



Institut für Festkörperforschung

***Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie
an deponierten Einzelfullerenen:
C₆₀, Ce@C₆₀ und La@C₆₀***

Gunther H. Kann

***Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie
an deponierten Einzelfullerenen:
C₆₀, Ce@C₆₀ und La@C₆₀***

Gunther H. Kann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3834
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3834
D 38 (Diss., Köln, Univ., 2000)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

In dieser Dissertation wurden die elektronischen Eigenschaften von C_{60} -Fullerenen, rein und endohedral dotiert mit Ce oder La, an Einzelfullerenen untersucht. C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$ wurden in einer Laserverdampfungsquelle produziert, auf HOPG deponiert und mit dem Rastertunnelmikroskop topographisch und spektroskopisch untersucht. $Ce@C_{60}$ zeigt eine verkleinerte Bandlücke im Vergleich zum reinem C_{60} . $La@C_{60}$ zeigt sogar eine verschwindende Bandlücke. Aus der $I(V)$ -Kennlinie läßt sich ableiten, daß $La@C_{60}$ metallischen Charakter hat, während C_{60} und $Ce@C_{60}$ halbleitenden Charakter besitzen. Weiterhin zeigt $La@C_{60}$ ein reversibles Öffnen einer Bandlücke von 40 meV bei einer Übergangstemperatur von $28\text{ K} \pm 1\text{ K}$. Das Verschwinden des Tunnelstromes bei Temperaturen unter 28 K konnte mit dem Einfrieren der Bewegung des Lanthan-Atoms im C_{60} -Fulleren erklärt werden.

Abstract

In this PhD thesis the electronic properties of a C_{60} -fullerenes, pure and endohedral doped with Ce and La, has been measured on individual molecules. C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$ were produced in a pulsed laser vaporization cluster source, deposited on HOPG, and examined topographically and spectroscopically with a scanning tunnel microscope. It is shown that $Ce@C_{60}$ has a reduced band gap in contrasting to pure C_{60} . $La@C_{60}$ even exhibits a vanishing bandgap. The $I(V)$ -curve identifies $La@C_{60}$ to be metallic-like while C_{60} and $Ce@C_{60}$ show semiconducting character. Moreover $La@C_{60}$ shows a reversible opening of a band gap of 40 meV at a transition temperature of $28\text{ K} \pm 1\text{ K}$. The disappearing of the tunneling current at temperatures under 28 K could be explained with the freezing of lanthaniums movement in the C_{60} -Fullerene.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Rastertunnelmikroskopie	11
2.1	Der quantenmechanische Tunneleffekt	12
2.2	Standardmodell	15
2.2.1	Störungstheoretischer Ansatz	16
2.2.2	Spitzenmodellierung	17
2.2.3	Erweiterte Spitzenmodellierung	19
2.3	Tunnelspektroskopie	20
2.3.1	Strom-Spannungs-Kennlinie	21
2.3.2	Normierung	22
2.4	Einelektroneneffekt – Coulombblockade	23
2.5	„Topographische“ Abbildung	26
2.5.1	Topographische Abbildung von Fullerenen	28
3	Fullerene	29
3.1	Historischer Überblick	29
3.1.1	Archimedische Körper	33
3.1.2	Geometrien von Kohlenstoffcluster	34
3.2	Probenherstellung	34
3.2.1	Hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG)	34
3.2.2	Herstellung von (endohedralen) Fullerenen	38
3.2.3	Apparativer Aufbau	40
3.3	C ₆₀ -Buckminsterfulleren	44
3.3.1	Elektronische Zustände	44
3.4	Endohedrale C ₆₀ -Fullerene	46

4	STM und STS an	
	C₆₀, Ce@C₆₀ und La@C₆₀	51
4.1	Tunnelmikroskopie	51
4.2	Tunnelspektroskopie	59
4.2.1	Bestimmung der Bandlücke am Beispiel von C ₆₀	59
4.2.2	Tunnelspektroskopie an C ₆₀ , Ce@C ₆₀ und La@C ₆₀ . . .	68
4.3	Tieftemperaturmessungen an La@C ₆₀	72
5	Zusammenfassung und Ausblick	79

Abbildungsverzeichnis

2.1	zur Erläuterung des Tunneleffektes.	13
2.2	Modell einer kugelförmigen Spitze.	18
2.3	Mikroskopische Illustration des Tunnelprozesses.	20
2.4	Einfaches Modell zur Erläuterung der Spektroskopie.	23
2.5	Schematische Darstellung des Einelektronentunnelns. Zwischen der HOPG-Oberfläche und der Spitze befindet sich das Fulleren.	24
2.6	Simulationsergebnisse des Einflusses der R-C-Glieder und der Temperatur auf den Coulombeffekt.	26
2.7	Prinzipieller Aufbau eines STM und Veranschaulichung des Tunneleffektes.	27
2.8	Schematische Darstellung des Verkleinerungseffektes der Höhe H von Fullerenen und die Verbreiterungseffektes des Durchmessers D.	28
3.1	Massenspektrum der synthetisierten Kohlenstoffmoleküle mit einem deutlichen Peak bei der Massenzahl 720.	30
3.2	Die molekulare Struktur des C ₆₀ -Fulleren gleicht der eines Fußballes	31
3.3	Fläche eines C ₆₀ Fullerenes und des US Pavillions von Buckminster Fuller auf der Expo 1967	32
3.4	Raumtemperatur NMR-Spektrum von (a) C ₆₀ und (b) C ₇₀ . .	32
3.5	Kristallstruktur von Graphit und schematische Darstellung eines Mehrzentren- π -Bindungssystems im Graphit.	35
3.6	Brillouinzone von Graphit.	36
3.7	Atomar aufgelöste STM-Topographie einer HOPG-Oberfläche.	37

3.8	STM-Topographie einer mit der Klebestreifenmethode präparierten HOPG-Oberfläche.	38
3.9	I(V)-Kennlinie von HOPG im Tunnelexperiment und die logarithmische Ableitung.	39
3.10	Schematische Darstellung der Fulleredepositionsanlage. . . .	40
3.11	Ausschnitt aus dem Massenspektrum der Herstellung von La@C _n -Fullerenen.	41
3.12	Rastertunnelmikroskop-Topographie von Pt ₁₋₆ -Cluster Ansammlungen in Form von Inseln.	43
3.13	Rastertunnelspektroskopie von Pt ₁₋₆ -Cluster Ansammlung. .	43
3.14	Schematische Darstellung der Einfach- und Doppelbindungen und des sp ^{2,278} -Hybridorbitals des Kohlenstoffs im C ₆₀	45
3.15	Kategorisierung dotierter Fullerene.	47
3.16	La@C ₈₂ 2D-Projektion der Elektronendichte in einem Schnitt durch die Molekülachse.	48
3.17	La@C ₆₀ : Raumtempertur Bewegung des Lanthan-Atoms. . . .	48
3.18	Elektronische Zustände von C ₆₀ im Molekül und fcc-Festkörper.	50
4.1	Topographie deponierter C ₆₀ -Fullerene auf HOPG.	52
4.2	Topographie deponierter C ₆₀ -Fullerene auf HOPG und Höhenprofile einzelner C ₆₀ -Fullerene.	53
4.3	Topographie deponierter endohedraaler Ce@C ₆₀ -Fullerene auf HOPG.	54
4.4	Topographie deponierter Ce@C ₆₀ -Fullerene auf HOPG.	55
4.5	Topographie deponierter endohedraaler La@C ₆₀ -Fullerene auf HOPG.	56
4.6	Topographie deponierter La@C ₆₀ -Fullerene auf HOPG.	57
4.7	Höhenprofile von C ₆₀ , Ce@C ₆₀ und La@C ₆₀	58
4.8	I(V)-Kennlinie von C ₆₀ , Ce@C ₆₀ und La@C ₆₀	58
4.9	Darstellung aller gemessenen I(V)-Kennlinien an einzelnen C ₆₀ -Fullerenen.	61
4.10	Gemittelten I(V)-Kennlinie.	62
4.11	Darstellung der berechneten $\frac{dI}{dV}$ -Kurven aus den gemessenen I(V)-Kennlinien an einzelnen C ₆₀ -Fullerenen	63

4.12	Darstellung der berechnete $\frac{dI}{dV}$ -Kurve aus der gemittelten I(V)-Kennlinie.	64
4.13	I(V)-Kennlinien an einzelnen C ₆₀ -Fullerenen und unten die berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve aus der gemittelten I(V)-Kennlinie. . .	65
4.14	Darstellung der berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve aus der gemittelten I(V)-Kennlinie.	66
4.15	Vergleich der berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve eines C ₆₀ -Fullerens deponiert auf HOPG und Si(100)-2×1.	67
4.16	I(V)-Kennlinie, $\frac{dI}{dV}$ -Kurve und $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve von Ce@C ₆₀ und La@C ₆₀	69
4.17	I(V)-Kennlinie von La@C ₆₀	70
4.18	Energie-Level Diagramm von C ₆₀ und La@C ₆₀	71
4.19	Schematische Darstellung des Jahn-Teller-Effekts.	72
4.20	Topographie von deponierten La@C ₆₀ -Fulleren auf HOPG und normierte differentielle Leitfähigkeit $(\frac{dI}{dV} \frac{V}{I})$ einer geglätteten I(V)-Kennlinien von dem mit dem Pfeil gekennzeichneten La@C ₆₀ -Fulleren bei 28,7 K ± 1 K und 27,5 K ± 1 K.	74
4.21	Topographie von deponierten La@C ₆₀ -Fulleren auf HOPG und I(V)-Kennlinie von dem mit dem Pfeil gekennzeichneten La@C ₆₀ -Fulleren bei 29,1 K ± 1 K und 27,8 K ± 1 K.	75
4.22	Geglättete I(V)-Kennlinien eines La@C ₆₀ -Fullerenes bei unterschiedlichen Temperaturen.	76
4.23	Schematische Darstellung des Potentialtopfmodells.	76

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl.: *scanning tunneling microscope*, STM) im Jahre 1982 mit seiner Fähigkeit zur atomaren Auflösung im Realraum eröffnete neue Zugänge in der Erforschung von leitenden Oberflächen [1]. Auch dem ungeübten Beobachter sind die anschaulichen Resultate relativ leicht verständlich.

Für die Entwicklung erhielten 1986 *G. Binnig* und *H. Rohrer* den Nobelpreis der Physik. Neben der topographischen Abbildung, die wertvolle Beiträge zur Aufklärung der Struktur von Oberflächen lieferte [2, 3], ist insbesondere das spektroskopische Potential von großer Bedeutung. Der Einsatz der Tunnelspektroskopie zur Untersuchung der lokalen elektronischen Struktur ist insbesondere auf Halbleitern erfolgreich gewesen, wo es gelang, Unterschiede in der lokalen Zustandsdichte auf atomaren Maßstab sichtbar zu machen [4, 5].

In den letzten Jahren wurde das Rastertunnelmikroskop zur Untersuchung von Fullerenen eingesetzt und in einigen Fällen die Tunnelspektroskopie angewendet. Erst seit kurzem ist es möglich, endohedrale Lanthanid- C_{60} -Fullerene auf geeigneten Oberflächen zu deponieren und mit der Tunnelspektroskopie die lokale elektronische Struktur einzelner Cluster aufzuklären.

Fullerene sind neben Graphit und Diamant die dritte Modifikation des Kohlenstoffs. Die molekulare Hohlraumstruktur des C_{60} -Fullerens bietet verschiedene Möglichkeiten einer chemischen Modifikation:

- Mit seinen 30 konjugierten Doppelbindungen bildet C_{60} eine ideale Ba-

sis für die Darstellung dreidimensionaler *Fullerenaddukte* mit definiertem Additionsmuster.

- Der Hohlraum im Inneren des C_{60} bietet genügend Platz, um Atome oder Ionen aufzunehmen und *endohedrale Fullerene* zu bilden (z. B. $La@C_{60}$). Endohedrale Fullerene sind eine chemische Modifikation der Fullerene und werden mit dem Zeichen „@“ bezeichnet. So bedeutet $La@C_{60}$, daß ein La-Atom im C_{60} -Fulleren eingebaut ist [6].
- Durch den Ersatz einzelner, kovalent gebundener Kohlenstoffatome im C_{60} mit Atomen wie Stickstoff oder Bor entstehen Heterofullerene ($C_{59}N^+$, $C_{59}B^+$).

Die Fullerene liegen mit ihren elektronischen Eigenschaften genau zwischen Diamant und Graphit, so ist C_{60} ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,6 eV [7]. Eine besondere Aufmerksamkeit richtete sich auf die Fullerene mit der Entdeckung der Supraleitung in dem mit Alkalimetallen dotierten C_{60} [8, 9] mit einer kritischen Temperatur T_c von 18 K bei K_3C_{60} bzw. 28 K bei Rb_3C_{60} . Im Unterschied zu dotiertem C_{60} konnten in dotierten größeren Fullerenen keine supraleitenden Zustände gefunden werden. Eine andere Möglichkeit die elektronische Eigenschaft der Fullerene zu ändern, ist das Einbringen von Fremdatomen innerhalb des Kohlenstoff-Käfigs. Schon kurz nach der Entdeckung der Fullerene konnten endohedrale Metallofullerene massenspektrometrisch nachgewiesen werden [10, 11]. Später wurde gezeigt, daß C_{60} -Moleküle in makroskopischen Mengen mit einigen Gasatomen gefüllt werden können [12, 13]. Dabei werden aber die elektronischen Eigenschaften des Fulleren nicht geändert. Eingeschlossene Metallatome, die eine elektronische Wechselwirkung mit dem Käfig zeigen, sind von größerem Interesse. Allerdings konnten bis vor kurzem nur größere Fullerene ($M@C_n$, $n \geq 74$), die Metallatome einschließen, separiert werden.

Ein neues Herstellungsverfahren endohedraler Metallofullerene mit $n \geq 36$ wurde in im Forschungszentrum Jülich entwickelt [14, 15]. Die mit Laserverdampfung erzeugten endohedralen Metallofullerene werden massenselektiert in situ auf Oberflächen deponiert.

Zielsetzung dieser Arbeit war die Untersuchung der elektronischen Struktur von C_{60} - und endohedralen Lanthanidofullerene ($Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$)

mit dem Rastertunnelmikroskop. Im folgenden Kapitel wird die heute allgemein akzeptierte Theorie der Rastertunnelmikroskopie und deren Methoden — Topographie und Spektroskopie — erläutert. Anschließend werden in Kapitel 3 das Buckminsterfulleren C_{60} und endohedrale Fullerene, sowie die Herstellung und Deposition auf hoch orientierten, pyrolytischen Graphit (engl.: *highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) dargestellt. Die Messungen an den (endohedralen) Fullerenen, die Tieftemperaturmessungen an $La@C_{60}$ und deren Diskussion folgt im Kapitel 4. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden ausschließlich in einem kommerziellen temperaturvariablen Ultrahochvakuum Rastertunnelmikroskop der Firma Omicron durchgeführt.

Kapitel 2

Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop ist ein leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von leitenden Oberflächen. Parallel zu den großen experimentellen Erfolgen wurden theoretische Modelle entwickelt, um einen tieferen Einblick in den Meßprozeß zu erhalten. Dieses Kapitel stellt das heute allgemein anerkannte theoretische Verständnis des Tunnelprozesses und dessen Anwendung bei der Rastertunnelmikroskopie an realen Systemen dar. Die grundlegenden Zusammenhänge sind in den Einführungswerken der Quantenmechanik zu finden [16, 17].

Viele quantenmechanische Phänomene sind in der Tat praktisch eindimensionaler Natur [16]. Dies erlaubt zunächst den quantenmechanischen Tunneleffekt aus der Berechnung der Einelektronenwellenfunktionen darzustellen. Das gegenwärtige Standardmodell der Rastertunnelmikroskopie von *J. Tersoff* und *D. R. Hamann* [18, 19] wird im Anschluß erläutert. Der Vorteil ist die prinzipielle Anwendbarkeit des Standardmodells auf beliebige Potentialbarrieren. Ein Nachteil ist die Beschränkung auf das Einelektronenbild. Wechselwirkungen und Mehrteilcheneffekte werden nicht berücksichtigt.

Bevor am Ende des Kapitels die topographische Abbildung erläutert wird, wird die Tunnelspektroskopie vorgestellt.

2.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt

Grundlage der Rastertunnelmikroskopie ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Im Rahmen der klassischen Mechanik wäre ein Teilchen mit ausreichend niedriger Energie in einem lokalen Minimum eines Potentials für alle Zeiten gefangen. In der Quantenmechanik „durchtunneln“ solche Teilchen Potentialbarrieren. Der Tunnelstrom wurde 1960 zum ersten Mal von *I. Giaever* gemessen und hängt im wesentlichen von den elektronischen Zuständen an den Grenzflächen Metall–Vakuum und dem Abstand der beiden Elektroden ab [20, 21, 22].

Effektiv ist das Tunneln ein eindimensionales Problem [16]. Damit lässt sich eine Situation modellieren, wie es beim Tunneln von Elektronen zwischen zwei Festkörpern (Metalle, Halbleiter oder Supraleiter) besteht. Zur Veranschaulichung der Situation dient ein einfaches, eindimensionales Modell für das Tunneln durch eine Vakuumbarriere wie in Abbildung 2.1a dargestellt. Der Vakuumbereich zwischen der metallischen Probeoberfläche S (engl.: *sample*) und einer feinen metallischen Spitze T (engl.: *tip*) dient als Elektronenpotentialbarriere. Die Elektronen im Innern von S und T können sich quasifrei bewegen und werden durch die Potentialbarriere am Emittieren gehindert. Probe und Spitze lassen sich durch die Fermienergien E_F^S , E_F^T und Elektronenaustrittsarbeit E_A^S , E_A^T beschreiben. Werden Probe und Spitze hinreichend nah zueinander gebracht, so stellt sich durch Elektronentunneln eine gemeinsame Fermienergie ein. Dies geschieht durch eine energetische Verschiebung der beiden Potentialtöpfe. Nach Anlegen einer konstanten kleinen äußeren Spannung V_B (typischerweise bis zu 3 V) verschieben sich die Fermi-niveaus zueinander und es resultiert ein stationärer Tunnelstrom $I_T(V_B)$. Bei positiver Probenspannung tunneln die Elektronen aus den besetzten Spitzenzuständen in die unbesetzten Probenzustände. Umgekehrt tunneln die Elektronen bei negativer Probenspannung aus den besetzten Probenzuständen in die unbesetzten Spitzenzustände. Das Tunneln der Elektronen hängt von den Wellenfunktionen in der Tunnelbarriere, sowie den besetzten und unbesetzten Zuständen von Probe und Spitze ab.

Der Tunnelstrom I_T für Elektronen durch eine Vakuumbarriere wird im allgemeinen aus dem Transmissionskoeffizienten berechnet[23]. Nicht berücksich-

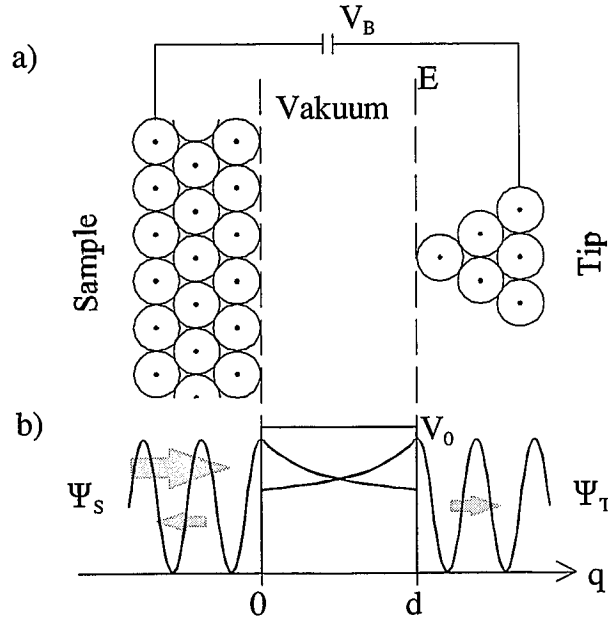


Abbildung 2.1: zur Erläuterung des Tunneleffektes: a) metallische Probe S und Spitze T , b) Elektronenwellenfunktionen. Das Elektron läuft von links nach rechts gegen die Barriere der Höhe V_0 . Die Pfeile symbolisieren die Transmissions- und Reflexionswahrscheinlichkeit.

sichtigt sind in diesem Bild der Einfluß der Bildladung des Elektrons auf die Form der Barriere sowie ein möglicher Unterschied der beiden effektiven Massen des Elektrons für Probe und Spitze [24], [25]. In Abbildung 2.1b nähert sich das Elektron der Energie E von links einer Potentialbarriere der Breite d und der Höhe V_0 . Im Bereich vor der Barriere gilt:

$$\begin{aligned}
 E\Psi_S &= -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi_S}{dq^2} \\
 \text{mit } \Psi_S &= e^{ikq} + A \cdot e^{-ikq} \\
 \text{und } k^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} E
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

In der Barriere gilt:

$$\begin{aligned}
 E\Psi_{ST} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi_{ST}}{dq^2} + V_0\Psi_{ST} \\
 \text{mit } \Psi_{ST} &= B' \cdot e^{ik'q} + A' \cdot e^{-ik'q} \\
 &= B \cdot e^{-\kappa q} + C \cdot e^{\kappa q} \\
 \text{und } \kappa^2 &= -k'^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Und schließlich hinter der Barriere:

$$\begin{aligned}
 E\Psi_T &= -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi_T}{dq^2} \\
 \text{mit } \Psi_T &= D \cdot e^{ikq}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Der Unterschied zur klassischen Mechanik besteht, wenn die Energie des Elektrons E kleiner ist als die Potentialbarriere V_0 . Während ein klassisch beschriebenes Teilchen auf die Barriere trifft und von ihr reflektiert wird, ohne sie zu durchdringen, spaltet es sich im quantenmechanischen Formalismus in einen transmittierten und einen reflektierten Teil auf. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen hinter der Barriere zu finden ist immer von null verschieden.

Unter der Annahme kleiner Potentialdifferenzen ($E_F^S \simeq E_F^T$, $k \simeq \kappa$, V_B klein) und einer Nullpunkttemperatur läßt sich der Transmissionskoeffizient T für Elektronen nahe der Fermikante durch die Forderung der Stetigkeit von Ψ_i und seiner ersten Ableitung nach dem Ort $\frac{d\Psi_i}{dq}$ an den Unstetigkeitsstellen des Potentials $V(q)$ bei $q = 0$ und $q = d$ angeben mit [24]:

$$T = \frac{1}{\frac{1+(k^2+\kappa^2)^2}{(4k^2\kappa^2)\sinh(\kappa d)}} \tag{2.4}$$

Eine sinnvolle Näherung für die bei der Rastertunnelmikroskopie üblichen Tunnelparameter ergibt sich für $\kappa d \gg 1$ (die inverse Abklinglänge κ ist klein gegen die Breite der Potentialbarriere). Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich [26]:

$$T \simeq \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-\kappa d} \tag{2.5}$$

Zur Berechnung des Tunnelstroms bei angelegter Spannung V_B muß über alle Zustände links und rechts der Barriere summiert werden

$$I_T \propto \sum_{k,\kappa} |T(\kappa, d)|^2. \quad (2.6)$$

Mit diesem Modell kann auch der Einfluß der Bandstruktur bzw. der lokalen Zustandsdichte (engl.: local density of states (LDOS)) im tunnelmikroskopischen Experiment berechnet werden. Eine genauere Diskussion wird bei der Darstellung der Tunnelspektroskopie gegeben. Unter Verwendung der Zustandsdichten in der Probe (ρ_S) und Spitze (ρ_T) der Barriere, kann Gl. 2.6 als Integral geschrieben werden:

$$I_T = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_F^S - eV + \epsilon) - f(E_F^S + \epsilon)] \rho_T(E_F^S - eV + \epsilon) \rho_S(E_F^S + \epsilon) \cdot |T(E = E_F^S - eV + \epsilon)|^2 d\epsilon. \quad (2.7)$$

Wird der Einfachheit halber angenommen, daß in der Nähe der Fermikante die Zustandsdichte konstant ist, ergibt sich die „low-voltage“-Näherung [24]:

$$I_T \propto \frac{V}{d} e^{(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\phi} d)}. \quad (2.8)$$

Der Tunnelstrom hat für einen festen Abstand d eine ohmsche Spannungsabhängigkeit und für eine feste Spannung V eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand d zwischen Probenoberfläche und Spitze. Diese exponentielle Abhängigkeit wird in der Rastertunnelmikroskopie ausgenutzt, um eine hohe vertikale und laterale Auflösung zu erzielen.

2.2 Standardmodell

Eine exakte theoretische Behandlung des Elektronen-Tunnelns erscheint wegen der Vielzahl der eingehenden Parametern aussichtslos. Geeignete Methoden zur Berechnung sind die Hartree-Fock Näherung [16, 27] und die heute am häufigsten benutzte Dichte Funktional Theorie [28]. Das gegenwärtige Standardmodell der Experimentalphysiker, das auf *J. Tersoff* und *D. R. Hamann* [18, 19] zurückgeht, ist eine Weiterentwicklung des *Bardeen*'schen

Tunnel–Hamiltonian–Formalismus. Mit dem Standardmodell werden heute üblicherweise experimentelle Abbildungen interpretiert.

2.2.1 Störungstheoretischer Ansatz

Die Berechnung des Tunnelstrom nach *J. Bardeen* beruht auf einem zeitabhängigem, störungstheoretischem Ansatz erster Ordnung. Anstatt die Schrödingergleichung in drei voneinander unabhängigen Bereichen Probe, Tunnelbarriere und Spitze zu lösen, betrachtet *J. Bardeen* [29] eine Vielteilchenwellenfunktion des gesamten Systems Probe–Tunnelbarriere–Spitze mit der Annahme, daß sich die Wellenfunktionen nur schwach überlappen und somit eine Störungsrechnung erster Ordnung durchgeführt werden kann. Der mit Hilfe von *Fermis Goldener Regel* berechneter Tunnelstrom kann geschrieben werden als [18]:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{S,T} \{f(E_S)[1 - f(E_T + V_0)]\} |M_{ST}|^2 \delta(E_S - E_T). \quad (2.9)$$

mit

$$f(E_i) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_i - E_F}{k_B T}}} \quad (2.10)$$

wobei M_{ST} das Tunnelmatrixelement ist, welches die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons aus dem Zustand ψ_S der Probe in den Zustand ψ_T der Spitze angibt. Die Summe ist in der Regel ein Integral, da im Festkörper keine diskreten Zustände, sondern Bänder existieren. Die angelegte Spannung V erzeugt zwischen Probe und Spitze ein Potentialgefälle V_0 . Der resultierende Strom ist die Differenz zwischen dem Strom von der Spitze zur Probe und jenem von der Probe zur Spitze (Terme in der geschweiften Klammer). Die Stufen–Funktion zeigt an, daß nur elastisch tunnelnde Elektronen berücksichtigt werden. Für die meisten Anwendungen ist die Annahme einer „low–voltage“ Näherung (kleine Tunnelspannung und Betrachtung am Temperaturnullpunkt) hinreichend und es ergibt sich aus der Fermi–Verteilung eine Delta–Funktion [19]:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{S,T} |M_{ST}|^2 \cdot \delta(E_S - E_F^S) \cdot \delta(E_T - E_F^T) \quad (2.11)$$

Diese Gleichung ist nicht einfach lösbar. Das Hauptproblem stellt die Abschätzung des Tunnelmatrixelementes dar, dessen Quadrat ein Maß für die in Gleichung 2.4 eingeführte Transmissionswahrscheinlichkeit des tunnelnden Elektrons durch die Potentialbarriere ist. Es wird gemäß *J. Bardeen* ausgedrückt durch [29]:

$$M_{ST} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{A} \cdot (\psi_S^* \nabla \psi_T - \psi_T \nabla \psi_S^*) \quad (2.12)$$

Wenn M_{ST} näherungsweise berechnet wird, kann daraus ein Ausdruck für den Tunnelstrom (Gl. 2.9) gewonnen werden. Eine exakte Angabe von M_{ST} ist nicht möglich, da die tatsächliche Struktur der Spitze und die davon abhängige elektronische Struktur, daß heißt die tatsächliche explizite Wellenfunktion unbekannt ist.

