
Neue Kohlenstoffnanomaterialien aus massenselektierten molekularen Fragmenten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Jürgen Weippert

aus

Stuttgart

KIT-Dekan: Prof. Dr. Reinhard Fischer

Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2017

English abstract

This work presents the results of various investigations regarding novel carbon nanomaterials. The general strategy to generate these materials was the use of the Low Energy Cluster Beam Deposition method which consists of the ionization and fragmentation of sublimable molecules in the gas phase followed by mass selection and soft-landing of the generated fragment ions on conducting or semiconducting surfaces. Also, the properties of already existing materials were modified by thermal treatment, doping with alkali metals and oxidation with atomic and molecular oxygen.

This work contains studies concerning the following issues:

- a series of measurements in which the binding energies between polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and HOPG were measured by temperature programmed desorption in order to determine the graphite interlayer cohesion energy
- the generation of PAH oligomers by deposition of dehydrogenated PAH fragments
- a comparative study on the reactivity of various PAHs with atomic oxygen and also oxidized HOPG surfaces in order to explore the mediating role of these surfaces
- an investigation of the efficiency and side reactions of the HF elimination from fluorinated PAHs which are designed as precursors to generate curved nanostructures from planar molecules
- attempts to purify single-walled carbon nanotubes by removing tensides or polymer coatings using thermal treatment and oxidation with atomic and molecular oxygen
- the direct confirmation of covalent bonds between non-IPR fullerene cages by observing the sublimation of dimers
- measurements on the properties of Cs doped non-IPR fullerene solids

The properties of the generated materials were characterized using standard UHV methods of surface science: photoelectron spectroscopy, temperature programmed desorption, Raman spectroscopy as well as various microscopic methods.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Übersicht	1
2	Klassifikation und Eigenschaften von Kohlenstoffmaterialien	3
2.1	Grundlegende Einteilung nach Bindungstypen und Strukturmotiven	3
2.2	Graphen und Graphit	4
2.3	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	7
2.4	Kohlenstoffnanoröhren	8
2.5	Fullerene	10
3	Methodische Übersicht: DEPO I	15
4	Präparative Methoden zur Oberflächenmodifikation aus der Gasphase	17
4.1	Grundlegende Bemerkungen zur Oberflächenbearbeitung	17
4.2	Adsorption, Desorption und beteiligte Wechselwirkungen	18
4.3	Behandlung mit atomaren Gasen	20
4.4	Direkte Bedampfung; Knudseneffusion und Getterquellen	21
4.5	Molekularstrahlenepitaxie	22
4.6	Chemische Gasphasenabscheidung	22
4.7	Abscheidung aus dem Ionenstrahl mit präparativer Massenspektrometrie .	23
5	Untersuchungsmethoden in situ und ex situ	33
5.1	Grundlegende Aspekte zur Dichtefunktionaltheorie	33
5.2	Experimentelle in situ- vs. ex situ-Verfahren	36
5.3	Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie	38
5.4	Photoelektronenspektroskopie	43
5.5	Ramanspektroskopie an Oberflächen	51
5.6	Mikroskopische Methoden	55
5.7	Quantitative Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)	58
6	Bestimmung der Graphit-Interlagenkohäsionsenergie aus PAK-Bindungsenergien auf HOPG	63
6.1	Grundlegender Ansatz	63
6.2	Bindungsenergien aus Heizratenvariation	67
6.3	Rubren und seine Fragmente	73
7	Oligomerisierung dehydrogenerter PAK-Fragmente	79
7.1	Coronen	81
7.2	Pentacen	86
7.3	Größere PAKs	91

8 Direkte und oberflächenvermittelte PAK-Oxidation	93
8.1 Referenz: Oxidation von HOPG	95
8.2 Coronen	96
8.3 Hexabenzocoronen (HBC)	111
8.4 $C_{60}H_{30}$ (FPC)	112
8.5 Pentacen	113
8.6 Rubren	116
8.7 Vergleich zu C_{60}	119
8.8 Vergleichendes Fazit	121
9 HF-Eliminierung aus fluorierten PAKs	123
9.1 Stoßenergieabhängigkeit des HF-Eliminierungsprozesses	124
9.2 Ringschlussreaktion und Konkurrenzprozesse	128
10 Freilegungsversuche an umwickelten Kohlenstoffnanoröhren	135
10.1 Tensidumwickelte metallische Röhren	136
10.2 Polymerumwickelte halbleitende Röhren	138
11 Dimere aus non-IPR-Fullerenen	145
11.1 Dimerdesorption aus monodispersen Fullerenfilmen	145
11.2 Dimere aus Filmen gemischter Zusammensetzung	153
12 Non-IPR-Alkalifulleride	155
12.1 $C_{S_x}C_{58}$	155
12.2 $C_{S_x}C_{68}$	160
13 Zusammenfassung und Perspektiven	167
Anhang	169
Ergänzendes Material zu reinen PAKs	169
Ergänzendes Material zur PAK-Dimerisierung	173
Ergänzendes Material zur PAK-Oxidation	179
Ergänzendes Material zur HF-Eliminierung	191
Berechnungen zu Fulleredimeren	196
Theorie zu $C_{S_x}C_{58}$ -Ramanspektren	199
Abkürzungsverzeichnis	201
Literaturverzeichnis	202
Betreute Studienarbeiten	219
Veröffentlichungen	221
Danksagungen	223

1 Einleitung und Übersicht

Lange Zeit waren von Kohlenstoff nur die klassischen Allotrope Graphit und Diamant bekannt. Dies änderte sich ab Mitte der 1980er Jahre, als in einem relativ kurzen Zeitraum zunächst 1985 die Fullerene durch Smalley, Kroto und Curl [1] entdeckt wurden und 1991 der erste Nachweis von Kohlenstoffnanoröhren durch Ijima [2] erfolgte. 2004 erreichte dann die erstmalige Präparation einzelner Graphenlagen durch Geim und Novoselov [3] großes Aufsehen.

Bereits kurze Zeit nach den jeweiligen Entdeckungen konnten makroskopische Mengen der neuen Allotrope zur Verfügung gestellt werden, im Falle der Fullerene z.B. durch den Krätschmer-Huffman-Generator [4] oder im Falle der Kohlenstoffnanoröhren durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [5] oder Laserverdampfung [6], wodurch die Erkundung von Materialeigenschaften möglich wurde. Auch Graphen ist mittlerweile z.B. durch CVD als geschlossene Lage [7] oder Nanoband [8] gut zugänglich.

Kohlenstoffnanoröhren [9] und Graphen [10] weisen aufgrund ihrer ausgedehnten π -Systeme eine extrem hohe mechanische Zugfestigkeit auf.

Die elektronischen Eigenschaften der neuen Kohlenstoffmaterialien sind dabei hochgradig von der Größe der verwendeten Bausteine abhängig: während reines Graphen einen idealen Leiter darstellt [11][12], erzeugt eine Terminierung, wie sie z.B. bei Nanographen oder Nanobändern [13] vorliegt, eine größen- und formabhängige Bandlücke, weswegen hier Halbleiternanostrukturen vorliegen, deren Eigenschaften z.B. durch Dotierung [14] oder Oxidation [15] weiter angepasst werden können. Im Zuge der Graphenerforschung erfuhr auch die Untersuchung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) eine Belebung, da diese als kleine, terminierte Nanographeneinheiten betrachtet werden können und als solche auch häufig Halbleiter [16][17] sind. Es existieren bereits graphen- [18] und PAK-basierte [19] Transistoren und Anwendungen für PAKs in der Sensorik [20].

Auch bei Kohlenstoffnanoröhren sind die optoelektronischen Eigenschaften form- und größenabhängig [21], wobei hier sowohl metallische als auch halbleitende Eigenschaften möglich sind. Charakteristisch sind hier sortenspezifische Maxima der elektronischen Zustandsdichte, die sogenannten van Hove-Singularitäten [22]. Insbesondere halbleitende Nanoröhren sind interessant für die Anwendung in Transistoren, deren Größe nur noch auf die der Röhre selbst beschränkt ist [23], wobei die besten Transistorsysteme durch sortenrein definierte Röhren [24] erhalten werden.

Auch Fullerene sind Halbleiter mit größenabhängiger Bandlücke [25], weshalb sie z.B. in Polymere eingebettet Anwendungen in Transistoren [26] oder in Solarzellen [27][28] finden. Fullerene werden in IPR- und non-IPR-Fullerene (Isolierte Pentagonregel) unterteilt, wobei erstere als Strukturmotiv ausschließlich isolierte Pentagone besitzen, während in letzteren auch nebeneinander gelegene Pentagone vorliegen, wodurch sie die Tendenz zur Polymerisation besitzen [29] und somit eine deutlich höhere mechanische Härte [30] aufweisen.

1 Einleitung und Übersicht

Durch Alkalimetalldotierung konnten mittlerweile sowohl von PAKs [31] als auch von Fullerenen [32][33] supraleitende Phasen erhalten werden.

In dieser Arbeit sollten durch Fragmentierung molekularer Ionen in der Gasphase Bruchstücke erzeugt werden, die massenselektiert auf Oberflächen neue Kohlenstoffnanomaterialien bilden. Auch sollen bestehende Materialien durch thermische Behandlung, Dotierung mit Alkalimetallen und Oxidation mit atomarem oder molekularem Sauerstoff modifiziert werden.

Eine detaillierte Übersicht über die Eigenschaften der soeben eingeführten Kohlenstoffnanomaterialien findet sich in Kapitel 2. Der Aufbau der Apparatur DEPO I, die für die meisten Experimente genutzt wurde, wird in Kapitel 3 gezeigt. Die Grundlagen der verwendeten präparativen Methoden werden in Kapitel 4 vorgestellt, deren Ergebnisse mit den in Kapitel 5 gezeigten Charakterisierungsmethoden untersucht werden.

Dann werden in Kapitel 6 die Ergebnisse einer Messreihe vorgestellt, in der die Bindungsenergien verschiedener PAKs zu HOPG bestimmt wurden, was zur Bestimmung der Graphit-Interlagenkohäsionsenergie genutzt werden kann.

Anschließend werden in Kapitel 7 Experimente vorgestellt, bei denen Oligomere aus PAKs erzeugt wurden, indem elektronenstoßinduziert der molekulare Rand dehydrogeniert wurde, worauf die erhaltenen Fragmente auf inerten Oberflächen neue Strukturen bildeten.

Das folgende Kapitel 8 zeigt eine ausführliche Vergleichsstudie zur Reaktion verschiedener PAKs mit atomarem Sauerstoff sowie mit oxidierten HOPG-Oberflächen. Es werden strukturelle Tendenzen und die gefundene Mediatorrolle des oxidierten HOPG diskutiert.

Fluorierte PAKs sind der Gegenstand der in Kapitel 9 vorgestellten Untersuchungen; es sollen durch HF-Eliminierung aus den planaren Präkursor-PAKs neue, gekrümmte Nanostrukturen gebildet werden. Hier wurden die Effizienz dieses Prozesses sowie mögliche Nebenreaktionen für Kationen in der Gasphase untersucht.

Es folgt mit Kapitel 10 ein kurzer Überblick über Experimente, bei denen Kohlenstoffnanoröhren, die zur chromatographischen Trennung mit Tensiden oder Polymeren umwickelt wurden, durch thermische oder oxidative Behandlung freigelegt werden sollten. Die letzten beiden Kapitel 11 und 12 zeigen Experimente zu non-IPR-Fullerenen: zunächst wird der direkte Nachweis kovalenter Bindungen zwischen non-IPR-Fullerenen durch Sublimation von Dimeren gezeigt und als letztes folgen Experimente, mit denen ein von S. Ulaş begonnenes Projekt zu non-IPR-Cäsiumfulleriden weitgehend abgeschlossen wurde.

2 Klassifikation und Eigenschaften von Kohlenstoffmaterialien

2.1 Grundlegende Einteilung nach Bindungstypen und Strukturmotiven

Von Kohlenstoff sind eine große Anzahl von Allotropen bekannt, die sich in ihren Eigenschaften fundamental unterscheiden, was auf die unterschiedliche Bindung der Kohlenstoffatome untereinander zurückzuführen ist.

Lässt man nur σ -Einfachbindungen zwischen den Atomen zu, so erhält man Diamant [34]. Dessen Struktur (s. Abb. 2.1) lässt sich als kubisch-flächenzentrierte Struktur (face-centered cubic, fcc) beschreiben, in der die Hälfte der Tetraederlücken besetzt sind. Dadurch ist jedes einzelne Kohlenstoffatom tetraedrisch koordiniert und kann als sp^3 -hybridisiert klassifiziert werden. Diamant ist mit einem Elastizitätsmodul von 1050 – 1200 GPa [35] das härteste bekannte natürlich vorkommende Material und mit spezifischen Widerständen von bis zu $10^{18} \Omega cm$ [36] ein ausgezeichneter elektrischer Isolator.

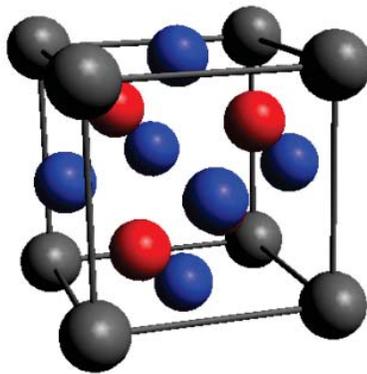


Abbildung 2.1: Diamantstruktur; schwarz: kubisches Gitter; blau: Flächenzentren; rot: gefüllte Tetraederlücken

Alle anderen Allotrope haben als strukturelles Grundmotiv vollständig oder näherungsweise planare, anellierte Hexagone, weswegen der Kohlenstoff hier als sp^2 -hybridisiert klassifiziert wird. Im Falle von Graphen und Graphit (Kap. 2.2) ist das Kohlenstoffgerüst vollständig planar. Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (siehe Kap. 2.3) können als heteroatomterminierter Ausschnitt aus dem Graphengerüst betrachtet werden. Rollt man die Graphenstruktur entlang einer Achse auf [37], so erhält man Kohlenstoffnanoröhren (siehe Kap. 2.4). Fullerenene (siehe Kap. 2.5) können formal erhalten werden, wenn das

Graphengerüst unter strukturellem Einbau von Pentagonen zu Kugeln bzw. Ellipsoiden gefaltet wird. Bei diesen kann man von einer Superposition der Hybridisierung der Form sp^{2+x} ($|x| < 1$) sprechen.

2.2 Graphen und Graphit

2.2.1 Eigenschaften

Graphen ist ein in zwei Dimensionen im Idealfall unendlich weit ausgedehntes Kohlenstoffnetzwerk aus Hexagonen (siehe Abb. 2.2A). Lange wurde angezweifelt, ob es überhaupt existiert, da nach dem verallgemeinerten Mermin-Wagner-Theorem [38] reine 2D-Strukturen nicht existieren dürften. Die Präparation einer vollständig freien Graphenlage ist in der Tat bis heute nicht erfolgt, jedoch gelangen Geim und Novoselov (Nobelpreis 2010) Präparation und Nachweis von Graphen auf einer Trägerschicht [3]. Seither hat sich die Graphenforschung zu einem der bedeutendsten Zweige der Festkörperphysik entwickelt, da Graphen eine Reihe einzigartiger Eigenschaften besitzt: das vollständig durchkonjugierte π -Gerüst verleiht Graphen in der Ebene einen extrem niedrigen spezifischen Widerstand von $0,1 - 0,5 h/e^2$ [11]. Im unendlich ausgedehnten Fall handelt es sich hier um metallische Leitung, da sich in diesem Fall an den in Abb. 2.2B gezeigten Punkten der Brillouinzone sogenannte Dirac-Kegel ausbilden, in denen sich Valenz- und Leitungsband berühren. Dort ist auch $E_k \sim k$, d.h. die Elektronen zeigen ein quasirelativistisches Verhalten. Die starke π -Konjugation führt auch dazu, dass Graphen eine extrem hohe Zugfestigkeit [10] mit einem Elastizitätsmodul von $1TPa$ besitzt.

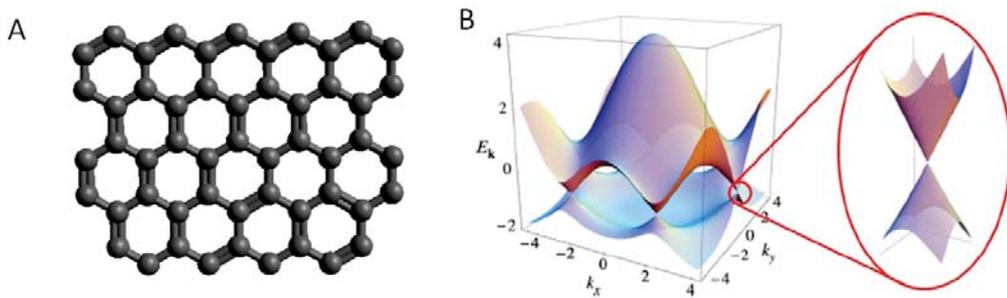


Abbildung 2.2: A: Ausschnitt aus einer Graphenlage mit Zickzackrand oben und unten sowie Sesselrand seitlich; B: Dispersionsrelation von Graphen mit Dirac-Kegel im Detail, genehmigter Nachdruck aus [39]

Jedwede Abweichung vom Idealzustand führt zu einer fundamentalen Änderung der Eigenschaften des Graphens. Ist die Ausdehnung der Graphenlage in eine Richtung begrenzt, erhält man Nanobänder (engl. Graphene NanoRibbons, GNR), deren elektronische Eigenschaften auf zwei Arten von der Größe abhängen: es sind Zickzack- (zig-zag) und Sessel-(armchair)-Ränder [40] oder Mischungen davon möglich. Erstere ergeben metallisch leitende GNRs, letztere Halbleiter mit einer als Funktion der Breite abfallenden Bandlücke [13], was sie beispielsweise für die Anwendung in Feldeffekttransistoren (FETs) interessant macht. Eine andere Möglichkeit zur Modifizierung der Bandlücke ist

die chemische Einbringung von Heteroatomen wie beispielsweise Sauerstoff als Epoxid oder Hydroxylfunktion (Lerf-Klimovski-Modell, [41]), wobei die Bandlücke mit steigendem Sauerstoffgehalt sukzessive vergrößert wird [15]. Da eine Graphenfläche an sich relativ inert ist, sind hierfür relativ harsche Bedingungen wie z.B. hohe Temperaturen nötig [42].

Stapelt man die Graphenlagen in einer Schichtfolge ABA, so erhält man die Struktur von Graphit, die in Abb. 2.3 dargestellt ist. Graphit ist neben Diamant das zweite natürlich und gediegen vorkommende Allotrop des Kohlenstoffs [43]. Wegen seiner Schichtstruktur zeichnet er sich durch eine hohe Anisotropie in vielen Eigenschaften aus: so ist die Leitfähigkeit entlang der Graphenlagen 10^4 -mal höher als in [0001]-Richtung [44], da dort die Leitung nur über Defekte stattfindet. Insgesamt wird Graphit zu den Halbleitern gerechnet. Ähnliche Größenverhältnisse wie bei der elektrischen Leitfähigkeit finden sich bei der thermischen Leitfähigkeit: hier beträgt der Unterschied $5 \cdot 10^3$ [45]. Ebenfalls anisotrop sind Härte (Unterschied $10^2 - 10^3$) und Kompressibilität ($10^4 - 10^5$) [46]. Auch eignet sich Graphit durch die geringe Haftung der Schichten untereinander als Schmiermittel.

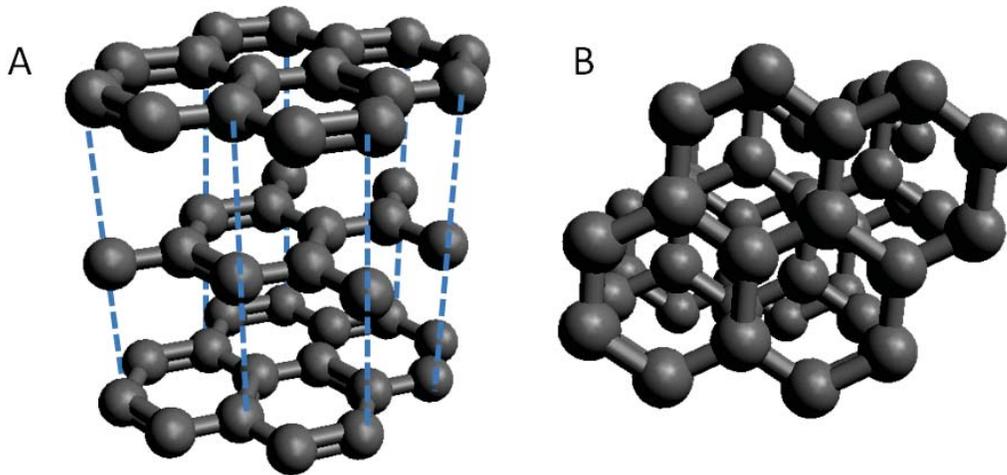


Abbildung 2.3: A: Seitenansicht der Struktur von Graphit; B: Draufsicht auf die (0001)-Oberfläche

Für Untersuchungen in der Oberflächenphysik im Allgemeinen und diese Arbeit im Speziellen ist hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) am besten geeignet. Die HOPG(0001)-Oberfläche eignet sich optimal für die in dieser Arbeit gezeigten Desorptionsexperimente an van der Waals-gebundenen Adsorbaten: sie ist nahezu perfekt planar, besitzt große, ausgedehnte Domänen mit wenigen, niedrigen Stufenkanten und es finden im untersuchten Temperaturbereich von $300K$ bis $1200K$ keine Phasenübergänge statt. Durch einfaches Abziehen mit Klebeband und nachfolgendem Ausheizen im UHV zur Entfernung von Stufenkantenverunreinigungen lässt sie sich sehr einfach wiederherstellen. Der luftgespaltene und ausgeheizte HOPG besitzt dann eine Austrittsarbeit von ca. $4,6eV$ [47]. Der Valenzbandbereich beginnt direkt an der Fermikante und erstreckt sich bis ca. $35eV$ unterhalb der Vakuumenergie [48]. Direkt unterhalb der Fermikante

liegt nur eine geringe detektierbare Zustandsdichte vor, weswegen hier bereits bei kleinen Adsorbatbedeckungen Spektroskopie mit hohem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis betrieben werden kann.

In dieser Arbeit wurde HOPG von SPI Supplies und Tips Nano verwendet. Hier gibt es Unterschiede in der Größe und relativen Orientierung der Domänen: für Mikroskopieproben wurden i.d.R. HOPG-Plättchen der höchsten Qualitätsstufe (SPI-1 bzw. ZYA) verwendet. Diese besitzt nach Herstellerangaben eine Korngröße bis $10\mu\text{m}$ und eine Mosaikwinkelverteilung von $0,4^\circ$. Für Spektroskopie- und Desorptionsexperimente ist die zweite Qualitätsstufe (SPI-2 bzw. ZYB) mit einer Korngröße von $1\mu\text{m}$ und einer Mosaikwinkelverteilung von $0,8^\circ$ absolut ausreichend.

2.2.2 Herstellung

Da Graphen in vielen Verfahren aus Graphit hergestellt wird, soll dessen Herstellung zuerst erläutert werden. Mineralischer Graphit ist nicht hinreichend weit verbreitet und in der Regel zur technischen Anwendung nicht rein genug [49]. Daher wird künstlicher Graphit für großtechnische Anwendung beispielsweise nach dem Acheson-Verfahren [50] hergestellt: hierbei wird Kohle oder Koks unter Stromdurchfluss auf $2800\text{-}3000^\circ\text{C}$ erhitzt; katalysiert durch Silizium bildet sich hieraus je nach gewählten Bedingungen entweder Graphit oder Siliziumcarbid. Zur Herstellung von HOPG wird das sog. Moore-Verfahren [46] eingesetzt, bei dem auf glatten Oberflächen eine Gaspyrolyse von Kohlenwasserstoffen bei 2000°C vorgenommen wird.

Das früher nur zur Reinigung von Graphit genutzte Abziehen war auch die Methode der Wahl bei der Graphenherstellung von Geim und Novoselov [3]: Durch mehrmaliges erneutes Abziehen des auf dem Klebeband verbliebenen Rückstandes (mechanisches Exfolieren) konnte die Dicke der Schicht bis zur Einzellage reduziert werden. Eine Alternative zur mechanischen Exfolierung ist die chemische Exfolierung über Graphenoxid: dieses wird durch die Behandlung von Graphit mit oxidierenden Säuren (Hummer-Offeman-Verfahren [51]) hergestellt, wodurch sich oxidierte Graphenflocken ablösen. Um zurück zu Graphen zu gelangen, kann nun eine chemische [52] oder thermische [53] Reduktion vorgenommen werden. Das auf diesem Wege erhaltene Graphen ist allerdings extrem defektreich.

Eine Alternative zu den genannten top-down-Methoden stellen bottom-up-Verfahren dar: es kann CVD (siehe Kap. 4.6), z.B. von Methan an Oberflächen von Metallen wie Kupfer [7], vorgenommen werden, wodurch sich eine Graphenlage ausbildet. Das Wachstum ist jedoch nicht epitaktisch, weswegen sich hier durch die Überlagerung der verschiedenen Gitter von Metalloberfläche und Graphennetzwerk Moiré-Strukturen [54] mit periodischen Vertiefungen ausbilden. Alternativ kann der Weg der De-novo-Synthese, z.B. über Netzbildung durch Acetylenkupplung [55], gewählt werden.

Ein ähnlicher Ansatz wird mittlerweile standardmäßig zur Herstellung von GNR definierter Breite [8] gewählt: definierte Vorläufermoleküle werden auf Gold in einer Ullmann-artigen Kupplung verbunden und anschließend durch Katalyse desselben Substrats dehydrogeniert. Dieses kann dann aufgelöst und die GNR mit der Zieloberfläche aufgenommen werden. Alternativ dazu können auch GNR über CVD hergestellt werden, wenn das Substrat eine geeignete Strukturierung wie Kanten oder Einschnitte [56] besitzt.

2.3 Polyaromatische Kohlenwasserstoffe

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind Netzwerke aus annellierten, aromatischen Kohlenstoffringen, meistens Hexagonen oder Pentagonen. Andere Ringgrößen sind deutlich seltener. Bestehen sie nur aus Sechsringen, so können sie als Ausschnitt aus einer Graphenlage betrachtet werden, weswegen größere PAKs auch als Nanographen [57] bezeichnet werden. In der Regel sind PAKs Halbleiter [16] mit einer Bandlücke, die als Funktion der Ringzahl M in guter Näherung durch

$$E_{BL} = \left(\frac{5,81}{\sqrt{M}} + 0,54 \right) eV$$

beschrieben wird [17]. Deswegen eignen sie sich beispielsweise zur Verwendung in Halbleiterbauelementen oder als Photosensibilisatoren für andere Halbleiterbauelemente [20]. Durch Dotierung mit Alkalimetallen können auch supraleitende Phasen [31] erhalten werden. Um die Eigenschaften weiter zu modifizieren, können die Wasserstoffatome des Randes durch Heteroatome ersetzt werden. Dies führt nicht nur zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften, sondern auch zu veränderten Molekülgeometrien [58]: Perchlorierung führt beispielsweise zu einem alternierenden Auffächern des Randes.

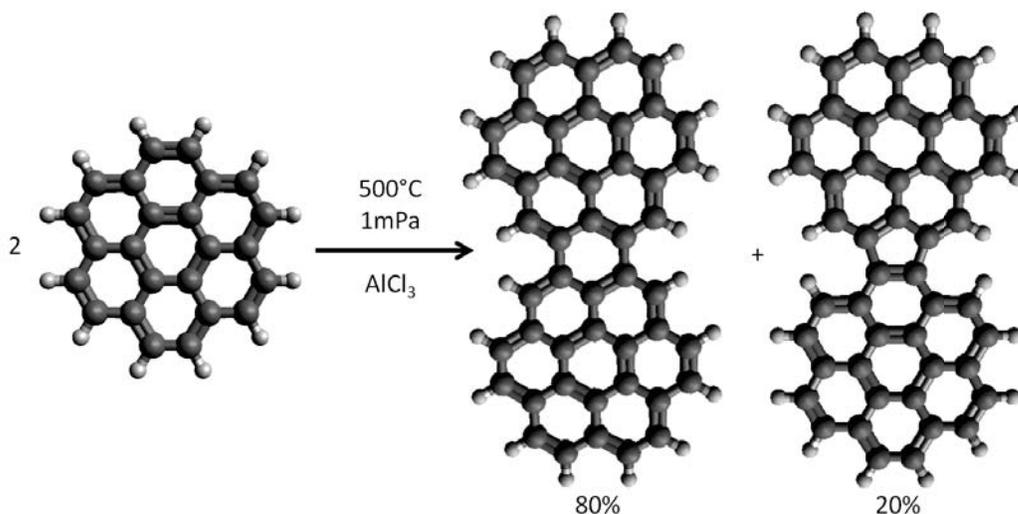


Abbildung 2.4: Darstellung von Dicoronylenisomeren durch Scholl-Reaktion nach [59]

Kleinere PAKs finden sich in der Natur in geringeren Mengen in Erdöl oder Ruß [60]. Zum Aufbau größerer PAKs werden häufig klassische Friedel-Crafts-Reaktionen, Aldolkondensationen oder die Scholl-Reaktion [61][62] genutzt, die eine AlCl₃-katalysierte Verknüpfung kleinerer PAKs unter Wasserstoffabspaltung darstellt. Die Verknüpfung erfolgt in der Regel über Hexagone, seltener über Pentagone [59] (siehe Abb. 2.4). Prinzipiell können so bei Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen beliebig große Verbindungen hergestellt werden [57]. Zur gezielteren Darstellung spezieller Strukturen, wie z.B. dem in dieser Arbeit verwendeten C₆₀H₂₄ (triangular C₆₀, TRC), sind geeignete Vorläufermoleküle nötig, die in der Regel über Kreuzkupplungen [63] präpariert

werden. Der Vorläufer besteht dann aus einem Netzwerk von Hexagonen, die ausschließlich σ -gebunden vorliegen. Durch Cyclodehydrogenierung schließt sich die gesamte Einheit dann zum planaren PAK. Eine alternative Methode zur Bildung von Aryl-Aryl-Bindungen ist die HF-Eliminierung: hierbei wird durch Blitzvakuumpyrolyse (Flash Vacuum Pyrolysis, FVP) [64] oder Al_2O_3 -Oberflächenkatalyse [65] intramolekular ein Ring geschlossen. Hierzu werden in dieser Arbeit in Kap. 9 Untersuchungen gezeigt werden.

2.4 Kohlenstoffnanoröhren

2.4.1 Strukturelle Einteilung und Eigenschaften

Wickelt man Graphenlagen auf, so erhält man Kohlenstoffnanoröhren (Carbon NanoTubes, CNT). Als erster sicherer Nachweis gelten die Arbeiten von Iijima [2], auch wenn es bereits früher [66] [67] Beschreibungen gab, die auf die Erzeugung von Nanoröhren hindeuteten.

Bei der strukturellen Einteilung [68] muss zunächst zwischen mehrwandigen (multi-walled CNT, MWCNT) und einwandigen (single-walled CNT, SWCNT) unterschieden werden: bei MWCNTs liegen mehrere Röhren ineinander, wodurch diese Röhren Durchmesser von bis zu 200nm [69] haben können, während bei SWCNTs der Durchmesser eindeutig durch den in Abb. 2.5 dargestellten Wicklungs- bzw. Chiralitätsvektor $\vec{C}(n, m)$ festgelegt ist [68]:

$$d = \frac{\sqrt{3}d_{C-C}}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2}$$

wobei d_{C-C} typischerweise ähnlich wie im Graphit Werte um $141,5\text{pm}$ annimmt. Damit können Durchmesser bis ca. 5nm erhalten werden. In Analogie zu den in Kap. 2.2 definierten Rändern von Graphit werden hier als Grenzfälle für $m = 0$ die Röhren als Zickzack-(zigzag) und für $n = m$ als Sessel-(armchair)-Röhren bezeichnet.

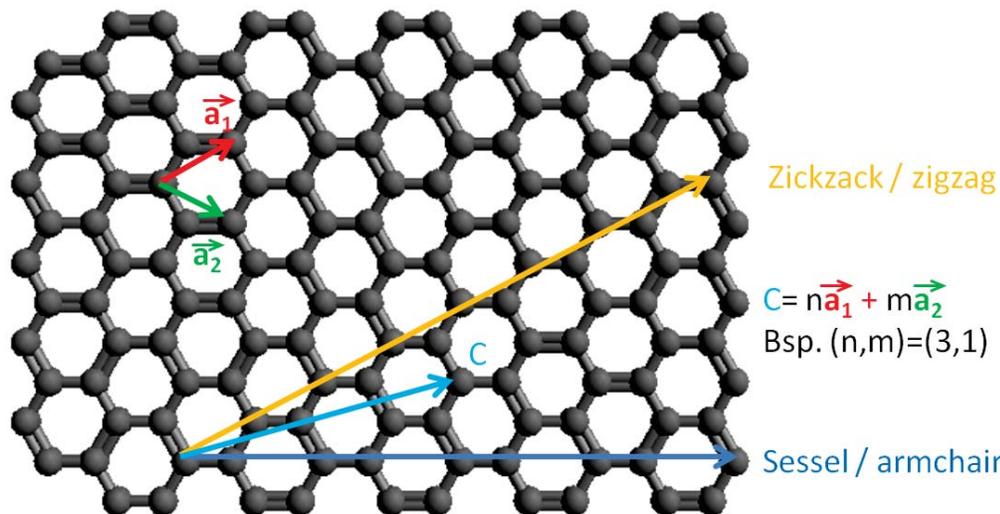


Abbildung 2.5: Konstruktion des Wicklungsvektors (n, m) sowie die Spezialfälle Zickzack (zigzag) und Sessel (armchair) nach [68]

Die Eigenschaften der CNTs hängen maßgeblich von den genannten strukturellen Unterscheidungen ab. Durch die graphitartige Bindung in Rohrrichtung erhalten die Röhren eine große Zugfestigkeit, die bei mehrwandigen Röhren maximiert [9] wird, wodurch sie als Baumaterial interessant werden und z.B. als Material für den vieldiskutierten Weltraumflug [70] im Gespräch sind. Einwandige Röhren können Elastizitätsmoduln von bis zu $5,5TPa$ besitzen [71]. Die elektrische Leitfähigkeit hängt insbesondere bei SWCNTs stark vom Chiralitätsvektor (n,m) ab [72]: Ist der Quotient $(n-m)/3$ ganzzahlig, besitzt die Röhre keine Bandlücke und ist folglich metallisch leitend; dies trifft natürlich insbesondere auf alle Sesselröhren zu. Alle anderen SWCNTs besitzen Bandlücken von bis zu $2eV$ und sind damit halbleitend. Zur Anwendung in Halbleiterbauelementen ist es für deren Qualität entscheidend, die Röhren (n,m) -sortenrein vorliegen zu haben; näheres hierzu kann dem folgenden Unterkapitel entnommen werden.

Das soeben geschilderte Verhalten ist die Folge der eindimensionalen Periodizität der Nanoröhren: die elektronische Zustandsdichte von SWCNTs besitzt dadurch bei sortenspezifischen Energie Maxima, die sogenannten van Hove-Singularitäten [22]. Durch deren spezifische Position kann mit optischer Spektroskopie die Sorte nach der sogenannten Kataura-Auftragung (Original [73], empirisch verfeinert [74]) eindeutig bestimmt werden. In der technischen Anwendung eignen sie sich durch diese spezifischen optoelektronischen Eigenschaften z.B. als Material für LEDs [21] oder Solarzellen [75].

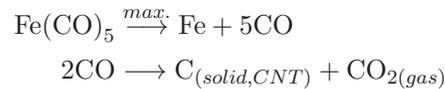
2.4.2 Herstellung und Sortentrennung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren

Zur Herstellung von SWCNTs existieren eine Reihe von Möglichkeiten:

- Eine der ersten entdeckten Möglichkeiten ist die Bogenentladung [76]. Dabei wird, ähnlich wie in einem Krätchmer-Huffman-Generator für Fullerene (Details in Kap. 2.5.2), zwischen zwei Graphitstäben eine Bogenentladung gezündet. Der entstehende Ruß enthält zu einem gewissen Prozentsatz Nanoröhren, die dann extrahiert und aufgetrennt werden können.
- Zeitgleich wurden Nanoröhren durch cobaltkatalysierte [77] chemische Gasphasenabscheidung (CVD, siehe Kap. 4.6) hergestellt. Diese Methode eignet sich nach Optimierung des Katalysators (Fe_2O_3/Al_2O_3 in [5]) zur Herstellung strukturell hochwertiger SWCNTs. Werden eine geeignet strukturierte Katalysatoroberfläche [78] oder größe selektierte Cobaltcluster [79] verwendet, so kann das Nanoröhrenwachstum chiralitätsselektiv durchgeführt werden. Eine andere Alternative zur chiralitätsselektiven Präparation besteht darin, dass auf einer katalytisch aktiven Metalloberfläche wie Pt(111) speziell als Schnittmuster konzipierte PAKs cyclodehydrogeniert werden. Dies führt zu einer (n,m) -definierten Endkappe einer Nanoröhre, von der ausgehend dann CVD mit Ethanol zum Wachstum der definierten Spezies führt.
- Nur wenig später wurde Laserverdampfung als Präparationsmethode entwickelt. Im grundlegenden Aufbau wurde Graphit in einer Argon-Schutzatmosphäre mit einem Laser beschossen; der entstehende Kohlenstoffdampf wurde mit einem gekühlten Kupferkopf aufgefangen. Durch Verwendung von Metallkatalysator-Graphit-Mischungen zur Ablation [6] und hoher Schutzgastemperaturen konnte die Nano-

röhrenausbeute weiter optimiert werden. Durch geeignete Wahl der Ablationsbedingungen sowie der Gasatmosphäre ist es möglich, den Durchmesser der Röhren anzupassen [69].

- Zur Produktion größerer Chargen wird heutzutage die Hochdruckkohlenstoffmonoxidisproportionierung (High Pressure carbon monoxide disproportionation, HiP-CO, [80]) eingesetzt. Diese beruht auf einer von Eisenpentacarbonyl initiierten Boudouard-Reaktion [81].



Dabei wird permanent CO weiter zugeführt, das das Eisencarbonyl regeneriert. Mit diesem Prozess werden eher kleine, aber relativ reine Röhren produziert.

Alle soeben erläuterten Methoden bis auf die explizit genannten Ausnahmen liefern Mischungen aus verschiedenen SWCNT-Durchmessern bzw. Chiralitäten sowie Längen. Zur Auftrennung gibt es erneut verschiedene Möglichkeiten: am gängigsten sind flüssigchromatographische Methoden, d.h. solvatisierte Nanoröhren werden durch eine stationäre Phase geführt und verlassen diese idealerweise nach ihrer (n,m)-Chiralität zeitlich versetzt. Da Nanoröhren selbst praktisch unlöslich sind, müssen sie lösemittelangepasst umwickelt werden. Für Wasser bieten sich hierbei Tenside wie Natriumdodecylsulfat [82][83] an, für Toluol Polyfluorenpolymere [84]. Letztere haben den Vorteil, bereits selektiv bestimmte (n, m)-Kombinationen zu lösen. Außerdem können sie bei Verwendung der Nanoröhren in Transistoren an der Röhre belassen werden; die bisher leistungsfähigsten Nanoröhrentransistoren wurden nach dieser Methode hergestellt [24].

Alternativ kann ausgenutzt werden, dass die unterschiedliche Größe der verschiedenen Spezies gleichbedeutend mit verschiedenen Sedimentationskoeffizienten ist, was eine Trennung durch Ultrazentrifugation [85] ermöglicht. Auch die Leitungseigenschaften der Röhren können zur Trennung genutzt werden: da halbleitende und metallische SWCNTs verschiedene Dielektrizitätskonstanten besitzen, können sie durch Dielektrophorese [86] voneinander getrennt werden.

2.5 Fullerene

2.5.1 Fullerenarten und Eigenschaften

2.5.1.1 Klassische Fullerene

Fullerene sind sphärische oder ellipsoide Käfigmoleküle aus Polygonen von Kohlenstoffatomen. Der erste beschriebene Vertreter dieser Verbindungsklasse war 1985 das Buckminsterfulleren C_{60} [1], dem bald viele weitere folgten. Seit der Entwicklung der Krätschmer-Huffman-Generatoren ([4], Details im folgenden Unterkapitel) stehen viele Fullerene in makroskopischen Mengen zur Verfügung.

Handelt es sich bei den Polygonen im Käfig ausschließlich um Pentagone und Hexagone, bezeichnet man diese Käfige als klassische Fullerene. Für diese gibt der Eulersche Polyedersatz den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Ecken e , der Kanten k und der

Flächen f an:

$$e + f - k = 2$$

Für ein klassisches Fulleren gelten zusätzlich die Nebenbedingungen

$$k = 3e/2$$

$$f = e/2 + 2$$

woraus folgt, dass die Anzahl der Pentagone hier 12 betragen muss und die Anzahl der Ecken mindestens 20 sein muss. Zur übersichtlicheren Darstellung der Gesamtstruktur werden Schlegeldiagramme (siehe Abb. 2.6) eingesetzt, eine Projektion des Käfigs in die Ebene entlang einer Symmetrieachse. Die Stabilität der Käfige hängt von der Käfiggröße ab: entscheidend ist hier der Pyramidalwinkel an den Ecken, wobei gezeigt wurde, dass C_{240} bzgl. Ringspannung das stabilste Fulleren sein sollte [87]. Berühren sich die Pentagone nicht, so sind diese Fullere besonders stabil. Diese Beziehung wird als Isolierte Pentagonregel (Isolated Pentagon Rule, IPR [88]) bezeichnet. Von C_{60} bis C_{76} existiert maximal ein IPR-Isomer, ab C_{78} werden mehrere IPR-Isomere möglich [89].

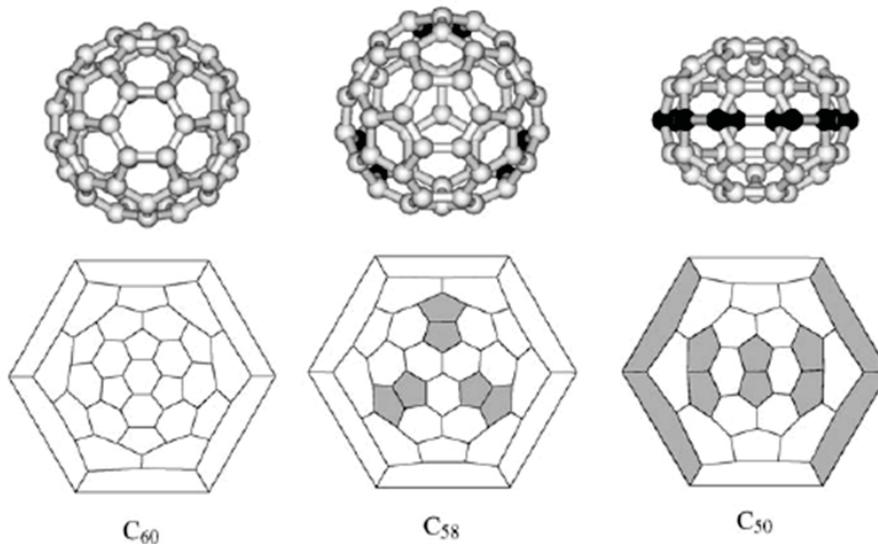


Abbildung 2.6: Schlegeldiagramme für die stabilsten Formen von C_{60} , C_{58} und C_{50} ; genehmigter Nachdruck aus [90]

In Pulverform sind alle Fullere rußartig schwarz, während Lösungen, z.B. in Toluol, für die Käfiggröße charakteristische Farben [91] besitzen. Dies ist untrennbar damit verbunden, dass alle Fullerenfestkörper Halbleiter mit größencharakteristischer Bandlücke [25] sind. Als solche können sie nach chemischer Funktionalisierung z.B. in Dünnschichtsolarellen [28] eingesetzt werden. Durch Dotierung mit Alkalimetallen werden Fulleridphasen erhalten, die als Funktion des Dotierungsgrades fundamental verschiedene Leitungseigenschaften bis hin zur Supraleitung mit Sprungtemperaturen bis $40K$ [33] bei Cs_3C_{60} erhalten.

Reine IPR-Fullerene bilden van der Waals-gebundene Festkörper mit dichtesten Kugelpackungen. Für C_{60} beträgt beispielsweise die paarweise Wechselwirkungsenergie zwischen je zwei Käfigen ca. $0,25\text{eV}$ [92], was bedeutet, dass sich IPR-Fullerene vollständig sublimieren lassen.

2.5.1.2 non-IPR-Fullerene

Berühren sich die Pentagone (adjacent pentagons AP, siehe Abb. 2.7) im Käfiggerüst, spricht man von non-IPR-Fullerenen, zu denen beispielsweise alle klassischen Fullerene von C_{20} bis C_{58} sowie von C_{62} bis C_{68} gehören [93].

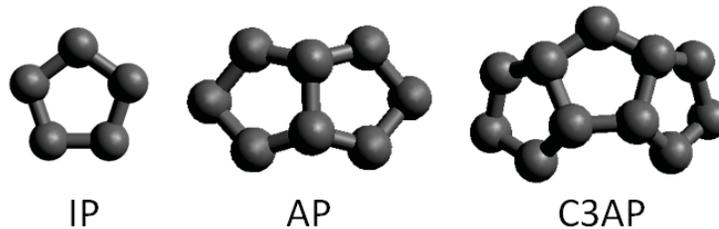


Abbildung 2.7: Die wichtigsten Struktur motive von non-IPR-Fullerenen: IP isolated pentagon, AP adjacent pentagon, C3AP chain of 3 adjacent pentagons

Die AP-Bereiche sind sehr reaktiv [29], weswegen non-IPR-Fullerene im Festkörper polymere Strukturen [90] ausbilden und sich auch nicht in Lösung bringen lassen. Auch die thermische Stabilität ist grundlegend verschieden: Aufheizen führt nicht zur vollständigen Sublimation wie bei IPR-Fullerenen, sondern in weiten Teilen zur mechanischen Härtung [30], die wahrscheinlich durch Erhöhung der Bindungszahl zwischen den Käfigen zu erklären ist. Um die Käfige isoliert zu erhalten, müssen die AP-Stellen anderweitig abgesättigt werden: im Falle des in Abb. 2.6 gezeigten C_{50} wurde dies in Form des Saturnfullerens $C_{50}Cl_{10}$ [94] getan. Die Polymerisation ist auch reversibel; Behandlung mit atomarem Wasserstoff kann zur Spaltung [95] der Käfig-Käfig-Bindungen führen.

Wie bereits die IPR-Fullerene sind non-IPR-Fullerene Halbleiter; ihre Bandlücken [96] sind dabei stets kleiner als bei C_{60} und nehmen, mit einigen Ausnahmen, als Funktion der Käfiggröße deutlich ab. Auch von C_{60} existieren non-IPR-Isomere [97] niedrigerer Symmetrie, die gegenüber IPR- C_{60} eine erhöhte thermische Stabilität aufweisen. Auch hier kann diese Eigenschaft durch Alkalidotierung modifiziert werden: bei $C_{8x}C_{58}$ erhält man bei Raumtemperatur zunächst noch halbleitende Phasen, die beim Heizen auf 1100K metallisch [98] werden. Dass dies mit einer Kohlenstofftransferreaktion zwischen den Käfigen einhergehen muss, wird dadurch deutlich, dass im Zuge dieses Ausheizvorgangs aus dem monodispersen C_{58} -Film C_{60} emittiert wird, was bei reinem C_{58} so nicht der Fall ist.

2.5.1.3 Nichtklassische Fullere

Enthalten die Fullere zusätzlich zu den klassischen Strukturelementen Pentagon und Hexagon andere Ringgrößen wie Tetragone [99], Heptagone [100], Octagone [101] oder größere Ringe, bezeichnet man sie als nichtklassische Fullere. Dem Autor dieser Arbeit sind keine experimentellen Arbeiten mit reinen, nichtklassischen Fullerenen bekannt; bis heute existieren nur mit Halogenen [102] o.ä. abgesättigte Varianten. Es ist allerdings anzumerken, dass ein nichtklassisches C_{58} -Isomer (siehe Abb. 2.8A) Rechnungen zufolge nur unwesentlich instabiler ist als das in Abb. 2.6 gezeigte klassische non-IPR-Isomer, weswegen es als Alternativstruktur bis heute debattiert wird.

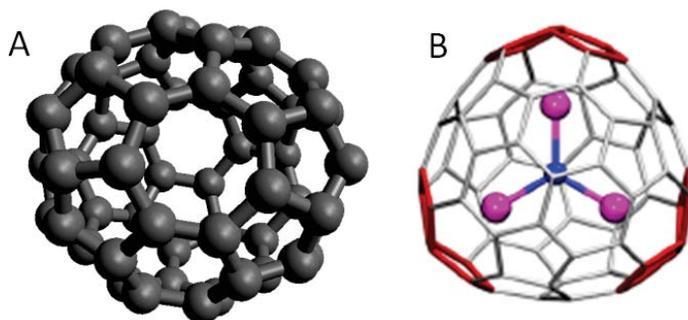


Abbildung 2.8: A: Struktur des nichtklassischen C_{58} -Isomers (Rechnung D. StrelNIKov); B: Struktur von $Sc_3N@C_{68}$; genehmigter Nachdruck aus [103]

2.5.1.4 Endohedrale Fullere

Anstatt von außerhalb die Käfige zu dotieren oder zu modifizieren, können auch Heteroatome ins Innere der Käfige eingebracht werden; solche Fullere werden als endohedral bezeichnet und mit @ gekennzeichnet. Die Entdeckung des ersten endohedralen Fullere $La@C_{60}$ erfolgte praktisch zeitgleich [104] mit dem Buckminsterfulleren C_{60} . Es können sowohl Metalle als auch Nichtmetalle eingebaut werden.

Durch die eingeschlossenen Atome können ungewöhnliche, kleinere Käfigstrukturen stabilisiert werden. Diese Stabilisierung geht speziell bei Metallofullerenen so weit, dass sogar non-IPR-Spezies wie $Sc_3N@C_{68}$ (Abb. 2.8B) in Lösung gebracht [105] werden können, da die Polymerisation verhindert wird. Die Natur der Anbindung ist umstritten, es werden sowohl ein dynamisches Verhalten im Käfig [106] als auch starre Strukturen [107] diskutiert. Metallische Einschlüsse werden unter Ladungstransfer in den Käfig eingebunden, was sowohl die geometrische als auch die elektronische Struktur weiter beeinflusst: neutrales, ungefülltes C_{80} hat beispielsweise D_2 -Symmetrie [108], während der Käfig von $Sc_3N@C_{80}$ I_h -Symmetrie besitzt [109], was das stabilste Isomer von C_{80}^{6-} darstellt und auch dessen elektronischer Struktur entspricht. Der Einschluss sorgt auch für eine elektrochemische Stabilisierung, da sich endohedrale Fullere durch den Einschluss nicht wie Buckminsterfulleren bei anodischer Oxidation zersetzen [110], sondern andere Reaktionskanäle wie z.B. Dimerisierung [111] erst möglich werden. Auch die magnetischen Eigenschaften können sich massiv verändern: insbesondere beim Einschluss von Lanthan-

noiden können paramagnetische Verbindungen erhalten werden, weswegen endohedrale Fullereene als MRT-Kontrastmittel [112] eingesetzt werden.

2.5.2 Herstellung

Zum erstmaligen Nachweis [1] von Fullerenen wurde eine Laserverdampfungsanlage eingesetzt, wie sie in Abb. 2.9 dargestellt ist: eine rotierende Graphitscheibe wurde im Heliumfluss mit einem Nd:YAG-Laser beschossen. Die bei Überschallexpansion des He/C-Gemischs entstehenden Fullereene wurden dann aus der Verdampfungszone in den Detektorbereich geleitet. Dieser Aufbau erlaubt auch bereits die Herstellung endohedralearer Fullereene: hierfür muss nur die Graphitscheibe mit dem gewünschten Metalloxid oder -chlorid dotiert [104] werden. Zur Herstellung makroskopischer Mengen ist diese Methode jedoch zu ineffizient.

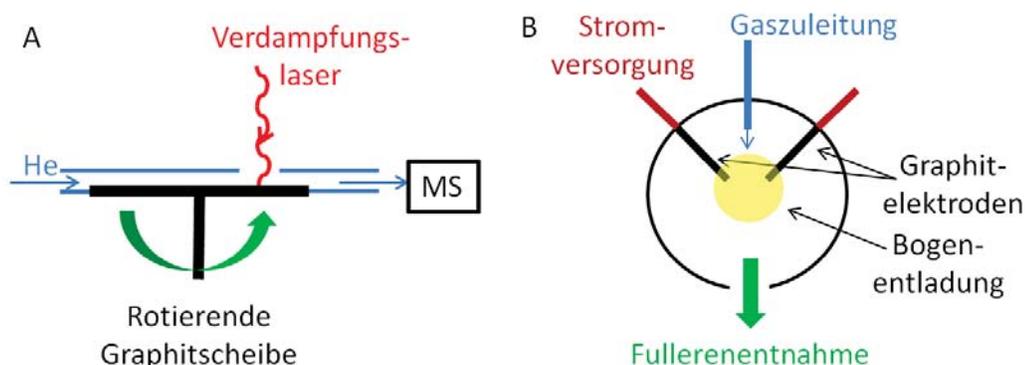


Abbildung 2.9: A: Originalaufbau zum erstmaligen Fullerenennachweis nach [1]; B: Aufbau eines Krättschmer-Huffman-Generators nach [103]

Makroskopische Mengen werden heutzutage in der Regel mit Abwandlungen von Krättschmer-Huffman-Generatoren [4], wie dem in Abb. 2.9B dargestellten, produziert: es wird in einer Schutzgasatmosphäre zwischen zwei Graphitstäben eine Bogenentladung gezündet, wodurch ein Ruß gebildet wird, aus dem die Fullereene extrahiert werden können. Der Extrakt kann dann mittels HPLC aufgetrennt werden. Auch endohedrale Fullereene können mit demselben Aufbau hergestellt werden: zum Einbau von Metallatomen wird wieder der Graphit, in der Regel mit Oxiden, dotiert, während Nichtmetalle über die Gasatmosphäre zugeführt werden können. Die Dotierung und die Gasphasenzufuhr können auch kombiniert werden, was zum Beispiel zu den extrem stabilen Lanthanoidfullerenen $\text{Ln}_3\text{N}@C_n$ führt [113].

Non-IPR-Fullereene können nicht auf diesem Wege gewonnen werden, da sie nicht aus dem Ruß extrahiert werden können. Um diese Fullereene herzustellen, wird die für diese Arbeit verwendete Methode der präparativen Massenspektrometrie benötigt, die in Kapitel 4.7 erläutert werden wird.

3 Methodische Übersicht: DEPO I

Die meisten in dieser Arbeit gezeigten Experimente wurden an der UHV-Apparatur „DEPO I“ durchgeführt, die von A. Böttcher und P. Weis erstmals eingerichtet und später von A. Bihlmeier [114], D. Löffler [115] und S. Ulaş [116] weiterentwickelt wurde. Diese unterteilt sich in mehrere methodisch getrennte, über Plattenventile verbundene Sektionen, von denen jede einzelne über separate Vakuumpumpensysteme verfügt, die Drücke von bis zu $5 \cdot 10^{-10} \text{mbar}$ erreichen können. Diese Sektionen sind:

- eine Schleuse mit Magnettransferstange zum schnellen Probentransfer aus der Luft ins Vakuum
- die obere Hauptkammer, die vor allem zur chemischen Bearbeitung der Oberflächen dient; es stehen eine Plasmaquelle zur atomaren Oxidation, eine Ionenquelle zur Sputterbehandlung und ein für diese Arbeit neu eingerichteter Zugang zur direk-

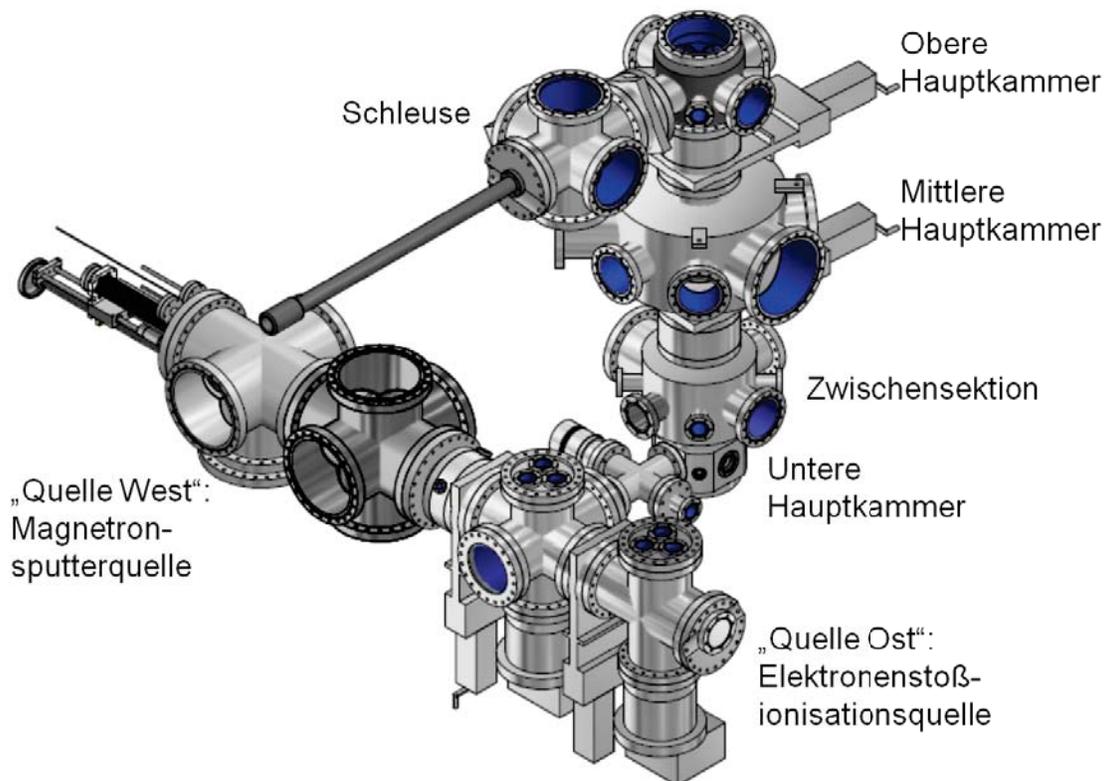


Abbildung 3.1: Gesamtübersicht zum Aufbau der DEPO I; Abb: D. Waltz

3 Methodische Übersicht: DEPO I

ten Knudsenbedampfung mit auswechselbaren Substanzen zur Verfügung. Diese Methoden sind in Kap. 4.1-4.4 dargestellt.

- die mittlere Hauptkammer, in die sämtliche in situ vorhandenen Charakterisierungsmethoden eingekoppelt sind. Diese sind in Kap. 5 dargestellt.
- eine Zwischensektion mit Residuengasanalysator und permanent eingebauten Knudsenquellen zum direkten Aufdampfen, dargestellt in Kap. 4.4.
- die untere Hauptkammer, die zur massenselektierten Deposition von Ionen dient. Es stehen zwei Ionenquellen zur Verfügung: eine Elektronenstoßionisationsquelle zur Generierung molekularer Ionen, dargestellt in Kap. 4.7, sowie eine Magnetronsputterquelle zur Generierung von Metallclustern, wozu in dieser Arbeit keine Experimente gezeigt werden.

Durch diesen verbundenen Aufbau ist es möglich, in der unteren und oberen Hauptkammer mit allen präparativen Methoden, die auch kombinierbar sind, Proben vorzubereiten und sie in der mittleren Hauptkammer direkt spektroskopisch zu untersuchen, ohne dass im Zuge eines Transfers Kontaminierungen auftreten.

4 Präparative Methoden zur Oberflächenmodifikation aus der Gasphase

4.1 Grundlegende Bemerkungen zur Oberflächenbearbeitung

Die wichtigste Voraussetzung zur Erstellung reproduzierbarer Modellbedingungen in den untersuchten Systemen sind natürlich saubere Oberflächen. Um diese zu erreichen, stehen eine Reihe von Methoden [117] zur Verfügung, die für verschiedene Oberflächen unterschiedlich gut geeignet sind:

- **Spalten und Abziehen:** Um eine Oberfläche definierter Orientierung zu erhalten, werden Kristalle aller Art unter UHV entlang definierter Ebenen gespalten. Da Graphit aus gestapelten Graphenlagen besteht, die nur van der Waals-gebunden sind, können nach dem Spalten mehrere außenliegende Schichten einfach an Luft mit Klebeband abgezogen werden, um kontaminierte Bereiche zu entfernen.
- **Heizen:** Die einfachste Methode, an die Oberfläche gebundene Verunreinigungen zu entfernen, besteht darin, den Festkörper auf hohe Temperaturen zu erhitzen. Bei Graphit ist zur Reinigung nach Abziehen in der Regel ein Aufheizen auf $1100K$ absolut hinreichend, da selbst die an Stufenkanten und Defekten gebundenen Oxide bei relativ niedrigen Temperaturen desorbiert werden können. Bei Metallen liegt hingegen häufig die Schmelztemperatur zu niedrig, weswegen bei diesen andere Methoden angewandt werden müssen. Bei allen Festkörpern muss sichergestellt sein, dass die Verunreinigungen keine Legierungen bilden oder andere Reaktionen mit dem Substrat eingehen können; ansonsten muss eine andere Vorbehandlung vorgenommen werden.
- **Ätzen:** Zur Entfernung dicker Schichten können diese chemisch entfernt werden. Wichtig ist dies z.B. bei Siliziumwafern, bei denen bei vielen Anwendungen die Oxidschicht mit HF [118] entfernt wird.
- **Sputtern:** Beim Sputtern werden in einer Ionenquelle ähnlich der in Kap. 4.7.1 gezeigten Ionen (in der DEPO I: Ar^+) erzeugt und mit Hochspannung (hier: $0,5kV$) auf die Oberfläche beschleunigt. Dadurch werden die obersten Schichten unstrukturiert abgetragen. Zur Wiederherstellung der Orientierung muss die Oberfläche geheizt werden. Dieses Verfahren findet insbesondere bei Metallen Anwendung.

Um die Oberfläche sauber zu halten, muss im Ultrahochvakuum (UHV) idealerweise bei $5 \cdot 10^{-10} mbar$ gearbeitet werden, denn bereits bei $10^{-8} mbar$ kann nach Modellierung mit der kinetischen Gastheorie die Oberfläche nach wenigen Sekunden bereits wieder belegt

sein. Dies wird im hier verwendeten Aufbau mit Turbomolekularpumpen erreicht, die wiederum durch Drehschieberpumpen unter Vorvakuum der Größenordnung 10^{-3} mbar stehen. Um stark an die Stahlwände adsorbierende Residuengase wie CO zu entfernen, muss die Apparatur vor Benutzung mehrere Tage bei Temperaturen $\gg 400 \text{ K}$ ausgeheizt werden. Zur schnelleren Wiederherstellung des UHV steht in der oberen Hauptkammer der DEPO I zusätzlich eine Titansublimationspumpe zur Verfügung; bei Aktivierung verteilt sie Titan auf den Kammerwänden, wodurch speziell Sauerstoff und Wasser schnell gebunden werden.

4.2 Adsorption, Desorption und beteiligte Wechselwirkungen

Bei Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an Festkörperoberflächen sind folgende Komponenten [119] beteiligt:

- Die beteiligte Oberfläche wird als **Substrat** oder **Adsorbent** bezeichnet.
- Ungebundene Teilchen in der Gasphase bilden das **Adsorpt** oder **Adsorptiv**.
- Gebundene Teilchen aus der Gasphase sind das **Adsorbat**.
- Der Prozess der Anbindung der Gasteilchen ist die **Adsorption**, die Auflösung der Bindung die **Desorption**.
- Ist die Oberfläche unvollständig bedeckt, spricht man von einer **Submonolage**, bei vollständiger Bedeckung ohne eine weitere Adsorbatschicht von **Monolagen** und bei weiterer Adsorption von **Multilagen**.

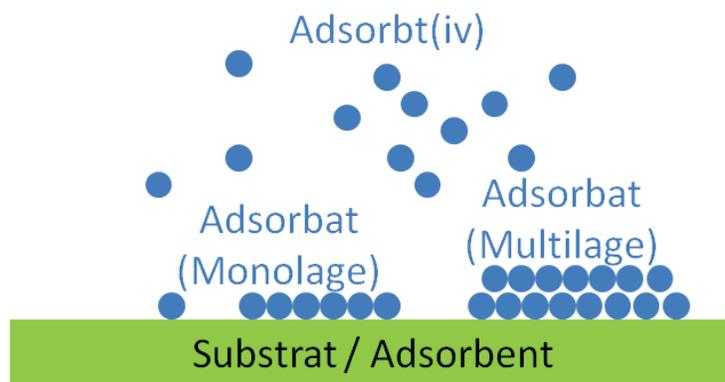


Abbildung 4.1: Beteiligte Komponenten bei Adsorptionsvorgängen

Die Art der Adsorption wird zunächst über die Bindungsstärke klassifiziert: ist die Bindungsenergie eines kleinen Adsorbatmoleküls wie CO oder NH_3 kleiner als $0,5 \text{ eV}$, wird es als **physisorbiert** bezeichnet, was bedeutet, dass es nur durch van der Waals-Kräfte gebunden ist. Dies ist, wie in Kap. 6 verdeutlicht werden wird, beispielsweise bei PAKs auf HOPG der Fall. Ist die Bindungsenergie deutlich größer, spricht man von **Chemisorption**, bei der das Adsorbat oder die Oberfläche deutliche chemische Veränderungen

durchlaufen müssen. Ein Beispiel hierfür ist die dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf Metalloberflächen [120]. Handelt es sich beim Adsorbat um größere Moleküle, ist die Abgrenzung zwischen Physisorption und Chemisorption entsprechend höher zu bemessen.

Während die Vorgänge bei der Chemisorption durch theoretische Methoden wie z.B. Dichtefunktionaltheorie (siehe Kap. 5.1) relativ gut beschrieben werden, ist die Physisorption hier deutlich schwieriger handzuhaben. Es existieren eine Reihe phänomenologischer Wechselwirkungspotentiale, von denen das Lennard-Jones-Potential [121] das meistverwendete ist:

$$E_{vdW} = \left(\frac{C_{12}}{r^{12}} \right) - \left(\frac{C_6}{r^6} \right)$$

Dabei repräsentiert der r^{-12} -Term die bei zu starker Annäherung von Atomen auftretende Pauli-Repulsion, während der r^{-6} -Term die attraktiven Dispersions-, Orientierungs- und Induktionswechselwirkungen zusammenfasst. Der attraktive Teil wird von den meisten Standarddichtefunktionalen nicht richtig wiedergegeben, weswegen hier Korrekturmethode angewandt werden, was in Kap. 5.1 diskutiert werden wird.

Befinden sich Adsorption und Desorption bei festem Adsorptdruck p_a und fester Temperatur T im Gleichgewicht, so kann der Bedeckungsgrad θ durch Adsorptionsisothermen dargestellt werden. Es gibt hierfür eine Vielzahl möglicher Ansätze: für den Fall, dass Multilagenbildung bei vernachlässigbar kleiner lateraler Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander stattfinden, ist der gängigste Ansatz die BET-Isotherme [122] (Darstellung nach [123]):

$$\theta = \frac{p_a + 2p_a^2 \exp\left(\frac{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{sa}}{k_B T}\right) / p_{0(T)}}{p_{0(T)} + p_a + 2p_a^2 \exp\left(\frac{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{sa}}{k_B T}\right) / p_{0(T)}}$$

mit der Bindungsenergie zwischen Substrat und Adsorbat ε_{sa} , der Bindungsenergie zwischen zwei Adsorbatlagen ε_{aa} und

$$p_{0(T)} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B T \exp\left(-\frac{\varepsilon_{sa}}{k_B T}\right)$$

Mit der BET-Isotherme könnten also beide Bindungsenergien durch Bedeckungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bzw. Adsorptdrücken bestimmt werden. In dieser Arbeit ist das aus zwei Gründen nicht möglich: einerseits ist die laterale Wechselwirkung nicht immer vernachlässigbar, wie sich zeigen wird, andererseits handelt es sich praktisch nie um Gleichgewichtsadsorption, sondern um einmaliges Auftragen unter Minimierung der Desorption, d.h. es werden Bedingungen gewählt, unter denen theoretisch unendlich hohe Bedeckungen erreichbar sein sollten. In diesem Fall dient zur Bestimmung der Bindungsenergien die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie (TPD), die in Kap. 5.3.1 erläutert werden wird.

4.3 Behandlung mit atomaren Gasen

Bis auf wenige Ausnahmen sind die in dieser Arbeit untersuchten Substrate und Adsorbatfilme gegenüber molekularem Sauerstoff und Wasserstoff relativ inert. Eine Möglichkeit, dennoch Reaktionen herbeizuführen, ist die Spaltung dieser Moleküle in der Gasphase. Daher wurde zur Oxidation der Proben atomarer Sauerstoff aus einer kommerziellen Plasmaentladungsquelle (Tetra GenII PBS, [124]) genutzt.

Der Aufbau (siehe Abb. 4.2) ist relativ einfach: durch Induktion wird ein Magnetron mit $2,45\text{GHz}$ angetrieben. Über ein Leckventil wird es von Sauerstoff bei 10^{-5}mbar durchströmt, in dem eine Plasmaentladung automatisch zündet, wodurch sowohl neutrale Sauerstoffatome als auch atomare Ionen generiert werden. Da in dieser Arbeit nicht mit undefinierten Sauerstoffionen gearbeitet werden sollte, ist eine mit ca. $0,5\text{kV}$ beschaltete ringförmige Störelektrode zwischen Quellausgang und Probe eingebaut, die den Ionenstrom auf der Probe um einen Faktor von 250 reduziert. Molekularer Sauerstoff in angeregten Zuständen sollte bei den gewählten Bedingungen nicht in signifikanten Mengen erzeugt werden [125][126]. Mit dem geschilderten Aufbau werden nach Kalibrierung von S. Ulas bei einem am Leckventil angelegten Druck von 5bar und maximalem Entladungsstrom Flüsse von $1,5 \cdot 10^{12}\text{Os}^{-1}\text{cm}^{-2}$ erhalten.

Die Quelle kann auch für andere Gase genutzt werden; beispielsweise wurden hiermit Untersuchungen zur Deuterierung von non-IPR-Fullerenen [95] durchgeführt.

Alternativ zu dieser Methode könnte eine atomare Oxidation z.B. durch Pulsradiolyse von molekularem Sauerstoff mit 14MeV -Elektronen [127], oder thermische Zersetzung von N_2O direkt an der Oberfläche [128] erreicht werden.

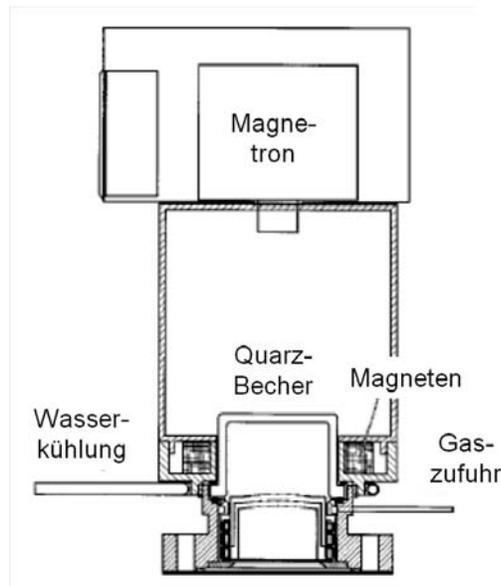


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der GenII PBS-Plasmaquelle; genehmigter Nachdruck aus [124]

4.4 Direkte Bedampfung: Knudsen-effusion und Getterquellen

Eine der frühesten Methoden zur kontrollierten Sublimationsbedampfung von Oberflächen wurde von M. Knudsen [129] entwickelt: in einer Zelle wird eine in der Regel pulverförmige Substanz zur Sublimation gebracht. Besitzt diese Zelle nun eine Öffnung, deren Ausmaße die mittlere freie Weglänge des Gases deutlich unterschreiten, kann davon ausgegangen, dass sich Festkörper und Gasphase nahezu im Sublimationsgleichgewicht befinden. Ein geringer Teil des Gases wird effundiert. Wird die Temperatur im unteren Sublimationsbereich der Substanz gehalten, können so über lange Zeit konstante Effusionsflüsse erhalten werden, was ein relativ präzises Bedampfen der Probe erlaubt.

Die Realisierung dieses Konzepts für diese Arbeit ist in Abb. 4.3 gezeigt: Die Heizung der Zelle erfolgt hier über Wolframdrähte (Goodfellow, 0,3mm), die durch Korundisolierkeramiken (Tectra) gewickelt sind, die wiederum dicht gepackt an die Zelle gepresst sind. Um Kurzschlüsse zur Masse zu vermeiden, befindet sich an der Rückseite ebenfalls eine Korundisolierplatte. Der gesamte Aufbau befindet sich in einem Stahlbecher, der mit Wasser gekühlt wird, um eine Streubedampfung der Probe durch eventuell weiterreagierte, wieder sublimierte Substanzen zu vermeiden. Um die Bedampfung kontrollierter beginnen und beenden zu können, ist ein rotierbarer Verschluss vor dem Ausgang des Stahlbeckers eingebaut.

Die Methode ist nicht ohne Nachteile: Verunreinigungen aus dem Pulver werden häufig

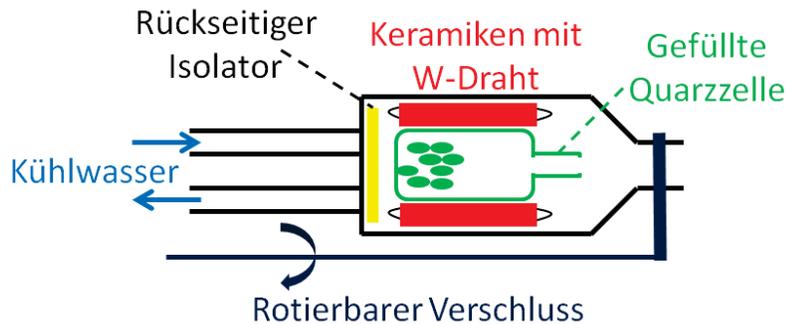


Abbildung 4.3: Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Knudsenquellen

mit auf die Probe gebracht. Zudem können Reaktionen im Pulver die Bedampfung stören; z.B. ist es möglich, dass bereits parallel zu geringfügiger Sublimation Pyrolyse der Substanz stattfindet, weswegen die verwendbare Füllmenge beschränkt ist. Ein Sintereffekt, bei dem sich im Laufe der Zeit die Kristallinität der Probensubstanz ändert, kann die Reproduzierbarkeit der Schichtdickeneinstellung einschränken. Andererseits ist eine Modifizierung der Moleküle in der Gasphase, wenn diese erwünscht ist, wiederum sehr schwierig.

Zur Bedampfung mit Metallen gibt es mehrere Varianten: ist das Metall wenig reaktiv (z.B. Gold), kann das soeben geschilderte Konzept im Prinzip genau so eingesetzt werden. Zum Erreichen höherer Sublimationsflüsse muss es nur geringfügig modifiziert werden. Anstatt einer geheizten, pulvergefüllten Zelle wird ein größeres Metallkorn direkt in den Wolframheizdraht gewickelt. Wird dieser geheizt, verdampft immer eine gewisse Menge

4 Präparative Methoden zur Oberflächenmodifikation aus der Gasphase

pro Zeiteinheit, was ebenfalls relativ gut kontrollierbare Bedampfungsmengen ergibt. Handelt es sich um ein hochreaktives Metall, wie z.B. Cäsium, bietet sich die Verwendung von Getterquellen an. Eine Skizze der hier verwendeten SAES-Getter [130] findet sich in Abb. 4.4: in einem trapezförmigen Nichromschiffchen befindet sich das reaktive Pulver. Für Alkalimetalle (Me) handelt es sich dabei um Me_2CrO_4 , das mit St 101 (Legierung aus 84% Zr, 16% Al) reduziert wurde. Auf der breiten Seite des Trapezes befindet sich ein Schlitz, der mit einem Nichromdraht verschlossen ist.

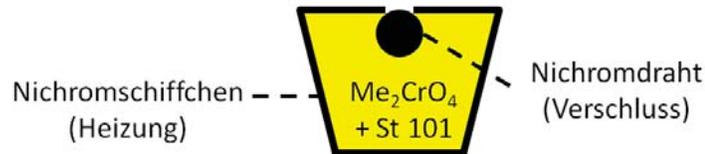


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau einer SAES-Getterquelle nach [130]

Das Nichromschiffchen dient zeitgleich als Heizdraht; bei Stromdurchfluss erwärmt es sich, wodurch eine Ausdehnung erfolgt, die wiederum ein reversibles Aufreißen des Spalts zur Folge hat. Dadurch kann das Alkalimetall entweichen. Für Cäsium beträgt der Effusionsfluss F [131] als Funktion des Heizstroms:

$$\ln(F/\mu\text{g}/\text{min}) = -9,21 + 2,63I/A$$

Dotierungsexperimente in dieser Arbeit wurden ausschließlich mit Cäsium durchgeführt. Dieses besitzt gegenüber den anderen Alkalimetallen den Vorteil, dass es aufgrund seiner leichten Sublimierbarkeit keine unerwünschten Multilagen bildet, da der nicht chemisch gebundene Überschuss bei Raumtemperatur einfach wieder von selbst desorbiert.

4.5 Molekularstrahlenepitaxie

Die von Cho und Arthur entwickelte [132] Molekularstrahlenepitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE) ist eines der wichtigsten Verfahren der Halbleitertechnologie. Epitaxie bzw. epitaktisches Wachstum bedeutet, dass die Struktur des aufgetragenen Films durch den verwendeten Adsorbenten vorgegeben ist. Zum Auftragen wird eine verschließbare Effusionsquelle ähnlich zu den im vorigen Abschnitt gezeigten verwendet, während die Probe in der Regel zur Reaktion bei hohen Temperaturen gehalten wird. Eine der bedeutendsten Anwendungen der Technik ist die Herstellung von einkristallinen *III-V*-Halbleitern wie GaAs [133], bei der durch abwechselndes Deponieren von Ga und As hochreine Filme mit genau einstellbarer Schichtdicke erhalten werden.

4.6 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) ist, wie bereits im vorigen Kapitel angedeutet, in der Halbleitertechnik im Allgemeinen und in der Präparation von Kohlenstoffmaterialien im Speziellen eines der Standardverfahren. Das

grundlegende Prinzip [134] ist letztendlich eine Transportreaktion: es wird eine leichtflüchtige Komponente erzeugt, die an der reaktiven, in der Regel heißen Oberfläche unter Bildung der gewünschten Struktur zersetzt wird. Da hier nicht unter UHV-Bedingungen gearbeitet wird, können mit dieser Methode erheblich größere Mengen als über MBE erhalten werden. Allerdings sind Eigenschaften wie Dicke und Orientierung des Produkts deutlich schwerer steuerbar und Defekte oder Anisotropien werden durch das Wachstum meist eher verstärkt.

4.7 Abscheidung aus dem Ionenstrahl mit präparativer Massenspektrometrie

Die Depositionsmethode der Wahl war in dieser Arbeit die in der unteren Hauptkammer der DEPO I befindliche massenselektive Ionenabscheidung bei niedrigen Abscheidungsenergien (Low Energy Cluster Beam Deposition, LECBD, Abb. 4.5). Das Verfahren der präparativen Massenspektrometrie wurde ursprünglich im Manhattan-Projekt [135] zur Uranisotopentrennung entwickelt und ist heutzutage ein wichtiges Instrument der Clusterphysik. Im hier relevanten Spezialfall, den Kohlenstoffnanomaterialien, ist diese Methode beispielsweise die einzige, mit der reine non-IPR-Fullerene erzeugt werden können [136]. Gegenüber den in den vorigen Unterkapiteln dargestellten Methoden bietet sie eine Reihe zusätzlicher Vorteile und Variationsmöglichkeiten:

- Verunreinigungen aus der Ausgangssubstanz können durch die Massenselektion endgültig abgetrennt werden.
- Die kinetische Energie beim Aufprall auf die Oberfläche kann explizit im Bereich von $1 - 120\text{eV}$ eingestellt werden und ist nicht auf ein statistisches Fenster um die thermische Energie $k_B T$ der Effusionstemperatur beschränkt.
- Eine Veränderung der Molekülstruktur durch elektronenstoßinduzierte Fragmentierungen und Umlagerungen in der Gasphase ist möglich und erlaubt die Erzeugung vollständig neuartiger Molekülstrukturen.

Allgemein besteht eine Anlage zur Abscheidung aus dem Ionenstrahl mit präparativer Massenspektrometrie immer aus den gleichen Komponenten, die in den folgenden Unterkapiteln genauer erläutert werden:

- einer **Ionenquelle** zur Erzeugung der ionischen Spezies; bei den hier gezeigten Experimenten handelte es sich dabei um eine Elektronenstoßionisationsquelle.
- ringförmigen und segmentierten Elektroden, der sogenannten **Ionenoptik**, mit denen der erzeugte Ionenstrahl fokussiert und ausgerichtet wird.
- einer Selektionsmöglichkeit zur Auftrennung des Strahls in Anionen, Neutralteilchen und Kationen, hier ein **Quadrupol-Ionenspiegel** (Bender), bestehend aus vier quadrupolar beschalteten Parabolstäben. Es existieren auch Aufbauten ohne eine solche Selektion, dies ist dann jedoch naturgemäß mit Verunreinigungen behaftet.

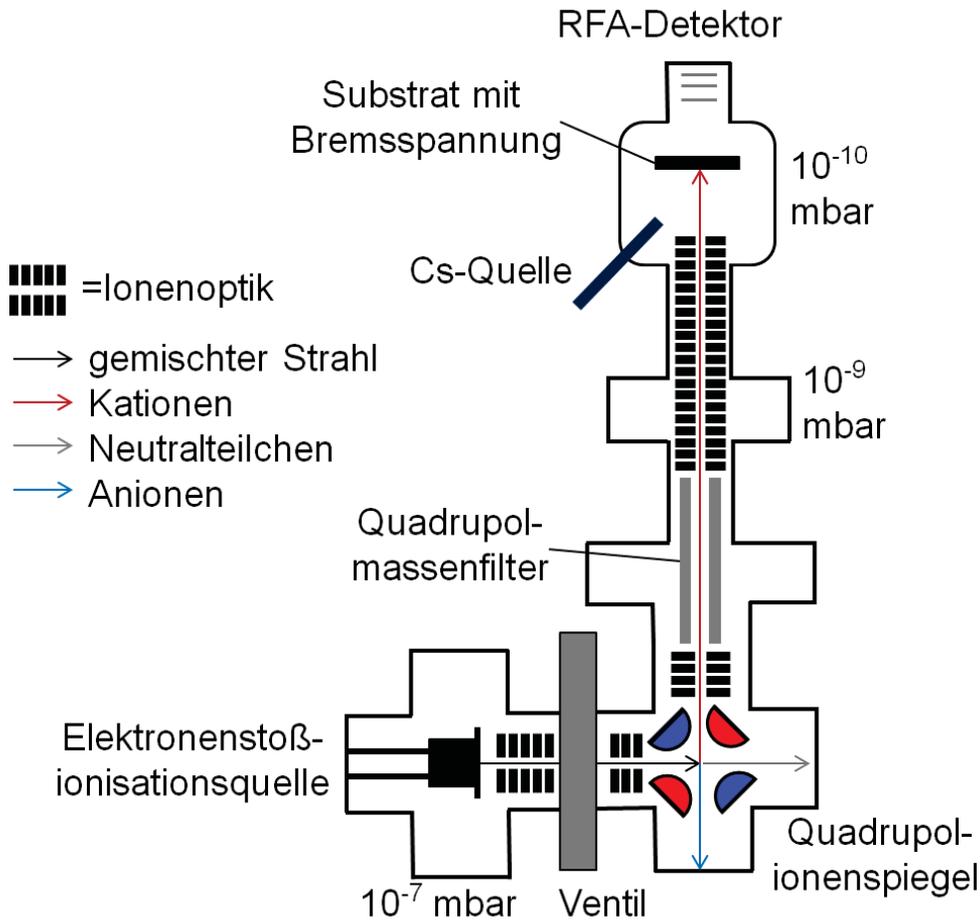


Abbildung 4.5: Schema des in der DEPO I verwendeten Aufbaus zur Abschcheidung aus dem Ionenstrahl

- dem zentralen Element der Methode, einem **Massenfilter** zur Selektion der gewünschten ionischen Spezies, in diesem Fall ein Quadrupol (Extrel Merlin, nomineller Massenbereich 1-4000u).
- einem Probenhalter mit elektrisch kontaktiertem **Substrat** sowie einem Detektor zur Überprüfung der Massenselektion, in diesem Fall einem **Bremsfeldanalysator** (Retarding field analyzer, RFA).
- In dieser Apparatur ist zusätzlich eine Cs-Getterquelle (SAES) in situ eingebaut, die die parallele Deposition von Ionen und neutralen Cs-Atomen ermöglicht.

4.7.1 Ionenerzeugung und Fragmentierung

In dieser Arbeit waren stets hohe Ionenströme und hohe Fragmentierungswahrscheinlichkeiten molekularer Kationen das Ziel. Die Methode der Wahl hierfür ist eine der ältesten Ionisierungsmethoden überhaupt, die von A. Dempster entwickelte [137] Elektronenstoßionisation. Hierbei treffen Elektronen in der Gasphase auf Moleküle, die bei

4.7 Abscheidung aus dem Ionenstrahl mit präparativer Massenspektrometrie

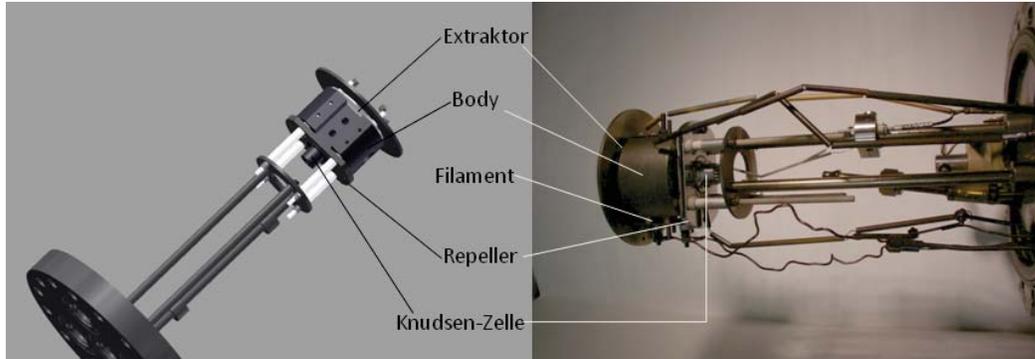


Abbildung 4.6: Konstruktionsbild (D. Waltz) und reale Gestalt der Elektronenstoßionisationsquelle mit Wolfram-Direktheizung aus [138]

hinreichender Elektronenstoßenergie ebenfalls ein Elektron verlieren; ist die Stoßenergie hoch genug, kommt es zusätzlich zur Fragmentierung der Kationen.

Eine der beiden in der DEPO I zur Verfügung stehenden Umsetzungsmöglichkeiten dieses Prinzips ist in Abb. 4.6 gezeigt. Die Moleküle werden durch eine Knudsenquelle in die Gasphase überführt, die in beiden Aufbauten aus Molybdän gefertigt ist. Die beiden Varianten unterscheiden sich durch die Art der Heizung: für Sublimationstemperaturen bis ca. 750K wird die Zelle mit Thermocoax[®] umwickelt und über dessen innere Ader geheizt. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass er mechanisch relativ unempfindlich ist. Für höhere Sublimationstemperaturen wird der in der Abbildung dargestellte durchbohrte Zellmantel eingesetzt, der mit keramikisolierten Wolframdrähten (Goodfellow, $0,25\text{mm}$) durchzogen wird. Diese werden allerdings im Laufe der Heiz- und Abkühlzyklen extrem spröde. In beiden Fällen wird zur Temperaturmessung ein Thermoelement (K-Typ, Goodfellow, Chromel-Alumel[®]) direkt an die Zelle geklemmt. Es folgt die eigentliche Ionisierungseinheit, bestehend aus drei Elektroden: Repeller, Body und Extraktor. Im

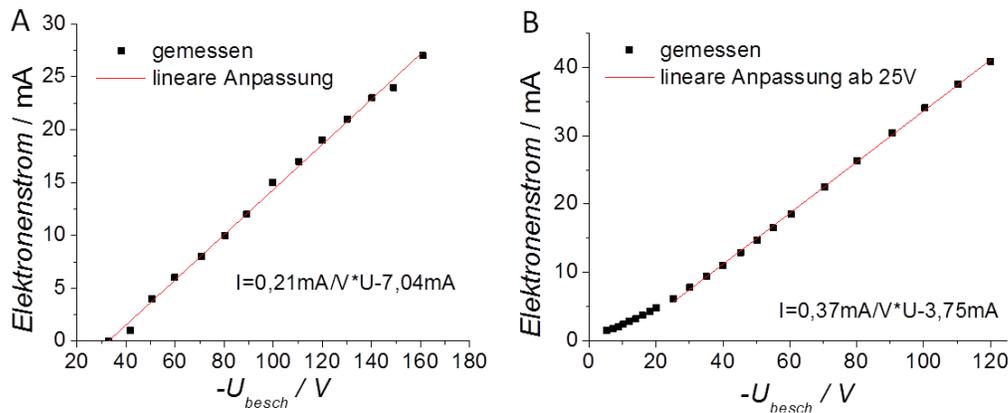


Abbildung 4.7: A: Gemessener Emissionsstrom bei 7A Filamentstrom als Funktion der Filamentspannung mit linearer Anpassung B: Gleichartige Messung bei 8A Filamentstrom (Standardeinstellung)

Body befindet sich eine Aussparung, über der sich das Wolframfilament (Goodfellow, 0,3mm) befindet. Wird dieses resistiv geheizt, emittiert es thermische Elektronen. Diese werden durch die Potentialdifferenz zwischen Filament und Body von maximal 180V beschleunigt; diese Differenz ergibt dann auch die mittlere kinetische Energie der Elektronen bei der Ionisierung. Die Menge der emittierten Elektronen ist ebenfalls von der Potentialdifferenz abhängig, was in Abb. 4.7 gezeigt ist.

Die Aussparung im Body ist nicht, wie bei anderen Quellen dieser Bauart, kreisförmig, sondern ein längliches, abgerundetes Rechteck. Dies erhöht die erhaltene Ionenintensität deutlich [116]. In der Mitte des Body treffen die Elektronen auf den Neutralstrahl, wo die Ionisierung stattfindet. Die erhaltenen Ionen werden durch die drei Elektroden beschleunigt. Die Spannungen von Repeller und Body relativ zur Masse betragen normalerweise praktisch identisch 35,5V und legen die Energie der Ionen im Strahl fest, während der Extraktor die Ionen mit $-20V$ relativ zum Body aus der Quelle zieht.

Ein Großteil der vom Filament erzeugten Elektronen trifft keine Moleküle, sondern wird vom Body neutralisiert. Die dadurch erfolgende Energieaufnahme führt zu einem deutlichen indirekten Heizeffekt auf die Knudsenzelle, der zum Erreichen geeigneter Sublimationstemperaturen für kleine PAKs bereits völlig hinreichend ist.

Der Fragmentierungsprozess soll am Beispiel von C_{60}^+ noch etwas näher beleuchtet werden. Die Ionisierung selbst ist ein inelastischer Streuvorgang [139] des ionisierenden Elektrons, das normalerweise als ebene Welle modelliert wird, am zu ionisierenden Molekül unter Bildung zweier freier Elektronen und des Ions. Wirkungsquerschnitte hierfür

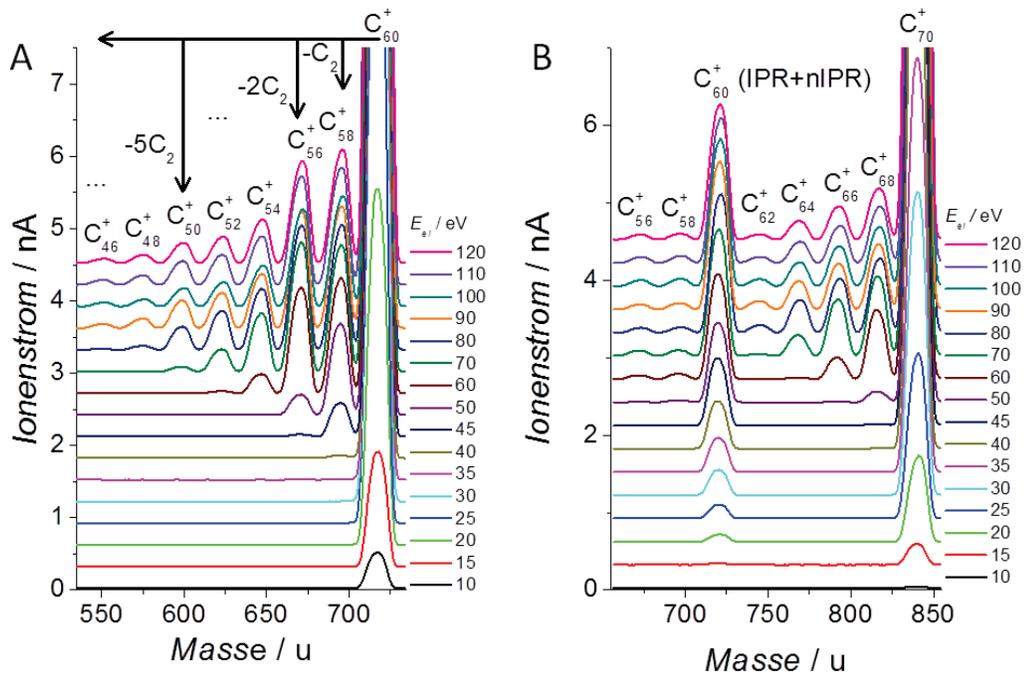


Abbildung 4.8: A: Massenspektrum mit Fragmentierungsmuster von C_{60}^+ als Funktion der Stoßenergie; B: Gleichartige Messung für C_{70}^+ ; bei C_{60}^+ wird nicht nur das IPR-Isomer der Symmetrie I_h gebildet, sondern zu geringen Anteilen auch non-IPR-Isomere [97]

werden aus dem Übergangsmatrixelement zwischen diesen beiden Zuständen bezüglich der Coulombwechselwirkung des Elektrons mit dem Molekül berechnet. Im Zuge dieses Streuvorgangs wird ein Teil der Elektronenenergie in die inneren Freiheitsgrade des Moleküls transferiert, wobei für die Fragmentierung die vibronischen Freiheitsgrade entscheidend sind [140]. Eine Modellierung der relativen Fragmentierungswahrscheinlichkeiten wäre daher z.B. mit der RRKM-Theorie [141] möglich. Diese wurde von Kolodney et al. [142] für C_{60} eingesetzt: es wurde vor der Ionisierung thermisch auf $10 - 20 eV$ innere vibronische Energie erwärmt und dann die Fragmentierungsgrade (eigenes MS siehe Abb. 4.8) für $30 - 80 eV$ Stoßenergie bestimmt und mit RRKM verglichen; es wurde eine überraschend niedrige Aktivierungsenergie von $4,0 eV$ für die Fragmentierung erhalten; bis dahin war, ausgehend davon, dass C_{58}^+ erst deutlich über $30 eV$ erscheint, ein deutlich höherer Wert vermutet worden. Eine weitere Frage war, ob zunächst die Eliminierung von C_2 -Einheiten und anschließend die Umlagerungen des Ringgerüsts durch Bindungsrotation, die Stone-Wales-Transformationen [143], stattfinden. Die beste Übereinstimmung von Theorie und Experiment wurde von Kolodney et al. erhalten, wenn die Umlagerung des Käfigs vor der Emission einer C_2 -Einheit stattfindet. Prinzipiell ist es auch möglich, Anionen mit einer solchen Quelle herzustellen. Der Mechanismus ist hier allerdings Elektroneneinfang [144], weswegen hier extrem langsame Elektronen verwendet werden müssen. Infolgedessen gibt es sowohl weniger Elektronen und damit ein um zwei Größenordnungen verringertes Ionensignal, als auch praktisch keine Fragmentierung, was Anionen für die hier durchgeführten Experimente uninteressant macht.

