

***Untersuchung des Einflusses
unterschiedlicher Dotierungen auf
die elektronische Struktur von
deponierten Einzelfullerenen mittels
Rastertunnelspektroskopie***

Ingo Wirth

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3927
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3927
D 38 (Diss., Köln, Univ., 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 024 61/61-52 20 · Telefax: 024 61/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Elektronische Struktur von dotierten Fullerenen

An diversen Fullerenen (C_{60} , $Ce@C_{60}$, $Ce@C_{50}$, $Ce@C_{44}$, $Ce@C_{36}$, $La@C_{44}$, $La@C_{60}$, $Y@C_{60}$ und $C_{59}N$) wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Rastertunnelmikroskop topographische und spektroskopische Messungen durchgeführt.

C_{60} und die endohedral dotierten Fullerene wurden in einer Laserverdampfungsquelle erzeugt, massenselektiert und auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit deponiert. $(C_{59}N)_2$ -Pulver wurde in situ aufgedamft.

Nach der Lokalisierung der deponierten Einzelfullerene auf der Substratoberfläche anhand der topographischen Messungen, wurden am Ort der Fullerene spektroskopische Messungen durchgeführt. Diese spektroskopischen Untersuchungen ergaben eine deutliche Änderung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit von der Dotierung und der geometrischen Struktur der Fullerene. Speziell zeigte sich, daß die endohedral dotierten Fullerene generell wesentlich kleinere Energielücken besitzen als das reine C_{60} . So sind alle untersuchten Cer dotierten Fullerene halbleitend, wobei tendentiell eine Verkleinerung der Energielücke mit wachsender Käfiggröße zu verzeichnen war. $La@C_{60}$ und $Y@C_{60}$ besitzen überhaupt keine Energielücke und sind damit metallisch.

Insgesamt zeigte sich, daß die Wechselwirkung der endohedralen Fullerene mit dem Substrat nur sehr gering ist. Der Einfluß dieser Wechselwirkung auf die elektronische Struktur ist damit im Gegensatz zum Einfluß der Dotierung vernachlässigbar klein.

Das Heterofulleren $C_{59}N$ besitzt im Verhältnis zu den endohedralen Fullerenen eine große Energielücke, die jedoch etwas kleiner ist, als die des undotierten C_{60} . Außerdem wurde eine relativ starke Wechselwirkung des Heterofullerens mit dem Graphit-Substrat nachgewiesen.

Electronic structure of doped fullerenes

In this PhD thesis the scanning tunneling microscope is used to perform topographic and spectroscopic investigations on various fullerenes (C_{60} , $Ce@C_{60}$, $Ce@C_{50}$, $Ce@C_{44}$, $Ce@C_{36}$, $La@C_{44}$, $La@C_{60}$, $Y@C_{60}$, and $C_{59}N$).

C_{60} and the endohedral doped fullerenes have been produced in a laser vaporization source and have been mass-selected prior to soft-landing onto a highly oriented pyrolytic graphite. $(C_{59}N)_2$ -powder has been evaporated in situ.

After localising the deposited fullerenes onto the substrate surface using topographic measurements, spectroscopic investigations has been performed locally on the individual fullerenes. The results of these investigations demonstrated a dramatic change of the electronic structure depending on the doping and geometric structure of the fullerenes. Specifically the gap of all the endohedral doped fullerenes is smaller than the gap of pure C_{60} . In detail, all cerium-doped fullerenes possess semiconducting properties with an increasing gap for decreasing cage size. No gap has been detected for $La@C_{60}$ and $Y@C_{60}$. Thus, these fullerenes exhibit metallic behaviour.

For endohedral doped fullerenes there is only a weak interaction with the substrate. The interaction effect on the electronic structure is negligible in comparsion with the effect of endohedral doping.

The gap of the heterofullerene $C_{59}N$ is large in comparison with the gap of the endohedral doped fullerenes but less than the gap of pure C_{60} . Furthermore, there is a strong interaction between the heterofullerene and the graphit substrate.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Rastertunnelmikroskopie	5
2.1	Quantenmechanischer Tunneleffekt	7
2.2	Bardeen Formalismus	9
2.3	Theorie von Tersoff und Hamann	12
2.4	Erweiterung des Tersoff-Hamann-Modells	14
2.5	Tunnelspektroskopie	16
3	Fullerene	25
3.1	Die Entdeckung des C_{60} -Fullerens	25
3.1.1	Geometrische Struktur des C_{60}	25
3.1.2	Elektronische Struktur des C_{60}	26
3.2	Dotierung der Fullerene	28
3.3	Bau eines Cluster-Ofens zur Fullerenproduktion	29
3.4	Produktion der endohedralen Fullerene	31
3.5	Experimentelle Ergebnisse für C_{60}	34
3.5.1	Topographie von C_{60} auf Graphit	34
3.5.2	Spektroskopie an C_{60} auf Graphit	36
4	Substrate und Referenzmessungen	41
4.1	Hochorientiertes pyrolytisches Graphit	41
4.1.1	Topographie von Graphit	43
4.1.2	Spektroskopie an Graphit	45
4.2	Silber	45
4.2.1	Niederenergetische Elektronenstreuung	47
4.2.2	Topographie von C_{60} auf Silber	50
4.2.3	Spektroskopie an C_{60} auf Silber	53

5	Cer dotierte Fullerene	55
5.1	$Ce@C_{60}$	57
5.2	$Ce@C_{50}$	61
5.3	$Ce@C_{44}$	64
5.4	$Ce@C_{36}$	68
6	Lanthan und Yttrium dotierte Fullerene	73
6.1	$La@C_{44}$	73
6.2	$La@C_{60}$	76
6.3	$Y@C_{60}$	80
7	Das Heterofulleren $C_{59}N$	87
7.1	$(C_{59}N)_2$	87
7.2	Probenpräparation	88
7.3	Topographie	88
7.4	Spektroskopie	93
8	Zusammenfassung und Ausblick	97
8.1	Zusammenfassung	97
8.2	Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	101

Abbildungsverzeichnis

2.1	Abtastung der Probe mit der STM-Spitze	5
2.2	Piezoelektrischer Röhrenscanner	7
2.3	Potentialtopfmodell	8
2.4	Wellenfunktionen an einer Tunnelbarriere	9
2.5	Geometrische Darstellung der Tunnelspitze	13
2.6	Mikroskopische Illustration des Tunnelprozesses	16
2.7	Abbildungsprinzip des Rastertunnelmikroskops	17
2.8	Spektroskopie-Modell	19
2.9	Elektronische Asymmetrie des Tunnelgaps	22
3.1	C_{60} -Fulleren	26
3.2	Hückel-Orbital von C_{60}	27
3.3	Endohedral dotiertes C_{60}	28
3.4	Fullerenofen	29
3.5	Massenspektrum des Fullerenofens	30
3.6	Versuchsaufbau zur massenselektierten Deposition von Clusterionen . .	32
3.7	Massenspektrum CeC_n	33
3.8	Topographie von C_{60} auf Graphit	35
3.9	Spektroskopie an C_{60} (I-V-Kennlinie)	37
3.10	Spektroskopie an C_{60} (STS-Spektrum)	38
4.1	Orbitale eines Kohlenstoffatoms im Graphit	41
4.2	Gitterstruktur von Graphit	42
4.3	Dreidimensionale Darstellung der Graphitoberfläche	43
4.4	Atomar aufgelöste topographische Abbildung von Graphit	44
4.5	Spektroskopie an Graphit	46
4.6	LEED-Prinzipskizze	47
4.7	LEED-Bild des Silber-Substrates (55 eV)	48

4.8	LEED-Bild des Silber-Substrates (139 eV)	49
4.9	LEED-Bild des Silber-Substrates mit Überstruktur (62 eV)	50
4.10	Topographie des Silber-Substrates	51
4.11	Silber-Substrat mit deponierten C_{60} -Fullerenen	52
4.12	STS-Spektrum von C_{60} auf Silber	53
5.1	Hubbard-Modell	56
5.2	Topographie von $Ce@C_{60}$ auf Graphit	57
5.3	Spektroskopie an $Ce@C_{60}$	58
5.4	Aufspaltung des LUMO im C_{60}	59
5.5	Topographie von $Ce@C_{50}$ auf Graphit	61
5.6	Spektroskopie an $Ce@C_{50}$	62
5.7	Aufspaltung des LUMO+1 im C_{50}	63
5.8	Topographie von $Ce@C_{44}$ auf Graphit (I)	65
5.9	Topographie von $Ce@C_{44}$ auf Graphit (II)	66
5.10	Spektroskopie an $Ce@C_{44}$	67
5.11	Aufspaltung des LUMO+1 im C_{44}	68
5.12	Topographie von $Ce@C_{36}$ auf Graphit	69
5.13	Spektroskopie an $Ce@C_{36}$	70
5.14	Aufspaltung des LUMO+1 im C_{36}	71
6.1	Topographie von $La@C_{44}$ auf Graphit	74
6.2	Spektroskopie an $La@C_{44}$	75
6.3	Topographie von $La@C_{60}$ auf Graphit (I)	77
6.4	Topographie von $La@C_{60}$ auf Graphit (II)	78
6.5	Spektroskopie an $La@C_{60}$	79
6.6	Topographie von $Y@C_{60}$ auf Graphit	81
6.7	Spektroskopie an $Y@C_{60}$	82
7.1	Struktur des Heterofullerens $(C_{59}N)_2$	87
7.2	Topographie von $C_{59}N$ auf Graphit (I)	89
7.3	Topographie von $C_{59}N$ auf Graphit (II)	90
7.4	Dreidimensionale Darstellung eines $C_{59}N$ -Fullerens auf Graphit	91
7.5	Topographie von $C_{59}N$ auf atomar aufgelöstem Graphit	92
7.6	Spektroskopie an $C_{59}N$	94

Tabellenverzeichnis

2.1	Tunnelmatrixelemente	15
3.1	C_{60} STS-Daten	39
5.1	Ladungstransfer des Cer-Atoms an den Fulleren-Käfig	56
5.2	Energielücken und Ladungstransfer der Cer dotierten Fullerene	71

Kapitel 1

Einführung

Im Jahre 1981 entwickelten G. Binnig und H. Rohrer vom IBM Forschungslabor in Zürich das Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope*, STM). Mit diesem revolutionär neuen Instrument konnten erstmals Festkörperoberflächen von elektrisch leitenden Materialien (Halbleiter, Metalle) in atomarer Auflösung im Realraum abgebildet werden. Für ihren hervorragenden Beitrag für die Wissenschaft erhielten G. Binnig und H. Rohrer im Jahre 1986 den Nobelpreis für Physik [1, 2].

Da das STM die Fähigkeit besitzt, auf geeigneten Proben einzelne Atome und ihre Umgebung abzubilden, liefert es Informationen über die Oberflächenstruktur der zu untersuchenden Probe [3, 4]. Es benötigt im Gegensatz zu einigen anderen Mikroskopen keine Linsen; deshalb ist die erreichbare Auflösung auch nicht durch Beugung begrenzt. Das STM erlaubt die Abbildung der Oberflächentopologie über einen Bildbereich von mehreren μm bis hinunter in den Å-Bereich. Dabei ist auf geeigneten Proben atomare Auflösung unterhalb des Å-Bereiches sowohl lateral als auch senkrecht zur Probenoberfläche erreichbar.

In erster Linie hat diese hohe Ortsauflösung mit einer lokalen Messung im Realraum das STM zu einem weitverbreiteten Instrument der Oberflächenphysik gemacht.

Genaugenommen bildet das STM aber nicht wirklich die Oberflächentopologie ab, sondern das Bild setzt sich zusammen aus einer Faltung von topologischen und elektronischen Informationen (vgl. Kapitel 2).

Neben der Fähigkeit des Rastertunnelmikroskops die Probenoberfläche topographisch abzubilden, indem es die Ladungsdichteverteilung mißt, läßt es sich auch zur Aufklärung der lokalen elektronischen Struktur benutzen [5]. Diese Messungen werden dann als Rastertunnelspektroskopie (*scanning tunneling spectroscopy*, STS) bezeichnet. In der spektroskopischen Betriebsart liefert das STM einen direkten Zugang

zu den mikroskopischen Festkörpereigenschaften von Metallen und Halbleitern. Dabei können Korrelationen zwischen den strukturellen und elektronischen Eigenschaften bis in atomare Dimensionen erschlossen werden [6]. Bei tiefen Temperaturen liefert das STM neben der guten Ortsauflösung bei der Topographie vor allem eine gute Energieauflösung bei den spektroskopischen Messungen. In den letzten Jahren trug gerade diese Fähigkeit des Rastertunnelmikroskops zu dessen Verbreitung bei.

Zur Oberflächenuntersuchung stehen heutzutage nach der Erfindung des Rastertunnelmikroskops auch viele andere Rastersondenverfahren zur Verfügung. Vor allem ist hier noch das Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) zu nennen, das in der Lage ist, Oberflächen auch von nichtleitenden Materialien mit hoher Ortsauflösung abzubilden. Magnetische Domänen in Materialien können mit der magnetischen Rasterkraftmikroskopie (*magnetic force microscope*, MFM) gemessen werden. Aber neben den Rastersondenverfahren gibt es in der heutigen Zeit auch viele andere moderne Meßinstrumente zur Oberflächenuntersuchung, wie beispielsweise das Elektronenmikroskop (*electron microscope*, EM), das Feld-Ionen-Mikroskop (*field ion microscope*, FIM), das Feld-Emissions-Mikroskop (*field emission microscope*, FEM), die Niederenergetische Elektronenstreuung (*low energy electron diffraction*, LEED), die Auger-Elektronen-Spektroskopie (*auger electron spectroscopy*, AES) oder die Elektronenspektroskopie für chemische Analysen (*electron spectroscopy for chemical analysis*, AES) [7].

Alle diese technischen Entwicklungen spielen eine große Rolle in der Oberflächenphysik, denn jede dieser Meßmethoden hat ihre Stärken und Schwächen. Der Hauptvorteil des Rastertunnelmikroskops gegenüber den anderen Meßmethoden, die entweder zu topographischen oder zu spektroskopischen Untersuchungen verwendet werden, besteht darin, daß es in der Lage ist, spektroskopische Messungen orts aufgelöst durchzuführen. Aufgrund dieser Fähigkeit des Rastertunnelmikroskops lokal Spektroskopie durchzuführen, ist es ein ideales Meßinstrument, um Strukturen im Å-Bereich, wie beispielsweise Oberflächendefekte, Stufen oder einzelne kleine Strukturen auf der Substratoberfläche, zu untersuchen.

Fullerene, die bereits im Jahre 1985 von H.W. Kroto et al. [8] entdeckt wurden, zogen im Laufe der Jahre ein immer größeres wissenschaftliches Interesse auf sich, da man genauer wissen wollte, wie sich die elektronischen Eigenschaften der Fullerene durch das Einbringen von Fremdatomen verändern lassen. Allerdings können bis heute viele dieser verschiedenartigen Fullerene nur in sehr geringen Mengen produziert werden und können deshalb mit vielen Meßmethoden nicht untersucht werden. Mit einem neu entwickelten Herstellungsverfahren, das von R. Klingeler et al. [9, 10] entwickelt wurde, ist es jedoch möglich, mit Metallatomen dotierte Fullerene zu erzeugen und auf

elektrisch leitenden Materialien zu deponieren. Damit bietet sich das STM idealerweise zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften dieser deponierten Fullerene an. Im Prinzip ist auch eine Untersuchung der Fullerene im Strahl mittels Photoelektronenspektroskopie (*photoelectron spectroscopy*) möglich, aber im Hinblick auf mögliche Anwendungen sind besonders die Eigenschaften deponierter Fullerene interessant, da zusätzlich sowohl die Wechselwirkung der Fullerene untereinander als auch die Wechselwirkung mit dem Substrat berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit wurde das STM dazu benutzt, um die Fullerene auf Graphit (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) zu lokalisieren; anschließend wurden an den Fullerenen spektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der elektronischen Struktur durchgeführt. Diese Untersuchungen fanden dabei immer an einem bestimmten Punkt statt und nicht, wie bei vielen anderen spektroskopischen Meßmethoden, über einen größeren Bereich. Aufgrund der Messungen ergab sich, daß sich die elektronischen Eigenschaften der Fullerene durch das Einbringen von Fremdatomen erheblich verändern. So sind manche dieser Fullerene halbleitend oder sogar metallisch.

Bevor die Ergebnisse detailliert dargestellt werden, werden zunächst die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops erläutert und theoretische Grundlagen, die zur Interpretation der Ergebnisse wichtig sind, vermittelt. Außerdem werden die Fullerene vorgestellt und das Prinzip der Fulleren-Deposition erklärt.

Kapitel 2

Rastertunnelmikroskopie

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie, das in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist, beruht darauf, daß eine metallische Spitze, die im Idealfall so spitz ist, daß sie an ihrem vordersten Ende aus nur einem Atom besteht, bis auf einen Abstand von $5 - 15 \text{ \AA}$, d.h. $2 - 5$ Atomdurchmesser, an die zu untersuchende Probe herangeführt wird [11].

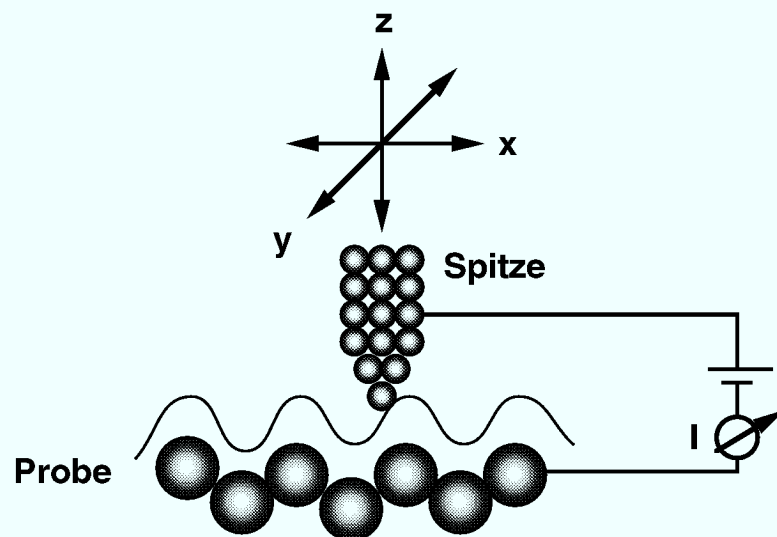


Abbildung 2.1: Die Spitze rastert über die Probenoberfläche; dabei wird die Bewegung der Spitze durch den piezoelektrischen Röhrenscanner gesteuert.

Die Wellenfunktionen der Atome von Spitze und Probe können aufgrund des geringen Abstandes so weit überlappen, daß das Anlegen einer Spannung zum Fließen eines Stroms führt. Dieser Strom wird Tunnelstrom genannt, da er aufgrund des quan-

tenmechanischen Tunneleffekts entsteht. Der Tunnelstrom hängt dabei von der lokalen Zustandsdichte der Elektronen an der Probenoberfläche und der Spitzenoberfläche ab. Er dient als Meßsignal zur Erstellung der Abbildung [12, 13]. Während der Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche wird bei dem in dieser Arbeit verwendeten Rastertunnelmikroskop der Tunnelstrom und damit auch der Abstand zwischen Spitze und Probe durch einen Regelmechanismus konstant gehalten ($I = \text{const.}$). Diese Feedback-Elektronik sorgt dafür, daß die Spitze bei einer Variation des Tunnelstroms entweder der Probe angenähert oder von ihr entfernt wird. Diese Änderung des Abstandes wird gemessen und als Korrugation bezeichnet. Näherungsweise entspricht diese Korrugation einer Fläche konstanter Zustandsdichte. Durch das Abrastern der Probe entsteht aufgrund der damit verbundenen Änderung der Zustandsdichte ein mikroskopisches Abbild der Probenoberfläche, das von der Topologie dominiert wird, auf der atomaren Skala aber auch von der elektronischen Struktur der Probe und der Spitze abhängt.

Außer der bereits erwähnten Betriebsart des Rastertunnelmikroskops mit konstantem Tunnelstrom, gibt es auch einen Konstant-Abstand Modus. In der Betriebsart mit konstantem Abstand wird der Abstand nicht verändert, so daß nun der Tunnelstrom in Abhängigkeit von Tunnelspannung und Zustandsdichte variiert. Es ergibt sich eine Stromkurve, die zur Änderung der Zustandsdichte proportional ist. Diese Betriebsart eignet sich jedoch nur, wenn die zu untersuchenden Proben eine sehr glatte Oberfläche besitzen. Da jedoch die Proben mit den deponierten Fullerenen dadurch, daß die Fullerene einen Durchmesser von bis zu 7 Å besitzen, sehr rauh sind, wurde in dieser Arbeit ausschließlich der Konstantstrommodus verwendet, da bei dieser Betriebsart der Abstand zwischen Spitze und Probe permanent geregelt wird und deshalb das Risiko eines Tip-Crashes¹ minimiert wird.

Die Bewegung der Spitze über die Probe muß möglichst genau ausgeführt werden. Deshalb werden Piezo-Kristalle zur Steuerung der Spitze verwendet, die aufgrund des piezoelektrischen Effekts schon bei Anlegen von kleinen Spannungen ihre Länge im Ångström-Bereich ändern können. Das Anlegen einer Spannung führt deshalb zu einer Verformung des piezoelektrischen Kristalls, da dieses Material aus vielen kleinen Dipolen besteht, die je nach angelegtem Feld entweder angezogen oder abgestoßen werden, was zu einer Längenänderung des Kristalls führt. Der in Abbildung 2.2 dargestellte piezoelektrische Röhrenscanner besteht aus röhrenförmigem Piezomaterial. Vier Elektrodensegmente (x-, y-Elektroden) außen und eine fünfte Elektrode (z-Elektrode) auf der Innenfläche können so angesteuert werden, daß die Röhre aufgrund von verschiedenen Biegeradien und Längenkontraktionen sowohl lateral als auch vertikal positio-

¹Vom *Tip-Crash* spricht man, wenn die Tunnelspitze die Probenoberfläche berührt.

niert werden kann. Somit wird eine Bewegung der Spitze in alle drei Raumrichtungen ermöglicht.

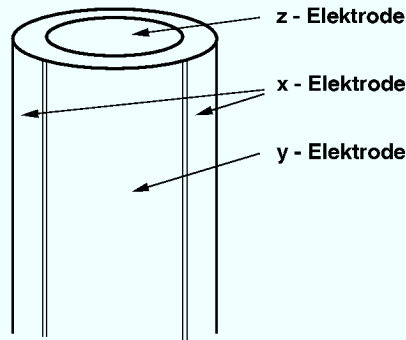


Abbildung 2.2: Piezoelektrischer Röhrenscanner

Um mit dem Rastertunnelmikroskop spektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der lokalen elektronischen Struktur der Fullerene durchführen zu können, wird die Spitze über dem vorher lokalisierten Fulleren positioniert und die Feedback-Elektronik abgeschaltet. Nun wird die Spannung variiert und der dabei fließende Tunnelstrom aufgezeichnet. Es ergibt sich eine Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Kennlinie), die letztlich Informationen über die elektronische Struktur liefert. Zum Verständnis der spektroskopischen und auch topographischen Messungen mit dem STM sind einige Grundlagen nötig, die in den folgenden Abschnitten vermittelt werden.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde das temperaturvariable Rastertunnelmikroskop VT STM 25 DRH der Firma Omicron verwendet, dessen Funktionsweise in den Referenzen [14] und [15] detailliert erläutert ist. In dieser Arbeit wurde das STM entweder bei Raumtemperatur oder bei tiefen Temperaturen bis zu $26 (\pm 1)$ Kelvin betrieben. Tiefe Temperaturen ermöglichen durch die Reduktion der thermischen Bewegung in der Regel eine bessere topographische Abbildung [16–19]. Vor allem aber wird bei tiefen Temperaturen eine bessere Auflösung bei der Spektroskopie erzielt [20, 21].

2.1 Quantenmechanischer Tunneleffekt

Die Rastertunnelmikroskopie, die auf dem Prinzip des quantenmechanischen Tunnel-effekts beruht, basiert auf der Messung des Tunnelstroms I zwischen Spitze und Probe [22–25]. Um die Rastertunnelmikroskopie zu verstehen, empfiehlt es sich jedoch, sich zunächst das Verhalten von Elektronen in Metallen genauer anzuschauen.

Ein Leitungselektron kann sich in einem Metall relativ frei bewegen. Es spürt jedoch an der Oberfläche eine Potentialstufe, die das Elektron daran hindert, das Metall zu verlassen. Um das Metall zu verlassen braucht, das Elektron Energie, die der Höhe dieser Stufe entspricht. Typischerweise sind dies einige Elektronenvolt [26].

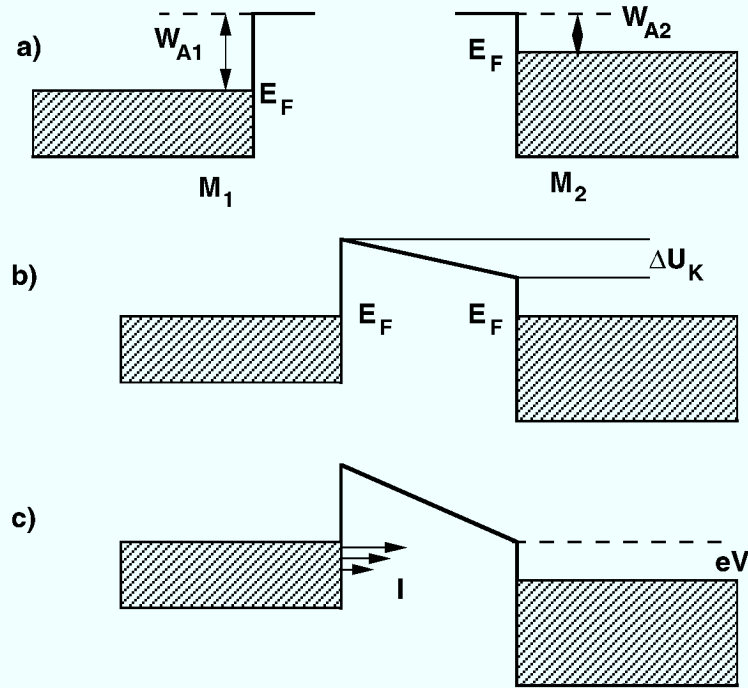


Abbildung 2.3: Tunnelprozeß im eindimensionalen Potentialtopfmodell [22]:

- (a) Die Metalle M_1 und M_2 sind voneinander völlig unabhängig.
- (b) Wenn die beiden Metalle nah aneinander angenähert werden, stellt sich eine gemeinsame Fermi-Energie ein und das Kontaktpotential ΔU_K bildet sich heraus.
- (c) Das Anlegen einer Tunnelspannung V führt zum Fließen des Nettotunnelstroms I aus besetzten Zuständen von M_1 in unbesetzte Zustände von M_2 .

Abbildung 2.3 a zeigt zwei solche Metalle M_1 und M_2 , die durch die Fermi-Energie² E_F und die Elektronenaustrittsarbeit³ W_A beschrieben werden. Wenn die beiden Metalle sehr nah aneinander angenähert werden, so fließt ein Tunnelstrom durch die sich aus den beiden Potentialstufen bildende Potentialbarriere hindurch und es stellt sich eine gemeinsame Fermi-Energie ein (vgl. Abb. 2.3 b).

² E_F entspricht der Energie des höchsten besetzten Einteilchenzustandes bei $T = 0$ K unter Berücksichtigung des Pauliprinzijs.

³ W_A ist die Mindestenergie, die ein Elektron besitzen muß, um das Metall zu verlassen.

Wenn die Energie der Elektronen kleiner ist als die Höhe der Potentialbarriere, können diese Elektronen klassisch gesehen das Metall eigentlich niemals verlassen. Doch aus Sicht der Quantenmechanik können die Elektronen nahe der Fermi-Energie durch die Potentialbarriere hindurchtunneln. Durch das Anlegen einer äußeren Tunnelspannung V werden die beiden Fermi-Niveaus relativ zueinander verschoben, so daß der Tunnelstrom, der von Metall M_1 nach M_2 fließt, größer ist als der Tunnelstrom von M_2 nach M_1 . Es fließt also ein Nettotunnelstrom I von M_1 nach M_2 , der umso größer ist, je größer die angelegte Spannung ist (vgl. Abb. 2.3 c).

Dieser Tunnelstrom wurde bereits 1960 von Giaever [27,28], sowie von Nicol, Shapiro und Smith [29] experimentell nachgewiesen. Dabei ergab sich, daß der Tunnelstrom von der Dicke der Potentialbarriere und von der elektronischen Zustandsdichte ρ an den Grenzflächen zwischen den Metallen und der Barriere abhängig ist.

2.2 Bardeen Formalismus

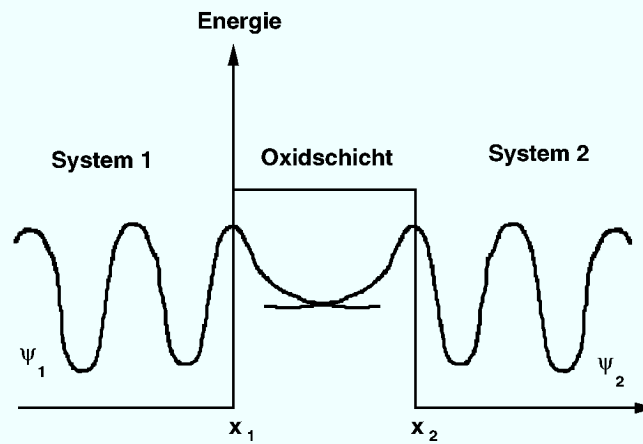


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen an einer eindimensionalen Tunnelbarriere (Metall-Isolator-Metall Übergang)

Bardeen [30] hat schon lange vor der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops eine theoretische Erklärung für den Tunnelstrom in einem Metall-Isolator-Metall Tunnelübergang geliefert (vgl. Abb. 2.4). Die beiden Systeme, die sich auf Spitze T (*tip*) und Probe S (*sample*) übertragen lassen, betrachtete Bardeen bei der Temperatur $T = 0$. Da nur die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 , die in der isolierenden Oxidschicht exponentiell abfallen, schwach überlappen, können die beiden Systeme getrennt betrachtet werden,

so daß sie sich im Idealfall nicht beeinflussen. Durch diese Separation lassen sich die Schrödingergleichungen, die Probe und Spitze beschreiben, leicht lösen [31]

$$(T + U_S)\psi_\mu^S = E_\mu^S \psi_\mu^S, \quad (2.1)$$

$$(T + U_T)\psi_\nu^T = E_\nu^T \psi_\nu^T. \quad (2.2)$$

Hierbei sind ψ_μ^S und ψ_ν^T die ungestörten elektronischen Zustände der Probe und der Spitze; $T = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ ist die kinetische Energie und U_S bzw. U_T das Potential von Probe S bzw. Spitze T .

Aus den Eigenvektoren der getrennten Systeme berechnet sich nun das zusammengesetzte System. Dessen Zustände verhalten sich gemäß des Hamiltonoperators

$$H = H_S + U_T = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_S + U_T. \quad (2.3)$$

Die Entwicklung der beiden getrennten Systeme in ein elektronisches Gesamtsystem läßt sich mittels einer zeitabhängigen Störungstheorie berechnen [31].

Nach Durchführung der Störungsrechnung ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit w für einen Elektronentransfer zwischen Probe S und Spitze T

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_\nu^T - E_\mu^S) |M_{\mu\nu}|^2. \quad (2.4)$$

Die δ -Funktion gibt hierbei die Energieerhaltung an, die für den Tunnelprozeß gefordert wird. Es werden also nur elastisch tunnelnde Elektronen berücksichtigt. $M_{\mu\nu}$ ist das Übergangswahrscheinlichkeitselement oder auch Tunnelmatrixelement

$$M_{\mu\nu} = \langle \psi_\nu^T | U_T | \psi_\mu^S \rangle. \quad (2.5)$$

Das Potential der Spitze U_T beeinflusst die Wellenfunktion der Probe ψ_μ^S und ist damit eine Störung.⁴ Diese Störung U_T ist umso größer, je kleiner der Abstand von Spitze und Probe ist.⁵ Mit Gleichung 2.5 wurde damit indirekt Fermis Goldene Regel für die Störung U_T abgeleitet. Der Tunnelstrom ist nun $I_T^{\mu\nu} \sim ew_{\mu\nu}$, wobei e die Elementarladung des Elektrons ist.

Sowohl in der Probe als auch in der Spitze gibt es viele Zustände, so daß μ und ν ersetzt werden durch

$$\mu \rightarrow 2 \sum_\mu, \quad \nu \rightarrow 2 \sum_\nu. \quad (2.6)$$

⁴Es ist zu beachten, daß U_T nicht die angelegte Spannung ist.

⁵Für große Abstände zwischen Spitze und Probe ist die Störung U_T vernachlässigbar klein.

Dabei steht die Zahl 2 für die durch die Spinentartung hervorgerufene Doppelbesetzung der elektronischen Zustände. Ein Elektron kann nur dann von ψ_ν^T nach ψ_μ^S wechseln, wenn ψ_ν^T besetzt und ψ_μ^S unbesetzt ist und umgekehrt. Im thermischen Gleichgewicht ist der Tunnelstrom $I_{S \rightarrow T}$ von den besetzten Zuständen der Oberfläche in die unbesetzten Zustände der Spitze und der Tunnelstrom $I_{T \rightarrow S}$ von den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe gleich. $I_{S \rightarrow T}$ und $I_{T \rightarrow S}$ ergeben sich mit Hilfe der Fermi-Dirac Verteilung zu

$$I_{S \rightarrow T} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} f(E_\mu^S - E_F^S) [1 - f(E_\nu^T - E_F^T)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S), \quad (2.7)$$

$$I_{T \rightarrow S} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} f(E_\mu^T - E_F^T) [1 - f(E_\nu^S - E_F^S)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S). \quad (2.8)$$

Der Nettotunnelstrom I ergibt sich nun durch eine Summation über alle Übergangsraten unter Berücksichtigung der Besetzung bzw. Nichtbesetzung der Zustände ψ_μ^S und ψ_ν^T

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} [f(E_\mu^S - E_F^S) - f(E_\nu^T - E_F^T)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S). \quad (2.9)$$

Er ist von Null verschieden, wenn eine Spannung V angelegt wird. Es ergibt sich

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} [f(E_\mu^S - E_F^S) - f(E_\nu^T - E_F^T)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S - eV). \quad (2.10)$$

Durch die angelegte Spannung V wird zwischen Probe und Spitze ein Potentialgefälle erzeugt. Wenn nun die Summationen über die diskreten Zustände in der Gleichung für den Tunnelstrom I (Gl. 2.10) durch die Energieintegration über die Zustandsdichte⁶ ersetzt werden, ergibt sich nach [30, 31]

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_T(E_F^T - eV + \varepsilon) \rho_S(E_F^S + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon. \quad (2.11)$$

In dieser Gleichung ist M das energieabhängige Matrixelement. V ist hierbei die angelegte Spannung, ρ_T die Zustandsdichte der Spitze und ρ_S die Zustandsdichte der Probenoberfläche.

⁶Die Zustandsdichte $\rho(E)$ gibt die Anzahl der Zustände in einem Energieintervall ΔE an.

Das Integral vereinfacht sich für sehr kleine Tunnelspannungen zu

$$I = \frac{4\pi e^2}{\hbar} V \rho_T(E_F^T) \rho_S(E_F^S) |M|^2. \quad (2.12)$$

Aus Gleichung 2.11 läßt sich die differentielle Leitfähigkeit berechnen

$$\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_T(E_F^T) \rho_S(E_F^S + eV) |M(E_F^S + eV, E_F^T)|^2. \quad (2.13)$$

Die Berechnung des Tunnelmatrixelementes (vgl. hierzu auch Gleichung 2.5) ist extrem schwierig. Mit Hilfe der Schrödingergleichungen 2.1 und 2.2 kann dieses Tunnelmatrixelement nach Bardeen in ein Oberflächenintegral umgeformt werden [30]

$$M_{\mu\nu} = \int_A (\psi_\nu^{T*} H \psi_\mu^S - \psi_\mu^S H \psi_\nu^{T*}) d\vec{A}. \quad (2.14)$$

Eine Berechnung des Tunnelmatrixelementes $M_{\mu\nu}$ liefert näherungsweise einen Ausdruck für den Tunnelstrom. Da jedoch die tatsächliche Struktur der Spitze und die davon abhängige elektronische Struktur, d.h. die explizite Wellenfunktion unbekannt ist, kann $M_{\mu\nu}$ nicht exakt angegeben werden [32]. Allerdings können zur genaueren Berechnung weitere Annahmen gemacht werden, die Tersoff und Hamann entwickelten.

2.3 Theorie von Tersoff und Hamann

Die erste Theorie speziell für das Rastertunnelmikroskop haben J. Tersoff und D.R. Hamann im Jahre 1983 entwickelt [33,34]. Sie gingen dabei vom Bardeen Formalismus [30] aus und erklärten das Tunneln von einer Punkt-Elektrode (Spitze) [35]. Dabei machten sie die Annahme, daß die Spitze aus nur einem einzigen Spitzenatom besteht⁷ [31]. Die Tunnelspitze wird durch ein s-Orbital angenähert, das am Ort $\vec{r}_0$ mit einem Radius R dargestellt wird und den Abstand z von der Probe besitzt (Abbildung 2.5).

Durch die Näherung der s-Wellenfunktion für die Spitze erhielten Tersoff und Hamann für das Tunnelmatrixelement [33,34]

$$M_{\mu,s}(\vec{r}_0) = -\frac{2\pi C \hbar^2}{\kappa m} \psi_\mu^S(\vec{r}_0). \quad (2.15)$$

Dabei ist $\psi_\mu^S(\vec{r}_0)$ die Wellenfunktion der Probe am Ort der Spitze und C eine Konstante, die die Wellenfunktion der Probe im Vakuum an die unbekannte Wellen-

⁷Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Stroms vom Abstand liefert das äußerste Spitzenatom den Hauptbeitrag zum Tunnelstrom. Deshalb ist diese Näherung recht vernünftig.

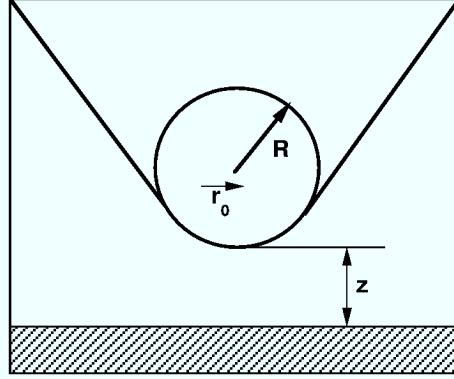


Abbildung 2.5: Vereinfachte geometrische Darstellung der Tunnelspitze, die in die Nähe der Probenoberfläche gebracht wird [4, 33].

funktion der Spitze ψ_μ^T anpasst. Sowohl die Wellenfunktion der Spitze ψ_μ^T als auch die Wellenfunktion der Probe ψ_ν^S erfüllen hierbei die Vakuum-Schrödingergleichung

$$[\Delta - \kappa^2]\psi = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}|E|. \quad (2.16)$$

Der Tunnelstrom I wurde aus Gleichung 2.10 bzw. aus Gleichung 2.11 berechnet

$$I(\vec{r}_0, V) = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e}{\kappa^2 m^2} \rho_T \int_0^{eV} d\varepsilon \rho_S(\vec{r}_0, E_F^S + \varepsilon). \quad (2.17)$$

Hierbei ist zu beachten, daß $\rho_S(\vec{r}_0, E)$ die Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze ist.

Für kleine Spannungen ergibt sich dementsprechend

$$I(\vec{r}_0, V) = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e^2}{\kappa^2 m^2} V \rho_T \rho_S(\vec{r}_0, E_F^S). \quad (2.18)$$

Gleichung 2.18 zeigt, daß der Tunnelstrom I bei kleinen Spannungen V zwischen Spitze und Probe proportional zur Oberflächenzustandsdichte ρ_S ist

$$I \sim eV \rho_T(E_F^T) \rho_S(\vec{r}_0, E_F^S). \quad (2.19)$$

Aufgrund von Gleichung 2.19 ergibt sich die Topographie der Fläche konstanter Zustandsdichte, wenn mit dem Rastertunnelmikroskop die Probenoberfläche bei konstant gehaltenem Tunnelstrom I abgerastert wird. Bei räumlich gleichbleibender Zustandsdichte der Probe wird durch diese Fläche die Topographie der Probenoberfläche wiedergegeben.

