Vergleich der SERS-Spektren, C₆₀- vs. C₂/C₆₀-Filme, zeigt, dass die hochsymmetrischen Schwingungsmoden in ihrer Intensität deutlich reduziert werden und dafür breite Seitenbänder hinauswachsen. Man kann den Effekt mit einer Reduzierung der Symmetrie der kovalent stabilisierten C₆₀-Käfige erklären. Die gleichen spektralen Veränderungen wurden auch für C₆₀-Polymere beobachtet [300]. Diese Übereinstimmung unterstützt die Idee, dass C₂/C₆₀-Filme durch Netzwerke aus Polymerketten bestehen. DFT-Rechnungen für mehrere mögliche elementare Struktur motive (z.B. -C₂-C₆₀-C₂-C₆₀- oder -C₆₀-C₆₂-C₆₀-) unterstützen die wichtigsten experimentellen Befunde. Die Gesamtenergie der molekularen Komplexe ist in Abbildung 117b im Bezug zum Komplex A angegeben. Es wurden hier zwei Klassen der Strukturen betrachtet: (a) zwei C₆₀-Käfige sind auf verschiedene Weise über eine C₂-Brücke miteinander verbunden, (b) ein C₆₀-Käfig ist direkt mit einem nIPR-C₆₂-Käfig über mehrere kovalente -C-C-Bindungen verknüpft. Die Struktur des Dimers wurde hier für die zwei stabilsten Isomerstrukturen von nIPR-C₆₂ berechnet [301, 302].

Abbildung 117c zeigt die berechneten (nicht-resonanten) Raman-Spektren eines C₆₀-Käfigs im Vergleich zu Vorhersagen für unterschiedliche molekulare Komplexe (als kürzest mögliche Fragmente der richtigen Polymere: C₆₀-C₂-C₆₀- und C₆₀-C₆₂ (siehe Abb. 117b)). Die Raman-Intensitäten sind für nicht-polarisiertes Anregungslicht berechnet worden. Die berechneten Raman-

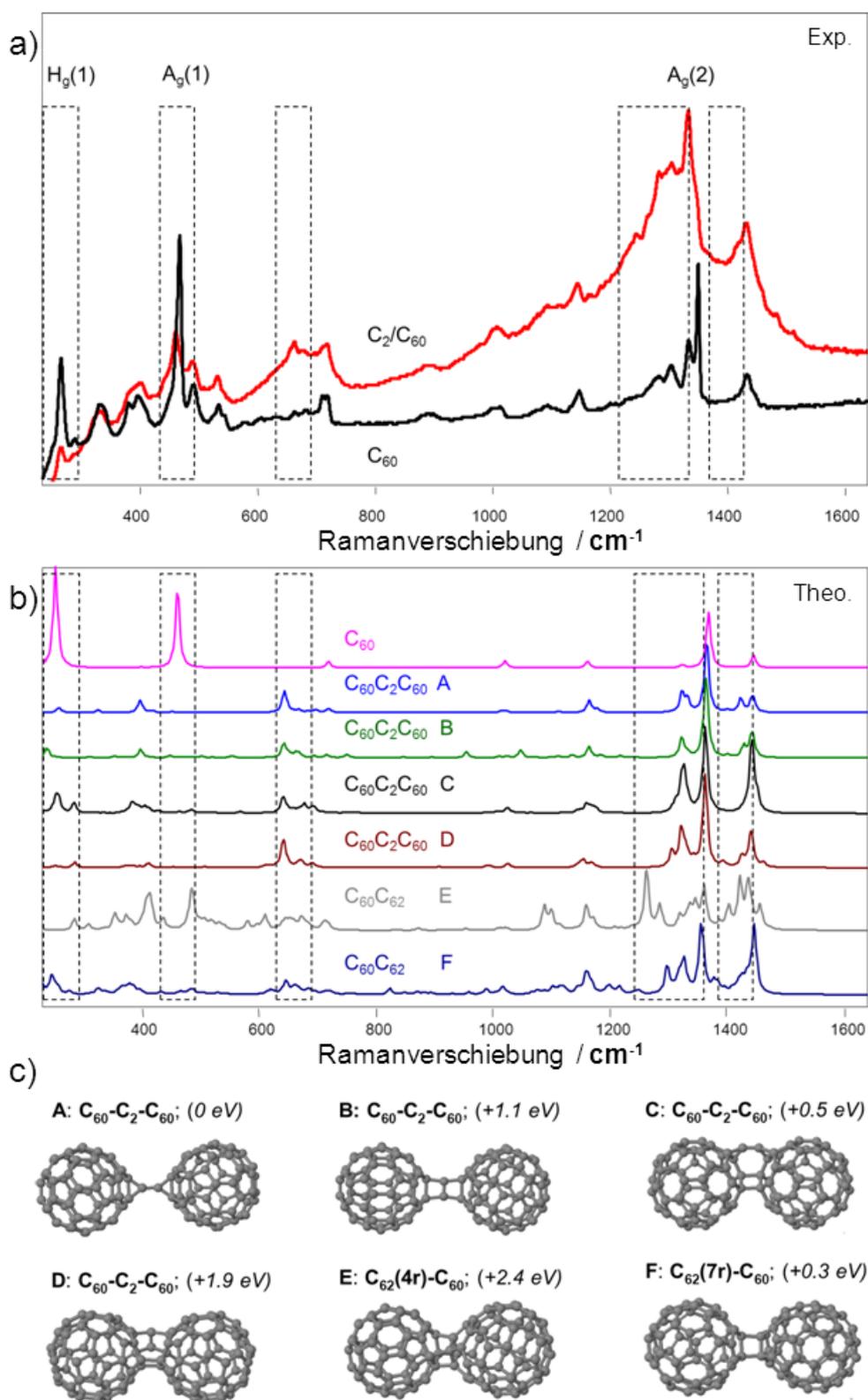


Abbildung 117: a) Raman-Spektren (SERS) eines dicken C_{60} -Films vor und nach der C_2 -Deponierung (D: 25 MLE); b) DFT-berechnete Raman-Spektren verschiedener C_{60} - C_2 - C_{60} Komplexe (A, B, C und D) und zweier $C_{62}C_{60}$ -Dimere (E, F); c) Optimierte Geometrie eines C_{60} - C_2 - C_{60} - und eines C_{62} - C_{60} -Komplexes [293].

Moden wurden mit Lorentz-Funktionen gefaltet, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Peakbreiten zu erreichen. Um den Vergleich zwischen den C_{60} - und C_2/C_{60} -SERS-Vorhersagen zu erleichtern, wurden die Polymer-Regionen in den Spektren mit gestrichelten Rahmen markiert. Die DFT-Rechnungen der kurzen Ketten reproduzieren die C_2/C_{60} -Raman-Spektren eher qualitativ. Man erkennt ein neues Band bei ca. 700 cm^{-1} und zwei breite Bänder um 1400 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} . Die Struktur der Spektren erinnert an die der C_{60} -Polymere. Dennoch ist die Übereinstimmung der einzelnen Peaks nicht zufriedenstellend. Dies liegt daran, dass die breiten Bänder im experimentellen Raman-Spektrum des C_2/C_{60} -Systems wohl eine Überlagerung der zufällig verteilten Strukturtypen von 3D-vernetzten Polymerketten darstellen. Folglich kann nur eine begrenzte Übereinstimmung zwischen DFT-basierten Modellrechnungen kurzer Ketten und den SERS-Spektren erwartet werden.

D. Thermisch induzierte Modifizierung der Elektronischen Eigenschaften

Die HOMO-DOS-Struktur eines C_2/C_{60} -Films verändert sich durch Temperaturbehandlung der Probe (gemessen nach anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur). Diese Veränderungen deuten auf eine strukturelle Umwandlung der Polymere hin, die bei RT gebildet wurden. Abbildung 118 zeigt die thermisch induzierte Entwicklung des charakteristischen HOMO-Dubletts eines C_2/C_{60} -Films: das Dublett bleibt im Temperaturbereich bis zu 750 K praktisch unverändert. Dieses Verhalten stimmt mit den TD-Spektren in Abbildung 112a überein. Die B-Komponente in den C_{60} -TD-Spektren beginnt erst bei dieser Temperatur sichtbar zu werden. Bei Temperaturen höher als 750 K wächst an der niederenergetischen Flanke des HOMO-Dubletts eine gut profilierte Komponente an, α , bei $E_b(\alpha) \sim 1,1\text{ eV}$.

Im Temperaturbereich, in dem die korrelierte C_{60} -, C_{61} -, und C_{62} -Emission beobachtet wurde (750-1050 K, Peaks C und E), wurden erhebliche Änderungen im VB-DOS-Profil beobachtet. Heizen der Probe auf 975 K führt zu einer Reduktion der HOMO-Dublett-Intensität. Insbesondere wurden die beiden Dublett-Komponenten deutlich breiter und ihre Energieaufspaltung wird von 1,3 eV auf 1,1 eV reduziert. Beide Komponenten verschmelzen zu einem breiten Band. Gleichzeitig erscheint eine breite, neue, niederenergetische Komponente, α^* ($E_b(\alpha^*) \sim 0,6\text{ eV}$). Dieser Peak liegt am Fermi-Niveau. Die Änderungen werden noch stärker, nachdem die Probe auf 1100 K geheizt wurde. Während die breiten Komponenten des Dubletts miteinander fusionieren, wird die α^* -Komponente intensiver. Peak α^* bescheinigt dem neuen Hochtemperaturmaterial, HT[C_2/C_{60}], eine signifikante elektrische Leitfähigkeit.

Die C_2/C_{60} -Filme weisen bei RT eine Austrittsarbeit ϕ von 5 eV auf. Dieser Wert ist deutlich höher als die Werte, die man für reine C_{60} -Filme und HOPG gemessen hat (4,65 eV und 4,75 eV). Im Temperaturbereich 300-1100 K ändert sich die Austrittsarbeit unwesentlich

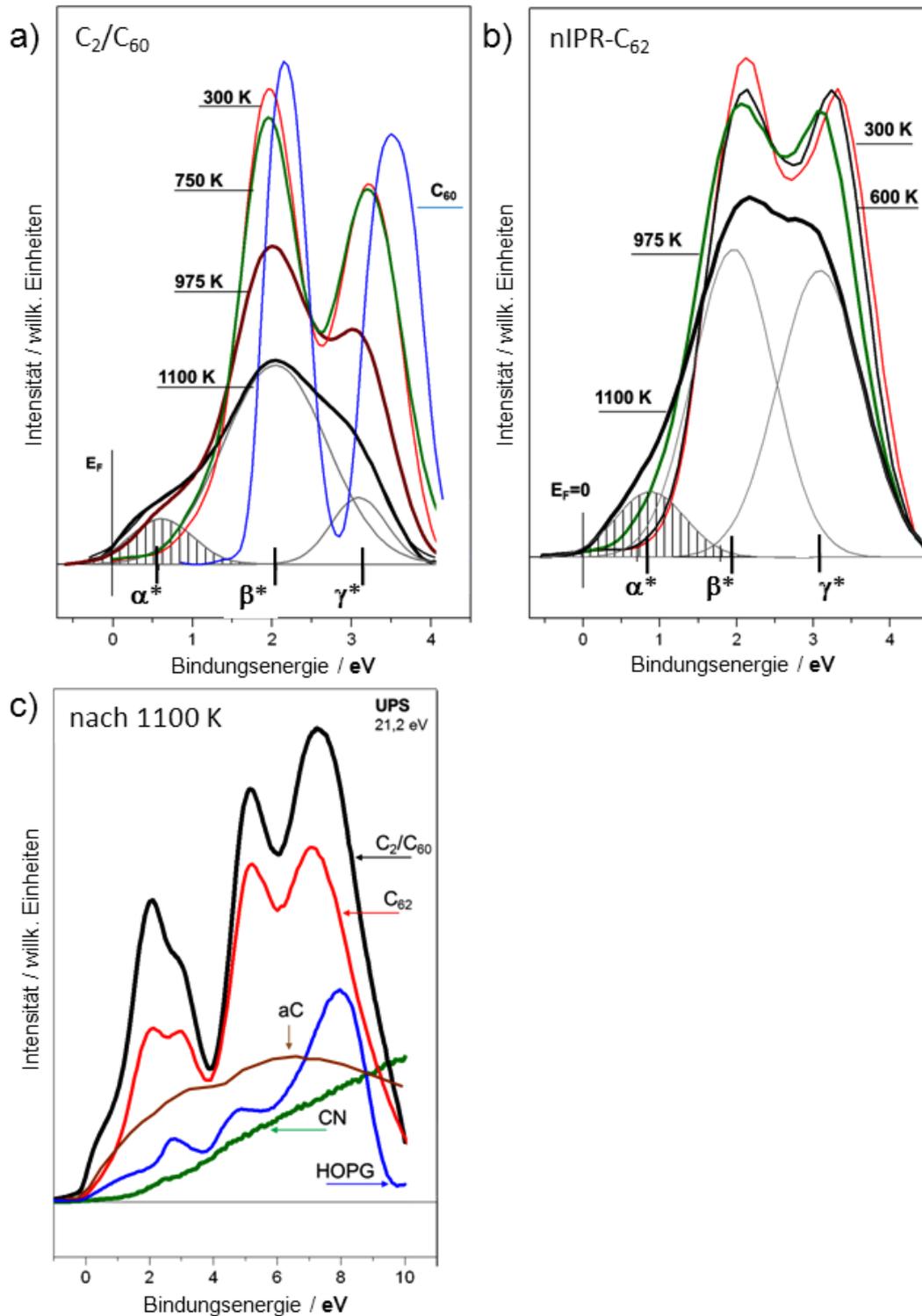


Abbildung 118: a) HOMO-DOS-Struktur eines C_2/C_{60} -Films als Funktion der Proben­temperatur [$\Theta=20$ MLE; $\Delta=20$ MLE] (blaue Linie: Referenzspektrum RT[C_{60}]), b) HOMO-DOS-Struktur eines dicken nIPR- C_{62} -Films als Funktion der Proben­temperatur [$\Delta=20$ MLE] und c) UP-Spektren im Valenzbandbereich jeweils für einen: HT[C_2/C_{60}]-Film (schwarze Linie), einen nIPR- C_{62} -Film nach Heizen auf 1100 K (rote Linie), einen dicken amorphen Kohlenstoff­film auf Diamantoberfläche (aC) (braune Linie) [303], einen dicken Kohlenstoffnanoröhren­film (C_n) [304] und HOPG (blaue Linie) [293].

($\phi_{min} \sim 4,9$ eV; $\phi_{max} \sim 5,1$ eV). Der eher schwache Einfluss der Erwärmung auf die Austrittsarbeit deutet darauf hin, dass die thermisch induzierte Umwandlung im Bulkmaterial stattfindet.

Thermisch behandelte nIPR-C₆₂-Filme weisen eine vergleichbare Entwicklung auf. Die Entwicklung des HOMO-Bandes, bei schrittweiser Erhöhung der Proben temperatur von RT auf 1100 K, ist in Abbildung 118b gezeigt. Die beiden Komponenten des HOMO-Dubletts verschmelzen zunehmend mit steigender Proben temperatur. Gleichzeitig wächst ein neuer Peak am Fermi-Niveau. Seine Position und Intensität stimmen jedoch nicht ganz mit dem Profil des α^* -Peaks überein. Folglich besteht das HT[C₂/C₆₀]-Material nicht nur aus nIPR-C₆₂-Ketten, sondern auch mit signifikantem Anteil aus mehrfach kovalent stabilisierten Polymeren.

Man könnte annehmen, dass die Hauptkomponenten des C₂/C₆₀-Materials, die C₆₀-Käfige nach Tempern auf 1100 K einfach kollabieren und zur Ausbildung einer amorphen Kohlenstoffphase beitragen. Die HT[C₂/C₆₀]-Phase stellt jedoch eindeutig keine amorphe Phase dar. Abbildung 118c zeigt primär den Vergleich zwischen der HOMO-DOS-Struktur der HT[C₂/C₆₀]-Phase und einer amorphen Kohlenstoffphase, aC. Während das HOMO-Band der aC-Phase strukturlos ist, besteht das Valenzband der HT[C₂/C₆₀]-Phase aus fünf sehr gut unterscheidbaren, breiten Peaks. Abbildung 118c zeigt auch eine klare Unterscheidung der elektronischen Struktur der HT[C₂/C₆₀]-Phase von Graphit, von Kohlenstoffnanoröhren und von nIPR-C₆₂.

E. Die Topographie der C₂/C₆₀-Filme

Die Oberflächentopographie der thermisch behandelten C₂/C₆₀-Filme wurde *ex situ* mittels AFM untersucht. Wir haben die AFM-Untersuchungen bewusst auf den Bereich der dünnen Filme (2 MLE) eingeschränkt, da der starke Kontrast zwischen einer glatten (inerten) Substratoberfläche und den strukturreichen deponierten Inseln dazu beiträgt, gute Abbildungsbedingungen zu finden und interpretierbare Bilder zu gewinnen. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächentopographie wurden vier C₂/C₆₀-Filme nach der Deponierung bis auf 300, 750, 950 und 1100 K geheizt. Alle Messungen wurden am Beispiel eines C₂/C₆₀-Films durchgeführt [$\Theta = 2$ MLE, $\Delta = 2$ MLE]. Abbildung 119 illustriert den Einfluss der thermischen Behandlung auf die Oberflächentopographie des C₂/C₆₂-Films.

Bild a: RT[C₂/C₆₀], zeigt statistisch verteilte 2D-Inseln mit runden Rändern. Die Inseln sind kompakt und weisen eine eher schmale Durchmesser verteilung um ~ 150 nm auf. Ihre mittlere Höhe entspricht dem Durchmesser eines C₆₀-Moleküls. Diese flachen 2D-Inseln sind mit mehreren kleinen hellen Punkten dekoriert. Das sind Nukleationszentren der zweiten C₆₀-Lage. Es ist wahrscheinlich, dass die flachen Terrassen zwischen den Inseln auch bis zu einem gewissen

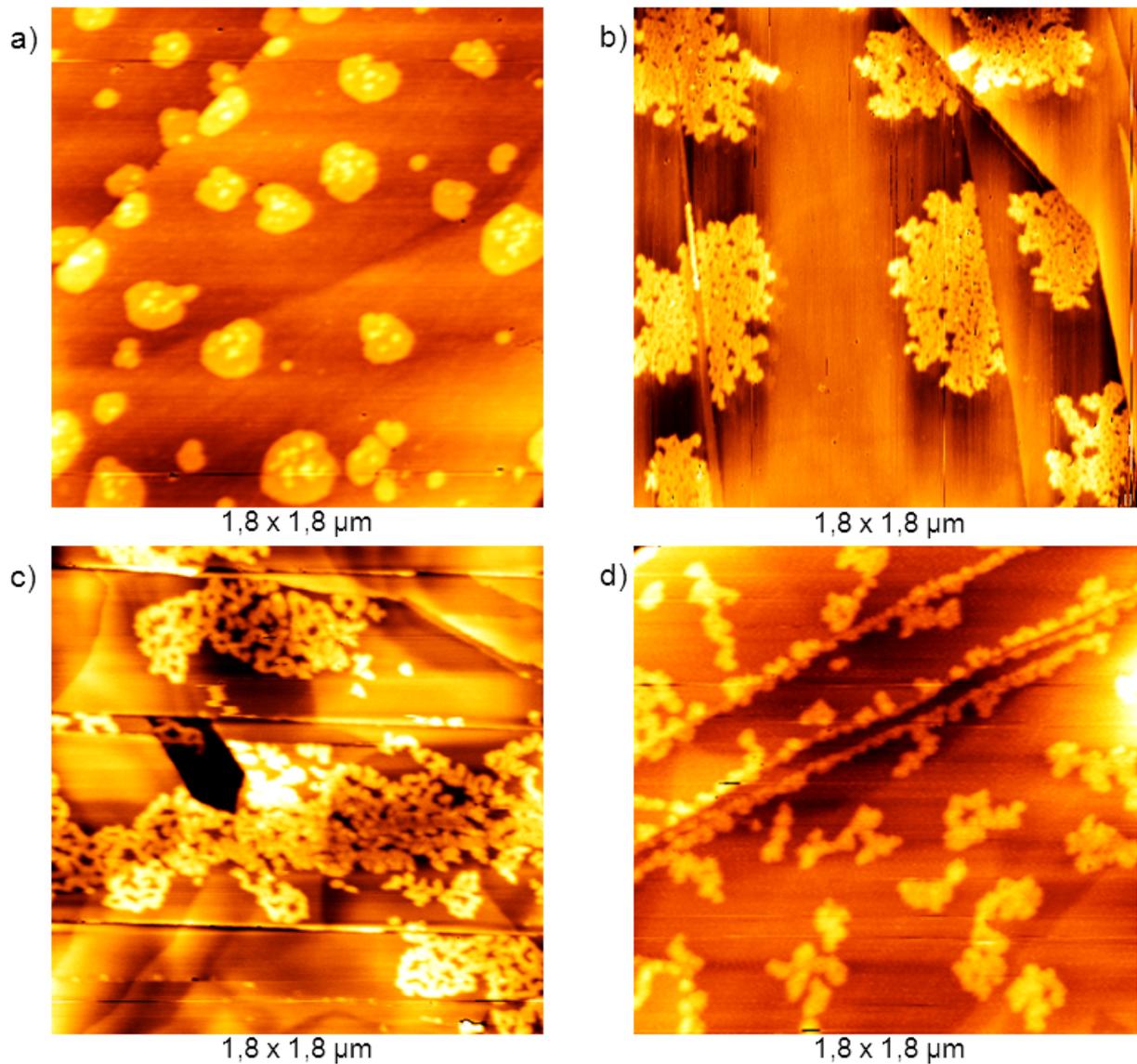


Abbildung 119: AFM-Topographiebilder typischer C_2/C_{60} -Filme als Funktion der Heiztemperatur T_S ($\Theta = 2$ MLE; $\Delta = 2$ MLE). Die bei Raumtemperatur hergestellten Filme wurden bis auf T_S geheizt und dann zur *ex situ* Messung auf RT abgekühlt, a) $T_S = 300$ K, b) $T_S = 750$ K, c) $T_S = 950$ K und d) $T_S = 1100$ K [293].

Grad von C₂-Aggregaten belegt sind. Allerdings waren wir nicht in der Lage, AFM-Beweise für solche Adsorbate zu finden.

Bild b: Die Oberflächentopographie eines C₂/C₆₀-Films, der auf 750 K geheizt wurde. Die daraus resultierenden Änderungen der Oberflächentopographie sind sehr ausgeprägt. Man beobachtet etwas größere flache Inseln (Durchmesser \sim 300 nm), die aus dendritischen porösen 2D-Bereichen bestehen.

Bild c zeigt die Oberflächentopographie des RT[C₂/C₆₀]-Films nach dem Heizen auf 950 K. Der Heizvorgang führt zu wohldefinierten Netzstrukturen, die aus schmalen Zweigen bestehen und voneinander durch große offene Bereiche getrennt sind. Die Porosität der Inseln ist durch das Heizen noch größer geworden.

Bild d zeigt einen typischen Oberflächenbereich nach dem Heizen der Probe auf 1100 K. Anstelle der offenen 2D-Strukturen, die bei mittleren Temperaturen (Bild b und c) beobachtet wurden, sind nunmehr kompaktere Aggregate mit dickeren Ästen erkennbar.