4.7.2 Massenselektion: Quadrupolmassenfilter

Eine sehr kompakte Methode zur Massenselektion bei permanenter Transmission ist der Quadrupolmassenfilter. Das Grundprinzip der Quadrupolmassenselektion wurde ursprünglich entwickelt, um Neutralteilchen über ihre Polarität zu fokussieren [145] oder Kernmomente von Atomen zu messen [146]. Alsbald entwickelte sich die Methode jedoch zu einer der bedeutendsten massenspektrometrischen Methoden (gesamte Darstellung nach [147]). Quadrupolmassenfilter existieren in zwei Grundformen: dem hier eingesetzten linearen Filter und der (3D)-Paulfalle.

Der grundlegende Aufbau für einen linearen Filter ist in Abb. 4.9 gezeigt: vier idealerweise parabolische, in der Realität jedoch meist zylindrische Stäbe im Abstand r_0 werden mit einem Potential Φ_0 , generiert durch eine Gleichspannung U_{DC} und eine Radiofre-

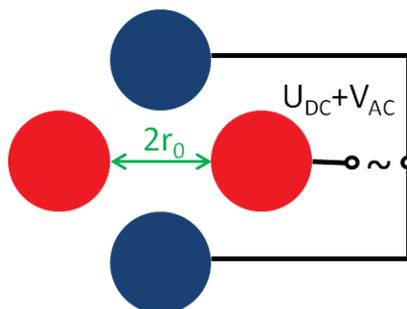


Abbildung 4.9: Grundaufbau und Beschaltung eines linearen Quadrupolmassenfilters

4 Präparative Methoden zur Oberflächenmodifikation aus der Gasphase

quenzspannung V_{AC} , quadrupolar beschaltet.

Das Potential Φ , das auf ein Teilchen in Flugrichtung y wirkt, ist dann:

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2)$$

$$\Phi_0 = U + V \cos(\omega t)$$

Im hier verwendeten Aufbau ist $\omega = 880 \text{ kHz}$. Besitzt das Teilchen nun die Masse m und die Ladung Ze , ergeben sich als Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{Ze}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) x = 0$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} - \frac{Ze}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) z = 0$$

Zur weiteren Betrachtung ist es sinnvoll, dimensionslose Bewegungsgleichungen zu nutzen. Daher werden die Variablen U , V , ωt und Ze wie folgt substituiert:

$$a = 4ZeU / (mr_0^2\omega^2)$$

$$q = 2ZeV / (mr_0^2\omega^2)$$

$$\tau = \omega t / 2$$

wodurch sich folgende Bewegungsgleichungen ergeben:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2q \cos 2\tau) x = 0$$

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} - (a + 2q \cos 2\tau) z = 0$$

Dies sind die Mathieschen Differentialgleichungen, deren Lösungen lange vor der hier untersuchten Problemstellung zur Beschreibung der Schwingung elliptischer Membranen berechnet wurden [148]. Hieraus ergeben sich die in Abb. 4.10A dargestellten Stabilitätsbereiche in x - und z -Richtung als Funktion von q und a . Nur wenn für ein Teilchen die Stabilitätsbedingungen für beide Richtungen erfüllt sind, kann es transmittiert werden. Es wird in der Regel nur mit dem ersten Überlappungsbereich gearbeitet; die Nichtidealität der Stäbe führt ohnehin zu einer Abrundung der in Abb. 4.10A spitz zulaufenden Bereiche.

Für ein Teilchen der Ladungszahl $Z = 1$ ist die eigentliche Arbeitsgerade, auf der die Massen liegen, in Abb. 4.10B dargestellt. Transmittiert werden die Teilchen, deren Massen innerhalb des Stabilitätsbereichs liegen. Dies bedeutet, dass durch die Wahl von U und V der Stabilitätsbereich auch so angepasst werden kann, dass um eine nominelle Masse der Bereich enger oder schmaler wird; die Auflösung des Filters ist also direkt steuerbar.

Zur sauberen Deposition sollte das gewünschte Fragment also so abgetrennt werden, dass keine andere Spezies aus dem Spektrum gleichzeitig transmittiert wird. Daher wäre die Auflösung in den Massenspektren in Abbildung 4.8 z.B. gut genug zur Deposition von C_{54}^+ oder C_{64}^+ , aber wegen der hohen Intensität von C_{60}^+ und C_{70}^+ nicht gut genug für die

4.7 Abscheidung aus dem Ionenstrahl mit präparativer Massenspektrometrie

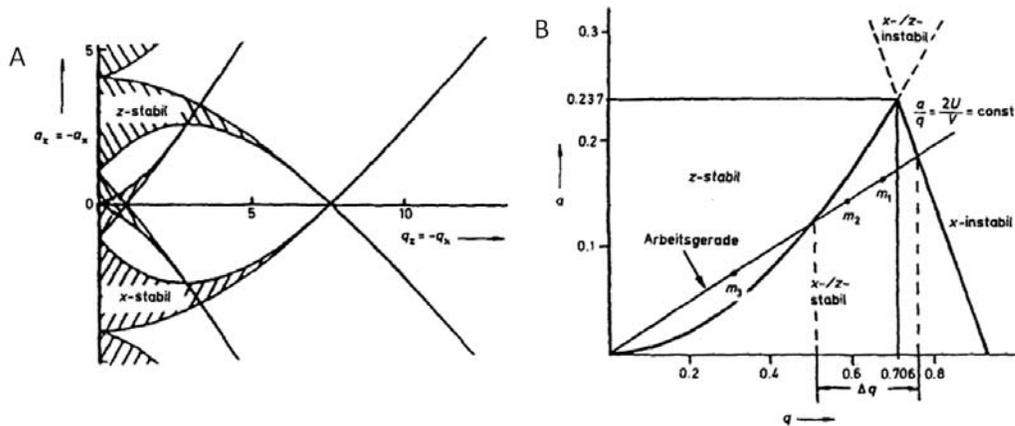


Abbildung 4.10: A: Stabilitätsbereiche im linearen Quadrupolmassenfilter in x- und z-Richtung; B: Massenarbeitsgerade für einfach geladene Teilchen im ersten Stabilitätsbereich; genehmigter Nachdruck aus [147]

nah an den Mutterionen liegenden Fragmente C_{58}^+ oder C_{68}^+ .

In einigen Fällen (z.B. bei Wasserstoffverlust) lassen sich mit dem gegebenen Aufbau nicht alle Spezies quantitativ trennen; in diesem Fall kann die Zusammensetzung des Strahls durch Anpassung mit Gaußfunktionen bestimmt werden. Für eine solche Formanalyse muss jedoch unbedingt beachtet werden, dass bei einer größeren Auflösung die Linienform deutlich von der Gaußform abweicht: wie in Abb. 4.11A gezeigt ist, besitzt das C_{60}^+ -Spektrum keine isolierbaren isotopomeren Komponenten und ist mit einer Gaußfunktion gut beschrieben; eine größere Auflösung, wie in Abb. 4.11B gezeigt, die bei der Deposition eingesetzt wird, führt zu einer asymmetrischen Dreiteilung des Signals, die

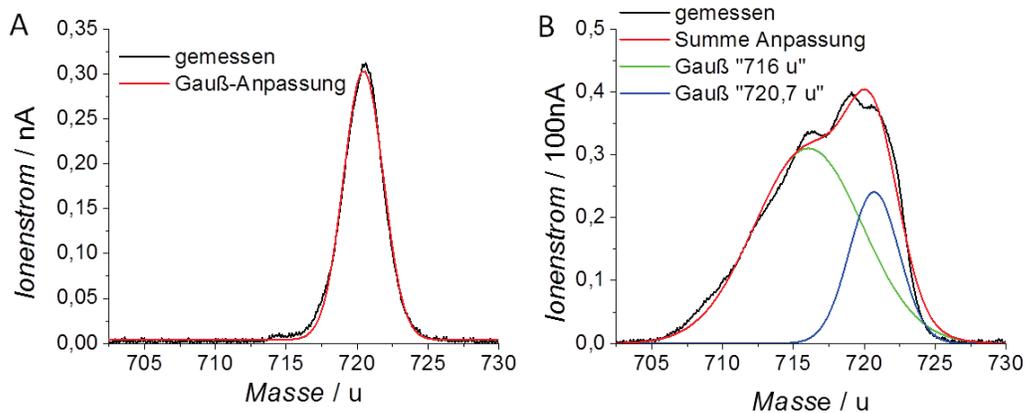


Abbildung 4.11: A: Massenspektrum von C_{60}^+ mit hoher, analytisch verwertbarer Auflösung (Extrel Merlin Werkseinstellung 44, für Beginn einer Isotopenauflösung ca. 160 nötig); B: Spektrum desselben Ionenstrahls mit größerer, präparativ verwendbarer Auflösung (Werkseinstellung -256) und durch die Elektronikeinstellung verursachten Artefakt-, „Komponenten“

ein reines experimentelles Artefakt ist und nichts mit der Strahlzusammensetzung (z.B. durch Isotopen) zu tun hat.

Bei nach den genannten Kriterien sinnvoll gewählten präparativen Einstellungen werden sowohl bei C_{60} als auch bei leicht sublimierbaren PAKs wie Coronen von $300 - 400 nA$ Eingangionsenstrom vor dem Quadrupol ohne Massenselektion $80 - 100 nA$ transmittiert; bei Aktivierung der Selektion erhält man dann i.d.R. $40 - 50 nA$ Mutterionensignal.

4.7.3 Depositionsvorgang und Detektion

In der Depositionskammer befinden sich drei Elemente: fest eingebaut sind der RFA-Detektor (Retarding Field Analyzer) und eine Cs-Getterquelle zur simultanen Auftragung von Ionenstrahl und neutralem Cs. Die Probe zur Deposition kann über ein Manipulatorsystem (VAB Elmshorn, $1m$ Hub) in den Strahl gestellt werden.

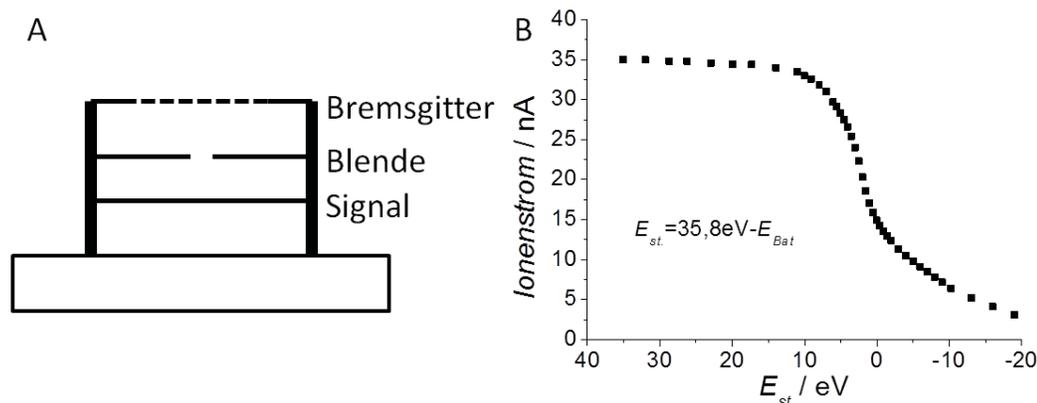


Abbildung 4.12: A: Aufbau des RFA-Detektors; B: Abhängigkeit des C_{60}^+ -Ionenstroms von der Bremsspannung mit kurzgeschlossenen Elektroden

Der Aufbau des RFA-Detektors ist in Abb. 4.12A gezeigt: vor der eigentlichen Detektionselektrode befinden sich eine Blende und ein Gitter. Im klassischen RFA-Betrieb würde an das Gitter eine Bremsspannung angelegt, die Blende geerdet und das Ionensignal nur über die Signalelektrode gemessen. Normalerweise werden hier aber einfach alle Elektroden kurzgeschlossen und der Entladungsstrom über ein Picoamperemeter (Keithley) gemessen. Legt man nun mittels Batterieblöcken eine Bremsspannung ans gesamte System an, erhält man die in Abb. 4.12B gezeigte Abhängigkeit von der Ion-Detektor-Stoßenergie E_{st} . Wie deutlich zu erkennen ist, fällt der Strom unterhalb von $10 eV$ durch Defokussierung des Ionenstrahls deutlich ab; bei $6 eV$ ist das Ende des Plateaus endgültig erreicht. Da hier LECBD betrieben werden soll, also ein möglichst weicher Landungsvorgang erwünscht ist, wird in der Regel genau diese Aufprallenergie gewählt. Eine höhere Energie sollte nicht verwendet werden, da die Ionen dann zu großen Teilen entweder nur entladen werden, während die neutralisierten Moleküle zurückgestreut werden, oder sogar an der Oberfläche dissoziieren (Surface Induced Dissociation, SID [149]). Die Ener-

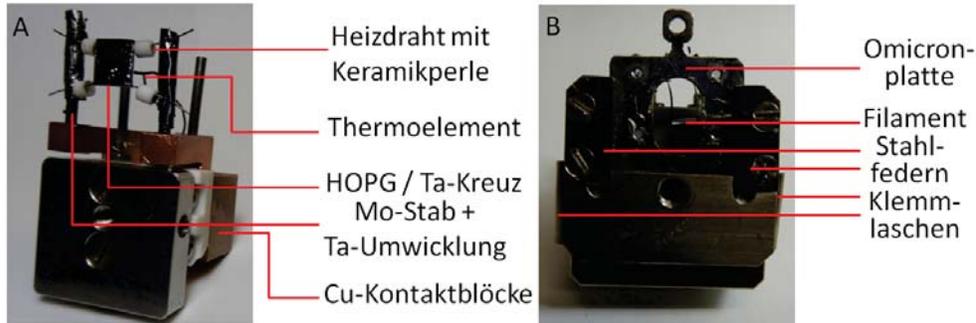


Abbildung 4.13: A: Probenhalter PH3 zur Herstellung von $7 \times 7 \text{ mm}^2$ -Proben (hier: HOPG) zur spektroskopischen Charakterisierung; B: Omicron-Probenhalter PH7 zur Herstellung von Mikroskopieproben mit aufgeklebter Vorderplatte

gieübertragung zwischen Ion und Oberfläche kann wieder mit RPKM modelliert werden; bei Polyalanin wurde auf diesem Wege berechnet [150], dass von 6 eV am wahrscheinlichsten ca. $2,5 \text{ eV}$ in die inneren Freiheitsgrade übertragen werden [150], was für Polyalanin sehr nahe an einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei 980 K liegt.

Zur Deposition wird die Oberfläche in den Strahl gestellt. Wie am RFA-Detektor wird über Batterieblöcke eine Bremsspannung angelegt und der Ionenstrom über ein Picoamperemeter vermessen. Dieser wird laufend von einem im Haus entwickelten Labview-Programm integriert, wodurch sich die Dosis präzise bestimmen lässt. Es gibt nun verschiedene Varianten:

- Zur spektroskopischen Analyse wird ein Probenhalter wie in Abb. 4.13A verwendet: die Probe wird in ein Tantalkreuz (Goodfellow, $0,075 \text{ mm}$ Dicke) eingespannt, an dem wiederum rückseitig zwei Wolframheizdrähte (Goodfellow, $0,3 \text{ mm}$) eingespannt und ein K-Typ-Thermoelement (Goodfellow, Chromel-Alumel[®]) angepunktet sind. Die Heizdrähte sind wiederum an tantalumwickelte Molybdänstäbe gepunktet, die wiederum in Kupferblöcken stecken, die den Heizkontakt zum Manipulator herstellen. Sollen Oxidationsexperimente mit atomarem Sauerstoff vorgenommen werden, müssen die Heizdrähte mit Keramikperlen abgeschirmt werden, da sonst bei der nächsten Heizung WO_3 -Cluster sublimieren [151].
- Zur thermischen Oxidation von Siliziumwafern existiert ein Direktheizhalter; dabei wird der Heizstrom statt durch ein rückseitiges Blech direkt durch den zwischen zwei Molybdänblöcken eingeklemmten Wafer geleitet, was extrem hohe Behandlungstemperaturen erlaubt.
- Zur Präparation von Mikroskopieproben, die auf Omicronplatten vorliegen müssen, werden Halter wie der in Abb. 4.13B gezeigte verwendet. Die Probe wird in der Regel mit Tantallaschen auf die Platte gepunktet und diese dann mit VA-Stahlfedern festgeklemmt. Für diese Proben muss mit Elektronenstoßheizung gearbeitet werden: ähnlich wie beim indirekten Heizen in der Ionenquelle werden Elektronen aus einem Filament hinter der Probe emittiert und mit bis zu 700 V auf die Rückseite der Probe beschleunigt. Damit sind auch Temperaturen bis 1100 K erreichbar. Zum

4 Präparative Methoden zur Oberflächenmodifikation aus der Gasphase

Vakuumtransfer mit dem Koffer (siehe Abb. 5.2) besitzt die hier abgebildete Spezialversion dieses Probenhalters eine aufgeklemmte Vordereinheit, mit der die Halterung der Omicronplatte vom Rest des Halters entkoppelt werden kann.

5 Untersuchungsmethoden in situ und ex situ

In diesem Abschnitt werden die verwendeten experimentellen Methoden dargestellt. Da einige von diesen zur Auswertung eine theoretische Untermauerung benötigen, erfolgt zunächst eine Einführung in die hierfür nötige Dichtefunktionaltheorie.

5.1 Grundlegende Aspekte zur Dichtefunktionaltheorie

Praktisch sämtliche Effekte, die den im Folgenden beschriebenen experimentellen Messmethoden zugrundeliegen, lassen sich auf quantenmechanische Effekte zurückführen. Die Grundgleichung der Quantenmechanik ist die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

Das jeweils betrachtete System wird durch seinen Hamiltonoperator \hat{H} charakterisiert, während sein aktueller Zustand durch die Wellenfunktion Ψ wiedergegeben wird. Für mehratomige Systeme lautet \hat{H} :

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_A -\frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A,B \neq A} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} - \sum_{i,A} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}$$

wobei die Indizes i und j für Elektronen, die Indizes A und B hingegen für die beteiligten Atomkerne stehen. Da dieser Hamiltonoperator zeitunabhängig ist, darf die zeitliche Ableitung in der Schrödingergleichung nur das Äquivalent zur Multiplikation mit einer Konstanten, einem Eigenwert, sein. In diesem Fall lässt sich als Eigenwertproblem die stationäre Schrödingergleichung formulieren:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

wobei E die Energie des durch Ψ definierten Zustands des Systems ist. Da es sich hier um ein Vielkörperproblem handelt, kann diese Gleichung nicht analytisch gelöst werden. Der erste Schritt zur Lösung des Problems ist die Born-Oppenheimer-Näherung [152]: basierend auf der Annahme, dass die Kerne sich wegen ihrer bedeutend größeren Masse deutlich langsamer als Elektronen bewegen, wird eine Separation der Wellenfunktion in ein Produkt der Form

$$\Psi_{ges} \approx \psi_{Elektron} \chi_{Kern}$$

durchgeführt, wobei die Koordinaten der Kerne weiterhin als Parameter in der elektronischen Wellenfunktion ψ enthalten sind. Somit existiert zu jeder Verteilung der Ker-

ne ein definierter Satz elektronischer Zustände und es wird möglich, stabile Molekül- oder Festkörperstrukturen als Energieminima zu identifizieren. Die durch die Born-Oppenheimer-Näherung erhaltene elektronische Schrödingergleichung ist weiterhin ein korreliertes Vielkörperproblem und damit nach wie vor nicht analytisch lösbar, weswegen weitere Näherungen erforderlich sind.

Der heutzutage am weitesten verbreitete Ansatz ist die Dichtefunktionaltheorie, die in ihrer heutigen Form auf Hohenberg und Kohn [153] zurückgeht. Diese stellten zwei exakt gültige Theoreme auf:

1. **Existenztheorem:** Eine beliebige Elektronendichte definiert eindeutig ein externes Potential, für das sich eine Schrödingergleichung aufstellen und lösen lässt. Dieses Potential besitzt dabei nicht zwingend Coulombform, sondern kann auch komplizierter zusammengesetzt sein. Das bedeutet wiederum, dass die Energie eines Zustandes definierter Elektronendichte ebenfalls eindeutig definiert sein muss, die Energie ist also ein Funktional $E[\rho]$ der Elektronendichte. Der Beweis für dieses Theorem wurde von Hohenberg und Kohn allerdings nur für ein System mit nichtentartetem Grundzustand geführt.
2. **Variationstheorem:** Es sei E_0 die Energie des elektronischen Grundzustandes eines Systems und ρ_0 dessen Elektronendichteverteilung. Dann gilt für jede beliebige Testdichte $\tilde{\rho}$:

$$E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}]$$

Die Grundzustandsenergie kann folglich durch Minimierung der Energie bezüglich aller möglichen Elektronendichteverteilungen gewonnen werden.

Aus den Theoremen folgt leider nicht die mathematische Gestalt des Funktionals. Hierfür sind weitere Annahmen nötig, die im Rahmen des Kohn-Sham-Ansatzes [154] vorgenommen werden: das Funktional wird in kinetische Energie T und potentielle Energie V sowie in nichtwechselwirkende und wechselwirkende (Δ) Beiträge aufgeteilt:

$$E(\rho) = T_{nw} + V_{Kern-Eletron} + V_{Elektron-Elektron} + \Delta T + \Delta V_{Elektron-Elektron}$$

Die Wechselwirkungsbeiträge werden dann im Austausch-Korrelationsfunktional V_{xc} zusammengefasst. In Analogie zu den kanonischen Orbitalen, die Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen [155][156] darstellen, werden nun Kohn-Sham-Orbitale als Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Operatoren \hat{h}_i^{KS} berechnet:

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_K \frac{Z_K}{|r_i - r_K|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc}$$

Die erhaltenen Orbitale werden wie bereits bei Hartree-Fock in eine Slaterdeterminante eingesetzt und bilden die Kohn-Sham-Wellenfunktion, aus deren Betragsquadrat sich wiederum die Elektronendichte ableitet.

Das verbleibende Problem dieser Methode ist, dass das exakte Austausch-Korrelationsfunktional nicht bekannt ist; bis dato steht der Beweis seiner allgemeinen Existenz noch aus[157]. Die dadurch notwendigen Näherungen werden durch die sogenannte Jakobslei-

ter [158] klassifiziert: auf deren untersten Stufe steht die Local Density Approximation (LDA). Diese basiert auf der Näherung des homogenen Elektronengases, für die der Austauschbeitrag exakt hergeleitet werden kann [159], während für die Korrelation erneute Näherungen notwendig sind (z.B. VWN [160]). Die nächste Stufe der Jakobsleiter stellen die Generalized Gradient Approximation-Funktionale (GGA) dar, wozu beispielsweise das in dieser Arbeit verwendete BP86 [161][162] gehört. Hierbei wird zusätzliche Energieinformation aus dem Gradienten der Dichte gewonnen. Hier zeigt sich jedoch bereits ein fundamentales Problem der DFT: eine systematische Verbesserung ist nicht möglich, die Qualität eines Funktionals lässt sich ausschließlich durch Performancerechnungen mit Testmolekülen ermitteln. Prinzipiell können immer höhere Stufen der Ableitung hinzugenommen werden. Hier spricht man von meta-gradientenkorrigierten Funktionalen wie z.B. TPSS [163]. Eine Verbesserung ist aber auch hier nicht zwingend garantiert.

Ein anderer Ansatz wird bei Hybridfunktionalen verfolgt: es werden verschiedene Funktionale und zusätzlich exakter Hartree-Fock-Austausch kombiniert. Anders als bei den vorigen Funktionalvarianten existieren hier Mischungsparameter, die durch Testberechnungen bestimmt werden. Das wohl bekannteste Beispiel dieser Funktionalklasse ist das auch in dieser Arbeit verwendete B3LYP[164], das aus den Funktionalen VWN, B88[161] und LYP[165] wie folgt zusammengesetzt ist:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + (1 - c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP}$$

Mit den Parametern [$a = 0,20$; $b = 0,72$; $c = 0,81$] werden hier mit dem G2-Testsatz [166] die besten Ergebnisse erhalten.

Alle bisher gezeigten Funktionale besitzen noch die Schwäche, dass Dispersionswechselwirkungen unzureichend wiedergegeben werden. Abhilfe schafft hier beispielsweise die Grimme-D3-Korrektur [167], die sowohl atomspezifische Dispersionskoeffizienten als auch Obergrenzen für Wirkungsradien aus ab-initio-Berechnungen nutzt. Diese Korrektur verbessert die Qualität der Ergebnisse zwar in der Regel, führt allerdings bei einigen Systemen [168] zu zu starken Bindungen. Speziell für Oberflächen wurde die Tkatchenko-Scheffler-Methode [169] entwickelt, die prinzipiell ähnlich wie Grimme die Polarisierbarkeiten aus den Einzelatomen zusammensetzt, diese dann aber noch bezüglich der Gesamtelektronendichte skaliert. Diese Methode allein führt auf Metallen noch zu übermäßig großen Adsorptionsenergien [170] und zu kleinen Graphit-Schichtabständen [171]. Weitere Korrekturen wie das self-consistent screening [172], bei dem die Polarisierbarkeit bzgl. der zu stark berücksichtigten Dipolwechselwirkungen korrigiert wird, sowie Vielkörperdispersionskorrekturen auf die Korrelationsenergie [173] sorgen in Kombination mit dem PBE0-Funktional [174] für deutlich genauere Adsorptionsenergien [170] und absolut korrekte Graphitschichtabstände [171]. Eine endgültige Lösung des Dispersionsproblems steht aber noch aus.

Für eine handhabbare Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen ist es notwendig, die Orbitale als linear kombinierte Atomorbitale (LCAO, linear combination of atomic orbitals) darzustellen, wodurch die Lösung der KS-Gleichungen sich auf ein Matrixeigenwertproblem reduziert. Die Atomorbitale werden durch Gauß'sche Basissätze angenähert; in dieser Arbeit wurden die Sätze def2-SVP [175] und def2-TZVP [176] verwendet. SVP steht für „Split Valence“-Basissatz mit Polarisationsfunktionen: „Split Valence“ steht

wiederum für die Verwendung von mehreren Basisfunktionen pro Valenzorbital, aber nur einer Basisfunktion pro Rumpforbital. Polarisation bedeutet hier, dass Funktionen höherer l-Quantenzahl, als das entsprechende Atomorbital vorgibt, in die Basisfunktion einbezogen werden. TZVP steht für „Triple Zeta Valence“ mit Polarisation, was bedeutet, dass eine noch höhere Anzahl von Basisfunktionen pro Orbital verwendet wird. Sämtliche DFT-Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programmpaket [177] durchgeführt. Die normale Abfolge einer Strukturberechnung für ein Molekül war dabei in der Regel die folgende:

1. Im Falle etwas instabilerer Verbindungen: Vorooptimierung der Molekülgeometrie mit der semiempirischen PM7[178]-Methode im MOPAC2012-Paket [179][180]
2. Optimierung der Geometrie auf BP86/def2-SVP-Niveau in RI-Näherung [181]
3. Überprüfung der erhaltenen Struktur, ob es sich um ein Minimum handelt, d.h. ob alle Schwingungsfrequenzen ≥ 0 sind; hierfür wurde das in Turbomole enthaltene aoforce-Tool [182] genutzt
4. schrittweise Weiteroptimierung bis auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau in RI-Näherung [183]

Im Folgenden werden Details zu Rechnungen nur dann genannt, wenn der Endzustand von RI-B3LYP/def2-TZVP abweicht.

5.2 Experimentelle in situ- vs. ex situ-Verfahren

Die DEPO I-Apparatur bietet bereits in situ die Möglichkeit, die hergestellten Proben auf verschiedene Weisen zu charakterisieren: die thermische Stabilität und Reaktivität kann mit temperaturprogrammierter Desorptionsspektroskopie, die elektronische Struktur mit Photoelektronenspektroskopie sowie die vibronische Struktur mit Ramanspektroskopie

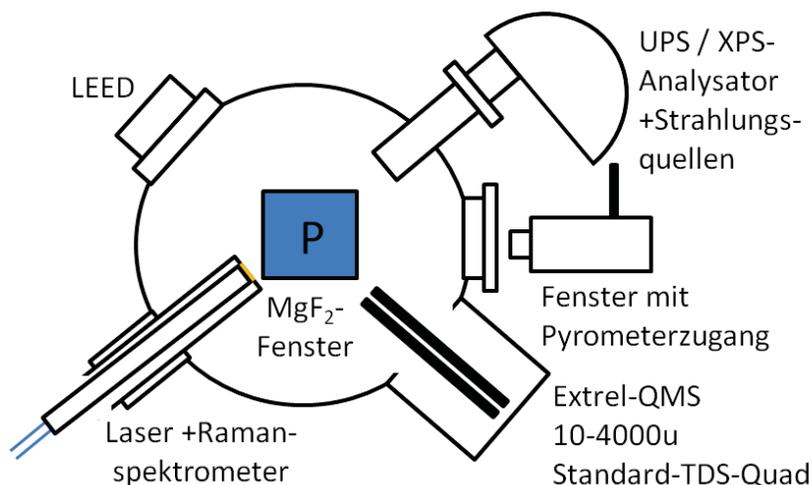


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Analysenkammer (ohne Pumpen oder Sonden)

5.2 Experimentelle in situ- vs. ex situ-Verfahren

untersucht werden. Der Aufbau der Analysenkammer ist in Abb. 5.1 gezeigt.

Zur Untersuchung mit den in Kap. 5.6 dargestellten mikroskopischen Methoden mussten die Proben ex situ transferiert werden. Um Verunreinigung oder Zerstörung von Proben, insbesondere durch Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff, zu vermeiden, wurden für den Transfer verschiedene Systeme entwickelt.

Zum Transport über kurze Strecken wurde der in Abb. 5.2A dargestellte gettergepumpte Vakuumkoffer verwendet. Dieser besitzt eine Magnettransferstange, die die Einkopplung in die Schleuse der DEPO I und andere Apparaturen ermöglicht.

Für längere Transportwege kann das Vakuum nicht auf diese Weise aufrechterhalten werden; hierfür wurde eine Argontransportkammer (siehe Abb. 5.2B+C) mit vier Halteplätzen für Omicron-Probenplättchen verwendet. Diese wurden in der argongefluteten Schleuse mit einem Neoprenhandschuh vom Probenhalter in die Kammer überführt. Die Entnahme kann, wie z.B. am Synchrotron Elettra vorgenommen, in einem Heliumzelt vorgenommen werden. So können Proben z.B. ohne erkennbare Sauerstoffaufnahme transferiert werden.

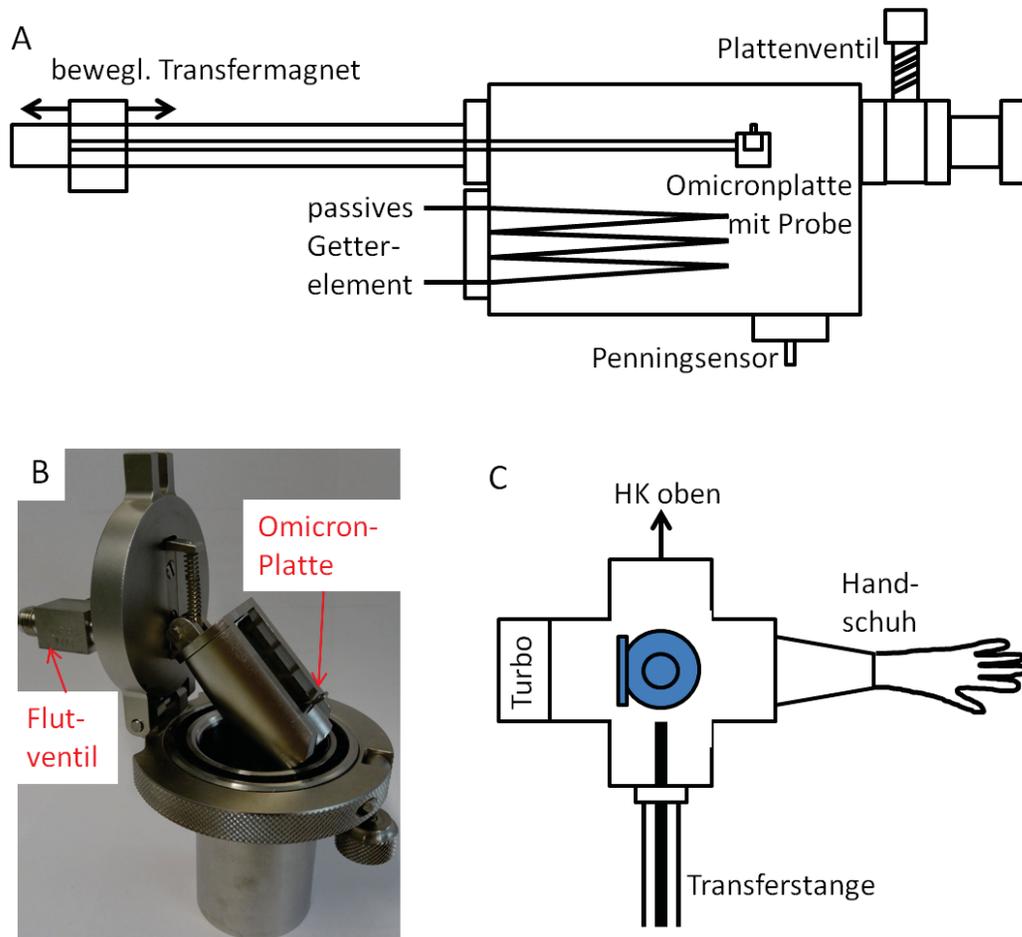


Abbildung 5.2: A: Schematische Darstellung des Vakuumkoffers; B: Argontransportkammer zum Transfer von Mikroskopieproben; C: Positionierung der Transportkammer in der DEPO I-Schleuse

5.3 Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie

5.3.1 Desorptionsdetektion einzelner Spezies

Die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie (TPD, manchmal auch TDS) ist ein gängiges Verfahren zur Bestimmung von Bindungsenergien an Oberflächen oder zur Untersuchung der Aktivität von Katalysatoren. Der grundlegende experimentelle Aufbau besteht stets aus einer heizbaren Oberfläche vor einem Massenspektrometer, wobei in der Regel ein Quadrupol mit Elektronenstoßionisationsquelle verwendet wird (in dieser Arbeit: Extrel Merlin, 1-4000amu). Dieses wird im klassischen Fall auf eine einzelne Masse eingestellt, um die Bildung dieser Spezies zu verfolgen. Bei nahezu allen Spektren in dieser Arbeit wurde wie zuvor erwähnt HOPG als Substrat verwendet. Da dieser entlang der Oberflächennormalen eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt als in der Horizontalen, d.h. innerhalb der Graphenlage, ist es notwendig, die Temperaturübertragung vom Montagetantalblech auf die HOPG-Oberfläche pyrometrisch zu kalibrieren (Keller-PZ Pyrometer). Diese Kalibrierung wurde anfangs noch manuell vorgenommen, später jedoch durch ein automatisiertes, präziseres Labview-System ersetzt. Der kalibrierte Bereich beginnt bei $528K$, unterhalb kann nur extrapoliert werden. Ohnehin müsste die Probe für Untersuchung in deutlich tieferen Temperaturbereichen vergekühlt werden, da das Einstellen einer wohldefinierten Heizrate erst einige Sekunden nach Beginn des Heizvorgangs möglich wird.

Praktisch alle gängigen Auswertungsverfahren beruhen auf der Polanyi-Wigner-Gleichung [184], die als Ansatz für die Desorptionsrate einen einfachen Arrheniusansatz mit einer Aktivierungsenergie E_A und einem Frequenzfaktor ν in Kombination mit einer in der Regel ganzzahligen Potenzabhängigkeit vom Bedeckungsgrad θ verwendet:

$$r(t) = \frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Bei allen Varianten der TPD [185] wird die Oberfläche mit einer linearen Heizrampe (hier erzeugt durch die Steuereinheit FHI-ELAB GO74, Eigenbau Fritz-Haber-Institut) geheizt:

$$T = T_0 + \beta t$$

Bei vollständiger Desorption kann durch Integration der Spektren der momentane Bedeckungsgrad zu jeder Temperatur bestimmt werden. In diesem Fall existieren verschiedene Varianten zur Linearisierung der Polanyi-Wigner-Gleichung:

In der sog. „Arrhenius-Auftragung“ [186] wird eine Auftragung der Form

$$\ln\left[-\frac{1}{\theta^n} \frac{d\theta}{dt}\right] = \ln\nu - \frac{E_A}{kT}$$

für $n = 0, 1, 2$ usw. vorgenommen und im Zeitabschnitt, der der einsetzenden Desorption entspricht, linear angepasst. Eine ähnlich aussehende Bestimmungsgleichung wird in der Falconer-Madix-Methode [187] benutzt. Hier wird für verschiedene n die Polanyi-Wigner-Gleichung in der Form

$$\ln\left[-\frac{d\theta}{dt}\right] = \ln\nu + n \ln\theta - \frac{E_A}{kT}$$

5.3 Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie

linear anzupassen versucht, was ebenfalls nicht über den gesamten Spektralbereich möglich ist.

In dieser Arbeit werden vor allem auf dem Desorptionsmaximum basierende Methoden verwendet. Deren grundlegendes Konzept geht auf P.A. Redhead [188] zurück. Dieser erhielt unter Annahme der o.g. linearen Temperaturrampe durch Differenzieren der Desorptionsrate die folgenden Bestimmungsgleichungen für die Temperatur T_p des Desorptionsmaximums für $n=1$:

$$E_A/RT_p^2 = (\nu_1/\beta) \exp\left(-\frac{E_A}{RT_p}\right)$$

und für $n=2$ mit der Anfangsbedeckung θ_0 :

$$E_A/RT_p^2 = \frac{\theta_0\nu_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_A}{RT_p}\right)$$

Dies zeigt, dass die Ordnung der Reaktion durch Variation der Anfangsbedeckung geprüft werden kann, da für eine Desorption 1.Ordnung das Desorptionsmaximum von der Anfangsbedeckung unabhängig sein muss. Dies ist vor jeglicher Anwendung einer der hier gezeigten Methoden sicherzustellen. Beispielsweise desorbieren Alkane von HOPG als physisorbierte Spezies klassisch nach 1. Ordnung [189], während z.B. Wasserstoff bekanntermaßen auf Katalysatoroberflächen dissoziiert und daher aufgrund der nötigen, thermisch aktivierten Rekombinationsreaktionen nach höherer Ordnung desorbiert (z.B. [190]). Auch laterale Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle untereinander können zu einer bedeckungsabhängigen Verschiebung der Maxima führen.

In der relativ stabilen Näherung, dass E_A und T_p sich fast linear zueinander verhalten, nimmt $\ln(RT_p/E_A)$ den Wert -3,64 an. Dies führt zur am weitesten verbreiteten Auswertungsgleichung der TPD, der Redhead-Gleichung:

$$E_A/RT_p = \ln\left(\frac{\nu_1 T_p}{\beta}\right) - 3,64$$

Der Frequenzfaktor muss hier entweder anderweitig abgeschätzt werden, was beispielsweise mit dem formalen Dampfdruck bei unendlicher Temperatur möglich ist [191], oder es wird der anderweitig bestimmte Faktor eines ähnlichen Systems verwendet.

Diese Bestimmung ist beispielsweise durch Heizratenvariation [192] möglich, was auch in dieser Arbeit mehrfach genutzt werden wird. Im Falle einer Desorption 1. Ordnung lässt sich die o.g. Bestimmungsgleichung für das Desorptionsmaximum folgendermaßen linearisieren:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{k_B\nu}{E_A}\right) - \frac{E_A}{k_B T_p}$$

Es wird nun $\ln(\beta/T_p^2)$ gegen $k_B^{-1}T_p^{-1}$ aufgetragen. Die Aktivierungsenergie der Desorption ergibt sich somit direkt aus der Steigung, während ν aus dem Achsenabschnitt berechnet werden kann. Nach dieser Methode bestimmten beispielsweise Paserba und Gellman in einer vielbeachteten Arbeit [189], dass die Bindungsenergie von n-Alkanen auf HOPG nicht linear, sondern mit der Wurzel der Anzahl an Kohlenstoffatomen anwächst, was auf einen Effekt der ansteigenden möglichen Konformeranzahl hindeutet oder so ge-

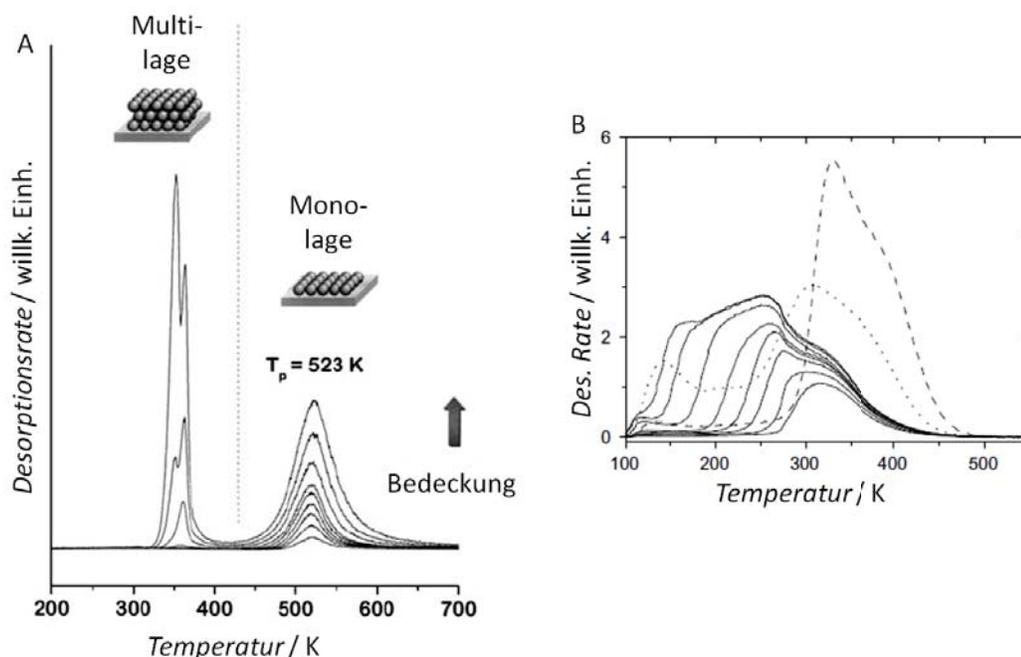


Abbildung 5.3: A: Desorption von C₃₂H₆₆ von HOPG bei verschiedenen Bedeckungen als Beispiel für Desorption 1. Ordnung; B: durchgezogene Linien = Desorption von D₂ von einer PtRu-Katalysatoroberfläche bei verschiedenen Bedeckungen als Beispiel für reaktive Desorptionsprozesse höherer Ordnung, gestrichelt = D₂-Desorption aus der Sättigung von Ru(0001), gepunktet: 0,4ML D₂ von Pt; genehmigte Nachdrucke aus [189] und [190]

deutet werden kann, dass zum Zeitpunkt der Desorption das Alkan bereits nicht mehr vollständig auf der Oberfläche liegt [193]. Der Frequenzfaktor hingegen war im Rahmen der statistischen Abweichung praktisch überall $10^{19,6 \pm 0,5}$, jedoch wäre der klassische generische Vorfaktor im Sinne der Theorie des Übergangszustandes (Transition State Theory, TST) $k_B T/h \approx 10^{13} \text{ Hz}$, woraus weitere Rückschlüsse auf die Art der Desorption gezogen werden können: im Sinne der statistisch-thermodynamischen Formulierung der TST ist dies über die Zustandssumme der adsorbierten Spezies im Vergleich der Summe des Systems im Übergangszustand der Desorption zu erklären. Für letztere liegen bereits mehr Freiheitsgrade vor, was teilweise durch eine große laterale Beweglichkeit des Adsorbats kompensiert wird, was eine für Adsorbatverhältnisse große Translationszustandssumme zur Folge hat. Die im Vorfeld der Desorption erfolgte Teilablösung würde auch hier einen entropischen Beitrag leisten [193].

Die Heizratenvariation ist eine sehr empfindliche Methode; daher werden in dieser Arbeit stets effektive Heizraten unter Berücksichtigung der Temperaturkalibrierung verwendet. Maxima werden durch polynomielles Anpassen der Kurven bestimmt; der für die Heizratenauftragung verwendete Fehler der Messung wird eher konservativ abgeschätzt, so dass er den gesamten Bereich abdeckt, in dem das Maximum bei Bestimmung von Hand prinzipiell liegen könnte.

Weitere in der Literatur bedeutsame Methoden zur Bestimmung von ν und E_A sind die

Habenschaden-Küppers-[194] und die Chan-Aris-Weinberg-Methode [195]. Bei der ersteren wird die führende Flanke der Desorptionskurve an die Polanyi-Wigner-Gleichung angepasst, was den Vorteil besitzt, dass der Frequenzfaktor auf seine Temperaturabhängigkeit geprüft werden kann, aber gleichzeitig auch den Nachteil, dass der statistische Fehler der Methode durch die Nutzung der geringsten Intensitätsbereiche des Spektrums extrem hoch wird [185]. Diese Methode lässt sich als Einzige auch für die Sublimation einer Multilage einsetzen; alle anderen hier genannten Methoden sind darauf nicht anwendbar. Die Chan-Aris-Weinberg-Methode wiederum ist eine hochparametrisierte Methode, die nicht nur das Kurvenmaximum, sondern auch Halbwerts- und 3/4-Wertsbreiten in die Auswertung miteinbezieht, was speziell bei Desorption höherer Ordnung zu besseren Resultaten führt.

Bei den bisher geschilderten Methoden wurde immer von der einfachen Polanyi-Wigner-Gleichung ausgegangen. Diese ist nur für Desorptionsvorgänge gültig, bei denen keine Volumenprozesse störend wirken und zudem die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung so dominant über andere Anbindungen, wie z.B. laterale Wechselwirkungen, ist, dass diese vernachlässigt werden können. Ein Extrembeispiel, bei dem dies nicht der Fall ist, wurde von E. Albano in Form der Adsorption von Kalium auf Übergangsmetalle gezeigt: Dieses bildet durch Ladungstransfer von K zur Oberfläche so starke Dipole aus, dass deren Abstoßung z.B. die K-Pt(111)-Bindungsenergie von $7,2\text{eV}$ bei minimaler Bedeckung auf ca. $2,8\text{eV}$ bei Absättigung der Monolage absenkt.

5.3.2 Massenspektral aufgelöste Desorptionsdetektion

Die DEPO I bietet in Form eines von H. Halberstadt entwickelten Labviewprogramms auch die Möglichkeit, in schnellen Intervallen, sinnvollerweise $2 - 5\text{s}$, Massenspektren in Kopplung mit der Oberflächentemperatur aufzunehmen (MassenSpektrale Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie, MSTDS). Hierdurch erhält man sog. Sublimationskarten (Temperature Resolved desorption Mass Spectra, TRMS), mithilfe derer es möglich ist, verschiedene desorbierende Spezies miteinander zu korrelieren: befinden sich deren Maxima bei derselben Temperatur, so ist es sehr wahrscheinlich, dass entweder eine Spezies ein Fragment der anderen ist oder sie beide aus einem konzertierten Prozess stammen. Befinden sie sich, wie im Beispiel in Abb. 5.4 bei verschiedenen Temperaturen, so handelt es sich entweder um verschiedene Spezies, die bereits so auf der Oberfläche adsorbiert sind, oder in diesem Fall um Produkte von Reaktionen auf der Oberfläche.

Aus den MSTD-Spektren können wahlweise durch Projektion bei einer gewählten Temperatur Massenspektren oder durch Projektion bei einer gewählten Masse grob aufgelöste Desorptionsspektren erhalten werden. Erstere werden in dieser Arbeit integriert und zur Bestimmung relativer Ausbeuten genutzt. Um hier quantitativ verwertbare Aussagen zu erhalten, wurde eine Kalibrierung mit C_{60} durchgeführt. Hierzu wurden dicke Filme auf HOPG aufgetragen und desorbiert. Die Desorption wurde mit einer groben Auflösung, die bei hohen Massen noch eine verwertbare Transmission besitzt, aufgenommen. Anschließend wurden die Signale von C_{60}^+ , C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} mit Gaußfunktionen angepasst, die erhaltenen Integrale durch Wirkungsquerschnitte σ aus Ref. [197] geteilt und dadurch die in Abb. 5.5B gezeigte Transmissionsfunktion erhalten. Wenn in dieser Arbeit Ausbeuten über große Massenbereiche von mehreren $100u$ hinweg berechnet werden, bedeutet dies

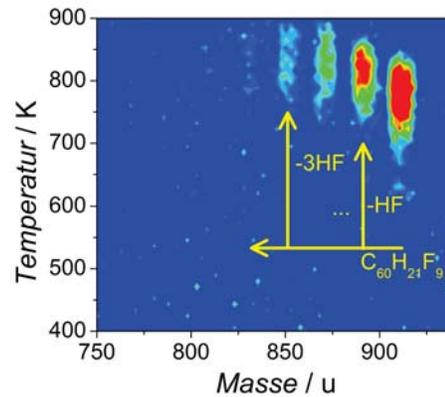


Abbildung 5.4: MSTDS des Fullerenvorläufers $C_{60}H_{21}F_9$ von HOPG und der durch HF-Verlust auf der Oberfläche gebildeten Spezies $[C_{60}H_{21}F_9-nHF]$, wobei $n < 5$; Spektrum: S. Ulaß, vergleichbar veröffentlicht in [196]

immer, dass die Integrale durch diese Transmissionsfunktion dividiert wurden. Dieselbe Prozedur wurde auch mit der feineren Standardauflösung, die bei Massen über $1200 amu$ keine nachweisbare Transmission mehr besitzt, vorgenommen; dann wäre die Transmissionsfunktion $I/\sigma = 1/(0,0024m - 0,362)$. Da bei den Experimenten mit der feineren Auflösung nicht über große Massenbereiche hinweg gearbeitet wurde, war hier die Anwendung der Transmissionsfunktion jedoch nicht vonnöten.

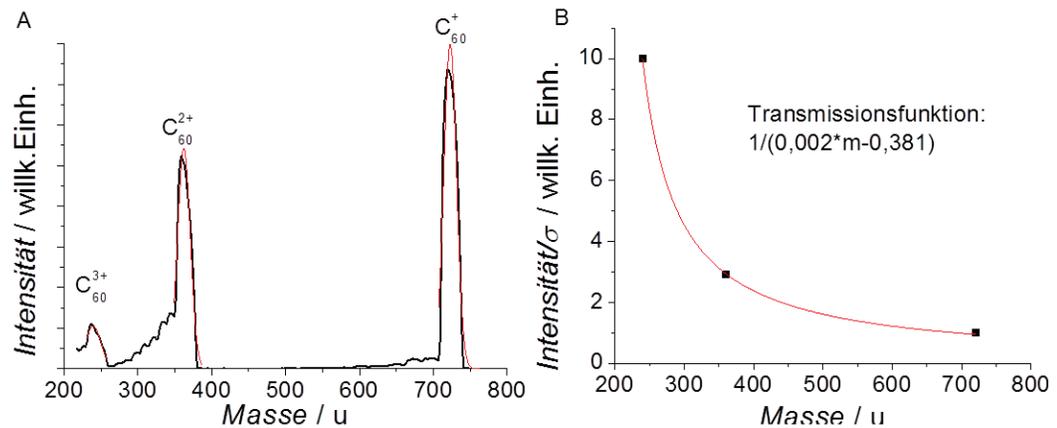


Abbildung 5.5: A: Desorptionsmassenspektrum von 40ML C_{60} von HOPG mit Gauß-Anpassungen für C_{60}^{+} , C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} bei 120eV Elektronenstoßenergie; B: Erhaltene Intensitäten dividiert durch Wirkungsquerschnitte aus [197] mit erhaltener Transmissionsfunktion

5.4 Photoelektronenspektroskopie

5.4.1 Allgemeine experimentelle Vorgehensweise

Photoelektronenspektroskopie ist die gängigste Methode zur Aufklärung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen. Hierbei werden durch den photoelektrischen Effekt [198] Elektronen charakteristischer kinetischer Energie E_k durch Lichtanregung aus der Oberfläche gelöst und energieaufgelöst detektiert. Je nach Art der Anregung spricht man entweder von Ultraviolett- (UPS) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).

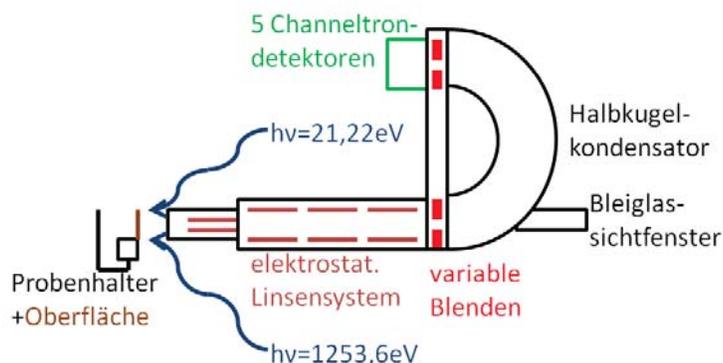


Abbildung 5.6: Aufbau zur Photoelektronenspektroskopie in der DEPO I

Der hier verwendete Spektrometaraufbau ist in Abb. 5.6 gezeigt. Die zu untersuchende Oberfläche auf dem Probenhalter wird in diesem Aufbau im Winkel 45° zur Flächennormalen bestrahlt. Die darauffolgenden Vorgänge sind in Abb. 5.7 [199] zusammengefasst: die Elektronen im Festkörper werden aus ihren charakteristischen Energieniveaus mit Bindungsenergie E_n (relativ zur Fermienergie E_F) herausgelöst und ins Vakuum emittiert. Dort besitzen sie eine für ihre Ursprungsniveaus charakteristische kinetische Energie E'_k . Diese hängt noch von der Austrittsarbeit φ_s , dem Abstand zwischen Vakuum- und Fermienergie, ab und berechnet sich wie folgt:

$$E'_k = h\nu - \varphi_s - E_n$$

Diese absolute kinetische Energie E'_k kann jedoch nicht direkt gemessen werden, da es in der Realität keine Referenz für die Vakuumenergie gibt. Der Detektor (s.u.) misst die kinetische Energie E_k relativ zum Erdniveau, welches identisch mit der Fermienergie E_F und dem Potential der Detektoreintrittslinse $E_{Eintritt}$ ist. Zusätzlich zu den nach dem geschilderten Prozess entstandenen Primärelektronen, welche ohne Energieverlust den Festkörper verlassen können, werden auch Sekundärelektronen emittiert, die durch inelastische Stöße während des Austritts aus dem Festkörper Energie verloren haben. Da Elektronen, die so stark abgebremst werden, dass ihre Energie zwischen Vakuum- und Fermienergie liegt, den Festkörper nicht verlassen können, bildet sich bei $E'_k = 0\text{eV}$ bzw. $E_k = \varphi_s$ die scharfe Sekundärelektronenkante, die auch zur Bestimmung von φ_s

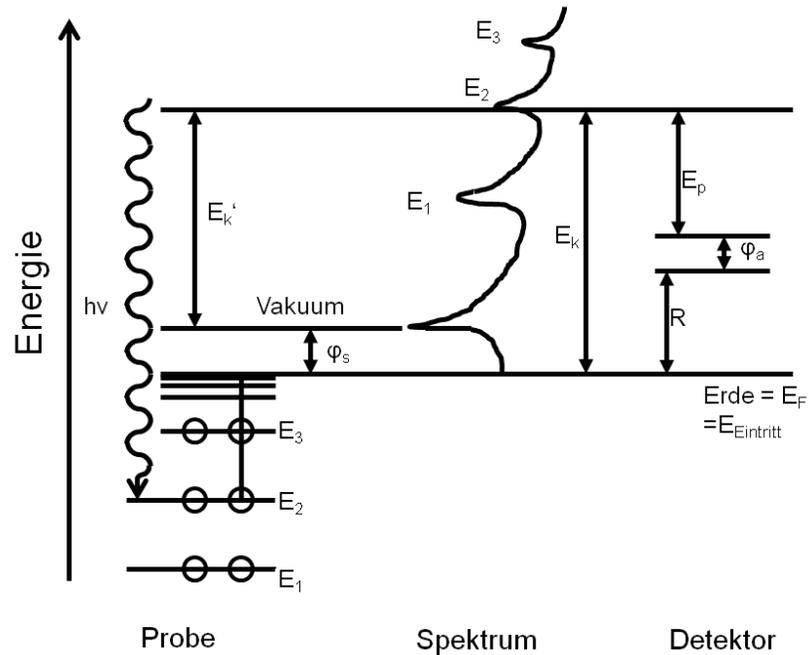


Abbildung 5.7: Übersicht über den Photoionisierungsprozess in der Probe, das resultierende Spektrum sowie die Aufnahme im Detektor nach [199]

genutzt werden kann (Näheres hierzu im folgenden Unterkapitel).

Für UPS wird HeI-UV-Licht (21,22eV) aus einer Gasentladungslampe (Thermo VG Scientific UVL-HI-384) benutzt. Deren Funktionsweise beruht darauf, dass in einer gasdurchströmten (Kammerdruck ca. $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$), differentiell gepumpten Quarzkapillare zwischen zwei Elektroden ($\Delta U \approx 5 \text{ kV}$) eine Entladung gezündet wird. Die emittierte Photonenenergie kann durch Regulierung des Gasflusses variiert werden; eine Absenkung des Drucks würde zu HeII-Emission (40,81eV) führen. Für XPS wird Mg-K α -Röntgenstrahlung (1253,6eV) aus einer Zwillingsanodenquelle (Omicron DAR-400, s. Abb. 5.8) benutzt. Dabei werden Elektronen aus einem Filament mit 15,4kV auf die Anode beschleunigt, was bei Auftreffen auf die Oberfläche zur Röntgenemission führt. Alternativ kann mit dieser Quelle auch Mg-K α -Strahlung (1486,6eV) erzeugt werden, worauf aber aufgrund der deutlich geringeren Intensität verzichtet wird.

Die kinetische Energie wird hier mit einer Kombination aus einem elektrostatischen Linsensystem und einem hemisphärischen Analysator (Omicron EA 125) vermessen,

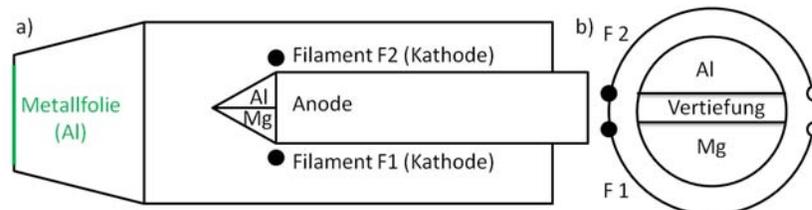


Abbildung 5.8: Aufbau der Zwillingsanode zur Röntgenerzeugung nach [200]

an dessen Ausgang sich fünf Detektionskanäle in Form von Channeltrons befinden, die i.d.R. mit $-1,8\text{kV}$ beschaltet werden. Durch zwei variable Blenden an Analysator-eingang und -ausgang können sowohl die gemessene Elektronenintensität als auch die Energieauflösung angepasst werden. Als Ausgangsblende wurde stets die größte vorhandene Blende ($5 \times 11\text{mm}^2$) verwendet; als Eingangsblende wurde bei UPS die kleinste (kreisförmig, $d = 1\text{mm}$) und bei XPS die größte ($6 \times 12\text{mm}^2$) vorhandene Blende eingesetzt.

Die gemessene kinetische Elektronenenergie setzt sich aus drei Komponenten zusammen, nämlich einem durch das Linsensystem angelegten Bremspotential R , der Passenergie des Analysators E_p und der Austrittsarbeit der Channeltrons ϕ_a (s. Abb. 5.7).

$$E_k = R + E_p + \phi_a$$

Die Passenergie hängt von der angelegten Potentialdifferenz V_0 , vom Radius r_1 der inneren und dem Radius r_2 der äußeren Kugel wie folgt ab [199]:

$$eV_0 = E_p \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1 r_2} \right)$$

Die Energieauflösung ΔE des Detektors hängt ebenfalls von der Passenergie sowie vom Durchmesser d der Eintrittsblende und dem halbierten Eintrittswinkel α (im Bogenmaß) ab:

$$\Delta E_k = E_p \left(\frac{d}{r_1 + r_2} + \alpha^2 \right)$$

Es gibt nun zwei prinzipielle Betriebsmodi für das System:

- CRR-Modus (Constant Retarding Ratio): Es wird das Verhältnis von kinetischer Energie und Passenergie E_k konstant gehalten. Dieser Modus liefert von den beiden die höhere Intensität, aber natürlich ist hier aufgrund der variierten Passenergie die Auflösung nicht über den gesamten Spektralbereich konstant.
- CAE-Modus (Constant Analyser Energy): Die Passenergie E_p wird konstant gehalten. Dies hat den Vorteil, dass die Halbwertsbreiten aller Emissionsbanden unabhängig von E_k nahezu identisch sind. Da dies für eine sinnvolle Anpassung der Spektren (siehe folgende Abschnitte) eine zwingende Voraussetzung ist, wurden sämtliche Spektren für diese Arbeit in diesem Modus aufgezeichnet.

Im hier verwendeten Aufbau ist $\alpha \approx 3^\circ$ [116] und $r_1 + r_2 = 250\text{mm}$; die Standardpassenergie betrug 10eV für UPS und 50eV für XPS.

5.4.2 Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS)

Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie wurde als experimentelle Technik von W. Spicer und Mitarbeitern [201] (Darstellung hier folgt [202]) etabliert. UV-Strahlung ist aufgrund ihrer Energie im zweistelligen eV-Bereich geeignet, um Elektronen aus dem Valenzband zu lösen, da bei diesem Energiebereich sowohl ein geeignet hoher Wirkungsquerschnitt [203] für den Photoionisierungsprozess als auch eine hohe mittlere freie Weglänge [204] der Elektronen im Festkörper vorliegen. Die typische Gestalt einer UPS-

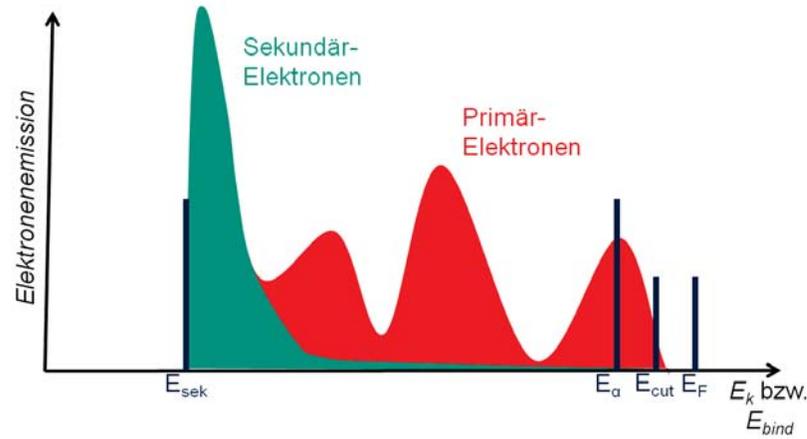


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der UPS-Energieverteilungskurve eines halbleitenden Festkörpers

Energieverteilungskurve (Energy Distribution Curve, EDC-Experiment) ist in Abb. 5.9 gezeigt. Es kann direkt die kinetische Energie E_k aufgetragen werden; gängiger ist es aber, direkt die Bindungsenergie der Elektronen relativ zur Fermienergie

$$E_{bind} = h\nu - E_k$$

anzugeben, was auch in dieser Arbeit stets der Fall sein wird (sofern nicht anders angegeben). In der Regel wird bei UPS noch eine Beschleunigungsspannung (i.d.R. ca. $-9,5V$) angelegt; dies stellt sicher, dass die Sekundärelektronenkante nicht durch Streusignale aus der Umgebung kontaminiert wird, und sorgt zudem dafür, dass die Elektronen gezielt in Richtung des Detektors emittiert werden, was die gemessene Intensität erhöht. Die Austrittsarbeit φ_s kann nun aus der Position der Sekundärelektronenkante E_{sek} bestimmt werden. Wie im vorigen Unterkapitel gezeigt wurde, werden Elektronen, deren Energie die Vakuumenergie nicht überschreitet, im Festkörper zurückgehalten. Daher ist

$$\varphi_s = h\nu - E_{bind,sek}$$

Für weitere Analysen ist der Sekundärelektronenanteil störend, daher wird er hier in der Regel durch eine Splinesfunktion maximal 4. Ordnung angepasst und subtrahiert. Das erhaltene, subtrahierte Spektrum bildet nun nur noch die (allenfalls elastisch gestreuten) Primärelektronen ab. Soll hieraus nun die Ionisierungsenergie des Systems bestimmt werden, so existieren zwei Konventionen in der Literatur:

- Die Ionisierungsenergie wird einfach durch Addition der Austrittsarbeit φ_s und der Bindungsenergie des ersten Maximums ab Fermikante E_α bestimmt. Diese Konvention wird auch hier angewandt.
- Anstelle der Bindungsenergie des Maximums wird die Energie der Flanke (in der Literatur häufig $E_{cut(off)}$) auf die Austrittsarbeit addiert.

Aus dem UPS lassen sich auch Rückschlüsse über die Art des Festkörpers ziehen: ein Metall muss Zustände bis an die Fermikante haben, Halbleiter und Isolatoren besit-

zen eine Bandlücke. Um diese vollständig zu vermessen, müsste man weitere Methoden hinzunehmen; eine Möglichkeit ist es, den gesamten Vorgang umzukehren und inverse Photoemission (IPE, [205]) zu betreiben. Zur vollständigen Interpretation des Spektrums ist ein Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen nötig. Im einfachsten Falle lassen sich die Emissionsbanden durch Koopmans Theorem [206] erklären: Demzufolge ist die zur Ionisierung erforderliche Energie identisch mit der Energie des Orbitals, aus dem das Elektron herausgelöst wurde. Im Festkörper wäre demzufolge das Photoelektronenspektrum eine Abbildung der elektronischen Zustandsdichte. Für die meisten in dieser Arbeit gezeigten Systeme sind die untersuchten Moleküle auf der Oberfläche van der Waals-gebunden, d.h. physisorbiert. In diesem Fall ist es zur Nachberechnung des UPS bereits hinreichend, über die molekularen Orbitalenergien Lorentzfunktionen zu legen. Bei den für diese Arbeit standardmäßig gewählten experimentellen Einstellungen hat sich eine Halbwertsbreite von $0,75\text{eV}$ bewährt.

Bei chemisorbierten Adsorbaten müssen erweiterte Methoden, die die exakte Oberflächenstruktur einbeziehen, genutzt werden. Auch kann es sein, dass die grobe Näherung, die Koopmans Theorem an sich darstellt, versagt. In diesem Fall müssten bessere Methoden wie z.B. die „final state approximation“ (siehe z.B. [207]) genutzt werden, die berücksichtigt, dass das emittierte Elektron in einer ebenen Welle emittiert wird und sich das verbleibende Elektronensystem reorganisiert.

Möchte man den Einfluss von Anfangs- und Endzustand separat untersuchen, kann dies nicht mehr mit den bisher gezeigten EDC-UPS-Experimenten geschehen. Stattdessen werden CIS- (Constant Initial State) oder CFS-UPS-Experimente (Constant Final State) [208] durchgeführt. Für CIS, mit dem nur der Einfluss des Endzustandes untersucht wird, wird statt der Anregungsenergie $h\nu$ die Differenz $h\nu - E_k$ konstant gehalten. Dadurch werden permanent nur Elektronen aus demselben Anfangszustand detektiert. Demgegenüber wird bei CFS die detektierte Energie E_k konstant gehalten (= identische ebene Welle) und nur die Anregungsenergie variiert. Beide Methoden erfordern selbstverständlich eine durchstimmbare UV-Quelle, was praktisch nur an Synchrotronstrahlungsquellen verfügbar ist.

Im hier genutzten Aufbau findet die Detektion in einer reinen 90° -Detektionsgeometrie statt. Weitere Informationen über die elektronische Struktur liefert eine Variation des Detektionswinkels zur Oberfläche (Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy, ARPES bzw. mit UV ARUPS) [209]: Dabei wird ausgenutzt, dass

- die Impulskomponente parallel zur Oberfläche $\vec{k}_{||}$ der Elektronen im Festkörper identisch ist mit der der emittierten Elektronen modulo eines reziproken Gittervektors \vec{G}

$$\vec{k}_{||,int} = \vec{k}_{||,ext} \pm \vec{G}$$

- der Impuls des absorbierten Photons \vec{k}_{ph} gegenüber dem Impuls des Elektrons vernachlässigbar klein ist.

Durch Variation des Detektionswinkels wird auch $\vec{k}_{||}$ variiert, wodurch die rechnergestützte Zuordnung zur Bandstruktur möglich ist.

Ein typischer Messablauf besteht stets zunächst aus Spektren der reinen Oberfläche und anschließender Aufnahmen der Spektren mit Adsorbat. Als Beispiel ist ein Vergleich

von HOPG und C_{60} /HOPG in Abb. 5.10 gezeigt. Im HOPG-Spektrum dominiert die durch resonante Interbandanregung entstehende Komponente [210] bei $13,5\text{eV}$, während näher am Fermi-niveau nur schwach sichtbare π -Zustände erscheinen. Bei Beschichtung mit einem dicken Film dominieren dann die π -Zustände des Adsorbats deutlich; speziell bei Fullerenen sind die Banden bis $4,5\text{eV}$ charakteristisch für den jeweiligen Käfig. Die HOPG-Interbandkomponente verschwindet fast nie gänzlich, da der UV-beleuchtete Bereich auf der Probe größer ist als das Profil des Depositionsstrahls.

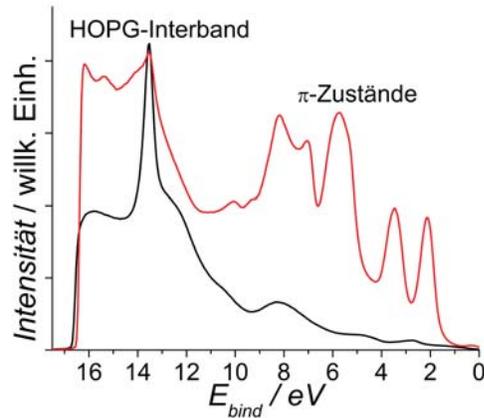


Abbildung 5.10: Vergleich der UP-Spektren von HOPG (schwarz) und eines 100ML dicken Films Buckminsterfulleren (rot); Spektren: S. Ulaß

5.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde von K. Siegbahn [211] (Darstellung auch hier nach [202]) entwickelt und dient zur Untersuchung der Rumpfelektronen von Atomen. Deren Bindungsenergien sind charakteristisch für die untersuchten Elemente, weswegen sich XPS zur Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie eignet. Daher wird XPS häufig auch als ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet. Die Benennung der Emissionsbanden erfolgt hier einfach nach dem emittierenden Orbital. Bei Röntgenanregung kann nicht nur eine einfache Ionisierung stattfinden, es sind auch Röntgenfluoreszenz (X-Ray Fluorescence, XRF) oder Augerprozesse (Augerelektronen, AE) möglich. Die konkurrierenden Prozesse sind in Abb. 5.11 veranschaulicht: Bei XRF wird das angeregte Elektron nicht emittiert, sondern es fällt wieder in den gebundenen Zustand unter Emission eines Röntgenphotons zurück. Bei AE-Emission, die ursprünglich bei Bestrahlung mit energiereichen Elektronen beobachtet wurde [212], wird die durch die Rumpfonisierung entstandene Elektronenlücke durch ein Elektron aus einem höheren Zustand aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird durch die Emission eines weiteren Elektrons kompensiert. Benannt wird die Emission nach der Herkunft der Elektronen in den drei Schritten: beispielsweise bedeutet „C KLL“, dass in einem Kohlenstoffatom zunächst ein Elektron aus der K-Schale emittiert wurde, die entstandene Lücke durch ein L-Schalenelektron aufgefüllt wurde, was zur Emission eines weiteren Elektrons aus der L-Schale geführt hat, welches dann detektiert wurde.

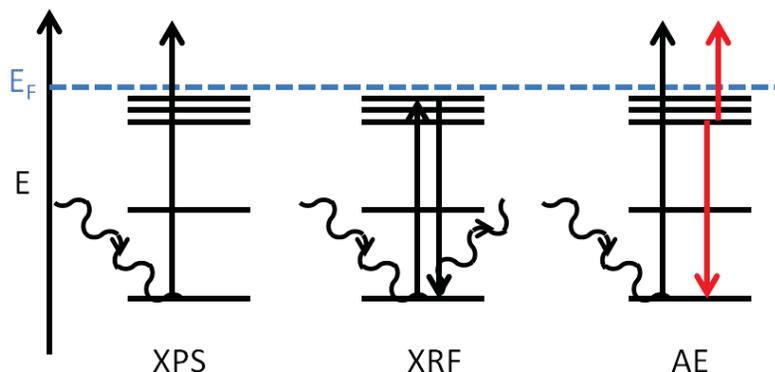


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Prozesse bei XPS, XRF und AE (rot: der eigtl. Auger-Prozess)

Experimentell sind XP- und Augerelektronen einfach zu unterscheiden: die kinetische Energie von ersteren verhält sich linear zur Anregungsenergie $h\nu$, während sie bei letzteren immer gleich bleibt. In der Praxis greift man bei der Zuordnung auf Tabellenwerke zurück, die sowohl Emissionsenergien als auch Wirkungsquerschnitte enthalten. Für XPS waren es im Falle dieser Arbeit die Yeh-Tabellen ([203], [213]), für Augeremission das „Handbook of Electron Spectroscopy“ [214].

Bevor ein XPS quantitativ ausgewertet werden kann, müssen auch hier Sekundärelektronen abgezogen werden. In der Praxis wird hier i.d.R. einfach eine sinnvoll erscheinende Gerade abgezogen. Komplexere Basislinienfunktionen (z.B. die Shirley-Funktion [215]) werden zwar z.T. auch vorgeschlagen, verbessern das Ergebnis aber nicht wesentlich.

Die vollständige Intensität I_i einer XPS-Emissionsbande hängt nicht nur vom Wirkungsquerschnitt σ der Ionisierung und der Stoffmenge n_i des Elements, sondern auch von einer Reihe weiterer Faktoren ab [199][202]:

$$I_i = c\sigma_i\Phi\lambda(E_{k,i})Tn_i$$

Dabei ist c ein Proportionalitätsfaktor, der u.A. vom Abstand zwischen Probe und Spektrometer abhängig ist, weswegen es auch nur sinnvoll ist, Intensitäten entweder innerhalb derselben Messreihe zu vergleichen oder aber auf die Intensität eines Elements zu skalieren. Φ ist ein vom Emissionswinkel abhängiger Winkelverteilungsfaktor:

$$\Phi \approx \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{4} (3\cos^2\Theta - 1) \right]$$

wobei β wiederum von der Kernladungszahl abhängt und beispielsweise in [216] tabelliert ist.

Der Parameter λ ist die von der kinetischen Energie abhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen, die in guter Näherung durch

$$\lambda = \frac{A}{E_k^2} + B\sqrt{E_k}$$

beschrieben ist. Materialgruppenabhängige Werte für die Parameter A und B finden sich beispielsweise in [204]. Dadurch, dass λ sich für alle relevanten Elektronenenergien im Bereich $0,1 - 5\text{nm}$ bewegt, ist die hohe Oberflächensensitivität von XPS sichergestellt. Der Parameter T schließlich ist die Transmissionsfunktion des Analysators. Laut Herstellerangaben ist für den verwendeten EA 125 $T \sim E_k^{0,99}$ [199].

Da die meisten in dieser Arbeit untersuchten Proben dünne Kohlenstofffilme auf HOPG sind, ist eine vollständige stöchiometrische Analyse nicht sinnvoll, da praktisch immer Substratbeiträge im Kohlenstoffsignal enthalten sind. Jedoch kann bei Skalierung auf Kohlenstoff die relative Entwicklung eines Adsorbats, z.B. die Sauerstoffbedeckung als Funktion der Temperatur verfolgt werden.

Zusätzlich zur stöchiometrischen Information bietet XPS auch Zugang zu Information über den chemischen Zustand der Elemente, da die kinetische Energie eine für die Umgebung charakteristische Verschiebung erfährt (Core-Level Shift CLS). Es kann eine Zuordnung zu Ladungszustand, Bindungssituation und Nachbaratomen erfolgen, wobei die CLS durch DFT-Rechnungen unter Anwendung von Koopmans Theorem oder weitergehenden Methoden nachvollzogen werden können. Dies wird die wichtigste Anwendung von XPS in dieser Arbeit sein.

Wie bei UPS sei auch hier das Beispiel der C_{60} -Adsorption auf HOPG gezeigt. Es fällt auf, dass das HOPG-Spektrum deutlich asymmetrisch ist. Nach gängiger Zuordnung [217] entspricht die Hauptkomponente bei niedriger Bindungsenergie dem normalen, graphitischen sp^2 -Kohlenstoff, während die einseitige Verbreiterung bei höheren Bindungsenergien durch verschiedene sp^3 -Defekte zustandekommt. Das Fullerenespektrum ist deutlich symmetrischer und gegenüber Graphit leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben, was auf die Krümmung und einen Hybridisierungscharakter von sp^{2+x} hinweist.

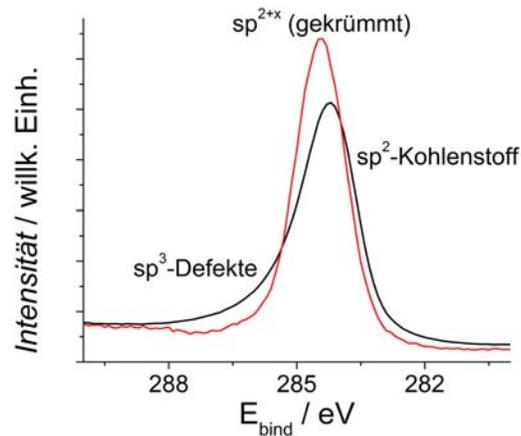


Abbildung 5.12: Vergleich der auf Basislinienhöhe skalierten XP-Spektren von HOPG (schwarz) und eines 500ML dicken Films Buckminsterfullerenen (rot)

5.5 Ramanspektroskopie an Oberflächen

5.5.1 Grundlegendes zur Ramanspektroskopie

Zur Aufklärung der vibronischen Struktur stehen eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung. Häufig werden hierfür die klassischen schwingungsspektroskopischen Methoden wie Infrarotabsorption oder Ramanstreuung eingesetzt. Die DEPO I bietet die Möglichkeit zur Einkopplung eines Ramanspektrometers (Kaiser Optical Systems RXN1, Invictus Excitation Laser, 785nm).

Der Schwingungsramaneffekt kann klassisch durch die Induktion eines Dipolmoments μ_{ind} im behandelten Molekül mit einer Polarisierbarkeit α erklärt werden [218]. Trifft eine Lichtwelle der Frequenz ν_L und der elektrischen Feldamplitude E_0 auf das untersuchte Molekül, so oszilliert das Dipolmoment gemäß

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_L t)$$

Da es sich bei Schwingungen um Auslenkungen des Moleküls aus der stabilsten Geometrie handelt, wird für die Polarisierbarkeit eine Taylorentwicklung bezüglich der Auslenkungen R vorgenommen:

$$\alpha = \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR}(R - R_0) + \mathcal{O}[(R - R_0)^2]$$

Nun sei die Auslenkung R identisch mit der Richtung einer Normalkoordinaten q des Moleküls und die zugehörige Schwingung verhalte sich harmonisch mit der Frequenz ν_q . Dann gilt für das induzierte Dipolmoment:

$$\mu_{ind} = \alpha(R_0)E_0 \cos(2\pi\nu_L t) + \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dR} E_0 q [\cos(2\pi(\nu_L - \nu_q)t) + \cos(2\pi(\nu_L + \nu_q)t)]$$

Aus dieser Gleichung folgen die drei Prozesse, die bei der Ramanspektroskopie beobachtet werden können: Der erste Term repräsentiert eine hochintensive Linie gleichbleibender Frequenz, die Rayleigh-Linie, während die hinteren beiden Terme weniger intensive Linien repräsentieren, bei denen eine Verkleinerung (Stokes) oder Vergrößerung (Anti-Stokes) der Lichtfrequenz stattfinden. Da die simultane Detektion aller Linien wegen der hohen Intensität der Rayleigh-Linie zu einer Übersättigung vieler Detektoren führen würde, wird diese im hier verwendeten Aufbau durch einen Kerbfilter aus dem Spektrum entfernt.

Quantitativ und exakt kann der Ramanereffekt nur mithilfe der Quantenfeldtheorie beschrieben werden. Aus dieser erhält man nach Störungsrechnung zweiter Ordnung die Kramers-Heisenberg'sche Dispersionsformel [219] [220] für den differentiellen Streuquerschnitt (Darstellung und weitere Betrachtung nach [221])

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k k'^3}{16\pi^2 \varepsilon_0^2} \left| \sum_r \left[\frac{(\vec{\mu}^{fr} \cdot \vec{\epsilon}') (\vec{\mu}^{ri} \cdot \vec{\epsilon})}{E_{ri} - \hbar c k} + \frac{(\vec{\mu}^{fr} \cdot \vec{\epsilon}) (\vec{\mu}^{ri} \cdot \vec{\epsilon}')}{E_{ri} + \hbar c k'} \right] \right|^2$$

für die Streuung einer elektromagnetischen Welle mit dem Wellenvektor \vec{k} und der dimensionslosen Einheitspolarisation $\vec{\epsilon}$ in eine Welle mit $\vec{\epsilon}'$ und \vec{k}' . E_{nm} bezeichnet die Ener-

giedifferenz zweier Zustände n und m . In dieser Darstellung ist bereits eine Näherung enthalten: es werden hier nur Wechselwirkungsbeiträge des molekularen Dipolmoments μ berücksichtigt; für den vollständigen Wirkungsquerschnitt müssten auch höhere Multipolbeiträge einbezogen werden. μ^{nm} bezeichnet das Matrixelement des Dipoloperators zwischen zwei Zuständen n und m ; in der obigen Formel bezeichnet i den Anfangs- und f den Endzustand. Die mit r indizierten Zustände, über die summiert wird, sind virtuelle Zwischenniveaus. Was dies bedeutet, wird in Abbildung 5.13A verdeutlicht: Das eingestrahelte Licht regt das Molekül in das virtuelle Niveau an, von wo aus es unter Lichtemission in den höherliegenden (Stokes) oder tieferliegenden (Anti-Stokes) Zustand übergeht. Es ist dabei zu beachten, dass es sich hierbei um einen instantanen Vorgang handelt. Daher stellt es keinen Widerspruch zur Kausalität dar, wenn formal „zuerst“ ein Photon emittiert und dann das eingestrahelte Photon absorbiert wird, wie es im Feynman-Graphen in Abb. 5.13C [222] dargestellt wird.

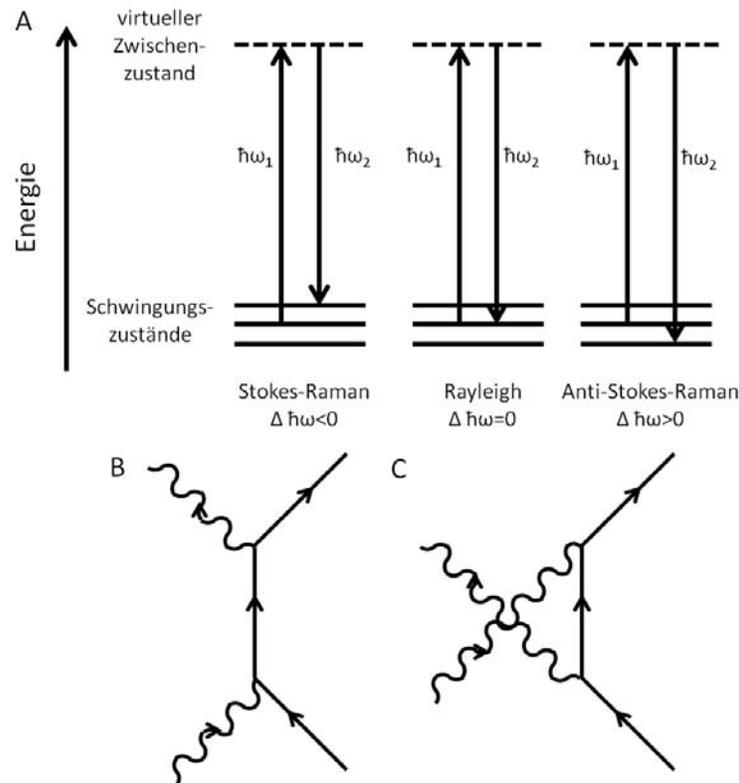


Abbildung 5.13: A: Darstellung von Rayleigh- und Ramanstreuung mit Energieniveaus; B: Feynman-Diagramm für die in A gezeigten Prozesse; C: Feynman-Diagramm für den Fall eines unter den Schwingungszuständen liegenden virtuellen Niveaus

Die Analogie zur klassischen Betrachtung kann hergestellt werden, wenn die relative Streuintensität unter Einbeziehung der dynamischen Polarisierbarkeit $\alpha_{nm}^{fi}(\omega_a, \omega_b)$ erfolgt. Diese gibt in dieser Darstellung die Fähigkeit einer (kartesischen) Dipolkomponente

μ_n zur Induktion einer Dipolkomponente μ_m (und umgekehrt) wieder:

$$\alpha_{nm}^{fi}(\pm\omega_a, \pm\omega_b) = \sum_r \left[\frac{\mu_n^{fr} \mu_m^{ri}}{E_{ri} \mp \hbar\omega_a} + \frac{\mu_m^{fr} \mu_n^{ri}}{E_{ri} \mp \hbar\omega_b} \right]$$

Für eine genauere Betrachtung müssten natürlich auch hier höhere Multipole berücksichtigt werden. Damit erhält man die absolute Ramanintensität für eine Moleküldichte N :

$$\frac{I(\vec{k}')}{I_0} = \frac{Nk'^4}{16\pi^2\epsilon_0^2} \epsilon_n^* \epsilon_m \epsilon_k' \epsilon_l^* \alpha_{nm}^{fi}(\omega, -\omega') \alpha_{kl}^{fi}(\omega, -\omega')$$

Wendet man nun die Born-Oppenheimer-Näherung auf die Polarisierbarkeit an, ermöglicht dies eine Betrachtung in Analogie zur obenstehenden klassischen Herleitung.

5.5.2 Besonderheiten bei Oberflächen

Die klassischen schwingungsspektroskopischen Methoden, IR- und Ramanspektroskopie, sind beide eher für die Untersuchung des Bulks als für Oberflächen geeignet. Unseren eigenen Erfahrungen zufolge sind beispielsweise bei Fullerenen sinnvolle Aufnahmen von Ramanspektren erst ab einer Filmdicke von ca. 100 Monolagen möglich. Daher muss hier teilweise zu Hilfsmethoden gegriffen werden, wenn die Herstellung dicker Filme nicht möglich oder zielführend ist.

Eine mögliche Abhilfe ist der Resonanzramaneffekt, der z.B. bei Kohlenstoffnanoröhren [223] ausgenutzt werden kann: Dabei wird durch die Laseranregung anstelle eines virtuellen Zwischenniveaus ein realer Zustand des untersuchten Systems getroffen, was die Intensität bedeutend erhöht. Besitzt nun das Substrat an dieser Stelle keine Resonanz, ist eine deutliche Unterscheidung möglich.

Falls keine Resonanz vorliegt, kann die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) eingesetzt werden. Der grundlegende Effekt wurde von Fleischmann et al. [224] auf Silber erstmals beschrieben, kann aber auch auf Gold oder Kupfer [225] ausgenutzt werden. Bei SERS wird ein dünner Film des zu untersuchenden Moleküls auf eine nanostrukturierte Oberfläche, bestehend z.B. aus nanoskaligen Pyramiden oder Drähten, aufgetragen und dann klassisch ramanspektroskopisch vermessen. In den Vertiefungen der jeweiligen Nanostruktur tritt dann eine Feldverstärkung [226] auf, durch die eine bedeutend höhere Streuintensität erzielt werden kann. Relativ verlässlich erreichbar sind Verstärkungen im Bereich 10^6 [225]. Strahlt man mit der Plasmafrequenz des Substrats ein, so sind größere Verstärkungen möglich. Publiziert wurde beispielsweise 10^{10} in [227]. In SERS-Spektren sind auch häufig zusätzliche Linien zu beobachten, die beim isolierten Molekül z.B. in der Gasphase nicht zu sehen wären; dies hat die Ursache, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat zu einer Symmetrierniedrigung beim Molekül führen kann, wodurch bis dahin verbotene Übergänge erlaubt werden.

Erfolgreich angewandt wurde SERS z.B. bei Fullerenen: da hier anfangs noch keine großen Mengen zur Verfügung standen, wurde SERS hier bei frühen vibronischen Charakterisierungen [228] eingesetzt.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden Experimente mit verschiedenen Substrattypen durchgeführt; die besten Ergebnisse, die in dieser Arbeit auch

ausschließlich Verwendung finden, wurden mit den mittlerweile nicht mehr erhältlichen Klarite-Substraten, die Goldnanopyramiden als Strukturmotiv besaßen, erhalten. Dabei ist stets zu beachten, dass durch die lokale Umgebung der strukturierten Oberfläche punktuell abweichende Schwingungsbanden auftreten können; verwertbar ist eine SERS-Bande also nur, wenn sie an verschiedenen Orten auf den Filmen unabhängig beobachtet wurde.

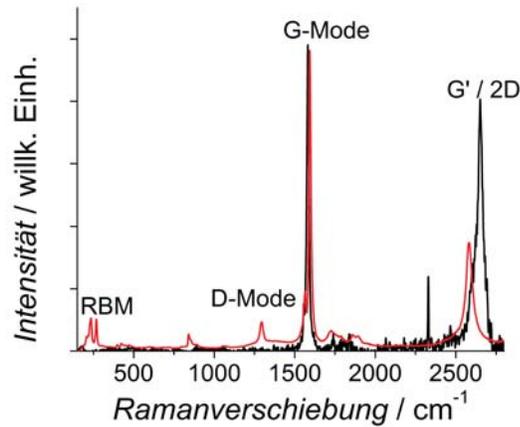


Abbildung 5.14: Vergleich der Ramanspektren von HOPG (schwarz) und einer Mischung metallischer CNTs (rot), skaliert auf die G-Mode

Als Beispiel sei in diesem Fall der Vergleich der Ramanspektren von HOPG und metallischen CNTs gezeigt (siehe Abb. 5.14). Es existieren eine Reihe spezifischer Schwingungsmoden, anhand derer graphitähnliche Systeme vibronisch charakterisiert werden [229][230]:

- Beiden gemeinsam ist die G-Mode (graphitartige Mode). Hierbei handelt es sich um eine kollektive Streckschwingungsmode, die in dieser Form nicht nur bei Ringen, sondern auch bei amorphen Ketten auftritt.
- Eine weitere wichtige Mode ist die D-Mode (Defektmode). Dies ist eine zur Graphitebene transversale Mode, die durch Terminierungen aller Art hervorgerufen wird, seien es Punktdefekte oder auch Stufenkanten. Da eine solche Mode im HOPG-Spektrum hier nicht zu sehen ist, kann dies als Beweis gewertet werden, dass dieser wirklich defektarm ist. Bei GNRs würde wiederum aufgrund des hohen Terminierungsanteils eine hochintensive D-Mode zu sehen sein.
- Bei CNTs treten die charakteristischen radialen Atmungsmoden (Radial Breathing Modes, RBM) auf. Diese hängen in guter Näherung ausschließlich vom Durchmesser d ab: $\tilde{\nu} = C/d$, wobei für isolierte SWCNTs $C = 248\text{cm}^{-1}$ [231] gilt.
- Die letzte charakteristische Mode ist die G'-Mode („zweite graphitartige Mode“, veraltet) bzw. 2D-Mode (D-Mode 2.Ordnung, neuere Nomenklatur). Diese tritt

bei der doppelten Wellenzahl der D-Mode auf und kommt durch simultane Anregung zweier Phononen gegensätzlichen Impulses zustande. Durch Kopplung mit elektronischen Bändern kann es hier zu charakteristischen Aufspaltungen kommen.