Wenn man berücksichtigt, daß die Wellenfunktion ψ^S der Probe im Vakuum exponentiell abfällt

$$\psi^S(\vec{r}_0) \sim e^{-\kappa z} \quad (2.20)$$

und daß die lokale Zustandsdichte

$$\rho_S(\vec{r}_0, E) = \sum_{\mu} |\psi_{\mu}^S(\vec{r}_0)|^2 \delta(E - E_{\mu}) \quad (2.21)$$

proportional zum Betragsquadrat dieser Wellenfunktion ist, erkennt man an Gleichung 2.19 die exponentielle Abnahme des Tunnelstromes I vom Abstand zwischen Spitze und Probe [31]. Anders geschrieben also

$$I \sim e^{-2\kappa z}. \quad (2.22)$$

2.4 Erweiterung des Tersoff-Hamann-Modells

Tersoff und Hamann näherten also die Spitze, wie eben beschrieben, durch ein sphärisches Potential an [36]. Lang [37–40] berechnete zwar den Tunnelstrom zwischen zwei planaren Metall-Elektroden mit adsorbierten Atomen mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen; diese sind allerdings auf einfache Modelle für die Elektroden beschränkt. Abgesehen davon, daß Gleichung 2.22 nur für kleine Spannungen gilt, gilt sich auch dann nicht, wenn die Wellenfunktionen der Spitze winkelabhängig, d.h. nicht s -artig, sind [23]. In der Regel werden, wie es auch in dieser Arbeit der Fall war, Spitzen aus Wolfram für die Messungen verwendet. Bei Wolfram wird jedoch die Zustandsdichte an der Fermikante in größerem Maße durch die d -Zustände (85 %), als durch die s -Zustände (3 %) dominiert [41]. Folglich reicht die Tersoff-Hamann-Näherung, in die nur die s -Zustände einbezogen werden, für eine detaillierte Beschreibung nicht aus. Die Tersoff-Hamann-Näherung ist überhaupt nur deshalb sinnvoll, weil die d -Zustände viel schneller ins Vakuum abfallen als die s -Zustände. Die d -Zustände haben deshalb einen vernachlässigbaren Einfluß auf den Tunnelstrom, weil die Transmissionswahrscheinlichkeit im Vergleich zu den s -Zuständen deutlich herabgesetzt ist. Allerdings gilt dieser schnelle Zerfall der d -Zustände für freie Atome; für Oberflächenzustände im Wolfram-Festkörper sieht dies aber völlig anders aus [41]. Der hochlokalisierte d_{z^2} -Oberflächenzustand einer Wolfram(100)-Oberfläche reicht nämlich viel weiter ins Vakuum als die atomaren $6s$ - und $5d$ -Zustände. Berechnungen der elektronischen Zustände

von Wolfram-Clustern zeigten, daß Zustände an der Fermikante des Spitzenatoms existieren, die d_{z^2} -Zuständen entsprechen [42–44]. Das Tunnelmatrixelement in Gleichung 2.14 muß also mit einer winkelabhängigen Wellenfunktion für die Spitze ($l \neq 0$) berechnet werden. Chen zeigte, daß man das Tunnelmatrixelement aus der Ableitungsregel erhält [41]. Die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion der Spitze wird berücksichtigt, wenn x , y und z ersetzt werden durch

$$x \rightarrow \frac{\delta}{\delta x}, \quad y \rightarrow \frac{\delta}{\delta y}, \quad z \rightarrow \frac{\delta}{\delta z}. \quad (2.23)$$

Die Ableitungen beziehen sich auf die Wellenfunktionen der Probe im Zentrum des Spitzenatoms. So ist das Tunnelmatrixelement für einen p_z -Spitzenzustand proportional zur z -Ableitung der Oberflächenwellenfunktion im Zentrum des vordersten Spitzenatoms bei $\vec{r}_0$.

Zustand	Matrixelement
s	ψ
p[z]	$\frac{\delta \psi}{\delta z}$
p[x]	$\frac{\delta \psi}{\delta x}$
p[y]	$\frac{\delta \psi}{\delta y}$
d[zx]	$\frac{\delta^2 \psi}{\delta z \delta x}$
d[zy]	$\frac{\delta^2 \psi}{\delta z \delta y}$
d[xy]	$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x \delta y}$
d[$z^2 - \frac{1}{3} \vec{r}^2$]	$\frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} - \frac{1}{3} \kappa^2 \psi$
d[$x^2 - y^2$]	$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} - \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2}$

Tabelle 2.1: Die Tunnelmatrixelemente nach der Ableitungsregel [41].

In Tabelle 2.1 sind alle Ausdrücke für das Tunnelmatrixelement, die sich nach der Ableitungsregel ergeben, zusammengefaßt dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, daß das Matrixelement in besonderem Maße von dem Zustand abhängt, der zum Tunnelprozeß beiträgt.

Abbildung 2.6 zeigt eine mikroskopische Illustration des Tunnelprozesses. Der Zustand des vordersten Atoms der Spitze rastert über die atomaren Zustände der Probenoberfläche [45]. Der Überlapp des Spitzenzustandes mit den elektronischen Zuständen der Probe im Vakuum führt zu einem Tunnelstrom, der von der relativen Position von Spitzenatom und Probe abhängt. Die laterale Variation des Stroms, d.h. die

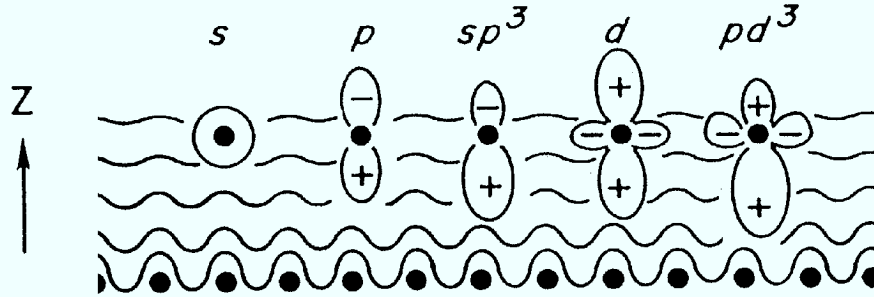


Abbildung 2.6: Mikroskopische Darstellung des rastertunnelmikroskopischen Abbildungsprinzips [45].

Korrugation, hängt stark davon ab, welche Zustände in Spitze und Probe am Tunnelprozeß beteiligt sind [46]. Wenn beispielsweise eine d_{z^2} -Spitze, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, über eine s -artige Probenoberfläche rastert, repräsentiert das im Konstantstrommodus aufgenommene Topographiebild nicht wirklich eine Abbildung einer Fläche konstanter Zustandsdichte an der Fermikante, sondern bildet die Ladungsdichteverteilung einer fiktiven Oberfläche mit einem d_{z^2} -Zustand an jedem Oberflächenatom ab. Für nicht s -artige Spitzenzustände ist die Korrugation immer stärker als für s -artige Spitzenzustände, so daß das Topographiebild dann nicht einer Fläche konstanter Zustandsdichte an der Fermikante entspricht.

Das räumliche Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops hängt also immer von den experimentellen Bedingungen ab; wie beispielsweise von der Art des Spitzenzustandes, den elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche und insbesondere von der angelegten Spannung V , da auch der Tunnelstrom I von V abhängt (vgl. hierzu auch [48]). Nach Gleichung 2.11 tragen unterschiedliche elektronische Zustände als Funktion der Spannung zum Tunnelstrom bei. Da insbesondere die Zustandsdichte der Probe ρ_S zum Tunnelstrom beiträgt, hofft man, durch Variation der Spannung V etwas über die Zustandsdichte zu erfahren.

2.5 Tunnelspektroskopie

Neben der Fähigkeit des Rastertunnelmikroskops die Probenoberfläche – mit der Einschränkung des vorherigen Abschnitts – topographisch abzubilden, läßt es sich auch zur Aufklärung der lokalen elektronischen Struktur benutzen [5, 49]. Diese Messungen

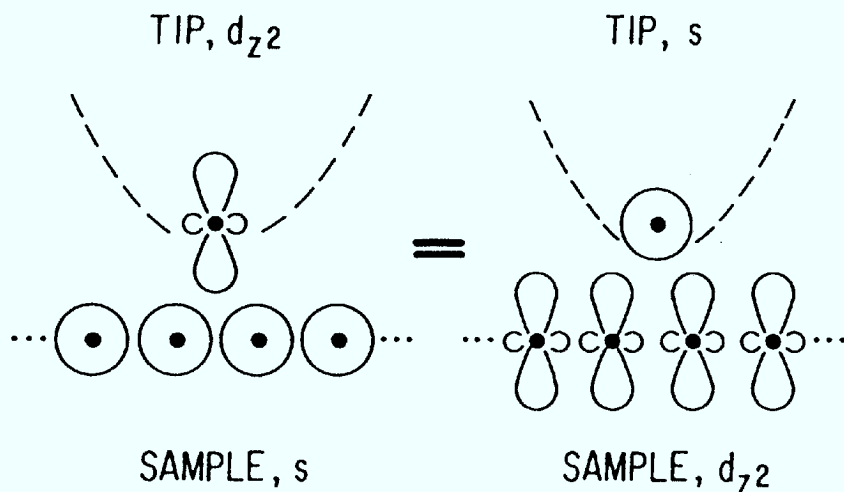


Abbildung 2.7: Abbildungsprinzip des Rastertunnelmikroskops für den Fall einer d_{z^2} -Spitze [47].

werden dann als Rastertunnelspektroskopie (*scanning tunneling spectroscopy, STS*) bezeichnet.

Im STS-Modus wird die Spitze an einem bestimmten Punkt über der Probe platziert und die Feedback-Elektronik wird abgeschaltet. Der Abstand der Spitze von der Probe ist definiert durch den vorher eingestellten Feedbackparameter $I_{\text{Sollstrom}}$ und der sich daraus ergebenden Höhe h . Nun wird die Spannung V variiert und der dabei fließende Tunnelstrom I aufgezeichnet. Bei angelegter negativer Spannung wird dabei von den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze getunnelt, während bei positiver Spannung von den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe getunnelt wird. Da bei dieser Prozedur die Position und der Abstand der Spitze im Verhältnis zur Probe konstant bleiben sollen, muß diese Aktion schnell durchgeführt werden; idealerweise sollte die Messung einer I-V-Kennlinie in deutlich weniger als 1 Sekunde abgeschlossen sein, denn die nicht mehr durch die Feedback-Elektronik kompensierte auftretende thermische Drift würde ansonsten zu einer Positionsänderung der Spitze über der Probe führen und damit die zu messende I-V-Kennlinie verfälschen. Bevor die spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden, ist es jedoch notwendig, zuerst eine topographische Abbildung der Probenoberfläche anzufertigen, damit kontrolliert werden kann, an welcher Stelle der Probe die $I(V)$ -Messung stattfindet. So mußten im Rahmen dieser Arbeit zunächst die deponierten Fullerene mittels einer topographischen Abbildung auf der Probenoberfläche

lokalisiert werden, um dann am Ort der Fullerene die $I(V)$ -Messungen durchzuführen.

Durch Variation der Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe tragen nach Gleichung 2.11 die verschiedenen Eigenzustände der Spitze und der Probe zum Tunnelprozeß bei [50]. Dies veranschaulicht Abbildung 2.8. Zunächst sind die beiden Systeme von Spitze und Probe völlig unabhängig voneinander. Wenn sie so nahe zueinander gebracht werden, daß sie nur noch durch eine kleine Vakuumbarriere getrennt sind, kann bereits ein Tunnelstrom fließen und die beiden Fermi-niveaus gleichen sich aneinander an. Wenn nun eine positive Spannung angelegt wird, tunnelt die Elektronen von den besetzten Zuständen der Spitze durch die Vakuumbarriere in die unbesetzten Zustände der Probe, während sie bei negativer Spannung von den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze fließen. Je stärker die Energieniveaus durch die angelegte Spannung verschoben werden, umso größer ist die Tunnelwahrscheinlichkeit, da die Barriere kleiner wird. Dies ist in Abbildung 2.8 durch die Länge der Pfeile angedeutet.

Für den Tunnelprozeß sind sowohl die Zustände der Probe als auch die Spitzenzustände relevant. Da im STS-Modus jedoch die elektronische Zustandsdichte der Probe gemessen werden soll, wird sinnvollerweise ein Spitzenmaterial gewählt, dessen elektronische Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie möglichst strukturlos ist. Nur wenn die Struktur der Spitze möglichst wenig mit in die Messung eingeht, ist es überhaupt möglich, die gemessenen Strukturen in der I-V-Kennlinie zu interpretieren.

Wenn nun nach der Bardeen-Näherung eine strukturlose Zustandsdichte der Spitze vorausgesetzt wird, ergibt sich nach Feenstra [11] aus Gleichung 2.11 für den Tunnelstrom I

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_S(E) T(E, eV) dE. \quad (2.24)$$

Dabei ist $\rho_S(E)$ die Zustandsdichte der Oberflächenzustände, die näherungsweise exponentiell mit der inversen Zerfallslänge $\kappa = \kappa(E, eV)$ ins Vakuum abfällt. $T(E, eV) = e^{-2\kappa z}$ ist die Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons, wobei z der Abstand der Spitze von der Probenoberfläche ist und die inverse Zerfallslänge beschrieben wird durch

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e\phi}{\hbar^2} - k^2}. \quad (2.25)$$

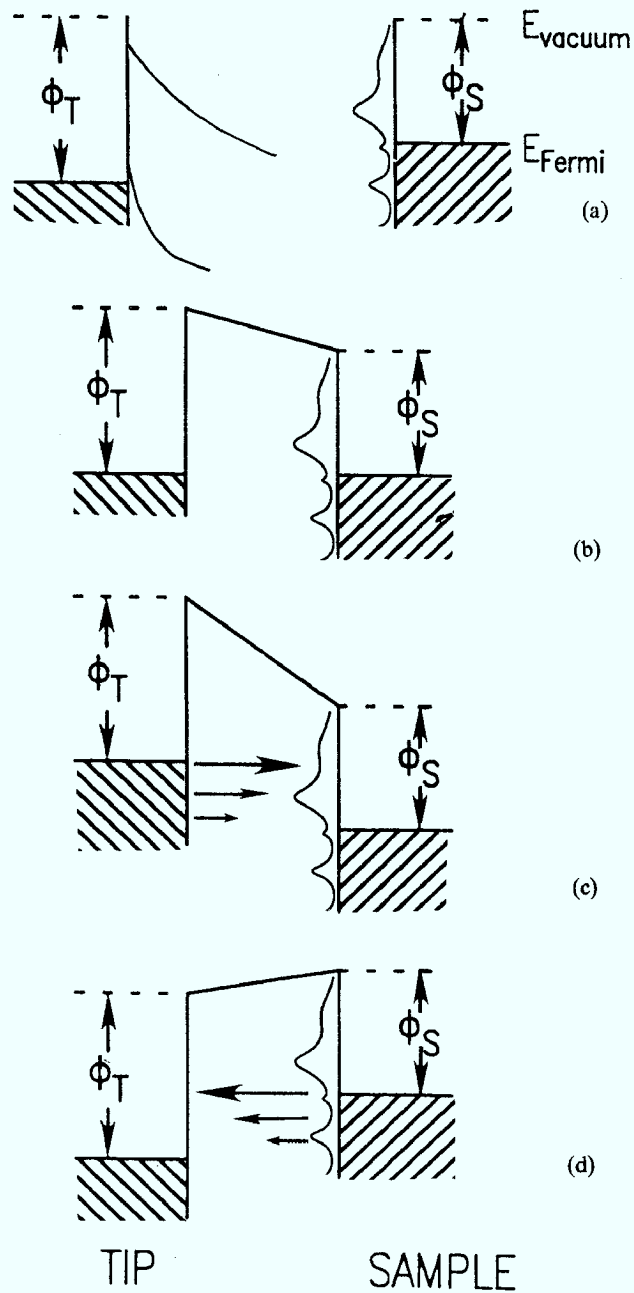


Abbildung 2.8: Modell zur Erläuterung der Vorgänge bei der Spektroskopie [23]:

- (a) Unabhängige Systeme von Spitze und Probe
- (b) Spitze und Probe sind im Gleichgewicht und nur durch eine kleine Vakuumbarrriere getrennt
- (c) Positive Spannung: Elektronen tunneln von der Spitze in die Probe
- (d) Negative Spannung: Elektronen tunneln von der Probe in die Spitze.

Hierbei ist m_e die Masse des freien Elektrons, k der Wellenvektor der tunnelnden Elektronen und $\bar{\phi}$ die durchschnittliche Barrierenhöhe zwischen Spitze und Probe.

Für eine Rechteckbarriere der Höhe ϕ ergibt sich aus Gleichung 2.25 unter Berücksichtigung der angelegten Spannung V

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\phi + \frac{eV}{2} - E)}. \quad (2.26)$$

Durch Variation der angelegten Spannung lassen sich die einzelnen elektronischen Zustände, die zum Tunnelprozeß beitragen, ansprechen, so daß prinzipiell die lokale elektronische Zustandsdichte gemessen wird. Es fließt kein Tunnelstrom, wenn keine unbesetzten Zustände vorhanden sind, in die die Elektronen tunneln können; dagegen nimmt der Tunnelstrom stark zu, wenn beim Erhöhen der Spannung ein Zustand mit hoher Zustandsdichte erreichbar wird. Damit gibt die erste Ableitung $\frac{dI}{dV}$ in erster Näherung die elektronische Zustandsdichte wieder [23].

Aus Gleichung 2.24 ergibt sich durch Ableitung die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$

$$\frac{dI}{dV} \sim e\rho_S(eV)T(eV, eV) + e \int_0^{eV} \rho_S(E) \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE. \quad (2.27)$$

Da der Tunnelstrom I exponentiell vom Abstand der Spitze zur Probenoberfläche und von der angelegten Spannung V abhängig ist (vgl. Gl. 2.26), gibt die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$ noch nicht die relevanten Strukturen in der Zustandsdichte wieder. Feenstra stellte jedoch fest, daß die normierte differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV} / \frac{I}{V}$ die Zustandsdichte sinnvoll beschreibt [11, 49]

$$\frac{\frac{dI}{dV}}{\frac{I}{V}} = \frac{\rho_S(eV) + e \int_0^{eV} \frac{\rho_S(E)}{T(eV, eV)} \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_S(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE}. \quad (2.28)$$

Da $T(E, eV)$ und $T(eV, eV)$ als Zähler und Nenner von Brüchen in dieser Gleichung erscheinen, ist ihre exponentielle Abhängigkeit von V und vom Abstand zwischen Spitze und Probe zu vernachlässigen [11]. Der erste Term im Zähler von Gleichung 2.28 ist die Zustandsdichte der Probenoberfläche, während der zweite Term im Zähler daher rührt, daß die Ausläufer der Wellenfunktionen durch das sich ändernde elektrische Feld beeinflusst werden. Eine Änderung der angelegten Spannung führt auch immer zu einer Änderung des elektrischen Feldes. Die relative Größe der verschiedenen Terme hängt also immer vom Wert und von der Polarität der angelegten Spannung ab. Im Fall einer positiven Probenspannung ($V > 0$) ist $T(E, eV) \leq T(eV, eV)$ und das

Maximum der Transmission tritt bei $E = eV$ auf. Das gemessene STS-Spektrum gibt dann in guter Näherung die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte der Probe wieder. Bei negativen Spannungen ($V < 0$) ist $T(E, eV) \geq T(eV, eV)$. Das Maximum der Transmission tritt nun bei $E = 0$ auf. Da das STS-Spektrum somit durch den zweiten Term im Zähler bestimmt wird, ändert sich die gemessene Zustandsdichte erheblich, und zwar um den Faktor $T(0, eV)/T(eV, eV)$. Der Grund hierfür ist, daß die Transmissionswahrscheinlichkeit immer durch die Zustände der negativen Elektrode, die sich nahe der Fermi-Energie befinden, bestimmt wird [11]. Doch das ist gerade das Problem. Denn das Umpolen der Spannung während der Spektroskopiemessung (Messung der I-V-Kennlinie) kommt einem Vertauschen der Rollen von Spitze und Probe gleich. Nach dem Rollentausch von Spitze und Probe spiegelt das STS-Spektrum in erster Linie jedoch die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte der Spitze und weniger die der Probe wieder [51].

Das STS-Spektrum wird also immer durch die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände der positiven Elektrode dominiert. Im Falle von positiven Probenspannungen sind dies die Zustände der Probe und bei negativen Probenspannungen die der Spitze. Deshalb ist es deutlich schwieriger, mit der Tunnelspektroskopie Informationen über die besetzten Zustände der Probe zu erhalten. Diese Eigenschaft des Tunnelgaps wird nach D.E. Bürgler [51] auch als elektronische Asymmetrie des Tunnelgaps bezeichnet.

Abbildung 2.9 zeigt eine Illustration der elektronischen Asymmetrie des Tunnelgaps. Die untere Kurve zeigt eine Modellzustandsdichte der Probe $\rho_S(E)$. Die Spitze wird als ideal angenommen ($\rho_T(E) = \text{konstant}$). In der oberen Kurve ist das entsprechende STS-Spektrum nach Gleichung 2.26 und 2.28 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die verschiedenen Zustände der Zustandsdichte im Spektrum bei den gleichen Energien erscheinen. Die Intensität der Zustände hängt jedoch stark von der Position ab. Während die unbesetzten Zustände eher verstärkt werden, nimmt die Intensität der besetzten Zustände mit wachsendem Abstand von der Fermikante ab. Die Strukturen in der Zustandsdichte der Spitze würden sich genau umgekehrt verhalten, so daß die unbesetzten Zustände verstärkt würden und damit die kleinen Strukturen in der Zustandsdichte der Probe bei negativen Energien überlagern.

Nur wenn die Zustandsdichte der Spitze in einem Energieintervall um die Fermikante konstant ist, können die Strukturen in der STS-Kurve, sowohl bei positiven als auch bei negativen Spannungen, direkt mit den unbesetzten und auch den besetzten elektronischen Zuständen der Probe identifiziert werden.

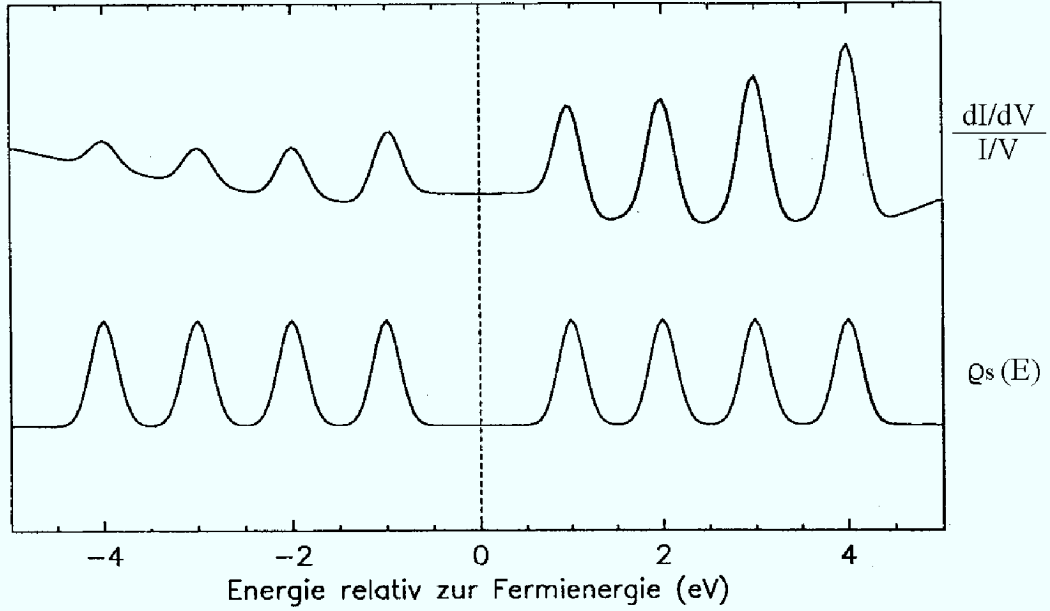


Abbildung 2.9: Elektronische Asymmetrie des Tunnelgaps: Vergleich der Modellzustandsdichte der Probe $\rho_S(E)$ (untere Kurve) mit dem STS-Spektrum nach Gleichung 2.26 und 2.28 (obere Kurve); (Parameter: $E_F = 10 \text{ eV}$, $\bar{\phi} = 5 \text{ eV}$, $z = 5 \text{ \AA}$) [51].

Trotz dieser Einschränkungen werden, wie es auch für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit der Fall ist, in der Regel Wolfram-Spitzen für die Spektroskopie eingesetzt, da diese relativ einfach herzustellen sind. Obwohl die Zustandsdichte von Wolfram nicht strukturlos ist, läßt sich näherungsweise verwenden

$$\frac{\frac{dI}{dV}}{\frac{I}{V}} \sim \rho_S(E). \quad (2.29)$$

Eine Messung des Tunnelstromes I in Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung V und sich der damit ergebenden differentiellen Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$ bzw. $\frac{dI}{dV} / \frac{I}{V}$ erlaubt also theoretisch eine direkte Aussage über die normierte lokale Zustandsdichte an der Probenoberfläche.

Generell ist jedoch, wie schon angesprochen, die Interpretation der Spektroskopiedaten sehr schwierig. Sie ist sogar unmöglich, wenn man keine Kenntnis darüber hat, welches Substrat überhaupt gemessen wird, denn die I-V-Kurven lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Wichtig ist es zu wissen, daß die normierte differentielle Leitfähigkeit $(dI/dV)/(I/V)$ zwar mit der Zustandsdichte stark korreliert ist, aber dennoch nicht direkt die Zustandsdichte von der Probe, sondern und auch die der Spitze, widerspiegelt.

Dies liegt daran, daß der Tunnelstrom auch durch die Tunneltransmissionswahrscheinlichkeitsdichte bestimmt wird. Wenn die Probe zwar eine große Zustandsdichte besitzt, die aber nicht mit der Spitze überlappen, tragen diese Zustände nicht zum Tunnelprozeß bei.

Außerdem beeinflußt auch die Beschaffenheit der Spitze die Messung der elektronischen Struktur. Besonders wichtig ist die Stabilität der Spitze. Denn nur stabile Spitzen liefern aussagekräftige Daten. In der Regel ist die Spitze während der Messung jedoch nicht wirklich stabil, sondern ändert sich. Dies passiert vor allem aufgrund der großen elektrischen Felder von bis zu $1 \frac{V}{nm} = 10^9 \frac{V}{m}$, die sich zwischen Probe und Spitze aufbauen [52]. Wenn sich dadurch dann der Abstand von der Spitze zur Probe ändert, ändert sich scheinbar auch die Zustandsdichte, denn nach Gleichung 2.22 führen schon kleinste Änderungen des Abstandes von Spitze und Probe aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zu einer erheblichen Änderung des Stromes.

Es ist zu berücksichtigen, daß zwar die Energieposition der verschiedenen Peaks in den STS-Spektren interpretiert werden kann, aber nicht jedoch die Höhe der einzelnen Peaks, denn diese ist aufgrund der durchgeführten Normierung $(dI/dV)/(I/V)$ und aufgrund der elektronischen Asymmetrie des Tunnelgaps nicht aussagekräftig. Außerdem geht, wie schon erwähnt, auch die Struktur der Spitze ein, was zu einer Änderung der Peakhöhe führt.

Damit die STS-Spektren überhaupt aussagekräftig sind, müssen viele I-V-Kennlinien an derselben zu untersuchenden Stelle auf der Probe aufgenommen werden. Idealerweise muß dies noch mit verschiedenen Spitzen durchgeführt werden. Wenn nun Peaks immer wieder in den Spektren auftauchen, kann davon ausgegangen werden, daß dies tatsächlich Zustände der zu untersuchenden Probe sind. Die Statistik der Spektroskopie mit dem STM ist wegen der hohen Ortsauflösung intrinsisch sehr schlecht im Vergleich mit den Messungen, die beispielsweise mittels Photoemission gemessen werden.

Es ist generell zu beachten, daß sich die Spektroskopie mit dem STM in vielen Punkten von den Spektroskopiemessungen mittels Photoemission unterscheidet [51]:

- **Faltung:** Alle STS-Spektren stellen eine Faltung der Eigenschaften von Probe und Spitze dar. Die beteiligten Materialien haben deshalb einen starken Einfluß auf die gemessene Zustandsdichte.
- **Elektronische Asymmetrie:** Aufgrund der elektronischen Asymmetrie tritt bei den STS-Spektren eine energieabhängige Gewichtung der Zustandsdichte als

Funktion des Vorzeichens auf. Dies erschwert vor allem die Bestimmung tief liegender besetzter Zustände. Verwandt mit diesem Effekt ist der Wirkungsquerschnitt bei der Photoemission.

- **Oberflächensensitivität:** Da das STM die Zustandsdichte einige Ångström über der Oberfläche mißt, tritt, aufgrund der Tatsache, daß s-, p- und d-Zustände verschieden schnell ins Vakuum abfallen, in den STS-Spektren eine entsprechende Gewichtung auf. Im Gegensatz dazu wird bei den Photoemissionsmessungen in der vertikalen Richtung über die obersten Atomlagen integriert und nicht nach Drehimpulscharakter gewichtet.
- **Winkelauflösung:** Die Photoemission erlaubt winkelaufgelöste, d.h. $\vec{k}$ -aufgelöste, Messungen. Im Gegensatz dazu integriert das STM immer über den $\vec{k}$ -Raum. Die Zerfallslänge eines Zustandes hängt von der Zerlegung seines $\vec{k}$ -Vektors relativ zur Oberfläche in $\vec{k}_{\parallel}$ und $\vec{k}_{\perp}$ ab. Der Zustand zerfällt umso langsamer ins Vakuum, je größer $\vec{k}_{\perp}$ ist. Sein Anteil im STS-Spektrum ist entsprechend größer.

Die erwähnten Unterschiede bewirken hauptsächlich eine verschiedene Gewichtung der einzelnen Zustände. Die Lage im Spektrum wird dadurch nicht verändert. Der entscheidende Vorteil bei der Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop ist jedoch, daß sich mit dem Rastertunnelmikroskop spektroskopische Informationen einzelner Objekte im nm -Bereich bis hin zu einzelnen Atomen gewinnen lassen, während im Vergleich dazu andere oberflächenempfindliche Spektroskopien, wie beispielsweise die Spektroskopie mittels Photoemission, nur Mittelwerte über große Oberflächenbereiche darstellen können. Da im Rahmen dieser Arbeit einzelne Objekte (Fullerene) untersucht worden sind, die nur in sehr geringer Stückzahl auf dem Substrat deponiert waren, ist das STM derzeit das einzige Instrument zur Untersuchung der elektronischen Strukturen dieser Fullerene.

Kapitel 3

Fullerene

3.1 Die Entdeckung des C_{60} -Fullerens

Graphit und Diamant als zwei Modifikationen des Kohlenstoffs sind schon seit langem bekannt. Doch im Jahre 1985 wurde eine dritte Kohlenstoff-Modifikation entdeckt [53–57]. Ihren Ursprung hat diese Entdeckung in der Untersuchung von Molekülwolken im Universum. In diesem interstellaren Staub entdeckten Radioastronomen bereits in den Jahren 1975 bis 1978 die langkettigen Polyinylcyanide HC_5N , HC_7N und HC_9N [58]. Es stellte sich heraus, daß diese Polyinylcyanide von bestimmten Roten Riesensternen, den sogenannten Kohlenstoff-Sternen, ausgestoßen werden. Bei Simulationsexperimenten an Kohlenstoffclustern in Molekularstrahlen beobachteten R.F. Curl, H.W. Kroto und R.E. Smalley [8] im Jahre 1985 geschlossene Käfige aus Kohlenstoffatomen der Zusammensetzung C_n (n ist hierbei eine gerade ganzzahlige Zahl ≥ 20). Für diese Entdeckung erhielten sie 1996 den Nobelpreis. Aus den stabilen Kohlenstoffverbindungen ragt jedoch ein Molekül besonders heraus – das C_{60} [59]. Es ist extrem stabil, chemisch nahezu inaktiv und mit seiner abgeflachten Ikosaederstruktur ein Körper mit höchster Symmetrie.

3.1.1 Geometrische Struktur des C_{60}

Die Kohlenstoffmoleküle werden auch Buckminsterfullerene genannt, weil sie mit ihrem fußballähnlichen Aufbau an die von dem amerikanischen Philosophen und Architekten Richard Buckminster Fuller entworfenen Kuppelbauten erinnern [60]. Damit ein geschlossener Käfig gebildet wird, bestehen die Fullerene immer aus genau 12 Fünfecken (Pentagons) und einer beliebigen gradzahligen Anzahl von Sechsecken (Hexagons). Das kleinstmögliche Fulleren besteht somit aus 20 Kohlenstoffatomen, die 12 Pentagons

bilden; mit weniger Atomen kann kein geschlossener Käfig mehr gebildet werden [61]. Allerdings ist C_{20} relativ instabil [62, 63]. Die Fullereene sind erst dann stabil, wenn sie aus mindestens 30 Kohlenstoffatomen bestehen [64–66].

Beim C_{60} sind die 60 Kohlenstoffatome so angeordnet, daß sie 12 Pentagons und 20 Hexagons bilden. Es ist das kleinste Fulleren, bei dem alle Pentagons isoliert sind. Abbildung 3.1 zeigt die geometrische Struktur des C_{60} .

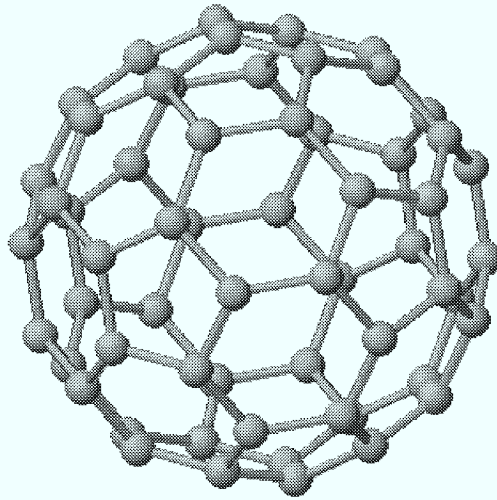


Abbildung 3.1: C_{60} -Fulleren [67].

Die geometrische Ikosaederstruktur des C_{60} wurde durch Kernspinresonanzexperimente (C^{13} -NMR) bestätigt [68–71]. Das NMR-Spektrum für die Kernresonanz ergab nur eine einzige Linie. Dies zeigt, daß alle Kohlenstoffatome äquivalent sind und damit experimentell nicht unterschieden werden können. Dies ist jedoch nur für die Ikosaedergeometrie der Fall.

Die spezielle geometrische Struktur des C_{60} bedingt seine große Stabilität. Aufgrund dieser Symmetrie besitzt das C_{60} auch eine besondere elektronische Struktur.

3.1.2 Elektronische Struktur des C_{60}

Die $2s$ - und $2p$ -Valenzelektronen des Kohlenstoffs mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ sind im C_{60} hauptsächlich sp^2 -hybridisiert. Durch die Krümmung der Oberfläche tritt aber auch eine sp^3 -Hybridisierung auf. Von den insgesamt 240 Valenzelektronen bilden deshalb 180 Elektronen σ -Bindungen aus, während die restlichen 60 Elektronen als π -Elektronen auf dem Molekül delokalisiert sind. Die starken σ -Bindungen

bilden das Kohlenstoff-Netzwerk und die π -Elektronenwolke trägt zur Stabilisierung des Netzwerks bei [72].

Eine sogenannte Hückelrechnung zeigt eine energetische Anordnung der molekularen Zustände für die π -Elektronen [73].

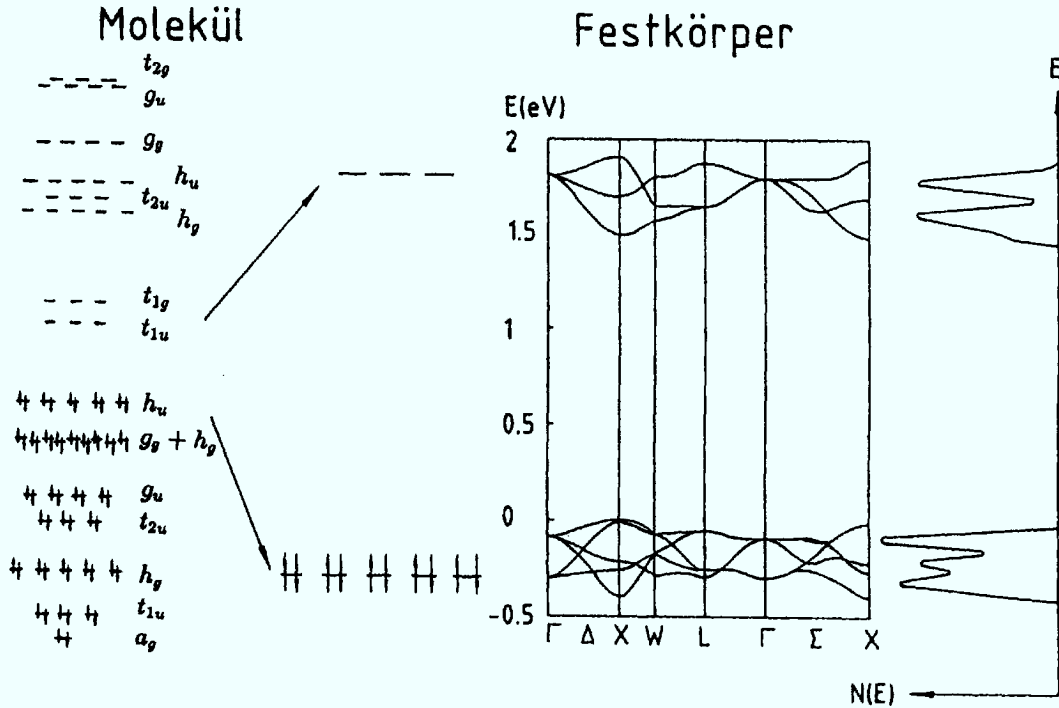


Abbildung 3.2: Elektronische Zustände von C_{60} nach einer Hückelrechnung mit der Aufspaltung der entarteten h_u und t_{1u} Zustände im Valenz- und Leitungsband des Festkörpers und der daraus abgeleiteten Zustandsdichte [72–74].

Abbildung 3.2 zeigt nach der Hückelrechnung die Verteilung der π -Elektronen des C_{60} auf die elektronischen Zustände unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips [73]. Die einzelnen Zustände im C_{60} sind entweder 1-fach, 3-fach, 4-fach oder 5-fach entartet, was durch die Buchstaben a, t, g und h ausgedrückt wird. Hinzu kommt immer die Spinentartung, so daß auch ein nicht entarteter Zustand ($\equiv$ 1-fache Entartung) mit zwei Elektronen besetzt werden kann. Die Indizes g und u stehen für gerade bzw. ungerade Parität. Das höchste besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) hat h_u -Symmetrie und ist somit 5-fach entartet. Da es mit 10 Elektronen voll besetzt ist, besitzt C_{60} eine geschlossene Elektronenschale. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) und das LUMO+1 haben t_{1u} - bzw. t_{1g} -Symmetrie und sind folglich beide 3-fach entartet. Die Energielücke zwi-

schen HOMO und LUMO ist mit fast 2 eV ziemlich groß. Diese große Lücke führt zu einer großen Stabilität des C_{60} -Fullerens.

3.2 Dotierung der Fullerene

Die Fullerenmoleküle können durch das Einschleusen von Fremdatomen dotiert werden [75]. Prinzipiell gibt es drei verschiedene Möglichkeiten der Dotierung [76]:

- **Innendotierung:** Das Atom oder Ion wird im Inneren des Kohlenstoffkäfigs eingeschlossen. Diese Fullerene werden dann als *endohedrale Fullerene* bezeichnet.
- **Substitution:** Ein Kohlenstoffatom des Käfigs wird durch ein benachbartes Atom im Periodensystem der Elemente ersetzt. Es entsteht ein *Heterofulleren*.
- **Interkalation:** Das Dotieratom besetzt einen Zwischengitterplatz in Molekulkristallen.

Abbildung 3.3 zeigt das C_{60} -Fulleren mit Innendotierung (endohedrales Fulleren). Dabei befindet sich das Dotieratom nicht an einem festen Platz im Zentrum des Fulleren, sondern bewegt sich im Innern des Kohlenstoffkäfigs.

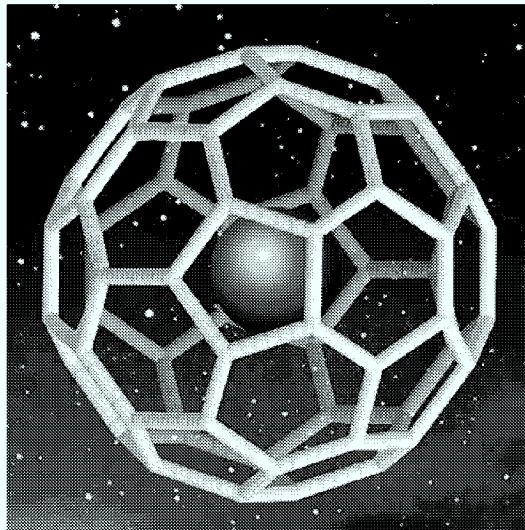


Abbildung 3.3: Endohedral dotiertes Buckminsterfulleren [60].

W. Andreoni und A. Curioni [77] berechneten mittels der Dichtefunktionaltheorie die Bewegung eines Lanthan-Dotieratoms im Inneren des C_{60} -Käfigs. Sie kamen zu dem

Ergebnis, daß sich das Lanthan-Atom auf einer Trajektorie bewegt, die durch 60 lokale energetische Minima des C_{60} -Käfigs führt. Ein voller Umlauf dauert 1,1 Pikosekunden. Der Abstand des Lanthan-Atoms zum C_{60} -Käfig beträgt dabei konstant $2,6 (\pm 0,2)$ Å [78–81].

Es ist davon auszugehen, daß durch die endohedrale Dotierung die Symmetrie des C_{60} -Fullerens gebrochen wird. Dies muß dann einen Effekt auf die elektronischen Eigenschaften dieses Moleküls haben. Eine Untersuchung der elektronischen Struktur mittels Rastertunnelspektroskopie ermöglicht eine Messung dieses Effekts und läßt interessante Ergebnisse erwarten.

In dieser Arbeit werden hauptsächlich endohedrale Fullerene untersucht. Dotiert wird mit Cer-, Lanthan- und Yttriumatomen. Es werden aber auch Messungen an dem Heterofulleren $C_{59}N$ durchgeführt, bei dem ein Kohlenstoffatom im C_{60} -Käfig durch ein Stickstoffatom ersetzt worden ist.