Alle AFM-Bilder illustrieren thermisch aktivierten Massentransport von und zu den Inseln. Die TDS-basierte Studie deutet darauf hin, dass die hier untersuchten Modifikationen der Oberflächentopographie mit der Desorption von C₆₀-, C₆₁-, und C₆₂-Käfigen korrelieren. Die steigende Porosität der Inseln spiegelt diesen Reaktionskanal zunehmend wider. Bild d zeigt auch, dass ein signifikanter Anteil des deponierten C₂/C₆₀-Materials die angewandte Heizprozedur als HT[C₂/C₆₀] überlebt. Auf der Basis der AFM-Bilder kann man leider die Molekularstruktur der Polymerketten nicht rekonstruieren. Man kann aber ein molekulares Bild der HT[C₂/C₆₀]-Phase vorschlagen, das konsistent mit der Kombination der AFM-, UPS-, und Raman-Daten ist. Die RT[C₂/C₆₀]-Phase besteht vorwiegend aus C₂-überbrückten -C₆₀-C₂-C₆₀-Polymerketten. Das Material ist halbleitend. Die Bildung der HT[C₂/C₆₀]-Phase wird von einer starken C₆₀-, und C₆₂-Desorption begleitet. Dieser Prozess bewirkt signifikante Änderungen in der elektronischen und vibronischen Struktur des Materials. Die resultierende HT[C₂/C₆₀]-Phase zeigt sich elektrisch leitend. Diese Eigenschaft kann durch die thermisch aktivierte Umwandlung der -C₆₀-C₂-C₆₀-Polymerketten in Polymere aus fusionierten Käfigen erklärt werden, z.B. -C_n=C_n=C_n=, wobei n= 60 bzw. 62. Man kann sich vorstellen, dass auch eine Benetzung in drei Dimensionen über die Bildung solcher mehrfacher kovalenter -C-C-Bindungen zwischen benachbarten Käfigen erfolgt.

7 Wachstum der Fullerenfilme auf Au(111)

Die Wahl der Au(111)-Oberfläche als Modellsubstrat für die Deponierung der C₅₈-Käfige ist durch die bekannte *herringbone*-Rekonstruktion motiviert. Alle bisherigen Experimente mit C₅₈-Filmen wurden auf der Basalfläche des HOPG-Substrates durchgeführt, da diese Oberfläche aus großen, glatten und inerten Terrassen besteht, die die sanfte Landung der C_n-Cluster nicht wesentlich beeinflussen. Die Wechselwirkung eines Käfigs mit dieser Oberfläche war vor allem durch die reaktiven Stufenkanten vordefiniert (bei einem mittleren Abstand von $\sim 1 \mu\text{m}$). Eine Dekorierung der glatten Terrassen resultiert aus der spontanen Aggregation der migrierenden Käfige. Im Gegensatz zu HOPG weist die *herringbone*-Rekonstruktion Strukturen auf, die eine Periodizität im Bereich von einigen 10 nm haben (Punktdislokationen, fcc-hcp-Domängengrenzen). Derartige Strukturen können die Landung der C₅₈-Ionen und die resultierenden Adsorbatstrukturen signifikant beeinflussen. Solch eine dichte Verteilung der Reaktionszentren bietet eine einmalige Gelegenheit, ein System herzustellen, in dem einzelne, voneinander getrennte Käfige die Oberfläche funktionalisieren. Eine wichtige Motivation bestand also in der Chance, auf diese Art und Weise die Molekularstruktur eines isolierten C₅₈-Käfigs mittels der 4K-STM zu bestimmen und damit vielleicht auch die Isomerstruktur zu rekonstruieren.

7.1 STM-Studie des C₅₈/Au(111)-Systems

Die Deponierung wurde unter Standardbedingungen mittels der LECBD*-Methode bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend wurde die Probe unter Hochvakuumbedingungen (10^{-9} mbar) in die STM-Apparatur (KIT, Physikinstitut, AG Prof. W. Wulfhekel) transportiert und bei einer Proben temperatur von ~ 4 K untersucht. Die STM-Messungen wurden von B. Kern und N. Bajales Luna durchgeführt.

Abbildung 120 zeigt die Oberflächentopographie nach Exponierung der Au(111)-Oberfläche mit einer C₅₈⁺-Menge von 5×10^{12} C₅₈/cm². Man erkennt die charakteristischen Motive der *herringbone*-Rekonstruktion als Grenzlinien zwischen Oberflächendomänen, die die benachbarten fcc- und hcp-Stapelfolgen voneinander trennen (S-Linien). Diese Linien bleiben C₅₈-frei. Dagegen wirken die Punktdislokationen (PD) wie Teilchenfallen. Jeder Punkt ist mit einem C₅₈-Käfig belegt. Diese Bindung (C₅₈/Au(#)) ist vermutlich während der Deponierung entstanden und ist demnach bei RT stabil. Dieser Effekt führt zu einer RT-stabilen Nanostrukturierung der Au(111)-Oberfläche mit isolierten Fullerenen. Zum Vergleich können einzelne C₆₀-Käfige bei RT nicht an PD-Stellen stabilisiert werden; man kann eine Immobilisierung nur durch laterale Sättigung der Monolage erreichen. Das ist eine ideale Ausgangslage, um die Molekularstruktur

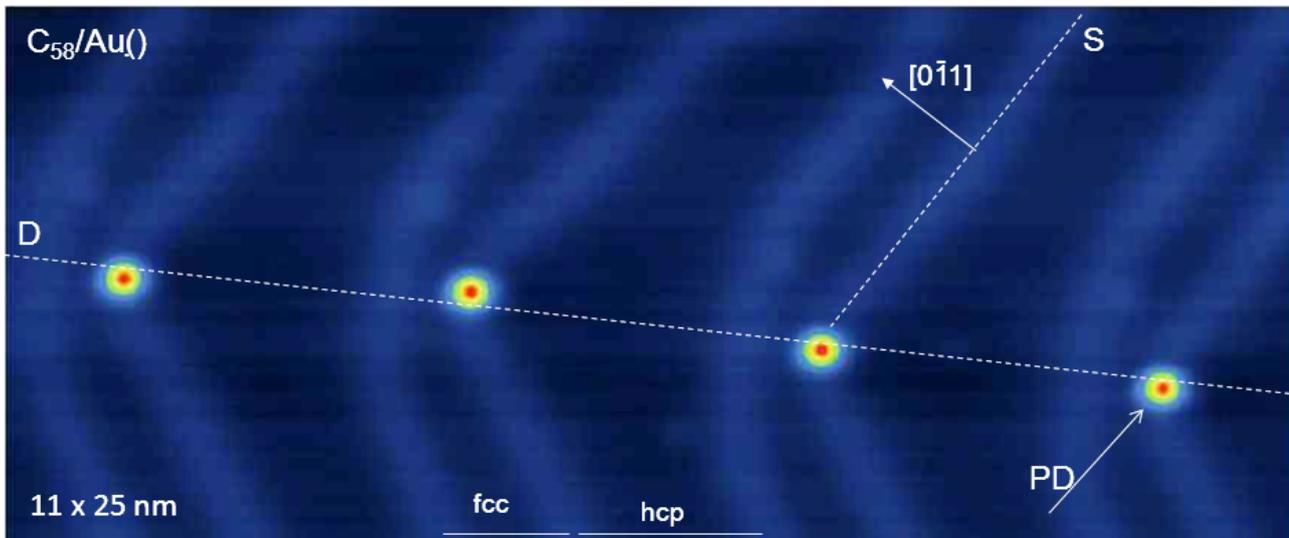


Abbildung 120: Topographiebild einer Terrasse der Au(111)-Oberfläche nach der Deponierung von 5×10^{12} C_{58} -Käfige/ cm^2 . Die Käfige wurden an Punktdislokationen gepinnt [305].

des isolierten Käfigs zu untersuchen. Abbildung 121 zeigt ein STM-Topographiebild eines Käfigs, der an einer PD-Stelle gebunden ist. Man sieht im Wesentlichen eine strukturlose Kugel (mit einer Höhe von ~ 250 pm). Als Referenz wurde ein Topographiebild eines immobilisierten C_{60} -Käfigs aufgenommen (Höhe ~ 200 pm). Man kann in diesem Käfig die für IPR- C_{60} charakteristische sechsfache Symmetrie erkennen. Die strukturlosen $C_{58}/\text{Au}(\#)$ -Käfige sind enttäuschend. Man kann das Ergebnis nur durch eine Orientierung des Käfigs erklären, bei der die reaktiven Stellen zum Substrat hin gerichtet sind und damit für eine starke Bindung mit dem Substrat sorgen. Demnach wird die IPR-Seite des C_{58} -Käfigs mit der STM-Spitze abgebildet.

Im ersten Stadium der Deponierung (C_{58} -Dosis $\sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) findet man an den glatten Terrassen auch vereinzelt C_{58} -Käfige ($\sim 5\%$), die eine interne molekulare Struktur aufweisen. Abbildung 122 zeigt fünf Beispiele der molekularen Struktur der C_{58} -Käfige.

In der Arbeitsgruppe von Prof. F. Evers (KIT, INT) wurden ausführliche DFT-Rechnungen unterschiedlich orientierter C_{58} -Käfige durchgeführt, um die STM-Bilder zu deuten. Beide stabile Isomere der Käfige wurden untersucht, $C_{58}(C_{3v})$ und $C_{58}(C_s)$. In manchen Fällen konnte man die experimentellen Bilder rekonstruieren. Allerdings findet man sowohl verschiedene Orientierungen der $C_{58}(C_{3v})$ wie auch der $C_{58}(C_s)$ Isomere, die einige experimentelle Fälle gut reproduzieren können. Eine ausführliche Beschreibung der untersuchten Konfigurationen findet man in der Diplomarbeit von Melanie Stendel (KIT, 2012). Diese Korrelationen reichen jedoch aufgrund der eher kleinen statistischen Basis nicht aus, um eine eindeutige Zuordnung der deponierten Käfige zu einer bestimmten Isomerstruktur zu tätigen.

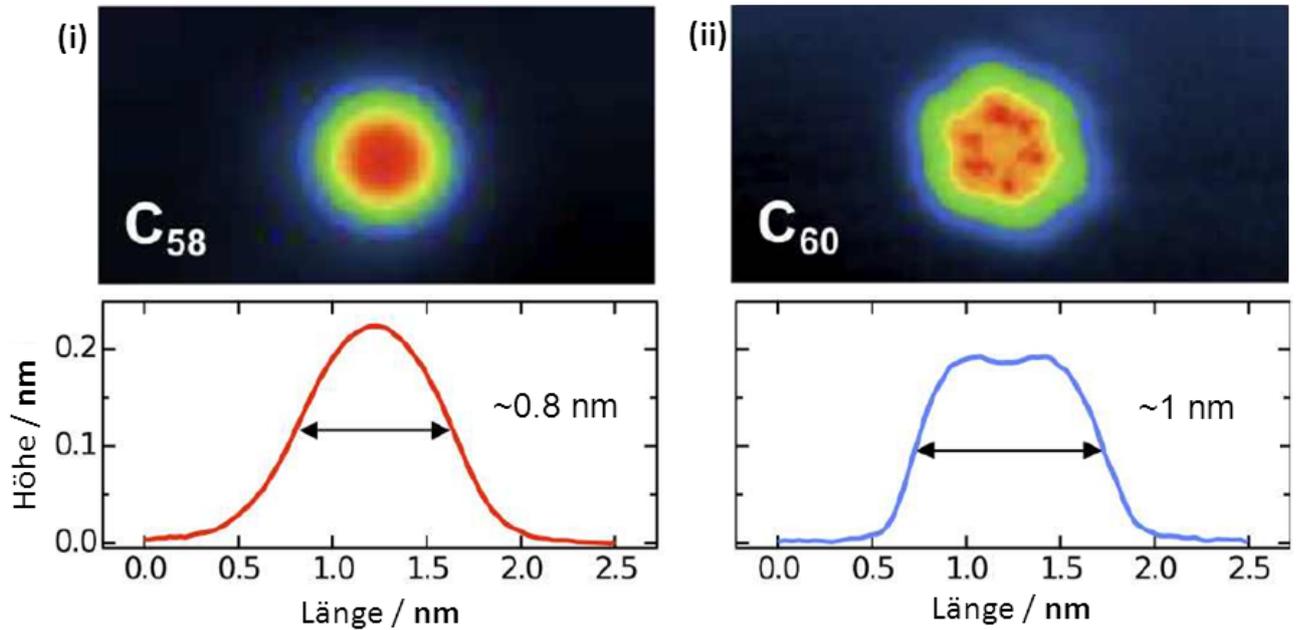


Abbildung 121: a) Topographiebild eines C_{58} -Käfigs, der an einem PD-Punktdefekt gebunden ist, $C_{58}/Au(\#)$. b) Topographiebild eines C_{60} -Käfigs, der vermutlich von einem Punktdefekt auf einer Terrasse immobilisiert wurde [305].

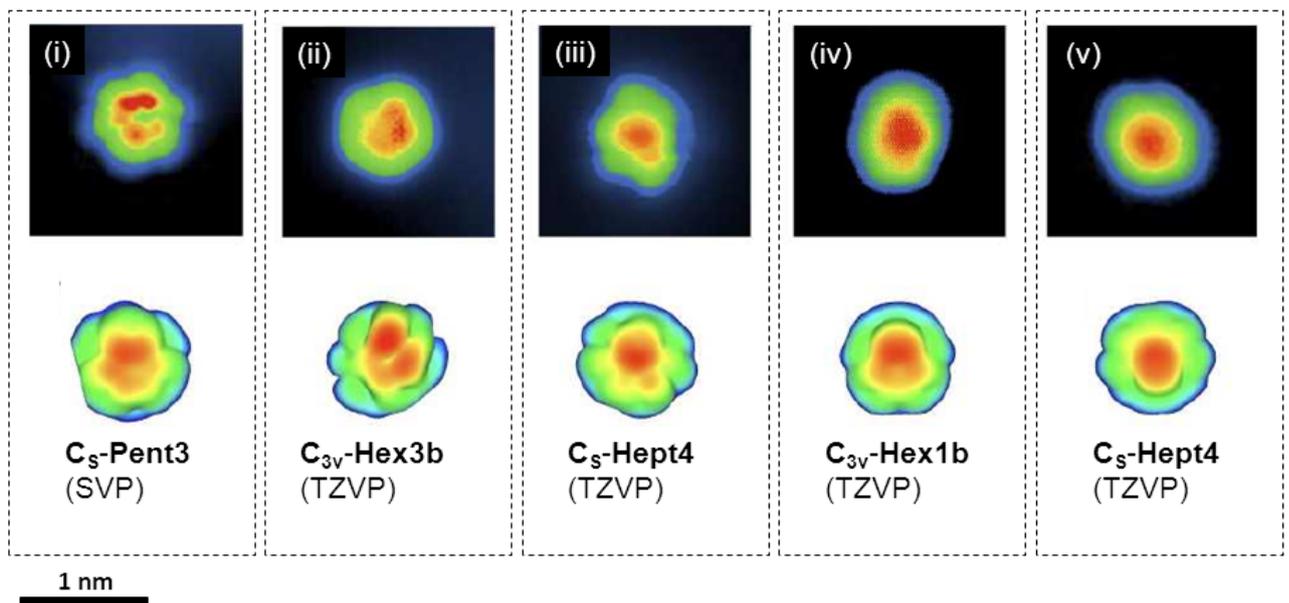
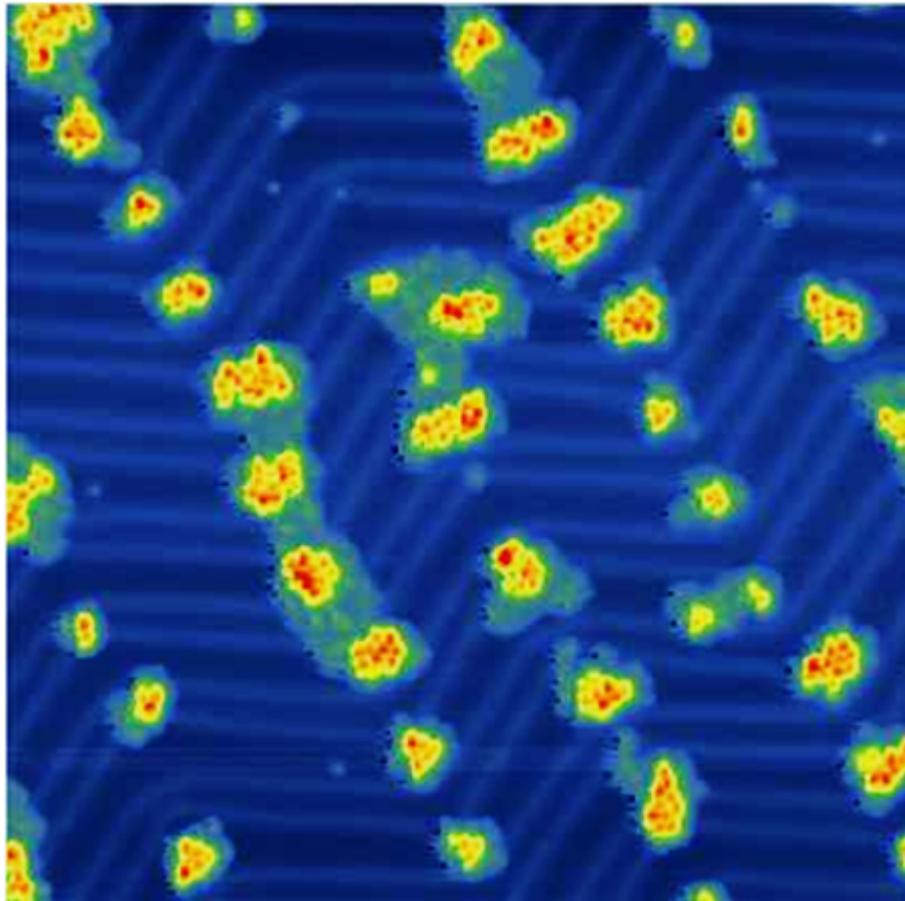


Abbildung 122: Fünf verschiedene C_{58} -Käfige, die im ersten Depositionsstadium auf den glatten Terrassen gefunden wurden (obere Reihe). Rekonstruierte Iso-Flächen unterschiedlich orientierter C_{58} -Käfige, die mittels DFT in der Gruppe von Prof. F. Evers gerechnet wurden (untere Reihe) [305].



80 x 80 nm

Abbildung 123: STM-Topographiebild eines repräsentativen Fragmentes (80 x 80 nm) der rekonstruierten Au(111)-Terrasse im zweiten Depositionsstadium (C_{58} -Dosis: $\sim 5 \times 10^{13} C_{58} \text{ cm}^{-2}$). Die Topographie ist durch periodisch angeordnete 2D-Inseln dominiert. Diese sind an den Punktdefektionen, Au(#), angelagert [305].

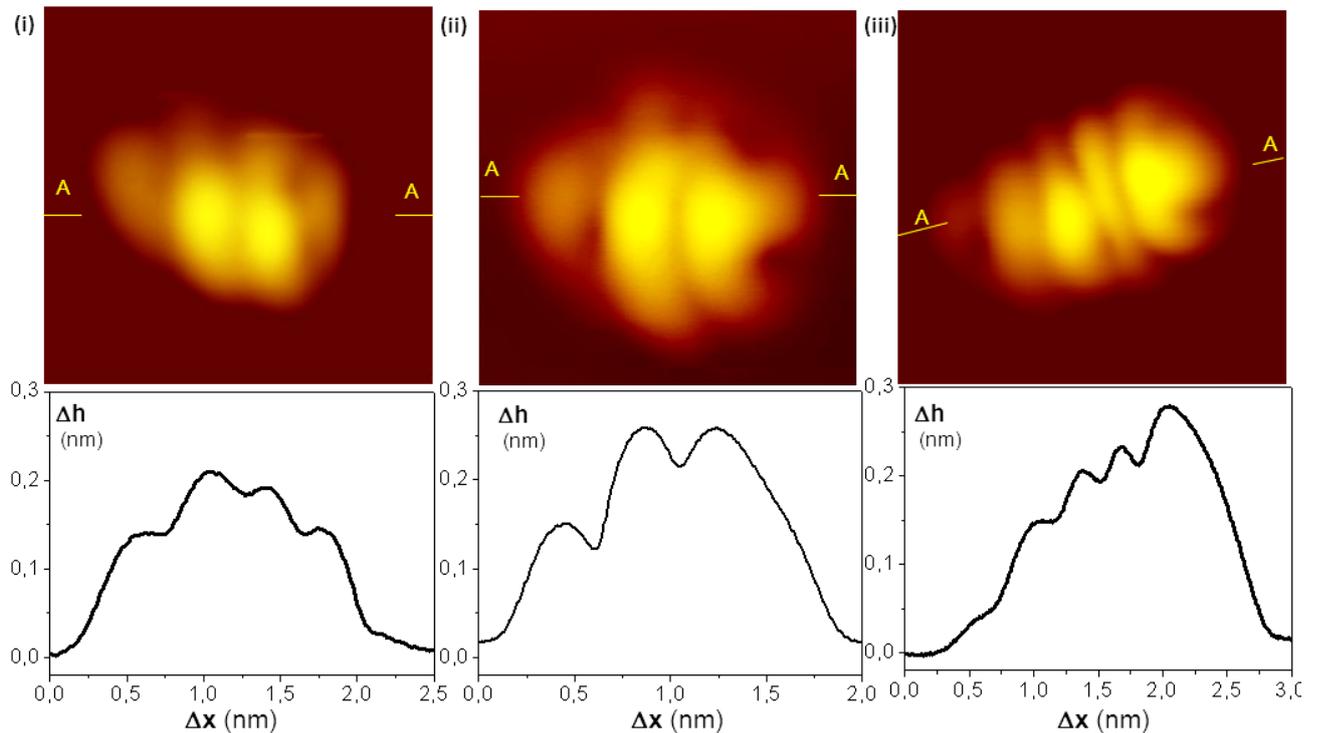


Abbildung 124: (i) und (ii) zeigen typische Topographiebilder einzelner C_{58} -Dimere mit entsprechenden Höhenprofilen (wie markiert), (iii) Topographiebild eines C_{58} -Trimers mit dem zugehörigen Höhenprofil [305].

Mit steigender Menge der deponierten Käfige beobachtet man, dass die gepinnten C_{58} -Käfige wie Keime das weitere laterale Wachstum der C_{58} -Inseln prägen. Auf diese Weise erhält man eine großflächig periodische Verteilung kleiner 2D-Inseln, die an $Au(\#)$ -Stellen gepinnt sind (siehe Abb. 123). Die Oberflächendiffusion und die Aggregation der Käfige am Rand der bereits gebildeten Insel tragen zu dem beobachteten Wachstum bei (Stadium II).

Im zweiten Wachstumsstadium (C_{58} -Dosis: $\sim 5 \times 10^{13}$ Käfig/ cm^2) findet man auf den glatten Terrassen auch statistisch verteilte längliche Objekte, die auf C_{58} -Oligomere hindeuten. Die Höhenprofile bestätigen, dass es sich um Dimere, Trimere und auch längere Oligomere handelt. Diese Oberflächen-Objekte weisen eine überraschende Struktur auf. Im Gegensatz zu den nahezu kugelsymmetrischen C_{58} -Monomeren erscheinen die Dimere und Trimere als Stapel von parallel angeordneten Scheiben, wobei die Stapelrichtung senkrecht zu der Achse des Dimers bzw. des Trimers ist (siehe Abb. 124). Vergleichbare Molekularstrukturen wurden bei der Abbildung der lichtinduzierten C_{60} -Polymere beobachtet. Zusätzlich weisen die DFT-berechneten Dimere und Trimere, die aus den unterschiedlich gebauten und orientierten C_{58} -Isomeren bestehen, eine vergleichbare Topographie auf (siehe Abb. 125). Folglich können die Scheibchen-Strukturen als topographische Marker der C_{58} -Oligomere auf der $Au(111)$ -Oberfläche betrachtet werden.