5.6 Mikroskopische Methoden

Zur Charakterisierung der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen können über die früher gezeigten Transfermethoden quasi in situ und ex situ verschiedene mikroskopische Methoden eingesetzt werden. Um Mikroskopie auf sinnvollen Längenskalen, d.h. im unteren Nanometerbereich, betreiben zu können, kann keine mechanische Bewegungsmethode für Probe bzw. Detektor mehr angewandt werden, sondern es kommen stets Piezoelemente zum Einsatz. Diese basieren auf dem von Pierre Curie entdeckten piezoelektrischen Effekt: besitzt die Struktur eines Kristalls kein Inversionszentrum, so führt das Anlegen einer Spannung zu einer Deformation des Kristalls, was dadurch zustande kommt, dass sich die Atome im Kristall gemäß ihrer Polarisierung verschieben. Dadurch wird eine hochpräzise Steuerung möglich.

5.6.1 Rastertunnelmikroskopie

Aufnahmen mit Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) wurden für diese Arbeit von L. Gerhard (Abt. W. Wulfhekel, Institut für Nanotechnologie, KIT) mit einem selbstgebauten UHV-Mikroskop erstellt.

Diese von Binnig und Rohrer [232] entwickelte Methode nutzt den quantenmechanischen Tunneleffekt zur Abbildung der Oberfläche aus: befindet sich ein Teilchen mit einer bestimmten Energie auf einer Seite einer Energiebarriere, so könnte es diese im klassischen Falle nur überwinden, wenn seine Energie größer wäre als die Barriere. In der Quantenmechanik besitzt das Teilchen hingegen eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die Barriere zu durchtunneln, selbst wenn seine Energie geringer ist.

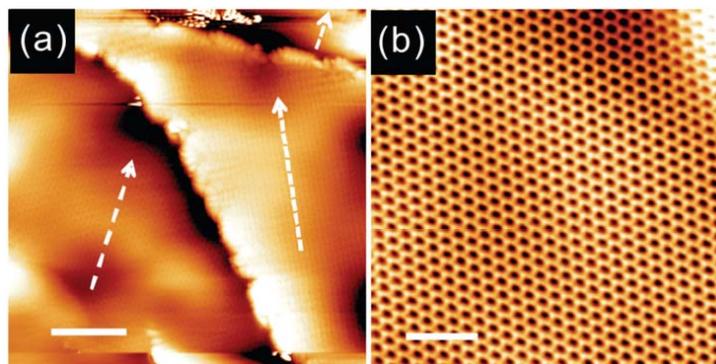


Abbildung 5.15: Beispiel: STM-Aufnahme von a) stickstoffdefektiertem Graphen und b) reinem Graphen auf Cu(111); genehmigter Nachdruck aus [233]

Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 5.16A gezeigt: zwischen einer piezoelektrisch verschiebbaren Metallspitze und der zu untersuchenden Oberfläche im Abstand s wird eine

Tunnelspannung V_T angelegt und der entstehende Tunnelstrom I_T vermessen. Dieser hängt von der Austrittsarbeit φ der Probe in der Form $I_T \sim V_T \exp(-s\sqrt{\varphi})$ ab. Idealerweise sollte die Spitze nur ein einzelnes Atom an ihrem Ende besitzen, was bei weichen Metallen bereits durch einfaches Abschneiden eines Drahtes erreicht werden kann. Um nun ein Bild der Oberfläche zu erhalten, wird die Spitze entweder in konstanter Höhe oder bei konstantem Tunnelstrom in Linien über einen rechteckigen Bereich der Oberfläche geführt. Möglich sind hier Auflösungen bis in den atomaren Größenordnungsbereich. Es ist allerdings nötig, dass die Oberfläche bei der eingestellten Temperatur leitfähig ist, da sie sich sonst auflädt und der Tunnelstrom zum Erliegen kommt.

Bei genauerer Betrachtung ist der Tunnelstrom nicht nur von der Austrittsarbeit φ , sondern von den lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe abhängig. Dies war schon vor der Entwicklung von STM in nichtlokaler Weise bekannt [234] und wurde lokal erstmals an Gold gezeigt [235]. Das Verfahren wird als Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) bezeichnet: variiert man die Tunnelspannung V_T , so erhält man die Zustandsdichte der Probe durch eine Auftragung von dI_T/dV_T über V_T . Mit dieser Methode ist sogar die Bestimmung lokaler Bandlücken möglich, da abhängig von der Polarität von V_T sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände der Probe spektroskopiert werden können.

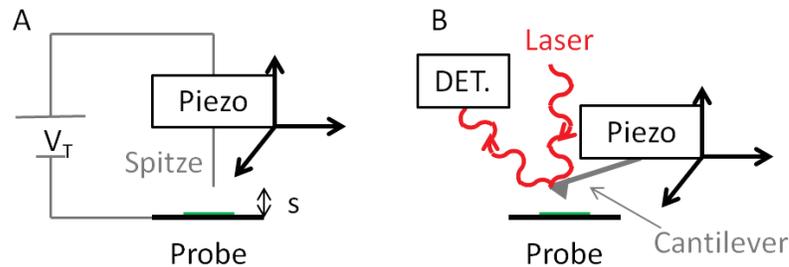


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung von A: Rastertunnelmikroskop und B: Rasterkraftmikroskop

5.6.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Für Aufnahmen mit Rasterkraftmikroskopie steht in der Abteilung ein kommerzielles Gerät zur Untersuchung an Luft (Autoprobe CP2, Veeco Instruments mit HALCYONICS Micro 40-Treiber) zur Verfügung. Die Aufnahmen wurden von A. Schulz, T. Rother und A. Böttcher erstellt.

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) wurde von Binnig, Quate und Gerber [236] entwickelt und misst im Gegensatz zu STM keine Ströme zwischen Spitze und Probe, sondern direkt die attraktive bzw. repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche. Der hierfür nötige Aufbau ist in Abb. 5.16B gezeigt: Die Spitze ist hier an einem Federbalken (Cantilever) befestigt, dessen Rückseite reflektierend beschichtet ist. Diese wird mit einem Laser bestrahlt; wird nun die Spitze mehr bzw. weniger stark von der Oberfläche angezogen, so verändert sich die Position des Laserreflexes, die dann das Bild ergibt.

Auch hier gibt es zwei Varianten: es kann entweder die Höhe oder die wirkende Kraft kon-

stant gehalten werden, wobei bei den hier gezeigten Aufnahmen letzteres getan wurde. Mit dem hier verwendeten Gerät erhält man effektive Auflösungen bis ca. 20nm. Prinzipiell sind mit dieser Methode atomare Auflösungen, die sogar über STM hinausgehen, möglich; hierfür muss die Spitze im UHV mit mehreren verschiedenen Legierungslagen beschichtet und mit einem einzelnen CO-Molekül funktionalisiert werden (siehe z.B. [237]).

5.6.3 Photoemissionsmikroskopie (SPEM)

Zur Aufnahme von Photoemissionsmikroskopiebildern wurde die „ESCA Microscopy Beamline“ am Synchrotron Elettra/Trieste genutzt [238].

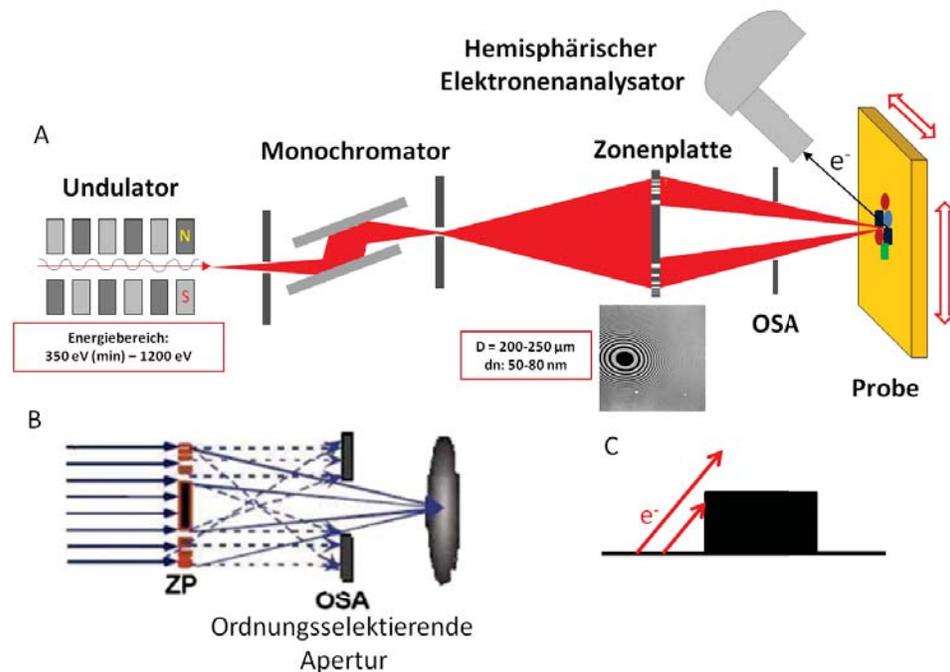


Abbildung 5.17: A: Aufbau der ESCA Microscopy Beamline; B: Detailskizze zur Funktionsweise der Ortsauflösung mit ZP-OSA-System; engl. Original zur Verfügung gestellt v. L. Gregoratti; C: zur Schattenbildung führender Elektroneneinfang

Photoemissionsmikroskopie (Scanning photoelectron emission microscopy, SPEM, oder Photoelectron emission microscopy, PEEM) ist die ortsaufgelöste Variante der Photoelektronenspektroskopie [239][240]. Im Falle der Verwendung von XPS wird sie manchmal auch als ESCA-Mikroskopie bezeichnet, da diese Methode zur Untersuchung der topographischen Verteilung der chemischen Zusammensetzung dient. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 5.17A skizziert und funktioniert wie folgt:

- Die Strahlungserzeugung selbst erfolgt durch einen Undulator. Dieser ist eine Rei-

henschaltung mehrerer Dipolmagnete, der die Elektronen aus dem Synchrotron in eine Oszillationsbewegung versetzt, wodurch Röntgenstrahlung im Bereich 350-1200eV erzeugt wird

- Die gewünschte Photonenenergie wird durch einen sphärischen Rastermonochromator (Spherical Grating Monochromator)[241] erzeugt. Dieser nutzt aus, dass Röntgenbeugung wellenlängenabhängig ist; nach doppelter Beugung können somit einzelne Strahlen definierter Energie erhalten werden. Diese wird am Elettra nach Einstellung mit einer Goldprobe geprüft, bevor Spektren aufgenommen werden.
- Da keine geeigneten direkten Röntgenlinsen zur Verfügung stehen, muss die Ortsauflösung ebenfalls durch Beugung vorgenommen werden. Ausgenutzt wird hierbei die klassische Beugung am Mehrfachspalt: Fällt Licht auf Spalte mit Breiten in der Größenordnung seiner Wellenlänge, so bildet es Beugungsmuster aus. Da ein kreisförmiger Lichtfleck wünschenswert ist, werden hier keine vollständigen Spalte, sondern eine Fresnel'sche Zonenplatte (ZP) mit kreisförmigen Einfräsungen verwendet. Anschließend wird, wie in Abb. 5.17B dargestellt, durch eine Ordnungs-Selektierende Apertur (OSA) das Beugungsmaximum 1.Ordnung ausgewählt. Dadurch werden Ortsauflösungen von 120nm erreicht.
- Die piezoelektrisch verschiebbare Probe steht hier im Winkel von 90° zum Strahl und 45° zum Detektor. Dieser Aufbau stellt einerseits sicher, dass immer ein kreisrunder Bereich beleuchtet wird, um Asymmetrien im Bild zu vermeiden, lässt aber Schattenbildung durch Elektroneneinfang zu (Abb. 5.17C), da hoch herausragende Inseln auf der Oberfläche die Elektronen am Verlassen hindern können.
- Der Analysator funktioniert prinzipiell wie der in Kap. 5.4.1 gezeigte, abgesehen davon, dass hier anstelle von Channeltrons 40 Mikrokanalplattendetektoren verbaut sind. Jeder einzelne detektiert Elektronen mit einer geringfügig anderen Energie, wodurch im erhaltenen Bild prinzipiell jeder Pixel ein Spektrum mit 40 Punkten darstellt. Die Extraktion dieser Spektren kann genutzt werden, um lokale Spektren an Orten zu erhalten, die nur eine kurze Bestrahlungszeit aushalten.

5.7 Quantitative Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

5.7.1 Allgemeines Grundprinzip

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist ein Verfahren zur Strukturbestimmung von Ionen in der Gasphase. Sie wurde in den 1960er Jahren von McDaniel und Martin [242][243] entwickelt und hat sich zu einem weitverbreiteten sensorischen Verfahren entwickelt [244]. Gekoppelt mit Massenspektrometern erlaubt sie die simultane Bestimmung von Masse und Ionenstruktur. Es existieren mittlerweile viele Varianten von IMS-Experimenten. Der klassische Aufbau ist die Driftzeitionenmobilitätsspektrometrie (Drift Time IMS, DTIMS bzw. DIMS). Hierbei werden Ionen mit einem elektrischen Feld \vec{E} durch eine mit einem Stoßgas gefüllte Driftzelle gezogen und nach ihren Stoßquerschnitten aufgetrennt, da kompaktere Ionen bei gleichem m/z -Verhältnis schneller als solche mit einer ausladenden Struktur durch das Gas gezogen werden (siehe Abb. 5.18, [245]) und daher

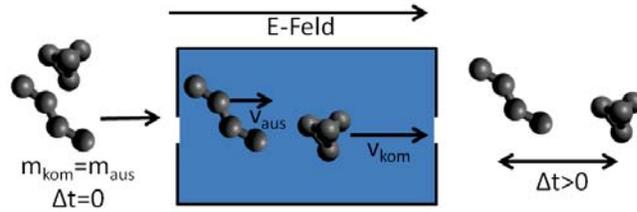


Abbildung 5.18: Auftrennung zweier gleich schwerer Molekülkationen durch eine Driftzelle in kompakte und ausladende Struktur

einen Driftzeitunterschied Δt erhalten.

Für ein schwaches elektrisches Feld $|\vec{E}| < 10 \text{ V/cm}$ können etwaige Effekte der Orientierung der Ionen vernachlässigt werden. Dann beträgt die Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d eines Molekülions

$$\vec{v}_d = K \vec{E}$$

mit der Mobilität K . Um mit dieser Geschwindigkeit eine Zelle der Länge L zu durchdriften, benötigt das Ion folglich die Driftzeit $t_d = L/v_d$. Die Mobilität lässt sich dann in dieser Zelle, wenn das Feld durch eine Spannung $U = LE$ erzeugt wird, gemäß folgender Relation bestimmen:

$$K = \frac{L^2}{t_d U}$$

Diese Methode besitzt folglich den Vorteil, parameterfrei zu sein. Die Mobilität K hängt nun davon ab, wie viele Kollisionen des Ions mit dem Stoßgas auf dem Weg durch die Zelle stattfinden. Diese lassen sich durch Anwendung des Fick'schen Gesetzes und Anwendung der kinetischen Gastheorie [246] modellieren. Liegt nun eine Stoßteilchenzahldichte N vor, so besitzt ein Ion der Ladung q , das bezüglich des Stoßgases die reduzierte Masse μ besitzt, die Mobilität

$$K = \frac{3q}{16N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T_{eff}}} \frac{1}{\Omega_D(T_{eff})}$$

Dabei ist Ω_D der Stoßquerschnitt, der zur theoretischen Modellierung benötigt wird, worauf im übernächsten Unterkapitel näher eingegangen wird. Wie angedeutet ist er von der effektiven Temperatur T_{eff} abhängig, die die thermische Energie der Ionen sowie einen Energiebeitrag des elektrischen Feldes wiedergibt. Im Falle schwacher Felder kann dieser jedoch vernachlässigt werden.

5.7.2 Travelling Wave IMS

Für die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurde keine klassische Driftzellen-IMS angewandt, sondern die sog. Travelling Wave IMS (Gerät: Waters Synapt G2-S HDMS) [247] [248]. In dieser Methode wird durch eine Serie hintereinandergeschalteter Ringelektroden eine Potentialwelle mit der Wellengeschwindigkeit \vec{s} parallel zur Ionenbewegung erzeugt, die die Ionen durch die Zelle trägt. Dadurch erhält man nicht mehr wie zuvor

eine Driftzeitabhängigkeit $t_d \sim 1/K$, sondern stattdessen eine Transitzeit [249]

$$t_t = \frac{Ls}{(KE)^2}$$

Diese bedarf, da die Wellengeschwindigkeit hier nur als relativer Parameter eingestellt werden kann, einer Kalibrierung. Das hier verwendete Gerät enthält zur Massendetektion im Anschluss ein TOF (Gesamtaufbau Abb. 5.19), wodurch in sehr kurzer Zeit ein großer Massen- und Mobilitätsbereich untersucht werden kann. Die Ionisierung erfolgt hier durch einen Stickstofflaser (355nm, Laser Desorption Ionisation, LDI), während im ursprünglichen Aufbau [248] Elektrosprayionisierung (ESI) verwendet wurde. Die erzeugten Ionen wurden durch eine Ionenführung fokussiert und durch einen Quadrupol, der die Vorselektion einer einzelnen Masse erlaubt, geleitet. Dann gelangen sie durch eine Falle, in der kollisionsinduzierte Dissoziation (Collision Induced Dissociation, CID) vorgenommen werden kann, in die eigentliche TWIMS-Kammer, die hier mit Stickstoff gefüllt ist. Nach der Driftzeitauftrennung werden sie durch das Reflektron-TOF massenselektiert zum Detektor geleitet.

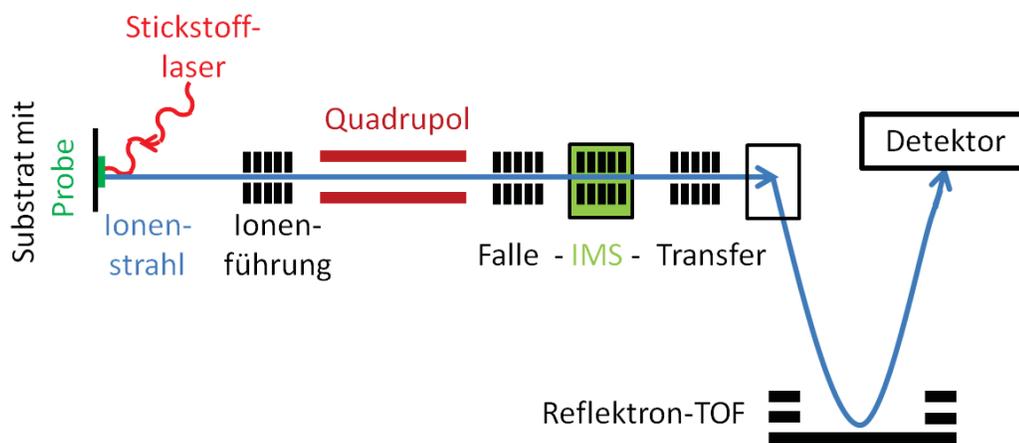


Abbildung 5.19: Reduzierte Darstellung des TWIMS Synapt HDMS nach [248]

5.7.3 Berechnung von Stoßquerschnitten

Zur Berechnung eines Stoßquerschnitts ist zunächst ein Strukturvorschlag nötig. Dieser wird mittels DFT wie in Kap. 5.1 beschrieben optimiert. Ausgehend von der optimierten Struktur können dann verschiedene Näherungsverfahren angewandt werden. Die einfachste und für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme völlig hinreichende Methode ist die Projektionsnäherung [250]. Dabei wird das Molekül aus ca. 10000 zufällig gewählten Richtungen auf eine Ebene abgebildet; der Mittelwert der erhaltenen Flächeninhalte ist der gesuchte Stoßquerschnitt. Diese Methode ist dann hinreichend, wenn das Molekül annähernd eine konvexe Form hat. Ist dies nicht mehr der Fall, so würde sich die Benutzung der Trajektorienmethode [251][252] empfehlen. Diese berechnet für das Stoßgas Helium Querschnitte durch die Verwendung eines Kollisionsintegrals bzgl. Helium-

5.7 Quantitative Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

Ablenkungswinkel in Verbindung mit einem Lennard-Jones-Wechselwirkungspotential zwischen Helium und Ion. Zur Berechnung von Stoßquerschnitten wurde das von M. F. Jarrold entwickelte Mobcal-Programm genutzt.

Zur quantitativen Unterscheidung sollten die berechneten Querschnitte sich idealerweise um mindestens 5% unterscheiden. Ist dies nicht der Fall, kann aber immer noch eine Aussage getroffen werden, da in einigen der in dieser Arbeit untersuchten Fälle auf dem klassischen Syntheseweg hergestellte Kandidatenmoleküle zum Vergleich mit den Fragmentierungsprodukten zur Verfügung standen. Waren hier die Drift- bzw. Transitzeiten von Fragment und Referenzmolekül identisch oder verschieden, ermöglichte dies ebenfalls eine verwertbare Aussage darüber, ob das gewünschte Molekül durch die Fragmentierung erreicht wurde oder nicht.

6 Bestimmung der Graphit-Interlagenkohäsionsenergie aus PAK-Bindungsenergien auf HOPG

6.1 Grundlegender Ansatz

Eine fundamentale Frage bei der Untersuchung von Graphit ist die nach der Kohäsionsenergie zwischen den Graphenschichten. Die Bestimmung dieser Energie stellt jedoch sowohl Theorie als auch Experiment vor große Herausforderungen, was dazu führt, dass zwischen den veröffentlichten Werten große Diskrepanzen bestehen [171]: die theoretisch berechneten Werte bewegen sich je nach Methode zwischen $0,6\text{meV}$ und $87,8\text{meV}$ Bindungsenergie pro Kohlenstoffatom, wobei die Tiefstwerte mit DFT ohne van der Waals-Korrektur erhalten wurden. Hochpräzise Random Phase-Approximation-Berechnungen [253] sowie die in Kap. 5.1 erwähnte Kombination aus PBE-Funktional, der Tkatchenko-Scheffler-van der Waals-Korrektur mit Self-consistent screening und Vielkörperdispersion, die beide für die Bindungs- und Schichtabstände korrekte Werte liefern [171], ergeben dabei beide 48meV/C . Es existieren deutlich weniger experimentelle Werte, die sich wiederum zwischen 31meV/C und 64meV/C bewegen. Der Minimalwert wurde mit einem mesoskopischen Ansatz erhalten [254], bei dem ein Graphitstück auf einem anderen durch Pressen mit SiO_2 unter einer AFM-Spitze deformiert wurde. Dieselben Autoren veröffentlichten später Messungen zur Spaltungsenergie von Graphit [255], die einen Anteil von 64meV/C ergeben und begründen den Unterschied mit Fehlern in der Modellierung ihrer früheren Experimente.

In der temperaturprogrammierten Desorptionsspektroskopie werden Aktivierungsenergien für die Desorption von Molekülen bestimmt, die in guter Näherung identisch mit den Bindungsenergien zwischen Adsorbat und Oberfläche sind. Betrachtet man nun PAKs als H-terminierte Ausschnitte aus dem Graphengerüst, wäre eine Bestimmung der Interlagenkohäsionsenergie derart möglich, dass die Bindungsenergien verschieden großer PAKs zu Graphit gemessen werden und aus der Größenabhängigkeit auf das formal unendliche Graphitgerüst extrapoliert wird. Dabei muss allerdings sichergestellt sein, dass die PAKs auch wirklich planar auf der Graphitoberfläche aufliegen. Es existiert bereits eine solche Untersuchung mit kleinen PAKs [256], in der die Aktivierungsenergien der Desorption von Benzol, Naphthalin, Coronen und Ovalen zu HOPG gemessen wurden. Die Messreihe enthält allerdings einen groben Fehler: bei Coronen und Ovalen wurde die Multilagensorption als Monolagensorption fehlinterpretiert, weswegen die Bindungsenergien für diese beiden Moleküle zu niedrig sind.

Das Ziel der im Folgenden gezeigten Untersuchungen ist also ein verlässlicher, TPD-basierter Wert für die Kohäsionsenergie. Es werden Bindungsenergien einer Reihe größerer

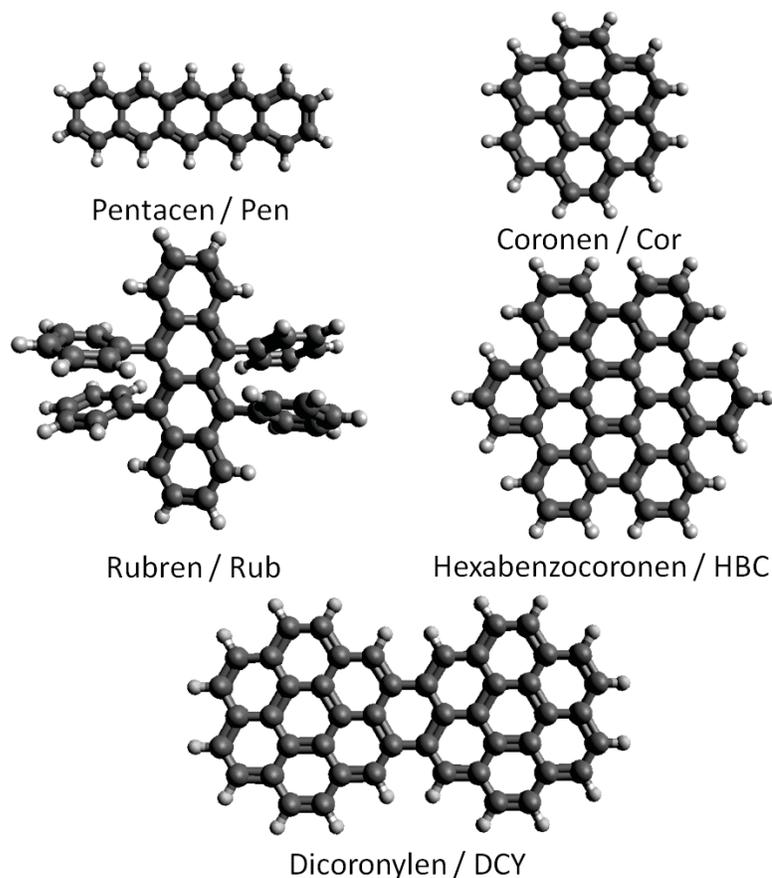


Abbildung 6.1: Strukturen von Pentacen, Coronen, Rubren, Hexabenzocoronen und Dicoronylen

PAKs zu HOPG gemessen und dann ebenfalls auf Graphit extrapoliert. Dabei ist es wichtig, zwischen mit Wasserstoff abgesättigten Randatomen und nur an andere Kohlenstoffatome gebundenen Zentralatomen zu unterscheiden, weswegen die Anpassung entsprechend modifiziert werden muss, sodass möglichst allgemeingültige Werte für die Bindungsenergien $E_{bind,C-Graphit}$ und $E_{bind,CH-Graphit}$ erhalten werden. Gegenstand der Untersuchung sind die in den Abb. 6.1 und 6.2 dargestellten PAKs Pentacen $C_{22}H_{12}$ (im Folgenden mit Pen abgekürzt, Fluka, 99, 7%), Coronen $C_{24}H_{12}$ (Cor, Sigma-Aldrich, 97% bzw. 99%), Rubren $C_{42}H_{28}$ (Rub, Acros, 99%), Hexabenzocoronen-42 $C_{42}H_{18}$ (HBC, synthetisiert vom AK Narita, MPI Mainz, nach [257]), Dicoronylen $C_{48}H_{24}$ (DCY, Kentax, 97%) sowie die C_{60} -PAKs $C_{60}H_{22}$ (hexagonal-trapezoides C_{60} , HTC, AK Narita nach [258]), $C_{60}H_{22}$ (triangular C_{60} , TRC, AK Narita nach [259]) und das „Fullerenschnittmuster“ $C_{60}H_{30}$ (Fullerenepräkursor C_{60} , FPC, AK Amsharov, Universität Erlangen, nach [260]).

Die Vorgehensweise war für alle PAKs identisch: zunächst wurden TPD-Messreihen bei konstanter Heizrate unter Variation der deponierten Ionendosis durchgeführt, um die Eignung der Bestimmungsgleichungen zu prüfen und die für eine Monolage nötigen Ionendosen zu bestimmen. Diese berechnen sich aus dem integrierten Ionenstrom und der

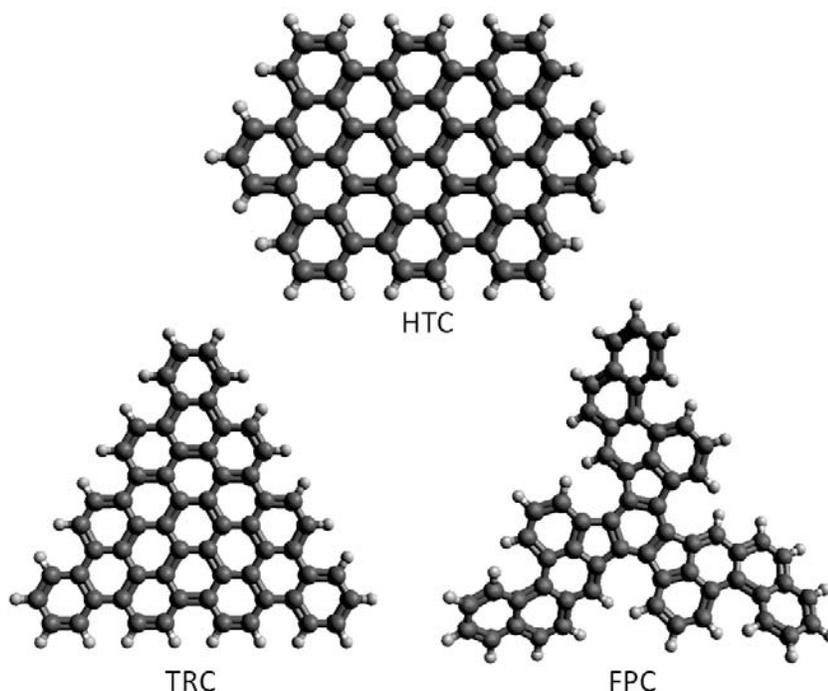


Abbildung 6.2: Strukturen von HTC, TRC und FPC

beschichteten Fläche. Da der Ionenstrahldurchmesser bei dem hier verwendeten Aufbau ca. 3mm beträgt, entspricht 1nAmin etwa 10^{13}Ionen/cm^2 . Bei HTC und TRC konnten nur sehr kleine Ionenströme erhalten werden, weswegen diese durch direkte Knudsenefusion aufgetragen wurden.

Betrachtet man nun die so erhaltenen Bedeckungsabhängigkeiten (siehe Abb. 6.3), so findet man für die meisten Spezies ein klassisches Desorptionsverhalten erster Ordnung, d.h. keine systematische Verschiebung des Desorptionsmaximums als Funktion der Bedeckung im Submonolagenbereich. Die zur Multilagenbildung benötigten Ionendosen bewegen sich meist in Größenordnungen zwischen $1 \cdot 10^{14}$ und $2 \cdot 10^{14}\text{Ionen/cm}^2$, die zu den relativen Molekülgrößen passen. Zwei Substanzen sind jedoch auffällig: Pentacen (Pen) und Rubren (Rub).

Bei letzterem steigt das Maximum systematisch als Funktion der Bedeckung von 445K auf 475K an. Dies zeigt, dass hier eine zusätzliche Wechselwirkung beteiligt sein muss: da Rubren nicht planar ist, sondern durch seine abgewinkelten Phenylringe (siehe Abb. 6.1) eine signifikante Ausdehnung in Richtung der Flächennormalen besitzen muss. Daher findet hier wahrscheinlich eine deutliche laterale Wechselwirkung statt, was auf anderen Oberflächen zu einer gut charakterisierten Aggregatbildung (siehe z.B. [261]) führt. Für HOPG wurde mit STM bereits gezeigt, dass sich die Tetraceneinheit parallel zur Oberfläche ausrichtet [262][263], die laterale Wechselwirkung muss also primär über die Phenylringe stattfinden.

In den Pentacenspektren fällt auf, dass die zur Multilagenbildung nötige Ionendosis fast viermal so groß wie bei Coronen ist, obwohl das Molekül nur zwei Kohlenstoffatome weniger enthält. Dies deutet an, dass hier eine andere Adsorptionsgeometrie vorliegen kann:

6 Bestimmung der Graphit-Interlagenkohäsionsenergie aus PAK-Bindungsenergien

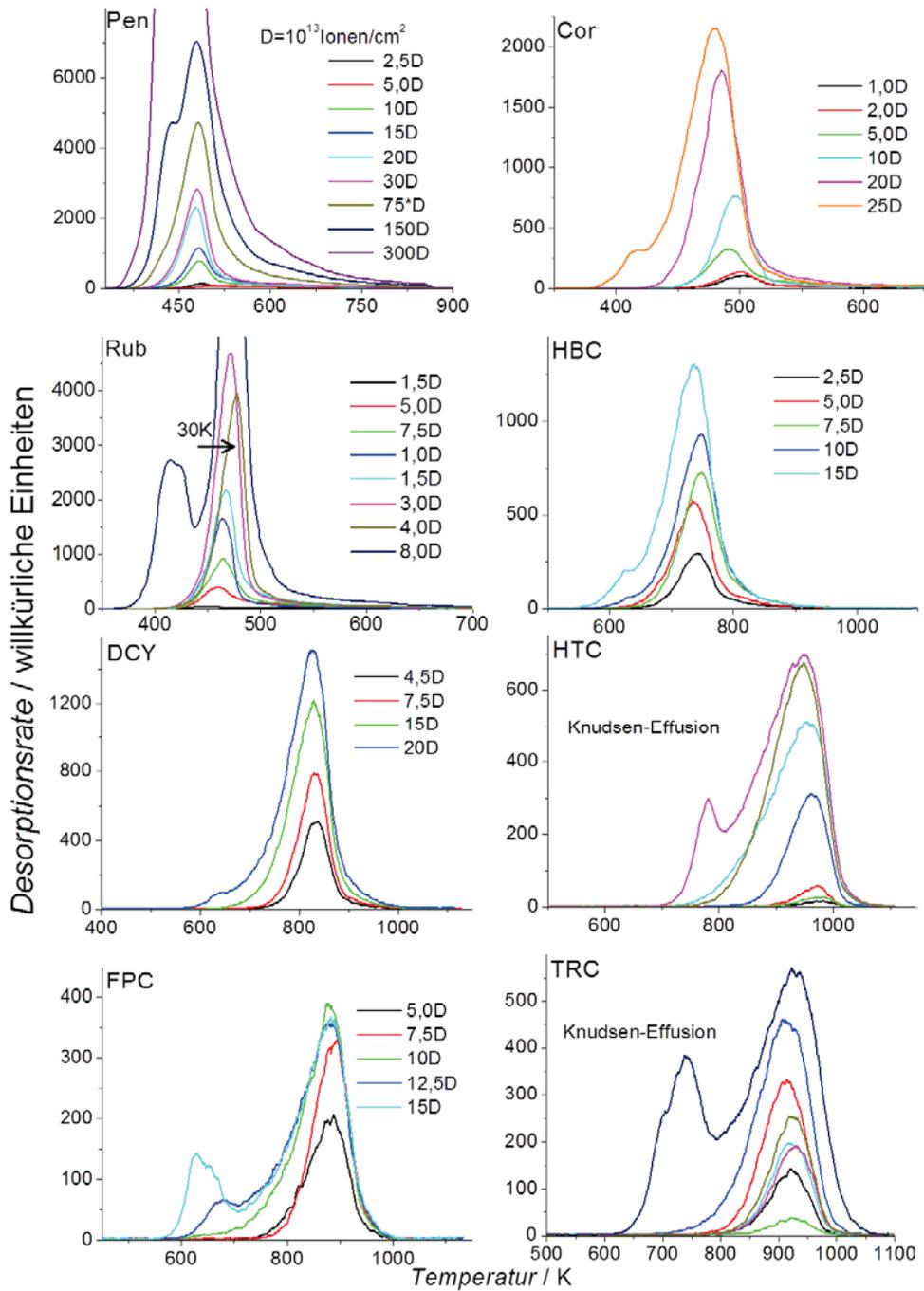


Abbildung 6.3: Bedeckungsabhängige TPD-Messreihen für sämtliche untersuchten PAKs auf HOPG mit der effektiven Heizrate $\beta \approx 4,2 \text{ K/s}$

während die meisten anderen PAKs flach auf der HOPG-Fläche liegen, ist bei Pentacen nachgewiesen worden, dass es ein stehendes Fischgrätenmuster (herringbone) ausbildet, wenn die Bedeckung eine abgesättigte Monolage erreicht [264], was eine bezüglich der benötigten Oberfläche engere Packung der Moleküle erlaubt.

Daher ist die Heizratenvariation für Rubren auf jeden Fall nicht anwendbar und bei Pentacen mit etwas Vorbehalt zu betrachten. Für alle anderen untersuchten Moleküle kann sie ohne Bedenken genutzt werden.

6.2 Bindungsenergien aus Heizratenvariation

Es wurden für alle zuvor geschilderten PAKs TPD-Spektren von Submonolagenfilmen bei verschiedenen Heizraten aufgenommen und die in Kap. 5.3.1 geschilderte Auftragung vorgenommen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es sich bei nahezu allen gezeigten Messreihen um Reproduktionsmessungen handelt, d.h. alle Substanzen außer HTC und TRC waren bereits mit manueller Kalibrierung vermessen worden und wurden mit der präziseren automatischen Kalibrierung reproduziert. Es ergaben sich in der Regel keine nennenswerten Abweichungen der neuen zu den alten Serien.

Für Coronen ist die auf dem geschilderten Wege erhaltene Heizratenvariation in Abb. 6.4A dargestellt. Die unterschiedliche Höhe der Desorptionsraten ist bei dieser wie auch bei allen folgenden Heizratenvariationen eine Konsequenz daraus, dass das Spektrum als Funktion der Zeit aufgezeichnet und dann in eine Funktion der Temperatur umgerechnet wird. Bei Coronen ergibt sich eine Schwierigkeit, die bei den anderen PAKs keine Rolle spielt: die Maxima der Desorptionsrate liegen unterhalb des Beginns der Pyrometerkalibrierung (528K). Um dennoch verwertbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die direkt aus den Kurven ermittelten Temperaturen T_p^* der Maxima wie folgt linear skaliert: war die Temperaturkalibrierung $A + B \cdot U_{therm}/mV = T/K$, wobei für ein ideales K-Typ-Thermoelement $A = 295$, $B = 250$ wäre, so wurde die zur Auftragung verwendete Temperatur T_p wie folgt berechnet:

$$T_p = T_p^* - \frac{(528 - T_p^*)(A - 295)}{528 - 295}$$

d.h. die Nichtidealität von A wurde linear über den nichtkalibrierten Bereich verteilt. Die so erhaltenen Werte wurden zur Variationsauftragung in Abb. 6.4B genutzt und liefern nach linearer Anpassung aus der Steigung $E_A = 1,52 \pm 0,07 eV$ und aus dem Achsenabschnitt $\nu = 1,31 \cdot 10^{15 \pm 0,7} Hz$. Um sicherzugehen, dass die Skalierung sinnvoll war, wurde auch die in Abb. 6.4C gezeigte Arrheniusauftragung für die beiden schnellsten Heizraten vorgenommen, die minimal höhere Bindungsenergien liefert und insofern die generelle Prozedur bestätigt. Aus einer früheren Messreihe mit manueller Kalibrierung und etwas anderer Skalierung waren die in [58] veröffentlichten Werte von $E_A = 1,6 \pm 0,1 eV$ und aus dem Achsenabschnitt $\nu = 1,31 \cdot 10^{16 \pm 2} Hz$ erhalten worden, was einen akzeptablen Rahmen darstellt. Es existieren hierzu auch Berechnungen [265]: diese liefern mit van der Waals-korrigierter DFT eine Bindungsenergie von $1,78 eV$, wobei dort ein deutlicher lateraler Beitrag zur Bindungsenergie ähnlich wie bei Rubren erhalten wurde, den die Experimente nicht verifizieren. Der Frequenzfaktor hängt ähnlich wie in der

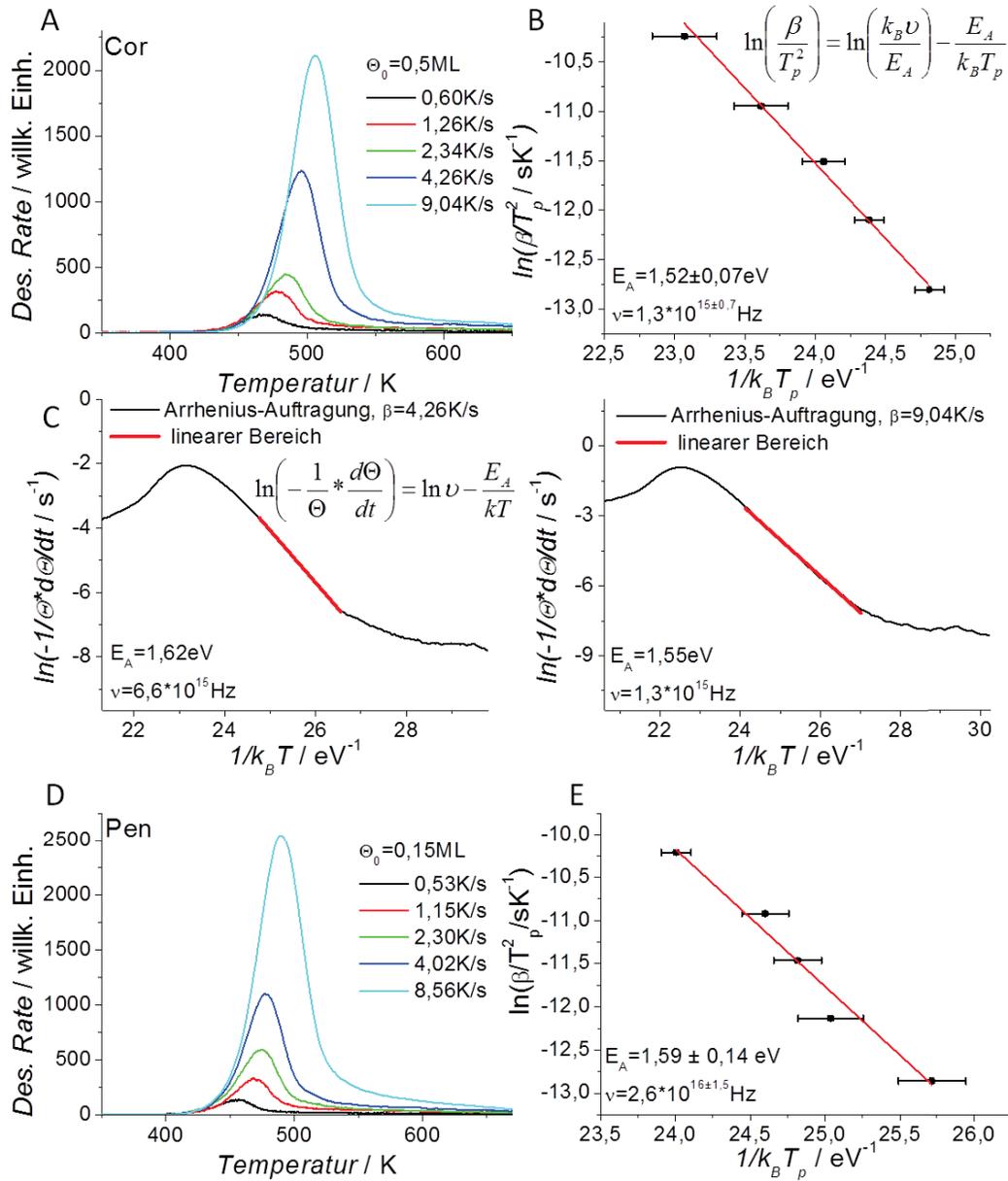


Abbildung 6.4: A: TPD-Messungen von 0,5ML Coronen/HOPG bei verschiedenen Heizraten; B: Bestimmung von Bindungsenergie und Frequenzfaktor durch Heizratenvariation; C: Bestimmung von Bindungsenergie und Frequenzfaktor nach der Arrhenius-Methode für Coronen mit den beiden höchsten Heizraten; D: TPD-Messungen von 0,15ML Pentacen/HOPG bei verschiedenen Heizraten; E: Bestimmung von Bindungsenergie und Frequenzfaktor

6.2 Bindungsenergien aus Heizratenvariation

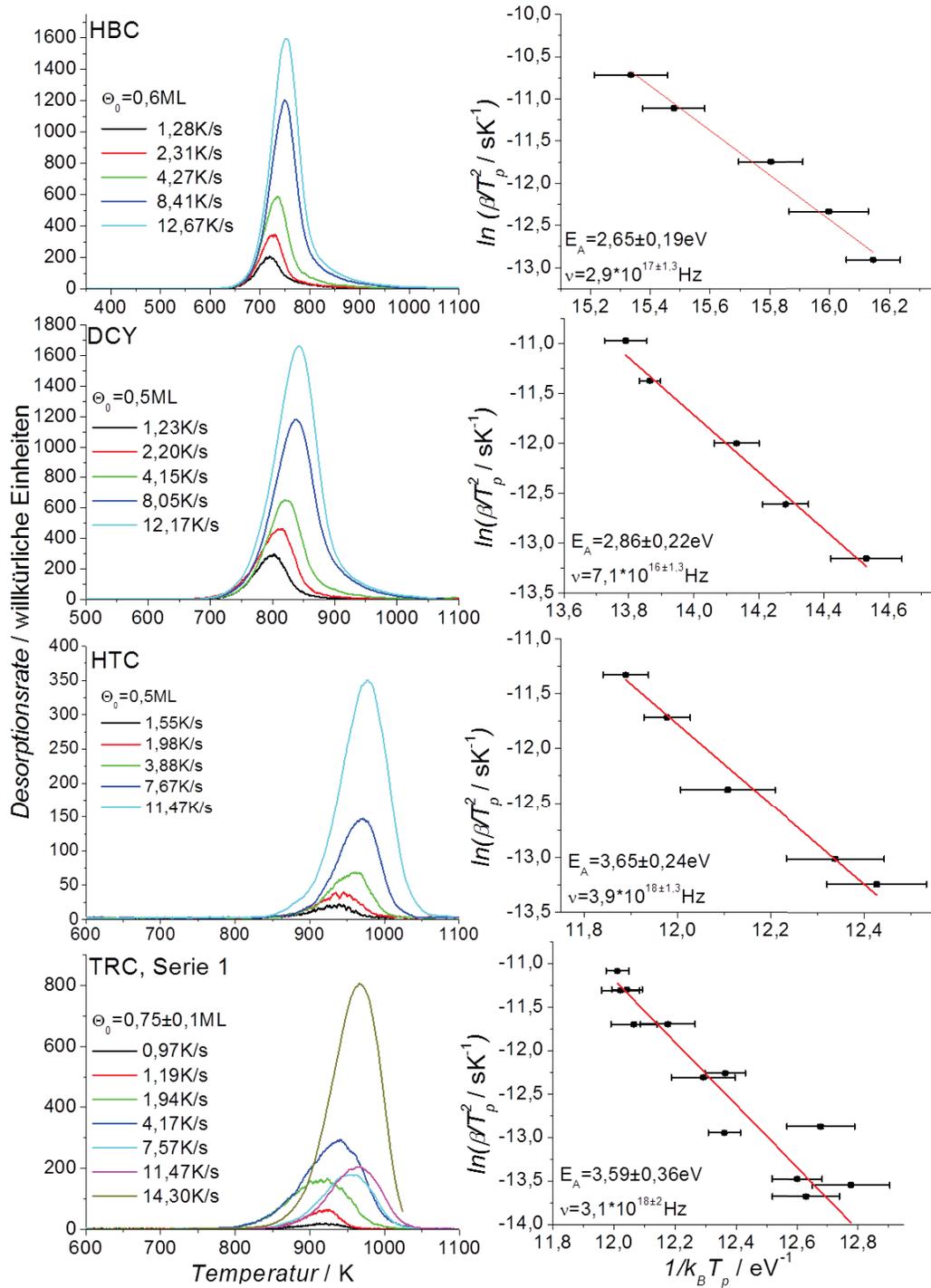


Abbildung 6.5: Heizratenvariation für die planaren PAKs HBC, DCY, HTC und TRC; bei TRC beide Serien in einer Anpassung

in Kap. 5.3.1 erläuterten Studie zu Alkanen massiv von der Mobilität der Coronenmoleküle auf der Graphitoberfläche ab: Bei maximaler Mobilität sollte er demzufolge in der Größenordnung $10^{17} Hz$ liegen, während er bei vollständig starrer Adsorption bis zu $10^{23} Hz$ betragen könnte. Aus diesen Berechnungen und den hier gezeigten Experimenten folgt, dass die PAKs auf HOPG höchst mobil sein sollten.

Wird Coronen vollständig chloriert, so wird der molekulare Rand des entstandenen Perchlorcoronen ($C_{24}Cl_{12}$ sägezahnförmig deformiert. Die zusätzliche Elektronendichte führt dazu, dass sich - bei nahezu gleichbleibendem Frequenzfaktor - die Bindungsenergie zu HOPG um $0,2 eV$ erhöht. Diese Geometrieänderung und Erhöhung der Bindungsenergie führen dazu, dass HOPG bei Behandlung mit Coronenlösungen unverändert bleibt, während Perchlorcoronenlösungen zur Exfolierung führen [58].

Pentacen ist vergleichbar groß wie Coronen und desorbiert daher in ähnlichen Temperaturbereichen. Effekte eines Phasenübergangs scheinen keine Rolle zu spielen; unter Nutzung derselben Skalierung der Maxima liefert die in Abb. 6.4D+E gezeigte Heizratenvariation einen Frequenzfaktor von $2,64 \cdot 10^{16 \pm 1,5} Hz$ und eine Bindungsenergie von $1,59 \pm 0,14 eV$. Dies ist zwar gegenüber Coronen leicht erhöht, liegt aber im statistischen Rahmen.

Für die übrigen planaren PAKs HBC, DCY, HTC und TRC sowie das leicht verdrillte FPC liegen alle Maxima bei hinreichend hohen Temperaturen. Die Heizratenvariationsserien der planaren PAKs finden sich in Abb. 6.5. Bei TRC wurden beide Messreihen mit der neuen Kalibrieremethode angefertigt und daher beide simultan zur Anpassung verwendet. Die ermittelten Bindungsenergien steigen wie erwartet als Funktion der Molekülgröße von $2,65 eV$ (HBC) auf ca. $3,6 eV$ (HTC und TRC) an, wobei HTC und TRC fast identisch sind, was aufgrund ihrer identischen Anzahl an Kohlenstoffatomen auch zu erwarten war. Die Frequenzfaktoren folgen dieser Tendenz nicht vollständig: sie bewegen sich zwischen $7 \cdot 10^{16} Hz$ (DCY) und $4 \cdot 10^{18} Hz$ (HTC), wobei der statistische Fehler in der Größenordnung des gesamten Unterschieds der Werte liegt. Folgt man der Argumentation von Ref. [265], deuten auch diese Frequenzfaktoren auf mobile Spezies auf der Oberfläche hin. In den folgenden Kapiteln wird aufgrund dieser Messungen für mittelgroße PAKs, bei denen keine Heizratenvariation vorgenommen wurde, für Redheadanalysen standardmäßig ein Frequenzfaktor von $10^{17} Hz$ angenommen werden.

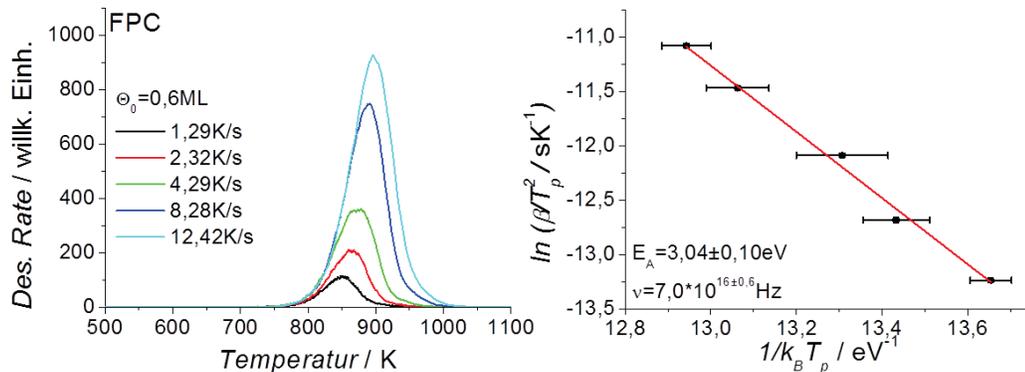


Abbildung 6.6: Heizratenvariation für FPC

Die Heizratenvariation wurde auch für das nichtplanare FPC angewandt. Wie in Abb. 6.6 zu sehen ist, zeigt FPC das erwartbare Verhalten: die Bindungsenergie ist aufgrund der verdrillten Struktur mit $3,04eV$ etwas niedriger als bei HTC oder TRC, während der Frequenzfaktor in der bei den übrigen PAKs üblichen Größenordnung liegt. Zusammenfassend liegen für PAKs auf HOPG also folgende Desorptionsaktivierungsenergien bzw. Bindungsenergien vor:

Molekül	Methode	ν / Hz	E_A / eV
Pentacen	Heizrate	$2,6 \cdot 10^{16 \pm 1,5}$	$1,59 \pm 0,14$
Coronen	Heizrate	$1,3 \cdot 10^{15 \pm 0,7}$	$1,52 \pm 0,07$
HBC	Heizrate	$2,90 \cdot 10^{17 \pm 1,3}$	$2,65 \pm 0,19$
DCY	Heizrate	$7,1 \cdot 10^{16 \pm 1,3}$	$2,86 \pm 0,22$
HTC	Heizrate	$3,9 \cdot 10^{18 \pm 1,3}$	$3,65 \pm 0,24$
TRC	Heizrate	$3,1 \cdot 10^{18 \pm 2,0}$	$3,59 \pm 0,36$
FPC	Heizrate	$7,0 \cdot 10^{16 \pm 0,6}$	$3,04 \pm 0,10$
Benzol [256]	Redhead	$1 \cdot 10^{16 \pm 3}$	$0,50 \pm 0,08$
Naphthalin [256]	Redhead	$5 \cdot 10^{16 \pm 2}$	$0,8 \pm 0,1$

Zur Bestimmung der eingangs diskutierten Graphit-Schichtbindungsenergie eignen sich von den hier gemessenen Molekülen mit großer Sicherheit Pentacen, Coronen, HBC, DCY, HTC und TRC, da bei ihnen das planare Aufliegen relativ sichergestellt ist, während bei den kleineren Molekülen das flache Aufliegen nicht gänzlich klar ist. Die folgenden Anpassungen werden daher einmal nur mit den erstgenannten Molekülen und einmal unter Hinzunahme der Werte für Benzol und Naphthalin durchgeführt. Die einfachste Variante zur Bestimmung der Bindungsenergie der obersten Graphenlage wurde von Zacharia et al. [256] in der Form vorgenommen, dass die Rolle des Wasserstoffrandes vernachlässigt wurde und die Bindungsenergie pro Atom direkt als Steigung in einer linearen Regression an E_A bzgl. der Anzahl der Kohlenstoffatome bestimmt wurde. Diese Methode, gezeigt in Abb. 6.7A, liefert unter ausschließlicher Verwendung der gezeigten Heizratenvariationsergebnisse eine Schichtbindungsenergie von $57,0 \pm 3,0meV$ pro C-Atom, während eine Einbeziehung der Redhead-Ergebnisse $55,0 \pm 2,5meV$ pro C-Atom liefert.

In dem soeben verwendeten Modell wurde vernachlässigt, dass eine CH-Gruppe eine andere Polarisierbarkeit besitzt als ein nicht randständiges C-Atom. Die Polarisierbarkeit ist jedoch entscheidend für die Stärke einer van der Waals-Wechselwirkung. Um diesem Faktor Rechnung zu tragen, schlugen Björk et al. [266] eine Auftrennung der Bindungsenergie in der Form $E = A \cdot N_C + B \cdot N_H$ vor. Eine Auftragung und lineare Anpassung der Bindungsenergie pro C-Atom über das Verhältnis N_H/N_C ergibt dann als Achsenabschnitt die Bindungsenergie pro graphitischem C-Atom. Der Bindungsanteil einer CH-Gruppe kann dementsprechend entweder durch Auswertung des Graphen an der Stelle $N_H/N_C = 1$ oder als y-Achsenabschnitt einer Auftragung von E_A über $1 - N_H/N_C$ bestimmt werden, wobei hier letzteres bevorzugt wurde. Die Auftragungen über N_H/N_C sind in Abb. 6.6B zu finden. Hiermit werden systematisch niedrigere Bindungsenergien für den graphitischen Grenzfall ($N_H/N_C = 0$) erhalten: die reine Anpassung der Heizratenvariation liefert hier $44,5 \pm 8,1meV$ pro graphitischem C-Atom und $85,1 \pm 10,0meV$ pro CH-Gruppe, während hier die Einbeziehung der Redhead-Ergebnisse $44,0 \pm 3,8meV$

6 Bestimmung der Graphit-Interlagenkohäsionsenergie aus PAK-Bindungsenergien

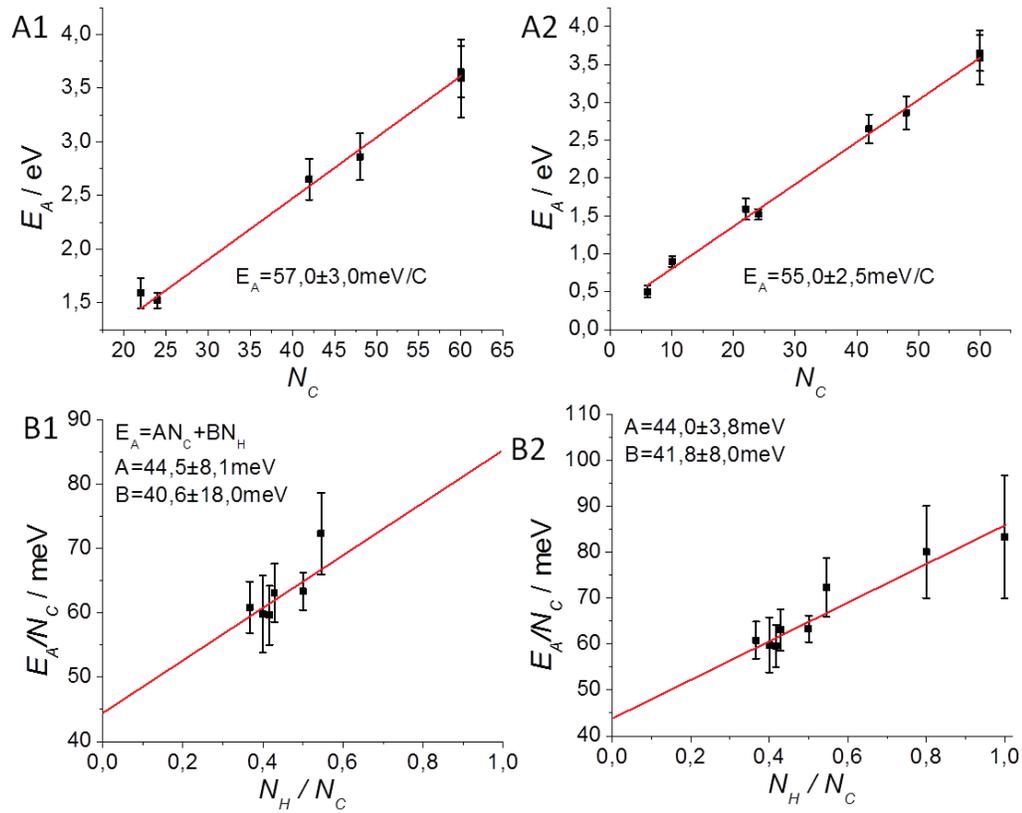


Abbildung 6.7: Bestimmung der Graphit-Interlagenbindungsenergie A: nach der von Zacharia et al. [256] und B: nach der von Björk et al. [266] vorgeschlagenen Auftragungsmethode unter (1) ausschließlichem Bezug auf die Heizrautenvariationsergebnisse und (2) Einbeziehung der Redhead-Analysen

für den graphitischen und $85,5 \pm 2,8 \text{ meV}$ für den CH-Fall liefert. Man könnte unter Umständen das Modell weiter verfeinern, indem man die Energie weiter parametrisiert [267]: man könnte die bis jetzt als graphitisch angesehenen Atome weiter unterteilen in Atome C_n , die jeweils n Bindungen vom H-terminierten Rand entfernt sind und aus der Konvergenz der Energie bzgl. n die graphitische Kohäsionsenergie bestimmen. Dafür wäre allerdings noch ein bedeutend größerer Datensatz nötig, mit der hier gemessenen Anzahl wäre dies definitiv überparametrisiert.

Die hier bestimmten Energien entsprechen der Bindungsenergie der obersten Graphenlage auf einem Graphitkristall. Zur Spaltung eines Graphitkristalls ist ein etwas größerer Energiebetrag nötig, da die über der abgetrennten Graphenlage liegenden Schichten ebenfalls zur Dispersionswechselwirkung beitragen. Frühen Berechnungen zufolge [268] sollte dieser zusätzliche Betrag etwa 18% der Kohäsion der Einzelschicht betragen. Wendet man dieses Verhältnis auf die eingangs zitierte Spaltungsenergie von 64 meV pro Atom [255] an, so erhält man 52 meV pro Atom in der einzelnen Lage. Dieser Wert liegt gerade zwischen den Ergebnissen aus den beiden Auftragungsmethoden. Auch mit dem aus hochwertigen Rechnungen erhaltenen Wert von 48 eV [171][253] liegt eine gute Übereinstimmung vor.

6.3 Rubren und seine Fragmente

Rubren ist als nichtplanares PAK ein Spezialfall bezüglich Reaktivität (siehe Kap. 8.6) und Adsorptionsverhalten, was sich in Form der anhand Abb. 6.3 gezeigten lateralen Wechselwirkung bemerkbar machte. Es wurde dennoch versucht, eine Heizratenvariation durchzuführen, wobei versucht wurde, die laterale Wechselwirkung durch kleine aufgetragene Bedeckungen von ca. 0,05ML ($1,5 * 10^{13}$ Ionen pro cm^2) auszuschalten. Wie Abb. 6.8 zeigt, war dies nicht erfolgreich, da bei kleinen Heizraten keine wohldefinierten Maxima mehr ausgemacht werden können. Bei anderen PAKs kann ein solcher Effekt zwar auch beobachtet werden, jedoch tritt dies erst bei kleineren Ionendosen auf. Als grobe Abschätzung der Bindungssituation wurde daher eine Redheadanalyse mit dem im vorigen Abschnitt definierten Frequenzfaktor von $10^{17} Hz$ durchgeführt. Für die hier gezeigten höheren Heizraten, bei denen das Maximum noch klar erkennbar ist, wird eine Bindungsenergie von $1,57 eV$ erhalten; dieselbe Analyse liefert für die in Abb. 6.3 gezeigte, nahezu abgesättigte Monolage $1,66 eV$. Der Beitrag der lateralen Wechselwirkung beträgt bei $\Theta = 1ML$ also ca. $0,1 eV$.

Zur weiteren Erklärung des Desorptionsverhaltens können mikroskopische Messungen herangezogen werden. Wie zuvor erwähnt, wurde mittels STM gezeigt, dass die Tetraceneinheit von Rubren sich in einer geschlossenen Monolage parallel zur HOPG-Oberfläche ausrichtet [262][263]. In Abb. 6.8B ist eine AFM-Aufnahme im ungesättigten Bereich von 1,5ML Rubren auf HOPG gezeigt. Es liegt eindeutig kein Inselwachstum vor, sondern es bildet sich eine Art Netzwerk mit punktuell ungesättigten Stellen auf der Oberfläche. Die Vertiefungen sind etwa 8 \AA tief. Da Rubren insgesamt leicht verdrillt ist (wobei die Verdrillung im Einkristall etwas schwächer ist [262]), ist der Abstand vom tiefstgelegenen zum höchstgelegenen Wasserstoff $7,1 \text{ \AA}$. Die in Abb. 6.8C gezeigte Adsorptionsgeometrie erklärt also die gemessene Höhe relativ gut. Nach Aufheizen auf $1100K$ ist das meiste Rubren desorbiert, jedoch finden sich, wie Abb. 6.8D zeigt, deutlich erhöhte Stufenkanten: diese besitzen jetzt eine Höhe von 16 \AA , was deutlich größer als der Graphit-Schichtabstand von $6,7 \text{ \AA}$ ist.

Die Beobachtungen in den AFM-Aufnahmen und das Verschwinden der Maxima in den TPD-Experimenten könnten z.B. durch das folgende Szenario erklärt werden: Eine Erhöhung der Temperatur führt, wie auch bei anderen Adsorbaten, zu erhöhter Diffusion auf der Oberfläche, wodurch sich die Moleküle mit der Zeit an stabiler bindende Stellen wie Stufenkanten oder Defekte anlagern. Durch die erhöhte laterale Wechselwirkung der Rubrenmoleküle lagern diese sich dort noch stabiler an als flache PAKs. Im weiteren Verlauf des Heizvorgangs desorbieren sie entweder dennoch von dort oder sie gehen mit dem Defekt eine kovalente Bindung ein, was bei den erhöhten Stufenkanten der Fall sein dürfte. Die Reaktivität von Rubren kann anhand des Fragmentierungsverhaltens in der Gasphase verstanden werden:

Rubren verhält sich durch seine nichtplanare, verzweigte Struktur auch in weiteren Gesichtspunkten anders als andere PAKs: normalerweise ist bei Ionisierung durch Elektronenstoß oder LDI der dominante Fragmentierungskanal die Abspaltung von Wasserstoff, deren Folgen im nächsten Kapitel ausführlich besprochen werden, sowie als schwacher Nebenprozess Acetylenabspaltung. Wie Abb. 6.9A zeigt, können bei Rubren zwei der anhängenden Phenylringe sehr leicht abgespalten werden. Teilweise werden dabei noch

6 Bestimmung der Graphit-Interlagenkohäsionsenergie aus PAK-Bindungsenergien

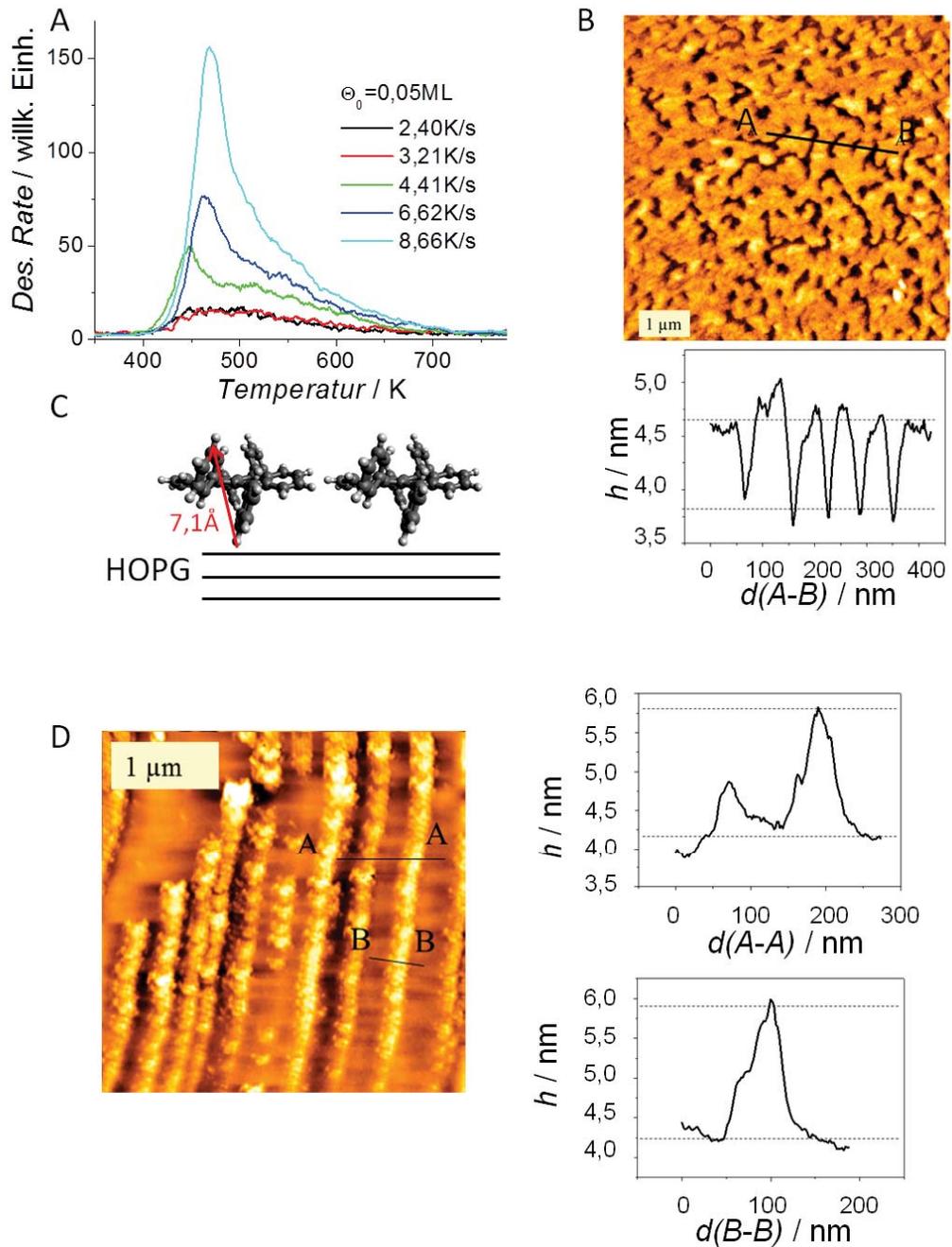


Abbildung 6.8: A: Versuch einer TPD-Heizratenvariation an 0,05ML-Filmen Rubren auf HOPG, wobei bei kleinen Heizraten keine wohldefinierten Maxima mehr existieren; B: AFM von 1,5ML Rubren auf HOPG mit Höhenprofil entlang der Verbindungslinie A-B, $1 \cdot 1\mu\text{m}^2$; C: Wahrscheinliche Auflagegeometrie von Rubren auf HOPG; D: AFM von 1,5ML Rubren auf HOPG nach Heizen auf 1100K mit Höhenprofilen entlang der Verbindungslinien A-A und B-B, $1 \cdot 1\mu\text{m}^2$

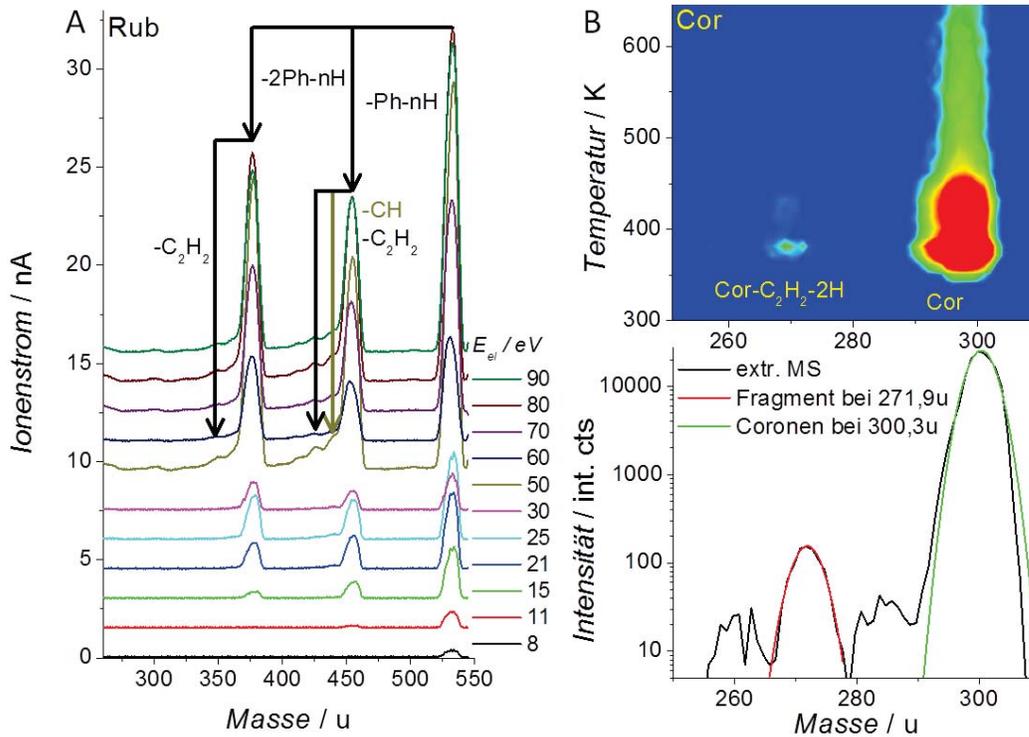


Abbildung 6.9: A: Massenspektren von Rubren mit Fragmentzuordnung aus dem präparativen Ionenstrahl der DEPO I als Funktion der Elektronenstoßenergie (zwischen 30eV und 50eV Umstellung des Detektors); B: Als Referenz MSTDS von 5ML Coronen auf HOPG ($E_{el} = 60eV$ inkl. Zuordnungen mit daraus extrahiertem Massenspektrum (beide Auftragungen logarithmisch skaliert; ein MS aus dem präparativen Ionenstrahl ist hier als Referenz ungeeignet, da das von Sigma-Aldrich gelieferte Pulver als Hauptverunreinigung stets Benzopyrylen [$M = 276u$] enthält)

zusätzlich Wasserstoffatome oder CH-Gruppen eliminiert. Eine weitere Fragmentierung wie z.B. der Verlust eines dritten Phenylrings findet nicht statt.

Die Fragmente der Zusammensetzung [Rub-mPh-nH] ($m=1,2$) wurden einer genaueren Untersuchung unterzogen. Hierfür wurden wie üblich verschiedene Ionendosen auf HOPG deponiert und desorbiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind für $m=1$ in Abb. 6.10 und für $m=2$ in Abb. 6.11 gezeigt und erlauben die folgenden Beobachtungen:

- In beiden Fällen zeigt das MSTDS der Monolage eine Verschiebung zu niedrigeren Massen bei höheren Temperaturen. Im Falle von [Rub-Ph-nH] entsprechen die Massen dabei $n=1$ und $n=3$, während sie bei [Rub-2Ph-nH] zu $n=0$ und $n=2$ passen. Für ersteres ist dabei die Niedrigtemperaturkomponente ($n=1$) intensiver, für letzteres die Hochtemperaturkomponente ($n=2$).
- Die Bedeckungsabhängigkeit zeigt für [Rub-2Ph-H], dass von diesem wiederum zwei Komponenten vorliegen müssen, deren Desorptionstemperaturen aber relativ nahe beieinanderliegen.

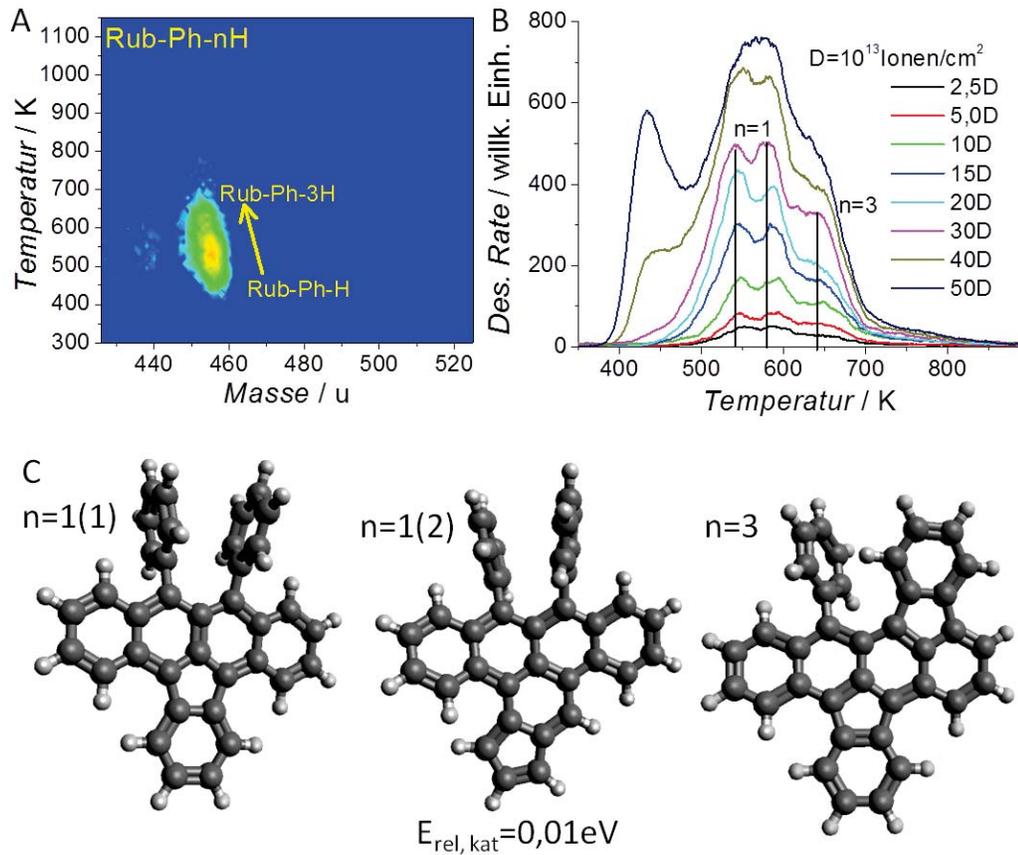


Abbildung 6.10: A: MSTDS von $3,0 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^2$ [Rub-Ph-nH] auf HOPG, $\beta = 4,2 \text{ K/s}$; B: TPD-Bedeckungsvariation derselben Mischung auf HOPG, $\beta = 4,3 \text{ K/s}$; C: Berechnete Strukturen der wahrscheinlichsten Isomere (RI-B3LYP-D3, def2-TZVP)

- Für beide Fragmentgruppen setzt die Multilagenbildung deutlich früher ein als bei Rubren, nämlich in beiden Fällen zwischen $3 \cdot 10^{14}$ und $4 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^2$, während sie bei Rubren deutlich über $4 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^2$ stattfand.
- Da sich keine Komponente als Funktion der Bedeckung verschiebt, scheint die laterale Wechselwirkung hier vernachlässigbar klein zu sein, so dass von einer klassischen Desorption erster Ordnung ausgegangen werden kann. Alle Maxima liegen höher als bei Rubren selbst und liefern mit dem generischen Frequenzfaktor 10^{17} Hz und der verwendeten Heizrate $4,2 \text{ K/s}$ folgende Bindungsenergien:

[Rub-mPh-nH]	T_p / K	E_A / eV
m=1, n=1(1)	544	1,89
m=1, n=1(2)	584	2,04
m=1, n=3	646	2,26
m=2, n=0	516	1,79
m=2, n=2	572	1,99

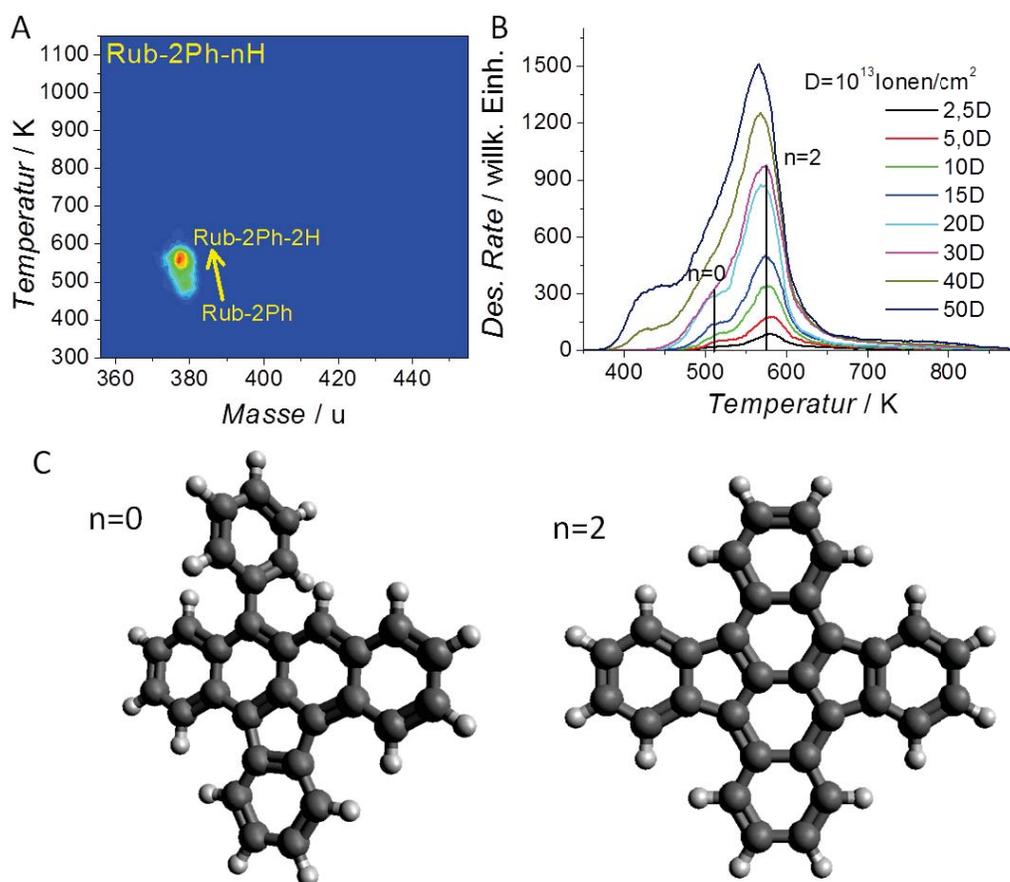


Abbildung 6.11: A: MSTDS von $3,0 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² [Rub-2Ph-nH] auf HOPG, $\beta = 4,3$ K/s; B: TPD-Bedeckungsvariation derselben Mischung auf HOPG, $\beta = 4,3$ K/s; C: Berechnete Strukturen der wahrscheinlichsten Isomere (RI-B3LYP-D3, def2-TZVP)

Da alle Bindungsenergien höher sind als bei Rubren selbst, kann davon ausgegangen werden, dass die Fragmente planarer sind als ihr Mutterion.

Es wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um über die möglichen Strukturen der Produkte Aussagen treffen zu können. Die jeweils stabilsten Isomere sind unter den jeweiligen Spektren zu finden, der vollständige Struktursatz befindet sich im Anhang. Generell scheinen sich die Fragmente dadurch zu stabilisieren, dass ein Phenylring eine weitere Bindung mit der zentralen Tetraceneinheit eingeht und damit über ein Pentagon anelliert wird. Dies würde auch erklären, warum im Massenspektrum keine weitere Phenylabspaltung zu sehen ist, da ein vollständig anellierter Phenylring zusätzlich zur σ -Bindung natürlich auch über das aromatische System stabilisiert ist. Dass bei [Rub-Ph-H] zwei Komponenten zu sehen sind, lässt sich am besten damit erklären, dass das verbindende Pentagon bei einem Teil der Fragmentierungen nach außen wandert, was im kationischen Fall ein nahezu identisch stabiles Molekül ergibt. Mit der Anellierung sind fast alle Strukturen erklärt; einzig [Rub-2Ph] ist etwas fraglich: die in Abb. 6.11C dargestellt

6 Bestimmung der Graphit-Interlagenkohäsionsenergie aus PAK-Bindungsenergien

te Struktur ist die einzige gefundene stabile Struktur ohne offene Radikalstellen, jedoch ist ein Wasserstofftransfer über die Tetraceneinheit hinweg nötig, um sie von Rubren aus zu erreichen. Allerdings ließe sich die niedrige Intensität der entsprechenden Komponente im MSTDS damit erklären, dass dieser Prozess relativ ungünstig ist.

Es wurde also gezeigt, dass bei thermischer Aktivierung des Moleküls die Phenylringe die primären Reaktionszentren darstellen. Die durch thermische Aktivierung an Stufenkanten gebundenen Rubrenmoleküle aus den AFM-Aufnahmen in Abb. 6.8D haben also möglicherweise einen Phenylring verloren und sind dadurch an der Seite der Tetraceneinheit gebunden.

7 Oligomerisierung dehydrogenierter PAK-Fragmente

Zur Oligomerisierung von PAKs werden in der Regel durch Metalle oder Metallkationen katalysierte Verfahren wie die in Kap. 2.3 gezeigte Scholl-Reaktion für heteroatomfreie Aromaten oder Abwandlungen der Ullmann-Kupplung für halogenierte Aromaten genutzt. Die Vernetzung des dadurch erzeugten Gerüsts findet dann häufig durch Cyclodehydrogenierung statt. Ziel dieser Synthesen sind häufig Nanographeneinheiten [57] oder GNRs [8], wobei diese auch mit Heteroatomen möglich sind [269]. Da insbesondere durch die Scholl-Reaktion bevorzugt das stabilste Verknüpfungsmuster, das Hexagon, gebildet wird, wäre es reizvoll, andere Verknüpfungsmuster wie z.B. das in Abb. 7.1 gezeigte Tetragon durch einen geeigneten Vorläufer herstellen zu können. PAKs können durch Elektronenstoßionisation Wasserstoff verlieren und es ist bereits bekannt [270], dass die Eliminierung bevorzugt an zwei am selben Hexagon gelegenen Wasserstoffatomen stattfindet, was daran liegt, dass molekularer Wasserstoff eliminiert werden kann und das entstehende Kation arinartig stabilisiert wird. Deswegen könnten die dabei entstehenden Fragmente als Monomer für eine Oligomerisierung genutzt werden. Wenn dieses Konzept funktioniert, könnte es auch zur Herstellung neuer GNRs genutzt werden.

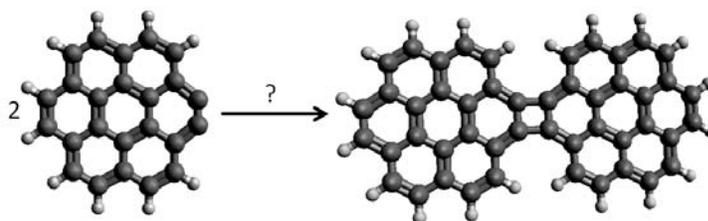


Abbildung 7.1: Dimerisierung dehydrogenierten Coronens zu Cyclobutadiconen

Als Modellsysteme wurden die bereits aus dem vorigen Kapitel bekannten PAKs Coronen und Pentacen genutzt, wobei Coronen zur besseren Massenauflösung in manchen Experimenten in deuterierter Form (CorD₁₂, CDN Isotopes, 98%) eingesetzt wurde. Die in Abb. 7.2A gezeigten, am Ionenstrahl der Elektronenstoßquelle der DEPO I aufgenommenen Massenspektren beider Substanzen zeigen jeweils den Wasserstoffverlust als Funktion der Elektronenstoßenergie.

Offenbar ist Coronen etwas schwerer zu fragmentieren, da erst bei 20 eV ein nennenswerter Anteil an H₂- bzw. D₂-Verlustspezies im Ionenstrahl vorliegt, während Pentacen bereits bei 6,5 eV zu geringen Anteilen 4 Wasserstoffatome verliert. Auch ist bei Pentacen der Verlust einer CH-Einheit offenbar leicht möglich, während dies bei Coronen nicht in signifikantem Ausmaß der Fall zu sein scheint. Dies lässt sich dadurch erklären, dass

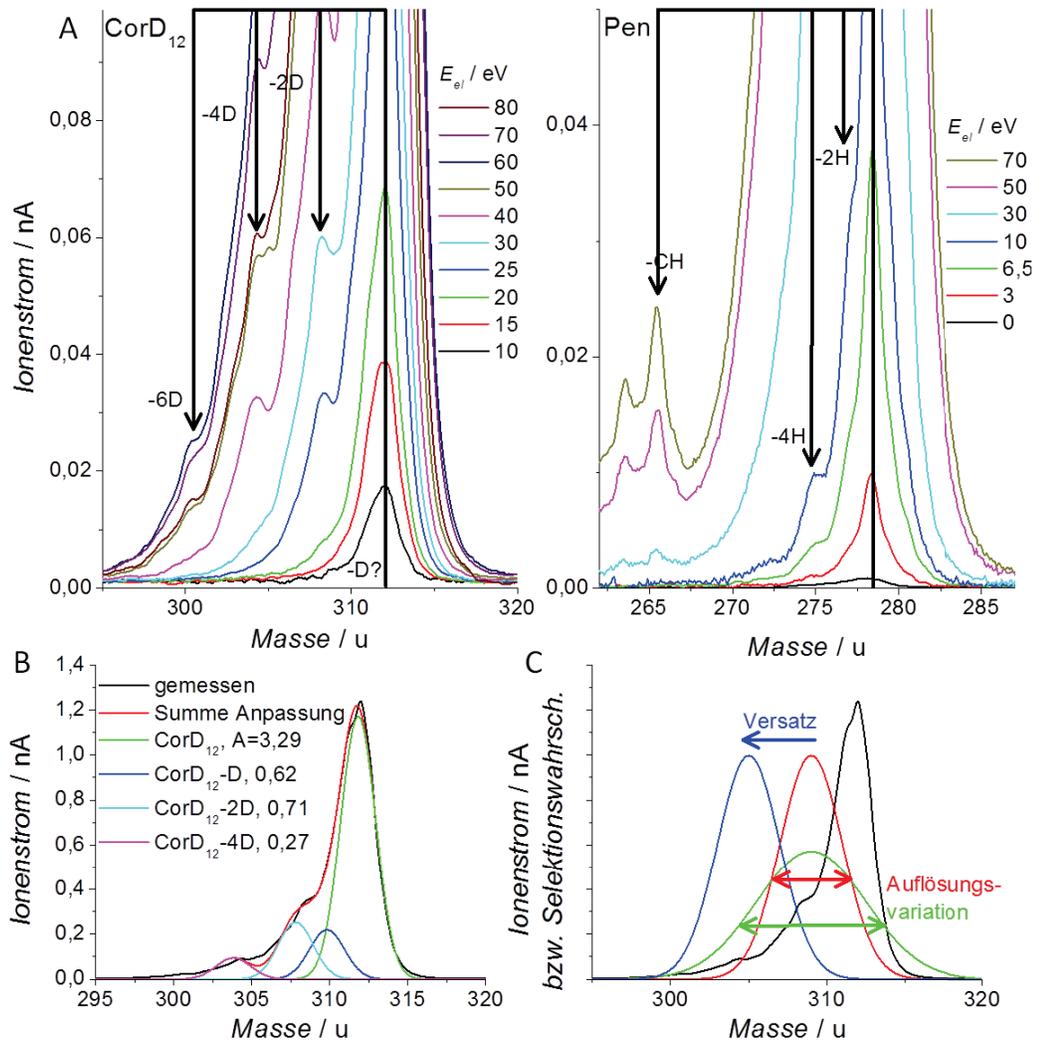


Abbildung 7.2: A: Massenspektren von deuteriertem Coronen und Pentacen als Funktion der Elektronenstoßenergie; B: CorD_{12} -Massenspektrum mit angepassten Gauß-Komponenten; C: Schematische Darstellung der Variation von Massenversatz und Auflösung (reale Form der Selektionswahrscheinlichkeitsfunktion ist nicht bekannt, explizite Angaben zur Strahlzusammensetzung sind also nicht möglich)

bei Pentacen durch die Umbildung eines Hexagons in ein Pentagon nicht die gesamte Umgebung im Molekül verzerrt werden muss, wie das bei Coronen der Fall wäre, da Pentacen keine gemeinsame Ecke dreier Hexagone besitzt.

Da bei Coronen das Massenspektrum bei 10eV nicht vollständig symmetrisch ist, muss auch hier davon ausgegangen werden, dass dort zumindest die Abspaltung einzelner H- bzw. D-Atome erfolgt. Ansonsten ist diese Energie eine geeignete Referenz zur Herstellung unreaktiver Filme. Zur Deposition wurde die Standardeinstellung 70eV verwendet. Durch Gauß-Anpassung (Abb. 7.2B) erhält man hier eine Zusammensetzung mit $\text{Cor}:\text{Cor-nH}$ von ca. 2,1 : 1, was dem besser aufgelösten Massbank-Spektrum [271] (Re-

cord JP011798) mit einem Verhältnis Cor:Cor-nH von 2,5 : 1 relativ gut entspricht. Es werden nun zunächst die systematischen Depositionsexperimente mit Coronen und Pentacen und danach die Machbarkeitsexperimente mit anderen PAKs gezeigt.

7.1 Coronen

7.1.1 Dimerisierung und Bindungsschema

Es wurden Coronenmonomere bei verschiedenen Strahlzusammensetzungen aus Cor^+ und $[\text{Cor-nH}]^+$, reguliert durch Spektrometerauflösung und Massenversatz, in unterschiedlichen Bedeckungen auf HOPG deponiert. Die gebildeten Filme wurden durch Desorptionsexperimente auf die Existenz von Dimeren hin überprüft. Ein repräsentatives MSTDS für eine Monolage ist in Abb. 7.3 gezeigt: es desorbieren tatsächlich Dimere mit einer Masse von $596u$, was zu einer Zusammensetzung $[\text{Cor-2H}]_2$ und damit dem in Abb. 7.1 gezeigten Dimer, aber auch zu herkömmlichem DCY passt. Die TPD-Bedeckungsvariation zeigt, dass es sich um eine klassische Desorption 1.Ordnung handelt.