3.3 Bau eines Cluster-Ofens zur Fullerenproduktion

Um große Mengen von Fullerenen zu erzeugen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Clusterquelle nach dem Krätschmer-Verfahren gebaut [82–86].

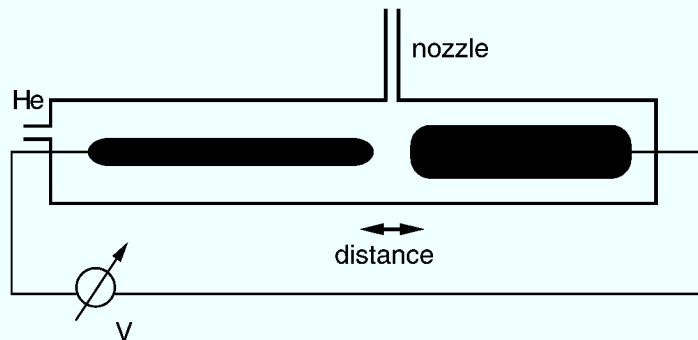


Abbildung 3.4: Ofen zur Erzeugung von Fullerenen mittels Lichtbogen.

Der prinzipielle Aufbau der Clusterquelle nach dem Krätschmer-Verfahren ist in Abbildung 3.4 skizziert. An zwei Graphitelektroden wird in einer Helium-Atomspäre bei einem Druck von $60 - 100 \text{ Torr}$ eine Wechselspannung angelegt. Daraufhin zündet ein Lichtbogen, der das Graphit verdampfen läßt. Dabei können Temperaturen von

mehr als 2000°C erreicht werden. Um zu verhindern, daß der ganze Ofen schmilzt, ist er mit Kupferrohren ummantelt, durch die Kühlwasser fließt.

Das Helium-Trägergas mit den Kohlenstoffatomen expandiert nun durch eine 30 mm lange Düse aus Molybdän¹ mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Dabei bilden sich Kohlenstoffcluster unterschiedlicher Größe. Das Massenspektrum läßt sich unter Verwendung eines Ionendetektors nach der Massenseparation aufnehmen. Die Größenverteilung der Cluster im Massenspektrum hängt sehr stark vom Heliumgasdruck, aber auch von der Temperatur der Clusterquelle und von der Stromstärke zwischen den beiden Graphitelektroden ab. Generell bilden sich bei relativ hohem Heliumgasdruck vermehrt kleine Kohlenstoffcluster, während bei niedrigerem Druck verstärkt größere Cluster und Fullereene entstehen.

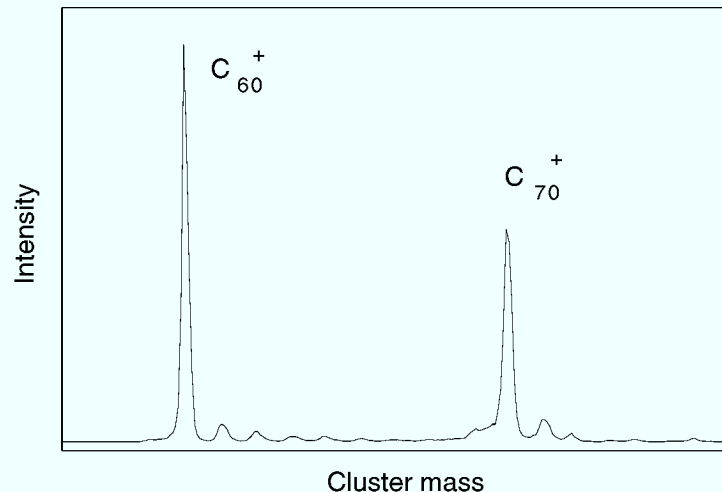


Abbildung 3.5: Massenspektrum des Fullerenofens (Heliumgasdruck: $p_{\text{He}} = 60 \text{ Torr}$, Spannung zwischen den Graphitelektroden: $V = 23 \text{ V}$, Stromfluß: $I = 50 \text{ A}$).

Abbildung 3.5 zeigt ein Massenspektrum des Clusterofens. Deutlich sind die Peaks der Fullereene C_{60} und C_{70} zu erkennen. Diese beiden Fullereene können mit dem Clusterofen mit einer großen Rate hergestellt werden. Ein großes Problem des Clusterofens besteht allerdings darin, daß er sehr instabil läuft. Ursache ist, daß sich der Heliumgasdruck, der in erster Linie für die Größenverteilung der Cluster verantwortlich ist, ständig ändert. Dies wird vor allem durch die, schon nach wenigen Minuten einsetzende, Verstopfung der Expansionsdüse hervorgerufen. Deshalb ist es bisher nicht

¹Molybdän ist sehr temperaturbeständig und eignet sich deshalb gut für Materialien die bei großer Hitze formbeständig bleiben sollen.

möglich, Monolagen von Fullerenen auf Substrate zu deponieren. Ein weiterer Nachteil des Clusterofens besteht darin, daß es bisher nicht möglich war, endohedrale Fullerene zu produzieren, da die während des Clusterbildungsprozesses angebotenen Cer- bzw. Lanthanatome nicht in die Fullerene eingebaut wurden. Der Grund hierfür muß an den Druck- und Temperaturverhältnissen im erzeugten Plasma der Quelle liegen, denn die Laserverdampfungsquelle, deren Funktionsprinzip im folgenden Abschnitt erläutert wird, ermöglicht die Erzeugung von endohedralen Fullerenen. Zwar ist die Menge der erzeugten Fullerene bei der Laserverdampfungsquelle insgesamt sehr gering,² aber da es derzeit die einzig funktionierende Methode ist, endohedrale Fullerene zu erzeugen, wurden die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Rastertunnelmikroskop untersuchten endohedralen Fullerene ausschließlich auf diese Art erzeugt.

3.4 Produktion und Deposition der endohedralen Fullerene

Die endohedralen Fullerene, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, wurden in der von R. Klingeler [87,88] entwickelten Clusterdepositionsanlage erzeugt. Der Aufbau und das Funktionsprinzip dieser Anlage werden im folgenden kurz erläutert. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Referenz [87,88].

Die Clusterdepositionsanlage besteht aus drei Komponenten: Clusterquelle, Masse-separation und Depositionseinheit (vgl. Abb. 3.6).

In der Clusterquelle befindet sich ein Graphitstab, der außer den Kohlenstoffatomen je nach gewünschtem zu produzierenden Fulleren auch geringe Mengen von Cer-, Lanthan- oder Yttriumatomen enthält. Dieser Stab rotiert und wird mit der zweiten Harmonischen (532 nm) eines Nd:YAG Lasers beschossen. Die Repetitionsrate des Lasers beträgt 100 Hz. Die Pulsdauer beträgt 3 ns. Pro Laserpuls verdampfen wenige Nanogramm vom Material des Graphitstabes. Die Verdampfung findet in einer Heliumatmosphäre statt. Das Helium dient dabei als Transportmittel und als Stoßpartner. Durch inelastische Stöße mit den Heliumatomen wird dem verdampften Material Energie entzogen. Dadurch findet eine Abkühlung statt und es bilden sich Kohlenstoffcluster unterschiedlichster Größe. Welche Kohlenstoffcluster sich vorwiegend bilden, hängt in großem Maße von den Entstehungsbedingungen wie beispielsweise Temperatur und Heliumgasdruck ab. Das Helium-Cluster-Gemisch expandiert nun adiabatisch durch

²Die Laserverdampfungsquelle schafft nur etwa 1 % der Menge an C_{60} und C_{70} , die mit dem Clusterofen erzeugt werden können.

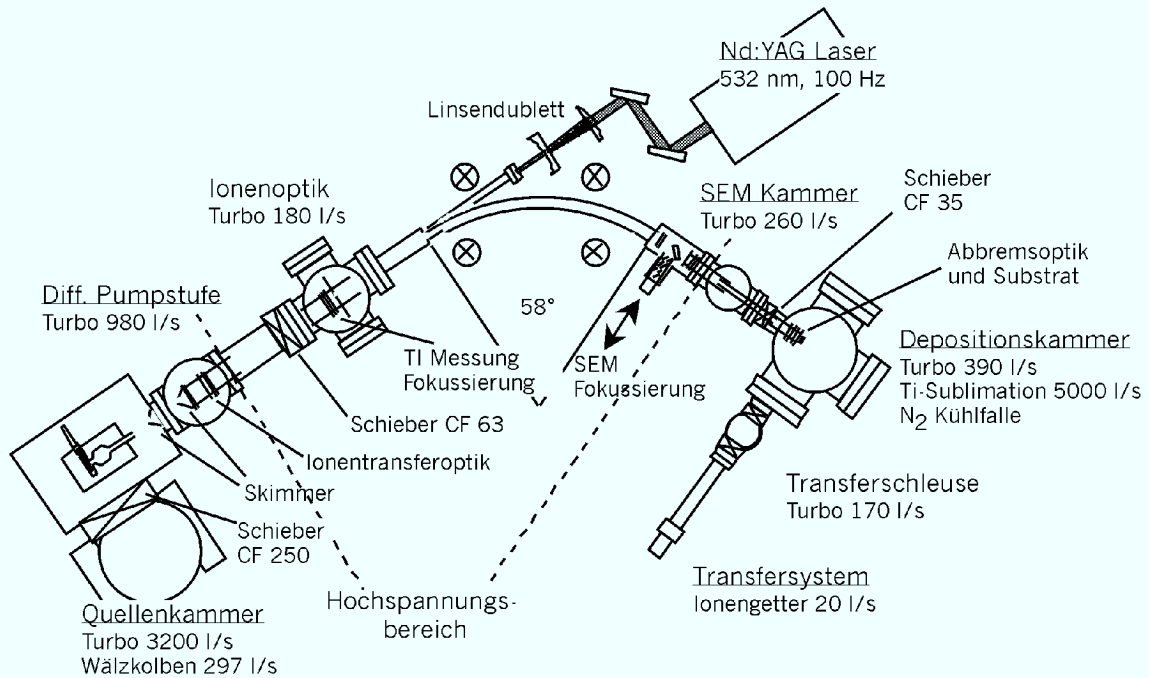
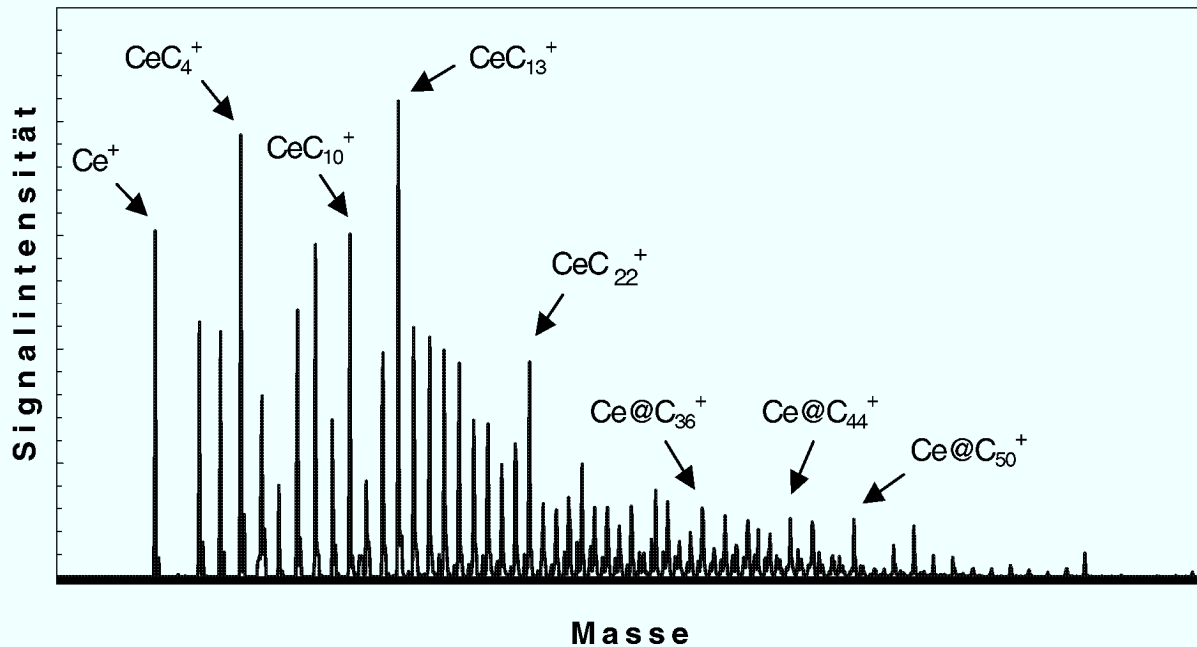


Abbildung 3.6: Versuchsaufbau zur Erzeugung und massenselektierten Deposition von Clusterionen [87, 88].

eine Düse, und es bildet sich ein gerichteter Helium-Cluster-Strahl. Während dieses Prozesses können sich weitere Cluster bilden [87, 88].

Das Massenspektrum in Abbildung 3.7 zeigt, welche Cluster sich in welcher Menge bilden, wenn ein Graphitstab, der geringe Mengen Ceratome enthält, in der Clusterquelle verdampft wird. Da jeweils jedoch nur eine bestimmte Sorte von Fullerenen deponiert werden soll, findet im zweiten Teil der Depositionsanlage eine Massenseparation der erzeugten Cluster statt, d.h. durch Anlegen eines magnetischen Sektorfeldes werden nur geladene Cluster eines bestimmten Typs herausgefiltert.

Die eigentliche Deposition der selektierten Fullerene findet im letzten Teil statt. Die Geschwindigkeit der Fullerene bei der Landung ist dabei genauso groß wie die adiabatische Expansionsgeschwindigkeit der Clusterquelle. Bei der Verwendung von Helium als Trägergas beträgt diese Geschwindigkeit bei 300 Kelvin etwa $1500 \frac{m}{s}$. Damit beträgt die kinetische Energie für den Fall eines mit Lanthan dotierten C_{60} -Fullerens $166 meV$ pro Atom [87]. Die kinetische Energie pro Atom ist damit deutlich kleiner als die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen, die in der Größenordnung von $1 eV$ liegt. Durch Anlegen eines Gegenfeldes kann die Landeenergie zusätzlich verringert werden,

Abbildung 3.7: Massenspektrum CeC_n .

so daß eine zerstörungsfreie Deposition der Fullerene auf dem Substrat gewährleistet ist.

Da die Fullerene elektrisch geladen sind, läßt sich die Depositionsmenge über den Strom berechnen, der über die Probe abfließt. Tatsächlich ist es sehr schwierig, die Menge der deponierten Fullerene vorherzusagen, denn der errechnete Bedeckungsgrad anhand des gemessenen Stroms gibt nur die maximal mögliche Anzahl der deponierten Fullerene an. Neben der Tatsache, daß der zu messende Strom im Pikoampere-Bereich nur ungenau gemessen werden kann, da er schnell störenden Einflüssen ausgesetzt ist, ist auch das Substrat für die ungenaue Vorhersage der Depositionsmenge verantwortlich.

Da Graphit, wie in Kapitel 4 noch genauer erklärt werden wird, aus einem Schichtsystem besteht, dessen einzelne Schichten nur sehr schwach miteinander wechselwirken, die Atome innerhalb einer Schicht aber sehr stark gebunden sind, ist es sehr elastisch und reflektiert die zu deponierenden Cluster sehr leicht [89,90]. Kaiser et al. [91] nutzten sogar speziell diese Eigenschaft des Graphits, um reflektierte Antimoncluster zu untersuchen. Ein Ladungstransfer vom Cluster zum Substrat findet auch dann statt, wenn der Cluster anschliessend wieder reflektiert wird [92]. Das hat zur Folge, daß die anhand des Stromes berechnete Depositionsmenge viel höher ist, als tatsächlich Cluster auf dem Graphit sind. Zwar landeten die Fullerene durch eine entsprechende Abbrems-

ionenoptik sehr sanft auf dem Graphit, aber bei einer geringen Wechselwirkung des Graphits mit den Fullerenen führt bereits eine sehr kleine Restenergie zur Reflexion der Cluster. Es wird sich anhand der topographischen Messungen zeigen, daß die Zahl der deponierten Fullerene in der Tat sehr gering, aber dennoch ausreichend für spektroskopische Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop ist.

Ein großer Vorteil der Clusterdepositionsanlage ist, daß Erzeugung, Selektion und Deposition der Fullerene in einer Anlage vereint sind. Damit erfolgt die Deposition der Cluster unter Vakuumbedingungen (10^{-8} mbar) und weder Cluster noch Substrat werden durch Verunreinigungen kontaminiert. Eine Vakuum-Transferkammer (10^{-8} mbar – 10^{-9} mbar) gewährleistet schließlich auch den Transport der deponierten Cluster ins STM (10^{-11} mbar) unter Vakuumbedingungen.

3.5 Experimentelle Ergebnisse für C_{60}

Um eine Referenz zu besitzen, wurden zunächst undotierte C_{60} -Fullerene topographisch und spektroskopisch untersucht.

3.5.1 Topographische Messungen

Abbildung 3.8 zeigt ein einzelnes deponiertes C_{60} -Fulleren auf Graphit. Entlang des weißen Pfeils wurde ein Höhenprofil erstellt, das aus der topographischen Abbildung extrahiert wurde. Das C_{60} -Fulleren ist mit einer Höhe von mehr als 6 Å deutlich höher als die Struktur der Graphitoberfläche. Andere STM-Messungen an C_{60} ergaben auch eine Korrugation von 6,4 Å für das Buckminsterfulleren [93].

Diese Werte stimmen insgesamt gut mit dem schon bekannten Durchmesser des C_{60} von 7,1 Å überein [82, 94, 95].

Die Bestimmung des Durchmessers des Fulleren anhand des Topographiebildes ist allerdings nicht so ganz einfach, da die Form der Spitze einen entscheidenden Einfluß auf die topographische Darstellung hat. Dies äußert sich schon darin, daß das Fulleren, obwohl es nahezu rund ist, mit einer Breite im Höhenprofil von etwa 2 nm deutlich breiter erscheint als es in Wirklichkeit ist. Der Grund hierfür ist, daß sich das Topographiebild aus einer Faltung der Wellenfunktionen von Spitze und Probe zusammensetzt. Wenn nun aber die Spitze, wie es auch in der Regel der Fall ist, schon wenige Angström hinter dem vordersten Spitzenatom sehr breit wird, tragen, wenn die Spitze sich dem relativ hohen Fulleren nähert, vermehrt weiter hinten liegende Spitzenzustände zum Tunnel-

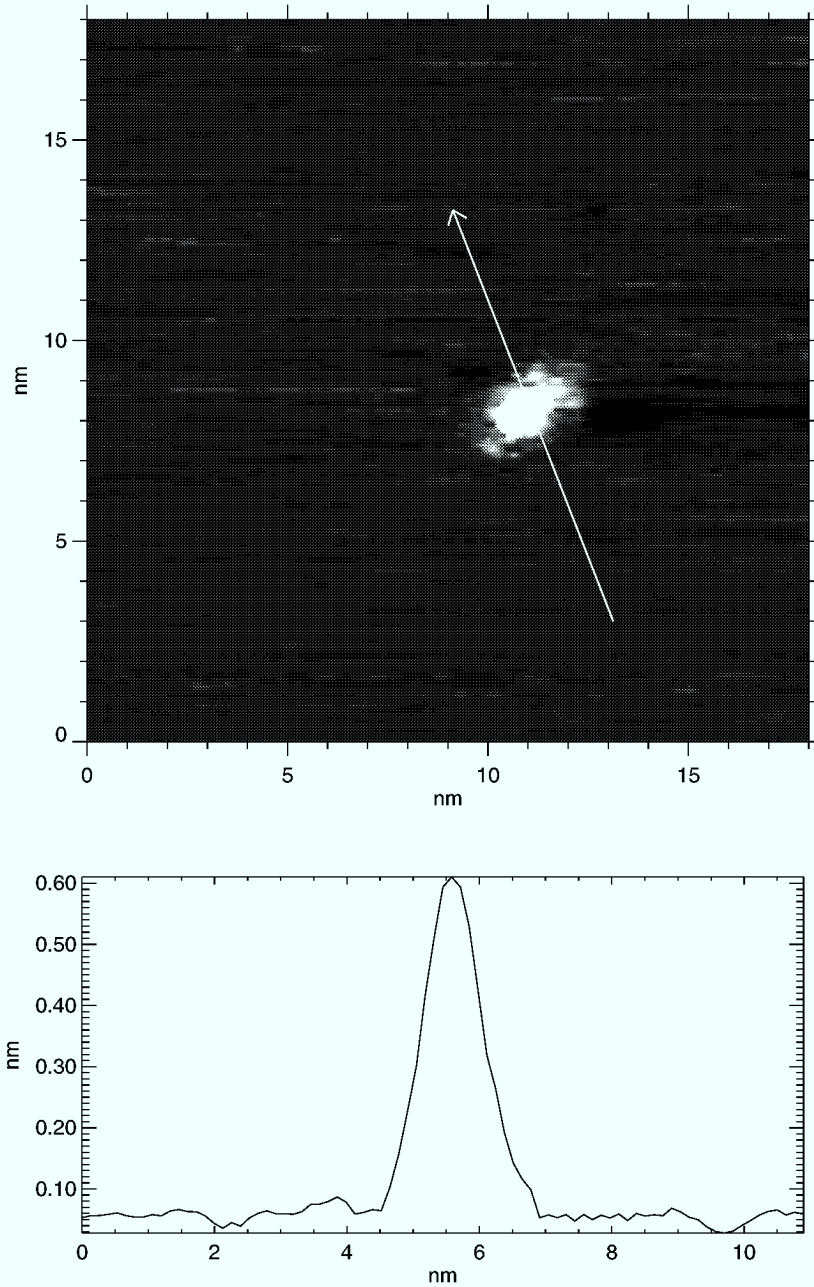


Abbildung 3.8: Oben: Topographische Abbildung eines C_{60} -Fullerens auf Graphit ($18\text{ nm} \times 18\text{ nm}$, $V = -0,75\text{ V}$, $I = 0,40\text{ nA}$, RT). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

strom bei. Dies führt dazu, daß sich die Spitze aufgrund des sonst größer werdenden Stromflusses schon vorzeitig zurückzieht und sich auch erst später wieder annähert, so daß das Fulleren damit deutlich verbreitert erscheint.

Da die tatsächliche Spitzenform nicht bekannt ist, läßt sich der Durchmesser des Fullerens also nur über die Höhe bestimmen.

3.5.2 Spektroskopie an C_{60} auf Graphit

Nachdem das C_{60} auf der Graphitoberfläche lokalisiert worden ist, wurde an den Fullerenen Spektroskopie durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 3.9 und 3.10 dargestellt.

Abbildung 3.9 a zeigt die gemessene I-V-Originalkennlinie. Aus dieser Kurve ist lediglich zu entnehmen, welcher Strom bei welcher angelegten Spannung fließt und daß in einem größeren Bereich um die Spannung 0 Volt herum (von etwa $-0,6\text{ V}$ bis $+0,6\text{ V}$) trotz angelegter Spannung kein Strom fließt. Es muß also eine Energielücke vorliegen, über deren Größe sich jedoch hier nur sagen läßt, daß sie mindestens $1,2\text{ eV}$ beträgt. Über die elektronische Struktur des C_{60} kann anhand der Kurve in der vorliegenden Form jedoch noch keine Aussage getroffen werden.

Um eine Aussage über die elektronische Struktur zu treffen, muß die I-V-Kennlinie abgeleitet werden (vgl. hierzu Kapitel 2.6). Da die gemessene I-V-Kennlinie jedoch verrauscht ist, muß die Kurve zunächst über mehrere Datenpunkte geglättet werden, weil das Rauschen durch die Ableitung sonst noch verstärkt und die eigentliche Struktur überdecken würde. Die geglättete Kurve ist in Abbildung 3.9 b dargestellt. Die Glättung erfolgt über einen Bereich von 50 mV bis 200 mV . Die genaue Größe des Bereiches, über den geglättet wird, hängt vom jeweiligen Signal-Rausch-Verhältnis ab und läßt sich deshalb nicht pauschal angeben. Generell gilt nur, daß eine zu geringe Glättung das störende Rauschen zu wenig eliminiert und eine zu starke Glättung tatsächliche Strukturen wegglätten würde.

Die nach der Glättung abgeleitete Kurve zeigt Abbildung 3.10 a. Hier sind schon ansatzweise Strukturen zu erkennen. Diese lassen sich jedoch noch nicht interpretieren. Da der Tunnelstrom zwischen Spitze und Fulleren nicht nur von der angelegten Spannung, sondern besonders vom Abstand abhängig ist, der vor dem Ausschalten der Feedback-Elektronik durch die zu dem Zeitpunkt gewählten Werte für Strom I und Spannung V festgelegt wurde und während der Spektroskopie nicht mehr geändert wird, muß die Kurve noch durch $\frac{I}{V}$ geteilt und damit normiert werden (vgl. dazu Gl. 2.28 bzw. Gl. 2.29).

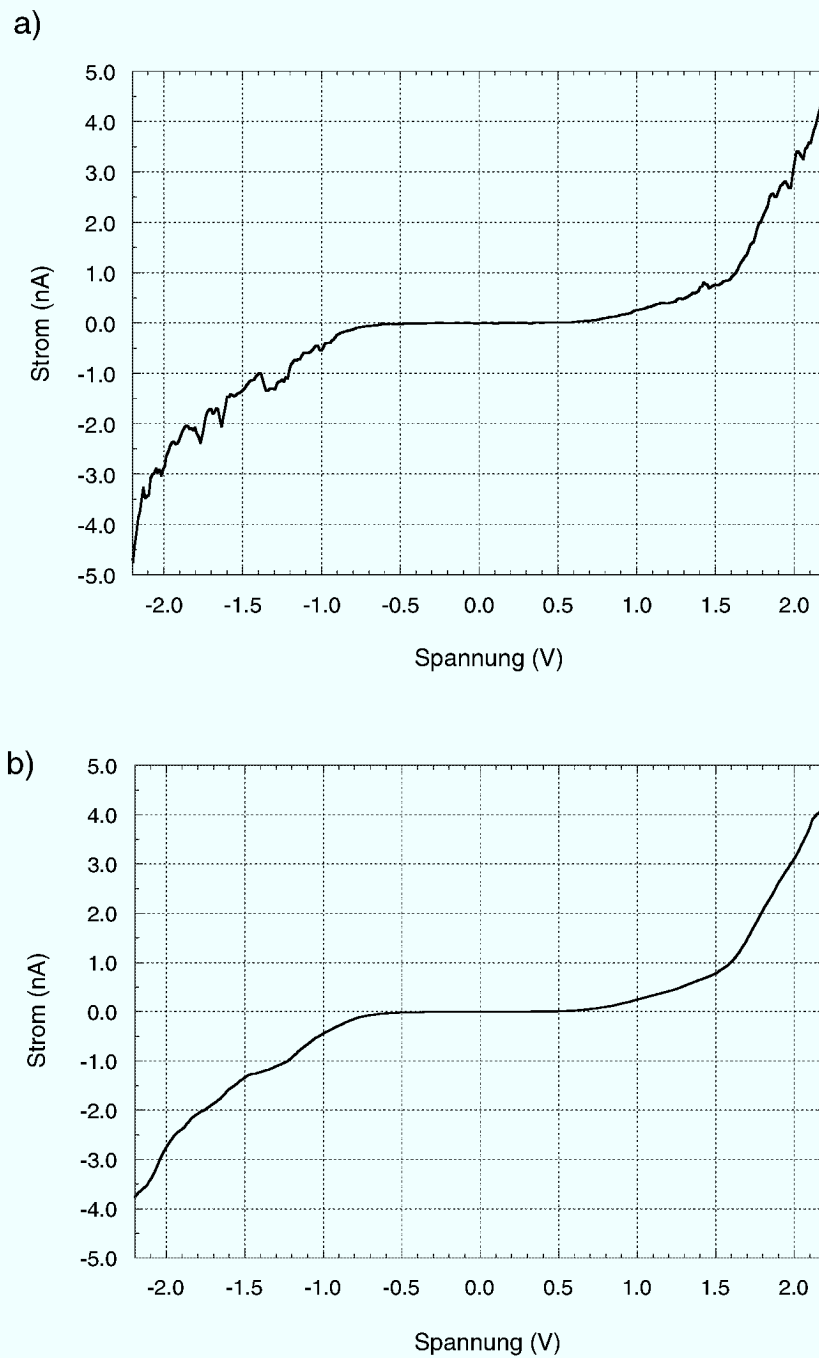


Abbildung 3.9: Spektroskopie an C_{60} :

a) gemessene I-V-Kennlinie

b) geglättete I-V-Kennlinie.

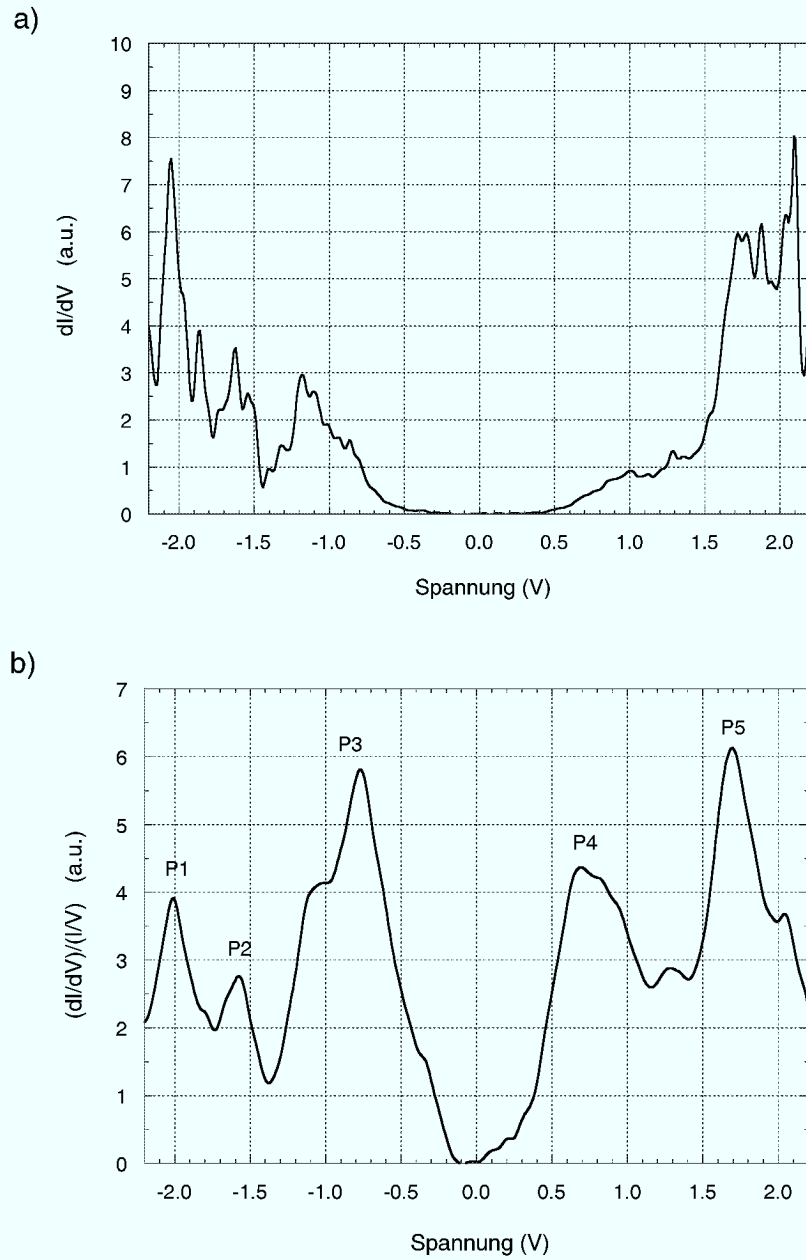


Abbildung 3.10: Spektroskopie an C_{60} :

a) differentielle Leitfähigkeit ergibt sich aus der Ableitung ($\frac{dI}{dV}$) der geglätteten I-V-Kennlinie

b) normierte differentielle Leitfähigkeit ($\frac{dI/dV}{I/V}$) ergibt das STS-Spektrum; erkennbare Peakpositionen sind mit P1 – P5 bezeichnet.

Nach Glättung und Normierung der $\frac{dI}{dV}$ -Kurve ergibt sich die in Abbildung 3.10 b dargestellte Kurve. Bei der Auswertungsprozedur kommt es häufig durch das Dividieren durch Null zu Singularitäten im Bereich um die Spannung 0 Volt. Um dies zu verhindern, muß dieser Kurventeil mit einem zusätzlichen Offsetstrom erweitert werden. Dadurch verschiebt sich der Nullpunkt der Kurve und die Singularitäten überlagern sich nicht mehr, so daß problemlos abgeleitet und normiert werden kann. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da mathematisch gilt:

$$\left. \frac{\frac{dI}{dV}}{\frac{I}{V}} \right|_0 \equiv 1. \quad (3.1)$$

Die Kurve in Abbildung 3.10 b für die normierte differentielle Leitfähigkeit läßt nun eine Interpretation der elektronischen Struktur des C_{60} zu. Deutlich sind fünf Peaks zu erkennen. Damit im Folgenden auf diese Peaks Bezug genommen werden kann, wurden diese mit P1 – P5 bezeichnet. Drei dieser fünf Peaks (P1 – P3) liegen in den besetzten und zwei (P4, P5) in den unbesetzten Zuständen des C_{60} . Die Energielücke wird nun aus dem Peakabstand zwischen dem HOMO-Peak (P3 bei $-0,9$ V) und dem LUMO-Peak (P4 bei $0,8$ V) abgelesen.³ Somit ergibt sich ein Wert von $1,7 (\pm 0,1)$ eV für die Energielücke des C_{60} . Die zwei weiteren Peaks in den besetzten Zuständen liegen bei $-2,0$ V und $-1,6$ V und Peak P5 liegt bei $1,7$ V.

Die fünf Peaks können eindeutig dem C_{60} zugeordnet werden. In Tabelle 3.1 ist ein Vergleich dieser Peaks mit Messungen an C_{60} auf Si(100) 2×1 von X. Yao et al. [96] und mit ab initio Dichtefunktionalrechnungen (DFT-Rechnungen) von M.S. Dresselhaus [97] dargestellt.

	P1	P2	P3	P4	P5
eigene STS-Messung	$-2,0$ V	$-1,6$ V	$-0,9$ V	$0,8$ V	$1,7$ V
Messung von Yao et. al.	$-2,3$ V	$-1,5$ V	$-0,7$ V	$1,1$ V	$1,9$ V
DFT-Rechnung	$-2,44$ V	$-2,37$ V	$-1,27$ V	$0,62$ V	$1,59$ V

Tabelle 3.1: Vergleich der gemessenen C_{60} STS-Daten mit Messungen von X. Yao et. al. [96] und mit DFT-Rechnungen von M.S. Dresselhaus [97]. Der Fehler der experimentell bestimmten Peakpositionen beträgt $\pm 0,1$ V.

³Eine exakte Bestimmung der tatsächlichen Energielücke ist mit STS-Messungen nicht möglich. Am zuverlässigsten ist es, den Peakabstand zwischen HOMO und LUMO abzulesen, um ihn mit der Hückelrechnung und anderen Spektren zu vergleichen. Die Bestimmung der Energielücke anhand des HOMO-LUMO-Peakabstandes ist allgemein üblich und auch in dieser Arbeit der Fall [32].

Die anhand der Messung ermittelten Peakpositionen in der elektronischen Struktur stimmen ziemlich gut mit den Peaks aus der Messung von X. Yao et. al. überein. Insgesamt ist das Spektrum von X. Yao et. al. jedoch leicht verbreitert, d.h. die einzelnen Peaks besitzen im Vergleich zur eigenen Messung einen geringfügig größeren Abstand. Diese leichte Abweichung lässt sich mit einer möglicherweise unterschiedlichen Wechselwirkung des C_{60} mit den verschiedenen Substraten (Graphit, Silizium) erklären. Eine größere Rolle spielt allerdings die Wechselwirkung der Tunnelspitze mit dem Fulleren. Bei einem geringeren Abstand zwischen Tunnelspitze und Fulleren, d.h. bei großen Tunnelströmen, kann es zu einer van der Waals-Wechselwirkung oder einer Kompression des C_{60} -Käfigs kommen, was zu einer Verbreiterung der elektronischen Zustände führt [98, 99].

Die Lage der Peaks in der DFT-Rechnung weicht zwar teilweise von den Messungen ab, aber dennoch ist eine eindeutige Zuordnung der Peakpositionen gegeben. Besonders die Energielücke für C_{60} mit einem Wert von 1,89 eV stimmt mit den Messungen überein.

Kapitel 4

Substrate und Referenzmessungen

4.1 Hochorientiertes pyrolytisches Graphit

Die Fullerene wurden auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) deponiert. Dieses besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Während die Richtungen der σ -Bindungen in einer Ebene liegen und einen Winkel von 120° einschließen, ragen die nicht hybridisierten p_z -Orbitale senkrecht aus diesen Ebenen heraus (vgl. Abb. 4.1).

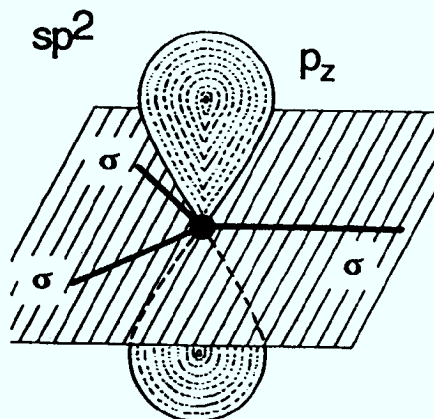


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Orbitale (sp^2 -Hybridorbital, p_z -Orbital) eines Kohlenstoffatoms im Graphit [72].

Die σ -Bindungen sind, wie bereits in Kapitel 3 ausführlich erläutert, auch beim C_{60} für dessen Stabilität verantwortlich, da sich zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine starke kovalente Bindung ausbildet [109].

In den p_z -Orbitalen beim Graphit bilden die Elektronen π -Bindungen und sind in den Ebenen delokalisiert [72]. Graphit besitzt deshalb eine Schichtstruktur, wobei die Kohlenstoffatome in jeder Schicht hexagonal angeordnet sind (vgl. Abb. 4.2). Zwischen den jeweiligen Graphitebenen wirken nur schwache van-der-Waals-Kräfte. Die einzelnen Ebenen können deshalb gegeneinander gleiten. Graphit lässt sich entlang dieser Ebenen auch leicht spalten.

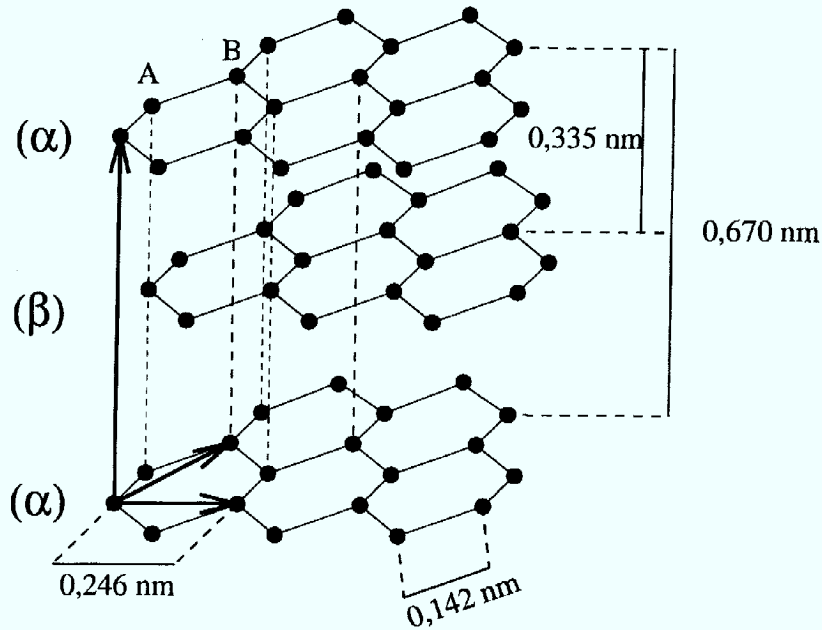


Abbildung 4.2: Gitterstruktur von Graphit [32].

Der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen beträgt $0,142 \text{ nm}$ und der Abstand zum übernächsten Atom $0,246 \text{ nm}$. Die Graphitebenen haben jeweils einen Abstand von $0,335 \text{ nm}$; allerdings sind die Ebenen in der Weise zueinander versetzt, daß sich ein Atom der zweiten Schicht in der Mitte des Hexagons der ersten Schicht befindet.

Die obersten Valenzbandzustände und die untersten Leitungsbandzustände des Graphits bilden sich aus den bindenden π - und den antibindenden π^* -Zuständen. Da die Energielücke zwischen den Bändern am Rand der Brillouinzone verschwindet, ist die Zustandsdichte an der Fermikante Null und Graphit somit ein Halbmetall. Deshalb ist Graphit bei endlichen Temperaturen elektrisch leitend [72].

Da Graphit aufgrund seiner Schichtstruktur einfach durch Spaltung entlang der Ebenen zu präparieren ist, können atomar flache Oberflächen über Tausende von

Quadrat-Ångström erzeugt werden [110]. Die Oberfläche ist relativ inert und bleibt auch bei einem Druck von 10^{-8} mbar, wie er bei der Clusterdeposition herrscht, viele Tage lang unkontaminiert. Andererseits ist auch nur eine geringe Wechselwirkung zwischen Substrat und den deponierten Fullerenen zu erwarten.