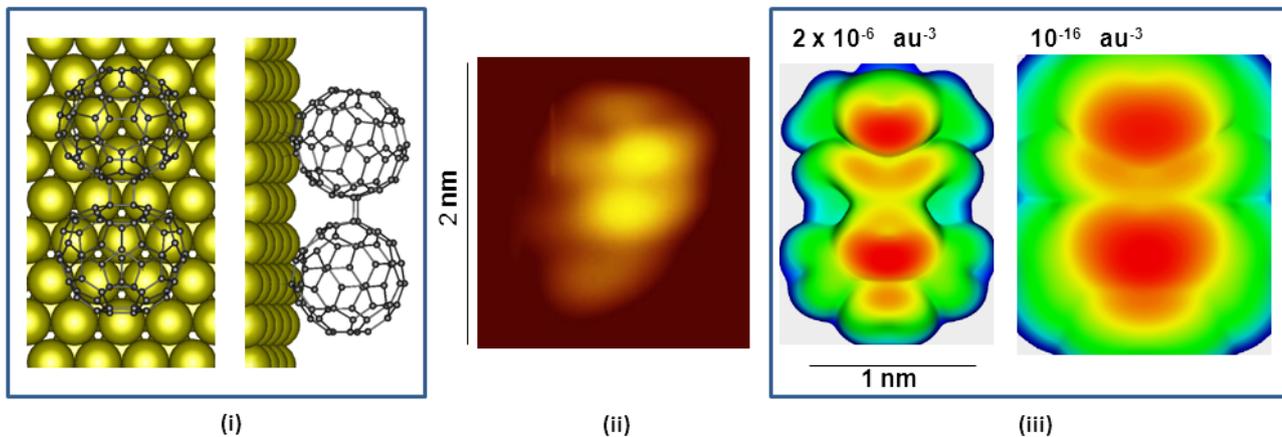


Abbildung 125: (i) Geometrie eines deponierten C_{58} -Dimers, (ii) STM-Topographie eines isolierten C_{58} -Dimers im Vergleich dazu (iii) die für zwei unterschiedliche Spitze-Oberflächen-Entfernungen gerechneten Iso-Flächen des Dimers, welches im Bild (i) dargestellt wurde [305].

Im dritten Stadium des Filmwachstums bilden sich 3D-Inseln, die eine bestimmte laterale Periodizität aufweisen. Diese Periodizität ist näherungsweise durch die Verteilung der Au(#)-Stellen in der *herringbone*-Rekonstruktion geprägt (siehe Abb. 126). Das 3D-Wachstum wird auch durch spontane Aggregation via Bildung kovalenter 2AP-2AP-Bindungen bestimmt (analog zum C_{58} /HOPG-System).

STM-Technologie erlaubt auch die lokalen elektronischen Eigenschaften mittels STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*) zu untersuchen. Durch Modulationen der Spitze-Probe-Spannung ist es möglich, für jeden Punkt (x,y) der Oberfläche eine Abbildung der Zustandsdichte der besetzten und unbesetzten Zustände zu erreichen. Abbildung 127 illustriert dieses Potential der Methode am Beispiel eines C_{58} -Oligomers. Die Topographie-Bilder des C_{58} -Aggregates zeigen, dass es sich um acht Käfige (entlang der A-A-Richtung) handelt: fünf in der unteren Lage und drei „on-top“ (i). (iii) zeigt die laterale Verteilung des HOMO-Zustandes, der $\sim 0,5$ eV unter der Fermi-Energie liegt. Man beobachtet die charakteristische Struktur der gestapelten Scheibchen, die an Bananenbündel erinnert. (iv) illustriert die räumliche Verteilung der LUMO-Zustände, die $\sim 0,65$ eV über dem Fermi-Niveau liegen. Man hat den Eindruck, dass die Verteilung des LUMO-Zustandes räumlich komplementär zu der HOMO-Verteilung liegt. Die äußere Oligomer-Kette (Trimer) wurde mit DFT-Rechnungen rekonstruiert. Das Resultat ist in (ii) gezeigt.

Die STS-Methode ermöglicht, die Zustandsdichte mit einer nahezu atomaren lateralen Auflösung zu analysieren. In Abbildung 128a sind sieben DOS-Profile gezeigt, die mittels STS an sieben verschiedenen Stellen eines ~ 4 MLE dicken C_{58} -Films gemessen wurden. Man erkennt drei ausgeprägte Peaks im HOMO-Bereich und ebenso drei unterscheidbare Bänder im LUMO-

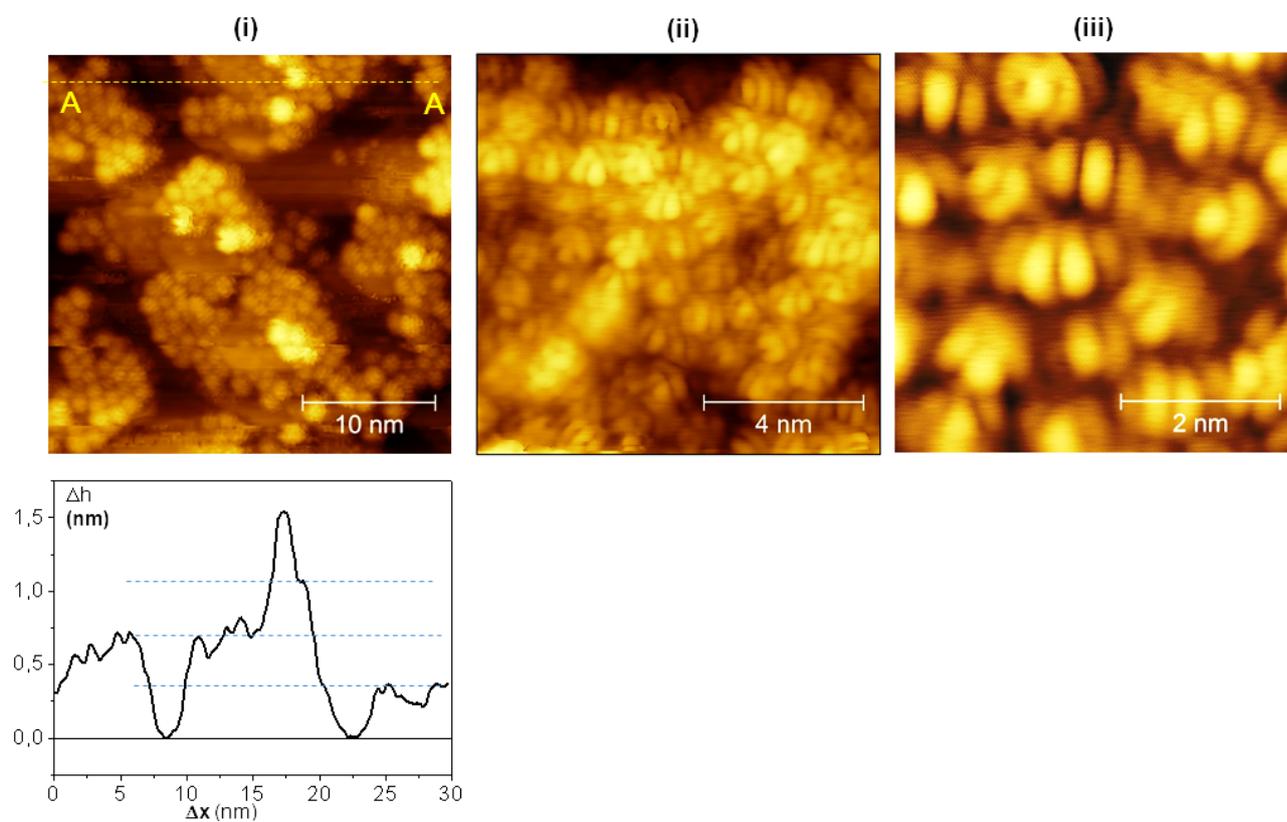


Abbildung 126: STM-Topographie eines ~ 4 MLE dicken C_{58} -Films ist durch ein Geflecht von kurzen C_{58} -Oligomeren geprägt, wie in (i)-(iii) in verschiedenen Ausschnitten gezeigt. Das Höhenprofil birgt weitere Informationen zur Struktur der Aggregate [305].

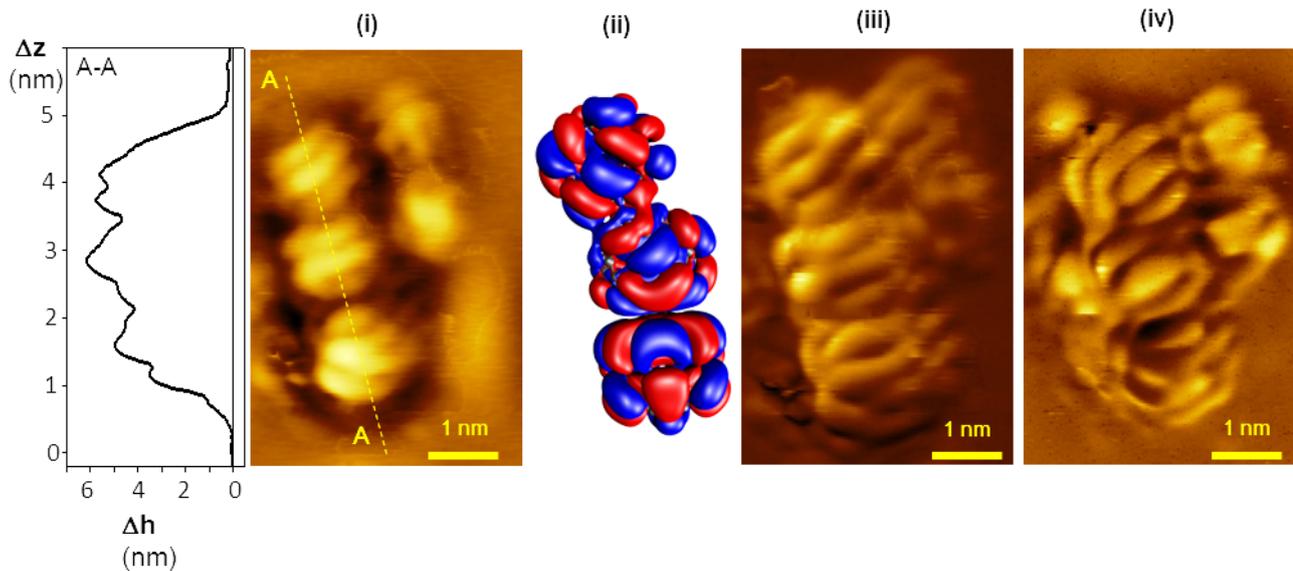


Abbildung 127: i) STM-Topographiebild eines C₅₈-Aggregates mit dazugehörigem Höhenprofil entlang der A-A-Richtung $\sim 4 \times 8$ nm. (ii) Räumliche Verteilung eines LUMO-Zustandes rekonstruiert mittels DFT-Rechnungen für ein kovalent stabilisiertes Trimer. Die Farbkodierung richtet sich nach dem Vorzeichen der Wellenfunktion des LUMO-Zustandes. (iii) Laterale Verteilung der HOMO-Zustände. (iv) Laterale Verteilung der LUMO-Zustände. Beide Bilder $\sim 4 \times 8$ nm [305].

Bereich. An einer Stelle der Oberfläche gab es keinen adsorbierten C₅₈-Käfig und die DOS-Struktur entspricht der einer reinen Au(111)-Oberfläche, d.h. bei ca. 390 meV befindet sich der Oberflächenzustand der reinen *herringbone*-Rekonstruktion (unteres Spektrum). An allen anderen Stellen findet man vergleichbare DOS-Profile, die aus den gleichen Peaks bestehen, jedoch stellenabhängig unterschiedliche relative Intensitäten aufweisen.

Die wichtigste Erkenntnis jedoch besteht in der offensichtlichen Tatsache, dass keine Zustände zwischen den HOMO- und LUMO-Banden zu finden sind. Alle untersuchten Käfige weisen Eigenschaften eines Halbleiters mit einer HOMO-LUMO-Bandlücke von 1,2 eV auf.

Es ist uns nicht gelungen, reproduzierbare DOS-Profile von einzelnen Käfigen zu erhalten. Das System Spitze-C₅₈/Au(111) war nicht stabil genug, um die nötige langfristige Datenakkumulation zu ermöglichen. Es ist jedoch gelungen, die DOS-Profile für Submonolagen zu messen. In einem solchen System kann der gepinnte C₅₈-Käfig nicht an die Seite springen, da er durch seine Nachbarn immobilisiert ist. In einer solchen Situation ist die Zustandsdichte von der Struktur des Au-Substrates geprägt, d.h. zusätzlich zu den Beiträgen des C₅₈ zum HOMO und LUMO-Band gibt es Beiträge der Zustandsdichte von der rekonstruierten Oberfläche, die die vorher gut definierte Bandlücke deutlich einengen. Die eigenen Beiträge resultieren aus der Rehybridisierung der C₅₈-Orbitale durch die stark bindende Wechselwirkung mit dem Substrat. Dieser

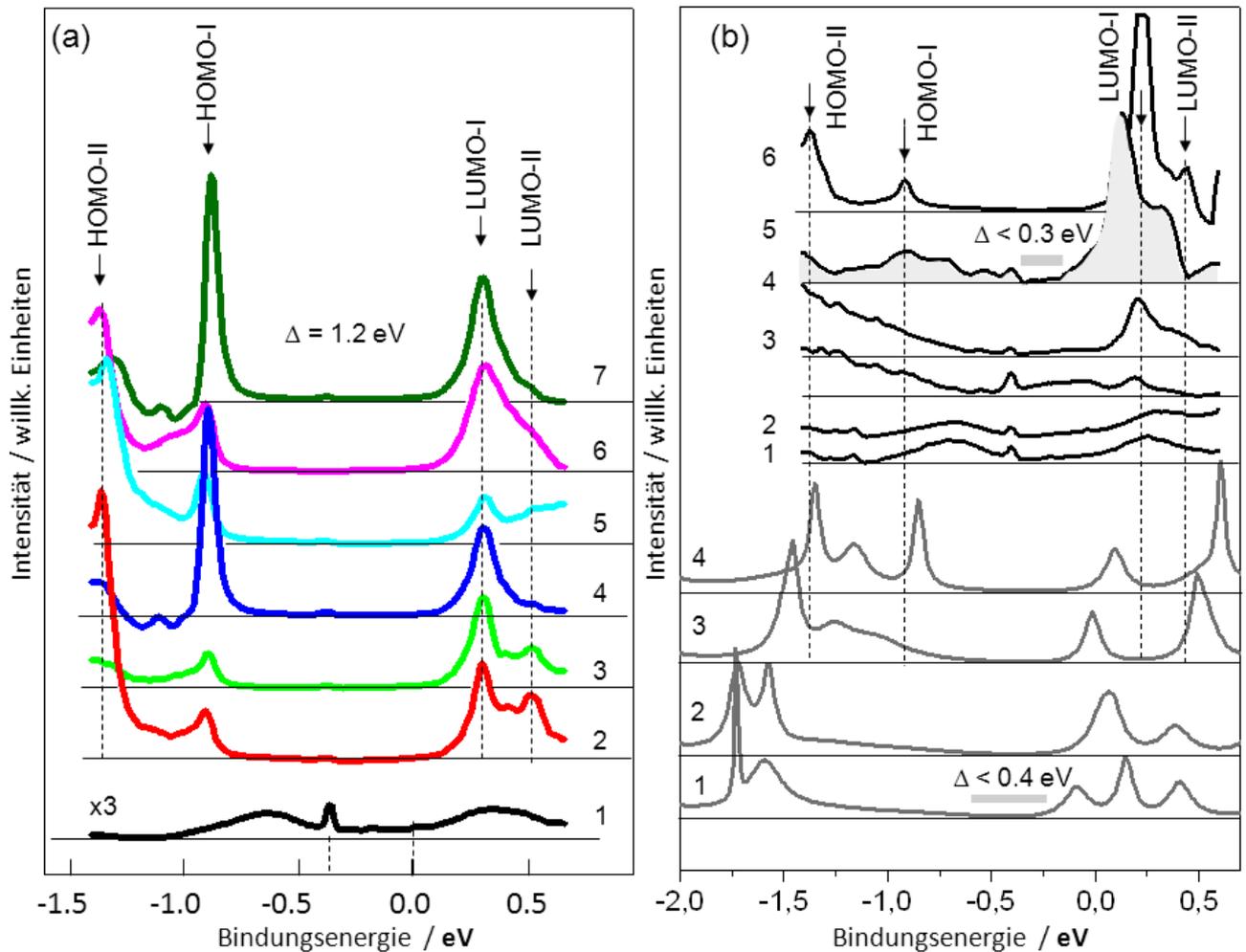


Abbildung 128: a) Zustandsdichte im HOMO-LUMO-Bereich eines ~ 4 MLE dicken C_{58} -Films auf $Au(111)$. Die Nummerierung der Spektren markiert die sieben unterschiedlichen Stellen an der Oberfläche, die mittels STS untersucht wurden, b) STS-Zustandsdichten im HOMO-LUMO-Bereich einer C_{58} -Submonolage gemessen an sechs verschiedenen Stellen der Probe (im oberen Sektor der Grafik). Im Vergleich dazu: die DFT-Zustandsdichten erhalten für vier verschiedene Modelle der Adsorbatkomplexe, $C_{58}/Au(111)$ (Spektren im unteren Sektor) [305–307].

Trend konnte mittels DFT-Rechnungen an einigen Modellsystemen (C_{58}/Au) untermauert werden (siehe [307]).

7.2 Thermische Stabilität der $[C_{60}]$ - und $[C_{58}]$ -Filme

In diesem Kapitel wird die thermische Desorption der C_{58} -Käfige mit der C_{60} -Desorption verglichen. Damit soll die besondere Natur der C_{58} -Au Bindungen gezeigt werden.

In einem C_{60} -Film kann man zwei Arten der C_{60} -Käfige unterscheiden: die nur *vdWaals*-Stabilisierten, die das Volumen einer Schicht bilden und C_{60} -Käfige, die direkt auf der Au-Oberfläche adsorbiert wurden und somit die unterste Monolage bilden. Diese energetische Unterscheidung findet auch ihren Ausdruck im C_{60} -TD Spektrum (siehe Abb. 129a). Während die Desorption aus der Monolage (und aus Submonolagen) im Temperaturbereich 700-800 K (α -Peak) stattfindet, sublimiert das Bulkmaterial im Temperaturbereich 500-600 K (β -Peak). Wie erwartet, stimmt der letztere Peak mit dem Sublimationspeak einer dicken C_{60} -Schicht überein, die auf einer inerten HOPG-Oberflächen adsorbiert wurde (schwarze Kurve in Abb. 129a). Vergleicht man die Desorption zweier Systeme, bei welchen exakt die gleiche Menge C_{58} (2 MLE) auf Au(111) bzw. auf HOPG deponiert wurde, so stellt man fest, dass die C_{58} -Desorption in beiden Fällen im Temperaturbereich 700-1000 K stattfindet (Peak α). Allerdings sind die integrierten Intensitäten sehr unterschiedlich (siehe Abb. 129b). Die von der HOPG-Oberfläche desorbierte C_{58} -Menge erreicht das Niveau von 98% der deponierten Menge. Bei der Desorption von der Au(111)-Oberfläche erreicht dieses Verhältnis nur ca. 10%. Das bedeutet, dass ein großer Teil der deponierten Käfige nicht desorbierbar ist. Dieses Resultat kann durch eine sehr hohe Bindungsenergie (C_{58} -Au*) der chemisorbierten Käfige erklärt werden (geschätzt 3,3 eV).

Alternativ dazu kann man postulieren, dass die C_{58} -Au*-Wechselwirkung den thermisch aktivierten Zerfall der Käfige triggert, welches zur amorphen bzw. graphitischen Dekoration der Oberfläche führt.

Eine Studie der C_{60} -Desorption als Funktion der C_{60} -Dosis, die an einer Au(111)-Oberfläche deponiert wurde, zeigt ein unerwartetes Verhalten. Der Monolagenpeak α verschiebt sich mit steigender C_{60} -Dosis zu höheren Temperaturen (~ 100 K). Darüber hinaus ist die Kapazität der „Monolage“ nicht auf 1 MLE beschränkt, sondern liegt erstaunlicherweise bei ca. 5 MLE. Man beobachtet den ersten deutlichen Multilagenpeak erst bei einer C_{60} -Dosis von 8,6 MLE. Dieses Verhalten deutet auf eine thermisch induzierte Veränderung der mit C_{60} vorbelegten Goldoberfläche hin, die zur Erhöhung der Kapazität der nominellen Monolage führt. Diesen Effekt kann man mit einer thermisch induzierten Polymerisierung der C_{60} -Käfige erklären, die im

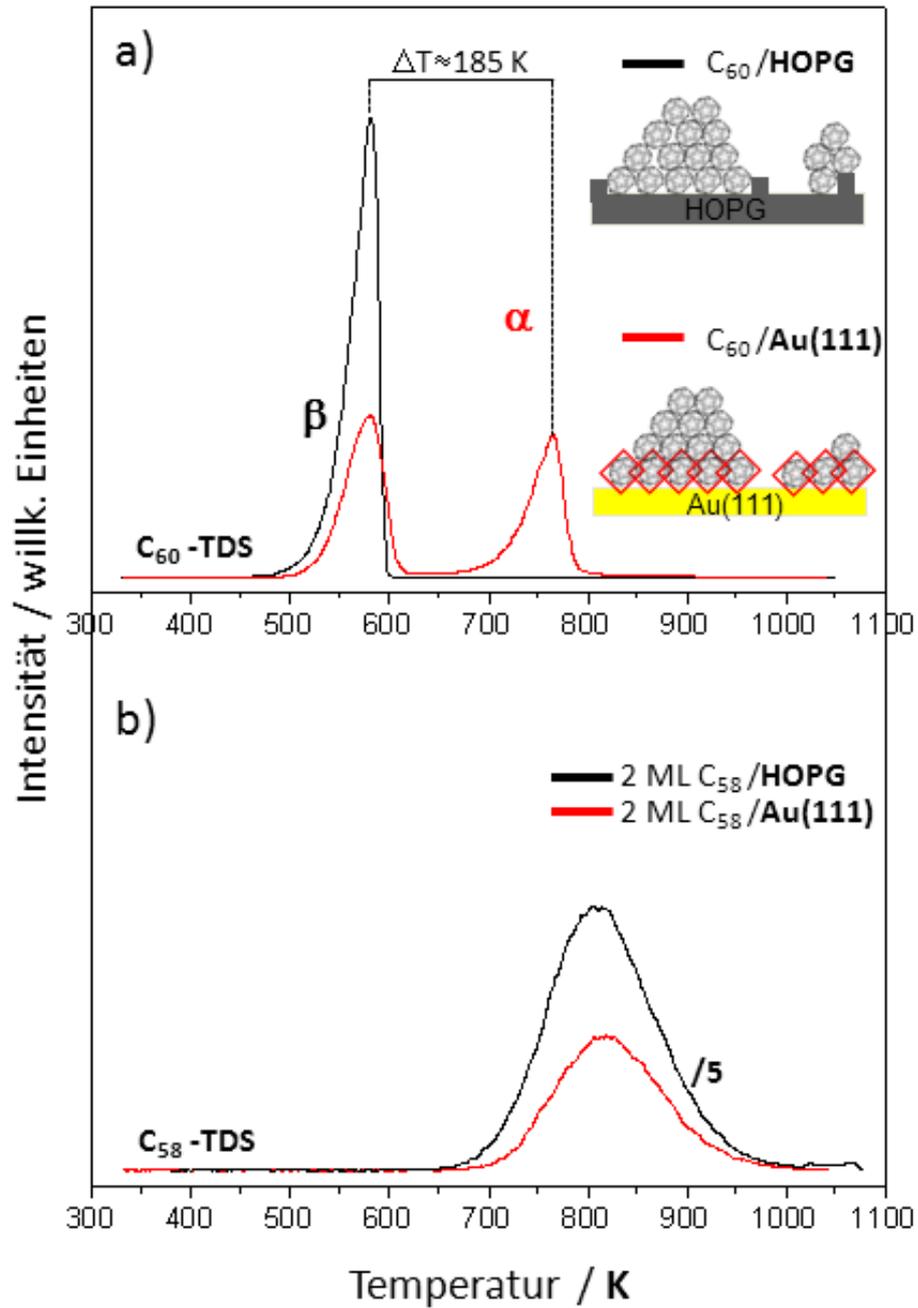


Abbildung 129: a) Repräsentatives C_{60} -TD Spektrum einer auf der HOPG Basalfläche deponierten C_{60} -Schicht (schwarze Kurve) im Vergleich zu dem C_{60} -TD Spektrum eines auf der Au(111)-Oberfläche deponierten C_{60} -Films (rote Kurve).