2.2.2 Spitzenmodellierung

Eine reelle Vorstellung von dem Aussehen einer Spitze und dem Abtasten eines einzelnen Atoms auf der Probenoberfläche ist der Vergleich der Spitze mit dem Berg *Watzmann* und einem Tischtennisball als Oberflächenatom [30]. Für den Tunnelprozeß ist nur die Eigenschaft der Probenoberfläche ohne die komplexe Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze interessant. *J. Tersoff* und *D. R. Hamann* [18, 19] haben ausgehend vom *Bardeen* Formalismus (Gl. 2.12) die erste Theorie der Rastertunnelmikroskopie entwickelt.

Mit der Näherung der Spitze als Kugelpotential (mathematisch ein Punkt mit dem Radius R) entwickelten *J. Tersoff* und *D. R. Hamann* ein Spitzenmodell mit größtmöglicher Auflösung.

Abbildung 2.2 zeigt die vorausgesetzte Modellgeometrie. Die Kugelsymmetrie der Spitze entspricht einer s-artigen elektronischen Struktur (Drehmomentquantenzahl $l = 0$). Die Wellenfunktion des kugelsymmetrischen Orbitals am Ort $\mathbf{r}$ wird explizit angegeben durch:

$$\psi_T(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_T}} \kappa R \cdot e^{\kappa R} \cdot \frac{1}{\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \cdot e^{-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad (2.13)$$

Dabei ist die Konstante des Orbitalvolumens Ω_T ein Normierungsfaktor. Weiterhin ist κ die Abklingkonstante der Elektronendichte, die näherungsweise mit derjenigen der Probe gleichgesetzt wird (siehe Gl. 2.1).

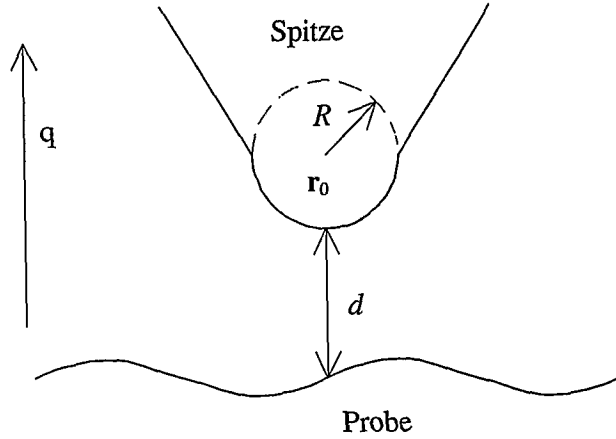


Abbildung 2.2: Modell einer kugelförmigen Spitze. d ist der Abstand zwischen Probe und Spitze, R der effektive Spitzendurchmesser und $\mathbf{r}_0$ der Krümmungsmittelpunkt.

In dem Matrixelement wird auch die Wellenfunktion der Probe benötigt. Die Blochwellenfunktionen der Probenoberfläche ψ_S werden nach Fourier entwickelt. Sie fallen exponentiell ins Vakuum ab und lauten für den Bereich $q > 0$:

$$\psi_S(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_S}} \cdot \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \cdot e^{\sqrt{\kappa^2 + |\kappa_{\mathbf{G}}|^2} \cdot q} \cdot e^{i\kappa_{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.14)$$

Wiederum ist das Probenvolumen Ω_S als Normierungsfaktor erforderlich. $\mathbf{G}$ ist ein zweidimensionaler reziproker Oberflächen-Gittervektor [31], $a_{\mathbf{G}}$ der Faktor der speziellen Blochwelle, mit der diese zum Gesamtzustand beiträgt. Die Elektronendichte fällt effektiv in der Tunnelbarriere ab mit (vgl. Gl. 2.14)

$$\kappa_{eff} = \sqrt{\kappa^2 + |\kappa_{\mathbf{G}}|^2} \quad (2.15)$$

mit

$$\kappa_{\mathbf{G}} = \kappa_{\parallel} + \mathbf{G}. \quad (2.16)$$

Für das Matrixelement ergibt sich nach Gleichungen 2.14 und 2.13 (auf Grund der Übersichtlichkeit ohne Proportionalitätsfaktoren):

$$M_{S,T} \sim R \cdot e^{\kappa R} \cdot \psi_S(\mathbf{r}_0). \quad (2.17)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung 2.11 bei einer „low-voltage“ Näherung [24]:

$$I \sim V \phi^2 \rho_T(E_F) R^2 \kappa^{-4} \cdot e^{-2\kappa R} \cdot \underbrace{\sum_S |\psi_S(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_S - E_F)}_{\equiv \rho_S(\mathbf{r}_0, E_F)} \quad (2.18)$$

ρ_T ist die Zustandsdichte der Spitze an der Fermi-Kante und $\mathbf{r}_0$ der Mittelpunkt der Spitze. Da ρ_S die Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitzenmitte an der Fermi-Kante wiedergibt, kann der Tunnelstrom geschrieben werden als:

$$I \sim V \cdot \rho_S(\mathbf{r}_0, E_F). \quad (2.19)$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen Tunnelstrom, Spannung und Zustandsdichte an der Probenoberfläche wieder. Die Wellenfunktion der Probe fällt ins Vakuum exponentiell ab (vgl. Gl. 2.14) und damit läßt sich ableiten, daß der Tunnelstrom auch exponentiell mit dem Abstand d zwischen Probe und Spitze abfällt:

$$I \sim e^{-2\kappa_{eff}d} \quad (2.20)$$

Das störungstheoretische Modell von *J. Tersoff* und *D. R. Hamann* für das Tunneln durch eine Vakuumbarriere liefert dasselbe Verhalten wie die Berechnung des Tunnelstromes aus den Elektronenwellenfunktionen. Es benutzt die ungestörten Wellenfunktionen der Elektroden, um in erster Näherung die Übergangsmatrix mit einer modifizierten Formel nach *J. Bardeen* zu berechnen, welche die Wellenfunktionen der ungestörten Elektrode verwendet. Mit dem Modell werden mit einer kugelsymmetrischen Spitze in „low-voltage“ Näherung die STM-Daten als Konturenlinien konstanter lokaler Zustandsdichten bei der Fermi-Kante E_F der Probe am Ort der Spitze interpretiert.

2.2.3 Erweiterte Spitzenmodellierung

In dem Ansatz von *J. Tersoff* und *D. R. Hamann* wird eine Spitze mit s-artiger Wellenfunktion angenommen ($l=0$). Baratoff vermutet, daß bereits

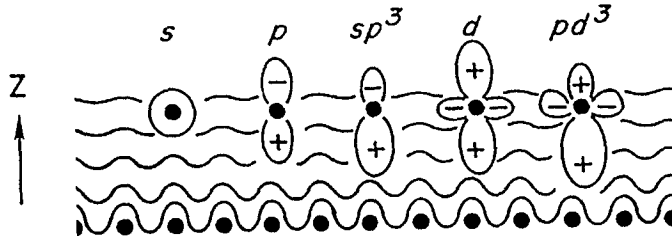


Abbildung 2.3: Mikroskopische Illustration des Tunnelprozesses (entnommen aus [36]).

für die atomare Auflösung der Si(111)-7x7-Oberfläche lokalisierte Oberflächenzustände der Spitze mit d-artigem Charakter verantwortlich sind [32]. Die meistverwendeten Tunnelspitzen sind tatsächlich aus Platin/Iridium oder Wolfram hergestellt, deren Zustandsdichte an der Fermi-Kante von d-artigen Zuständen dominiert wird. In dieser Arbeit werden ausschließlich geätzte Wolfram-Spitzen verwendet.

Ein Ergebnis der Arbeiten von *C. J. Chen* ist die Ableitungsregel (engl.: derivative rule), die das Tunnelmatrixelement zu den Drehimpulsquantenzahlen der Spitzenatom-Orbitale in Beziehung steht. *C. J. Chen* berechnete systematisch die Einflüsse nicht-kugelsymmetrischer Orbitale an der Spitze [33, 34]. So ergibt ein s-Orbital des Spitzenatoms ein Matrixelement, das proportional zur Wellenfunktion der Probe ist. Analog ergeben sich für p- und d-Orbitale Matrixelemente, die proportional zu den ersten und zweiten Ableitungen der Wellenfunktionen sind [35]. Eine mikroskopische Illustration des Tunnelprozesses liefert Abb. 2.3.

2.3 Tunnelspektroskopie

Während konventionelle Techniken wie die Photoemissionsspektroskopie (PES) über große Bereiche der Probe mitteln (typischerweise einige mm^2), wird mit der Tunnelspektroskopie die elektronische Struktur von Oberflächen orts aufgelöst bis hinab zur atomaren Skala gemessen. Jedoch ist die Interpretation der erhaltenen Daten alles andere als trivial.

Die Tunnelspektroskopie ist sehr sensitiv auf den Zustand der Spitze. Die geometrische Form oder Kontamination kann das Spektroskopie-Ergebnis beeinflussen. Im Fall von Spitzengeometrien mit extrem kleinen Krümmungsradius können lokalisierte Zustände in der Spitze zu deutlichen Peaks in der lokalen Zustandsdichte führen [37, 38]. Die Tunnelspektroskopie ist kritisch auf kleinste äußere Einflüsse. Schon die Variation des Proben-Spitzen-Abstandes um $\frac{1}{100}$ nm, durch Umordnung der Spitzenatome oder mechanische Instabilität führt bei einer Barriere von 2 eV zu einer Stromänderung um 16% [39].

2.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

Die bereits oben hergeleitete Beschreibung des Tunnelstromes läßt sich gemäß *A. Selloni* unter der Annahme einer strukturlosen Zustandsdichte der Spitze vereinfacht schreiben als [40]

$$I_T \propto \int_0^{eU} \rho_S(\mathbf{r}, E) \cdot T(E, V) dE \quad (2.21)$$

Hier wurde die Summe durch eine Integration ersetzt, was bei quasi-kontinuierlichen elektronischen Zuständen, wie sie in Metallen vorliegen, korrekter ist. Durch die Ableitung von Gl. 2.21 unter Verwendung von $E = eV$ ergibt sich die differentielle Leitfähigkeit

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto e \rho_S(\mathbf{r}, E) \cdot T(E, V) \quad (2.22)$$

die ein Maß für die lokale Zustandsdichte der Probe ρ_S am Ort der Spitze $\mathbf{r}$ ist.

Das Hauptproblem ist wiederum die Abschätzung des Tunnelmatrixelements $M_{S,T}$ bzw. des Transmissionskoeffizienten T . Exakt geschrieben ist der Transmissionskoeffizient

$$T = T(q, V, E, \mathbf{k}) \quad (2.23)$$

eine Funktion des Abstandes q , der angelegten Spannung V und abhängig von der Energie E und des Wellenvektors $\mathbf{k}$ der tunnelnden Elektronen, daß heißt von der Bandstruktur $E(\mathbf{k})$. Mit Hilfe der Näherung nach Wentzel,

Kramers und Brillouin (WKB-Näherung, 1926) kann unter Annahme freier Elektronen (keine Bandstruktureffekte) die Tunnelwahrscheinlichkeit geschrieben werden als [41]

$$T(E_q) = e^{-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \int_0^d \sqrt{E_F + \phi(q) - E_q} dq} \quad (2.24)$$

2.3.2 Normierung

Die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen hängt von ihrer Energie relativ zum Fermi-Niveau ab. Elektronen nahe der Fermi-Kante „sehen“ eine niedrigere Barriere als Elektronen, die weit unterhalb des Fermi-Niveaus liegen. Daher tragen erstere mehr zum Tunnelstrom bei als letztere. In Abbildung 2.4 ist ein einfaches Diagramm der Energie-Niveaus von Spitze und Probe in Abhängigkeit ihres Abstandes und des Potentialgefälles dargestellt. Die Größe des Tunnelstroms wird durch die Stärke der eingezeichneten Pfeile symbolisiert.

Es wurde in [42] gezeigt, daß der Beitrag der Zustandsdichte in der differentiellen Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$ durch diese exponentielle Divergenz der Tunnelwahrscheinlichkeit und damit des Tunnelstromes bei der Erhöhung von V verschleiert wird. Um die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit vom Abstand der Spitze zur Probe zu eliminieren, schlugen *R. M. Feenstra et al.* die Normalisierung von $\frac{dI}{dV}$ mittels Division durch die totale Leitfähigkeit $\frac{I}{V}$ vor [42]:

$$\frac{\left(\frac{dI}{dV}\right)}{\left(\frac{I}{V}\right)} = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (2.25)$$

Am Halbleiter Silizium und Metall Nickel konnte *J. A. Stroscio* nachweisen, daß diese Normalisierungsmethode die lokale Zustandsdichte-Information hervorhebt und keine Spitzen-induzierte Effekte entstehen [5]. Bei der Berechnung der lokalen Zustandsdichte aus der gemessenen I-V-Kennlinie folgt aus Gleichung 2.25, daß zweimal eine Division durch Null droht; sowohl die Spannung V als auch der Tunnelstrom I verschwinden einmal während der Spannungsrampe. Dadurch verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis eklatant. In dieser Arbeit werden die im weiteren vorgestellten Messungen mit jeweils 512 Datenpunkten pro gemessener Kurve in der Regel über 15–25

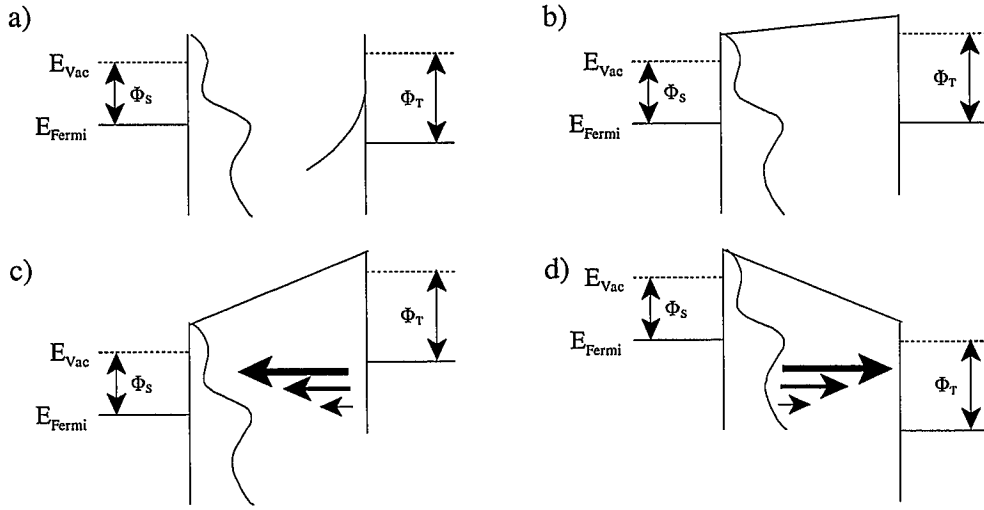


Abbildung 2.4: **a)** Die Lage der Fermi-Niveaus von Probe S und Spitze T unterscheiden sich, wenn sie nicht im elektrischen Kontakt stehen. **b)** Werden S und T elektrisch kontaktiert gleichen sich die Fermi-Niveaus an. Werden S und T hinreichend nahe genähert, so **c)** tunneln bei positiver Probenspannung die Elektronen von T zu S und **d)** tunneln bei negativer Probenspannung von S zu T . Die Pfeile zeigen die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von der Barrierenhöhe an. Die Elektronen nahe des Fermi-Niveaus „sehen“ eine kleinere Barriere als energetisch tieferliegende. (Schema entnommen aus [26])

Datenpunkte gemittelt. Dies entspricht der Mittelungsprozedur, wie sie in [36] angegeben ist, mit dem Unterschied, daß die dortige Gewichtungsfunktion eine Exponentialfunktion ist und in dieser Arbeit eine Gaußfunktion angewendet wird.

2.4 Einelektroneneffekt – Coulombblockade

In diesem Abschnitt wird kurz über die Coulombblockade referiert, die zur Diskussion der Meßergebnisse herangezogen wird. Die Coulombblockade zeichnet sich durch ein Auftreten einer Bandlücke bei tiefen Temperaturen in den Spektroskopiekurven aus.

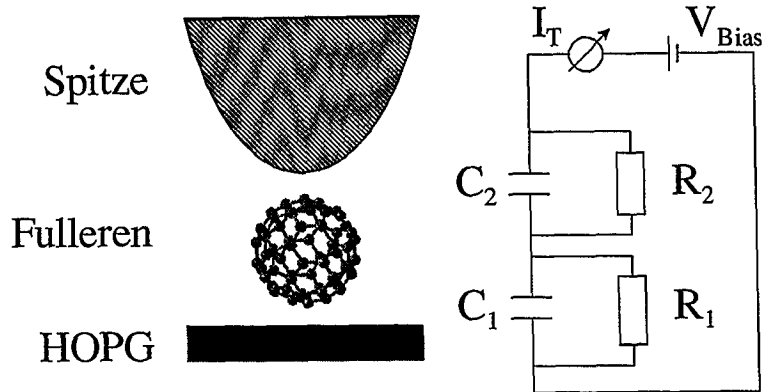


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Einelektronentunnels. Zwischen der HOPG-Oberfläche und der Spitze befindet sich das Fulleren. Der Tunnelprozess ist durch die Kapazitäten $C_{1,2}$ und den Tunnelwiderständen $R_{1,2}$ definiert (frei nach [46]).

Der elektronische Transport durch nanoskalige Teilchen hängt von den intrinsischen Eigenschaften dieser Teilchen ab, insbesondere der Zustandsdichte, d.h. der Anzahl der elektronischen Zustände pro Energieintervall, die bei nanoskaligen Abmessungen diskret wird. Als erster postulierte *C. J. Gorter* in den 60er Jahren den Einfluß des Einelektroneneffektes auf den Ladungstransport [43]. Mitte der 80er Jahre entwickelten *D. V. Averin* und *K. K. Likharev* die semiklassische „orthodoxe“ Theorie des Einelektronentunnels (engl.: *single electron tunneling*, SET) [44], die durch *M. Amman* et al. auf diskrete Energieniveaus erweitert wurde [45]. Im folgenden werden nur die Ergebnisse der Arbeiten aufgeführt. Eine genaue Beschreibung der Theorie ist in [43, 44, 45] beschrieben.

Zwischen der HOPG-Oberfläche und der Spitze befindet sich das Fulleren. Wie das Fulleren mit dem HOPG in Wechselwirkung tritt (z.B. über van-der-Waals Kräfte) kann nicht angegeben werden. Mit einem Ersatzschaltbild kann der Tunnelprozess zwischen Spitze und dem auf HOPG deponierten Fulleren betrachtet werden (siehe Abb. 2.5). Der Tunnelprozess ist durch die Kapazitäten $C_{1,2}$ und den Widerständen $R_{1,2}$ definiert ([46]).

Der Ladungszustand des Fullerens ist durch die Anzahl n von zusätzlichen Elektronen bzw. durch die Aufladung $q = -ne$ definiert. Ausgangspunkt

zur Berechnung des Ladungszustandes bei angelegter externer Spannung ist Fermis Goldene Regel (Gl. 2.10). Unter der Annahme konstanter Zustandsdichten $\rho_{S,T}(E) \equiv \rho_{S,T}$ und einer energieunabhängigen Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E) \equiv T_0$ haben *D. V. Averin* und *K. K. Likharev* und *M. Amman* et al. einen analytischen Ausdruck angegeben (Gl. 2.26), der die exakte Berechnung der $I(V)$ -Kennlinien gestattet. Die phänomenologischen Parameter sind die beiden Kapazitäten $C_{1,2}$ und Widerstände $R_{1,2}$.

$$\begin{aligned} I(V) &= \sum_{N=-\infty}^{\infty} e[r_2(n, V) - l_2(n, V)]\rho(n, V) \\ &= \sum_{N=-\infty}^{\infty} e[r_1(n, V) - l_1(n, V)]\rho(n, V) \end{aligned} \quad (2.26)$$

mit

$$\begin{aligned} r_1(n, V) &= \frac{1}{e^2 R_1} \frac{eV_1(n, V) - E_c}{1 - \exp\left(\frac{-eV_1(n, V) - E_c}{k_b T}\right)} \\ r_2(n, V) &= \frac{1}{e^2 R_2} \frac{eV_2(n, V) - E_c}{1 - \exp\left(\frac{-eV_2(n, V) - E_c}{k_b T}\right)} \\ l_1(n, V) &= \frac{1}{e^2 R_1} \frac{-eV_1(n, V) - E_c}{1 - \exp\left(\frac{-eV_1(n, V) + E_c}{k_b T}\right)} \\ l_2(n, V) &= \frac{1}{e^2 R_2} \frac{-eV_2(n, V) - E_c}{1 - \exp\left(\frac{-eV_2(n, V) + E_c}{k_b T}\right)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

wobei die Aufladungsenergie E_c gegeben ist durch $E_c = \frac{e}{2(C_1 + C_2)}$.

Aus den Ergebnissen, die in Abbildung 2.6 dargestellt sind, folgt, daß bei Raumtemperatur im Prinzip die gleichen SET-Effekte auftreten sollten wie bei tiefen Temperaturen, wenn nur die Kapazitäten entsprechend kleiner und die Widerstände entsprechend größer sind. Bei geeigneter Wahl der Parameter tritt neben der Coulombblockade, d. h. kein Stromfluß trotz Spannungserhöhung (engl.: *coulomb blockade*, CB), eine Coulombtreppe (engl.: *coulomb staircase*, CS) auf, d. h. ein stufenweiser Anstieg des Stromes bei steigender Spannung. Bei Nullpunkttemperatur und Variation der Kapazitäten C_1 und C_2 wird deutlich, daß sich die Breite der CB und die der CS gleichmäßig verändern und die Stufen im Fall von $R_1 C_1 = R_2 C_2$ völlig verschwinden. Die Variation der Widerstände hat keinen Einfluß auf die Breite und Lage der Stufen. Die Ausprägung der Stufen verschlechtert sich jedoch, je näher $R_1 C_1$ und $R_2 C_2$ beieinander liegen. Die Erhöhung der Temperatur hat den Effekt, daß die Coulombblockade und die Stufen je nach Wahl der Parameter bis hin zu ohmschen Kennlinien auswaschen. Eine Coulombtreppe bei Raumtemperatur ist im Mehrkontaktsystem bereits beobachtet worden

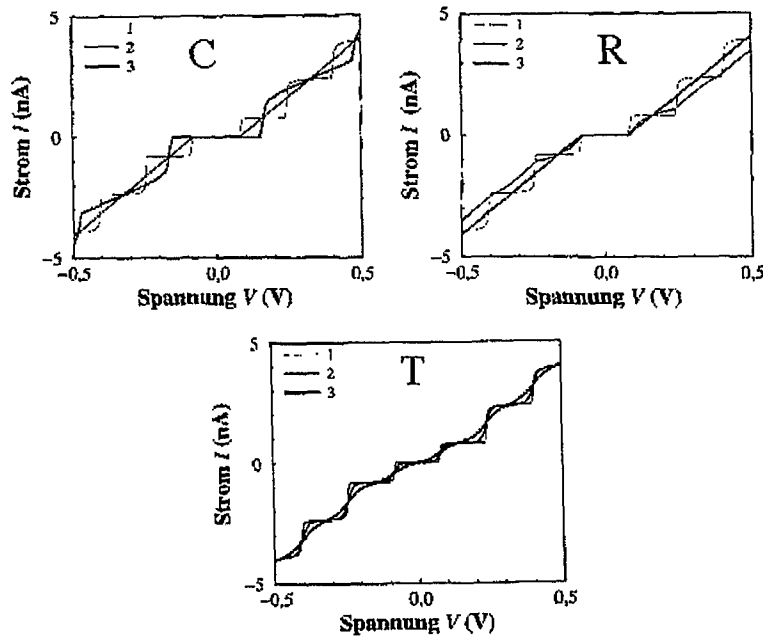


Abbildung 2.6: Simulationsergebnisse von [39] des Einflusses der R-C-Glieder und der Temperatur auf den Coulombeffekt. Dargestellt ist jeweils die Variation der Kapazität C, des Widerstandes R und der Temperatur T.

[47, 48]. Das Mehrkontaktsystem besteht aus n hintereinandergeschalteten Tunnelkontakten wie sie z. B. bei Inseln aus Au_{55} -Clustern entstehen [49].

2.5 „Topographische“ Abbildung

Vereinfacht dargestellt besteht ein Rastertunnelmikroskop aus einer zum Tunneln geeigneten Spitze mit einem möglichst geringen Krümmungsradius, piezoelektrischen Kristallen, die eine Verschiebung der Spitze oder der Probe in x -, y - und z -Richtung gestatten, sowie einer Feedback-Steuerelektronik, die auf den Tunnelstrom reagiert (Abb. 2.7).

Eine Messung wird durchgeführt, indem Spitze und Probe auf unterschiedlichem Potential liegen und die Spitze über eine piezoelektrische Positioniereinheit an die Probe angenähert wird, bis ein Tunnelstrom fließt. Mit Hilfe der Steuerelektronik ist eine Bewegung der Spitze möglich, so daß jeder beliebige Punkt einer vorgegebenen Fläche auf der Probe angesteuert werden

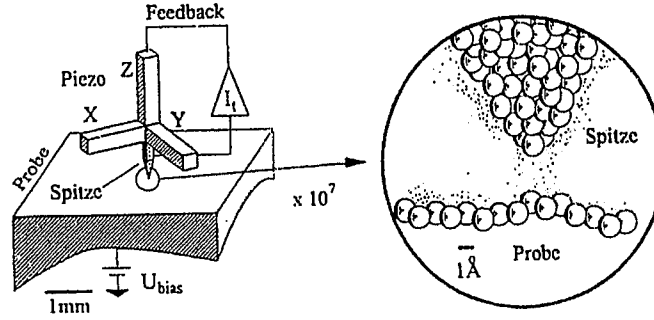


Abbildung 2.7: Prinzipieller Aufbau eines STM und Veranschaulichung des Tunneleffektes. Probe und Spitze sind im Modell als harte Kugeln dargestellt, die Punktuierung deutet die Elektronendichte an (entnommen aus [50]).

kann. Die Bewegung in der x - y -Ebene, bei der die Oberfläche abgerastert wird, entspricht dem zeilenweisen Aufbau einer Abbildung der Oberfläche. Dabei wird entweder auf einen konstanten Tunnelstrom geregelt, so daß die Abstandsbewegung der Spitze zur Probe (z -Piezo) äquivalent zur Veränderung der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche ist. Oder es wird bei konstanter z -Auslenkung die Veränderung des Tunnelstromes aufgenommen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich im Modus des konstanten Tunnelstroms gemessen.