4.1.1 Topographie von Graphit

Abbildung 4.3 zeigt eine topographische Abbildung der Graphitoberfläche, die mit dem STM aufgenommen wurde. Die atomare Auflösung zeigt über weite Bereiche die regelmäßige Anordnung der Kohlenstoffatome. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Graphitoberfläche atomar glatt und nicht kontaminiert ist. Diese Graphitoberfläche wurde als Substrat für die Deposition der Fullerene verwendet, da die Oberfläche, wie bereits erwähnt, einfach zu präparieren, sehr glatt und inert ist, und da Graphit eine gute elektrische Leitfähigkeit innerhalb einer Schichtebene besitzt.

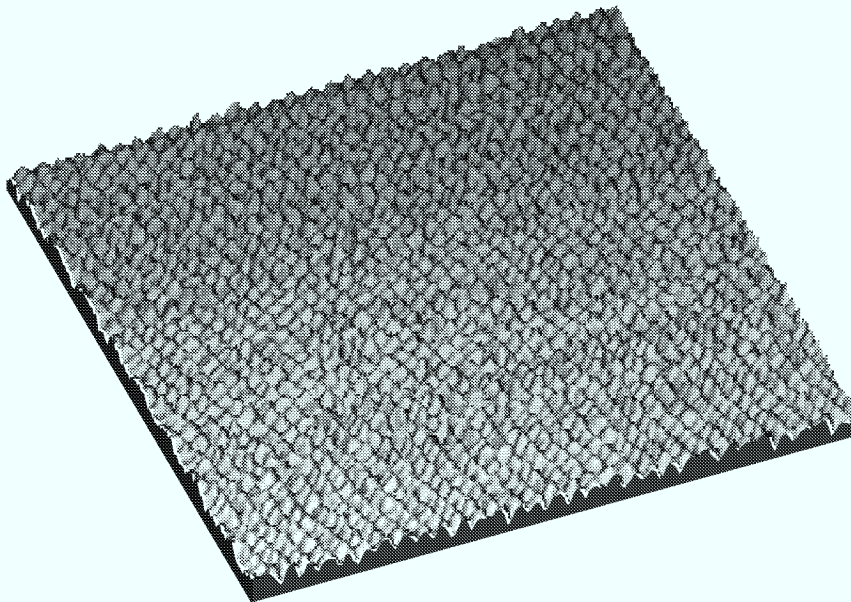


Abbildung 4.3: Atomar aufgelöste topographische Abbildung der Graphitoberfläche in dreidimensionaler Darstellung ($8,0\text{ nm} \times 8,0\text{ nm}$, $V = -0,30\text{ V}$, $I_T = 0,80\text{ nA}$).

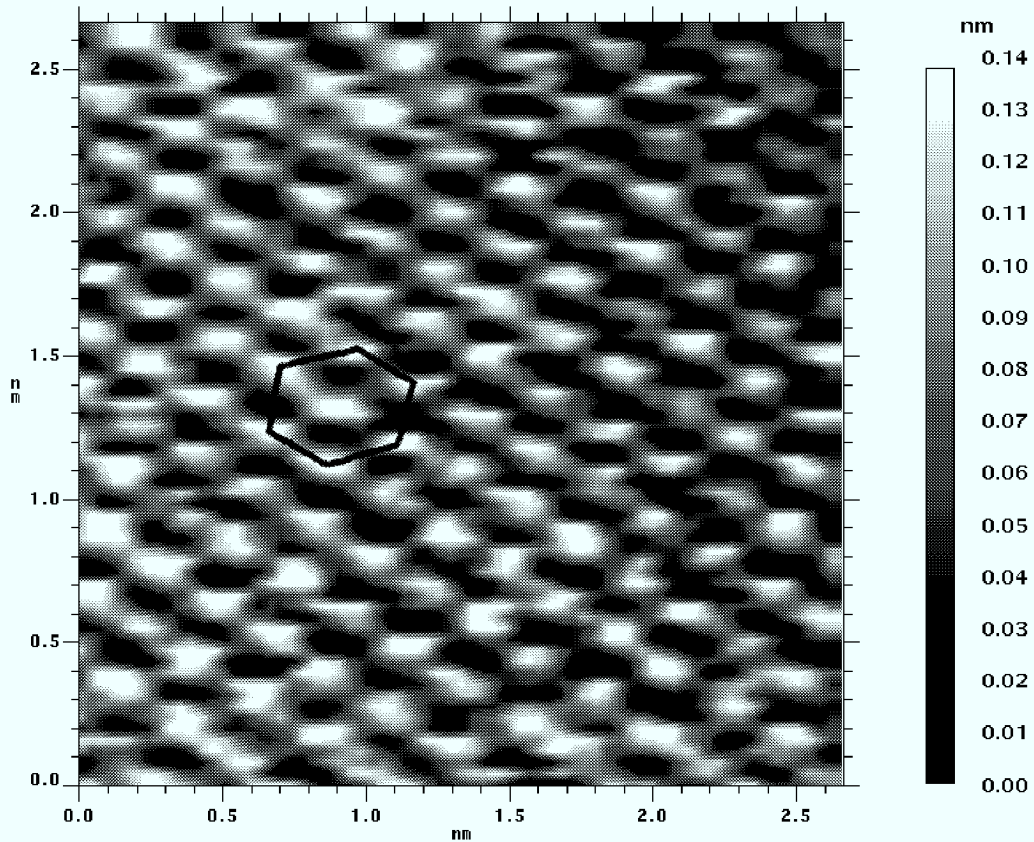


Abbildung 4.4: Atomar aufgelöste topographische Abbildung der Graphitoberfläche ($2,65 \text{ nm} \times 2,65 \text{ nm}$, $V = -0,50 \text{ V}$, $I_T = 0,70 \text{ nA}$).

Die hexagonale Anordnung der einzelnen Kohlenstoffatome ist besonders gut in Abbildung 4.4 zu erkennen. Zur besseren Veranschaulichung wurde ein Sechseck eingezeichnet, das von sechs Atomen gebildet wird. Der Abstand zwischen zwei Atomen in dem eingezeichneten Hexagon beträgt rund $2,5 \text{ \AA}$ und entspricht damit dem Abstand zwischen zwei übernächsten Nachbarn (vgl. Abb. 4.2). Im Topographiebild werden also nicht die benachbarten Kohlenstoffatome als helle Punkte abgebildet. Der Grund hierfür ist, daß die Atome eines Hexagons in Abbildung 4.2 unterschiedlichen Typs sind. Es gibt Atome vom Typ A und vom Typ B [111]. Atome des Typs A besitzen in der darunterliegenden Schicht ebenfalls ein Atom, wohingegen unter den Atomen des Typs B erst wieder in der übernächsten Schicht ein Atom zu finden ist. Im Gegensatz zu den Typ B Atomen, können die Typ A Atome folglich mit den Atomen in der darunterliegenden Schicht wechselwirken. Diese Wechselwirkung äußert sich in einer

erheblich geringeren Korrugationsamplitude im Topographiebild, was dazu führt, daß nur die Atome des Typs B erkennbar sind. Das eingezeichnete Hexagon in der topographischen Abbildung 4.4 verbindet nur Atome des Typs B, die einen Abstand von 0,246 nm besitzen. In der Mitte des Hexagons ist dann logischerweise ebenfalls ein Typ B Atom zu finden.

4.1.2 Spektroskopie an Graphit

Um die gemessenen Daten für die Fullerene überhaupt interpretieren zu können, muß ebenso das Substrat bekannt sein. Deshalb wurde Spektroskopie als Referenzmessung immer wieder auf der Graphitoberfläche durchgeführt. Diese Referenzmessung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Oben im Bild ist eine I-V-Kennlinie für Graphit gezeigt. Dieser Kurvenverlauf ist typisch für reines Graphit [112]. Es fällt sofort auf, daß die I-V-Kennlinie eine von Null verschiedene Steigung bei 0 V aufweist. Es ist also keine Bandlücke vorhanden, wie es auch für Graphit als Halbmetall zu erwarten ist, denn Valenz- und Leitungsband berühren sich am Fermi-niveau.

Deutlicher wird dies, wenn man die darunterliegende abgeleitete Kurve betrachtet. Es fällt der, im Gegensatz zu C_{60} , strukturlose und parabelförmige Verlauf der Kurve auf. Diese Kurvenform ist typisch für eine reine Graphitoberfläche [21, 113].

Die elektronische Struktur für Graphit, die man, wie bereits erklärt, durch Normierung der abgeleiteten I-V-Kennlinie erhält, ist unten dargestellt. Diese Kurve zeigt keine Peaks. Dies ist ein wichtiger Grund, weshalb sich Graphit gut als Substrat eignet, denn eine strukturlose Zustandsdichte des Substrates erleichtert die Interpretation der Spektroskopiedaten für die Fullerene erheblich.

4.2 Silber

Um zu untersuchen, ob das Substrat einen Einfluß auf die gemessenen Spektroskopiedaten hat, wurde neben Graphit auch Silber als Substrat verwendet. Das Silber wurde mit einer Schichtdicke von 1500 Å auf einen Galliumarsenid-Kristall mit (100)-Orientierung aufgedampft [114]. Anschließend erfolgte ein kurzzeitiger Transport durch Luft (ca. 12 min). Nachdem die Silbersubstrate in die STM-Anlage eingeschleust worden sind, wurden die Proben teilweise getempert. Um die in situ Qualität der Proben zu prüfen, wurden vor der Deposition der Fullerene zunächst sowohl Messungen mit niederenergetischer Elektronenstreuung als auch STM-Messungen an der Silberoberfläche durchgeführt.

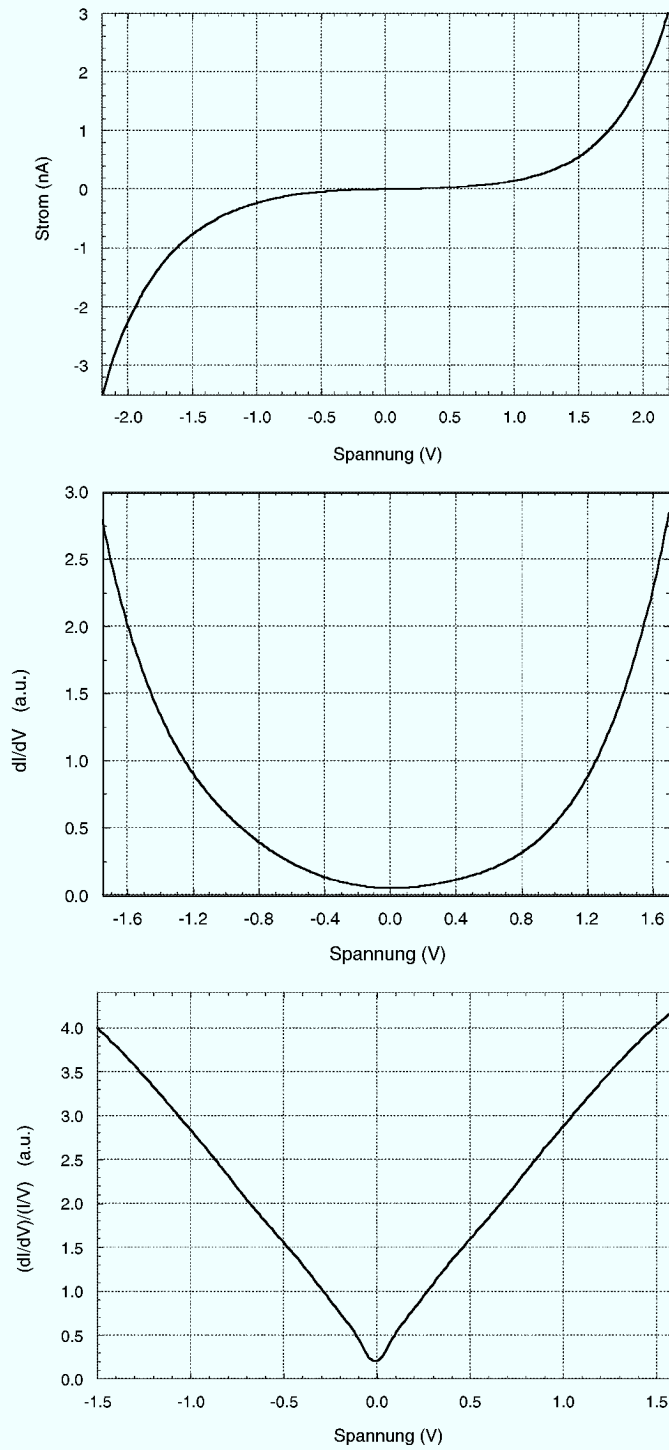


Abbildung 4.5: Spektroskopie an Graphit: I-V-Kennlinie, differentielle Leitfähigkeit und normierte differentielle Leitfähigkeit ($T = 27\text{ K}$).

4.2.1 Niederenergetische Elektronenstreuung

LEED (*low energy electron diffraction*, LEED) wird zur Bestimmung der langreichweitigen Ordnung periodischer Oberflächenstrukturen heutzutage sehr häufig benutzt [115,116]. Die Grundlage für die LEED-Experimente schaffte de Broglie im Jahre 1924 mit seiner aufgestellten Hypothese der Materiewellen, wobei ein kontinuierlicher Fluß von Teilchen mit der Masse m und der Geschwindigkeit v betrachtet wird [117]:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Teilchen und h das Planksche Wirkungsquantum. Experimentell wiesen Davisson und Germer 1927 in ihren Beugungsexperimenten die Wellennatur von Elektronen nach [118]. Da die nötige Vakuumtechnik zur Entwicklung der LEED-Experimente damals jedoch noch nicht zur Verfügung stand, geriet die LEED-Technik zunächst in Vergessenheit und wurde erst im Jahre 1960 von Farnsworth wiederentdeckt und im Laufe der Zeit zu einem beliebten Verfahren, um die langreichweitige Ordnung periodischer Oberflächenstrukturen zu bestimmen [119].

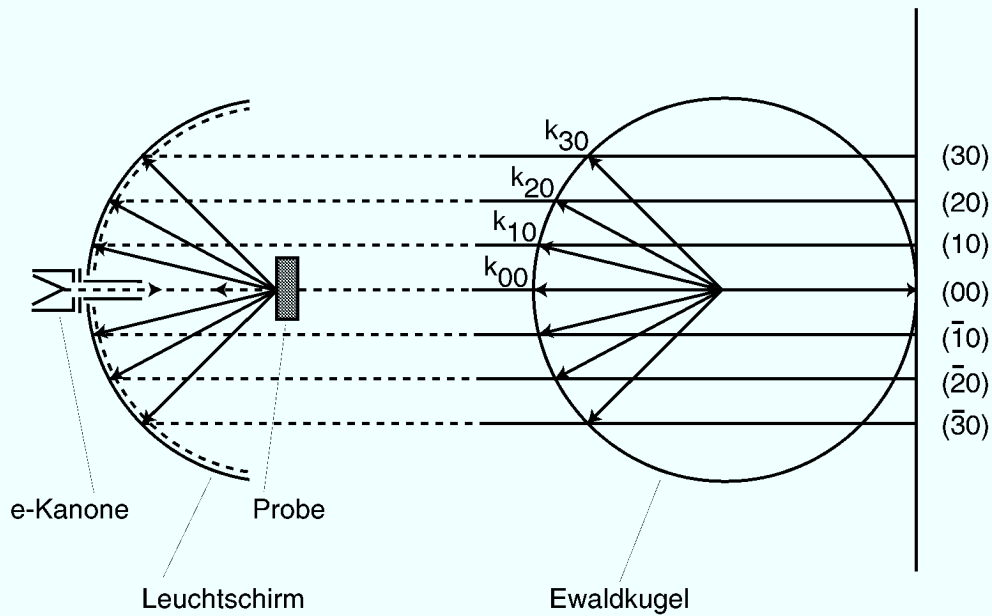


Abbildung 4.6: Skizze zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen LEED-Beugungsbild und dem reziproken Raum [116].

Da die verwendeten Energien sehr klein sind (20 bis 500 eV), befindet sich die de Broglie-Wellenlänge λ mit 0,3 bis 0,05 nm im Bereich atomarer Größenordnung [116].

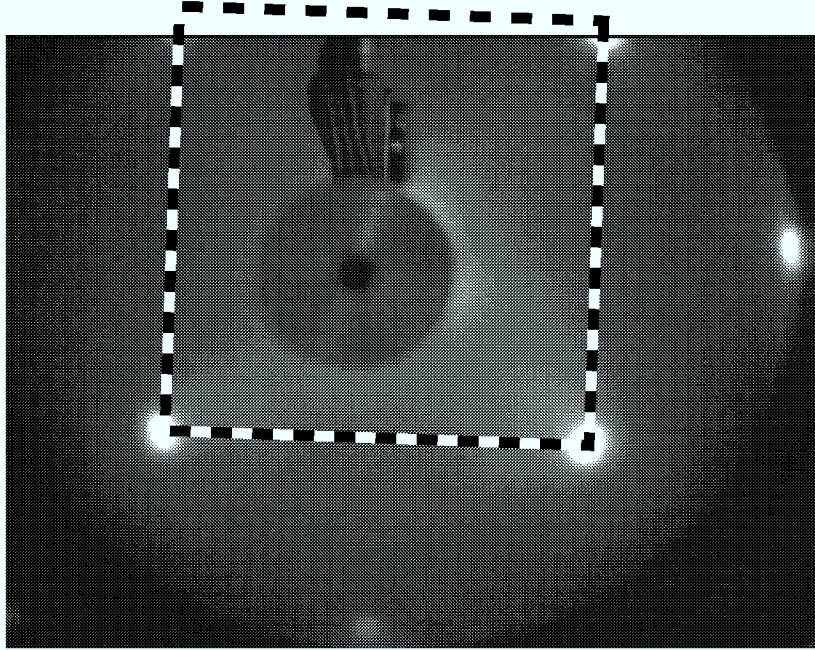


Abbildung 4.7: LEED-Bild des Silber-Substrates nach dem Transport durch Luft (Energie: 55 eV).

Der Elektronenstrahl wird bei der für die Messungen verwendeten LEED-Anordnung senkrecht auf die Probe gerichtet und das reflektierte Beugungsbild auf einem kugelförmigen Leuchtschirm mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Da der Elektronenstrahl, wie auch in Abbildung 4.6 dargestellt, senkrecht einfällt, besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen dem beobachteten Beugungsbild und dem reziproken Gitter [116]. Das zu beobachtende Bild ist proportional zur Projektion der Ewaldkugel. Da sowohl Leuchtschirm als auch Ewaldkugel ein gemeinsames Zentrum haben, geben die LEED-Bilder die Periodizität im $\vec{K}$ -Raum unverzerrt wieder,¹ solange die Probe nicht verkippt ist. Der Elektronenstrahl dringt aufgrund der geringen Elektronenenergie nur wenige Atomlagen in den Kristall ein [119]. Da die Wellenlänge bei LEED nicht viel kleiner ist als die mittlere Gitterkonstante, gibt es nur relativ wenig Reflexe (von dem (00)-Spot bei kleinen Energien um die 20 eV bis hin zu Reflexen sechster Ordnung), die sich bei großen Energien um die 500 eV beobachten lassen. Deshalb lassen sich anhand der Reflexe gute Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur des untersuchten Substrates ziehen.

¹Dies gilt allerdings strenggenommen nur für $K_{\parallel}$.

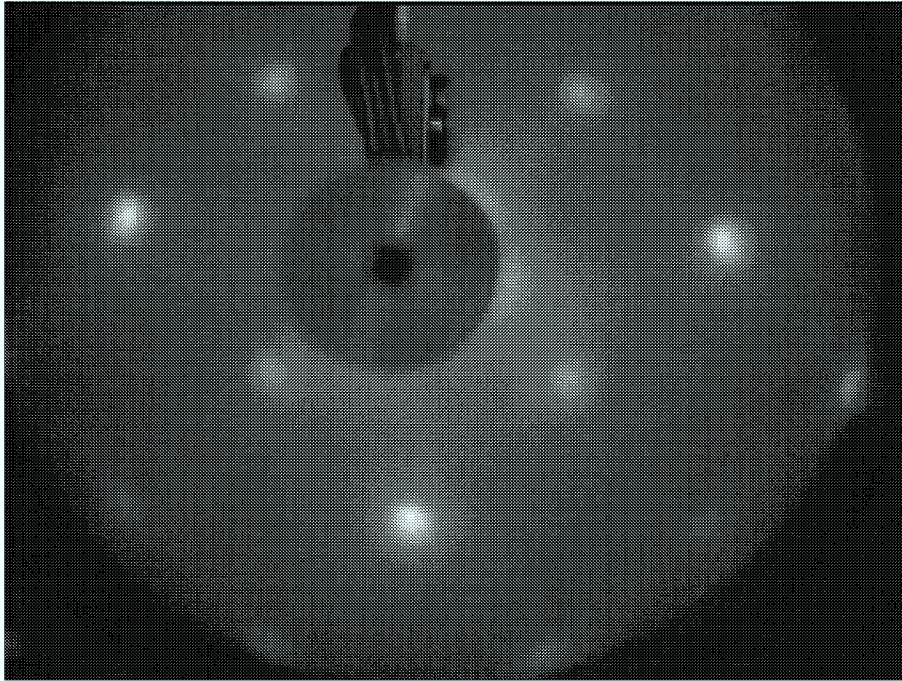


Abbildung 4.8: LEED-Bild des Silber-Substrates nach dem Transport durch Luft (Energie: 139 eV).

Das Ergebnis der LEED-Messungen zeigen die Abbildungen 4.7 und 4.8. Die Reflexe sind in Abbildung 4.7, die bei einer Energie von 55 eV aufgenommen wurden, deutlich zu erkennen. In der Mitte des Bildes ist die Rückseite der Elektronenkanone zu erkennen. Die beiden Reflexe auf dem Schirm unterhalb der Elektronenkanone und die beiden oberhalb, wovon einer allerdings nur halb und der andere fast gar nicht mehr im Bild ist, bilden ein Quadrat. Diese deutlich erkennbaren und symmetrisch angeordneten Reflexe erster Ordnung weisen auf eine recht saubere Silberoberfläche hin. Zusätzlich zu den Reflexen erster Ordnung ist auch noch ein Reflex zweiter Ordnung ganz rechts im Bild zu erkennen. Bei höheren Energien treten, wie schon erwähnt, auch noch Reflexe höherer Ordnung auf, wie in Abbildung 4.8 dargestellt, die bei einer Energie von 139 eV aufgenommen wurde.

Abbildung 4.9 zeigt zum Vergleich das LEED-Bild einer Silberprobe, die mit Gallium verunreinigt ist. Dies ist erkennbar an der Überstruktur, d.h. den zusätzlichen Reflexen zwischen den Reflexen des Silbers. Die Galliumverunreinigung kommt durch eine zu hohe Temperatur beim Tempern zustande. Üblicherweise werden die Proben getempert, um sie zu säubern. Bei einer zu hohen Temperatur beim Tempern diffun-

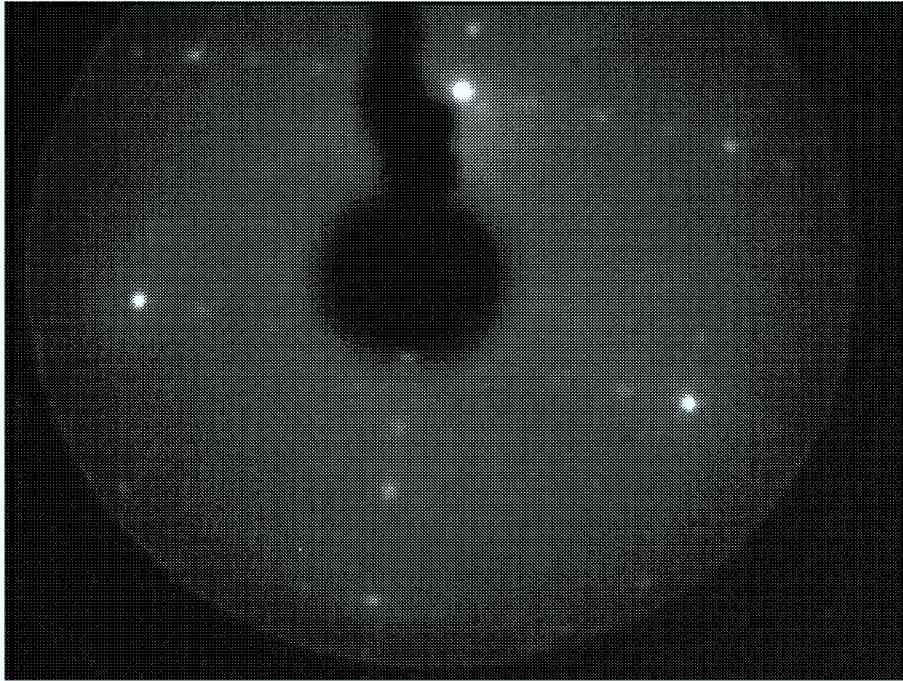


Abbildung 4.9: LEED-Bild des Silber-Substrates mit einer Überstruktur, die durch Gallium an der Substratoberfläche verursacht wird (Energie: 62 eV).

diert allerdings Gallium an die Probenoberfläche und verunreinigt diese [114]. Die auf diese Art verunreinigten Proben wurden nicht für die Fulleren-Deposition verwendet. Da die Temper-Temperatur aus technischen Gründen schlecht zu kontrollieren war und die Oberflächen der ungetemperten Proben im Regelfall sauber waren, wurden für die Fulleren-Deposition die ungetemperten Proben verwendet.

4.2.2 Topographie von C_{60} auf Silber

Die Proben ohne Galliumverunreinigung wurden nach den LEED-Messungen im STM untersucht. In der topographischen Abbildung 4.10 sind viele Stufenkanten und Schraubenversetzungen zu erkennen.

Nach der Deposition der C_{60} -Fullerene wurde die Probe erneut mit dem STM untersucht. Die Topographie dieser Probenoberfläche ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Es fällt auf, daß im Gegensatz zur topographischen Abbildung 4.10 vermehrt geradlinig verlaufende Stufenkanten des Silbersubstrates auftreten. Der Grund hierfür dürften Verunreinigungen sein, die während der einmonatigen Depositionsphase bei einem Druck von 10^{-8} mbar angefallen sind. Üblicherweise sind jedoch segregierte Gallium-

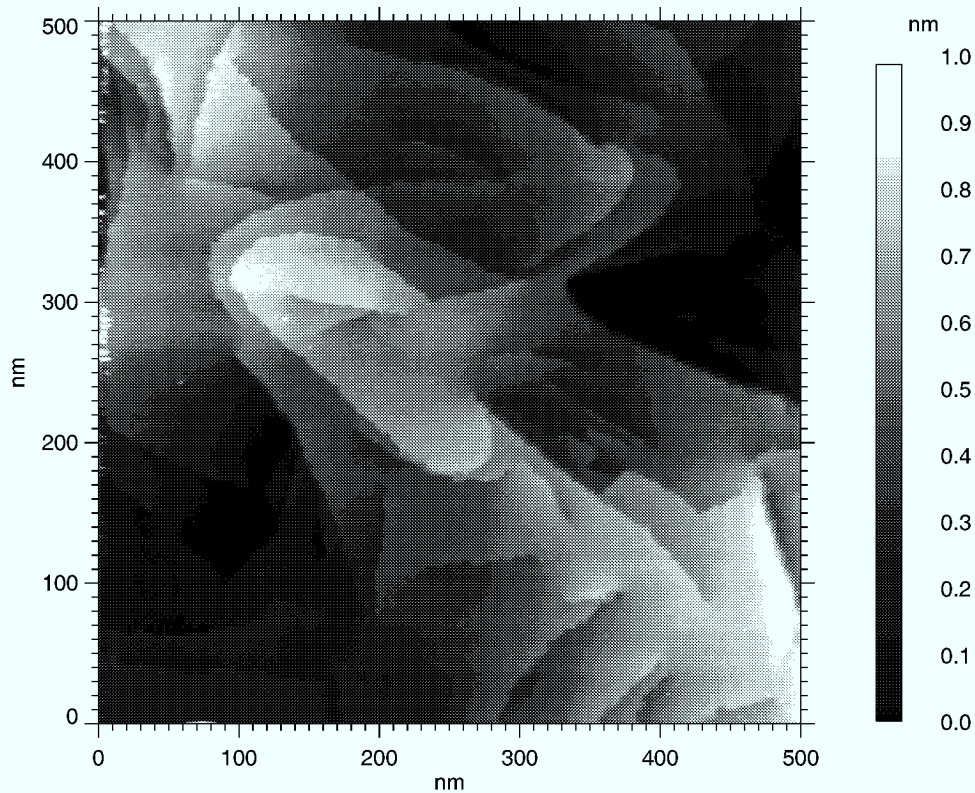


Abbildung 4.10: Topographie des Silber-Substrates vor der Fulleren-Deposition (500 nm x 500 nm, $V = -1,00$ V, $I = 0,20$ nA).

verunreinigungen auf der Silberoberfläche für das Ausbilden von sehr geraden Stufenkanten verantwortlich [114].

In der topographischen Abbildung 4.11 sind deutlich drei deponierte C_{60} -Fullerene zu erkennen. Die beiden Fullerene, die nahe nebeneinander liegen, haben sich sehr wahrscheinlich an einer Schraubenversetzung des Silbers angelagert, während das einzelne Fulleren scheinbar auf der glatten Substratoberfläche liegt. Im Höhenprofil, das entlang des weißen Pfeils erstellt wurde, sind die beiden Fullerene und auch die Schraubenversetzung an dem einen Fulleren zu erkennen. Die Korrugation im Höhenprofil zeigt ebenfalls, daß die Stufenkanten nicht mit C_{60} -Fullerenen dekoriert sind.

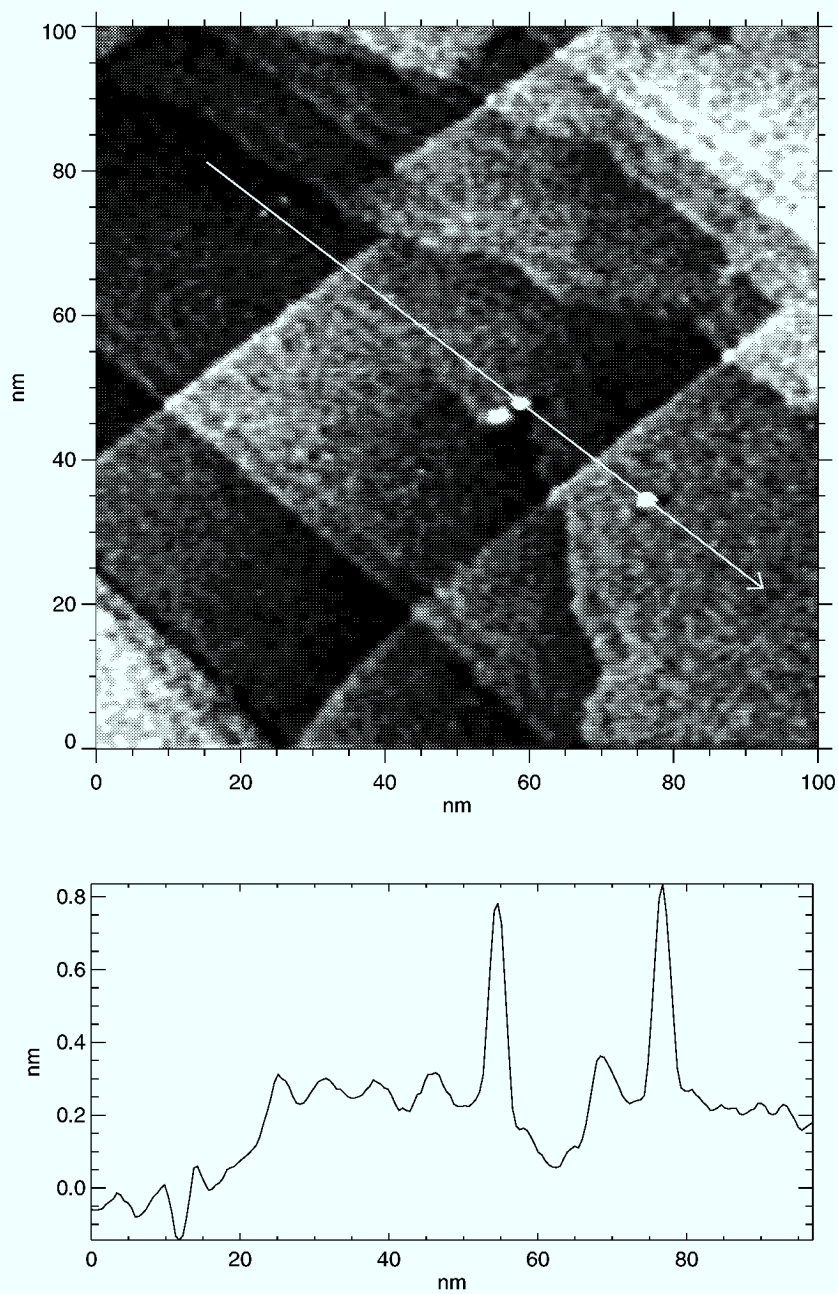


Abbildung 4.11: Oben: Topographische Abbildung des Silber-Substrates mit drei deponierten C_{60} -Fullerenen ($100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$, $V = -1,00\text{ V}$, $I = 0,20\text{ nA}$). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

4.2.3 Spektroskopie an C_{60} auf Silber

An den C_{60} -Fullerenen, die auf dem Silbersubstrat deponiert worden sind, wurden nun auch spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Um das STS-Spektrum des C_{60} auf Silber mit dem bereits in Abbildung 3.10 gezeigten Spektrum des C_{60} auf Graphit vergleichen zu können, ist dieses zusätzlich gestrichelt eingezeichnet worden. Die angegebenen Peakpositionen P1 – P5 in Abbildung 4.12 beziehen sich hier auf das ursprüngliche STS-Spektrum des C_{60} auf Graphit.

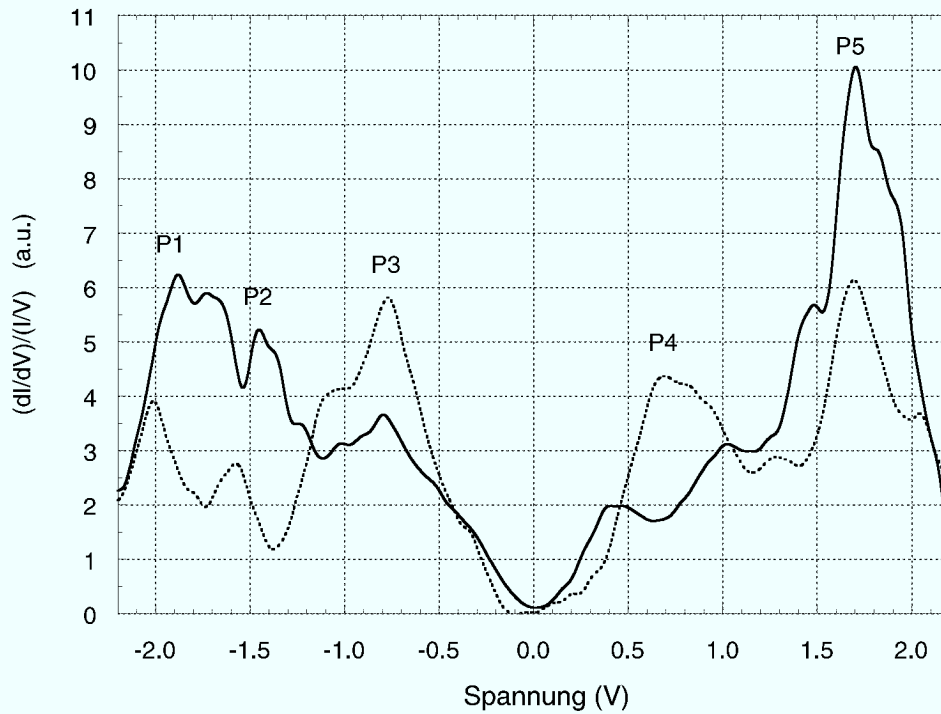


Abbildung 4.12: STS-Spektrum von C_{60} deponiert auf Silber (durchgezogene Linie) im Vergleich zu C_{60} deponiert auf Graphit (gestrichelte Linie).

Beim Vergleich der beiden STS-Spektren fällt die Ähnlichkeit der Peakpositionen auf. Dies ist auch zu erwarten, wenn davon ausgegangen wird, daß der Einfluß des Substrats auf die elektronische Struktur der deponierten Fullerene nur gering ist. Die Peakpositionen P1 – P3 stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Die teilweise geringe Abweichung läßt sich darauf zurückführen, daß eine andere Spitze

verwendet worden ist. Aber auch ein und dieselbe Spitze verändert sich fast permanent. Besonders schnell geht dies bei relativ hoch angelegten Spannungen, d.h. über 2 Volt, wie es bei der Durchführung der Spektroskopiemessungen der Fall ist. Und gerade der Bereich der besetzten Zustände wird, wie schon in Abbildung 2.9 gezeigt, durch eine Änderung der Spitze sehr stark beeinflusst.

Peak P4 im STS-Spektrum des C_{60} auf Graphit spaltet im Spektrum des C_{60} auf Silber scheinbar auf. Die Ursache hierfür könnte der Einfluß des Substrats sein, der eine Symmetriereduktion des C_{60} hervorrufen könnte, was eine Aufhebung der Entartung zur Folge hätte. Dann wären zusätzliche Peaks im STS-Spektrum sichtbar. Diese Vermutung konnte jedoch anhand der durchgeführten Spektroskopie weder bestätigt noch widerlegt werden. Dennoch ist aus den Daten zu entnehmen, daß ein Einfluß des Substrats, wenn dieser überhaupt existiert, nur sehr schwach sein kann.

Der eindeutige Peak P5 stimmt in beiden STS-Spektren exakt überein. Lediglich die Peakhöhe ist unterschiedlich. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, denn ein direkter Vergleich der Peakhöhen ist kaum möglich, da die Ordinate der STS-Spektren nach Gleichung 2.28 vom Gesamtsystem, d.h. vom System Spitze - Fulleren - Substrat, abhängt. Der Beitrag eines Zustandes zum Tunnelstrom hängt vom Matrixelement zwischen Spitze und Fulleren, aber auch vom Matrixelement zwischen Fulleren und Substrat ab, wobei hier bereits angenommen wird, daß die drei Komponenten separiert werden können. ESQC-Rechnungen (*electron scattering quantum chemistry*) haben jedoch gerade für Adsorbatsysteme gezeigt, wie wichtig es ist, den Tunnelkontakt als Gesamtsystem zu beschreiben [120–122].

Der Vergleich der beiden STS-Spektren veranschaulicht, wie schwierig es ist, die Spektroskopiedaten physikalisch sinnvoll zu interpretieren. Wenn man jedoch die auch schon in Kapitel 2 genannten Aspekte berücksichtigt, können durchaus aussagekräftige Ergebnisse aus diesen Daten gewonnen werden. Diese Messung zeigt jedenfalls, daß die elektronischen Strukturen des C_{60} auf Graphit und auf Silber eine starke Ähnlichkeit aufweisen. Ein Vergleich mit den Hückelrechnungen für ein freies C_{60} -Fulleren deutet darauf hin, daß beide Substrate die elektronische Struktur kaum verändern. Dies entspricht der Erwartung, da beide Substrate relativ inert sind und sich deshalb nur schwache Bindungen zum C_{60} ausbilden können.

Kapitel 5

Cer dotierte Fullerene

Nachdem die vorangegangenen Messungen gezeigt haben, daß der Einfluß des Substrats auf die elektronische Struktur der Fullerene klein ist, ist es nun interessant zu untersuchen, wie stark sich eine Dotierung der Fullerene auf die elektronische Struktur auswirkt. Die Hoffnung dabei ist nun, daß der Einfluß der Dotierung groß genug ist, um die elektronische Struktur signifikant zu beeinflussen. Möglich wäre dann ein Übergang vom reinen C_{60} als Isolator hin zu halbleitenden Eigenschaften oder sogar metallischer Leitfähigkeit der dotierten Fullerene.

Mit der Clusterdepositionsanlage wurden zunächst endohedral mit Cer dotierte C_{60} -Fullerene ($Ce@C_{60}$, $Ce@C_{50}$, $Ce@C_{44}$ und $Ce@C_{36}$)¹ erzeugt und auf Graphit deponiert. Die Ergebnisse der topographischen und spektroskopischen Untersuchungen an diesen Fullerenen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

Doch zunächst werden zwei verschiedene Modelle erläutert, die zur Interpretation der STS-Spektren herangezogen werden können.

Eine Möglichkeit ist davon auszugehen, daß das Fulleren bestrebt ist, abgeschlossene Elektronenschalen zu bilden. Diese Annahme ist aus energetischen Gründen durchaus berechtigt. Aufgrund der großen Elektronenaffinität des Fulleren-Käfigs wird das Cer-Atom mit ziemlicher Sicherheit gezwungen, Elektronen an den Käfig abzugeben. Um die Elektronenkonfiguration mit abgeschlossenen Schalen zu erreichen, darf das Cer-Atom aber nur eine geradzahlige Anzahl von Elektronen an den Käfig abgeben. Ideal wäre aufgrund der Elektronenkonfiguration des Cer mit $[Xe]4f^15d^16s^2$ eine Abgabe von vier Elektronen, um die Xenon-Edelgaskonfiguration zu erreichen.² Tatsächlich findet nach dem Modell der abgeschlossenen Elektronenschalen je nach Fulleren-Käfiggröße

¹Die Schreibweise “@“ ist als offizielle Notation für die endohedrale Dotierung eines Fulleren anerkannt [123, 124].