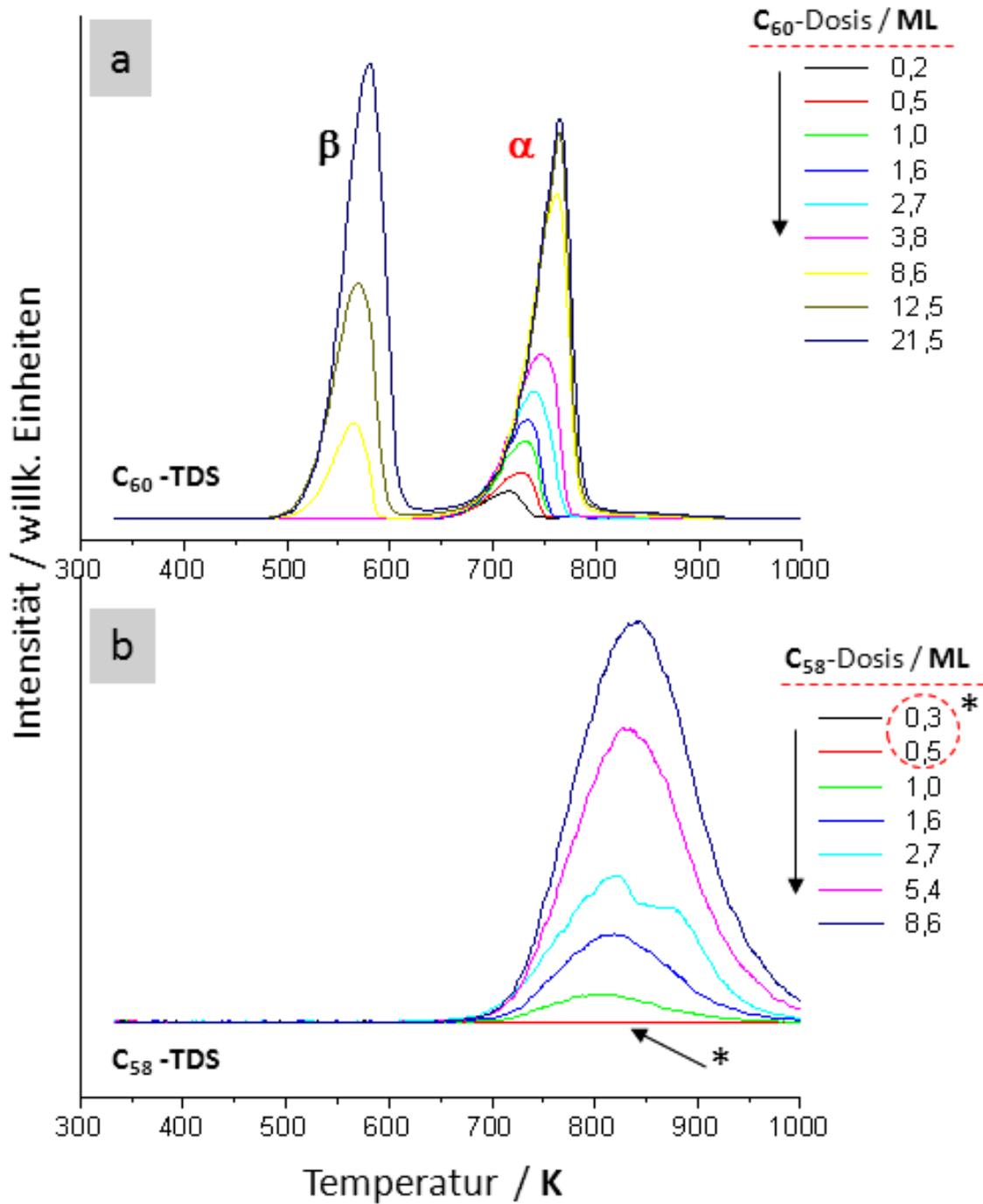


Abbildung 130: a) Abhängigkeit der C₆₀-TD Spektren von der C₆₀-Dosis. b) C₅₈-TD vs. C₅₈-Dosis. In beiden Fällen wurden die Fullerenene auf Au(111)-Oberflächen deponiert. Die C₅₈-Desorption wird erst ab einer C₅₈-Dosis von 0,5-1 MLE beobachtet.

substratnahen Bereich liegen. Dieser Prozess läuft im Temperaturbereich unter der Desorption der Monolage ab. Es ist auch denkbar, dass dieser Prozess durch $Au \rightarrow C_{60}$ -Elektronentransfer aktiviert wird. Im Temperaturbereich 730-800 K findet eine Fragmentierung der C_{60} -Ketten statt (die Hochtemperaturseite des α -Peaks).

Die Desorption der *nIPR*- C_{58} -Käfige aus den C_{58} -Filmen auf Au(111) läuft nach dem gleichen Schema ab, wie wir bei der Desorption von HOPG beobachtet haben. Ein breites Desorptionsband im Temperaturbereich 700-1000 K wächst mit steigender Dosis und kann durch den thermischen Zerfall der C_{58} -Oligomere erklärt werden (siehe Abb. 130b) [226]. Die Wechselwirkung der Käfige mit der Oberfläche scheint zunächst keine Auswirkung auf die Desorptionskinetik zu haben. Bei C_{58} -Mengen kleiner als ca. 0,7 MLE beobachtet man jedoch keine Desorption von der Oberfläche. Das bedeutet, dass die Käfige so stark mit der Oberfläche verbunden sind, dass sie die Oberfläche auch bei 1000 K nicht verlassen können oder kollabieren und damit als amorpher Kohlenstoff nicht desorbierbar sind.

In weiteren Experimenten wurden die Valenz- und Rumpfzustände der deponierten C_{58} - und C_{60} -Käfige und des Au-Substrates als eine Sonde der thermisch aktivierten Umwandlung des $C_{58}/Au(111)$ -Systems eingesetzt (siehe Abb. 131).

Die C_{60} -Adsorption auf der Au(111)-Oberfläche reduziert schrittweise die starken d-Zustände des Substrates (E_b : 2-7 eV) und ersetzt diese durch die Bänder, die charakteristisch für dicke C_{60} -Filme sind (siehe Abb. 131a). Die Austrittsarbeit fällt mit der C_{60} -Menge, erreicht allerdings den Wert einer dicken C_{60} -Lage auf HOPG nicht (siehe Abb. 131b). Der Unterschied ist signifikant, er beträgt ca. 0,3 eV. Nach der Desorption kehrt das System fast unverändert in den elektronischen Anfangszustand zurück. Die Adsorption der C_{58} -Käfige auf Au(111) schwächt die starken d-Zustände des Substrats (siehe Abb. 131c). Die charakteristischen DOS-Profile der dicken C_{58} -Filme sind jetzt schwach und schwer von den starken Zustandsdichte-Signaturen des Substrates trennbar. Auffallend ist jedoch der Einfluss der C_{58} -Adsorption auf den Oberflächenzustand ($SS \sim 390$ meV, siehe Abb. 131 d). Bei einer Dosis von ca. 1 MLE ist der Zustand gänzlich ausgelöscht. Dies ist ein Signal dafür, dass die starke Adsorption die *herringbone*-Rekonstruktion aufgehoben hat! Nach dem Heizen der Probe beobachtet man kleine Modifikationen der Zustandsdichte im Valenzbereich und der SS-Zustand kann nicht reaktiviert werden: der C_{58} -Film bleibt auf der Oberfläche (nur leicht modifiziert).

Die XP-Messungen der C_{60} - und C_{58} -Filme verdeutlichen den Unterschied im thermischen Verhalten der Filme (siehe Abb. 132). Die Modifikationen des C_{1s} -Zustandes, die durch Heizung der C_{58} -Filme verursacht wurden, sind signifikant, zeigen jedoch grundsätzlich, dass der C_{58} -Film den Heizvorgang überlebt (siehe Abb. 132a). Die Gesamtintensität wird durch den Heizvorgang

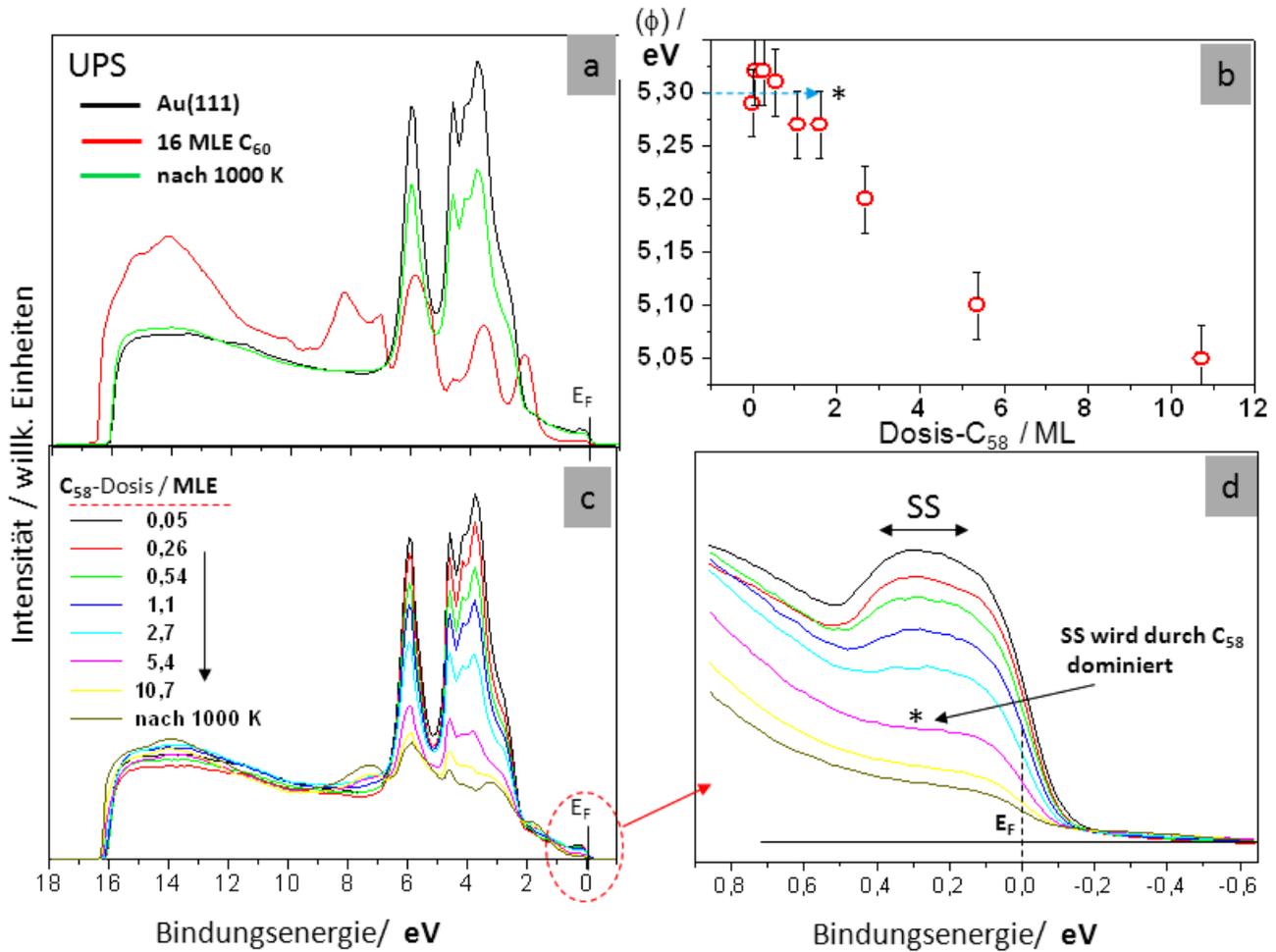


Abbildung 131: a) Typische UP (21,2 eV)-Spektren eines reinen Au(111)-Substrates (schwarze Kurve), eines darauf deponierten 16 MLE dicken C₆₀-Films (rote Kurve) und des gesamten Systems nach der C₆₀-Desorption (Heizen auf 1000 K). b) Die Entwicklung der Austrittsarbeit als Funktion der Menge des deponierten Materials. c) Die Entwicklung der UP(21,2 eV)-Spektren als Funktion der Menge der deponierten C₅₈-Käfige. Das letzte Spektrum in der Reihe wurde nach der C₅₈-Desorption aufgenommen (nach Heizen auf 1100 K). d) Durch C₅₈-Adsorption bewirkte Modifikationen des Oberflächenzustandes (Der Stern in Bild b und d markiert das Deponierungsstadium, bei dem der Oberflächenzustand gänzlich ausgelöscht wurde).

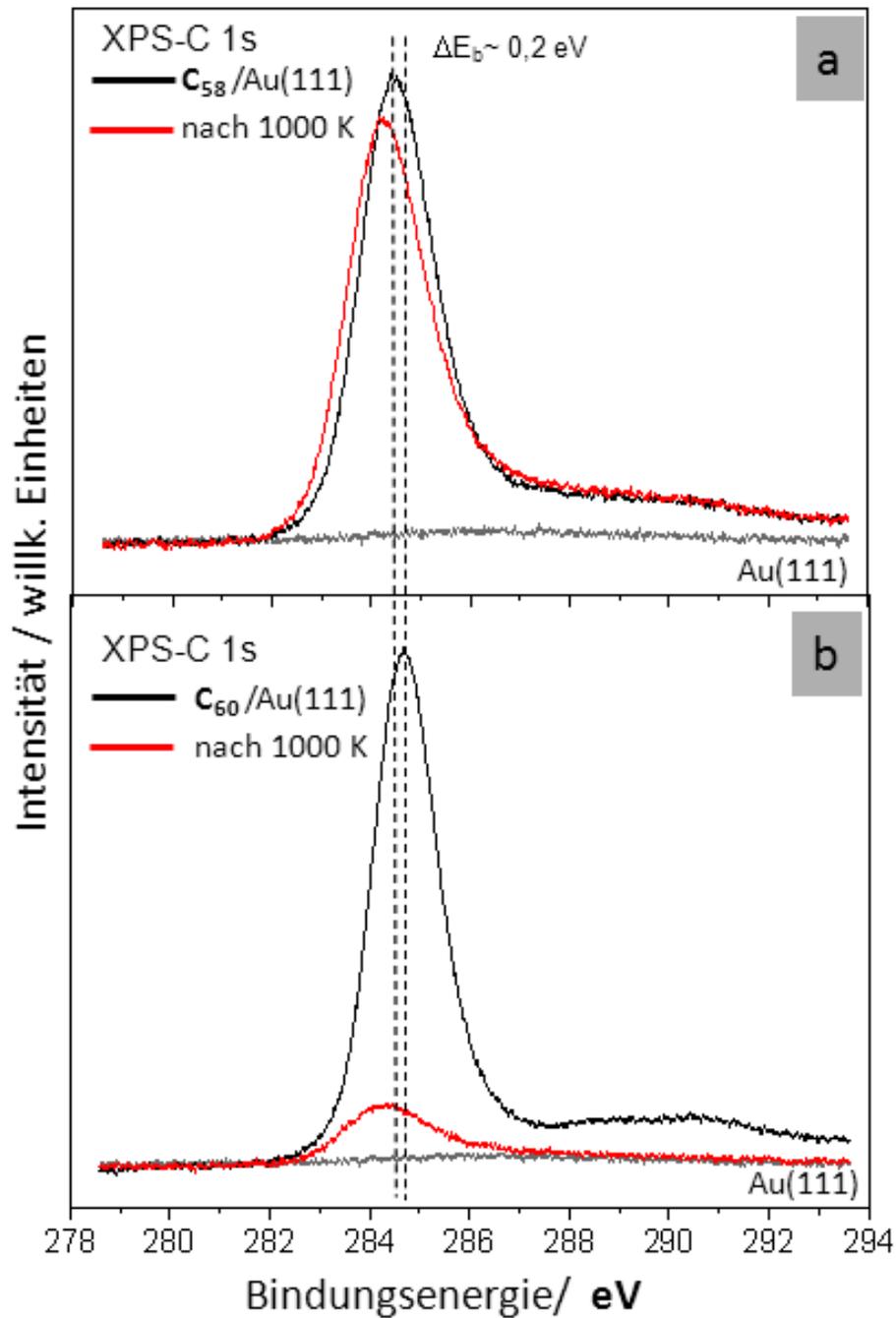


Abbildung 132: a) XP- C_{1s} Spektren eines dicken C_{58} -Films auf einer Au(111)-Oberfläche vor (schwarze Kurve) und nach dem Heizen der Probe auf 1000 K (rote Kurve). Die graue Kurve markiert das Referenzspektrum des Au-Substrates, b) XP- C_{1s} -Spektren des $C_{60}/Au(111)$ -Systems vor (schwarze Kurve) und nach dem Heizen der Probe (rote Kurve). Graue Kurve: Referenzspektrum des reinen Au-Substrates.

lediglich um 6% reduziert. Dagegen verschiebt sich die Hauptkomponente um 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Diese Verschiebung lässt sich als Graphitisierung der Au-Oberfläche interpretieren. Im Gegensatz zu C₅₈/Au(111) werden dramatische Änderung des C_{1s}-Zustandes nach dem Heizen der C₆₀-Filme beobachtet (siehe Abb. 132b). Die Intensität des C_{1s}-Zustandes wird um 90% reduziert, d.h. der C₆₀-Film wird fast vollständig desorbiert. Die Kohlenstoffphase, die den Heizvorgang überstanden hat, weist ebenso Eigenschaften einer Graphitschicht auf.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche ein interessantes Substrat darstellt, an dem man periodisch angeordnete Fullerenkäfige chemisorbieren kann. Das Wachstum der C₅₈-Filme ist durch die Verteilung der Punktdefekte, Au(#), geprägt. Eine Minderheit der deponierten C₅₈-Käfige beteiligt sich an der Desorption/Sublimation. Der überwiegende Teil der Filme bleibt an der Oberfläche zurück und weist nach dem Heizen höhere Polymerisierungsgrade auf. Die beobachteten Unterschiede im thermischen Verhalten der C₅₈-Filme auf Au(111) und HOPG können auf stark unterschiedliche Käfig-Substrat-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Eine starke Chemisorption der C₅₈-Käfige reduziert die Aktivierungsbarriere für die Fusion der Käfige.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Nach Optimierung der Ausbeute des LECBD*-Depositionsverfahrens konnte ein Verfahren zur Erzeugung von Volumenmaterialien aus *nIPR*-Fullerenen erstmals etabliert werden. Diese Materialien stellen eine neue Klasse der monodispersen Kohlenstoffmaterialien dar. Die technologisch relevanten Eigenschaften (HOMO-LUMO-Bandlücke, Ionisationspotential, Sublimationsverhalten) dieser Materialien lassen sich durch die Auswahl der Größe der C_n -Käfige einstellen. Damit liefern diese Materialien das erste Beispiel eines Feststoffes, der aus kovalent vernetzten massenselektierten Clustern besteht und dessen makroskopischen Eigenschaften direkt von der Clustergröße abhängig sind. Die durchgeführten Experimente haben das Bild eines *nIPR*- C_n -Käfigs als einen funktionalisierten, ligandenfreien und reaktiven Kohlenstoffkäfig etabliert. Alle $[C_n]$ -Materialien haben eine gemeinsame charakteristische molekulare Eigenschaft: sie bestehen aus quasi-statistisch verteilten C_n -Oligomeren, in denen die einzelnen Käfige kovalent miteinander verbunden sind. Die Herstellung solcher Substanzen in makroskopischen Mengen hat die Bestimmung der relevanten mechanischen Eigenschaften (Young-Modul, Härte) der $[C_n]$ -Materialien ermöglicht. Beide Größen erweisen sich als deutlich höher als die der Referenzmaterialien, C_{60} -Fullerite und HOPG. AFM-Untersuchungen der thermischen Stabilität der C_n -Submonolagen haben dramatische Umwandlungen der Oberflächentopographie als Folge von Heizvorgängen offenbart. Damit wurde der Fokus der weiteren Untersuchungen von der Sublimation auf die interne thermische Stabilität der $[C_n]$ -Materialien verlagert. Am Beispiel der $[C_{58}]$ -Materialien wurde eindeutig gezeigt, dass die angewandte thermische Behandlung das RT $[C_{58}]$ in ein neues, viel härteres Material verwandelt, HT $[C_{58}]$. Die thermisch induzierte Umwandlung konvertiert den Halbleiter in einen elektrischen Leiter, gleichzeitig beobachtet man eine signifikante Umwandlung der Polymerisierung. Die Kombination der UPS-, XPS- und der Raman-Spektroskopie erlaubte diese Umwandlung auf die Verstärkung der kovalenten Benetzung der Käfige zurückzuführen. Es handelt sich hier vermutlich um kovalente Fusion der benachbarten Käfige. Die Bildung einer amorphen Kohlenstoffphase durch den Kollaps der Käfige konnte ausgeschlossen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine neue Klasse der Alkalimetall dotierten Fulleride erzeugt und charakterisiert: Durch Dotierung von C_{58} -Filmen mit Cs-Atomen wurde das erste Beispiel der *nIPR*-Fulleride gebildet. Die Kombination der UPS-, XPS- und der Raman-Spektroskopie weist auf eine Überlagerung ionischer Cs^+ - C_{58}^- - und kovalenter C_{58} - C_{58} -Bindungen hin. Die Dotierung erhöht die thermische Stabilität der C_{58} -Filme. Die Cs_xC_{58} -Festkörper sublimieren im Temperaturbereich um 850 K über die Emission von C_{58} und überraschenderweise auch von C_{60} . Die C_{60} -Emission ist durch Cs^+ -Ionen katalysiert, die die zwischenmolekularen -2AP-2AP- Bindungen so stark beeinflussen, dass ein C_2 -Dimer den einen

Käfig verlässt und von dem benachbarten Käfig übernommen wird (Cs-katalysierte Disproportionierung). Die thermisch aktivierte $C_{58} \rightarrow C_{60}$ Konversion skaliert mit dem Dotierungsgrad. Durch Heizen der $Cs_x C_{58}$ -Filme auf 1100 K wird wiederum eine neue nicht desorbierbare Hochtemperaturphase erzeugt, $HT[C_{58}Cs_x]$. Dieses Hochtemperaturmaterial erweist sich als guter elektrischer Leiter mit ungewöhnlichen Schwingungseigenschaften, die auf die Rolle der kovalent vernetzten Oligomere hinweisen. Die $HT[C_{58}Cs_x]$ -Materialien zeigen interessante Oberflächentopographien, die durch ca. 200-300 nm-hohe Inseln geprägt sind (SEM-Bilder). Die Zusammensetzung dieser Inseln bleibt ein Rätsel. Es gibt jedoch Hinweise auf eine neue thermisch aktivierte kovalente C-Cs-Verbindung, die für die hohe Stabilität der Inseln verantwortlich sein könnte.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Herstellung eines neuen Oxidmaterials durch Exponierung der festen C_{60} -Fullerite mit atomarem Sauerstoff. Es zeigte sich, dass das entsprechende Oxidwachstum kinetisch gehindert ist, d.h. nach Ausbildung einer Oxidschicht von ~ 3 MLE wird eine deutlich reduzierte Sauerstoffaufnahme beobachtet. In der entstandenen Oxidschicht wurden zwei Sauerstoffzustände identifiziert: O-Atome, die die einzelnen Käfige terminieren, $C_{60}O_x$, und O-Atome, die benachbarte C_{60} -Käfige überbrücken, $-C_{60}-O-C_{60}$. Diese $-C_{60}-O-C_{60}$ -Ketten sorgen für die Stabilität der Oxidphasen. Der thermische Zerfall der Oxidschicht verläuft nicht über die Sublimation der Oxidmoleküle. Stattdessen zerfällt das Material über die thermisch aktivierte Emission von CO, CO_2 , O_2 und C_{60} . Die Sublimationstemperatur der C_{60} -Käfige, T^* , steigt mit der Anzahl der Sauerstoffatome pro Käfig, d.h. mit dem Oxidationsgrad, an. Die mittlere C_{60} -Bindungsenergie steigt von 1,6 eV für reine C_{60} -Filme bis zu 2,1 eV für vollständig oxidierte Schichten an. Die beobachtete CO- und CO_2 -Emission korreliert mit der C_{60} -Desorption. CO und CO_2 -Emission zeugt von der Fragmentierung einzelner $C_{60}O_x$ -Käfige. Der thermische Zerfall der Oxidschicht löst die Polymerisierung der C_{60} -Käfige im Bulk aus. Ein möglicher elementarer Prozess wäre: $C_{60}-O-C_{60} \rightarrow [C_{58}-C-C_{58}]_{fest} + [CO]_{gas}$, formal $C_{120}O \rightarrow C_{119}$. Das neue Polymermaterial ist sauerstofffrei und unterscheidet sich deutlich von der amorphen Kohlenstoffphase.

