



Oliver Siegfried Senftleben (Autor)
Elektrische Nanobauelemente auf Basis von C₆₀-Fullerenen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/897>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 2

2. Allgemeine Grundlagen

Das folgende Kapitel soll dem Leser einen kurzen Überblick über die grundlegenden Eigenschaften der C_{60} -Buckminsterfullerene geben. Anschließend sollen einige quantenmechanische Phänomene, wie sie bei Quantenpunkten (Nanodots) zu erwarten sind, kurz erläutert werden und abschließend werden ausgehend von der konventionellen Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Struktur, wie sie ausführlich in [SZE81] oder [NIC03] beschrieben ist, die grundlegenden Konzepte nicht flüchtiger, ladungsbasierter Speicher – sogenannter Flash Speicher – kurz erklärt.

2.1 Fullerene

Die Entdeckung des C_{60} Fulleren im Jahre 1985 durch Kroto et al. [KRO85] zog in den Folgejahren einen wahren Forschungsboom auf dem Gebiet der Fullerene nach sich und führte im Jahre 1996 zur Vergabe des Chemie Nobelpreises zu je einem Drittel an R.F. Curl [CUR91], H.W. Kroto [KRO96] und R.E. Smalley. Auch wenn Osawa [OSA71] bereits 1970 theoretisch die Stabilität des Moleküls vorhergesagt hatte, blieb dieser jedoch bei der Vergabe des Nobelpreises unberücksichtigt.

Die ursprüngliche Intention der Experimente von Kroto war es, ein tieferes Verständnis für die Mechanismen zu erlangen, die bei der Bildung langkettiger Kohlenstoffmoleküle unter extremen Bedingungen, wie sie in Sternatmosphären vorherrschen können, stattfinden. Hierzu wurde Graphit mittels Laserablation unter Heliumatmosphäre verdampft und anschließend mittels TOF⁷-Massenspektrometrie analysiert. Hierbei zeigte sich ein dominanter Peak bei der 60-fachen Kohlenstoffmasse, den Kroto durch ein abgeschlossenes System von Sechsecken zu erklären versuchte. Dabei erinnerte er sich an den US-amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller (1895-1983), dessen kugelförmige Kuppeln durch regelmäßige Fünf- und Sechsecke aufgebaut waren. Die durch die eingebauten Fünfecke hervorgerufene Krümmung von Fullers Kuppeln mün-

⁷ Time-Of-Flight

dete schließlich in der Entdeckung des symmetrischsten bisher bekannten Moleküls – dem C_{60} -Fulleren. Zu Ehren von Buckminster Fuller werden alle lediglich aus Fünf- und Sechsecken aufgebauten, geschlossenen Kohlenstoffverbindungen als Fullerene und das C_{60} -Molekül aufgrund seiner Ähnlichkeit mit der Struktur eines Fußballs als „Buckyball“ bezeichnet.

Mit der ursprünglich von Kroto verwendeten Methode der Laserablation konnten nur sehr geringe Mengen an Fullerenen gewonnen werden. Daher stellt die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung der Fullerene von Krätschmer et al. [KRÄ90] im Jahre 1989 einen weiteren Meilenstein in der Fullerenforschung dar. Hierzu wurde durch resistives Heizen von Graphitelektroden in Heliumatmosphäre C_{60} -haltiger Ruß hergestellt, aus dem die Fullerene durch Lösen in Benzol und anschließender Sublimation separiert werden konnten und es somit möglich wurde, diese in großtechnischen Mengen herzustellen. Eine Übersicht über aktuelle Marktpreise ist beispielsweise bei der Firma BuckyUSA⁸ zu finden.