Für eine gegebene Probe ist eine Beziehung zwischen 5 Größen x , y , z , V_0 und I charakteristisch, also die Funktion $I(x, y, z, V_0)$. Aufgrund der Abhängigkeit der lokalen Zustandsdichte auf den Tunnelstrom (Gl. 2.7) wird die Konturfläche der lokalen Zustandsdichte mit dem Rastertunnelmikroskop abgefahren [19]. Die Topographien lassen sich als ein- bzw. zweidimensionale Konturflächen in diesem Parameterraum auffassen. Die STM-Topographien sind implizit gegeben durch

$$I_0 = I(x, y, z, V_0) \quad (2.28)$$

Die lokale Tunnelspektroskopie (Abschnitt 2.3) liefert eindimensionale Kurven, die gegeben sind durch $(x, y, z) = (x_0, y_0, z_0)$

$$I(V) = I(x_0, y_0, z_0, V) \quad (2.29)$$

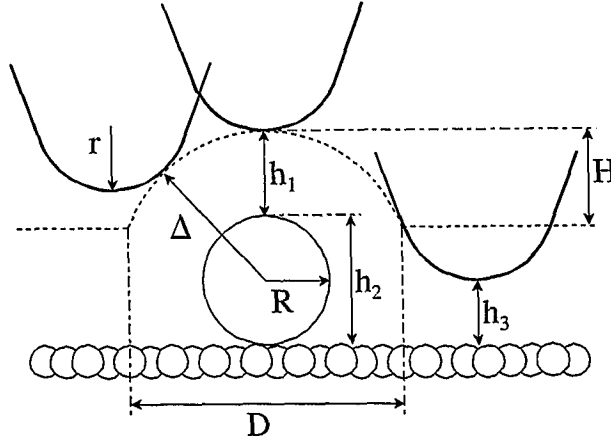


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Verkleinerungseffektes der Höhe H von Fullerenen und die Verbreiterungseffekte des Durchmessers D . Erläuterung im Text. (Entnommen aus [51])

2.5.1 Topographische Abbildung von Fullerenen

Die Abbildung von Fullerenen hängt entscheidend vom Spitzenradius ab und ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die Spitze besitzt einen Krümmungsradius r und das C₆₀-Fulleren einen Radius R . Die Höhe des C₆₀-Fullerens auf dem HOPG ist h_2 , h_1 ist der Abstand von Spitze zu C₆₀-Fulleren und h_3 der von Spitze zu HOPG. Unter der Annahme, daß der Tunnelstrom in das C₆₀-Fulleren konstant ist, ist der Abstand zwischen Spitze und C₆₀-Fulleren konstant. Der Tunnelstrom besitzt nach Gleichung 2.19 eine Abhängigkeit von der lokalen Zustandsdichte, so daß der Abstand h_1 und h_3 unterschiedlich sein können (näheres siehe 4.1). Die gemessene Höhe des C₆₀-Fullerens entspricht [51, 52]:

$$H = h_1 + h_2 - h_3 \quad (2.30)$$

und die wahre Höhe wird gemessen wenn $h_1 = h_3$ ist.

Kapitel 3

Fullerene

Fullerene konnten erst vor 15 Jahren nachgewiesen werden. Nach ihrer Entdeckung entwickelte sich ein eigenständiger Wissenschaftszweig, der die Eigenschaften von Fullerenen und deren Anwendungsmöglichkeiten in Biologie, Medizin, Chemie oder Materialwissenschaft, um nur einige zu nennen, untersucht. Mit einem historischen Überblick zu den Fullerenen beginnt dieses Kapitel, bevor eine allgemeine Beschreibung der Fullerene folgt. Anschließend wird auf die Herstellung (endohedrales) Fullerene und ihre Deposition auf Graphit eingegangen. Abschließend wird das C_{60} -Fulleren und endohedrale Fullerene basierend auf C_{60} in ihren geometrischen und elektronischen Eigenschaften dargestellt.

3.1 Historischer Überblick

Fullerene sind neben Graphit und Diamant die dritte Modifikation des Kohlenstoffs. Graphit und Diamant besitzen eine kristalline monotrope – und Fullerene eine molekulare Form. Die Entdeckung der Fullerene war mehr zufällig. In den 80'er Jahren untersuchte *H. W. Kroto* Moleküle wie NH_3 , H_2O oder HCO^+ der interstellaren Staubwolken mit Hilfe der Radioastronomie. Das Licht der Sterne, die hinter solchen Wolken liegen, wird partiell von den Molekülen in der interstellaren Wolke absorbiert. Er verglich die Absorptionsspektren von im Labor synthetisierten Polyinylcyanide wie HC_3N , HC_7N oder HC_9N mit den Mikrowellenspektren der interstellaren Wolken.

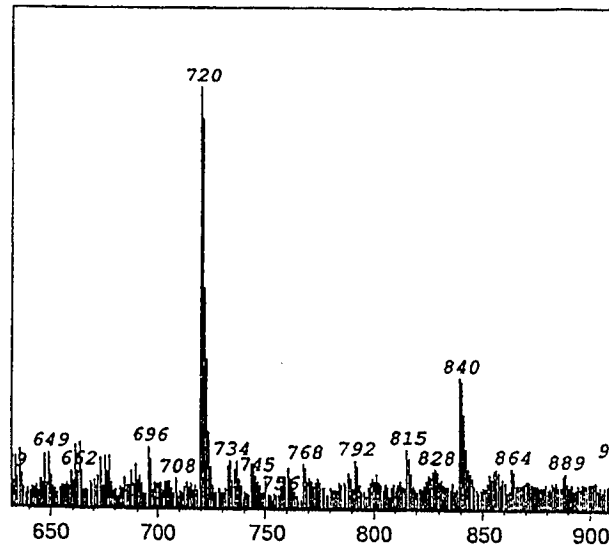


Abbildung 3.1: Massenspektrum der synthetisierten Kohlenstoffmoleküle mit einem deutlichen Peak bei der Massenzahl 720 und 840 (entnommen aus [53]).

Das Vorkommen dieser Moleküle war verbunden mit dem Verständnis der Energieprozesse in roten Riesensternen¹. *R. F. Curl* und *R. E. Smalley* machten 1985 Laserverdampfungsexperimente mit rotierenden Platten aus unterschiedlichen Materialien. Verdunstete Partikel wurden mit einem Massenspektrometer studiert. Kroto schlug ein Experiment mit einer drehenden Graphitscheibe vor. Am 4. September 1985 erhielten sie ein Massenspektrum der synthetisierten Moleküle mit einem deutlichen Peak bei der Massenzahl 720 [53] (siehe Abb. 3.1). Die Masse entsprach einem Molekül aufgebaut aus 60 Kohlenstoffatomen [54]. Die Forscher postulierten für die molekulare Kohlenstoffverbindung die geschlossene Struktur eines gekappten Ikosaeders (die Struktur eines Fußballes, siehe Abb. 3.2).

Dieses hochsymmetrische Molekül besitzt folgende u. a. Eigenschaften:

- Die Struktur bestehend aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken.
- $60 \times 3 - 6 = 174$ Freiheitsgrade.

¹Rote Riesensterne, sogenannte Kohlenstoffsterne zeigen keine Wasserstofflinien in ihren Spektren, jedoch Kohlenstofflinien. Das Standardmodell der Energiegewinnung in Sternen (Fusion von Wasserstoff zu Helium) kann nicht angewendet werden.

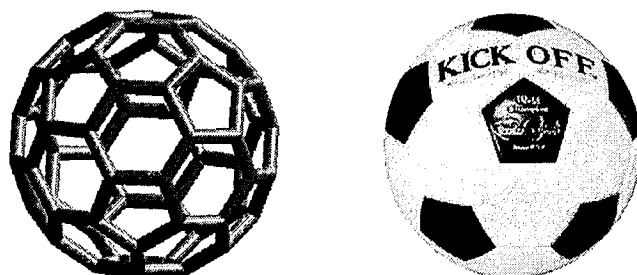


Abbildung 3.2: Die molekulare Struktur des C_{60} -Fulleren gleicht der eines Fußballes

- Eine einzelne ^{13}C -NMR Linie (alle Kohlenstoffatome sind equivalent, siehe Abb. 3.4).

Die Massenspektren zeigten zusätzlich eine spezielle Charakteristik: Von 1 bis 35 Kohlenstoffatomen wurden alle ganzzahligen Peaks beobachtet, die auf das Vorkommen des Kohlenstoffs in Ketten schließen ließen (siehe 3.1.2). Zwischen 36 bis 110 Kohlenstoffatomen (neueste Messungen zeigen stabile Fullerene bis 466 Kohlenstoffatome [55]) wurden nur alle geradzahligen Peaks beobachtet, die auf die neue Modifikation der geschlossenen Käfigstruktur schließen ließ, da aus geometrischen Gründen nur mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen existierten (siehe 3.1.1).

H. W. Kroto, *R. F. Curl* und *R. E. Smalley* nannten die Moleküle Buckminsterfullerene, nach dem Architekten *R. Buckminster Fuller*, dessen geodätische Kuppelkonstruktionen ähnlichen Bauprinzipien folgten (siehe Abb. 3.3).

Fünf Jahre später wurde von *W. Krätschmer* ein Verfahren zur Herstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen entwickelt [56]. Nur kurz darauf konnte mittels eines ^{13}C -NMR-Spektrum die elektronische Äquivalenz aller 60 Kohlenstoffatome und damit die vorgeschlagene, ikosaedrische Struktur des C_{60} nachgewiesen werden [57] (siehe Abb. 3.4).

1996 erhielten *H. W. Kroto*, *R. F. Curl* und *R. E. Smalley* den Nobelpreis in Chemie für die Entdeckung und Strukturaufklärung des Buckminsterfullerens C_{60} . Eine Übersicht über die Geschichte der Fullerenentdeckung ist dargestellt in [58, 59, 60, 61].

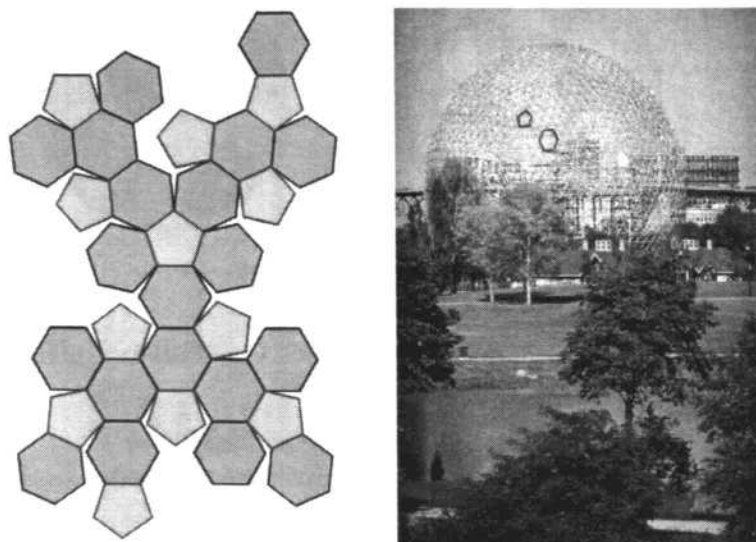


Abbildung 3.3: Links: Fläche eines C₆₀ Fullerenes. Die geschlossene Käfigstruktur beinhaltet 12 Fünfecke (hellgrau) und 20 Sechsecke (dunkelgrau). Die Fünfecke berühren sich nicht. Rechts: US Pavillion von Buckminster Fuller und Shoji Sadao auf der Weltausstellung Expo 1967 in Montreal, Kanada. Eingezeichnet ist eines der 12 Fünfecke und ein Sechseck.

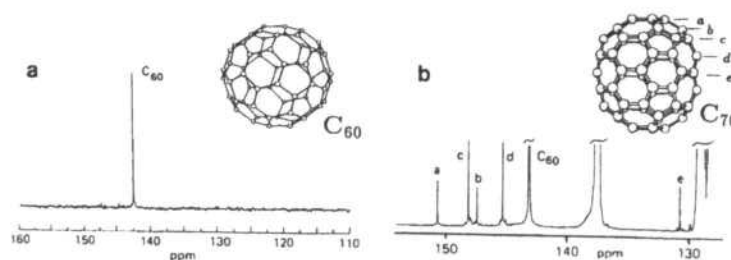


Abbildung 3.4: Raumtemperatur NMR-Spektrum von (a) C₆₀ mit einem einzelnen Peak und (b) C₇₀ mit fünf Peaks, bezeichnet mit a, b, c, d, e (entnommen aus [53]).

Zu den möglichen zukünftigen Anwendungsbereichen der Fullerene zählen die Nanotechnologie, Optoelektronik, Biologie oder Medizin [62]. Viele physikalische und chemische Aspekte sind publiziert; speziell von C_{60} und C_{70} über Struktur, Bindungseigenschaften, optischen Eigenschaften und Dynamik. Wenig findet sich unter den Veröffentlichungen über endohedrale Lanthanid-Fullerene auf der Basis von C_{60} .

3.1.1 Archimedische Körper

Zum Verständnis der Geometrie von Fullerenen werden Polyeder aus gleichseitigen Polygonen gleicher Kantenlänge betrachtet. Es gilt nach dem Euler'schen Satz (Leonard Euler, 1707–1783):

$$E + F - K = 2 \quad (3.1)$$

wenn E die Anzahl der Ecken, F die Anzahl der Flächen und K die Anzahl der Kanten angibt. Für ein beliebig großes Fulleren gilt: Die Anzahl der Flächen ist die Summe aus N_5 Fünfecken und N_6 Sechsecken. Jedes Sechseck besitzt 6 Ecken und jedes Fünfeck 5 Ecken. Jede Kante ist Teil von 2 Flächen und jede Ecke besteht aus 3 Kanten, so daß folgende Gleichungen gelten:

$$\begin{aligned} F &= N_5 + N_6 \\ 2K &= 5N_5 + 6N_6 \\ 3E &= 5N_5 + 6N_6 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Eingesetzt in den Euler'schen Satz (Gl. 3.1) ergibt dies für jedes Fulleren:

$$N_5 + N_6 + \frac{5N_5 + 6N_6}{3} = \frac{5N_5 + 6N_6}{2} + 2 \quad (3.3)$$

oder einfacher:

$$N_5 = 12 \quad (3.4)$$

Das heißt, die Zahl der Fünfecke ist auf 12 festgelegt, während die Zahl der Sechsecke beliebig ist (Siehe Abb. 3.3).

3.1.2 Geometrien von Kohlenstoffcluster

Neben den Fullerenen existieren weitere Arten von Kohlenstoffclustern, die der Vollständigkeit halber erwähnt werden. *M. T. Bowers* et al. haben die Stoßquerschnitte für reine positive und negative Kohlenstoffcluster gemessen [63]. Sie erhalten in grober Übersicht:

- C_n -Ketten mit $n = 1 - 30$
- Ringstrukturen:
 - C_n -Einfachringe mit $n = 10 - 40$
 - C_n -Doppelringe mit $n = 20 - 40$
 - C_n -Dreifachringe mit $n = 28 - 40$
- Fullerene C_n mit $n = 30 - 70$ (neue Messungen zeigen stabile Fullerene bis $n = 466$ [55])

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG)

Graphit ist ein typischer Schichtkristall. Bienenwabig (Sechseckal) geordnete Schichten sind durch schwache van der Waals-Kräfte untereinander gebunden [64]. Die schwache Bindung zwischen den Schichten ist der Grund für die leichte Spaltbarkeit längs der Ebenen und erklärt die Weichheit des Materials. Die Planarität der Sechsecke resultiert aus der sp^2 -Hybridisierung² des Kohlenstoffs, der drei starke lokalisierte σ -Bindung zu den Nachbaratomen in der Ebene und in einem Winkel von 120° ausbildet (siehe Abb). Die „vierten“ Valenzelektronen sind in delokalisierte π -Molekülorbitale untergebracht, die aus den senkrecht zur Sechseckebene stehenden p_z -Atomorbitalen des Kohlenstoffs aufgebaut sind. Der Bindungsabstand zweier nächster Nachbarn ist deshalb gegenüber der C-C-Einfachbindung (0,154 nm) mit 0,142 nm verkürzt. Die Gitterkonstante in der Ebene beträgt 0,246 nm.

² sp^2 -Hybridisierung bedeutet, daß ein 2s-Elektron und zwei 2p-Elektronen ($2p_x$ und $2p_y$) ein Hybrid bilden.

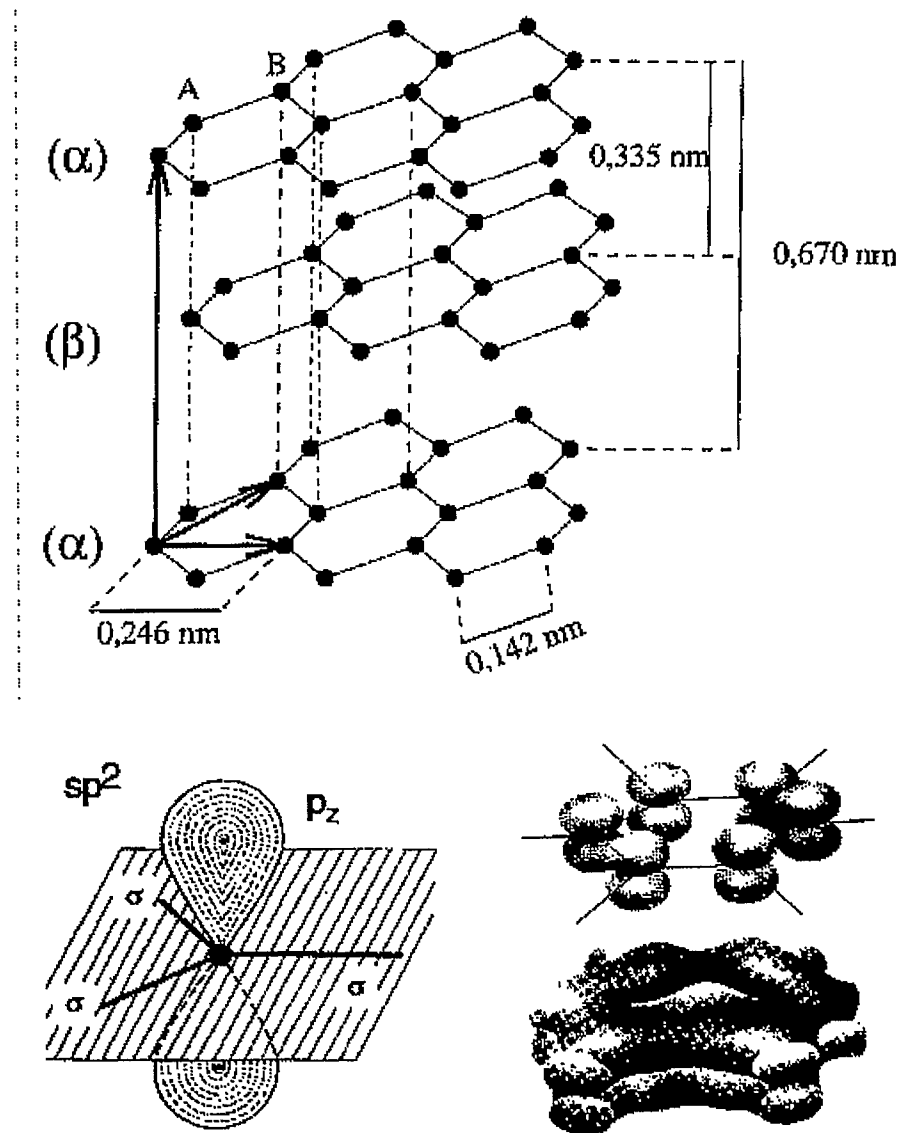


Abbildung 3.5: Oben: Kristallstruktur von Graphit. Die Gitterkonstanten sind $a = b = 0,246 \text{ nm}$ (in der Ebene) und $c = 0,670 \text{ nm}$ (senkrecht zu den Ebenen). Die Pfeile deuten die Einheitszelle an. Die Ebenen sind in der Form $\alpha\beta\alpha\beta\alpha\dots$ übereinandergeschichtet, es ergeben sich zwei verschiedene Atompositionen (A und B) in der obersten Schicht (aus [39]). Unten links: Schematische Darstellung eines sp^2 -Hybridorbitals (aus [65]). Unten rechts: Schematische Darstellung der Bildung eines Mehrzentren- π -Bindungssystems im Graphit (die durchgezogenen Linien stellen die σ -Bindung dar, entnommen aus [66]).

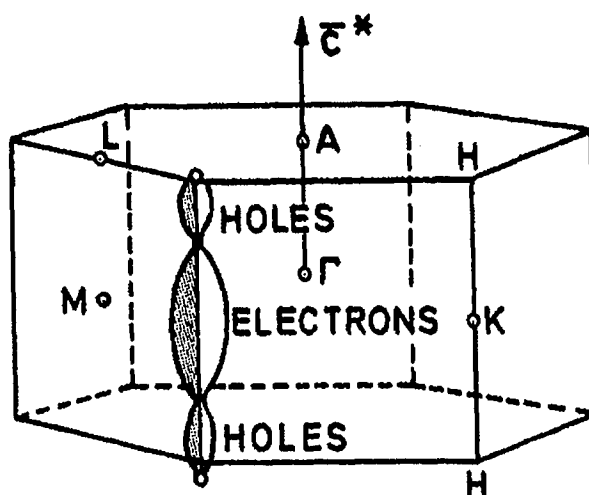


Abbildung 3.6: Brillouinzone von Graphit. Die Fermifläche ist konzentriert um den H- und den K-Punkt.

Die einzelnen Schichten haben einen Abstand von 0,335 nm und wechseln sich in einer $\alpha\beta\alpha\beta\alpha\ldots$ -Anordnung ab, so daß es innerhalb einer Schicht zwei verschiedene Atomtypen gibt: A-Atome, die direkt über einem weiteren Kohlenstoffatom in der darunterliegenden Schicht sitzen, und B-Atome, die über der Mitte eines darunterliegenden Sechsecks liegen (siehe Abb. 3.5).

Die Schichtstruktur des Graphits führt zu einer starken Anisotropie in den physikalischen Eigenschaften. So findet die metallische Leitfähigkeit ausschließlich über die delokalisierten Elektronen parallel zu den Kohlenstoffschichten statt. Der spezifische Widerstand ist senkrecht zu den Schichtebenen um den Faktor 4000 höher als *in-plane*-Richtung [67]. Die Ladungsträger in Graphit sind sowohl Elektronen als auch Löcher, wobei die Löcherdichte fast gleich der Elektronendichte ist, die Mobilität der Löcher ist jedoch höher als die der Elektronen. Entsprechend hat die Zustandsdichte von Graphit ein Minimum am Fermi-Niveau [68]. Die Fermifläche ist konzentriert um den H- und K-Punkt der Brillouinzone (siehe Abb. 3.6), das Lochband beginnt am H-Punkt und das Elektronenband am K-Punkt [69].

HOPG ist eine polykristalline Form von Graphit, in der die Gitterebenen stark in eine Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. Allerdings können benach-

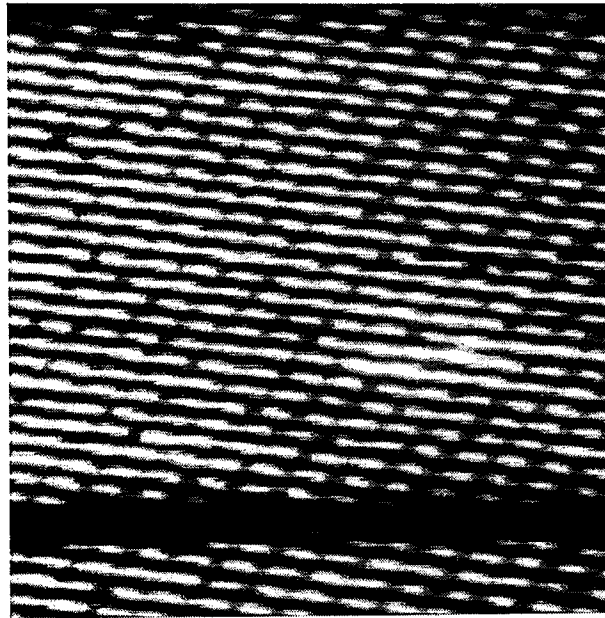


Abbildung 3.7: Atomar aufgelöste STM-Topographie einer HOPG-Oberfläche ($4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$, $I_T = 0,5 \text{ nA}$, $V_{Bias} = -125 \text{ mV}$).

barte Gitterebenen gegeneinander verdreht sein. Die Bandstruktur entspricht sehr genau der von einkristallinem Graphit [67]. Abbildung 3.7 zeigt eine typische STM-Topographie einer HOPG-Oberfläche. Es sind nur die Atome auf der A-Position zu sehen. B-Atome können nur bei extremen Tunnelparametern und sehr scharfen Spitzen aufgelöst werden [64].

Die Präparation der HOPG-Oberfläche erfolgt durch die Klebestreifenmethode, bei der die obersten atomaren Graphitschichten mit einem Klebestreifen abgezogen werden. Diese Methode liefert eine atomar glatte Oberfläche mit μm -großen Terrassen, die durch monoatomare Stufen der Höhe $0,335 \text{ nm}$ getrennt sind. Die leichte Spaltbarkeit birgt jedoch die Gefahr, daß die Graphitschicht nicht einheitlich abgezogen wird. Abbildung 3.8 zeigt eine $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ große adsorbatfreie HOPG-Oberfläche nach Abzug der obersten Graphitschichten mit einem Klebestreifen. Ähnliche Defekte wurden von *F. Atamny* et al. auf frisch präpariertem HOPG gefunden [70].

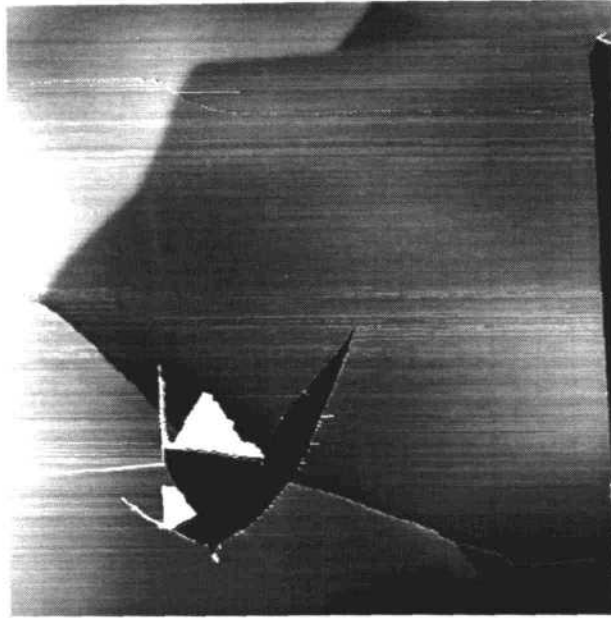


Abbildung 3.8: STM-Topographie einer mit der Klebestreifenmethode präparierten HOPG-Oberfläche. Es sind deutlich die Oberflächendefekte zu erkennen. Die Stufenhöhe im oberen Teil ist 0,335 nm.

Tunnelspektroskopie an HOPG

In Abbildung 3.9 ist eine typische $I(V)$ -Kennlinie von HOPG dargestellt. Es zeigt eine symmetrische Kennlinie mit einem schwachen nichtlinearen Anteil. In der logarithmischen Ableitung (Gl. 2.25) ist das Minimum bei $V = 0$, welches dem Minimum in der Zustandsdichte von HOPG bei E_F entspricht. Ein Peak wird bei 1,5 eV erwartet, der dem Beitrag des p_z -Orbitals entspricht [71].

Detailliertere Informationen lassen sich aus dieser Spektroskopie nicht gewinnen. Oberhalb von etwa 3 V treten bereits Zerstörungen der Oberfläche auf, welchen den Untersuchungsbereich auf maximal ± 2 V beschränkt [72].