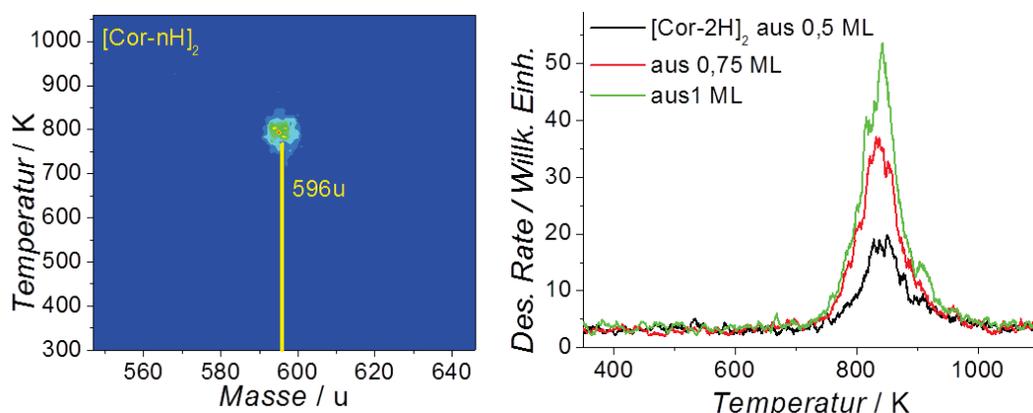


Abbildung 7.3: MSTDS aus einer Monolage und TPD-Bedeckungsabhängigkeit von Coronendimeren aus Submonolagenbedeckungen; für alle Spektren ist $\beta = 4,2 \text{ K/s}$

Auch für Multilagen wurden verschiedene Bedeckungen deponiert. Hierdurch wird, wie in Abb. 7.4 gezeigt, eine neue Komponente bei 600 K erzeugt, deren Masse nicht identisch mit der Monolagenkomponente ist, sondern um $0,8 - 1,5u$ erhöht. Mit CorD_{12} -Experimenten werden Massenverschiebungen von ca. $2u$ erhalten, was zeigt, dass es sich nicht um reines $[\text{Cor-H}]_2$ handeln kann, da dafür die Massenverschiebung nicht groß genug ist. Vermutlich liegt hier eine Mischung der beiden Dimerzusammensetzungen vor. Es sei angemerkt, dass im extrahierten Massenspektrum in sehr geringem Ausmaß seitliche Komponenten im Abstand von ca. $14u$ zu sehen sind. Möglicherweise finden in sehr geringen Ausmaßen CH-Transferreaktionen statt.

Nun gilt es, die Bindungsmuster der beiden Dimere zu bestimmen. Es gibt hier die in Abb. 7.5 gezeigten Kandidaten sowie einige deutlich unwahrscheinlichere Möglichkeiten (siehe Anhang). Für $[\text{Cor-H}]_2$ existiert nur ein realistischer Kandidat, nämlich $[1:1]$ Di-

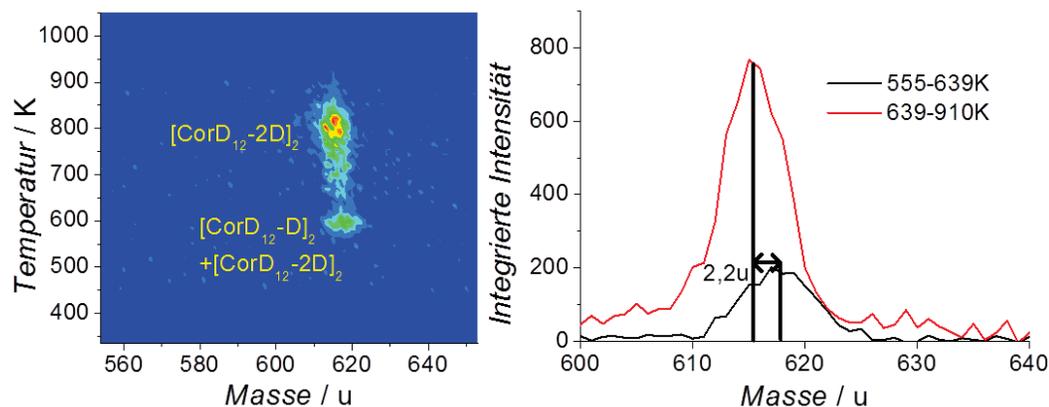


Abbildung 7.4: Exemplarisches Dimer-MSTDS aus einem 20-lagigen Film von CorD_{12} -Monomeren sowie extrahierte Massenspektren für beide Komponenten

coronen (Bicorononyl, [272]) , während bei $[\text{Cor-2H}]_2$ sowohl das kinetische Isomer Cyclobutadicoronen als auch das stabilste Isomer Benzodicoronen (=DCY) sowie die Zwischenstufe Cyclopentadicoronen in Betracht gezogen werden müssen. Die berechneten Querschnitte für Ionenmobilitätsmessungen zeigen nur Unterschiede im 1%-Bereich, was bedeutet, dass eine reine DFT-gestützte Auswertung hier nicht hinreichend sein kann. Es steht jedoch als Referenz kommerzielles DCY zur Verfügung.

Es wurden nun TPD-Heizratenvariationsexperimente und TWIMS-Messungen durchgeführt, die in Abb. 7.6 dargestellt sind. Die Heizratenvariation liefert als Summe zweier Messreihen für die Desorption eine Aktivierungsenergie von $2,87\text{eV}$ und einen Frequenzfaktor von $2,7 \cdot 10^{17}\text{Hz}$. Zum Vergleich: bei DCY (siehe Kap. 6.2) betragen diese Werte $2,86\text{eV}$ und $7,1 \cdot 10^{16}\text{Hz}$, die hier hergestellten Dimere sind also bezüglich TPD von DCY ununterscheidbar.

Bei TWIMS wurden verschiedene Dimerpräparationen durchgeführt: es wurde in jedem Fall ein Film im Bereich zwischen 100ML und 300ML auf einem oxidierten Siliziumwafer abgeschieden. Vor der LDI wurde der Film dann in dem hier gezeigten Fall bis zur Monomerdesorption geheizt; die erhaltenen Spektren unterscheiden sich dann allerdings nur in der Intensität des Monomersignals, die hier gezeigten Bereiche ändern sich überhaupt nicht. Wie in den gezeigten Spektren zu sehen ist, ist auch im TWIMS die 596u -Komponente ununterscheidbar. Dies legt nahe, dass es sich bei dem Monolagendimer um Benzodicoronen und nicht um eines der beiden anderen handelt. Bei 598u ist im Film aus dem Ionenstrahl als zweite Komponente ein zweites Dimer bei höherer Transitzeit zu sehen. Wie in Kap. 5.7.2 dargestellt, ist bei TWIMS $t_t \sim \Omega^2$. Die aus Projektionsnäherung erhaltenen Querschnitte waren für $[1:1']$ Dicoronen $171,5\text{\AA}^2$ und für DCY $166,9\text{\AA}^2$, es wäre also $\Omega_{2,theo}/\Omega_{1,theo} = 1,03$, während experimentell Transitzeiten von $6,9\text{ms}$ und $6,4\text{ms}$ gefunden wurden, also $\Omega_{2,exp}/\Omega_{1,exp} = 1,04$. Dies stellt eine gute Übereinstimmung dar; es kann also als relativ gut gesichert betrachtet werden, dass es sich bei den aus dem Ionenstrahl erzeugten Dimeren um Benzodicoronen und $[1:1']$ Dicoronen handelt.

Es ist nun angebracht, Überlegungen zum Mechanismus der Produktbildung anzustellen. Da offensichtlich nicht das in Abb. 7.1 postulierte direkte kinetische Dimer durch einfa-

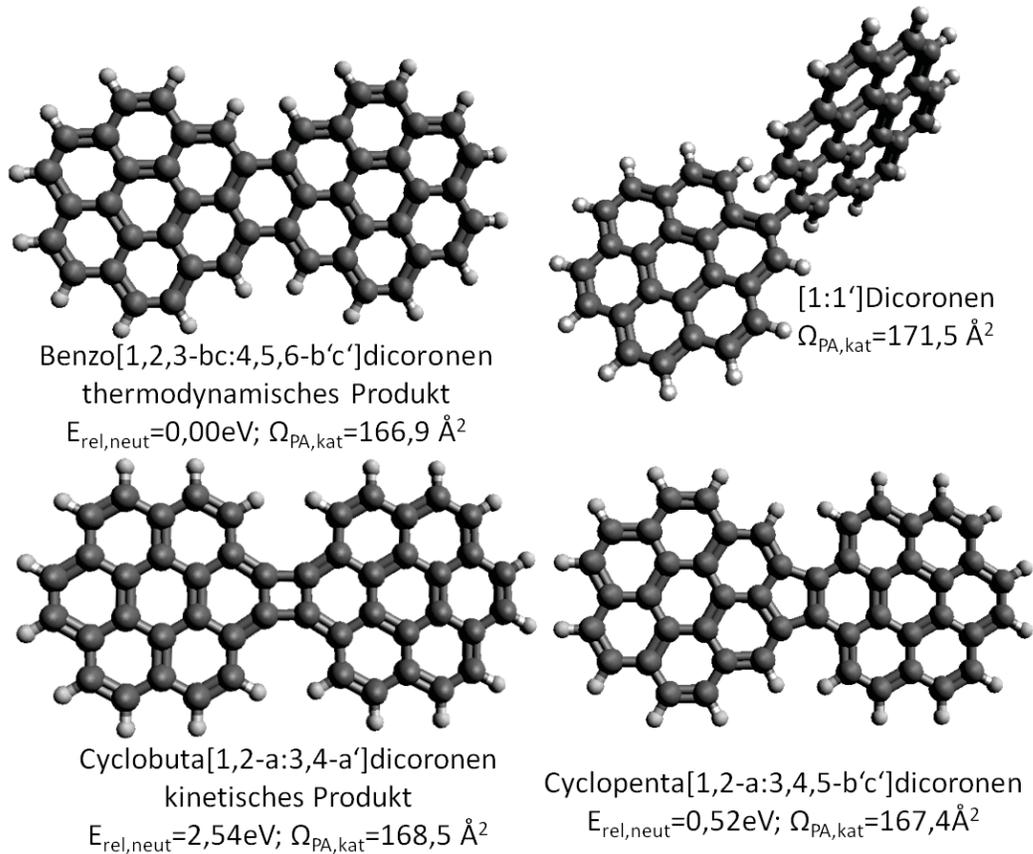


Abbildung 7.5: Wahrscheinlichste Kandidaten für die Coronendimere $[\text{Cor-2H}]_2$ und $[\text{Cor-H}]_2$ mit relativen Energien für Neutrale Moleküle und Querschnitten aus Projektionsnäherung für Kationen

che Kombination der Monomere aus dem Strahl auf der Oberfläche gebildet wird, muss vor oder bei der Dimerisierung ein Wasserstofftransfer zwischen den Monomeren stattfinden. Dieser würde Rechnungen zufolge (siehe Anhang) etwa $4,5\text{eV}$ kosten, während das gebildete Dimer $2,5\text{eV}$ stabiler ist. Es ist davon auszugehen, dass im Zuge des Wasserstofftransfers als Intermediate nicht eines der instabileren Monomere, sondern ein radikalisches Aggregat gebildet wird, das die Reaktion vereinfacht ablaufen lässt. Die Gesamtreaktionsenergie zur Bildung von Benzodiconen beträgt $-7,4\text{eV}$ und zudem sind Cycloadditionen von Arinen an Graphenlagen prinzipiell ebenfalls möglich [273]; dass unreaktierte Monomere bei Raumtemperatur auf der Oberfläche verbleiben ist also höchst unwahrscheinlich. Eine Stabilisierung neutraler Arine auf Oberflächen ist erst unterhalb von 10K möglich [274].

Auch beim Multilagendimer $[\text{Cor-H}]_2$ ist ein ähnlicher Transfermechanismus denkbar: da dieses in der Monolage offenbar nicht gebildet wird, findet möglicherweise keine direkte Dimerisierung von Cor-H-Monomeren, sondern eine Reaktion der Art $\text{Cor} + \text{Cor-2H} \rightarrow [\text{Cor-H}]_2$ statt. Diese würde auf der HOPG-Oberfläche so nicht ablaufen, da die Monomere dort noch eine hohe Mobilität hätten und bis zu einer Stufenkante oder einem weiteren reaktiven Monomer weiterdiffundieren könnten. In der Multilage könnte es jedoch sein,

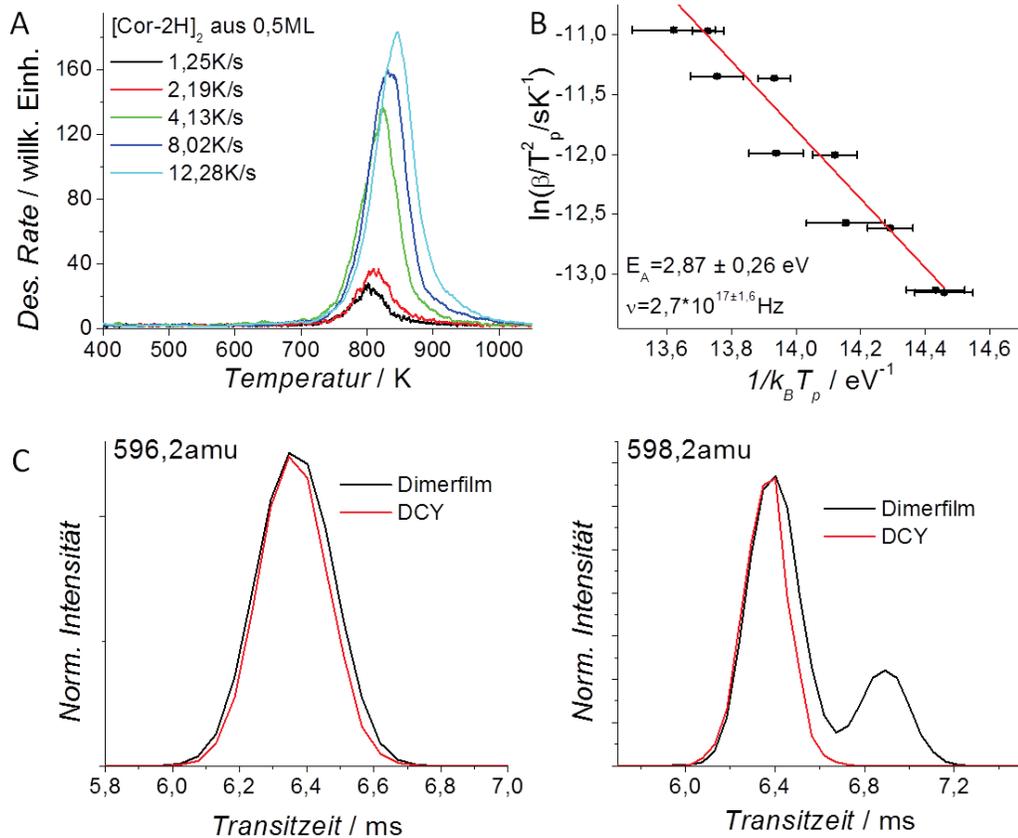


Abbildung 7.6: A: TPD-Heizratenvariation, Serie 2 für [Cor-2H]₂ aus 0,5ML (Monomermischung) auf HOPG; B: Vereinigte Auftragung beider Heizratenvariationsserien; C: Extrahierte TWIMS-Transitzeiten für die Massensignale bei 596,2u und 598,2u für einen Dimerfilm, erzeugt durch Ionenstrahlabscheidung auf einem oxidierten Si-Wafer und nachfolgendes Abdampfen der Monomere, im Vergleich mit auf Glas verriebenem DCY

dass die hochreaktiven Radikale beim Auftreffen in einer geeigneten Geometrie sofort abreagieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Ionenstrahlabscheidung wie auch durch die klassische Synthese primär hexagonverknüpfte Coronendimere gebildet werden.

7.1.2 Oligomerisierung und Ausbeuten

Die zweite Frage, die sich eingangs stellte, war die nach der Nutzbarkeit der gezeigten Methode zur Herstellung GNR-artiger Strukturen. Hierfür sollte die Sublimation von Oligomeren beobachtbar sein. Hierfür wurden jeweils 20ML einer breiten Monomermischung deponiert (Massenversatz 3u, Auflösung Programmeinstellung $\Delta M = \Delta Res = -205$) und die Desorption in 100u-Segmenten um die zu erwartenden Massen herum aufgenommen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- Es werden, wie in Abb. 7.7A gezeigt, Oligomere bis zum Pentamer beobachtet. Ob wirklich keine Hexamere gebildet werden oder ob bei deren Masse nur die

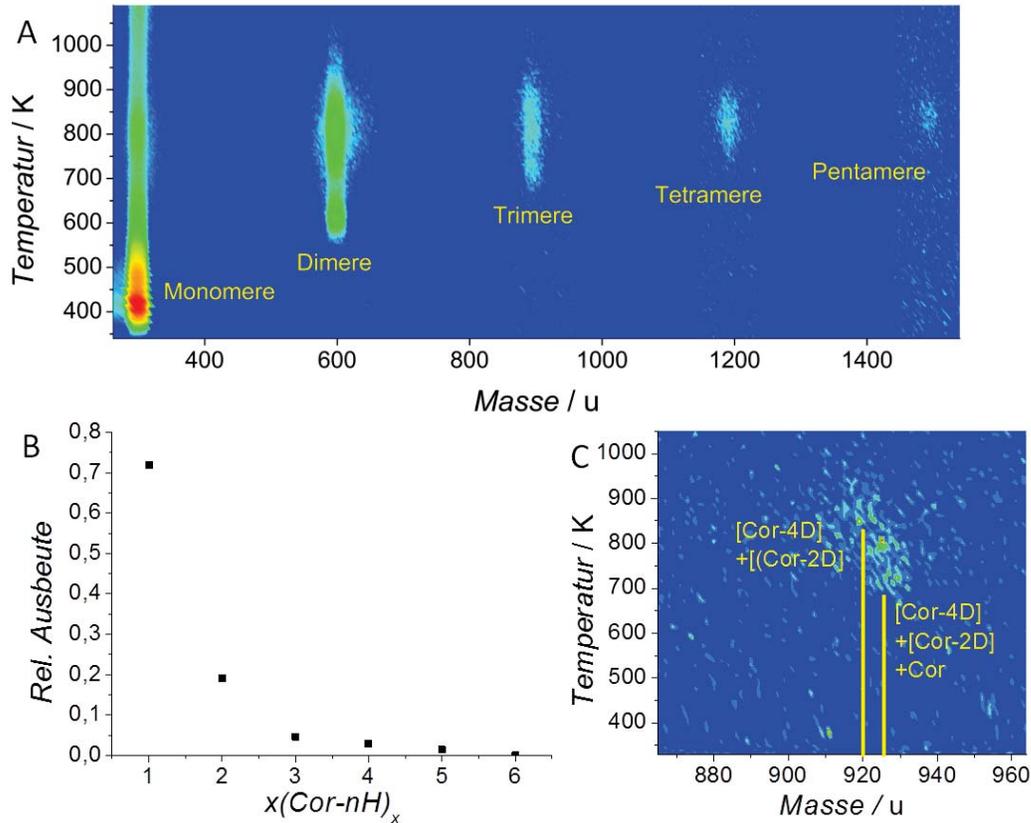


Abbildung 7.7: A: Transmissionskorrigiertes MSTDS für Coronenoligomere mit logarithmischer Intensitätsskala aus einem 20ML-Film auf HOPG (die Bereiche zwischen Detektionssegmenten wurden nachträglich aufgefüllt); B: Aus dem MSTDS bestimmte relative Ausbeuten; C: MSTDS für Trimere aus deuteriertem Coronen für 30ML auf HOPG

Transmission des Quadrupols endet, ist nicht bekannt, da in diesem Massenbereich keine geeigneten Referenzsysteme zur Verfügung stehen.

- Die relative Ausbeute liegt bei diesen Depositionseinstellungen für die Dimere bei ca. 20% und für Tri- bis Pentamere bei 3 – 5%.
- Die Sublimationstemperaturen der Oligomere steigen ab dem Trimer praktisch nicht mehr an, sondern stabilisieren sich bei ca. 850K. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die beobachteten Oligomere ausschließlich durch das Aufbrechen der Multilage und nicht aus einer direkt an HOPG gebundenen Monolage in die Gasphase übergehen, da sonst eine viel zu niedrige Bindungsenergie an HOPG erhalten werden würde.
- Da die Trimere sich noch in einem Massenbereich befinden, in dem die Desorptionsdetektion mit einer höheren Auflösung noch möglich ist, wurden sie für deuteriertes Coronen weiter charakterisiert. Es scheint sich nach dem in Abb. 7.7C gezeigten Massenspektrum wie bei den Dimeren um eine Mischung zu handeln: im Bereich

zwischen 700K und 800K sublimiert eine Spezies, die entweder die Zusammensetzung $[\text{Cor}-2\text{H}]_3$ oder $\text{Cor}+[\text{Cor}-2\text{H}]+[\text{Cor}-4\text{H}]$ besitzt. Bei letzterer ist der denkbare Bildungsmechanismus deutlich einfacher, da an einem Monomer zwei vollständig entkoppelte Reaktionszentren ohne sterische Abschirmung vorliegen könnten und sich zudem nur zwei reaktive Spezies statt dreien finden müssten. Dieses Trimer besäße dann eine einfach angebundene Coroneneinheit und zwei über einen Sechsring verknüpfte Einheiten. Die zweite Spezies im Bereich von 800K bis 900K lässt sich mit der Zusammensetzung $[\text{Cor}-4\text{H}]+2[\text{Cor}-2\text{H}]$ erklären, was bedeutet, dass hier drei Coroneneinheiten vorliegen sollten, die über zwei Sechsringe verbunden sein müssten.

7.2 Pentacen

Für Pentacen wurden ähnliche Experimente wie für Coronen durchgeführt. Auch hier gibt es bereits anderweitige Methoden, die aber bzgl. Verwertbarkeit im Vergleich zu Coronen deutlich weniger weit gediehen sind. So wurden Pentacenoligomere durch Horizontaldampfdeposition [275] und durch Langzeitpyrolyse [276] hergestellt. In beiden Fällen war das häufigste Bindungsmuster die in Abb. 7.8 dargestellte vollständige Vernetzung entlang einer Kante. Es wurden als Nebenprodukte auch geringer vernetzte Dimere erhalten. Die Autoren der Pyrolyseveröffentlichung postulierten später [277] (ohne verwertbare experimentelle Nachweise) vierfach verknüpfte Oligomere. Die erhaltenen Oligomermischungen lassen sich allerdings nicht mehr chemisch auftrennen und ausschließlich durch LDI analysieren.

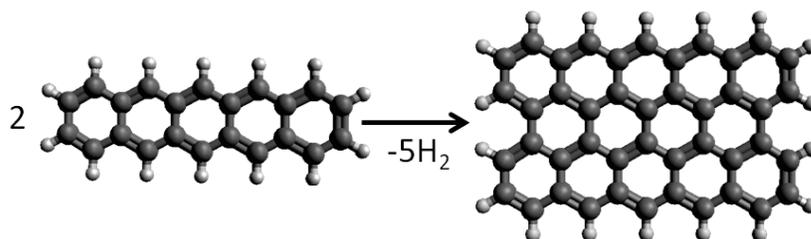


Abbildung 7.8: Durch Pyrolyse gebildetes Pentacendimer

7.2.1 Dimerisierungsexperimente

Wie bei Coronen wurden auch für Pentacen zunächst gemischte Filme aus $[\text{Pen}-n\text{H}]$ -Monomeren im Submonolagenbereich auf HOPG präpariert. Das MSTDS (Abb. 7.9A) eines solchen Films zeigt eine Dimermasse von $548u$, d.h. es handelt sich nicht um Dimere der Zusammensetzung $[\text{Pen}-2\text{H}]_2$ analog zu Coronen, sondern um $[\text{Pen}-4\text{H}]_2$ mit vier Bindungen zwischen den Monomeren. Es handelt sich hier also auch grundlegend um ein anderes, nicht gänzlich planares Dimer als bei der klassischen Pyrolysesynthese; die Bedeckungsabhängigkeit und das stabilste Atropisomer der einzigen ansatzweise planaren Konfiguration sind in Abb. 7.9B abgebildet. Da es sich um klassische Desorption erster

Ordnung handelt, kann eine Heizratenvariation (Abb. 7.9C) angewandt werden. Diese liefert eine Bindungsenergie von $2,91\text{eV}$ und einen Frequenzfaktor von $7,3 \cdot 10^{18}\text{Hz}$. Beide Werte sind im Vergleich mit den im vorigen Kapitel dargestellten etwas hoch, liegen aber im statistischen Rahmen.

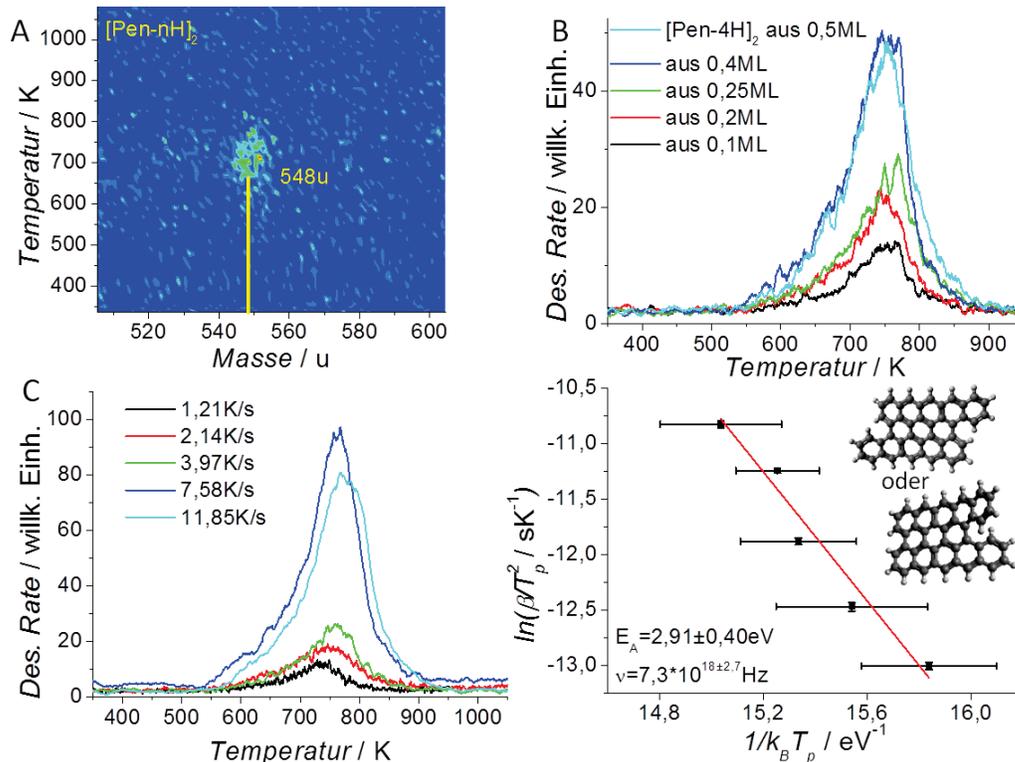


Abbildung 7.9: A: MSTDS von [Pen-nH]₂ aus ca. 0,25ML Monomermischung mit 4,2K/s von HOPG; B: TPD-Bedeckungsvariation mit 3,8K/S; C: TPD-Heizratenvariation des Monolagendimers aus Filmen mit 0,2-0,25ML Bedeckung und zwei nahezu gleich stabile mögliche Isomere

Anschließend wurden auch wieder höhere Bedeckungen untersucht. Das MSTDS (Abb. 7.10) und die daraus extrahierten Massenspektren zeigen wie bei Coronen eine leichte Verschiebung zu kleineren Massen bei höheren Temperaturen. Allerdings ist die Hochtemperaturmasse in diesem Fall nicht mit der Submonolagenmasse identisch, sondern bereits im Mittel um $3u$ erhöht. Dies zeigt, dass bei höheren Bedeckungen auf jeden Fall Dimere der formalen Zusammensetzung [Pen-3H]₂ und [Pen-2H]₂ und wahrscheinlich auch einfach verbundene Dimere [Pen-H]₂ gebildet werden. Wie bei Coronen sind auch hier zusätzliche Komponenten im Abstand $14u$ zu sehen, die hier jedoch deutlich stärker ausgeprägt sind. Dies lässt sich relativ einfach mit dem Massenspektrum (Abb. 7.2) erklären, wo deutlich zu sehen war, dass eine CH-Abspaltung bei Pentacen im Gegensatz zu Coronen ein nicht vernachlässigbarer Prozess ist.

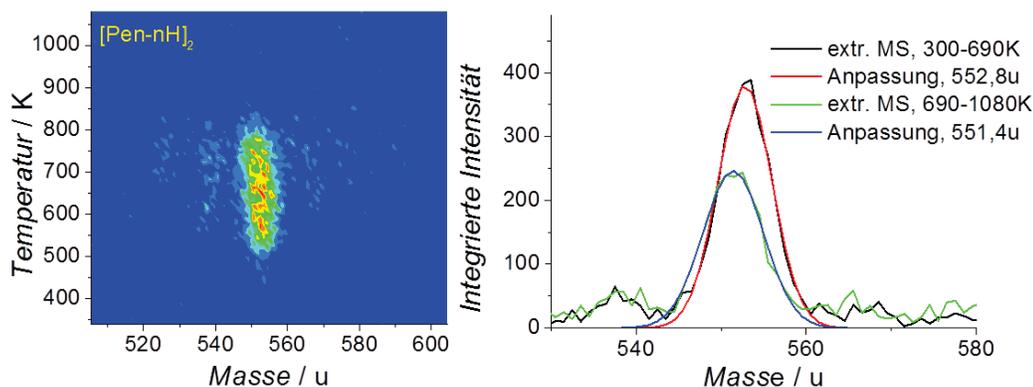


Abbildung 7.10: MSTDS von $[\text{Pen-nH}]_2$ aus ca. 4ML Monomermischung mit $4,0\text{K/s}$ von HOPG sowie daraus extrahierte Massenspektren für niedrige und hohe Temperaturen

7.2.2 Oligomerisierung und Ausbeuten

Nun stellt sich auch für Pentacene die Frage nach der Möglichkeit zur Oligomerisierung. Daher wurden, wie in Abb. 7.11A1 dargestellt, Filme mit identischer Ionendosis und identischen Depositionseinstellungen wie bei den Coronenoligomerisierungsexperimenten deponiert und desorbiert. Qualitativ sind die Experimente einander sehr ähnlich: die Sublimation endet auch hier beim Pentamer und die Temperaturen steigen ab den Trimeren nicht mehr deutlich an, wobei in diesem Fall die Sättigung bei ca. 750K liegt. Dies deutet auch hier auf das Aufbrechen einer Multilage hin. Allerdings sind die Ausbeuten (Abb. 7.11B1) hier deutlich niedriger, so dass die Pentamere mit bloßem Auge im Spektrum fast nicht mehr zu erkennen sind. Deswegen wurde eine Präparation mit gleichem Massenversatz, aber feinerer Auflösung (Programmeinstellung $\Delta M = \Delta Res = -205$) vorgenommen. Wie in Abb. 7.11A2 und B2 erkennbar ist, steigen die Ausbeuten dadurch massiv an; die relative Dimerausbeute erreicht sogar 40%. Hexamere werden aber auch hier nicht beobachtet. Die niedrigere Ausbeute gegenüber Coronen lässt sich dadurch erklären, dass bei Pentacenen, wie bei den Dimeren gezeigt, die in kleinerer Intensität vorkommende Ionenstrahlkomponente Pen-4H eine deutlich größere Rolle bei der Oligomerisierung spielt als bei Coronen. Bei Coronen wurde bereits angemerkt, dass aus der Tatsache, dass keine Hexamerdesorption zu beobachten ist, nicht folgt, dass auf der Oberfläche keine höheren Oligomere vorliegen. Für Pentacene konnten mittels STM (Abb. 7.12A) größere Aggregate gefunden werden, die in diesem speziellen Fall oligomere Ringe zu bilden scheinen. Reproduktionsmessungen hierzu sowie Messungen mit weiteren PAKs sind für Folgearbeiten in Planung.

Auch für Pentacene wurde das Trimer noch genauer untersucht; im Gegensatz zu Coronen liegt hier nur eine Komponente bei 826u vor, die sich am besten durch $[\text{Pen.4H}] + 2 \times [\text{Pen.2H}]$ erklären lässt.

Diese Experimente zeigen, dass sich mit dieser Methode prinzipiell GNR-artige Strukturen aus Coronen und Pentacenen aufbauen lassen. Um wirklich nutzbar zu sein, müsste jedoch die relative Ausbeute an Oligomeren erhöht werden. Dies lässt sich prinzipiell einfach über die Wahl einer höheren Massenauflösung erreichen, was jedoch simultan die

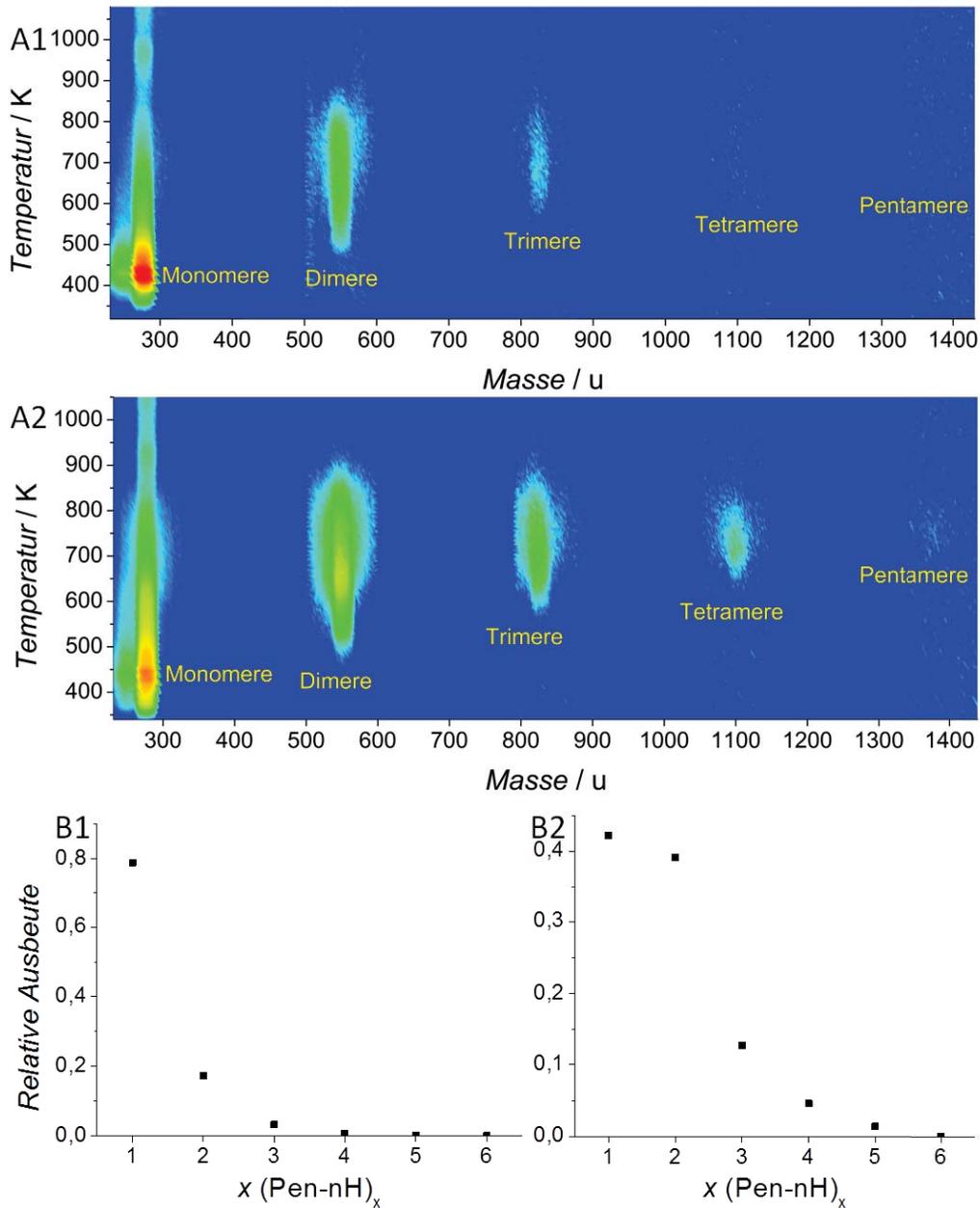


Abbildung 7.11: A: Transmissionskorrigierte MSTDS von Pentacenoligomeren $[\text{Pen-nH}]_x$ mit identischer Skala und identischer Ionendosis wie in Abb. 7.7, (1) Präparation bzgl. Massenversatz und Auflösung identisch mit dem Coronenexperiment, (2) engere Auflösung; B: relative Ausbeuten aus den Experimenten (1) und (2)

erreichbaren Schichtdicken verkleinern würde. Um dies zu kompensieren, könnte die Ionenquelle, die momentan auf Vielseitigkeit ausgelegt ist, für diese spezielle Anwendung modifiziert werden: im derzeitigen Aufbau ist selbst bei Unterlassung einer direkten Heizung der indirekte Heizeffekt durch das Filament so groß, dass bereits nach relativ

7 Oligomerisierung dehydrogenerter PAK-Fragmente

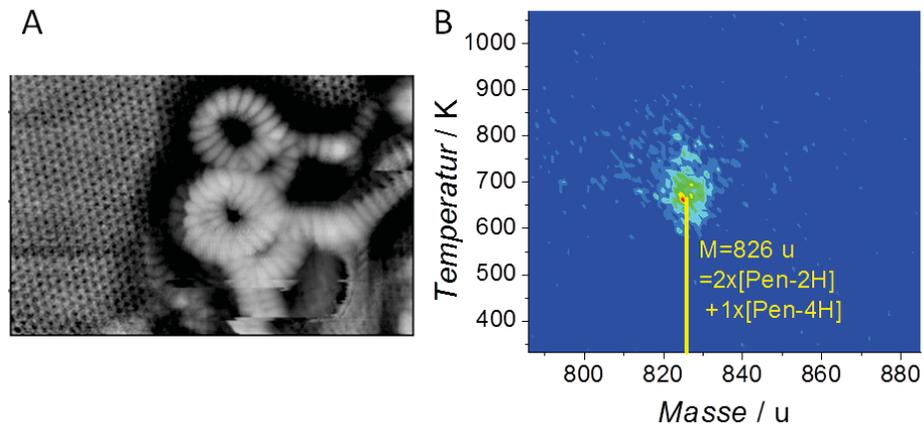


Abbildung 7.12: A: STM-Aufnahme von Pentacen-Oligomeren auf HOPG nach Deposition von 0,1ML Pentacen, $6 \cdot 9 \text{ nm}^2$; B: MSTDS des Trimers $[\text{Pen-nH}]_3$ nach gleicher Vorgehensweise wie in Abb. 7.11B2 mit höherer Desorptionauflösung

kurzer Zeit Endtemperaturen von 500 K erreicht werden, was für Coronen deutlich und für Pentacen knapp zu viel ist: die Menge an ionisierenden Elektronen ist begrenzt, was bedeutet, dass bei einer überhöhten Sublimation anteilig weniger Ionen erzeugt werden. Eine thermische Entkopplung von Knudsenquelle und Ionisationseinheit müsste daher für diese kleineren PAKs größere Ausbeuten liefern. Zudem ist der derzeit verbaute Depositionsquadrupol für einen Massenbereich bis 4000 u ausgelegt, was nur auf Kosten der Transmission bei kleinen Massen möglich ist. Der Einsatz eines für kleinere Massen ausgelegten Quadrupols würde die Ausbeute also ebenfalls erhöhen.

7.3 Größere PAKs

Es wurden auch Machbarkeitsexperimente zu Dimerisierung von Hexabenzocoronen, Dicoronylen und Rubren durchgeführt, die dann in Nachfolgearbeiten quantitativ vertieft werden können.

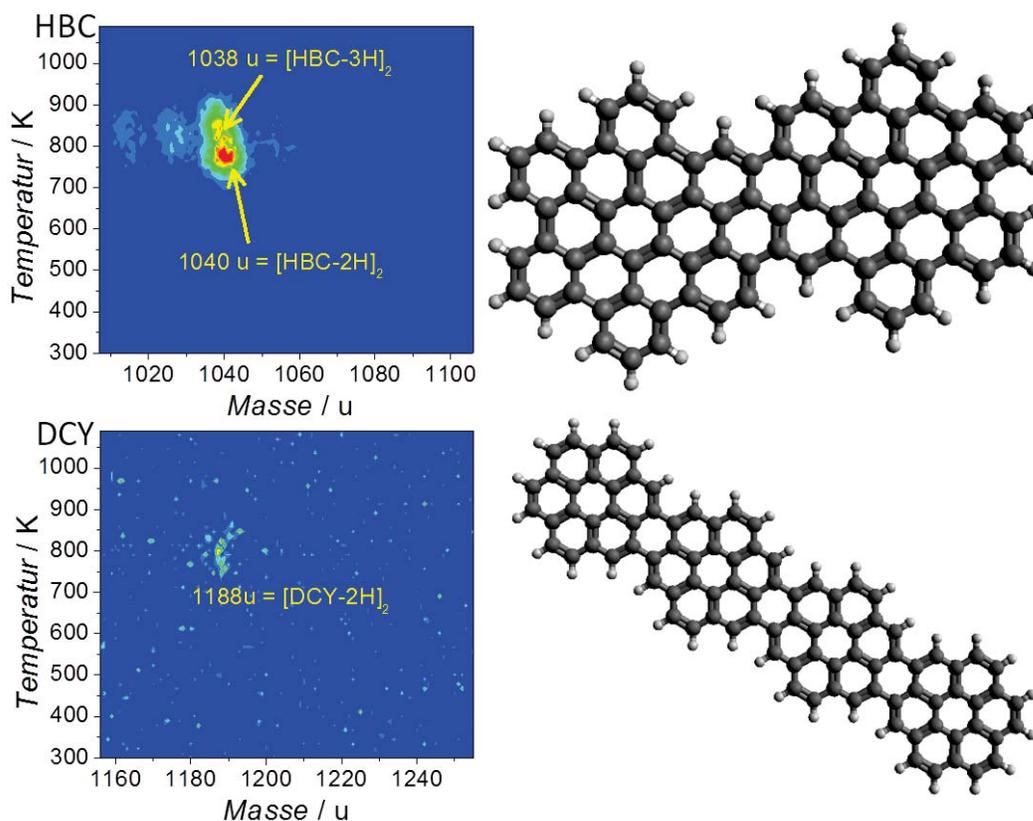


Abbildung 7.13: MSTDS von HBC- und DCY-Dimeren aus Monomerfilmen der Dicke 75ML bei HBC und 22ML bei DCY mit 4,3K/s von HOPG sowie wahrscheinliche Dimerstrukturen

Die Ergebnisse für HBC und DCY sind in Abb. 7.13 gezeigt. Beide PAKs lassen sich durch Wasserstoffabspaltung fragmentieren und bilden die klassische Dimerverknüpfung [PAK-2H]₂. Bei HBC ist zusätzlich ein Dimer der Masse 1038u zu beobachten, was einer Zusammensetzung [HBC-3H]₂ entspricht. In diesem Fall kann das Monomer auch wirklich HBC-3H sein, da sich hier an jedem Randhexagon drei Wasserstoffatome befinden und sich so ein Radikal auch über drei Stellen hinweg stabilisieren kann. Zusätzlich werden 14u leichtere Dimere beobachtet, was bedeutet, dass ein CH-Verlust wie bei Pentacen hier in signifikantem Ausmaß dimerbildende Radikale erzeugt hat.

Die Dimerbildung bei DCY findet mit schwacher Ausbeute nach dem gewöhnlichen Schema [DCY-2H]₂ statt. Über die Verknüpfung lässt sich anhand der vorliegenden Daten relativ wenig sagen: es existieren zwei nicht symmetrieäquivalente Möglichkeiten, die Rechnungen zufolge (siehe Anhang) nahezu gleich stabil sind. Das stabilste Dimer ist

7 Oligomerisierung dehydrogenerter PAK-Fragmente

wiederum das in Abb. 7.13 gezeigte, die anderen berechneten Hexagonverknüpfungen sind jedoch auch nur minimal weniger stabil. Rubren verhält sich, wie in Kap. 6.3 gezeigt, etwas anders, da die Hauptfragmentierungskanäle im Verlust von Phenylringen, teilweise im Verbund mit Wasserstoffatomen, bestehen. Die in Abb. 7.14A gezeigte Dehydrogenierungskomponente im Mutterionenstrahl ist dem gegenüber relativ gering. Dennoch bildet Rubren durch direkte Dehydrogenierung Dimere mit der klassischen Zusammensetzung $[\text{Rub-2H}]_2$. Es sind hier viele Strukturen denkbar, jedoch findet die Dimerisierung vermutlich über die Phenylringe statt, da die dort dehydrogenierten Fragmente für Kationen deutlich stabiler sind (Details siehe Anhang). Wie im Massenspektrum (siehe Abb. 6.9) gezeigt worden war, sind CH-Gruppen aus Rubren relativ gut abspalt- oder transferierbar. Dies zeigt sich auch im Dimer-MSTDS in Form eines $14u$ schwereren Nebensignals. Es wurden auch Filme aus den durch Phenylverlust generierten Fragmenten auf Dimerbildung hin überprüft; dort wurde keine Desorption beobachtet.

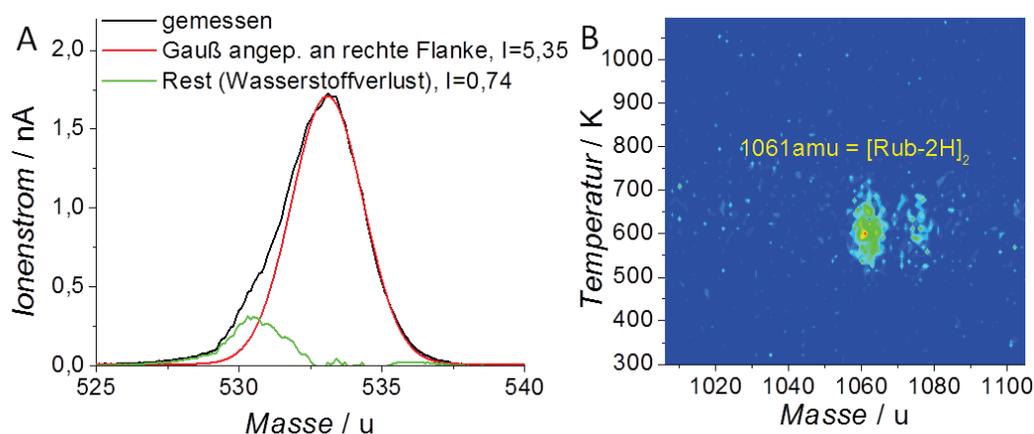


Abbildung 7.14: A: Anpassung eines besser aufgelösten Massenspektrums zur Bestimmung des dehydrogenierten Anteils; B: MSTDS von Rubrendimeren

8 Direkte und oberflächenvermittelte PAK-Oxidation

Wie in dieser Arbeit bereits mehrfach verdeutlicht wurde, sind PAKs ein nützliches Referenzsystem, um Eigenschaften von Graphen in kontrollierter Größe nachzustellen oder dieses nach bottom-up-Ansatz zu präparieren. Dies ist auch bei der Oxidation der Fall, bei der PAKs zur Erklärung bestehender Beobachtungen genutzt wurden: beispielsweise wurde bei nasschemischer Oxidation von Graphit nach der Staudenmaier-Methode [278] ein Aufreißen der Graphenlagen beobachtet [279]. Vor dem Hintergrund, dass das stabilste Oxid auf der Graphenfläche das verbrückende Epoxid ist [280], wurden für Coronen und einen größeren Graphenausschnitt $C_{54}H_{18}$ Oxidationen mit atomarem Sauerstoff aus der Gasphase theoretisch untersucht [279]. Diese laufen ohne Übergangszustand ab und führen, falls die Sauerstoffatome in einer Linie entlang der Diagonalen der Moleküle auftreffen, statt zu einem geschlossenen Epoxid zu der in Abb. 8.1A gezeigten Öffnung der unterhalb liegenden C-C-Bindung mit Etherbindungen als Endprodukt. Diese Bindungsöffnung wurde nun zur Erklärung des Aufreißens der Graphenlagen verwendet. Ob eine solche Reaktion am PAK allerdings tatsächlich abläuft, wurde nicht experimentell bestätigt, was mit dieser Arbeit geändert werden soll.

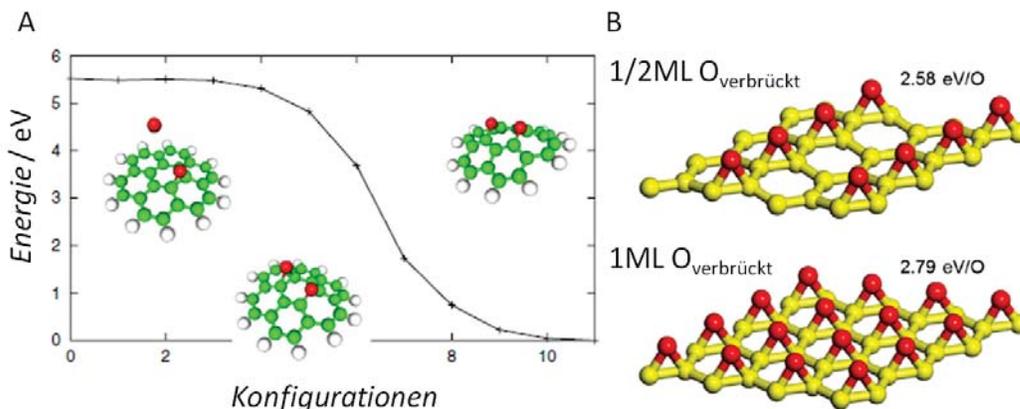


Abbildung 8.1: A: Übergangszustandslose C-C-Bindungsöffnung durch Oxidation; B: Halbe und ganze Monolage bei Graphenepoxidierung (elektrostatischer Limes); genehmigte Nachdrucke aus [279] und [280]

Ziel der Graphitoxidation sind Graphenoxide, die in optoelektronischen Bauelementen (siehe z.B. [281]) zum Einsatz kommen sollen. Die klassischen Methoden, allen voran das häufig eingesetzte Hummers-Offeman-Verfahren [51] mit nachfolgender wässriger Suspension, führen jedoch zu einem Gemisch verschiedenster Molekülgrößen und Oxida-

tionsarten [41][282]. Die Nutzung von PAKs als Ausgangsmaterial könnte dem Abhilfe schaffen, da bei diesen die Molekülgröße exakt vordefiniert ist.

Die in Abb. 8.1B gezeigte maximale Epoxidbedeckung einer Graphenlage wird bei einem Sauerstoffatom pro Hexagon erreicht [280], was auch als elektrostatischer Limes der Epoxidierung bezeichnet wird, d.h. ab diesem Punkt werden die lokalen Dipole zu stark, um weitere Sauerstoffatome als Epoxide aufzunehmen. Die Bindungsenergie pro Atom steigt als Funktion der Bedeckung bis zum Erreichen des Limes auf max. $2,79\text{eV}$ an. Es liegt keine absolut starre Bindungssituation vor: isolierte Epoxideinheiten können sich über einen enolatartigen Übergangszustand [283] mit einer Aktivierungsbarriere zwischen $0,8\text{eV}$ [284] und $0,9\text{eV}$ [279] fortbewegen, was bei Raumtemperatur ca. einem Diffusionsschritt in 100s entspricht. Eine Erhöhung der Bedeckung führt nicht nur zum erwähnten Ansteigen der Bindungsenergie, sondern zunächst auch gleichzeitig zu einem Abfall dieser Diffusionsbarriere: bei einer mit $1/6\text{ML}$ bedeckten Fläche ist sie nur noch $0,58\text{eV}$ hoch [285]. Wird die Monolage abgesättigt, steigt die Barriere wieder deutlich auf $1,43\text{eV}$ an [286]. Auch die Unterlage ist wichtig: handelt es sich um Graphen, welches auf einer Metalloberfläche gewachsen ist, sinkt die Barriere z.B. für ein Kupfersubstrat auf $0,26\text{eV}$ ab [283]. Für dieses wurde der enolatartige Übergangszustand über mikroskopische Mobilitätsmessungen mittlerweile auch experimentell nachgewiesen [287]. Auch Defekte im Hexagonnetzwerk können die Barriere unter $0,3\text{eV}$ absenken [288]. Für Graphit sollten sich die Werte relativ ähnlich zum isolierten Graphen verhalten [286].

Vor dem Hintergrund der Epoxidmobilität und der Tatsache, dass Graphenoxid und Graphit in den letzten Jahren als Oxidationskatalysatoren, z.B. zur oxidativen Desulfurierung [289] oder zur Lactonbildung durch Baeyer-Villiger-Oxidation [290], Aufmerksamkeit erregt haben, ist auch die Untersuchung einer voroxidierten Graphitoberfläche als Reaktand von Interesse.

Daher wurden hier Oxidationsreaktionen an PAKs in den folgenden drei Szenarien (stets bei Raumtemperatur) durchgeführt:

1. Deposition eines dicken PAK-Films auf HOPG und anschließende Behandlung mit atomarem Sauerstoff aus der Plasmaquelle
2. Deposition einer PAK-Submonolage und ebenfalls anschließende Behandlung mit atomarem Sauerstoff
3. Präoxidation der HOPG-Oberfläche mit atomarem Sauerstoff und anschließende Deposition einer PAK-Monolage

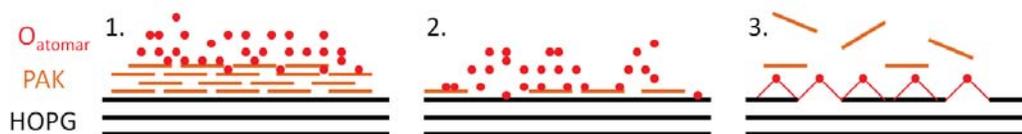


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der drei angewandten Oxidationsszenarien

Nach der Oxidation wurde die Zusammensetzung der sublimierbaren Produkte mit MSTDS vermessen. Zur genaueren Bestimmung der Stöchiometrien der Produkte wurde die Oxidation sowohl mit ^{16}O (Messer Griesheim, 99,998%) als auch mit ^{18}O (Linde)

durchgeführt. Um auszuschließen, dass die unterschiedlichen Effekte ein Resultat der im vorigen Kapitel erläuterten Dehydrogenierung sind, wurden auch Referenzmessungen mit geringer Elektronenstoßenergie (10eV für Coronen, $3,5\text{eV}$ für Pentacen) und mit direkter Knudseneffusion (Coronen) durchgeführt.

Mit dieser Vorgehensweise werden natürlich nur die sublimierbaren Produkte erfasst. Über oxidverbrückte Oligomere oder Fragmente, die auf der Oberfläche zurückbleiben, sowie über Moleküle, die eine kovalente Bindung wie z.B. eine Etherbindung mit der Oberfläche eingehen, kann keine exakte Aussage getroffen werden; gleiches gilt für PAKs. Um ein grobes Bild der Oxidzusammensetzung auf der Oberfläche zu erhalten, wurden für Coronen für die drei genannten Szenarien XPS-Messreihen aufgenommen und die Komponenten DFT-gestützt zugeordnet.

8.1 Referenz: Oxidation von HOPG

Da die Oxidation von HOPG für einen großen Anteil der hier gezeigten Experimente die Ausgangssituation darstellt, soll diese hier als Referenz näher erläutert werden.

Mit atomarem Sauerstoff oxidiertes Graphit war bereits Teil ausführlicher XPS-Studien [291]: durch Analyse der O1s-Emission konnte gezeigt werden, dass nahezu perfekter HOPG wie erwartet fast ausschließlich Epoxide bildet ($E_B = 532,3\text{eV}$), während defektierte Graphitproben zusätzlich Carbonyl- ($531,4\text{eV}$) und Etherkomponenten ($533,5\text{eV}$) enthalten. Bei einer hohen Defektdichte werden die letztgenannten Komponenten sogar dominant. Diese Werte werden im Folgenden in Verbindung mit den neueren, in Ref. [292] veröffentlichten theoretischen cls -Werten, Richtlinie für eigene Berechnungen und Messungen sein. Wird der oxidierte HOPG erwärmt, so findet primär eine deutliche Reduktion der Epoxidanteile statt [293], während die Etherkomponente zunächst (bis ca. 525K) ansteigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet die Epoxidkomponente vollständig, während die übrigen Komponenten ebenfalls verkleinert werden. Eine vollständige Reduktion wird jedoch nicht erreicht.

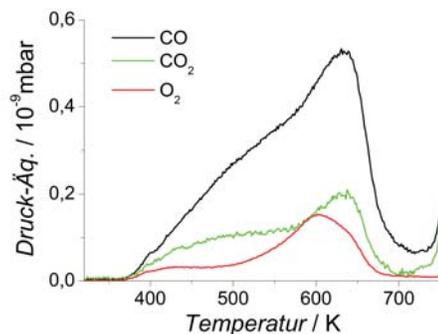


Abbildung 8.3: Desorption von O_2 , CO und CO_2 von HOPG nach Behandlung mit $2,2 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 mit $\beta \approx 5\text{K/s}$ (Spektren: S. Ulaş)

Das anfängliche Anwachsen der Etherkomponente kann durch ein Öffnen der C-C-Bindung in der Epoxideinheit ähnlich dem in Ref. [279] postulierten Mechanismus erklärt

werden. Für das Abklingen der Gesamtintensität der Sauerstoffkomponente ist primär die Desorption von Oxiden, insbesondere CO, verantwortlich. In Abb. 8.3 wird gezeigt, dass die Desorption bei 380K einsetzt und für alle Spezies im Bereich von 600 – 650K ihr Maximum besitzt, also nach dem Maximum der Epoxid-zu-Ether-Konversion.

Es wird auch in signifikanten Mengen CO₂ desorbiert. Dessen Bildung kann über Defektstellen erklärt werden, wo sich Carboxyleinheiten wie z.B. Lactone oder Anhydride [294] bilden können. Die Zersetzung solcher Randstellen zu CO und CO₂ dient z.B. auch als Erklärung dafür, dass molekularer Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sukzessive den Rand von Graphenlagen ätzt [295].

8.2 Coronen

8.2.1 Oxidation dicker Filme

Als erstes Experiment sei hier die Multilagenoxidation von Coronen gezeigt. Hierfür wurden Filme verschiedener Dicke, die unter den üblichen Bedingungen aus dem Ionenstrahl abgeschieden wurden, mit unterschiedlichen Sauerstoffdosen behandelt. Im MSTDS dieser Proben wurden die folgenden Beobachtungen gemacht, die in Abb. 8.4 (hier:20ML) gezeigt werden:

- Zusätzlich zu Coronen wird beginnend bei 316u eine Reihe von Oxiden desorbiert. Deren Massendifferenz entspricht in der Regel genau der Masse des verwendeten Sauerstoffisotops, also 16 bzw. 18u. Das Ende der Serie liegt bei 412 bzw. 426u. Dies passt ideal zu einer in Serie stattfindenden Epoxidierung mit bis zu sieben Epoxideinheiten auf dem Molekül. Vor dem Hintergrund, dass Coronen genau sieben Hexagone besitzt, stellt dies eine Bestätigung des elektrostatischen Limes von 1O/Hexagon [280] dar. Eine Anomalie ist bei den ersten beiden Oxiden zu beobachten: hier ist bei höheren Temperaturen um 500K eine leichte Neigung zu höheren Massen zu beobachten. Diese wird durch Lactone verursacht, die im folgenden Abschnitt über Monolagen sehr wichtig sein werden.
- Wie Abb. 8.4C zeigt, wurden für 20ML Coronen die höchsten Desorptionsintensitäten höherer Oxide mit einer Sauerstoffdosis von $4,5 \cdot 10^{15}$ O-Atomen/cm² erhalten, weswegen diese Dosis auch für die Erstellung der Gesamtübersicht genutzt wurde.
- Auf der Fragmentseite ($M < 300u$) sind zwei Kaskaden zu beobachten: die erste befindet sich konstant bei der Temperatur der Multilagendesorption von Coronen (bei 20ML 430K) und entspricht einer Serie von Acetylen- und Wasserstoffeliminierungen: diese wäre auch bei einem nichtoxidierten Film zu beobachten. Die zweite Kaskade besteht aus sieben Komponenten, die unabhängig vom verwendeten Sauerstoffisotop in der Regel einen Abstand von 13u haben. Eine Ausnahme stellt hier der Abstand 3 → 4 dar, der 12u entspricht. Da das Maximum der n-ten Fragmentkomponente jeweils dem des n-ten Oxids entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass diese korreliert sind und das n-te Fragment aus genau dem n-ten Oxid gebildet wurde. Da die Massen der Fragmente unabhängig vom Sauerstoffisotop sind, muss es sich um reine CH-Spezies handeln, was sich am besten durch

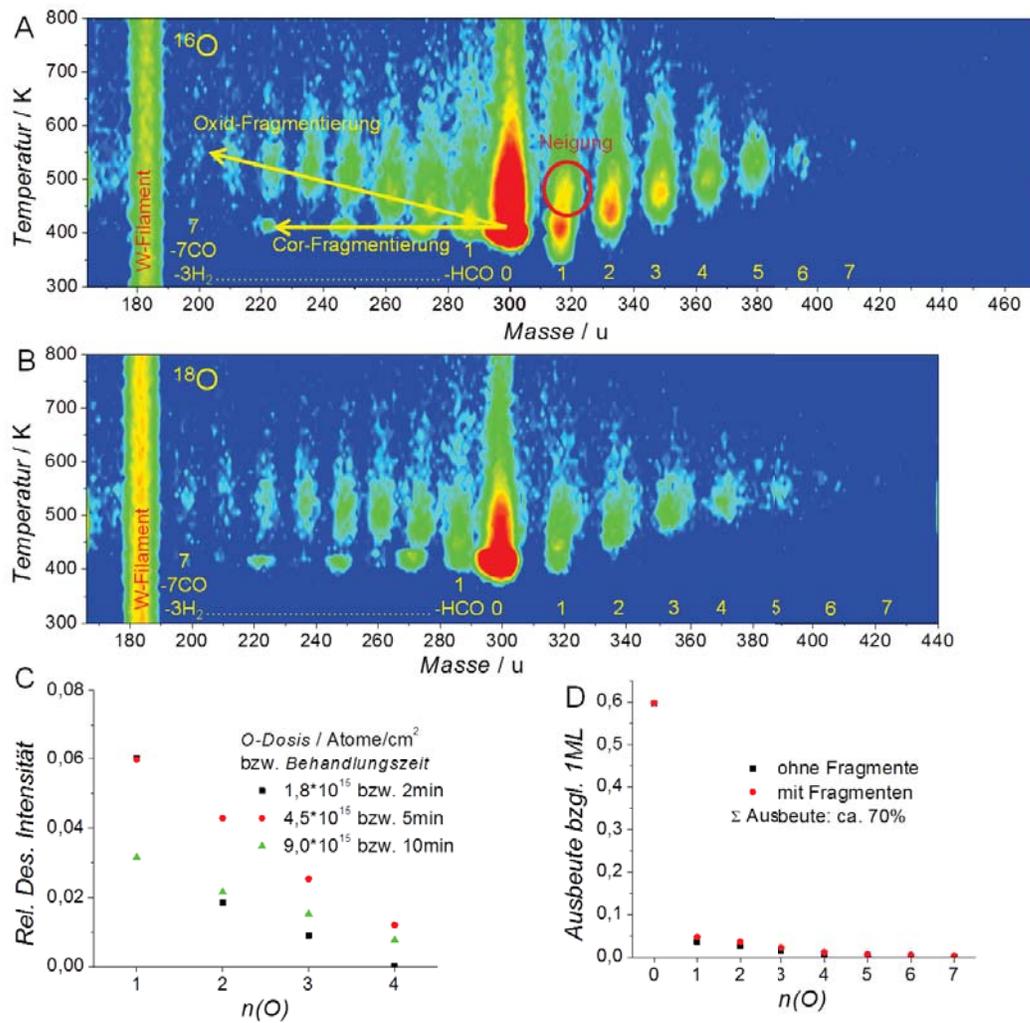


Abbildung 8.4: A: Zusammengesetztes MSTDS von 20ML Coronen nach Behandlung mit $4,5 \cdot 10^{15} \text{ }^{16}\text{O}$ -Atomen/cm² bzw. 5min Behandlungszeit, $\beta \approx 4\text{K/s}$, logarithmische Intensitätsskalierung (im Folgenden mit NLIS für „normale logarithmische Intensitätsskalierung“ abgekürzt), linker Streifen: Emission vom W-Filament (zur Kalibrierung genutzt); B: MSTDS für einen Film nach gleicher Behandlungszeit (entspricht nicht der gleichen Dosis) mit ^{18}O ; C: Vergleich der Desorptionsintensitäten der ersten vier Oxidkomponenten für drei verschiedene Behandlungszeiten, jeweils für 20ML Coronen; D: Durch Integration des MSTDS in A erhaltene Ausbeute der Oxidkomponenten berechnet bzgl. der Desorptionsintensität einer Monolage

eine vollständige Eliminierung der Oxideinheiten als HCO bzw. $n\text{CO} + n/2\text{H}_2$ erklären lässt. Das bedeutet, die Epoxidgruppen müssten sich, abgesehen von der vierten, am Rand des Coronengerüsts befinden.

- Von einem 20ML-Film desorbieren mit der gezeigten Dosis insgesamt ca. 70% (siehe

8 Direkte und oberflächenvermittelte PAK-Oxidation

he Abb. 8.4D, Kalibrierung bzgl. 1ML unoxidierten Coronens), es müssen also signifikante Anteile auf der Oberfläche zurückbleiben. Die Oxidausbeute beträgt etwa 10%, entspricht also wahrscheinlich den obersten beiden Monolagen.

- Durch Redheadanalyse der Oxide mit dem Coronenfrequenzfaktor $1,3 \cdot 10^{15} Hz$ erhält man die in Abb. 8.5A gezeigten Bindungsenergien. Diese steigen zunächst linear an und sättigen dann bei $1,85eV$ ab. Dieses Verhalten ändert sich bei einer anderen Anfangsbedeckung nicht signifikant. Es sei angemerkt, dass die Anwendbarkeit der Redheadgleichung aufgrund des Ausgangszustandes (Multilage) zumindest fraglich ist.

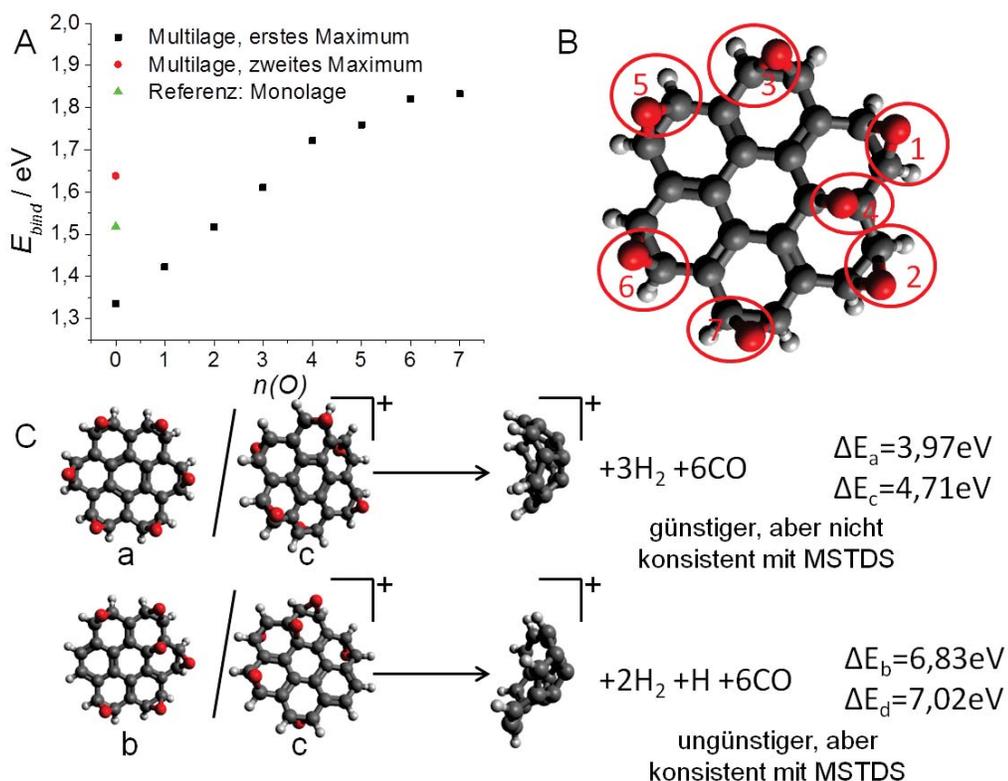


Abbildung 8.5: A: Bindungsenergien der Coronenoxide, bestimmt durch Einzelmassen-TPD; B: Ermittelter Strukturvorschlag mit eliminierbaren Gruppen und einer wahrscheinlichen Oxidationssequenz; C: kationische Fragmentierung des sechsten Oxids mit entsprechenden Reaktionsenergien

Die soeben erläuterten Massenzuordnungen lassen darauf schließen, dass ein sinnvoller Strukturvorschlag für das finale, siebte Oxid sechs randständige und eine im Zentrum befindliche Epoxideinheiten enthalten sollte. Da eine Verbrückung über einer CH-CH-Bindung nur einen aromatischen Ring zerstört, eine Verbrückung der benachbarten CH-C-Bindung jedoch zwei, ist erstere deutlich wahrscheinlicher. Mit einer (berechneten) Reaktionsenergie von $1,26eV$ für ein zentrales Epoxid sollte das Produkt unmittelbar nach der Reaktion noch relativ heiß sein, sodass die Mobilität der Epoxidgruppen noch groß genug sein sollte, um in die stabilere Position am Rand zu migrieren, wodurch

nochmals $1,49\text{eV}$ freigesetzt würden. Aufbauend auf diesen Überlegungen wurde der in Abb. 8.5B gezeigt Strukturvorschlag erstellt. Um ein sinnvolles Postulat bzgl. der Oxidationssequenz aufzustellen, wurden DFT-Berechnungen zur CO- und H₂-Eliminierung durchgeführt, die für das sechste Oxid in Abb. 8.5C dargestellt sind. Vor dem Hintergrund, dass von 60eV Elektronenstoßenergie im wahrscheinlichsten Fall weniger als 4eV auf das erzeugte Kation übertragen werden [140], muss, um die zur Fragmentierung nötige Energie auf einem für die Anregungsenergie hinreichend niedrigen Niveau zu halten, molekularer Wasserstoff gebildet werden. Dies spricht dafür, dass immer benachbarte Hexagone sukzessive epoxidiert werden. Ausgehend davon kann man die in Abb. 8.5B nummerierte Oxidationsabfolge postulieren, die auch weitgehend konsistent mit einer in der Gasphase vorgenommenen Hydrierungsstudie [296] wäre.

Um die chemische Zusammensetzung der oxidierten Filme bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, wurde das System mit XPS untersucht. Hierfür wurde eine Probe analog zu denen für die MSTD-Spektren in Abb. 8.4A präpariert, kurz auf verschiedene Temperaturen geheizt, wieder abgekühlt und dann spektroskopiert. An die Spektren wurde eine Anpassung durch Gauß-Komponenten gleicher Breite (ca. $1,5\text{eV}$) vorgenommen, die wiederum durch eigene DFT-Rechnungen unterstützt wurden, aus denen chemische Verschiebungen (core level shifts, cls) für die O1s-Linien entnommen und gemäß Ref.[292] zugeordnet wurden. Der vollständige Satz berechneter Strukturen inklusive aller cls-Werte befindet sich im Anhang.

In Abb. 8.6 ist das an der frisch präparierten Probe aufgenommene XPS dargestellt. Zur vollständigen Erfassung aller Spektren sind mindestens sechs Gauß-Komponenten nötig: α^* ($530,1\text{eV}$), α ($531,3\text{eV}$), β^* ($532,0\text{eV}$), β ($532,3\text{eV}$), γ ($533,3\text{eV}$) und γ^* ($535,0\text{eV}$). Es sei vor der Auswertung angemerkt, dass der röntgenbestrahlte Bereich auf der HOPG-Probe und die mittlere freie Weglänge ($12 - 15\text{\AA}$) im Randbereich größer sind als der aufgetragene Film, es sind also auch Hintergrundsignalkomponenten von oxidiertem Graphit möglich.

Die zentralen Komponenten β/β^* stellen Epoxide dar, wobei ein randständiges, einfaches Epoxid eine um $0,24\text{eV}$ größere Bindungsenergie besitzt als ein auf dem zentralen Hexagon positioniertes. Das finale, in Abb. 8.5B dargestellte siebenfach epoxidierte Coronen weist gegenüber dem randständigen Epoxid wiederum Verkleinerungen von $0,45\text{eV}$ bis $0,51\text{eV}$ auf. Die γ -Komponenten sind auf Etherverbindungen zurückzuführen, wobei es sich hier sowohl um Produkte einer C-C-Spaltung unter einer Epoxideinheit, wie in [279] postuliert, als auch um etherverbundene Dimere handeln kann. Es wird übrigens für letztere in der Tat eine Desorption bei geeigneten Massen beobachtet (siehe Abb. 8.8), wobei es sich dabei auch einfach um Epoxide der in Kap. 7 beschriebenen Dimere handeln kann. Eine Epoxidierung des verbrückenden Benzolrings ist DFT-Berechnungen zufolge jedoch nicht möglich, hier findet in jedem Fall eine C-C-Bindungsspaltung unter Etherbildung analog zu Ref. [279] statt. Die α -Komponenten wiederum entsprechen Carbonylverbindungen wie z.B. Coronenchinon, das bei der Monolagenuntersuchung relevant sein wird.

Wird die Probe geheizt, so entwickeln sich die Komponenten in der in Abb. 8.7 gezeigten Weise: die Carbonylkomponenten nehmen stetig ab, werden aber bis 1100K nicht vollständig entfernt, sondern sie erreichen bei 640K ein relativ stabiles Minimum. Da 640K auch knapp über dem in Abb. 8.3 gezeigten Maximum der CO-Desorption liegt,

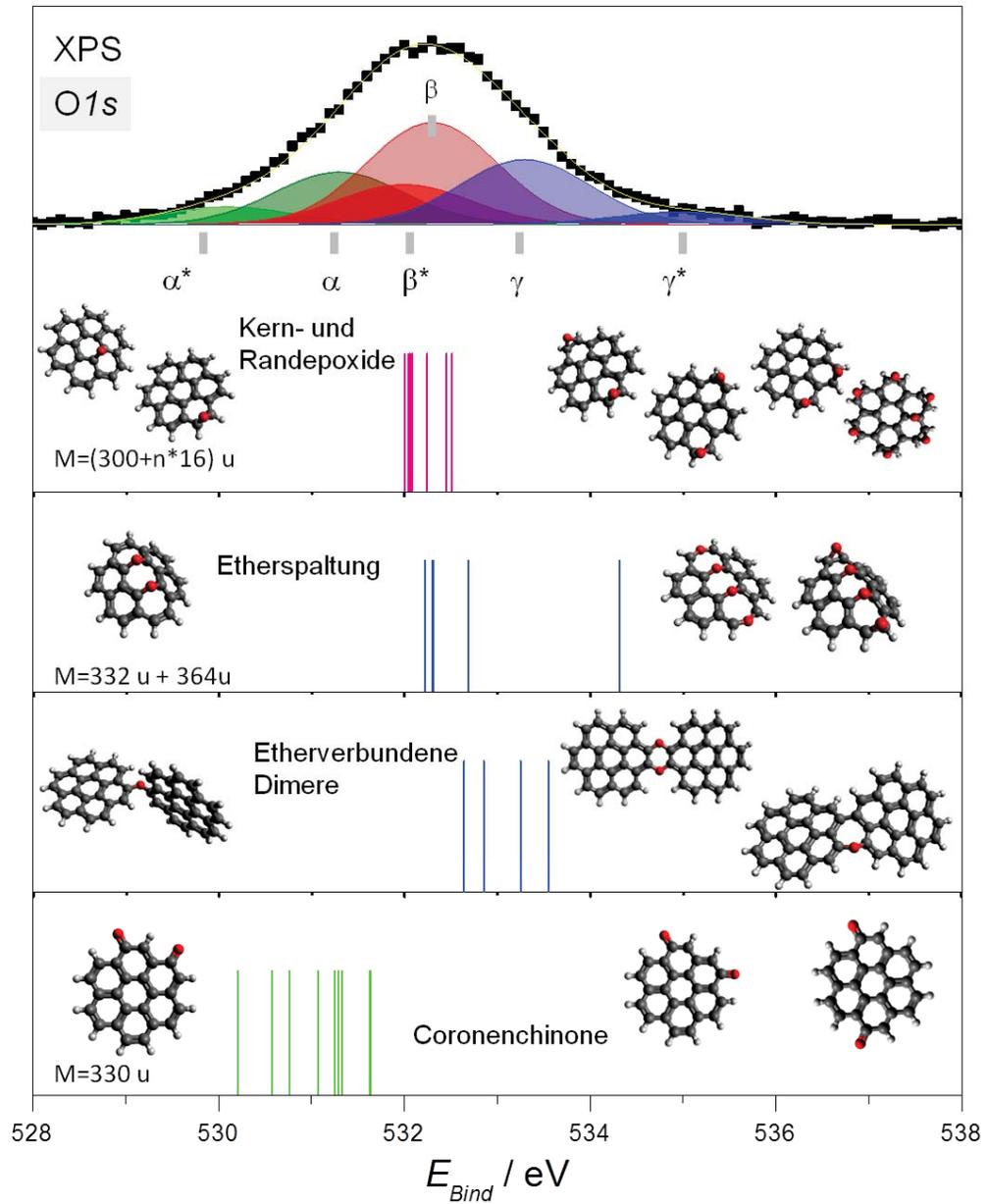


Abbildung 8.6: XPS einer wie in Abb. 8.4A präparierten Probe bei Raumtemperatur, O1s-Bereich, mit Komponentenanalyse und deren Zuordnung durch DFT-berechnete core-levels-Werte

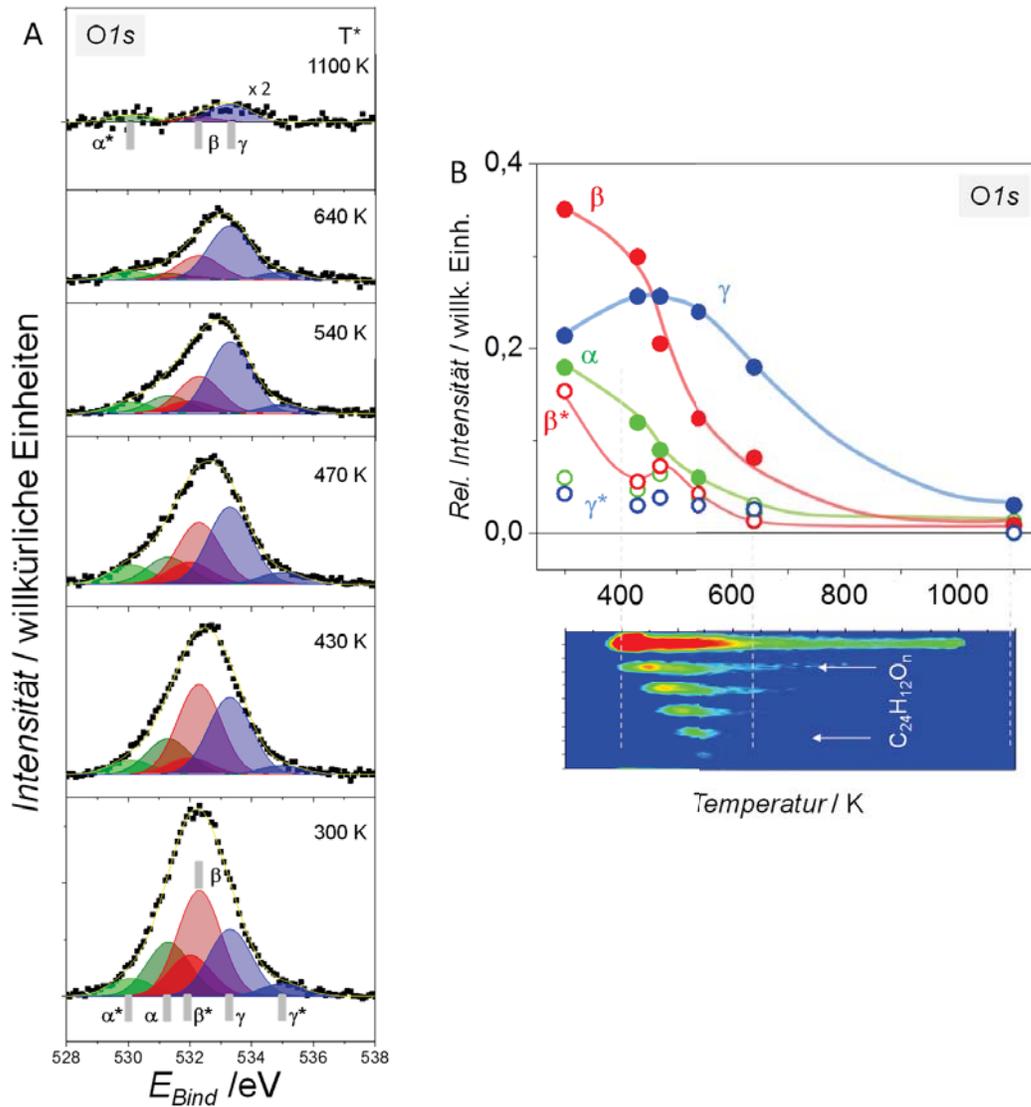


Abbildung 8.7: A: Entwicklung des O1s-XPS nach Heizvorgängen zu verschiedenen Temperaturen (Spektren wieder bei Raumtemperatur aufgenommen); B: Temperaturentwicklung der O1s-Komponenten und ihre Korrelation zum MSTDS aus Abb. 8.4A

kann diese als dominanter Prozess der Carbonylreduktion angenommen werden. Die Epoxidkomponenten folgen in ihrem Verlauf im Wesentlichen der Desorptionsrate und fallen praktisch auf Null. Einzig die Etherkomponente nimmt zunächst zu, wie es auch bei HOPG der Fall war, was z.B. die Interpretation ermöglicht, dass aus einem Teil der Epoxide z.B. etherverbundene Dimere gebildet werden oder eine direkte Etherbindung ans Substrat erfolgt.

Der Vollständigkeit halber sei noch angemerkt, dass die Bildung von Alkoholen am Molekülrand ein stabileres Produkt liefern würde als die Epoxidierung des aromatischen Systems. Die *cls*-Werte der Alkohole wären von den O1s-Komponenten ebenfalls abgedeckt. Allerdings benötigt die Öffnung eines Epoxids zum Alkohol typischerweise einen nukleophilen Reaktionspartner und endet normalerweise nicht mit der Wiederherstellung der Doppelbindung. Eine solche Reaktion ist also relativ unwahrscheinlich.

Zusätzlich zum hier gezeigten O1s-XPS wurden auch C1s-XPS aufgenommen. Diese befinden sich im Anhang.

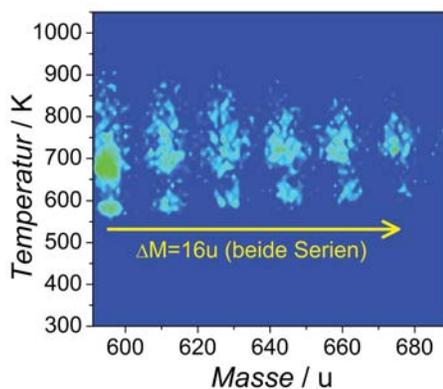


Abbildung 8.8: Desorption oxidierter Dimere, Präparation analog den für Abb. 8.4A präparierten Filmen, NLIS

Eine ähnliche Untersuchung wie die hier gezeigte wurde von Zasada et al. [297] veröffentlicht. Wie hier wurde auch dort eine Multilage Coronen mit atomarem Sauerstoff behandelt, wobei sich in deren Fall die Probe allerdings in der Entladungszone befand. Die Probe wurde mit ToF-SIMS und, wie auch hier, mit XPS untersucht. Das ToF-SIMS zeigt wie die hier gezeigten MSTDS Linien aufsteigend von $300u$ im Abstand von $16u$ (in diesem Fall gleicher Intensität), wobei nur der Massenbereich bis $400u$ gezeigt wurde. Während das O1s-XPS dem hier gezeigten sehr ähnlich ist, findet sich im C1s-XPS zusätzlich eine starke Carboxylkomponente. Anstatt, wie hier geschehen, die ToF-SIMS-Ergebnisse im Sinne einer einfachen Epoxidierung zu interpretieren, wurde ein Mechanismus modelliert, in dem stets paarweise O_2 -Moleküle unmittelbar vor Coronen dissoziieren und so sukzessive das Molekül anätzen. Aus den ersten vier Schritten dieses Mechanismus ergeben sich in der Tat Produkte, die denen der Oxidationskaskade bis $364u$ entsprechen. Danach endet die Übereinstimmung mit den Experimenten, obwohl das vierte Zwischenprodukt nicht das stabilste ist: die Aktivierungsbarriere für den

ersten Schritt wäre $2,72eV$, was relativ hoch ist, während der Übergang zum fünften Zwischenprodukt nur eine Barriere von $0,59eV$ besitzt. Es erscheint nicht intuitiv, dass die Reaktion gerade dort enden sollte. Zudem werden die Massen $380u$ und $396u$ Defekten zugeordnet, obwohl sie in diesem Fall sogar gleich intensiv wie die vorigen sind. Vor diesem Hintergrund ist der dort postulierte Mechanismus anzuzweifeln.

Das veröffentlichte ToF-SIMS kann jedoch genutzt werden, um die hier ablaufenden Heizvorgänge noch besser zu verstehen: hier nimmt die Desorptionsintensität höherer Oxide rapide ab, während die Ablationsintensität nahezu konstant ist. Dies lässt die Interpretation zu, dass auch die höher epoxidierten Spezies anfangs in großen Mengen vorliegen, jedoch, da sie bei höheren Temperaturen desorbieren, zu deutlich größeren Anteilen parasitären Prozessen wie der diskutierten Etherbildung unterliegen.

Insgesamt lässt sich sagen, dass sich durch die vorgestellte Methode aus den oberen Lagen eines Coronenfilms zuverlässig Randepoxide bis zum elektrostatischen Limes herstellen lassen. Die Methode könnte hochskaliert werden, indem abwechselnd 3-5 Monolagen Coronen deponiert und anschließend oxidiert würden. Für die Multilage sind die gebildeten Spezies damit angemessen erklärt, nun ist es an der Zeit, die entsprechenden Monolagenexperimente zu besprechen.

8.2.2 Dünne Filme und Präoxidation

Es wurden die in Abb. 8.2 gezeigten Szenarien 2+3 in die Tat umgesetzt: Coronen-Monolagen (Ionendosis $2,0 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2) wurden einerseits auf unbehandelten HOPG deponiert und anschließend on-top mit verschiedenen Sauerstoffdosen oxidiert und andererseits auf bereits verschieden stark präoxidierten HOPG aufgetragen. In beiden Fällen wurde wie üblich die Produktzusammensetzung mit MSTDS untersucht. Abb. 8.9 zeigt die für die verschiedenen Varianten mit verschiedenen Isotopen erhaltenen Spektren jeweils für Sauerstoffdosen, die gute Oxidausbeuten liefern.

Die Zusammensetzung der sublimierbaren Spezies ist von der Multilage grundlegend verschieden. Unabhängig von Sauerstoffdosis und Präparationsabfolge werden die folgenden Spezies beobachtet:

- In allen Experimenten war die Spezies **b** das dominante Oxid. Aus den verschiedenen gezeigten Massenverschiebungen gegenüber Coronen **a** (normal und deuteriert) folgt, dass seine Stöchiometrie $C_{23}H_{10}O_2$ sein muss. Die günstigste berechnete Struktur für diese Zusammensetzung wäre ein Lacton (siehe Abb. 8.10A).
- Dieses Lacton kann auch direkt als Erklärung des Fragments **f₂** dienen. Dieses besitzt unabhängig vom verwendeten Sauerstoffisotop die Masse $274u$ und wäre folglich ein Decarboxylierungsfragment $C_{22}H_{10}$. Das zweite überall vertretene Fragment **f₁** ist bei einer Masse von $261u$ nach dieser Lesart das Produkt einer zusätzlichen CH-Eliminierung mit der Zusammensetzung $C_{21}H_9$. **f₃** scheint eine Fragmentgruppe im Bereich $280 - 287u$ zu bilden, wobei $287u$ einer CH-Eliminierung aus unreaktiertem Coronen entspräche.
- Bei höheren Massen erscheinen zwei Oxide, die sich nur mit ^{18}O deutlich trennen lassen. Die aus den Isotopenmarkierungsexperimenten ermittelten Stöchiometrien betragen für das Oxid **c₁** $C_{24}H_{10}O_2$, was sich am besten durch ein Chinon erklären

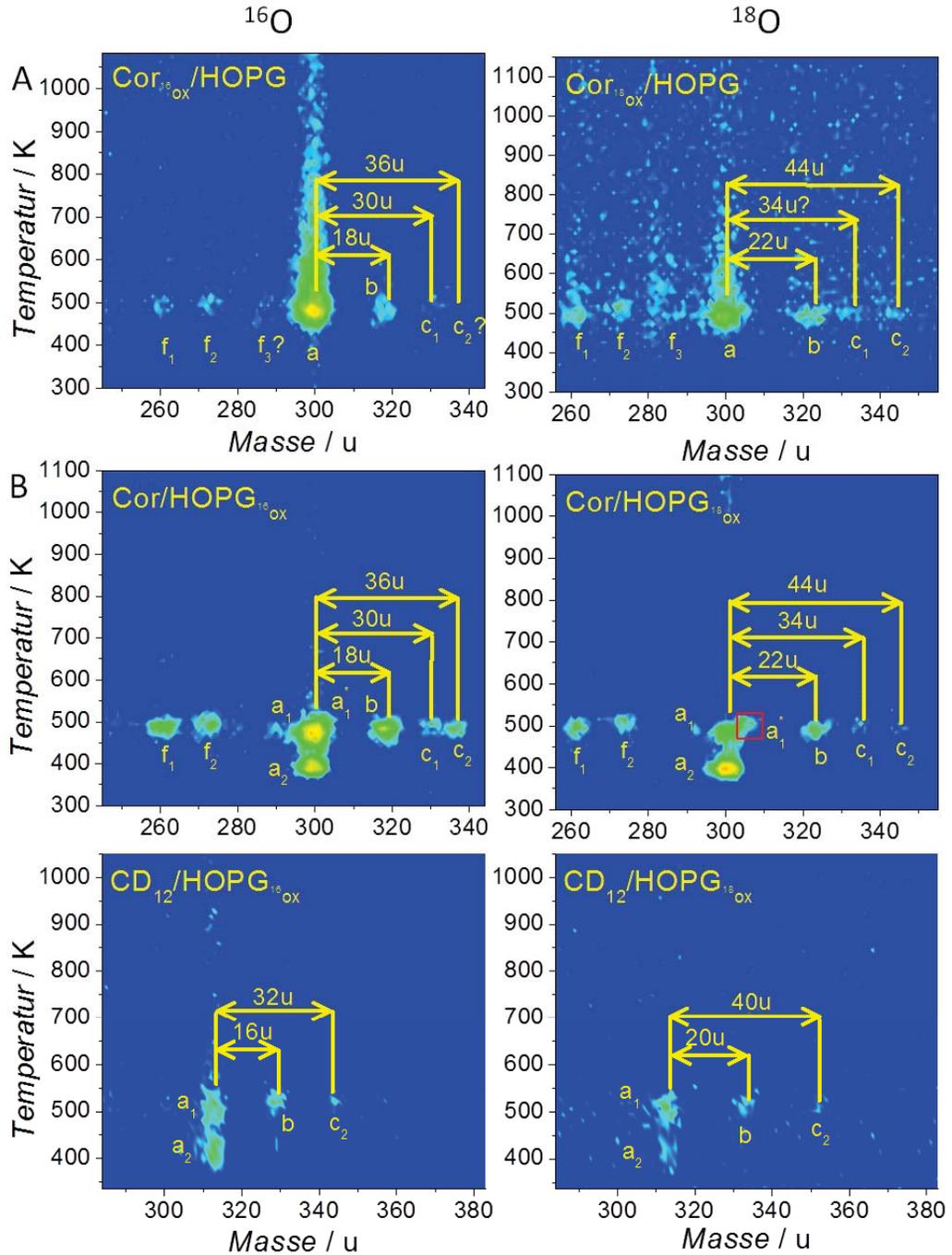


Abbildung 8.9: A: MSTDS für 1ML on-top-oxidiertes Coronen bei 1min (^{16}O , entspricht $D = 9,0 \cdot 10^{14}$ O-Atome/ cm^2) bzw. 3min (^{18}O) Behandlungszeit, erhöhte Skala (ELIS, erhöhte logarithmische Intensitätsskalierung); B: MSTDS für 1ML Coronen (normal und deuteriert) auf 20min präoxidiertem HOPG (entspricht für ^{16}O $9,0 \cdot 10^{16}$ O-Atome/ cm^2), NLIS, $\beta = 4,2 - 4,3\text{K/s}$

lässt, und für c_2 $C_{22}H_8O_4$, was ausgehend von der Zuordnung der Komponente b ein Dilacton ist.