Abwandlungen der klassischen Fullerene durch Einbringen eines Fremdatoms in den Käfig werden als endohedrale Fullerene bezeichnet, bei denen sich die Schreibweise $X@C_n$ durchgesetzt hat. Fullerene, bei denen ein Kohlenstoffatom substitutionell durch ein Fremdatom ersetzt wird, bezeichnet man als substitutionell dotierte Fullerene und kürzt dies mit XC_{n-1} ab. Durch additives Anbringen eines Fremdatoms an eine der Doppelbindungen erzeugte Fullerene bezeichnet man als exohedrale Fullerene, die mit XC_n bezeichnet werden.

Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch ausschließlich das C_{60} -Fulleren eingesetzt wurde, soll sich der nachfolgende Überblick über die geometrische und elektronische Struktur auch nur hierauf beziehen. Höhere Fullerene werden z. B. von Dresselhaus [DRE95] beschrieben. Des Weiteren sollen die fundamentalen Eigenschaften der C_{60} unter Temperatureinfluss sowie der C_{60} -Kristall als Sonderform eines aus C_{60} -Molekülen aufgebauten Kristalls behandelt werden.

2.1.1 Geometrische Struktur von C_{60}

Geometrisch gesehen handelt es sich bei C_{60} um einen abgestumpften Ikosaeder (Archimedischer Körper⁹), in dessen Ecken sich je ein Kohlenstoffatom befindet [KOR93]. Das Molekül ist damit aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken aufgebaut, wobei aneinandergrenzende Sechsecke jeweils eine C=C Doppelbindung besitzen, wohingegen sich zwischen Fünf- und Sechseck nur eine C-C Einfachbindung befindet. Im Gegensatz

⁸ BuckyUSA, 9402 Alberene Dr. Houston, Texas 77074, USA, sales@buckyusa.com

⁹ Archimedische Körper sind symmetrisch aus einer bestimmten Anzahl regelmäßiger Vielecke aufgebaut und sind bezüglich ihrer Ecken ununterscheidbar

zum klassischen Ikosaeder, bei dem alle Seiten gleich lang sind, sind die Bindungslängen, wie in Tabelle 2.1 dargestellt, im Falle von C_{60} unterschiedlich lang.

Tabelle 2.1: Übersicht einiger physikalischer Konstanten des C_{60} Moleküls. Die Werte sind im Wesentlichen aus [DRE95] übernommen.

Physikalische Größe	Wert	Referenz
C-C Abstand	1,44 Å	[DAV91]
C-C Bindungslänge (Fünfeck)	1,46 Å	[JOH90]
C-C Bindungslänge (Sechseck)	1,40 Å	[JOH90]
Durchschnittlicher Moleküldurchmesser	7,10 Å	[JOH92]
Dicke der C_{60} -Schale	3,35 Å	[DRE95]
Äußerer Moleküldurchmesser	10,34 Å	-
Trägheitsmoment I	$1,0 \cdot 10^{-43} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$	[CHR94]
Volumen pro C_{60}	$1,87 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$	-
Zahl der Fünfecke	12	-
Zahl der Sechsecke	20	-
Bindungsenergie pro Atom E_B	7,40 eV	[SAI91]
Bildungsenthalpie (für 1g C Atome)	10,16 eV	[BEC92]
Elektronenaffinität E_A	$2,65 \pm 0,05 \text{ eV}$	[LIC91]
1. Ionisationspotential I_p	7,58 eV	[VRI92]
2. Ionisationspotential	11,5 eV	[STE92]
Optische Absorptionskante	1,65 eV	[BEC92]

Abbildung 2.1 zeigt den geometrischen Aufbau des Moleküls mit seinen 60 Kohlenstoffatomen. Der äußere Moleküldurchmesser wird mit 10,34 Å angegeben. Beim C_{60} -Kristall reduziert sich der C_{60} - C_{60} Abstand nach Stephens [STE91] auf 10,02 Å. Die Länge der C=C Doppelbindung beträgt 1,40 Å, während die der C-C Einfachbindung 1,46 Å beträgt [JOH90].