3.2.2 Herstellung von (endohedralen) Fullerenen

Messungen an endohedralen Fullerenen gibt es bisher nur von ganz ausgewählten Massen ($M@C_{82}$; $M=La, Y, Sc, Ca, Sr, Ba$) [73]. Andere Metal-

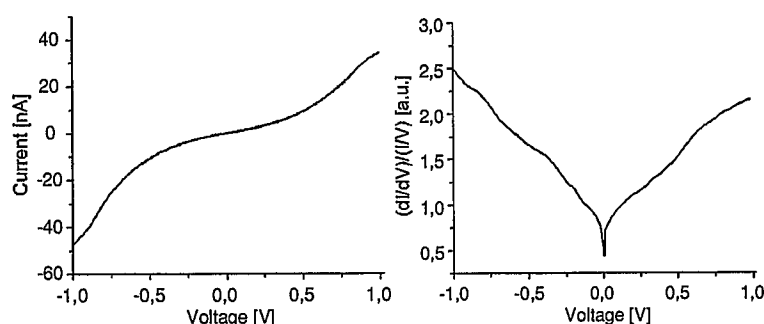


Abbildung 3.9: Links: $I(V)$ -Kennlinie von HOPG im Tunnelexperiment und rechts: die logarithmische Ableitung.

lofullerene waren bis heute nicht in mesoskopischen Mengen herstellbar, so daß diese nur mit Photoemissions- [7] und Ionenmobilitätsmessungen [74] untersucht werden konnten.

Um endohedrale Fullerene herzustellen, gibt es folgende Möglichkeiten:

- Kollision eines Fullerenes mit einem geladenen Teilchen [75]
- Laser-Ablation von $C_{60} + M/MO$ - oder M/C Gemisch [76]
- Krätschmer-Methode unter Verwendung eines Stabes mit C/M Gemisch [77]
- Laserverdampfung eines Stabes aus C/M Gemisch [14, 15]

Mit dem ersten Verfahren ist es gelungen N, Ne, Li und Na in den C_{60} -Käfig hineinzuschießen. Allerdings reichen die erzeugten Mengen gerade einmal zur Analyse im Massenspektrum. Letzteres gilt auch für das zweite Verfahren. Beide Verfahren benötigen eine Art "Window"-Mechanismus zum Inkorporieren des Dopanden. Eine theoretischen Betrachtung dieses Mechanismus ist in [78] beschrieben. Das dritte Verfahren ist das am weitesten verbreitete, welches zu makroskopisch untersuchbaren Mengen führt. Die Extraktion ist auch hier noch sehr schwierig, da gerade einmal 0,1–0,3% des Rußes endohedrale Fullerene sind [79]. Überraschenderweise zeigt die Massenanalyse eine Dominanz von $M@C_{82}$ [80]. Versuchte Erklärungen nach dem Ausbleiben von $M@C_{60}$ sind in [81] näher beschrieben.

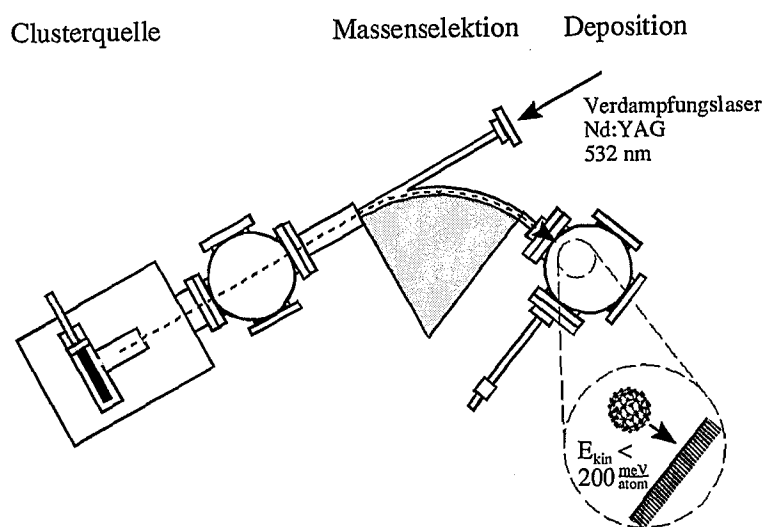


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Fulleren-depositionsanlage, bestehend aus Fullerenquelle, Massenselektion und Fulleren-deposition [82].

Die letzte Möglichkeit zur Herstellung und Deposition von endohedralen Fullerenen (im weiteren werden endohedrale Fullerene und reine Fullerene gemeinsam als Fullerene bezeichnet) wurde von *M. Neeb* et al. weiterentwickelt. Eine detaillierte Beschreibung der Methode, mit der die Proben in dieser Arbeit hergestellt wurden, findet sich in [65, 82]. Daher soll hier nur der grobe Aufbau skizziert werden.

3.2.3 Apparativer Aufbau

Der apparative Aufbau ist in Abbildung 3.10 skizziert und gliedert sich in drei Bereiche: Herstellung, Separation und Deposition.

Die Fullerene werden in einer Laser-Verdampfungsquelle erzeugt [83]. Hierbei wird ein Laserlichtpuls (Nd:YAG, $\lambda = 532 \text{ nm}$) auf einen Targetstab fokussiert, der aus einem Materialgemisch besteht, aus welchen die Fullerene bestehen sollen. Für zum Beispiel La@C_{60} besteht der Targetstab aus Graphit mit einer geringen Beimischung von Lanthan. Das verdampfte Material bildet ein Plasma und in diesem Moment wird ein Heliumstrahl (Hintergrunddruck bis zu 50 bar) am Targetstab vorbei geleitet. Dieser Strahl reißt

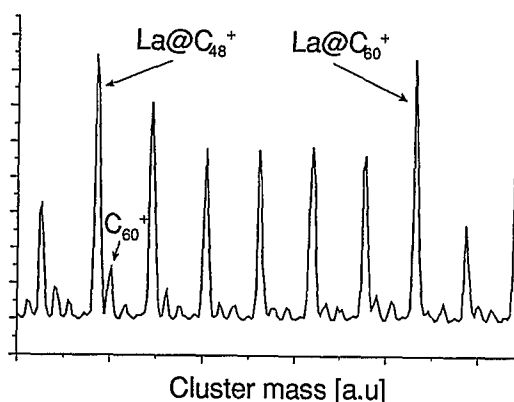


Abbildung 3.11: Ausschnitt aus dem Massenspektrum der Herstellung von La@C_n -Fullerenen. Zusätzlich zu den endohedralen Fullerenen, wie z. B. das La@C_{60} , entstehen reine Fullerene wie das C_{60} [82].

das Plasma mit sich und dient als Transportmedium und Stoßpartner. Durch Vielfachstöße in dem Helium-Materialdampf-Gemisch kondensieren Atome aus dem Plasma zu Fullerenen mit und ohne eingeschlossenem Metalatom (siehe Abb. 3.11). Die freiwerdende Bindungsenergie wird durch inelastische Stöße mit mehreren Heliumatomen an diese abgegeben. Pro Stoß mit einem Heliumatom können etwa 3 meV Energie abgeführt werden [65]. Danach expandiert der Helium-Fulleren-Strahl durch eine Düse (ein scharfkantiger offener Kegelstumpf) in eine Vakuumkammer. Bei dieser adiabatischen Expansion wird ein Überschallstrahl geformt [84]. Die zuvor thermisch ungeordnete kinetische Energie der Teilchen wird zum großen Teil in eine gerichtete Schwerpunktsbewegung umgewandelt. Die Relativgeschwindigkeit der Gaspartikel im Strahl nimmt dabei stark ab, das Gas wird abgekühlt. Die Verteilung der bei diesem Prozeß resultierende Fullerengrößen hängt von der Stabilität der verschiedenen Fullerene und der Kinetik der Fullerenbildung ab. Durch Variation der Quellenkonfiguration (z.B. Kühlung der Wand oder Variation der Länge und Durchmesser des Expansionsrohres) lassen sich die Randbedingungen der Fullerenentstehung und damit die Dynamik der Kondensation beeinflussen.

Zur Massenseparation werden die ionisierten Fullerene in einem konstan-

ten elektrischen Feld von 4 kV beschleunigt. Anschließend durchfliegen die ionisierten Fullerene ein Magnetfeldanalysator (Sektorfeld–Massenspektrometer). In dem magnetischen Feld $\mathbf{B}$ werden die Fulleren–Kationen durch die Lorentzkraft auf eine Kreisbahn mit dem Radius

$$R_m = \frac{Mv}{qB} = \sqrt{\frac{2mV}{q}} \frac{1}{B} \quad (3.5)$$

gezwungen [85]. Der Radius dieser Kreisbahn ist für jedes Fulleren–Kation abhängig von dessen Masse und Geschwindigkeit. Das Auflösungsvermögen des Magnetfeldanalysators ist auf $\frac{m}{\Delta m} \simeq 200$ eingestellt. Das Auflösungsvermögen bedeutet, daß bei einer Masse m Fullerene mit einer um mindestens Δm größeren (oder kleineren) Masse separiert werden. Durch Änderung des Magnetfeldes wird der Radius der Fullerenkationenflugbahn variiert, so daß verschiedenen Fullerene separiert werden können. Hinter dem Massenspektrometer können die Fulleren–Kationen mit einem zuschaltbaren Sekundärelektronvervielfacher nachgewiesen werden. In Abbildung 3.11 ist ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum der hergestellten Fullerene am Beispiel des La@C_{60} dargestellt.

Anschließend werden die separierten Fulleren–Kationen in einem elektrostatischen Feld auf $E_{kin}/\text{Atom} \simeq 200$ meV abgebremst und auf HOPG deponiert. Bei dieser sogenannten „soft–landing“-Methode werden die Fullerene nicht beschädigt oder zerstört.

Die „soft–landing“-Methode wurde an der Deposition von Platin–Clustern (Pt_{1-6}) getestet. In Abbildung 3.12 sind einzelne Platin–Cluster–Inseln zu sehen. Die Bedeckung der Graphitoberfläche mit Platinclustern liegt bei etwa 10 Platin–Cluster auf einer Fläche von $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$. Abbildung 3.13 zeigt die Rastertunnelspektroskopie einer Platin–Cluster–Insel bei 25 K im Vergleich zu HOPG und Messungen von *K.–H. Meiwes–Broer* an Platinclustern auf HOPG bei 4,5 K [86]. Im Gegensatz zum reinen HOPG zeigen die Platincluster scharfe Peaks bei etwa -350 mV, -180 mV, 80 mV und 200 mV. Zu beachten ist, daß die dI/dV -Kennlinien nicht normiert sind (siehe Kap. 2.3.2).

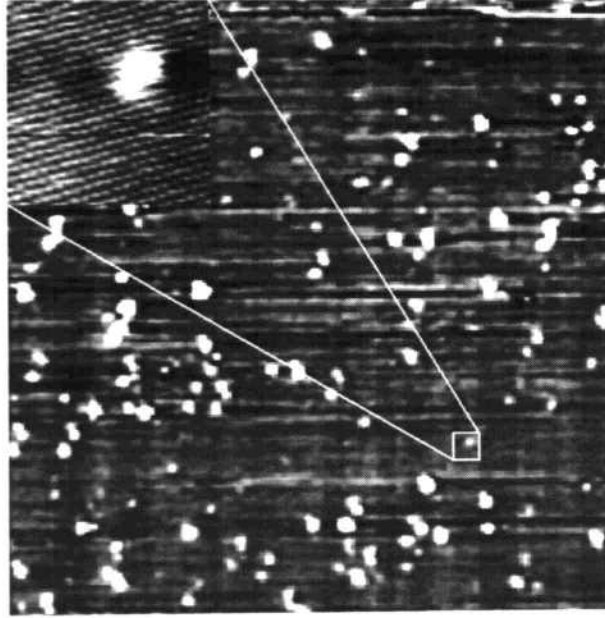


Abbildung 3.12: Rastertunnelmikroskop-Topographie von Pt_{1-6} -Cluster Ansammlungen in Form von Inseln ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $V_{\text{Bias}} = -125 \text{ mV}$, $I_T = 0.5 \text{ nA}$). Oben links eine $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ Vergrößerung einer Pt_{1-6} -Cluster Ansammlungen.

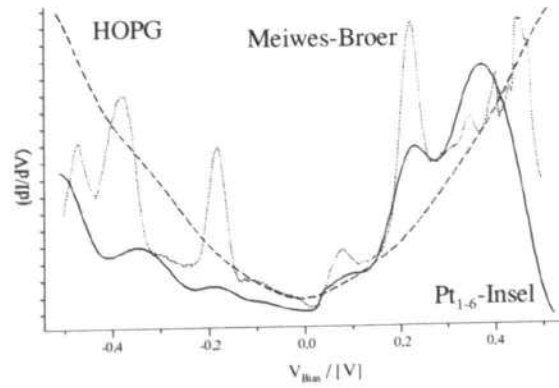


Abbildung 3.13: Rastertunnelspektroskopie von Pt_{1-6} -Cluster Ansammlung im Vergleich zu HOPG und Messungen von [86]. Zu sehen sind die quantisierten Zustände des Platins. HOPG zeigt im Gegensatz metallischen Charakter.

3.3 C₆₀–Buckminsterfulleren

Wie schon im historischen Überblick erwähnt, besteht das C₆₀–Buckminsterfulleren aus 60 Kohlenstoffatomen die in 12 Fünfecke und 20 Sechsecke angeordnet sind. Es ist das kleinste Fulleren, in welchem alle Fünfecke durch Sechsecke getrennt sind. Jedes Atom ist mit drei nächsten Nachbarn durch σ –Bindungen verbunden. Das vierte Valenzelektron eines jeden Kohlenstoffatoms trägt zur π –Bindung bei [54]. Die Bindungsarten sind formal Einfachbindungen zwischen Fünfecken und Sechsecken und Doppelbindungen zwischen den Sechsecken. Die Doppelbindungen sind nicht streng lokalisiert wie in der Abbildung 3.14) dargestellt. Die π –Elektronen sind im wesentlichen in der C₆₀–Schale delokalisiert, wenn auch nicht vollständig. Das hat zur Folge, daß der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen einer Doppelbindung mit 0,140 nm kürzer ist als der Kohlenstoffatomabstand einer Einfachbindung mit 0,146 nm [87]. Die s –Beimischung zu den π –Orbitalen liegt bei etwa 10%. Die π –Orbitale haben keinen reinen p_z –Charakter mehr wie im Graphit. Die Hybridisierung liegt mit $sp^{2,278}$ [8] näher am sp^2 –Typ als am sp^3 –Typ des Diamants (siehe Abb. 3.14). Das C₆₀–Fulleren besitzt einen theoretisch berechneten Durchmesser von 0,71 nm [56].

3.3.1 Elektronische Zustände

Die elektronischen Zustände des Hauptvertreters der Fullerene sind mit allen zur Verfügung stehenden Methoden der Quantenmechanik berechnet worden. Diese reichen von der einfachen Hückel–Molekül–Orbital–Methode bis zu ab-initio–Methoden auf der Basis der Hartree–Fock–Näherung (HF) und der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Die von *E. Hückel* 1931/32 entwickelte Methode ist eine Einelektronennäherung, in der die Überlappung und die Elektronenwechselwirkung vernachlässigt werden und ursprünglich nur π –Elektronen berücksichtigt wurden. Die σ –Elektronen des C₆₀ sind relativ stark gebunden. Die oberen Zustände werden ausschließlich von π –Elektronen der radial ausgerichteten p_z –Orbitale bestimmt. Die elektronische Struktur der 60 π –Elektronen wurde von *R. C. Haddon* et al. nach der Hückel–Molekül–Orbital–Methode berechnet und ist in Abb. 3.18 dargestellt [88].

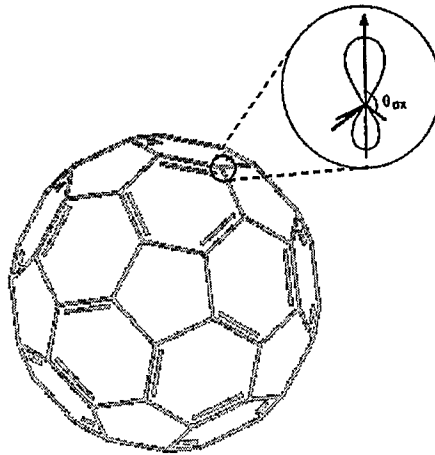


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Einfach- und Doppelbindungen und des $sp^{2,278}$ -Hybridorbitals des Kohlenstoffs im C_{60} [8]. Die eingezeichneten Doppelbindungen zeigen an, daß alle Valenzen abgesättigt sind. Obwohl die p_z -Elektronen im wesentlichen delokalisiert sind, treten doch zwei unterschiedliche Bindungen auf. Die eingezeichneten Doppelbindungen sind kürzer als die Einfachbindungen.

Die ersten 50 π -Elektronen füllen die Schalen mit dem Drehimpuls $l \leq 4$. Das 11fach entartete $l = 5$ Niveau wird durch die Ikosaederstruktur aufgespalten in einen 5-fach entarteten h_u -Zustand und zwei 3-fach entartete t_{1u} - und t_{2u} -Zustände. Das h_u -Niveau ist mit 10 Elektronen voll besetzt und ist das höchste besetzte Molekülorbital (engl.: *highest occupied molecular orbital*, HOMO). Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) t_{1u} ist dreifach entartet und kann höchstens 6 Elektronen aufnehmen. In sphärischer Symmetrie kann die $l = 5$ -Schale 22 Elektronen aufnehmen, ehe die $l = 6$ -Schale angefangen wird. In der Ikosaeder-Symmetrie ist die Aufspaltung dieser Schale allerdings so groß, daß das unterste $l = 6$ -Niveau t_{1g} - unter das t_{2u} -Niveau der $l = 5$ -Schale rutscht. Die Abbildung 3.18 zeigt die Aufspaltung in Valenz- und Leitungsband des C_{60} -fcc-Festkörpers. Die Bandstruktur wurde von *S. Saito* und *A. Oshiyama* in der lokalen Dichtenäherung (engl.: *local density approximation*, LDA) berechnet [89]. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt

etwa 1,5 eV, die Bandbreiten betragen etwa 0,5 eV. An freien C_{60} -Fulleren ergeben verschiedenen Näherungsrechnungen eine Energielücke von 1,57 bis 2,03 eV. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in [90] gegeben.

3.4 Endohedrale C_{60} -Fullerene

Das Interesse am C_{60} -Fulleren liegt an seiner hohen Elektronenaffinität, die Grund für die Annahme bietet, neue Verbindungen mit neuen Eigenschaften herstellen zu können [91]. Eine besondere Aufmerksamkeit richtete sich auf die C_{60} -Fullerene mit der Entdeckung der Supraleitung in dem mit Alkalimetallen dotierten C_{60} -Fullerid (siehe Abb. 3.15 (a)) mit einer kritischen Temperatur T_c von 18 K bei K_3C_{60} bzw. 28 K bei Rb_3C_{60} [8, 9]. Eine andere Möglichkeit die elektronische Eigenschaft der Fullerene zu ändern, ist das Einbringen von Fremdatomen innerhalb des Kohlenstoff-Käfigs (siehe Abb. 3.15 (c)). $La@C_{82}$ war eines der ersten endohedralen Metallofullerene, die nachgewiesen werden konnten [6]. Durch den Einbau von Fremdatomen ist es sogar möglich, kleinere Fullerene zu stabilisieren. So wurden $La@C_{36}$ und $U@C_{28}$ nachgewiesen [92]. Sogar kleinere Metallcluster, wie Y_2 und Sc_3 , konnten endohedral in Fullerene eingebaut werden [93, 94].

In der Abbildung 3.15 (c) ist das eingeschlossene Dotieratom schematisch in die Mitte gezeichnet. Eine Modellvorstellung einer sphärischen, geladenen Kugel führt zu einer exzentrischen Position des Dotieratoms, wenn eine ungleichmäßige Verteilung der Elektronen auf der Kugel erlaubt ist, wie es bei Doppel- und Einfachbindungen in Fullerenen vorkommt [91]. Je nach Größe des Ladungstransfers in das t_{1u} -Orbital und der Neigung zu kovalenten Bindungen mit dem Fullerenkäfig wird die Position des eingeschlossenen Dotieratoms mehr oder weniger von der Mitte entfernt sein in Richtung einer Sechseck-Doppelbindung [95]. Röntgenbeugungsexperimente³ (engl.: *X-ray diffraction*, XRD) an $Y@C_{82}$ zeigten, daß das Dotieratom nicht im Zentrum ist [96]. DFT-LDA Berechnungen von W. Andreoni und K. E. Laasonen be-

³Die Methode der Röntgenbeugung beruht auf der Streuung von Röntgenstrahlen an den Elektronen der Kristallatome. Durch Überlagerung (Interferenz) der gestreuten Strahlen ergeben sich Beugungsmaxima, aus dessen Lage die Gitterparameter und der Gittertyp der Einheitszelle des untersuchten Kristalls bestimmt werden können.

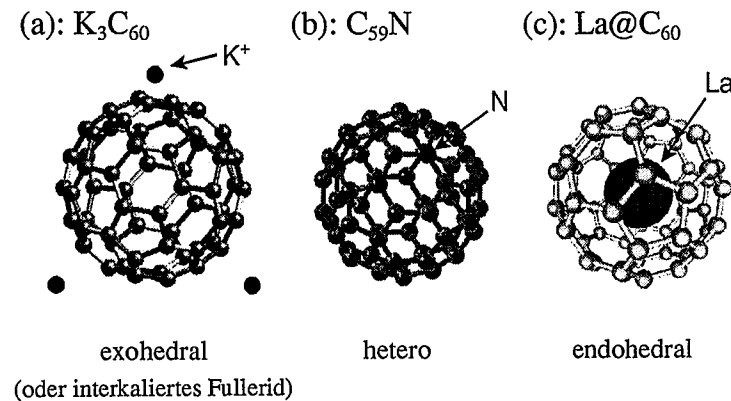


Abbildung 3.15: Kategorisierung dotierter Fullerene. (a) Exohedral: Das Dotieratom befindet sich außerhalb des Fullerenes und wird auch als interkaliertes Fullerid bezeichnet. (b) Hetero: Das Dotieratom ersetzt einzelnes, kovalent gebundenes Kohlenstoffatom des C_{60} -Käfigs. (c) Endohedral: Das Dotieratom befindet sich im Inneren des Fullerenes.

rücksichtigen die Bewegung des La-Atoms in einem C_{82} -Käfig [95, 97]. Die Zentrumsposition liegt nicht im energetischen Minimum der Grundzustandsenergie (siehe Abb. 3.16).

W. Andreoni und A. Curioni simulierten die Bewegung des La-Atoms innerhalb eines C_{60} -Fullerenes mit der auf DFT basierenden lokalen Elektronenspindichte-Näherung (engl.: *local spin density approximation*, LSDA). Die Abbildung 3.17 zeigt die berechnete Lanthan-Trajektorie. Ein voller Umlauf benötigt 1,1 ps. Das Lanthan-Atom bewegt sich über die Einfachbindung zwischen Fünfeck und Sechseck von einem energetischen Minimum zum nächsten. Das energetische Minimum liegt mittig in einem Pyracylen (Ein Pyracylen besteht aus zwei Sechsecken und zwei Fünfecken; grau eingezeichnet in Abb. 3.17). Der C_{60} -Käfig besitzt 60 Minima und die Verweildauer in einem Minimum beträgt 100 fs [98]. Während der Bewegung ist der Abstand des Lanthan-Atoms zum C_{60} -Käfig konstant $2,6 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$ [95].

W. Andreoni und A. Curioni nehmen für ihre Berechnungen an, daß das Lanthan-Atom drei Elektronen in das t_{1u} -Orbital des C_{60} -Fullerenes abgibt. Lanthan besitzt die Elektronenkonfiguration $[Xe] 5d^1 6s^2$. Das 5d und

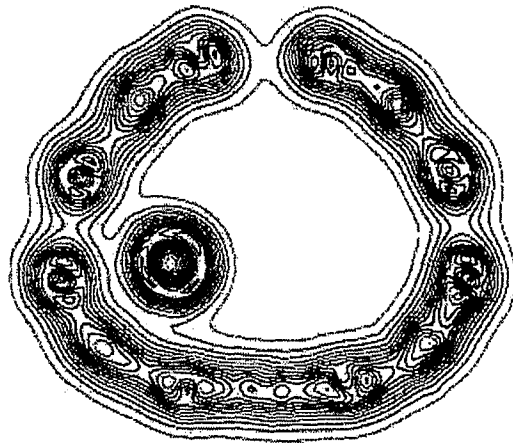


Abbildung 3.16: La@C_{82} 2D-Projektion der Elektronendichte in einem Schnitt durch die Molekülachse. Die Dotieratomposition ist außerhalb des Zentrums, wie experimentell in [96] beobachtet (entnommen aus [95]).

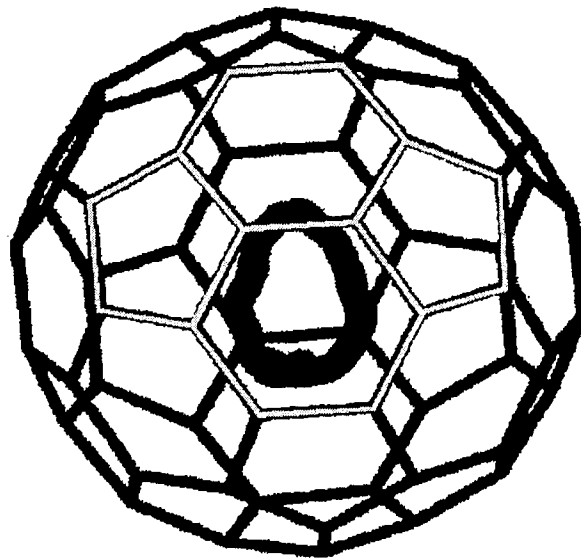


Abbildung 3.17: La@C_{60} : Raumtemperatur Bewegung des Lanthan-Atoms. Ein voller Umlauf benötigt 1,1 ps (entnommen aus [95]). In Grau eingezeichnet ein Pyracylen.

6s-Orbital überlappen mit dem t_{1u}-Orbital des C₆₀-Fullerenes, so daß die Elektronen zwischen den Orbitalen des Lanthans und des Fullerenes delokalisiert sind [99, 100]. Lanthan besitzt somit eine kovalente Bindung zum C₆₀-Fulleren. Photoemissionsspektroskopie-Messungen (PES) von *B. Kessler* et al. zeigen an La@C₈₂, daß $\frac{1}{3}$ der Ladung eines Elektrons beim Lanthan zurückbleibt [100]. *J. P. Connerade* et al. berechneten für La@C₆₀ eine Abgabe von $2\frac{1}{3}$ Elektronenladungen vom Lanthan in das t_{1u}-Orbital des C₆₀-Fullerenes [99].

Für La@C₆₀ verschwindet die Energielücke um das Fermi-niveau nach LSDA-Rechnungen und La@C₆₀ hätte metallischen Charakter [101]. Die Rechnungen von *E. Broclawik* et al. berücksichtigen jedoch nicht die Bewegung des Lanthan-Atoms innerhalb des C₆₀-Käfigs und kann somit nur als Anhaltspunkt für die tunnelspektroskopischen Untersuchungen dienen.

Cer besitzt die Elektronenkonfiguration [Xe] 4f¹5d²6s¹. Bis heute wurden keine Rechnungen zu Ce@C₆₀ veröffentlicht. Es ist aber davon auszugehen, daß wie beim Nachbarn im Periodensystem der Elemente Lanthan das 4f, 5d und 6s Orbital mit dem t_{1u}-Orbital überlappen und Cer zwischen 3 und 4 Elektronenladungen abgibt.

Erste Experimente an Metallofullerenen konnten bis heute nur in Anwesenheit mit reinen C₆₀ durchgeführt werden, da keine isolierten Metallofullere hergestellt werden konnten. Dagegen findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Experimenten an Metallofullerenen auf der Basis von C₈₂. Eine Übersicht der durchgeführten Experimente an Metallofullerenen M@C₆₀₋₈₂ ist in [73, 62] gegeben.