Durch Reaktion der *IPR*-Fullerite mit atomarem Deuterium unter UHV-Bedingungen sollte ein neues monodisperses Modellmaterial hergestellt und untersucht werden, $C_{60}D_x$. Zunächst wurden die experimentellen Bedingungen gefunden, unter denen die maximale D-Menge in der Fullerit-Phase gespeichert werden konnte. Unter sättigenden Bedingungen erweist sich das Material als weitgehend monodispers, mit $C_{60}D_{36}$ -Molekülen als Hauptbestandteil der deuterierten Filme. Die Sublimation der deuterierten Filme verläuft über die Emission der $C_{60}D_x$ -Moleküle ($0 < x < 36$), intakter C_{60} -Moleküle, wie auch über die Emission von D_2 -Molekülen. Es konnte keine Emission von CD_x bzw. C_2D_y nachgewiesen werden. Folglich führt die Sublimation nicht zur Fragmentierung der C_{60} -Käfige. Dies ist der Hauptunterschied im Sublimationsver-

halten zwischen $C_{60}O_x$ - und $C_{60}D_x$ -Phasen. Bei der Bildung der $C_{60}D_x$ -Phase ging es auch um die Frage der Speicherkapazität der Fullerite für Wasserstoff (Deuterium). Man kann zwar das gespeicherte Deuterium zum Teil in Form der D_2 -Emission aus dem deuterierten Material wiedergewinnen, allerdings beobachtet man bei dicken deuterierten Filmen die D_2 -Emission im Temperaturbereich $T > 750$ K. Diese skaliert mit der Bildung der $C_{60}D_x$ -Phasen. Das wichtigste Resultat im Zusammenhang mit der Speicherkapazität der Fullerite besteht hier in der Beobachtung einer katalytischen Wirkung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche auf die D_2 -Emission. Bei dicken C_{60} -Filmen, die auf einer Au(111)-Oberfläche deponiert und deuteriert wurden, beobachtet man eine starke D_2 -Emission schon im weit niedrigeren Temperaturbereich, 550-660 K. Weitere Experimente sind geplant, um die elementaren Prozesse, die für den Effekt verantwortlich sind, zu erklären.

Ein weiteres, neues Material wurde durch Exponierung der C_{60} -Fullerite zu einem nahezu thermischen C_2 -Fluss erzeugt. Die elektronischen, thermischen und vibronischen Eigenschaften der polymerisierten Phase hängen von experimentellen Bedingungen ab (Schichtdicke, C_2 -Dosis, kinetische Energie der Anionen, etc.). Thermische Zersetzung des Materials erfolgt über die Sublimation von C_{60} , C_{62} , C_{64} , wie auch C_{61} . Die Desorptionsbänder der C_{62} -Komponente aus dem C_2/C_{60} - und *nIPR*- C_{62} -System stimmen überein. Diese Tatsache deutet auf eine thermisch aktivierte Umwandlung einzelner C_2/C_{60} -Komplexe in *nIPR*- C_{62} -Käfigen vor der eigentlichen Desorption hin. UP-Spektren der Hochtemperaturphase zeigen einen neuen Zustand am Fermi-Niveau, der auf die hohe elektrische Leitfähigkeit der Phase hinweist.

In dieser Arbeit wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, die die Klasse der Fullerenmaterialien signifikant erweitert haben. Beide neuen Materialgruppen, die *nIPR*-Fullerene und die chemische Modifikationen der C_{60} -Fullerite, bieten eine Reihe von möglicherweise technologisch relevanten Eigenschaften an.

Im nächsten Forschungsstadium sollten systematisch weitere Eigenschaften der neuen *nIPR*-Materialien untersucht werden. Insbesondere sollte die kristallographische Struktur und Periodizität in den Polymermaterialien durch Anwendung von Streumethoden untersucht werden (LEED, XRD). Es geht dabei primär um die Anordnung der Domänen, die aus Oligomeren bestehen (auf der nano- und meso-Längenskala). Die bisherigen Resultate weisen unter anderem auf die Rolle der Oberflächentemperatur und der primären kinetischen Energie der C_n -Ionen bei der Gestaltung der Materialeigenschaften hin. Man kann erwarten, dass durch Erhöhung der kinetischen Energie eine kovalente C_{58} - C_{58} Bindung direkt beim Oberflächenaufrall generiert werden kann. Damit sollte die Entwicklung der schwachen A-A- und A-B-Zustände blockiert werden können. Somit könnten durch Variation der relevanten Parameter der LECBD*-Methode Materialien nach Maß erhalten werden. Als mögliche Ziele könnte man

sich die Maximierung der Härte, der mittleren Dichte (Minimierung der Porosität) und der Kristallinität der *nIPR*-Materialien setzen.

Die Möglichkeit der Anwendung der *nIPR*-Materialien als Wasserstoffspeicher sollte ebenfalls genauer untersucht werden. Es geht hier insbesondere um die Reaktion des gespeicherten Wasserstoffs mit Sauerstoff aus der Luft.

Die elektronische Struktur der C_{58} - und C_{68} -Materialien (die Lage und der Abstand zwischen dem HOMO- und LUMO-Zustand) und die kovalente Benetzung der *nIPR*-Käfige versprechen einen verbesserten Transport der Exzitonen und damit höhere Wirkungsgrade in der Photovoltaik. Hier gilt es, die optischen Eigenschaften der *nIPR*-Filme zu charakterisieren.

Die Experimente mit der chemischen Modifizierung der Fullerite haben eher quasi-monodisperse $C_{60}O_y$ - bzw. $C_{60}D_x$ -Phasen hervorgebracht ($0 < x < 36$). Die LECBD*-Methode bietet jedoch eine Möglichkeit, die Bildung einer Oxidphase nach Maß zu erreichen, d.h. man könnte beispielsweise eine monodisperse $C_{60}O$ -Phase wachsen lassen. Hierzu müsste die Oxidierung der C_{60} -Käfige schon in der Quelle geschehen und das gewünschte Oxid sollte mittels des vorhandenen Massenfilters selektiert und auf der Oberfläche abgeschieden werden. Ein solches Szenario stellt eine essenzielle Erweiterung des Potentials der LECBD*-Methode dar.

Unsere Experimente mit den Hochtemperaturphasen, $HT[C_{58}]$, $HT[C_{s_x}C_{58}]$ und $HT[C_2/C_{60}]$ zeigen, dass es generell möglich ist, neue hochtemperaturstabile Kohlenstoffmaterialien auf Fullerenbasis zu erzeugen. Hierzu ist es wichtig, neben der kristallographischen Struktur der Festkörper auch die elektrische Leitfähigkeit der Materialien *in situ* zu untersuchen. Insbesondere bei den $HT[C_{s_x}C_{58}]$ - und $RT[C_{s_x}C_{58}]$ -Materialien besteht die Hoffnung auf eine Supraleitung bei Temperaturen, die höher als die des $C_{s_x}C_{60}$ -Referenzmaterials sind.

Anhang: C_xH_y/C_{60} -Filme

Im vorherigen Kapitel wurde eine leistungsfähige Methode zur Polymerisierung von Fullerenen mittels C_2 -Deponierung beschrieben. Dieser Erfolg motivierte ein anderes Bindemittel auszuprobieren. Ein Kohlenstoffatom, C, könnte auch als Bindeglied zur Stabilisierung der $-C_{60}-C-C_{60}-C$ -Ketten führen. Als eine geeignete C-Quelle wurde die Dissoziation der Acetylenmoleküle gewählt, die mittels Elektronenstoßionisation effizient aktiviert werden kann. Zur Deposition der C-Atome konnte weiterhin die vorhandene LECBD*-Methode eingesetzt werden. Die vorhandene Fullerenquelle wurde so modifiziert, dass parallel zur Elektronenstoßionisation der C_{60} -Käfige auch die Elektronenstoßdissoziation der Acetylenmoleküle effizient erfolgen konnte. In Abbildung 133 ist diese Quelle schematisch dargestellt. Die Bedingungen sind so gewählt, dass die sublimierenden C_{60} -Käfige ionisiert und gleichzeitig Acetylenmoleküle fragmentiert werden.

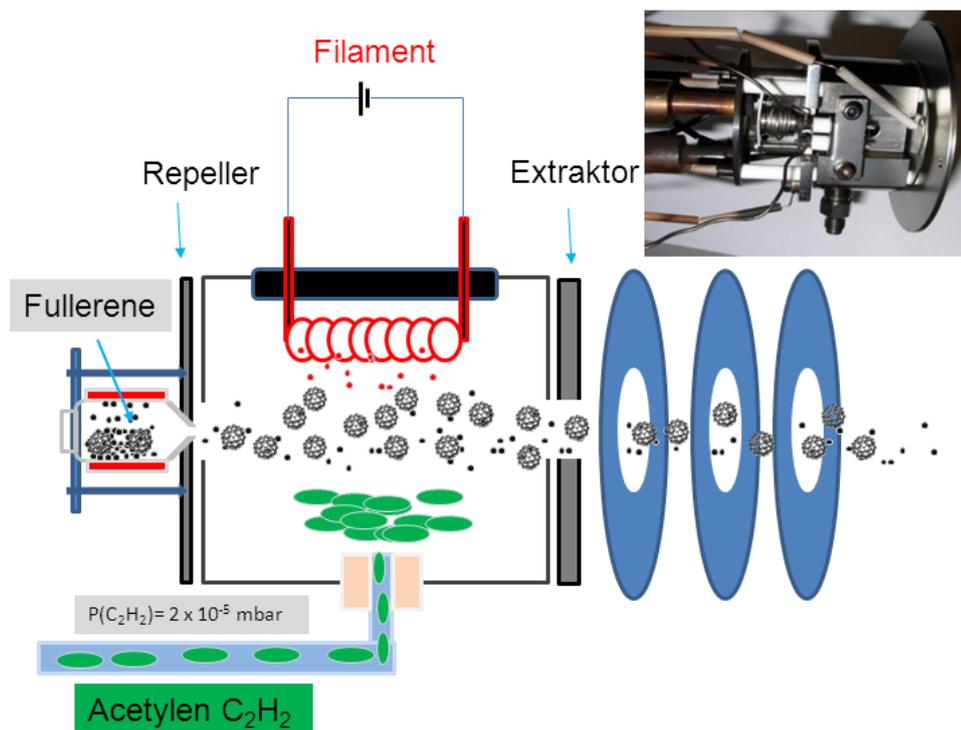


Abbildung 133: Schematische Darstellung der modifizierten Elektronenstoßionisationsquelle zur gleichzeitigen Erzeugung von Fullerenkationen und $C_xH_y^+$.

In einer Serie von Vorversuchen wurden die optimalen Bedingungen herausgefunden (Gasdruck, Ofentemperatur, $E_{kin,el.}$, etc.), die zur Maximierung der C_2^+ - und C^+ -Ionenflüsse führen. Die Parameter resultieren aus den bekannten Ionisations- und Fragmentierungsquerschnitten, die man für das $e^- + C_2H_2$ -System im Vakuum gemessen hat [308, 309]. Ein Vergleich der

relativen Intensitäten der molekularen Fragmente des Acetylens zeigt, dass der Ionenstrahl zu 67% aus $C_2H_2^+$, 13% aus C_2H^+ , 7% aus H^+ , 6% aus CH^+ , 4% aus C_2^+ und 1% aus C^+ besteht [310].

In Abbildung 134a sind zwei Massenspektren (10-800 amu) des generierten Ionenstrahls mit und ohne Acetylenatmosphäre (rote und schwarze Kurve, entsprechend) dargestellt. Das Spektrum ohne Acetylen ist von C_{60}^+ - und C_{60}^{2+} -Peaks dominiert, wobei auch Spuren der kleineren Fragmente erkennbar sind (C_{58} , C_{56} , ...). Im Massenbereich 10-100 amu konnten keine ionischen Spezies detektiert werden. Erst nach der Zugabe von Acetylen sind neue Komponenten im Massenspektrum des daraus resultierenden Ionenstrahls sichtbar ($C_{60}+C_nH_y$, $y=1, 2, 3, 4$, und $n=1, 2$). Nach Vergrößerung des Massenspektrums in den engen Massenbereich (728-780 amu) werden diese Komponenten deutlich (siehe Abb. 134b). Die intensivste Komponente besitzt eine Masse von 732 amu ($C_{60} + CH_y$). Aufgrund der apparativ limitierten Auflösung (HBW= 8 amu) konnte die Anzahl der H-Atome (y) nicht exakt bestimmt werden. Die Hauptkomponenten des Peaks stellen vermutlich die C_{61} -Käfige dar ($C_{60}C$), aber auch $C_{60}CH$ - und $C_{60}CH_2$ -Moleküle tragen zum Signal bei (siehe Abb. 134c).

Die intensivste Komponente „ C_{61} “ wurde auf die HOPG-Oberfläche unter sanften Aufprallbedingungen deponiert ($E_{kin}=6$ eV, RT). Die elektronische Struktur des neuen Materials, „ C_{61} “/HOPG, wurde im Valenzbereich mittels UP-Spektroskopie untersucht (siehe Abb. 135a und b). Als Referenz wurden auch die Spektren der reinen HOPG-Oberfläche und eines 3 MLE dicken C_{60} -Films aufgenommen (jeweils grau und schwarze Kurve in a und b). Das Valenzband des HOPG zeigt eine nur schwach strukturierte Zustandsdichte ($E_b=0-6$ eV). Dagegen zeigt das C_{60} -UPS ein stark strukturiertes Valenzband in perfekter Übereinstimmung mit den Literaturdaten (siehe Kap. 5.1.). Der erste Peak des charakteristischen HOMO-Dubletts des C_{60} -Films ist bei $E_b \sim 2,2$ eV zentriert. Das Valenzband der „ C_{61} “-Filme weist deutliche Veränderungen mit steigender Filmdicke auf (3, 5, 7 und 12 MLE dicke Filme sind jeweils rot, grün, blau und türkis dargestellt). Die Intensität des charakteristischen C_{60} -Dubletts wächst mit der Schichtdicke an. Im Vergleich zu einem reinen C_{60} -Film ist das Dublett im „ C_{61} “-Film um 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und zeigt deutlich verbreiterte einzelne Komponenten (siehe Abb. 135a und 135b). Mit zunehmender „ C_{61} “-Schichtdicke steigt die Austrittsarbeit von 4,65 eV auf 4,83 eV an (siehe Abb. 135c). Das Valenzband des „ C_{61} “-Films weist nach dem Heizen der Probe auf 950 K enorme Veränderungen auf (siehe Abb. 135d). Die elektronische Struktur des Films, der die Heizprozedur überstanden hat, erweist sich als abweichend von der eines amorphen Kohlenstoffs (aC). Wenn man bedenkt, dass ein vergleichbarer C_{60} -Film bei dieser Temperatur nicht mehr existiert, so wird die erhöhte Stabilität der neuen „ C_{61} “-Phase noch deutlicher. Als nächstes sollte die HOMO-LUMO-Bandlücke dieser neuen Komponente bestimmt werden. In Abbildung 136 sind zwei UP-Spektren eines „ C_{61} “-Films mit und ohne leichter

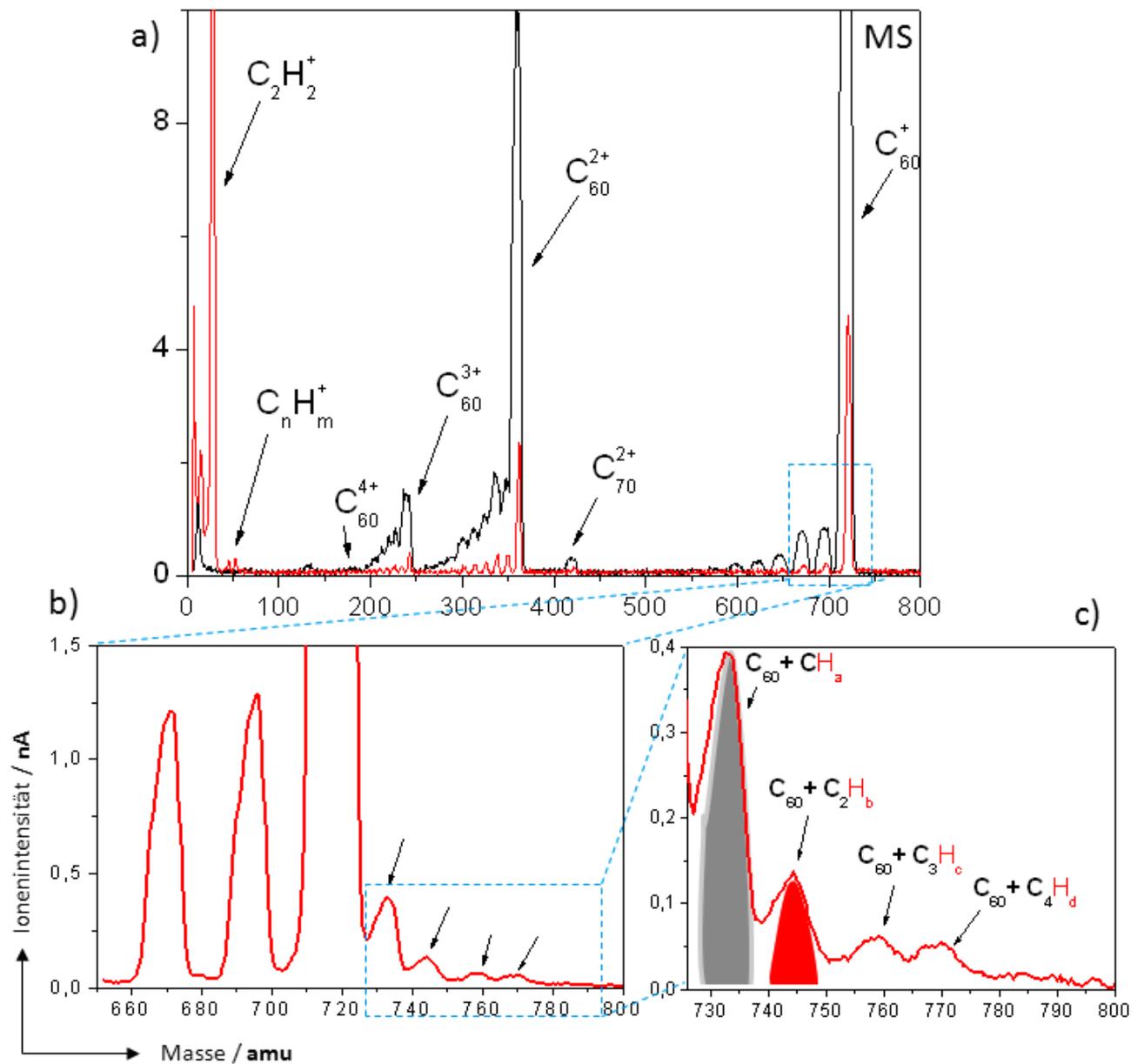


Abbildung 134: a) Massenspektren des Ionenstrahls mit und ohne Acetylen im Massenbereich 10-800 amu (rote und schwarze Kurve, entsprechend); b) Massenspektrum des $e/[C_{60}+C_2H_2]$ -Systems im Massenbereich 650-800 amu, c) Massenspektrum des $e/[C_{60}+C_2H_2]$ -Systems im Massenbereich 725-800 amu.

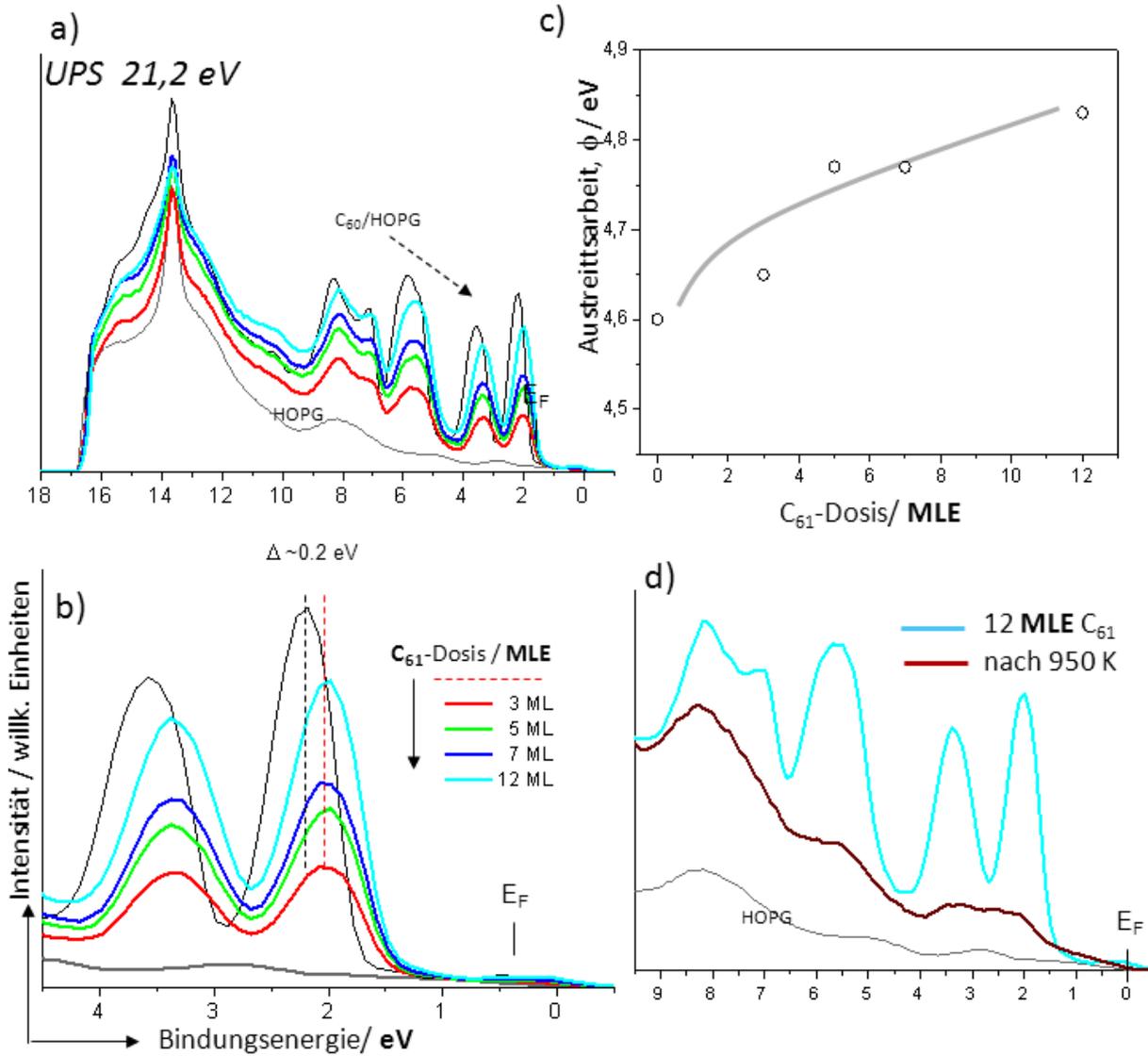


Abbildung 135: a) Entwicklung des Valenzbandes der „C₆₁“-Filme mit der Schichtdicke, die auf einer HOPG-Oberfläche deponiert wurde ($\Theta = 3, 5, 7$ und 12 MLE), b) HOMO-Band vs. Θ , c) Austrittsarbeit vs. Θ und d) HOMO-Band des „C₆₁“-Films vor und nach dem Heizvorgang (bis 950 K).