²Möglich ist auch die Cer-Konfiguration $[Xe]4f^26s^2$.

entweder ein Elektronentransfer von zwei oder von vier Elektronen statt. A. Blanchard [125] wendete dieses Modell bereits für die Cer dotierten Fullerene an und kam zu folgendem Ergebnis:

	$Ce@C_{60}$	$Ce@C_{50}$	$Ce@C_{44}$	$Ce@C_{36}$
Ladungstransfer	$4 e^-$	$2 e^-$	$4 e^-$	$2 e^-$

Tabelle 5.1: Ladungstransfer des Cer-Atoms an den Fulleren-Käfig unter Berücksichtigung des Modells der abgeschlossenen Elektronenschalen.

Da das vorgestellte Modell die STS-Spektren aber nur unzureichend erklärt und außerdem ein unterschiedlicher Elektronentransfer sehr unwahrscheinlich ist, wird das Modell in dieser Arbeit bei der Erklärung der STS-Spektren nicht berücksichtigt werden.

Anstelle des Modells der abgeschlossenen Elektronenschalen wird bei der Interpretation der STS-Spektren das Hubbard-Modell zugrunde gelegt.

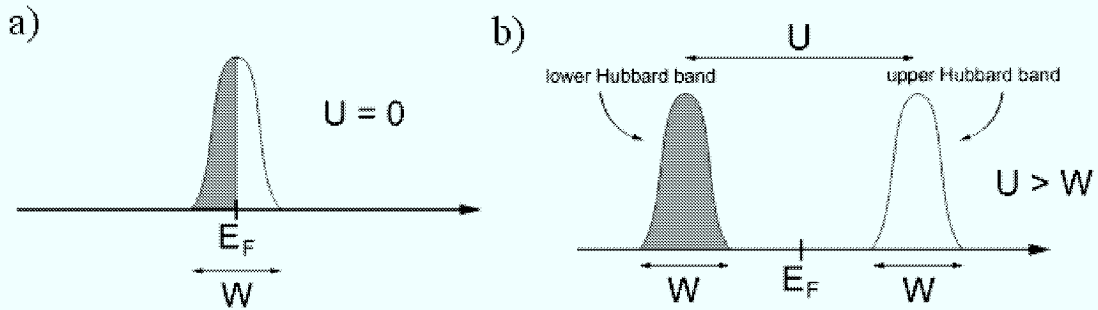


Abbildung 5.1: Hubbard-Modell [125]:

- a) Das Fermi-Niveau E_F liegt im halbgefüllten Zustand mit der Bandbreite W . Ohne Coulomb-Abstoßung U wäre das System metallisch.
- b) Die Coulomb-Abstoßung U ist deutlich größer als die Bandbreite W , so daß eine Aufspaltung des Zustandes stattfindet und eine Energielücke entsteht.

Berechtigt ist die Annahme eines Transfers von generell drei Elektronen vom Cer-Atom auf den Käfig. Dies würde unter Berücksichtigung des Hubbard-Modells dazu führen, daß alle Cer dotierten Fullerene metallisches Verhalten zeigen müßten, da das Fermi-Niveau E_F nun in einem halb gefüllten Zustand liegt (vgl. Abb. 5.1 a). Der halb gefüllte Zustand besitzt eine bestimmte Bandbreite W , die allerdings schon für

einen C_{60} -Festkörper sehr klein ist [102]. Dementsprechend ist die Bandbreite W für ein einzelnes Fulleren nicht existent. Metallisches Verhalten, wie in Abbildung 5.1 a gezeigt, würden die Cer dotierten Fullerene nur dann zeigen, wenn es keine Coulomb-Abstoßung U geben würde oder diese deutlich kleiner wäre als die Bandbreite W . Im Vergleich zur Stärke der Coulomb-Abstoßung U ist jedoch die Bandbreite W vernachlässigbar klein [102]. Die relativ große Coulomb-Abstoßung U führt nun zur Aufspaltung des Zustands in je einen Zustand unterhalb und oberhalb des Fermi-Niveaus (vgl. Abb. 5.1 b). Die durch das Hubbard- U auftretende Energielücke ist bei einer sehr kleinen Bandbreite W ein Maß für die Stärke der Coulomb-Abstoßung.

5.1 $Ce@C_{60}$

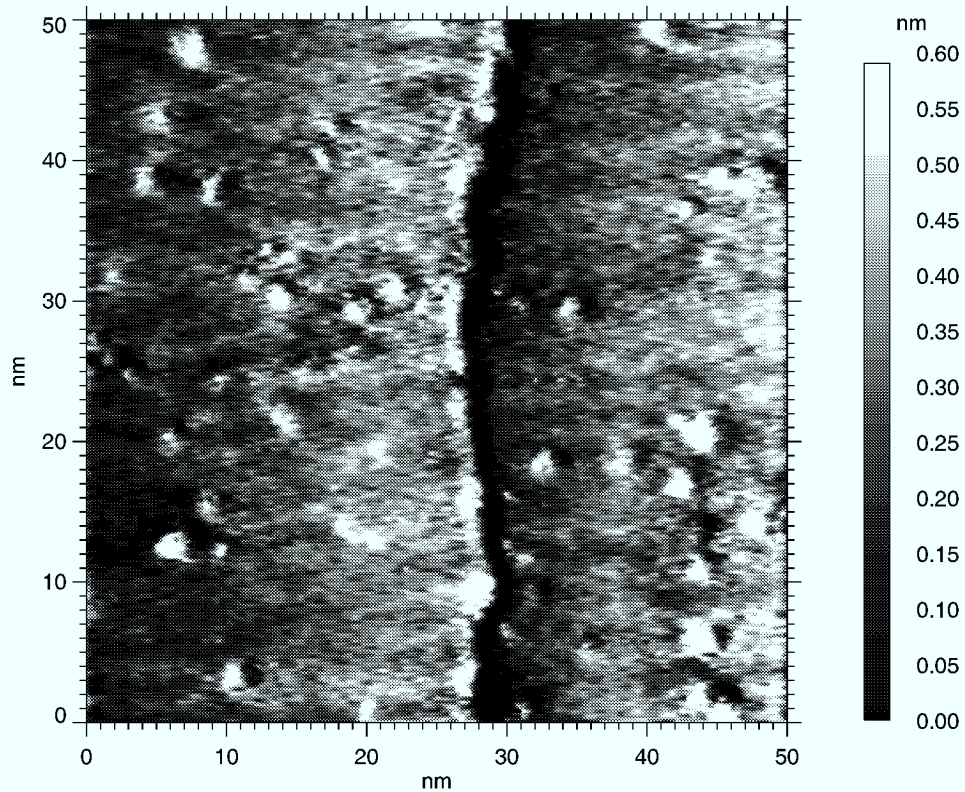


Abbildung 5.2: Topographie von $Ce@C_{60}$ auf Graphit mit Stufenkante des Substrats in der Bildmitte ($50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$, $V = -0,40\text{ V}$, $I = 0,40\text{ nA}$, RT).

Abbildung 5.2 zeigt zunächst die topographische Abbildung von $Ce@C_{60}$ -Fullerenen auf einer Graphitoberfläche bei Raumtemperatur. Der Bedeckungsgrad der Graphitoberfläche mit rund 50 $Ce@C_{60}$ -Fullerenen auf einer Fläche von $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$, was fast 2 % einer Monolage entspricht, ist unter den hier gegebenen Verhältnissen sehr hoch; meistens lag die Bedeckungsrate jedoch weit unter einem Promille einer Monolage. In der Bildmitte ist eine Stufenkante des Graphitsubstrats erkennbar.

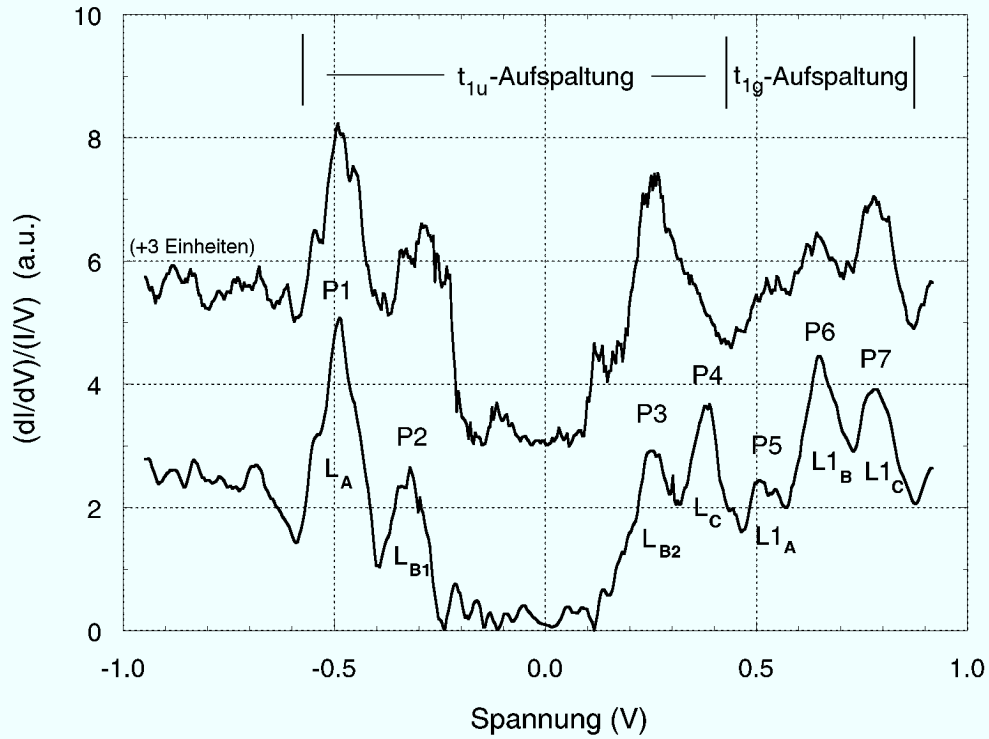


Abbildung 5.3: Spektroskopie an $Ce@C_{60}$: Die beiden Kurven stellen STS-Spektren des $Ce@C_{60}$ dar (RT).

Das Ergebnis der bei Raumtemperatur durchgeführten Spektroskopie auf den einzelnen $Ce@C_{60}$ -Fullerenen zeigt Abbildung 5.3. Dargestellt sind zwei STS-Spektren für $Ce@C_{60}$ im Bereich zwischen -1 V und $+1\text{ V}$. Das untere Spektrum aus neueren Messungen konnte aufgrund eines besseren Signal-Rausch-Verhältnisses rauschärmer gemessen werden als das obere. Zum besseren Vergleich der Spektren sind beide in

einem Diagramm dargestellt, wobei die Nulllinie des oberen Spektrums zur besseren Übersicht vertikal verschoben wurde. Die Ähnlichkeit der hier gezeigten Spektren kann generell als Maß für die Reproduzierbarkeit der Messung angesehen werden.

Im unteren STS-Spektrum für das $Ce@C_{60}$ sind optisch eindeutig erkennbare Peakpositionen mit P1 – P7 bezeichnet.³ Peak P1 bei $-0,5\text{ V}$ und Peak P2 bei $-0,3\text{ V}$ liegen im Bereich der besetzten Zustände, während im Bereich der unbesetzten Zustände Peaks bei $0,25\text{ V}$ (P3), $0,4\text{ V}$ (P4), $0,65\text{ V}$ (P5), $0,65\text{ V}$ (P6) und bei $0,8\text{ V}$ (P7) auszumachen sind.

Zwischen den Peaks P2 und P3 ist, wie auch bei dem schon in Abbildung 3.10 b gezeigten Spektrum für das reine C_{60} , eine Energielücke zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen zu erkennen. Die Energielücke ist mit einer Größe von etwa $0,55\text{ eV}$ erheblich kleiner als die des C_{60} mit rund $1,8\text{ eV}$. Aufgrund der relativ kleinen Energielücke kann das $Ce@C_{60}$ als Halbleiter bezeichnet werden.

Das Zustandekommen der Peaks P1 – P7 im $Ce@C_{60}$ -Spektrum läßt sich anhand des in Abbildung 5.4 gezeigten Aufspaltungsschemas erklären. Dieses Schema zeigt aufgrund der Cer Dotierung die Aufspaltung der entarteten Zustände des LUMO im C_{60} unter Berücksichtigung des Hubbard-U.

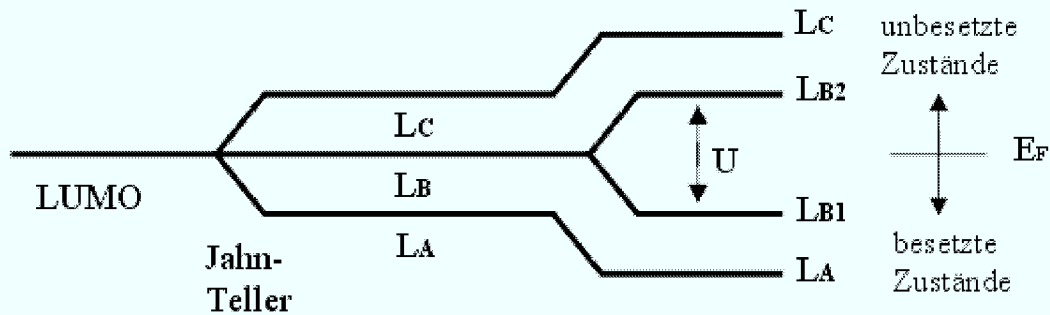


Abbildung 5.4: Aufspaltungsschema des LUMO im C_{60} aufgrund der Cer Dotierung unter Berücksichtigung des Hubbard-Modells.⁵

Nach Abbildung 3.2 hat das LUMO des undotierten C_{60} t_{1u} -Symmetrie und ist 3-fach entartet. Durch die Dotierung mit dem Cer-Atom kommt es zu einem Symmetriebruch des C_{60} -Fullerens. Die Entartung wird aufgrund des Ladungstransfers der

³Die Peakbezeichnungen P1 – P7 dienen auch hier nur dazu, um einen Textbezug auf die Peakpositionen herzustellen und haben nichts mit den Bezeichnungen der Peaks im C_{60} -Spektrum zu tun.

⁵Die Abbildung zeigt nur das Aufspaltungsprinzip und gibt weder die tatsächliche Größe der Aufspaltung noch das Verhältnis zwischen Jahn-Teller-Effekt und Hubbard-U wieder.

Cer-Valenzelektronen in unbesetzte Zustände des C_{60} -Käfigs aufgehoben (vgl. Abb. 5.4). Dieser Vorgang wird auch als Jahn-Teller-Effekt⁶ bezeichnet [127–129]. Durch die Aufhebung der Entartung spaltet das LUMO in drei Zustände auf, die im Aufspaltungsschema mit L_A , L_B und L_C bezeichnet sind. Diese Zustände können aufgrund der Spinentartung mit jeweils zwei Elektronen besetzt werden. Wenn nun ein Ladungstransfer von drei Elektronen vom Cer auf den Käfig angenommen wird, hat dies zur Folge, daß der L_B -Zustand nur einfach besetzt ist. Nach dem Hubbard-Modell spaltet dieser Zustand in zwei Zustände L_{B1} und L_{B2} auf. L_{B1} ist mit einem Elektron voll besetzt, während L_{B2} leer ist und Platz für ein Elektron bietet.

Die Aufspaltung des LUMO ist im unteren STS-Spektrum in Abbildung 5.3 gut zu erkennen. Die Peakpositionen wurden entsprechend des Aufspaltungsschemas in Abbildung 5.4 bezeichnet. Unter der Annahme, daß ein Transfer von drei Elektronen stattfindet, lassen sich die Peaks eindeutig zuordnen. Das Auftreten der Energielücke und das Zustandekommen der Peaks P1 – P4 wird mit dem Hubbard-Modell plausibel erklärt. Im LUMO+1 wird aufgrund der Symmetriereduktion die Entartung ebenfalls aufgehoben, so daß eine Aufspaltung in die Zustände $L1_A$, $L1_B$ und $L1_C$, entsprechend den Peaks P5 – P7, stattfindet. Da diese Zustände alle unbesetzt sind, findet das Hubbard-Modell hier keine Anwendung.

Auffallend ist der gleiche Abstand der Peaks P3 – P7 im $Ce@C_{60}$ -Spektrum, der jeweils 0,13 eV beträgt. Dieser Peakabstand für die Peaks im Bereich der unbesetzten Zustände stimmt damit mit Rechnungen von W. Andreoni überein [77].

Die Peaks, die im unteren STS-Spektrum des $Ce@C_{60}$ auszumachen sind, sind auch im oberen Spektrum erkennbar. Eine Ausnahme bilden die Peaks P3 und P4, die im oberen Spektrum einzeln aufgelöst werden konnten. Allerdings ist die Aufspaltung im oberen Spektrum an einer Verbreiterung des entsprechenden Peaks erkennbar. Der Grund, weshalb die Peaks nicht einzeln aufgelöst werden konnten, sind vermutlich Einflüsse der Spitze. Da unterschiedliche Spitzen für die Messung der beiden Spektren verwendet worden sind, ist dieser Effekt nicht verwunderlich. Im oberen Spektrum fällt im Bereich zwischen $-0,2\text{ V}$ und $0,0\text{ V}$ eine Struktur auf. Diese ist jedoch kein interpretierbarer Peak. Der Grund für das Zustandekommen dieser Struktur ist das Rauschen bei der Messung, das im Bereich um 0 Volt durch einen zu geringen Stromfluß im Verhältnis zum Meßsignal ziemlich hoch ist. Durch die Ableitungsprozedur entsteht dann diese kleine Struktur. Doch nach wie vor ist, wie schon anfangs erwähnt, auf die

⁶H.A. Jahn und E. Teller zeigten, daß ein nichtlineares Molekül, dessen Elektronenkonfiguration im Grundzustand nicht entartet ist, sich so verzerrt, daß die Entartung aufgehoben und das Molekül stabiler wird [126].

Ähnlichkeit der beiden Spektren hinzuweisen, die ein Maß für die Reproduzierbarkeit der spektroskopischen Messungen ist.

Insgesamt ist in beiden $Ce@C_{60}$ -Spektren in Abbildung 5.3 im Gegensatz zum STS-Spektrum des undotierten C_{60} in Abbildung 3.10 b eine hohe Anzahl aufgelöster Peaks erkennbar. Dies zeigt, daß die Dotierung des C_{60} -Fullerens mit einem Cer-Atom einen meßbaren Einfluß auf die elektronische Struktur des Fulleren hat.

5.2 $Ce@C_{50}$

Abbildung 5.5 zeigt zwei deponierte $Ce@C_{50}$ -Fullerene auf einer Fläche von $35\text{ nm} \times 35\text{ nm}$. Im Vergleich zur Abbildung 5.2 mit den $Ce@C_{60}$ -Fullerenen ist der Bedeckungsgrad hier weitaus geringer. Dennoch konnten genug Fullerene für die Spektroskopie lokalisiert werden.

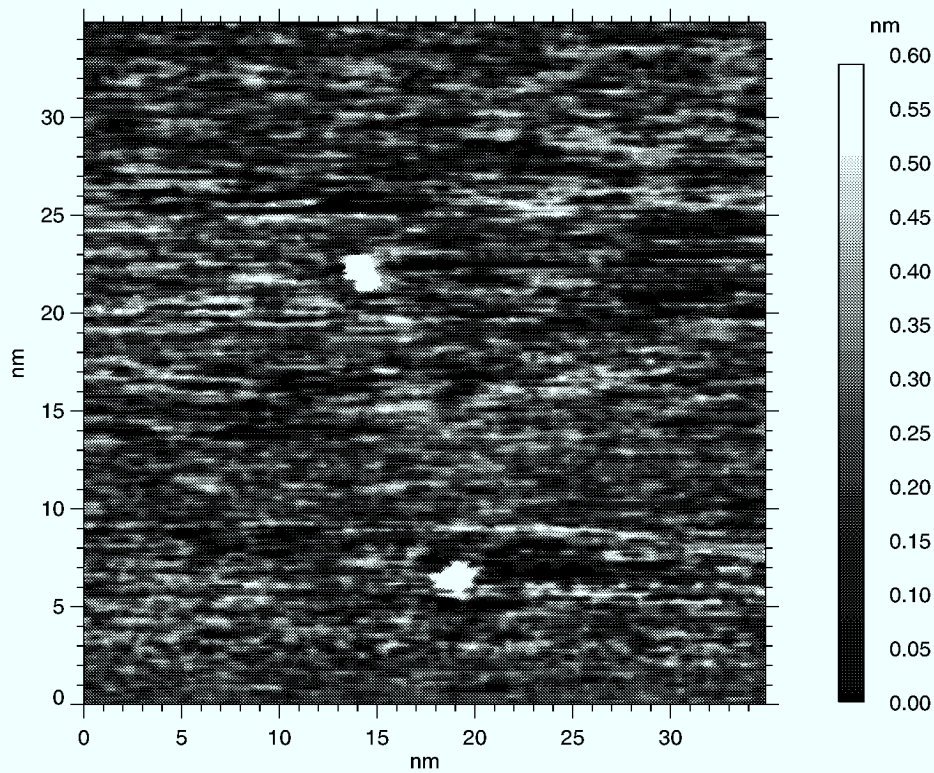


Abbildung 5.5: Topographie von $Ce@C_{50}$ auf Graphit ($35\text{ nm} \times 35\text{ nm}$, $V = -1,00\text{ V}$, $I = 0,40\text{ nA}$, $T = 26\text{ K}$).

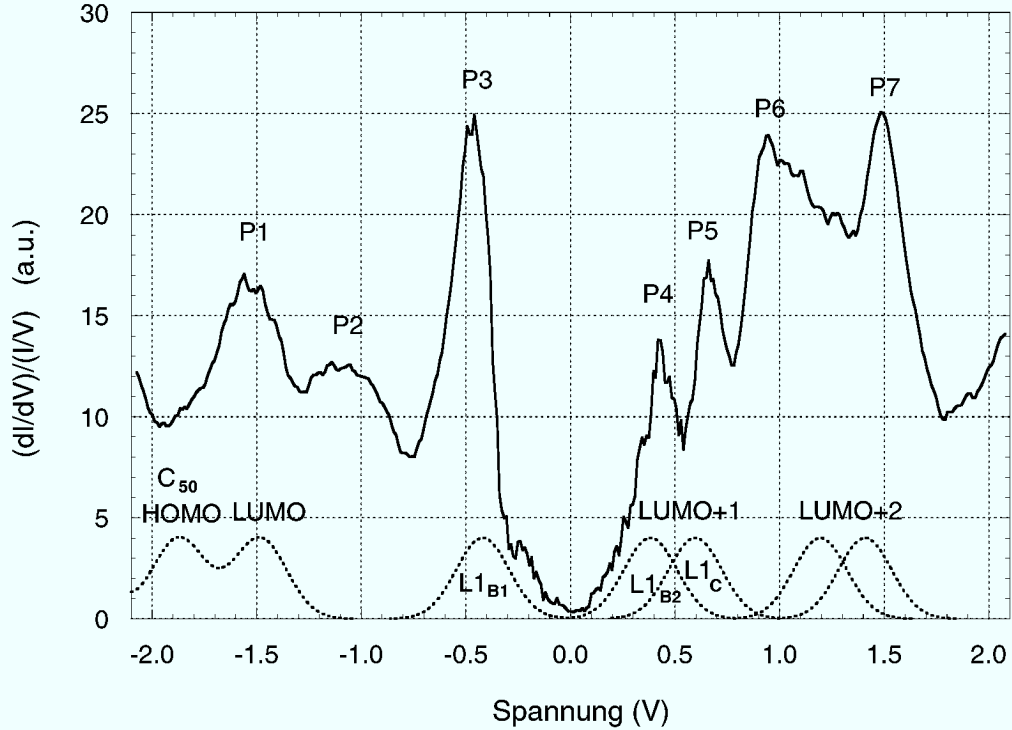


Abbildung 5.6: Spektroskopie an $Ce@C_{50}$: Die durchgezogene Kurve stellt die Meßergebnisse für $Ce@C_{50}$ bei $T = 27$ K dar, während die gestrichelte Linie das Ergebnis von angepaßten DFT-Rechnungen [87] für ein C_{50} -Isomer (50:271) mit D_{5h} -Symmetrie ist.

Die Spektroskopie an den $Ce@C_{50}$ -Fullerenen wurde bei tiefen Temperaturen ($T = 27$ K) durchgeführt. Dargestellt sind die Ergebnisse in Abbildung 5.6. Im Bereich der besetzten Zustände sind Peaks bei $-1,5$ V (P1), $1,0$ V (P2) und bei $0,5$ V (P3) auszumachen. Im Bereich der unbesetzten Zustände sind eindeutige Peaks bei $0,4$ V (P4), $0,7$ V (P5), $1,0$ V (P6) und bei $1,5$ V (P7) sichtbar.

Klar erkennbar ist eine Energielücke zwischen den Peaks P3 und P4. Diese Energielücke zwischen dem HOMO und LUMO des $Ce@C_{50}$ beträgt etwa $0,9$ eV, so daß auch hier ein halbleitendes Verhalten vorliegen sollte.

Von R. Klingeler [87] durchgeführte Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen) am C_{50} -Isomer (50:271) mit D_{5h} -Symmetrie sind in der gestrichelten Kurve in der Abbildung 5.6 dargestellt. Das Hubbard-Modell wurde in der Darstel-

lung berücksichtigt. Die Peaks wurden dabei mit einer Gauß-Kurve verbreitert. Die einzelnen Zustände sind entsprechend des Aufspaltungsschemas in Abbildung 5.7 benannt.

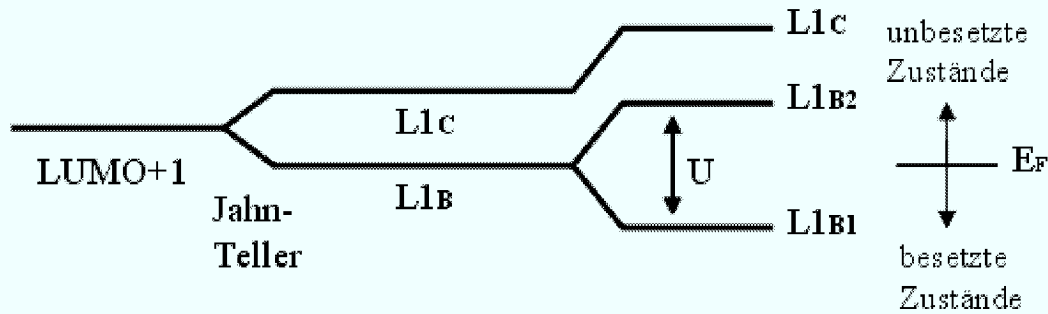


Abbildung 5.7: Aufspaltungsschema des LUMO+1 im C_{50} aufgrund der Cer Dotierung unter Berücksichtigung des Hubbard-Modells.⁸

Sowohl das LUMO+1 als auch das LUMO+2 des undotierten C_{50} sind zweifach entartet. Diese Entartung wird aufgrund der Symmetriereduktion, die durch das Dotieratom verursacht wird, aufgehoben. Dies hat zur Folge, daß sowohl das LUMO+1 als auch das LUMO+2 in jeweils zwei Zustände aufspalten. Diese Aufspaltung beträgt 0,23 eV für das LUMO+1 und 0,20 eV für das LUMO+2 [130].

Die Annahme eines Transfers von drei Elektronen vom Cer auf den Käfig hat zur Folge, daß zwei Elektronen Platz im nicht entarteten LUMO finden, während ein Elektron in den Zustand $L1_B$ des LUMO+1 transferiert wird. Da der $L1_B$ -Zustand nun nur einfach besetzt ist, kommt es aufgrund der Coulomb-Abstoßung zum Hubbard-U. Dadurch kommt es zu einer Aufspaltung des $L1_B$ -Zustandes in die Zustände $L1_{B1}$ und $L1_{B2}$. $L1_{B1}$ ist mit einem Elektron voll besetzt und bildet das neue HOMO, so daß entsprechend des Hubbard-Modells die Energielücke des $Ce@C_{50}$ dem Abstand der Zustände $L1_{B1}$ und $L1_{B2}$ entspricht.

Die Position der Zustände im gemessenen STS-Spektrum stimmt bis auf die Peakpositionen P1 und P2 sehr gut mit den berechneten Zuständen überein. Im gemessenen Spektrum ist die Aufspaltung des LUMO+1 anhand der Peaks P4 und P5 erkennbar. Die Aufspaltung des LUMO+2 tritt hingegen weniger deutlich in Peak P6 zutage. Sie ist jedoch in der breiten Schulter dieses Peaks erkennbar. Die Größe der Aufspaltungen ist vergleichbar mit den Aufspaltungen der t_{1u} -artigen Orbitale des $Ce@C_{60}$ [130].

⁸Die Abbildung zeigt nur das Aufspaltungsprinzip und gibt weder die tatsächliche Größe der Aufspaltung noch das Verhältnis zwischen Jahn-Teller-Effekt und Hubbard-U wieder.

Für den Peak P7 bei 1,5 V sind vermutlich unbesetzte 4f- bzw. 5d-Orbitale des Cer verantwortlich.

5.3 $Ce@C_{44}$

In den folgenden topographischen Abbildungen 5.8 und 5.9 sind jeweils zwei $Ce@C_{44}$ -Fullerene zu erkennen. Die Abstände zwischen den einzelnen $Ce@C_{44}$ -Fullerenen sind unterschiedlich groß, aber nie sind zwei Fullerene direkt nebeneinander beobachtet worden, so daß davon auszugehen ist, daß attraktive Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Fullerenen nicht von Bedeutung sind. Unter den topographischen Abbildungen ist jeweils das Höhenprofil entlang des weißen Pfeils dargestellt. Anhand des Höhenprofils ergibt sich für die $Ce@C_{44}$ -Fullerene eine scheinbare Höhe von etwa 5 Å. Dieser Wert stimmt mit dem mittels DFT-Rechnungen bestimmten Durchmesser für ein C_{44} -Isomer (44:75) mit D_2 -Symmetrie überein [87]. Aus diesen Rechnungen ergibt sich, daß das C_{44} -Fulleren genaugenommen mit seinen unterschiedlichen Achsenlängen von 5,4 Å und 6,7 Å stark von der Kugelform abweicht und länglich auf der Substratoberfläche liegt. Da angenommen werden kann, daß die geometrische Form von $Ce@C_{44}$ nicht signifikant von der des reinen C_{44} abweicht, kann anhand des Höhenprofils davon ausgegangen werden, daß die "weißen Flecken" in den topographischen Abbildungen tatsächlich $Ce@C_{44}$ -Fullerene sind. Mit Sicherheit läßt sich dies anhand der Spektroskopie sagen.

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 5.10 zeigen die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen. Die Nulllinie der STS-Spektren wurde zur besseren Übersicht unterschiedlich vertikal verschoben. Die untere dieser beiden Kurven zeigt das STS-Spektrum von $Ce@C_{44}$ im Bereich von $-2,2$ V bis $+2,2$ V. Außerhalb dieses Bereichs sind die Ströme bei noch größeren Spannungen so groß, daß der Vorverstärker bereits in der Sättigung ist und deshalb keine Messung mehr möglich ist. Um dennoch zusätzliche Strukturen außerhalb dieses Bereichs zu messen, wurde der Abstand zwischen Spitze und Probe erhöht. Dies hat zur Folge, daß bei der gleichen angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe ein geringer Strom fließt, so daß dann auch Spektroskopie bis zu ± 3 V möglich wurde. Im Bereich um 0 V herum ergeben sich in diesem Spektrum aufgrund des nun zu kleinen Stroms keine verwertbaren Daten, weshalb dieser Bereich in der Darstellung ausgespart ist. Die Ströme im Bereich um die 0 V herum sind jetzt so gering, daß sie im Rauschen untergehen. Aufgrund dieser Tatsache und weil Spannungen über 2 V oft eine starke Änderung der Struktur der Spitze zur Folge

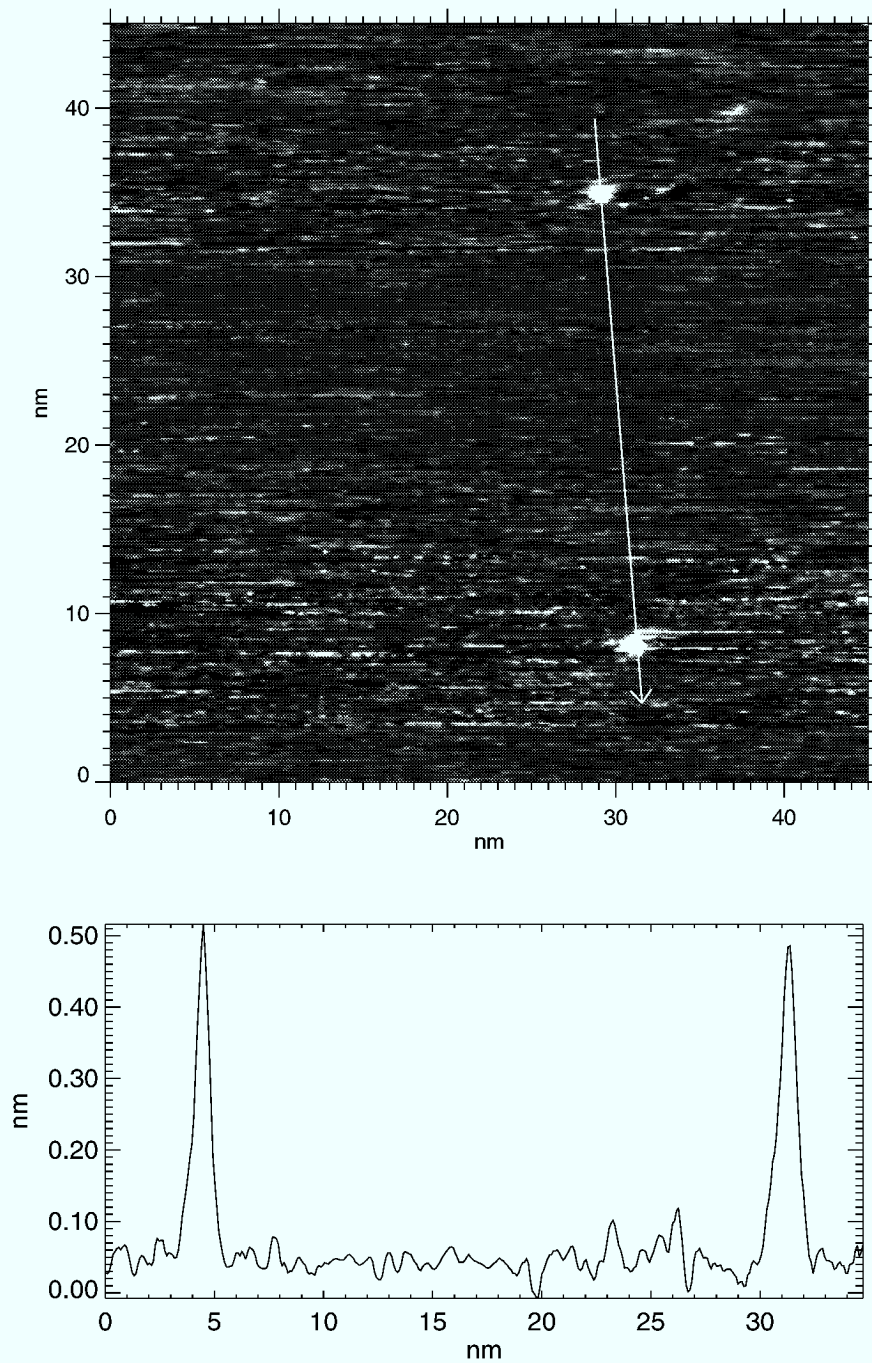


Abbildung 5.8: Oben: Topographische Abbildung zweier $Ce@C_{44}$ -Fullerene auf Graphit ($45\text{ nm} \times 45\text{ nm}$, $V = -1,30\text{ V}$, $I = 0,20\text{ nA}$, RT). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

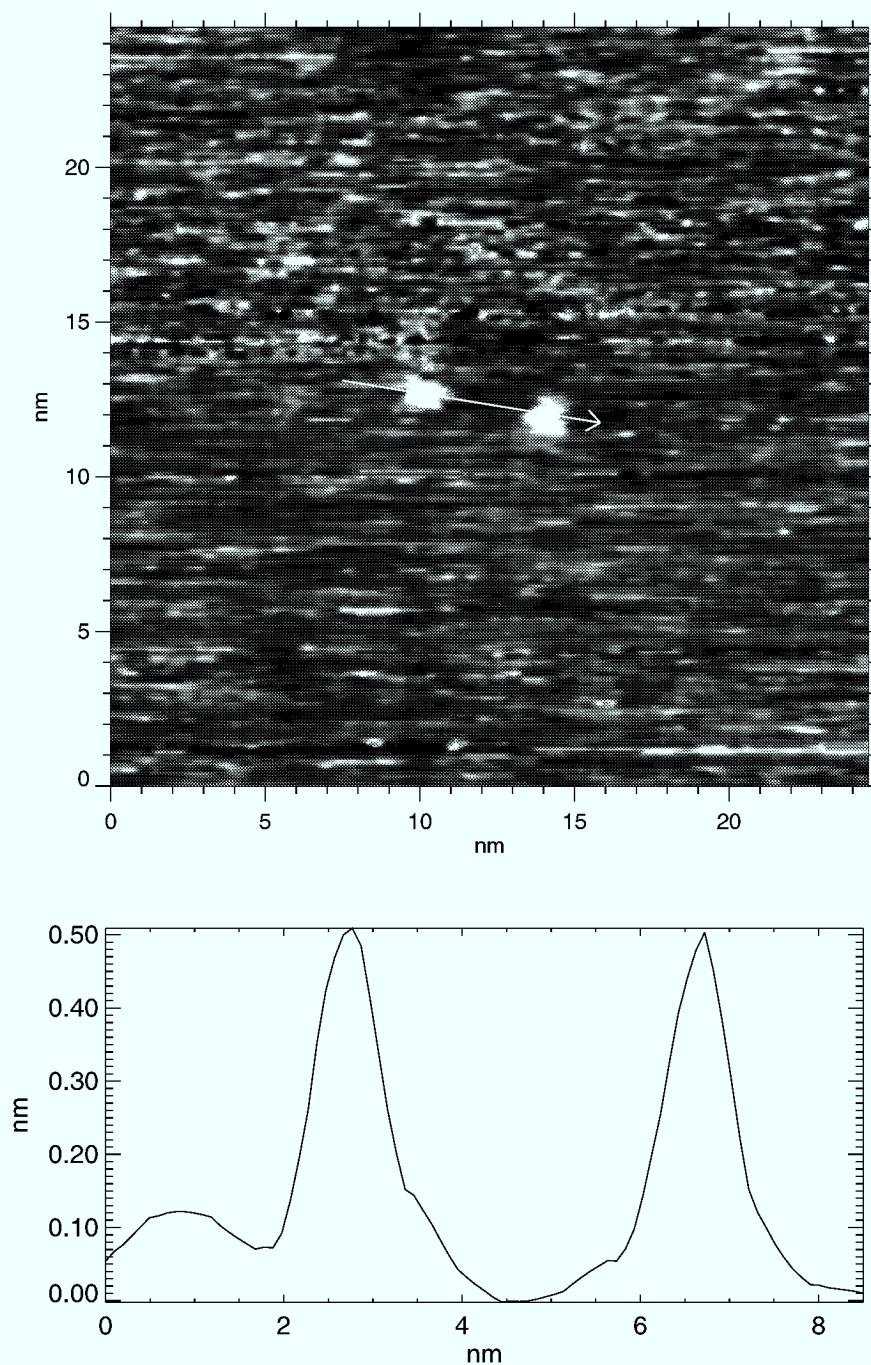


Abbildung 5.9: Oben: Topographische Abbildung zweier $Ce@C_{44}$ -Fullerene auf Graphit ($24,5 \text{ nm} \times 24,5 \text{ nm}$, $V = -1,30 \text{ V}$, $I = 0,35 \text{ nA}$, RT). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

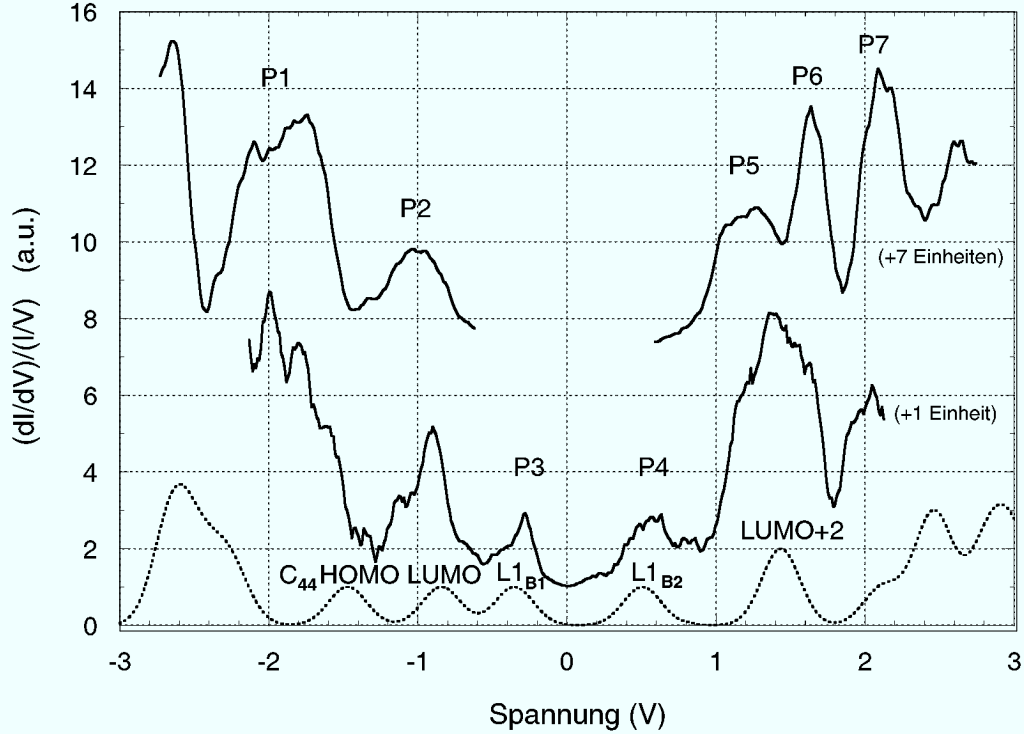


Abbildung 5.10: Spektroskopie an $Ce@C_{44}$: Die beiden durchgezogenen Kurven stellen das STS-Spektrum des $Ce@C_{44}$ bei $T = 27$ K für den Bereich zwischen ± 3 V bzw. ± 2 V dar; die gestrichelte Linie zeigt das Ergebnis von angepassten DFT-Rechnungen [87] für ein C_{44} -Isomer (44:75) mit D_2 -Symmetrie.

haben, wurden die STS-Messungen im Regelfall nur im Bereich bis maximal ± 2 V durchgeführt.