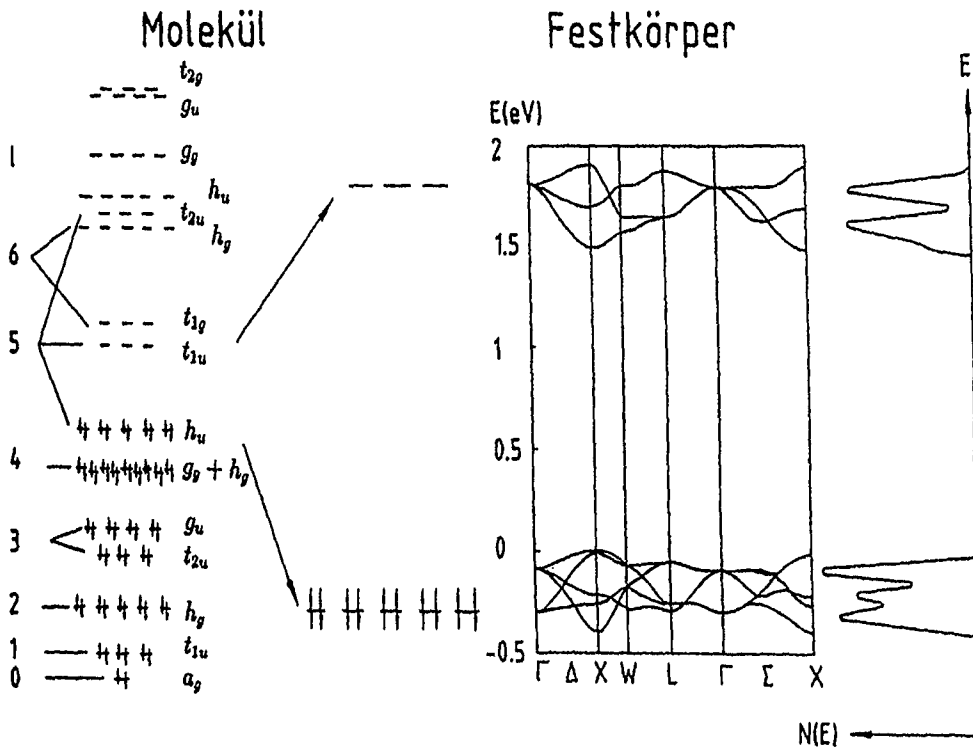


Abbildung 3.18: Elektronische Zustände von C_{60} im Molekül und fcc-Festkörper. Die Darstellung links zeigt das Ergebnis einer Hückel-Näherung für die Energiezustände der 60 π -Elektronen in einem freien C_{60} -Molekül zusammen mit ihrer Entartung, Symmetriebezeichnung und zugeordneten Bahndrehimpulsen. Daneben die Aufspaltung in Valenz- und Leitungsband des fcc-Festkörpers berechnet von [89]. Rechts sind die daraus abgeleiteten Zustandsdichten dargestellt. (Die Buchstaben a, t, g und h kennzeichnen 1-, 3-, 4- und 5-fache Entartung; die Indizes g und u kennzeichnen gerade und ungerade Parität, entnommen aus [65])

Kapitel 4

STM und STS an C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$

Das C_{60} -Fulleren ist ein sehr stabiles Molekül und wird in makroskopischen Mengen hergestellt. Es wurde unter anderem mit Photoemissionsspektroskopie (engl.: *photo emission spectroscopy*, PES) untersucht [102, 103, 104], die zum Vergleich der gemessenen Daten herangezogen wird. Zuerst werden die topographischen –, anschließend die spektroskopischen Ergebnisse bei Raumtemperatur dargestellt und diskutiert. Tieftemperaturmessungen an $La@C_{60}$ und deren Ergebnisse sind Inhalt des letzten Abschnittes. Alle tunnelmikroskopischen Messungen wurden mit verschiedenen, geätzten Wolframspitzen durchgeführt.

4.1 Tunnelmikroskopie

C_{60} und $La@C_{60}$ scheinen im Gegensatz zu $Ce@C_{60}$ viel mobiler auf der Graphitoberfläche zu sein. Dies wurde deutlich, da es kaum möglich war, dieselben Fullerene in aufeinanderfolgenden Bildern abzubilden. Die Mobilität kann auch die Ursache für die unterschiedliche Menge der gemessenen Fullerenedeposition für C_{60} und $La@C_{60}$ im Vergleich zu $Ce@C_{60}$ bei gleicher Depositionszeit sein. Während viele $Ce@C_{60}$ -Fullerene abgebildet wurden, sind nur einzelne C_{60} - und $La@C_{60}$ -Fullerene abgebildet.

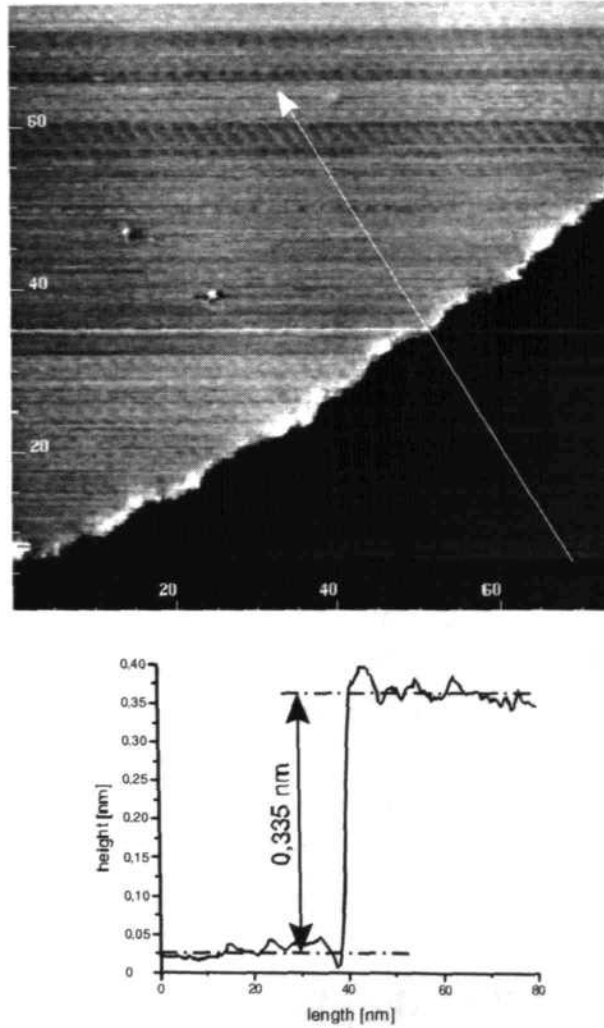


Abbildung 4.1: Topographie deponierter C_{60} -Fullerene auf HOPG; $75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$; $I_T = 0,1 \text{ nA}$, $U_{Bias} = -0,5 \text{ V}$. Der eingezeichnete Pfeil deutet das Höhenprofil der Graphitstufe an, die zur Kalibrierung der Fullerenhöhenprofile verwendet wurde. Die Stufe entspricht dem Abstand zweier Graphitlagen von $0,335 \text{ nm}$.

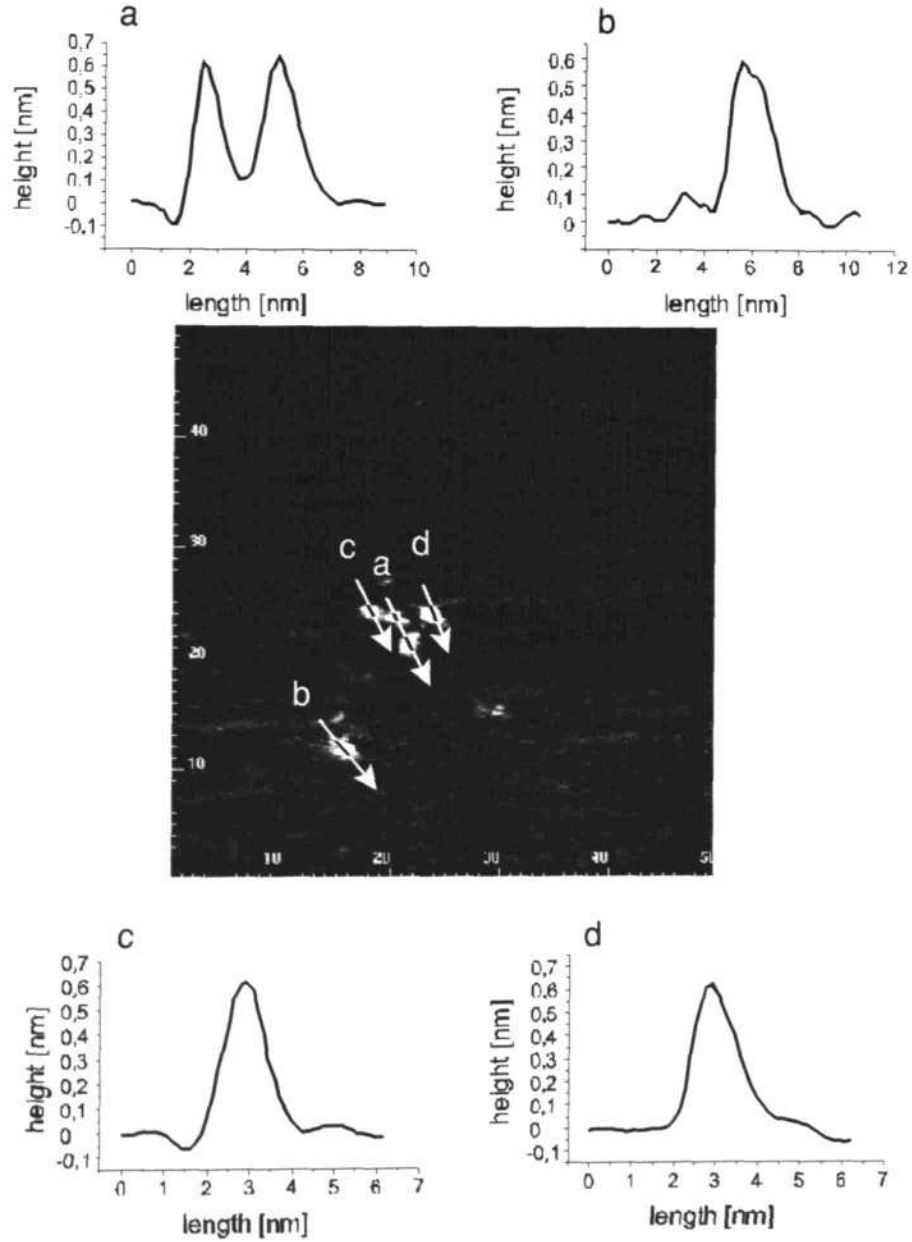


Abbildung 4.2: Topographie deponierter C₆₀-Fullerene auf HOPG; 50 nm × 50 nm, $I_T = 0,3$ nA, $V_{Bias} = -0,5$ V. (a–d) mit Pfeilen angedeutete Höhenprofile der einzelnen C₆₀-Fullerene.

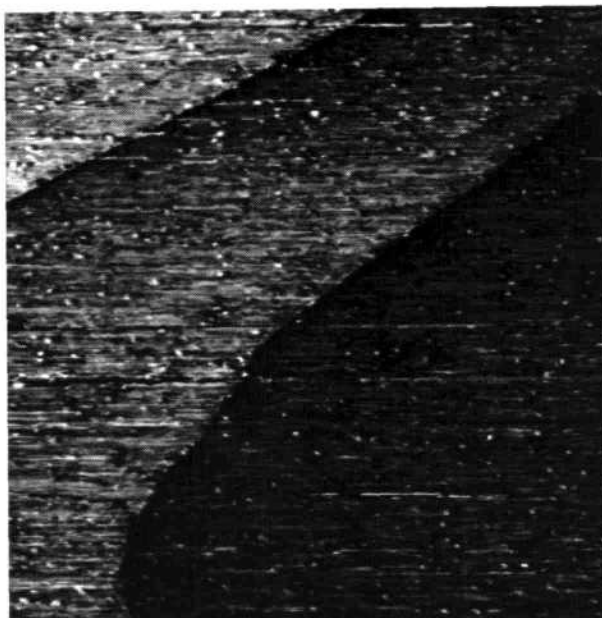


Abbildung 4.3: Topographie deponierter endohedralearer $Ce@C_{60}$ -Fullerene auf HOPG; $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$, $I_T = 0,15\text{ nA}$, $V_{Bias} = -0,4\text{ V}$.

In Abbildungen 4.1 und 4.2 sind deponierte C_{60} -Fullerene dargestellt. Auf $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ konnten etwa 3 C_{60} -Fullerene nachgewiesen werden. Der Pfeil in Abbildung 4.1 zeigt das Höhenprofil der Graphitstufe an, auf die die Fullerenhöhen normiert wurden. Die Graphitstufe entspricht dem Abstand zweier Atomlagen von $0,335\text{ nm}$ (siehe Abb. 3.5). Zur Bestimmung der Fullerenendurchmesser wurde die Fullerenhöhe ausgewertet (siehe 2.5.1). Abbildung 4.2 a–d zeigt die Höhenprofile der C_{60} -Fullerene. Es wurden insgesamt 17 Höhenprofile ausgewertet und im Durchschnitt sind C_{60} -Fullerene $0,62\text{ nm}$ mit $\sigma = \pm 0,021\text{ nm}$ hoch. Theoretisch besitzt ein C_{60} -Fulleren einen Durchmesser von $0,71\text{ nm}$ [56]. Die gemessene kleinere Höhe wird später im Zusammenhang mit den gemessenen $I(V)$ -Kennlinien diskutiert. Deponierte $Ce@C_{60}$ -Fullerene sind in Abbildung 4.3 und 4.4 dargestellt. Es wurden etwa 1 $Ce@C_{60}$ -Fulleren auf $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ nachgewiesen. Die durchschnittliche $Ce@C_{60}$ -Fullerenhöhe von 29 ausgewerteten Höhen beträgt $0,66\text{ nm}$ mit $\sigma = \pm 0,017\text{ nm}$. Deponierte $La@C_{60}$ -Fullerene sind in Abbildung 4.5 und 4.6 dargestellt. In Abbildung 4.6 ist eine Zusammenlagerung dreier

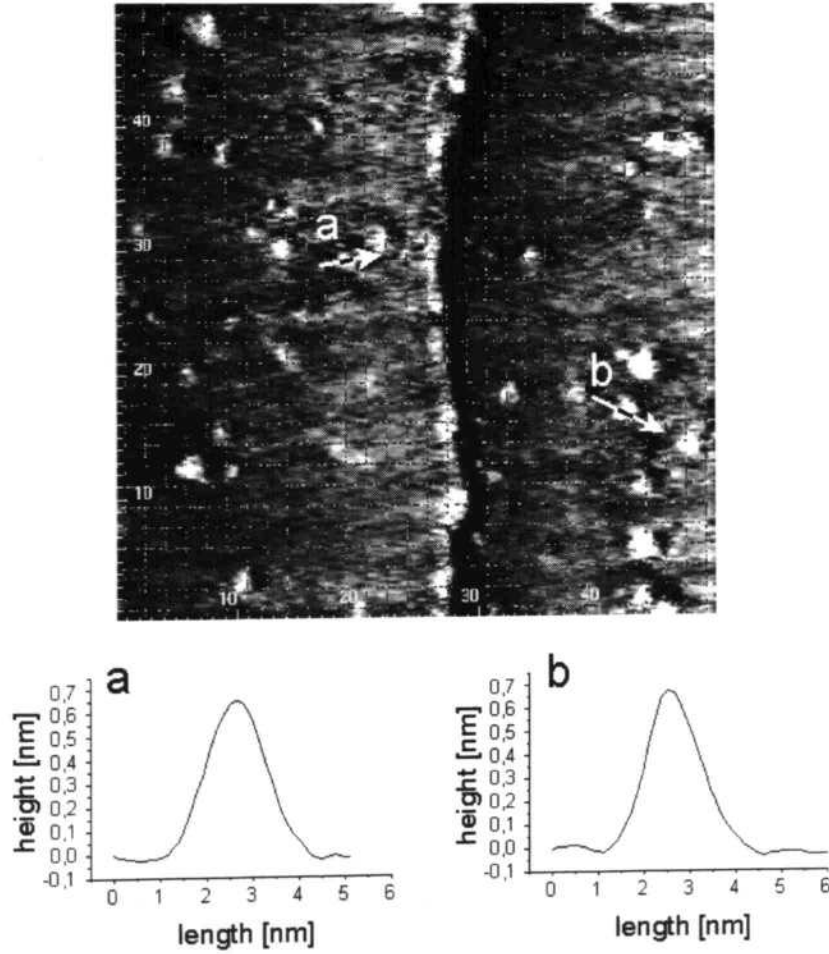


Abbildung 4.4: Topographie deponierter Ce@C_{60} -Fullerene auf HOPG; $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, $I_T = 0,4 \text{ nA}$, $V_{\text{Bias}} = -0,4 \text{ V}$. (a, b) mit Pfeilen angedeutete Höhenprofile der einzelnen Ce@C_{60} -Fullerene.

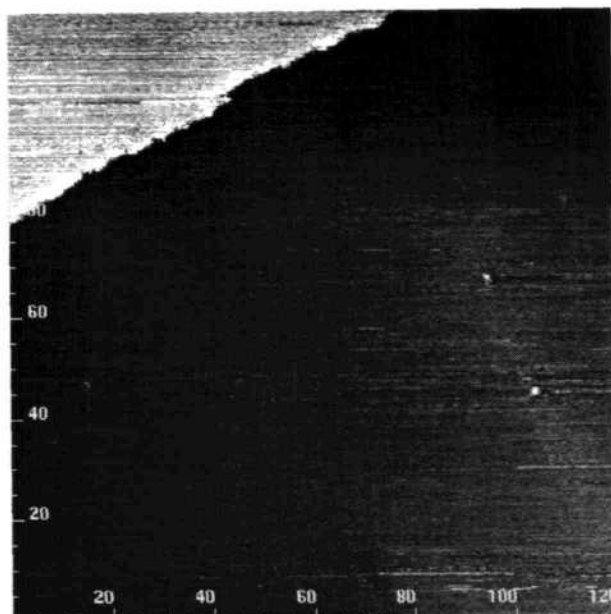


Abbildung 4.5: Topographie deponierter endohedraaler $La@C_{60}$ -Fullerene auf HOPG; $120\text{ nm} \times 120\text{ nm}$, $I_T = 0,25\text{ nA}$, $V_{Bias} = -0,5\text{ V}$.

$La@C_{60}$ -Fullerene dargestellt. Die im STM nachgewiesene Bedeckung ist etwa ein $La@C_{60}$ -Fulleren auf $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$. Die durchschnittliche $La@C_{60}$ -Fullerenhöhe von 7 ausgewerteten Höhen beträgt $0,68\text{ nm}$ mit $\sigma = \pm 0,026\text{ nm}$.

Die scheinbare Fullerenhöhe vergrößert sich von $0,62\text{ nm}$ für C_{60} , $0,66\text{ nm}$ für $Ce@C_{60}$ bis zu $0,68\text{ nm}$ für $La@C_{60}$ (siehe Abb. 4.7). Die elektronischen Eigenschaften der endohedraalen Fullerene unterscheiden sich von purem C_{60} wie im nächsten Abschnitt dargestellt. Unterschiedliche lokale Zustandsdichten nahe des Fermi-niveaus ergeben Darstellungseffekte in der Höhe, wenn im Konstant-Strom-Modus gemessen wird. Der Abstand der Spitze ist abhängig vom gemessenen Tunnelstrom (Gl. 2.8). Bei größerer lokaler Zustandsdichte fließt ein höherer Tunnelstrom und die Spitze wird weiter entfernt und die Höhe vergrößert wiedergegeben [105]. Um den Zusammenhang der elektronischen Struktur mit der scheinbaren Höhe in den STM-Topographien zu diskutieren, werden bereits hier einige $I(V)$ -Kennlinien gezeigt, die im Detail in 4.2 diskutiert werden. Abbildung 4.8 zeigt die $I(V)$ -Kennlinien für C_{60} ,

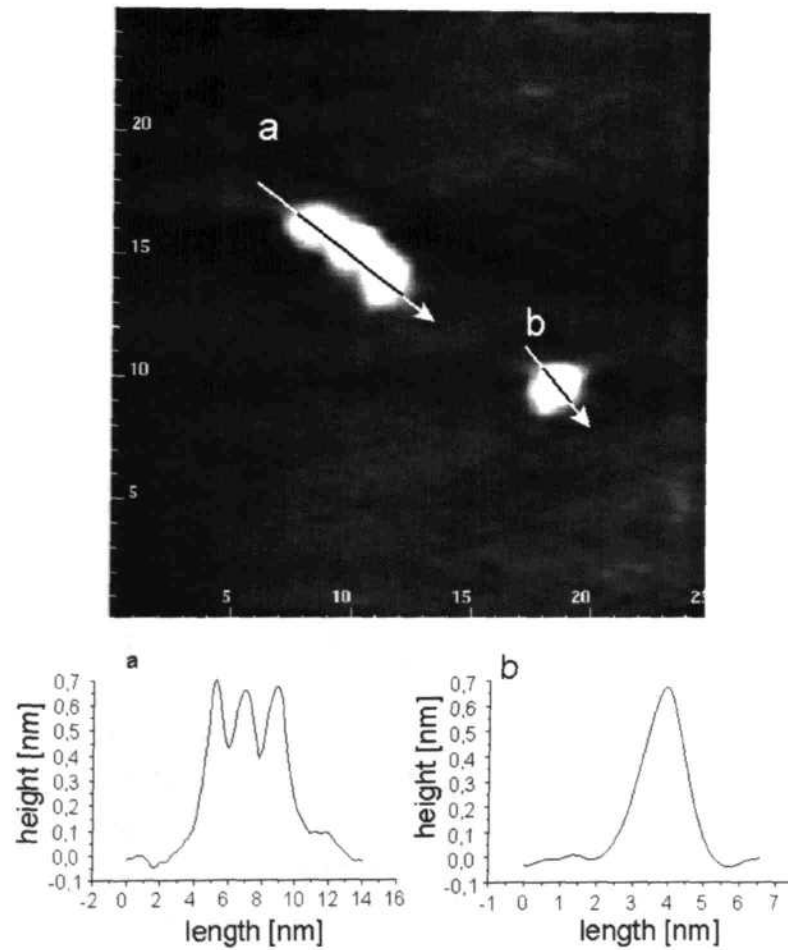


Abbildung 4.6: Topographie deponierter La@C₆₀-Fullerene auf HOPG; 25 nm × 25 nm, $I_T = 0,3$ nA, $V_{Bias} = -0,5$ V. (a, b) mit Pfeilen angedeutete Höhenprofile des Trimers und des einzelnen La@C₆₀-Fullerenes.

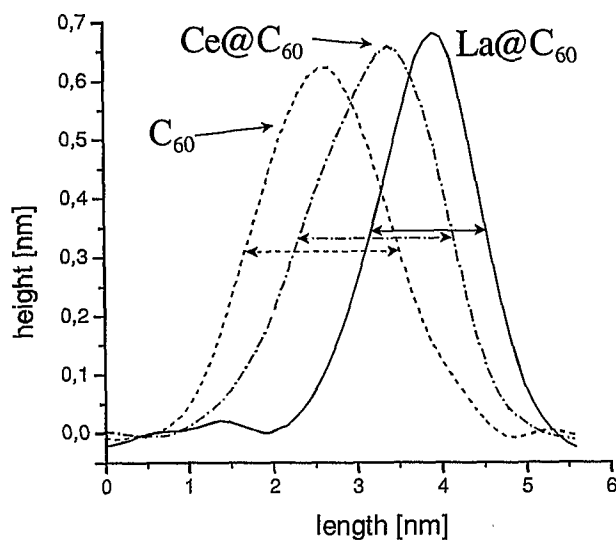


Abbildung 4.7: Höhenprofile von C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$. C_{60} scheint kleiner zu sein als $Ce@C_{60}$ und $Ce@C_{60}$ ebenfalls kleiner als $La@C_{60}$ (Erläuterung im Text).

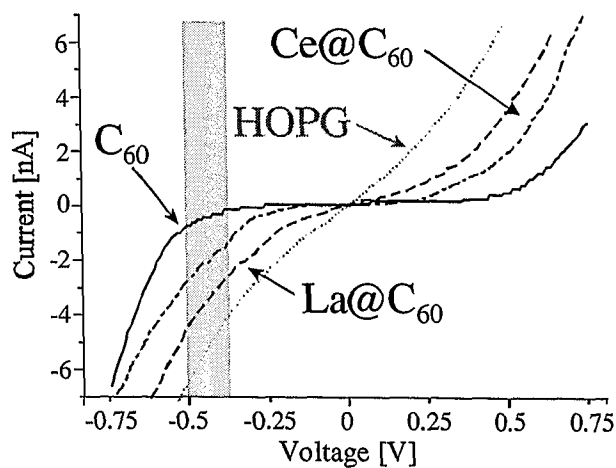


Abbildung 4.8: $I(V)$ -Kennlinie von C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$ im Vergleich zu HOPG bei Raumtemperatur. Die graue Box markiert den Spannungsbereich, der für die Topographie verwendet wurde.

Ce@C₆₀, La@C₆₀ und HOPG bei Raumtemperatur. Die graue Box markiert den Spannungsbereich, der für die Topographie verwendet wurde. Die I(V)–Kennlinien zeigen für die endohedralen Fullereene einen größeren Tunnelstrom bei gleicher Tunnelspannung als für C₆₀. Im Vergleich zu HOPG ist der Tunnelstrom für alle Fullereene kleiner. Dies bedeutet, daß die gemessene Höhe der Fullereene kleiner sein muß als der theoretisch angegebene Durchmesser. Ein Vergleich zwischen Tunnelstrom und Höhe ergibt:

$$\begin{array}{llll} \text{I}(-0,5\text{V}): & \text{La@C}_{60} & > & \text{Ce@C}_{60} & > & \text{C}_{60} \\ \text{scheinbare Höhe:} & 0,68 \text{ nm} & > & 0,66 \text{ nm} & > & 0,62 \text{ nm} \end{array}$$

Der gemessene laterale Durchmesser, gemessen an der Breite der Peaks in mittlerer Höhe (angedeutet durch die Pfeile in Abb. 4.7), liegt zwischen 0,13 nm und 0,20 nm für alle Fullereene. Der um den Faktor zwei bis drei größerer Durchmesser als der van-der-Waals Durchmesser von 0,71 nm des reinen C₆₀–Fullerenes in der Topographie ist auf die Faltung mit dem Spitzenprofil zurückzuführen ([51], siehe 2.5.1).

4.2 Tunnelspektroskopie

Es wurden Tunnelspektroskopiekurven an jeweils mehreren (endohedralen) Fullerenen bei Raumtemperatur aufgenommen (C₆₀ = 9, Ce@C₆₀ = 12 und La@C₆₀ = 11 Kurven). Die Bestimmung der Bandlücke aus der berechneten lokalen Zustandsdichte der gemessenen I(V)–Kennlinien wird ausführlich am C₆₀–Fulleren diskutiert. Anschließend werden die Meßergebnisse von C₆₀, Ce@C₆₀ und La@C₆₀ an einer gemessenen I(V)–Kennlinie und der daraus berechneten lokalen Zustandsdichte diskutiert.

4.2.1 Bestimmung der Bandlücke am Beispiel von C₆₀

In Abbildung 4.9 sind die 9 gemessenen und geglätteten (siehe 3.2, [36]) I(V)–Kennlinien an einzelnen C₆₀–Fullerenen und in Abbildung 4.10 die daraus gemittelte I(V)–Kennlinie dargestellt. Die Bandlücke aus den I(V)–Kennlinien wird aus dem Abstand der Schnittpunkte tangentialer Geraden mit der Nulllinie bestimmt. Die Bandlücke kann nur abgeschätzt werden, da je nach Lage

der Tangenten der gemessene Wert variiert. Die Bandlücke des C_{60} -Fullerens liegt zwischen dem Minimum von 1,47 V und dem Maximum von 2.43 V (vgl. Abb. 4.10 unten).