Generell werden von allen Oxiden mit Präoxidation deutlich größere Oxidmengen erhalten. Wird die Monolage on-top mit einer zu den hier ausgewählten Präoxidationsexperimenten vergleichbaren Sauerstoffdosis behandelt, ist praktisch keine Oxiddesorption mehr zu beobachten. All dies legt nahe, dass die HOPG-Oberfläche an der Reaktion beteiligt ist, was später noch eingehender diskutiert werden wird. Desweiteren sind bei Präoxidation zwei zusätzliche Spezies zu beobachten:

- Die „normale“ Coronenkomponente a_1 besitzt bei Verwendung 1H -hydrogenierten Coronens bei beiden Sauerstoffisotopen eine kleine, gut reproduzierbare Zusatzkomponente a_1^* erhöhter Masse und Temperatur. Da diese bei deuteriertem Coronen offenbar in der Hauptkomponente verschwindet, besitzt sie wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{23}H_{10}O$, was sich mit der in Abb. 8.10A gezeigten Struktur mit einer Cyclopentadienoneinheit erklären lässt. Da das Fragment f_2 im Präoxidationsfall zu etwas höheren Temperaturen neigt als im on top-Fall, ist es möglich, dass a_1^* hierzu durch CO-Eliminierung beiträgt.
- Es tritt bei erhöhter Präoxidationszeit eine zusätzliche Coronenkomponente a_2 auf. Für deren Zustandekommen gibt es zwei Erklärungsansätze, die in Abb. 8.6A dargestellt sind: Da a_2 im Temperaturbereich der Multilagendesorption liegt, wäre es möglich, dass durch die Epoxideinheiten auf der Graphitoberfläche Barrieren auf der Oberfläche entstehen, die die Coronendiffusion in einer Weise einschränken, dass eine verfrühte Multilagenbildung stattfindet. Alternativ könnte es sich um unreaktiertes Coronen handeln, das schwächer gebunden auf einem Epoxidbett liegt. Wie eine Coronen-Bedeckungsvariation bei konstanter Sauerstoffdosis (Abb. 8.6) zeigt, verschwindet bei geringeren Bedeckungen zunächst a_1 . Vor dem Hintergrund, dass eine Multilage ohne Monolage relativ unwahrscheinlich ist, wird hier die Erklärung durch lose aufliegendes Coronen bevorzugt.

Die Komponente a_1 ist gegenüber der Monolagendesorption in einem unoxidierten Film übrigens um ca. $10K$ erhöht, was einer Erhöhung der Bindungsenergie um $0,04eV$ auf $1,56eV$ entspräche. Möglicherweise liegen hier schwache, nicht reaktive laterale Wechselwirkungen zu Epoxidgruppen auf Graphit vor. Die neue Komponente a_2 besitzt mit Desorptionstemperaturen von ca. $390K$ eine Bindungsenergie von ca. $1,2eV$, wobei hier als Funktion der Bedeckung ein leicht ansteigender Trend vorliegt.

Ein weiterer kleiner Unterschied der beiden Methoden besteht darin, dass bei der Coronenkomponente a bei hohen Temperaturen sowohl bei unoxidierten Proben als auch in den Spektren der on top-oxidierten Proben geringfügig Desorption bei deutlich erhöhten Temperaturen zu beobachten ist, was bei Präoxidation praktisch nicht der Fall ist. Wenn man davon ausgeht, dass dieser Effekt auf Coronen, das stärker an Oberflächendefekte gebunden ist, zurückzuführen ist, lässt sich dies einfach erklären: die Defekte sind durch den Sauerstoff chemisch abgesättigt und stehen daher zur Coronenadsorption nicht mehr zur Verfügung.

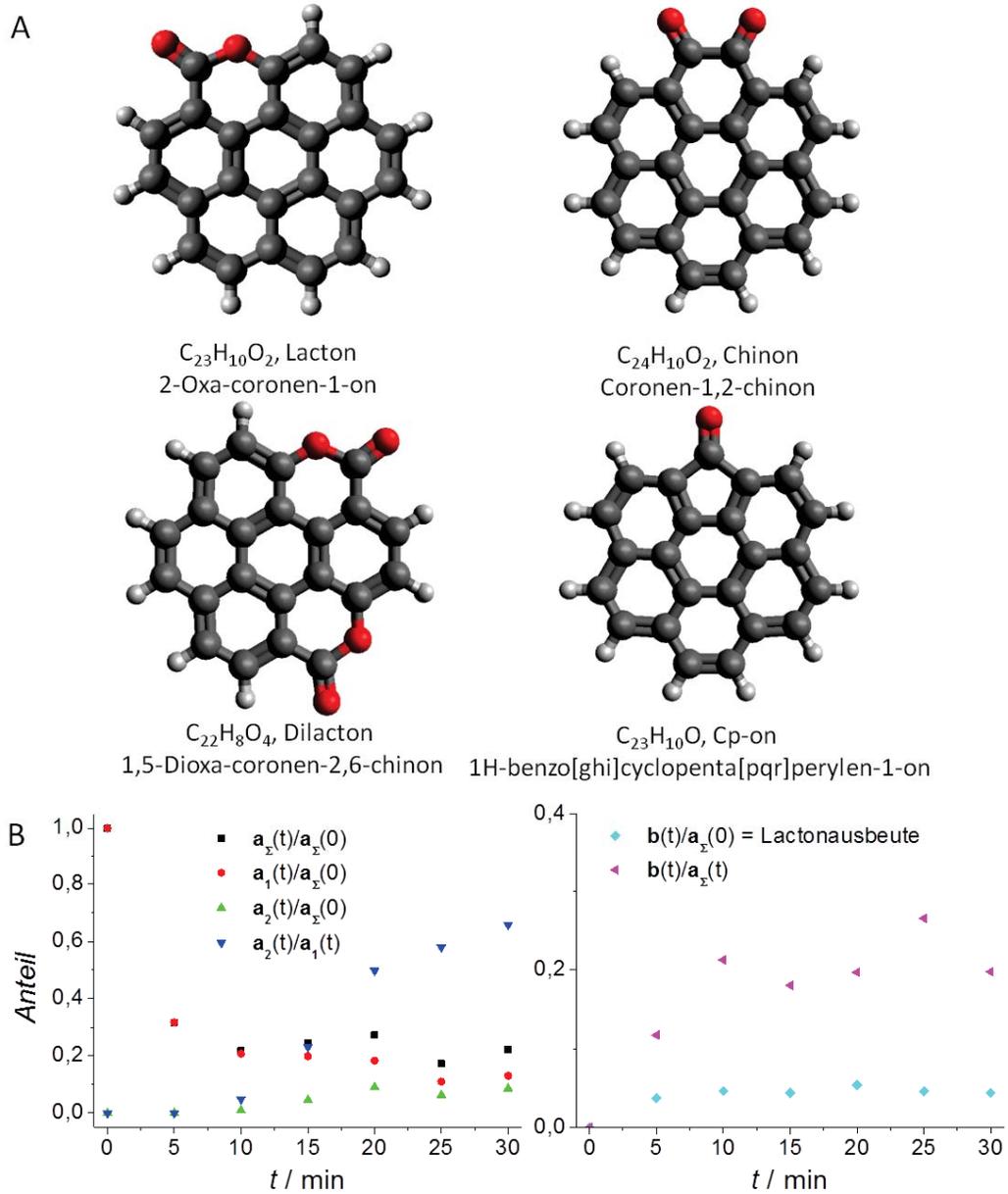


Abbildung 8.10: A: Wahrscheinlichste Kandidaten für die Monolagenoxide; B: Relative Intensitäten der a_n - und b -Komponenten bei der Präoxidation als Funktion der Oxidationszeit (1 min entspricht $D = 9,0 \cdot 10^{14} \text{ O-Atome/cm}^2$)

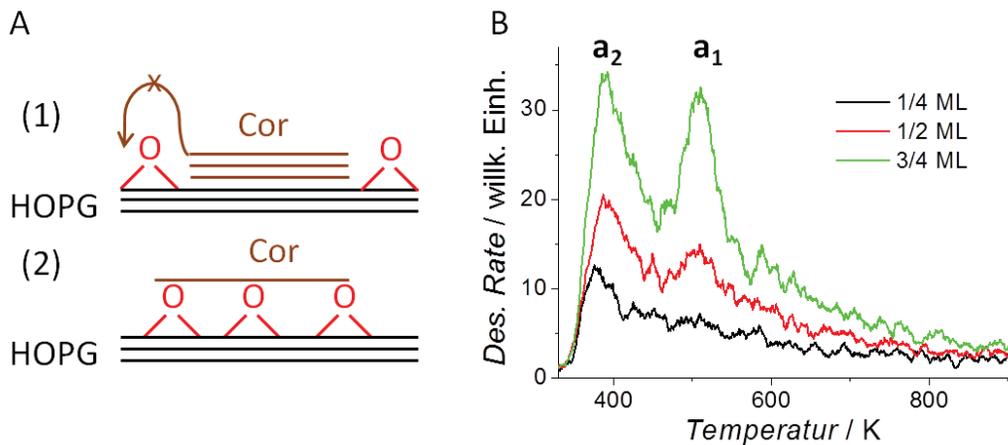


Abbildung 8.11: A: Mögliche Modelle zum Zustandekommen der Coronenkomponente a_2 : (1) Frühere Multilagenbildung durch Oxidbarrieren vs. (2) lose liegendes, unreaktiertes Coronen auf Epoxidbett; B: TPD-Vergleich der Coronenkomponenten a_1 und a_2 bei variabler Coronenbedeckung mit konstanter Sauerstoffbedeckung $1,8 \cdot 10^{16}$ O-Atome/cm²

Insgesamt ist deutlich zu sehen, dass die Graphitoberfläche für ein fundamental verschiedenes Oxidationsverhalten im Vergleich mit dem reinen Coronen der Multilage sorgt und daher hier als Mediator bzw. Katalysator zu sehen ist. Eine solche katalytische Wirkung wurde beispielsweise auch schon für die Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclohexanon nachgewiesen [298], bei der das Produkt ebenfalls ein Lacton ist.

Zur Nachverfolgung der ablaufenden Prozesse wurden in Analogie zur Multilage XP-Spektren als Funktion der Temperatur aufgenommen. Die Zuordnung der O1s-Komponenten für eine on-top oxidierte Monolage bei Raumtemperatur findet sich in Abb. 8.12, während deren Veränderung als Funktion der Temperatur in Abb. 8.13 dokumentiert ist. Da es sich hier um eine Monolage handelt, ist mit deutlich größeren Beiträgen durch HOPG und dessen eigenen Oxiden zu rechnen, was die Auswertung etwas erschwert.

Beim Raumtemperaturspektrum sind im Vergleich mit der Multilage (Abb. 8.6 und 8.7) einige Veränderungen zu beobachten:

- Während die Anzahl und die relativen Positionen der Komponenten relativ vergleichbar sind, ist die gesamte Gruppe gegenüber der Multilage um ca. $0,3\text{eV}$ verschoben, was vermutlich daran liegt, dass hier der Sauerstoff in deutlichen Mengen den HOPG selbst oxidiert hat. Die Positionen der einzelnen Komponenten sind damit: α^* bei $530,0\text{eV}$ und α bei $531,4\text{eV}$ (Carbonylkomponenten), β^* bei $532,0\text{eV}$ und β bei $532,3\text{eV}$ (Epoxidkomponenten) sowie γ bei $533,5\text{eV}$ und γ^* bei $535,2\text{eV}$ (Etherkomponenten).
- Bereits bei Raumtemperatur ist zu beobachten, dass die Epoxidkomponente das Spektrum nicht mehr allein dominiert, sondern die Etherkomponente bereits sehr prominent vertreten ist und auch eine deutliche Carbonylkomponente zu sehen ist. Dies deutet darauf hin, dass bereits unmittelbar nach der Oxidation bei Raumtemperatur signifikante Mengen an Lactonen, die zu beiden Komponenten bei-

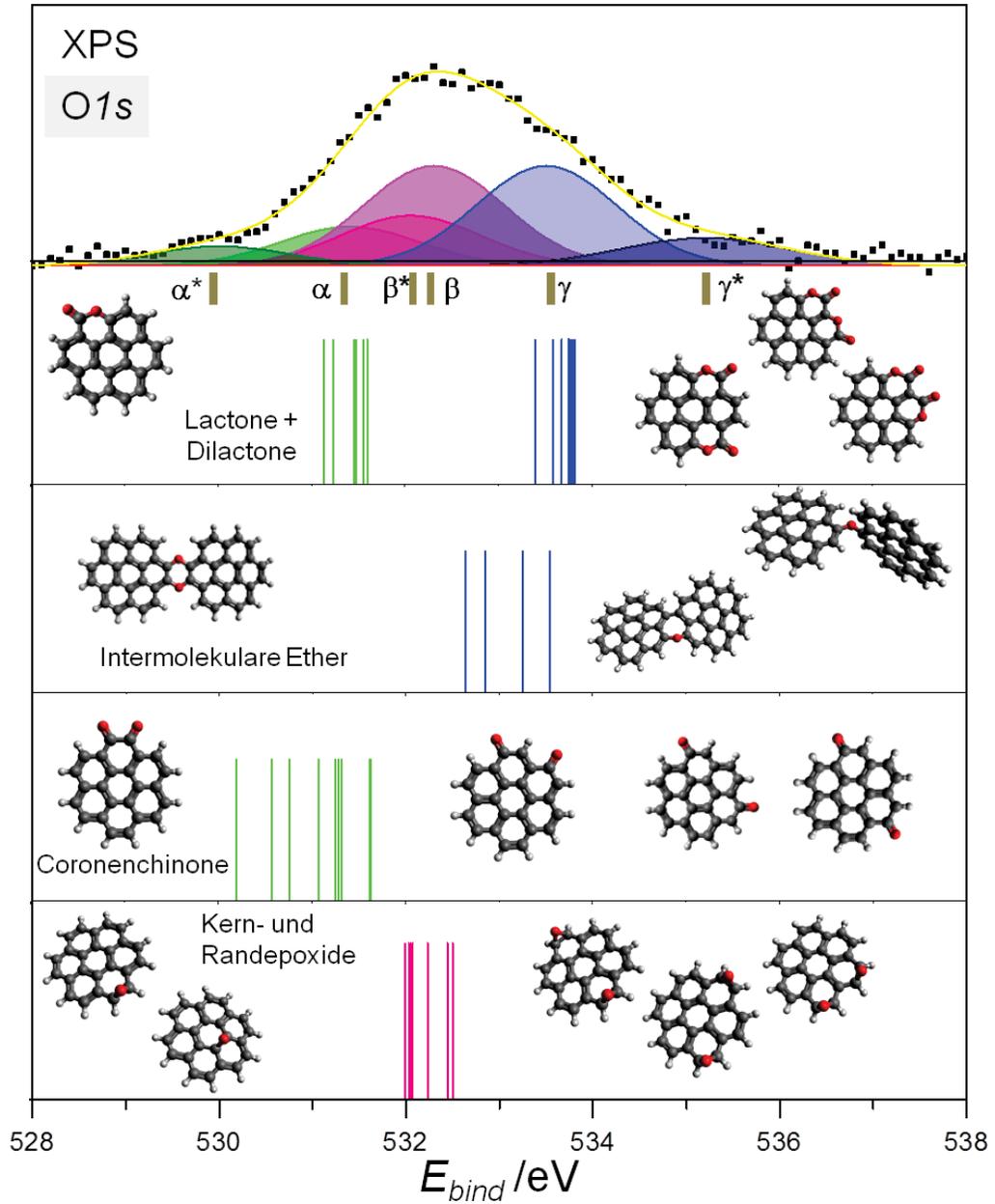


Abbildung 8.12: XPS-O1s-Komponentenzuordnung in Analogie zu Abb. 8.6 für 1ML Coronen, on-top behandelt mit $4,5 \cdot 10^{15}$ O-Atomen/ cm^2 (5min Behandlungszeit)

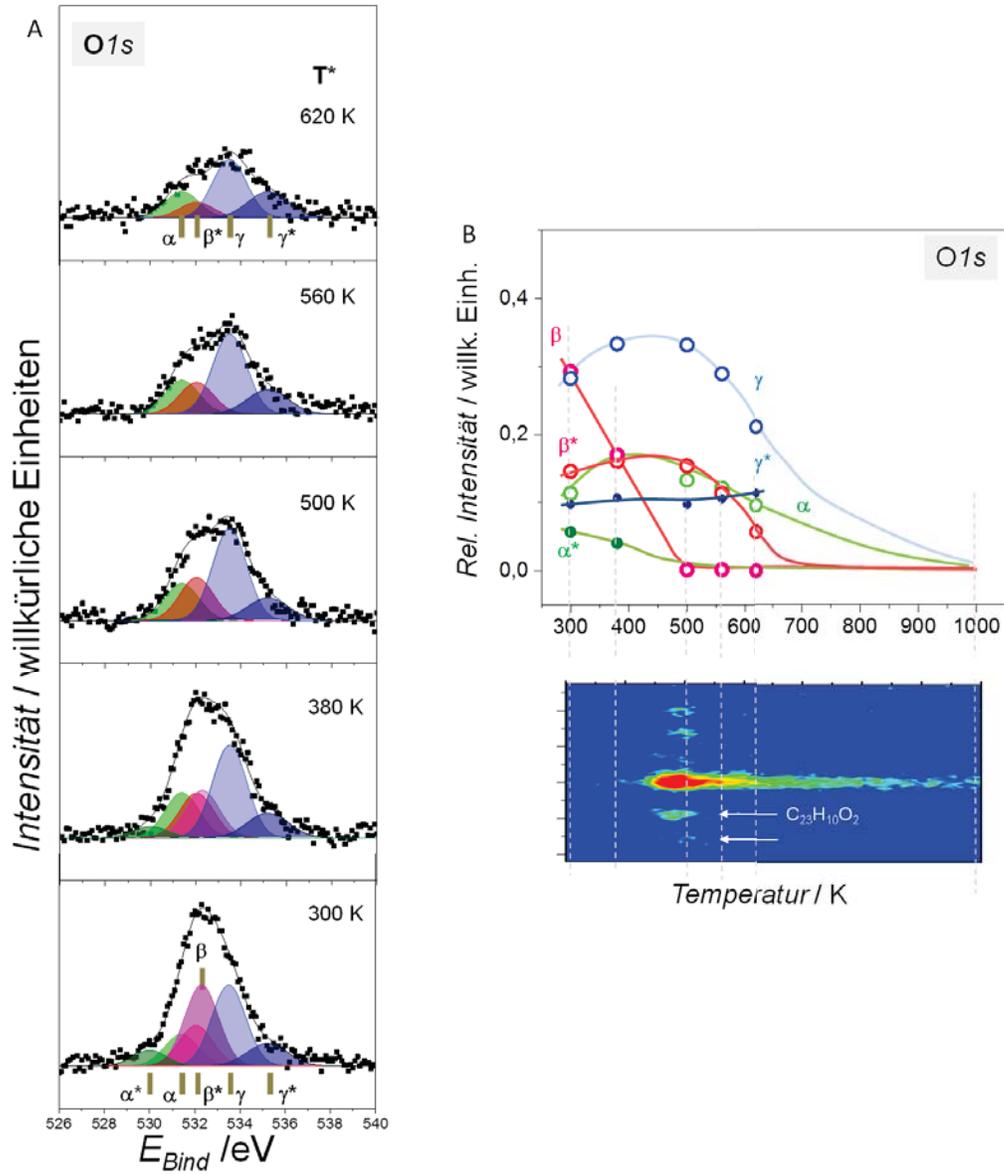


Abbildung 8.13: A: Entwicklung des O1s-XPS nach Heizvorgängen zu verschiedenen Temperaturen (Spektren wieder bei Raumtemperatur aufgenommen); B: Temperaturentwicklung der O1s-Komponenten und ihre Korrelation zum MSTDS aus Abb. 8.9A

tragen, vorliegen. Vor dem Hintergrund, dass keine Epoxiddesorption stattfindet, ist es wahrscheinlich, dass die Epoxidkomponente primär auf oxidierten HOPG zurückzuführen ist.

- Wie bereits bei HOPG und der Coronenmultilage steigt die Etherkomponente γ auch hier bei thermischer Behandlung leicht an. Auch die Carbonylkomponente α hat einen leichten Anstieg zu verzeichnen, was zwar bei reinem HOPG, nicht aber bei der Multilage der Fall war. Die Epoxidkomponente β fällt indes von Anfang an monoton ab, während dies bei den anderen Komponenten erst nach dem Sublimationsbereich der Coronenoxide stattfindet.

Der Anstieg der Komponenten α und γ kann auf zweierlei Arten gedeutet werden:

1. Es könnte sich hier um einen reinen Substrateffekt handeln, d.h. es finden auf dem HOPG nur die in Ref. [293] gezeigten Epoxy \rightarrow Ether und Epoxy \rightarrow Carbonyl-Konversionen statt.
2. Es ist möglich, dass zusätzlich zu den bei Raumtemperatur vorliegenden Lactonen noch weitere durch thermische Aktivierung nachgebildet werden, die dann die simultane Erhöhung beider Komponenten verursachen.

Es kann nicht mit abschließender Sicherheit gesagt werden, ob der zweitgenannte Zusatzbeitrag wirklich relevant ist. Vor dem Hintergrund, dass die Lactone klassisch nach erster Ordnung praktisch bei derselben Temperatur wie Coronen desorbieren, ist ein zusätzlicher thermischer Prozess jedoch eher unwahrscheinlich, weswegen vom Autor dieser Arbeit die erstgenannte Erklärung bevorzugt wird.

Nun bleibt noch zu klären, weshalb überhaupt Lactone gebildet werden. Einen vollständig modellierten Mechanismus aufzustellen, ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich, es ist jedoch mit folgenden Schritten zu rechnen: da die HOPG-Oberfläche entscheidend für die Lactonbildung ist und das dominierende Oberflächenoxid bei Raumtemperatur das Epoxid ist, ist es wahrscheinlich, dass die Ränder der Coronenmoleküle durch Epoxidgruppen angegriffen werden. Coronen sollte eine hohe Mobilität auf der Oberfläche besitzen und auch die Epoxide sind, wie eingangs erläutert, beweglich. Möglicherweise findet eine Oxidation in mehreren Schritten statt, bei der zunächst der Rand durch zwei Epoxidgruppen destabilisiert wird, worauf ein Sauerstoffatom möglicherweise in ein Formaldehyd CH_2O eingebunden das Reaktionszentrum verlässt und ein drittes insertiert wird, woraufhin das Lacton wieder geschlossen ist. Ob ein solcher Mechanismus wirklich abläuft, wird derzeit in der Arbeitsgruppe P.Thissen (Institut für funktionelle Grenzflächen, KIT) theoretisch untersucht.

Nachdem für Coronen die Produktgruppen identifiziert sind, sollen anhand von MSTDS-Untersuchungen an weiteren PAKs strukturelle Tendenzen bzgl. der Bildung von Oxidtypen aufgezeigt werden.

8.3 Hexabenzocoronen (HBC)

Für HBC wurden alle drei eingangs erläuterten Oxidationsszenarien verwirklicht und die erhaltenen Proben mit MSTDS untersucht.

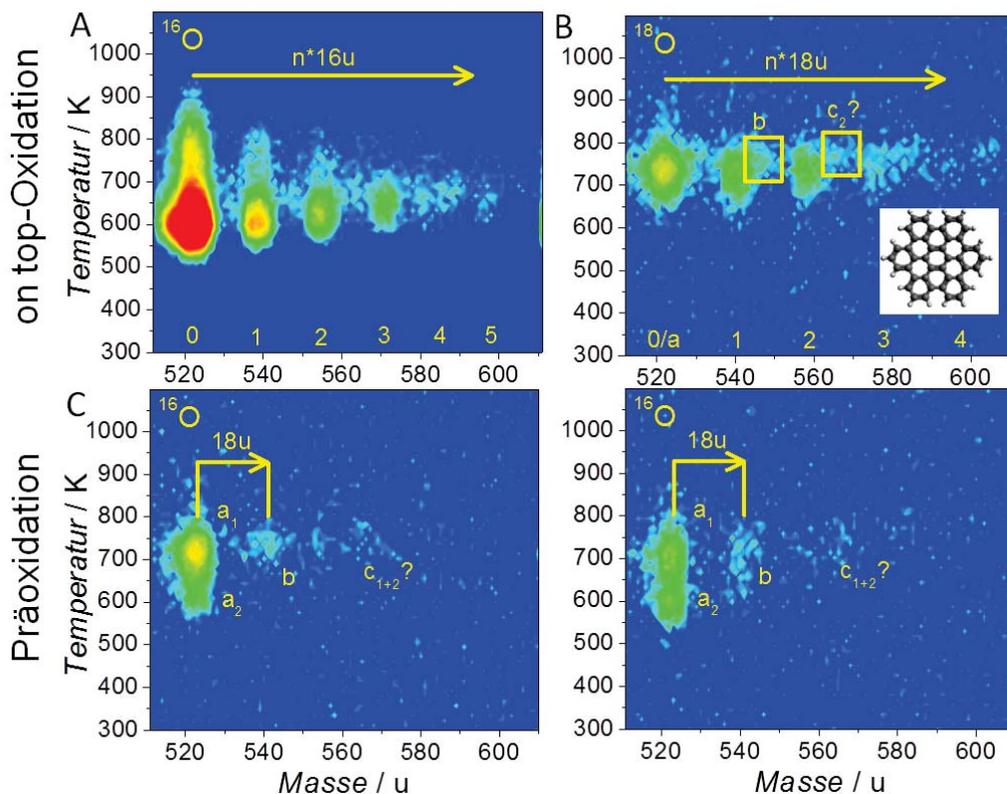


Abbildung 8.14: A: MSTDS von 20ML HBC nach Behandlung mit $4,5 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (5min Behandlungszeit), $\beta = 4,3\text{K/s}$, NLIS; B: MSTDS von 1,2ML HBC nach 1min Behandlung mit ^{18}O , $4,3\text{K/s}$, ELIS; C: MSTDS von 1,2ML HBC, deponiert auf HOPG nach Behandlung mit 4,5 (links, 5min) bzw. $9,0 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (rechts, 10min), $4,2\text{K/s}$, ELIS

Die Multilagenoxidation, dargestellt in Abb. 8.14A, ergibt das von Coronen gewohnte Bild mit einer Reihe von Signalen im Massenabstand $16u$, was einer Epoxidierungsreihe entspricht. Auch hier ist ein leichter Anstieg der Desorptionstemperatur zu beobachten, jedoch erstreckt sich der Temperaturbereich der Maxima nur von ca. 600K bis 650K , was deutlich enger als bei Coronen ist.

Die Monolagenexperimente weisen bei der Analyse eine Problematik auf, die auch bei anderen großen PAKs auftritt: da zum Erreichen einer Monolage deutlich weniger Moleküle nötig sind, ist auch das erhältliche Signal deutlich verringert und reduziert sich im Falle von HBC so weit, dass im (Sub)monolagenbereich bei den Oxiden fast keine Massenzuordnung mehr möglich ist. Es wurden daher sowohl für die Oxidation der Mo-

nolage als auch bei Experimenten mit präoxidiertem HOPG jeweils 1,2ML deponiert, um ein hinreichendes Signal zu erhalten.

Die Präoxidation (Abb. ??C) zeigt das gewohnte Bild: es tritt eine Aufspaltung der Mutterspezies in zwei Komponenten auf: \mathbf{a}_1 bei der normalen Monolagendesorptionstemperatur und \mathbf{a}_2 bei niedrigeren Temperaturen um 600K. Die primäre Oxidspezies \mathbf{b} passt mit einer Massenverschiebung von $18u$ wieder zu einem Lacton und es existieren Spuren weiterer Oxide bei höheren Massen.

Die on-top-Oxidation von 1,2ML (Abb. 8.14B) zeigt hingegen ein gemischtes Bild: hier wird hauptsächlich die Desorption von Epoxiden beobachtet, während Spuren zusätzlicher Spezies, die Lactonen und Dilactonen entsprechen könnten, beobachtet werden. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: einerseits ist es möglich, dass die großen HBC-Moleküle die Oberfläche so stark abschirmen, dass die für die Reaktion verantwortlichen Epoxide nicht in hinreichender Zahl gebildet werden können. Andererseits könnte HBC auch eine in hinreichendem Ausmaß verringerte Mobilität auf der Oberfläche besitzen, dass die Mobilität der Epoxideinheiten nicht ausreicht, um insgesamt eine hinreichende Menge reaktionsfähiger Gruppierungen auf der Oberfläche zu erzeugen.

8.4 $C_{60}H_{30}$ (FPC)

Das FPC-Molekül ist, wie in Kap. 6.1 gezeigt, nicht planar. Insofern stellt sich die Frage, ob dieser Faktor das Oxidationsverhalten beeinflusst. Für dicke Filme (Abb. 8.15A) ist dies nicht der Fall: hier desorbiert nach wie vor eine Serie von Epoxiden mit leicht ansteigenden Temperaturen.

Die Monolage zeigt die bereits bei HBC sichtbare Messproblematik: sie besteht aus sehr wenigen Molekülen, weswegen die on-top-Oxidation bereits bei relativ kurzer Behandlungszeit (Abb. 8.15B) kaum noch desorbierbare Spezies in detektierbaren Mengen

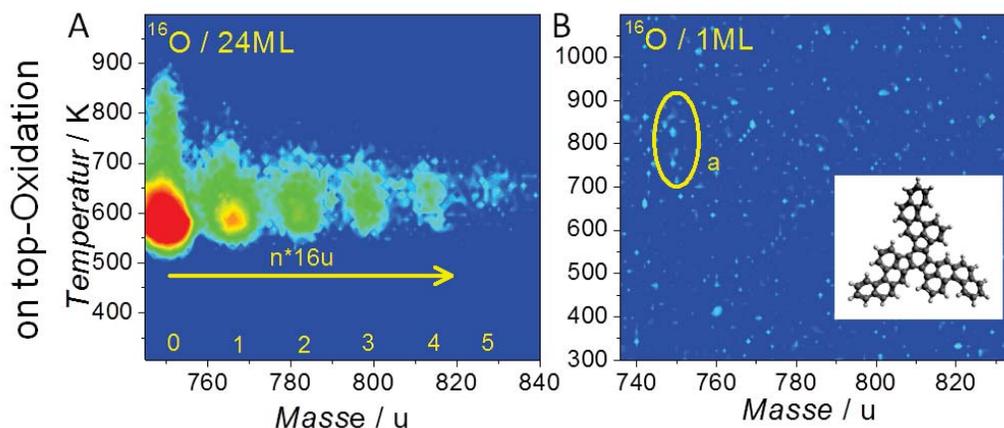


Abbildung 8.15: A: MSTDS von 24ML FPC nach Behandlung mit $4,5 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (5min Behandlungszeit), $\beta = 4,3K/s$, NLIS; B: MSTDS von 1ML FPC nach Behandlung mit $1,8 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (2min Behandlungszeit), $4,3K/s$, ELIS

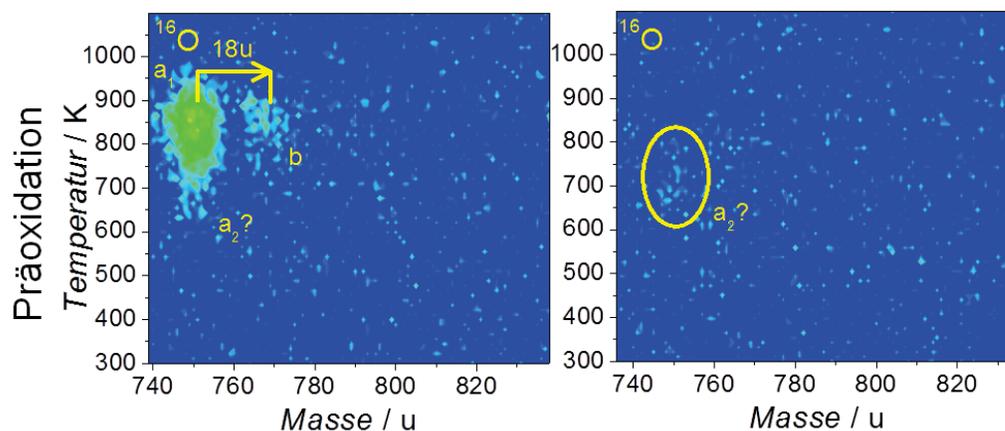


Abbildung 8.16: MSTDS von 1ML FPC, deponiert auf HOPG nach Behandlung mit 3,6 (links, 4min) bzw. $1,8 \cdot 10^{16}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (rechts, 20min), 4,3K/s, ELIS

übriglässt. Die Präoxidation (Abb. 8.16) hingegen liefert bei kurzen Vorbehandlungszeiten noch signifikante Mengen an Lactonspezies **b**, während bei längeren Behandlungszeiten allenfalls noch Spuren der FPC-Niedrigtemperaturkomponente **a₂** zu erkennen sind. Da das Molekül nicht planar ist, ist seine Reaktivität bzgl. Vernetzungsreaktionen wahrscheinlich noch erhöht, was hier zu einer weiteren Verringerung des Desorptionssignals geführt hat.

8.5 Pentacen

Pentacen ist im Gegensatz zu den bisherigen PAKs dafür bekannt, dass es sich photochemisch mit molekularem Sauerstoff oxidieren lässt [299]. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist das in Abb. 8.17 gezeigte Pentacen-6,13-endoperoxid, das bei längerer Behandlungszeit zum Chinon weiteroxidiert wird. Dieses Chinon ist auch, wenngleich mit geringerer Regioselektivität, z.B. durch direkte Oxidation von Pentacen mit Chromsäure [300] zugänglich.

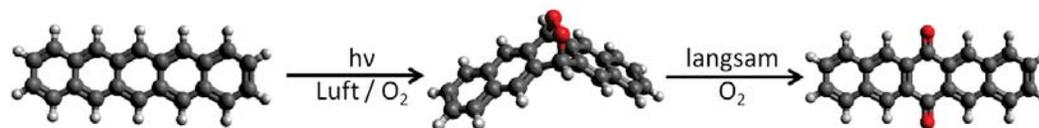


Abbildung 8.17: Oxidation von Pentacen durch Luftsauerstoff nach [299]

Um den möglichen Anteil von Photoreaktionsprodukten möglichst gering zu halten, wurde die obere Hauptkammer der DEPO I bei der Oxidation pentacenenbeschichteter Proben abgedunkelt, sodass bis auf etwas von der Drucksonde emittiertes Streulicht keine Strahlungsquellen mehr vorhanden waren.

Für die Multilage wird bei der Oxidation, wie Abb. 8.18A zeigt, das übliche Ergebnis erhalten: es desorbieren eine Reihe von Oxidspezies im Abstand von $16u$, was den üblichen

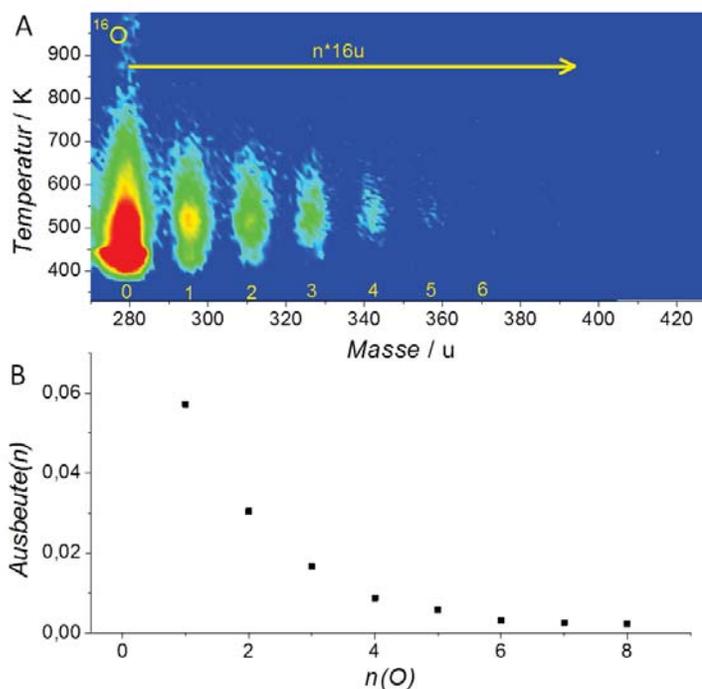


Abbildung 8.18: A: MSTDS von 5ML Pentacene nach Behandlung mit $4,5 \cdot 10^{15}$ O-Atomen/ cm^2 (5min), 4,0K/s, NLIS; B: Aus A ermittelte Ausbeuten für die Oxide $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_n$; für $n = 1 - 5$ bestimmt durch Anpassung von Gaußfunktionen, für höhere Oxide durch manuelle Integration

Epoxiden $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_n$ entspricht. Bis $n = 5$, was dem elektrostatischen Limes entspricht, sind deutlich erkennbare Signale zu sehen, die sich durch Anpassung von Gaußfunktionen gut charakterisieren lassen, während bei größeren n nur noch ein erhöhtes Rauschen vorliegt. In diesem Fall ist also noch kein besonderes Verhalten zu beobachten.

Bei den Submonolagenexperimenten, gezeigt in Abb. 8.19, besitzt Pentacene von allen PAKs die größte Strukturvielfalt. Bei beiden Behandlungsabfolgen ist die dominierende Oxidspezies das Chinon **c**₁ der Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_2$, was vor dem Hintergrund der zuvor erläuterten Photooxidationsexperimente logisch erscheint: offenbar ist die Chinonbildung methodenunabhängig der bevorzugte Oxidationskanal für Pentacene. Ob es sich ausschließlich um die stabilste Chinonkonfiguration mit Ketogruppen an den Positionen 6 und 13 handelt, kann allein aufgrund der MSTDSpektren nicht gesagt werden. Beide Behandlungsabfolgen liefern ebenfalls höhere Oxidkomponenten **d** und **e**, deren Zusammensetzungen $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_3$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_4$ jeweils durch Chinone, die noch eine bzw. zwei Epoxideinheiten aufgenommen haben, erklärt werden können. Die Existenz einer weiteren Oxidkomponente **f**, die der Anbindung eines weiteren Sauerstoffatoms als Epoxid entspräche, ist möglich, aber zweifelhaft.

Bei den übrigen Komponenten liegen deutliche Unterschiede vor: während die Präoxidation wie üblich eine in diesem Fall recht schwache Lactonkomponente **b** liefert, ist bei der Oxidation der bereits deponierten Submonolage in diesem Massenbereich die Desorption einer Komponente **1** zu beobachten, deren Masse einer Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}$

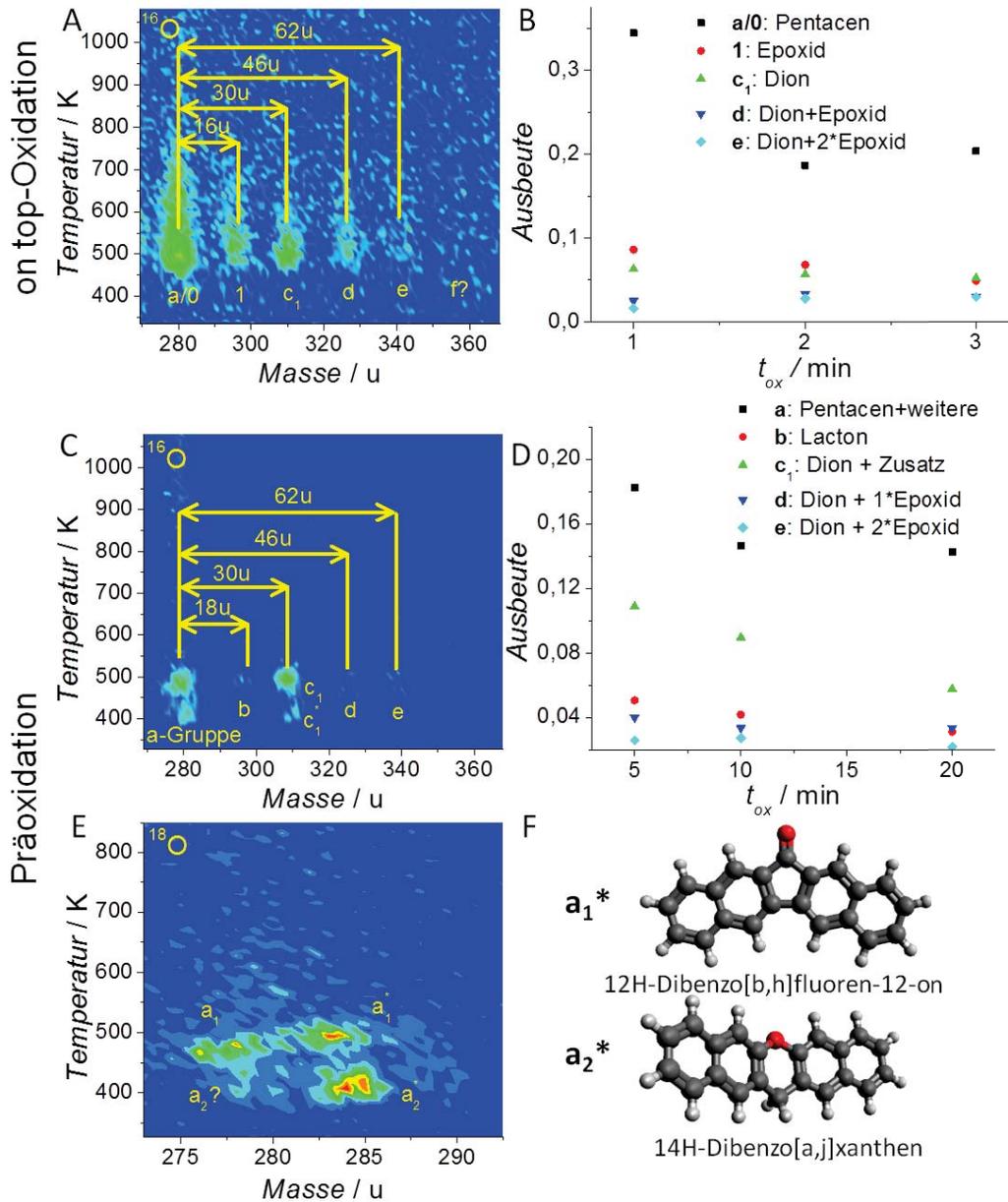


Abbildung 8.19: A: MSTDS für 1/3ML Pentacene nach Behandlung mit $1,8 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (2min), $4,0\text{K/s}$, ELIS; B: Ausbeuten für alle beobachteten Oxidspezies als Funktion der Behandlungszeit; C: MSTDS von 1/3ML Pentacene, deponiert auf HOPG nach Behandlung mit $1,8 \cdot 10^{16}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (20min), $4,0\text{K/s}$, NLIS; D: Ausbeuten für alle beobachteten Oxidspezies als Funktion der Behandlungszeit; E: Hochaufgelöstes MSTDS der a-Gruppe nach gleicher Behandlungszeit wie A mit ^{18}O , lineare Skalierung, $4,0\text{K/s}$; F: Strukturkandidaten für die zusätzlichen Komponenten der a-Gruppe

entspricht und somit auf ein Epoxid hindeutet. Die Lactonbildung ist hier insgesamt also ein relativ ungünstiger Prozess. Die Desorption eines Dilactons \mathbf{c}_2 wird daher nicht beobachtet.

Eine genauere Analyse der \mathbf{a} -Gruppe im Präoxidationsfall zeigt besonders bei Verwendung von ^{18}O (Abb. 8.19E), dass hier mindestens drei oder sogar vier Komponenten überlagert sind: Die „normale“ Pentacenkomponente \mathbf{a}_1 ist bei der hier gewählten Behandlungszeit nicht mehr die Hauptspezies, sondern es dominieren Oxide das Bild. Wie bereits bei Coronen existiert hier eine bei etwas erhöhter Temperatur ($\Delta T \approx 30\text{K}$) desorbierende Spezies \mathbf{a}_1^* der Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}$, die sich am besten durch das in Abb. 8.19F gezeigte Keton erklären lässt. Die Niedrigtemperaturkomponente \mathbf{a}_2 existiert in ihrer klassischen Form fast gar nicht; offenbar ist Pentacen zu oxidationsfreudig, um in nennenswerten Mengen lose auf einer Oxidschicht zu liegen. Stattdessen liegt hier eine starke, neuartige Komponente \mathbf{a}_2^* vor, deren Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}$ sich z.B. mit dem gezeigten Ether erklären ließe.

Auch das Chinon \mathbf{c}_1 weist eine Niedrigtemperaturkomponente \mathbf{c}_1^* erhöhter Masse auf, die $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2$ entspricht. Hierbei kann es sich sowohl um ein doppeltes Epoxid als auch um ein Endoperoxid analog zum photochemischen Produkt handeln.

Mit dieser mannigfaltigen Oxidzusammensetzung stellt Pentacen unter den hier untersuchten PAKs ein Unikum dar. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass es ausschließlich aus „Randkohlenstoffatomen“ besteht, die deutlich reaktiver sind als die inneren Ringe der größeren PAKs.

8.6 Rubren

Auch bei Rubren existieren ausführliche Untersuchungen zur photochemischen Oxidation mit molekularem Sauerstoff: hier werden in großem Ausmaß Epoxide und, wie bei Pentacen, Endoperoxide gebildet, die danach nicht mehr zu Chinonen weiterreagieren, sondern stabil sind [301][302]. Die Oxidation findet dabei stets an der zentralen Tetraceneinheit, nie an den anhängenden Phenylringen statt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Tetraceneinheit bereits im Ausgangszustand etwas deformiert ist, weshalb das aromatische System dort von Anfang an nicht ideal ausgebildet ist und deswegen eine Oxidation zu einer geringeren Vernichtung von Konjugationsenergie führt.

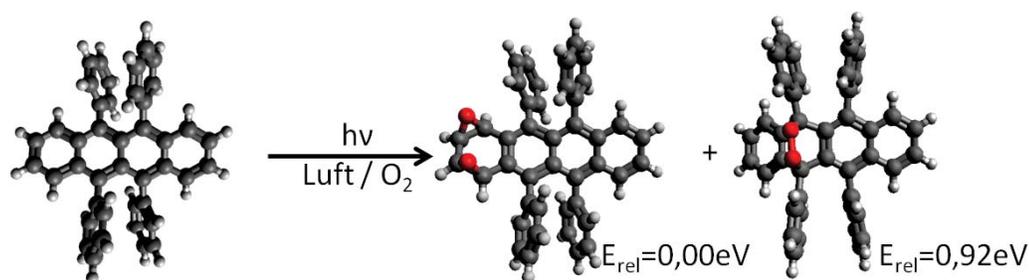


Abbildung 8.20: Oxidation von Rubren durch Luftsauerstoff nach [301]

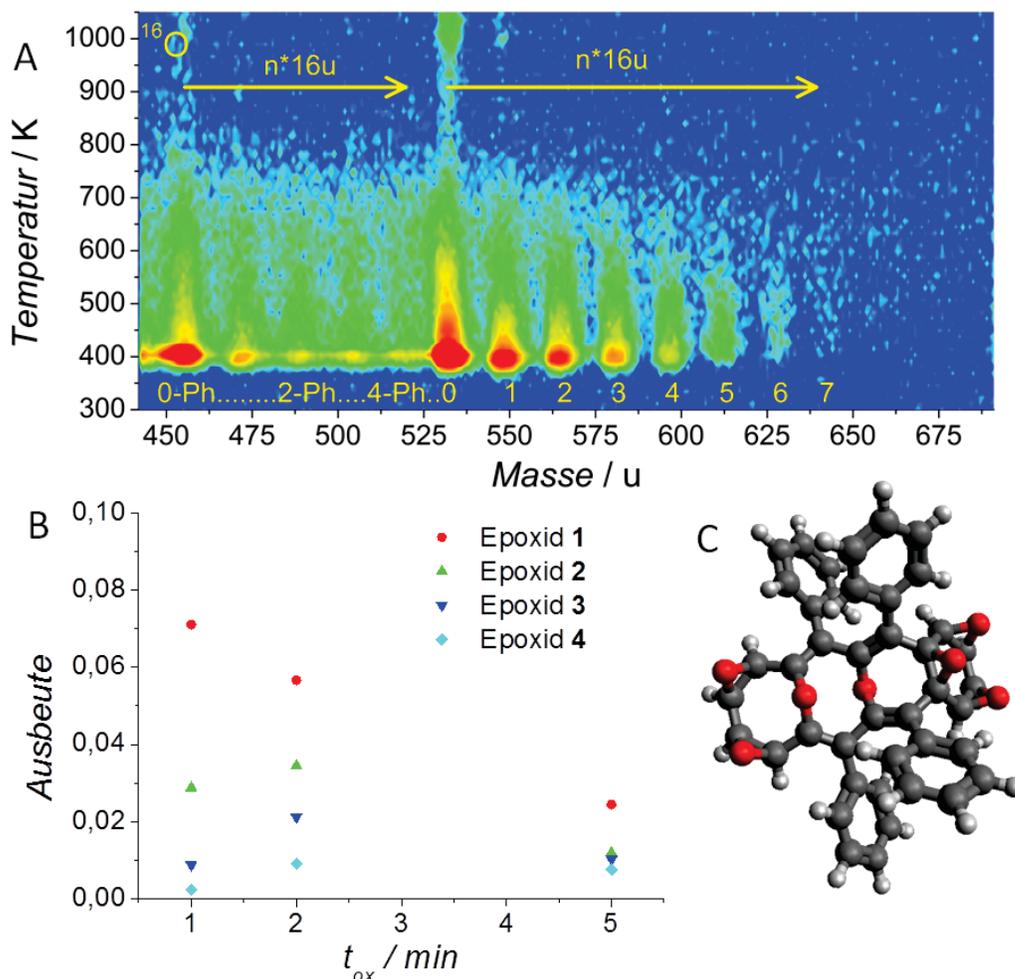


Abbildung 8.21: A: MSTDS von 8ML Rubren nach Behandlung mit $1,8 \cdot 10^{16} \text{ }^{16}\text{O}$ -Atomen/ cm^2 (2min), 4,1K/s, ELIS; B: Ausbeuten der ersten vier (Ep)oxide als Funktion der Behandlungszeit; C: Mögliche Struktur des siebten Oxids (Optimierung unter Hinzunahme der D3-Korrektur, weitere Stabilisierung durch Ringöffnungsreaktionen und Umlagerungen möglich)

Die Ergebnisse der Multilagenexperimente sind in Abb. 8.21, die der Monolagenexperimente in Abb. 8.22 dargestellt. Auffällig ist hier zunächst eine Gemeinsamkeit: unabhängig von der Behandlungsabfolge werden dieselben Oxide gebildet; es desorbieren stets Spezies im Abstand von $16u$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_n$) in identischen Temperaturbereichen. Zusätzliche Spezies wie Lactone oder Ketone werden in keinem Fall beobachtet. Dies kann als Bestätigung der in der Literatur diskutierten Stabilität von Rubrenepoxiden gesehen werden. Die optimalen Oxidausbeuten werden in allen Szenarien für sehr kurze Behandlungszeiten von 1 – 2min erhalten.

Bei den Multilagenexperimenten ist das letzte deutlich sichtbare Oxid das siebte mit der Zusammensetzung $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_7$. DFT-Rechnungen zeigen hier, dass eine reine Oxidation der zentralen Tetraceneinheit auch hier noch gegenüber einer Oxidation der Phenylringe

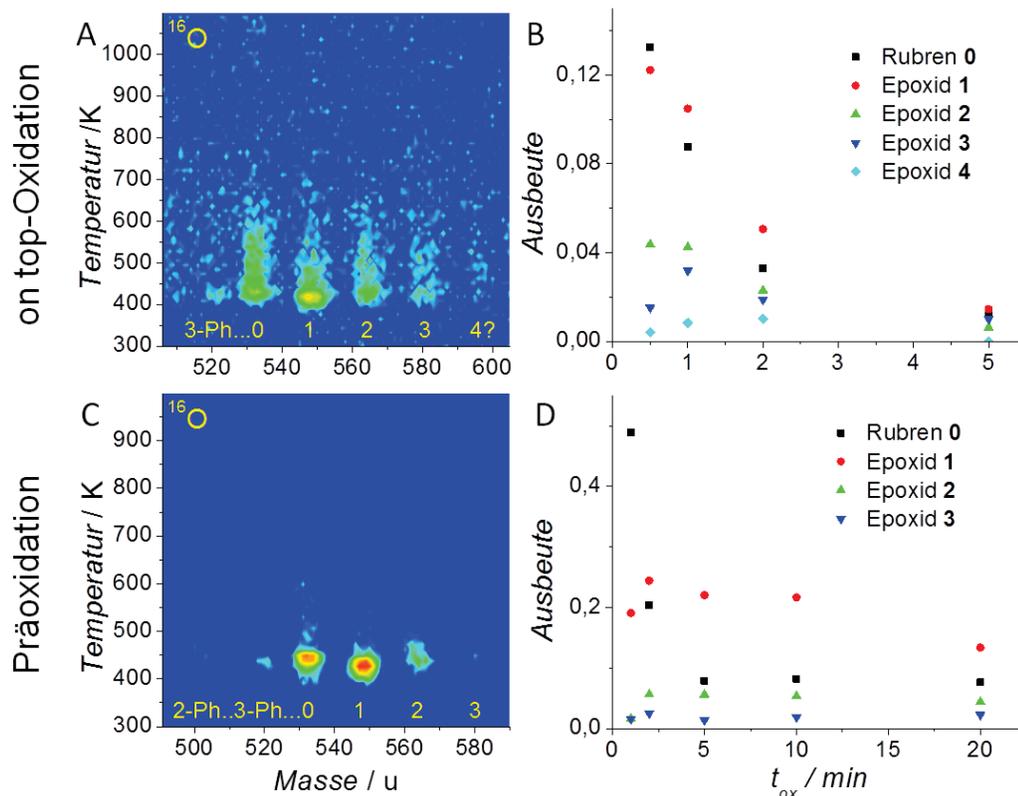


Abbildung 8.22: A: MSTDS von 0,5ML Rubren nach Behandlung mit $9,0 \cdot 10^{14}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (1min), 4,1K/s, ELIS; B: Zugehörige Ausbeuten der ersten vier (Ep)oxide als Funktion der Behandlungszeit; C: MSTDS von 0,5ML Rubren, deponiert auf HOPG nach Behandlung mit $1,8 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (2min), 4,1K/s, NLIS; D: Zugehörige Ausbeuten der Mutterspezies und der ersten drei (Ep)oxide

begünstigt ist. Alle berechneten Strukturen befinden sich im Anhang. Für die Oxidation der zentralen Einheit spricht auch das Fragmentierungsmuster: Dieses besteht hier ebenfalls aus Komponenten im Abstand von $16u$, deren Massen jeweils der Eliminierung einer Phenyleinheit, unter Umständen im Verbund mit einem Wasserstoffatom, entsprechen. Für eine siebenfache Oxidation der Tetraceneinheit wäre formal der elektrostatische Limes verletzt; jedoch zeigen die Rechnungen auch, dass bei den stabileren siebenfachen Oxiden Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen stattfinden, weswegen der Limes seine Gültigkeit verliert.

Bei den Monolagenexperimenten ist noch auffällig, dass die Menge an desorbierender Mutterspezies deutlich unter die Menge desorbierender Oxide absinkt. Auch dies ist eine Bestätigung der Begünstigung von Epoxidbildungen für Rubren.

8.7 Vergleich zu C₆₀

Zur Oxidation von C₆₀ mit dem vorhandenen Aufbau existieren bereits einige Vorarbeiten [116]: es wurde unter anderem gezeigt, dass die on top-Oxidation sowohl bei dünnen als auch bei dicken Filmen zu neuen Bindungssituationen der Käfige im Film führt, was sich durch Hochtemperaturkomponenten im TPD-Spektrum bemerkbar macht. Es werden Sauerstoffbrücken zwischen den Käfigen gebildet, die bei erhöhter Temperatur durch CO-Emission aufgebrochen werden, woraufhin die entstehende Leerstelle durch direkte C-C-Vernetzung der Käfige geschlossen wird. Dies führt wiederum dazu, dass nach kurzem Erhitzen auf 1100K noch Inseln aus polymerisiertem C₆₀ auf HOPG zurückbleiben, während hier bei unoxidiertem C₆₀ der Film bereits vollständig desorbiert wäre.

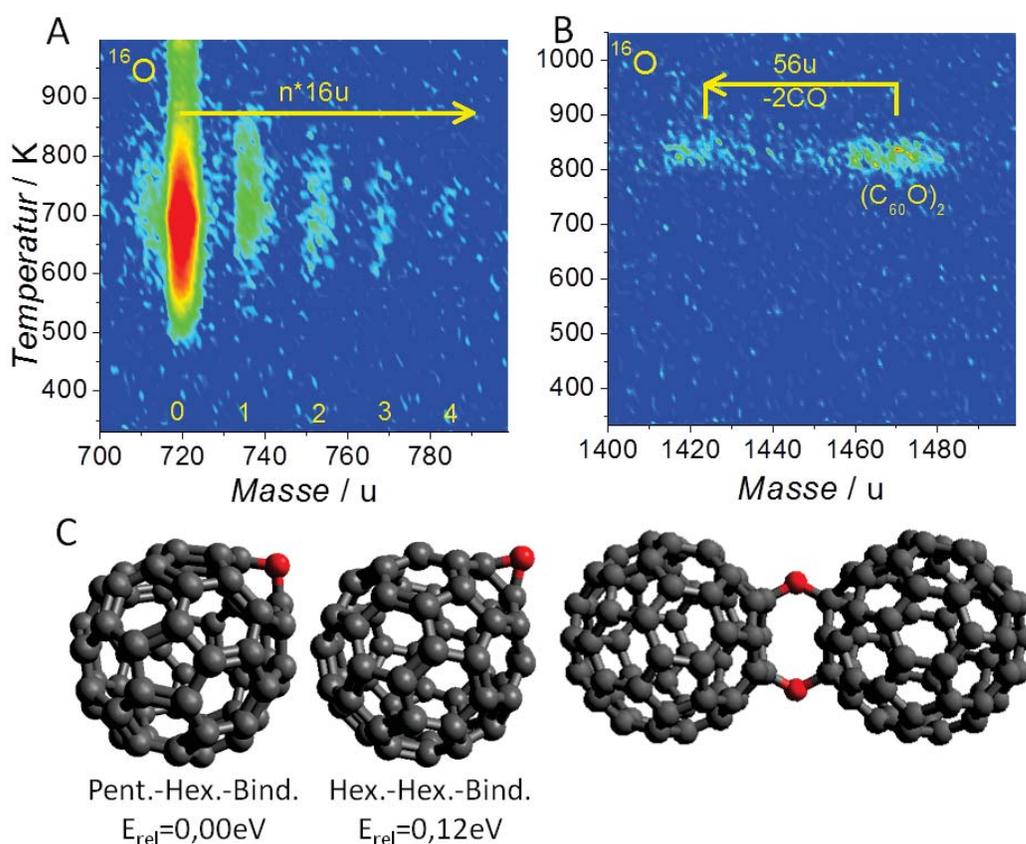


Abbildung 8.23: A: MSTDS von 20ML C₆₀ nach Behandlung mit $9,0 \cdot 10^{14}$ ^{16}O -Atomen/cm², 3,7K/s, ELIS; B: MSTDS einer gleichartig präparierten Probe für den Massenbereich von Fullerendimeren; C: Mögliche Strukturen für C₆₀O (inkl. D3) und (C₆₀O)₂ (nur RI-BP86-D3, def2-SVP, kein globales Energieminimum)

Die Desorption von Oxiden war bei den damals verwendeten langen Oxidationszeiten extrem gering. Nur bei geringen Sauerstoffdosen, wenn im Film noch ein geringer Vernetzungsgrad vorliegt, ist eine nennenswerte Desorptionsintensität zu beobachten. In

Abb. 8.23A ist das MSTDS eines oxidierten dicken Films zu sehen. Es desorbieren mehrere Oxide mit einer Massendifferenz von $16u$. Die Bindungssituation der Sauerstoffatome ist hierbei fraglich: DFT-Rechnungen (Abb. 8.23C) suggerieren die Möglichkeit des Aufbrechens von C-C-Bindungen unter Bildung von Etherbindungen, wenn die Oxidation über einer Pentagon-Hexagon-Anellierung stattfindet. Es wird auch die Desorption oxidverbrückter Dimere $(C_{60}O)_2$ beobachtet (siehe Abb. 8.23B); bei gleicher Temperatur ist zusätzlich eine $56u$ leichtere Spezies zu beobachten, wobei es sich vermutlich um ein Fragment $[(C_{60}O)_2-2CO]$ handelt. Dies würde den zuvor angedeuteten, von S. Ulař postulierten Mechanismus [116] bestätigen: thermische Behandlung, in diesem Experiment repräsentiert durch die vom Filament übertragene Energie, führt zur stärkeren Käfigvernetzung durch CO-Eliminierung.

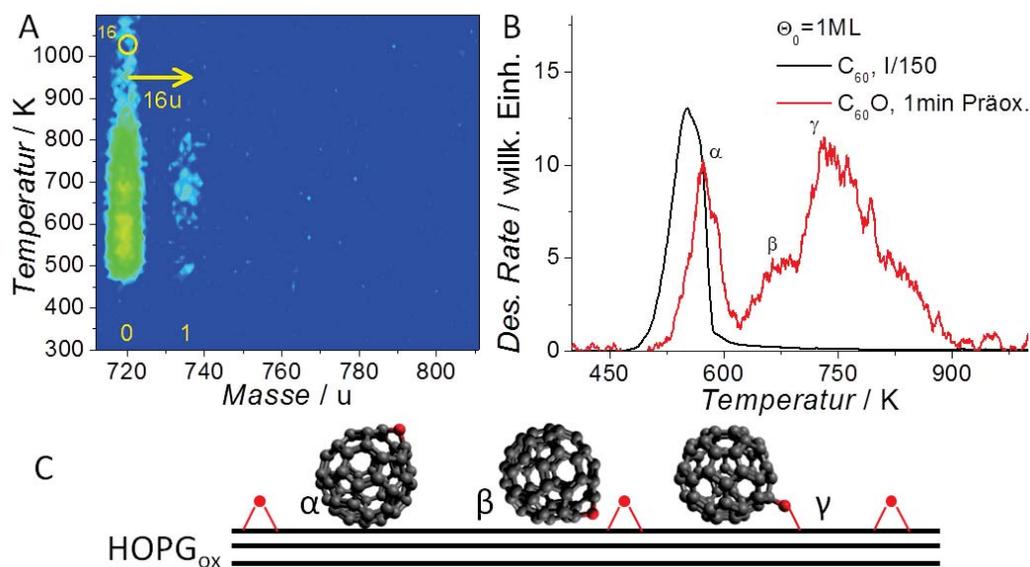


Abbildung 8.24: A: MSTDS von 1ML C_{60} , deponiert auf HOPG nach Behandlung mit $1,8 \cdot 10^{15}$ ^{16}O -Atomen/ cm^2 (2min), 4,1K/s, NLIS; B: Vergleich der C_{60} -Desorption von 1ML auf unbehandeltem HOPG mit der $C_{60}O$ -Desorption aus einer A entsprechenden Probe; C: Mögliche Deutung der $C_{60}O$ -Desorptionskomponenten α - γ

Bei Präoxidation desorbiert, wie Abb. 8.24A zeigt, nur eine Oxidspezies $C_{60}O$ in messbaren Mengen. Sowohl die Desorptionsrate von C_{60} als auch die Rate von $C_{60}O$ besitzen mehrere Maxima bei paarweise nahezu gleichen Temperaturen. Abb. 8.24B zeigt den Vergleich zwischen der C_{60} -Desorption von unbehandeltem HOPG mit der $C_{60}O$ -Desorption von einer oxidierten Probe. Es sind zwei große Komponenten α (ca. 570K) und γ (ca. 740K) sowie eine Nebenkomponeute β (ca. 680K) zu beobachten. Es ergeben sich unter Nutzung des für Fullerenene generischen Frequenzfaktors von $10^{13}Hz$ [303] Bindungsenergien von etwa 1,5eV für α , 1,8eV für β und 2,2eV für γ . α - C_{60} bzw. $C_{60}O$ ist damit nur minimal stärker gebunden als C_{60} auf reinem HOPG. Möglicherweise sorgen Deformationen der Oberfläche für die leichte Bindungsverstärkung. Dass C_{60} und $C_{60}O$

simultan desorbieren, lässt sich damit erklären, dass die Käfige nach Aufnahme eines Sauerstoffatoms so weiterrotieren, dass der Sauerstoff von der Oberfläche abgekehrt ist und damit die Käfig-Substrat-Dispersionswechselwirkung nur geringfügig beeinflusst (siehe Abb. 8.24C). Die Hochtemperaturkomponenten lassen sich mit unterschiedlich starker Beteiligung des aufgenommenen Sauerstoffs an der Bindung erklären: dieser kann entweder in oberflächennaher Position verharren und dadurch die Dispersionswechselwirkung erhöhen oder noch eine Etherbindung zwischen Käfig und Substrat ausbilden. Beim Erwärmen könnte letztere beidseitig brechen, weswegen C_{60} und $C_{60}O$ auch hier wieder in ähnlichen Temperaturbereichen desorbieren.

8.8 Vergleichendes Fazit

Es wurden Unterschiede zwischen der Oxidation dicker PAK-Filme und oberflächenvermittelter PAK-Oxidation aufgezeigt: bei dicken Filmen war bei allen PAKs und auch bei C_{60} der deutlich dominierende Mechanismus die unmittelbare Aufnahme einzelner Sauerstoffatome durch die jeweiligen Moleküle - sei es als Epoxid oder Ether. Im Submonolagenbereich wirkte die HOPG-Oberfläche als Mediator bei der Bildung neuartiger Oxidstrukturen, bei denen der molekulare Rand planarer PAKs unter Bildung von Lactonen oder Chinonen angegriffen wurde. Die Epoxid- bzw. Etherbildung in dicken Filmen ließe sich durch eine abwechselnde oder sogar simultane Auftragung von PAKs und atomarem Sauerstoff wahrscheinlich gut hochskalieren; bei den Submonolagen müssten Folgeexperimente mit mehreren Oxidationszyklen durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob die HOPG-Oberfläche hier einmalig als Mediator oder als stabiler Katalysator wirkt.

9 HF-Eliminierung aus fluorierten PAKs

Bei der bottom-up-Präparation von Kohlenstoffnanostrukturen ist ein wichtiger Ansatz der der rationellen Synthese: es wird ein Ausgangsmaterial gesucht, das das gesuchte Produkt in definierter Weise liefert, d.h. beispielsweise ein sortenreines Fulleren anstelle der in Krätschmer-Huffman-Generatoren erzeugten Mischung. L. Scott stellte fest, dass das ursprünglich als Baustein für selbstorganisierte Monolagen entwickelte PAK $C_{60}H_{30}$ (FPC) [260] strukturell einem aufgefalteten Buckminsterfullerenkäfig entspricht, und zeigte, dass dieses Molekül C_{60} durch Cyclodehydrogenierung bilden kann, was sowohl neutral auf Pt-Oberflächen [304] als auch kationisch in der Gasphase durch LDI [305] gezeigt wurde. Eine entsprechende Reaktion neutraler FPC-Moleküle in der Gasphase im Zuge einer FVP wurde nicht beobachtet; hierfür sind Heteroatomsubstituenten am aromatischen Gerüst nötig [306], was erstmals mit $C_{60}H_{27}Cl_3$ gezeigt werden konnte. Jedoch sind beide Gasphasenprozesse nicht besonders regioselektiv und die Pt-Katalyse führt zu Endprodukten, die zur Weiterverwendung zu stark an der Oberfläche haften. Bei diesen ist z.T. auch nicht gänzlich geklärt, ob sie an der Unterseite wirklich geschlossen sind.



Abbildung 9.1: Schematischer Mechanismus des CRC-Prozesses bei der Synthese von Fluorobenzophenanthren; genehmigter Nachdruck aus [65]

Ein möglicher Ansatz, um diese Probleme zu beheben, ist die Nutzung regioselektiv fluorierter PAKs (F-PAKs). Bei diesen kann über eine Buchtregion des Randes hinweg eine HF-Eliminierung einen Ringschluss (Cove region closure, CRC) herbeiführen [65], der durch Pentagonbildung in einer HF-Eliminierungskaskade auch zu gekrümmten Molekülen führen kann. Diese Reaktion funktioniert, wie in Abb. 9.1 gezeigt, auf Aluminiumoxid und führt im Gegensatz zur Pt-Katalyse zu ablösbaren gekrümmten Strukturen wie z.B. sogenannten Buckybowls. Für eine von K. Amsharov (Univ. Erlangen-Nürnberg) synthetisierte entsprechende fluorierte Variante von FPC, $C_{60}H_{21}F_9$ [307], wurden die ersten Eliminierungsschritte auch auf HOPG beobachtet [196]. Der vollständige, selektive Ablauf der HF-Eliminierungskaskade bis zum geschlossenen, „vorprogrammierten“ Buckminsterfulleren C_{60} wurde in LDI-Experimenten beobachtet [308] und mithilfe von TWIMS-Messungen in sämtlichen Einzelschritten endgültig nachgewiesen [309]. Im Rah-

men dieser Messungen wurde auch durch CID an Anionen gezeigt, dass es sich bei der Fullerenbildung wirklich um einen Gasphasenprozess handelt, der erst nach der Ionisierung stattfindet. Bis dahin war als Alternativmodell diskutiert worden, dass die Laserbestrahlung die PAKs graphitisieren könnte und die Fullerenbildung dann aus dem gebildeten Graphit stattfände. Da dies nun ausgeschlossen ist, können Ionenstrahllexperimente endgültig als brauchbare Methode zur Präparation gekrümmter Strukturen betrachtet werden.

Schnittmusterartige Präkursormoleküle für andere Fullerene und weitere Kohlenstoffnanostrukturen befinden sich in der Entwicklung.

9.1 Stoßenergieabhängigkeit des HF-Eliminierungsprozesses

Zur Untersuchung der Fragmentierungskinetik wurden vier in der Arbeitsgruppe Amsharov synthetisierte F-PAKs zunächst massenspektrometrisch untersucht: Fluorobenzophenanthren (F-BP, $C_{18}H_{11}F$), Difluorbenzopicen (DFBP, $C_{26}H_{14}F_2$), Trifluordecacyclen, das einen Ausschnitt aus dem FullerenSchnittmuster $C_{60}H_{21}F_9$ darstellt (AFS, $C_{36}H_{15}F_3$), sowie Tetrafluortridecacyclen, das eine Cyclooctatetraeneinheit enthält (CotF, $C_{48}H_{20}F_4$). Alle Spezies sind in Abb. 9.2 dargestellt.

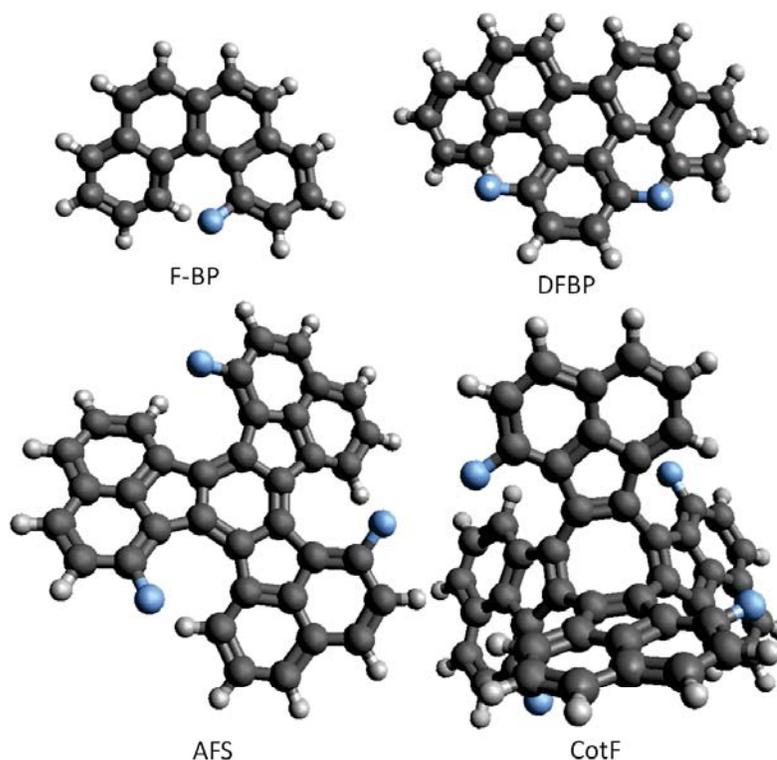


Abbildung 9.2: Strukturen von Fluorobenzophenanthren F-BP, Difluorbenzopicen DFBP, AFS und CotF

9.1 Stoßenergieabhängigkeit des HF-Eliminierungsprozesses

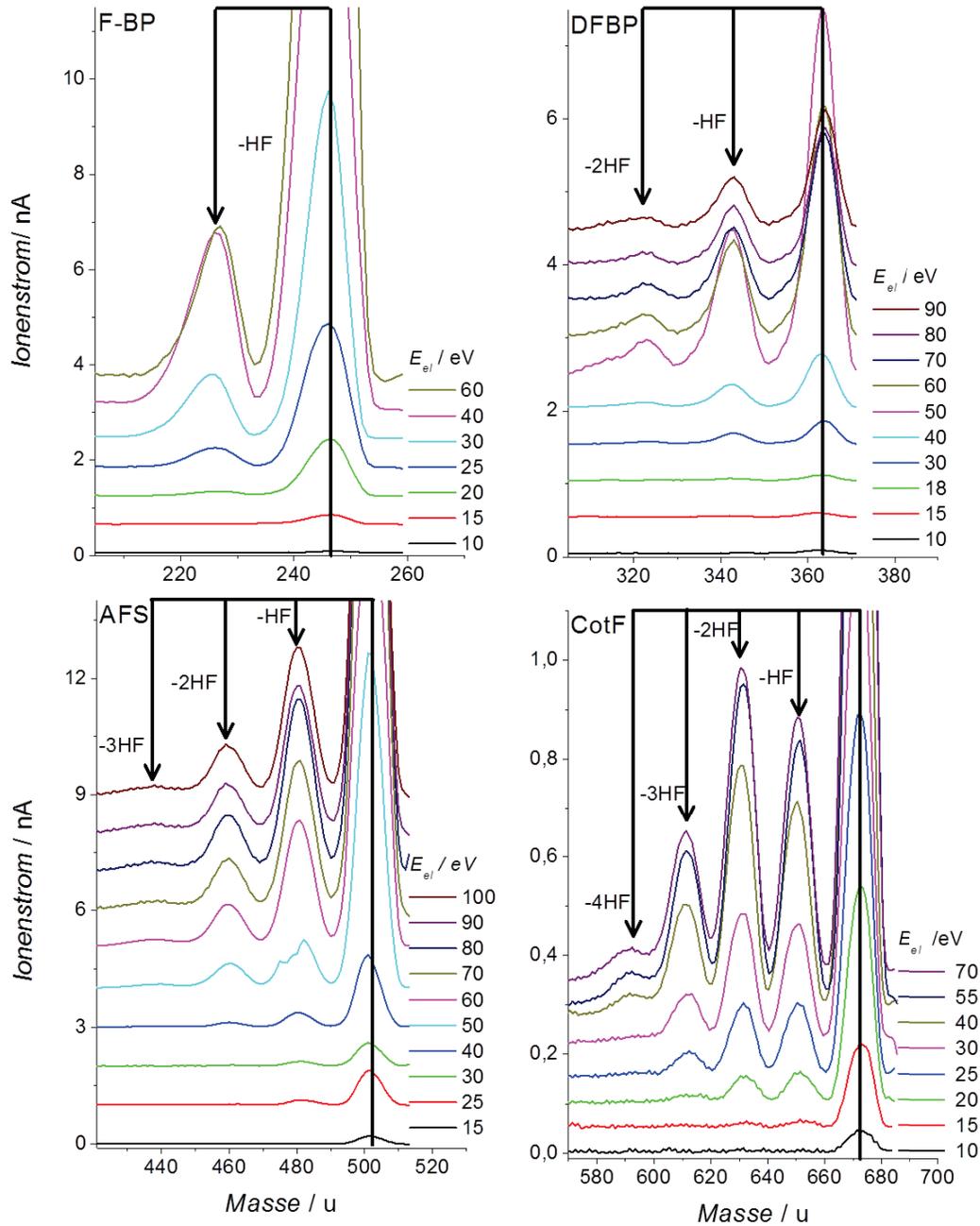


Abbildung 9.3: Massenspektren als Funktion der Elektronenstoßenergie von F-BP, DFBP, AFS und CotF

Die Massenspektren aller Substanzen (Abb. 9.3) wurden in der DEPO I für verschiedene Elektronenstoßenergien gemessen. Prinzipiell zeigen alle vier Substanzen das erwartete Verhalten: die Fragmente sind jeweils $20u$ voneinander entfernt, was der erwünschten HF-Eliminierungskaskade entspricht. Die Massenspektren können, wie am Beispiel von AFS in Abb. 9.4 gezeigt, zur Bestimmung relativer Strahlanteile integriert werden. Bei $30eV$

Stoßenergie zeigen alle F-PAKs bereits deutliche Eliminierungsanteile und ab $40 - 50\text{eV}$ erreicht das Fragment-zu-Mutterion-Verhältnis einen nahezu gesättigten Zustand. Der höchste relative Anteil des niedrigsten Fragments wird bei AFS bereits bei 60eV erreicht, die höchste absolute Intensität wird bei allen F-PAKs dann bei $70 - 80\text{eV}$ erreicht. Bei AFS und CotF ist auffällig, dass die ersten Fragmentierungen relativ einfach vonstatten gehen, die Intensität der letzten Fragmentierungsstufe mit jeweils ca. 3% des Mutterions jedoch deutlich reduziert ist. Zudem ist bei CotF die zweite Fragmentierungsstufe stärker vertreten als die erste.

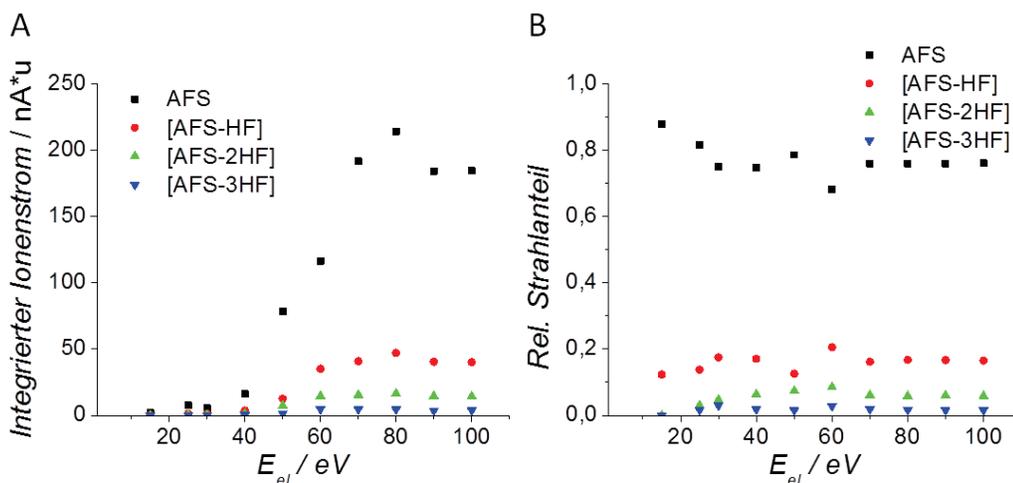


Abbildung 9.4: A: Absolute, durch Integration der AFS-Massenspektren aus Abb. 9.3 gewonnene Intensitäten von AFS und seinen HF-Eliminierungsprodukten als Funktion der Elektronenstoßenergie; B: Relative Anteile der einzelnen Komponenten an der Gesamtintensität

Zur Erklärung der Intensitäten können von A. Rogachev (IIT College of Science) berechnete, in Abb. 9.5 skizzierte freie Aktivierungsenergien für die HF-Eliminierungsschritte herangezogen werden. Diese freien Aktivierungsenergien wurden für 0K , Raumtemperatur und 1800K berechnet. Als Tendenz ist bei allen vier Molekülen zu erkennen, dass eine Erhöhung der Temperatur zwar die anfängliche Barriere anhebt, den Gesamtprozess jedoch exergoner werden lässt. Die Barrieren für die jeweils letzten Schritte bei AFS und CotF sind nicht besonders hoch, die bei diesen Finalsritten deutlich stärker werdende Krümmung (siehe Anhang) der Moleküle ist also nicht der Grund für die schwachen Endfragmente. Als alternativer Ansatz zur Erklärung bieten sich Abkühlungsprozesse durch Strahlung [142] an, die bewirken, dass vor dem finalen Eliminierungsschritt das Molekül schon zu viel Energie verloren hat, um noch weiter zu fragmentieren. Die hohe Intensität von CotF-2HF wiederum lässt sich hiermit sehr gut erklären, da die freie Aktivierungsenergie für den ersten Eliminierungsschritt für alle drei Temperaturen um ca. $0,5\text{eV}$ höher ist als die des Folgeschritts. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die zentrale Cyclooctatetraeneinheit im ersten Schritt massiv aus ihrer idealen Wannenform ausgelenkt wird und der planaren, antiaromatischen Form angenähert wird, während sie in den folgenden Schritten relativ stabil ist. Um die Spektren vollständig nachzuvoll-

9.1 Stoßenergieabhängigkeit des HF-Eliminierungsprozesses

ziehen, sind RRKM-Berechnungen nötig, die aber zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Arbeit nicht abgeschlossen waren.

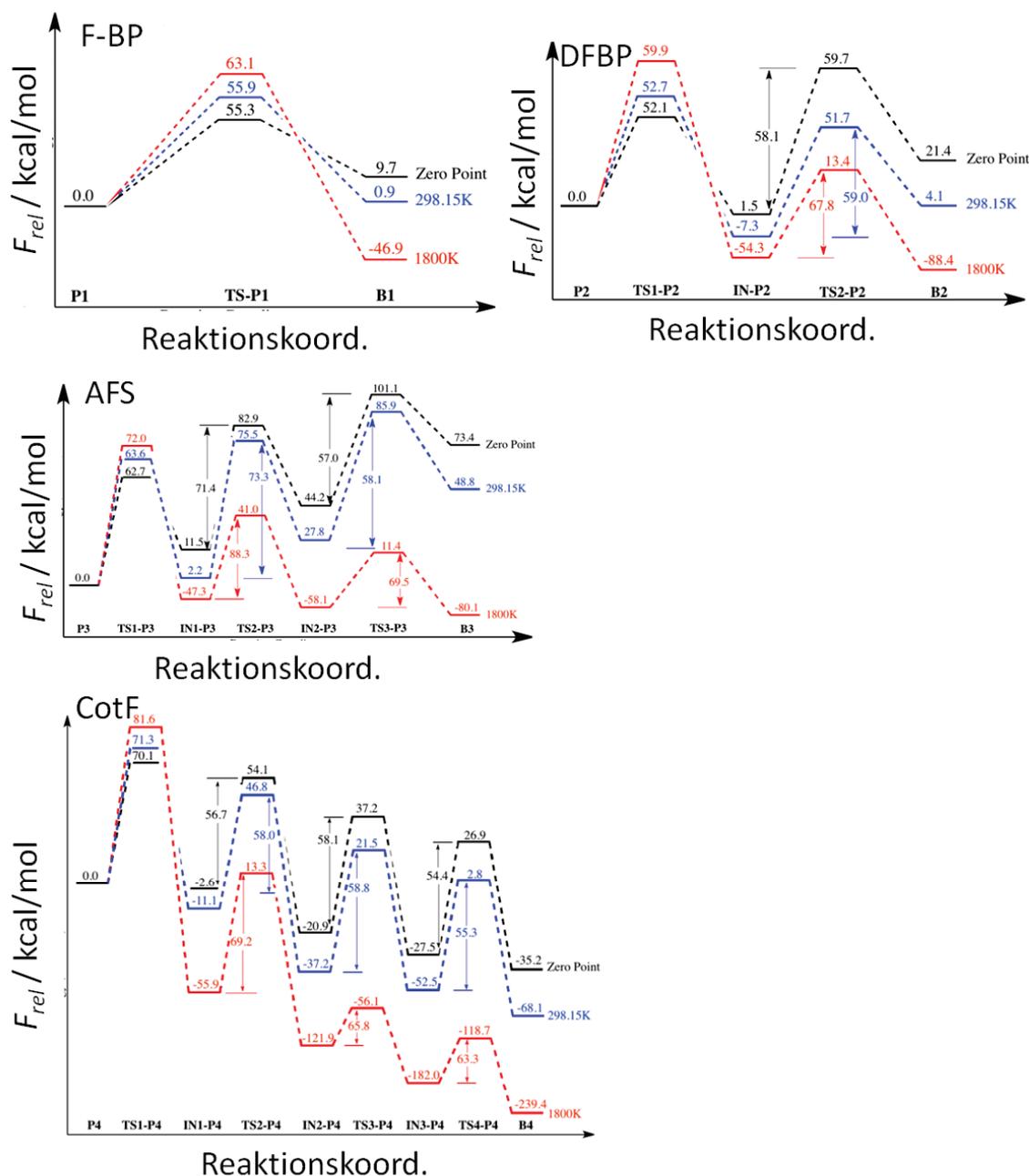


Abbildung 9.5: Berechnete freie Energien (PBE0 [174], cc-pVDZ [310]) für die HF-Eliminierung aus F-BP⁺, DFBP⁺, AFS⁺ und CotF⁺ (übersetzte Abb. von A. Rogachev)

9.2 Ringschlussreaktion und Konkurrenzprozesse

Die nächste Frage, die sich stellte, war, ob die im Ionenstrahl erzeugten Fragmentmoleküle den Produkten aus der Al_2O_3 -Oberflächenkatalyse entsprechen, oder ob Abweichungen von der „Strukturprogrammierung“ zu beobachten sind. Hierfür wurden spektroskopische Experimente an deponierten Filmen und TWIMS-Messungen an den Ausgangsmaterialien F-BP und DFBP durchgeführt. AFS ist, wie bereits geschildert, ein struktureller Ausschnitt aus $\text{C}_{60}\text{H}_{21}\text{F}_9$, d.h. für dessen Struktur motive ist bereits gezeigt, dass die HF-Eliminierungskaskade das programmierte Produkt liefert. Daher befinden sich die damit durchgeführten Experimente im Anhang.

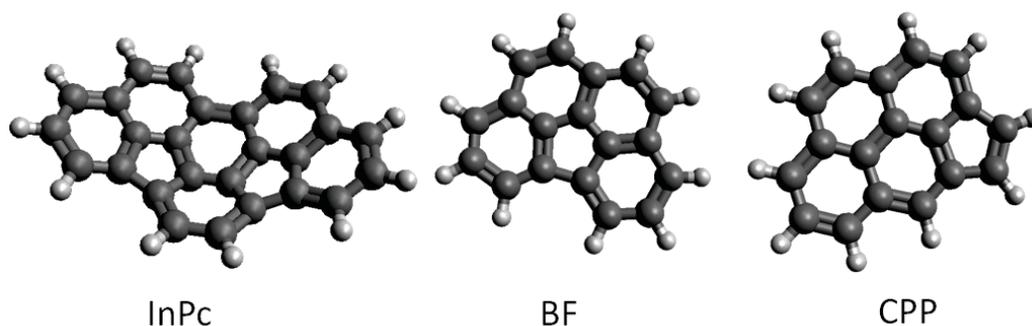


Abbildung 9.6: Strukturen von Indacenopicen, Benzofluoranthen und Cyclopentapyren

Um eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Eliminierungsprodukte vornehmen zu können, wurden die in Abb. 9.6 gezeigten Referenzmoleküle Indacenopicen (InPc), Benzofluoranthen (BF) und Cyclopentapyren (CPP) genutzt. InPc und BF können durch die oberflächenkatalysierte HF-Eliminierung aus DFBP und F-BP gewonnen werden [65], während CPP durch FV-Pyrolyse von BF gebildet werden kann [311]. Aufgrund dieses bekannten Umlagerungsprozesses ist eine zentrale Frage, die sich hier stellt, ob ein solcher auch durch den Elektronenstoß induziert wird.

Zunächst wurden für verschiedene Bedeckungen TPD-Spektren von DFBP, DFBP-HF, DFBP-2HF und InPc aufgenommen, um die deponierten Fragmente anhand ihrer Bindungsenergie zu HOPG zu vergleichen. Diese sind in Abb. 9.7A dargestellt und ermöglichen die folgenden Beobachtungen:

- Alle untersuchten Moleküle desorbieren deutlich unter 600K und sind in Anbetracht ihrer Größe daher offensichtlich physisorbiert. Die Positionsstabilität des Desorptionsmaximums zeigt, dass in allen Fällen eine Desorption 1. Ordnung stattfindet.
- Variiert man die Elektronenstoßenergie bei der Generierung des deponierten Ionenstrahls, wie in Abb. 9.7B gezeigt, so erhalten beide Mutterionenspektren bei hoher Energie zusätzliche Komponenten. Bei DFBP ist diese komplett abgetrennt (DFBP*), während sie bei InPc als Schulter auftritt.
- Nicht die Position des Niederenergiemaximums, sondern die Position dieser Schulter entspricht der des Maximums von DFBP-2HF.

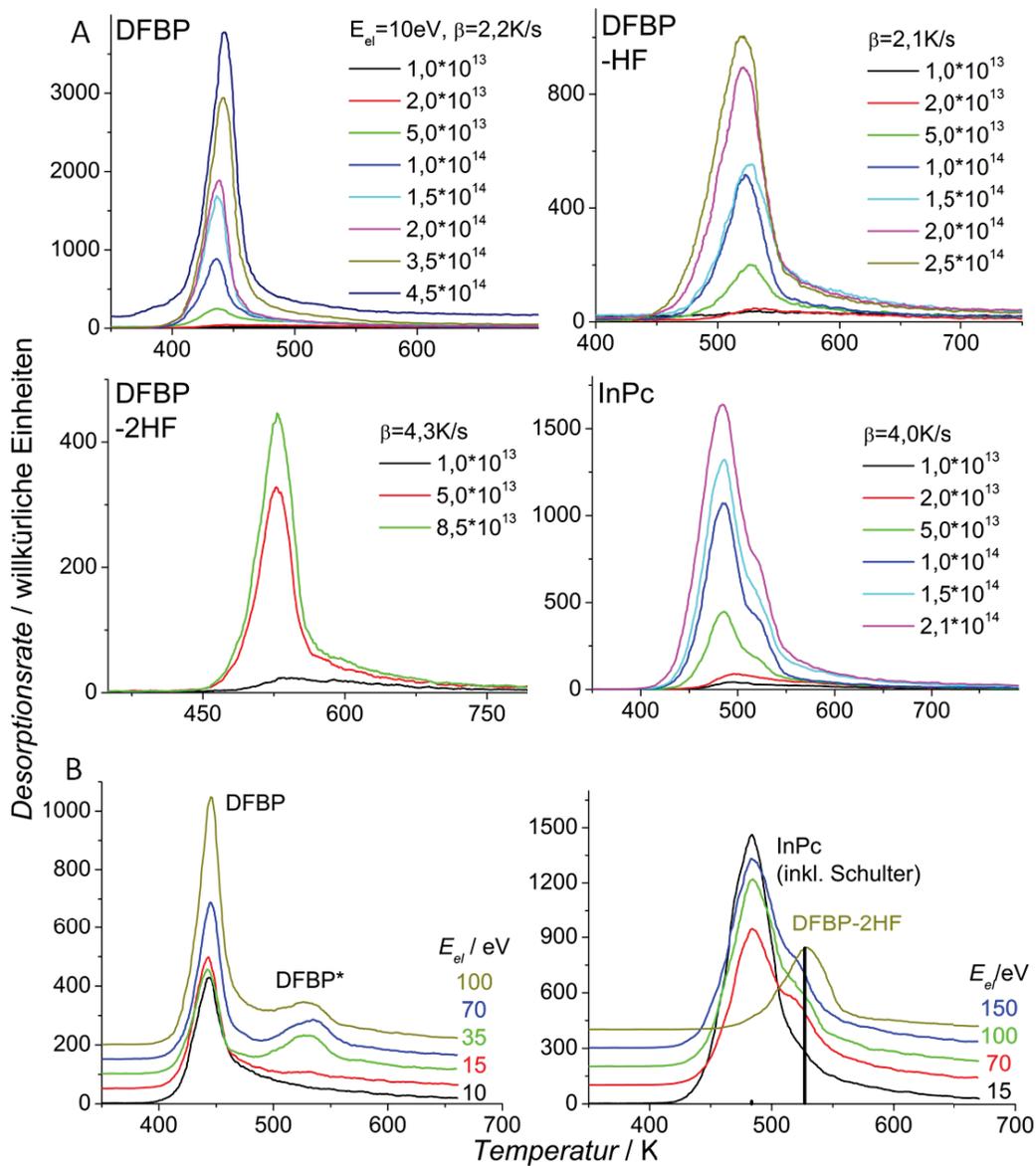


Abbildung 9.7: A: TPD-Messreihen für DFBP und seine beiden Fragmente sowie InPc von HOPG bei verschiedenen Bedeckungen; B: Abhängigkeit der TPD-Spektren von DFBP und InPc von der Elektronenstoßenergie in der Ionenquelle; soweit nicht anders angegeben gilt für alle Spektren $\beta \approx 4\text{K/s}$ und $E_{el} = 70\text{eV}$

- Nimmt man den in Kap. 6 für PAKs definierten generischen Frequenzfaktor von $\nu = 10^{17} \text{ Hz}$ an, erhält man folgende Bindungsenergien für die gezeigten Spezies:

Molekül	T_p / K	$\beta / \text{K/s}$	E / eV
DFBP	443	2,2	1,56
DFBP*	527	4,1	1,84
DFBP-HF	521	2,1	1,84
DFBP-2HF	528	4,3	1,84
InPc	486	4,0	1,69

Allein aufgrund der TPD-Messungen kann also bereits mit Sicherheit gesagt werden, dass für DFBP die HF-Eliminierung auf dem Kationenpfad nicht InPc liefert, sondern ein anderes Produkt gleicher Masse, das auch bei hoher Anregungsenergie aus InPc erhalten werden kann. Da dessen Bindungsenergie höher ist, liegt die Vermutung nahe, dass anstelle des gekrümmten InPc ein planares Molekül vorliegt. Dies ließe sich mit einer Umlagerung wie in der FVP-Reaktion [311] erreichen. Die naheliegendsten Produkte einer solchen Umlagerung sind in Abb. 9.8 gezeigt: findet nur eine Umlagerung statt, würde Dibenzo[cd:ghi]cyclopenta[lm]perylene ($\Delta E = 0,74 \text{ eV}$) gebildet, während eine doppelte Umlagerung das stabilere Benzo[ghi]dicyclopenta[cd:lm]perylene ($\Delta E = 1,33 \text{ eV}$) liefern würde.