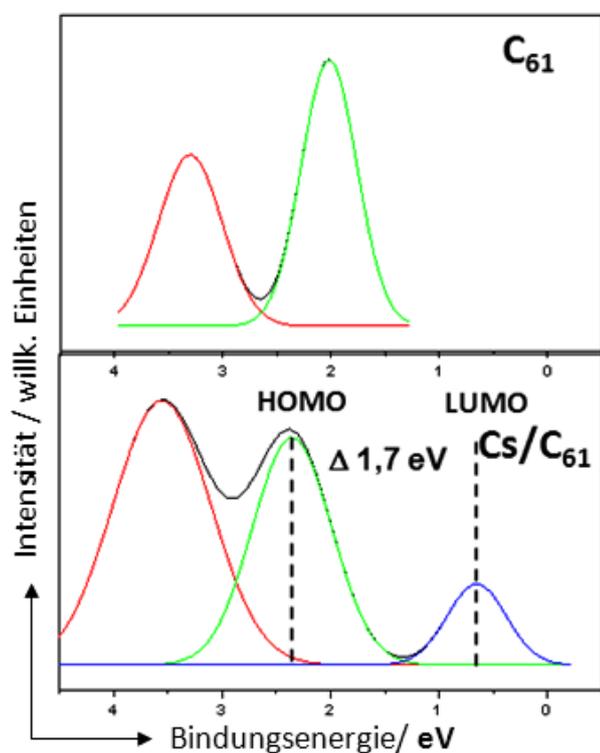


Abbildung 136: HOMO-LUMO-Bandlücke eines dicken „C₆₁“-Films.

Cs-Dotierung dargestellt (jeweils oben und unten). Daraus wird eine Bandlücke von $\Delta \sim 1,7$ eV abgeleitet. Dieser Wert ist deutlich kleiner als jener, der bei der reinen C₆₀-Phase gemessen wurde, $\Delta(\text{HOMO-LUMO}) \sim 1,95$ eV.

Die Topographie einer „C₆₁“-Submonolage (Θ : 0,5 MLE und 1 MLE) unterscheidet sich deutlich von der Topographie der C₆₀-Submonolagen (siehe Abb. 137a und b). Die flachen, runden C₆₀-Inseln haben sich infolge einer schnellen Oberflächendiffusion an den Stufenkanten gebildet. Dabei sind flache Terrassen frei geblieben. Hier haben sich viele kleine „C₆₁“-Inseln sowohl an den Stufenkanten als auch auf den großen Terrassen gebildet. Durch das C-Atom sind „C₆₁“-Käfige reaktiv und können an jeder Stelle der HOPG-Oberfläche haften (bei $E_{kin} \sim kT$). Bei erhöhter kinetischer Energie ist die Mobilität der neuen reaktiven „C₆₁“-Spezies durch CH_x-Funktionalisierung des Käfigs eingeschränkt.

Das Wachstum der „C₆₂“-Filme wurde über die Deponierung der C₆₀C₂H_{x<3}-Produkte erreicht. Die „C₆₂“-Filme in Abbildung 138 (unten) bestehen aus noch kleineren Inseln und werden wahrscheinlich nach der Abscheidung auf der Oberfläche gebunden. Nach dem Heizvorgang sind immernoch viele Rückstände dieser HT-„C₆₂“ auf der Oberfläche zu sehen.

Die AFM-Bilder, die nach dem Heizvorgang ($T \sim 950$ K) einer „C₆₁“-Monolage aufgenommen wurden, zeigen eindeutig sehr stabile Inseln, die statistisch an der ganzen Oberfläche

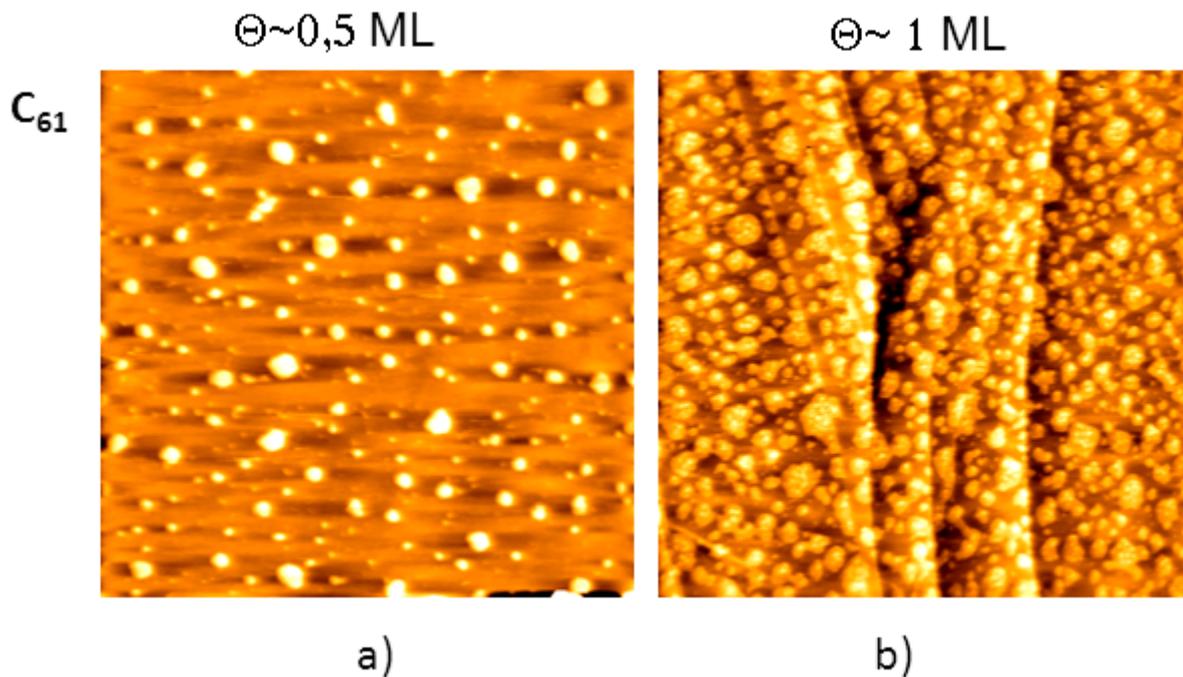


Abbildung 137: AFM-Bilder zweier „C₆₁“-Filme, die auf HOPG-Oberflächen deponiert wurden: a) $\Theta = 0,5$ MLE und b) $\Theta = 1$ MLE ($E_{kin} = 6$ eV, RT).

verteilt sind. Einen vergleichbaren Effekt konnte man auch bei „C₆₂“-Filmen feststellen. Bei vergleichbaren C₆₀-Filmen dagegen bleibt die Oberfläche nach dem Heizvorgang absolut frei von Resten (siehe Abb. 138).

Das Sublimationsdiagramm eines ca. 5 MLE dicken „C₆₁“-Films zeigt eindeutig zwei Komponenten: C₆₀ und „C₆₁“ (siehe Abb. 139b). Beide illustrieren den thermisch aktivierten Zerfall der Polymere -C₆₀-C-C₆₀-, der auf der heißen Oberfläche im Temperaturbereich 580-900 K stattfindet. Ein zusätzliches Referenzexperiment mit der Sublimation eines 2 MLE dicken „C₆₂“-Films zeigt, dass die spektrale Auflösung in dem Experiment gut genug war, um Beimischungen einer ungewollten „C₆₁“-Komponente während der Deposition ausschließen zu können (siehe Abb. 139c). Das (T/M)-Diagramm zeigt nur zwei Komponenten, C₆₀ und „C₆₂“, und es sind keine Spuren der „C₆₁“-Komponente zu sehen.

Das Sublimationsverhalten der „C₆₁“-Filme hängt von der Filmdicke ab. Die Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten scheint eine Funktion der Dicke des deponierten Materials zu sein (siehe Abb. 140). Im Sublimationsdiagramm eines 5 MLE dicken „C₆₁“-Films sind eindeutig nur zwei Komponenten, C₆₀ und „C₆₁“, zu sehen (siehe Abb. 140a). Während die C₆₀-Desorption im Temperaturbereich 580-950 K stattfindet, ist die „C₆₁“-Desorption schon bei 700 K abgeschlossen. Bei einer Filmdicke von 7 MLE steigen die Intensitäten der C₆₀- und „C₆₁“-Komponenten

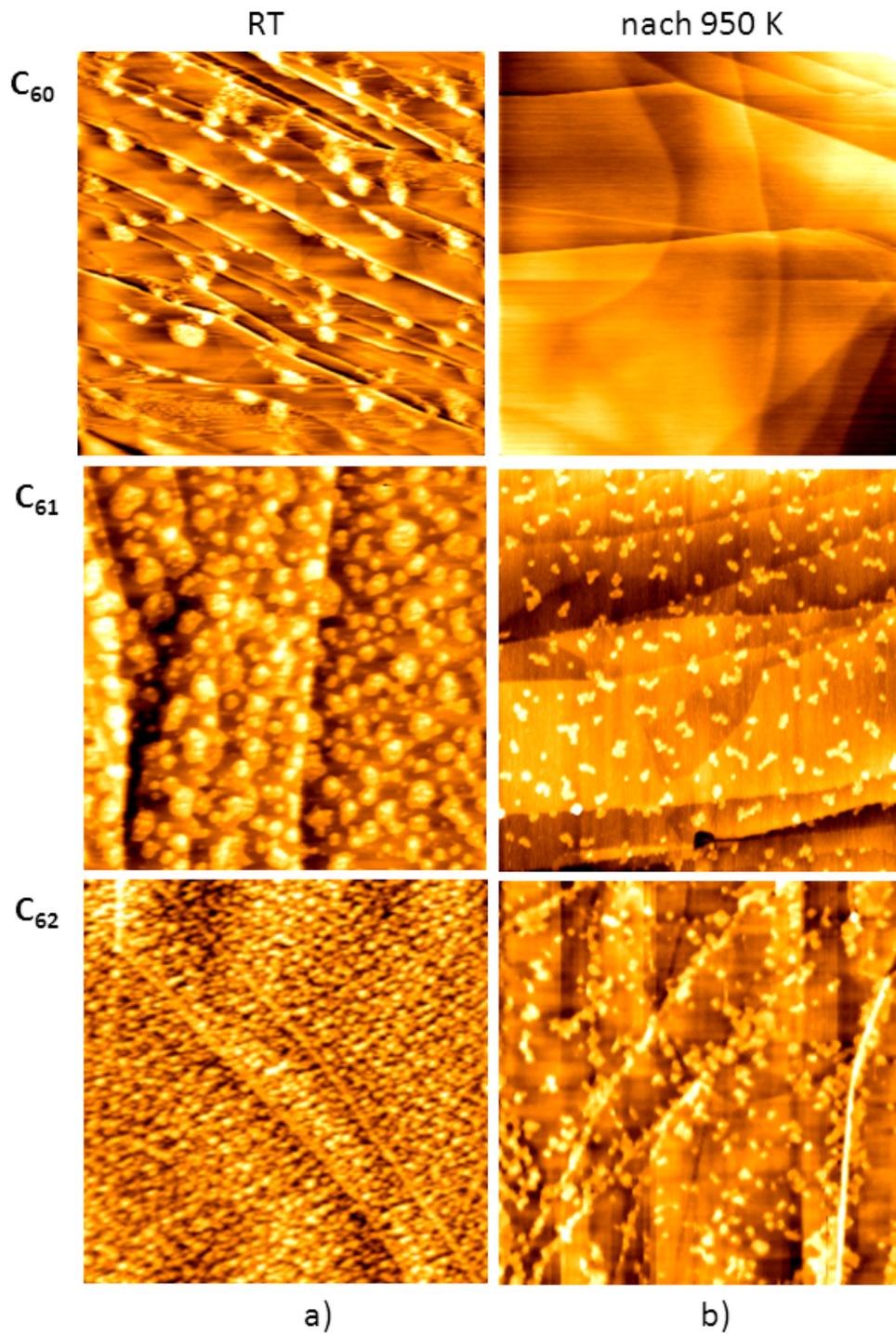


Abbildung 138: AFM-Bilder ($3 \times 3 \mu\text{m}$) ca. 1 MLE dicker C_{60} -, „ C_{61} “- und „ C_{62} “-Filme vor und nach dem Heizvorgang ($T = 950 \text{ K}$).

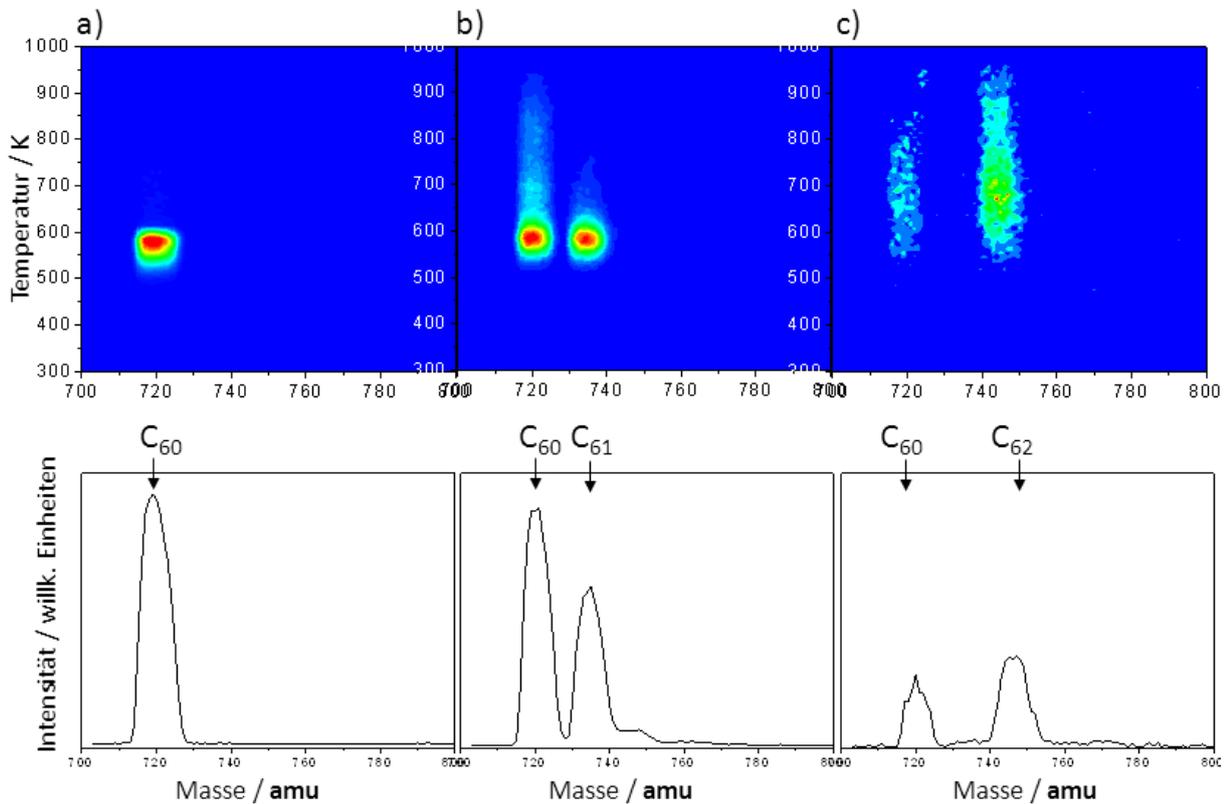


Abbildung 139: (T/M)-Sublimationsdiagramme typischer C₆₀-, „C₆₁“- und „C₆₂“-Filme, entsprechende Bilder a), b) und c). In den unteren Feldern sind die entsprechenden integralen Massenspektren gezeigt [$\Delta(\text{C}_{60}) = 2,5 \text{ MLE}$, $\Theta(\text{„C}_{61}\text{“}) = 5 \text{ MLE}$, $\Theta(\text{„C}_{62}\text{“}) = 2 \text{ MLE}$].

an und eine neue schwache „C₆₂“-Komponente wird bei $T \sim 650 \text{ K}$ sichtbar (siehe Abb. 140b). Die Sublimation der „C₆₁“-Filme wurde durch die Aufnahme der (T/M)-Diagramme untersucht. Abbildung 139a zeigt ein Referenz-Diagramm eines 2,5 MLE dicken C₆₀-Films (oben) und ein dazugehöriges integriertes Massenspektrum IM (unten). In diesem Diagramm ist nur die C₆₀-Komponente zu sehen, (580 K/720 amu). Im Sublimationsdiagramm eines 12 MLE dicken „C₆₁“-Films, tauchen weitere Komponenten auf: „C₆₂“ und „C₆₃“. Die C₆₀-Desorption weist nun drei voneinander getrennte Zustände auf: α (580 K), β (670 K) und γ (800 K). Die „C₆₂“-Desorption weist zwei Peaks auf: einer korreliert mit der β -C₆₀-Desorption, der andere mit dem γ -C₆₀-Peak der C₆₀-Desorption. Die schwache „C₆₃“-Komponente erscheint erst bei 800 K und stimmt mit dem γ -Peak der C₆₀-Komponente überein (siehe auch Abb. 140e). Diese Korrelationen deuten auf einen konzertierten thermischen Zerfall der [C₆₀C]_n-Polymere hin.

Man kann die drei C₆₀-Desorptionenzustände recht einfach mit der Koordinationszahl eines Käfigs in der kovalenten Umgebung identifizieren: α : C₆₀C-C₆₀, β : C₆₀C-C₆₀-CC₆₀, γ : C₆₀C-C₆₀-2CC₆₀ (siehe Abb. 140d, die C-Atome sind rot markiert).

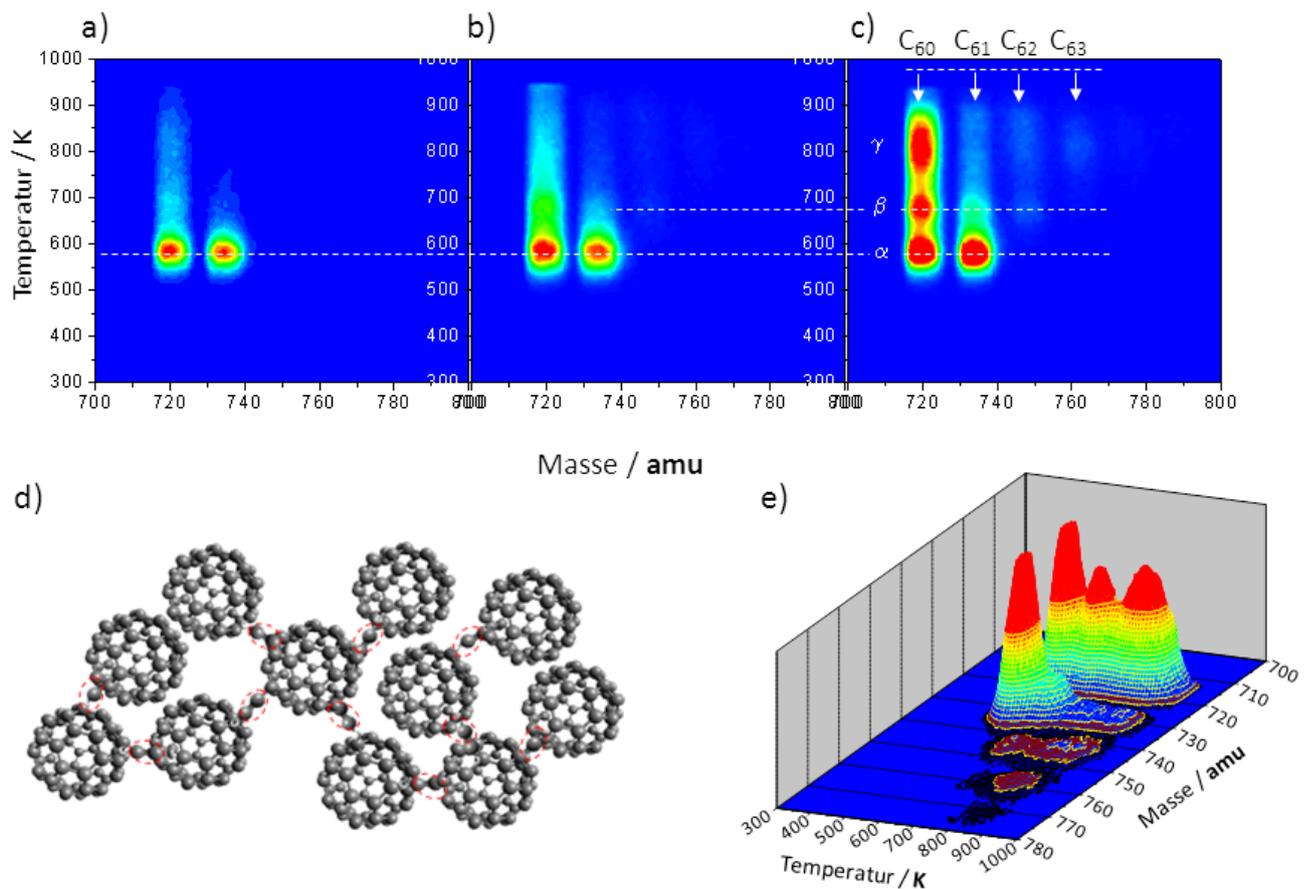


Abbildung 140: (T/M)-Sublimationsdiagramme, die beim Heizen eines a) 5 MLE-, b) 7 MLE-, c) 12 MLE dicken „C₆₁“-Films aufgenommen wurden, d) Schema der möglichen Koordinierung der „C₆₁“-Käfige, e) 3D-Darstellung des (T/M)-Diagramms, welches im Bild c gezeigt wurde.

Diese Käfige können mehrfach koordiniert sein. Die Bildung einer „C₆₄“-Komponente lässt sich als 4-fach koordinierter Käfig beschreiben (in der Mitte des Bildes), der die zur Verfügung stehenden Kohlenstoffatome bindet und die Oberfläche als C₆₀C₄ verlässt. Gleichzeitig werden vier C₆₀-Käfige freigesetzt, die zur Intensität der C₆₀-Komponente beitragen können.