Die aus den gemessenen $I(V)$ -Kennlinien berechnete $\frac{dI}{dV}$ -Kurven sind in Abbildung 4.11 und aus der gemittelten $I(V)$ -Kennlinie in Abbildung 4.12 dargestellt. In den $\frac{dI}{dV}$ -Kurven sind Peaks und Schultern (durch Pfeile gekennzeichnet) erkennbar. Die Position der Schulterstruktur ist nicht eindeutig bestimmbar. Der Einfluß der Schulterstruktur in der Berechnung der $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve kann nicht vernachlässigt werden, da beim C_{60} das HOMO und das LUMO unterschiedliche Symmetrien besitzen. Rechnungen von D. Bürgler [106] zeigen, daß schon bei einer Modell-Zustandsdichte sehr genau mit der $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve wiedergegeben wird, in der die Abhängigkeit des Tunnelstromes von der Barrierenhöhe eliminiert ist (vgl. Abb. 2.4), nachdem die berechnete $I(V)$ -Kennlinie differenziert und normiert wurde (vgl. 2.3.1, Gl. 2.22). In der $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve werden besetzte Zustände der Probe bei negativer Spannung, unbesetzte Zustände der Probe bei positiver Spannung wiedergegeben (vgl. 2.1). In Abbildung 4.13 sind die berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurven aus den $I(V)$ -Kennlinien in Abbildung 4.9 dargestellt. In Abbildung 4.14 ist die berechnete $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve aus der gemittelten $I(V)$ -Kennlinie in Abbildung 4.10 dargestellt. Die in Abbildungen 4.11 und 4.12 mit Pfeilen gekennzeichneten Schulterstrukturen sind in den $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurven als Peaks erkennbar. Zur Bestimmung der Bandlücke von Peak to Peak (PP) wurde visuell die Peakstruktur mit einer Kappe¹ (gestrichelt dargestellt in Abb. 4.13 und 4.14) versehen und der Abstand gemessen, der unterhalb jeder $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve angegeben ist. Für die gemittelte Kurve ist zusätzlich der mittlere Fehler σ berechnet und angegeben. Aus den $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurven ergibt sich eine Bandlücke von $1,76 \text{ V}_{PP} \pm 0,05 \text{ V}$ für das C_{60} -Fulleren. Eine weitere Möglichkeit der Angabe einer Bandlücke aus den $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve ist die Bestimmung des Abstandes der Peaks an der Nullstromlinie. Für das C_{60} -Fulleren ergibt sich aus der gemittelten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve ein Abstand von $0,55 \text{ V}_{I=0}$ (zum besseren Vergleich werden die

¹Mit steigender Anzahl der gemittelten Meßpunkte in der $I(V)$ -Kennlinie wird das Signal/Rausch Verhältnis in der normierten Ableitung erhöht, die Struktur der Kurve jedoch undeutlicher. Der Einfluß des Rauschens wird in dieser Arbeit visuell mit einer Kappe minimiert.

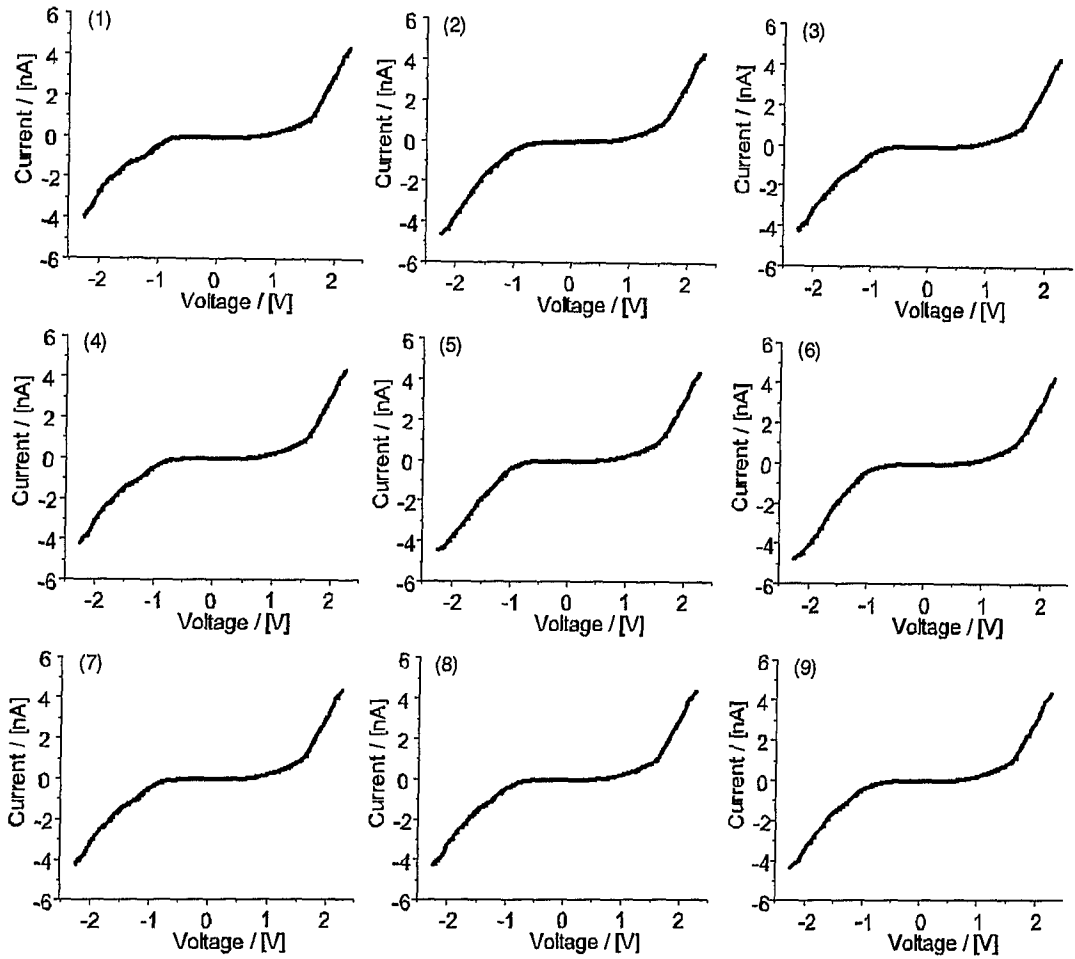


Abbildung 4.9: Darstellung aller gemessenen $I(V)$ -Kennlinien an einzelnen C_{60} -Fullerenen.

beiden Abstandsangaben mit PP (Peak to Peak) und $I=0$ (Nullstrom) indiziert). Wie bei der Bestimmung der Bandlücke aus den $I(V)$ -Kennlinien variiert der Abstand der Peaks mit der Lage der Tangenten und kann daher nur als Anhaltspunkt dienen.

Die aus der $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve bestimmte Bandlücke von $1,76 \text{ V}_{PP} \pm 0,05 \text{ V}$ unterscheidet sich geringfügig von $1,8 \text{ V}_{PP}$, gemessen an einer $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve eines einzelnen C_{60} -Fullerens, deponiert auf $\text{Si}(100)-2 \times 1$ [107, 108]. Auch der Abstand an der Nulllinie unterscheidet sich mit $0,55 \text{ V}_{I=0}$ (eigene Messung) und $0,5 \text{ V}_{I=0}$ (explizite Angabe in [107]) nur geringfügig. Beide Kurven sind

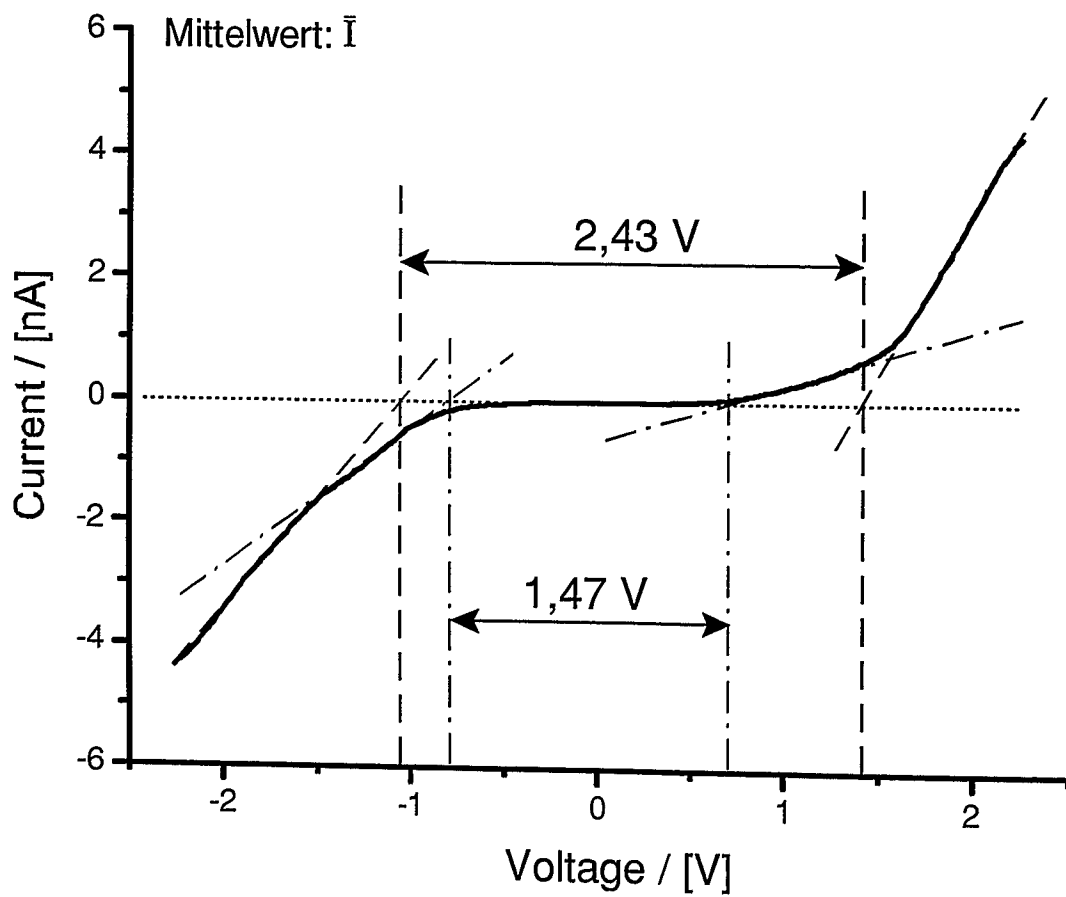


Abbildung 4.10: Gemittelten $I(V)$ -Kennlinie. Es sind die Tangenten zur Bestimmung der Bandlücke gestrichelt eingezeichnet.

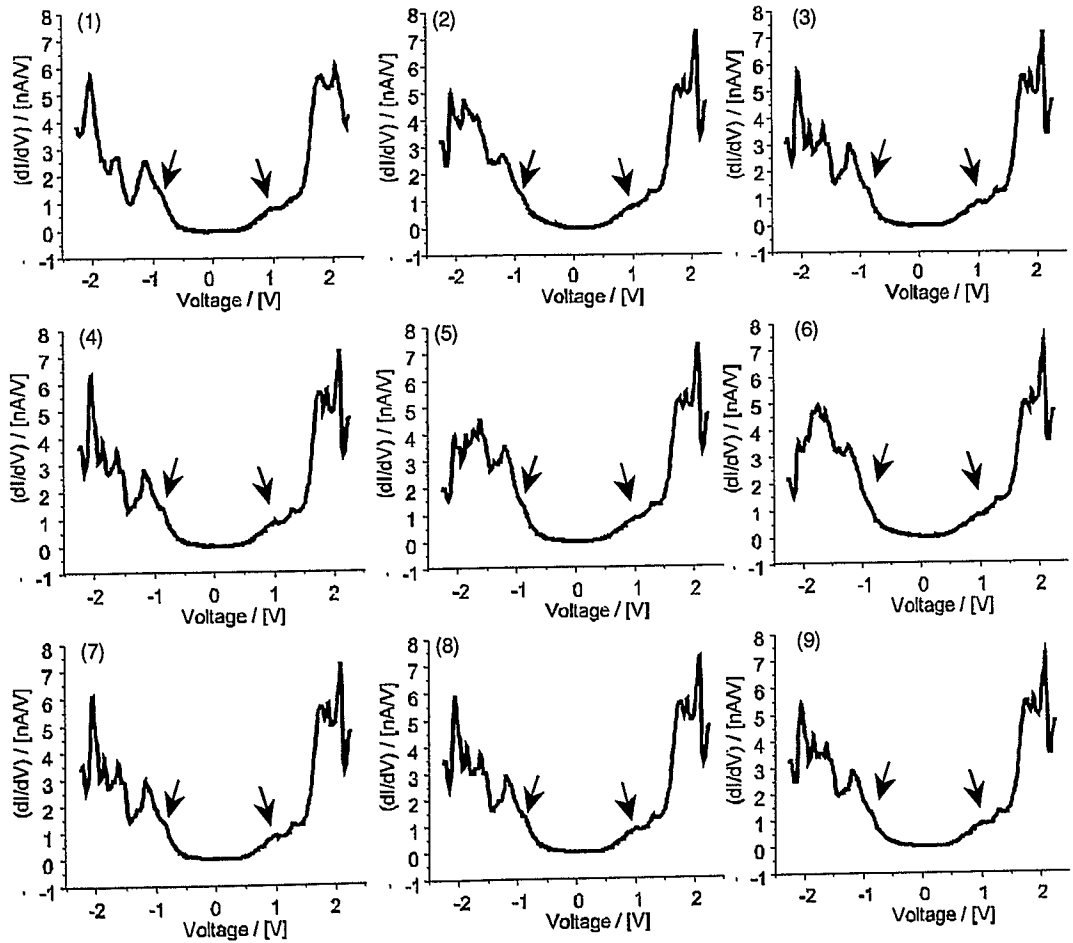


Abbildung 4.11: Darstellung der berechneten $\frac{dI}{dV}$ -Kurven aus den gemessenen $I(V)$ -Kennlinien an einzelnen C_{60} -Fullerenen. Die Schulterstrukturen in den $\frac{dI}{dV}$ -Kurven sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

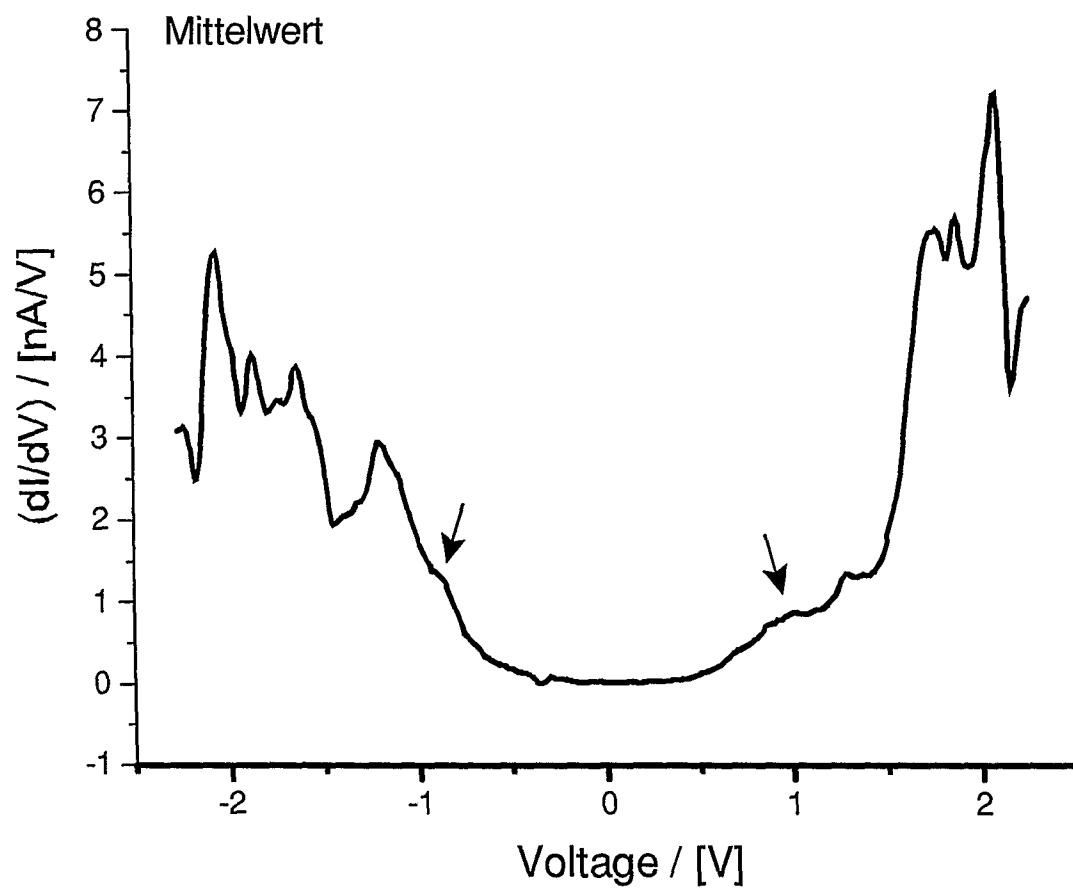


Abbildung 4.12: Darstellung der berechnete $\frac{dI}{dV}$ -Kurve aus der gemittelten $I(V)$ -Kennlinie. Die Schulterstrukturen in der $\frac{dI}{dV}$ -Kurve sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

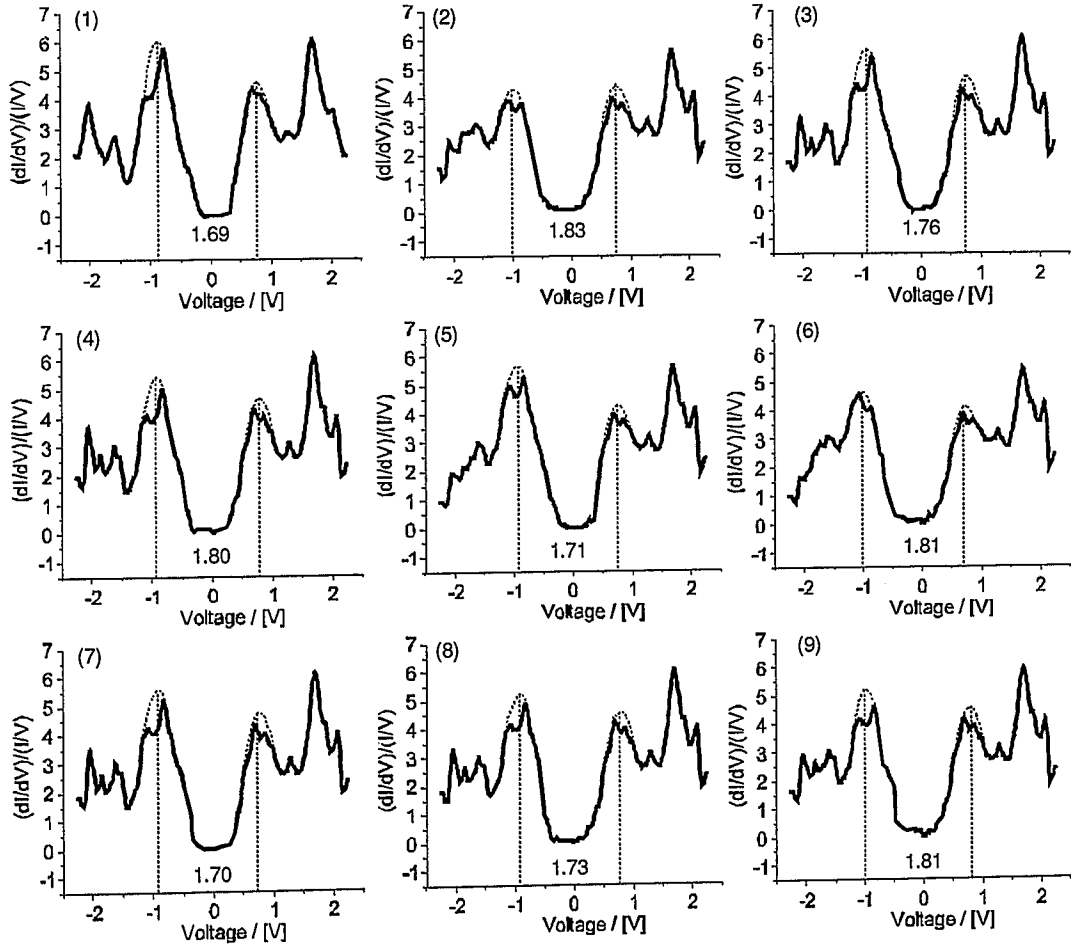


Abbildung 4.13: Darstellung der berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurven aus den gemessenen $I(V)$ -Kennlinien an einzelnen C_{60} -Fullerenen. Zur Bestimmung der Bandlücke von Peak to Peak (PP) wurde visuell die Peakstruktur mit einer gestrichelten Kappe versehen und der gemessene Abstand angegeben.

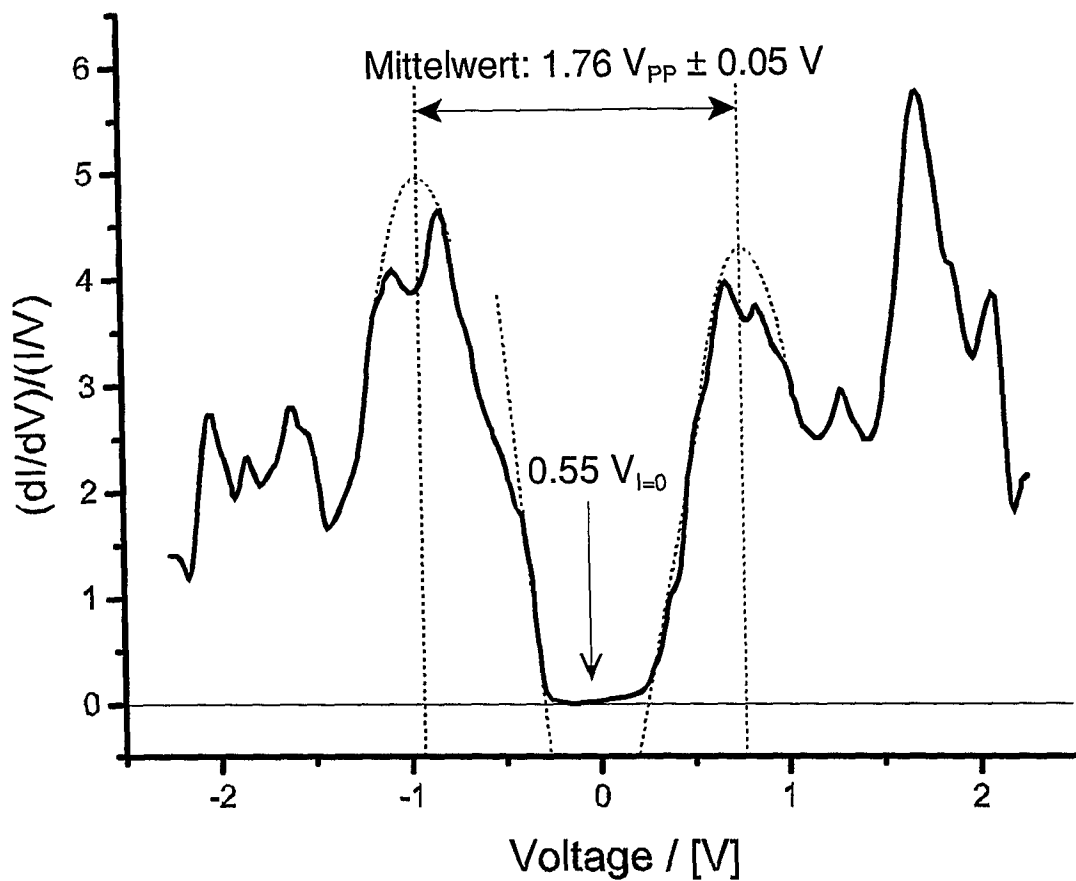


Abbildung 4.14: Darstellung der berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve aus der gemittelten $I(V)$ -Kennlinie. Zur Bestimmung der Bandlücke von Peak to Peak (PP) wurde visuell die Peakstruktur mit einer gestrichelten Kappe versehen und der gemessene Abstand angegeben.

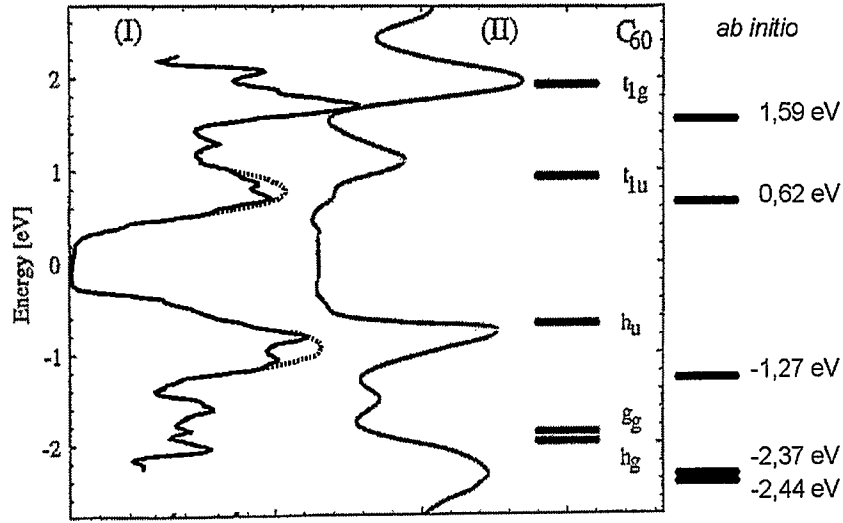


Abbildung 4.15: (I): Eigene, berechnete $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve. (II) Berechnete $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve eines einzelnen C_{60} -Fullerens, deponiert auf $Si(100)-2 \times 1$, inklusive einer Orbital-Notation des Verfassers [107]. Rechts: *ab initio* Rechnungen von M.S. Dresselhaus [102].

zum Vergleich in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Struktur der $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve ist verglichen mit den *ab initio* Rechnungen gestaucht. Die Bezeichnung der Peaks mit den Orbital-Notationen des C_{60} -Fullerens sind von X. Yao angegeben und stimmen nicht mit den *ab initio* DFT-Rechnungen von M.S. Dresselhaus überein [102].

Eine Bezeichnung der Peaks mit den Orbital-Notationen des C_{60} -Fullerens in der aus einer $I(V)$ -Kennlinie berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve ist im Vergleich zu *ab initio* Rechnungen und zu Photoemissionsmessungen nicht einfach. Sinnvoll ist eine Bezeichnung des ersten Peaks unterhalb der Fermienergie als HOMO (h_u -Orbital) und oberhalb als LUMO (t_{1u} -Orbital). Die Bandlücke in *ab initio* Rechnungen von freien Fullerenen schwankt zwischen 1,6 und 2,2 eV, je nachdem welche Methode angewandt wurde (vgl. [90, 104, 109, 110]). Messungen an freien Fullerenen mit Photoemissionsspektroskopie und Inverser Photoemissionsspektroskopie erhalten einen Abstand zwischen HOMO und LUMO von 2,6 eV_{pp} [102] bis 3,3 eV_{pp} [103]. Messungen an freien Fullerenen mit Photoemissionsspektroskopie und 2-Photoemissionsspektroskopie erhal-

ten einen Abstand zwischen HOMO und LUMO von 2,2 eV_{PP} bis 2,4 eV_{PP} [111]. Die ermittelte Bandlücke des C_{60} -Fullerens aus den STS-Messungen sind kleiner als die Bandlücken aus den Photoemissionsmessungen. Die energetische Kopplung zwischen dem C_{60} -Fulleren und der HOPG-Oberfläche ist unbekannt und in diesem Vergleich nicht berücksichtigt. Dies kann als Ursache der verkleinerten Bandlücke nicht ausgeschlossen werden.

In den anschließenden Diskussionen der tunnelspektroskopischen Untersuchungen deponierten Einzelfullerenen, werden die (wie oben beschrieben) gemittelten Bandlücken zwischen HOMO und LUMO aus der I(V)-Kennlinie berechneten $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve verwendet. Zur Vervollständigung sind die Tangenten in der I(V)-Kennlinie von $Ce@C_{60}$ eingezeichnet (Abb. 4.16).

4.2.2 Tunnelspektroskopie an C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$

In Abbildung 4.16 sind die I(V)-Kennlinien, die $\frac{dI}{dV}$ -Kurven und die $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurven von $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$ dargestellt. Zur Verdeutlichung der gemessenen Bandlücken an $Ce@C_{60}$ sind in der I(V)-Kennlinie die Tangenten, in der $\frac{dI}{dV}$ -Kurve die Pfeile an den Schulterstrukturen und in der $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve die visuelle, mittlere Peakposition eingezeichnet. In der I(V)-Kennlinie von $La@C_{60}$ ist die Steigung der Stromkurve bei $V = 0$ eingezeichnet, die ungleich null ist.

Die $\frac{dI}{dV} \frac{V}{I}$ -Kurve von $Ce@C_{60}$ (Abb. 4.16) zeigt im Vergleich mit C_{60} (Abb. 4.14) eine deutlich reduzierte Bandlücke von $0,61 V_{PP} \pm 0,03 V$ und $0,24 V_{I=0}$. Zu beachten sind die unterschiedlichen Spannungsachsen; während bei C_{60} (Abb. 4.14) und $La@C_{60}$ (Abb. 4.16) in einem Spannungsbereich von $\pm 2,25 V$ angegeben sind, wurde die I(V)-Kennlinie von $Ce@C_{60}$ nur im Spannungsbereich $\pm 1,25 V$ gemessen. Ein Vergleich zwischen den Bestimmungsmethoden der Bandlücken ergibt:

	C_{60}		$Ce@C_{60}$		$La@C_{60}$
I(V)-Kennlinie	$1,47eV - 2,43eV$	>	$0,52eV - 1,19eV$	>	—
Peak to Peak	$1,76eV_{PP}$	>	$0,61eV_{PP}$	>	—
Stromnulllinie	$0,55eV_{I=0}$	>	$0,24eV_{I=0}$	>	—

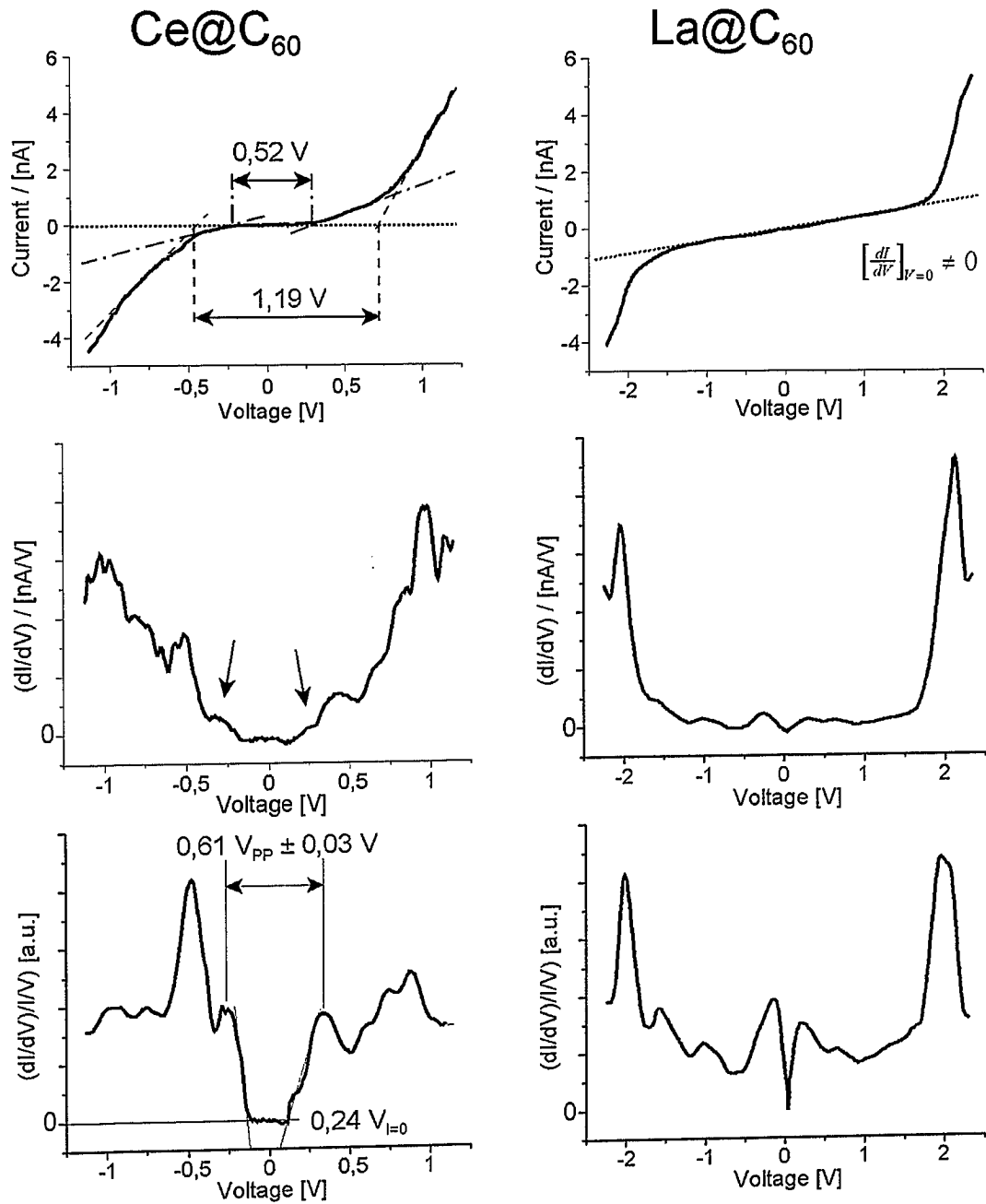


Abbildung 4.16: $I(V)$ -Kennlinie, $\frac{dI}{dV}$ -Kurve und $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve von Ce@C_{60} und La@C_{60} . In der $I(V)$ -Kennlinie von Ce@C_{60} sind die Tangenten zur Bestimmung der Bandlücke gestrichelt, in der $\frac{dI}{dV}$ -Kurve die Pfeile zur Markierung der Schulterstruktur und in der $\frac{d \ln I}{d \ln V}$ -Kurve die visuelle Bestimmung der Bandlücke. In der $I(V)$ -Kennlinie von La@C_{60} ist die Steigung der Stromkurve bei $V=0$ eingezeichnet.

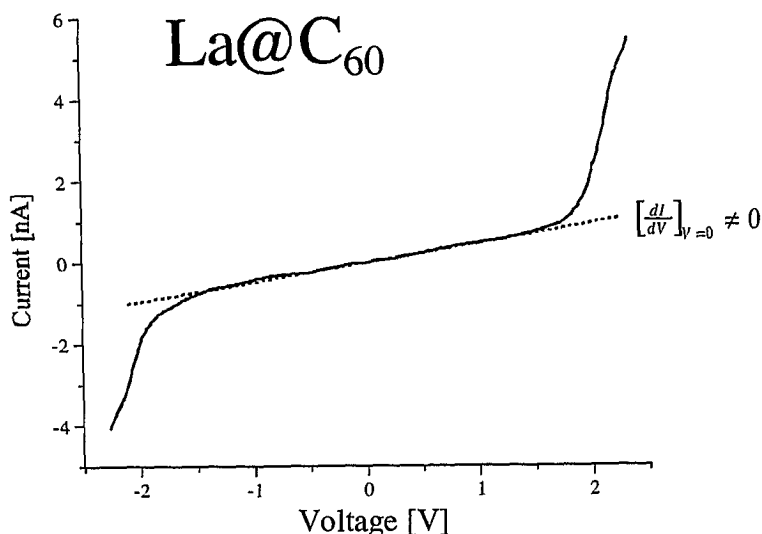


Abbildung 4.17: $I(V)$ -Kennlinie von $La@C_{60}$ mit eingezeichneter Steigung der Tunnelstromkurve bei $V = 0$.

Der entscheidende Unterschied zwischen C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$ ist die differentielle Leitfähigkeit (Steigung der Tunnelstromkurve) bei Spannung null. $La@C_{60}$ zeigt in der $I(V)$ -Kennlinie (Abb. 4.17) eine von null deutlich verschiedene differentielle Leitfähigkeit, während bei C_{60} und $Ce@C_{60}$ weit um den Spannungsnullpunkt kein Tunnelstrom fließt (Abb. 4.16 und 4.10). Die $\frac{dI}{dV} \frac{V}{I}$ -Kurve von $La@C_{60}$ ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Aus der $I(V)$ -Kennlinie läßt sich ableiten, daß $La@C_{60}$ metallisch ist, während C_{60} und $Ce@C_{60}$ halbleitende Eigenschaften besitzen [112].

Die Frage, warum $Ce@C_{60}$ im Gegensatz zu $La@C_{60}$ halbleitenden Eigenschaften besitzt, kann durch die Position des Dotieratoms und die Anzahl der auf den C_{60} -Käfig übertragenen Elektronen erklärt werden. Im C_{60} -Fulleren ist das t_{1u} -Orbital dreifach entartet. *W. Andreoni* und *A. Curioni* berechneten die Energiedifferenzen der t_{1u} -Orbitale im $La@C_{60}$ [98]. Der Abstand zwischen dem β - und α -Zustand beträgt in exzentrischer Position 0,23 eV im Gegensatz zu 0,08 eV in zentrischer Position. Im $La@C_{60}$ ist die Entartung aufgehoben (siehe Abb. 4.18, α , β , γ – eigene Notation) und das t_{1u} -Orbital Jahn-Teller aufgespalten [113]. Die Bindungsenergie des Lanthan-Atoms im C_{60} -Fulleren ist $61 \frac{kcal}{mol} \approx 2,64 \frac{eV}{La}$ [114]. Die Doppelbindungen im Pyracylen

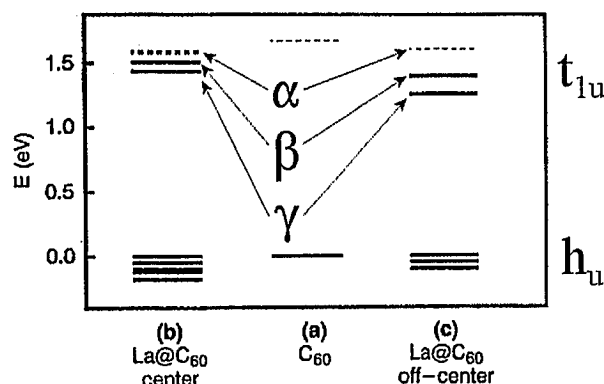


Abbildung 4.18: Energie-Level Diagramm von C_{60} und $La@C_{60}$ [98].

sind um 7 pm verkürzt und damit die C_{60} -Gitterstruktur deformiert [114]. Die Position des Cer-Atoms ist 10% exzentrischer als die des Lanthan-Atoms im C_{60} -Käfig [114, 95, 115]. Daraus resultiert eine stärkere Verzerrung des C_{60} -Käfigs und eine größere Jahn-Teller Aufspaltung des t_{1u} -Orbitals als bei $La@C_{60}$. Weiterhin besitzt Cer ein f-Elektron mehr als Lanthan und es kann bis zu 4 Elektronen in das t_{1u} -Orbital abgeben. Das 4f-, 5d- und 6s-Orbital des Cer-Atoms überlappen mit dem t_{1u} -Orbital des C_{60} -Fullerens; die Elektronen sind zwischen den Orbitalen des Cers und des Fullerenes delokalisiert und Cer besitzt wie Lanthan eine kovalente Bindung zum C_{60} -Fulleren (vgl. 3.4).

Wie das t_{1u} -Orbital des C_{60} von den Elektronen des Cers oder des Lanthans besetzt wird hängt von der Energiegewinnung durch Symmetrierniedrigung des Systems, das heißt der Austauschwechselwirkung der Elektronen und der Aufspaltungsenergie des t_{1u} -Orbitals ab [116]. Wenn die Austauschwechselwirkung der Elektronen größer ist als die Aufspaltungsenergie der α , β , γ -Zustände, werden die α , β , γ -Zustände zunächst einfach besetzt; ist die Austauschwechselwirkung kleiner als die Aufspaltungsenergie, so werden die α , β , γ -Zustände nacheinander mit jeweils zwei Elektronen gefüllt (siehe Abb. 4.19).

In der $\frac{dI}{dV} \frac{V}{I}$ -Kurve von $Ce@C_{60}$ liegen die besetzten Zustände bei $-0,5$ eV (siehe Abb. 4.19 γ) und $-0,25$ eV (siehe Abb. 4.19 β) und bilden zusammen mit dem unbesetzten Zustand bei $0,3$ eV (siehe Abb. 4.19 α) das t_{1u} -Orbital

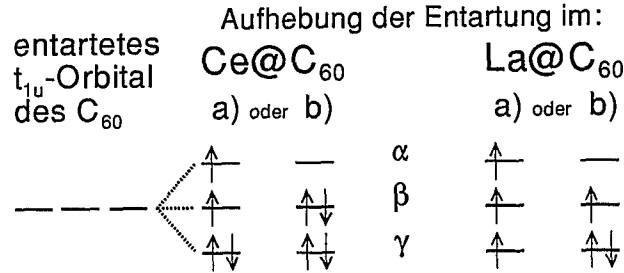


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung des Jahn–Teller–Effekts. Aufhebung der Entartung des t_{1u} -Orbitals des C_{60} -Fullerens. Die α , β , γ -Zustände können verschieden besetzt (a oder b) werden. Näheres im Text (α , β , γ – eigene Notation).

des C_{60} -Fullerens (siehe Abb. 4.16). Die gemessene Bandlücke aus der $\frac{dI}{dV} \frac{V}{I}$ -Kurve zwischen β -Zustand und α -Zustand von $Ce@C_{60}$ beträgt 0,6 eV_{PP} und 0,24 V_{I=0}, so daß $Ce@C_{60}$ halbleitend ist.

$La@C_{60}$ zeigt in der $I(V)$ -Kennlinie metallischen Charakter. In der $\frac{dI}{dV} \frac{V}{I}$ -Kurve von $La@C_{60}$ wird der Peak bei – 2,0 eV als das h_u -Orbital (HOMO des C_{60}) und der Peak bei + 2,0 eV als das t_{1g} -Orbital (LUMO+1 des C_{60}) interpretiert. Das dreifach entartete t_{1u} -Orbital (LUMO des C_{60} , Peaks bei – 0,2 eV und 0,2 eV, siehe Abb. 4.19 γ , β und α) wird nur durch die Normalisierung der differentiellen Leitfähigkeit bei der Spannung null unterbrochen (vgl. 2.3.2, siehe Abb. 4.16).

4.3 Tieftemperaturmessungen an $La@C_{60}$

Die Temperaturangaben sind nicht an der Probenoberfläche gemessen. Sie resultieren aus Temperaturmessungen an der Oberfläche des Probenhalters mit einer Siliziumdiode. Die Siliziumdiode besitzt eine Meßgenauigkeit von ± 1 K. Die absolute Temperatur an der Probenoberfläche wird nach Kalibrierung des Herstellers angegeben mit [117]:

$$T_{Sample} = T_{Diode} + Offset \pm 1K; \text{ Offset} = 5K \quad (4.1)$$

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Temperatur mit $T_{Sample} \pm 1K$ angegeben.

Abbildung 4.20 zeigt die Topographie von La@C_{60} bei $27,5 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ und die normierte differentielle Leitfähigkeit $(\frac{dI}{dV} \frac{V}{I})$ der geglätteten $I(V)$ -Kennlinie des mit dem Pfeil angezeigten La@C_{60} -Fullerenes im Spannungsbereich von $\pm 2,25 \text{ V}$ bei $28,7 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ und $27,5 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Am Fermi-Niveau (Nullspannung) ist bei $27,5 \text{ K}$ deutlich eine Bandlücke zu erkennen.

Abbildung 4.21 zeigt die Topographie von La@C_{60} bei $29,1 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ und die $I(V)$ -Kennlinien im Spannungsbereich von $\pm 80 \text{ mV}$ des mit dem Pfeil angezeigten La@C_{60} -Fullerenes, gemessen bei $29,1 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ und $27,8 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Die eingezeichneten Geraden spiegeln die Steigung der $I(V)$ -Kennlinien bei Spannung null wieder. Die $I(V)$ -Kennlinie gemessen bei $27,8 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ zeigt wiederum um den Spannungsnullpunkt keine Steigung im Gegensatz zur $I(V)$ -Kennlinie gemessen bei $29,1 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Folglich verschwindet der Tunnelstrom unterhalb von etwa 28 K für einen Spannungsbereich von rund 40 meV um das Fermi-Niveau. Das Verschwinden des Tunnelstromes unterhalb von $28 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ und das Auftauchen des Tunnelstromes oberhalb $28 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ im Spannungsbereich von $\pm 20 \text{ meV}$ wurde an 12 verschiedenen La@C_{60} -Fullerenen gemessen. Die Reversibilität des Öffnens und Schließens der Bandlücke zeigt Abbildung 4.22, gemessen an La@C_{60} -Fullerenen bei verschiedenen Temperaturen. Die $I(V)$ -Kennlinien von La@C_{60} ändern sich kaum bis zu einer Temperatur von etwa 28 K (vgl. Abb. 4.16 und 4.22).

Eine Charakteristikum einer Coulombblockade ist das Auswaschen der Bandlücke bis fast zu einer ohmschen Geraden in der $I(V)$ -Kennlinie mit zunehmender Temperatur T (siehe Abb. 2.6). In Abbildung 4.22 könnte eine Auswaschung der ohmschen Gerade bei Raumtemperatur ($kT = 26 \text{ meV}$) zu erkennen sein. Zwischen Raumtemperatur und $28,9 \text{ K}$ ist kein Anzeichen eines Aufweichens der Stufenkanten in den gemessenen $I(V)$ -Kennlinien zu beobachten und innerhalb eines Kelvins zeigt sich eine Bandlücke von 40 meV (siehe Abb. 4.22). Eine Veränderung der R-C-Glieder (siehe Abb. 2.5) kann durch die Reversibilität der $I(V)$ -Kennlinien ausgeschlossen werden. Es ist daher davon auszugehen, daß das La@C_{60} -Fulleren und der HOPG-Oberfläche nicht durch einen Tunnelkontakt getrennt sind. Eine Coulombblockade kann daher ausgeschlossen werden.

Es liegt die Vermutung nahe, daß der Übergang von metallischer zu halbleitender Eigenschaft des La@C_{60} -Fullerenes bei $28 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ aufgrund des

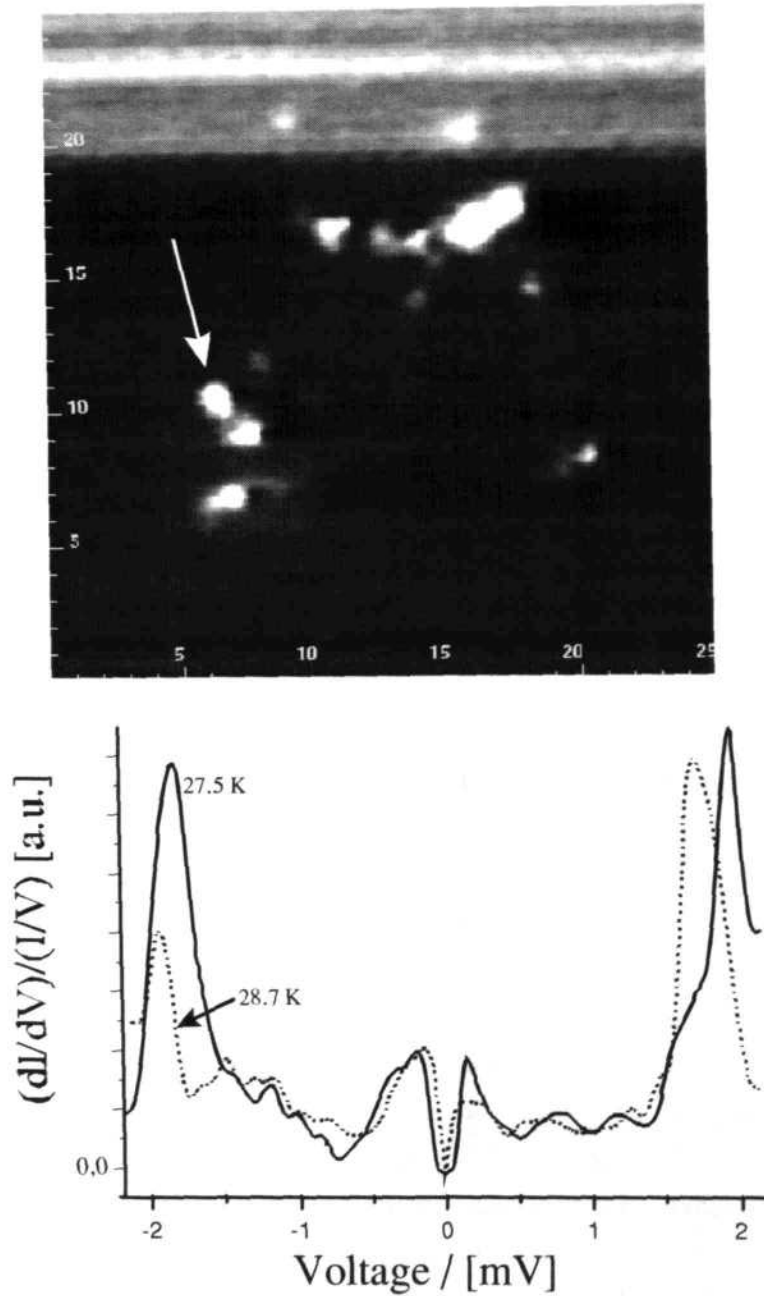


Abbildung 4.20: Oben: Topographie von deponierten $La@C_{60}$ -Fullerenen auf HOPG, $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$, $I_T = 0,35\text{ nA}$, $V_{Bias} = 0,5\text{ V}$. Unten Normierte differentielle Leitfähigkeit $(\frac{dI}{dV} \frac{V}{I})$ einer geglätteten $I(V)$ -Kennlinien von dem mit dem Pfeil gekennzeichneten $La@C_{60}$ -Fulleren bei $28,7\text{ K} \pm 1\text{ K}$ und $27,5\text{ K} \pm 1\text{ K}$.

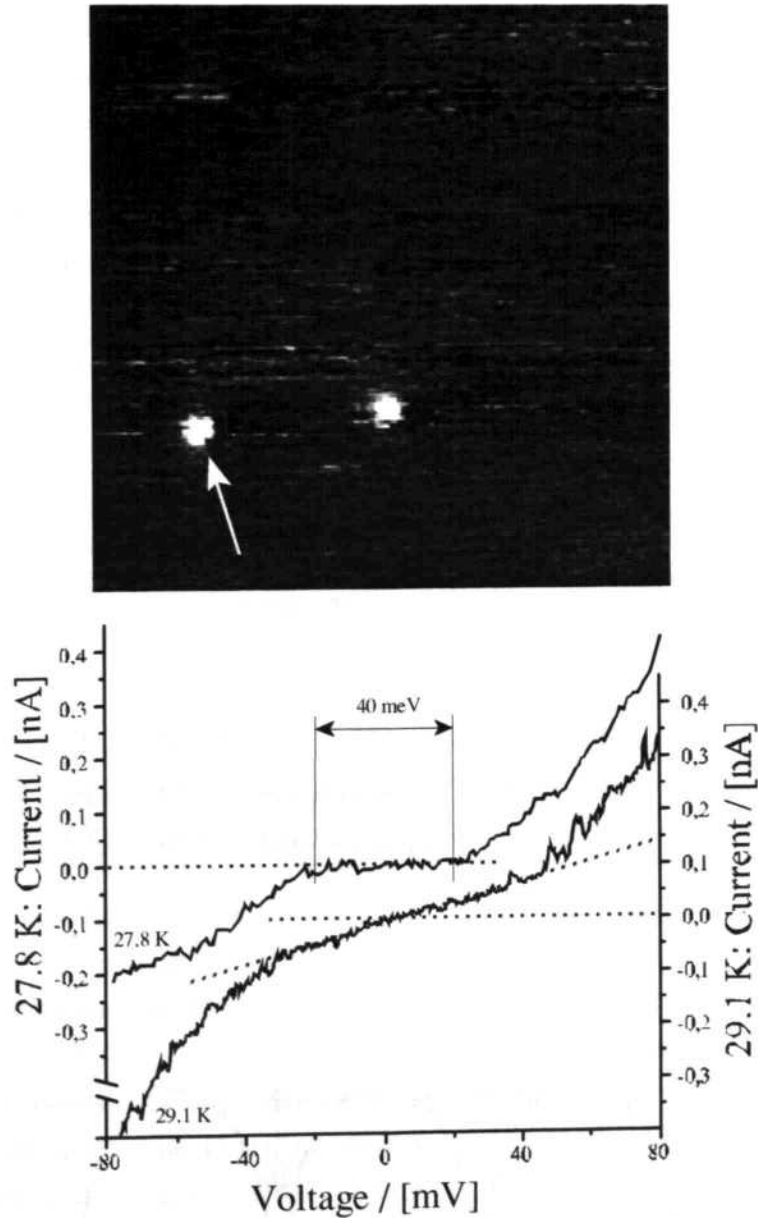


Abbildung 4.21: Oben: Topographie von deponierten La@C_{60} -Fullerenen auf HOPG, $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, $I_T = 0,4 \text{ nA}$, $V_{Bias} = 0,5 \text{ V}$. Unten $I(V)$ -Kennlinie von dem mit dem Pfeil gekennzeichneten La@C_{60} -Fulleren bei $29,1 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ und $27,8 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Die gepunkteten Geraden spiegeln die Steigung bei Spannung null wieder und zeigen deutlich die entstehende Bandlücke unterhalb etwa $28 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Die Tangenten zur Bestimmung der Bandlücke sind nicht eingezeichnet.

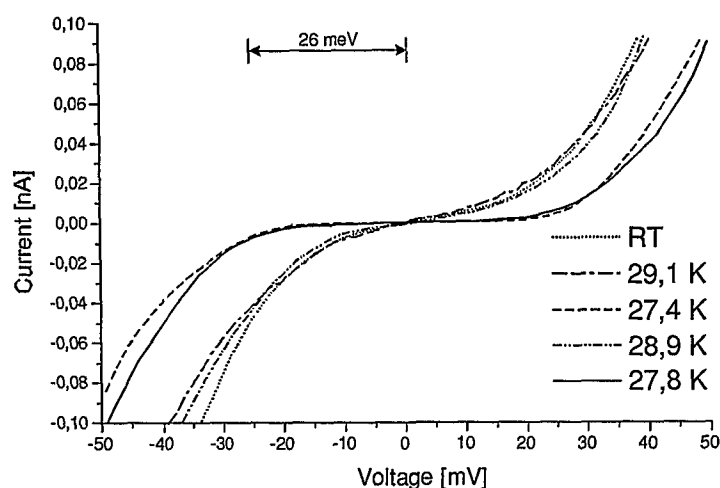


Abbildung 4.22: Geglättete $I(V)$ -Kennlinien von $La@C_{60}$ -Fullerenen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Reihenfolge der Messungen ist von oben nach unten zu lesen. Die Raumtemperaturkurve ist zusätzlich eingezeichnet.

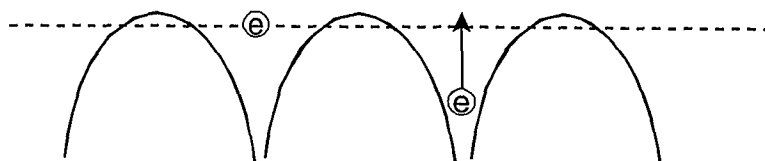


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung des Potentialtopfmodells. Im Fall der Lanthan-Atom Bewegung „sieht“ das Elektron nur die gemittelte Barrierenhöhe (gestrichelt), während im eingefrorenen Zustand das Elektron gegen die Potentialbarriere im Tunnelprozess angehoben werden muß.

Einfrierens der Bewegung des Lanthan-Atoms im C_{60} -Fulleren stattfindet [112]. Bei Raumtemperatur bewegt sich das Lanthan-Atom innerhalb des C_{60} -Käfigs. Dabei sieht das Lanthan-Atom vom C_{60} -Käfig eine Potentiallandschaft mit Minima und Maxima. Die Minima befinden sich im Mittelpunkt eines Pyracylenes (siehe Abb. 3.18). Der C_{60} -Käfig besitzt 60 Minima und das Lanthan-Atom bewegt sich auf einer Trajektorie innerhalb 1.1 ps von einem Minimum zu Minimum [114]. Die Verweildauer in einem Minimum beträgt 100 fs [98]. Bei $T = 0$ K ist das Lanthan-Atom in einem Minimum des C_{60} -Fullerenes fixiert [114]. Das Einfrieren der Bewegung des Lanthan-Atoms wird bei einer Temperatur erwartet, deren Energie kleiner ist als die Barrierenhöhe zwischen zwei Pyracylenen. Die Barrierenhöhe zwischen den Minima ist *ab initio* 10 meV [98] und ist mit 2,4 meV ($E = kT$) etwa viermal größer als der Temperatur von 28 K. Die Energie von 2,4 meV definiert das Minimum der Bewegungsenergie des Lanthan-Atoms und die Bewegung des Lanthan-Atoms ist unterhalb der Temperatur von 28 K ± 1 K eingefroren. Die drei abgegebenen Elektronen des Lanthan-Atoms befinden sich in einem Gebiet auf dem C_{60} -Käfig zentriert in denjenigem Pyracylen, an dem sich das Lanthan-Atom gerade befindet [98]. Oberhalb von etwa 28 K ± 1 K bewegt sich das Lanthan-Atom im C_{60} -Fulleren und die abgegebenen Elektronen „sehen“ eine mittlere Barrierenhöhe (Abb. 4.23). Unterhalb von 90 K ist die Eigenrotation des C_{60} -Fullerenes eingefroren [50]. Mit der Annahme, daß die Eigenrotation des La@C_{60} -Fullerenes mindestens unterhalb 28 K ebenfalls eingefroren ist, befinden sich die abgegebenen Elektronen in einem Paracylen im La@C_{60} -Fulleren. Im Tunnelspektroskopie-Experiment muß die Energie der Elektronen gegen die Potentialbarriere erhöht werden, um einen Tunnelstrom messen zu können. Dies hat eine „Öffnung“ einer Bandlücke zur Folge.

Die Ursache des Verschwindens des Tunnelstromes in der $I(V)$ -Kennlinie des La@C_{60} -Fullerenes bei Temperaturen unter 28 K ± 1 K ist das Einfrieren der Bewegung des Lanthan-Atoms im C_{60} -Käfig.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß eines eingeschlossenen Metallatoms auf die elektronischen Eigenschaften von C_{60} -Fullerenen untersucht. Als Metallatom wurden die ersten beiden Lanthaniden, Lanthan und Cer, in das C_{60} -Fulleren eingeschlossen. C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$ wurden in einer Laserverdampfungsquelle produziert, auf HOPG deponiert und mit dem Rastertunnelmikroskop topographisch und spektroskopisch untersucht.

Die Topographie-Bilder wurden im Konstant-Strom-Modus aufgenommen. C_{60} und $La@C_{60}$ waren schwierig abzubilden und scheinen im Gegensatz zu $Ce@C_{60}$ viel mobiler auf der Graphitoberfläche zu sein. Die gemessene scheinbare Fullerenhöhe vergrößert sich von 0,62 nm für C_{60} , 0,66 nm für $Ce@C_{60}$ bis zu 0,68 nm für $La@C_{60}$ in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen lokalen Zustandsdichten nahe des Fermi-niveaus, wie sie durch $I(V)$ -Kennlinien gemessen wurden.

Der entscheidende Unterschied in der Spektroskopie zwischen C_{60} , $Ce@C_{60}$ und $La@C_{60}$ ist die differentielle Leitfähigkeit (Steigung der Tunnelstromkurve) bei Spannung null. Bei Raumtemperatur zeigt $La@C_{60}$ in der $I(V)$ -Kennlinie eine von null deutlich verschiedene differentielle Leitfähigkeit, während bei C_{60} und $Ce@C_{60}$ weit um den Spannungsnullpunkt kein Tunnelstrom fließt. Aus der $I(V)$ -Kennlinie läßt sich ableiten, daß $La@C_{60}$ metallisch ist, während C_{60} und $Ce@C_{60}$ halbleitende Eigenschaften besitzen.

Bei spektroskopischen Tieftemperaturmessungen an $La@C_{60}$ zeigen die $I(V)$ -Kennlinien ein reversibles Öffnen und Schließen einer Bandlücke von 40

meV bei $28\text{ K} \pm 1\text{ K}$. Das Verschwinden des Tunnelstromes bei Temperaturen unter 28 K konnte mit dem Einfrieren der Bewegung des Lanthan-Atoms im C_{60} -Fulleren erklärt werden. Die drei abgegebenen Elektronen des Lanthan-Atoms befinden sich in einem Gebiet auf dem C_{60} -Käfig zentriert im Pyracylen, indem sich das Lanthan-Atom gerade befindet. Oberhalb von etwa 28 K bewegt sich das Lanthan-Atom im C_{60} -Fulleren. Unterhalb von etwa $28\text{ K} \pm 1\text{ K}$ ist die Bewegung des Lanthan-Atoms eingefroren und die abgegebenen Elektronen befinden sich in einem Paracylen im La@C_{60} -Fulleren. Dies hat eine Reduzierung der lokalen Zustandsdichte um das Fermi-Niveau und somit eine „Öffnung“ einer Bandlücke zur Folge.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß es möglich ist, mit dem Einbau von Metallatomen in den C_{60} -Käfig, die elektronischen Eigenschaften des Buckminsterfullerens gezielt zu ändern. In nächster Zeit ist eine systematische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von deponierten endohedralen Fullerenen in Abhängigkeit der eingebauten Metallatome geplant. Weiteres Ziel ist die Herstellung dünner Schichten aus endohedralen Fullerenen als Grundlage neuartiger Materialien.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 1982.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. (111) Facets as the origin of reconstructed Au (110) surfaces. *Surface Science*, 131:L379–L384, 1983.
- [3] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann, B. S. Swartzentruber. Real-space observation of surface states on Si(111) 7×7 with tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 55(19):2032–2034, 1985.
- [4] G. Binnig et al. Tunneling spectroscopy and inverse photoemission: Image and field states. *Physical Review Letters*, 55(9):991–994, 1985.
- [5] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein. Electronic structure of the Si(111) 2×1 surface by scanning-tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 57(20):2579–2582, 1986.
- [6] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. Felipe Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley. Fullerenes with metals inside. *Journal of Physical Chemistry*, 95:7564–7568, 1991.
- [7] Wang, L.S.; Alford, J.M.; Chai, Y.; Diener, M.; Zhang, J.; McClure, S.M.; Guo, T.; Scuseria, G.E.; Smalley, R.E. . The electronic structure of Ca@C₆₀. *Chemical Physics Letters*, 207(4–6):354–359, 1993.
- [8] R. C. Haddon, et. al. Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping. *Nature*, 350:320–322, 1991.

- [9] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} . *Nature*, 350:600–601, 1991.
- [10] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells. *Journal of the American Chemical Society*, 107:7779–7780, 1985.
- [11] F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. Photophysics of metal complexes of spheroidal carbon shells. *Journal of the American Chemical Society*, 110:4464–4465, 1988.
- [12] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda. Stable compounds of helium and neon: $He@C_{60}$ and $Ne@C_{60}$. *Science*, 259:1428–1430, 1993.
- [13] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong. Noble gas atoms inside fullerenes. *Science*, 271:1693–1697, 1996.
- [14] M. Neeb, R. Klingeler, P. S. Bechthold, G. Kann, I. Wirth, S. Eisebitt, W. Eberhardt. Deposition of endohedral fullerenes from a laser evaporation cluster source. *Applied Physics A*, submitted 23.05.2000.
- [15] R. Klingeler, M. Neeb, P. S. Bechthold, W. Eberhardt. Mass spectra of metal-doped carbon and fullerene clusters. *Journal of Chemical Physics*, 113(4):1420–1425, 2000.
- [16] W. Nolting. *Quantenmechanik*. Grundkurs: Theoretische Physik. Verlag Zimmermann-Neufang, 1992.
- [17] A. Messiah. *Quantenmechanik I*. Walter de Gruyter, 1976.
- [18] J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory and application for scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 50(25):1988–2001, 1983.
- [19] J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2):805–813, 1985.

- [20] I. Giaever. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Physical Review Letters*, 5(1):147–148, 1960.
- [21] I. Giaever. Electron tunneling between two superconductors. *Physical Review Letters*, 5(1):464–466, 1960.
- [22] J. Nicol, S. Shapiro, P. H. Smith. Direct measurement of the superconducting energy gap. *Physical Review Letters*, 5(1):461–464, 1960.
- [23] N. García, C. Ocal, F. Flores. Model Theory for Scanning Tunneling Microscopy: Application to Au(110)(1 × 2). *Physical Review Letters*, 50(25):2002–2005, 1983.
- [24] J. G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34(6):1793–1803, 1963.
- [25] J. G. Simmons. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34(9):2581–2590, 1963.
- [26] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1994.
- [27] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1989.
- [28] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):864–871, 1964.
- [29] J. Bardeen. Tunneling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6(2):57–59, 1961.
- [30] D. E. Bürgler. Private Mitteilung.
- [31] C. R. Leavens, G. C. Aers. Tunneling current density within Tersoff and Hamann's theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 38(11):7357–7364, 1988.

- [32] A. Baratoff. Theory of scanning tunneling microscopy – methods and approximations. *Physica*, 127B:143–150, 1984.
- [33] C. Julian Chen. Microscopic view of scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 9(1):44–50, 1991.
- [34] C. Julian Chen. Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 65(4):448–451, 1990.
- [35] C. Julian Chen. Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule. *Physical Review B*, 42(14):8841–8857, 1990.
- [36] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [37] A. L. V. Parga et al. Electron resonances in sharp tips and their role in tunneling spectroscopy. *Physical Review Letters*, 80(2):357–360, 1998.
- [38] G. Repphun, J. Halbritter. Tunnel channels, charge transfer and imaging mechanisms in scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13(3):1693–1698, 1995.
- [39] U. Weber. *Untersuchungen zum elektronischen Transport an niedrigdimensionalen Heterosystemen*. Diplomarbeit. Universität des Saarlandes, Fachbereich Experimentalphysik, 1997.
- [40] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. D. Chen. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite. *Physical Review B*, 31(4):2602–2605, 1985.
- [41] R. M. Feenstra. Scanning tunneling spectroscopy. *Surface Science*, 299/300:965–979, 1994.
- [42] R. M. Feenstra, J. A. Stoscio, A. P. Fein. Tunneling spectroscopy of the Si(111) 2×1 surface. *Surface Science*, 181:295–306, 1987.

- [43] J. C. Gorter. A possible explanation of the increase of the electrical resistance of thin metal films at low temperature and small field strength. *Physica*, 17:777–, 1951.
- [44] Averin, D.V.; Likharev, K.K. . Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions. *Journal of Low Temperature Physics*, 62(3–4):345–373, 1986.
- [45] Amman, M.; Ben-Jacob, E.; Cohn, J. Thermo-coulomb effects in mesoscopic tunnel junctions. *Zeitschrift für Physik B*, 86(3):405–411, 1991.
- [46] R. Wilkins, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic. Scanning-Tunneling-Microscopy observations of coulomb blockade and oxide polarization in small metal droplets. *Physical Review Letters*, 63(7):801–804, 1989.
- [47] Schönenberger, C.; van Houten, H.; Donkersloot, H.C. . Single-electron tunnelling observed at room temperature by scanning-tunnelling microscopy. *Europhysics Letters*, 20(3):249–254, 1992.
- [48] Ishikuro, H.; Fujii, T.; Saraya, T.; Hashiguchi, G.; Hiramoto, T.; Ikoma, T. Coulomb blockade oscillations at room temperature in a Si quantum wire metal-oxide-semiconductor field-effect transistor fabricated by anisotropic etching on a silicon-on-insulator substrate. *Applied Physics Letters*, 68(25):3585–3587, 1996.
- [49] U. E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, U. Hartmann. I(V) characteristics of one-dimensional tunnel junction arrangements. *Applied Physics A*, 66:S735–S739, 1998.
- [50] S. Behler. *Rastertunnelmikroskopie an Supraleitern und Fullerenen Bei Tiefen Temperaturen*. PhD thesis, Universität Basel, 1994.
- [51] D. Klyachko, D. M. Chen. Cluster shapes in STM images of isolate clusters and cluster materials. *Surface Science*, 446:98–102, 2000.
- [52] H. Wang, J. G. Hou, O. Takeuchi, Y. Fujisaku, A. Kawazu. STM observations of Ag-induced reconstruction of c_{60} thin films. *Physical Review B*, 61(3):2199–2203, 2000.

- [53] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, 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*, 20:1423–1425, 1990.
- [54] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley . C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [55] D. H. Parker, K. Chatterjee, P. Wurz, K. R. Lykke, M. J. Pellin, L. M. Stock. Fullerenes and giant fullerenes: Synthesis, separation, and mass spectrometric characterization. *Carbon*, 30(8):1167–1182, 1992.
- [56] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. Solid C_{60} : A new form of carbon. *Nature*, 347:354–358, 1990.
- [57] H. Ajie, et. al. Characterization of the soluble all-carbon molecules C_{60} and C_{70} . *Journal of Physical Chemistry*, 94:8630–8633, 1990.
- [58] J. Baggott. *Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene*. Oxford University Press, 1996.
- [59] H. W. Kroto. Symmetrie, Weltall, Sterne und C_{60} (Nobelvortrag). *Angewandte Chemie*, 109:1648–1664, 1997.
- [60] R. E. Smalley. Das Entdecken der Fullerene (Nobelvortrag). *Angewandte Chemie*, 109:1666–1673, 1997.
- [61] R. F. Curl. Anbruch der Fullerenchemie: Hypothese und Experiment (Nobelvortrag). *Angewandte Chemie*, 109:1636–1647, 1997.
- [62] W. Andreoni. *Fullerenes and Silicon Clusters: Structures. Electronic Properties and Dynamics*, chapter in: Physik der Nanostrukturen, 29. Ferienkurs, pages C5.1–C5.44. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1998.
- [63] Gotts, N.G.; Von Helden, G.; Bowers, M.T. Carbon cluster anions: Structure and growth from C_5^- to C_{62}^+ . *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 149–150:217–229, 1995.

- [64] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt. *Scanning Tunneling Microscopy I. Surface Science*. Springer Verlag, Second edition, 1994.
- [65] P. S. Bechthold, N. Neeb. *Struktur und Elektronische Eigenschaften Von Clustern*, chapter B4, pages B4.1–B4.33. in: *Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1997.
- [66] C. E. Mortimer. *Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- [67] D. W. Moore. *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, chapter in: *Chemistry and Physics of Carbon*, pages 69–187. P. L. Walker, Jr and P. A. Throwers (Editors), Dekker, New York, 1973.
- [68] J. A. Klein. Pyrolytic graphites: Their description as semimetallic molecular solids. *Journal of Applied Physics*, 33:3338–3341, 1962.
- [69] J. E. Fischer. *Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds*, chapter in: *Intercalated layered materials*, pages 481–532. F. Lévy (Editor), D. Reidel, Dordrecht Holland, 1979.
- [70] Atamny, F.; Baiker, A.; Schloegl, R. Atomic resolution of defects in graphite studied by STM. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 358(1–2):344–348, 1997.
- [71] H. Fuchs. Unoccupied electronic states of a graphite surface as observed by local tunnelling spectroscopy. *Europhysics Letters*, 3(6):745–749, 1987.
- [72] C. Wang, C. Bai, X. Li, G. Shang, I. Lee, X. Wang, X. Qiu, F. Tian. Evidence of diffusion characteristics of field emission electrons in nanostructuring process on graphite surface. *Applied Physics Letters*, 69(3):348–350, 1996.
- [73] H. Shinohara. Endohedral metallofullerenes. *Reports on Progress in Physics*, 63:843–892, 2000.

- [74] K. B. Shelimov, D. E. Clemmer, M. F. Jarrold. Metal-containing carbon clusters. *Journal of the chemical Society Dalton Transactions*, pages 567–574, 1996.
- [75] Wan, Z.; Christian, J.F.; Anderson, S.L. . Collision of Li^+ and Na^+ with C_{60} : Insertion, fragmentation, and thermionic emission. *Physical Review Letters*, 69(9):1352–1355, 1992.
- [76] R. Huang, H. Li, W. Lu, S. Yang. Laser-ablation of C_{60} - La_2O_3 mixture. a new route for trapping metal atoms inside a fullerene cage. *Chemical Physics Letters*, 228:111–116, 1994.
- [77] Suzuki, S.; Kawata, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Kikuchi, K.; Kato, T.; Achiba, Y. . Isomers and ^{13}C hyperfine structures of metal-encapsulated fullerenes $\text{M}@\text{C}_{82}$ ($\text{M}=\text{Sc}$, Y , and La). *Journal of Physical Chemistry*, 96(18):7159–7161, 1992.
- [78] R. L. Murry, G. E. Scuseria. Theoretical evidence for a C_{60} "window" mechanism. *Science*, 263:791–793, 1994.
- [79] H. Kietzmann. *Dotierte und Undotierte Kohlenstoffcluster*. PhD thesis, Universität zu Köln, 1997.
- [80] S. Nagase, K. Kobayashi. A theoretical approach to C_{82} and LaC_{82} . *Chemical Physics Letters*, 201(5,6):475–480, 1992.
- [81] Shinohara, H.; Yamaguchi, H.; Hayashi, N.; Sato, H.; Inagaki, M.; Saito, Y.; Bandow, S.; Kitagawa, H.; Mitani, T.; Inokuchi, H. . A new characterization of lanthanum- and scandium-endohedral metallofullerenes. *Materials Science & Engineering B*, 19(1-2):25–30, 1993.
- [82] R. Klingeler. Laufende Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- [83] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Pulu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley. Supersonic metal cluster beam: Laser photoionization studies of Cu_2 . *Journal of Physical Chemistry*, 86(14):2556–2560, 1982.

- [84] M. D. Morse. *Supersonic Beam Sources*, volume 29b, pages 21–47. in: *Experimental Methods in the Physical Sciences*, Academic Press, New York, 1996.
- [85] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harry Deutsch, 1984.
- [86] A. Bettac, L. Köller, V. Rank, K.–H. Meiwes–Broer. Scanning tunneling spectroscopy on deposited platinum clusters. *Surface Science*, 402–404:475–479, 1998.
- [87] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries. Noch nicht bekannt. *Science*, 254:410–412, 1991.
- [88] Haddon, R.C.; Brus, L.E.; Raghavachari, K. Electronic structure and bonding in icosahedral C_{60} . *Chemical Physics Letters*, 125(5–6):459–464, 1986.
- [89] Saito, S.; Oshiyama, A. Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} . *Physical Review Letters*, 66(20):2637–2640, 1991.
- [90] J. Cioslowski. *Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [91] A. Hirsch. *The Chemistry of the Fullerenes*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1994.
- [92] Guo, T.; Diener, M.D.; Chai, Y.; Alford, M.J.; Haufler, R.E.; McClure, S.M.; Ohno, T.; Weaver, J.H.; Scuseria, G.E.; Smalley, R.E. Uranium stabilization of C_{28} a tetravalent fullerene. *Science*, 257(5077):1661–1664, 1992.
- [93] Yannoni, C.S.; Hoinkis, M.; de Vries, M.S.; Bethune, D.S.; Salem, J.R.; Crowder, M.S.; Johnson, R.D. Scandium clusters in fullerene cage. *Science*, 256(5060):1191–1192, 1992.
- [94] M. M. Alvarzez, E. G. Gillian, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten. La_2C_{80} : A soluble dimetallofullerene. *Journal of Physical Chemistry*, 95:10561–10563, 1991.

- [95] W. Andreoni, A. Curioni. Freedom and constraints of a metal atom encapsulated in fullerene cages. *Physical Review Letters*, 77(5):834–837, 1996.
- [96] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara. Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene Y@C₈₂. *Nature*, 377:46–48, 1995.
- [97] K. Laasonen, W. Andreoni, M. Parinello. Structural and electronic properties of La@C₈₂. *Science*, 258:1916–1918, 1992.
- [98] W. Andreoni, A. Curioni. *Trends in the Structural and Electronic Properties of Metallofullerenes*, chapter in: International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerene Research, pages 93–101. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (Editors), World Scientific Publishing, Singapore, 1994.
- [99] J.-P. Connerade, R. Semaoune. Relativistic study of the electronic structure and 5d orbital of La confined inside a C₆₀ fullerene cage. *Journal of Physics B*, 33:869–880, 2000.
- [100] B. Kessler, A. Bringer, S. Cramm, C. Schlebusch, W. Eberhardt, S. Suzuki, Y. Achiba, F. Esch, M. Barnaba, D. Cocco. Evidence for incomplete charge transfer and La-derived states in the valence bands of endohedrally doped La@C₈₂. *Physical Review Letters*, 79(12):2289–2292, 1997.
- [101] E. Broclawik, A. Eilmes. Density functional study of endohedral complexes M@C₆₀ (M=Li, Na, K, Be, Mg, Ca, La, B, Al): Electronic properties, ionization potentials, and electron affinities. *Journal of Chemical Physics*, 108(9):3498–3503, 1998.
- [102] M. S. Dresselhaus G. Dresselhaus, P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic, 1996.
- [103] R. Schwedhelm, L. Kipp, A. Dallmeyer, M. Skibowski. Experimental band gap and core-hole electron interaction in epitaxial c₆₀ films. *Physical Review B*, 58(19):13176–13180, 1998.

- [104] J. H. Weaver. *Electronic Structure of C₆₀, C₇₀ and the Fullerenes: Photoemission and Inverse Photoemission Studies*, chapter in: The Fullerenes, pages 263–277. H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox (Editors), Pergamon Press Ltd., Oxford, 1993.
- [105] U. Hartmann. *Magnetkraft- und Magnetotunnelmikroskopie*, chapter in: Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, pages 35.1–35.31. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993.
- [106] D. Bürgler. *Rastertunnelmikroskopie an Reinen und Adsorbatbedeckten Oberflächen im Ultrahochvakuum*. PhD thesis, Universität Basel, 1993.
- [107] X. Yao, T. G. Ruskell, R. K. Workman, D. Sarid, D. Chen. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of individual C₆₀ molecules on Si(100)–(2×2) surfaces. *Surface Science*, 366:L743–L749, 1996.
- [108] K. Sakamoto, et. al. Bonding state of the C₆₀ molecule adsorbed on a Si(111)–(7×7) surface. *Physical Review B*, 58(20):13951–13956, 1998.
- [109] J. Lu, X. Zhang, X. Zhao. Electronic structure of endohedral n@C₆₀, o@C₆₀ and f@C₆₀. *Chemical Physics Letters*, 312:85–90, 1999.
- [110] J. Fink, et. al. Electronic structure studies of intercalated, hetero and endohedral fullerenes. *Carbon*, 36(5–6):625–631, 1998.
- [111] S. Link, L. Baumgartner. Private Mitteilung.
- [112] R. Klingeler, G. Kann, I. Wirth, S. Eisebitt, P. S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt. La@C₆₀, a metallic endohedral fullerene. *Nature*, submitted, 2000.
- [113] H. A. Jahn, E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states i–orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London, Ser. A*, 161:220–235, 1937.
- [114] W. Andreoni, A. Curioni. Ab initio approach to the structure and dynamics of metallofullerenes. *Applied Physics A*, 66:299–306, 1998.

- [115] Y. Wang, D. Tomanek, R. S. Ruoff. Stability of M@C₆₀ endohedral complexes. *Chemical Physics Letters*, 208(1-2):79-85, 1993.
- [116] P.S. Bechthold. Private Mitteilung.
- [117] OMICRON Vakuumphysik GmbH. The variable temperature STM user's guide. (1997).

Danksagung

Entstanden ist diese Arbeit am *Institut für Elektronische Eigenschaften* des *Institutes für Festkörperforschung* im *Forschungszentrum Jülich*. All denen, die am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren, möchte ich herzlichst danken.

Besonders möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Eberhardt, der es mir ermöglicht hat, meine an der Universität des Saarlandes angefangene Dissertation an seinem Institut fortzusetzen, für die Betreuung dieser Arbeit und das Vertrauen, daß er in mich gesetzt hat. Er stand jederzeit für Diskussionen zu Verfügung und seine Anregungen haben viel zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Peter Grünberg für seine spontane Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Gert Eilenberger für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Stefan Hüfner (Universität des Saarlandes) für sein offenes Ohr und seine unermüdliche Hilfe, eine Lösung zu finden.

Herrn Dr. Stefan Eisebitt für die Aufnahme in seine Rastertunnelmikroskopie-Gruppe und die Betreuung meiner Arbeit.

Herrn PD Dr. Daniel E. Bürgler für die spontane Betreuung sowie der Hilfestellung bei allen möglichen Gelegenheiten während der Abwesenheit von *Herrn Dr. Stefan Eisebitt*.

Herrn Ingo Wirth für die freundliche Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Meß- und Schraubstunden im Labor.

Herrn Rainer Klingeler, *Herrn Dr. Matthias Neeb*, *Herrn PD Dr. Paul S. Bechthold* für die Herstellung und Deposition der (endohedralen) Fullerene und Diskussionen zur Interpretation der Meßergebnisse.

Herrn Bernd Küpper für sein offenes Ohr bei technischen Fragen aller Art.

Herrn Heinz Pfeifer für die schnelle Hilfe bei defekten Meßgeräten.

Herrn Jürgen Lauer für die unermüdliche Hilfe bei den stetigen Problemen in der Macintosh Welt, an denen ich letzten Endes verzweifelte und in die Windows Welt zurückkehrte.

Herrn Kurt Hirtz und der von ihm geleiteten Werkstatt für die Anregungen zu bautechnischen Fragestellungen und die schnelle Herstellung der Bauteile.

Frau Jutta Gollnick für die tägliche Tasse Kaffee und die Hilfe bei verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Herrn Andreas Drechsler, Herrn Volker Dworak und *Herrn Dr. Slavomir Lukas* für die Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und die gemeinsamen Laufrunden durch den Saarbrücker Wald.

Zuletzt möchte ich mich ganz herzlichst bei meiner Ehefrau *Susanne* bedanken, die mich in all den Jahren der Promotion unterstützt hat und meinen beiden Kindern, *Daniel* und *Gesina*, die mir immer wieder zeigten, daß es neben der Physik viel Spannendes zu entdecken gibt.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3834
Dezember 2000
ISSN 0944-2952