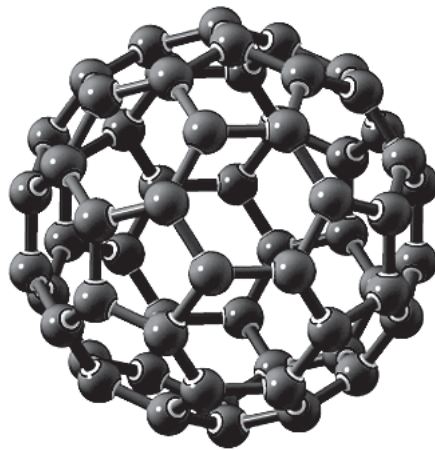


Abbildung 2.1: Geometrische Struktur des C₆₀-Molekül, das aus 12 regelmäßigen Fünf- und 20 regelmäßigen Sechsecken aufgebaut ist. Oft wird es aufgrund seiner Ähnlichkeit mit einem Fußball auch als Buckyball bezeichnet.

2.1.2 Elektronische Struktur von C₆₀

Die elektronische Struktur des C₆₀-Moleküls wird durch seine 360 Elektronen bestimmt, wovon jedoch nur die 240 Hüllenelektronen an der Bindung beteiligt sind. Jedes Kohlenstoffatom besitzt dabei zwei Einfachbindungen an den Kanten zwischen Fünf- und Sechseck sowie zwei Doppelbindungen zwischen den Sechsecken. Vom Bindungscharakter her kann die Bindung als eine Mischung von sp₂- und sp₃-Hybridisierung, wie sie in Graphit bzw. Diamant vorkommen, angesehen werden. Der sp₂-Charakter überwiegt jedoch und bildet für 180 der 240 Hüllenelektronen die 90 σ-Bindungen, die übrigen 60 Elektronen bilden ein delokalisiertes, schwächer gebundenes π-Bindungssystem.

Abbildung 2.2 zeigt die nach dem Hückel-Verfahren (HMO¹⁰) berechneten Molekülorbitale [HAD86] dieses π-Bindungssystems. Zur Bestimmung der elektronischen Zustände werden die Elektronen hierzu gleichmäßig nach dem Pauli-Prinzip nach verschiedenen Werten der Drehimpulsquantenzahl l auf eine Kugelschale verteilt. Dabei erhält man für die Magnetquantenzahl die Zustände $m_l = \pm l, \dots, 0$ und somit eine $(2l+1)$ -fache Entartung jedes l -Zustandes. Jeder dieser Zustände kann mit zwei Elektronen des Spins $s = \pm 1/2$ besetzt werden. Damit ergeben sich bis einschließlich $l=4$ insgesamt $2+6+10+14+18=50$ Elektronen und somit verbleiben noch 10 Elektronen für die restlichen 22 Zustände ($l=5$), was energetisch unvorteilhaft wäre und aus der zu stark vereinfachenden Kugelsymmetrie herrührt. Die Berücksichtigung der Ikosaeder-Symmetrie spaltet das $l=5$ Niveau in die Zustände H_u, T_{1u} und T_{2u} auf. Der energetisch tiefste fünf-fach entartete Zustand H_u wird dabei mit den restlichen 10 π-Elektronen aufgefüllt und

¹⁰ Hückel Molecular Orbital

bildet somit das HOMO¹¹ des Moleküls, während der energetisch niedrigste, nicht besetzte Zustand T_{1u} das LUMO¹² des Moleküls bildet.

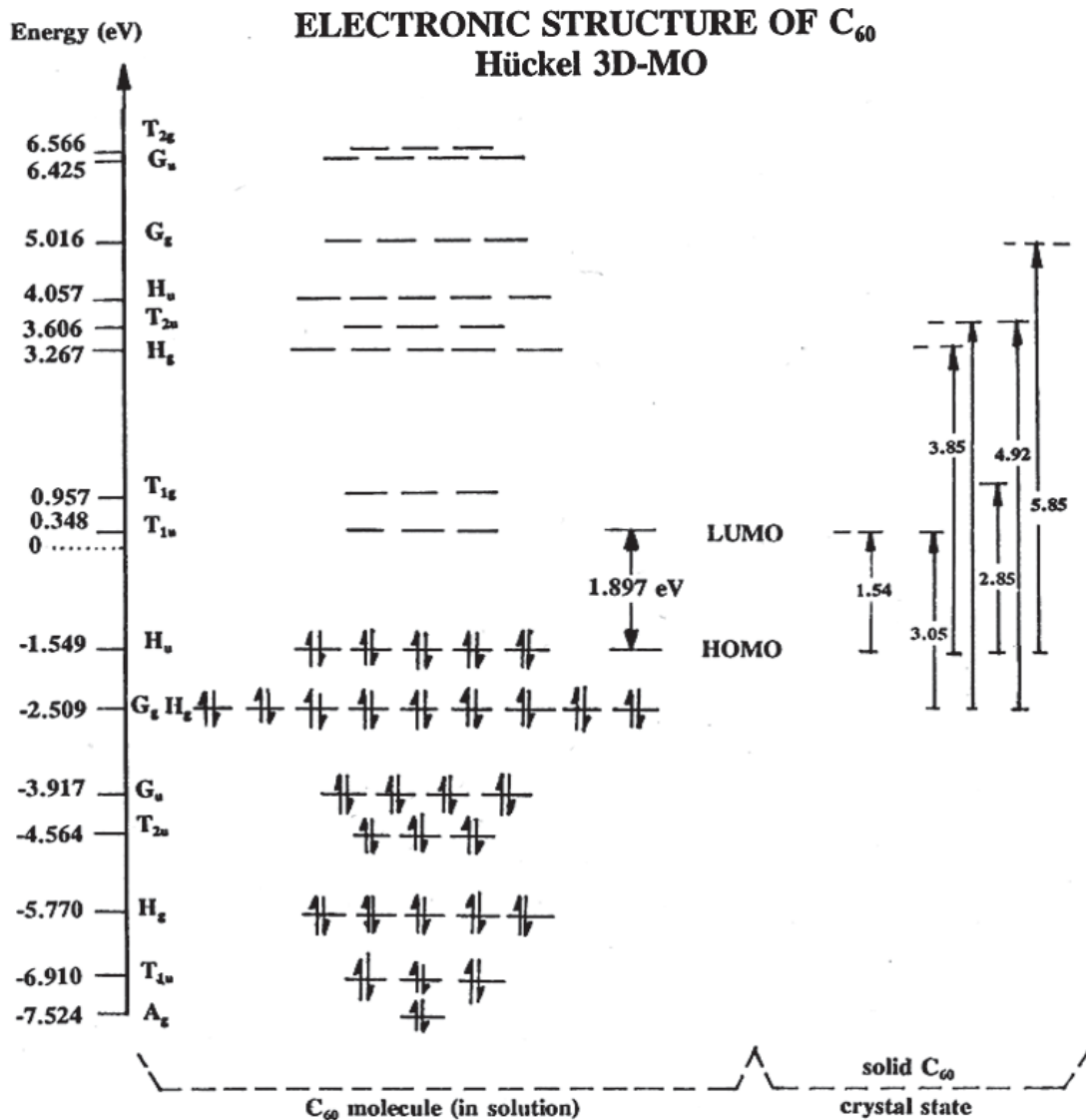


Abbildung 2.2: Molekülorbitale von C₆₀ berechnet nach dem Hückel-Verfahren für gelöstes C₆₀ (links) und für den C₆₀-Kristall (rechts) [KOR93]

Die Diskrepanz zwischen dem 1. Ionisationspotential $I_p=7,58$ eV und Elektronenaffinität $E_a=2,65$ eV deutet darauf hin, dass C₆₀ eher zur Elektronenaufnahme als zur -abgabe tendiert [DRE95].