Literatur

- [1] R. D. LIDE, *CRC-Handbook of Chemistry and Physics*, Number 78, CRC, 1998.
- [2] J. EMSLEY, *The Elements*, volume 2.Auflage, Clarendon-Press, 1991.
- [3] N. MOUNET and N. MARZARI, *Physcal Review B* **71**, 205 (2005).
- [4] <http://de.wikipedia.org/wiki/Diamant>, März 2013.
- [5] A. A. BOGDANOV, D. DEININGER, and G. A. DYUZHEV, *Technical Physics* **45**, 521 (2000).
- [6] S. IIJIMA, T. WAKABAYASHI, and Y. ACHIBA, *J. Phys. Chem.* **100**, 5839 (1996).
- [7] A. GOEL, P. HEBGEN, J. B. SANDE, and J. B. HOWARD, *Carbon* **40**, 177 (2002).
- [8] H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL, and R. E. SMALEY, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [9] S. IIJIMA, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [10] K. S. NOVOSELOV and A. K. GEIM, *Science* **306**, 666 (2004).
- [11] P. SHARMA and P. AHUJA, *Materials Research Bulletin* **43**, 2517 (2008).
- [12] J. ZHANG, *Science* **322**, 73 (2008).
- [13] H. W. KROTO, in *Nobel Lecture*, December 7, 1996.
- [14] C. B. WINKELMANN, *Nature Physics* **5**, 876 (2009).
- [15] S. DÍAZ-TENDERO, M. ALCAMÍ, and F. MARTÍN, *J. Chem. Phys.* **119**, 5545 (2003).
- [16] G. SÁNCHEZ, S. DÍAZ-TENDERO, M. ALCAMÍ, and F. MARTÍN, *Chem. Phys. Lett.* **416**, 14 (2005).
- [17] W. KRÄTSCHMER, *Nanoscale* **3**, 2485 (2011).
- [18] Y. GUO, N. KARASAWAAND, and W. A. GODDARD, *Nature* **351**, 464 (1991).
- [19] L. S. FOMENKO, S. V. LUBENETS, A. N. IZOTOV, R. K. NIKOLAEV, and N. S. SIDOROV, *Materials Science and Engineering A* **320**, 400 (2005).
- [20] A. Y. GANIN, *Nature* **466**, 221 (2010).
- [21] S. OKADA and S. SAITO, *Physcal Review B* **59**, 1930 (1999).
- [22] J.-F. NIERENGARTEN, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83**, 187 (2004).

-
- [23] L. DUNSCH and S. YANG, *The Recent State of Endohedral Fullerene Research*, The Electrochemical Society Interface, 2006.
- [24] *SFB-Antrag*, KIT Karlsruhe, 2013.
- [25] D. LÖFFLER, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *Physical Review B* **77**, 155405 (2008).
- [26] D. LÖFFLER, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17743 (2007).
- [27] A. BÖTTCHER, P. WEIS, A. BIHLMEIER, and M. M. KAPPES, *PCCP* **6**, 5213 (2004).
- [28] A. BÖTTCHER, P. WEIS, S. JESTER, D. LÖFFLER, A. BIHLMEIER, W. KLOPPER, and M. KAPPES, *PCCP* **7**, 2816 (2005).
- [29] D. LÖFFLER, S. S. JESTER, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *J. Chem. Phys.* **124**, 054705 (2006).
- [30] S. J. AUSTIN, P. W. FOWLER, D. E. MANOLOPOULOS, G. ORLANDI, and E. ZERBETTO, *J. Chem. Phys.* **99**, 8076 (1995).
- [31] D. LÖFFLER, N. BAJALES, M. CUDAJ, P. WEIS, S. LEBEDKIN, A. BIHLMEIER, D. TEW, W. KLOPPER, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *J. Chem. Phys.* **130**, 164705 (2009).
- [32] K. P. MELETOV and G. A. KOUROUKLIS, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **100**, 760 (2005).
- [33] S. S. JESTER, D. LÖFFLER, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *Surface Science* **603**, 1863 (2009).
- [34] P. W. FOWLER and D. E. MANOLOPOULOS, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, 1995.
- [35] H. W. KROTO, *Nature* **329**, 529 (1987).
- [36] P. W. FOWLER and D. E. MANOLOPOULOS, *Nature* **355**, 428 (1992).
- [37] E. ALBERTAZZI, C. DOMENE, P. W. FOWLER, T. HEINE, G. SEIFERT, C. VAN ALSENOY, and F. ZERBETTO, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2913 (1999).
- [38] X. LU and Z. CHEN, *Chem. Rev.* **105**, 3643 (2005).
- [39] E. A. ROHLFING, D. M. COX, and A. J. KALDOR, *J. Chem. Phys.* **81**, 3322 (1984).
- [40] S. MARUYAMA, L. R. ANDERSON, and R. E. SMALLEY, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3686 (1990).

- [41] W. KRÄTSCHMER, L. D. LAMB, K. FOSTIROPOULOS, and D. R. HUFFMAN, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [42] F. HENRICH, *Spektroskopie an Fullerenen, Fullerendimerene und Kohlenstoffnanoröhren*, PhD thesis, Karlsruhe, 2000.
- [43] A. F. HOLLEMAN and E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, volume 101, de Gruyter, Berlin, 1995.
- [44] K. Y. AMSHAROV, N. ABDURAKHMANOVA, S. STEPANOW, S. RAUSCHENBACH, M. JANSEN, and K. KERN, *Angewandte Chemie* **49**, 9392 (2010).
- [45] S. D. KHAN and S. AHMAD, *Nanotechnology* **17**, 4654 (2006).
- [46] J. HUTTER, H. P. LUTHI, and F. DIEDERICH, *J. Am. Chem. Soc.* **166**, 750–756 (1994).
- [47] G. VON HELDEN, N. GOTTS, and M. T. BOWERS, *Nature* **363**, 60 (1993).
- [48] G. VON HELDEN, M. T. HSU, N. GOTTS, and M. T. BOWERS, *J. Phys. Chem* **97**, 8182 (1993).
- [49] Y. RUBIN, M. KAHR, C. B. KNOBLER, F. DIEDERICH, and C. L. WILKINS, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 495–500 (1991).
- [50] T. WAKABAYASHI, K. KIKUCHI, H. SHIROMARU, S. SUZUKI, and Y. ACHIBA, *Z. Phys. D* **26**, 258–560 (1993).
- [51] B. DÜNSER, M. LEZIUS, P. SCHEIER, H. DEUTSCH, and T. D. MÄRK, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3364 (1995).
- [52] D. HATHIRAMANI, K. AICHELE, W. ARNOLD, K. HUBER, E. SALZBORN, and P. SCHEIER, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3604 (2000).
- [53] K. KIKUCHI, *Nature* **357**, 142 (1992).
- [54] K. HEDBERG, L. HEDBERG, D. S. BETHUNE, C. A. BROWN, H. C. DORN, and R. D. JOHNSON, *M. Science* **254**, 410 (1991).
- [55] K. HEDBERG, L. HEDBERG, M. BÜHL, D. S. BETHUNE, C. A. BROWN, , and R. D. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5314 (1997).
- [56] S. LIU, Y. J. LU, M. M. KAPPES, and J. A. IBERS, *Science* **254**, 408 (1991).
- [57] K. JINNO, H. MATSUI, H. OHATA, Y. SAITO, K. NAKAGAWA, H. NAGASHIMA, and K. ITOH, *Chromatographia* **41**, 353 (1995).
- [58] R. R. ZOPE, *Phys. Rev. B* **77**, 115452 (2008).

- [59] D. E. MANOLOPOULOS and P. W. FOWLER, *J. Chem. Phys.* **96**, 7603 (1992).
- [60] R. C. HADDON, *Acc. Chem. Res.* **25**, 127 (1992).
- [61] R. C. HADDON, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4164 (2001).
- [62] S. PARK, D. SRIVASTAVA, and K. CHO, *Nanotubes, Fullerenes, Nanostructured and Disordered Carbon*, volume 675, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2001.
- [63] B. L. ZHANG, *J. Chem. Phys.* **97**, 5007 (1993).
- [64] Y.-Z. TAN, S.-Y. XIE, R.-B. HUANG, and L.-S. ZHENG, *Nature Chem.* **1**, 450 (2009).
- [65] S. DIAZ-TENDERO, G. SANCHEZ, M. ALCAMI, and F. MARTIN, *International Journal of Mass Spectrometry* **252**, 133 (2006).
- [66] M. ALCAMÍ, G. SÁNCHEZ, S. DÍAZ-TENDERO, Y. WANG, and F. MARTÍN, *J. Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 1329 (2007).
- [67] J. W. ARMIT and R. ROBINSON, *R. J. Chem. Soc. Trans.* **121**, 827–839 (1922).
- [68] T. BALLY, S. CHAI, M. NEUENSCHWANDER, and Z. ZHU, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1869–1875 (1997).
- [69] E. E. B. CAMPBELL, P. W. FOWLER, D. MITCHELL, and F. ZERBETTO, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 544 (1996).
- [70] S. DIAZ-TENDERO, M. ALCAMI, and F. MARTIN, *Chem. Phys. Lett.* **407**, 153 (2005).
- [71] P. E. BARRAN, S. FIRTH, A. J. STACE, H. W. KROTO, K. HANSEN, and E. E. B. CAMPBELL, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **167**, 127 (1997).
- [72] S. TOMITA, J. U. ANDERSEN, C. GOTTRUP, P. HVELPLUND, and U. PEDERSEN, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 073401 (2001).
- [73] H. KIETZMANN, R. ROCHOW, G. GANTEFÖR, , W. EBERHARDT, K. VIETZE, and G. SEIFERT, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5380 (1998).
- [74] R. C. HADDON, *Science* **261**, 1545 (1993).
- [75] P. W. FOWLER, T. HEINE, and A. TROISI, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 77 (1999).
- [76] P. W. FOWLER and T. HEINE, *J. Chem. Soc.* **2**, 487 (2001).
- [77] S. Y. XIE, F. GAO, X. LU, R. B. HUANG, C. R. WANG, X. ZHANG, M. L. LIU, S. L. DENG, and L. S. ZHENG, *Science* **304**, 699 (2004).

- [78] R. H. XIE, G. W. BRYANT, C. F. CHEUNG, V. H. SMITH, JR., and J. ZHAO, *J. Chem. Phys.* **121**, 2849 (2004).
- [79] A. BIHLMEIER, *Dichtefunktionaluntersuchungen zur Reaktivität von non-IPR-Fullerenen*, PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2009.
- [80] A. BIHLMEIER, P. D. TEW, and W. KLOPPER, *J. Chem. Phys.* **129**, 114303 (2008).
- [81] C. C. HENDERSON and P. A. CAHILL, *Science* **259**, 1885 (1993).
- [82] C. C. HENDERSON, C. M. ROHLFING, R. A. ASSINK, and P. A. CAHILL, *Angew. Chem.* **33**, 786 (1994).
- [83] A. D. DARWISH, A. G. AVENT, R. TAYLOR, and D. R. M. WALTON, *J. Chem. Soc.* **2**, 2051 (1996).
- [84] W. KRÄTSCHMER, D. R. HUFFMAN, M. JURA, and S. LEACH, *Physical Sciences and Engineering* **343**, 33 (1993).
- [85] A. RICHTER, R. RIES, K. SZULZEWSKY, B. PIETZAK, and R. SMITH, *Surf. Sci.* **394**, 201 (1997).
- [86] J. LI, T. MITSUKI, M. OZAWA, H. HORIUCHI, K. KISHIO, K. KITAZAWA, K. KIKUCHI, and Y. ACHIBA, *Journal of Crystal Growth* **143**, 58 (1994).
- [87] L. A. GRIFALCO, *J. Phys. Chem.* **96**, 858 (1992).
- [88] C. S. YANNONI, R. D. JOHNSON, G. MEIJER, D. S. BETHUNE, and J. R. SALEM, *Nature*. **95**, 9 (1991).
- [89] J. ZHAO, *ACS Nano* **3**, 853 (2009).
- [90] S. SAITO and A. OSHIYAMA, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- [91] E. L. SHIRLEY, *PRL* **71**, 133 (1993).
- [92] C. F. SU, S. S. WANG, S. J. TANG, J. S. WANG, and K. C. CHIU, *Physica B* **405**, 3761 (2010).
- [93] C. HARTMANN, M. ZIGONE, G. MARTINEZ, E. L. SHIRLEY, L. X. BENEDICT, S. G. LOUIE, M. S. FUHRER, and A. ZETTL, *Phys. Rev. B* **52**, 5550 (1995).
- [94] H. AJIE, *J. Phys. Chem.* **94**, 8630 (1990).
- [95] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, A. M. RAO, and P. C. EKLUND, *Synthetic Metals* **78**, 313 (1996).

-
- [96] P. C. EKLUND, A. M. RAO, Y. WANG, P. ZHOU, K. A. WANG, J. M. HOLDEN, M. S. DRESSELHAUS, and G. DRESSELHAUS, *Thin Solid Films* **257**, 211 (1995).
- [97] J. LI, S. KOMIYA, T. TAMURA, C. NAGASAKI, J. KIHARA, K. KISHIO, and K. KITAZAWA, *Physica C* **195**, 205 (1992).
- [98] S. J. DUCLOS, K. BRISTER, R. C. HADDON, A. R. KORTAN, and F. A. THIEL, *Nature* **351**, 380 (1991).
- [99] A. M. RAO, P. ZHOU, K. A. WANG, G. T. HAGER, J. M. HOLDEN, Y. WANG, D. S. CORNETT, M. A. DUNCAN, and I. J. AMSTER, *Science* **74**, 5790 (1993).
- [100] C. WANG, Z. X. GUO, S. FUA, W. WUB, and D. ZHU, *Prog. Polym. Sci.* **29**, 1079 (2004).
- [101] N. TAKAHASHI, H. DOCK, N. MATSUZAWA, and M. ATA, *J. Appl. Phys.* **74**, 5790 (1993).
- [102] F. CATALDO, *Polym. Int.* **143**, 48 (1999).
- [103] X. CHEN, S. YAMANAKA, K. SAKO, Y. INOUE, and M. YASUKAWA, *Chem. Phys. Lett.* **356**, 291 (2002).
- [104] J. ONOE, Y. HASHI, K. ESFARJANI, T. HARA, Y. KAWAZOE, and K. TAKEUCHI, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 19 (1999).
- [105] J. ONOE, T. NAKAYAMA, M. AONO, and T. HARA, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 595 (2003).
- [106] S. OKADA, S. SAITO, and A. OSHIYAMA, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1986 (1999).
- [107] M. NUNEZ-REGUEIRO, L. MARQUES, J. L. HOEAU, O. BETHOUX, and M. PERROUX, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- [108] T. MIYAKE and S. SAITO, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 589 (2003).
- [109] A. G. BOGACHEV, M. KOROBV, V. M. SENYAVIN, V. A. DAVYDOV, and A. V. RAKHMANINA, *Thermochimica Acta* **444**, 91 (2006).
- [110] E. BURGOS, E. HALAC, R. WEHT, H. BONADEO, E. ARTACHO, and P. ORDEJON, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2328 (2000).
- [111] V. BLANK, M. POPOV, G. PIVOVAROV, N. LVOVA, K. GOGOLINSKY, and V. RESHE-TOV, *Diam. Relat. Mater.* **7**, 427 (1998).
- [112] S. YAMANAKA, A. KUBO, K. INUMARU, K. KOMAGUCHI, N. S. KINI, T. INOUE, and T. IRIFUNE, *PRL* **96**, 076602 (2006).
- [113] X. CHEN and S. YAMANAKA, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 501 (2002).

- [114] N. F. MOTT, *Philos. Mag.* **19**, 835 (1969).
- [115] R. SINGH, A. KAUR, K. L. YADAV, and D. BHATTACHARYA, *Current Appl. Phys.* **3**, 235 (2003).
- [116] K. HOLCZER, O. KLEIN, S. M. HUANG, R. B. KANER, K. J. FU, R. L. WHETTEN, and F. DIEDERICH, *Science* **252**, 1154 (1991).
- [117] J. P. MCCAULEY, Q. ZHU, N. COUSTEL, O. ZHOU, G. VAUGHAN, S. H. J. IDZIAK, J. E. FISCHER, S. W. TOZER, and D. M. GROSKI, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8537 (1991).
- [118] D. W. MURPHY, M. J. ROSSEINSKY, R. M. FLEMING, R. TYCKO, A. P. RAMIREZ, R. C. HADDON, T. SIEGRIST, G. DABBAGH, J. C. TULLY, and R. E. WALSTEDT, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1321 (1992).
- [119] H. H. WANG, A. M. KINI, B. M. SAVALL, K. D. CARLSON, J. M. WILLIAMS, K. R. LYKKE, P. WURZ, D. H. PARKER, M. J. PELLIN, D. M. GRUEN, U. WELP, W. K. KWOK, S. FLESHLER, and G. W. CRABTREE, *Inorg. Chem.* **30**, 2838 (1991).
- [120] H. H. WANG, A. M. KINI, B. M. SAVALL, K. D. CARLSON, J. M. WILLIAMS, M. W. LATHROP, K. R. LYKKE, D. H. PARKER, P. WURZ, M. I. PELLIN, D. M. GRUEN, U. WELP, W. K. KWOK, S. FLESHLER, G. W. CRABTREE, I. E. SCHIRBER, and D. L. OVERMYER, *Inorg. Chem.* **30**, 2962 (1991).
- [121] D. R. BUFFINGER, R. P. ZIEBARTH, V. A. STENGER, C. RECCHIA, and C. H. PENNINGTON, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9267 (1993).
- [122] K. TANIGAKI, I. HIROSAWA, J. MIZUKI, and T. EBBESEN, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 395 (1993).
- [123] T. YILDRIM, O. ZHOU, J. E. FISCHER, N. BYKOVETZ, R. A. STRONGIN, M. A. CICHY, A. B. SMITH, C. L. LIN, and R. JELINEK, *Nature* **360**, 568 (1992).
- [124] L. FORRO and L. MIHALY, *Reports on Progress in Physics* **64**, 649 (2001).
- [125] R. C. HADDON, A. F. HEBARD, M. J. ROSSEINSKY, D. W. MURPHY, S. J. DUCLOS, K. B. LYONS, B. MILLER, J. M. ROSAMILIA, R. M. FLEMING, A. R. KORTAN, S. H. GLARUM, A. V. MAKHIJA, A. J. MULLER, R. H. EICK, S. M. ZAHURAK, R. TYCKO, G. DABBAGH, and F. A. THIEL, *Nature* **350**, 320 (1991).
- [126] O. GUNNARSSON, *Reviews of Modern Physics* **69**, 575 (1997).
- [127] S. SATPATHY, V. P. ANTROPOV, O. K. ANDERSEN, O. JEPSEN, O. GUNNARSSON, and A. I. LIECHTENSTEIN, *Phys. Rev. B* **46**, 1773 (1992).

- [128] S. C. ERWIN and E. MELE, *Phys. Rev. B* **50**, 5689 (1994).
- [129] C. E. HOUSECROFT and A. G. SHARPE, *Inorganic Chemistry*, Pearson, 2008.
- [130] G. M. ELIASHBERG, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **38**, 966 (1960).
- [131] M. R. PEDERSON and A. A. QUONG, *Phys. Rev. B* **46**, 13584 (1992).
- [132] A. I. LIECHTENSTEIN, O. GUNNARSSON, M. KNUPFER, J. FINK, and J. ARMBRUSTER, *J. Phys.* **8**, 4001 (1996).
- [133] A. HIRSCH, *Chemistry of Fullerenes*, WILEY-VCH, 1994.
- [134] R. E. HAUFLER, J. CONCEICAO, L. P. F. CHIBANTE, Y. CHAI, N. E. BYRNE, S. FLANAGAN, M. M. HALEY, S. C. O'BRIEN, C. PAN, Z. XIAO, W. E. BILLUPS, M. A. CIUFOLINI, R. H. HAUGE, J. L. MARGRAVE, L. J. WILSON, R. F. CURL, and R. E. SMALLEY, *J. Phys. Chem.* **94**, 8634 (1990).
- [135] A. PEERA, R. K. SAINI, L. B. ALEMANY, W. E. BILLUPS, M. SAUNDERS, A. KHONG, M. S. SYAMALA, and R. J. CROSS, *Eur. J. Org. Chem.* , 4140 (2003).
- [136] C. RÜCHARD, M. GERST, J. EBENHOCH, H. D. BECKHAUS, E. E. B. CAMPBELL, R. TELLGMANN, H. SCHWARZ, T. WEISKE, and S. PITTER, *Angew. Chem.* **105**, 609 (1993).
- [137] K. SHIGEMATSU, K. ABE, M. MITANI, and K. TANAKA, *Chem. Express* **8**, 37 (1993).
- [138] K. SHIGEMATSU, K. ABE, M. MITANI, and K. TANAKA, *Chem. Express* **7**, 957 (1992).
- [139] R. C. HADDON and L. T. SCOTT, *Pure Appl. Chem.* **58**, 137 (1986).
- [140] K. BALASUBRAMANIAN, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 257 (1991).
- [141] B. W. CLARE, *J. Molec. Struct.* **315**, 71 (1994).
- [142] J. NOSSAL, R. K. SAINI, A. K. SADANA, H. F. BETTINGER, L. B. ALEMANY, G. E. SCUSERIA, W. E. BILLUPS, M. SAUNDERS, A. KHONG, and R. WEISEMANN, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8482 (2001).
- [143] W. BILLUPS, *Tetrahedron Letters* **38**, 175 (1997).
- [144] P. A. DOROZHKO, *Chem. Phys. Lett.* **336**, 39 (2001).
- [145] D. V. SCHUR, *Carbon* **41**, 1331 (2003).
- [146] A. S. LOBACH, B. P. TARASOV, Y. M. SHULGA, A. A. PEROV, and A. N. STEPANOV, *Izv Usp Khimii* **70**, 149 (2001).

- [147] B. P. TARASOV, *Int. Sci. J. Altern. Energy. Ecol* **1**, 168 (2000).
- [148] R. NOZU and O. MATSUMOTO, *J. Electrochem. Soc* **143**, 1919 (1996).
- [149] M. EREMTCHENKO, S. DÖRING, R. TEMIROV, and J. A. SCHAEFER, *Phys. Rev. B* **71**, 045410 (2005).
- [150] C. R. STOLDT, R. MABOUDIAN, and C. CARRARO, *Astrophys J* **548**, 225 (2001).
- [151] H. WERNER, *Chem Soc. Faraday. Trans.* **90**, 403 (1994).
- [152] P. G. NIKLOWITZ, Z. Y. LI, A. P. JARDINE, M. F. LUO, and W. ALLISON, *J. Chem. Phys.* **120**, 10225 (2004).
- [153] F. DIEDERICH, R. ETTL, Y. RUBIN, R. L. WHETTEN, R. BECK, M. ALVAREZ, S. ANZ, D. SENSHARMA, F. WUDL, K. C. KHEMANI, and A. KOCH, *Science* **252**, 548 (1991).
- [154] M. FUJITSUKA, *J. Phys. Chem. A* **105**, 675 (2001).
- [155] H. TAKAHASHI, *J. Phys. Chem. B* **102**, 5438 (1998).
- [156] G. GARDINI, *J. Phys. Chem.* **98**, 9966 (1994).
- [157] D. J. SCHUSTER, *Chem. Commun.* , 2493 (1998).
- [158] F. CATALDO, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **10**, 333 (2002).
- [159] M. R. RESMI, *Chem Phys. Lett.* **333**, 515 (2001).
- [160] J. H. CALLAHAN, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **138**, 221 (1994).
- [161] J. J. STRY, *J. Phys. Chem.* **97**, 7910 (1993).
- [162] D. HEYMAN and R. B. WEISMAN, *Compt. Rend. Chim.* **9**, 1107 (2006).
- [163] R. TAYLOR, *Compt. Rend. Chim.* **9**, 982 (2006).
- [164] D. OGRIN and A. R. BARRON, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **244**, 267 (2006).
- [165] X. Y. REN and Z. Y. LIU, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **26**, 336 (2007).
- [166] G. B. M. VAUGHAN, *Chem. Phys.* **168**, 185 (1992).
- [167] R. D. BECK, G. BRÄUCHLE, C. STOERMER, and M. M. KAPPES, *J. Chem. Phys.* **102**, 540 (1995).
- [168] A. B. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9359 (1995).
- [169] D. A. BRITZ, *Chem. Commun.* **37**, 37 (2005).

-
- [170] W. QUIAO, *Journal of Solid State Chemistry* **186**, 64 (2012).
- [171] P. STROBEL, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4317 (2010).
- [172] H. HABERLAND, M. KARRAIS, M. MALL, and Y. THURNER, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 3266 (1992).
- [173] H. HABERLAND, M. MAIL, M. MOSSLER, Y. QIANG, T. REINERS, and Y. THURNER, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2925 (1994).
- [174] D. LÖFFLER, *Eigenschaften und Reaktivität von IPR und non-IPR Fullerenfilmen*, PhD thesis, Karlsruhe Institut für Technologie, 2008.
- [175] R. LIETH, *Preparation and Crystal Growth for Materials with Layered Structures*, D. Reidel Publishing Company, 1977.
- [176] P. WALKER and P. A. THROWER, editors, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc., 1973.
- [177] <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsb.php>, März 2013.
- [178] A. BOYD, F. M. HESS, and G. HESS, *Surf. Sci.* **519**, 125 (2002).
- [179] K. MAY, S. DAPPRICH, F. FURCHE, B. UNTERREINER, and R. AHLRICH, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5084 (2000).
- [180] A. J. BRITTON, A. RIENZO, J. N. O'SHEA, and K. SCHULTE, *Journal Of Chemical Physics* **133**, 094705 (2010).
- [181] L. TANG, X. ZHANG, and Q. GUO, *Surface Science* **604**, 1310–1314 (2010).
- [182] H. HÖVEL and I. BARKE, *Progress in Surface Science* **81**, 53–111 (2006).
- [183] E. KOLODNEY, B. TSIPINYUK, and A. BUDREVICH, *JCP* **102**, 9263 (1995).
- [184] V. W. PAUL and H. STEINWEDEL, *Z. Naturforschung* **8a**, 448 (1953).
- [185] P. H. DAWSON, *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, American Institute of Physics, 1995.
- [186] J. H. GROSS, *Mass Spectrometry*, Springer, 2004.
- [187] S. S. JESTER, *Nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen*, PhD thesis, Karlsruhe Institut für Technologie, 2008.
- [188] K. MIURA, S. KAMIYA, and N. SASAKI, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 055509 (2003).
- [189] J. J. YEH and I. LINDAU, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).

- [190] J. WUESTEN, C. ZIEGLER, and T. ERTL, *Phys. Rev. B* **74**, 125 (2006).
- [191] T. ZECHO, A. GÜTTLER, X. SHA, B. JACKSON, and J. KÜPPERS, *J Chem Phys* **117**, 8486 (2001).
- [192] Y. AMENOMIYA and R. CVETANOVI, *J. Phys. Chem.* **1**, 144 (1963).
- [193] R. J. CVETANOVIC and Y. AMENOMIYA, *Catal. Rev.* **6**, 21 (1972).
- [194] L. APKER, *Ind. Eng. Chem.* **5**, 846–847 (1948).
- [195] D. A. KING, *Surf. Sci.* **1**, 384 (1975).
- [196] P. A. REDHEAD, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- [197] A. W. SMITH and S. ARANOFF, *J. Phys. Chem.* **6**, 684 (1958).
- [198] G. CARTER, *Vacuum* **12**, 245 (1962).
- [199] I. KRKLJUS, *Correlation between the Microstructure of Porous Materials and the Adsorption Properties of H₂ and D₂*, PhD thesis, Universität Stuttgart, 2011.
- [200] M. POLANYI and E. WIGNER, *Z. Phys. Chem.* **139**, 439 (1928).
- [201] J. L. FALCONER and J. A. SCHWARZ, *Catal. Rev. –Sci. Eng.* **2**, 141 (1983).
- [202] A. V. SKLYAROV, *Russ. Chem. Rev.* **3**, 214 (1986).
- [203] C. M. CHAN, R. ARIS, and W. H. WEINBERG, *Appl. Surf. Sci.* **3**, 360–376 (1978).
- [204] R. J. GORTE, *J. Catal.* **1**, 164–174 (1982).
- [205] A. M. DE JONG and J. W. NIEMANTSVERDRIET, *Surf. Sci.* **233**, 355 (1990).
- [206] J. L. FALCONOR and R. J. MADIX, *Surf. Sci.* **48**, 393 (1975).
- [207] K. CHRISTMANN, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopff Verlag, 1991.
- [208] *User's Guide, DAR 400*, Omicron Nanotechnology, 2006.
- [209] *Thermo VG Scientific, UVL-HI-384*, 2002.
- [210] *User's Guide, EA 125 Energy Analyser*, Omicron Nanotechnology, 2002.
- [211] K. SIEGBAHN and K. EDVARSON, *Nuclear Physic* **1**, 137 (1956).
- [212] M. P. SEAH and W. A. DENCH, *Surf. Interf. Anal.* **1**, 1 (1979).
- [213] W. GÖPEL and C. ZIEGLER, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Teubner-Verlag, 1994.

-
- [214] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, and K. D. BOMBEN, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., 1992.
- [215] C. N. BERGLUND and W. E. SPICER, *Phys. Rev.* **136**, 1030 (1964).
- [216] K. C. VERNON, T. J. DAVIS, F. H. SCHOLES, D. E. GOMEZ, and D. LAU, *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1106 (2010).
- [217] G. BINNIG, C. QUATE, and C. GERBER, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [218] C. M. LIEBER, J. LIU, and P. E. SHEEHAN, *Angew. Chem.* **108**, 748 (1996).
- [219] M. HENZLER and W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G.Teubner, 1994.
- [220] Z. Y. LI, *Surf. Sci.* **441**, 366 (1999).
- [221] P. A. GRAVIL, M. DEVEL, P. LAMBIN, X. BOUJU, C. GIRARD, and A. A. LUCAS, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53**, 1622 (1996).
- [222] P. REINKE, H. FELDERMANN, and P. OELHAFEN, *J. Chem. Phys.* **119**, 12547 (2003).
- [223] H. LIU and P. REINKE, *JCP* **124**, 164707 (2006).
- [224] D. J. KENNY and R. E. PALMER, *Surf. Sci.* **447**, 126 (2000).
- [225] V. LIU, Z. LIN, L. V. ZHIGILEI, and P. REINKE, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4687 (2008).
- [226] D. LÖFFLER, S. ULAS, S.-S. JESTER, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *PCCP* **12**, 10671 (2010).
- [227] S. YAO, C. ZHOU, B. HAN, T. FAN, J. WU, L. CHEN, and H. CHENG, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **79**, 155304 (2009).
- [228] Y. MIYAMOTO and M. SAITO, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **63**, 161401 (2001).
- [229] P. W. FOWLER, T. HEINE, K. M. ROGERS, J. P. B. SANDALL, G. SEIFERT, and F. ZERBETTO, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 369 (1999).
- [230] E. G. GALPERN, I. V. STANKEVICH, A. L. CHISTYAKOV, and L. A. CHERNOZATONSKII, *J. Mol. Graphics Modell.* **19**, 189 (2001).
- [231] A. J. DU, Z. Y. PAN, Y. K. HO, Z. HUANG, and Z. X. ZHANG, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **66**, 035405 (2002).
- [232] A. BIHLMEIER, C. C. M. SAMSON, and W. KLOPPER, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 2625 (2005).
- [233] S. DIAZ-TENDERO, M. ALCAMI, and F. MARTIN, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 92 (2005).

- [234] J. A. ZIMMERMAN, J. R. EYLER, S. B. H. BACH, and S. W. McELVANY, *J. Chem. Phys.* **94**, 3556 (1991).
- [235] N. SHAO, Y. GAO, and X. C. ZENG, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17671 (2007).
- [236] J. A. LEIRO, M. H. HEINONEN, T. LAIHOA, and I. G. BATIREV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **128**, 205 (2003).
- [237] G. XU and Y. FANG, *Spectrochimica Acta Part A* **70**, 104 (2008).
- [238] K. P. MELETOV, *Carbon* **48**, 2974 (2010).
- [239] A. M. RAO, *Phys. Rev. B* **55**, 4766 (1997).
- [240] V. A. DAVYDOV, *Phys. Rev. B* **61**, 11963 (2000).
- [241] A. V. SOLDATOV, *Science* **293**, 680 (2001).
- [242] A. C. FERRARI and J. ROBERTSON, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2477 (2004).
- [243] V. PETKOV, R. G. DIFRANCESCO, S. J. L. BILLINGE, M. ACHARAYA, and H. C. FOLEY, *Philos. Mag. B* **79**, 1519 (1999).
- [244] M. G. STEVENS, S. SUBRAMONEY, and H. C. FOLEY, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 352 (1998).
- [245] H. ULBRICHT, G. MOOS, and T. HERTEL, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095501 (2003).
- [246] S. ULAS, D. LÖFFLER, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *J. Chem. Phys.* **136**, 114708 (2012).
- [247] A. BÖTTCHER, S. FICHTNER-ENDRUSHAT, , and H. NIEHUS, *Surf. Sci.* **376**, 151 (1997).
- [248] S. HAN, M. YOON, S. BERBER, N. PARK, E. OSAWA, J. IHM, and D. TOMÁNEK, *Phys. Rev. B* **70**, 113402 (2004).
- [249] T. A. BEU, J. ONOE, and A. HIDA, *Phys. Rev. B* **72**, 155416 (2005).
- [250] Y. YAMAGAMI and S. SAITO, *Phys. Rev. B* **79**, 045425 (2009).
- [251] S. BANDOW, M. TAKIZAWA, K. HIRAHARA, M. YUDASAKA, and S. IIJIMA, *Chemical Physics Letters* **337**, 48 (2001).
- [252] M. RAMM, M. ATA, T. GROSS, and W. UNGER, *Mater. Phys. Mech.* **4**, 8 (2001).
- [253] D. STRELNIKOV *in Vorbereitung.*

-
- [254] V. G. HADJIEV, P. M. RAFAILOV, H. JANTOLJAK, C. THOMSEN, and M. K. KELLY, *Phys. Rev. B* **56**, 2495 (1997).
- [255] S. LEBEDKIN, A. GROMOV, S. GIESA, R. GLEITER, B. RENKER, H. RIETSCHHEL, and W. KRÄTSCHMER, *Chem. Phys. Letters* **285**, 210–215 (1998).
- [256] A. C. FISCHER-CRIPPS, *Nanoindentation*, Springer, 2002.
- [257] G. M. PHARR, *Mat. Sci. Eng. A* **253**, 151 (1998).
- [258] Y. TIAN, B. XU, and Z. ZHAO, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **33**, 93–106 (2012).
- [259] W. C. OLIVER and G. M. PHARR, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [260] A. RICHTER, R. RIES, R. SMITH, M. HENKEL, and B. WOLF, *Diamond and Related Materials* **9**, 170 (2000).
- [261] H. COUFAL, K. MEYER, R. K. GRYGIER, M. DE VRIES, D. JENRICH, and P. HESS, *Appl. Phys. A* **59**, 83 (1994).
- [262] N. P. KOBELEV, *Nanostructured Materials* **6**, 909 (1995).
- [263] E. BURGOS, E. HALAC, and H. BONADEO, *Phys. Rev. B* **49**, 15544 (1994).
- [264] X. Y. ZHOU, Z. D. JIANG, H. R. WANG, and Q. ZHU, *Journal of Physics* **48**, 1096 (2006).
- [265] M. A. LANTZ, S. J. O'SHEA, and M. E. WELLAND, *Surface Science* **437**, 99 (1999).
- [266] A. SIMUNEK and J. VACKAR, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 085501 (2006).
- [267] E. E. B. CAMPBELL and F. ROHMUND, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1061 (2000).
- [268] R. POLONI, D. MACHON, M. V. FERNANDEZ-SERRA, S. L. FLOCH, S. PASCARELLI, G. MONTAGNAC, H. CARDON, and A. SAN-MIGUEL, *Physical Rev. B.* **77**, 125413 (2008).
- [269] G. DRESSELHAUS, *Phys. Rev. B* **45**, 6923 (1992).
- [270] P. ZHOU, K.-A. WANG, Y. WANG, P. C. EKLUND, and G. DRESSELHAUS, *Phys. Rev.* **46**, 2595 (1992).
- [271] J. M. WEN, S. L. CHANG, J. W. BURNETT, J. W. EVANS, and P. A. THIEL, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2591 (1994).
- [272] J. M. WOOD, B. KAHR, S. H. HAKE, L. DEJARME, R. G. COOKS, and D. BEN-AMOTZ., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5907 (1991).

- [273] J. M. MILLAR, K. M. CREEGAN, J. L. ROBBINS, W. K. ROBBINS, R. D. SHERWOOD, P. J. TINDALL, and D. COX, *Synth. Met.* **59**, 317 (1993).
- [274] W. A. KALSBECK and H. H. THORP, *J. Electroanal. Chem.* **314**, 363 (1991).
- [275] Y. ELEMES, S. SILVERMAN, C. SHEU, M. KAO, C. S. FOOTE, M. M. ALVAREZ, and R. L. WHETTEN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 351 (1992).
- [276] D. HEYMANN and L. P. F. CHIBANTE, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 339 (1993).
- [277] H. CONRAD, G. ERTL, and I. KÜPPERS, *Surface Science* **76**, 323 (1978).
- [278] D. OCHS, M. BRAUSE, B. BRAUN, W. MAUS-FRIEDRICHS, and V. KEMPTER, *Surface Science* **397**, 101 (1998).
- [279] J. ONOE, A. NAKAO, and K. TAKEUCHI, *Phys. Rev. B* **55**, 10051 (1997).
- [280] D. M. POIRIER and J. H. WEAVER, *Surface Science Spectra* **2**, 232 (1994).
- [281] I. KUSUNOKI, M. SAKAI, Y. IGARI, S. ISHIDZUKA, T. TAKAMI, T. TAKAOKA, M. N. GAMO, and T. ANDO, *Surf. Sci.* **492**, 315 (2001).
- [282] D. YANG, A. VELAMAKANNI, G. BOZOKLU, S. PARK, M. STOLLER, R. D. PINER, S. STANKOVICH, I. JUNG, D. A. FIELD, C. A. V. JR., and R. S. RUOFF, *Carbon* **47**, 145 (2009).
- [283] D. STRELNIKOV *in Vorbereitung*.
- [284] *TURBOMOLE, Version 6.2 (2010), TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe, siehe <http://www.turbomole.com>.*
- [285] D. RAPPOPORT and F. FURCHE, *J. Chem. Phys.* **126**, 201104 (2007).
- [286] S. LEBEDKIN, S. BALLEWERT, J. GROSS, R. TAYLOR, and W. KRATSCHEMER, *Tet* **36**, 4971 (1995).
- [287] S. LEBEDKIN, H. RIETSCHEL, G. B. ADAMS, J. B. PAGE, and W. E. HULL, *J. Chem. Phys.* **110**, 11768 (1999).
- [288] J. ONOE, T. ITO, S. I. KIMURAET, K. OHNO, Y. NOGUCHI, and S. UEDA, *Phys. Rev. B* **75**, 233410 (2007).
- [289] J. ZHENG, X. LIU, P. XU, P. LIU, Y. ZHAO, and J. YANG, *international Journal of Hydrogen Energy* **37**, 1048 (2012).
- [290] Y. YE, C. C. AHN, B. FULTZ, J. J. VAJO, and J. ZINCK, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2171 (2000).

-
- [291] Y. ZHAO, Y.-H. KIM, A. C. DILLON, M. J. HEBEN, and S. B. ZHANG, *PRL* **94**, 155504 (2005).
- [292] D. LÖFFLER, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *J. Phys. Chem. C* **112**, 13789 (2008).
- [293] S. ULAS, D. STRELNIKOV, P. WEIS, A. BÖTTCHER, and M. M. KAPPES, *J. Chem. Phys.* **136**, 014701 (2012).
- [294] T. A. BEU, L. HORVÁTH, and I. GHI, *Phys. Rev. B* **79**, 054112 (2009).
- [295] M. BÜTTNER, P. REINKE, and P. OELHAFEN, *Surf. Sci.* **60**, 280 (2007).
- [296] P. HE, S. BAO, C. YU, and Y. XU, *Surf. Sci.* **328**, 287 (1995).
- [297] Y. H. CUI, D. L. CHEN, W. Q. TIAN, and J.-K. FENG, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7933 (2007).
- [298] S. V. LISENKOV, L. A. CHERNOZATONSKI, and I. V. STANKEVICH, *Phys. Solid State* **46**, 2317 (2004).
- [299] Y. FANG, Q. J. HUANG, P. WANG, X. Y. LI, , and N. T. YU, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 255 (2003).
- [300] Y. IWASA, T. ARIMA, R. M. FLEMING, T. SIEGRIST, O. ZHOU, R. C. HADDON, L. J. ROTHBERG, K. B. Y. LYONS, H. T. CARTER, J. A. F. HEBBARD, R. TYCKO, G. DAB-BAGH, J. J. KRAJEWSKI, G. A. TOMAS, and T. YAGI, *Science* **264**, 1570 (1994).
- [301] W. QIAN, S. C. CHUANG, R. B. AMADOR, T. JARROSSAN, M. SANDER, S. PIENIAZEK, S. I. KHAN, and Y. RUBIN, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2066 (2003).
- [302] A. AYUELA, P. W. FOWLER, D. MITCHELL, R. SCHMIDT, G. SEIFERT, and F. ZER-BETTO, *J. Phys. Chem.* **100**, 15634 (1966).
- [303] P. REINKE and P. OELHAFEN, *Phys. Rev. B* **60**, 15772 (1999).
- [304] J. G. ZHOU, H. T. FANG, J. M. MALEY, J. Y. P. KO, M. MURPHY, Y. CHU, R. SAM-MYNAIKEN, and T. K. SHAM, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6114 (2009).
- [305] N. BAJALES, S. SCHMAUS, T. MIYAMACHI, W. WULFHEKEL, J. WILHELM, M. WALZ, M. STENDEL, A. BAGRETS, F. EVERS, S. ULAS, B. KERN, A. BÖTTCHER and M. M. KAPPES, *J. Chem. Phys.* **138** (2013), in Druck.
- [306] M. STENDEL, *Diplomarbeit, KIT*, 2012.
- [307] J. WILHELM, *Bachelor-Arbeit, KIT*, 2012.

- [308] S. H. ZHENGY, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 3235–3244 (1996).
- [309] N. TIWARI, Y. KUMAR, and S. TOMAR, *J. At. Mol. Sci.* **1**, 301 (2010).
- [310] S. J. KING, *J. Chem. Phys.* **127**, 174307 (2007).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Seyithan Ulaş

Geburtsdatum: 10.11.1979

Geburtsort: Bingöl/Solhan - Türkei

Staatsangehörigkeit: türkisch

Familienstand: verheiratet seit 2009 mit Nazmiye Ulaş, geb. Bilgiç

Werdegang

1985-1990 Grundschule in Gaziantep/ Türkei

1990-1995 Mittelschule in Gaziantep/ Türkei

1995-1998 Lysée in Gaziantep/ Türkei

1998-2002 Studium Chemie an der Universität Mustafa Kemal in Hatay/ Türkei

2003-2005 Sprachkurs an der Volkshochschule Karlsruhe, Studienkolleg TU Karlsruhe

2005-2009 Studium der Chemie an der TU Karlsruhe

Seit Juni 2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und Anfertigung der Dissertation am Lehrstuhl Physikalische Chemie Mikroskopischer Systeme.

Publikationsliste

1. Daniel Löffler, Seyithan Ulaş, Stefan-Sven Jester, Patrick Weis, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
Properties of non-IPR Fullerene Films versus Size of the Building Blocks
Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, **12**, 10671-10684.
2. Seyithan Ulaş, Dmitry Strelnikov, Patrick Weis, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
Incorporating C₂ into C₆₀ Films
J.Chem.Phys, 2012, **136**, 01470.
3. Seyithan Ulaş, Daniel Löffler, Patrick Weis, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
Desorption of C₆₀ upon Thermal Decomposition of Cesium C₅₈ Fullerenes
J. Chem. Phys., 2012, **136**, 1147088.
4. Artur Böttcher, Daniel Löffler, Noelia Bajales, Seyithan Ulaş, Rainhard Machatschek, Sharali Malik, Patrice Brenner und Manfred M. Kappes
Nanostructured Arrays of Stacked Graphene Sheets
Nanotechnology, 2012, **23**, 415302.
5. Noelia Bajales, Stefan Schmaus, Toshio Miyamachi, Wulf Wulfhekel, Jan Wilhelm, Michael Walz, Melanie Stendel, Alexej Bagrets, Ferdinand Evers, Seyithan Ulaş, Bastian Kern, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
C₅₈ on Au(111): an STM-based Study
J. Chem. Phys., 2013, **138**, 104703.
6. Seyithan Ulaş, Marcus Cudaj, Daniel Löffler, Noelia Bajales Luna, Monica Loredana Pop, Dmitry Strelnikov, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
Atomic Oxidation of C₆₀ Films: Thermal Stability of the Oxyfullerenes
in Vorbereitung.
7. Seyithan Ulaş, Sven Bundschuh, Stefan-Sven Jester, Chris Eberl, Henrik Hölscher, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
C₅₈ Solid Materials: Mechanical Properties vs. Thermal Stability
in Vorbereitung.
8. Seyithan Ulaş, Sharali Malik, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
High Temperature Cs_xC₅₈-Fullerenes
in Vorbereitung.

9. Seyithan Ulaş, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
Surface Activated D₂-Release from Deuterofullerenes
in Vorbereitung.

10. Seyithan Ulaş, Konstantin Amsharov, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes
Thermal Stability of Thin C₆₀H₂₁F₉-Films
in Vorbereitung.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei all jenen, die mich zum Gelingen dieser Arbeit in vielfältiger Art und Weise beigetragen haben:

- *Prof. Dr. Manfred M. Kappes* für die Unterstützung, die wohlwollende Förderung, für die konstruktive Kritik während meiner Promotion und den immerwährenden Optimismus
- *Dr. Artur Böttcher* für die großartige Zusammenarbeit, die hilfreichen Ratschläge und die wertvollen Diskussionen, ohne die diese Arbeit nicht möglich wäre
- *Dr. Patrick Weis* und *Dr. Dimitry Strelnikov* für ihre ständige Ansprechbereitschaft und die vielen Hilfestellungen
- *Bastian S. Kern* für die gute Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung
- *Klaus Stree* und *Holger Halberstadt* für die kompetente Hilfe bei elektrotechnischen Problemen und die schnelle Reparatur elektronischer Bauteile.
- *Dieter Waltz* und seinem Team in der feinmechanischer Werkstatt für die schnelle Ausführung aller technischen Aufträge
- Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit, ihre Hilfsbereitschaft und die stets freundliche und inspirierende Arbeitsatmosphäre
- all jenen, die sich trotz eigener Arbeiten und Projekte Zeit für die Korrektur dieser Arbeit genommen haben

Ganz besonders danke ich meiner Frau *Nazmiye Ulaş*, da sie mir in jeder Situation während meiner Promotion mit großer Liebe und Geduld zur Seite stand. Daher widme ich ihr diese Arbeit.