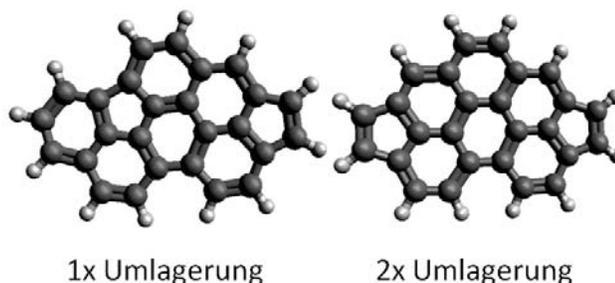


Abbildung 9.8: Mögliche Umlagerungsprodukte aus der HF-Eliminierung von DFBP: Dibenzo[cd:ghi]cyclopenta[lm]perylene aus einfacher Umlagerung und Benzo[ghi]dicyclopenta[cd:lm]perylene aus zweifacher Umlagerung

Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden an deponierten Filmen aller Spezies die in Abb. 9.9 gezeigten UPS und SERS aufgenommen. Für Filme aus den beiden Ausgangsmaterialien DFBP und InPc erhält man mit beiden Methoden problemlos reproduzierbare Spektren, die im Falle von UPS auch eine gute Übereinstimmung mit theoretisch berechneten Zustandsdichten zeigen. Bei den Fragmentfilmen ist dies nicht der Fall: bei DFBP-HF folgt das UPS zumindest bei dünnen Filmen noch grob der Zustandsdichte, die in diesem Fall mit und ohne Pentagonumlagerung relativ ähnlich aussieht, für einen dickeren Film sieht man nur noch eine breite Emissionsverteilung ohne gut erkennbare Komponenten. Die SER-Spektren sind an keinen zwei Positionen auf der Probe identisch, was auch über mehrere Proben hinweg der Fall ist. Bei DFBP-2HF ist das Verhalten bei beiden Spektroskopien identisch; es wurde auch beobachtet, dass sich das UPS im zeitlichen Verlauf ändert.

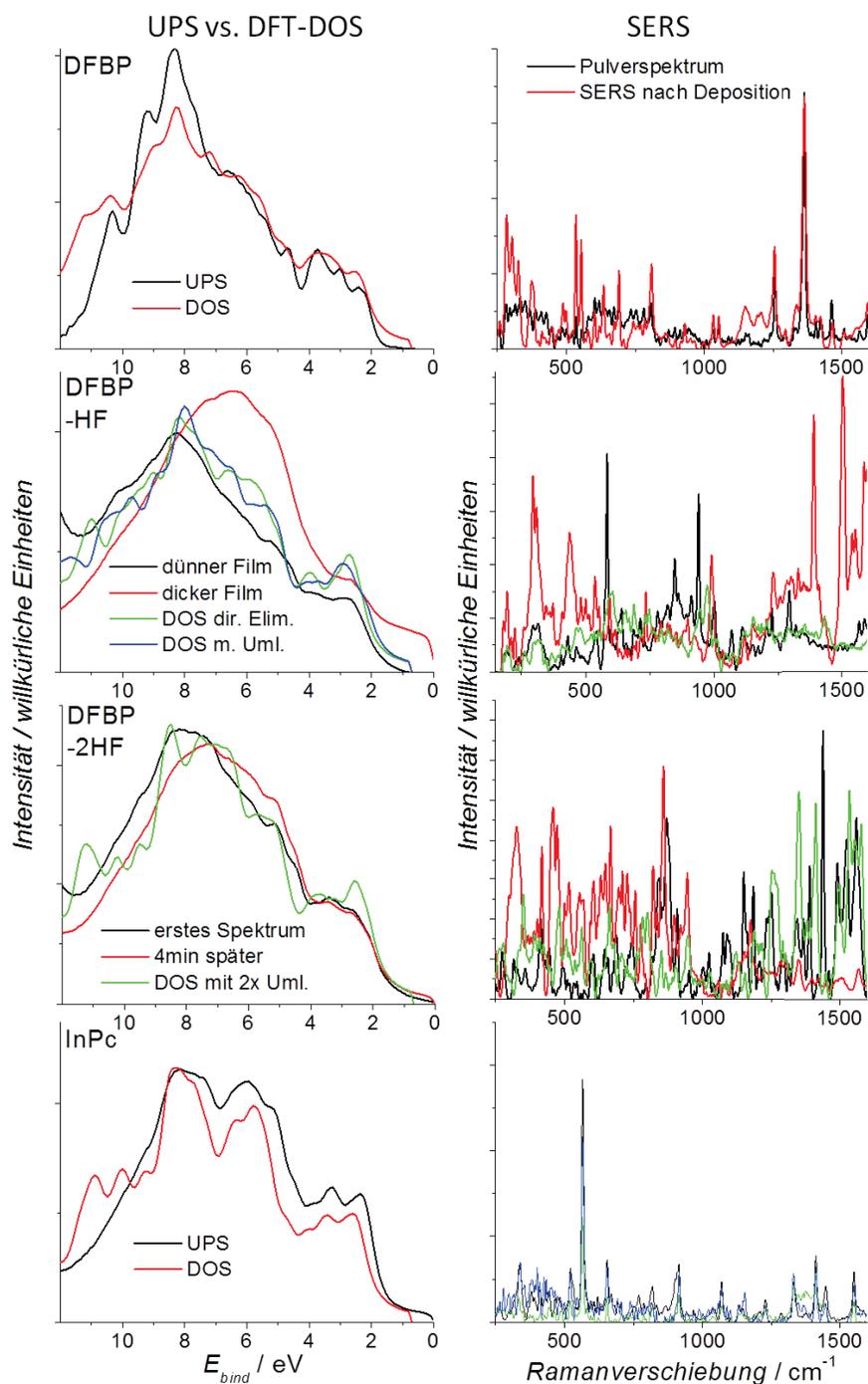


Abbildung 9.9: UPS und SERS von DFBP, seinen Fragmenten und InPc; bei UPS ist die DFT-DOS unterlegt, im Falle von DFBP-HF sowohl für eine direkte HF-Eliminierung, als auch für eine Eliminierung mit Pentagonumlagerung; bei SERS sind stets Spektren verschiedener Positionen auf den Proben abgebildet

Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den beiden Fragmenten um photochemisch aktive Spezies handeln kann. Nimmt man nun an, dass die zuvor postulierte Umlagerung der Pentagone an den Rand stattfindet, so könnten diese ideal für eine photochemische [2+2]-Cycloaddition geeignet sein.

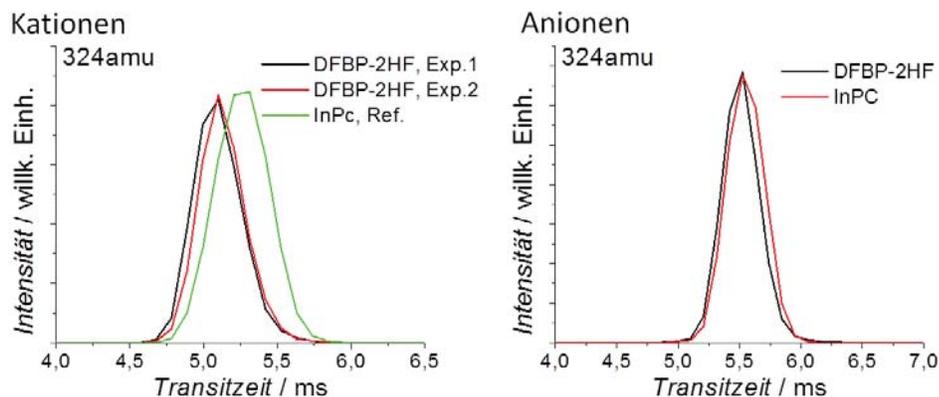


Abbildung 9.10: Extrahierte TWIMS-Komponenten von DFBP-2HF und InPc für Kationen und Anionen

Um hier einen Vergleich der Fragmentierungsverläufe bei Anionen und Kationen zu erhalten, wurde TWIMS (siehe Abb. 9.10) genutzt. Man sieht auch hier an den verschiedenen Transitzeiten, dass die Kationen $[\text{DFBP-2HF}]^+$ und InPc^+ nicht identisch sind. Für eine quantitative Auswertung mit DFT-basierten Querschnitten liegen die Komponenten allerdings zu nah beieinander. Bei Anionen sind hingegen beide Komponenten identisch. Dies lässt sich ebenfalls mit den Berechnungen von A. Rogachev erklären: die Aktivierungsbarrieren (hier: Nullpunktswerte) für die erste HF-Eliminierung sind bei Anionen $0,4\text{eV}$ niedriger als bei Kationen, für die zweite immer noch $0,2\text{eV}$. Es ist also sehr gut möglich, dass hier die direkte Eliminierung begünstigt wird; Berechnungen zur Umlagerung waren zum Zeitpunkt der Abfassung nicht abgeschlossen. Auch können Anionen deutlich leichter als Kationen ein Elektron verlieren, d.h. falls die zur Umlagerung nötige Energie überschritten wird, wird stattdessen das Elektron abgegeben und das nunmehr ladungsneutrale Molekül fällt aus dem Ionenstrahl. Zur Deposition ist der durch LDI erzeugte Ionenstrahl jedoch ungeeignet, da ein Teil der Anionen offenbar durch Deprotonierung erzeugt wird (MS im Anhang) und daher $[\text{DFBP-2HF-H}]^-$ in großen Mengen kodenponiert werden würde.

Dehydrogenierung in kleineren Maßen spielt auch bei der Deposition von Kationen eine Rolle: das MSTDS eines frisch deponierten Films DFBP-2HF (Abb. 9.11A) zeigt die Emission von Dimeren bei $644u$, was einer Zusammensetzung von $[\text{DFBP-2HF-2H}]_2$ entspricht. Bestrahlung mit der UPS-UV-Lampe bei $21,22\text{eV}$ (Abb. 9.11B) scheint zur Bildung einer zweiten Dimerkomponente bei $648u$ zu führen, was dem Produkt der zuvor postulierten Cycloaddition entsprechen würde. Es wurde auch versucht, hier durch höhere Ionendosen ein besseres Signal/Rauschen-Verhältnis zu erreichen, jedoch führt die dann einsetzende Multilagendesorption dazu, dass das durch Dehydrogenierung gebildete Dimer beginnt, den betreffenden Temperaturbereich um 700K zu überdecken.

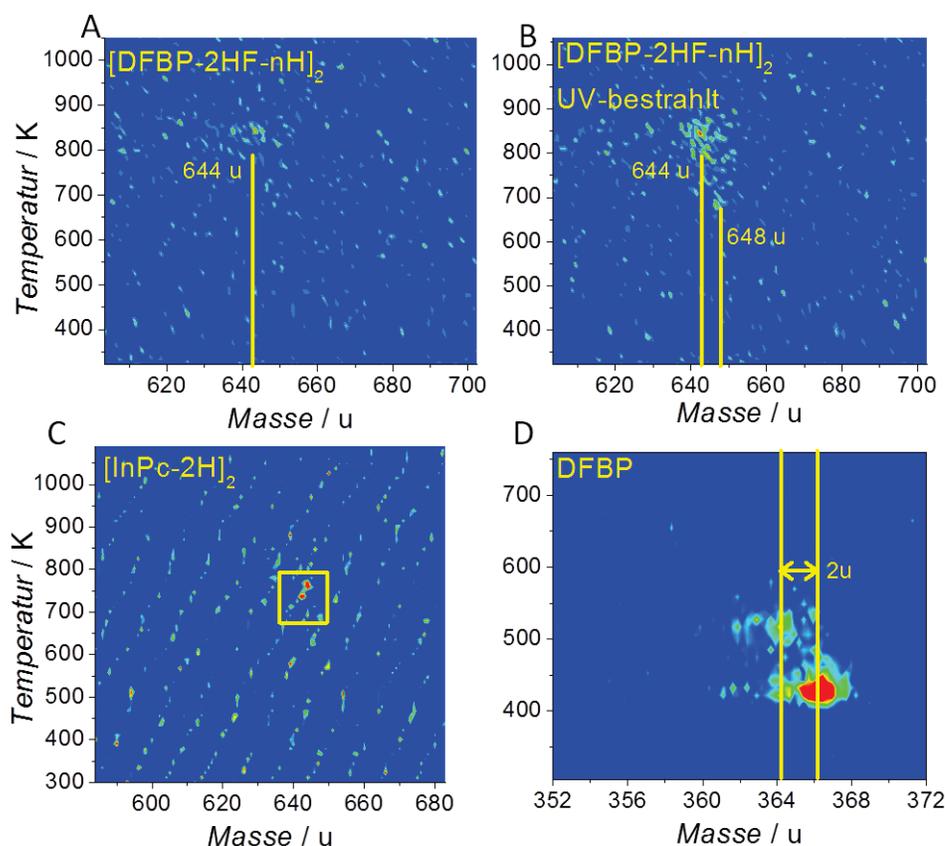


Abbildung 9.11: A: MSTDS von Dimeren der Zusammensetzung $[\text{DFBP-2HF-nH}]_2$ aus einem Film von $4,3 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2 DFBP-2HF-nH; B: Gleichartiges MSTDS für $5,2 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2 nach 10min Bestrahlung mit HeI (21,22eV), Skala identisch A; C: MSTDS von Dimeren der Zusammensetzung $[\text{InPc-2H}]_2$ aus einem Film der Dosis $8,5 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2 (Streifen sind induzierte Störeffekte eines parallel laufenden Geräts); D: Hochaufgelöstes MSTDS von $1,0 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2 DFBP auf HOPG, deponiert bei 70eV Elektronenstoßenergie

Der Wasserstoffverlust ist auch bei InPc als extrem schwacher Konkurrenzprozess zur geschilderten Umlagerung möglich: auch hier werden, wie in Abb. 9.11C gezeigt, in geringen Ausmaßen Dimere der Zusammensetzung $[\text{InPc-2H}]_2$ beobachtet.

Es bleibt nun noch zu klären, woraus die in Abb. 9.7 gezeigte Hochtemperaturkomponente DFBP* besteht. Vor dem Hintergrund der bereits erläuterten Experimente ist die naheliegendste Erklärung, dass hier ebenfalls ein Wasserstoffverlust vorliegt. Das in Abb. 9.11D gezeigte MSTDS bestätigt diese Vermutung. Im Gegensatz zu allen sonstigen Dehydrogenierungsexperimenten liegt hier jedoch keine Dimerbildung vor, es muss sich hier also um das Produkt einer weiteren, aufgrund der vorhandenen Daten nicht genauer definierbaren Umlagerung handeln.

Die Messungen mit (F-BP)-HF im Vergleich mit BF und CPP zeigen in dieselbe Richtung wie die DFBP-/ InPc-Experimente. Die TPD-Spektren (Abb. 9.12A) aller drei Moleküle

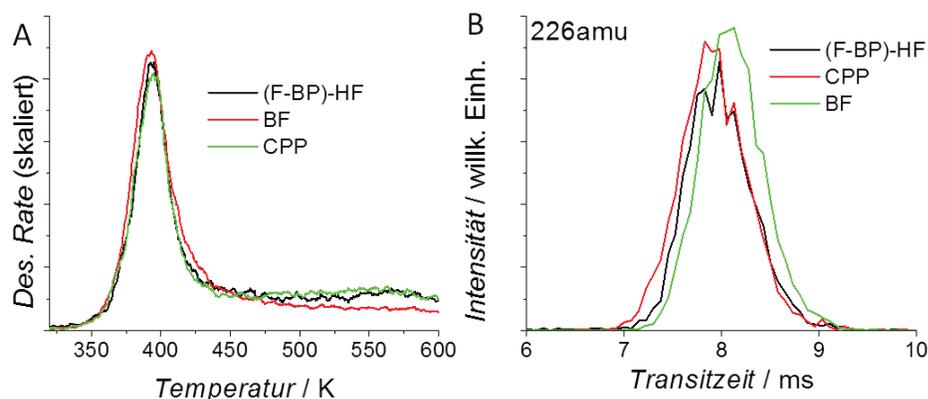


Abbildung 9.12: A: Skalierte TPD-Spektren von ca. $5 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm² (F-BP)-HF, BF und CPP; B: Extrahierte TWIMS-Komponenten von (F-BP)-HF, BF und CPP

sind allerdings nahezu ununterscheidbar; im TWIMS (Abb. 9.12B) ist erkennbar, dass die Transitzeiten von (F-BP)-H⁺F und CPP⁺ identisch sind, während BF⁺ leicht verschoben ist. Dies deutet darauf hin, dass auch hier für Kationen der Umlagerungsprozess stattfindet und daher das Eliminierungsprodukt [(F-BP)-HF]⁺ identisch mit CPP⁺ sein sollte. Für tieferegehende Analysen sind die Unterschiede jedoch zu gering. Jedoch lässt sich mit diesen Molekülen die Hypothese der photochemischen Cycloaddition belegen: CPP liegt, wie Abb. 9.13 zeigt, nach längerer Lagerung an Licht im Festkörper als Dimer vor.

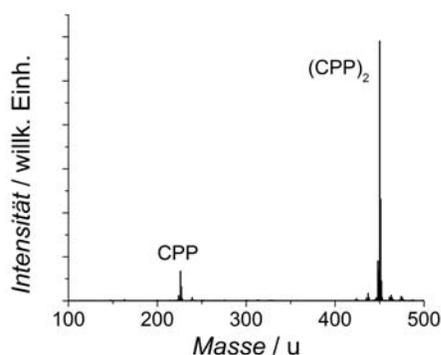


Abbildung 9.13: LDI-MS von CPP nach mehrmonatiger Lagerung an Licht: Hauptspezies ist deutlich das Dimer (CPP)₂

Mit diesen Untersuchungen wurde gezeigt, dass Pentagone bei HF-Eliminierung aus Kationen an den Molekülrand wandern, um planare Strukturen zu erhalten. Bei der Entwicklung neuer Präkursoren wird es daher von entscheidender Wichtigkeit sein, diesen Prozess durch geeignete Wahl des Molekülgerüsts zu blockieren.

10 Freilegungsversuche an umwickelten Kohlenstoffnanoröhren

Bereits in Kapitel 2.4 wurde angedeutet, dass Kohlenstoffnanoröhren zur Anwendung in leistungsfähigen Halbleiterbauelementen [24] so sortenrein wie möglich vorliegen sollten. Zur Auftrennung wie auch zur sonstigen Weiterverarbeitung müssen die Röhren in Lösung gebracht werden; da es kein Lösemittel gibt, in dem sie sich im Rohzustand hinreichend gut lösen, werden sie zur Verwendung in wässriger Lösung mit Tensiden [82][83] und zur Verwendung in organischen Lösemitteln mit Polymeren wie z.B. Polyfluorenderivaten [84][312] umwickelt, durch deren funktionelle Gruppen die Röhren löslich werden. Bereits im umwickelten Zustand können die Röhren z.B. elektrochemisch abgeschieden und als Bauteil leistungsfähiger Transistoren verwendet werden [24].

Eine relevante Frage, die sich nun stellt, ist selbstverständlich die, ob die Leistungsfähigkeit durch Entfernen der Wicklung weiter erhöht werden könnte. Aus diesem Grund wurde versucht, mit den in der DEPO I zur Verfügung stehenden Methoden eine zerstörungslose Freilegung der Röhren zu erreichen. Es wurden Experimente zur thermischen Behandlung und zur Oxidation mit Sauerstoff an SWCNT-Proben auf HOPG und Si/SiO₂-Wafeln vorgenommen, die von S. Klumpp und F. Hennrich präpariert wurden. Die Ergebnisse wurden mit den vorhandenen spektroskopischen Methoden verfolgt:

- In Ramanspektren wurde besonderes Augenmerk auf die radialen Atmungsmoden (RBM) gelegt, da bei diesen Veränderungen durch Oxidation relativ deutlich bemerkbar sein sollten [315]. Falls eine Behandlungsmethode die Röhren beschädigen sollte, müsste hier ein Abfall der Intensität bemerkbar sein.
- Enthält das Umwicklungsmolekül Heteroatome, so kann mit XPS geprüft werden, ob diese entfernt wurden.
- Zur Analyse von UP-Spektren stehen einige Referenzen zur Verfügung: von Gao et al. wurden die in Abb. 10.1A gezeigten Spektren theoretisch berechnet [313], auch wurden bereits experimentelle Spektren von frisch gewachsenen Röhren auf einem Fe-CO-CVD-Katalysator (Abb. 10.1B) [314] sowie Spektren halbleitender und metallischer SWCNT-Mischungen [316] veröffentlicht. Typischerweise erscheinen unterhalb der Fermienergie zunächst die $2p\pi$ -Banden, denen dann bei höheren Bindungsenergien intensive $2p\sigma$ -Banden folgen. Die Länge der Röhren hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Position der Emissionsbanden, sondern nur auf deren relative Intensitäten.

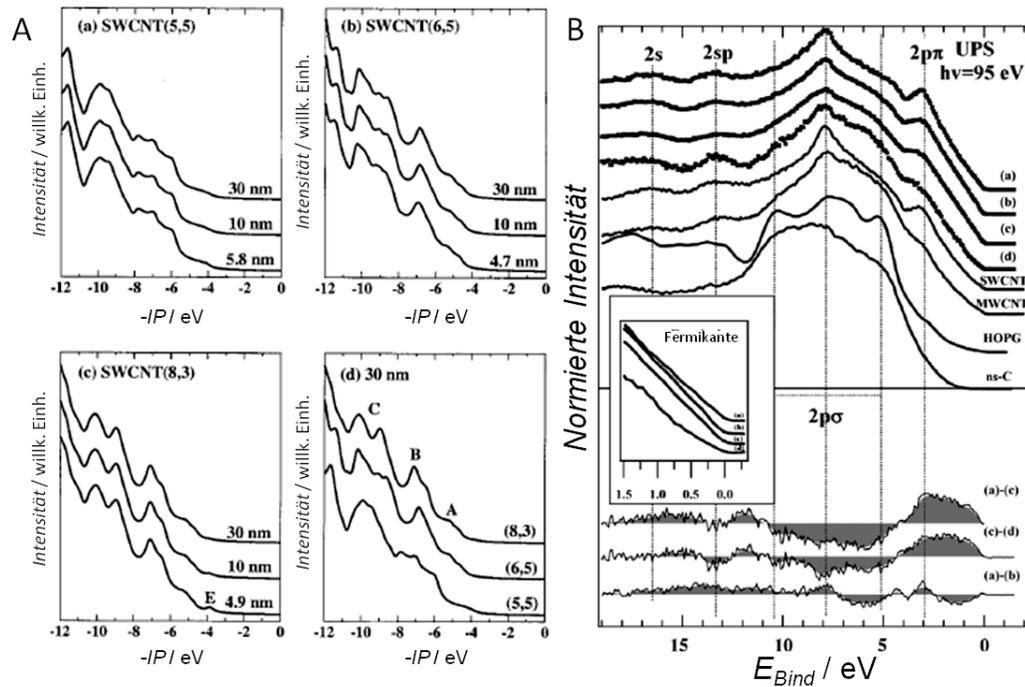


Abbildung 10.1: A: Theoretisch berechnete UP-Spektren für wasserstoffterminierte (5,5)-, (6,5)- und (8,3)-SWCNT als Funktion der Röhrenlänge; B: Experimentelle UP-Spektren von CNT unmittelbar nach CVD-Wachstum auf einem Fe-Co-Katalysator; genehmigte Nachdrucke aus [313] und [314]

10.1 Tensidumwickelte metallische Röhren

Die erste Versuchsreihe wurde an einer Mischung metallischer SWCNTs durchgeführt, die mithilfe von Natriumdodecylsulfat (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) in Wasser solvatisiert worden waren. Nach dem damaligen Stand der Literatur waren mit diesem Tensid in der Gelpermeationschromatographie die besten Trennleistungen erreicht worden [82]. Für SWCNTs, die mittels Natriumcholat solvatisiert worden waren, wurde bereits gezeigt, dass sich dieses Tensid durch einfaches Aufheizen thermisch zersetzen lässt [315]. Daher wurde dieser Ansatz auch hier verfolgt.

Die metallischen SWCNTs wurden durch einfaches Eintauchen des Substrats auf HOPG aufgetragen; anschließend wurden die Proben bei ca. 425K entgast und nach kurzem Heizen auf verschiedene Temperaturen spektroskopisch untersucht.

In Abb. 10.2A+B sind die XP-Spektren zweier verschieden dicker Filme gezeigt. Bei den frisch entgasteten Proben sind jeweils zusätzlich zum Kohlenstoff deutliche Signale von Natrium, Sauerstoff und Schwefel zu sehen, wie es auch zu erwarten war. Durch die Heizbehandlung verringern sich diese Zusatzkomponenten sukzessive; im Falle der dünneren Probe ist bereits bei 1050K kein Na oder S mehr zu beobachten, während dies beim dickeren Film erst bei 1250K der Fall ist. Ein geringfügiger Sauerstoffrest verbleibt auf beiden Proben. Aus dem XPS lässt sich also folgern, dass der Heteroatomanteil des Tensids in jedem Fall entfernt wurde, wobei dies beim dickeren Film etwas verzögert

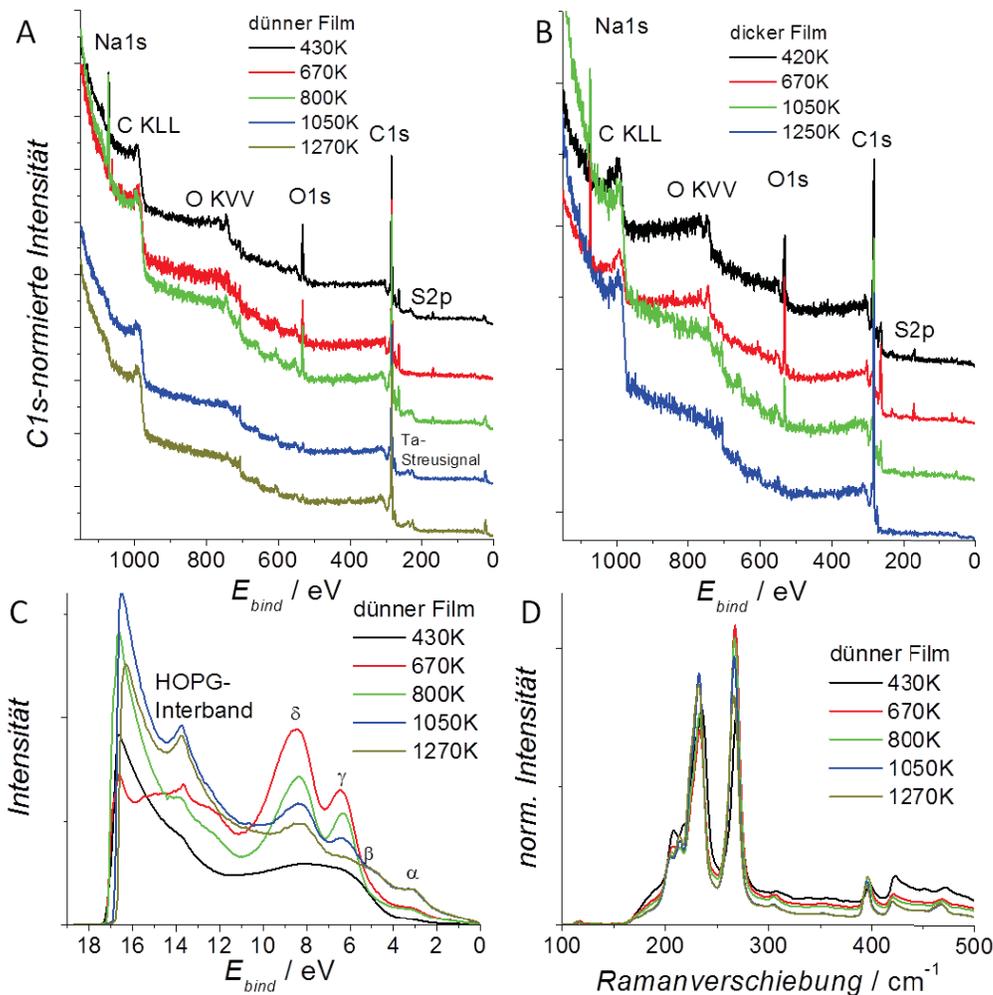


Abbildung 10.2: A: XPS-Übersicht eines dünnen Films metallischer SWCNTs auf HOPG nach Heizbehandlung bei verschiedenen Temperaturen mit Entwicklung der Na1s-, O1s- und S2p-Komponenten als Funktion der Behandlungstemperatur; B: Gleichartige XPS-Serie eines entsprechenden dickeren Films; C: UPS des dünneren Films; D: RBM-Ausschnitt der Raman-spektren des dünneren Films, normiert auf die G-Mode

stattfind, was möglicherweise auf Diffusion aus tieferen Bereichen des Films zu erklären ist.

Im UPS (Abb. 10.2C) ist zu sehen, dass im Verlauf der Heizbehandlung bereits ab 670K zwei Komponenten γ bei 6,4eV und δ bei 8,5eV erscheinen, die bei höheren Temperaturen wieder etwas verringert werden, während ab 1050K deutlich zwei weitere Komponenten α bei 3,1eV und β bei 5,3eV zu sehen sind. Es sind mehr und mehr Zustände an der Fermikante zu sehen, was bei metallischen SWCNTs auch zu erwarten ist. Es findet also in jedem Fall eine Freilegung der Nanoröhren statt, aufgrund des Abklingens von γ und δ kann jedoch eine leichte Beschädigung der Röhren in den obersten Lagen nicht ausgeschlossen werden.

Insgesamt überstehen die Röhren die Heizbehandlung relativ gut, da, wie Abb. 10.2D zeigt, im RBM-Bereich der Ramanspektren kein nennenswerter Abfall der Intensität stattfindet.

Es ist also möglich, SDS thermisch von Nanoröhren zu entfernen. Es wurde jedoch bereits eine mehrstufige nasschemische Prozedur publiziert [317], bei der durch mehrfache Spülung mit Methanol, heißem Wasser und Toluol vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden [316]. Die Anwendung UHV-basierter Technik ist für dieses System daher im Rückblick für eine technische Anwendung nicht attraktiv.

Wie sich herausstellte [318], ist die chromatographische Trennleistung mit SDS-Lösungen bei präparativ verwertbaren Konzentrationen ohnehin nicht so gut, wie in Ref. [82] publiziert. Daher wurden zur weiteren Untersuchung selektierte, polymerumwickelte SWCNTs aus Toluol aufgetragen und untersucht.

10.2 Polymerumwickelte halbleitende Röhren

Zur Selektion der im folgenden verwendeten halbleitenden SWCNT wurden Polyfluorenpolymere verwendet, wobei sowohl reine Polyfluorene als auch Copolymere mit stickstoffhaltigen aromatischen Monomeren genutzt werden können. Die Selektion verschiedener (n,m)-Spezies wird hier nicht über die Chromatographie, sondern über die Umwicklung selbst erreicht: je nach Zusammensetzung werden gezielt andere SWCNTs umwickelt.

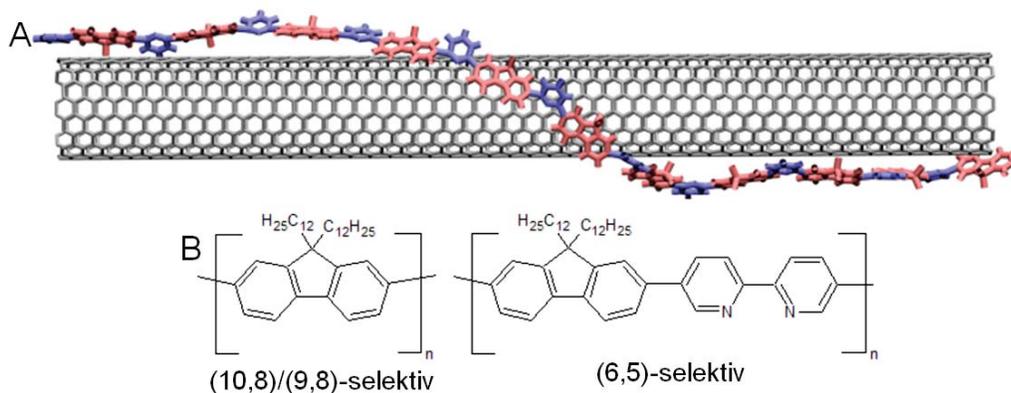


Abbildung 10.3: A: Modellierter polymerumwickelter CNT-Zylinder mit 1,2nm Durchmesser, genehmigter Nachdruck aus [319]; B: für die im Folgenden gezeigten Messungen verwendete Polyfluorenpolymere mit zugehöriger Selektivität

Dies lässt sich mit einem einfachen geometrischen Modell erklären [319][320]: je nach Abfolge der Copolymerisation nehmen die Bindungen zwischen den Monomeren bevorzugt andere Diederwinkel ein. Betrachtet man die Nanoröhren vereinfacht als Zylinder mit definiertem Radius, so ergeben sich aus den Diederwinkeln bevorzugte Zylindergrößen, mit denen sich die Selektivität eines Polymers auch theoretisch vorhersagen lässt.

Für die im Folgenden gezeigten Messungen wurden die in Abb. 10.3B gezeigten Polymere eingesetzt: einerseits Poly-9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl (PFO₁₂), das bevorzugt (10,8)- und (9,8)-SWCNT umwickelt, sowie Poly[9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl-*alt*-2,2'-

bipyridyl-4,4'-diyl] (PFO₁₂-bipy), das zur Selektion von (6,5)-SWCNT dient.

Zunächst wurde in Analogie zu den tensidumwickelten Röhren eine Heizbehandlung versucht. Um die Effekte von Substrat, Polymer und Röhre trennen zu können, wurden immer Referenzspektren fabrikneuer, unbehandelter Substrate, mit den reinen Polymeren betroffter Substrate und dann die Spektren der durch Spincoating beschichteten CNT-Proben aufgenommen.

In Abb. 10.4 sind MSTDS aller Systeme gezeigt. In allen Fällen sind starke Signale von Wasser, CO und CO₂ zu sehen, die teilweise auf Residuengase, teilweise auf eine auf der Probe physisorbierte Deckschicht und teilweise auf Desorption vom Probenhalter zurückzuführen sind. Zudem desorbieren insbesondere von HOPG um 400K mit niedrigerer Intensität Spezies ab 58u und mit abfallender Intensität weitere im Abstand von 13 – 14u. Hierbei kann es sich um Alkane C_nH_{2n+2}, Carbonsäuren C_nH_{2n+1}COOH oder komplett andere Moleküle handeln. Von diesen Spezies existieren auch Hochtemperaturspezies gleicher Masse, die HOPG um 700K und SiO₂ um 900K in geringen Mengen verlassen.

Durch Auftropfen von Polymerlösung werden die Hochtemperaturserien verstärkt; zusätzlich scheinen die Massen aller Spezies tendenziell 1u geringer zu sein. Interpretiert man diese als C_nH_{2n+1}⁺, könnte es sich hier um den thermischen Zerfall der Dodecylgruppen des Polymers handeln.

Werden nun die SWCNTs aufgetragen, erscheinen wieder die gleichen Serien, wobei sie im Falle von CNT/PFO₁₂-bipy/SiO₂ in einem ca. 200K niedrigeren Temperaturbereich desorbieren. Es erscheinen in einzelnen Spektren auch Aufspaltungen der Serien in Komponenten erhöhter und niedrigerer Temperatur, die aber nicht reproduzierbar sind. Für CNT/PFO₁₂/SiO₂ wurde auch ein höherer Massenbereich untersucht, wobei hier etwas Coronen zur Massenkalisierung aufgetragen wurde. Es ist zu sehen, dass die Hochtemperaturserien kurz vor 100u enden, d.h. es findet keine Desorption von Fluorenylmonomeren innerhalb dieser Serie statt. In der Niedrigtemperaturserie ist im passenden Bereich um 136u etwas Signal zu beobachten, allerdings stellt diese Linie ein Minimum innerhalb der Serie dar.

Zusammenfassend kann aus den MSTDS-Experimenten auf eine mögliche thermische Zersetzung der Dodecylgruppen geschlossen werden, für eine Zersetzung der Polymerketten an sich existieren keine Anhaltspunkte.

Für die CNT/PFO₁₂-Proben sind XPS und Raman nicht weiter hilfreich, da keine Heteroatome enthalten sind und die RBM-Schwingungen der (9,8)- und (10,8)-SWCNT bereits durch den Kerbfilter des Spektrometers abgetrennt werden. Das UPS einer Probe CNT/PFO₁₂ auf HOPG in Abb. 10.5A zeigt, dass durch das Aufheizen hier keine deutlichen Komponenten wie bei den tensidumwickelten Röhren freigelegt werden; bis 670K wird ein breiter Emissionsbereich von $E_B = 5 - 10\text{eV}$ sukzessive erhöht, während danach auch HOPG-Komponenten sichtbar werden. Dies deutet auf ein Freilegen der Oberfläche an sich hin, über den Zustand der Nanoröhren kann keine Aussage gemacht werden. Weitere temperaturabhängige UPS-Serien mit reinen Polymeren oder CNT/PFO₁₂-bipy besaßen eine vergleichbar geringe Aussagekraft in Bezug auf den Zustand der Röhren. Das (6,5)-selektive PFO₁₂-bipy besitzt Stickstoffatome, weswegen hier XPS zu Rate gezogen werden kann. Abbildung 10.5B zeigt C1s- und N1s-XP-Spektren einer Probe CNT/PFO₁₂-bipy auf SiO₂, die auf das Integral von C1s normiert wurden. Im C1s-

10 Freilegungsversuche an umwickelten Kohlenstoffnanoröhren

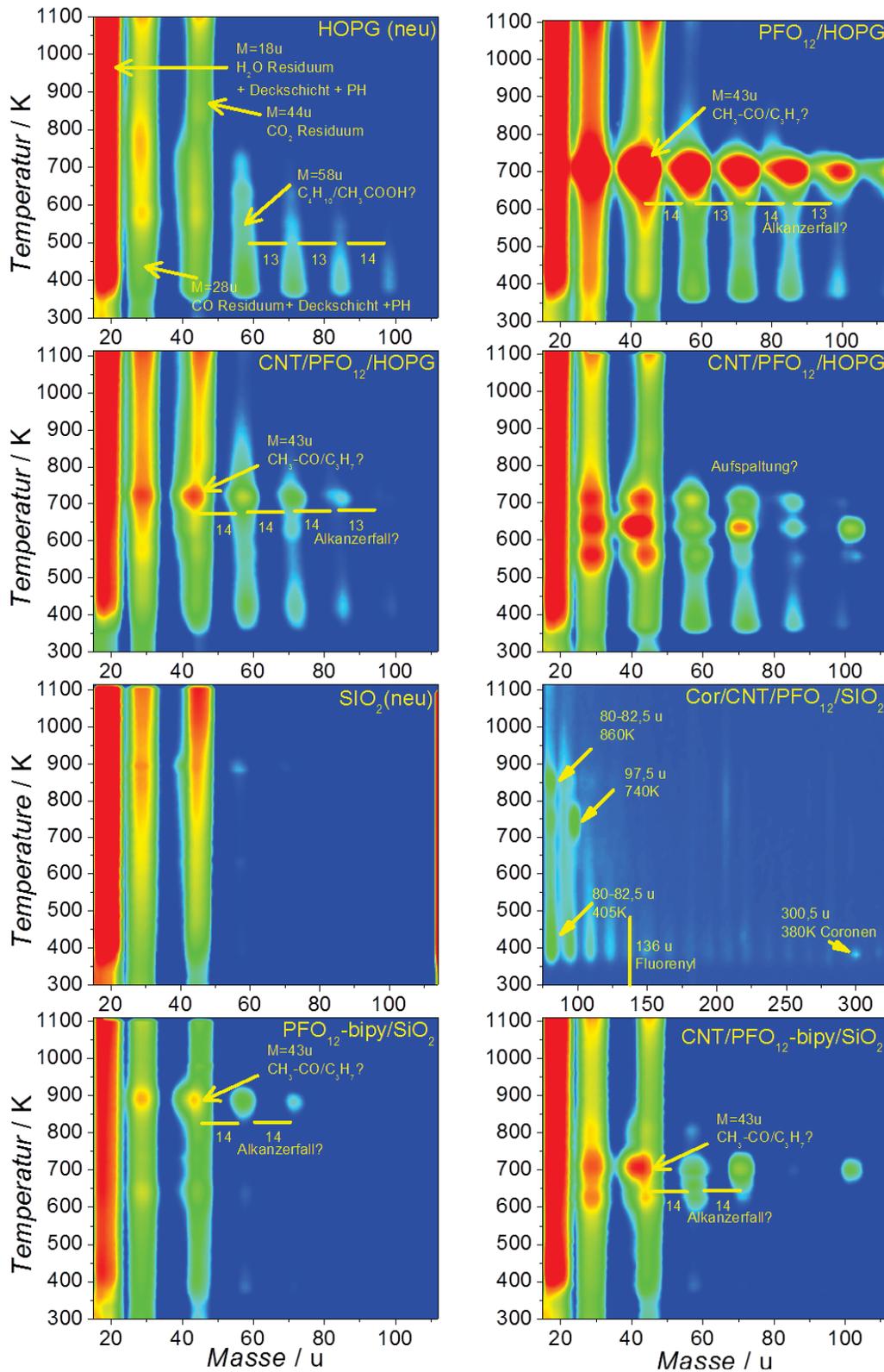


Abbildung 10.4: MSTDS reiner Substrate, mit Wicklungspolymeren betropfter und mit eingewickelten SWCNTs durch Spincoating beschichteter Proben; $\beta \approx 2,2K/s$, immer identische logarithmische Intensitätsskala, nur bei Cor/CNT hochskaliert (Cor zur Massenkali-
 140
 brierung); insbesondere die CNT-Spektren sind nicht zwingend repräsentativ, da häufig irreprodu-
 zible Zusatzkomponenten auftreten

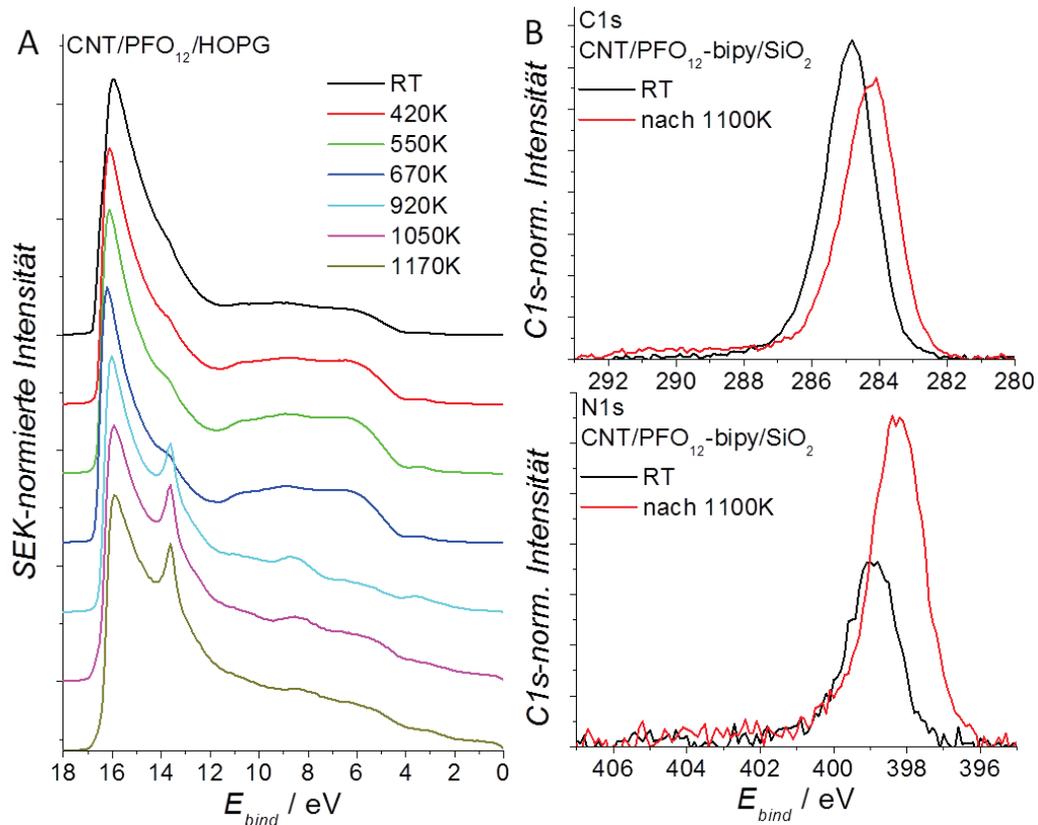


Abbildung 10.5: A: UPS-Serie einer Probe CNT/PFO₁₂/HOPG nach Heizen auf verschiedene Temperaturen, skaliert auf die Intensität der Sekundärelektronenkanten; B: C1s- und N1s-XPS einer Probe CNT/PFO₁₂-bipy/SiO₂ bei Raumtemperatur und nach Heizen auf 1100K

Spektrum ist eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten, was sowohl auf eine Veränderung im Film an sich als auch auf eine Desorption von Oxiden, z.B. physisorbiertem CO, hindeuten kann. Im N1s-Spektrum ist eine interessante Veränderung zu beobachten: die Intensität nimmt zu. Das bedeutet, dass die Bipyridyl-einheiten mit Sicherheit nicht quantitativ entfernt wurden, es ist sehr gut möglich, dass hier eine Reaktion auf der Oberfläche stattgefunden hat.

Da die reine Heizbehandlung keine eindeutige Freilegung der SWCNT ergab, wurden auch Oxidationsexperimente durchgeführt. Hierfür wurde die obere Hauptkammer der DEPO I mit 1mbar Sauerstoff geflutet und die Probe jeweils ca. 5min lang auf verschiedene Temperaturen geheizt. AFM-Aufnahmen an CNT/PFO₁₂ auf einem Si-Wafer (siehe Abb. 10.6A) zeigen, dass durch diese Prozedur in jedem Fall eine Deckschicht von den Röhren entfernt wird. Es wurde versucht, weitere Effekte spektroskopisch zu erfassen. Die hier angegebenen Temperaturen mussten pyrometrisch bestimmt werden, weil die sonst verwendeten Heizdrähte bei 1mbar Sauerstoff durchbrennen und die Si-Wafer deswegen durch direkten Stromdurchfluss geheizt wurden. Da Si-Wafer keine idealen Schwarzkörperstrahler sind, waren die realen Temperaturen mit Sicherheit höher. Eine

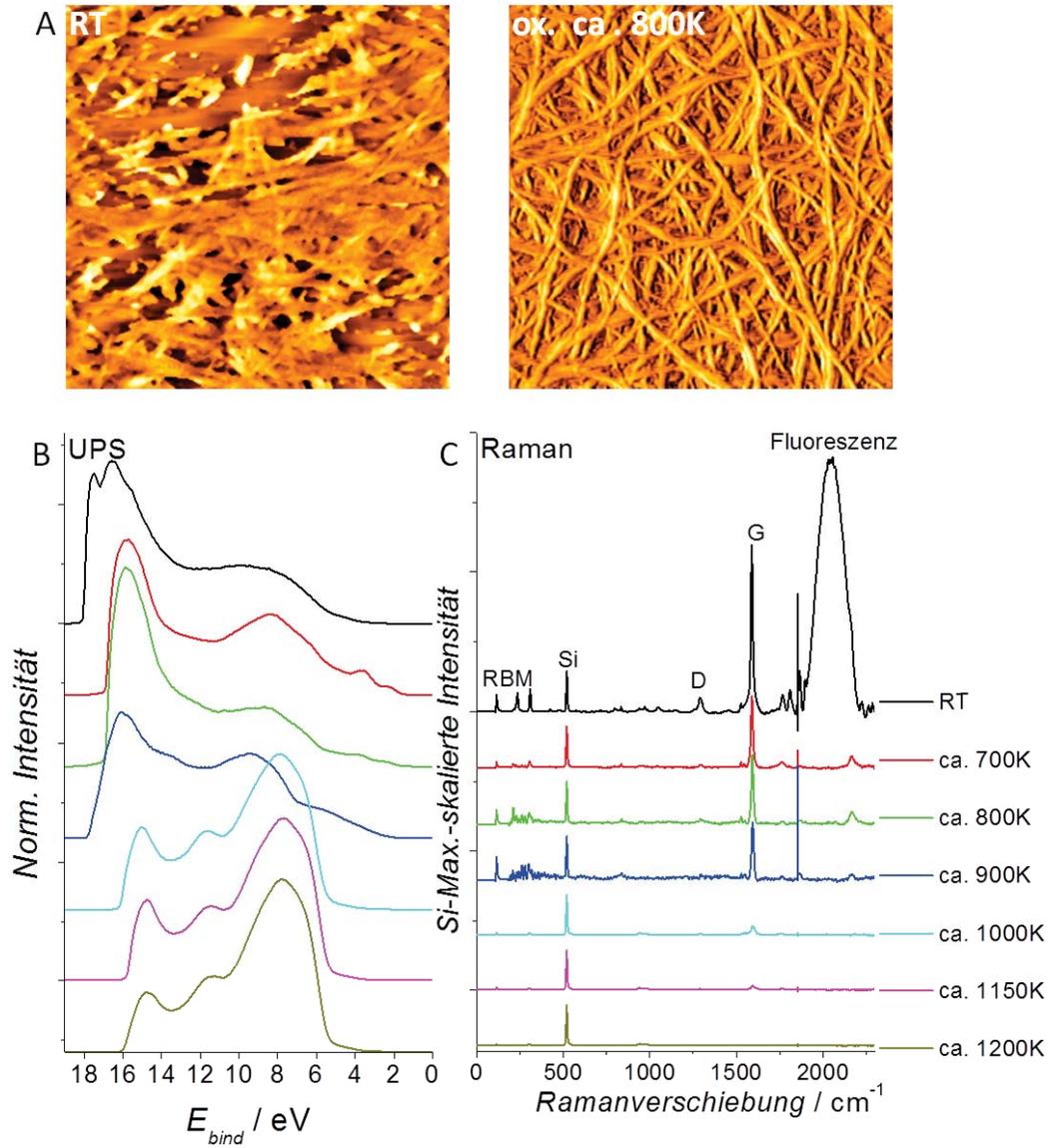


Abbildung 10.6: A: AFM-Aufnahmen einer Probe CNT/PFO₁₂/SiO₂ direkt nach Präparation und nach Oxidation bei ca. 900K; B: UPS-Serie einer Probe CNT/PFO₁₂-bipy/SiO₂ in Abhängigkeit der (pyrometrisch gemessenen) Temperatur bei der Oxidationsbehandlung; C: Ramanspektren derselben Probe, skaliert auf die Si-Waferbande

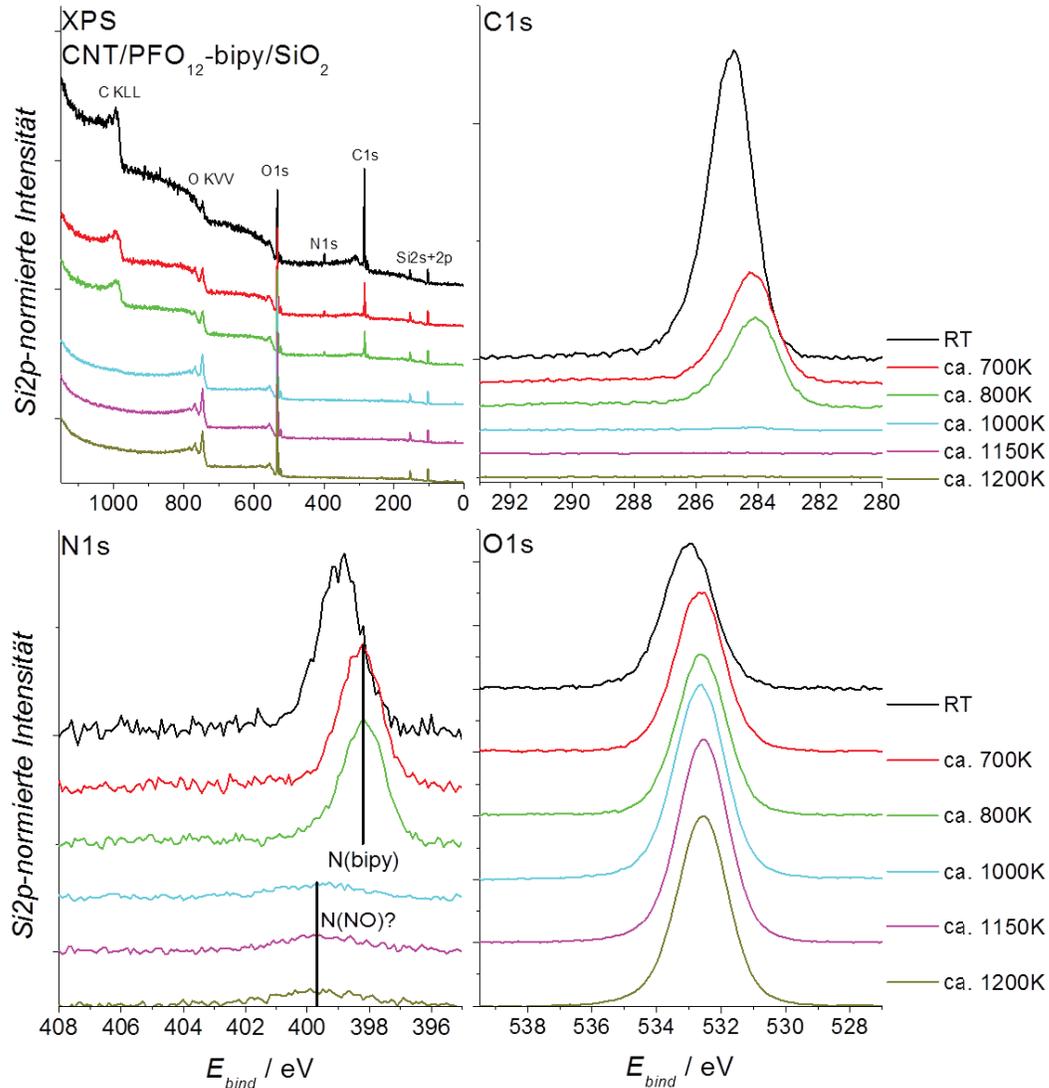


Abbildung 10.7: XPS-Serie der CNT/PFO₁₂-bipy/SiO₂-Probe aus Abb. 10.6B+C mit Detailspektren, normiert auf das Integral der Si2p-Bande

allgemeingültige Kalibrierung ist jedoch schwierig, da der Einfluss der CNT-Beschichtung auf die Strahlungseigenschaften sich im Verlauf der Behandlung sicherlich ändert. Da die MSTDS-Messungen auf eine Teilzersetzung der Polymere um 700K hindeuteten, wurde in der Regel in diesem Temperaturbereich mit der Oxidation begonnen.

Im UPS einer CNT/PFO₁₂-bipy/SiO₂-Probe (siehe Abb. 10.6B) erscheinen bei 700K zwei Banden im Bereich von 2 – 4eV. Möglicherweise werden hier also wirklich punktuell Nanoröhren freigelegt. Bei höheren Oxidationstemperaturen verschwinden die Signale und ab 1000K ist praktisch nur noch ein typisches Si-Wafersignal (vgl. z.B. Ref. [321]) zu sehen. Im Ramanspektrum derselben Probe ist um 2000cm^{-1} die für (6,5)-SWCNT charakteristische Fluoreszenz zu sehen. Diese verschwindet bereits bei 700K nahezu vollständig; auch die Banden im RBM-Bereich werden signifikant reduziert. Es ist also davon auszugehen, dass die Oxidation die Röhren zumindest teilweise beschädigt hat.

Ab $1000K$ sind auch hier kaum noch kohlenstoffbasierte Signale zu sehen; die G-Mode verschwindet als letztes nach $1200K$ Oxidationstemperatur.

Die XPS-Messungen an derselben Probe, gezeigt in Abb. 10.7, zeigen bei $700K$ eine deutlich reduzierte C1s-Intensität. Die Oxidationsbehandlung hat hier wie bereits die reine Heizbehandlung eine Verschiebung zu etwas niedrigeren Bindungsenergien zur Folge, was auch hier auf desorbiertes CO zurückzuführen sein kann; jedoch ist hier in allen Spektren eine solche Verschiebung zwischen RT und $700K$ zu sehen, d.h. es kann sich hier auch um einen Aufladungseffekt handeln. Ab $1000K$ ist praktisch kein Kohlenstoff mehr zu sehen, was bedeutet, dass die CNTs nahezu vollständig verbrannt sind; es verbleibt jedoch eine gewisse N1s-Intensität. Bei $700K$ liegt das Maximum der N1s-Emission bei $398,3eV$, was einer unverletzten Bipyridyleinheit entsprechen würde [322]. Die nach der Verbrennung verbleibende Emission besitzt ihr Maximum bei $399,7eV$; für ein Nitrid ist diese Bindungsenergie etwas zu hoch; der höchste in der Literatur bekannte Wert für Si_3N_4 auf Si liegt bei $397,8eV$ [323]. Es muss hier also ein teilweise oxidiertes Stickstoff vorliegen; mit Werten für adsorbiertes NO ($400,0eV$ in Ref [324]) läge beispielsweise eine gute Übereinstimmung vor. Das O1s-Spektrum ändert sich ab $700K$ kaum noch, abgesehen davon, dass die Intensität leicht ansteigt, was bei einem Verbrennungsprozess aber nicht allzu überraschend ist; vermutlich ist das Spektrum bei höheren Oxidationstemperaturen von SiO_2 dominiert.

Insgesamt betrachtet wurde mit keiner der Behandlungsmethoden eine deutliche, beschädigungslose Freilegung der SWCNTs erreicht. Hier sind wohl eher andere Methoden zu bevorzugen. Es wurden beispielsweise bereits Untersuchungen zu photospaltbaren Polymeren veröffentlicht [325]; auch geeignete säurespaltbare Polymere wurden mittlerweile gefunden [326]. Vor diesem Hintergrund erscheint eine Fortsetzung der hier vorgestellten Messungen nur sinnvoll, wenn ein Polymer gefunden wird, das sich bei niedrigeren Temperaturen oxidieren lässt.

11 Dimere aus non-IPR-Fullerenen

11.1 Dimerdesorption aus monodispersen Fullerenfilmen

Wie in Kapitel 2.5 angesprochen wurde, bilden non-IPR-Fullerene auf Oberflächen polymere Strukturen aus. Der Nachweis der chemischen Bindung erfolgte bis dato [136] über das durch AFM nachweisbare, veränderte Wachstumsverhalten, die thermische Stabilität sowie Ramanspektroskopie und theoretische Berechnungen zur Stabilität der Käfig-Käfig-Bindung [90]; eine direkte Beobachtung z.B. sublimierender Oligomere stand noch aus. Dies lag daran, dass noch keine geeigneten Detektionseinstellungen gefunden worden waren. Nach Optimierung von Auflösung und Linsenspannungen des Quadrupolmassenspektrometers konnten nun auch sublimierende Dimere einiger Fullerene beobachtet werden.

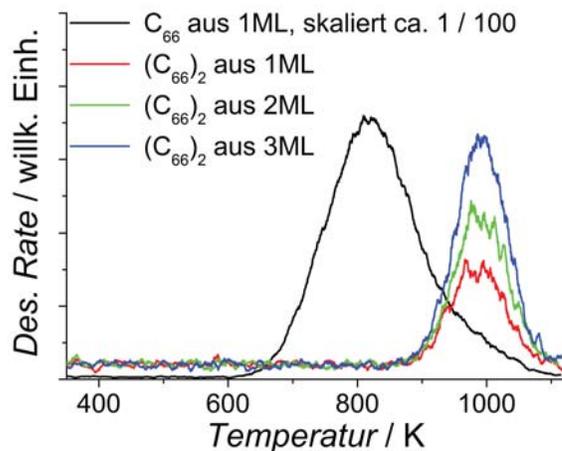


Abbildung 11.1: Desorptionsspektren von C₆₆-Monomeren und -Dimeren bei verschiedenen Bedeckungen auf HOPG

In Abb. 11.1 sind die Desorptionsspektren für C₆₆ abgebildet, anhand derer sowohl die generelle experimentelle Vorgehensweise als auch einige für alle untersuchten Fullerene repräsentative Beobachtungen erklärt werden können. Es wurden in der Regel 1–3 Monolagen dicke Fullerenfilme nach der üblichen LECBD-Methode deponiert. 1ML entspricht für Fullerene $20nAmin$ Ionendosis, d.h. $2 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² bei den üblichen Strahldurchmessern. Dann wurden zunächst als Referenz die Desorptionsspektren der Monomere aus der Monolage und anschließend die Desorption der Dimere aus den kleinen Multilagen gemessen.

Die transmissionskorrigierte Intensität der Dimeremission ist zwei Größenordnungen

kleiner als die Monomeremission. Das Desorptionsmaximum liegt bei deutlich erhöhten Temperaturen, in diesem Fall 180K . Die Desorptionskurven der Monomere stellen stets deutlich breitere Verteilungen als diejenigen der Dimere dar und überlappen im oberen Temperaturbereich mit der Dimerdesorption, wobei hier keine klassische Kurvenform mehr vorliegt. Es ist zu erkennen, dass bei den Dimeren keine Änderung des Profils als Funktion der Bedeckung eintritt, weswegen hier mit der klassischen Redhead-Gleichung gearbeitet wird. Es wird ein generischer Frequenzfaktor von 10^{13}Hz angenommen, da der aus der Dampfdruckkurve von C_{60} abgeschätzte Wert $10^{13,2}\text{Hz}$ [303] beträgt.

Es ist vor der weiteren Diskussion der Ergebnisse an dieser Stelle angebracht, kurz zu erläutern, was hier mit Desorption gemeint ist. Da die Fullerene, wie in Abb. 11.2 gezeigt, in polymeren Ketten- und Netzwerkstrukturen eingebunden sind, bedeutet Desorption hier bei den Monomeren, dass das Endstück einer Kette durch thermische Anregung abgerissen wird. Da diese Endstücke unterschiedliche Umgebungen, wie z.B. nicht chemisch gebundene Nachbarkäfige oder andere chemische Anbindungen, haben, besteht die Bindungsenergie immer aus der Energie der chemischen Bindung an das Netzwerk sowie einem van der Waals-Beitrag zur Umgebung. Dieses Modell erklärt damit bereits grob die große Breite des Monomerdesorptionssignals, wobei hierauf später noch genauer eingegangen werden wird. Eine wichtige Frage, die hier zu klären sein wird, ist, ob die Dimere ebenfalls durch Ablösung von einem Kettenende in die Gasphase übergehen, ob sie bereits auf der Oberfläche nur van der Waals-gebunden waren oder sich erst im Zuge des Heizvorganges gebildet haben.

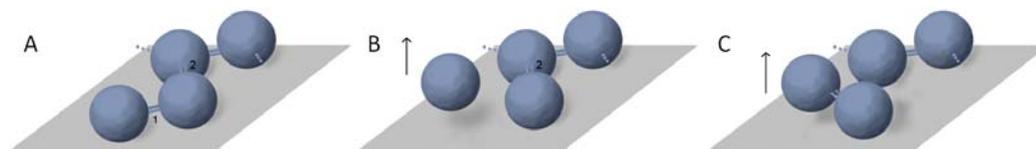


Abbildung 11.2: A: Endstück eines Fullerenkäfignetzwerks; B: Ablösung eines einzelnen Käfigs; C: Ablösung eines Dimers; Abb.: L. Hohmann

Es wurden in der geschilderten Weise TPD-Messungen für alle non-IPR-Fullerene von C_{48} bis einschließlich C_{68} durchgeführt; Ausgangsmaterial für C_{48} bis C_{58} war C_{60} (SES Research, 99,5%), für non-IPR- C_{60} bis C_{68} war es C_{70} (SES Research, 99%). Die gesammelten Experimente sind in den Abb. 11.3 und 11.4A, die ermittelten Bindungsenergien in Abb. 11.4B dargestellt.

Es werden eine Reihe von Phänomenen beobachtet:

- Die Monolagenbindungsenergien der Monomere liegen im Bereich der Energien, die für einen 20-lagigen Film [136] bestimmt wurden. Die Intensität der Monomeremission steigt dabei als Funktion der Käfiggröße tendenziell an. C_{64} hat den alten Messungen zufolge wahrscheinlich zwei Isomere [136], was für den dünnen Film nur durch eine erhöhte Schulter angedeutet wird.
- Die minimale Käfiggröße, bei der eine Desorption von Dimeren beobachtet wird, ist C_{58} . Ab C_{56} findet keine merkliche Dimerdesorption mehr zu statt.

11.1 Dimerdesorption aus monodispersen Fullerenfilmen

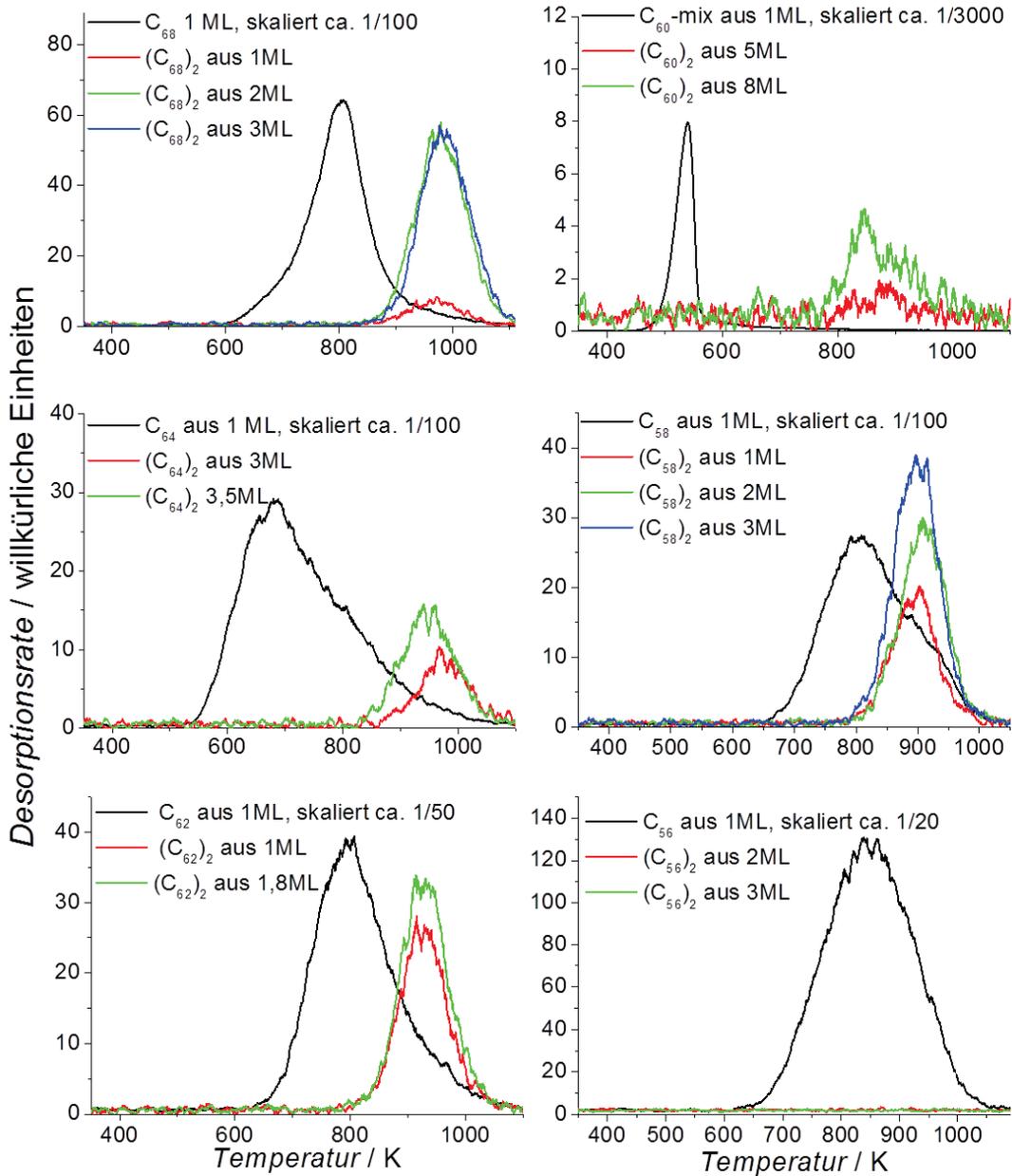


Abbildung 11.3: Sämtliche aufgenommenen Desorptionsspektren für non-IPR-Monomere und Dimere von C_{56} bis C_{68} auf HOPG mit Heizraten $\beta \approx 4K/s$; die angegebenen Skalierungsfaktoren beinhalten nicht nur die direkte Skalierung, sondern auch eine Transmissionsabschätzung

- Die Bindungsenergie der desorbierenden Dimere steigt tendenziell von 2,3eV auf 2,7eV an; non-IPR- C_{60} stellt allerdings einen deutlichen Ausreißer nach unten dar.
- Die Desorptionsintensitäten der Dimere, dargestellt in Abb. 11.5, folgen keinem einfachen Trend; tendenziell ist zwar ein gewisser Anstieg mit der Käfiggröße zu beobachten, jedoch ist bei C_{64} ein deutliches Minimum zu sehen.

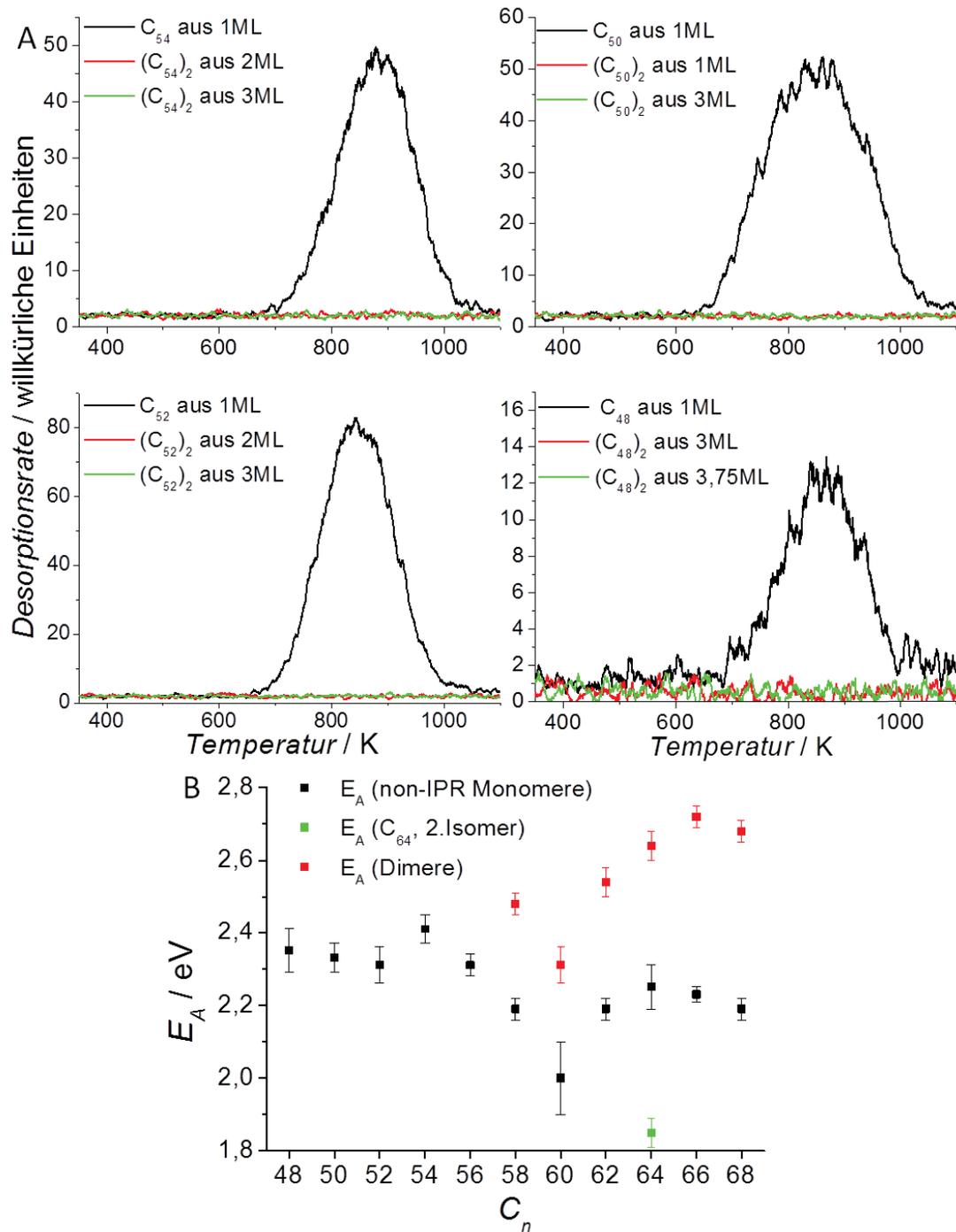


Abbildung 11.4: A: Sämtliche aufgenommenen Desorptionsspektren für non-IPR-Monomere und Dimerversuche von C_{48} bis C_{54} auf HOPG mit Heizraten $\beta \approx 4K/s$; alle Monomerspektren sind transmissionsbedingt bzgl. Abb. 11.3 mit $1/20$ skaliert; B: Aktivierungsenergien zur Desorption von non-IPR-Monomeren und Dimeren; Wert für non-IPR- C_{60} aus [97]

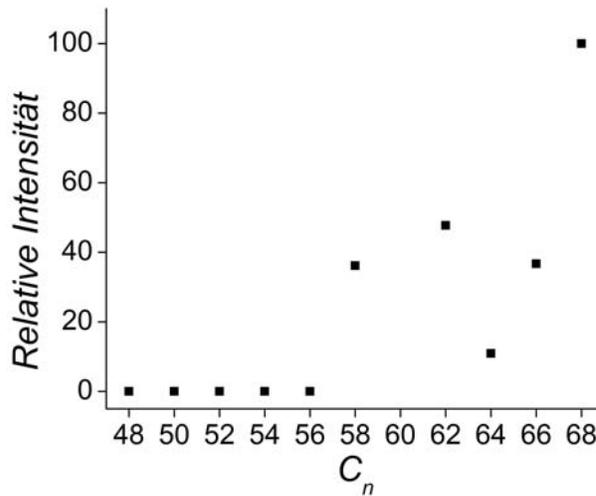


Abbildung 11.5: Transmissionskorrigierte, bedeckungsnormierte relative Desorptionsintensitäten aller beobachteten Dimere; C_{60} wurde nicht berücksichtigt, da der Film dort primär aus dem I_h -IPR-Isomer besteht

Es stellt sich nun die Frage, wie diese Befunde zu erklären sind. Es bieten sich drei Parameter als Erklärung an:

- Die Dimerisierungsenergie der Fullerene von C_{50} bis C_{60} wurde in Ref. [90] berechnet; zwar steigt sie für die jeweils ideale Anbindungsgeometrie mit absteigender Käfiggröße tendenziell leicht von $1,9eV$ auf $2,6eV$ an, was sich durch die größere Ringspannung bzw. die Pyramidalwinkel [87] erklären lässt, jedoch ist sie beispielsweise für C_{56} und C_{58} mit ca. $1,9eV$ nahezu identisch, als alleinige Erklärung also nicht hinreichend. Um diesen Punkt noch etwas zu vertiefen, wurden noch zusätzlich eigene Rechnungen zu Dimeren von C_{50} und C_{68} durchgeführt. Die stabilsten Strukturen sind in Abb. 11.6 dargestellt; der vollständige Satz gerechneter Strukturen befindet sich im Anhang. Die Dimerisierungsenergien wurden hier nicht wie in Ref. [90] mit Counterpoise-Korrektur, sondern durch Vergleich zu zwei isolierten Käfigen in großer Entfernung berechnet; zudem wurde statt RI-BP86-D/def2-SVP die Kombination RI-B3LYP-D3/def2-SVP eingesetzt. Die C_{50} -Dimerisierungsenergie wird mit $2,33eV$ etwas kleiner (dort $2,61eV$); ein deutlicher Unterschied ist bei C_{68} zu sehen, bei dem das stabilste Dimer nur eine Dimerisierungsenergie von $0,63eV$ besitzt.
- Der zweite wichtige Punkt ist die Anzahl und Verteilung reaktiver AP-Stellen. Diese sind bei den kleineren Fullerenen deutlich weiter verteilt, weswegen hier ein höherer Vernetzungsgrad vorliegen kann. Der Vernetzungsgrad kann auch durch das Vorliegen verschiedener Monomere erhöht werden: bei C_{64} gilt das, wie oben erwähnt, als sicher, kann jedoch auch für die anderen Spezies nicht generell ausgeschlossen werden; speziell für C_{56} zeigen Rechnungen ein nur unwesentlich weniger stabiles zweites Isomer [90]. Wie die hier durchgeführten Rechnungen zusätzlich

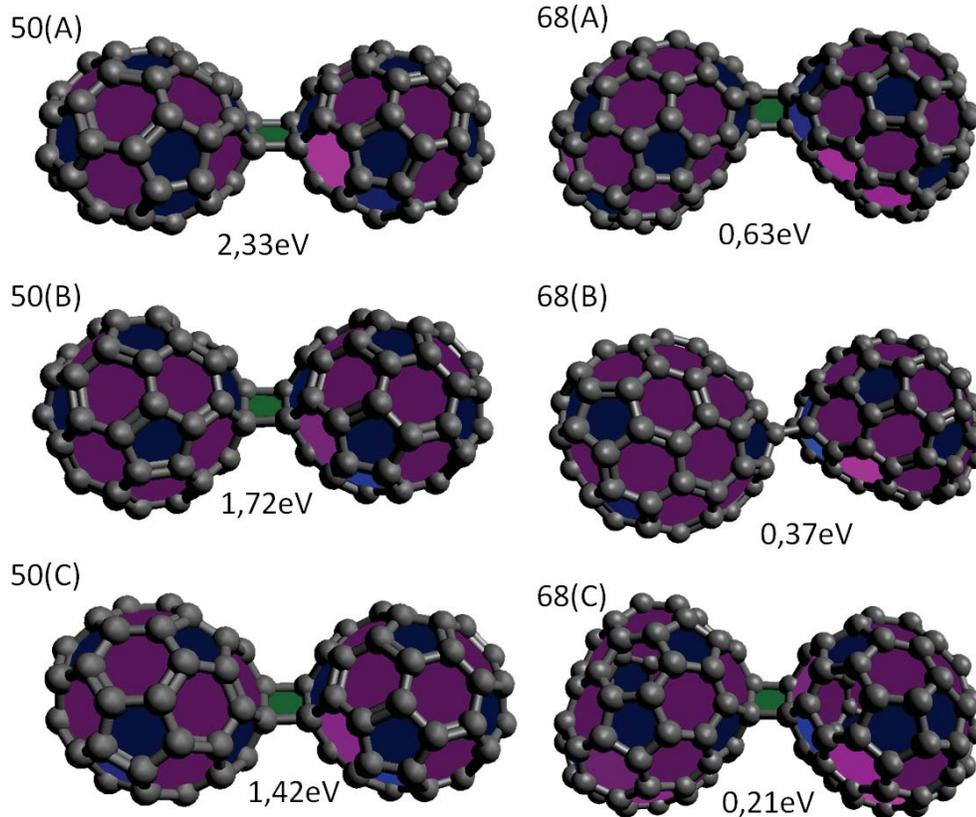


Abbildung 11.6: Die stabilsten Dimerisomere von C_{50} und C_{68} mit Dimerisierungsenergie, berechnet mit RI-B3LYP-D3/def2-SVP, Referenz jeweils zwei Käfige in großem Abstand; Details: 50(A) direkte Verknüpfung über die 2AP-Bindungen (verfeinerte Struktur aus [90]); 50(B) ein Käfig direkt über die AP-Bindung, ein Käfig eine Bindung weiterrotiert; 50(C) ein Käfig direkt über die AP-Bindung, ein Käfig zwei Bindungen weiterrotiert; 68(A) beide Käfige um eine Bindung aus der AB-Brücke rotiert; 68(B) ein Käfig direkt über die AP-Bindung, ein Käfig eine Bindung weiterrotiert; 68(C) Dimer ohne AP-Beteiligung; bei C_{68} ist die bei den kleineren Fullerenen stabilste Variante der direkten AP-Verbrückung $0,46\text{eV}$ instabil.

zeigen, sind bei C_{50} auch zahlreiche andere Anbindungsschemata als die klassische, ideale AP-AP-Bindung relativ stabil; insbesondere eine Anbindung einer AP-Bindung an eine andere Bindungsart liefert immer noch signifikante Dimerisierungsenergien. Bei C_{68} ist das Dimer mit AP-AP-Bindung sogar leicht instabil, während das stabilste Dimer aus dieser Position um eine Bindung weiterrotiert (siehe Abb. 11.6). Wäre der Vernetzungsgrad nun erhöht, würde es wahrscheinlicher, dass sich am Ende einer Kette nicht ein ablösbares Dimer, sondern eine Gabelung befände, die dann, wenn überhaupt, als Trimer abgelöst werden müsste.

- Die Dispersionswechselwirkung der Käfige mit Substrat und Umgebung darf eben-

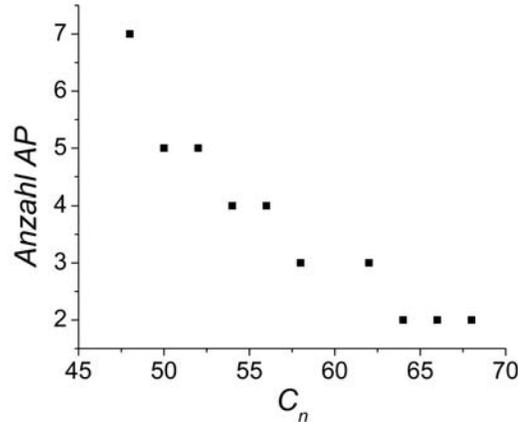


Abbildung 11.7: Anzahl an AP-Stellen in den stabilsten berechneten Fullerenisomeren nach [96]

falls nicht vernachlässigt werden; als Orientierungswert können hier Bindungsenergien von C_{60} auf HOPG zurate gezogen werden. Es wurde durch bedeckungsabhängige TPD-Messungen gezeigt [303], dass die Gesamtdesorptionsenergie von C_{60} aus der Monolage $1,69\text{eV}$ beträgt, wovon $0,85\text{eV}$ auf die Käfig-Substrat-Wechselwirkung entfielen. Die restliche Energie entspricht etwa der Dispersionsbindung an drei weitere Käfige [92], was bedeutet, dass die Desorption nur vom Rand einer Insel stattfindet.

Betrachtet man nun zunächst die Monomerdesorptionsenergien, so fällt auf, dass diese nicht deutlich größer sind als die in Ref. [90] berechneten Dimerisierungsenergien. Das würde bedeuten, dass praktisch keine Dispersionswechselwirkung zwischen Käfig und Substrat stattfinden würde, was physikalisch nicht sinnvoll erscheint. Die desorbierenden Monomere sind daher wahrscheinlich diejenigen, die zwar chemisch gebunden sind, deren Anbindungsgeometrie jedoch nicht in die diskutierte Idealform gelangt ist. Die stärker oder sogar in idealer Geometrie gebundenen Käfige sind dann wiederum wahrscheinlich diejenigen, die an der Aushärtung des Films beteiligt sind. Diese ist in Abb. 11.8 anhand von AFM-Aufnahmen verdeutlicht und illustriert: im frisch deponierten Film liegen bereits kovalent vernetzte Strukturen vor, wobei der kovalente Charakter bei C_{58} durch die höhere Bindungsenergie deutlicher zum Tragen kommt: das Wachstum ist klar dendritisch, während bei C_{68} eher Inseln vorliegen, was auf einen erhöhten van der Waals-Anteil am Wachstum hindeutet. Aufheizen der Probe führt bei C_{58} zum Wachstum fraktaler Strukturen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sich aus dem Urzustand Käfige von den Dendriten abgelöst haben und an stärker bindende Stellen diffundiert sind. Bei C_{68} ist dieser Prozess offenbar deutlich schwächer, sodass sich kaum Fraktale ausbilden. Nach der Desorption beobachtet man bei C_{58} , dass speziell die von Stufenkanten aus gewachsenen Fraktale den Heizprozess überstanden haben, während bei C_{68} fast nur noch eine direkte Kantendekoration zu beobachten ist. Vor dem Hintergrund, dass das resultierende Material bei makroskopischen C_{58} -Filmen deutlich härter ist, ist davon auszugehen, dass die Käfige nicht nur über die aus den Berechnungen re-

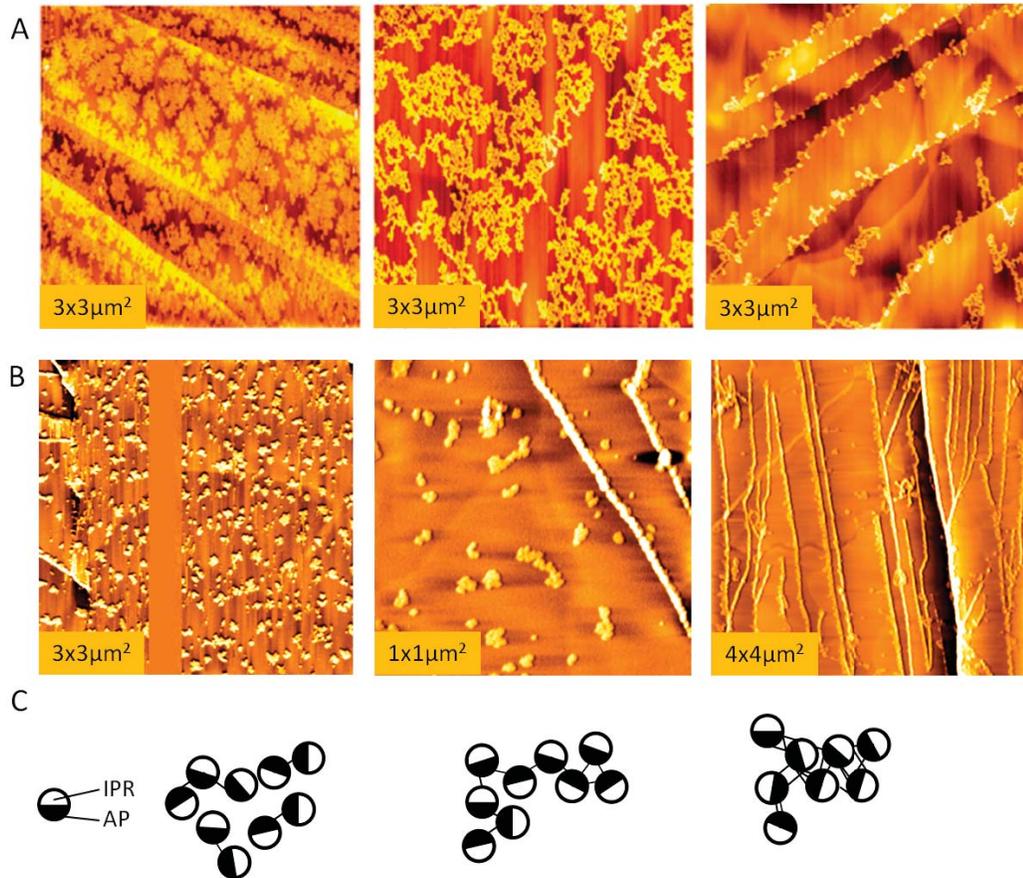


Abbildung 11.8: A: AFM-Aufnahmen von C_{58} bei Raumtemperatur, unmittelbar vor der Desorption (geheizt auf $550K$) und nach Ende der Desorption (geheizt auf $1100K$, genehmigter Nachdruck aus [136]; B: Gleichartige Serie für $0,75ML C_{68}$ bei $300K$ - nach $645K$ - nach $890K$; C: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse im jeweiligen Zustand in Anlehnung an [30] zur Erklärung des Aushärtungsprozesses

sultierenden Tetragonverknüpfungen, sondern auch über weitere vernetzende Bindungen verfügen [30]. Es ist möglich, dass auch bei den desorbierenden Dimeren eine Erhöhung der Bindungsanzahl analog zum Aushärtungsprozess in den Filmen stattgefunden hat; ansonsten würden die C_{68} -Dimere mit ihren vergleichsweise kleinen Dimerisierungsenergien wahrscheinlich vor dem Erreichen der Desorptionstemperatur (ca. $1000K$) bereits dissoziiert sein.

Die Desorptionsenergien der Dimere liegen sämtlich zwischen $2,3eV$ und $2,7eV$. Nutzt man nun ohne weitere Modifikation die C_{60} -Bindungsenergien, so erhält man $1,7eV$ für die Bindungsenergie zum Substrat und, unter der Annahme, dass sich noch drei bis vier Käfige in der unmittelbaren Umgebung befinden, $0,8-1,1eV$ für die laterale Anbindung. In dieser primitiven Modellierung würde man Gesamtbindungsenergien zwischen $2,5eV$ und $2,8eV$ erwarten, was quantitativ mit den gemessenen Energien übereinstimmt. Dass non-IPR- $(C_{60})_2$ einfacher desorbiert werden kann, könnte damit erklärt werden, dass die umgebenden IPR-Käfige zum Zeitpunkt der Dimerdesorption größtenteils bereits ent-

fernt wurden, weswegen die laterale Anbindung hier schwächer ist. Zusammengefasst kann man sagen, dass der Ausgangszustand für die Dimerdesorption wahrscheinlich ein physisorbiertes Dimer und kein Polymerkettenende ist. Was jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, ist, dass die Bindung zur Kette schon bei geringeren Temperaturen gebrochen wurde. Allerdings sollte man für einen solchen mehrstufigen Prozess erwarten, dass das Maximum der Desorptionsrate sich als Funktion der Bedeckung verschieben sollte, was hier nicht der Fall ist. Deswegen ist dies ein eher unwahrscheinlicher Vorgang.

Für die Intensitäten der Dimerdesorption sowie das harte Ende bei C_{56} ist wiederum vermutlich der durch die AP-Stellen bedingte Vernetzungsgrad verantwortlich. Wenn die Käfige, wie bei C_{50} am stärksten ausgeprägt, nach allen Seiten hin reaktiv sind, ist es relativ unwahrscheinlich, dass sich ein Dimer lateral nur durch Dispersion anbindet. Stattdessen dürfte eine stabile chemische Bindung zum nächsten Strang aufgebaut werden, wodurch das Dimer nicht mehr desorbieren würde. Eine hierfür hinreichende Verteilung von AP-Stellen wird bei C_{56} erreicht, da dieses bereits vier AP-Stellen besitzt. Auch die geringe Desorptionsintensität bei C_{64} lässt sich so erklären: da dieses sicher zwei Isomere besitzt, ist eine deutlich größere Anzahl von Vernetzungsgeometrien möglich, weswegen auch hier die Anzahl freier Dimere gering sein dürfte.

11.2 Dimere aus Filmen gemischter Zusammensetzung

Zur weiteren Bestätigung des im vorigen Unterkapitel postulierten Modells wurde untersucht, ob sich gemischte Dimere desorbieren lassen. Hierfür wurden gemischte Filme aus den häufigsten Spezies hergestellt: $C_{68}C_{66}$ aus C_{70} , $C_{68}C_{58}$ aus einer C_{70}/C_{60} -Mischung und $C_{58}C_{56}$ aus C_{60} . Diese Mischungen wurden durch abwechselnde Deposition von jeweils $1nAmin$ (10^{13} Ionen pro cm^2) jeder Spezies bis zum Erreichen der gewünschten Bedeckung hergestellt.

Das Ergebnis für einen dreilagigen Film $C_{68}C_{66}$ ist in Abb. 11.9A dargestellt: Es desorbieren sowohl gemischte als auch ungemischte Dimere. Die Intensitätsverteilung kann aus dem extrahierten Massenspektrum in Abb. 11.9B bestimmt werden. Nach der dort gezeigten Gauß-Anpassung ist das Verhältnis $(C_{66})_2 : C_{68}C_{66} : (C_{68})_2$ etwa $1 : 1,75 : 1,2$, während eine manuelle Integration des Spektrums ein Verhältnis von $1,1 : 2 : 1$ liefert. Das Mischungsverhältnis ist also nahezu kombinatorisch.

Auch gemischte $C_{68}C_{58}$ -Dimere sind, wie in Abb. 11.9C gezeigt, mit niedriger Intensität sublimierbar. Bei Desorptionsversuchen mit einer $C_{58}C_{56}$ -Mischung ist hingegen, wie in Abb. 11.9D gezeigt, praktisch keine Desorption zu beobachten. Allenfalls kann im Massenbereich der reinen C_{58} -Dimere ein leicht erhöhtes Rauschen als schwache Desorption gewertet werden.

Auch diese Beobachtungen lassen sich gut über den Vernetzungsgrad erklären: das schwächer vernetzende, schwächer bindende C_{68} ermöglicht seinen Reaktionspartnern noch die Desorption, während das stark vernetzende C_{56} seinen Reaktionspartner nahezu quantitativ in den Film einbindet.