¹¹ Highest Occupied Molecular Orbital

¹² Lowest Unoccupied Molecular Orbital

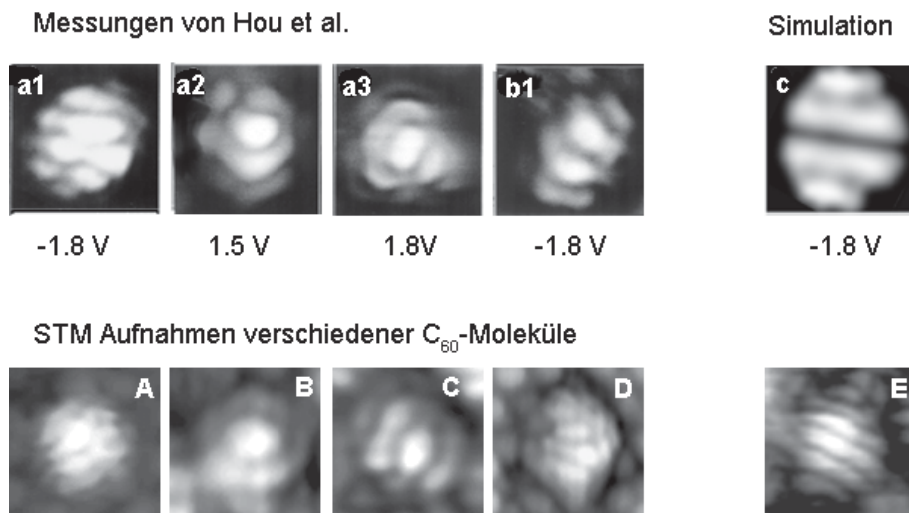


Abbildung 2.3: Ausgewählte STM Aufnahmen des C_{60} -Moleküls bei verschiedenen Probenpotentialen nach Hou et al. [HOU99] (a1-b3) sowie eine Simulation bei $V_S = -1,8\text{V}$ (c) und Aufnahmen, die im Rahmen dieser Arbeit bei verschiedenen Probenpotentialen entstanden sind (A-E)

Abbildung 2.3 zeigt die elektronische Struktur der C_{60} aufgenommen mit dem Rastertunnelmikroskop. Im oberen Teil sind ausgewählte STM-Aufnahmen von Hou et al. [HOU99] für verschiedene Probenpotentialen V_S (a1-b3) sowie eine Simulation für $V_S = -1,8\text{ V}$ (c) Bildern gegenübergestellt, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden (A-E). Die interne Struktur der C_{60} erlaubt es daher, Rückschlüsse auf deren Orientierung bezüglich des Untergrundes zu machen. Ähnliche Untersuchungen wurden von Lu et al. [LUX03] auf Ag(100) veröffentlicht und später mit Hilfe von ortsaufgelöster Rastertunnelspektroskopie bestätigt [LUX04].

Abbildung 2.4 zeigt eine Rastertunnelspektroskopiemessung (STS¹³) an einem C_{60} auf Si(100)-2x1. Im unteren Teil der Abbildung ist die IV-Charakteristik in halblogarithmischer Darstellung gegen das Probenpotential V_S aufgetragen, die an der im STM-Bild aufgenommenen Stelle durchgeführt wurde. Im oberen Teil ist das abgeleitete Spektrum normiert auf das Verhältnis von Strom und Spannung aufgetragen, was in erster Näherung der lokalen Zustandsdichte (LDOS¹⁴) entspricht. Zusätzlich sind noch das HOMO h_u bei ca. $V_S = -0,8\text{ V}$ sowie das LUMO t_{1u} bei $V_S = 1,1\text{ V}$ eingezeichnet. Diese Messungen decken sich sehr gut mit den von Yao et al. [YAO96] an C_{60} auf Si(111) und von Dunn et al. [DUN02] an C_{60} auf Si(100) veröffentlichten Messungen.

¹³ Scanning Tunneling Spectroscopy

¹⁴ Local Density of States