Im ± 2 V-Spektrum sind im Bereich der besetzten Zustände die Peaks P2 bei $-0,9$ V und P3 bei $-0,3$ V auszumachen. Peak P1 bei $-1,9$ V ist im erweiterten Spektrum erkennbar. Bei den unbesetzten Zuständen liegen die Peaks im ± 2 V-Spektrum bei $0,6$ V (P4) und $1,4$ V. Der $1,4$ V-Peak spaltet im ± 3 V-Spektrum in zwei Peaks auf (P5 bei $1,2$ V und P6 bei $1,6$ V). Zusätzlich ist noch ein weiterer Peak bei $2,1$ V (P7) zu beobachten.

Die gestrichelte Linie unter den beiden Spektren zeigt auch hier zum Vergleich die, aus den angepassten DFT-Rechnungen ermittelte, elektronische Struktur für ein C_{44} -Isomer (44:75) mit D_2 -Symmetrie [87]. Da im C_{44} das LUMO+1 nicht entartet ist,

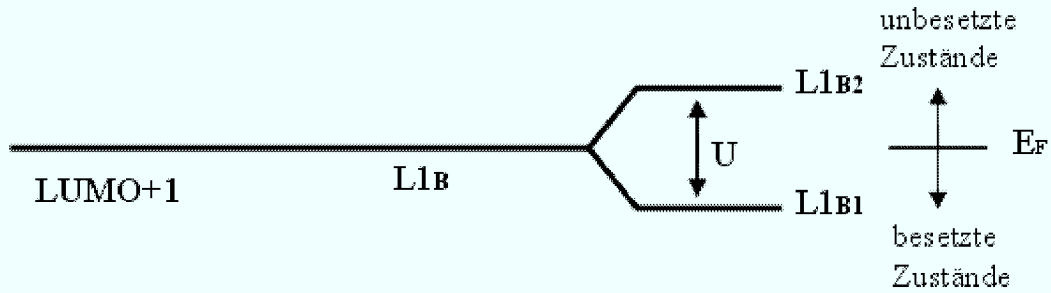


Abbildung 5.11: Aufspaltungsschema des LUMO+1 im C_{44} aufgrund der Cer Dotierung unter Berücksichtigung des Hubbard-Modells.

kann auch keine Aufspaltung dieses Zustandes durch die Symmetriereduktion erfolgen (vgl. auch Abb. 5.11). Dies gilt auch für das LUMO und das LUMO+2.

Ein Elektronentransfer von drei Elektronen vom Cer-Atom auf den Käfig führt aber auch hier dazu, daß das LUMO+1 mit einem Elektron besetzt wird. Der Zustand $L1_B$ des LUMO+1 spaltet daraufhin in die Zustände $L1_{B1}$ und $L1_{B2}$ auf, die den Peaks P3 und P4 entsprechen. Die Energielücke zwischen den Peaks P3 und P4 ist mit 0,9 eV genauso groß, wie die des $Ce@C_{50}$.

5.4 $Ce@C_{36}$

Das C_{36} -Fulleren ist das kleinste Fulleren, das endohedral mit Cer dotiert werden kann. Kleinere Fullerene können das Cer-Atom dagegen nicht mehr umschließen, da dessen Ionenradius dann größer ist, als Raum im Käfiginneren vorhanden wäre [9]. Auch das C_{36} -Fulleren konnte mit der Clusterdepositionsanlage erzeugt und auf Graphit deponiert werden. Abbildung 5.12 zeigt ein einzelnes $Ce@C_{36}$ -Fulleren auf einer Fläche von 52 nm x 52 nm. Außer dem Fulleren ist eine Doppel-Stufenkante des Graphit-Substrats erkennbar.

Das Ergebnis der STS-Messungen am $Ce@C_{36}$ -Fulleren zeigt die durchgezogene Kurve in Abbildung 5.13. Die Peaks im Bereich der besetzten Zustände liegen bei -1,8 V (P1), -1,1 V (P2) und -0,5 V (P3). Die Peaks P4 bei 0,6 V und P5 bei 1,6 V liegen im Bereich der unbesetzten Zustände. Die Energielücke ist somit aus dem Peakabstand zwischen Peak P3 und P4 mit einem Wert von etwa 1,1 eV ablesbar. Sie ist damit etwas größer als die Energielücke für $Ce@C_{44}$ bzw. $Ce@C_{50}$.

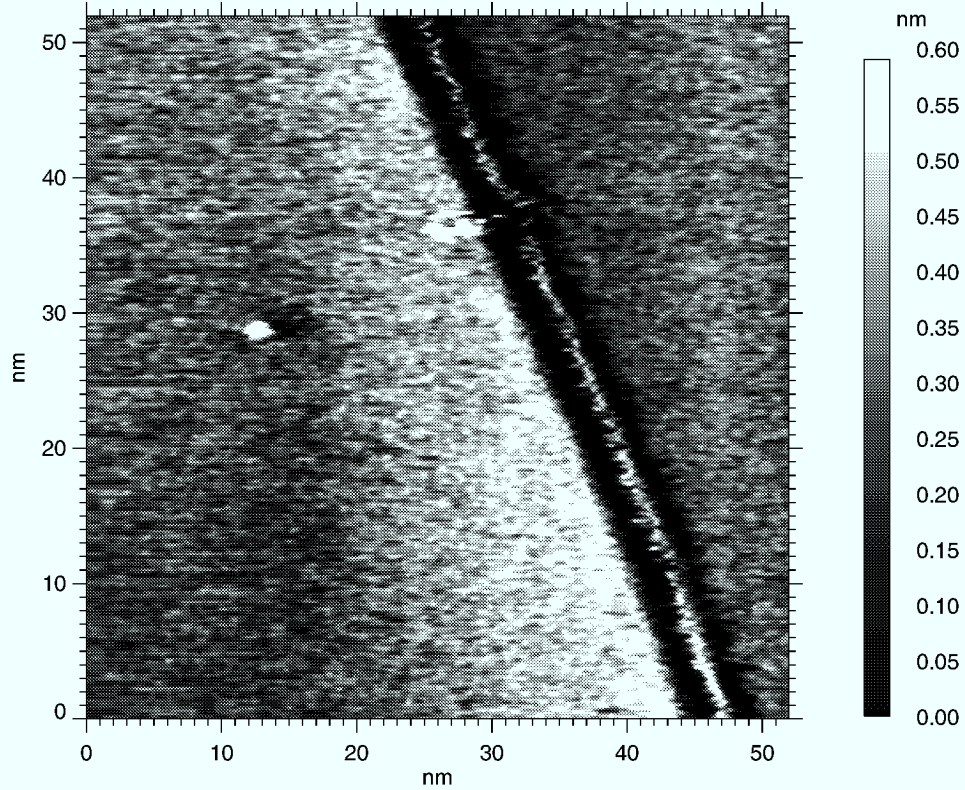


Abbildung 5.12: Topographie von $Ce@C_{36}$ auf Graphit ($52\text{ nm} \times 52\text{ nm}$, $V = -1,20\text{ V}$, $I = 0,60\text{ nA}$, $T = 26\text{ K}$).

Die gestrichelte Linie gibt hier die berechnete elektronische Struktur eines freien C_{36} -Fullerens im Grundzustand wieder. Die DFT-Rechnungen wurden von R. Klingeler [87] am C_{36} -Isomer (36:15) mit D_{6h} -Symmetrie durchgeführt und unter Berücksichtigung des Hubbard-Modells angepaßt. Das LUMO des C_{36} ist, wie auch schon das LUMO des C_{44} und C_{50} , nicht entartet und kann mit zwei Elektronen besetzt werden. Das LUMO+1 ist dagegen zweifach entartet. Durch die endohedrale Dotierung des C_{36} mit Cer kommt es auch hier zur Aufhebung der Entartung und damit zur Aufspaltung des LUMO+1. Das Schema in Abbildung 5.14 zeigt die Aufspaltung des LUMO+1 in die Zustände $L1_B$ und $L1_C$. Dadurch, daß auch hier der Zustand $L1_B$ bei einem Transfer von drei Elektronen nur einfach besetzt wird, spaltet dieser entsprechend in die Zustände L_{B1} und L_{B2} auf.

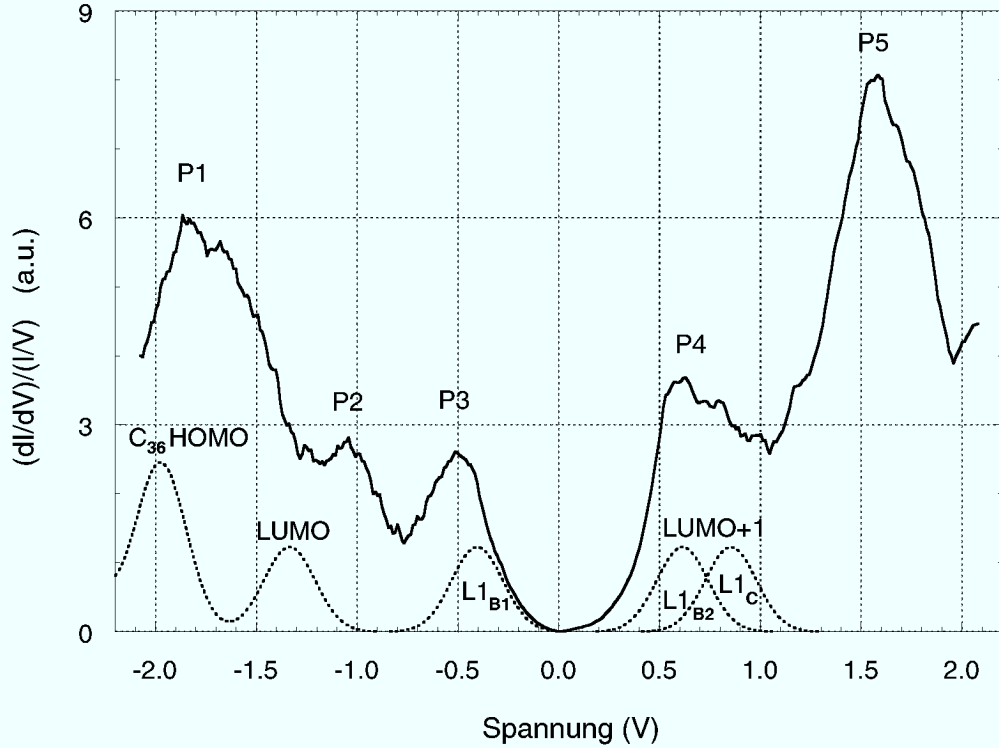


Abbildung 5.13: Spektroskopie an $Ce@C_{36}$: Die durchgezogene Linie stellt das STS-Spektrum des $Ce@C_{36}$ bei $T = 27\text{ K}$ dar; die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich das Ergebnis von angepaßten DFT-Rechnungen [87] für ein C_{36} -Isomer (36:15) mit D_{6h} -Symmetrie (36:15).

Das gemessene STS-Spektrum löst die Aufspaltung des LUMO+1 nicht auf. Dennoch ist sie an der Breite des Peaks P4 erkennbar. Dies zeigt, daß die Aufspaltung des LUMO auch hier zwischen $0,2\text{ eV}$ bis $0,3\text{ eV}$ liegt [130].

Im gemessenen STS-Spektrum des $Ce@C_{36}$ fällt der Peak P5 bei $1,6\text{ V}$ besonders auf. Dieser tritt im berechneten Spektrum für das C_{36} nicht auf. Deshalb rührt dieser Peak sehr wahrscheinlich nicht von der Käfigstruktur des C_{36} her. Da auch die anderen STS-Spektren der Cer dotierten Fullerene einen Peak um $1,6\text{ V}$ aufwiesen, wird diese Vermutung bestätigt. Und da auch das Substrat aufgrund der großen Entfernung der Spitze zur Substratoberfläche, wenn überhaupt, nur einen minimalen Einfluß ausüben kann, kann dieser Peak nur vom Dotieratom stammen. Sehr wahrscheinlich sind unbesetzte 4f- bzw. 5d-Orbitale des Cer die Ursache für diesen Peak. Diese Annahme ist

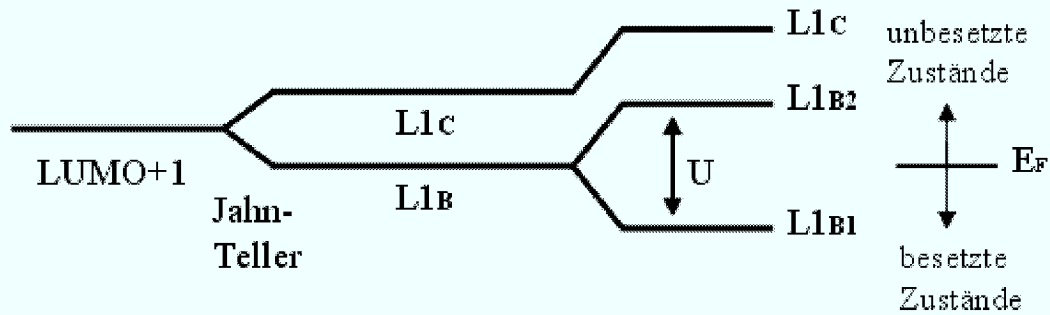


Abbildung 5.14: Aufspaltungsschema des LUMO+1 im C_{36} aufgrund der Cer Dotierung unter Berücksichtigung des Hubbard-Modells.¹⁰

berechtigt, da nach den Tabellen von C.E. Moore [131] bei Elementen, die nah beim Cer im Periodensystem der Elemente stehen, atomare Energieniveaus im relevanten Bereich existieren. In der Tat gibt die Datenbank des “National Institute of Standards and Technology“ [132] für Cer eine Vielzahl von atomaren Energieniveaus an, so daß es sehr gut sein kann, daß der Peak im Bereich um 1,6 V im STS-Spektrum von einem atomaren Energieniveau stammt.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an den Cer dotierten Fullerenen stellt Tabelle 5.2 zusammenfassend dar.

	$Ce@C_{60}$	$Ce@C_{50}$	$Ce@C_{44}$	$Ce@C_{36}$
Energielücke	0,55 eV	0,9 eV	0,9 eV	1,1 eV
Ladungstransfer (mit Hubbard)	3 e^-	3 e^-	3 e^-	3 e^-
Ladungstransfer (ohne Hubbard)	4 e^-	2 e^-	4 e^-	2 e^-

Tabelle 5.2: Übersicht über die aus den verschiedenen STS-Spektren bestimmten Energielücken und den Ladungstransfer mit und ohne Berücksichtigung des Hubbard-Modells für die Cer dotierten Fullerene. Der Fehler der experimentell bestimmten Energielücken beträgt rund $\pm 0,1$ eV.

¹⁰Die Abbildung zeigt nur das Aufspaltungsprinzip und gibt weder die tatsächliche Größe der Aufspaltung noch das Verhältnis zwischen Jahn-Teller-Effekt und Hubbard-U wieder.

Die Tabelle zeigt die anhand der STS-Spektren ermittelte Energielücke für die Cer dotierten Fullerene $Ce@C_{60}$, $Ce@C_{50}$, $Ce@C_{44}$ und $Ce@C_{36}$. Außerdem ist der Ladungstransfer nach dem Hubbard-Modell von jeweils drei Elektronen angegeben. Zum Vergleich dazu ist in der Tabelle zusätzlich der Ladungstransfer angegeben, der für das anfangs erwähnte Modell der abgeschlossenen Elektronenschalen maßgeblich wäre. Dieses Modell, nach dem die elektronische Struktur einer abgeschlossenen Elektronenschale für die Existenz der Energielücke maßgeblich ist, trifft schon deshalb mit ziemlicher Sicherheit nicht zu, weil keine Korrelation zwischen der Größe des Fulleren und der Anzahl der transferierten Elektronen besteht. Es ist deshalb schwer nachzuvollziehen, weshalb einmal vier und ein anderes Mal zwei Elektronen transferiert werden sollten.

Viel wahrscheinlicher ist es im Gegensatz dazu, daß immer drei Elektronen vom Cer auf den Käfig übertragen werden und die Existenz der Energielücke auf die Coulomb-Abstoßung zurückzuführen ist. Das Hubbard-Modell stimmt auch mit dem Verhalten der Energielücke überein, die sich mit kleiner werdender Käfiggröße von $0,55 (\pm 0,1) \text{ eV}$ für $Ce@C_{60}$ bis auf $1,1 (\pm 0,1) \text{ eV}$ für $Ce@C_{36}$ vergrößert. Damit erhalten die Fullerene durch die Dotierung halbleitende Eigenschaften. Außerdem zeigen die berechneten Spektren mit der Berücksichtigung des Hubbard-Modells insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen STS-Spektren. Dies spricht ebenfalls für das Hubbard-Modell. Das Hubbard-Modell liefert auch eine Erklärung für die Existenz einer Energielücke für den Fall eines halb gefüllten Orbitals am Fermi-Niveau. Außerdem wird durch dieses Modell erklärt, warum die dreifache Entartung des t_{1u} -LUMO vom C_{60} zu vier Peaks in der elektronischen Struktur führt.

Kapitel 6

Lanthan und Yttrium dotierte Fullerene

Wie das vorherige Kapitel gezeigt hat, werden im Fall der Fulleren-Dotierung mit einem Cer-Atom drei Elektronen vom Cer zum Käfig transferiert. Interessant ist nun die Frage, ob bereits ein Dotieratom mit einer geringfügig anderen Elektronenkonfiguration als $[Xe]4f^15d^16s^2$ die elektronische Struktur meßbar beeinflußt. Lanthan als Nachbarelement des Cer im Periodensystem der Elemente bietet sich mit der Elektronenkonfiguration $[Xe]5d^16s^2$ deshalb zur Untersuchung dieser Fragestellung an.

Weiterhin ist es interessant zu untersuchen, ob Elemente, die in derselben Gruppe im Periodensystem der Elemente stehen und damit dieselbe Elektronenkonfiguration auf der äußeren Schale besitzen, nur aufgrund des geringfügig anderen Ionenradius die elektronische Struktur des Fulleren beeinflussen. Deshalb wurden auch spektroskopische Messungen an Yttrium dotierten Fullerenen durchgeführt. Yttrium besitzt die Elektronenkonfiguration $[Kr]4d^15s^2$ und sollte deshalb, genau wie Lanthan, bestrebt sein, drei Elektronen an den Fulleren-Käfig abzugeben.

6.1 $La@C_{44}$

Abbildung 6.1 zeigt die topographische Abbildung eines $La@C_{44}$ -Fullerens auf Graphit. Entlang des weißen Pfeils in der topographischen Abbildung wurde ein Höhenprofil erstellt. Demnach besitzt das $La@C_{44}$ -Fulleren einen Durchmesser von etwa 5 Å und ist damit genauso groß, wie die in den Abbildungen 5.8 und 5.9 dargestellten $Ce@C_{44}$ -Fullerene. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da die Größe eines Fulleren vorwiegend durch die Käfigstruktur bestimmt wird. Eine Verzerrung dieser Struktur, wie

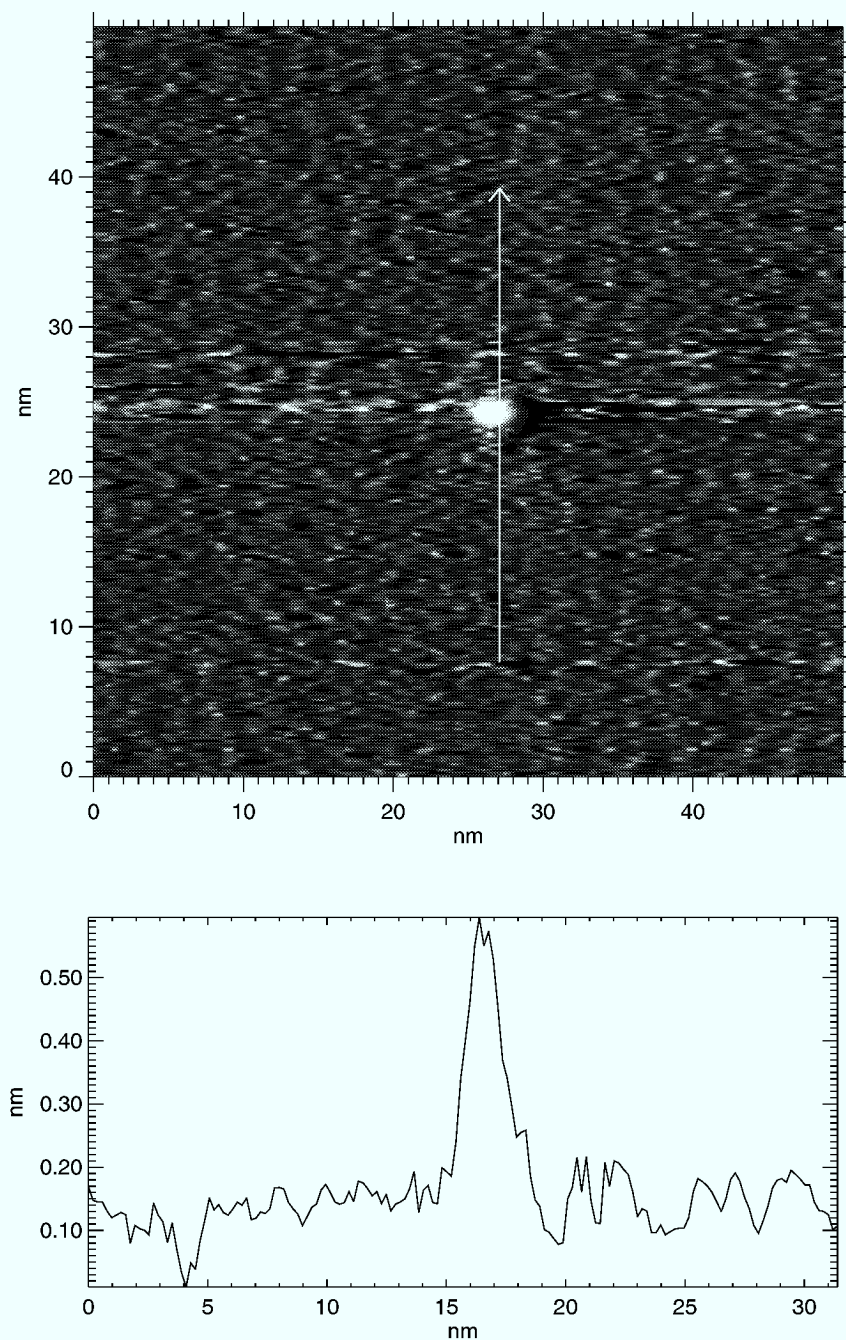


Abbildung 6.1: Oben: Topographische Abbildung eines $La@C_{44}$ -Fullerens auf Graphit ($50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$, $V = -1,2\text{ V}$, $I = 0,5\text{ nA}$, RT). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

sie durch das Einbringen eines Fremdatoms auftreten kann, ist minimal und anhand des Höhenprofils kaum meßbar. Lediglich bei identischen Bedingungen während der STM-Messung, d.h. gleiche Vorgaben für die angelegte Spannung und den angeforderten Tunnelstrom bei ein und derselben Spitze, könnten gegebenenfalls Abweichungen gemessen werden. Dies sagt dann aber trotzdem nichts über den tatsächlichen Durchmesser des Fulleren aus, denn das erstellte Höhenprofil ist abhängig von der elektronischen Struktur des zu untersuchenden Fulleren. So erscheint ein Fulleren, das eine größere lokale Zustandsdichte aufweist, höher, weil sich die Spitze weiter zurückziehen muß, um denselben Stromfluß zu gewährleisten [32,133]. Das Höhenprofil erlaubt also nur einen ungefähren Rückschluß auf den Fullerenndurchmesser.

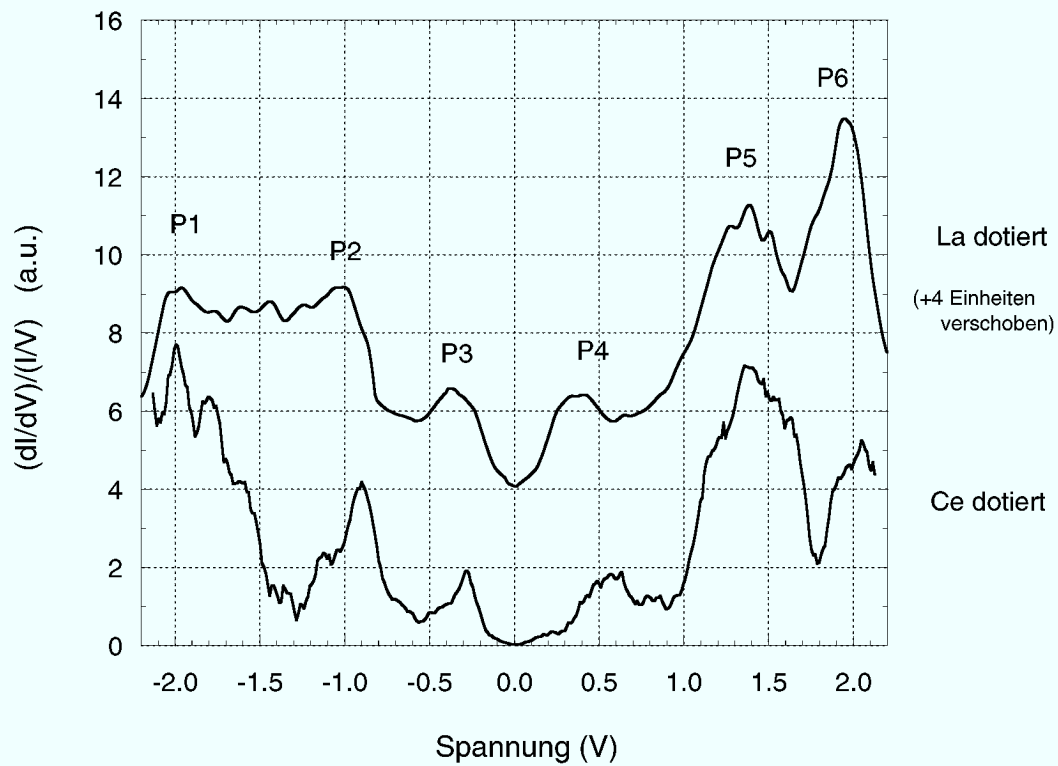


Abbildung 6.2: Spektroskopie an $La@C_{44}$ auf Graphit: Die obere Kurve zeigt das STS-Spektrum für $La@C_{44}$; unten ist zum Vergleich das bereits gezeigte Spektrum für $Ce@C_{44}$ dargestellt.

Die Ergebnisse der STS-Messungen am $La@C_{44}$ zeigt Abbildung 6.2. Die obere Kurve zeigt das STS-Spektrum für $La@C_{44}$ bei Raumtemperatur; die untere Kurve zeigt zum Vergleich das Spektrum für $Ce@C_{44}$.

Beim $La@C_{44}$ sind deutlich 6 Peaks zu erkennen, die willkürlich mit P1 – P6 bezeichnet wurden. Davon liegen drei im Bereich der besetzten Zustände bei $-2,0$ V (P1), $-1,0$ V (P2) und $-0,35$ V (P3). Im Bereich der unbesetzten Zustände liegen ebenfalls 3 Peaks bei $0,4$ V (P4), $1,4$ V (P5) und $1,9$ V (P6). Diese sechs Peaks stimmen positionsmäßig sehr gut mit der Lage der Peakpositionen beim $Ce@C_{44}$ überein. Dies ist einleuchtend, da bei beiden Fullerenen dieselbe Käfigstruktur vorliegt und das Dotieratom in beiden Fällen drei Elektronen an den Käfig abgibt. Lanthan ist mit seiner Elektronenkonfiguration bestrebt, alle drei Elektronen abzugeben. Interpretieren läßt sich das gemessene STS-Spektrum des $La@C_{44}$ analog zu dem Spektrum des $Ce@C_{44}$. Unter Berücksichtigung des Hubbard-Modells ist demnach auch $La@C_{44}$ nicht metallisch und kann als halbleitend bezeichnet werden. Die Energielücke beim $La@C_{44}$ ist mit $0,75$ eV allerdings geringfügig kleiner als die des $Ce@C_{44}$ mit $0,9$ eV.

6.2 $La@C_{60}$

Mit Lanthan endohedral dotierte C_{60} -Fullerene zeigen die Abbildungen 6.3 und 6.4. Die drei $La@C_{60}$ -Fullerene in Abbildung 6.3 sind in einem Dreieck angeordnet. Es wäre denkbar, daß die Fullerene miteinander wechselwirken. Dies ist jedoch aufgrund des großen Abstandes (≥ 10 Å) ziemlich unwahrscheinlich. Sehr wahrscheinlich ist ein Punktdefekt in der Oberfläche des Graphitsubstrats für die Anordnung der Fullerene verantwortlich. Ein Liniendefekt könnte auch die Anordnung der insgesamt vier $La@C_{60}$ -Fullerene in Abbildung 6.4 erklären.

Aus dem Höhenprofil in Abbildung 6.3 ergibt sich ein Durchmesser von etwa 7 Å für $La@C_{60}$. Damit scheinen die $La@C_{60}$ -Fullerene einen größeren Durchmesser zu besitzen als die undotierten C_{60} -Fullerene, dessen, anhand des Höhenprofils bestimmten, Durchmesser etwas mehr als 6 Å betrug. Durch die Dotierung kann sich der Durchmesser eines Fullerenes jedoch nicht signifikant ändern. Denkbar ist lediglich eine kleine Änderung, die durch das Einbringen von zusätzlichen Ladungsträgern verursacht wird und zu einer Änderung der wirkenden elektrostatischen Kräfte im Käfig führt. Tatsächlich gibt das Lanthan auch hier drei Elektronen an den C_{60} -Käfig ab [134]. Die Ursache für den scheinbar bedeutend größeren Durchmesser des $La@C_{60}$ kann daher nur eine deutlich bessere Leitfähigkeit des $La@C_{60}$ sein. Es müssen also Zustände direkt an der Fermikante existieren, die zu einer guten Leitfähigkeit des $La@C_{60}$ führen, so daß sich die

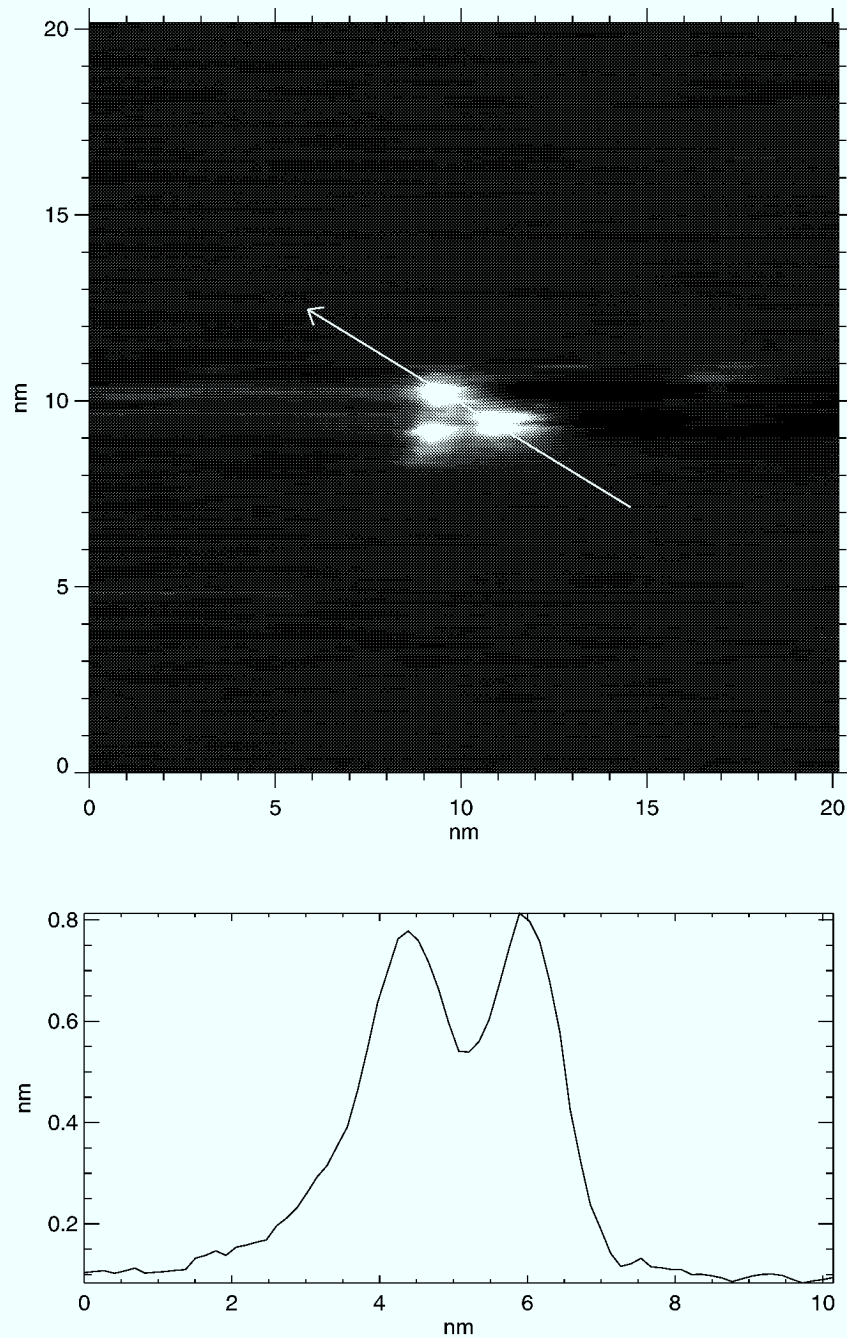


Abbildung 6.3: Oben: Topographische Abbildung dreier $La@C_{60}$ -Fullerene auf Graphit ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $V = -0,50\text{ V}$, $I = 0,40\text{ nA}$, RT). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

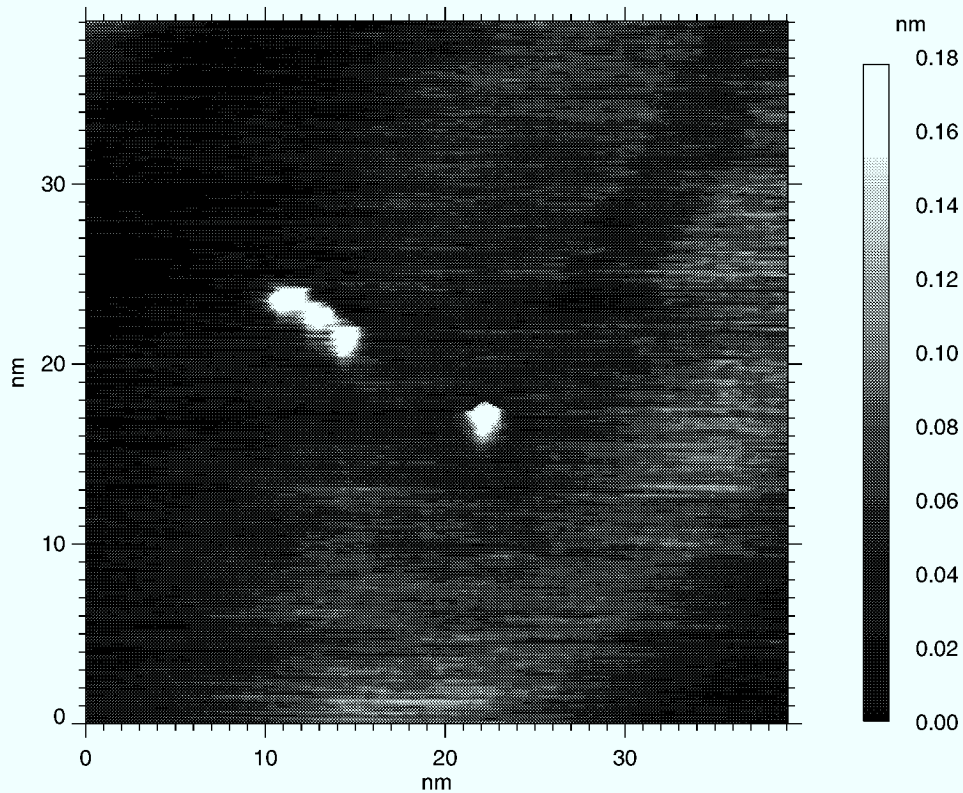
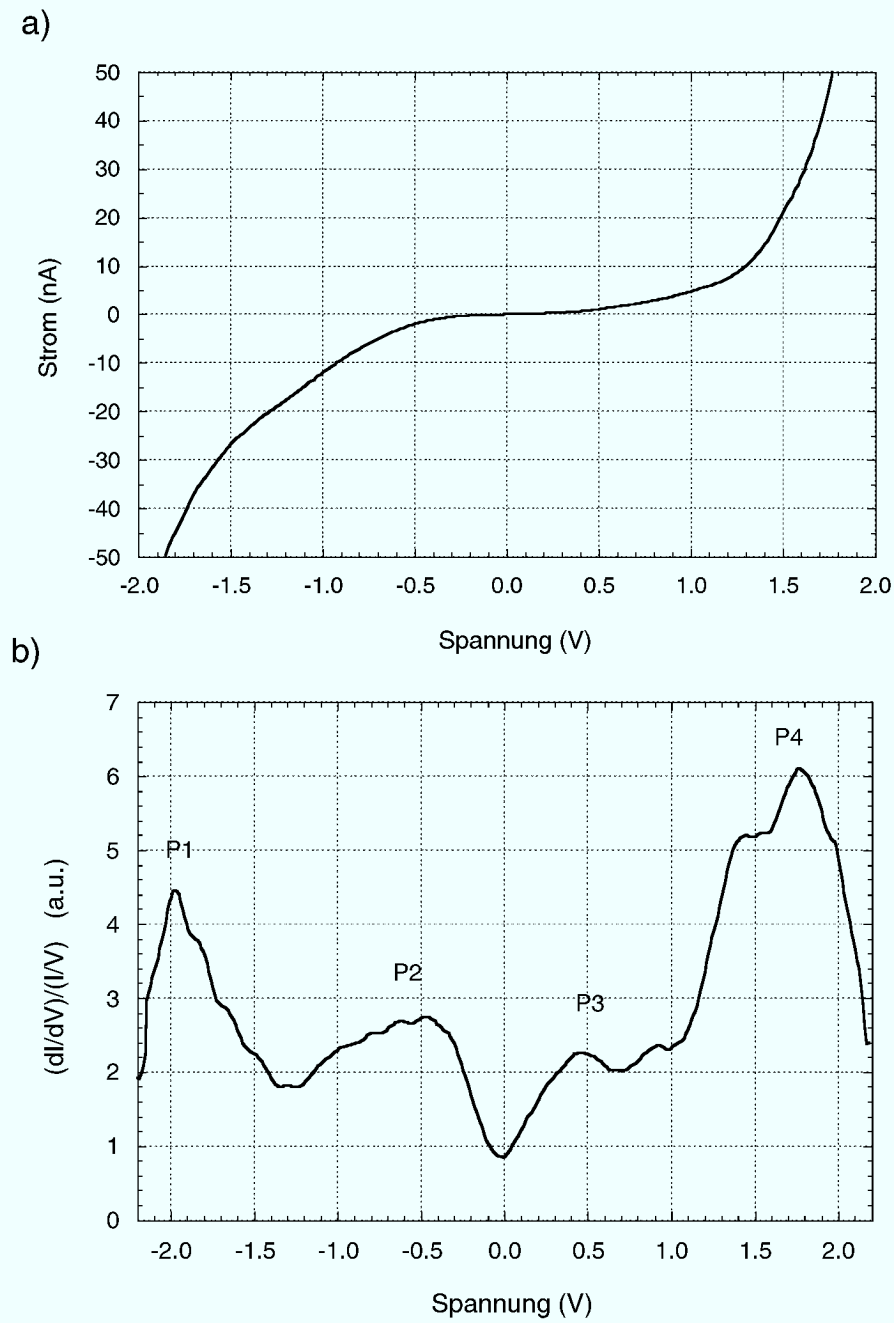


Abbildung 6.4: Topographie von $La@C_{60}$ auf Graphit ($39\text{ nm} \times 39\text{ nm}$, $V = -0,50\text{ V}$, $I = 0,30\text{ nA}$, RT).

Spitze bei vorgegebenem Sollstrom weiter zurückziehen muß und das Fulleren dadurch höher erscheint.

Eine metallische Leitfähigkeit des $La@C_{60}$ auf Graphit zeigen tatsächlich die durchgeführten Spektroskopiemessungen. Abbildung 6.5 stellt die Ergebnisse der STS-Messungen bei Raumtemperatur dar. Die I-V-Kennlinie besitzt im Gegensatz zum reinen C_{60} keinen Bereich, wo trotz einer angelegten Spannung kein Tunnelstrom fließt (vgl. Abb. 3.9 und 3.10). Es liegt also keine Energielücke vor. Dies ist auch gut anhand des STS-Spektrums vom $La@C_{60}$ in Abbildung 6.5 b zu erkennen, bei der keine Energielücke auszumachen ist. Zunächst scheint dieses Verhalten des $La@C_{60}$ ungewöhnlich. Plausibel ist erstmal auch hier ein Transfer von drei Elektronen. Doch nach dem Hubbard-Modell müßte aufgrund der Coulomb-Abstoßung eine Energielücke entstehen. Diese ist jedoch nicht vorhanden. Folglich muß die Coulomb-Abstoßung kleiner sein als

Abbildung 6.5: Spektroskopie an $La@C_{60}$:

a) I-V-Kennlinie

b) STS-Spektrum von $La@C_{60}$.

die Bandbreite der Zustände. Die Ursache hierfür ist die größere Bewegungsfreiheit des Lanthanatoms im C_{60} -Käfigs. Während das Lanthanatom im Inneren des C_{44} -Käfigs nur entlang einer Längsachse schwingen kann, ist im C_{60} -Käfig die Bewegung entlang einer Trajektorie möglich [77,87]. Da durch diese Bewegung die Elektronen leicht über das $La@C_{60}$ abfließen können, was einhergeht mit einer größeren Bandbreite der Zustände, setzt aufgrund der nun nur teilweise gefüllten Zustände eine metallische Leitfähigkeit ein.

Daß im Fall der Dotierung der Fullerene mit einem Cer Atom keine metallische Leitfähigkeit eintritt, liegt vermutlich an den unterschiedlichen Schwingungsmoden des Cer-Atoms im Fullerenkäfig. Eine eingeschränkte Bewegungsmöglichkeit des Cer-Atoms würde dann die Entstehung einer Energielücke erklären. Dafür spricht die Tatsache, daß die Größe der Energielücke bei den Cer dotierten Fullerenen mit kleiner werdender Käfiggröße zunimmt. Ebenfalls wäre es möglich, daß die unbesetzten 4f- bzw. 5d-Orbitale des Cer aufgrund ihres starken Einflusses auf die elektronische Struktur des Käfigs für die Entstehung der Energielücke verantwortlich sind.

6.3 $Y@C_{60}$

Im Rahmen der Messungen an endohedral dotierten Fullerenen wurden abschließend auch topographische und spektroskopische Untersuchungen an $Y@C_{60}$ bei tiefen Temperaturen ($T = 27\text{ K}$) durchgeführt. Zwei dieser $Y@C_{60}$ -Fullerene sind in Abbildung 6.6 zu sehen. Die scheinbare Höhe des $Y@C_{60}$ ist fast genauso groß, wie der des $La@C_{60}$, so daß vermutet werden kann, daß auch $Y@C_{60}$ metallisch ist.

Die STS-Messungen am $Y@C_{60}$ zeigen in der Tat die metallische Leitfähigkeit. Deutlich zeigt dies die I-V-Kennlinie in Abbildung 6.7 a. Sobald eine Spannung anliegt, fließt sofort ein von Null verschiedener Tunnelstrom. Auch die elektronische Struktur des $Y@C_{60}$ in Abbildung 6.7 b weist keine Energielücke auf. Die Peaks P1 und P2 sind, wie auch schon die Peaks P2 und P3 im STS-Spektrum des $La@C_{60}$, aus den Zuständen des t_{1u} -Orbitals des C_{60} abgeleitet. Da die Fermi-Energie, wie auch schon beim $La@C_{60}$, inmitten eines Zustandes liegt, führt dies auch hier zu der metallischen Leitfähigkeit. Dies steht im Widerspruch zu DFT-Rechnungen von Lu et al. [135,136], wonach das Yttrium nur seine zwei 5s-Elektronen an den C_{60} -Käfig abgibt. Glaubwürdiger ist anhand der gemessenen Spektren allerdings auch hier die Annahme eines Ladungstransfers von drei Elektronen.

Da Yttrium im Periodensystem der Elemente über Lanthan steht, erwartet man ein ähnliches Verhalten von $Y@C_{60}$ und $La@C_{60}$. Allerdings muß berücksichtigt wer-

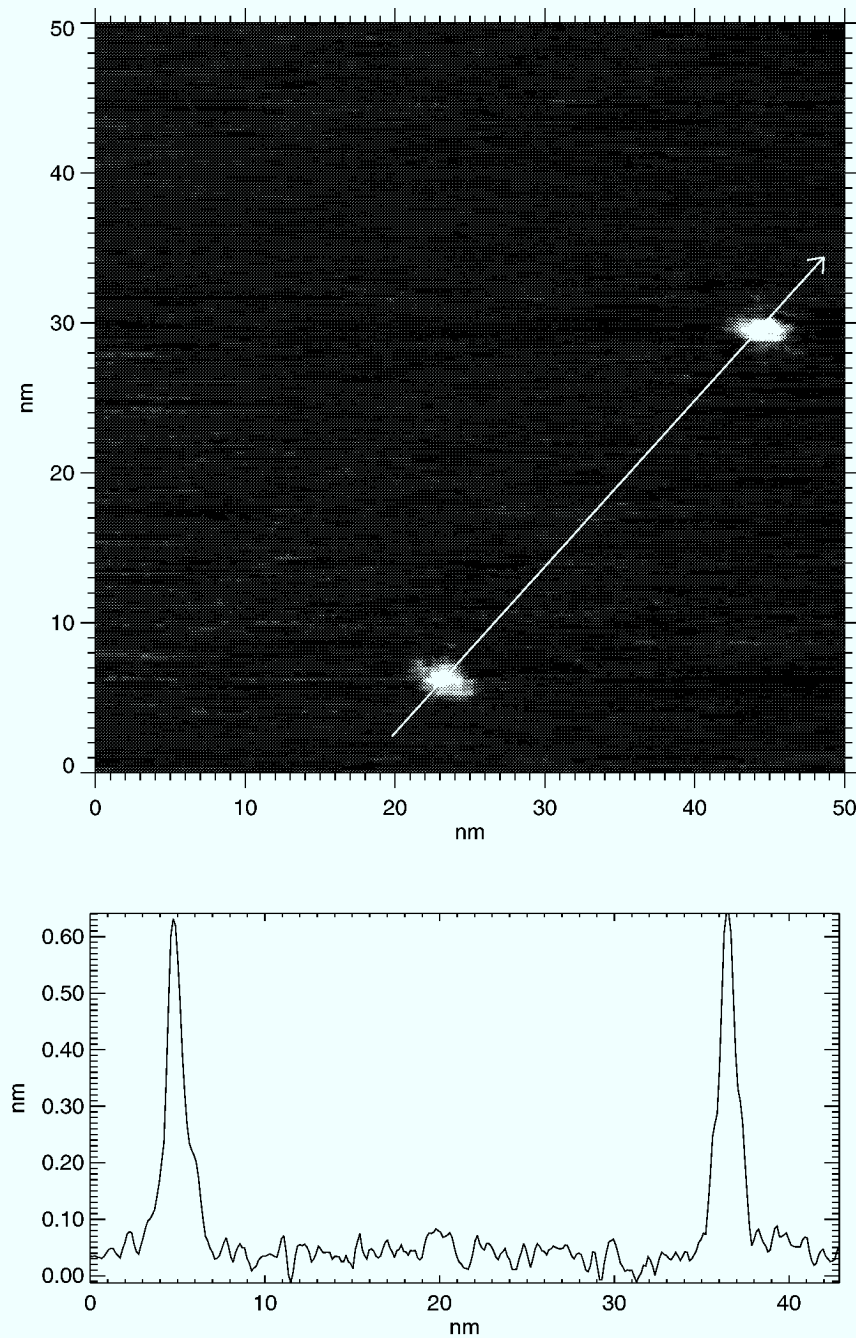


Abbildung 6.6: Oben: Topographische Abbildung zweier $Y@C_{60}$ -Fullerene auf Graphit ($50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$, $V = -0,40\text{ V}$, $I = 0,90\text{ nA}$, $T = 27\text{ K}$). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

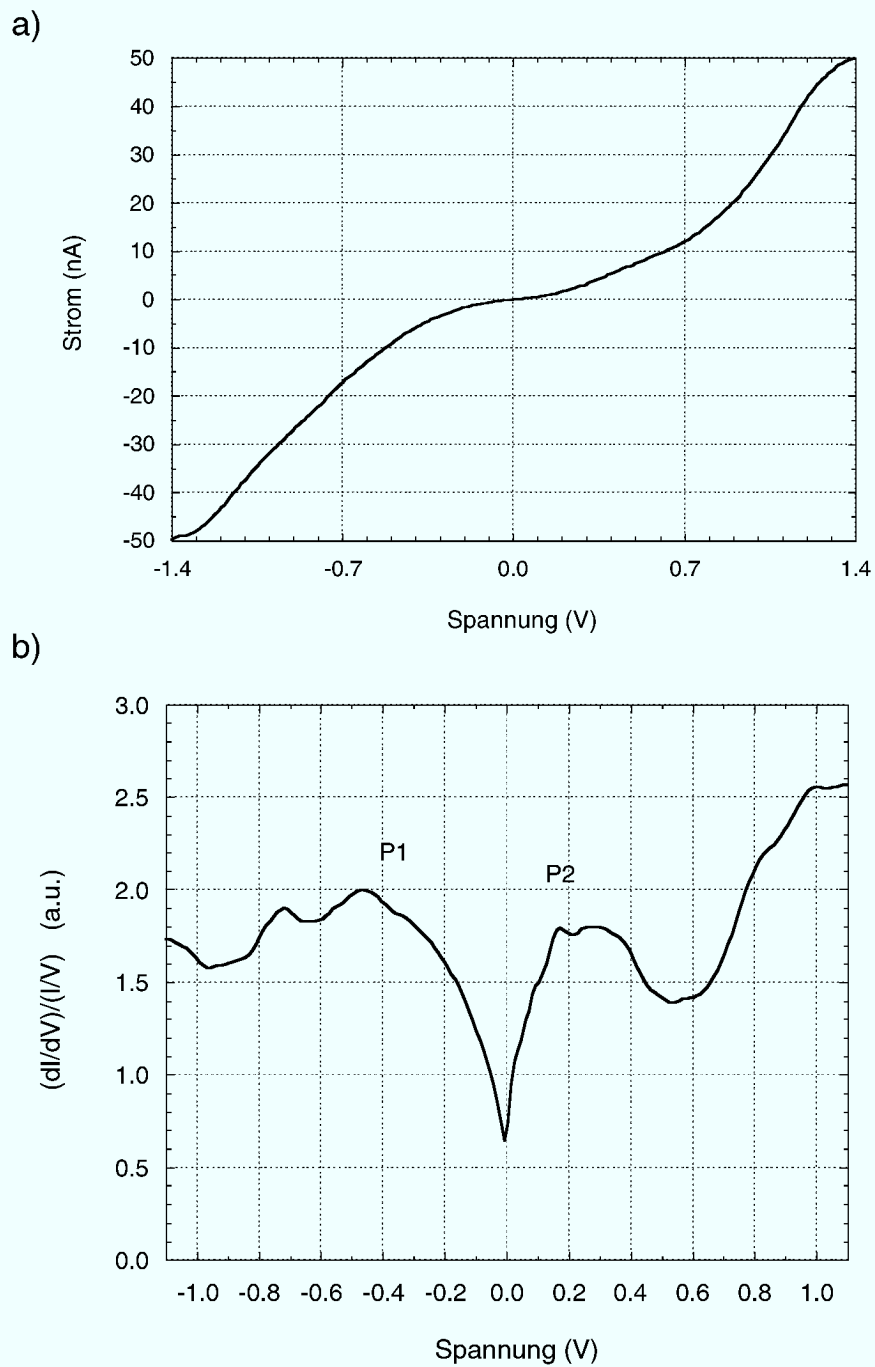


Abbildung 6.7: Spektroskopie an $Y@C_{60}$ bei $T = 27\text{ K}$:

a) I-V-Kennlinie

b) STS-Spektrum von $Y@C_{60}$.

den, daß die Messungen am $Y@C_{60}$ bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden sind, wohingegen die $La@C_{60}$ -Messungen bei Raumtemperatur stattfanden. Tieftemperaturmessungen von G. Kann [32] am $La@C_{60}$ zeigen, daß die metallische Leitfähigkeit des $La@C_{60}$ bei Temperaturen unterhalb von 28 K aufgrund des Ausfrierens der Schwingungen schlagartig verlorengeht und sich eine Energielücke von 40 meV auftut [32,87,137]. Wie die Tieftemperaturmessungen zeigen, ist dies jedoch bei $Y@C_{60}$ nicht der Fall. Das ist verwunderlich, da Lanthan und Yttrium die gleiche Valenzelektronenkonfiguration besitzen. Unterschiedlich ist bei den beiden Elementen die Masse (Atommasse Yttrium: 99, Atommasse Lanthan: 139) und der Ionenradius mit 1,04 Å für Yttrium und 1,17 Å für Lanthan [138]. Aufgrund der geringeren Masse des Yttriumatoms müßte im Fall des $Y@C_{60}$ die Energielücke sogar schon bei Temperaturen um 40 K auftreten. Da der Effekt der auftretenden Energielücke beim $La@C_{60}$ allerdings klein ist, wäre es gut möglich, daß er im Fall des $Y@C_{60}$ so klein ist, daß er im Rahmen der Meßgenauigkeit untergeht und nicht mehr aufzulösen ist.

Insgesamt sind die Energielücken, die mit den STS-Messungen bestimmt worden sind, deutlich kleiner als die Energielücken, die mittels Photoemissionsmessungen (PES) in Kombination mit inverser Photoemission (IPES) gemessen werden. So wurde beispielsweise die C_{60} -Energielücke mit PES/IPES in einem Bereich von 3,3 eV bis 3,8 gemessen eV [100–104]. Die Ursache für die deutlich größere Energielücke, die sich aus den PES/IPES-Messungen ergibt, liegt im Meßverfahren begründet.

Um Informationen über die elektronische Struktur des C_{60} zu erhalten, wird das Fulleren bei der Photoemission mit monochromatischem Licht der Energie $h\nu$ bestrahlt. Das Photon wird absorbiert und die Energie wird auf ein Elektron übertragen. Das Elektron kann nur dann emittiert werden, wenn die Energie des einfallenden Photons mindestens so groß ist, wie die Summe der Bindungsenergie und der Austrittsarbeit des Elektrons. Es gilt also für die kinetische Energie des emittierten Elektrons

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi. \quad (6.1)$$

Dabei ist $h\nu$ die Energie des Photons, E_B die Bindungsenergie des Elektrons relativ zum Fermi-niveau und Φ die Austrittsarbeit. Die emittierten Elektronen können nun anhand ihrer kinetischen Energien detektiert werden, so daß Rückschlüsse auf die Bindungsenergie der Elektronen und damit auf die elektronische Struktur möglich sind. Der Prozeß der Photoemission kann in einem Drei-Stufen-Modell beschrieben werden [105,106]. Die drei Schritte sind hierbei die Anregung des Elektrons, der Transport zur Oberfläche und schließlich das Verlassen der Probe. Beim Verlassen des Fulleren wird aus diesem Grund nicht der Grundzustand des Fulleren detektiert, sondern der

N-1-Zustand, da das emittierte Elektron nun im Fulleren fehlt.

Die inverse Photoemission ist im Prinzip ein Umkehrprozeß der direkten Photoemission. Anstelle von einem Photon wird das Fulleren mit einem Elektron beschossen. Das Elektron kann nun einen Zustand oberhalb des Vakuum-Niveaus besetzen. Das angeregte Elektron fällt anschliessend in einen freien Zustand zwischen Vakuum-Niveau und Fermi-Energie. Dabei wird ein Photon emittiert. Das Photon verlässt einen N+1-Zustand, weshalb auch hier nicht der Grundzustand des Fulleren detektiert wird.

Um die Energielücke des C_{60} -Fullerens zu bestimmen, muß das mittels Photoemission gemessene Spektrum, das die besetzten Zustände mißt, mit dem Spektrum der inversen Photoemission kombiniert werden. Dann kann aus dem Abstand zwischen HOMO und LUMO die Energielücke abgelesen werden. Wenn Metalle untersucht werden, werden die beiden Spektren anhand der Fermikante kombiniert. Da bei nicht metallischen Systemen wie den Fullerenen keine Fermikante detektiert werden kann, muß vorher eine Eichung durchgeführt werden. Diese Eichung kann einen Fehler bei der Bestimmung der Energielücke zur Folge haben. Dieser ist jedoch kleiner als 0,2 eV und fällt damit nicht ins Gewicht [107].

Die mittels PES und IPES bestimmte Energielücke muß aber größer sein, als die tatsächliche Energielücke des Grundzustandes, da bei der Photoemission, wie bereits erwähnt, der N-1-Zustand und bei der inversen Photoemission der N+1-Zustand gemessen wird. Deshalb erwartet man aus theoretischen Berechnungen eine kleinere Energielücke. Tatsächlich sagen Bandstrukturberechnungen von E.L. Shirley et al. [108], die für den N-Zustand durchgeführt werden, eine Energielücke von 2,15 eV für das C_{60} -Fulleren vorher und bestätigen damit die Erwartungen.

Bei der Bestimmung der Energielücke mittels STS-Messungen tritt der Effekt der Messung des N-1-Zustandes bzw. des N+1-Zustandes nicht in der Weise wie in der Photoemission auf, weil die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Wellenfunktionen des ungestörten Systems beschrieben werden. Der Tunnelprozeß stört das System nur minimal. Dies ist auch der Grund, warum das Tunneln überhaupt in der in Kapitel 2 dargestellten Weise beschrieben werden kann. Die Energielücke von dem gemessenen STS-Spektrum des C_{60} müßte deshalb mit der berechneten Energielücke übereinstimmen. Tatsächlich ist die Energielücke jedoch geringfügig kleiner. Als Grund für die kleinere Energielücke des C_{60} bei den STS-Messungen kommt sowohl die, wenn auch geringe Wechselwirkung des Fulleren mit dem Graphit, als auch der Einfluß der Tunnelspitze und des von ihr ausgehenden Feldes ($10^8 \frac{V}{m} - 10^9 \frac{V}{m}$) in Betracht.

Abschließend läßt sich festhalten, daß die Messungen an den endohedralen Fullerenen auch die Grenzen des Ladungstransferbildes aufzeigen. Möglich wäre auch, daß

verschiedene Hybridisierungen des Dotieratoms für das unterschiedliche Leitungsverhalten der endohedralen Fullerene verantwortlich sind.

Kapitel 7

Das Heterofulleren $C_{59}N$

Nachdem der Einfluß der endohedralen Dotierung auf die elektronische Struktur der Fullerene nun bereits untersucht worden ist, wäre es jetzt auch interessant, Messungen an Fullerenen mit einem Fremdatom in der Käfigstruktur selbst durchzuführen. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Heterofulleren $C_{59}N$ topographisch und spektroskopisch untersucht.

7.1 $(C_{59}N)_2$

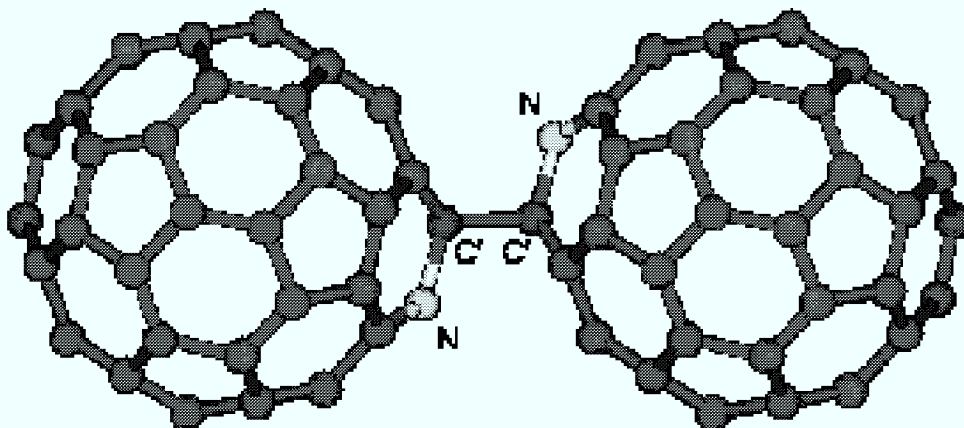


Abbildung 7.1: Molekulare Struktur des Heterofullerens $(C_{59}N)_2$ [140].

Im $C_{59}N$ wurde ein Kohlenstoffatom in der Käfigstruktur des C_{60} -Fullerens durch ein Stickstoffatom ersetzt. Strukturell ist das $C_{59}N$ dem C_{60} daher sehr ähnlich, aber es

werden deutliche Unterschiede in der elektronischen Struktur erwartet [139]. Durch die Substitution eines Kohlenstoffatoms im C_{60} -Käfig durch ein Stickstoffatom, wird ein zusätzliches Elektron in das Fulleren eingebracht. Aus energetischen Gründen bilden sich $(C_{59}N)_2$ -Moleküle.

Abbildung 7.1 zeigt das Heterofulleren $(C_{59}N)_2$. Die Bindung zwischen den beiden $C_{59}N$ -Fullerenen bildet sich zwischen zwei Kohlenstoffatomen aus, die dem Stickstoffatom benachbart sind. Diese Bindung ist eine Einfachbindung. Das zusätzliche Elektron des Stickstoffs bleibt dabei teilweise lokal am Stickstoffatom, geht aber auch auf das benachbarte Kohlenstoffatom über.

7.2 Probenpräparation

Das $(C_{59}N)_2$ lag in Pulverform vor, welches von der Hirsch Gruppe an der Universität Erlangen mittels eines neuartigen Syntheseverfahrens hergestellt wurde [141].

Um diese Heterofullerene mit dem STM zu untersuchen, wurde das $(C_{59}N)_2$ -Pulver unter Vakuumbedingungen in der STM-Anlage verdampft und auf Graphit deponiert [142–145]. Dazu wurde ein 3,5 cm langes Glasröhrchen mit einem Außendurchmesser von 3,0 mm und einem Innendurchmesser von 1,0 mm mit Wolframdraht umwickelt. Nach dem Ausgasen wurde das $(C_{59}N)_2$ -Pulver eingefüllt und das Glasröhrchen kurzzeitig auf etwa 200°C erhitzt. Anschließend wurde das Glasröhrchen mit dem $(C_{59}N)_2$ -Pulver auf etwa 700°C erhitzt und die zu bedampfende Graphitprobe in einer Entfernung von etwa 2 cm vor der Öffnung des Glasröhrchens plziert. Damit die Graphitoberfläche nicht mit Wolfram verunreinigt wird, wurde der glühende Wolframdraht mit Hilfe eines Tantalblechs abgeschirmt. Die Depositionsrate betrug bei diesem Aufbau etwa 20 % einer Monolage pro Stunde. Nach einer Aufdampfzeit von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden wurde die Graphitprobe mit dem STM topographisch und spektroskopisch untersucht.

7.3 Topographie

Eine vollständig mit $C_{59}N$ -Fullerenen bedeckte Graphitoberfläche zeigt die topographische Abbildung 7.2. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Fullerene hexagonal anordnen. Aus diesem Bild ist allerdings nicht zu entnehmen, ob die Fullerene noch als Dimere vorliegen. Denn ist es nicht auszuschließen, daß die Bindung zwischen den zwei $C_{59}N$ -Fullerenen des Dimers während des Depositionsprozesses aufgebrochen ist. Um

dies genauer zu untersuchen, wurden auch Oberflächen mit geringeren Depositionsraten untersucht.

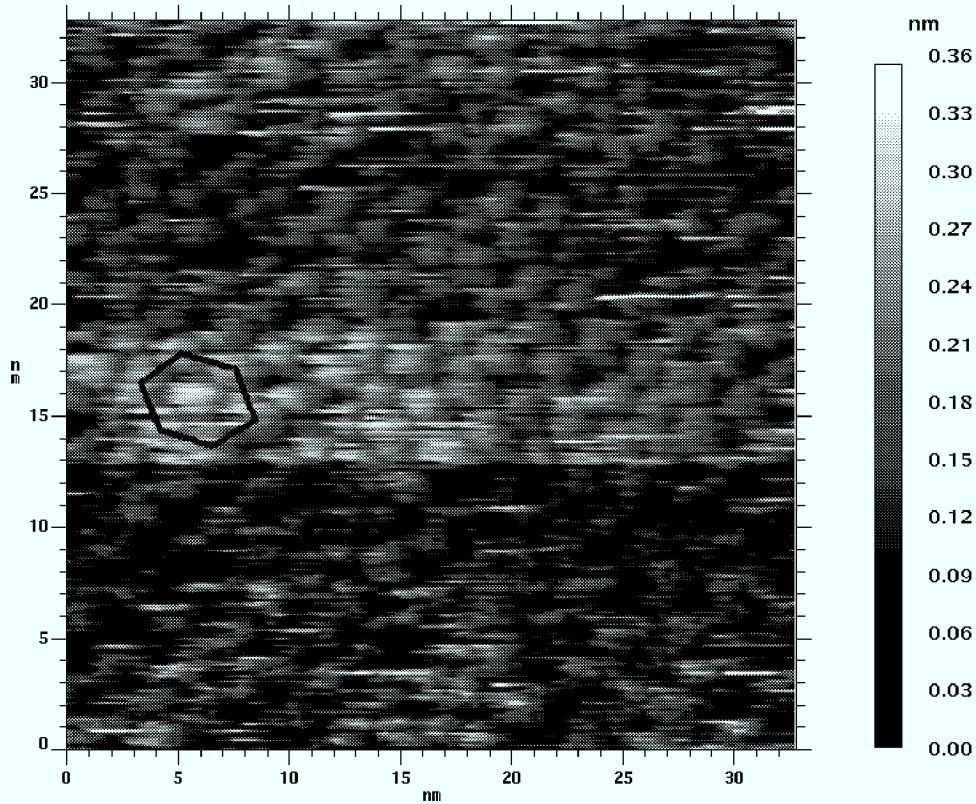


Abbildung 7.2: Die topographische Abbildung zeigt, daß die Graphitoberfläche vollständig mit $C_{59}N$ -Fullerenen bedeckt ist, die sich lokal hexagonal anordnen ($32,8 \text{ nm} \times 32,8 \text{ nm}$, $V = -1,20 \text{ V}$, $I = 0,60 \text{ nA}$).

Die STM-Messungen zeigten nur im Ausnahmefall zwei $C_{59}N$ -Fullerene nebeneinander (vgl. Abb. 7.3). In der Regel wurden jedoch, wie in Abbildung 7.4 dargestellt, einzelne Fullerene auf der Graphitoberfläche beobachtet, d.h. die Einfachbindung zwischen den beiden $C_{59}N$ -Fullerenen im Dimer muß während des Depositionsprozesses aufgebrochen sein. Im Gegensatz zu den endohedralen Fullerenen sind die $C_{59}N$ -Monomere auf der Graphitoberfläche relativ stabil, d.h. die Position der Monomere blieb während vieler Scans über die Probenoberfläche konstant, wohingegen die endohedralen Fullerene wesentlich instabiler waren.

Wang et al. [146,147] zeigten bereits mit ihren STM-Messungen an deponierten

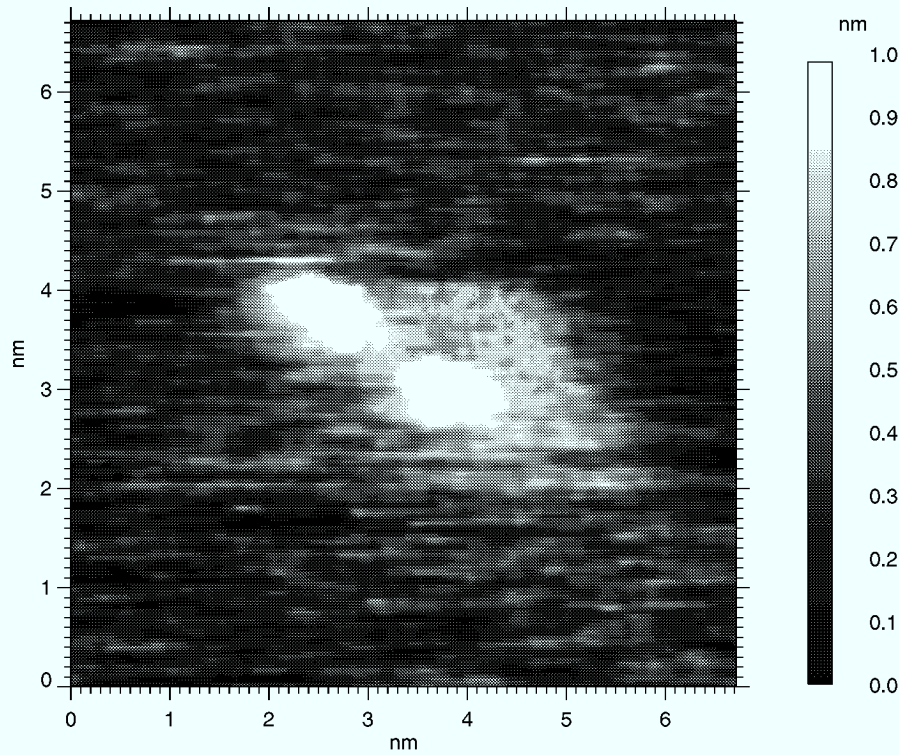


Abbildung 7.3: Topographische Abbildung zweier $C_{59}N$ -Fullerene auf Graphit ($6,7 \text{ nm} \times 6,7 \text{ nm}$, $V = -0,60 \text{ V}$, $I = 0,60 \text{ nA}$).

einzelnen C_{60} -Fullerenen auf Silizium, daß zwischen den Fullerenen und der Si(111)- 7×7 -Oberfläche eine sehr starke Wechselwirkung herrscht [148]. Butcher et al. [149] demonstrierten dies auch für $C_{59}N$ und bewiesen damit, daß das $C_{59}N$ in der Regel als Monomer vorliegt, wenn es auf einer Siliziumoberfläche deponiert wird. Die Monomere sind in diesem Fall unbeweglich, können nicht diffundieren und keine Dimere mehr bilden. Die Wechselwirkung der Monomere mit der Siliziumoberfläche ist sehr stark. Diese Ergebnisse sind zwar nicht ohne weiteres auf Graphit als Substrat übertragbar, aber dennoch scheint es eine Wechselwirkung der $C_{59}N$ -Monomere mit dem Graphit zu geben, die größer als die der endohedralen Fullerene auf der Graphitoberfläche ist. Eine Erklärung für die Wechselwirkung des $C_{59}N$ -Monomers mit der Graphitoberfläche ist, daß sich eine Bindung zwischen dem $C_{59}N$ -Monomer und einem Kohlenstoffatom an der Graphitoberfläche ausbildet. Damit ersetzt das Graphit das zweite $C_{59}N$ -Monomer als Bindungspartner.

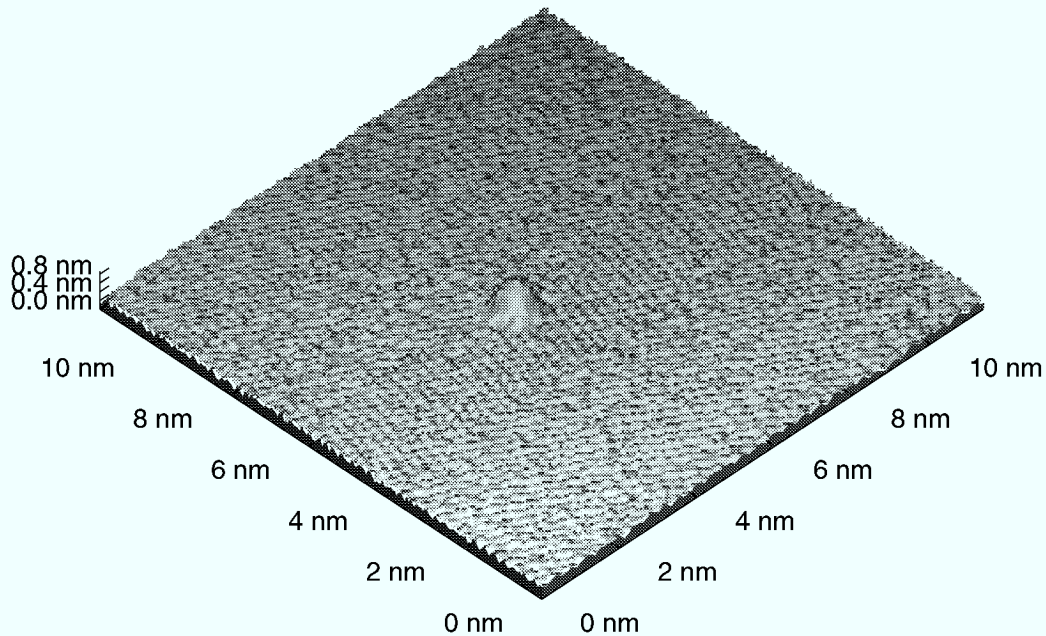


Abbildung 7.4: Dreidimensionale Darstellung der topographischen Abbildung eines $C_{59}N$ -Fullerens auf atomar aufgelöster Graphitoberfläche ($11,4 \text{ nm} \times 11,4 \text{ nm}$, $V = -0,50 \text{ V}$, $I = 0,70 \text{ nA}$).

Während es nicht gelungen ist, bei den Topographiemessungen der endohedralen Fullerene gleichzeitig das Graphit atomar aufgelöst abzubilden, gelang dies, wie Abbildung 7.4 zeigt, für das $C_{59}N$ ziemlich gut. Ein Grund hierfür ist die größere Stabilität des $C_{59}N$ -Monomers, die durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Wechselwirkung des Monomers mit der Substratoberfläche zustande kommt. Dadurch, daß das $C_{59}N$ -Monomer stabil auf der Graphitoberfläche sitzt, kann diese Stelle sehr oft mit der Spitze gescannt werden, ohne die Position des Fulleren zu verlieren. Dadurch bleibt experimentell viel mehr Zeit, um ideale – auch spitzenabhängige – Parameter für die atomare Auflösung zu finden. Dagegen werden leicht bewegliche Fullerene oft von der Spitze weggeschoben; erst recht, wenn die Spitze dicht über der Probenoberfläche scannt und dann ein Fulleren mit einer Höhe von rund $6 \text{ \AA}$ als hoher Berg erscheint. Die Spitze muß sich jedoch dicht über der Probenoberfläche befinden, um die atomare Korrugation

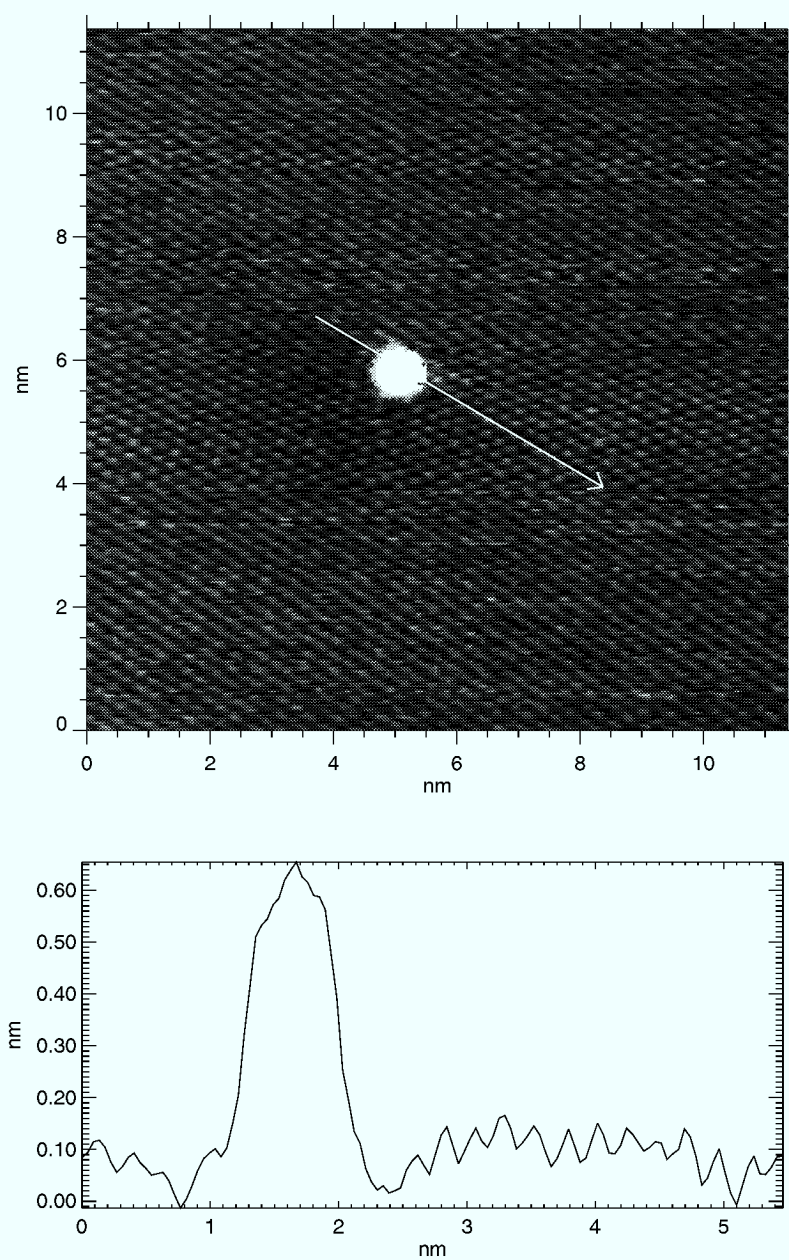


Abbildung 7.5: Oben: Topographische Abbildung eines $C_{59}N$ -Fullerens auf atomar aufgelöster Graphitoberfläche ($11,3 \text{ nm} \times 11,3 \text{ nm}$, $V = -0,50 \text{ V}$, $I = 0,70 \text{ nA}$). Unten: Erstelltes Höhenprofil entlang des weißen Pfeils im Topographiebild.

überhaupt erfassen zu können.

Eine weitere Voraussetzung für die atomare Auflösung des Graphitgitters ist die Verwendung einer extrem scharfen Spitze, denn eine flachere Spitze kann die atomare Korrugation nicht wiedergeben und deshalb keine atomare Auflösung liefern. Für spektroskopische Messungen ist eine scharfe Spitze jedoch weniger geeignet, da sich sehr hohe Felder aufbauen, die die Struktur der Spitze zerstören und sie damit abflachen, so daß sie für topographische Abbildungen mit erwünschter atomarer Auflösung unbrauchbar geworden ist. Ebenfalls ergeben sich keine verwertbaren Spektroskopiedaten, wenn sich die Struktur der Spitze während der Messung eines STS-Spektrums ändert.

Die Struktur des $C_{59}N$ konnte allerdings nicht aufgelöst werden. Die Ursache hierfür ist, daß die Proben mit dem verwendeten STM nur etwa bis zu einer Temperatur von $T = 25\text{ K}$ gekühlt werden können. Diese reicht offenbar noch nicht aus, um die noch vorhandene Rotation des Fullerenes, die trotz Bindung problemlos um die senkrechte Bindungsachse möglich ist, auf der Graphitoberfläche einzufrieren.

Ein Höhenprofil über das in Abbildung 7.5 dargestellte $C_{59}N$ -Monomer zeigt, daß die $C_{59}N$ -Fullerene mit einem Durchmesser von $6,4\text{ Å}$ etwa genauso groß erscheinen wie die C_{60} -Fullerene. Im Höhenprofil ist außer dem $C_{59}N$ -Fulleren als deutlicher Peak auch die Graphitstruktur anhand der vielen kleinen Peaks zu erkennen.

7.4 Spektroskopie

In einem vereinfachten Bild nehmen Fink et. al. [150] an, daß $C_{59}N$ -Fullerene metallisch leitend sein müßten, da durch die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom ein zusätzliches Elektron in den Käfig eingebracht worden ist. Aufgrund der Ausführungen, die in dieser Arbeit zu den endohedralen Fullerenen gemacht worden sind, würde man jedoch eher annehmen, daß auch hier eine Energielücke vorliegt.

Das STS-Spektrum von $C_{59}N$ gibt die durchgezogene Linie in Abbildung 7.6 wieder. Zum Vergleich ist auch die Struktur von C_{60} gestrichelt eingezeichnet. Es fällt auf, daß das Spektrum des $C_{59}N$ sehr ähnlich mit dem des C_{60} ist. Zu diesem Resultat kommen schließlich auch J. Fink et al. [150], die spektroskopische Messungen mittels Photoemission an C_{60} und $(C_{59}N)_2$ durchführten. Weichröntgenspektroskopiemessungen von A. Karl [151] ergaben ebenfalls eine starke Ähnlichkeit der Spektren. Im Spektrum des Heterofullerenes sahen alle aber zusätzliche Strukturen. Dies ist im gemessenen STS-Spektrum auch der Fall. Sie lassen sich, wie auch bei den endohedral dotierten Fullerenen, durch eine Symmetrierniedrigung erklären, die durch das Dotieratom verursacht wird.

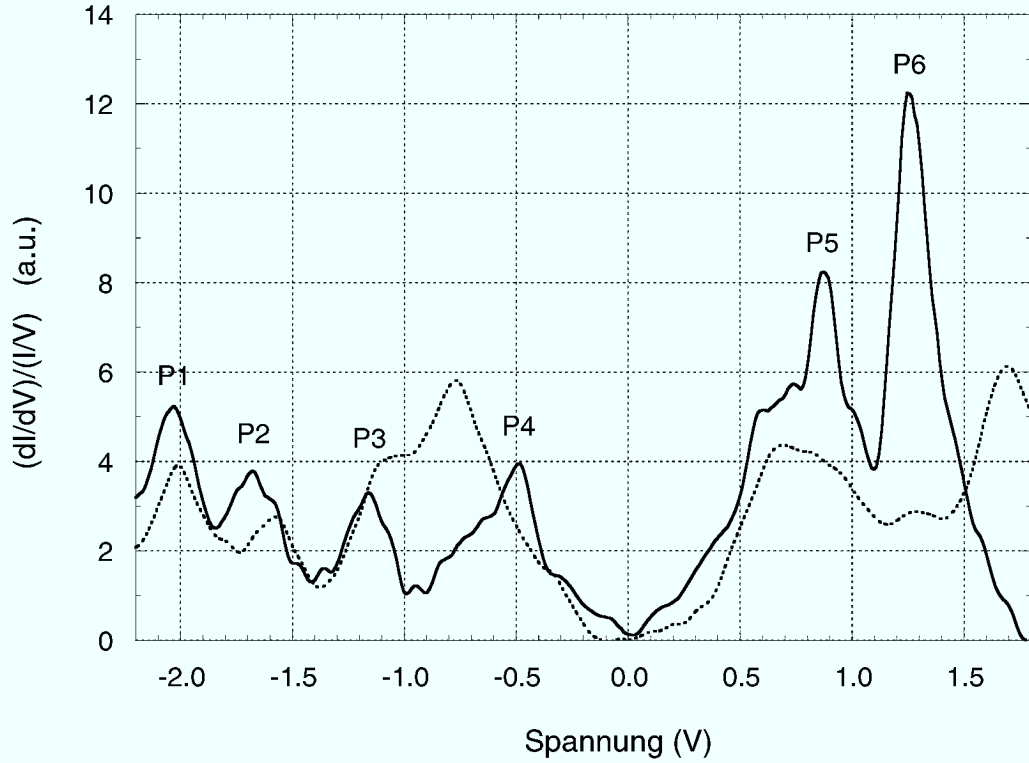


Abbildung 7.6: STS-Spektrum von $C_{59}N$ (durchgezogene Linie) im Vergleich zu C_{60} (gestrichelte Linie) (RT).

Die STS-Daten zeigen, daß das $C_{59}N$ nicht metallisch ist. Das gemessene STS-Spektrum zeigt stattdessen eine Energielücke für das Heterofulleren. Diese ist mit etwa 1,3 eV zwischen HOMO (P4 bei -0,5 V) und LUMO (P5 bei 0,75 V)¹ nur geringfügig kleiner als die des C_{60} .

Eine metallische Leitfähigkeit beim $C_{59}N$ würde nur dann auftreten, wenn das zusätzliche Elektron das nicht entartete LUMO des C_{60} besetzen würde. Das ist jedoch nicht der Fall. Stattdessen wird mit den zusätzlichen Elektronen ein neues HOMO besetzt, was zu dem zusätzlichen Peak führt. Dieser neue HOMO-Zustand liegt im Bereich der h_u -Zustände des C_{60} und ist signifikant für den Stickstoff [152]. Zudem ist dieser Zustand im wesentlichen auf das Stickstoffatom und seine Umgebung lokalisiert.

¹Die Struktur um 0,6 V gehört zum Peak P5, so daß sich diese Peakposition leicht nach links verschiebt.

Auch W. Andreoni et al. [153] beobachtete am $C_{59}N$ Änderungen in den Zuständen nahe des Fermi-Niveaus und die Besetzung des neuen Zustandes.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Topographie Bei der Betrachtung der Topographiebilder der verschiedenen endohedralen Fullerene fällt auf, daß die Bedeckung des Substrats mit den Fullerenen generell sehr gering ist. Die Probe mußte in der Tat mit dem STM Stück für Stück nach Fullerenen abgesucht werden. Zwar sollte der Bedeckungsgrad der Probe nach Berechnungen anhand des gemessenen Stromes etwa 1 Promille betragen, doch die deponierte Menge war wesentlich geringer.

Meistens wurden einzelne Fullerene auf der Probenoberfläche lokalisiert. Dies gilt sowohl für die endohedralen Fullerene, als auch für das Heterofulleren $C_{59}N$. Daraus konnte geschlossen werden, daß attraktive Wechselwirkungen der Fullerene untereinander nicht von Bedeutung sind.

Es gelang, eine kompakte Lage des Heterofullerens $C_{59}N$ auf Graphit aufzudampfen. Dabei wurde eine Anordnung der Fullerene zu einem hexagonalen Gitter beobachtet.

Ansonsten war eine spezielle Anordnung der Fullerene nur in Ausnahmefällen zu beobachten und konnte auf Defekte im Substrat oder auf die Existenz von Stufenkanten zurückgeführt werden. Generell war aber keine bevorzugte Anlagerung an Stufenkanten zu beobachten.

Es konnte ein $C_{59}N$ -Fulleren mit atomar aufgelöster Substratoberfläche abgebildet werden. Die atomare Auflösung der Fullerenstruktur selbst gelang allerdings aufgrund der experimentellen Bedingungen nicht.

Der anhand der Höhenprofile ermittelte scheinbare Durchmesser für die verschiedenen Fullerene stimmt insgesamt gut mit Werten aus anderen Messungen und berechneten Daten überein, so daß schon aus den Daten der Topographie eingeschränkt

Rückschlüsse auf die Art des Fullerenes gezogen werden können.

Die topographischen Messungen waren notwendig, um die Fullerene überhaupt auf der Probenoberfläche zu lokalisieren. Erst dann konnte lokal Spektroskopie durchgeführt werden.

Spektroskopie Die STS-Messungen am undotierten C_{60} ergeben eine gute Übereinstimmung der gewonnenen Daten mit bereits durchgeführten Messungen von anderen Gruppen und schon durchgeführten DFT-Rechnungen. Besonders liegt die ermittelte Energielücke für das C_{60} mit einem Wert von $1,7 (\pm 0,1) \text{ eV}$ im erwarteten Bereich. Die Messungen zeigen auch, daß die Valenzorbitale des C_{60} gut an die Graphitoberfläche ankoppeln, da sonst eine Messung der einzelnen Zustände des C_{60} nicht möglich wäre.

Referenzmessungen am C_{60} auf Silber ergeben eine ähnliche elektronische Struktur und zeigen damit, daß zwar eine Wechselwirkung der Fullerene mit dem Substrat existiert, die jedoch nur sehr gering ist.

Die gemessene elektronische Struktur für die mit Cer dotierten Fullerene $Ce@C_{60}$, $Ce@C_{50}$, $Ce@C_{44}$ und $Ce@C_{36}$ stimmt gut mit den mittels DFT-Rechnungen berechneten Daten für undotierte Fullerene überein, wenn zusätzlich der Ladungstransfer, die Aufhebung der Entartung und das Hubbard-U berücksichtigt werden. Die Energielücke vergrößert sich bei den Cer dotierten Fullerenen mit kleiner werdender Käfiggröße von $0,55 (\pm 0,1) \text{ eV}$ für $Ce@C_{60}$ bis auf $1,1 (\pm 0,1) \text{ eV}$ für $Ce@C_{36}$. Insgesamt erhalten diese Fullerene durch die Dotierung halbleitende Eigenschaften.

$La@C_{44}$ besitzt eine ähnliche elektronische Struktur wie $Ce@C_{44}$. Der Unterschied besteht darin, daß die Energielücke für $La@C_{44}$ mit einem Wert von $0,75 (\pm 0,1) \text{ eV}$ etwas kleiner ist, als die des $Ce@C_{44}$ mit $0,9 (\pm 0,1) \text{ eV}$, was auf eine etwas bessere Leitfähigkeit des $La@C_{44}$ schließen läßt.

$La@C_{60}$ und $Y@C_{60}$ weisen keine Energielücke auf und besitzen somit metallische Eigenschaften. Bei Temperaturen um 27 Kelvin tritt bei $La@C_{60}$ jedoch eine kleine Energielücke auf, wohingegen $Y@C_{60}$ anscheinend seine metallische Leitfähigkeit beibehält. Wahrscheinlich ist der Effekt so klein, daß er im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht aufgelöst werden kann.

Die elektronische Struktur des Heterofullerenes $C_{59}N$ ist ähnlich zu der des reinen C_{60} . Der Unterschied besteht darin, daß das zusätzlich mit dem Stickstoffatom in den Käfig eingebrachte Elektron einen neuen Zustand in der Nähe des Fermi-niveaus erzeugt. Dies führt dazu, daß die Energielücke des $C_{59}N$ mit $1,3 (\pm 0,1) \text{ eV}$ kleiner ist als die des C_{60} . Im Vergleich zu den endohedralen Fullerenen, ist die Wechselwirkung des $C_{59}N$ mit dem Graphit-Substrat ziemlich stark. Der Grund hierfür ist das mit dem Stickstoff

zusätzlich in den Käfig einbrachte Elektron. Dieses ist dafür verantwortlich, daß sich eine kovalente Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Heterofullerens und dem Graphitgitter ausbildet.

Insgesamt ergeben die spektroskopischen Untersuchungen mit dem STM an den verschiedenartig dotierten Fullerenen eine deutliche Änderung der elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Dotierung und der geometrischen Struktur der Fullerene. Der Einfluß des Substrats auf die elektronische Struktur ist im Vergleich dazu gering und damit bei der Interpretation der STS-Daten vernachlässigbar.

8.2 Ausblick

Aufgrund des geringen Fulleren-Bedeckungsgrades der Substratoberfläche konnten die verschiedenartig deponierten Fullerene bisher nur mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht werden, und selbst diese Untersuchungsmethode ist bei der geringen Fulleren-Anzahl verhältnismäßig aufwendig. So mußte lange gesucht werden, um überhaupt ein deponiertes Fulleren auf der Substratoberfläche zu finden. Diese Tatsache und die große Drift während der STM-Messung führten dazu, daß es aufwendig war, eine größere Anzahl von STS-Spektren aufzunehmen, die für eine Interpretation der Daten nötig sind.

Zwar ist die Aussagekraft der Spektren relativ gut, da mit der Rastertunnelspektroskopie gleichzeitig besetzte und unbesetzte Zustände gemessen werden können, dennoch müßten idealerweise möglichst viele STS-Spektren gemessen werden, um eine bessere Statistik zu erhalten. Ebenfalls wären Spektroskopieuntersuchungen mit anderen Meßmethoden, wie beispielsweise mittels Synchrotronstrahlung, zum Vergleich der durch die STS-Messungen gewonnen Ergebnisse sinnvoll. Dies setzt jedoch eine deutliche Erhöhung der Fulleren-Depositionsmenge voraus. Um dies zu erreichen, werden bereits Verbesserungen an der Clusterdepositionsanlage vorgenommen.

Interessant wäre auch eine Deposition der Fullerene auf Silizium. Die starke Wechselwirkung der Fullerene mit der Siliziumoberfläche wird sicherlich einen Einfluß auf die elektronische Struktur der Fullerene haben, der genauer untersucht werden könnte. Dies setzt jedoch ein gutes Vakuum während der Depositionszeit und eine entsprechende Präparation des Substrats voraus.

Neben den Spektroskopiemessungen wäre es auch interessant, die einzelnen Kohlenstoffatome des Fullerenkäfigs atomar aufzulösen. Dazu muß jedoch die Rotationsbewegung des einzelnen Fullerens auf der Substratoberfläche eingefroren werden. Dies ist jedoch erst bei Temperaturen von einigen wenigen Kelvin der Fall, die mit dem verwendeten STM allerdings nicht erreicht werden können.

Generell kann durch eine weitere systematische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften verschiedener dotierter Fullerene der Einfluß des Dotieratoms genauer untersucht werden. Wenn es zudem gelingt, diese Fullerene in größeren Mengen zu produzieren, wäre es möglich, neuartige Materialien herzustellen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig und H. Rohrer, *Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie*, Physikalische Blätter, **43**, 282 (1987)
- [2] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy*, Surface Science, **126**, 236 (1983)
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters, **49**, 57 (1982)
- [4] D.A. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft (1993)
- [5] R. Bernd, *Rastertunnelspektroskopie am Beispiel von Oberflächenzuständen*, 29. Ferienkurs IFF Forschungszentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)
- [6] R. Wiesendanger, *Neue Perspektiven*, Physikalische Blätter, **54**, 417 (1998)
- [7] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*, Springer Series in Surface Sciences 32, 2nd revised Edition (2000)
- [8] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature, **318**, 162 (1985)
- [9] R. Klingeler, P.S. Bechthold, M. Neeb, and W. Eberhardt, *Mass spectra of metal-doped carbon and fullerene clusters*, Journal of Chemical Physics, **113**, 1420 (2000)
- [10] M. Neeb, R. Klingeler, P.S. Bechthold, G. Kann, I. Wirth, S. Eisebitt, and W. Eberhardt, *Deposition of endohedral fullerenes from a laser evaporation cluster source*, Applied Physics A, **72**, 289 (2001)
- [11] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio and A.P. Fein, *Tunneling spectroscopy of the Si(111) 2x1 Surface*, Surface Science, **181**, 295 (1987)

- [12] Ph. Ebert, *Rastersondenmikroskopie*, 29. Ferienkurs IFF Forschungszentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)
- [13] Ch. Renner, I. Maggio-Aprile und O. Fischer, *Rastertunnelspektroskopie auf Hochtemperatur-Supraleitern*, *Physikalische Blätter*, **54**, 427 (1998)
- [14] Omicron - Instruments for surface science, Manual: *The variable Temperature STM User's Guide* (1997)
- [15] I. Wirth, Diplomarbeit Universität zu Köln, *Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3619 (1998)
- [16] S. Horch, P. Zeppenfeld, R. David, and G. Comsa, *An ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope for use at variable temperature from 10 to 400 K*, *Review of scientific instruments*, **65**, 3204 (1994)
- [17] R. Wiesendanger, *Neue Perspektiven*, *Physikalische Blätter*, **54**, 417 (1998)
- [18] B.G. Briner, *Elektronen an Metalloberflächen und ihre Wechselwirkungen aus atomarer Perspektive*, *Physikalische Blätter*, **54**, 419 (1998)
- [19] M. Morgenstern, R. Dombrowski, C. Wittneven und R. Wiesendanger, *Tiefemperatur-Rastertunnelspektroskopie an InAs(110)*, *Physikalische Blätter*, **54**, 423 (1998)
- [20] M. Wenderoth, M.A. Rosentreter, K.J. Engel, A.J. Heinrich, M.A. Schneider, and R.G. Ulbrich, *Low-temperature scanning tunneling spectroscopy as a probe for a confined electron gas*, *Europhysics Letters*, **45**, 579 (1999)
- [21] A. Bettac, E. Gordes, L. Köller, V. Rank, and K.H. Meiwes-Broer, *Scanning Tunneling Spectroscopy of Deposited Metal Clusters*, *Omicron Newsletter* II/97 (1997)
- [22] C. Hamann und M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag (1991)
- [23] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press (1994)
- [24] K.H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag (1988)

- [25] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York (1993)
- [26] L.E.C. van de Leemput and H. van Kempen, *Scanning tunneling microscopy*, Reports on Progress in Physics, **55**, 1165 (1992)
- [27] I. Giaever, *Energy gap in superconductors measured by electron tunneling*, Physical Review Letters, **5**, 147 (1960)
- [28] I. Giaever, *Electron tunneling between two superconductors*, Physical Review Letters, **5**, 464 (1960)
- [29] J. Nicol, S. Shapiro, and P.H. Smith, *Direct measurement of the superconducting energy gap*, Physical Review Letters, **5**, 461 (1960)
- [30] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Physical Review Letters, **6**, 57 (1961)
- [31] S. Blügel, *Theorie der Rastertunnelmikroskopie*, 29. Ferienkurs IFF Forschungszentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)
- [32] G. Kann, Dissertation Universität zu Köln, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an deponierten Einzelfullerenen: C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$* , Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3834 (2000)
- [33] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Theory and Application for Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters, **50**, 1998 (1983)
- [34] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B, **31**, 805 (1985)
- [35] N. John DiNardo, *Nanoscale Characterisation of Surfaces and Interfaces*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994)
- [36] C.R. Leavens and G.C. Aers, *Tunneling current density within Tersoff and Hamann's theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B, **38**, 7357 (1988)
- [37] N.D. Lang, *Vacuum Tunneling Current from an Adsorbed Atom*, Physical Review Letters, **55**, 230 (1985)

- [38] N.D. Lang, *Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters, **56**, 1164 (1986)
- [39] N.D. Lang, *Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope*, Physical Review B, **34**, 5947 (1986)
- [40] N.D. Lang, *Resistance of a one-atom contact in the scanning tunneling microscope*, Physical Review B, **36**, 8173 (1987)
- [41] C.J. Chen, *Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule*, Physical Review B, **42**, 8841 (1990)
- [42] S. Ohnishi and M. Tsukada, *Effect of the microscopic electronic states of the tip on the scanning tunneling microscopy image*, Journal of Vacuum Science & Technology A, **8**, 174 (1989)
- [43] S. Ohnishi and M. Tsukada, *Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscopy*, Solid State Communications, **71**, 391 (1989)
- [44] M. Tsukada, K. Kobayashi, and S. Ohnishi, *First-principles theory of the scanning tunneling microscopy simulation*, Journal of Vacuum Science & Technology A, **8**, 160 (1990)
- [45] C.J. Chen, *Microscopic view of scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A, **9**, 44 (1991)
- [46] C.J. Chen, *Effects of $m \neq 0$ Tip States in Scanning Tunneling Microscopy: The Explanations of Corrugation Reversal*, Physical Review Letters, **69**, 1656 (1992)
- [47] C.J. Chen, *Origin of Atomic Resolution on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters, **65**, 448 (1990)
- [48] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Letters, **50**, 120 (1983)
- [49] R.M. Feenstra, *Scanning tunneling spectroscopy*, Surface Science, **299/300**, 965 (1994)
- [50] J.A. Stroscio and W.J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press, Inc. San Diego (1993)

- [51] D.E. Bürgler, Dissertation Universität Basel, *Rastertunnelmikroskopie an reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen im Ultrahochvakuum* (1993)
- [52] D.E. Bürgler; private Mitteilung
- [53] H.W. Kroto, *C₆₀: Buckminsterfulleren, die Himmelssphäre, die zur Erde fiel*, Angewandte Chemie, **104**, 113 (1992)
- [54] H.W. Kroto, *Symmetrie, Weltall, Sterne und C₆₀ (Nobel-Vortrag)*, Angewandte Chemie, **109**, 1648 (1997)
- [55] M. Mehring, *Fullerene: Käfige aus Kohlenstoffatomen mit faszinierenden Eigenschaften*, Jahrbuch Universität Stuttgart (1996)
- [56] R.E. Smalley, *Das Entdecken der Fullerene (Nobel-Vortrag)*, Angewandte Chemie, **109**, 1666 (1997)
- [57] J.-P. Connerade and R. Semaoune, *Relativistic study of the electronic structure and 5d orbital of La confined inside a C₆₀ fullerene cage*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **33**, 869 (2000)
- [58] H.P. Lang, Dissertation Universität Basel, *Scanning tunneling microscopy of layered high temperature superconductors and carbon allotropes* (1994)
- [59] G. Seifert, K. Vietze, and P.W. Fowler, *Carbon Clusters - Size Effects of Properties*, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, American Institute of Physics, Melville, New York, 420 (1998)
- [60] <http://www.spiegel.de/wissenschaft/0,1518,119292,00.html>; *Armageddon aus dem All* - Wissenschaft - Spiegel online
- [61] P.R.C. Kent, M.D. Towler, R.J. Needs, and G. Rajagopal, *Carbon clusters near the crossover to fullerene stability*, Physical Review B, **62**, 23 (2000)
- [62] J.C. Grossmann, L. Mitas, and K. Raghavachari, *Structure and Stability of Molecular Carbon: Importance of Electron Correlation*, Physical Review Letters, **75**, 3870 (1995); **76**, 1006 (1995)
- [63] R.B. Murphy, and R.A. Friesner, *Accurate quantum chemical calculation of the relative energetics of C₂₀ carbon clusters via localized multireference perturbation calculations*, Chemical Physics Letters, **288**, 403 (1998)

- [64] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P.S. Bechthold, and W. Eberhardt, *Stable Configurations of Carbon Clusters: Chains, Rings, and Fullerenes*, Physical Review Letters, **74**, 1095 (1995)
- [65] R.O. Jones and G. Seifert, *Structure and Bonding in Carbon Clusters C_{14} to C_{24} : Chains, Rings, Bowls, Plates, and Cages*, Physical Review Letters, **79**, 443 (1997)
- [66] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze, G. Seifert, and P.W. Fowler, *Electronic Structure of Small Fullerenes: Evidence for the High Stability of C_{32}* , Physical Review Letters, **81**, 5378 (1998)
- [67] <http://www.susx.ac.uk/Users/kroto/FullereneCentre/gallery/main.html>
- [68] R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada, and H.W. Kroto, *Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C_{60} and C_{70} : The Third Form of Carbon*, Journal of the Chemical Society: Chemical Communication, **20**, 1423 (1990)
- [69] J.P. Hare, H.W. Kroto, and R. Taylor, *Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C_{60} and C_{70}* , Chemical Physics Letters, **177**, 394 (1991)
- [70] R.D. Johnson, G. Meijer, and D.S. Bethune, *C_{60} Has Icosahedral Symmetry*, Journal of the American Chemical Society, **112**, 8983 (1990)
- [71] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, and R.L. Whetten, *Characterisation of the Soluble All-Carbon Molecules C_{60} and C_{70}* , Journal of Physical Chemistry, **94**, 8630 (1990)
- [72] P.S. Bechthold, *Fullerene, Fullerite, Fulleride, Buckyrohre, Buckyzwiebeln etc., etc... - Auf dem Wege zu neuen Werkstoffen auf Kohlenstoffbasis* -, 25. Ferienkurs IFF Forschungszentrum Jülich, *Komplexe Systeme zwischen Atom und Festkörper* (1994)
- [73] R.C. Haddon, L.E. Brus, and K. Raghavachari, *Electronic Structure and Bonding in Icosahedral C_{60}* , Chemical Physics Letters, **125**, 459 (1986)
- [74] S. Saito and A. Oshiyama, *Cohesive Mechanism and Energy Bands of Solid C_{60}* , Physical Review Letters, **66**, 2637 (1991)

- [75] E. Broclawik and A. Eilmes, *Density functional study of endohedral complexes $M@C_{60}$ ($M = Li, Na, K, Be, Mg, Ca, La, B, Al$): Electronic properties, ionization potentials, and electron affinities*, Journal of Chemical Physics, **108**, 3498 (1998)
- [76] I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, and A. Hirsch, *$C_{59}N^+$ und $C_{69}N^+$: isoelektronische Hetero-Analoga von C_{60} und C_{70}* , Angewandte Chemie, **107**, 2473 (1995)
- [77] W. Andreoni, *Fullerenes and Silicon Clusters: Structures, Electronic Properties and Dynamics*, 29. Ferienkurs IFF Forschungszentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)
- [78] W. Andreoni and A. Curioni, *Ab initio approach to the structure and dynamics of metallofullerenes*, Applied Physics A, **66**, 299 (1998)
- [79] W. Andreoni and A. Curioni, *Freedom and Constraints of a Metal Atom Encapsulated in Fullerene Cages*, Physical Review Letters, **77**, 834 (1996)
- [80] W. Andreoni and A. Curioni, *Trends in the Structural and Electronic Properties of Metallofullerenes*, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, American Institute of Physics, Melville, New York, 93 (1994)
- [81] U. Röthlisberger, W. Andreoni, and M. Parrinello, *Structure of Nanoscale Silicon Clusters*, Physical Review Letters, **72**, 665 (1994)
- [82] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *Solid C_{60} : a new form of carbon*, Nature, **347**, 354 (1990)
- [83] T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka, and H. Shinohara, *Production of fullerenes and single-wall carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge*, Journal of Chemical Physics, **112**, 6000 (2000)
- [84] T. Sugai, H. Omote, and H. Shinohara, *Production of fullerenes by high-temperature pulsed arc discharge*, The European Physical Journal D, **9**, 369 (1999)
- [85] T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka, and H. Shinohara, *Production of Single-Wall Nanotubes by High-Temperature Pulsed Arc Discharge: Mechanisms of their Production*, Japanese Journal of Applied Physics, **38**, L477 (1999)

- [86] H. Shinohara, *Endohedral metallofullerenes*, Reports on Progress in Physics, **63**, 843 (2000)
- [87] R. Klingeler, Dissertation Universität zu Köln, *Erzeugung und elektronische Struktur von endohedral dotierten Fullerenen*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3874 (2001)
- [88] R. Klingeler, P.S. Bechthold, M. Neeb, and W. Eberhardt, *An experimental setup for non-destructive deposition of size-selected clusters*, submitted (2001)
- [89] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, and J. Murakami, *Energy-controlled depositions of size-selected silver nanoparticles on HOPG substrates*, Chemical Physics Letters, **311**, 341 (1999)
- [90] T. Schlenker, Diplomarbeit Universität Konstanz, *Deposition und Abbildung von Clustern auf Oberflächen* (2000)
- [91] B. Kaiser, T.M. Bernhardt, B. Stegemann, J. Opitz, and K. Rademann, *Bimodal Distribution in the Fragmentation Behaviour of Small Antimony Clusters Sb_x^+ ($x = 3 - 12$) Scattered from a Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surface*, Physical Review Letters, **83**, 2918 (1999)
- [92] T. Fiegele, O. Echt, F. Biasioli, C. Mair, and T.D. Märk, *Surface-induced reactions of C_n^+ , $50 \leq n \leq 60$* , Chemical Physics Letters, **316**, 387 (2000)
- [93] D. Klyachko and D.M. Chen, *Cluster shapes in STM images of isolate clusters and cluster materials*, Surface Science, **446**, 98 (2000)
- [94] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson, and M. de Vries, *Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C_{60} , from Gas-Phase Electron Diffraction*, Science, **254**, 410 (1991)
- [95] H. Wang, J.G. Hou, O. Takeuchi, Y. Fujisuku, and A. Kawazu, *STM observations of Ag-induced reconstruction of C_{60} thin films*, Physical Review B, **61**, 2199 (2000)
- [96] X. Yao, T.G. Ruskell, R.K. Workman, D. Sarid, and D. Chen, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of individual C_{60} molecules on $Si(100)-(2 \times 1)$ surfaces*, Surface Science, **366**, L743 (1996)
- [97] M.S. Dresselhaus, G.Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Inc. (1995)

- [98] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and H. Tang, *Physical principles of the single- C_{60} transistor effect*, Physical Review B, **58**, 16407 (1998)
- [99] C. Joachim, J.K. Gimzewski, R.R. Schlittler, and C. Chavy, *Electronic Transparency of a Single C_{60} Molecule*, Physical Review Letters, **74**, 2102 (1995)
- [100] P.J. Benning, J.L. Martins, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, and R.E. Smalley, *Electronic states of K_xC_{60} : insulating, metallic, and superconducting character*, Science, **252**, 1417 (1991)
- [101] T. Takahashi, S. Suzuki, T. Morikawa, H. Katayama-Yoshida, S. Hasegawa, H. Inokuchi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, K. Ikemoto, and Y. Achiba, *Pseudo-Gap at the Fermi Level in K_3C_{60} Observed by Photoemission and Inverse Photoemission*, Physical Review Letters, **68**, 1232 (1992)
- [102] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, and G.A. Sawatzky, *Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C_{60}* , Physical Review Letters, **68**, 3924 (1992)
- [103] R. Schwedhelm, L. Kipp, A. Dallmeyer, and M. Skibowski, *Experimental band gap and core-hole electron interaction in epitaxial C_{60} films*, Physical Review B, **58**, 13176 (1998)
- [104] B. Reihl, *Geometric and electronic structure of fullerene film growth as a function of coverage*, Science and Technology of Fullerene Materials, Symposium, edited by P. Bernier, D.S. Bethune, L.Y. Chiang, T.W. Ebbesen, R.M. Metzger, and J.W. Mintmire, Materials Research Society, **359**, 375 (1995)
- [105] C. Zilkens, Diplomarbeit Universität zu Köln, *Untersuchungen zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung an $Cu(111)$ mit winkelaufgelöster Photoemission* (1998)
- [106] S. Link, Dissertation Universität zu Köln, *Femtosecond electron dynamics of image-potential states on the transition-metal surfaces of Pt and Ni*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3878 (2001)
- [107] S. Cramm; private Mitteilung
- [108] E.L. Shirley and S.G. Louie, *Electron Excitations in Solid C_{60} : Energy Gap, Band Dispersions, and Effects of Orientational Disorder*, Physical Review Letters, **71**, 133 (1993)

- [109] K. Kobayashi and S. Nagase, *Bonding features in endohedral metallofullerenes. Topological analysis of the electron density distribution*, Chemical Physics Letters, **302**, 312 (1999)
- [110] H.A. Mizes, Sang-il Park, and W.A. Harrison, *Multiple-tip interpretation of anomalous scanning-tunneling-microscopy images of layered materials*, Physical Review B, **36**, 4491 (1987)
- [111] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, and E. Tosatti, *Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy*, Europhysics Letters, **1**, 31 (1986)
- [112] Z. Klusek, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the thermally oxidized (0001) basal plane of highly oriented pyrolytic graphite*, Applied Surface Science, **125**, 339 (1998)
- [113] A. Bettac, L. Köller, V. Rank, and K.H. Meiwes-Broer, *Scanning tunneling spectroscopy on deposited platinum clusters*, Surface Science, **402-404**, 475 (1998)
- [114] D.E. Bürgler, C.M. Schmidt, J.A. Wolf, T.M. Schaub, and H.-J. Güntherodt, *Ag films on Fe/GaAs(001): from clean surfaces to atomic Ga structures*, Surface Science, **366**, 295 (1996)
- [115] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, Stuttgart (1991)
- [116] M. Breidbach, Diplomarbeit Universität zu Köln, *Untersuchungen zu Struktur und Magnetismus dünner Metallschichten am System Fe/Cr/Fe auf Goldpuffer auf GaAs(001)* (2000)
- [117] L. de Broglie, *A Tentative Theory of Light Quanta*, The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **47**, 446 (1924)
- [118] C. Davission and L.H. Germer, *Diffraction of electrons by crystal of nickel*, Physical Review, **30**, 705 (1927)
- [119] D.P. Woodruff and T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- [120] D.E. Bürgler, P. Hermann, S. Corbel, C.M. Schmidt, D.M. Schaller, P. Sautet, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt, *Imaging Ga tetramers on Ag(001) by scanning*

- tunneling microscopy: Theory and experiment*, Physical Review B, **57**, 10035 (1998)
- [121] P. Sautet and C. Joachim, *Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach*, Physical Review B, **38**, 12238 (1988)
- [122] M.-L. Bocquet and P. Sautet, *STM and chemistry: a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface*, Surface Science, **360**, 128 (1996)
- [123] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, and R.E. Smalley, *Fullerenes with Metals Inside*, Journal of Physical Chemistry, **95**, 7564 (1991)
- [124] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries, and C.S. Yannoni, *Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes*, Nature, **366**, 123 (1993)
- [125] A. Blanchard, Diploma thesis INSA de Rennes, *Production and scanning tunneling investigations of deposited endohedrally-doped fullerenes Ce@C₅₀, Ce@C₄₄ and Ce@C₃₆* (2001)
- [126] D.F. Shriver, P.W. Atkins, and C.H. Langford, *Anorganische Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 239 (1992)
- [127] H.A. Jahn and E. Teller, *Stability of Degenerate Electronic States in Polyatomic Molecules*, Physical Review, **49**, 874 (1936)
- [128] H.A. Jahn and E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States, I-Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society London, **A 161**, 220 (1937)
- [129] H.A. Jahn, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States, II-Spin Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society London, **A 164**, 117 (1938)
- [130] R. Klingeler, I. Wirth, C. Breuer, A. Blanchard, P.S. Bechthold, M. Neeb, and W. Eberhardt, *Scanning tunneling spectroscopy of small Ce-doped endohedral fullerenes*, Journal of Chemical Physics, accepted (2001)

- [131] C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Volume III, United States Department of Commerce, National Bureau of Standards (1958)
- [132] National Insitute of Standards and Technolgy; <http://physics.nist.gov>
- [133] W. Eberhardt, R. Klingeler, G. Kann, I. Wirth, D.E. Bürgler, P.S. Bechthold, and M. Neeb, *Metal Doped Fullerenes: Microscopy and Spectroscopy*, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, American Institute of Physics, Melville, New York (2001)
- [134] J.H. Weaver, Y. Chai, G.H. Kroll, C. Jin, T.R. Ohno, R.E. Haufler, T. Guo, J.M. Alford, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, and R.E. Smalley, *XPS probes of carbon-caged metals*, Chemical Physics Letters, **190**, 460 (1992)
- [135] J. Lu, X. Zhang, and X. Zhao, *Electronic structures of endohedral $\text{Ca}@C_{60}$, $\text{Sc}@C_{60}$ and $\text{Y}@C_{60}$* , Solid State Communications, **110**, 565 (1999)
- [136] J. Lu, X. Zhang, and X. Zhao, *Electronic structures of endohedral $\text{N}@C_{60}$, $\text{O}@C_{60}$ and $\text{F}@C_{60}$* , Chemical Physics Letters, **312**, 85 (1999)
- [137] R. Klingeler, G. Kann, I. Wirth, S. Eisebitt, P.S. Bechthold, M. Neeb, and W. Eberhardt, *$\text{La}@C_{60}$: A metallic endohedral fullerene*, Journal of Chemical Physics, **115**, 7215 (2001)
- [138] A.F. Hollemann und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin - New York (1995)
- [139] Ch. Sommerhalter, B. Pietzak, M.Ch. Lux-Steiner, B. Nuber, U. Reuther, and A. Hirsch, *Noncontact UHV-AFM investigations of the growth of C_{59}N films on layered materials*, Surface Science, **433**, 486 (1999)
- [140] <http://www.univie.ac.at/spectroscopy/forschung.htm>
- [141] B. Nuber and A. Hirsch, *A new route to nitrogen heterofullerenes and the first synthesis of $(\text{C}_{69}\text{N})_2$* , Chemical Communications, **24**, 1421 (1996)
- [142] M.J. Butcher, F.H. Jones, P. Moriarty, P.H. Beton, K. Prassides, K. Kordatos, and N. Tagmatarchis, *Room temperature manipulation of the heterofullerene C_{59}N on $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$* , Applied Physics Letters, **75**, 1074 (1999)

- [143] T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, S. Haffner, R. Friedlein, J. Fink, W. Andreoni, A. Curioni, M. Keshavarz-K, C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.C. Hummelen, and F. Wudl, *On-Ball Doping of Fullerenes: The Electronic Structure of $C_{59}N$ Dimers from Experiment and Theory*, Physical Review Letters, **78**, 4249 (1997)
- [144] J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. Gonzalez, and F. Wudl, *Isolation of the Heterofullerene $C_{59}N$ as Its Dimer $(C_{59}N)_2$* , Science, **269**, 1554 (1995)
- [145] S. Haffner, T. Pichler, M. Knupfer, B. Umlauf, R. Friedlein, M.S. Golden, J. Fink, M. Keshavarz-K, C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.C. Hummelen, and F. Wudl, *The electronic structure of $(C_{59}N)_2$ from high energy spectroscopy*, The European Physical Journal B, **1**, 11 (1998)
- [146] H. Wang, C. Zeng, Q. Li, B. Wang, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu, *Scanning tunneling spectroscopy of individual C_{60} molecules adsorbed on Si(111)- 7×7 surface*, Surface Science, **442**, L1024 (1999)
- [147] H. Wang, C. Zeng, Q. Li, B. Wang, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu, *Scanning tunneling spectroscopy of individual C_{60} molecules adsorbed on Si(111)- 7×7 surface*, Surface Science Letters, **442**, L1024 (1999)
- [148] T. Yamaguchi and S. Miyoshi, *Electronic states of fullerenes adsorbed on Si surface*, Surface Science, **357 - 358**, 283 (1996)
- [149] M.J. Butcher, F.H. Jones, P.H. Beton, P. Moriarty, B.N. Cotier, M.D. Upward, K. Prassides, K. Kordatos, N. Tagmatarchis, F. Wudl, V. Dhanak, T.K. Johal, C. Crotti, C. Comicioli, and C. Ottaviani, *$C_{59}N$ Monomers: Stabilization through Immobilization*, Physical Review Letters, **83**, 3478 (1999)
- [150] J. Fink, T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, S. Haffner, R. Friedlein, U. Kirbach, P. Kuran, and L. Dunsch, *Electronic structure studies of intercalated, hetero and endohedral fullerenes*, Carbon, **36**, 625 (1998)
- [151] A. Karl, Dissertation Universität zu Köln, *The Electronic Structure of Doped Fullerenes Investigated by Soft X-ray Spectroscopy*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3768 (2000)
- [152] M.S. Golden, T. Pichler, M. Knupfer, R. Friedlein, S. Haffner, J. Fink, W. Andreoni, A. Curioni, M. Keshavarz-K, C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.-C. Hummelen, and F. Wudl, *The electronic structure of $C_{59}N$ and its $A_xC_{59}N$ ($A = K, Rb$,*

Cs) salts from high energy spectroscopy, Proceedings of the International Winter-school on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, American Institute of Physics, Melville, New York, 86 (1998)

- [153] W. Andreoni, F. Gygi, and M. Parrinello, *Impurity states in doped fullerenes: $C_{59}B$ and $C_{59}N$* , Chemical Physics Letters, **190**, 159 (1992)

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Elektronische Eigenschaften im Institut für Festkörperforschung der Forschungszentrum Jülich GmbH, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn PROF. DR. WOLFGANG EBERHARDT, dem ehemaligen Leiter des Instituts für Elektronische Eigenschaften und jetzigem wissenschaftlichen Direktor der BESSY GmbH, danke ich dafür, daß er mir die Gelegenheit dazu gegeben hat, meine Doktorarbeit in seinem Institut anzufertigen. Ich danke für die Unterstützung und die fruchtbaren Diskussionen, die zur Lösung physikalischer Probleme beigetragen haben.

Herrn PROF. DR. HANS MICKLITZ danke ich für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten dieser Dissertation zu übernehmen.

Herrn PROF. DR. L. HAO TJENG danke ich dafür, daß er, aufgrund der Erkrankung von Herrn Prof. Dr. Hans Micklitz, so kurzfristig die Funktion des Zweitgutachters übernommen hat.

Herrn PROF. DR. GERT EILENBERGER danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn PRIV.-DOZ. DR. DANIEL E. BÜRGLER danke ich für sein Engagement bei der Leitung der STM-Gruppe. Die informativen Diskussionen und Anregungen trugen maßgeblich zur Lösung und Optimierung vieler wissenschaftlicher Herausforderungen bei. Besonders danke ich ihm dafür, daß er stets ein kompetenter Ansprechpartner war, was wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn DR. STEFAN EISEBITT danke ich dafür, daß er mir die Gelegenheit gegeben hat, meine Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, und daß er das $(C_{59}N)_2$ -Pulver beschafft hat.

Herrn DR. GUNTHER KANN danke ich für die freundliche Zusammenarbeit.

Herrn DR. RAINER KLINGELER danke ich für die Deposition der endohedralen Fullerene.

Herrn DR. MATTHIAS NEEB danke ich für die Diskussionen rund um die Welt der Cluster.

Herrn PRIV.-DOZ. DR. PAUL S. BECHTHOLD danke ich für seine Literaturrecherche, die so manchen interessanten Artikel zutage brachte, der für neue Anregungen bei der Interpretation der Daten sorgte.

Frau ARIANE BLANCHARD und Herrn CHRISTIAN BREUER danke ich für die Deposition der endohedralen Fullerene und die gemeinsamen Meßstunden im Labor.

Herrn MICHAEL BREIDBACH danke ich für die Herstellung der Silber-Proben.

Herrn BERND KÜPPER danke ich für die Beantwortung technischer Fragen aller Art.

Herrn HEINZ PFEIFER danke ich für seinen stets spontanen und schnellen engagierten Einsatz bei der Behebung von elektronischen Defekten.

Herrn JÜRGEN LAUER danke ich für den Soft- und Hardware-Support.

Herrn KURT HIRTZ und dem gesamten Werkstatteam danke ich für die schnelle Anfertigung und Reparatur dringend benötigter Bauteile.

Herrn CHRISTOPHER ZILKENS danke ich für die während der Studienzeit gemeinsam durchgeführten Praktikumsversuche und die gegenseitige Motivation während der Prüfungszeit. Es war eine Freude, auch die Zeit während unserer Diplom- und Doktorarbeit am selben Institut zu verbringen.

Ganz besonders danke ich meinen ELTERN für ihre Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit, und daß sie immer hinter meinen Entscheidungen gestanden haben.

Vielen herzlichen Dank auch an CLAUDIA GIRNT, die in allen Situationen für mich da war und mir jederzeit Verständnis entgegengebracht hat.