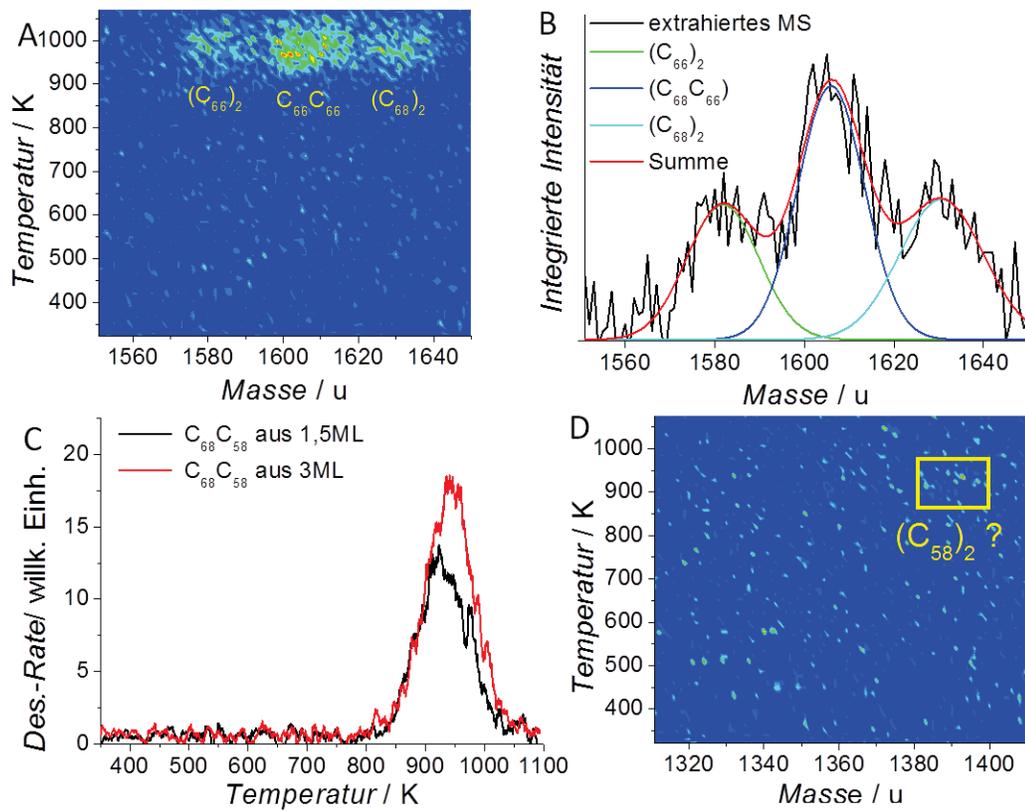


Abbildung 11.9: A: MSTDS für 3 Lagen $C_{68}C_{66}$ auf HOPG; B: Daraus extrahiertes Massenspektrum mit Gauß-Anpassung; C: Desorptionsspektren für $C_{68}C_{58}/HOPG$; D: MSTDS-Versuch für 3ML $C_{58}C_{56}/HOPG$

12 Non-IPR-Alkalifulleride

Die Dotierung von Fullerenen mit Alkalimetallen ist eine etablierte Standardmethode zur Modifikation der elektronischen Struktur und damit der Leitungseigenschaften von Fullerenfestkörpern. Während reine Fullerene klassischerweise Halbleiter sind, können durch Dotierung auch metallisch leitende Phasen erreicht werden. Für C_{60} wird die optimale metallische Leitfähigkeit bei einem Dotierungsgrad von Me_3C_{60} erreicht [32] ($Me=K, Rb, Cs$). Die Phasen dieser Zusammensetzung sind supraleitend, wobei die Sprungtemperatur für schwerere Alkalimetalle ansteigt: für Rb liegt sie bei $18K$ [32], während sie bei Cs unter einem Druck von $14,3kbar$ $40K$ erreicht [33].

Zusätzlich zur Modifikation der elektronischen Struktur führt die Dotierung zu Veränderungen der thermischen Stabilität. Durch Ausbildung ionischer Bindungen wird für C_{60} die Desorptionstemperatur um bis zu $400K$ erhöht, was einer Erhöhung der Bindungsenergie um $0,5 - 0,6eV$ entspricht [327]. Nach einer thermischen Behandlung bei $1100K$ sind IPR-Alkalifulleride jedoch stets vollständig sublimiert, was bei non-IPR-Alkalifulleriden nicht der Fall ist.

12.1 Cs_xC_{58}

In Vorarbeiten von D. Löffler [115] und S. Ulaş [98][116] wurden bereits viele Eigenschaften von Cs_xC_{58} charakterisiert, über die nun ein kurzer Abriss folgen soll.

Die Fulleridfilme wurden entweder durch Vorlegen von C_{58} und nachträgliche Bedampfung mit Cs oder durch simultane Abscheidung beider Komponenten präpariert. Die so präparierten Proben unterscheiden sich bei den nach der Präparation bei Raumtemperatur vorliegenden Filmen ($RT-Cs_xC_{58}$) primär dadurch, dass die durch nachträgliche Cs-Bedampfung erstellten Proben noch von einer Cs-Schicht bedeckt sind, die speziell die elektronischen Eigenschaften dominiert, weswegen dort im UPS die fullerenspezifischen Komponenten erheblich reduziert sind. Wird die Probe thermisch behandelt, so gleichen sich die Eigenschaften der nach beiden Präparationsmethoden hergestellten Proben mehr und mehr an, da sich Cs durch Diffusion im C_{58} -Festkörper verteilt.

Wie im vorigen Kapitel bereits diskutiert, sind non-IPR-Fullerenfilme durch Polymerbildung im Vergleich zu IPR-Fullerenfilmen thermisch stabiler. Durch Cs-Zugabe wird diese Stabilität weiter erhöht: die Desorption von C_{58} -Monomeren findet in einem breiten Temperaturbereich um $1100K$ statt (ggü. $700 - 800K$ bei undotiertem C_{58}). Wie das MSTDS in Abb. 12.1A zeigt, ist die C_{58} -Desorption nicht die dominante Komponente im Spektrum: es wird eine deutliche C_{60} -Desorption im Temperaturbereich von $900K$ bis $1100K$ beobachtet, was bedeutet, dass die Cs-Dotierung eine thermische C_2 -Transferreaktion zwischen den Käfigen aktiviert.

Auch bei der elektronischen Struktur finden bemerkenswerte Veränderungen statt: wie die UPS-Serie in Abb. 12.1B zeigt, sorgt bereits bei reinem C_{58} ein Aufheizen auf knapp

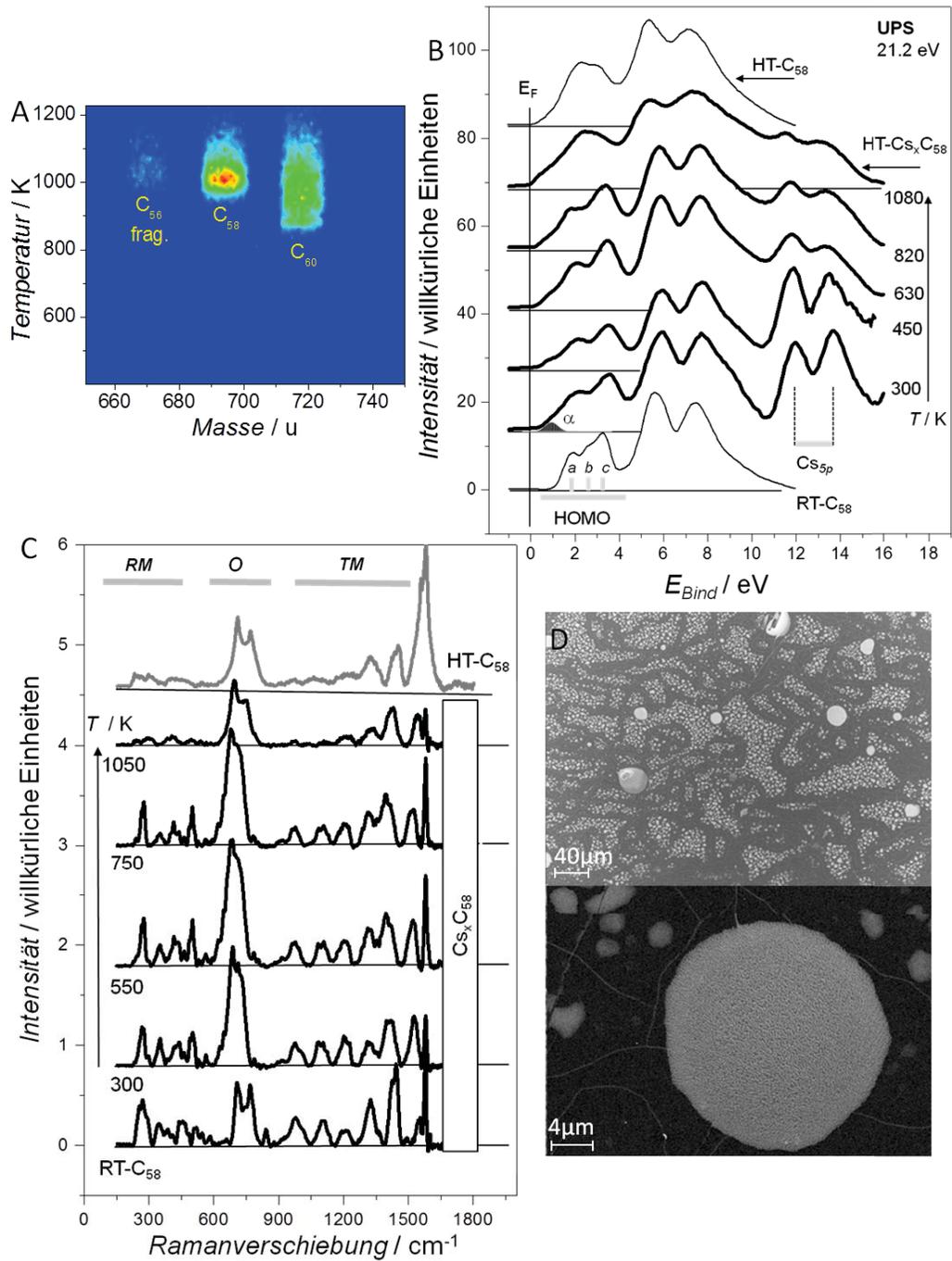


Abbildung 12.1: A: MSTDS von $C_{s_x}C_{58}$ mit Komponenten, $\beta \approx 4K/s$ (S. Ulař); B: UPS von $C_{s_x}C_{58}$ als Funktion der Temperatur im Vergleich mit C_{58} (S. Ulař); C: Ramanspektren von $C_{s_x}C_{58}$ als Funktion der Temperatur mit radialen Moden **RM**, Oligomermode **O** und transversalen Moden **TM** (A. Böttcher); D: SEM von $C_{s_x}C_{58}$, Übersichtsaufnahme und Detail (S. Malik, INT, KIT, [116])

1100K dafür, dass im erhaltenen HT- C_{58} Zustände bis nahe an der Fermikante vorliegen, d.h. der erhöhte Polymerisationsgrad sorgt bereits für eine Verkleinerung der Bandlücke. Die Dotierung von RT- C_{58} mit Cs führt zu zwei herausstechenden Effekten: einerseits wird eine Zusatzkomponente α nahe der Fermikante beobachtet, die ebenfalls die Bandlücke verkleinert und auf die Besetzung des C_{58} -LUMO durch von Cs abgegebene Elektronen zurückzuführen ist. Andererseits erscheinen im Bindungsenergiebereich 11 – 16eV die Cs_{5p} -Banden. Im Verlaufe des Heizvorganges sinken die letztgenannten zwar ab, werden jedoch nicht auf Null reduziert, weswegen bei 1100K eindeutig von HT- Cs_xC_{58} zu sprechen ist; der α -Peak wird verbreitert, bis sich in der Hochtemperaturphase endgültig Zustände bis an die Fermikante herausbilden. Die Phase HT- Cs_xC_{58} ist also metallisch.

Bei Ramanspektren von non-IPR-Fulleriden (siehe Abb. 12.1C) sind drei Bereiche zu unterscheiden: zunächst existieren, wie auch bei IPR-Fulleriden [328], radiale **RM** ($200 - 550cm^{-1}$) und transversale Moden **TM** ($850 - 1600cm^{-1}$) der einzelnen Käfige. Wie Berechnungen von D. Strelnikov (siehe Anhang) zeigen, befinden sich die durch die Oligomerverbindungen veränderten Käfigschwingungen **O** im Bereich $600 - 850cm^{-1}$. Streckschwingungen zwischen den Käfigen sowie C-Cs-Bindungsschwingungen besitzen den Berechnungen zufolge Wellenzahlen unter $100cm^{-1}$ und werden durch den Kerbfilter des Spektrometers abgetrennt. Der **O**-Bereich weist als Funktion der Temperatur auch die größten Veränderungen auf: während bei RT- Cs_xC_{58} noch ein relativ gut getrenntes Dublett vorliegt, ist auf dem Weg zu HT- Cs_xC_{58} eine Verkleinerung der Wellenzahl und eine Erhöhung der Gesamtintensität in diesem Bereich zu beobachten. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass sich einerseits der Oligomerisierungsgrad erhöht und sich andererseits die Art der Käfigverbindung ändert, was z.B. durch Aufbrechen der Verbindungsstelle und die Ausbildung weiterer Bindungen verwirklicht werden kann.

Analysiert man die Filmtopographie mit SEM, wie in Abb. 12.1D gezeigt, so findet man bereichsweise inselartige Strukturen mit einer breiten Verteilung von Inseldurchmessern aus dem 100nm- bis in den 10 μm -Bereich. Die Dichte der Inseln ist in Bereichen, die weit von Domänengrenzen entfernt sind, deutlich erhöht.

Die Frage nach der Natur war der Ausgangspunkt für die Cs_xC_{58} -Experimente in dieser Arbeit. Um zu untersuchen, ob die Inseln einen chemischen Unterschied zur Umgebung aufweisen, wurden durch simultane Auftragung von Cs und C_{58} auf HOPG zwei Proben präpariert (200ML RT- Cs_xC_{58} und 500ML HT- Cs_xC_{58}) und am Elettra-Synchrotron Triest (ESCA Microscopy Beamline) untersucht.

Die RT- Cs_xC_{58} -Probe wurde in der Präparationskammer am Synchrotron auf 500K geheizt und dann mikroskopisch vermessen. In Abb. 12.2A+B sind typische Aufnahmen, wie sie bei Fokussierung für Cs4d- und C1s erhalten werden, gezeigt. Im Cs4d-Bild ist tatsächlich ein chemischer Kontrast in Form von Inseln mit bis zu 500nm Durchmesser zu sehen; dieser ist im C1s-Bild deutlich schwächer ausgeprägt. Detaillierte, ortsaufgelöste Spektren (Abb. 12.2C-E) in einer Cs-reichen Insel **A** und einem Cs-armen Umgebungsbe-
reich **B** zeigen, dass der Cs-Gehalt der Insel um ca. 10% größer ist als der der Umgebung, wobei sich beide Werte um Cs_2C_{58} bewegen, was bei IPR-Fulleriden etwas unterhalb der ideal leitenden Stöchiometrie liegt. Es besteht kein sichtbarer chemischer Unterschied in der Art der Bindung: die chemische Verschiebung der Cs4d-Emission ist in beiden Fällen identisch und deutet auf ionisch gebundenes Cäsium hin. Nach weiterem Heizen war auf

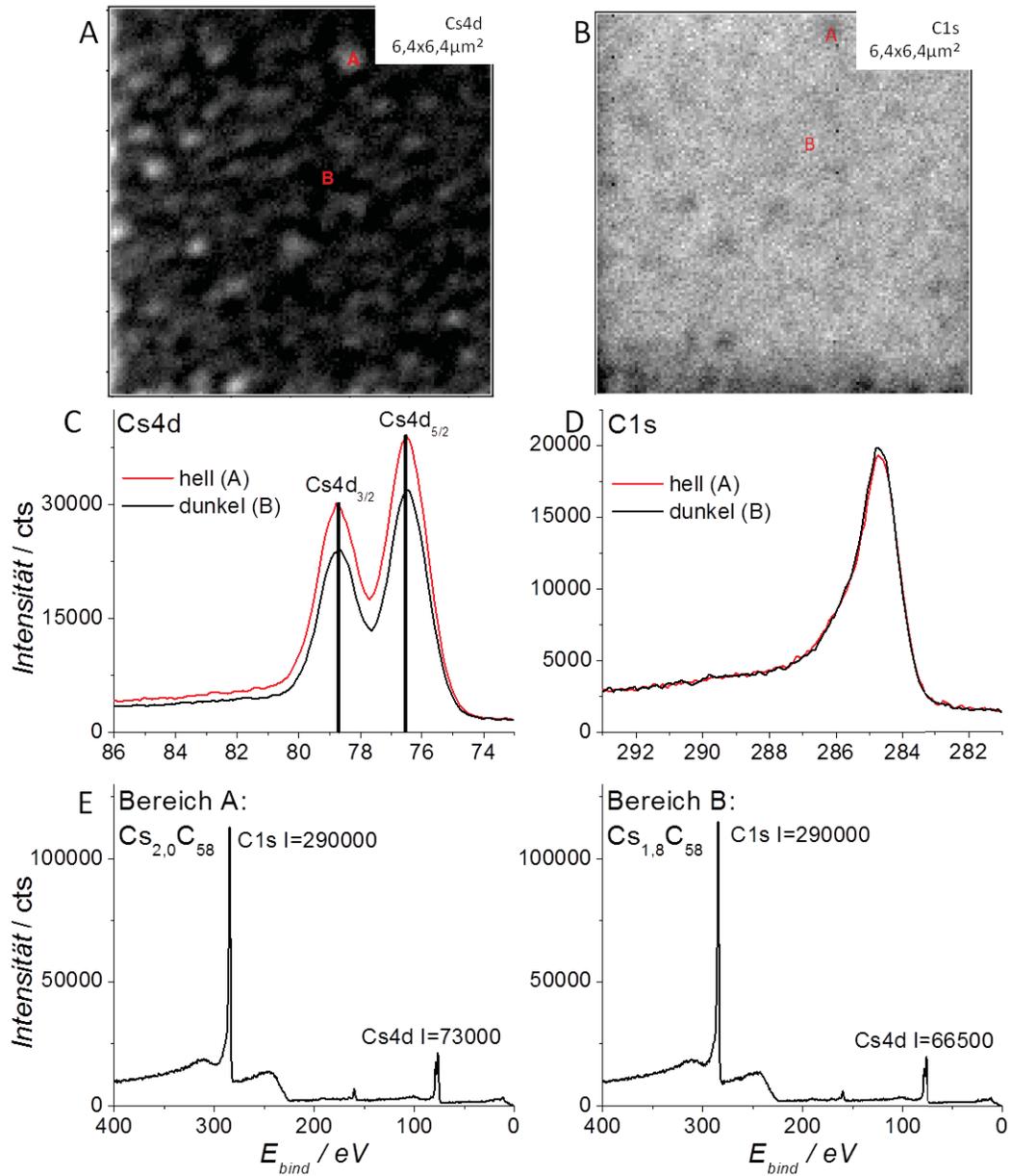


Abbildung 12.2: A: SPEM-Aufnahme (Cs_{4d} , $E_B = 75,5 \text{ eV}$) von 200ML Cs_xC_{58} nach Heizen auf 500K; B: SPEM-Aufnahme des gleichen Bereichs (C_{1s} , $E_B = 284,5 \text{ eV}$); C: In den Bereichen A und B aufgenommene Cs_{4d} -Spektren; D: ebenda aufgenommene C_{1s} -Spektren; E: Übersichtsspektren in A und B mit Bestimmung der Stöchiometrien

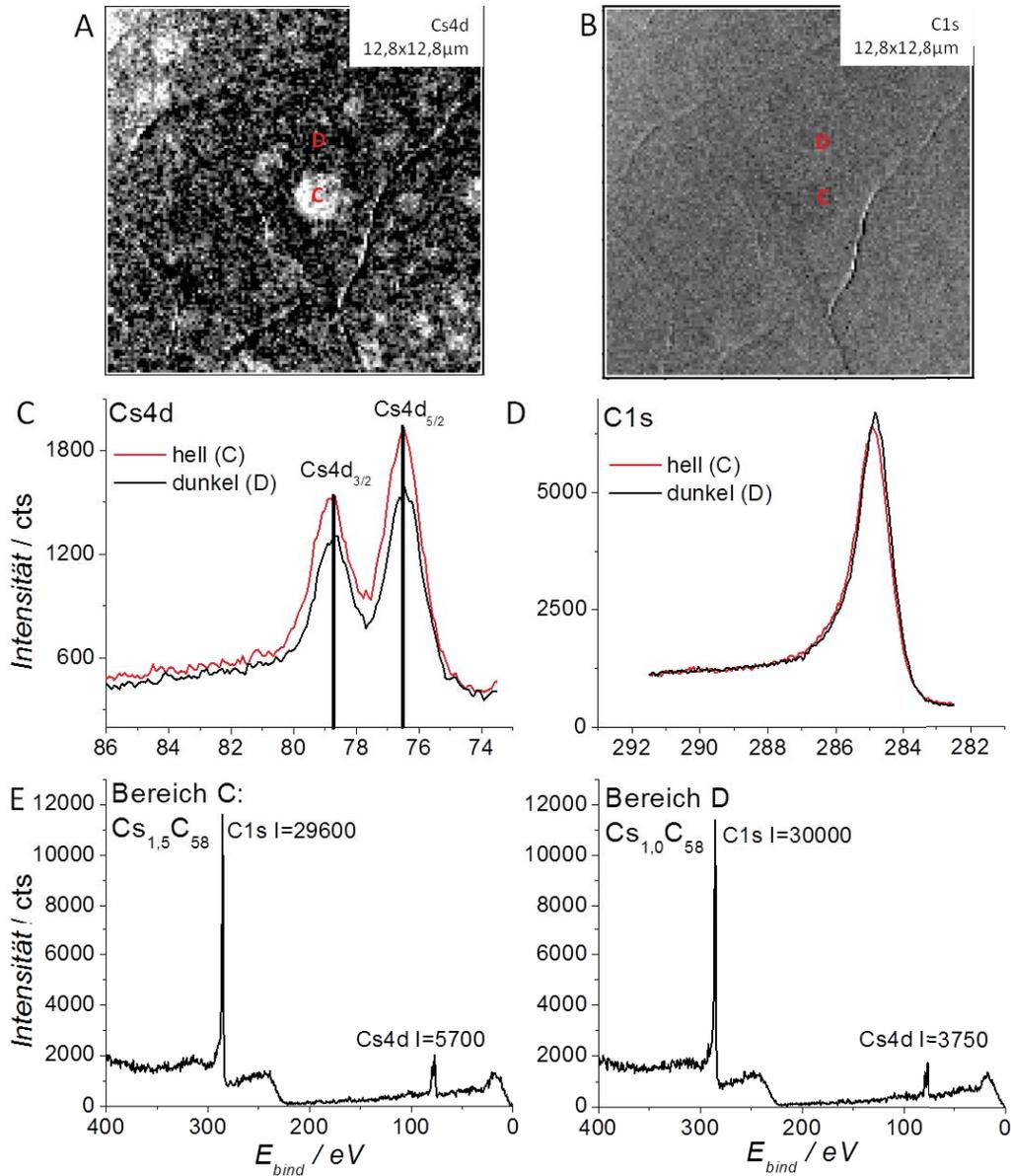


Abbildung 12.3: A: SPEM-Aufnahme (Cs_{4d} , $E_B = 77,5 eV$) von 500ML HT- Cs_xC_{58} ; B: SPEM-Aufnahme des gleichen Bereichs (C_{1s} , $E_B = 285,5 eV$); C: In den Bereichen C und D aufgenommene Cs_{4d} -Spektren; D: ebenda aufgenommene C_{1s} -Spektren (verringerte Bestrahlungsintensität); E: Übersichtsspektren in C und D mit Bestimmung der Stöchiometrien

dieser Probe immer noch eine inhomogene chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu beobachten, der Kontrast nahm jedoch immer weiter ab.

Die HT-C_{s_x}C₅₈-Probe wurde vor der Untersuchung im SPEM ein zweites Mal auf 1100K geheizt und gleichartig vermessen (siehe Abb. 12.3). In diesem Fall war der Kontrast, mit dem sich die Inseln im Cs4d-Bild von der Umgebung abheben, deutlich schärfer, während sie im C1s-Bild nahezu unsichtbar waren. Die am deutlichsten sichtbare Insel besitzt hier einen Cs-Gehalt von $x = 1,5$, während die Umgebung ca. $x = 1,0$ besitzt. Es handelt sich hier also allgemein um eine etwas Cs-ärmere Phase als bei der ersten Probe. Die chemischen Verschiebungen sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit denen der ersten Probe.

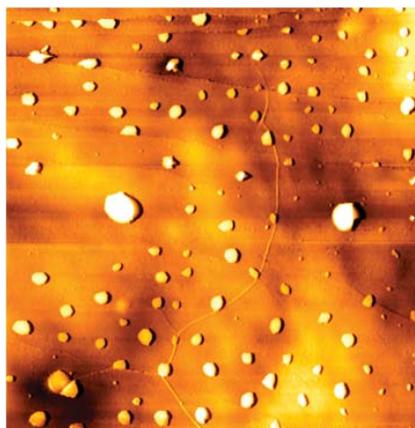


Abbildung 12.4: AFM-Aufnahme ($40 \cdot 40 \mu\text{m}^2$) der HT-C_{s_x}C₅₈-Probe nach sieben Monaten an Luft

Es handelt sich bei den Inseln also um Gebiete mit erhöhtem Cs-Gehalt, die sich auch nach langer Zeit noch nachweisen lassen. Abb. 12.4 zeigt ein AFM der HT-Probe, das sieben Monate nach der Messreihe aufgenommen wurde; die Inseln sind nach wie vor deutlich sichtbar. Eventuell wurde der Kontrast durch Oxidierung und Hydroxylierung der Cs-reichen Phasen sogar noch verstärkt.

12.2 Cs_xC₆₈

Die Bestimmung der Eigenschaften von Cs_xC₆₈ wurden in Analogie zu den bestehenden Cs_xC₅₈-Untersuchungen durchgeführt.

Wie bereits bei C₅₈ wird die thermische Stabilität von Filmen durch Cs-Zugabe erhöht: das MSTDS in Abb. 12.5 zeigt, dass die C₆₈-Desorption um ca. 200K erhöht ist und nun bei 1000K liegt. Es findet auch wieder eine C₂-Transferreaktion statt, wodurch C₇₀ gebildet wird, jedoch ist dieser Prozess hier bedeutend schwächer. Dies lässt sich möglicherweise damit erklären, dass der größere C₆₈-Käfig deutlich weniger gespannt ist als C₅₈, weswegen - wie bereits bei der Dimerisierung im vorigen Kapitel - die Tendenz zu weiteren Reaktionen deutlich abnimmt.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur wurden Cs und C₆₈ simultan auf HOPG

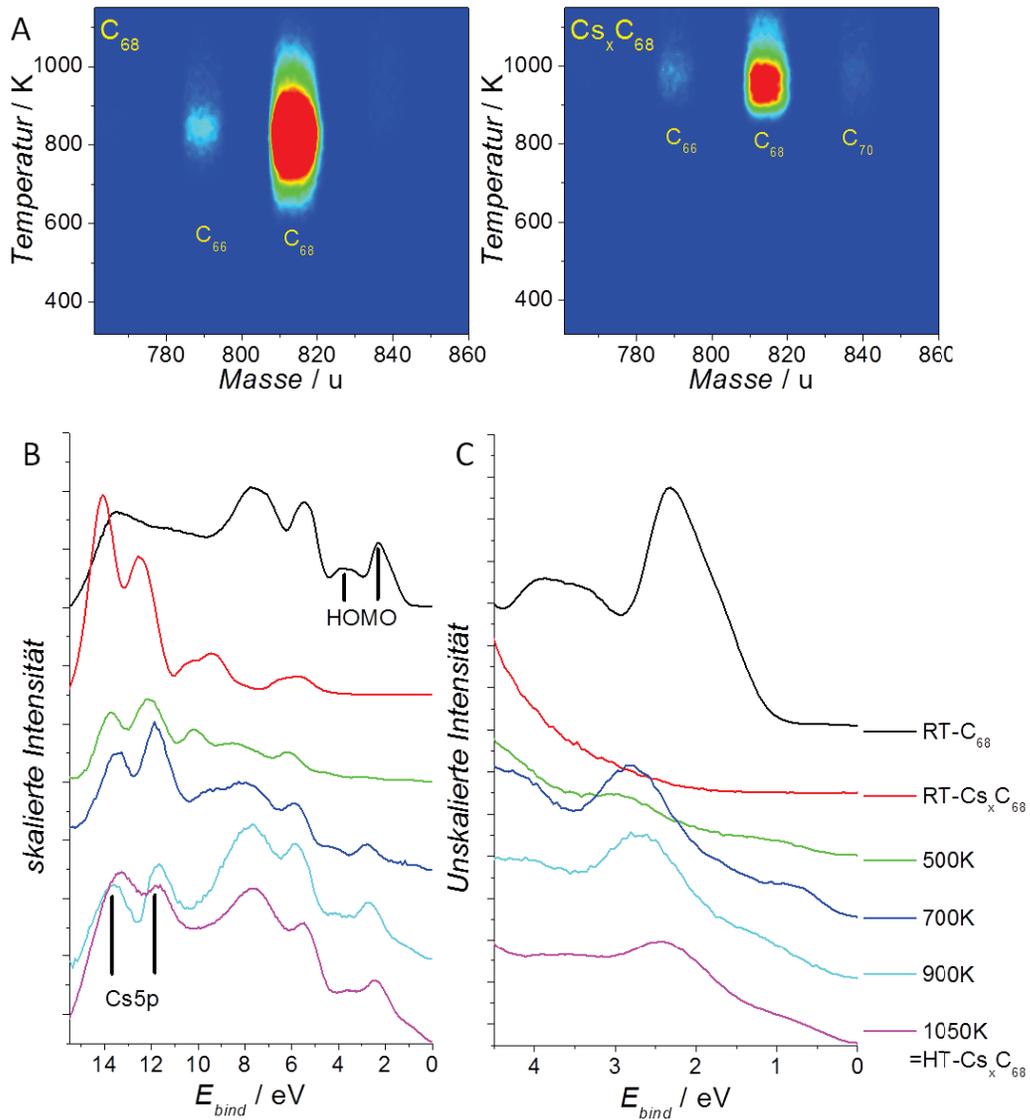


Abbildung 12.5: A: MSTDS von 10 ML C_{68} und 10ML Cs_xC_{68} auf HOPG, $\beta = 2,45K/s$, identische Skala (S. Ulaş / E. Waldt); B: UPS von 200ML Cs_xC_{68} als Funktion der Temperatur (Intensität zugunsten besserer Sichtbarkeit skaliert); C: HOMO-VB derselben Probe ohne Skalierung oder Basisliniensubtraktion

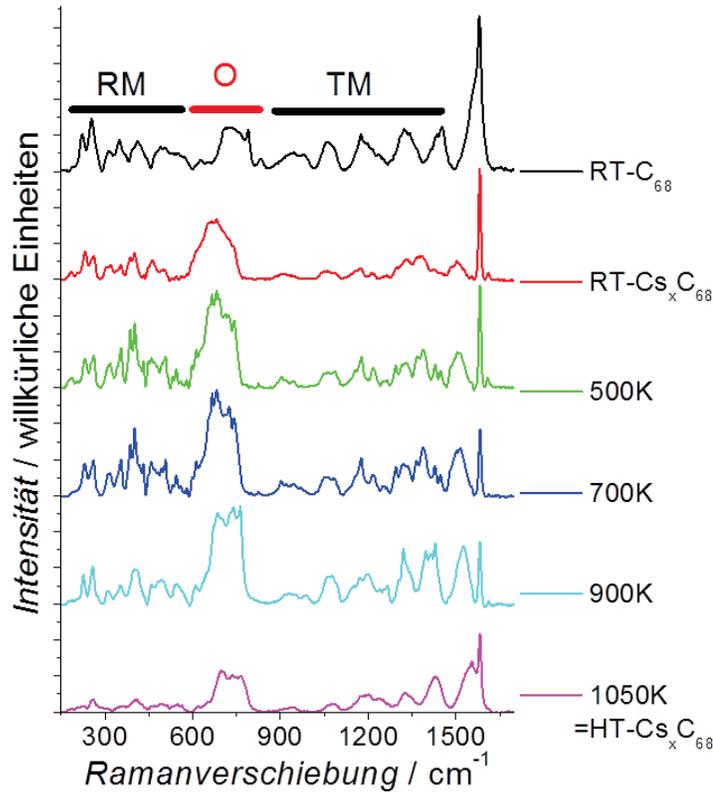


Abbildung 12.6: Ramanspektren von 200ML $Cs_x C_{68}$ als Funktion der Temperatur

aufgetragen und die erhaltene Probe nachträglich noch mit zusätzlichem Cs bedampft. Die Valenzbandzustandsdichte des erhaltenen $RT-Cs_x C_{68}$, dargestellt in Abb. 12.5B+C ist daher von der Cs5p-Emission dominiert, während die HOMO-Signale des Fulleren selbst kaum zu sehen sind. Im Verlaufe des Heizvorganges bilden sich wie bereits bei $Cs_x C_{58}$ Zustände an der Fermikante heraus und es ist wieder eine Fulleren-HOMO-Struktur zu sehen. Es liegt also bei 1050K wieder eine metallisch leitende Fulleridphase vor.

Die in Abb. 12.6 gezeigten Ramanspektren derselben Probe weisen allgemein wieder die im vorigen Unterkapitel erläuterte Aufteilung in radiale **RM**, tangenziale **TM** und oligomerisationsbeeinflusste Moden **O** auf. Die Cs-Dotierung bewirkt hier eine deutliche Verschiebung der **O**-Gruppe zu kleineren Wellenzahlen. Im Laufe des Heizvorganges steigt die relative Intensität der **O**-Gruppe an und es findet wieder eine Verschiebung statt, die bei $HT-Cs_x C_{68}$ praktisch im Bereich von $RT-C_{68}$ endet. Dies deutet darauf hin, dass auch hier im Film deutliche Veränderungen der Käfig-Käfig-Bindungen stattfinden.

Auch $Cs_x C_{68}$ wurde mit SPEM untersucht. Hierfür wurden wieder zwei Proben auf HOPG präpariert: 200ML $RT-Cs_x C_{68}$ und 250ML $HT-Cs_x C_{68}$. Es wurden bei beiden Proben ähnliche Beobachtungen gemacht; da diese bei der $HT-Cs_x C_{68}$ -Probe deutlicher zu sehen waren, soll diese zuerst besprochen werden.

Der Film enthält, wie Abb. 12.7A zeigt, auch hier zahlreiche Inseln mit Durchmessern bis zu $5\mu m$. Der Kontrast ist in jeder Abbildungsform deutlich schärfer als bei $Cs_x C_{58}$.

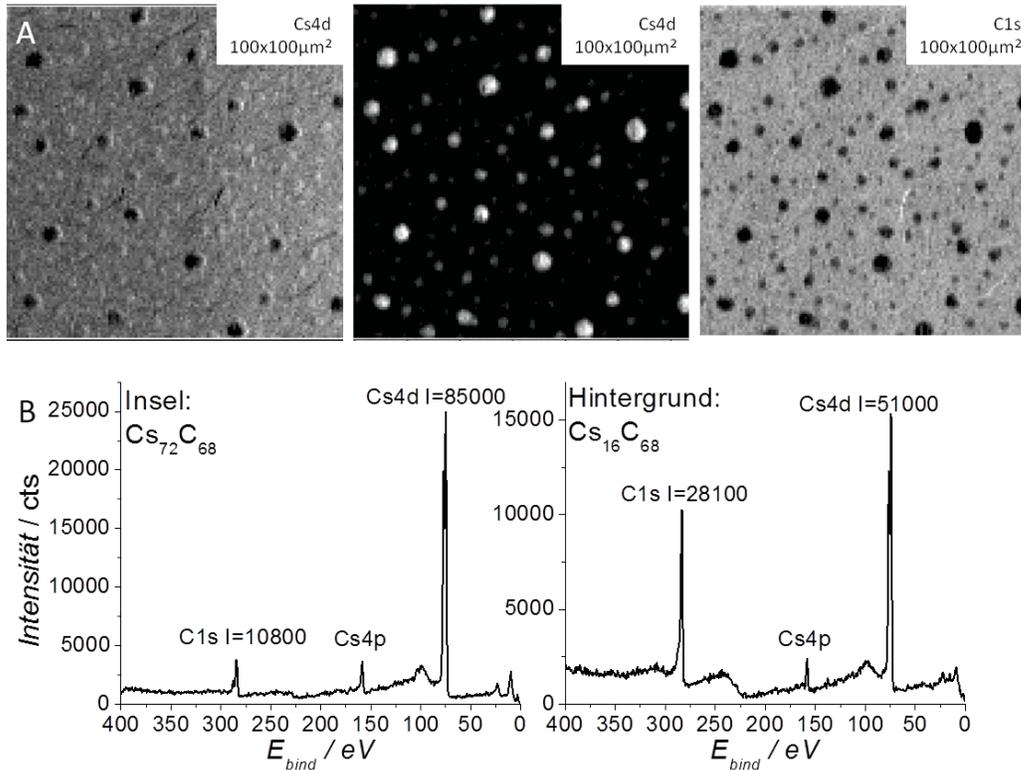


Abbildung 12.7: A: SPEM-Aufnahmen eines Bereichs auf 250ML HT- Cs_xC_{68} unter Cs4d-Detektion ($E_B = 75,7\text{eV}$ und $81,7\text{eV}$) und C1s-Detektion ($285,7\text{eV}$); B: Übersichts-XPS mit Bestimmung der Hintergrunds- und Inselstöchiometrie

Die Inseln unterscheiden sich deutlich in ihrem Charakter von der Umgebung: die C1s-Emission ist dort extrem schwach und die Cs4d-Emission tritt bei deutlich erhöhten Bindungsenergien auf, wie das zweite Cs4d-Bild bei $E_B = 81,7\text{eV}$ zeigt. Sowohl die Inseln als auch der Hintergrund weisen ungewöhnliche Stöchiometrien auf: für den Hintergrund erhält man $Cs_{16}C_{68}$ und für die Inseln sogar $Cs_{72}C_{68}$. Eine solche Cs-reiche Fulleridphase ist in der Literatur bis dato unbekannt.

Ein detaillierter Vergleich der chemischen Zustände (siehe Abb. 12.8) zeigt ein weiteres erstaunliches Verhalten: außerhalb der Inseln zeigt C1s fast die gleiche Bindungsenergie wie bei Cs_xC_{58} , während Cs4d etwas niedrigere Bindungsenergien aufweist, was auf einen schwächeren ionischen Charakter der Bindung hindeutet. Dies war angesichts der Stöchiometrie auch zu vermuten. Innerhalb der Inseln ist die Bindungsenergie von der Bestrahlungszeit abhängig: Innerhalb von 10 – 15s geht die Cs4d-Linie von einem Zustand a_i in einen Zustand a_f über, der von dem Zustand b des Hintergrundes nahezu nicht zu unterscheiden ist. Gleiches gilt für den C1s-Zustand: dieser geht im gleichen Zeitrahmen von einem außerhalb der vermessenen Skala liegenden Zustand A_i in einen Zustand A_f über, der ebenfalls mit dem Zustand B_f des Hintergrundes nahezu identisch zu sein scheint. Im Hintergrundspektrum ist anfangs noch kurzzeitig eine höherenergetische Komponente B_i zu sehen, die aber sehr schnell abklingt.

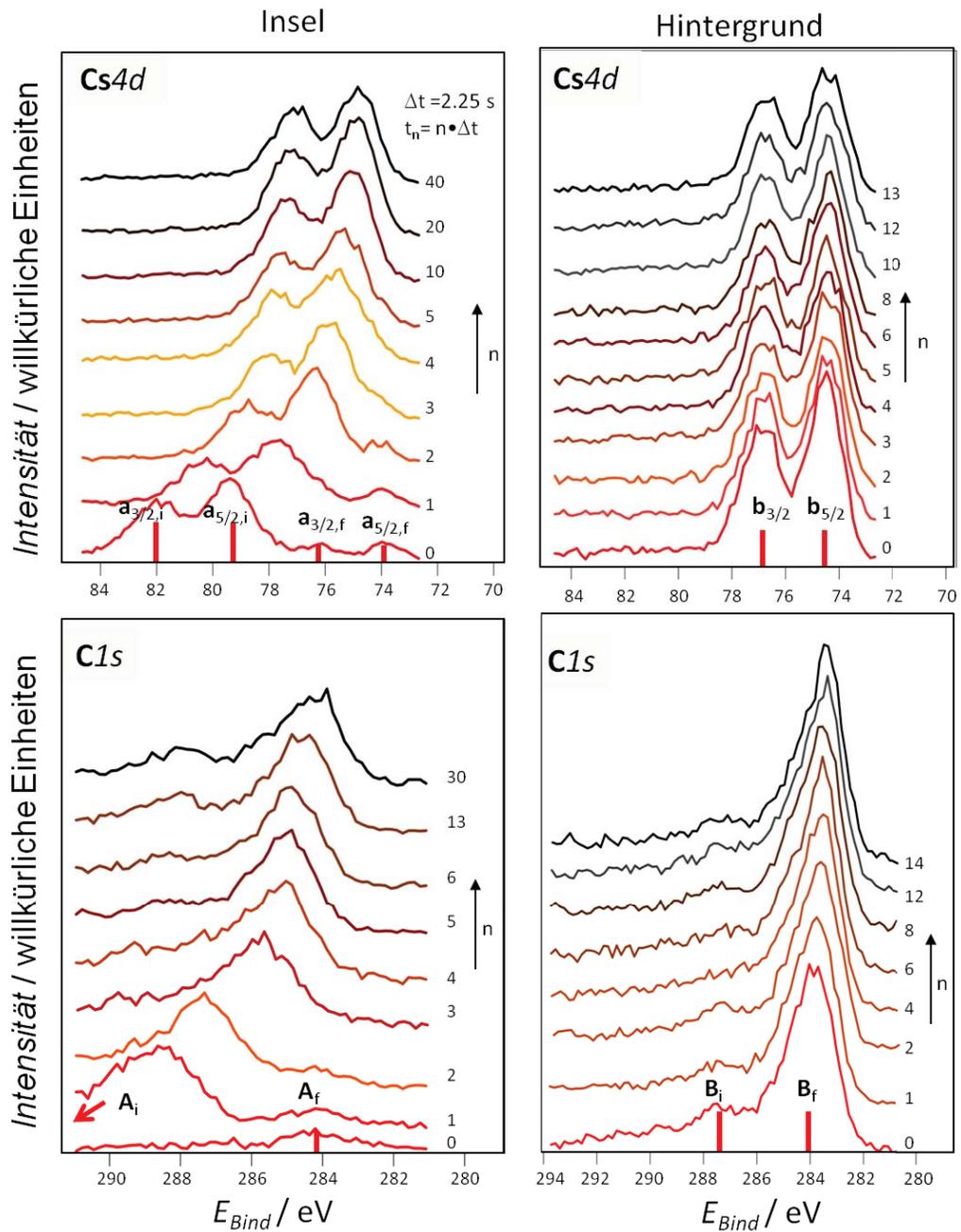


Abbildung 12.8: Entwicklung der Cs4d- und C1s-Komponenten von HT-C_{s_x}C₆₈ für Inseln und Hintergrund als Funktion der Bestrahlungszeit

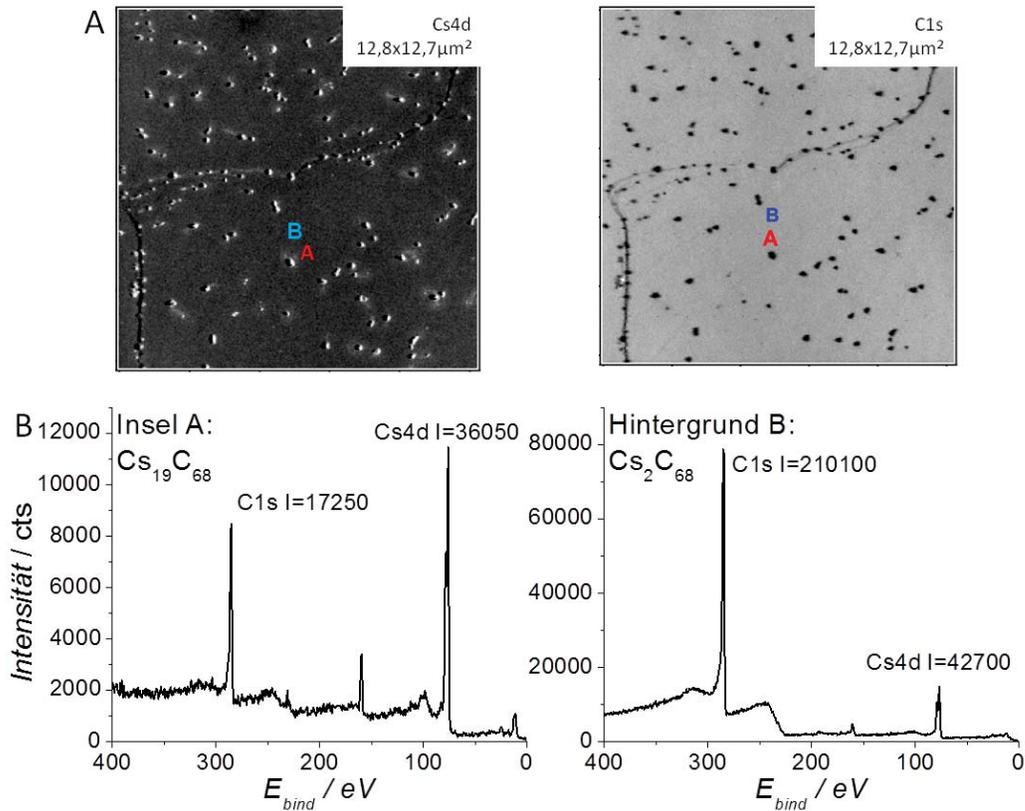


Abbildung 12.9: A: SPTEM-Aufnahmen eines Bereichs auf 200ML $C_{s_x}C_{68}$ nach Heizen auf 500K unter Cs4d-Detektion ($E_B = 76,8eV$) und C1s-Detektion (285,8eV); B: Übersichts-XPS mit Bestimmung der Stöchiometrie der Insel A und einer Hintergrundstelle B

Die auf 500K geheizte RT- $C_{s_x}C_{68}$ -Probe bestätigt die Befunde der HT-Probe: auch hier liegen Inseln mit deutlich erhöhtem Cs-Gehalt vor, innerhalb derer die Elektronen eingangs stark gebunden sind. Die Probe war insgesamt etwas Cs-ärmer: hier besaßen die Inseln eine Zusammensetzung $Cs_{19}C_{68}$ und der Hintergrund eine „normale“ Fulleridzusammensetzung Cs_2C_{68} . Die Verschiebung der Bindungsenergien im Bestrahlungsverlauf trat auch hier auf, allerdings war sie bereits im zweiten Spektaldurchgang abgeschlossen, was wahrscheinlich auf den insgesamt geringeren Cs-Gehalt zurückzuführen ist. Insgesamt erweist sich $C_{s_x}C_{68}$ als bemerkenswertes Material: es wurden Fulleridphasen mit extrem hohem Cs-Gehalt beobachtet, was bis dato in der Literatur ohne Referenz ist. Die Verschiebung der Bindungsenergie in den Inseln ist ebenfalls hochgradig ungewöhnlich: häufig wird durch Röntgenbestrahlung ein Aufladungseffekt beobachtet, der sich in einer Erhöhung der Elektronenbindungsenergien bemerkbar macht. Hier ist gerade das Gegenteil dieses Effekts zu beobachten: der kationische Charakter nimmt ab. Eine Erklärung für die Natur der Cs-Käfig-Bindung und die ablaufenden Prozesse wurde bis dato nicht gefunden, jedoch sind zwei Dinge relativ sicher: da das Ramanspektrum (Abb. 12.6) noch klassische Fullersignale zeigte, muss das Grundgerüst nach wie vor aus verbundenen Käfigen bestehen; eine Zerstörung der Käfige unter Ausbildung einer

komplett neuen Cs_xC_y -Phase ist also unwahrscheinlich. Da als Funktion der Bestrahlungszeit keine nennenswerte Änderung der Cs4d- und C1s-Intensitäten auftrat, kann ein Abdampfen einer Komponente als Mechanismus der Veränderung auch mit relativ großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Momentan ist in dieser Frage auch keine weitere Klärung zu erwarten; ein Experiment, das hier weitere Klarheit schafft, wird nach wie vor gesucht.

13 Zusammenfassung und Perspektiven

Es wurden verschiedene Systeme von Kohlenstoffnanomaterialien erfolgreich präpariert und charakterisiert. Die meisten Ergebnisse dieser Projekte bieten Perspektiven für Folgeuntersuchungen, die hier kurz aufgezeigt werden sollen.

Für die Graphit-Interlagenkohäsionsenergie wurde aus TPD-Bindungsenergien von PAKs auf HOPG erfolgreich ein Wert bestimmt, der mit präzisen Berechnungen gut übereinstimmt. Eine weitere Verfeinerung des Wertes kann durch eine Vergrößerung des Datensatzes mit weiteren PAKs erreicht werden; dies würde eine Anpassung mit mehr Parametern ermöglichen, die nicht nur zwischen dem molekularen Rand und den inneren Kohlenstoffatomen unterscheiden, sondern auch eine Differenzierung bezüglich der Entfernung der inneren Atome vom Rand erlauben würde.

Es wurde gezeigt, dass in der Gasphase dehydrogenierte PAK-Fragmente auf Oberflächen GNR-artige Oligomere bilden, deren Verknüpfungsmuster stabile Hexagone darstellen. Durch apparative Optimierung der Massenselektion könnte hier die Ausbeute höherer Oligomere weiter erhöht werden.

Die Oxidationsexperimente an PAKs zeigten einen deutlichen Einfluss der Graphitoberfläche auf die Produktzusammensetzung: während dicke PAK-Filme atomaren Sauerstoff direkt als Epoxid aufnehmen, können oxidierte Graphitoberflächen abhängig von der Struktur des jeweiligen PAKs eine Lacton- oder Chinonbildung hervorrufen. Die Oxidation dicker Filme könnte wahrscheinlich relativ einfach hochskaliert werden, indem auf den vorgelegten Film während der laufenden Behandlung mit atomarem Sauerstoff zusätzlich PAKs aufgetragen werden. Zur Skalierbarkeit der oberflächenvermittelten Oxidation müsste zunächst in Folgeexperimenten geprüft werden, ob der oxidierte Graphit hier zyklisch als Katalysator oder nur einmalig als Mediator wirkt.

In den Freilegungsversuchen an unwickelten Kohlenstoffnanoröhren konnte gezeigt werden, dass eine Tensidumwicklung thermisch entfernt werden kann, während bei den polymerumwickelten Röhren nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, ob diese thermisch oder durch Oxidation freigelegt wurden. Da in beiden Fällen mittlerweile nasschemische Alternativen vorliegen, sind Folgeexperimente hier eher wenig aussichtsreich.

Die Desorption von non-IPR-Fullerendimeren stellte eine weitere Unterstützung des bereits in Vorarbeiten postulierten Bindungsmodells dar. Es wäre noch interessant, zu erkunden, welche sonstigen gemischten Dimere desorbiert werden können und wie sich eine Behandlung mit atomarem Sauerstoff oder Wasserstoff auf die desorbierbare Menge und die Produktzusammensetzung auswirkt.

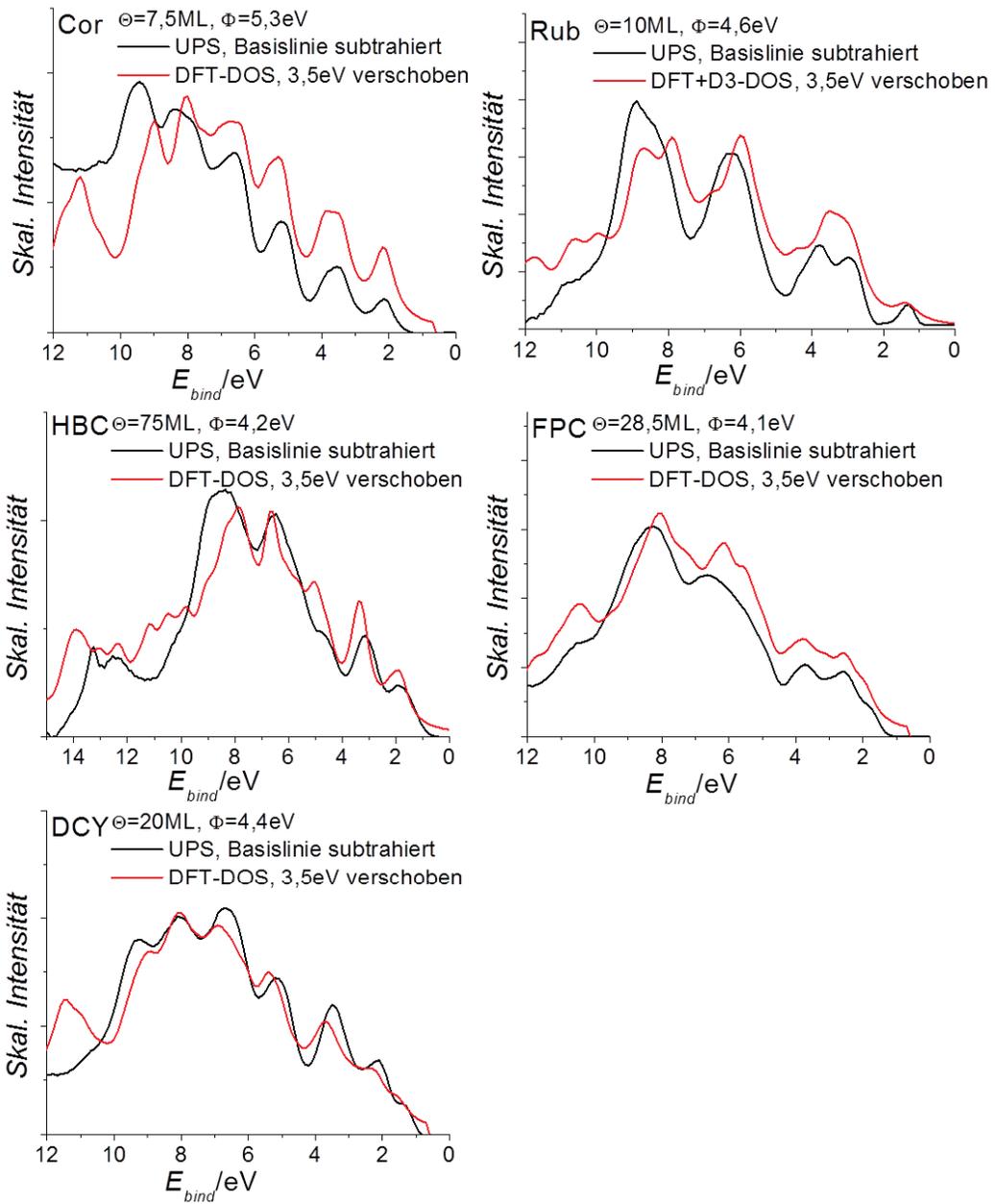
Im Falle der non-IPR-Cäsiumfulleride konnte nachgewiesen werden, dass dicke Filme Inhomogenitäten in Form Cs-reicher Inseln aufweisen. Im Falle von C_{68} wurden besonders Cs-reiche Phasen gefunden; die Natur der Cs-Anbindung ist nach wie vor Gegenstand einer offenen Debatte, wobei hier nach Folgeexperimenten zur endgültigen Klärung der Bindungsverhältnisse gesucht wird.

Anhang

Ergänzendes Material zu reinen PAKs

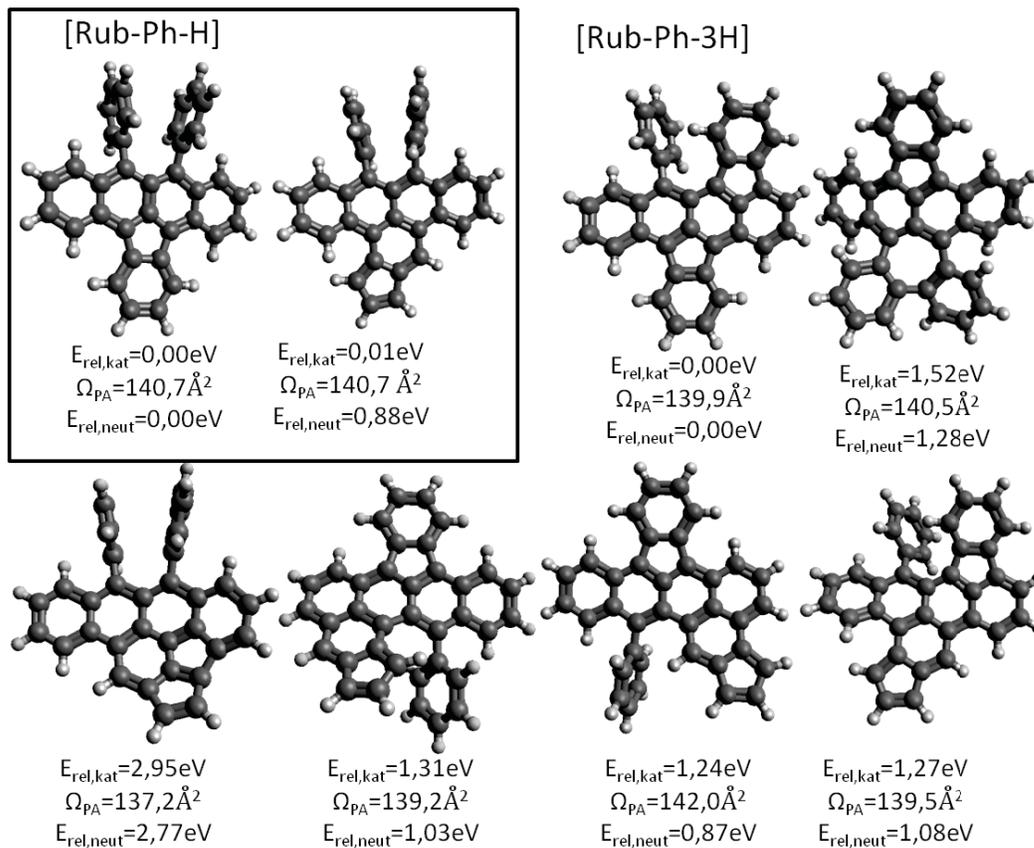
UPS-Messungen an PAKs

Praktisch alle aus dem Ionenstrahl abgeschiedenen PAK-Filme wurden mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Charakterisierung dünner Filme erweist sich allerdings als schwierig, da das π -System der PAKs offenbar geringe Ionisationsquerschnitte besitzt, weswegen hierfür nur mit dicken Filmen gut gearbeitet werden konnte. Die Austrittsarbeit ist für alle PAKs von der Schichtdicke abhängig, was aber nicht quantitativ untersucht wurde. Hier sind die gesammelten UP-Spektren unter Angabe der Austrittsarbeit des jeweiligen Films mit berechneter Zustandsdichte gezeigt. Bei Rubren wurde zur Strukturberechnung die Grimme-D3-Korrektur verwendet, um die Wechselwirkung der Phenylgruppen besser zu beschreiben. In der Regel zeigen die Zustandsdichten bis ca. 10eV Bindungsenergie eine relativ gute Übereinstimmung, danach werden die Abweichungen meist relativ groß, da der HOPG-Interbandübergang noch nicht vollständig überdeckt ist.

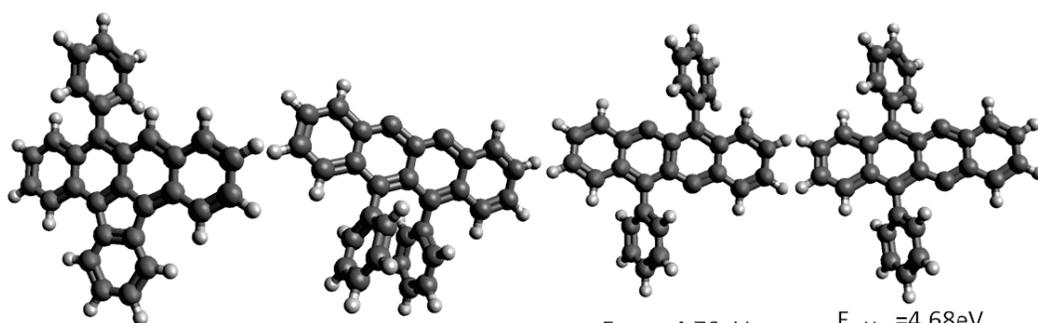


Berechnete Kandidatenstrukturen zur Rubrenfragmentierung

Hier findet sich der gesamte Satz berechneter Strukturen zur Fragmentierung von Rubren inklusive relativer Energien im kationischen und im neutralen Fall sowie Ionenmobilitätsquerschnitte aus Projektionsnäherung. Wie bereits bei Rubren wurde die Grimme-D3-Korrektur zur besseren Modellierung der Phenylgruppen hinzugezogen.



[Rub-2Ph]



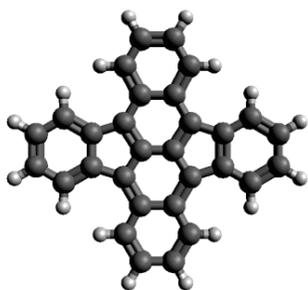
$E_{\text{rel,kat}}=0,00\text{eV}$
 $\Omega_{\text{pA}}=128,6\text{\AA}^2$
 $E_{\text{rel,neut}}=0,00\text{eV}$

$E_{\text{rel,kat}}=5,16\text{eV}$
 $\Omega_{\text{pA}}=125,0\text{\AA}^2$
 $E_{\text{rel,neut}}=7,52\text{eV}$

$E_{\text{rel,kat}}=4,70\text{eV}$
 $\Omega_{\text{pA}}=131,9\text{\AA}^2$
 $E_{\text{rel,neut}}=5,24\text{eV}$

$E_{\text{rel,kat}}=4,68\text{eV}$
 $\Omega_{\text{pA}}=132,1\text{\AA}^2$
 $E_{\text{rel,neut}}=5,39\text{eV}$

[Rub-2Ph-2H]



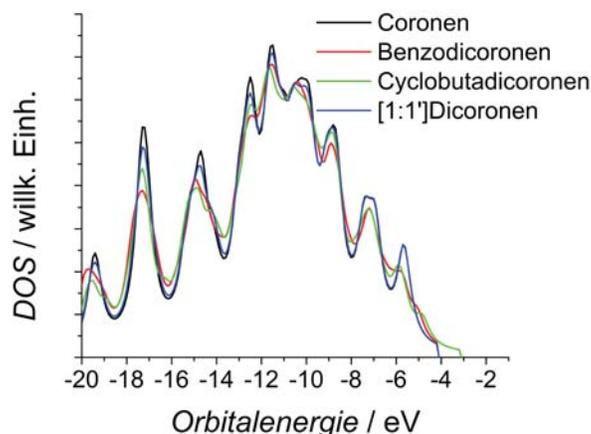
$\Omega_{\text{pA}}=124,2\text{\AA}^2$

einziges gefundenes
stabiles Fragment

Ergänzendes Material zur PAK-Dimerisierung

Berechnete Photoelektronenspektren

Es wurde erwogen, an den Coronendimeren eine Strukturbestimmung durch UPS vorzunehmen. Das Experiment wäre so abgelaufen, dass die reaktive Mischung deponiert worden und dann bis über die Monomerdesorption hinaus geheizt worden wäre. Zuvor wurden die zu erwartenden Spektren simuliert. Wie deutlich zu sehen ist, wäre der Versuch einer Unterscheidung allein durch UPS in diesem Fall aussichtslos, da alle realistischen Strukturen eine im Rahmen der experimentellen Unterscheidbarkeit identische theoretische Zustandsdichte besitzen.

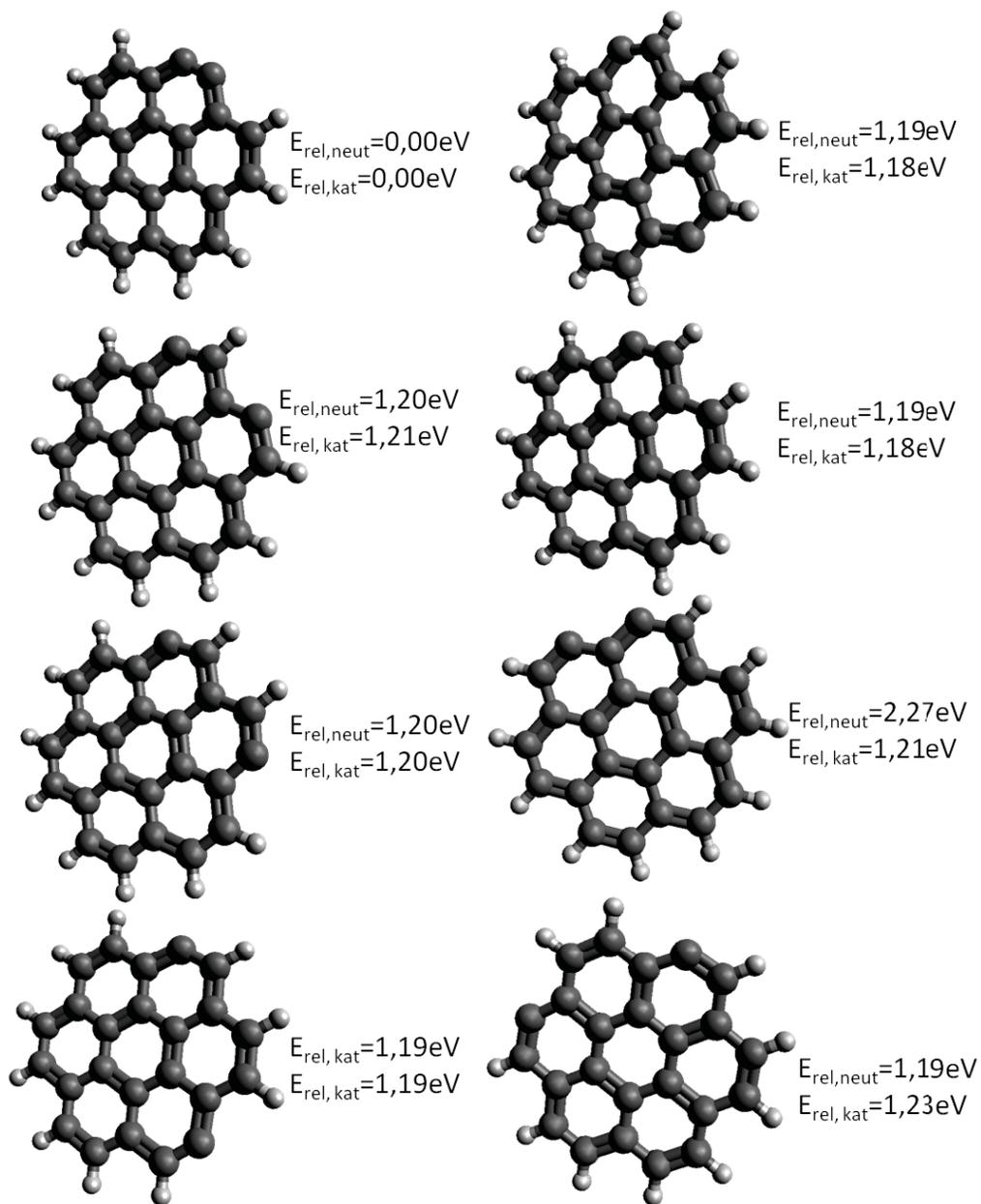


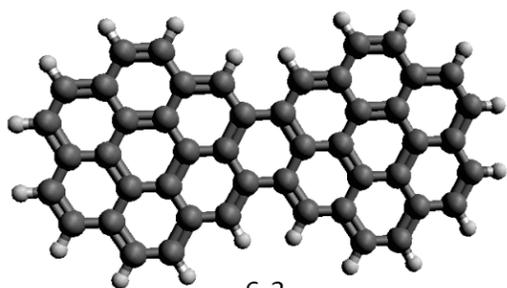
Rechnungen zu Coronenmonomeren und -dimeren

Auf den folgenden Seiten befinden sich die folgenden berechneten Strukturen:

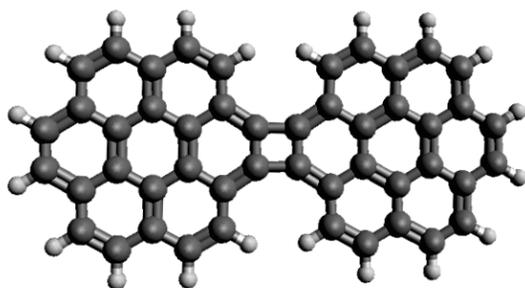
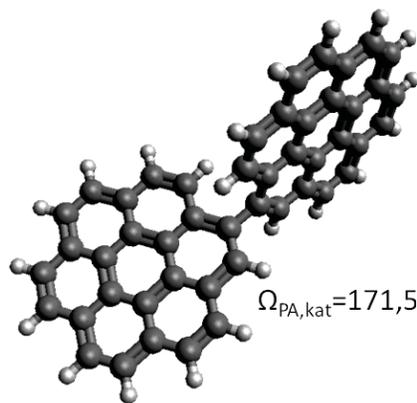
- Sämtliche nicht symmetrisch äquivalenten Isomere von Cor-2H mit der relativen Energie für Neutralmoleküle und Kationen. Es fällt auf, dass das Monomer, das prinzipiell für die Bildung von Benzodicoron verantwortlich sein sollte, im Neutralfall deutlich weniger stabil als alle anderen Moleküle ist. Es wurde mit der in Turbomole enthaltenen Fermi-Funktion sichergestellt, dass es sich wirklich um den elektronischen Grundzustand handelt. Eine Möglichkeit ist, dass die reduzierte Stabilität ein Effekt der Abstoßung der freien Elektronenpaare ist, die sich hier direkt gegenüberstehen, ist. Zudem handelt es sich hier um die einzige Spezies neben der stabilsten, bei der eine unrestricted Hartree-Fock-Rechnung identische Orbitale für α - und β -Komponenten liefert.
- Alle vorstellbaren symmetrischen Dicoron-Isomere mit relativer Stabilität für neutrale Moleküle und Querschnitte für Kationen aus Projektionsnäherung. Die Indizierung n-m erfolgt nach der Ausgangsstruktur: Anfangspunkt war immer ein Dimer, das über einen Ring aus n Kohlenstoffatomen mit m Doppelbindungen (nach Automatik des Avogadro-Struktureditors) verknüpft war. Cyclobutadicoron ist in dieser Systematik beispielsweise 4-2, da ein Tetragon mit 2 Doppelbin-

dungen vorliegt. In Einzelfällen, z.B. bei 8 – 2b, lieferte die Strukturoptimierung weitere Ringschlüsse im Verbindungsring. Die als Referenz durchgeführte Berechnung von zwei der stabilsten Monomere in großer Entfernung ergab eine relative Energie von 7,41eV bzgl. Benzodioronen (=DCY, 6-3).

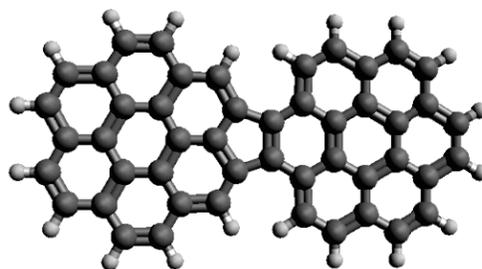




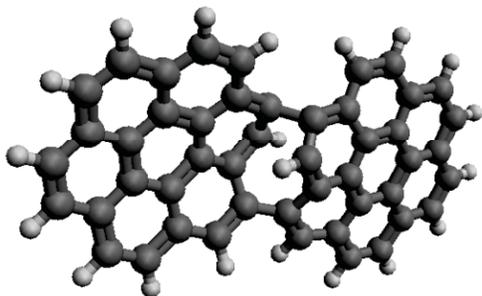
$E_{\text{rel,neut}}=0,00\text{eV}; \Omega_{\text{PA,kat}}=166,9 \text{ \AA}^2$



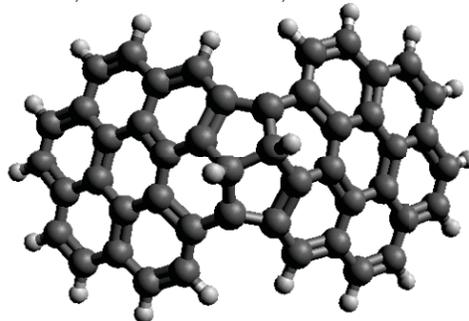
$E_{\text{rel,neut}}=2,54\text{eV}; \Omega_{\text{PA,kat}}=168,5 \text{ \AA}^2$



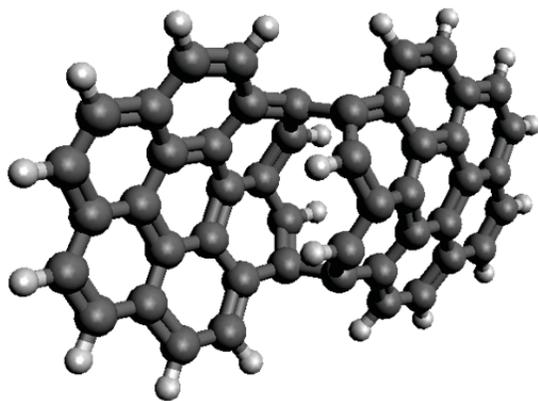
$E_{\text{rel,neut}}=0,52\text{eV}; \Omega_{\text{PA,kat}}=167,4 \text{ \AA}^2$



$E_{\text{rel,neut}}=6,18\text{eV}; \Omega_{\text{PA,kat}}=163,5 \text{ \AA}^2$

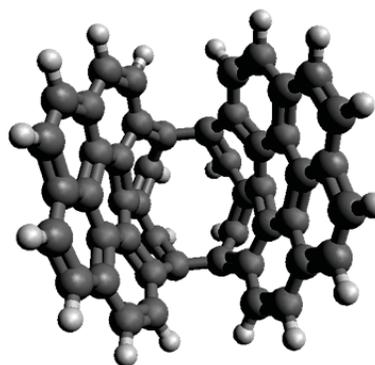


$E_{\text{rel,neut}}=4,91\text{eV}; \Omega_{\text{PA,kat}}=164,5 \text{ \AA}^2$



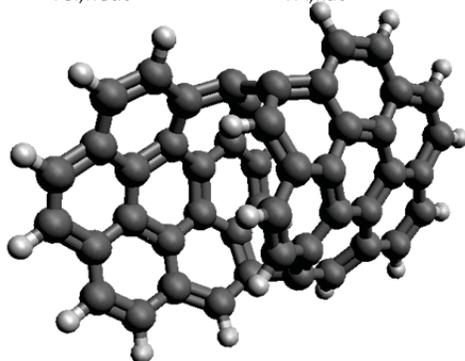
10-4a

$E_{\text{rel,neut}}=8,16\text{eV}$; $\Omega_{\text{PA,kat}}=154,6 \text{ \AA}^2$



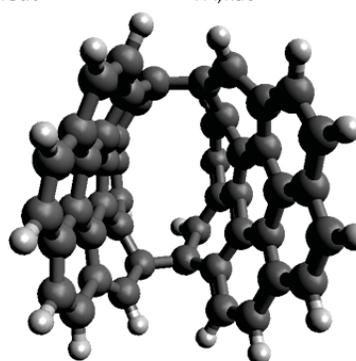
10-4a

$E_{\text{rel,neut}}=9,24\text{eV}$; $\Omega_{\text{PA,kat}}=146,4 \text{ \AA}^2$



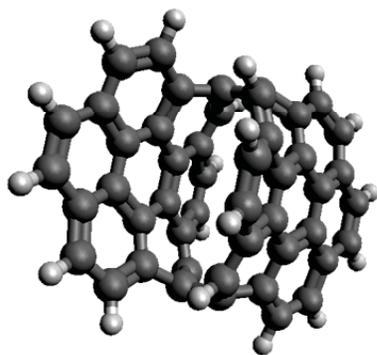
14-6a

$E_{\text{rel,neut}}=7,18\text{eV}$; $\Omega_{\text{PA,kat}}=144,5 \text{ \AA}^2$



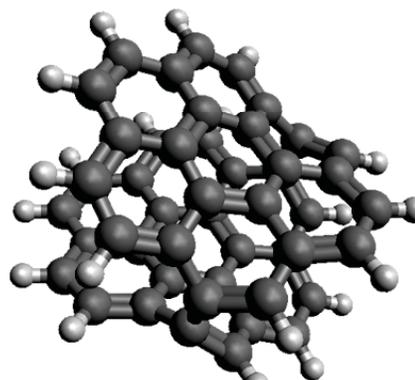
14-6b

$E_{\text{rel,neut}}=7,96\text{eV}$; $\Omega_{\text{PA,kat}}=144,0 \text{ \AA}^2$



16-8a

$E_{\text{rel,neut}}=8,28\text{eV}$; $\Omega_{\text{PA,kat}}=140,0 \text{ \AA}^2$

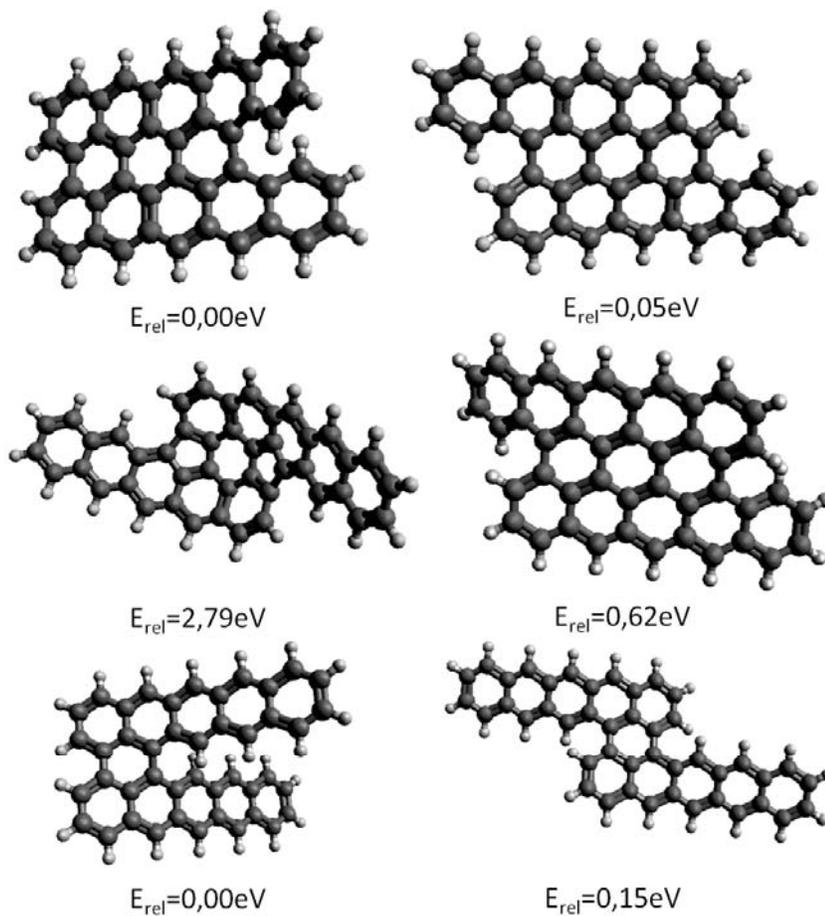


16-8b

$E_{\text{rel,neut}}=8,35\text{eV}$; $\Omega_{\text{PA,kat}}=136,7 \text{ \AA}^2$

Rechnungen zu Pentacendimeren

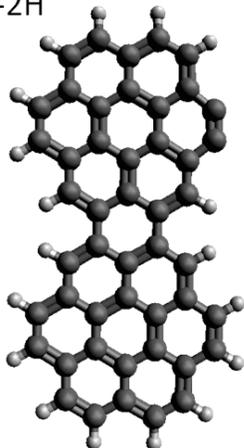
Es wurden vier Isomere des Dimers $[\text{Pen-4H}]_2$ und zwei Isomere von $[\text{Pen-2H}]_2$ berechnet. Bei $[\text{Pen-4H}]_2$ wurden zwei Atropisomere gefunden, wobei beim stabileren der beiden beide Enden der Pentacenkette in dieselbe Richtung aus der Zeichenebene herausragen.



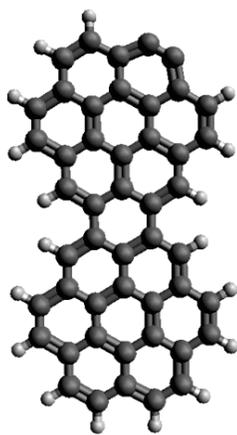
Dicoronylen und Rubren

Auf der folgenden Seite finden sich die berechneten Monomere $[\text{DCY-2H}]$ und $[\text{Rub-2H}]$ sowie drei mögliche Strukturen des Dimers $[\text{DCY-2H}]_2$. Wie üblich wurde auch hier bei den Rubrenfragmenten mit D3-Korrektur gerechnet.

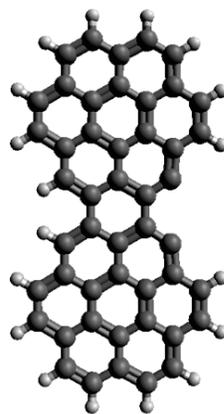
DCY-2H



$E_{rel,kat}=0,00\text{eV}$
 $E_{rel,neut}=0,00\text{eV}$

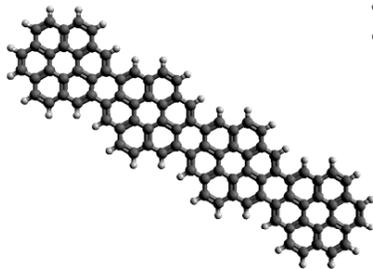


$E_{rel,kat}=0,03\text{eV}$
 $E_{rel,neut}=0,01\text{eV}$

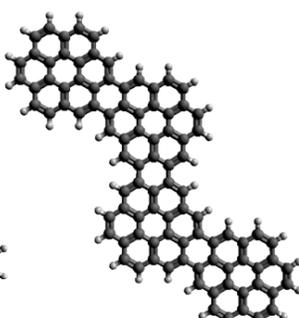


$E_{rel,kat}=1,05\text{eV}$
 $E_{rel,neut}=1,64\text{eV}$

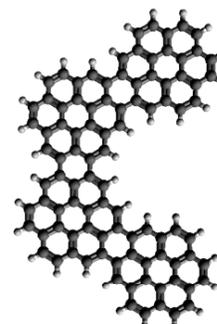
[DCY-2H]₂



$E_{rel,neut}=0,00\text{eV}$

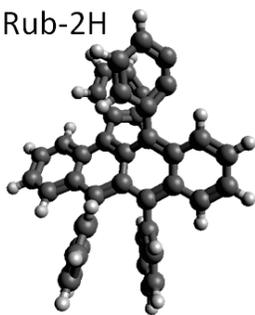


$E_{rel,neut}=0,06\text{eV}$

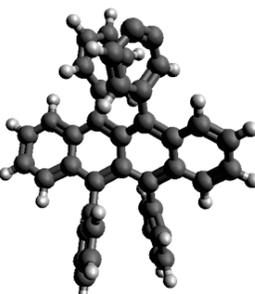


$E_{rel,neut}=0,05\text{eV}$

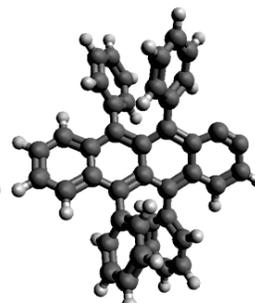
Rub-2H



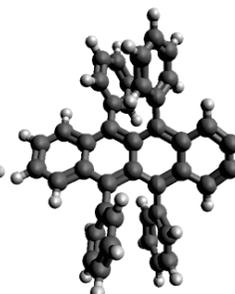
$E_{rel,kat}=0,00\text{eV}$
 $E_{rel,neut}=0,13\text{eV}$



$E_{rel,kat}=0,10\text{eV}$
 $E_{rel,neut}=0,16\text{eV}$



$E_{rel,kat}=7,43\text{eV}$
 $E_{rel,neut}=0,00\text{eV}$

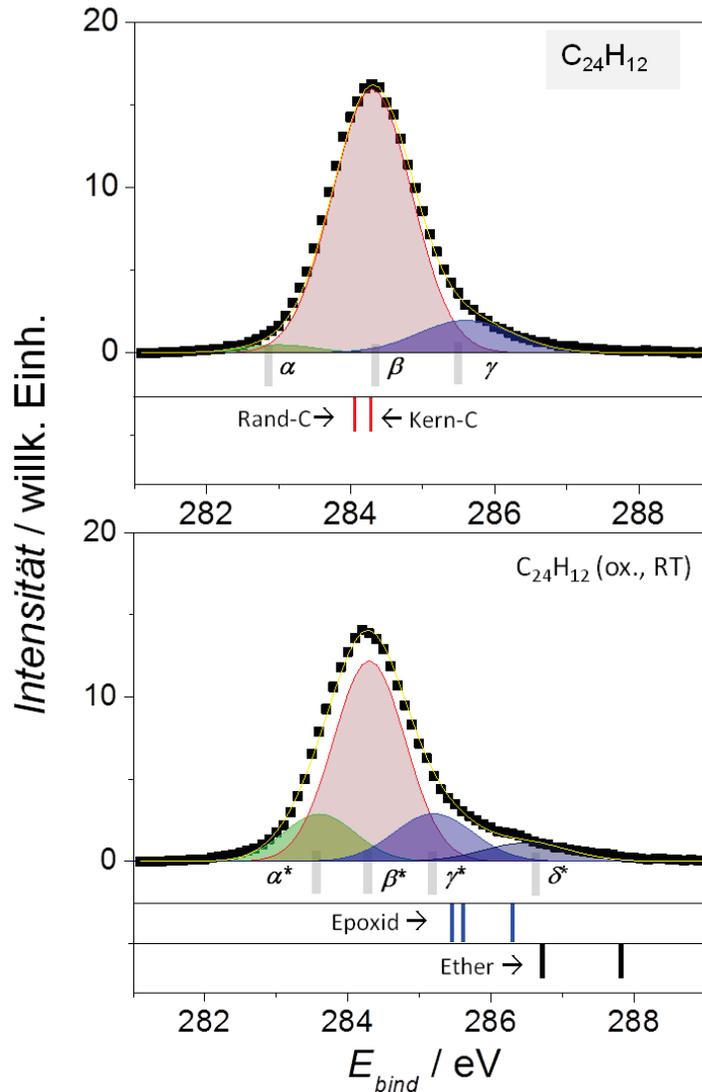


$E_{rel,kat}=7,63\text{eV}$
 $E_{rel,neut}=0,25\text{eV}$

Ergänzendes Material zur PAK-Oxidation

C1s-XPS der Coronenmultilage

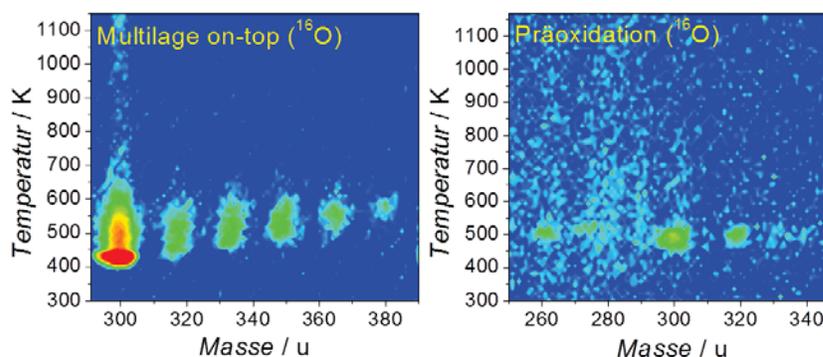
Diese C1s-XP-Spektren wurden zuerst an der reinen Coronenmultilage und direkt nach der darauffolgenden Oxidation aufgenommen. Beim reinen Coronen dominiert die Komponente β , die von den am aromatischen System beteiligten C-Atomen gebildet wird. Die zweite relevante Komponente γ wird in der Regel sp^3 -Defekten zugeordnet, die im HOPG-Substrat vorliegen [217]. Die Oxidation führt nur zu einer kleineren Veränderung, da sie nur die obersten Lagen betrifft, während die experimentelle Eindringtiefe von XPS bei bis zu zehn Lagen liegt. Die Veränderung besteht primär aus einer Taillierung hin zu höheren Bindungsenergien; die abgedeckten Bereiche bis 288eV lassen sich DFT-basiert durch Epoxide und Ether gut erklären.



Referenz: Knudseneffusion

Hier sind als Referenz MSTD-Spektren von Coronenoxiden gezeigt, bei denen die Filme durch Knudseneffusion erzeugt wurden. Links ist das MSTDS (NLIS) einer Multilage unkalibrierter Dicke zu sehen, die 5min ($\cong 4,5 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm²) mit ¹⁶O behandelt wurde, während rechts das MSTDS (ELIS) einer Submonolage zu sehen ist, die auf eine mit der doppelten Sauerstoffdosis behandelte Probe aufgetragen wurde.

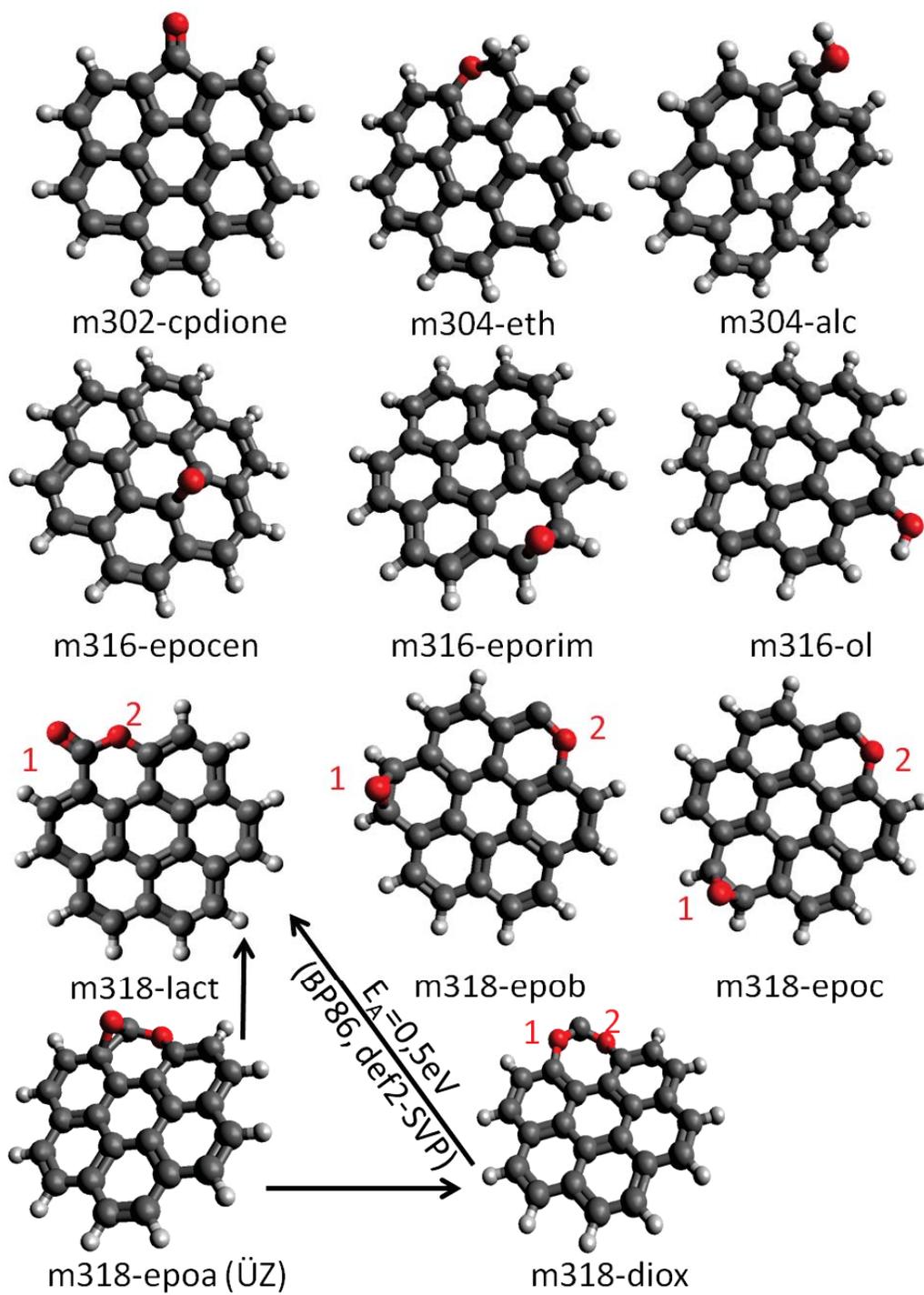
Es sind alle Komponenten aus den Ionenstrahlexperimenten auch hier zu beobachten.

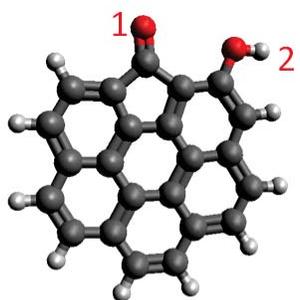


Berechnete Coronenoxidstrukturen und O1s-cls-Werte

Auf den folgenden Seiten sind sämtliche DFT-berechneten Oxidstrukturen abgebildet. Deren relative Stabilitäten sowie sämtliche cls-Werte sind im Anschluss tabelliert. Die relativen Energien sind stets auf das stabilste Isomer bezogen. Einen Spezialfall stellt das erste Dion (m330-dion1) dar: dieses war nur im Rahmen einer UB3LYP-Rechnung stabil, geschlossenschalig führte die Geometrieoptimierung hier zum C-C-Bindungsbruch. Die Nummerierung der O-Atome erfolgte in der Regel absteigend der O1s-Bindungsenergie; die einzige Ausnahme stellt das höchste Epoxid m412-epo7 dar, da dort die Nummerierung bzgl. der im Hauptteil postulierten Oxidationsabfolge beibehalten wurde. Die Multiplikatoren (nx) in der Tabelle bedeuten übrigens nicht, dass die jeweiligen O-Atome völlig äquivalent wären, sondern nur im Rahmen der gewählten Rundungsgenauigkeit ununterscheidbar.

Die Struktur m318-epoa stellte sich als Übergangszustand zwischen dem Lacton m318-lact und dem Radikal m318-diox heraus. Daher wurde diese nur bis zum BP86/def2-SVP-Niveau optimiert.

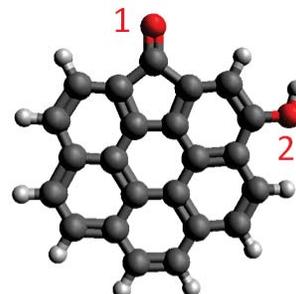




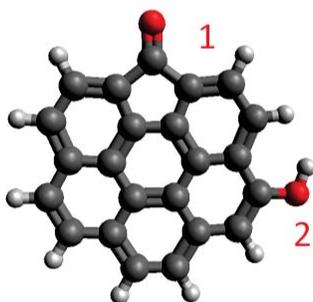
m318-dienona



m318-dienonb



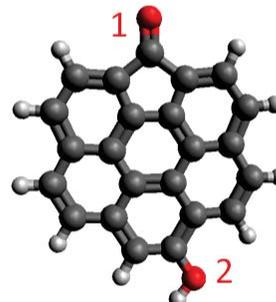
m318-dienonc



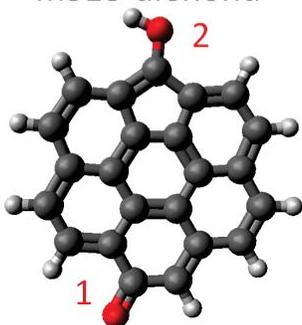
m318-dienond



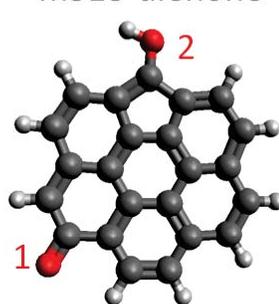
m318-dienone



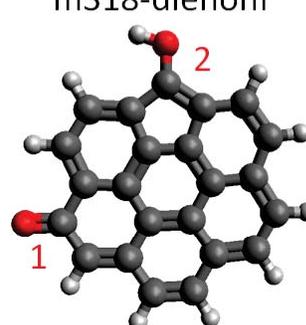
m318-dienonf



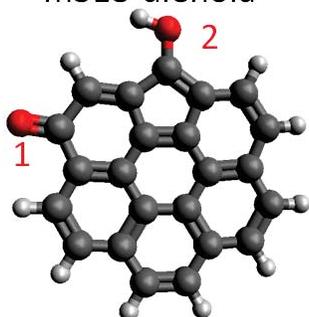
m318-dienola



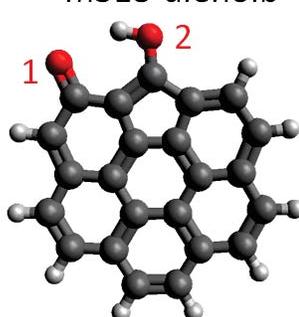
m318-dienolb



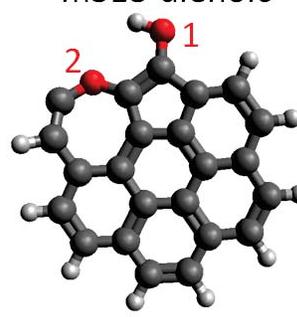
m318-dienolc



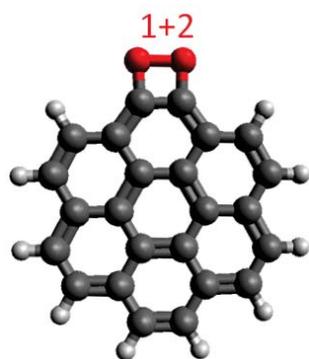
m318-dienold



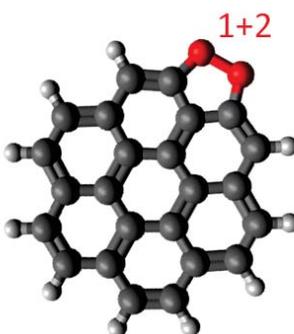
m318-dienole



m318-oxa



m330-dioxtet



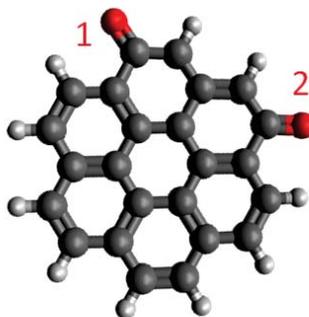
m330-dioxpent



m330-chin1



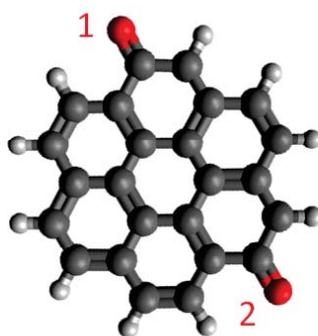
m330-chin2



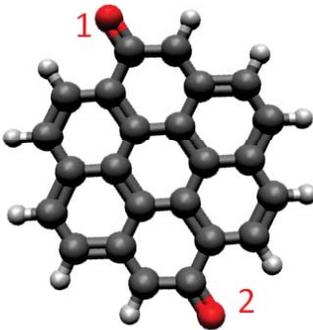
m330-chin3



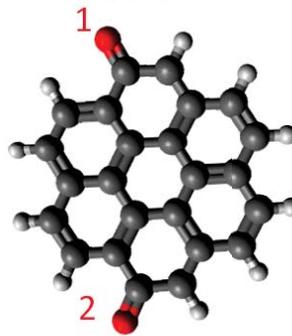
m330-chin4



m330-chin5



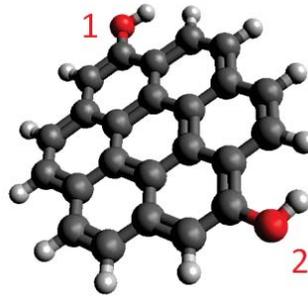
m330-chin6



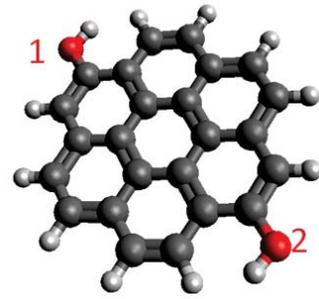
m330-chin7



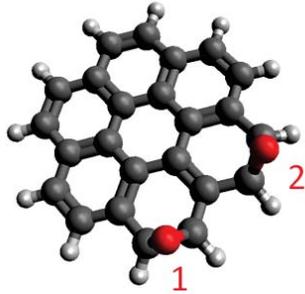
m332-diol1



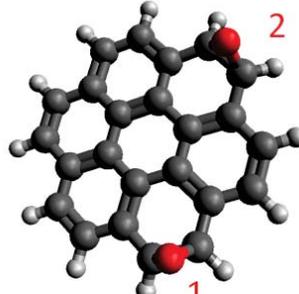
m332-diol2



m332-diol3



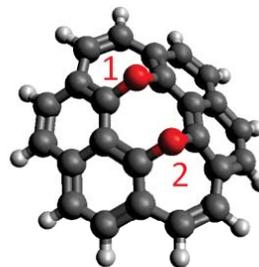
m332-epo1



m332-epo2



m332-epo3

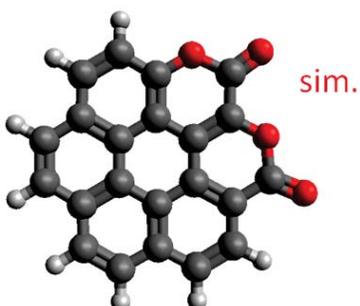


m332-ethsci

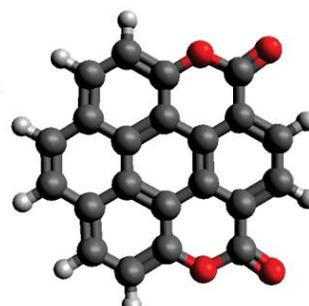
Startstruktur: doppeltes Epoxid



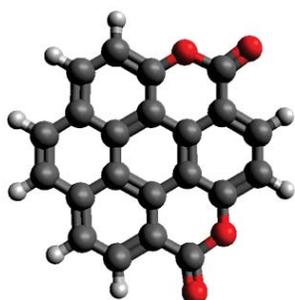
m336-dila



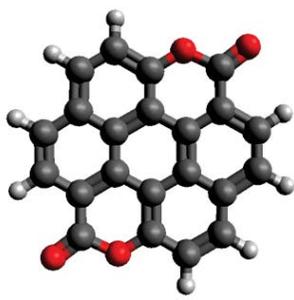
m336-dilb



m336-dilc



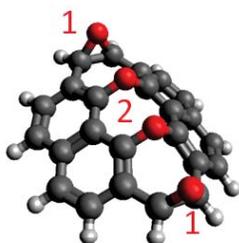
m336-dild



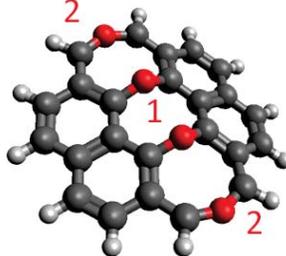
m336-dile



m336-dilf



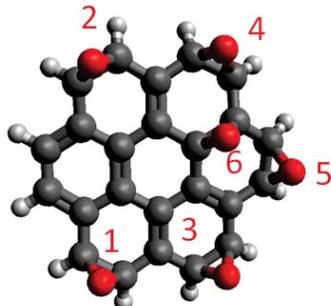
m364-halfsci



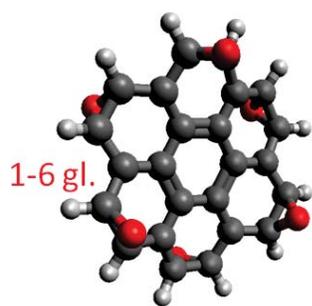
m364-fullsci



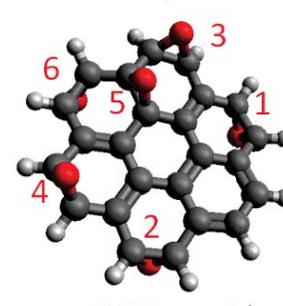
m396-epo6a



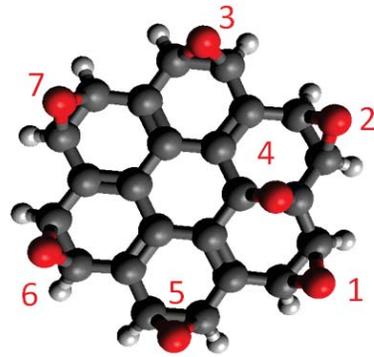
m396-epo6b



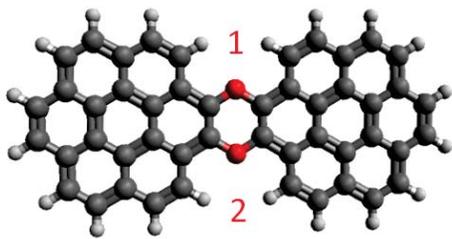
m396-epo6c



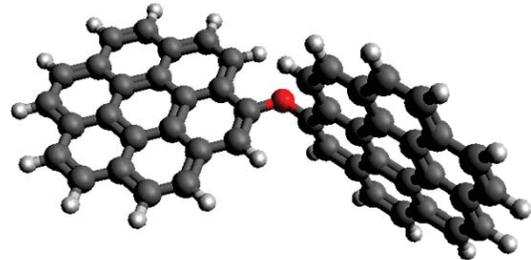
m396-epo6d



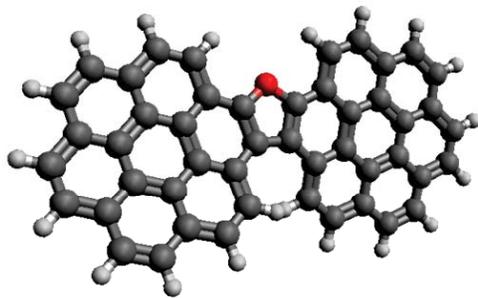
m412-epo7



dimox-dieth (Epoxide instabil)



dimox-eth



dimox-pyr (Epoxid instabil)



dimox-bde (Epoxid instabil)

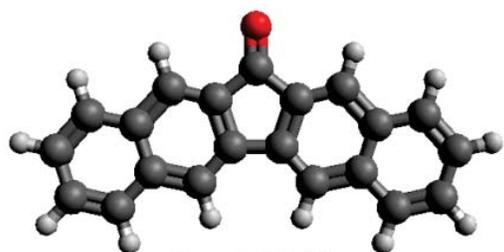
Molekül	$E_{B3LYP/H}$	E_{rel}/eV	$\delta_{O1s,1}/eV$	$\delta_{O1s,2}/eV$
m316-ol	-996,8565	0,00	-0,59	-
m316-eporim	-996,8018	1,49	0,00 (def.)	-
m316-epocen	-996,7470	2,98	-0,24	-
m318-lact	-1032,7867	0,00	0,86	-1,40
m318-diox	-1032,6560	3,56	-1,37	-1,37
m318-epob	-1032,6249	4,40	-0,39	-1,74
m318-epoc	-1032,6216	4,49	-0,35	-1,72
m318-dienona	-1032,7375	1,34	0,50	-0,82
m318-dienonb	-1032,7447	1,14	0,18	-0,75
m318-dienonc	-1032,7375	1,34	0,31	-0,85
m318-dienond	-1032,7372	1,35	0,26	-0,86
m318-dienone	-1032,7398	1,28	0,45	-0,99
m318-dienonf	-1032,7384	1,31	0,38	-0,92
m318-dienola	-1032,6849	2,77	1,48	-1,63
m318-dienolb	-1032,7050	2,22	1,19	-1,64
m318-dienolc	-1032,6818	2,85	1,22	-1,62
m318-dienold	-1032,6949	2,5	0,88	-1,48
m318-dienole	-1032,7119	2,04	1,26	-1,61
m318-hept	-1032,5922	5,29	-0,85	-1,90
m330-dioxtet	-1070,7279	3,53	-2,43	-2,43
m330-dioxpent	-1070,7660	2,50	-2,63	-2,63
m330-chin1*	-1070,8578	0,00	0,38(2x α)	0,37(2x β)
m330-chin2	-1070,8335	0,66	0,75	0,71
m330-chin3	-1070,7988	1,60	1,43	1,43
m330-chin4	-1070,8012	1,54	1,8	0,68
m330-chin5	-1070,8413	0,44	0,75	0,75
m330-chin6	-1070,8256	0,88	0,93	0,93
m330-chin7	-1070,7959	1,68	1,24	1,24
m332-diol1	-1072,0822	0,00	-0,49	-0,85
m332-diol2	-1072,079	0,09	-0,61	-0,61
m332-diol3	-1072,0796	0,07	-0,6	-0,6
m332-epo1	-1071,9569	3,41	-0,04	-0,04
m332-epo2	-1071,9750	2,92	-0,06	-0,06
m332-epo3	-1071,9665	3,15	-0,08	-0,08
m332-ethsci	-1071,9404	3,86	-0,3	-0,30

Anhang

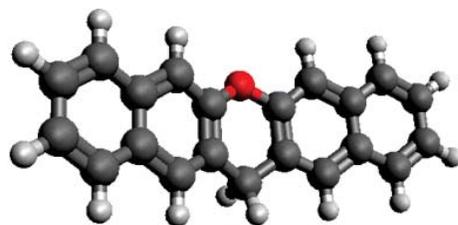
Molekül	E_{B3LYP}/H	E_{rel}/eV	$\delta_{O1s,1}/eV$	$\delta_{O1s,2}/eV$	$\delta_{O1s,3}/eV$	$\delta_{O1s,4}/eV$
m336-dila	-1143,9255	0,44	0,76	0,76	-1,59	-1,59
m336-dilb	-1143,9232	0,5	0,54	0,52	-1,8	-1,82
m336-dilc	-1143,9375	0,11	0,4	0,4	-1,76	-1,76
m336-dild	-1143,9415	0,00	0,52	0,44	-1,68	-1,77
m336-dile	-1143,9357	0,16	0,54	0,54	-1,75	-1,75
m336-dilf	-1143,9367	0,13	0,54	0,54	-1,75	-1,75
m364-halfsci	-1222,3161	0,00	-0,22(2x)	-0,31(2x)	-	-
m364-fullsci	-1222,2484	1,84	-0,69(2x)	-2,32(2x)	-	-
m396-epoa	-1372,5751	1,10	-0,37 (6x)	-	-	-
m396-epob	-1372,6091	0,01	-0,35 (2x)	-0,38; -0,39	-0,41	-0,45
m396-epoc	-1372,5992	0,44	-0,39 (6x)	-	-	-
m396-epod	-1372,6155	0,00	-0,33; -0,35	-0,40	-0,43; -0,44	-0,50
m412-epo7	-1447,7529	-	-0,45 (3+5-7)	-0,47 (1+2)	-0,51 (4)	-
dimox-eth	-1917,2818	-	-0,85	-	-	-
dimox-pyr	-1991,2999	-	-1,25	-1,25	-	-
dimox-fur	-1916,0911	-	-1,55	-	-	-
dimox-bde	-1916,0655	-	-0,64	-	-	-

Pentacenoide

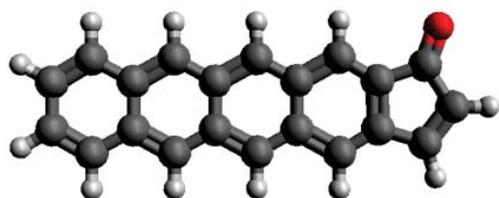
Dies sind die Oxide von Pentacen, die zur Erklärung der schwereren Spezies der **a**-Gruppe berechnet wurden.



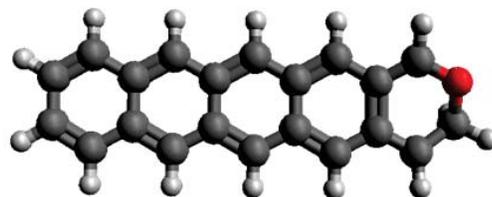
$E_{rel}=0,00\text{eV}$



$E_{rel}=0,00\text{eV}$



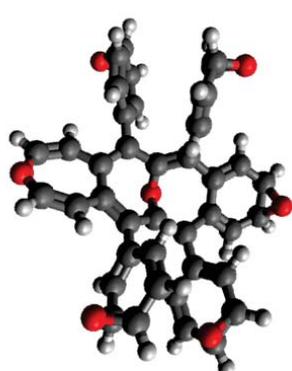
$E_{rel}=2,49\text{eV}$



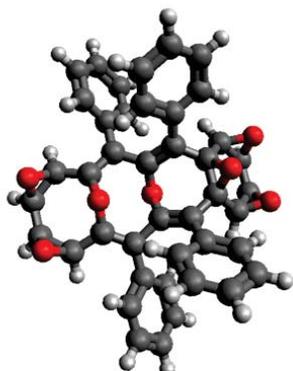
$E_{rel}=0,77\text{eV}$

Rubrenoxide

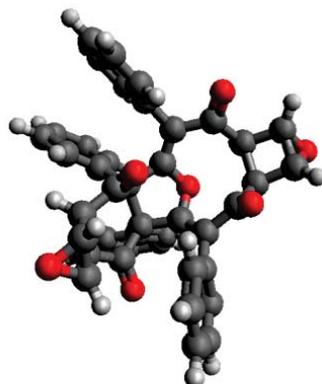
Für das siebte Oxid von Rubren wurden die folgenden Spezies unter Hinzunahme der Grimme-D3-Korrektur berechnet. Ausgangspunkt jeder Strukturoptimierung war eine vollständig epoxidierte Spezies, Ringöffnungen und Umlagerungen ergaben sich ausschließlich von selbst im Verlauf der Optimierung und sollten daher nahezu übergangszustandslos ablaufen.



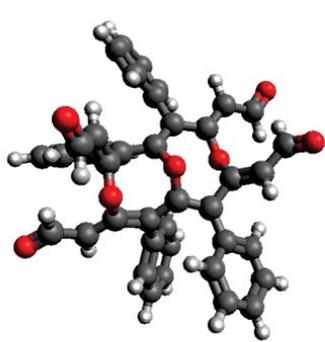
$E_{\text{rel}}=6,88\text{eV}$



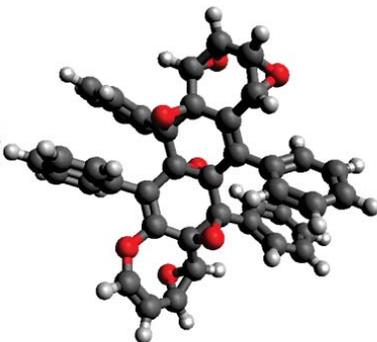
$E_{\text{rel}}=2,56\text{eV}$



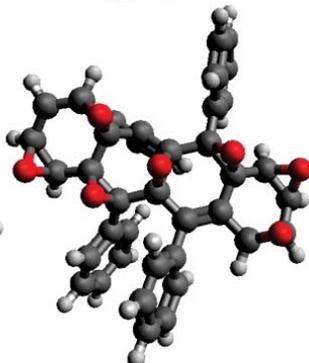
$E_{\text{rel}}=1,08\text{eV}$



$E_{\text{rel}}=0,00\text{eV}$



$E_{\text{rel}}=2,56\text{eV}$

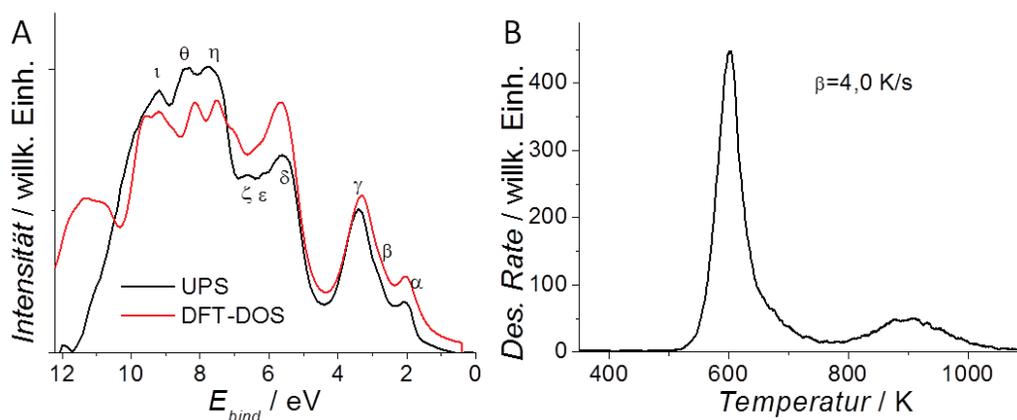


$E_{\text{rel}}=6,31\text{eV}$

Ergänzendes Material zur HF-Eliminierung

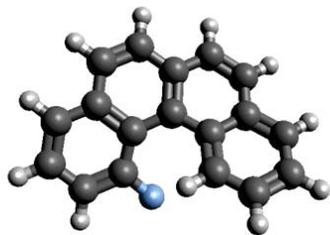
Deposition von AFS $C_{36}H_{15}F_3$

Auch zu AFS wurden einzelne Depositionsexperimente durchgeführt. Das UPS (Abb.A) zeigt eine gute Übereinstimmung mit der gerechneten Zustandsdichte, während im TPD-Spektrum (Abb.B) eines dünnen Films mit $1,0 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² zusätzlich zur erwartbaren Hauptkomponente bei 603K (2,11eV mit $\nu = 10^{17}$ Hz) auch eine in ihrer Existenz und Position reproduzierbare, in ihrer relativen Intensität jedoch irreproduzierbare Hochtemperaturkomponente bei 900K (3,18eV) auftritt, deren Natur bis dato nicht geklärt wurde. Ihre Masse scheint nicht verschoben zu sein, ein Wasserstoffverlust mit nachfolgender Dimerisierung scheidet als Ursache also wahrscheinlich aus.

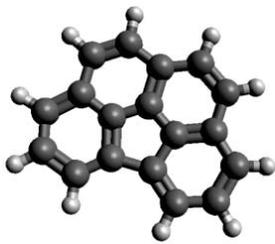


Rechnungen zur HF-Eliminierung

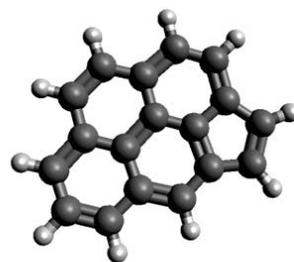
Auf den folgenden Seiten befinden sich die vollständigen Ergebnisse der Strukturrechnungen für sämtliche kationischen Zwischenprodukte mit den zugehörigen Querschnitten für Ionenmobilitätsmessungen aus Projektionsnäherung.



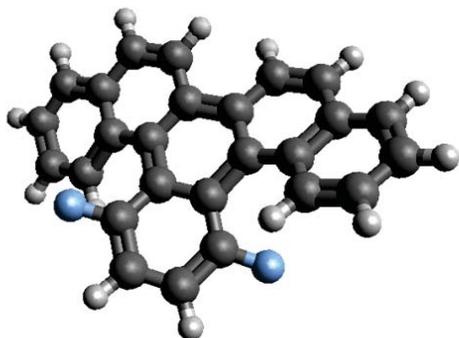
F-BP
 $\Omega_{\text{PA}}=91,4\text{\AA}^2$



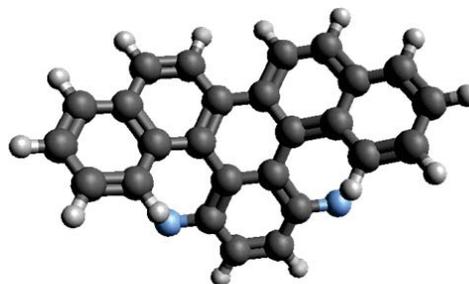
BF
 $E_{\text{rel}}=0,79\text{eV}$
 $\Omega_{\text{PA}}=87,0\text{\AA}^2$



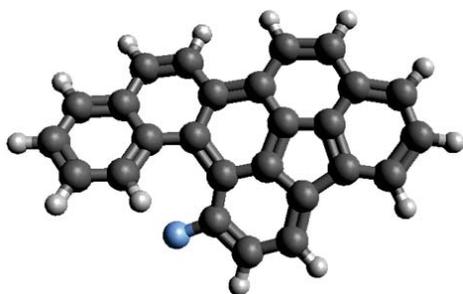
CPP
 $E_{\text{rel}}=0\text{eV}$
 $\Omega_{\text{PA}}=86,3\text{\AA}^2$



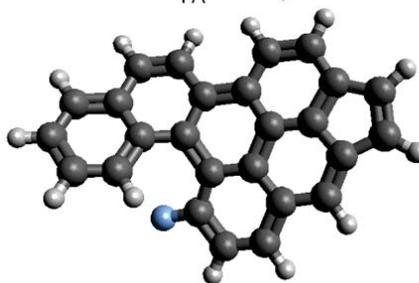
DFBP-konf1
 $E_{\text{rel}}=0,29\text{eV}$
 $\Omega_{\text{PA}}=117,4\text{\AA}^2$



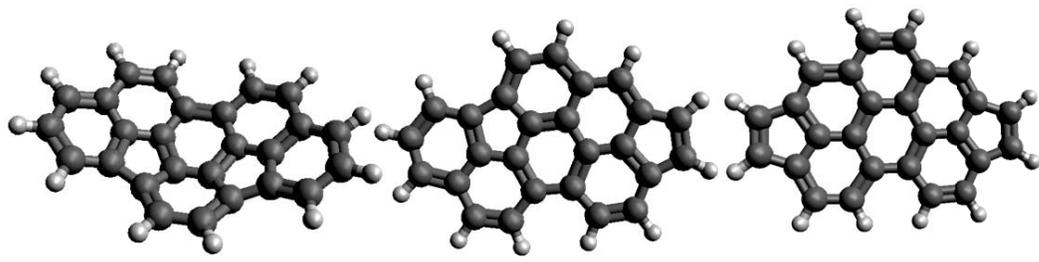
DFBP-konf2
 $E_{\text{rel}}=0\text{eV}$
 $\Omega_{\text{PA}}=117,5\text{\AA}^2$



DFBP-HF-1
 $E_{\text{rel}}=0,30\text{eV}$
 $\Omega_{\text{PA}}=113,3\text{\AA}^2$



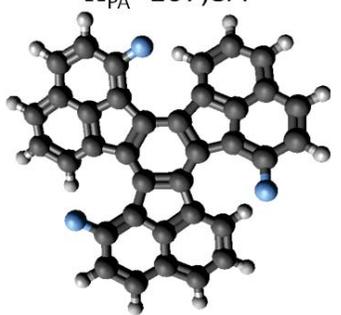
DFBP-HF-2
 $E_{\text{rel}}=0\text{eV}$
 $\Omega_{\text{PA}}=112,7\text{\AA}^2$



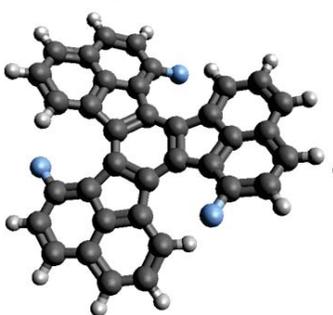
DFBP-2HF-1/InPc
 $E_{rel} = 1,33\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 107,8\text{\AA}^2$

DFBP-2HF-2
 $E_{rel} = 0,49\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 111,2\text{\AA}^2$

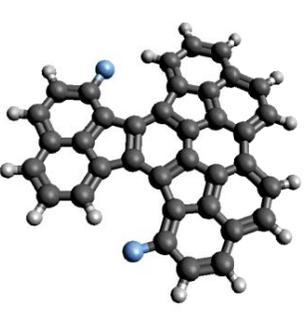
DFBP-2HF-3
 $E_{rel} = 0\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 107,6\text{\AA}^2$



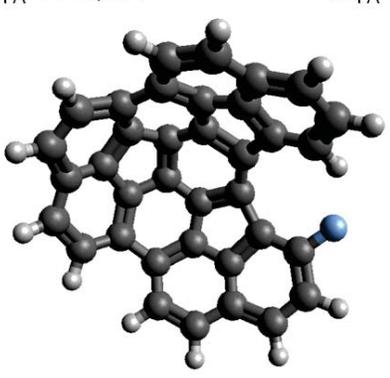
AFS-sym
 $E_{rel} = 0,02\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 143,3\text{\AA}^2$



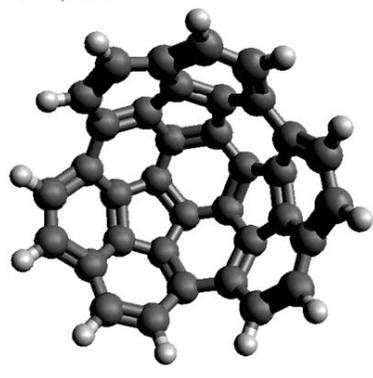
AFS-nosym
 $E_{rel} = 0,02\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 143,1\text{\AA}^2$



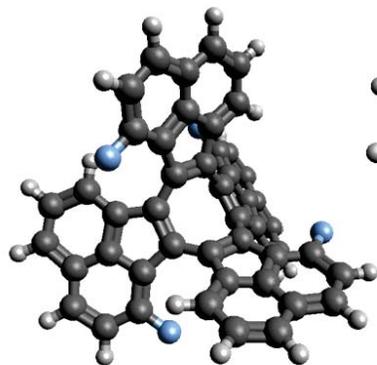
AFS-HF
 $E_{rel} = 0\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 138,9\text{\AA}^2$



AFS-2HF
 $E_{rel} = 0\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 127,3\text{\AA}^2$



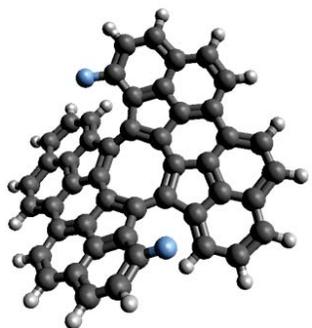
AFS-3HF
 $E_{rel} = 0\text{eV}$
 $\Omega_{PA} = 116,2\text{\AA}^2$



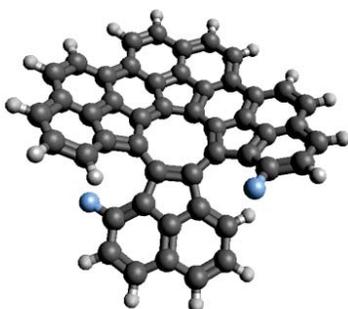
CotF
 $\Omega_{PA}=173,3\text{\AA}^2$



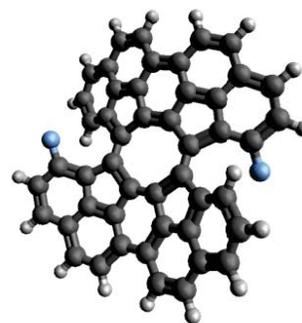
CotF-HF
 $\Omega_{PA}=169,2\text{\AA}^2$



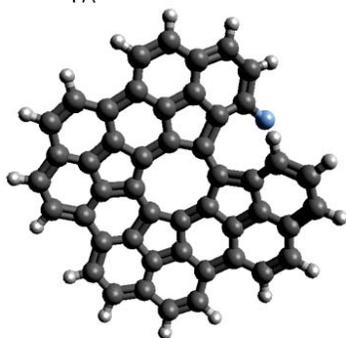
CotF-2HF-1
 $E_{rel}=0\text{eV}$
 $\Omega_{PA}=165,3\text{\AA}^2$



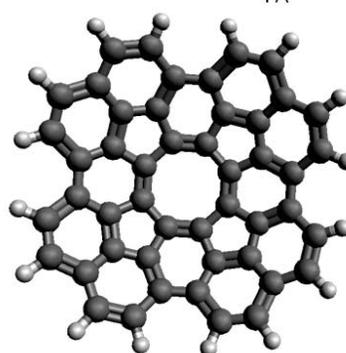
CotF-2HF-2
 $E_{rel}=0,48\text{eV}$
 $\Omega_{PA}=164,8\text{\AA}^2$



CotF-2HF-3
 $E_{rel}=1,09\text{eV}$
 $\Omega_{PA}=165,1\text{\AA}^2$



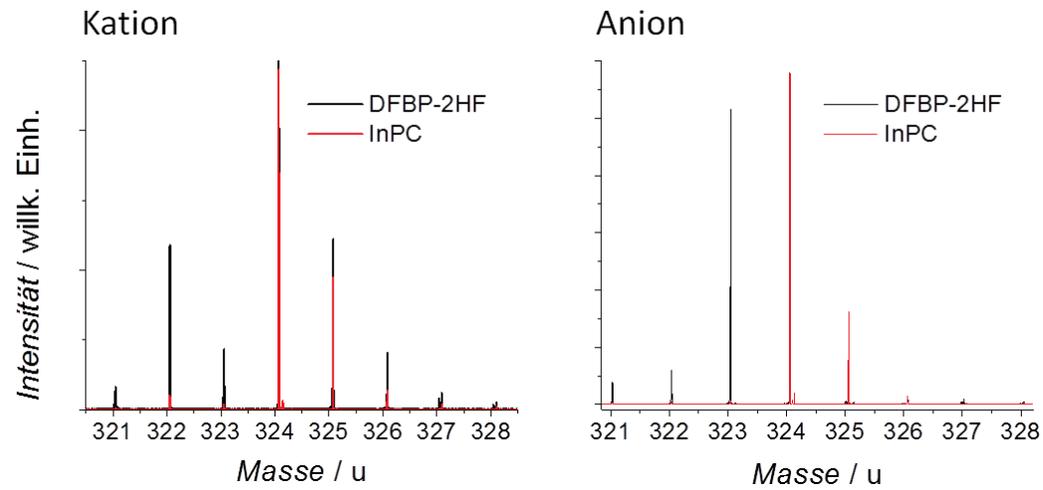
CotF-3HF
 $\Omega_{PA}=161,3\text{\AA}^2$



CotF-4HF
 $\Omega_{PA}=153,6\text{\AA}^2$

LDI-Massenspektren zu DFBP und InPc

Hier ist der relevante Bereich aus den am Synapt G2-S aufgenommenen Massenspektren von DFBP und InPc dargestellt. Es ist zu erkennen, dass InPc sowohl für Anionen als auch für Kationen intakt bleibt, während DFBP zusätzlich zu den beiden HF-Einheiten auch Wasserstoff verlieren kann. Im Falle von Kationen wird dieser wahrscheinlich durch die Eliminierung eines H_2 -Moleküls und im Falle von Anionen durch Deprotonierung bei der Ionisierung abgespalten.

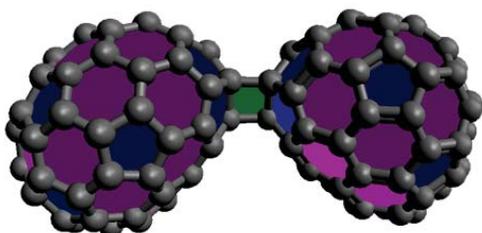


Berechnungen zu Fullerendimeren

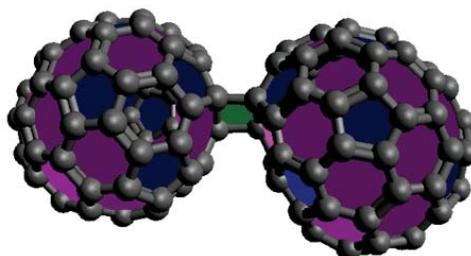
Auf den folgenden Seiten sind sämtliche Strukturen dargestellt, die zur Fullerendimerisierung in Kap. 11 berechnet wurden. Angegeben sind stets die relativen Energien bezüglich des stabilsten Dimers. Es wurde mit RI-B3LYP-D3/def2-SVP gearbeitet. Als Referenz dienten jeweils weit voneinander entfernte Monomere; die relativen Energien bezüglich der in den Abbildungen gezeigten Dimerstrukturen betragen $0,63eV$ bei C_{68} und $2,33eV$ bei C_{50} .

Die Indizes in den Abbildungen sind wie folgt zu lesen:

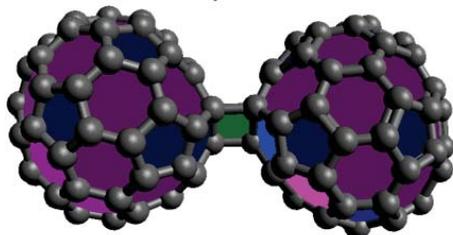
- N-2nipr bezeichnet ein Dimer, bei dem bei beiden Käfigen der Größe N die AP-Bindung für die Käfigverbindung verantwortlich ist. Bei C_{50} handelt es sich hier um das Dimer aus [90] (Struktur zur Verfügung gestellt von A. Bihlmeier).
- N-mstep bezeichnet ein Dimer, bei dem beide Käfige symmetrisch m Schritte aus der AP-Position rotiert wurden, was bedeutet, dass die Bindung über die Peripherie der AP-Stellen erfolgt.
- N-apregm bezeichnet ein Dimer, bei dem ein Käfig über die AP-Bindung anknüpft und ein Käfig m Schritte weiterrotiert und damit über die AP-Peripherie anknüpft.
- 68-monicam bezeichnet Dimere, die aus der Verfeinerung von unveröffentlichten Rechnungen von M. L. Pop stammen und keine gezielte strukturelle Systematik besitzen.



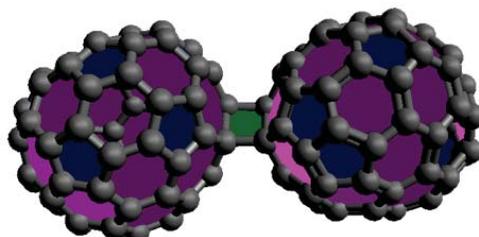
68-1step E=0,00eV



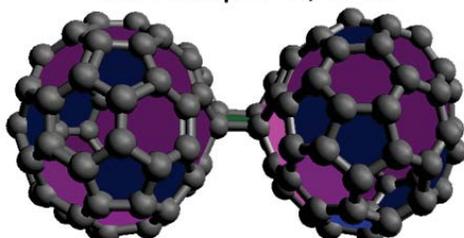
68-monica1 E=0,42eV



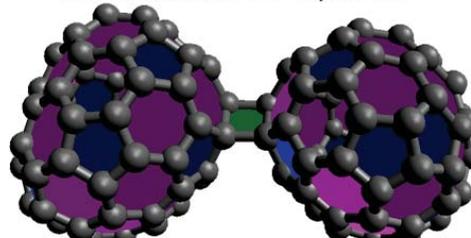
68-2step E=2,09eV



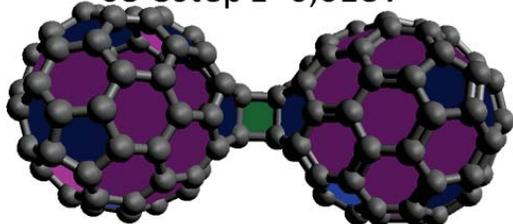
68-monica2 E=0,93eV



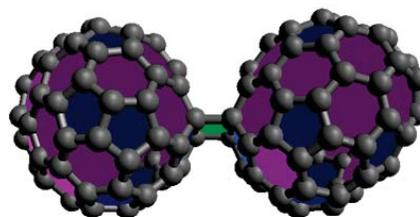
68-3step E=0,61eV



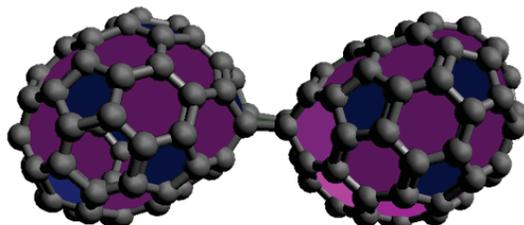
68-monica3 E=3,06eV



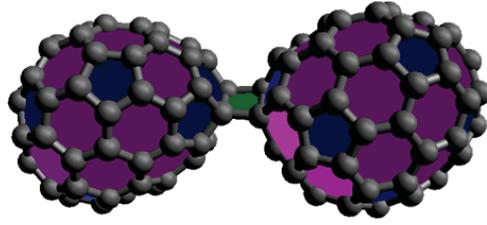
68-2nIPRa E=1,08eV



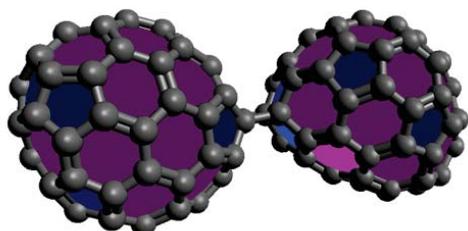
68-monica4 E=0,84eV



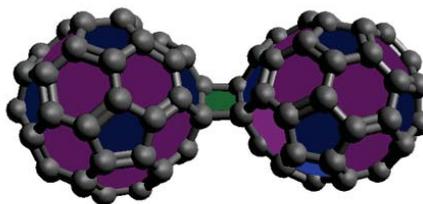
68-2nIPRb E=1,09eV



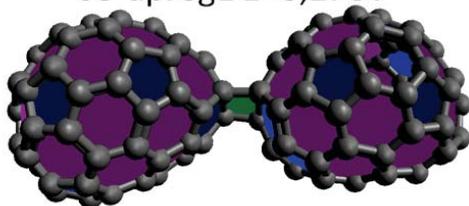
68-monica5 E=0,52eV



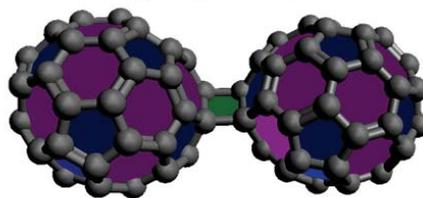
68-apreg1 E=0,27eV



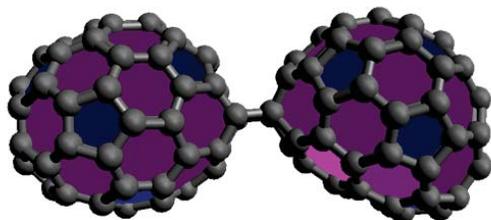
50-apreg1 E=0,61eV



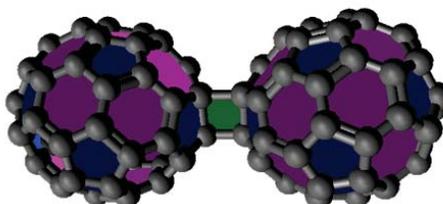
68-apreg2 E=1,56eV



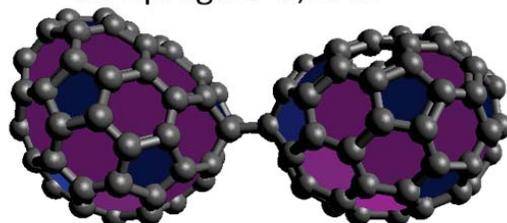
50-apreg2 E=0,91eV



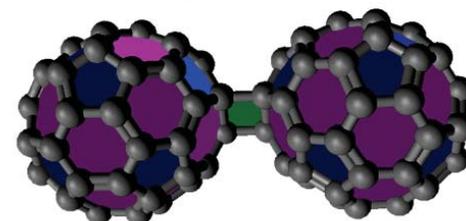
68-apreg3 E=0,97eV



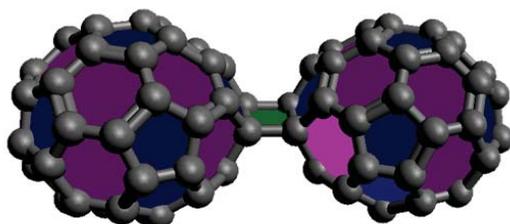
50-1step E=1,28eV



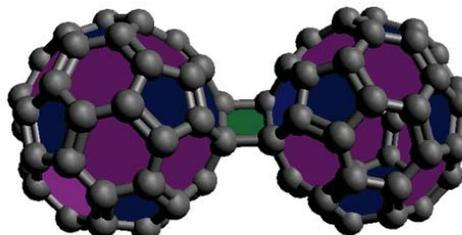
68-apreg4 E=0,73eV



50-2step E=1,85eV



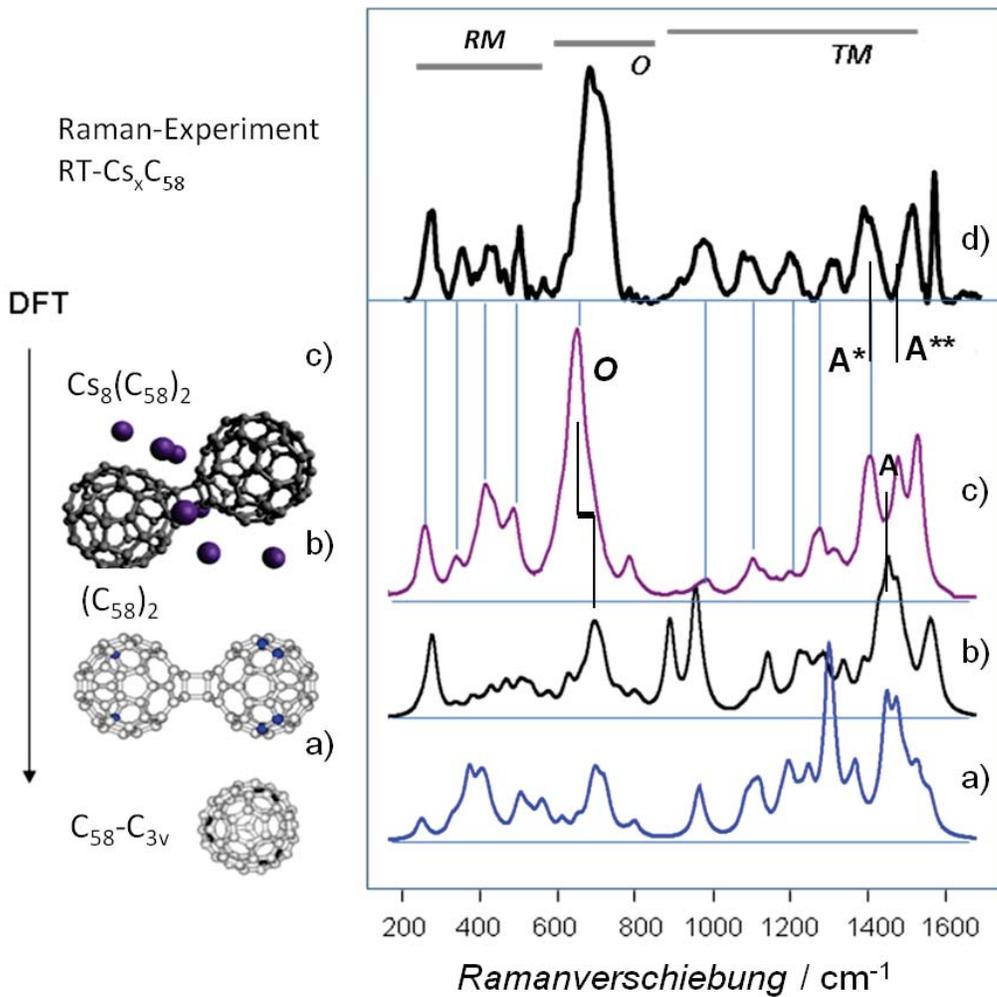
50-2npr E=0,00eV



50-3step 1,76eV

Theorie zu $Cs_x C_{58}$ -Ramanspektren

Die folgenden Ramanspektren wurden von D. Strelnikov berechnet (RI-BP86, def2-SV(P)) und geben die Schwingungen eines isolierten C_{58} -Käfigs in C_{3v} -Symmetrie, des stabilsten C_{58} -Dimers sowie dieses Dimers mit 8 Cs-Atomen wieder. Das oberste Spektrum stammt von 200ML RT- $Cs_x C_{58}$ (Exp.: A. Böttcher).



Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic force microscopy
AFS	4,10,16-Trifluordecacyclen, $C_{36}H_{15}F_3$
AP	Adjacent pentagon
ARPES	Angle-resolved photoelectron spectroscopy
ARUPS	Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy
BF	Benzofluoranthren $C_{18}H_{10}$
CID	Collision-induced dissociation
CiS	Constant initial state experiment
CfS	Constant final state experiment
CLS	Core level shift
Cor	Coronen $C_{24}H_{12}$
CotF	4,10,16,22-Tetrafluortridecacyclen (zentrale Cot-Einheit), $C_{48}H_{20}F_4$
CPP	Cyclopentapyren $C_{18}H_{10}$
CRC	Cove-region closure
CVD	Chemical Vapour Deposition
DFBP	Difluorbenzopicen $C_{26}H_{14}F_2$
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Density of states
DTIMS	Drift time ion mobility spectrometry
EDC	Energy distribution curve
ELIS	Erhöhte logarithmische Intensitätsskalierung
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
F-BP	1-Fluorobenzophenanthren $C_{18}H_{11}F$
FET	Feldeffekttransistor
F-PAK	fluorierter PAK
GNR	Graphene Nanoribbon
HBC	Hexabenzocoronen-42, $C_{42}H_{18}$
HiPCo	High pressure carbon monoxide disproportionation
HOPG	Hochorientierter Pyrographit
HTC	Hexagonal-trapezoides C_{60} , $C_{60}H_{22}$
InPc	Indacenopicen $C_{26}H_{12}$
IPR	Isolierte Pentagonregel
IR	Infrarot
LDI	Laserdesorptionsionisierung
LECBD	Low energy cluster beam deposition
MBE	Molecular beam epitaxy
ML	Monolage
MWCNT	Multi-walled Carbon Nanotubes

Abkürzungsverzeichnis

MRT	Magnetresonanztomographie
MS	Massenspektrum
MSTDS	Massenspektrale temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie
Nd:YAG	Neodym - Yttrium-Aluminiumgranat
NLIS	Normale logarithmische Intensitätsskalierung
OSA	Order selecting aperture
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
Pen	Pentacen $C_{22}H_{12}$
RRKM	Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus-Theorie
Rub	Rubren, $C_{42}H_{28}$
SERS	Surface enhanced Raman spectroscopy
SDS	Sodium dodecyl sulfate, Natrium dodecylsulfat
SID	Surface induced Dissociation
STM	Scanning tunneling microscopy
STS	Scanning tunneling spectroscopy
SWCNT	Single-walled Carbon Nanotubes
TDS	Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie
TRC	Triangular C_{60} , $C_{60}H_{24}$
TRMS	Temperature resolved desorption mass spectrum
TST	Transition State Theory
TWIMS	Travelling wave ion mobility spectrometry
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet photoelectron spektroskopie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRF	X-ray fluorescence
ZP	Zonenplatte

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, und R. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, und A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [4] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, und D. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [5] J. Kong, A. M. Cassell, und H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567 (1998).
- [6] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, und R. E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
- [7] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, und R. S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [8] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, und R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010).
- [9] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, und R. S. Ruoff, *Science* **287**, 637 (2000).
- [10] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, und J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [11] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. Das Sarma, H. L. Stormer, und P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246803 (2007).
- [12] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, und W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
- [13] Y.-W. Son, M. L. Cohen, und S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [14] A. M. Panich, A. I. Shames, M. I. Tsindlekht, V. Y. Osipov, M. Patel, K. Savaram, und H. He, *J. Phys. Chem. C* **120**, 3042 (2016).
- [15] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, und R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228 (2010).
- [16] V. Palermo, S. Morelli, M. Palma, C. Simpson, F. Nolde, A. Herrmann, K. Müllen, und P. Samorì, *ChemPhysChem* **7**, 847 (2006).

- [17] J. H. Miller, J. D. Herdman, C. D. Green, und E. M. Webster, Proc. Combust. Inst. **34**, 3669 (2013).
- [18] F. Schwierz, Nature Nanotechnol. **5**, 487 (2010).
- [19] K. Bhattacharyya, T. K. Mukhopadhyay, und A. Datta, PCCP **18**, 14886 (2016).
- [20] Y. Zhang und E. Galoppini, ChemSusChem **3**, 410 (2010).
- [21] P. Avouris, M. Freitag, und V. Perebeinos, Nature Photon. **2**, 341 (2008).
- [22] C. Kramberger, H. Rauf, H. Shiozawa, M. Knupfer, B. Büchner, T. Pichler, D. Batchelor, und H. Kataura, Phys. Rev. B **75**, 235437 (2007).
- [23] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, und C. Dekker, Nature **393**, 49 (1998).
- [24] F. Hennrich, W. Li, R. Fischer, S. Lebedkin, R. Krupke, und M. M. Kappes, ACS Nano **10**, 1888 (2016).
- [25] T. Rabenau, A. Simon, R. K. Kremer, und E. Sohmen, Z. Phys. B: Condens. Matter **90**, 69 (1993).
- [26] S. Cho, J. Yuen, J. Y. Kim, K. Lee, und A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. **89**, 153505 (2006).
- [27] B. Thompson und J. Fréchet, Angew. Chem. **120**, 62 (2008).
- [28] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, und S. P. Williams, Adv. Mater. **22**, 3839 (2010).
- [29] S. Petrlé und D. Bohme, Nature **365**, 426 (1993).
- [30] S. Ulaş, S. Bundschuh, S.-S. Jester, C. Eberl, O. Kraft, H. Hölscher, A. Böttcher, und M. M. Kappes, Carbon **68**, 125 (2014).
- [31] Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T. Kosugi, und H. Aoki, PCCP **13**, 16476 (2011).
- [32] H. R. C., Pure Appl. Chem. **65**, 11 (1993).
- [33] T. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. Sulewski, R. Fleming, und B. Zegarski, Solid State Commun. **93**, 327 (1995).
- [34] Römpf Enzyklopädie Online, Artikel „Diamanten“, <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-04-01021>, Abruf 16.05.2017.
- [35] C. A. Klein und G. F. Cardinale, Diamond Relat. Mater. **2**, 918 (1993).
- [36] M. Akaishi, S. Yamaoka, J. Tanaka, T. Ohsawa, und O. Fukunaga, J. Am. Ceram. Soc. **70**, C (1987).
- [37] A. K. Geim und K. Novoselov, Nature Mater. **6**, 183 (2007).

- [38] P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **158**, 383 (1967).
- [39] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, und A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [40] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, und M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- [41] H. He, T. Riedl, A. Lerf, und J. Klinowski, J. Phys. Chem. **100**, 19954 (1996).
- [42] L. Liu, S. Ryu, M. R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, und G. W. Flynn, Nano Lett. **8**, 1965 (2008).
- [43] Römpp Enzyklopädie Online, Artikel „Graphit“, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-07-01808>, Abruf 16.05.2017.
- [44] K. Krishnan, Nature **144**, 667 (1939).
- [45] G. A. Slack, Phys. Rev. **127**, 694 (1962).
- [46] B. Lersmacher, H. Lydtin, und W. F. Knippenberg, Chem. Ing. Tech. **39**, 833 (1967).
- [47] C. Sommerhalter, T. W. Matthes, T. Glatzel, A. Jäger-Waldau, und M. C. Lux-Steiner, Appl. Phys. Lett. **75**, 286 (1999).
- [48] V. Khvostov, M. Guseva, V. Babaev, und O. Rylova, Surf. Sci. **169**, L253 (1986).
- [49] Chemsys Herstellerinformation Graphit - Arten, Vorkommen und Herstellung, <https://www.chemsys.eu/de/wissen/arten-vorkommen-herstellung.html>, Abruf 17.05.2017.
- [50] E. Acheson, Manufacture of graphite, 1896, US Patent 568323.
- [51] W. S. Hummers und R. E. Offeman, JACS **80**, 1339 (1958).
- [52] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, und R. S. Ruoff, Carbon **45**, 1558 (2007).
- [53] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, und I. A. Aksay, J. Phys. Chem. B **110**, 8535 (2006).
- [54] S. Marchini, S. Günther, und J. Winterlin, Phys. Rev. B **76**, 075429 (2007).
- [55] M. J. Schultz, X. Zhang, S. Unarunotai, D.-Y. Khang, Q. Cao, C. Wang, C. Lei, S. MacLaren, J. A. N. T. Soares, I. Petrov, J. S. Moore, und J. A. Rogers, Proceedings of the National Academy of Sciences **105**, 7353 (2008).
- [56] L. Chen, L. He, und H. Wang, Nature Commun. **8**, 14703 (2017).
- [57] F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini, und S. Iglesias-Groth, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct. **19**, 713 (2011).

- [58] S. Conti, M. G. del Rosso, A. Ciesielski, J. Weippert, A. Böttcher, Y. Shin, G. Melinte, O. Ersen, C. Casiraghi, X. Feng, K. Müllen, M. M. Kappes, P. Samorì, und M. Cecchini, *ChemPhysChem* **17**, 352 (2016).
- [59] M. Zander und W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1314 (1992).
- [60] H. Burtscher, A. Schmidt-Ott, und H. C. Siegmann, *Aerosol Sci. Technol.* **8**, 125 (1988).
- [61] R. Scholl und C. Seer, *Liebigs. Ann. Chem.* **394**, 111 (1912).
- [62] R. Scholl und G. Schwarzer, *Chem. Ber.* **55**, 324 (1922).
- [63] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. Rabe, und K. Müllen, *Angew. Chem.* **119**, 3093 (2007).
- [64] K. Amsharov, M. Kabdulov, und M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **16**, 5868 (2010).
- [65] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, und M. Jansen, *Angew. Chem.* **124**, 4672 (2012).
- [66] T. Hughes und C. Chambers, *Manufacture of Carbon Filaments*, 1889, US Patent 405480.
- [67] M. Monthieux und V. L. Kuznetsov, *Carbon* **44**, 1621 (2006).
- [68] Römpp Enzyklopädie Online, Artikel „Kohlenstoff-Nanoröhren“, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-02803>, Abruf 23.05.2017.
- [69] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, und M. M. Kappes, *Carbon* **40**, 417 (2002).
- [70] N. M. Pugno, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S1971 (2006).
- [71] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, und J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).
- [72] *Carbon nanotubes : synthesis, structure, properties, and applications, Topics in applied physics ; 80*, edited by M. S. H. Dresselhaus (Springer, Berlin, 2001).
- [73] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, und Y. Achiba, *Synth. Met.* **103**, 2555 (1999).
- [74] R. B. Weisman und S. M. Bachilo, *Nano Lett.* **3**, 1235 (2003).
- [75] S. Chaudhary, H. Lu, A. M. Müller, C. J. Bardeen, und M. Ozkan, *Nano Lett.* **7**, 1973 (2007).
- [76] S. Iijima und T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [77] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, und R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [78] H. Wang, B. Wang, X.-Y. Quek, L. Wei, J. Zhao, L.-J. Li, M. B. Chan-Park, Y. Yang, und Y. Chen, *JACS* **132**, 16747 (2010).

- [79] F. Yang, X. Wang, D. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. Xu, J. Wei, J.-Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. Li, R. Li, Y. Li, M. Li, X. Bei, F. Ding, und Y. Li, *Nature* **510**, 522 (2014).
- [80] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. Smith, und R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
- [81] D. Selbmann, B. Bendjemil, A. Leonhardt, T. Pichler, C. Täschner, und M. Ritschel, *Appl. Phys. A* **90**, 637 (2008).
- [82] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, und H. Kataura, *Nature Commun.* **2**, 309 (2011).
- [83] B. S. Flavel, K. E. Moore, M. Pfohl, M. M. Kappes, und F. Hennrich, *ACS Nano* **8**, 1817 (2014).
- [84] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, und R. Nicholas, *Nature Nanotechnol.* **2**, 640 (2007).
- [85] M. S. Arnold, S. I. Stupp, und M. C. Hersam, *Nano Lett.* **5**, 713 (2005).
- [86] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, und M. M. Kappes, *Science* **301**, 344 (2003).
- [87] R. Haddon, G. Scuseria, und R. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 38 (1997).
- [88] H. W. Kroto, *Nature* **329**, 529 (1987).
- [89] P. Fowler und D. Manolopoulos, *Nature* **355**, 428 (1992).
- [90] A. Bihlmeier, C. C. M. Samson, und W. Klopper, *ChemPhysChem* **6**, 2625 (2005).
- [91] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. Khemani, und A. Koch, *Science* **252**, 548 (1991).
- [92] P. Graviil, M. Devel, P. Lambin, X. Bouju, C. Girard, und A. Lucas, *Phys. Rev. B* **53**, 1622 (1996).
- [93] P. W. Fowler und D. E. Manolopoulos, *An atlas of fullerenes, The international series of monographs on chemistry ; 30* (Clarendon Press, Oxford [u.a.], 1995).
- [94] Z. Chen, *Angew. Chem.* **116**, 4794 (2004).
- [95] D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **125**, 224705 (2006).
- [96] M. Alcamí, G. Sánchez, S. Díaz-Tendero, Y. Wang, und F. Martín, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1329 (2007).
- [97] D. Löffler, N. Bajales, M. Cudaj, P. Weis, S. Lebedkin, A. Bihlmeier, D. P. Tew, W. Klopper, A. Böttcher, und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **130**, 164705 (2009).
- [98] S. Ulaş, D. Löffler, P. Weis, A. Böttcher, und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **136**, 114708 (2012).

Literaturverzeichnis

- [99] P. W. Fowler, T. Heine, D. E. Manolopoulos, D. Mitchell, G. Orlandi, R. Schmidt, G. Seifert, und F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* **100**, 6984 (1996).
- [100] P. W. Fowler, T. Heine, D. Mitchell, G. Orlandi, R. Schmidt, G. Seifert, und F. Zerbetto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2203 (1996).
- [101] P. W. Fowler, D. Mitchell, G. Seifert, und F. Zerbetto, *Fullerene Sci. Technol.* **5**, 747 (1997).
- [102] S. Yang, T. Wei, S. Wang, I. N. Ioffe, E. Kemnitz, und S. I. Troyanov, *Chem. Asian J.* **9**, 3102 (2014).
- [103] A. A. Popov, S. Yang, und L. Dunsch, *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
- [104] J. Heath, S. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. Curl, H. Kroto, F. Tittel, und R. Smalley, *JACS* **107**, 7780 (1985).
- [105] M. R. Cerón, F.-F. Li, und L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **19**, 7410 (2013).
- [106] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Wälchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, und T. Erata, *Angew. Chem.* **109**, 1716 (1997).
- [107] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. Olmstead, K. Maitra, A. Fisher, A. Balch, und H. Dorn, *Nature* **401**, 55 (1999).
- [108] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, und S. Nagase, *Angew. Chem.* **108**, 1839 (1996).
- [109] J. U. Reveles, N. N. Karle, T. Baruah, und R. R. Zope, *J. Phys. Chem. C* **120**, 26083 (2016).
- [110] D. C. J. Chlistunoff und A. Bard, *Thin Solid Films* **257**, 166 (1995).
- [111] S. Yang, M. Zalibera, P. Rapta, und L. Dunsch, *Chem.-Eur. J.* **12**, 7848 (2006).
- [112] A. Svitova, K. Braun, A. Popov, und L. Dunsch, *ChemistryOpen* **1**, 207 (2012).
- [113] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Corner, M. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. Olmstead, K. Maitra, A. Fisher, A. Balch, und H. Dorn, *Nature* **401**, 55 (1999).
- [114] A. Bihlmeier, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2004.
- [115] D. Löffler, Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2008.
- [116] S. Ulaş, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2013.
- [117] *Physics and chemistry of interfaces*, *Wiley Interscience online books Physics textbook*, 1. Aufl., edited by H.-J. Butt, K. Graf, und M. Kappl (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).

- [118] T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda, und Y. Nagasawa, *J. Appl. Phys.* **69**, 803 (1991).
- [119] *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper*, 2. Aufl., edited by L. B. Bergmann und C. Schaefer (de Gruyter, Berlin / New York, 2005).
- [120] H. B. Charman, R. M. Dell, und S. S. Teale, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 453 (1963).
- [121] J. E. Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 463 (1924).
- [122] S. Brunauer, P. Emmett, und E. Teller, *JACS* **60**, 309 (1938).
- [123] M. Desjonqueres und D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, 2. Aufl. (Springer, Berlin/Heidelberg, 1998).
- [124] R. Anton, T. Wiegner, W. Naumann, M. Liebmann, C. Klein, und C. Bradley, *Rev. Sci. Inst.* **71**, 1177 (2000).
- [125] J. T. Gudmundsson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2073 (2004).
- [126] A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, und N. N. Yuryshev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, R25 (2007).
- [127] M. C. Sauer und L. M. Dorfman, *JACS* **86**, 4218 (1964).
- [128] H. Orita, H. Kondoh, und H. Nozoye, *J. Catal.* **177**, 217 (1998).
- [129] M. Knudsen, *Ann. Phys.* **333**, 999 (1909).
- [130] O. della Porta, C. Emili, und J. Hellier, in *IEEE Conference on Tube Techniques* (IEEE, New York, 1968), p. TR18.
- [131] M. Succi, R. Canino, und B. Ferrario, *Vacuum* **35**, 579 (1985).
- [132] A. Cho und J. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 157 (1975).
- [133] J. E. Davey und T. Pankey, *J. Appl. Phys.* **39**, 1941 (1968).
- [134] N. Archer, *Phys. Technol.* **10**, 152 (1979).
- [135] A. L. Yergey und A. Yergey, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **8**, 943 (1997).
- [136] D. Löffler, S. Ulaş, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, und M. M. Kappes, *PCCP* **12**, 10671 (2010).
- [137] A. J. Dempster, *Phys. Rev.* **11**, 316 (1918).
- [138] J. Weippert, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2013.
- [139] I.-J. Kang und W. D. Foland, *Phys. Rev.* **164**, 122 (1967).
- [140] K. Vékey, *J. Mass. Spectrom.* **31**, 445 (1996).
- [141] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **20**, 359 (1952).

Literaturverzeichnis

- [142] E. Kolodney, B. Tsipinyuk, und A. Budrevich, *J. Chem. Phys.* **102**, 9263 (1995).
- [143] A. Stone und D. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [144] V. S. Prabhudesai, D. Nandi, und E. Krishnakumar, *Eur. Phys. J. D* **35**, 261 (2005).
- [145] H. G. Bennewitz, W. Paul, und C. Schlier, *Z. Phys.* **141**, 6 (1955).
- [146] H. G. Bennewitz und W. Paul, *Z. Phys.* **139**, 489 (1954).
- [147] W. Paul, *Angew. Chem.* **102**, 780 (1990).
- [148] E. Mathieu, *J. Math. Pure. Appl.* **13**, 137 (1868).
- [149] R. G. Cooks, D. T. Terwilliger, T. Ast, J. H. Beynon, und T. Keough, *JACS* **97**, 1583 (1975).
- [150] J. Laskin, *Int. J. Mass. Spectrom.* **377**, 188 (2015), special Issue: MS 1960 to Now.
- [151] S. Maleknia, J. Brodbelt, und K. Pope, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2**, 212 (1991).
- [152] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **20**, 457 (1927).
- [153] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys.Rev.* **136**, B864 (1964).
- [154] W. Kohn und L. Sham, *Phys.Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [155] D. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [156] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [157] Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 265 (2000).
- [158] J. P. Perdew und K. Schmidt, *AIP Conference Proceedings* **577**, 1 (2001).
- [159] P. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [160] S. Vosko, L. Wilk, und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [161] A. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [162] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [163] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, und G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [164] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [165] C. Lee, W. Yang, und R. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [166] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [167] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, und H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, (2010).

- [168] J.-Y. Fan, Z.-Y. Zheng, Y. Su, und J.-J. Zhao, *Mol. Simul.* **43**, 568 (2017).
- [169] A. Tkatchenko und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
- [170] J. M. Morbec und P. Kratzer, *J. Chem. Phys.* **146**, 034702 (2017).
- [171] C. R. C. Rêgo, L. N. Oliveira, P. Tereshchuk, und J. L. F. D. Silva, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 415502 (2015).
- [172] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, R. Car, und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 236402 (2012).
- [173] A. Ambrosetti, A. M. Reilly, R. A. D. Jr., und A. Tkatchenko, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A508 (2014).
- [174] C. Adamo und V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [175] A. Schäfer, H. Horn, und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [176] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).
- [177] TURBOMOLE V7.1 2016, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007.
- [178] J. Stewart, *J. Mol. Mod.* **19**, 1 (2013).
- [179] J. Stewart, MOPAC 2012, Stewart Computational Chemistry, Version 15.140W.
- [180] J. Maia, G. Carvalho, C. Manguiera, S. Santana, L. Cabra, und G. Rocha, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3072 (2012).
- [181] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).
- [182] P. Deglmann, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 103 (1995).
- [183] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, und R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119 (1997).
- [184] M. Polanyi und E. Wigner, *Z. Phys. Chem.* **139**, 439 (1928).
- [185] A. de Jong und J. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* **233**, 355 (1990).
- [186] D. A. King, *Surf. Sci.* **47**, 384 (1975).
- [187] J. L. Falconer und R. J. Madix, *J. Catal.* **48**, 262 (1977).
- [188] P. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- [189] K. R. Paserba und A. J. Gellman, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4338 (2001).
- [190] T. Diemant, T. Hager, H. Hoster, H. Rauscher, und R. Behm, *Surf. Sci.* **541**, 137 (2003).

- [191] H. Schlichting, Dissertation, Technische Universität München, München, 1990.
- [192] J. Falconer und R. Madix, Surf. Sci. **48**, 393 (1975).
- [193] A. J. Gellman und K. R. Paserba, J. Phys. Chem. B **106**, 13231 (2002).
- [194] E. Habenschaden und J. Küppers, Surf. Sci. **138**, L147 (1984).
- [195] C.-M. Chan, R. Aris, und W. Weinberg, Appl. Surf. Sci. **1**, 360 (1978).
- [196] S. Ulaş, J. Weippert, K. Amsharov, M. Jansen, M. L. Pop, M. V. Diudea, D. Strelnikov, A. Böttcher, und M. M. Kappes, J. Phys. Chem. C **119**, 7308 (2015).
- [197] S. Matt, B. Dünser, M. Lezius, H. Deutsch, K. Becker, A. Stamatovic, P. Scheier, und T. D. Märk, J. Chem. Phys. **105**, 1880 (1996).
- [198] A. Einstein, Ann. Phys. **14**, 164 (2005).
- [199] *EA 125 Energy Analyser - User's guide*, 2.1 Aufl., Omicron Nanotechnology, Taunusstein, 2002.
- [200] *DAR-400 X-Ray Source and NG DAR-400 Power Supply - User's guide*, 2.1 Aufl., Omicron Nanotechnology, Taunusstein, 2002.
- [201] C. N. Berglund und W. E. Spicer, Phys. Rev. **136**, A1030 (1964).
- [202] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH, Weinheim, 1985).
- [203] J. Yeh und I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- [204] M. P. Seah und W. A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [205] K. Ulmer, Phys. Rev. Lett. **3**, 514 (1959).
- [206] T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- [207] J. W. Gadzuk, Phys. Rev. B **10**, 5030 (1974).
- [208] G. J. Lapeyre, R. Smith, J. Knapp, und J. Anderson, J. Phys. Colloques **39**, C4 (1978).
- [209] A. Damascelli, Phys. Scr. **T109**, 61 (2004).
- [210] F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak, und D. A. Shirley, Phys. Rev. B **9**, 5268 (1974).
- [211] K. Siegbahn und K. Edvarson, Nucl. Phys. **1**, 137 (1956).
- [212] P. Auger, J. Phys. Radium **6**, 205 (1925).
- [213] J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters* (Gordon and Breach Science Publications, Langhorne, 1993).

- [214] L. Davis, N. MacDonald, P. Palmberg, G. Riach, und R. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries, Eden Prairie, 1978).
- [215] D. A. Shirley, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [216] I. Band, Y. Kharitonov, und M. Trzhaskovskaya, At. Data Nucl. Data Tables **23**, 443 (1979).
- [217] R. Blume, D. Rosenthal, J.-P. Tessonnier, H. Li, A. Knop-Gericke, und R. Schlögl, ChemCatChem **7**, 2871 (2015).
- [218] H. Haken und H. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, Springer-Lehrbuch*, 5. Aufl. (Springer, Berlin, 2006).
- [219] H. A. Kramers und W. Heisenberg, Z. Phys. **31**, 681 (1925).
- [220] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A **114**, 243 (1927).
- [221] D. Craig und T. Thirunamachandran, *Molecular Quantum Electrodynamics*, 1 Aufl. (Dover Publications, Mineola/New York, 1998).
- [222] P. A. Wolff, Phys. Rev. Lett. **16**, 225 (1966).
- [223] M. S. Dresselhaus und P. C. Eklund, Adv. Phys. **49**, 705 (2000).
- [224] M. Fleischmann, P. Hendra, und A. McQuillan, Chem. Phys. Lett. **26**, 163 (1974).
- [225] M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. **57**, 783 (1985).
- [226] F. García-Vidal und J. Pendry, Phys. Rev. Lett. **77**, 1163 (1996).
- [227] J. Long, H. Yi, H. Li, Z. Lei, und T. Yang, Sci. Rep. **6**, 33218 (2016).
- [228] K. Akers, L. Cousins, und M. Moskovits, Chem. Phys. Lett. **190**, 614 (1992).
- [229] A. C. Ferrari, Solid State Commun. **143**, 47 (2007), exploring graphene.
- [230] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, und A. Jorio, Phys. Rep. **409**, 47 (2005).
- [231] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, und M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **86**, 1118 (2001).
- [232] G. Binnig und H. Rohrer, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).
- [233] C. Wang, K. Schouteden, Q.-H. Wu, Z. Li, J. Jiang, und C. V. Haesendonck, Nanotechnology **27**, 365702 (2016).
- [234] E. L. Wolf, Rep. Prog. Phys. **41**, 1439 (1978).
- [235] W. Kaiser und R. Jaklevic, Surf. Sci. **181**, 55 (1987).
- [236] G. Binnig, C. F. Quate, und C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).

- [237] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni, und G. Meyer, *New J. Phys.* **12**, 125020 (2010).
- [238] L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoia, A. Abrami, C. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, C. Gariazzo, P. Nataletti, und G. R. Morrison, *Rev. Sci. Inst.* **66**, 4870 (1995).
- [239] B. P. Tonner und G. R. Harp, *Rev. Sci. Inst.* **59**, 853 (1988).
- [240] E. Bauer, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11391 (2001).
- [241] P. Melpignano, S. D. Fonzo, A. Bianco, und W. Jark, *Rev. Sci. Inst.* **66**, 2125 (1995).
- [242] E. W. McDaniel, D. W. Martin, und W. S. Barnes, *Rev. Sci. Inst.* **33**, 2 (1962).
- [243] D. L. Albritton, T. M. Miller, D. W. Martin, und E. W. McDaniel, *Phys. Rev.* **171**, 94 (1968).
- [244] A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, und H. H. Hill, *J. Mass Spectrom.* **43**, 1 (2008).
- [245] U. Schwarz, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2016.
- [246] H. E. Revercomb und E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
- [247] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, und R. H. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**, 2401 (2004).
- [248] S. D. Pringle, K. Giles, J. L. Wildgoose, J. P. Williams, S. E. Slade, K. Thalassinos, R. H. Bateman, M. T. Bowers, und J. H. Scrivens, *Int. J. Mass Spectrom.* **261**, 1 (2007).
- [249] A. A. Shvartsburg und R. D. Smith, *Anal. Chem.* **80**, 9689 (2008).
- [250] G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, und M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **97**, 8182 (1993).
- [251] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, und M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).
- [252] G. von Helden, T. Wyttenbach, und M. T. Bowers, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **146**, 349 (1995).
- [253] S. Lebègue, J. Harl, T. Gould, J. G. Ángyán, G. Kresse, und J. F. Dobson, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 196401 (2010).
- [254] Z. Liu, J. Z. Liu, Y. Cheng, Z. Li, L. Wang, und Q. Zheng, *Phys. Rev. B* **85**, 205418 (2012).
- [255] W. Wang, S. Dai, X. Li, J. Yang, D. J. Srolovitz, und Q. Zheng, *Nature Comm.* **6**, 7853 (2015).

- [256] R. Zacharia, H. Ulbricht, und T. Hertel, *Phys. Rev. B* **69**, 155406 (2004).
- [257] A. Halleux, R. H. Martin, und G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1177 (1958).
- [258] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, und K. Müllen, *Angew. Chem.* **110**, 2843 (1998).
- [259] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. Rabe, und K. Müllen, *Angew. Chem.* **119**, 3093 (2007).
- [260] O. de Frutos, B. Gómez-Lor, T. Granier, M. A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, und A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **111**, 186 (1999).
- [261] S. R. Luo, S. L. Yau, P. Kumaresan, S. Vegiraju, und M.-C. Chen, *J. Phys. Chem. C* **119**, 1376 (2015).
- [262] C. Udhardt, R. Forker, M. Gruenewald, Y. Watanabe, T. Yamada, T. Ueba, T. Munakata, und T. Fritz, *Thin Solid Films* **598**, 271 (2016).
- [263] T. Ueba, J. Park, R. Terawaki, Y. Watanabe, T. Yamada, und T. Munakata, *Surf. Sci.* **649**, 7 (2016).
- [264] W. Chen, H. Huang, A. Thye, und S. Wee, *Chem. Commun.* **36**, 4276 (2008).
- [265] J. D. Thrower, E. E. Friis, A. L. Skov, L. Nilsson, M. Andersen, L. Ferrighi, B. Jørgensen, S. Baouche, R. Balog, B. Hammer, und L. Hornekær, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13520 (2013).
- [266] J. Björk, F. Hanke, C.-A. Palma, P. Samori, M. Cecchini, und M. Persson, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3407 (2010).
- [267] T. S. Totton, A. J. Misquitta, und M. Kraft, *Chem. Phys. Lett.* **510**, 154 (2011).
- [268] L. A. Girifalco und R. A. Lad, *J. Chem. Phys.* **25**, 693 (1956).
- [269] W. Zhang, Z. Chen, B. Yang, X.-Y. Wang, R. Berger, A. Narita, G. B. Barin, P. Ruffieux, R. Fasel, X. Feng, H. J. Räder, und K. Müllen, *Anal. Chem.* **89**, 7485 (2017).
- [270] C. Paris, M. Alcamí, F. Martín, und S. Díaz-Tendero, *J. Chem. Phys.* **140**, 204307 (2014).
- [271] H. Horai, M. Arita, S. Kanaya, Y. Nihei, T. Ikeda, K. Suwa, Y. Ojima, K. Tanaka, S. Tanaka, K. Aoshima, Y. Oda, Y. Kakazu, M. Kusano, T. Tohge, F. Matsuda, Y. Sawada, M. Y. Hirai, H. Nakanishi, K. Ikeda, N. Akimoto, T. Maoka, H. Takahashi, T. Ara, N. Sakurai, H. Suzuki, D. Shibata, S. Neumann, T. Iida, K. Tanaka, K. Funatsu, F. Matsuura, T. Soga, R. Taguchi, K. Saito, und T. Nishioka, *J. Mass. Spectrom.* **45**, 703 (2010).
- [272] M. Zander und W. Franke, *Chem. Ber.* **91**, 2794 (1958).
- [273] J. Park und M. Yan, *Acc. Chem. Res.* **46**, 181 (2013).

- [274] N. Pavlicek, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, und L. Gross, *Nature Chem.* **7**, 623 (2015).
- [275] L. B. Roberson, J. Kowalik, L. M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming, und C. Wilkins, *JACS* **127**, 3069 (2005).
- [276] Y. Ishii, H. Song, H. Kato, M. Takatori, und S. Kawasaki, *Nanoscale* **4**, 6553 (2012).
- [277] T. Hayakawa, Y. Ishii, und S. Kawasaki, *RSC Adv.* **6**, 22069 (2016).
- [278] L. Staudenmaier, *Ber. dt. chem. Ges.* **31**, 1481 (1898).
- [279] J.-L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, und R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 176101 (2006).
- [280] S. Kwon, E.-S. Lee, H. Seo, K.-J. Jeon, C. Hwang, Y.-H. Kim, und J. Y. Park, *Surf. Sci.* **612**, 37 (2013).
- [281] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, und M. Chhowalla, *Nature Chem.* **2**, 1015 (2010).
- [282] L. B. Casabianca, M. A. Shaibat, W. W. Cai, S. Park, R. Piner, R. S. Ruoff, und Y. Ishii, *JACS* **132**, 5672 (2010).
- [283] J. Jung, H. Lim, J. Oh, und Y. Kim, *JACS* **136**, 8528 (2014).
- [284] Y. Dai, S. Ni, Z. Li, und J. Yang, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 405301 (2013).
- [285] J. Ito, J. Nakamura, und A. Natori, *J. Appl. Phys.* **103**, 113712 (2008).
- [286] V. Morón, P. Gamallo, und R. Sayós, *Theor. Chem. Acc.* **128**, 683 (2011).
- [287] Z. Dohnalek, in *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, DPG-Frühjahrstagung 2017 der Sektion Kondensierte Materie* (Deutsche Physikalische Gesellschaft, Bad Honnef, 2017), p. O93.1.
- [288] F. Mehmood, R. Pachter, W. Lu, und J. J. Boeckl, *J. Phys. Chem. C* **117**, 10366 (2013).
- [289] Q. Gu, G. Wen, Y. Ding, K.-H. Wu, C. Chen, und D. Su, *Green Chem.* **19**, 1175 (2017).
- [290] Y.-F. Li, M.-Q. Guo, S.-F. Yin, L. Chen, Y.-B. Zhou, R.-H. Qiu, und C.-T. Au, *Carbon* **55**, 269 (2013).
- [291] A. Barinov, O. B. Malcioğlu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio, und M. Kiskinova, *J. Phys. Chem. C* **113**, 9009 (2009).
- [292] M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J.-S. McEwen, und M. Garcia-Perez, *Carbon* **110**, 155 (2016).
- [293] R. Larciprete, P. Lacovig, S. Gardonio, A. Baraldi, und S. Lizzit, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9900 (2012).

- [294] J. M. Carlsson, F. Hanke, S. Linic, und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166104 (2009).
- [295] A. Böttcher, M. Heil, N. Stürzl, S. S. Jester, S. Malik, F. Pérez-Willard, P. Brenner, D. Gerthsen, und M. M. Kappes, *Nanotechnology* **17**, 5889 (2006).
- [296] S. Cazaux, L. Boschman, N. Rougeau, G. Reitsma, R. Hoekstra, D. Teillet-Billy, S. Morisset, M. Spaans, und T. Schlathölter, *Sci. Rep.* **6**, 19835 (2016).
- [297] F. Zasada, W. Piskorz, P. Stelmachowski, P. Legutko, A. Kotarba, und Z. Sojka, *J. Phys. Chem. C* **119**, 6568 (2015).
- [298] Y.-F. Li, M.-Q. Guo, S.-F. Yin, L. Chen, Y.-B. Zhou, R.-H. Qiu, und C.-T. Au, *Carbon* **55**, 269 (2013).
- [299] H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, und N. Ono, *Chem. Eur. J.* **11**, 6212 (2005).
- [300] E. Clar und F. John, *Ber. dt. chem. Ges.* **62**, 3021 (1929).
- [301] S. Sinha, C.-H. Wang, M. Mukherjee, T. Mukherjee, und Y.-W. Yang, *Langmuir* **30**, 15433 (2014).
- [302] M. Kytka, A. Gerlach, F. Schreiber, und J. Kováč, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131911 (2007).
- [303] H. Ulbricht, G. Moos, und T. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095501 (2003).
- [304] G. Otero, G. Biddau, C. Sanchez-Sanchez, R. Caillard, M. F. Lopez, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Mendez, A. M. Echarvarren, R. Perez, B. Gomez-Lor, und J. A. Martin-Gago, *Nature* **454**, 865 (2008).
- [305] M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, und L. T. Scott, *Science* **294**, 828 (2001).
- [306] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, und A. de Meijere, *Science* **295**, 1500 (2002).
- [307] M. A. Kabdulov, K. Y. Amsharov, und M. Jansen, *Tetrahedron* **66**, 8587 (2010).
- [308] M. A. Kabdulov, M. Jansen, und K. Y. Amsharov, *Chem. Eur. J.* **19**, 17262 (2013).
- [309] J.-F. Greisch, K. Y. Amsharov, J. Weippert, P. Weis, A. Böttcher, und M. M. Kappes, *JACS* **138**, 11254 (2016).
- [310] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [311] M. J. Plater, *Tetrahedron Lett.* **35**, 6147 (1994).
- [312] P. Gerstel, S. Klumpp, F. Hennrich, O. Altintas, T. R. Eaton, M. Mayor, C. Barner-Kowollik, und M. M. Kappes, *Polym. Chem.* **3**, 1966 (2012).
- [313] B. Gao, J. Jiang, Z. Wu, und Y. Luo, *J. Chem. Phys.* **128**, 084707 (2008).

Literaturverzeichnis

- [314] E. Maccallini, T. Tsoufis, A. Policicchio, S. L. Rosa, T. Caruso, G. Chiarello, E. Colavita, V. Formoso, D. Gournis, und R. G. Agostino, *Carbon* **48**, 3434 (2010).
- [315] A. A. Kane, A. C. Ford, A. Nissen, K. L. Krafcik, und F. Léonard, *ACS Nano* **8**, 2477 (2014).
- [316] M. V. Kharlamova, C. Kramberger, M. Sauer, K. Yanagi, und T. Pichler, *Phys. Status Solidi B* **252**, 2512 (2015).
- [317] K. Yanagi, H. Udoguchi, S. Sagitani, Y. Oshima, T. Takenobu, H. Kataura, T. Ishida, K. Matsuda, und Y. Maniwa, *ACS Nano* **4**, 4027 (2010).
- [318] S. Klumpp, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2015.
- [319] N. Berton, F. Lemasson, A. Poschlad, V. Meded, F. Tristram, W. Wenzel, F. Hennrich, M. M. Kappes, und M. Mayor, *Small* **10**, 360 (2014).
- [320] P. Gerstel, S. Klumpp, F. Hennrich, A. Poschlad, V. Meded, E. Blasco, W. Wenzel, M. M. Kappes, und C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* **3**, 10 (2014).
- [321] B. Schleich, D. Schmeisser, und W. Göpel, *Surf. Sci.* **191**, 367 (1987).
- [322] X. Sun, Y.-k. Yang, und F. Lu, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 833 (1997).
- [323] J. Finster, E.-D. Klinkenberg, J. Heeg, und W. Braun, *Vacuum* **41**, 1586 (1990).
- [324] A. Baraldi, V. Dhanak, M. Kiskinova, und R. Rosei, *Appl. Surf. Sci.* **78**, 445 (1994).
- [325] F. Lemasson, J. Tittmann, F. Hennrich, N. Sturzl, S. Malik, M. M. Kappes, und M. Mayor, *Chem. Commun.* **47**, 7428 (2011).
- [326] P. B. Selvasundaram, F. Hennrich, und M. M. Kappes (unpublished).
- [327] D. Löffler, P. Weis, S. Malik, A. Böttcher, und M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **77**, 155405 (2008).
- [328] P. Zhou, K.-A. Wang, Y. Wang, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, und R. A. Jishi, *Phys. Rev. B* **46**, 2595 (1992).

Betreute Studienarbeiten

Im Zuge der Experimente für diese Dissertation wurden an der Apparatur mehrere Bachelorarbeiten und eine Vertieferarbeit angefertigt, aus denen zum Teil Ergebnisse in diese Arbeit eingeflossen sind:

- BA1 Chris Arnold: Adsorption und Desorption der molekularen Fragmente der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe; enthält sämtliche AFS-Experimente
- BA2 Vincent Gewiese: Adsorption und Desorption von Coronen auf und von funktionalisierten HOPG-Oberflächen; enthält die frühesten Experimente zur Coronen-Monolagenoxidation und zur C_{60} -Präoxidation
- BA3 Philipp Huber: Deposition und Oxidation von Rubrenmolekülen auf HOPG; enthält alle Experimente zum Rubren-Mutterion
- BA4 Julian Bachmann: Aktivierung der Dimerisierung von Coronen auf Oberflächen; enthält Reproduktionsmessungen und TWIMS-Experimente zu Coronendimeren
- BA5 Lea Hohmann: Sublimationsverhalten dünner non-IPR-Fullerenfilme; enthält die systematische Studie zu Fullerendimerbindungsenergien
- VT Jakob Hauns: Oligomerisierung und Oxidation dünner Pentacen-Filme auf HOPG-Oberfläche; enthält fast alle Pentacenexperimente bis auf höhere Oligomere

Veröffentlichungen

1. Seyithan Ulas, Jürgen Weippert, Konstantin Amsharov, Martin Jansen, Monica L. Pop, Mircea Dudea, Dmitry Strelnikov, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: Thermal Decomposition of the Fullerene Precursor $C_{60}H_{21}F_9$ Deposited on Graphite, *J. Phys. Chem. C* **294**, 7308-7318 (2015).
2. Simone Conti, Maria G. del Rosso, Artur Ciesielski, Jürgen Weippert, Artur Böttcher, Yuyoung Shin, Georgian Melinte, Ovidiu Ersen, Cinzia Casiraghi, Xinliang Feng, Klaus Müllen, Manfred M. Kappes, Paolo Samori und Marco Cecchini: Perchlorination of Coronene Enhances its Propensity for Self-Assembly on Graphene, *ChemPhysChem* **17**, 352-357 (2016).
3. Jean-François Greisch, Konstantin Yu. Amsharov, Jürgen Weippert, Patrick Weis, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: From Planar to Cage in 15 Easy Steps: Resolving the $C_{60}H_{21}F_9^- \rightarrow C_{60}$ Transformation by Ion Mobility Mass Spectrometry, *JACS.* **35**, 11256-11263 (2016).
4. Seyithan Ulaş, Jürgen Weippert, Sharali Malik, Bastian Kern, Dmitry Strelnikov, Matteo Amati, Luca Gregoratti, Maya Kiskinova, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: High-Temperature Cs_xC_{58} Fullerides, in Vorbereitung.
5. Jürgen Weippert, Seyithan Ulaş, Dmitry Strelnikov, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: Sublimable Coronene Oxides as Tailored Nano-GOs, in Vorbereitung.
6. Jürgen Weippert, Vincent Gewiese, Seyithan Ulaş, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: An oxidized Graphite surface mediates the Coronene conversion into Lactones, in Vorbereitung.
7. Jürgen Weippert, Philipp Huber, Jakob Hauns, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: A comparative study of the direct and surface-mediated oxidation of large PAHs, in Vorbereitung.
8. Jürgen Weippert, Julian Bachmann, Jakob Hauns, Artur Böttcher and Manfred M. Kappes: Determination of the graphite interlayer cohesion energy from PAH-HOPG binding energies, in Vorbereitung
9. Jürgen Weippert, Julian Bachmann, Jean-Francois Greisch, Lukas Gerhard, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: Fragmentation-enabled dimerization of PAHs, in Vorbereitung.
10. Jürgen Weippert, Lea Hohmann, Artur Böttcher und Manfred M. Kappes: Sublimation of non-IPR fullerene dimers, in Vorbereitung.

Danksagungen

Das Zustandekommen dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung von vielen Seiten nicht möglich gewesen. Insbesondere möchte ich mich bedanken bei:

- Prof. Dr. Manfred M. Kappes für die interessante Themenstellung und die Begleitung der Arbeit im Hintergrund
- PD Dr. Artur Böttcher, und zwar trotz seiner expliziten Aussage: „Komm bloß nicht auf die Idee, mich hier reinzuschreiben!“; also: danke für Einweisung, intensive Hilfe bei all den Umbau- und Reparaturarbeiten und all die Diskussionen. Jetzt habe ich mich trotzdem bedankt. So.
- Dr. Seyithan Ulaş für die ausführliche Einweisung und Begleitung während der ersten Monate an der DEPO I
- Holger Halberstadt und Klaus Stree für Reparaturen und Weiterentwicklung der Messelektronik
- Dieter Waltz und dem Team der feinmechanischen Werkstatt für die schnelle und flexible Ausführung mechanischer Arbeiten
- Sebastian Kleinhans und Frank Imhoff für die zügige Beseitigung von IT-Problemen
- Dr. Dmitry Strelnikov für Aushilfe bei Materialengpässen, hilfreiche Bürodiskussionen, Turbomole- und L^AT_EX-Hinweise
- PD Dr. Patrick Weis für Beratung in massenspektrometrischen Fragen
- Dr. Jean-Francois Greisch für die Begleitung der TWIMS-Messzeiten
- Dr. Stefanie Klumpp und Dr. Frank Hennrich für die Präparation der SWCNT-Proben
- Ayla Schulz und Tobias Rother für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen
- Chris Arnold, Vincent Gewiese, Philipp Huber, Julian Bachmann, Lea Hohmann und Jakob Hauns für ihre tatkräftige Mitarbeit an der DEPO I
- allen weiteren Kollegen für die konstruktive Arbeitsatmosphäre
- den Arbeitsgruppen um Prof. Dr. Konstantin Amsharov (Universität Erlangen-Nürnberg) und Dr. Akimitsu Narita (Max Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) für die Synthesen der untersuchten PAKs
- besonders meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung.