

# **Molekulare Spintronik mit endohedralen Fullerenen: Anordnung und Spindetektion**



Im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

Kati Hübener

Juli 2008



Diese Dissertation entstand in der Arbeitsgruppe von Dr. Wolfgang Harneit am Institut für Experimentalphysik der Freien Universität Berlin in Kooperation mit der Abteilung SE2 des Hahn-Meitner-Institutes Berlin unter der Leitung von M. Ch. Lux-Steiner.

Berlin, Juli 2008

Direkter Betreuer: Dr. Wolfgang Harneit

Gutachter: Prof. Dr. R. Bittl

Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner

Tag der mündlichen Prüfung: 15.10.2008



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Eindimensionale Nanostrukturen eines Fullerenaddukts auf Graphit</b>	<b>16</b>
2.1	Vom C <sub>60</sub> Fußball zum C <sub>60</sub> Federball	17
2.2	Synthese und Charakterisierung des Fullerenaddukts C <sub>60</sub> (Biphenyl) <sub>5</sub> H	18
2.3	Diskussion der chemischen Funktionalisierung	25
2.4	Beobachtung des Selbstorganisationsprozesses von C <sub>60</sub> (Biphenyl) <sub>5</sub> H mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)	26
2.4.1	Strukturbildung und Manipulation der C <sub>60</sub> (Biphenyl) <sub>5</sub> H -Moleküle aus hoch konzentrierter Toluollösung	27
2.4.2	In situ Beobachtung des Wachstums eindimensionaler Fullerenketten	30
2.4.3	Strukturbildung und Manipulation der C <sub>60</sub> (Biphenyl) <sub>5</sub> H-Moleküle aus niedrig konzentrierter Toluollösung	33
2.4.4	In situ Beobachtung des Wachstums eindimensionaler Gräben	35
2.5	Diskussion der Strukturbildung	38
2.6	Zusammenfassung	40
<b>3</b>	<b>Flächenselektive Deposition von Fullerenclustern auf nanostrukturiertem Silizium</b>	<b>42</b>
3.1	Grundlagen der lokalen anodischen Oxidation zur Strukturierung von Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop	43
3.1.1	Die lokale anodische Oxidation mit dem Rasterkraftmikroskop	43
3.1.2	Literaturüberblick über flächenselektive Deposition auf nanostrukturierten Oberflächen	46
3.2	Präparation und Strukturierung von Siliziumoberflächen und C <sub>60</sub> Deposition	47
3.2.1	Präparation von oxidierten und H-terminierten Siliziumoberflächen geringer Rauigkeit	47
3.2.2	Erzeugung von Siliziumoxid-Nanostrukturen auf der Siliziumoberfläche mit dem LAO –Verfahren	50
3.2.3	Deposition der Fullerene mit Hilfe eines Meinhard Zerstäubers	55
3.3	Untersuchung der Anordnung kleiner C <sub>60</sub> Cluster auf vorstrukturiertem Silizium mit dem Rasterkraftmikroskop	58
3.3.1	Flächenselektive Deposition und Richtungsabhängigkeit	58
3.3.2	Einfluss von Höhe und Breite der Siliziumoxidstrukturen auf die Anordnung der C <sub>60</sub> Cluster	61
3.3.3	Anordnung von C <sub>60</sub> Clustern auf H –terminiertem Silizium	64
3.3.4	Einfluss der Molekül-Substrat Wechselwirkung auf den Anordnungsprozess	65
3.4	Diskussion der Anordnung	66
3.5	Zusammenfassung	69

<b>4</b>	<b>Gepulste elektrisch detektierte magnetische Resonanz an Fullerenfilmen</b>	<b>70</b>
4.1	Grundlagen	71
4.1.1	Entwicklung der elektrisch detektierten magnetischen Resonanz (EDMR)	71
4.1.2	Elektronische Eigenschaften von C <sub>60</sub>	72
4.1.3	Literaturüberblick zur EDMR an C <sub>60</sub> Filmen	73
4.1.4	Dynamisches Modell zur spinabhängigen Rekombination von Ladungsträgern	75
4.2	Präparation und Charakterisierung der Proben	83
4.3	Experimentelle Ergebnisse zur gepulsten EDMR an C <sub>60</sub> Filmen	87
4.3.1	Details zum Versuchsaufbau	87
4.3.2	Transiente Photostrommessungen nach der Einstrahlung resonanter Mikrowellenpulse	88
4.3.3	Messung von Rabioszillationen	90
4.4	Diskussion	92
4.5	Zusammenfassung	95
<b>5</b>	<b>Optisch detektierte magnetische Resonanz an NV-Zentren in Diamant</b>	<b>98</b>
5.1	Grundlagen	99
5.1.1	Entwicklung der optisch detektierten magnetischen Resonanz	99
5.1.2	Das NV <sup>-</sup> -Zentrum im Diamant – Vorkommen, Struktur und optische Eigenschaften	100
5.1.3	Optisch detektierte magnetische Resonanz an NV <sup>-</sup> -Zentren in Diamant	101
5.1.4	Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie	104
5.2	Präparation und Charakterisierung der Proben	107
5.3	Aufbau eines ODMR Messplatzes	112
5.3.1	Der optische Teil des ODMR-Messplatzes	113
5.3.2	Integration der Mikrowellenkomponenten	114
5.4	Experimentelle Ergebnisse	116
5.4.1	Abbildung der Fluoreszenz von NV <sup>-</sup> -Zentren in Diamantnanokristalliten	116
5.4.2	ODMR an NV <sup>-</sup> -Zentren in Nanodiamanten	118
5.4.3	Experimentelle Ergebnisse zur Kopplung des Spins des NV <sup>-</sup> -Zentrums an den Spin der endohedralen Fullerene	121
5.5	Diskussion	124
5.6	Zusammenfassung	131
<b>6</b>	<b>Präparation und Strukturierung von H-terminierten Diamantoberflächen</b>	<b>134</b>
6.1	Präparation der H-terminierten Diamantoberfläche	134
6.2	Experimentelle Ergebnisse zur lokalen anodischen Oxidation auf Diamant	137
6.2.1	Generation von Nanostrukturen mit einer Pt/Cr beschichteten AFM-Spitze	137
6.2.2	Generation von Nanostrukturen mit einer Silizium-AFM-Spitze	139
6.2.3	Erzeugung von Gräben und Löchern im Diamant	140
6.3	Diskussion	141
6.4	Zusammenfassung	144

<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>146</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>158</b>



# 1 Einleitung

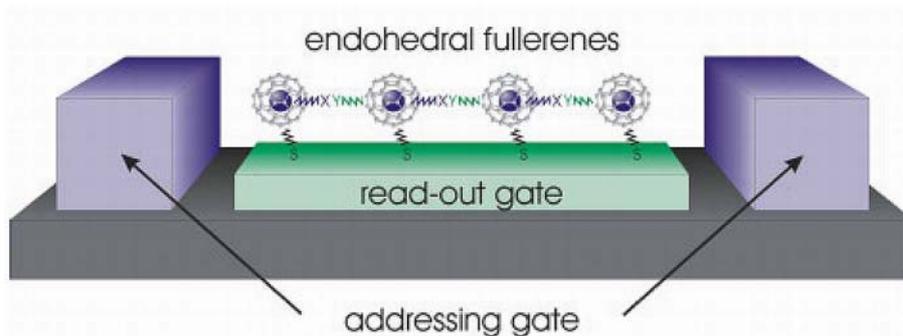
In den letzten Jahren stieg das Interesse an dem Forschungsgebiet der molekularen Elektronik stark an [1]. Hier wird versucht, die in der Halbleiterindustrie verwendeten anorganischen Standardmaterialien durch organische Materialien zu ersetzen. Ein wesentlicher Vorteil dieser Materialien ist, dass sie im allgemeinen durch kostengünstigere chemische Prozesse hergestellt bzw. mittels energiesparender Niedrigtemperaturprozesse auf Oberflächen aufgebracht werden können. Zudem existieren in diesem Feld nahezu endlose Möglichkeiten, neuartige Moleküle mit funktionalen Gruppen zur Steuerung der elektronischen und optischen Eigenschaften bzw. der Selbstorganisation der Moleküle auf Oberflächen zu synthetisieren. Damit bietet die molekulare Elektronik ein großes Potential zur Herstellung elektronischer Bauteile mit Größenordnungen bis auf die Nanometerskala.

Die Ausnutzung von Spinfreiheitsgraden in elektronischen Bauelementen ist Gegenstand des Forschungsgebiets der so genannten Spintronik (Spinelektronik) [1,2]. Der Elektronenspin ist z. B. für den Ferromagnetismus in Festkörpern verantwortlich und wird schon seit längerer Zeit zur Datenspeicherung in Computerfestplatten verwendet. Auch in der Halbleiterelektronik werden Bauelemente entwickelt, die auf dem Spin von Elektronen basieren. Ein Beispiel dafür sind so genannte „Spin valves“, welche aus zwei magnetischen Schichten und einer nichtmagnetischen Zwischenschicht bestehen. Der Stromfluss durch diese Bauteile hängt von der gegenseitigen Orientierung beider magnetischer Schichten ab, so dass sie sich wie Spinpolarisatoren bzw. Spinanalysatoren verhalten. Hier spielen quantenmechanische Phänomene anstelle von klassischen Gesetzen eine wichtige Rolle.

Auch bei der Realisierung von (oft Halbleiter-basierten) Quantencomputern kommt der Spintronik eine große Bedeutung zu. Anstelle von elektrischen Ladungen werden hier Spinzustände von einzelnen Elektronen für die Informationsverarbeitung ausgenutzt. Dabei spielt die Kohärenz von quantenmechanischen Zuständen eine entscheidende Rolle. Während klassische Information in Bits kodiert wird, verwendet man für die Einheit der quantenmechanischen Information den Ausdruck Qubit. Der wesentliche Unterschied eines Qubits zu einem klassischen Bit ist, dass ein quantenmechanisches Qubit sich nicht notwendigerweise im Zustand 0 oder 1 befinden muss. Möglich sind in diesem Fall beliebige Überlagerungen (Linearkombinationen) dieser Zustände. Dadurch könnten mit einem Quan-

tencomputer viele Rechenoperationen parallel ausgeführt werden, was zu einer erheblichen Steigerung der Rechenleistung führen würde.

Die Verschmelzung von molekularer Elektronik und Spintronik führte zur Begründung des modernen Zweiges der molekularen Spintronik [3]. Die Entwicklung von elektronischen Bauteilen auf der Basis von einem oder mehreren magnetischen Molekülen steht im Mittelpunkt dieses sehr modernen Forschungsgebietes. Spezielle in die Moleküle integrierbare Funktionen, wie durch Licht oder elektrische Felder induzierte Schaltprozesse, können hier ausgenutzt werden. Aufgrund ihrer langen Kohärenzzeiten eignen sich bestimmte Moleküle für den Einsatz als Qubits in Quantencomputern. Ein erstes Konzept für einen molekularen Festkörper-Quantencomputer wurde im Jahr 2002 von Harneit *et al.* [4,5] präsentiert. Eine Prinzipskizze dieses Quantencomputers, dessen zentrale Bausteine (Qubits) die endohedralen Fullerene  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  sind, ist in Abbildung 1.1 gezeigt.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des Konzepts für einen Festkörper-Quantencomputer basierend auf linearen Ketten endohedralem Fullerene [5]. Die Qubits des Quantencomputers sind in den Spinsystemen von endohedralen Stickstoff- bzw. Phosphoratomen kodiert. Eine Kopplung der Spins untereinander wird durch dipolare Kopplung zwischen benachbarten Elektronenspins realisiert. Zur Adressierung einzelner Spins innerhalb einer Fullerenkette (addressing gate) wird das System in einen starken Magnetfeldgradienten gebracht, der z.B. durch zwei parallele stromdurchflossene Mikrodrähte erzeugt wird. Die Realisierung quantenmechanischer Rechenoperationen erfolgt durch Manipulation der Spins mit resonanten Mikrowellenpulsen wie in der Elektronenspinresonanz. Ein geeigneter Auslesemechanismus (read-out gate) ist noch nicht gefunden und daher in diesem Bild nur symbolisch eingezeichnet.

Als Folge der halbgefüllten p-Schale der Stickstoff- bzw. Phosphoratome besitzen diese Moleküle einen Elektronenspin von  $S = \frac{3}{2}$ . Der atomare Charakter des Einschlussatoms bleibt aufgrund der perfekten Abschirmung durch den Fullerenkäfig erhalten. Im Gegensatz zu den Metallofullerenen [6] bildet sich bei  $N@C_{60}$  und  $P@C_{60}$  keine chemische Bindung zwischen dem Einschlussatom und der Fullerenwand aus, und es findet auch kein Ladungsübertrag statt. Ihre außerordentlich langen Relaxationszeiten ( $T_2$  bis zu  $400 \mu s$  bei  $T = 10 K$ ) machen diese speziellen endohedralen Fullerene zu geeigneten Kandidaten für die Anwendung als Qubits in einem Quantencomputer. Wechselwirkung der

Qubits untereinander findet fast ausschließlich über dipolare Kopplung statt. Daher ist eine gezielte Anordnung der die Qubits enthaltenden Fullerenkäfige in eindimensionalen Ketten mit definierten Abständen von entscheidender Bedeutung. Die Adressierung der einzelnen Spins (addressing gate) soll durch Positionierung einer Fullerenkette in einen starken Magnetfeldgradienten erfolgen. Dieser kann z. B. von zwei parallelen stromdurchflossenen Drähten erzeugt werden. Aufgrund des Zeeman – Effekts spalten die elektronischen Niveaus der  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  Moleküle dann abhängig von ihrer Position innerhalb der Kette verschieden stark auf. Dadurch kann jedes einzelne Qubit mit Mikrowellenpulsen der entsprechend angepassten Resonanzfrequenz manipuliert werden. Für den in der Prinzipskizze des Quantencomputers nur symbolisch gekennzeichneten Auslesemechanismus (read-out gate) gibt es bisher noch kein geeignetes Verfahren. Die Empfindlichkeit der konventionellen Elektronenspinresonanz reicht nicht aus, den Spin eines einzelnen, im Fullerenkäfig eingeschlossenen, Stickstoff- oder Phosphoratoms zu bestimmen. Harneit *et al.* [5] schlugen vor, die Information der Qubits zum Auslesen an ein anderes System mit höherer Energie, wie z.B. eine Ladung in einem Einzel-Elektronen-Transistor, ein Photon in einem ODMR-Experiment (ODMR = optisch detektierte magnetische Resonanz) oder ein größeres Spinsystem eines magnetischen Teilchens zu koppeln.

Ein entscheidender Vorteil des Konzepts für einen Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen gegenüber vielen anderen, z.B. auf NMR-Experimenten (NMR = nuclear magnetic resonance) basierenden Konzepten, ist die bessere Skalierbarkeit. Zudem sind die endohedralen Fullerene auch unter Raumtemperaturbedingungen langzeitstabil. Die Schwierigkeiten, mit denen man auf dem Weg zur Realisierung des Quantencomputers konfrontiert ist, liegen vor allem in der schwierigen Materialpräparation [7] und in der Instabilität der endohedralen Fullerene bei höheren Temperaturen ( $T > 120\text{ °C}$  [8]) begründet. So lassen sich zur Erzeugung der benötigten eindimensionalen Fullerenketten keine Standarddepositionsverfahren anwenden, die auf der, erst bei Temperaturen oberhalb von  $T = 300\text{ °C}$  einsetzenden, Sublimation [9,10] dieses Materials basieren. Mit diesem Problem hat man nicht nur bei der Erschaffung von elektronischen Bauteilen aus endohedralen Fullerenen, sondern auch bei anderen für die Spintronik interessanten Materialien (z. B. Manganacetat [11]) zu kämpfen.

In den bisherigen Darstellungen des vorgeschlagenen Konzeptes für einen Quantencomputer auf der Basis endohedraler Fullerene [4,5] soll die Erzeugung der Fullerenketten durch chemische Funktionalisierung der  $C_{60}$  Moleküle mit Alkanen mit unterschiedlichen funktionellen Endgruppen X und Y (z. B.  $X = R - NH_2$ ;  $Y = R - COOH$ ) erreicht werden. Diese Endgruppen sollen sich nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip miteinander verknüpfen und die Bildung langer eindimensionaler Fullerenketten bewirken. Mit einer dritten Alkankette soll jedes einzelne Fulleren zusätzlich chemisch an die Ober-

fläche gebunden werden. Die Verwirklichung dieser Route zur Erzeugung der gewünschten Strukturen setzt das Beherrschen von komplizierten, regioselektiven chemischen Reaktionen voraus [12].

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei wesentliche Fragestellungen auf dem Weg zum Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen bearbeitet. Ein erster Schwerpunkt liegt auf der Erforschung von alternativen einfacheren Wegen zur Erzeugung der gewünschten eindimensionalen Fullerennanostrukturen auf Oberflächen. Dabei kann auf bekannte Strategien aus der Nanotechnologie zurückgegriffen werden. Hier verfolgt man prinzipiell zwei verschiedene Ansätze für die Herstellung von auf der Nanometerskala strukturierten Oberflächen bzw. organischen Filmen [13-15]. Diese werden allgemein als „bottom-up“-Strategie (von klein nach groß) bzw. „top-down“ (von groß nach klein) Strategie bezeichnet.

Bei der „bottom-up Strategie“ geht man von kleinen Bausteinen wie z.B. Molekülen aus, welche sich über einen intrinsischen Selbstorganisationsprozess auf der Oberfläche zu komplexen Strukturen arrangieren können. Diese Prozesse beruhen im allgemeinen auf molekularen Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindung oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung) bzw. Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche. Sie können sehr schnell ablaufen und ermöglichen die Generation von Strukturen mit hoher Auflösung (bis in den sub nm Bereich). Die ersten, in Kapitel 2 beschriebenen, Experimente lassen sich einer solchen Strategie zuordnen. Es wurden  $C_{60}$  Moleküle mit jeweils fünf Biphenylgruppen synthetisiert. Die Form dieser derivatisierten Fullerenmoleküle erinnert an einen Federball. Der von den „Biphenylfedern“ gebildete konische Hohlraum besitzt eine starke Affinität für den  $C_{60}$  Grundkörper, wodurch die Selbstorganisation dieser Moleküle zu eindimensionalen Strukturen auf der Oberfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) vorangetrieben wird. Die durch den Selbstorganisationsprozess gebildeten Fullerennanostrukturen wurden von uns mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Dabei konnten das gerichtete Wachstum eindimensionaler Fullerenketten in situ verfolgt werden.

Ein allgemeiner Nachteil der Strukturierung durch Selbstorganisationsprozesse ist, dass diese Prozesse oft keine Möglichkeit der Kontrolle über die genaue Positionierung bzw. Ausrichtung der Strukturen für die Herstellung elektronischer Bauelemente bieten. Dieses Problem wird durch die Anwendung von Methoden der „top-down“ Strategie besser beherrscht. Sie beinhaltet z.B. alle Verfahren, bei denen die Strukturierung von Oberflächen bzw. Filmen mit lithografischen Techniken erfolgt. Mit diesen Techniken lassen sich inzwischen Strukturen mit minimalen Breiten von einigen hundert (optische Verfahren) bis hin zu weniger als 10 nm (Elektronenstrahlolithografie, LAO = lokale anodische Oxidation mit dem AFM) erreichen [16,17]. Für die in Kapitel 3 beschriebenen Experimente wurde eine Methode (LAO-Verfahren) dieser Strategie verwendet, um auf einer Siliziumoberfläche

zunächst topografisch erhabene SiO<sub>x</sub>-Nanostrukturen zu erzeugen. Dadurch wurden neben dem topografischen Kontrast auch Bereiche mit unterschiedlicher chemischer Beschaffenheit (z.B. unterschiedliche hydrophobe bzw. hydrophile Eigenschaften) geschaffen. Anschließend wurde die flächenselektive Anordnung von Fullerenen auf diesen nanostrukturierten Si-Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht.

Besonderes Augenmerk wurde in allen Experimenten zur Generation von Fullerennanostrukturen darauf gelegt, dass die eingesetzten Prozesse kompatibel mit der Stabilität der endohedralen Fullerene sind [8,18]. Für die Synthese von Fullerenaddukten bedeutet dies, dass Temperaturen oberhalb von  $T_{\max} \approx 120$  °C oder auch eine Beleuchtung der Proben mit UV-Licht vermieden wurden. Die Deposition der Fullerene erfolgte durch Auftropfen bzw. Aufsprühen der Moleküle aus Toluollösungen bei Raumtemperatur. Da das endohedrale Stickstoffatom aufgrund der perfekten Abschirmung durch den Fullerenkäfig für die Organisation der Moleküle auf der Oberfläche keine bedeutende Rolle spielt, konnte für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimente zunächst leeres bzw. sehr schwach angereichertes C<sub>60</sub> Material verwendet werden.

Für die Realisierung des Quantencomputers aus endohedralen Fullerenen müssen nicht nur eindimensionale gezielt positionierbare Fullerenketten auf Oberflächen bereitgestellt werden, sondern gleichzeitig wird auch ein geeigneter Mechanismus für das Auslesen sehr weniger bis hin zu einzelnen Qubits benötigt. Diese Fragestellung stellt einen zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Bisher ist es nicht möglich, den Zustand eines individuellen, im Fullerenkäfig eingeschlossenen, Stickstoff-Elektronenspins zu bestimmen. Konventionelle ESR Methoden basieren auf einer Messung von Energieverlusten der eingestrahlten Mikrowellen durch resonante Absorption in der Probe. Sie erreichen aufgrund des kleinen magnetischen Moments des Elektronenspins sowie der geringen Sensibilität der Detektoren für Mikrowellen eine Empfindlichkeit von minimal  $10^{10}$  -  $10^{11}$  Spins bzw.  $10^7$  Spins mit Hilfe von speziellen hoch auflösenden Techniken [19-21]. Ein auf diesen Methoden basierender Auslesemechanismus könnte nur durch Messungen an Ensembles von sehr vielen gleichartigen Spin-Systemen (d.h. gleichartigen Quantencomputern) realisiert werden [22].

Eine deutliche Verbesserung der ESR Empfindlichkeit um mehrere Größenordnungen wurde durch die Entwicklung von Messmethoden erzielt, bei denen die Detektion der magnetischen Resonanz indirekt über eine Messung der Photolumineszenz oder der Leitfähigkeit der Probe erfolgt. Man spricht in diesen Fällen allgemein von optisch bzw. elektrisch detektierter magnetischer Resonanz (ODMR, EDMR). Beide Messmethoden basieren auf physikalischen Mechanismen, bei denen über die Besetzung bestimmter Spinzustände elektronische Übergänge kontrolliert werden, welche wiederum einen Einfluss auf die Photolumineszenz bzw. Leitfähigkeit der Probe haben und diese spinabhängig verän-

dem. Mit beiden Messmethoden wurde in der Literatur bereits die Detektion einzelner Spins demonstriert. So gelang Xiao *et al.* [23] 2004 die elektrische Detektion der magnetischen Resonanz eines einzelnen Elektronenspins in einem Silizium Feldeffekttransistor. Köhler *et al.* [24] und Wrachtrup *et al.* [25] konnten durch die Kombination der ODMR mit den Erkenntnissen der Einzelmolekülspektroskopie (insbesondere durch die Anwendung konfokaler Mikroskopiertechniken) 1993 erstmalig einzelne Spins von Pentacen Molekülen detektieren [26, 27].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl EDMR - als auch ODMR-Experimente durchgeführt, welche als erste Schritte auf dem Weg zu einem Auslesemechanismus für einen Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen anzusehen sind. Es ist bekannt, dass sich die optischen Eigenschaften von N@C<sub>60</sub> bzw. P@C<sub>60</sub> Molekülen nicht von den optischen Eigenschaften leerer „C<sub>60</sub> Fullerene“ unterscheiden [18]. Für den elektrischen Transport durch die Moleküle lässt sich ein ähnliches Bild erwarten. Die ODMR - bzw. EDMR-Methoden können also nicht ohne weiteres zum direkten Auslesen der Qubitspins angewendet werden. Vielmehr muss der elektronische Spinzustand des in den Fullerenkäfig eingeschlossenen Atoms an ein externes Spinsystem gekoppelt werden. Die Kopplung kann z. B. über dipolare Wechselwirkung stattfinden. Das externe Spinsystem muss so ausgewählt werden, dass eine hochempfindliche Detektion des Spins mit der EDMR - bzw. ODMR möglich ist.

In Kapitel 4 wird gezeigt, dass eine polykristalline Matrix aus „leeren“ C<sub>60</sub> Fullerenen ein für die Spindetektion mit der EDMR-Methode geeignetes externes Spinsystem darstellt. Es werden erstmalig Ergebnisse von gepulsten EDMR-Messungen an dünnen C<sub>60</sub> Filmen präsentiert. Eine kohärente Manipulation der Besetzungsdichten von Spinpaarzuständen im C<sub>60</sub> Film wird gezeigt. Die von uns erreichten Detektionsempfindlichkeiten übersteigen die mit konventioneller ESR erreichbare Empfindlichkeit um mehrere Größenordnungen. Es wird diskutiert, wie sich diese Messungen für das Auslesen der N@C<sub>60</sub> bzw. P@C<sub>60</sub> Qubitspins verwenden lassen.

Im Mittelpunkt von Kapitel 5 stehen Experimente zum Auslesen der Qubitspins mit der ODMR-Methode. Ein optimal mit dieser Methode auslesbares externes Spinsystem zur Kopplung an den elektronischen Spin der endohedralen Fullerene ist das NV<sup>-</sup>-Defektzentrum in Diamant. Aufgrund seiner enorm hohen Quanteneffizienz ( $\Phi \approx 1$ ) und seiner außerordentlichen Stabilität gegenüber ausdauernder Beleuchtung mit hohen Energien konnte an diesem Defektzentrum sowohl die Manipulation als auch Detektion einzelner Spins bereits erfolgreich demonstriert werden [28-30]. Zur Untersuchung der Kopplung des NV<sup>-</sup>-Zentrums an den Elektronenspin der endohedralen Fullerene wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messplatz für die optisch detektierte magnetische Resonanz in Kombination mit konfokaler Mikroskopie aufgebaut. Nach der erfolgreichen Messung von ODMR-Spektren an NV<sup>-</sup>-Zentren in Diamantnanokristalliten wurden erste Kopplungsexperimente durchgeführt.

Da im Verlauf der Arbeit klar wurde, dass die Anordnung von endohedralen Fullerenen auf Diamantsubstraten vorteilhaft im Hinblick auf die Entwicklung eines Einzelspinauslesemechanismus für den Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen ist (vgl. Kapitel 5), wurden zusätzlich erste Experimente zur Strukturierung von Diamantoberflächen mit der lokalen anodischen Oxidation mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 präsentiert und diskutiert.



## 2 Eindimensionale Nanostrukturen eines Fullerenaddukts auf Graphit

Im ersten Kapitel wurde das von Harnett *et al.* vorgeschlagene Konzept eines Quantencomputers aus endohedralen Fullerenen vorgestellt. Für die Realisierung dieses Konzepts werden eindimensionale Strukturen der  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  Moleküle auf Oberflächen benötigt. Die bei hohen Temperaturen instabilen Moleküle [8] können zur Präparation dieser Strukturen nicht einfach im UHV verdampft werden, sondern müssen in einem Niedrigtemperaturprozess auf die Oberfläche aufgebracht werden. Ein Weg zur Erzeugung der Strukturen über einen Selbstorganisationsprozess von Fullerenen mit verschiedenen funktionalisierten Alkanketten ist in Kapitel 1 beschrieben worden.

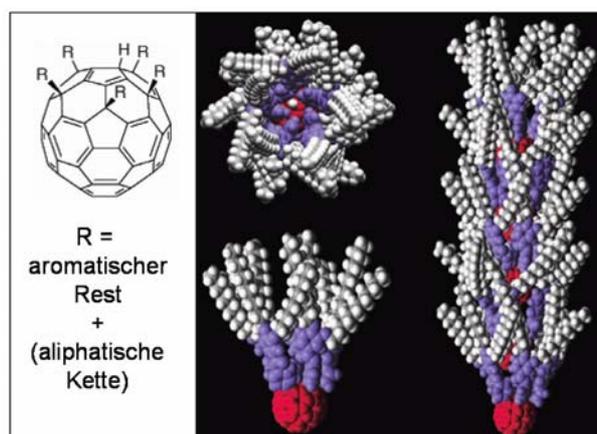
In diesem Kapitel wird ein einfacherer alternativer Weg zur Generation von eindimensionalen Fullerennanostrukturen vorgestellt. Die Grundlage bildet auch hier ein Selbstorganisationsprozess chemisch modifizierter  $C_{60}$  Moleküle. Die Moleküle sind Fullerene mit fünf identischen Biphenylgruppen (1,4,11,15,30-Pentakis(biphenyl)-2-hydro[60]fulleren, Kurzschreibweise:  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ ). Im Gegensatz zu dem bisherigen Konzept wird hier also nur eine Art von Endgruppen an jedes  $C_{60}$  Molekül addiert. Die Endgruppen bilden einen konischen Hohlraum mit chemischer Affinität für den  $C_{60}$  Grundkörper, wodurch ihre Organisation zu eindimensionalen Ketten vorangetrieben wird. Auf eine chemische Anbindung der Fullerene an das Substrat wird in diesem Ansatz komplett verzichtet. Zur Untersuchung des Selbstorganisationsprozesses wurde ein Substrat ausgewählt, bei dem eine geringe Substrat-Molekül-Wechselwirkung zu erwarten ist. Solch ein Substrat ist z. B. hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG). Die Moleküle wurden bei Raumtemperatur aus Toluollösungen verschiedener Konzentration auf den Graphitkristall aufgetropft.

In Abschnitt 2.1 wird zunächst ganz kurz über die Struktur dieser Moleküle sowie ihre Entdeckung und verschiedene Syntheseverfahren anhand von Literaturzitate berichtet. Danach folgt in Abschnitt 2.2 die Beschreibung der Synthese und Charakterisierung des für diese Arbeit verwendeten Materials. Die Möglichkeiten endohedrale  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  Moleküle herzustellen wird in Abschnitt 2.3. diskutiert. In Abschnitt 2.4 werden die experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der Organisation der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  Moleküle zu eindimensionalen Strukturen auf der Oberfläche des Graphitkristalls mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) beschrieben. Dabei ergeben sich zwei grundle-

gend verschiedene Beobachtungen für die Deposition der Moleküle aus hoch -bzw. niedrig konzentrierten Toluollösungen. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 2.5 diskutiert und abschließend in Abschnitt 2.6 zusammengefasst.

## 2.1 Vom $C_{60}$ Fußball zum $C_{60}$ Federball

Im Jahr 1994 gelang es Avent *et al.* [31] das Molekül  $C_{60}(\text{Phenyl})_5\text{H}$  mit einer Ausbeute von 68 % durch die Reaktion von  $C_{60}\text{Cl}_6$  mit Benzol/  $\text{FeCl}_3$  und anschließender Reduktion zu synthetisieren. Bei diesem Fullerenaddukt sind fünf Phenylgruppen symmetrisch um ein einzelnes Fünfeck eines  $C_{60}$  Fulleren angeordnet. Zur Absättigung eines aus dieser Anordnung resultierenden, ungepaarten Elektrons wird außerdem ein zusätzliches H-Atom an ein Kohlenstoffatom innerhalb des Kohlenstoffpentagons addiert. Zwei Jahre später entwickelten Sawamura *et al.* [32] eine neue Methode mit noch höherer Ausbeute (94 %) zur Herstellung dieser Moleküle. Die Reaktion verläuft dabei über eine fünffache Addition eines organischen Kupferreagens.



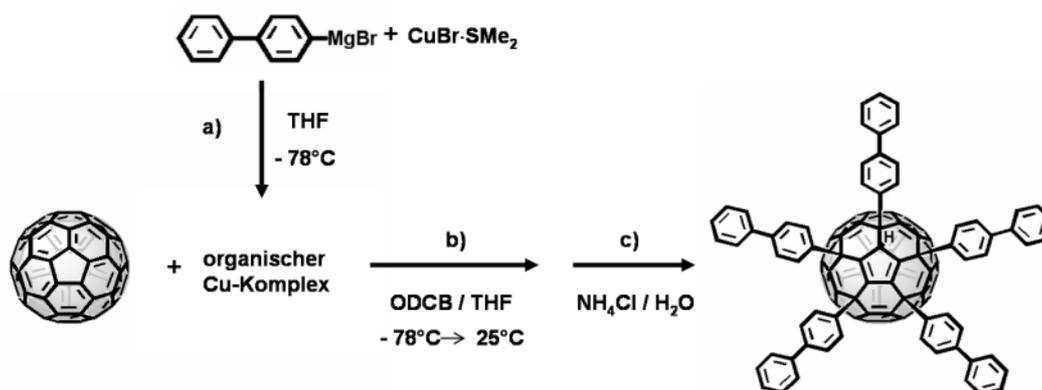
**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Struktur von Federball ähnlichen  $C_{60}$ -Addukten [33]

Seitdem wurde eine Vielzahl ähnlicher Moleküle mit verschiedensten aromatischen Resten sowie zum Teil zusätzlichen aliphatischen Ketten synthetisiert [33-35]. Die von ihrer Struktur her an einen Fußball erinnernden  $C_{60}$  Moleküle wurden durch diese Reaktionen in Federball ähnliche Moleküle mit einem Fulleren an der Spitze und einem konischen Hohlraum umgewandelt (Abb. 2.1). Fullerene sind sehr gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Somit besitzt der konische Hohlraum bestehend

aus den fünf „Biphenyl-Federn“ eine starke chemische Affinität gegenüber dem  $C_{60}$  Fullerenkörper selbst. Diese Affinität wirkt als treibende Kraft für die Bildung von Ketten ineinander gestapelter Federball ähnlicher Fullerenaddukte. M. Sawamura *et al.* [33] züchteten aus den in dieser Arbeit eingesetzten  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen Kristalle, in denen Stapel von  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen dicht gepackt in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Der aus Röntgenstrukturanalysen ermittelte Abstand der einzelnen Fullerenrundkörper beträgt innerhalb eines Stapels 1,11 nm und zwischen den Stapeln ein 1,42 nm.

## 2.2 Synthese und Charakterisierung des Fullerenaddukts $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$

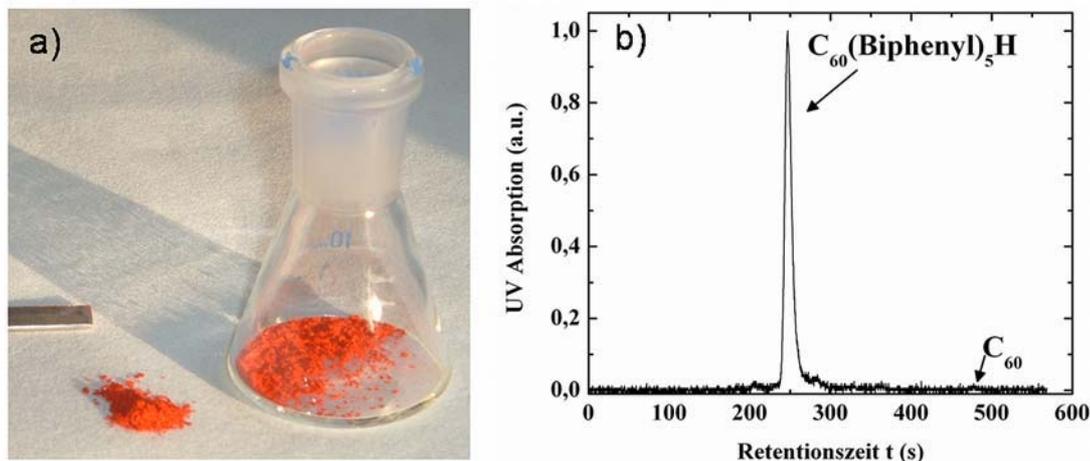
Die Synthese der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle erfolgte über eine fünffache Addition eines organischen Kupferreagenzes nach dem Rezept von M. Sawamura *et al.* [34]. Sie ist in Abbildung 2.2 skizziert.



**Abbildung 2.2:** Reaktionsschema für die Synthese von  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ : **a)** Herstellung eines organischen Kupferkomplexes, **b)** Fünffache Addition des organischen Kupferkomplexes an das  $C_{60}$  Molekül, **c)** Stoppen der Reaktion mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Im ersten Schritt (Abb. 2.2 a) wurde das organische Kupferreagenz hergestellt. Dazu wurde eine Suspension des Kupfer-Schwefel-Komplexes  $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$  (2,06 g) in Tetrahydrofuran (THF, 25 ml) zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Phenylmagnesiumbromidlösung ( $\text{Ph}_2\text{MgBr}$ , 0,5 M, 20 ml) in THF gegeben und fünf Minuten lang gerührt. Danach erfolgte im zweiten Schritt (Abb. 2.2 b) die regioselektive Addition des organischen Kupferreagenzes symmetrisch um ein Pentagon des  $C_{60}$  Moleküls. Die Fullerene (0,475 g,  $\text{N}@C_{60}/C_{60}$ -Gemisch mit dem Füllverhältnis  $f = 10^{-4}$ ) wurden in Ortho-

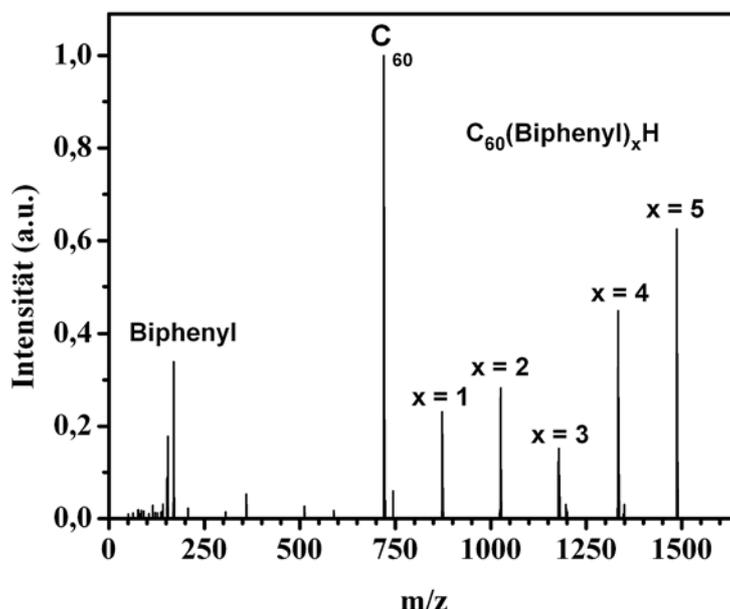
Dichlorbenzol (ODCB, 50 ml) gelöst und dem Reaktionsgemisch portionsweise zugegeben. Dieses wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und dann im Wasserbad bei 25 °C weitere 2,5 h gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von 2 ml NH<sub>4</sub>Cl (aq.) gestoppt wurde (Abb. 2.2 c).



**Abbildung 2.3:** a) Rohprodukt bei der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  Synthese, b) HPLC - Spektrum des gereinigten Produktes

Die so entstandene orange-rot-braune trübe Lösung wurde mit 50 ml Toluol verdünnt, dekantiert und mit NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Einrotieren und der Zugabe von Hexan bildete sich ein orange farbiger Niederschlag, welcher abfiltriert, mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet wurde. Das Rohprodukt (Abb. 2.3 a) wurde in Toluol gelöst und mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) gereinigt. Hierfür wurde eine Buckyrep Säule der Firma Cosmosil verwendet, welche mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 4 ml/min mit Toluol als Eluent betrieben wurde. Abbildung 2.3 b zeigt das HPLC-Spektrum des gereinigten Produkts. Der Hauptpeak eluierte nach 247 s. Zu beiden Seiten des Hauptpeaks findet man nur noch sehr geringe Anteile von Nebenprodukten. Der reine C<sub>60</sub> Peak, welcher erfahrungsgemäß nach ca. 480 s erscheint, ist fast nicht mehr detektierbar.

Zur Charakterisierung des reinen Produkts wurde zusätzlich zum HPLC-Spektrum ein Elektronenstoßionisations-Massenspektrum (EI-MS, Gerät: Varian MAT711) aufgenommen (Abb. 2.4). In Tabelle 2.1 sind die Positionen der acht Hauptpeaks aus dem Massenspektrum des Fullerenaddukts aufgelistet und den jeweiligen charakteristischen Fragmenten des Moleküls zugeordnet.


 Abbildung 2.4: Massenspektrum des reinen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  Produkts

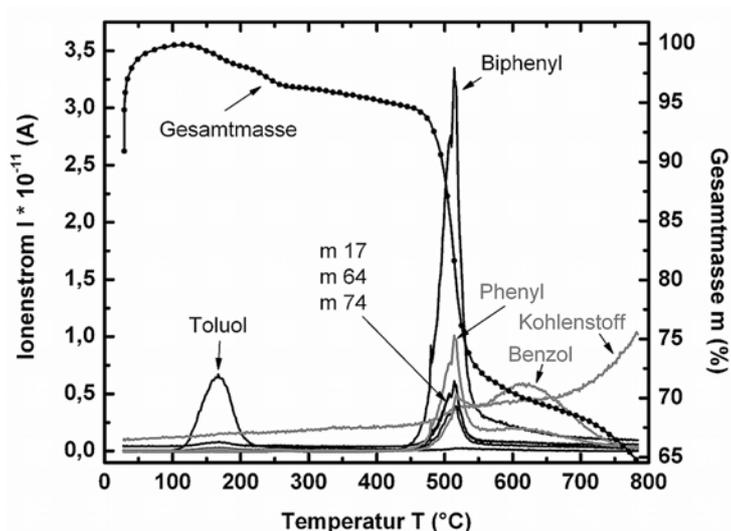
Molekülfragment	m/z gemessen	Intensität (%)
Biphenyl	154	18
Biphenyl + OH-Gruppe	170	34
$C_{60}$	720	100
$C_{60} + 1 \times \text{Biphenyl}$	873	23
$C_{60} + 2 \times \text{Biphenyl}$	1026	28
$C_{60} + 3 \times \text{Biphenyl}$	1178	15
$C_{60} + 4 \times \text{Biphenyl}$	1334	45
$C_{60} + 5 \times \text{Biphenyl}$	1487	62

 Tabelle 2.1: Hauptpeaks im Massenspektrum des  $C_{60}(4\text{-PhC}_6\text{H}_4)_5\text{H}$ -Moleküls

Der Peak bei  $m/z = 1487$  ist der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülpeak selbst. Im Bereich kleinerer Massen treten vier weitere Peaks auf, die im Abstand von  $m/z \approx 153$  aufeinander folgen. Sie entsprechen dem Fullerenkörper mit jeweils vier, drei, zwei und einer Biphenylgruppe. Der letzte Peak in dieser Reihe ist das  $C_{60}$  Fulleren selbst. Die beiden Peaks bei  $m/z = 154$  und  $m/z = 170$  entsprechen der Masse des freien Biphenyls bzw. des Biphenyls um die Masse 17 vergrößert. Da Biphenyle sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff und Wasser sind, könnte es sich hierbei z.B. um ein Biphenyl mit einer OH-Gruppe handeln. Die Tatsache, dass im obigen Massenspektrum nicht nur Fragmente, sondern auch die Masse des gesamten  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküls nachgewiesen werden konnte liefert einen Hinweis auf die Stabilität dieses Fullerenaddukts. Da der Feststoff für die Aufnahme eines Massenspektrums gasför-

mig in das Spektrometer eingebracht werden muss, wurde er zunächst bei einer Temperatur von  $T = 350\text{ °C}$  verdampft, bevor die Moleküle in einer Ionenquelle durch Stöße mit Elektronen destabilisiert werden und in die oben genannten Bruchstücke zerfallen. Anscheinend sind die  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle bei dieser Temperatur noch stabil.

Um die thermische Stabilität des Moleküls ausführlicher zu untersuchen wurde eine thermogravimetrische Analyse in Kombination mit Massenspektroskopie (TGA-MS) durchgeführt. Bei diesem Verfahren konnten nur mögliche Bruchstücke im Massenbereich bis einschließlich  $m/z = 510$  detektiert werden, der Molekülpeak selbst blieb also unsichtbar. Trotzdem sollte die TG- Analyse Informationen darüber liefern können, bei welchen Temperaturen sich Bruchstücke des Addukts vom Fullerenkörper abzulösen beginnen.



**Abbildung 2.5:** Thermogravimetrische Analyse der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle

Die Kristalle des Fullerenaddukts (Einwaage ca. 17 mg) wurden für die Messung zunächst auf die Starttemperatur von  $30\text{ °C}$  gebracht. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Rampe von  $10\text{ K/min}$  erhöht, bis eine Endtemperatur von  $800\text{ °C}$  erreicht war. Am Ende der Messung hatte sich die Probe dunkelgrau verfärbt. In Abbildung 2.5 ist der Verlauf der Gesamtmasse sowie einiger dominanter Partialmassen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die scheinbare Gewichtszunahme am Anfang der Messung ( $T < 100\text{ °C}$ ) ist ein Auftriebseffekt, dessen Stärke vom Messgas (hier Argon, Gasfluss:  $150\text{ ml/min}$ ) und der Dichte der Probe abhängt. Der gesamte Gewichtsverlust bis  $800\text{ °C}$  beläuft sich auf  $40,5\%$ . Er lässt sich in vier verschiedene Bereiche aufteilen (siehe Tab. 2.2).

Temperaturbereich ( °C )	Masseverlust (%)
100 - 200	1,9
200 - 440	3,4
440 - 570	25,1
570 - 800	10,1

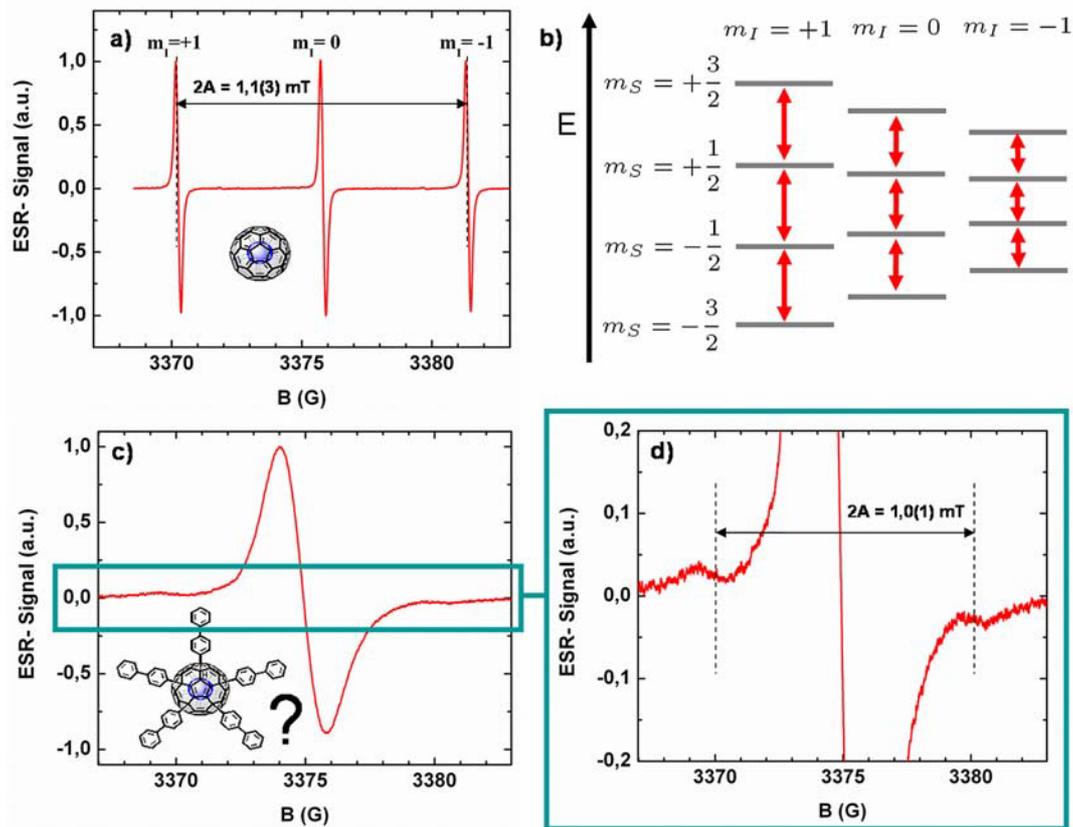
**Tabelle 2.2:** Masseverlust bei der TG- Analyse in den vier relevanten Temperaturbereichen

Im ersten Temperaturbereich (100 °C- 200 °C) ist im Massenspektrum ein Peak bei  $m/z = 92$  zu finden. Dabei handelt es sich vermutlich um Reste des Lösungsmittels Toluol, welches noch in geringen Mengen im HPLC- gereinigten Produkt eingebaut war und nun verdampft. Für den zweiten Abschnitt (200 °C-440 °C) wurden innerhalb der gescannten Massen, bis auf einen leichten Anstieg von elementarem Kohlenstoff ( $m/z = 12$ ), keine signifikanten Signale gefunden. Dass die Gesamtmasse dennoch kontinuierlich abnimmt, könnte auf das Verdampfen des intakten  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküls oder von Bruchstücken mit großer Masse (z.B.  $C_{60}$  Grundkörper mit 1,2,3 oder 4- Biphenylgruppen) zurückgeführt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Desorption der reinen  $C_{60}$  Moleküle voneinander bereits ab einer Temperatur von  $T = 300$  °C stattfindet [9,10]. Ein Abdampfen der derivatisierten Fullerene  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  wäre also bei Temperaturen oberhalb von 300 °C zu erwarten. Das weiter oben aufgeführte Massenspektrum (vgl. Abb. 2.4) belegt ein Abdampfen der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle bei  $T = 350$  °C.

Ab 440 °C beginnt die Zersetzung der Probe. Als Hauptsignale wurden die Massen  $m/z = 154$ ,  $m/z = 77$  und  $m = 78$  gefunden, was auf eine intensive Freisetzung von Biphenyl bzw. Phenol und Benzol hindeutet. Die Fragmente  $m/z = 64$  und  $m/z = 74$  sind ebenfalls sehr stark vertreten, konnten aber ausgehend von der Probenzusammensetzung nicht eindeutig zugeordnet werden. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um weitere Zerfallsprodukte des Biphenyls. Bei dem Signal mit der Masse  $m/z = 17$  könnte es sich um freie OH- Gruppen handeln. Im letzten Temperaturbereich (570 – 800 °C) wird zunächst ein noch stärkerer Anstieg des Benzolsignals beobachtet, was auf einen weiteren Zerfall des Biphenyls in einzelne Benzolringe hindeutet. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zersetzung des  $C_{60}$  Grundkörpers in amorphen Kohlenstoff, bei Temperaturen oberhalb von 700 °C stattfindet [36]. Dies spiegelt sich in einem stärkeren Massenverlust in der TG- Analyse ab 700 °C wieder. Darüber hinaus nimmt das Signal von Kohlenstoff ( $m/z = 12$ ), welches sich über alle Temperaturbereiche langsam erhöhte, ab 700 °C auffallend stark zu.

Für die Anwendung der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ - Moleküle zur Erzeugung eindimensionaler Strukturen im Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen (Abb. 1.1) müssen endohedrale Formen dieser Mole-

küle hergestellt werden. Daher wurde für die Synthese der Moleküle ein Gemisch aus leerem  $C_{60}$  und  $N@C_{60}$  eingesetzt. Der Anteil der endohedralen Fullerene betrug 0,01 %. Abbildung 2.6 a zeigt ein ESR-Spektrum des Ausgangsmaterials mit den drei charakteristischen Peaks des im Fullerenkäfig eingeschlossenen Stickstoffatoms ( $S = \frac{3}{2}$  Elektronenspin).



**Abbildung 2.6:** a) ESR-Spektrum des  $N@C_{60}/C_{60}$  Ausgangsmaterials; b) Energieniveauschema des gekoppelten Elektronenspin-Kernspin-Systems von  $N@C_{60}$  im starken äußeren Magnetfeld. Die Pfeile kennzeichnen erlaubte ESR-Übergänge ( $m_I = \text{konst.}$  und  $\Delta m_S = \pm 1$ ) c) ESR -Spektrum des Fullerenaddukts, d) Vergrößerte Darstellung eines Ausschnitts aus dem ESR-Spektrum in c); Hier sind zu beiden Seiten der Hauptlinien zwei weitere kleinere Peaks deutlich zu erkennen. Ihr spektraler Abstand beträgt  $2A = 1,0(1)$  mT.

Aufgrund des Zeeman Effekts spalten die vier Zustände  $m_S = -\frac{3}{2}$ ,  $m_S = -\frac{1}{2}$ ,  $m_S = +\frac{1}{2}$  und  $m_S = +\frac{3}{2}$  der z-Komponente des Elektronenspins im starken Magnetfeld in vier äquidistante Energieniveaus auf. Der Kernspin des Stickstoffatoms ( $^{14}\text{N}$ ) beträgt  $I = 1$ . Durch die Hyperfeinwechselwirkung  $A$  zwischen Kernspin und Elektronenspin wird jedes der vier Energieniveaus zusätzlich in drei Niveaus (mit  $m_I = -1$ ,  $m_I = 0$  und  $m_I = +1$ ) aufgespalten. In Abbildung 2.6 b sind die neun erlaubten ESR-Übergänge ( $m_I = \text{konst.}$  und  $\Delta m_S = \pm 1$ ) mit Pfeilen dargestellt. Drei der Übergänge fallen aufgrund der gleichen Abstände der Energieniveaus mit gleicher Kernspinkomponente jeweils zu einer

ESR Linie zusammen. Der Abstand der beiden äußeren Linien beträgt  $2A = 1,1(3)$  mT und liegt damit in Übereinstimmung mit den in der Literatur für  $N@C_{60}$  veröffentlichten Werten [5, 37-39].

Das ESR-Spektrum des Produktes (Abb. 2.6 c, d) zeigt eine große Radikallinie mit zwei kleineren Peaks zu beiden Seiten der Hauptlinie. Es ist bekannt, dass bei der Synthese der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle radikalische Zwischenprodukte gebildet werden [32]. Reste dieser Zwischenprodukte im HPLC gereinigten Produkt könnten die Ursache für das Auftreten der Radikallinie im ESR- Spektrum sein. Auf den ersten Blick könnte man vermuten, dass die beiden kleineren Peaks Signale von in  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Käfigen eingeschlossenen Stickstoffatomen sind ( $N@C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ ). Die fehlende dritte Linie des Stickstoffatoms wäre in diesem Fall von der Radikallinie komplett überdeckt. Bei einer genauere Auswertung des spektralen Abstandes der beiden Peaks erhält man jedoch einen unerwartet kleinen Wert von  $2A = 1,0(1)$  mT.

Umgebung des Stickstoffatoms	Abstand $2A$ der beiden äußeren Linien (mT)	Referenz
freies Stickstoffatom	0,75	[37]
$N@C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$	1,01	diese Arbeit
$N@C_{70}$	1,08	[37]
$N@C_{60}$	1,12 - 1,13	[37-39]
$N@C_{60}$ in kristallinem BrPot	1,12 - 1,13	[38,39]
$N@C_{60}$ in $C_{60}\text{-X}$ Monoaddukt, $X = C_{60}$ (Dimer)	1,11	[40]
$N@C_{60}$ in $C_{60}\text{-X}$ -Monoaddukt, $X = \text{COOC}_2\text{H}_5$	1,13	[39]
$N@C_{60}$ in $C_{60}\text{-6X}$ -Hexaaddukt, $X = \text{COOC}_2\text{H}_5$	1,13	[39]

**Tabelle 2.3:** Übersicht über in der Literatur veröffentlichte Werte für den durch Hyperfeinkopplung bewirkten Abstand  $2A$  der beiden äußersten ESR-Linien von Stickstoffatomen in verschiedenen Umgebungen

In Tabelle 2.3 sind zum Vergleich einige in der Literatur veröffentlichte Werte für die Hyperfeinaufspaltung  $A$  (angegeben ist hier wiederum der Abstand  $2A$  der beiden äußeren Linien) von Stickstoffatomen in verschiedenen Umgebungen aufgelistet. Die kleinste Hyperfeinaufspaltung ( $2A = 0,75$  mT) beobachtet man an freien Stickstoffatomen. Durch den Einschluss in einen  $C_{60}$ -Käfig wird die Elektronenwolke des Stickstoffatoms verdichtet und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Ort des Kerns steigt an. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Hyperfeinwechselwirkung um etwa 50 %. Vergleicht man die Hyperfeinwechselwirkung von  $N@C_{60}$  mit endohedralen Stickstoffatomen in verschiedenen Fullerenen, Fullerenaddukten bzw. Fullerenen in kristallinen Matrizen, so lassen sich nur geringfügige Unterschiede beobachten. Diese werden in der Literatur auf Variationen der Käfiggröße, z.B. durch eine erhöhte Anzahl der den Käfig bildenden C-Atome ( $C_{70}$ ) oder auch von Addukten hervorgerufene Verzerrungen des Käfigs zurückgeführt.

Der von uns im ESR –Spektrum von  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  beobachtete Abstand der beiden kleineren Peaks von  $2A = 1,0(1)$  mT ist sogar noch kleiner, als der für einen gegenüber  $C_{60}$  stark vergrößerten  $C_{70}$  – Käfig veröffentlichte Wert ( $2A = 1,08$  mT). Er fällt damit aus den üblichen Beobachtungen heraus. Eventuell wird der Fullerenkäfig durch die einseitige Addition der fünf Biphenylgruppen so stark verzerrt, dass sich diese geringe Hyperfeinwechselwirkung ergibt. Denkbar wäre auch dass durch eine unsymmetrische Verzerrung des Fullerenkäfigs eine starke Anisotropie in der Hyperfeinaufspaltung hervorgerufen wird. Solche eine Anisotropie von  $A$  ( $A_{xx} = A_{yy} = 1,01$  G,  $A_{zz} = 1,32$  G) wurde z. B. bei dem Fullerenaddukt  $\text{N}@C_{69}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  beobachtet [41]. Es könnte auch sein, dass es sich hier nicht um ein endohedrales Stickstoffatom, sondern vielleicht eher um ein an den Käfig addiertes Stickstoffradikal handelt. Auch können Proton-Spinflipp-Prozesse, bei denen der Kernspin eines benachbarten Protons aufgrund der dipolaren Kopplung umklappt, die Ursache für das Auftreten von zwei kleineren Satelliten um die Hauptlinie herum sein [147]. Der theoretisch berechenbare Abstand dieser beiden Satelliten stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem von uns beobachteten Abstand überein.

## 2.3 Diskussion der chemischen Funktionalisierung

Für die Anwendung der Federball ähnlichen Fullerenaddukte im Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen ist es notwendig, eine stabile endohedrale Form der Moleküle herzustellen. Das ESR Spektrum des auf dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Weg aus  $\text{N}@C_{60}$  Ausgangsmaterial synthetisierten Fullerenaddukts deutet darauf hin, dass die Moleküle entweder endohedralen Stickstoff oder ein anderes chemisch gebundenes Stickstoffradikal enthalten. Eine Abreicherung des Materials (d.h. ein Entweichen oder eine chemische Reaktion des endohedralen Stickstoffatoms mit der Käfigwand) könnte eventuell in einem Zwischenschritt bei der Synthese der Moleküle erfolgt sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass  $\text{N}@C_{60}$  bei hohen Temperaturen [8] oder bei Bestrahlung mit UV-Licht [18] nicht stabil ist. Diesen Bedingungen waren die Fullerene jedoch bei den chemischen Reaktionen nicht ausgesetzt.

Der detaillierte Reaktionsmechanismus für die Synthese der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle ist bis heute ungeklärt. Nach einer Hypothesen von M. Sawamura *et al.* [2] werden die fünf Seitenketten über eine sequentielle Addition des Kupferkomplexes nacheinander an den Fullerengrundkörper angehängt. Als erstes Zwischenprodukt entsteht ein 1,4 -Bisaddukt, welches reaktiver ist, als das  $C_{60}$  selbst und daher wiederum sehr schnell mit dem Kupferkomplex zu einem zweiten Zwischenprodukt mit vier aromatischen Seitenketten reagiert. Bei der Addition der fünften Seitenkette wird zusätzlich der Kupferkom-

plex an das zentrale Pentagon addiert. Das dabei entstehende letzte Zwischenprodukt vor dem Quenching der Reaktion mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Wasser ist ein Radikal. Dieses könnte eventuell eine geringere Stabilität für ein endohedrales Stickstoffatom aufweisen. Goedde *et al.* [40] konnten allerdings sogar Stickstoffatome in  $\text{C}_{60}$ -Dimeren nachweisen, welche ebenfalls in einer Reaktion gebildet wurden, bei der geladene Zustände des  $\text{C}_{60}$ -Moleküls als Zwischenprodukte auftraten. Für zukünftige Experimente wäre es daher besonders interessant, den Verlust des eingeschlossenen atomaren Stickstoffs genauer zu quantisieren sowie herauszufinden welcher Reaktionsschritt bei der Synthese der endohedralen Fullerenaddukte  $\text{N}@C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  der kritischste ist.

Eine alternative Möglichkeit zur Herstellung von  $\text{N}@C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  ist die bereits für das reine  $\text{C}_{60}$  erfolgreich angewandte Methode der Ionenimplantation [42]. Dabei werden die Moleküle auf ein Kupfertarget verdampft und gleichzeitig mit Stickstoffionen beschossen. Um dieses Verfahren anwenden zu können, muss jedoch zunächst gewährleistet sein, dass die  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle unversehrt in die Dampfphase gebracht werden können. Aus der TG-Analyse (Abb. 2.5) zeigte sich, dass die  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle bei Temperaturen oberhalb von  $440^\circ\text{C}$  zerfallen. Unterhalb von  $T = 440^\circ\text{C}$  könnte jedoch das langsame Abdampfen des kompletten intakten Moleküls möglich sein. Ein klarer Beweis dafür, dass die Moleküle bei Temperaturen um die  $350^\circ\text{C}$  verdampft werden können liefert das EI Massenspektrum. Hier konnten bei dieser Temperatur nicht nur Bruchstücke, sondern auch der charakteristische Peak des unversehrten Moleküls nachgewiesen werden. Die Intensität dieses Peaks steht sogar mit 62 % (normiert auf den Peak des reinen  $\text{C}_{60}$  Grundkörpers) an zweiter Stelle.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle könnte es durch den Ionenbeschuss zu weiteren Zerstörungen des Fullerenaddukts kommen. Der Restanteil der diese Prozedur überstehenden Moleküle könnte jedoch anschließend mit Hilfe von Chromatographieverfahren, welche ohnehin zur Trennung der gefüllten von den ungefüllten Molekülen angewandt werden müssen, von den Bruchstücken isoliert werden.

## **2.4 Beobachtung des Selbstorganisationsprozesses von $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)**

In den nachfolgenden Abschnitten werden die experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der Selbstorganisation der  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle mit dem Rasterkraftmikroskop auf einer Graphitoberfläche beschrieben. Als Substrat wurde ein hochorientierter pyrolytischer Graphitkristall (HOPG)

der Firma SPI Supplies (SPI - 3, 10 x 10 x 2 mm) verwendet. Dies ist ein Standardsubstrat für AFM und STM-Untersuchungen. Durch Spaltung des Kristalls (z. B. Abziehen der obersten Schichten mit einem Klebestreifen) lässt sich leicht eine saubere, atomar glatte Oberfläche präparieren, welche auch unter Umgebungsbedingungen über lange Zeit chemisch stabil bleibt.

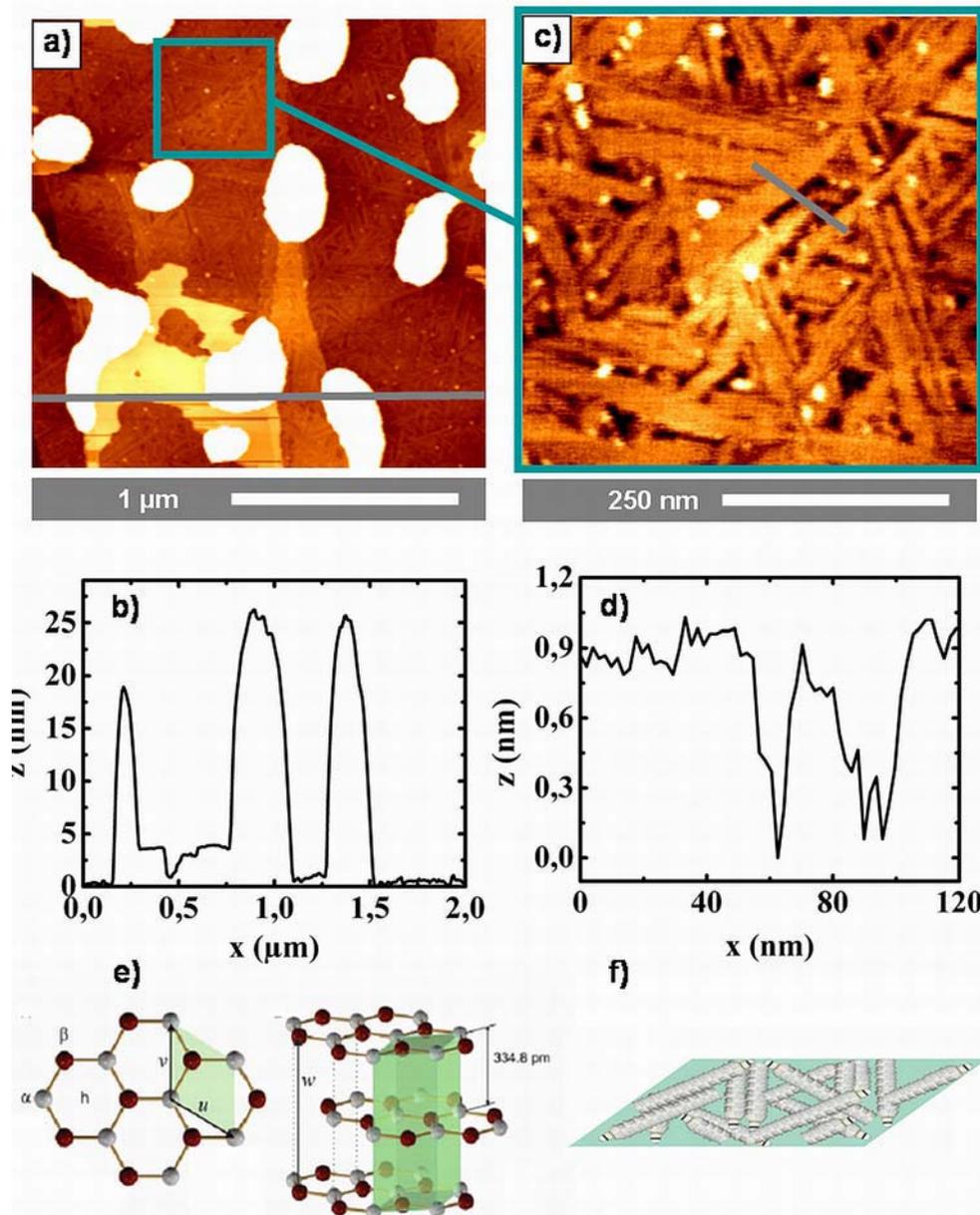
Die Abbildung der Strukturen erfolgte mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM, PSIA XE-100) welches im dynamischen Modus unter Umgebungsbedingungen betrieben wurde. Es wurden Siliziumspitzen der Firma Budget Sensors (BS-Multi 75 Al,  $N = 3 \text{ N/m}$ ,  $f = 75 \text{ kHz}$ ) verwendet. Zusätzliche Experimente zur Manipulation der Moleküle auf der Oberfläche wurden durchgeführt, indem bestimmte Bereiche der Probe mit derselben Spitze im Kontaktmodus ( $F = 20 \text{ nN}$ ) abgescannt wurden.

Zur Deposition der  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle wurden die Kristalle in Toluol gelöst. Ein Tropfen ( $2,5 \mu\text{l}$ ) dieser Lösung wurde mit einer  $\mu\text{l}$ -Spritze auf den Graphitkristall aufgebracht.

#### **2.4.1 Strukturbildung und Manipulation der $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle aus hoch konzentrierter Toluollösung**

Abbildung 2.7 a zeigt das topografische Bild einer HOPG-Oberfläche nach dem Auftropfen einer  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}/\text{Toluol}$  Lösung hoher Konzentration ( $c = 0,2 \text{ g/l}$ ). Ein Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie ist in Abbildung 2.7 b gezeigt. Es lassen sich drei charakteristische Bereiche auf der Oberfläche unterscheiden. Das meiste organische Material aggregierte in ca. 25 nm hohen und 200 nm – 400 nm breiten, runden Inseln. Der Rest bildete einen Belag aus 100 nm – 300 nm langen und  $\approx 0,8 \text{ nm}$  hohen nadelförmigen Teilstrukturen, welcher sich homogen über die gesamte Oberfläche des HOPG- Kristalls zieht (vgl. Abb. 2.7 c, d). Das typische Muster der HOPG Stufenkanten ist noch deutlich erkennbar, was darauf hinweist, dass der Molekülbelag nur wenige Monolagen hoch ist. Im linken unteren Bereich von Abbildung 2.7 a lässt sich zusätzlich eine Fläche, von etwa 2 nm Höhe erkennen. Diese ist eine Stunde nach der Deposition der Moleküle vollständig verschwunden. Es liegt daher nahe, dass es sich hierbei um Reste des Lösungsmittels handelt, welches mit der Zeit verdampft.

Der natürliche Ursprung der Molekülnadeln wird in Abschnitt 2.5 diskutiert. Dabei werden wir zu dem Schluss kommen, dass es sich hierbei um Ketten von ineinander gestapelten Federball ähnlichen  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen handelt (vgl. Abb. 2.7 f)

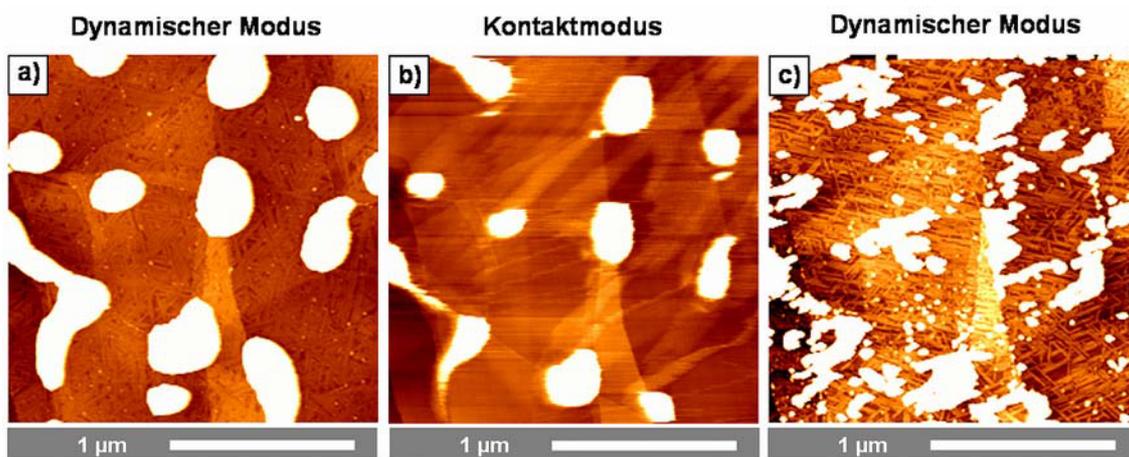


**Abbildung 2.7:** a) Topografisches Bild der Oberfläche eines HOPG-Kristalls nach der Deposition der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle aus einer Toluollösung hoher Konzentration ( $c = 0,2 \text{ g/l}$ ); b) Höhenprofil entlang der in a) eingezeichneten Linie; c) Topografisches Bild des in a) markierten Bereiches, d) Höhenprofil entlang der in b) eingezeichneten Linie, e) Schematische Darstellung der Struktur eines HOPG-Schichtkristalls; Die trigonale Symmetrie des Substrates resultiert aus der Stapelung. Diese erfolgt so, dass jeweils drei der sechs Kohlenstoffatome eines Hexagons in zwei aufeinander folgenden Schichten direkt übereinander liegen. f) Schematische Darstellung des natürlichen Ursprungs der Molekülspitzen. Diese ergeben sich durch Ineinanderstapelung der Federball ähnlichen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle zu eindimensionalen Strukturen.

Bei genauerer Betrachtung des Molekülbelags zwischen den größeren Inseln fällt auf, dass die nadelförmigen Teilstrukturen überwiegend in drei Hauptrichtungen auf der Kristalloberfläche orientiert sind, welche jeweils zueinander einen Winkel von etwa  $60^\circ$  einschließen. Diese Symmetrie in der Anordnung der Fullerenaddukte spiegelt die trigonale Symmetrie des Substrats wieder. Eine schemati-

sche Darstellung der Struktur des Graphitkristalls befindet sich in Abb. 2.7 e. Es handelt sich hierbei um einen Schichtkristall, bei dem die Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht in einem hexagonalen Gitter angeordnet und durch sehr starke kovalente  $sp^2$  Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Stapelung der Schichten erfolgt so, dass jeweils drei der sechs Kohlenstoffatome in zwei aufeinander folgenden Schichten direkt übereinander liegen. Diese drei Atome werden normalerweise als  $\alpha$ -Atome, die restlichen drei Atome des Kohlenstoffhexagons als  $\beta$ -Atome, bezeichnet. Aus dieser Struktur ergibt sich eine trigonale Symmetrie der Ladungsdichte, welche sich auf die Symmetrie in der Anordnung von organischen Molekülen auf der HOPG- Oberfläche auswirken kann.

Die von den  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen auf der Oberfläche des HOPG –Kristalls gebildeten Strukturen erweisen sich auch nach mehreren Stunden sowie mehrmaligem Abbilden derselben Stelle mit dem AFM im dynamischen Modus als stabil. Dies ist jedoch bei einer Abbildung im Kontaktmodus nicht mehr der Fall. Abbildung 2.8 zeigt, wie sich die Strukturen verändern, wenn die Oberfläche mit derselben Spitze im Kontaktmodus unter einer Krafteinwirkung von 20 nN abgescannt wird.



**Abbildung 2.8:** Abbildung und Manipulation der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  Nanostrukturen auf der HOPG-Oberfläche mit dem AFM unter Verwendung verschiedener Aufnahmemoden; **a)** Topografische Aufnahme mit dem AFM im dynamischen Modus; **b)** Manipulation der Moleküle mit dem AFM durch Abbildung im Kontaktmodus ( $F = 20 \text{ nN}$ ,  $1 \text{ Hz}$ ); **c)** Topografische Abbildung derselben Fläche im dynamischen Modus unmittelbar nach dem Abscannen im Kontaktmodus

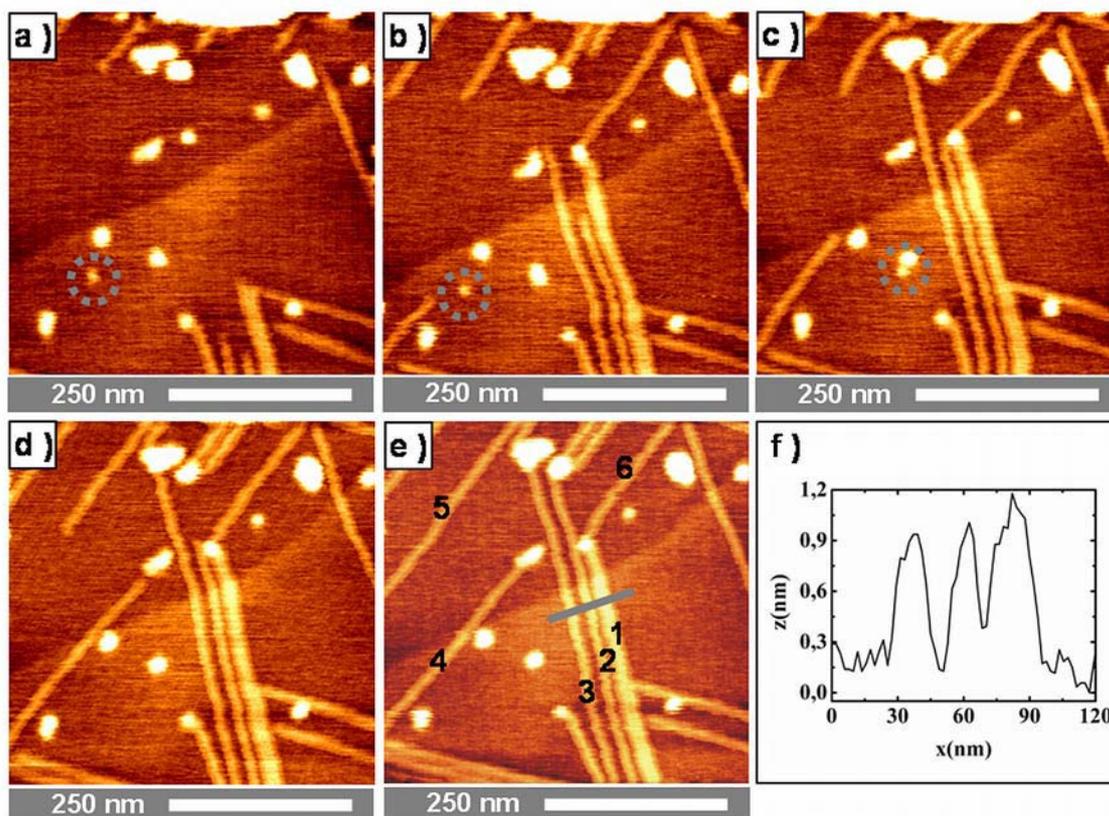
Beim unmittelbaren Vergleich der im dynamischen Modus und Kontaktmodus aufgenommen topografischen Bilder (Abb. 2.8 a und b) fällt zunächst auf, dass die nadelförmigen Teilstrukturen, welche im dynamischen Modus zwischen den größeren Inseln sichtbar werden, im Kontaktmodus offenbar überhaupt nicht abgebildet werden können. Die Inseln selbst sind noch deutlich erkennbar, allerdings hat ihre Größe ebenfalls abgenommen. Ein Teil des Materials wird auf dem im Kontaktmodus aufgenommenen Bild in Form von „Schlieren“ zwischen den Inseln sichtbar. Abbildung 2.8 c zeigt das

wiederum im dynamischen Modus aufgenommene topografische Bild der Oberfläche nach dem Abscannen im Kontaktmodus. Ein großer Teil der Inseln wurde zerstört und das Material in kleineren Inseln auf der Oberfläche verteilt. Die immer noch intakten Molekülnadeln weisen nun eine gewisse Vorzugsorientierung entlang der Scanrichtung auf. Sie lassen sich mit der AFM- Spitze im Kontaktmodus offensichtlich verschieben oder drehen, aber nicht abbilden. Diese Tatsache belegt, dass die Molekülnadeln mit dem Graphitkristall nur über schwache Van der Waals Kräfte (Physisorption) wechselwirken, also keine chemische Bindung mit dem Substrat eingehen.

### 2.4.2 In situ Beobachtung des Wachstums eindimensionaler Fullerenketten

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, bildet sich auf der Graphitoberfläche ein homogener Belag aus nadelförmigen Teilstrukturen der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ - Fullerenaddukte, welche durch einmaliges Scannen im Kontaktmodus bewegt werden können. Abbildung 2.9 a zeigt einen 500 nm x 500 nm großen Ausschnitt der HOPG- Oberfläche (aufgenommen im dynamischen Modus), über den die AFM- Spitze zuvor einige Male im Kontaktmodus mit einer Kraft von 20 nN geführt wurde. Neben kleineren Molekülclustern sind hier nur noch vereinzelt Bruchstücke der Nadeln vor allem an den Bildrändern zu finden. Beobachtet man nun die Oberfläche durch kontinuierliches Abbilden im dynamischen Modus (Abb. 2.9 b-e) so fällt auf, dass bereits nach wenigen Minuten eine Reorganisation der Moleküle einsetzt. Dabei dienen die Bruchstücke der Nadeln als Ausgangspunkte für ein gerichtetes Wachstum von eindimensionalen Fullerenketten auf der Oberfläche des Graphitkristalls. Diese sind zueinander wiederum in einem Winkel von  $60^\circ$  ausgerichtet.

Die Höhe ( $h \approx 0,7 \text{ nm} - 1 \text{ nm}$ ) und Breite ( $b \approx 10 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ ) der Ketten kann dem Linienprofil in Abbildung 2.9 f entnommen werden. Der Wert für die Höhe der Strukturen stimmt gut mit dem Durchmesser eines Fulleren überein. Die Breite der schmalsten Strukturen fällt mit der maximal erreichbaren Auflösung zusammen. Es sieht so aus, als würde es sich um eindimensionale Fullerenstrukturen mit der Breite eines einzelnen Moleküls handeln. Aufgrund des durch den Spitzenradius ( $10 \text{ nm} \leq r$ ) begrenzten Auflösungsvermögens des Rasterkraftmikroskops kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Strukturen eventuell auch von mehreren dicht nebeneinander liegenden Ketten oder von breiteren Molekülnadeln stammen.

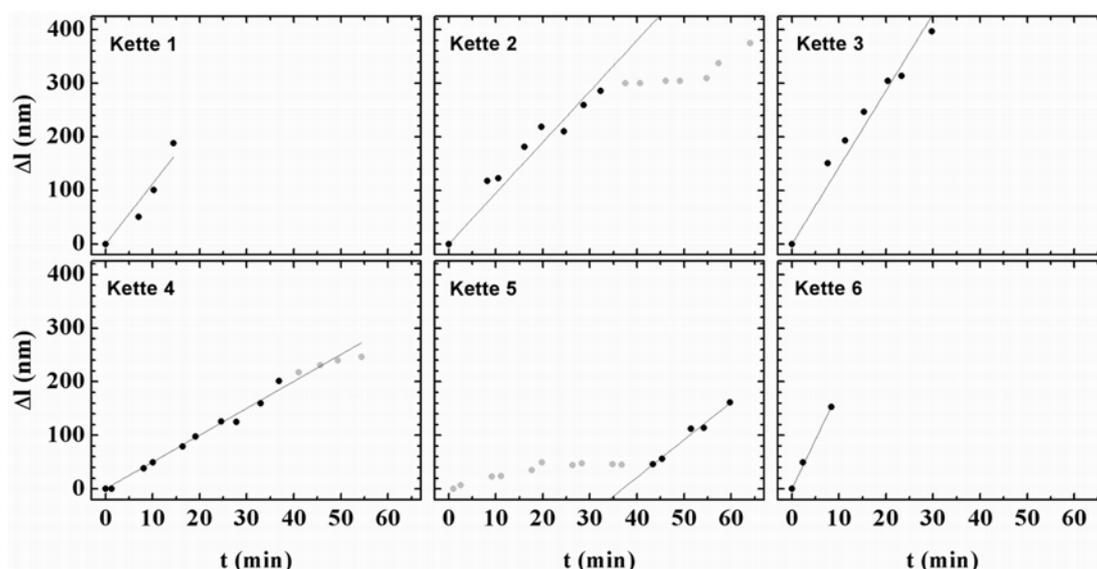


**Abbildung 2.9:** a-e) in situ Beobachtung des Wachstums von eindimensionalen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Ketten mit dem AFM. Die topografischen Bilder wurden mit dem AFM im dynamischen Modus 7 min, 26 min, 44 min, 62 min und 80 min nach der Manipulation der Moleküle durch das Abscannen der Fläche im Kontaktmodus aufgenommen. Der mit einem Kreis markierte Cluster ist auf der Oberfläche mobil. f) Höhenprofil entlang der in e) eingezeichneten Linie

Die HOPG- Stufenkante, welche sich diagonal durch das Bild erstreckt, scheint das Wachstum der Ketten nicht zu behindern. Dahingegen endet das Wachstum in dem Moment, in dem das Kettenende genau auf einen Cluster von Molekülen oder auf eine andere Molekülkette trifft. Während sich die  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle auf der Graphitoberfläche zu immer längeren Ketten reorganisieren, bleiben die meisten der in Abbildung 2.9 zu findenden 2 - 4 nm hohen Molekülcluster in ihrer Größe und Position unverändert. Eine Ausnahme bildet der kleinste in den Abbildungen 2.9 a-c mit einem gestrichelten Kreis gekennzeichnete Cluster. Dieser Cluster ist mit etwa 0.8 nm nicht höher als eine Monolage und seine Breite im Bild entspricht etwa der maximal mit der AFM Spitze erreichbaren Auflösung (siehe oben). Er ist auf der Graphitoberfläche solange mobil, bis er auf einen größeren Cluster trifft.

In Abbildung 2.10 ist die Längenänderung der Fullerenketten in Abhängigkeit von der Zeit (Zeitpunkt, an dem die AFM- Spitze das Ende der jeweils betrachteten Kette passiert) für die sechs nummerierten Ketten aus Abbildung 2.9 e aufgetragen. Die Darstellung zeigt, dass das Wachstum der Fullerenketten

zum größten Teil linear erfolgt. In einigen Zeitabschnitten kommt es jedoch bei manchen Ketten (Ketten 2, 4 und 5) zu starken Verzögerungen im Wachstum. Im Falle der Kette 2 begann die Verzögerung genau in dem Moment, in dem das Kettenende in die unmittelbare Nähe eines Molekülclusters kam (vgl. Abb. 2.9 c). Die Länge der Kette blieb für ca. 20 min nahezu konstant. Ein erneutes Wachstum dieser Kette setzte plötzlich ein, mit einer Wachstumsgeschwindigkeit ähnlich wie im Anfangsstadium. Das Ende der Kette 4 bewegte sich direkt auf einen Cluster zu. Auch hier wurde das Wachstum kurz vor Erreichen des Clusters noch einmal gebremst. Ein möglicher Grund für das sehr langsame Wachstum der Kette 5 in den ersten Minuten kann nicht aus den AFM Bildern erkannt werden.



**Abbildung 2.10:** Längenänderung der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Ketten als Funktion der Zeit. Die Linien entsprechen linearen Fits, wobei ausschließlich die schwarzen Datenpunkte berücksichtigt wurden. Die Nummerierung der Ketten entspricht der Kennzeichnung im topografischen AFM-Bild in Abbildung 2.9 e.

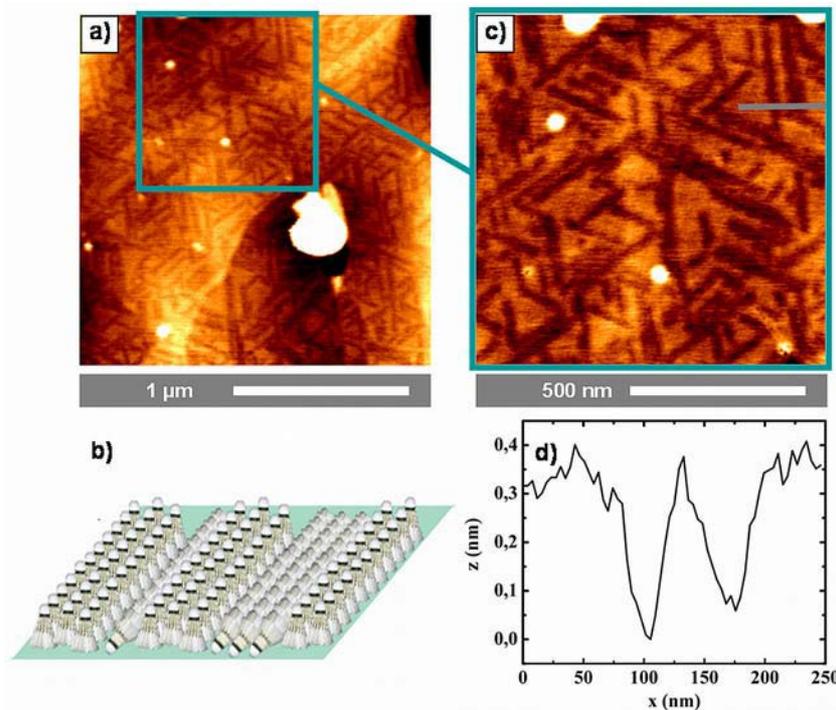
Nr. der Kette	$v$ (nm/min)
1	11
2	10
3	14
4	5
5	7
6	18

**Tabelle 2.4:** Wachstumsgeschwindigkeiten der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Ketten

Die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Fullerenketten wurden durch lineare Fits unter Berücksichtigung der in der Abbildung schwarz gefüllten Datenpunkte bestimmt. Sie liegen zwischen 5 und 18 nm/min und sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Die Werte entsprechen einer Anlagerung von einem Molekül an das Kettenende innerhalb einer Zeitspanne von 3 bis 12 Sekunden.

### 2.4.3 Strukturbildung und Manipulation der $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle aus niedrig konzentrierter Toluollösung

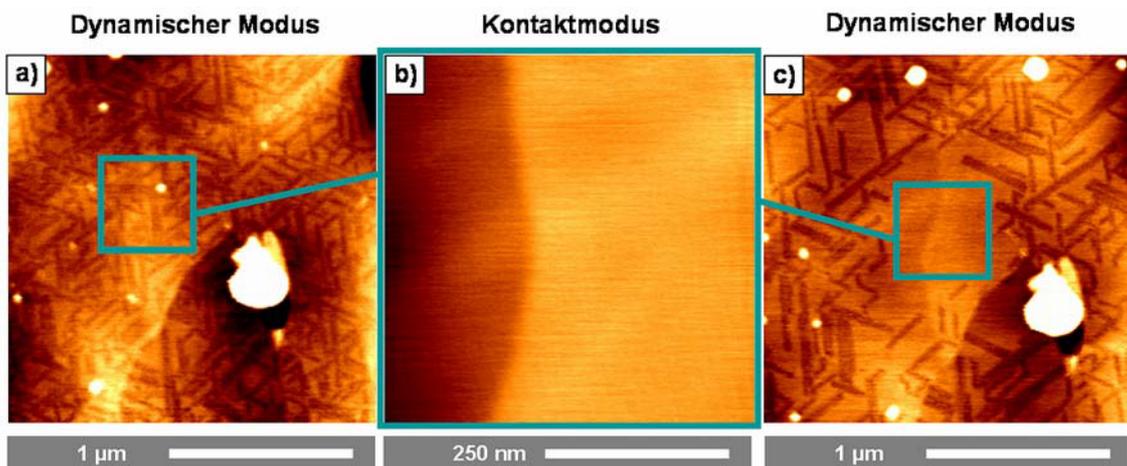
In den letzten beiden Abschnitten wurde gezeigt, dass sich die  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle beim Auftropfen aus einer hochkonzentrierten Toluollösung ( $c = 0,2 \text{ g/l}$ ) auf Graphit zu eindimensionalen topografisch erhabenen Strukturen organisieren. Ein dazu konträres Bild ergibt sich, wenn die Moleküle aus einer niedriger konzentrierten Toluollösung ( $c = 0,01 \text{ g/l}$ ) auf den Graphitkristall deponiert werden. In diesem Fall beobachtet man mit dem Rasterkraftmikroskop die Bildung von topografisch tiefer liegenden eindimensionalen Strukturen.



**Abbildung 2.11:** **a, c)** Topografische Bilder der Oberfläche eines mit  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen bedeckten HOPG – Kristalls, aufgenommen mit dem AFM im dynamischen Modus; Die Deposition der Moleküle erfolgte aus einer Toluollösung mit niedriger Konzentration ( $c = 0,01 \text{ g/l}$ ) **b)** Schematische Darstellung des natürlichen Ursprungs der eindimensionalen Gräben. Danach sind die  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle auf der HOPG-Oberfläche in zwei verschiedenen Domänen mit verschiedener Ausrichtung der Moleküle angeordnet. **d)** Höhenprofil entlang der in **a)** eingezeichneten Linie

Ein typisches Beispiel für solche Strukturen ist in Abbildung 2.11 a, c gezeigt. Hier erkennt man, neben ein paar topografisch erhabenen runden Inseln, vor allem eine homogene, glatte Oberfläche, die von eindimensionalen Gräben durchzogen ist. Die Tiefe der Gräben beträgt etwa 0.2 nm - 0.4 nm (vgl. Abb. 2.11 d). Analog zu den erhabenen Molekülspitzen aus den letzten beiden Abschnitten sind auch die Gräben in drei Vorzugsrichtungen im 60° Winkel zueinander orientiert, d. h. auch diese Strukturen werden von der trigonalen Symmetrie des HOPG-Substrates beeinflusst. Als Ursache für die beobachteten Strukturen sehen wir die Ausbildung von zwei verschiedenen Domänen auf der HOPG-Oberfläche, in denen die Federball ähnlichen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle in zwei verschiedenen Ausrichtungen („stehend“ bzw. „liegend“) auf dem Substrat angeordnet sind (vgl. Abbildung 2.11 b). Weitere Ausführungen dazu erfolgen im Diskussionsteil in Abschnitt 2.5.

Eine interessante Fragestellung ist, ob auch diese Strukturen mit dem AFM im Kontaktmodus manipuliert werden können. In Abbildung 2.12 a ist zunächst noch einmal eine  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  große Fläche des mit  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen bedeckten HOPG-Kristalls gezeigt. Die Abbildung erfolgte im dynamischen Modus. Danach wurde ein  $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$  großer Ausschnitt im Zentrum dieser Fläche mit der AFM Spitze im Kontaktmodus ( $F = 20\ \text{nN}$ , 1 Hz) abgefahren (Abb. 2.12 b). Dieses Bild ist nahezu strukturlos. Es ähnelt dem topografischen Bild einer sauberen, glatten HOPG-Oberfläche mit einer Stufenkante. Abbildung 2.12 c zeigt das anschließend wiederum im dynamischen Modus aufgenommene Bild der gesamten  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  großen Fläche aus Abbildung 2.12 a.



**Abbildung 2.12:** Manipulation der durch Auftropfen niedrig konzentrierter  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  / Toluollösung ( $c = 0,01\ \text{g/l}$ ) auf Graphit erzeugten Strukturen mit dem Rasterkraftmikroskop; **a)** Topografische Abbildung der Strukturen im dynamischen Modus, **b)** Manipulation der Strukturen durch die Abbildung eines  $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$  großen Ausschnittes aus dem Zentrum von Abbildung a) mit dem AFM im Kontaktmodus; **c)** Topografische Abbildung des in a) gezeigten Flächenstückes nach der Manipulation (Abbildung im dynamischen Modus)

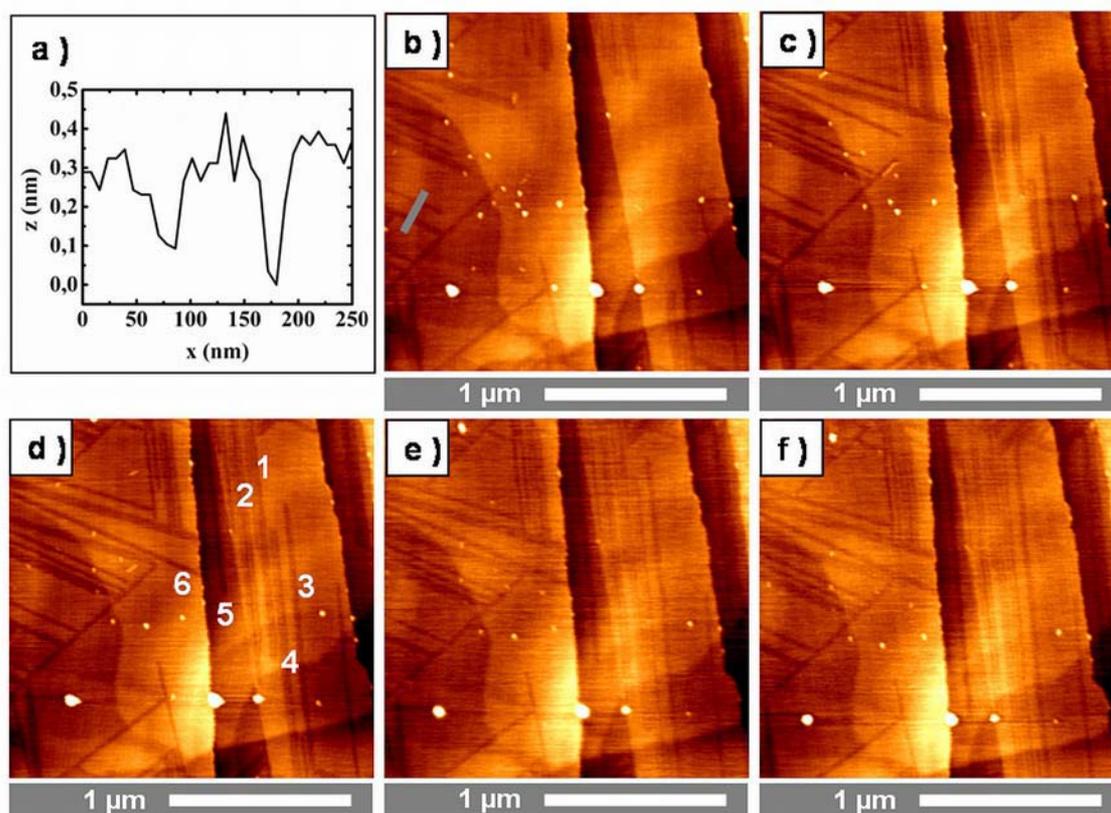
Zwei wesentliche Unterschiede zu Abbildung 2.12 a fallen hier sofort ins Auge. Zum einen hat sich in der Mitte des Bildes, eine homogene strukturlose Fläche ausgebildet und zwar genau in dem Bereich, über den die AFM Spitze zuvor im Kontaktmodus geführt wurde. Zum anderen sind auch außerhalb dieses Bereiches deutliche Veränderungen in der Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche sichtbar. Die Moleküle haben sich hier zu längeren und breiteren grabenartigen Strukturen zusammengefügt. Die erhabenen Gebiete dazwischen sind weiter ausgedehnt. Offensichtlich sind die Strukturen, welche sich bei einer Deposition der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle aus niedrig konzentrierter Lösung bilden, schon bei der Abbildung im dynamischen Modus nicht stabil. Im Kontaktmodus wird diese Umordnung noch beschleunigt und es werden dabei bevorzugt homogene höher gelegene Flächen ausgebildet.

#### 2.4.4 In situ Beobachtung des Wachstums eindimensionaler Gräben

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass sich bei der Deposition der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle aus niedrig konzentrierter Lösung auf der HOPG –Oberfläche Gräben bilden. Diese sind bei der Abbildung im dynamischen Modus nicht stabil, sondern organisieren sich zu größeren Domänen um. Durch die Abbildung der Strukturen im Kontaktmodus wird das Wachstum der topografisch höher gelegenen Domäne auf Kosten der tiefer liegenden Gebiete vorangetrieben. In diesem Abschnitt soll nun näher untersucht werden, ob sich ein ähnliches Experiment wie in Abschnitt 2.4.2 durchführen lässt, bei dem die Molekülstrukturen zunächst im Kontaktmodus manipuliert und anschließend ihre Reorganisation in situ mit dem AFM beobachtet werden kann.

Der in Abbildung 2.13 b gezeigte Ausschnitt des mit  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen bedeckten Graphitkristalls ( Abbildung mit dem AFM im dynamischen Modus) wurde zuvor einmal im Kontaktmodus abgebildet. Die Gräben sind nach dieser Prozedur vorwiegend am Rand des Bildes zu finden, während sie im Zentrum komplett verschwunden sind. Die Abbildungen 2.13 c-f wurden mit dem AFM im dynamischen Modus in regelmäßigen Abständen nach der Manipulation im Kontaktmodus aufgenommen. Sie machen deutlich, dass auch in diesem Fall analog zu den Experimenten aus Abschnitt 2.4.2 ein eindimensionales Wachstum, diesmal jedoch von Gräben anstelle der erhabenen Molekülketten, einsetzt. Wieder dienen die Enden der bereits vorhandenen, ins Bildzentrum ragenden, Grabenfragmente als Ausgangspunkte für das gerichtete Wachstum in drei Vorzugsrichtungen auf der HOPG-Oberfläche. Wie aus dem Höhenprofil in Abbildung 2.13 a abgelesen werden kann, sind die Gräben etwa 0.2 nm - 0.3 nm tief und 20 nm – 30 nm breit. Da der Wert für die Breite wiederum sehr

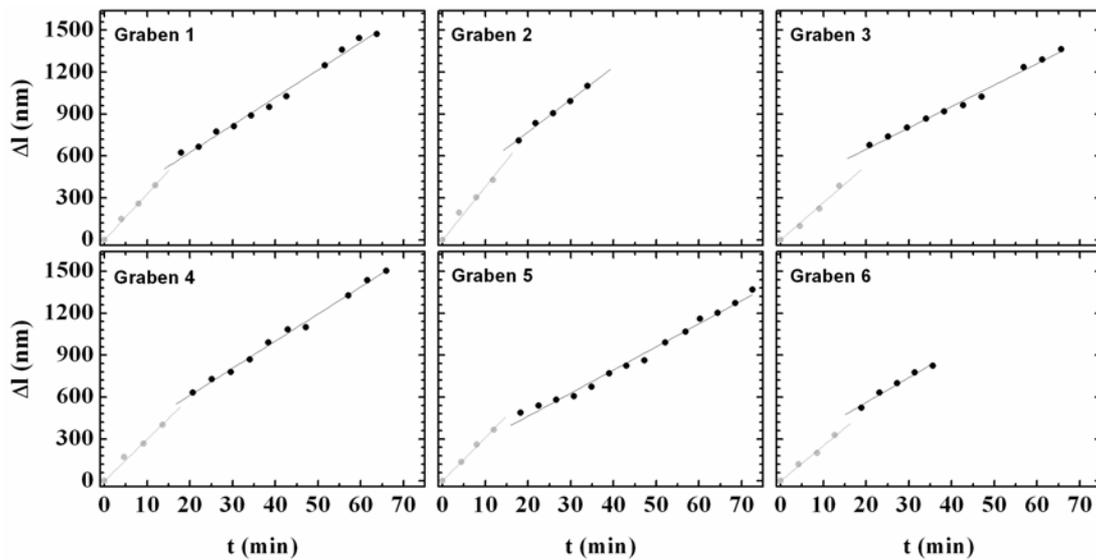
nahe an der maximal mit den verwendeten AFM Spitzen erreichbaren Auflösung liegt, kann er auch hier nur als Obergrenze für die tatsächliche Breite der Strukturen angesehen werden. Auch die tatsächliche Tiefe der Strukturen bleibt dadurch unklar. Unter der Annahme, dass die Strukturen hier eventuell mit einer Spitze abgebildet wurden die breiter war als die Struktur selbst, stellen die abgelesenen Werte für die tatsächliche Tiefe der Gräben nur eine Untergrenze dar.



**Abbildung 2.13:** a) Höhenprofil entlang der in b) eingezeichneten Linie; b-f) In situ Beobachtung des Wachstums von eindimensionalen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Gräben mit dem AFM. Die topografischen Bilder wurden mit dem AFM im dynamischen Modus 7 min, 29 min, 46 min, 65 min und 82 min nach der Manipulation der Moleküle durch das Abscannen der Fläche im Kontaktmodus aufgenommen.

Die Änderung der Länge der Gräben in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 2.14 für die sechs in Abbildung 2.13 d gekennzeichneten Gräben aufgetragen. Wie bereits bei den Fullerenketten beobachtet wurde, verläuft das Wachstum der Gräben ebenfalls zum größten Teil mit konstanter Geschwindigkeit. Auffällig ist jedoch dass es in diesem Fall zwei Zeitabschnitte gibt denen sich jeweils zwei verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  zuordnen lassen. So erfolgt bei allen sechs Gräben eine abrupte Verkleinerung der Wachstumsgeschwindigkeit nach ca. 20 Minuten. Dieser Sprung in der Wachstumsgeschwindigkeit fällt zusammen mit einer Änderung des Abbildungspara-

ters „Setpoint“ für die Abbildung mit dem AFM im dynamischen Modus. Während der Setpoint für Bild 1-4 jeweils  $-0,28 \mu\text{m}$  betrug, wurde der Wert für diesen Parameter aufgrund instabiler Abbildungsbedingungen nach dem vierten Bild auf  $-0,44 \mu\text{m}$  heraufgesetzt. Der Setpoint kann als Maß für den Abstand der AFM-Spitze zur Probenoberfläche und damit für die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe angesehen werden. Es wurde beobachtet, dass eine Erhöhung des Setpoints und damit eine Verringerung dieser Wechselwirkung zu einer Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit führt.



**Abbildung 2.14:** Längenänderung der  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Gräben als Funktion der Zeit. Der Parameter „Setpoint“ wurde nach den ersten vier Datenpunkten (hier grau) von  $-0,28 \mu\text{m}$  auf  $-0,44 \mu\text{m}$  heraufgesetzt. Die durchgezogenen Linien entsprechen linearen Fits für die zwei Zeitabschnitte vor und nach der Änderung des Setpoints. Die Nummerierung der Gräben entspricht der Kennzeichnung im topografischen AFM-Bild in Abbildung 2.13 d.

Nr. des Grabens	$v_1$ (nm/min)	$v_2$ (nm/min)	$v_1/v_2$
1	33	20	1,7
2	38	23	1,7
3	27	15	1,8
4	30	19	1,6
5	31	17	1,8
6	25	18	1,4

**Tabelle 2.5:** Wachstumsgeschwindigkeiten der  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Gräben ermittelt aus den linearen Fits für die zwei Zeitabschnitte in Abbildung 2.14. Die Nummerierung der Gräben entspricht der Kennzeichnung im topografischen AFM-Bild in Abbildung 2.13 d.

Die Werte für die Wachstumsgeschwindigkeiten der sechs Gräben in den zwei Zeitabschnitten können wiederum aus dem Anstieg der jeweiligen linearen Fits abgelesen werden und sind in Tabelle 2.5 aufgelistet. Sie betragen im ersten Zeitabschnitt 25 nm/min – 38 nm/min und im zweiten Zeitabschnitt zwischen 15 nm/min – 23 nm/min und liegen damit etwas über den in Abschnitt 2.4.2 bestimmten Wachstumsgeschwindigkeiten für die topografisch erhabenen Fullerenketten.

## **2.5 Diskussion der Strukturbildung**

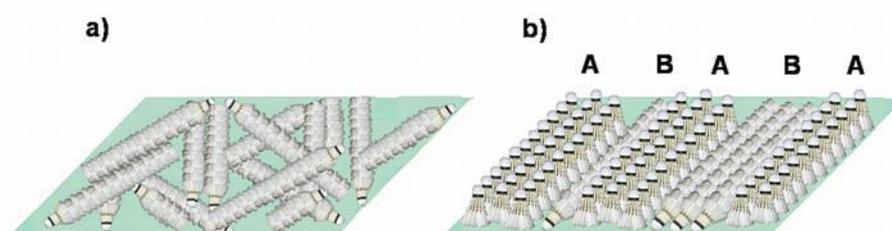
In den letzten Abschnitten wurden experimentelle Ergebnisse zur Anordnung der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle auf einer HOPG-Oberfläche präsentiert. Es konnte gezeigt werden, dass diese Fullerenaddukte sich durch einen Selbstorganisationsprozess zu eindimensionalen Nanostrukturen auf der Substratoberfläche organisieren. Dabei hängt die Art der gebildeten Strukturen (topografisch erhabene Ketten oder grabenartige Strukturen) entscheidend von der Konzentration der  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ /Toluollösung ab. An dieser Stelle soll der natürliche Ursprung dieser beiden unterschiedlichen Strukturen diskutiert werden.

Biphenyle weisen aufgrund ihrer konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme eine Affinität gegenüber dem Graphitsubstrat auf ( $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung). Werden einzelne Moleküle auf das HOPG-Substrat gebracht, so sollten diese bestrebt sein, sich mit den fünf Biphenylgruppen in Richtung der Unterlage auszurichten („aufrecht stehender Federball“). Zu einer anderen Ausrichtung (Kette von „liegenden Federbällen“) könnte es dagegen kommen, wenn die Moleküle bereits in der Lösung in Form von nadelförmigen Clustern vorliegen. Bei einer hochkonzentrierten Lösung könnten z.B. ausschließlich solche nadelförmigen Cluster in der Lösung zu finden sein. Diese würden nach dem Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Substrat zurückbleiben bzw. sich eventuell in einem weiteren Selbstorganisationsprozess zu noch längeren Nadeln zusammenfügen. Die Höhe der Nadeln entspricht in diesem Fall der Höhe einer Kette von ineinander gestapelten  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen (Abb. 2.15 a).

Bei einer niedrig konzentrierten Lösung hingegen wäre es möglich, dass in der Lösung sowohl einzelne Moleküle, als auch kleinere Nadeln zu finden sind. Die einzelnen Moleküle wären dann aufgrund der Biphenylgruppen bestrebt, sich „aufrecht“ auf dem Substrat auszurichten und würden die in Abbildung 2.15 b skizzierte Domäne A bilden. Die nadelförmigen Molekülcluster hingegen würden wiederum als auf dem Substrat „liegende“ Ketten von ineinander gestapelten Molekülen auf der Oberfläche abgeschieden werden. Sie bilden dann die gegenüber der Domäne A topografisch tiefer gelegenen eindimensionalen Strukturen der Domäne B. Beide Domänen bedecken den Kristall voll-

ständig, so dass mit dem AFM ausschließlich topografische Höhenunterschiede zwischen den beiden Domänen gemessen werden.

Für das Wachstum der Molekülketten im ersten Fall muss eine kontinuierliche Zufuhr von  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen für die sukzessive Anlagerung an das jeweilige Kettenende gewährleistet sein. Das Material könnte z.B. von kleineren Clustern stammen, welche auf der HOPG -Oberfläche mobil sind. So konnte z.B. ein Grenzfall eines kleinen sich langsam auf der Oberfläche bewegenden Clusters gerade noch mit dem AFM beobachtet werden (vgl. Abb. 2.9 a-c), während noch kleinere Bruchstücke eventuell für das AFM unsichtbar bleiben. Denkbar wäre ebenfalls, dass mit der AFM Spitze selbst das benötigte Material an die Enden der Molekülketten transportiert wird.



**Abbildung 2.15:** Modell für die Strukturbildung der Federball ähnlichen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle auf der Graphitoberfläche. Die Moleküle in den beiden Teilbildern wurden aus **a)** einer hochkonzentrierten und **b)** einer niedriger konzentrierten  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  /Toluollösung auf das Substrat aufgebracht (weitere Details im Text).

Neben den linearen Wachstumsphasen wurden ab und zu auch starke Verzögerungen im Wachstum der Ketten beobachtet. In einigen Fällen standen diese in direktem Zusammenhang mit der Anwesenheit eines größeren, auf der Oberfläche immobilen, Molekülclusters in unmittelbarer Nähe des Kettenendes. In anderen Fällen war kein besonderer Grund für den Wachstumsstopp erkennbar. Es wäre möglich, dass ein fremdes Molekül oder ein für das AFM im Rahmen der Auflösung unsichtbarer nadelförmiger Cluster in falscher Ausrichtung vor dem Kettenende lagert und das weitere Wachstum blockiert.

Das Wachstum der Gräben ließe sich nach dem oben beschriebenen Modell (Abb. 2.15 b) durch einen Umklappprozess der federballähnlichen Fullerenaddukte von der Domäne A in die Domäne B beschreiben. Dabei begünstigt die Energiezufuhr durch eine Abbildung der Oberfläche im Kontaktmodus die Vergrößerung der Domänen mit den aufgestellten Federballmolekülen. Die freien Enden der Molekülketten aus der Domäne B dienen anschließend als Ausgangspunkte für ein erneutes eindimensionales Wachstum dieser Domäne, welches mit dem AFM als Wachstum von Gräben beobachtet wird.

## 2.6 Zusammenfassung

Das Federball ähnliche Fullerenaddukt  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  wurde über eine Reaktion mit einem organischen Kupferkomplex synthetisiert. Sowohl das HPLC Spektrum, als auch das Massenspektrum belegen, dass die Synthese erfolgreich verlief. Das Massenspektrum wurde bei 350 °C aufgenommen. Besonders bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass neben Fragmenten des Moleküls auch der Molekülpeak selbst im Massenspektrum auftaucht. Das Molekül ist also bei dieser Temperatur stabil und lässt sich unversehrt in die Gasphase bringen. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) in Kombination mit Massenspektroskopie zeigt, dass eine Zersetzung des Fullerenaddukts bei Temperaturen oberhalb von  $T = 440^\circ\text{C}$  stattfindet.

Das ESR-Spektrum des aus einem Gemisch aus endohedralem und leerem  $C_{60}$  hergestellten Addukts zeigt eine große Radikallinie mit zwei kleineren Peaks zu beiden Seiten. Die beiden kleineren Peaks könnten den äußeren beiden Linien des charakteristischen  $\text{N}@C_{60}$ -Spektrums zugeordnet werden. Jedoch ist die Hyperfeinaufspaltung  $A$  im Vergleich zu anderen Fullerenaddukten sehr klein. Ursache dafür könnte eine starke Verzerrung des Fullerenkäfigs durch die Addition der fünf Biphenylgruppen sowie eine durch die Verzerrung hervorgerufene Anisotropie von  $A$  sein. Es wäre auch möglich, dass die Linien nicht von einem endohedralen Stickstoffatom, sondern von einem anderen Stickstoffradikal stammen, welches z.B. chemisch an den Fullerenkäfig gebunden ist.

Die  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  Moleküle wurden bei Raumtemperatur aus Toluollösungen auf Graphitkristalle (HOPG) aufgebracht und sind dort einem Selbstorganisationsprozesses unterlegen. Es bilden sich, abhängig von der Konzentration des Lösungsmittels entweder eindimensionale erhabene oder vertiefte Fulleren-Nanostrukturen aus. Diese sind in einem Winkel von  $60^\circ$  zueinander in drei Vorzugsrichtungen auf dem Graphitkristall ausgerichtet und spiegeln damit die trigonale Symmetrie des Substrats wider. Die Tiefe der Gräben beträgt 0,2 nm – 0,4 nm. Diese Strukturen wurden von uns als Höhenunterschied zwischen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Molekülen unterschiedlicher Ausrichtung auf dem Substrat („stehende“ und „liegende Federbälle“) interpretiert. Die topografische Höhe der erhabenen Molekülketten beträgt 0,7 nm– 1 nm und liegt damit in guter Übereinstimmung mit dem Durchmesser eines Fulleren. Die Breite dieser Fullerennanostrukturen konnte mit dem AFM aufgrund des auf minimal 10 nm begrenzten lateralen Auflösungsvermögens nicht exakt bestimmt werden. Wir nehmen an, dass es sich um Ketten von der Breite eines Moleküls handelt. Es könnten jedoch auch etwas breitere Molekülnadeln oder mehrere dicht beieinander liegende Molekülketten sein. Die Ketten wechselwirken mit dem HOPG-Kristall ausschließlich durch Physisorption. Eine Manipulation der Strukturen mit

dem im Kontaktmodus betriebenen AFM konnte demonstriert werden. Anschließend ließen sich gerichtete Wachstumsprozesse von eindimensionalen Ketten bzw. Gräben mit dem im dynamischen Modus betriebenen AFM in situ beobachten. Die Längenänderung der Nanostrukturen auf der Oberfläche des Graphitkristalls verlief dabei größtenteils linear in der Zeit mit Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen 5 nm/min und 18 nm/min für die Ketten und 15 nm/min – 38 nm/min für die Gräben.

Für den Quantencomputer auf der Basis endohedraaler Fullerene werden eindimensionale Ketten von endohedralen Fullerenen benötigt. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem Fullerenaddukt  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  solche gewünschten eindimensionalen Strukturen erzeugt werden können. Als alternative Route für die Erzeugung endohedraaler  $\text{N}@C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle wurde neben der Synthese aus  $\text{N}@C_{60}$  Ausgangsmaterial das Ionenimplantationsverfahren vorgeschlagen. Dabei werden „leere“  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$ -Moleküle auf ein Kupfertarget verdampft und gleichzeitig mit Stickstoffionen beschossen. Sowohl das Massenspektrum, als auch die Ergebnisse der TG –Analyse deuten darauf hin, dass sich das intakte  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  bei Temperaturen unterhalb von  $440^\circ\text{C}$  in die Gasphase bringen lässt, wodurch eine Anwendung dieses Verfahrens in zukünftigen Experimenten prinzipiell möglich ist.

### 3 Flächenselektive Deposition von Fullerenclustern auf nanostrukturiertem Silizium

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass sich die für einen Quantencomputer auf der Basis endohedraler Fullerene benötigten eindimensionalen Fullerenstrukturen durch einen Selbstorganisationsprozess des Fullerenaddukts  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  auf Graphit erzeugen lassen. Eine gezielte Positionierung dieser Strukturen zum Aufbau der für den Quantencomputer benötigten Architekturen ist mit dieser Methode jedoch nicht ohne weiteres möglich. In diesem Kapitel soll daher die Möglichkeit untersucht werden, beliebig ausgerichtete Fullerennanostrukturen auf definierten Stellen der Substratoberfläche zu generieren. Während im vorherigen Kapitel vor allem die Wechselwirkung zwischen den Molekülen untereinander entscheidend für die Strukturbildung war, soll bei den Experimenten in diesem Kapitel die Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül bzw. Substrat und Lösungsmittel zur Anordnung der Fullerene ausgenutzt werden. Die für die Versuche ausgewählten Oberflächen sind nasschemisch oxidierte bzw. H-terminierte Siliziumoberflächen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich auf diesen Oberflächen mit lokaler anodischer Oxidation (LAO) mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops topografisch erhabene  $\text{SiO}_x$ -Strukturen mit lateralen Abmessungen unter 50 nm generieren lassen [43]. Neben dem topografischen Kontrast wird durch diesen Strukturierungsprozess auch ein chemischer Kontrast zwischen den lokal oxidierten und den nicht modifizierten Bereichen auf der Siliziumoberfläche erzeugt. Es wird untersucht, inwieweit sich die auf diese Weise auf der Siliziumoberfläche generierten Nanostrukturen auf die Fullerene übertragen lassen.

Für die Versuche wurde leeres, nicht derivatisiertes  $C_{60}$  verwendet. Die Fullerene wurden bei Raumtemperatur auf die vorstrukturierten Oberflächen aufgesprüht und die flächenselektive Anordnung von kleinen  $C_{60}$  Clustern auf diesen Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Eine Übertragung der Prozesse auf die bei höheren Temperaturen instabilen endohedralen Fullerene ist daher unproblematisch. Auch eine Übertragung auf die in Kapitel 2 präsentierten eindimensionalen Strukturen könnte in zukünftigen Experimenten untersucht werden.

Die Grundlagen des LAO –Strukturierungsverfahrens werden in Abschnitt 3.1 erläutert. Hier wird auch ein kurzer Überblick über aus der Literatur bekannte Experimente zur Übertragung der mit lokaler anodischer Oxidation erzeugten Muster auf andere Materialien gegeben. In Abschnitt 3.2 werden die Präparation der oxidierten und H –terminierten Siliziumoberflächen und die experimentellen Ergebnisse zur Strukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop beschrieben. Außerdem wird das Sprühverfahren zur Deposition der Fullerene aus Toluollösungen mit einem Meinhard-Zerstäuber erläutert. Im Mittelpunkt von Abschnitt 3.3 stehen die experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der flächenselektiven Anordnung von Fullerenclustern auf vorstrukturierten Siliziumoberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf den Anordnungsprozess zu eliminieren wurde hier zusätzlich ein Experiment durchgeführt, bei dem die Fullerene auf das Substrat aufgedampft wurden. Die experimentellen Ergebnisse zur Anordnung werden in Abschnitt 3.4 diskutiert. In Abschnitt 3.5 folgt eine kurze Zusammenfassung.

### **3.1 Grundlagen der lokalen anodischen Oxidation zur Strukturierung von Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop**

#### **3.1.1 Die lokale anodische Oxidation mit dem Rasterkraftmikroskop**

Die lokale anodische Oxidation (LAO) ist ein etabliertes Lithografieverfahren zur Erzeugung von Strukturen auf der Oberfläche von Halbleitern oder Metallen mit Abmessungen  $< 50$  nm. Die räumlich begrenzte Oxidation wird durch das starke elektrische Feld an der Grenzfläche zwischen der Spitze eines Rastersondenmikroskops (STM oder AFM) und der Probenoberfläche induziert. Der LAO-Prozess auf der Oberfläche des technologisch relevanten Siliziums ist besonders gut untersucht [17,44-49].

Die Entwicklung dieses Verfahrens begann im Jahr 1990, als es Dagata *et al.* [17] erstmals gelang, die Oberfläche eines H-terminierten Si(111) Substrates mit dem STM unter atmosphärischen Bedingungen lokal zu verändern. Die dabei erzeugten, langzeitstabilen Strukturen hatten eine minimale Breite von 100 nm und erschienen auf den STM Bildern als Vertiefungen. Eine umfangreiche Charakterisierung mittels STM Spektroskopie, SEM und SIMS zeigte jedoch, dass es sich um erhabene Strukturen mit einer Höhe von (1-2) nm und einem sehr hohen Sauerstoffgehalt relativ zur unveränderten Sub-

stratoberfläche handelte [17]. Die Strukturen erwiesen sich als effektive Maske für den Transfer des Musters in das Substrat durch selektives Ätzen mit nasschemischen oder Plasma-Ätzverfahren [45,50]. Damit eröffnete die Entdeckung von Dagata *et al.* einen neuen Weg zur Herstellung von elektronischen Bauelementen auf der Nanometerskala.

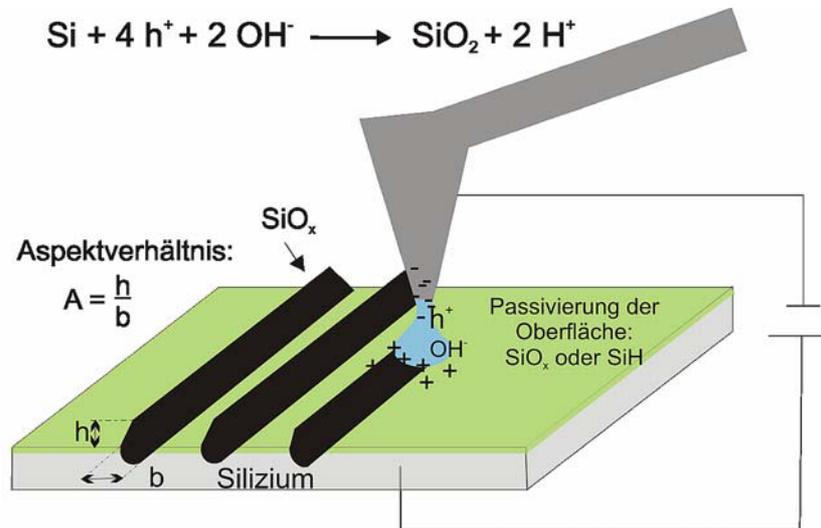


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der lokalen anodischen Oxidation (LAO) einer Siliziumoberfläche

Zur Erklärung der physikalischen und chemischen Prozesse, deren Zusammenspiel zu einer lokalen Oxidation der Oberfläche führt, kann man sich das gesamte System aus Oberfläche und Mikroskopspitze als eine elektrochemische Zelle auf der Nanometerskala vorstellen [51]. Eine schematische Darstellung der Geometrie und chemischen Abläufe ist in Abbildung 3.16 zu sehen. Die Reaktion findet im allgemeinen unter Umgebungsbedingungen statt. Bei ausreichend hoher Luftfeuchtigkeit ist die Substratoberfläche mit einem dünnen Wasserfilm bedeckt. Aus diesem Wasserfilm bildet sich in dem schmalen Spalt zwischen Spitze und Oberfläche ein Wassertropfen aus. Dieser ersetzt den in einer konventionellen elektrochemischen Zelle vorhandenen Elektrolyten. Die für die Oxidation benötigten Sauerstoff Anionen werden hier nicht wie üblich vom Elektrolyten direkt geliefert. Vielmehr bewirkt das sehr starke elektrische Feld (bis zu  $10^8$  V/cm [47]), welches sich durch Anlegen einer kleinen negativen Spannung an die Mikroskopspitze ausbildet, eine Hydrolyse der Wassermoleküle. Die dabei gebildeten Hydroxylionen (OH<sup>-</sup>) werden im elektrischen Feld zum Substrat getrieben und sorgen dort für eine räumlich begrenzte Oxidation der Oberfläche. Da die chemische Reaktion mit einer Volumenausdehnung einhergeht, erscheint das oxidierte Gebiet als topografisch erhöhte Struktur auf der Siliziumoberfläche.

Day *et al.* [44] waren die ersten, die das LAO-Verfahren auf die Erzeugung solcher erhabenen Oxidstrukturen mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM) anwendeten. Dies bietet einige Vorteile gegenüber den ersten Experimenten mit Rastertunnelmikroskopen, da das elektrische Feld beim AFM unabhängig vom Feedback, der den Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche regelt, eingestellt werden kann. Dadurch wird die Optimierung von Prozessparametern erleichtert sowie eine Kollision der Spitze mit der Substratoberfläche bei der Abbildung der isolierenden Oxide vermieden. Die reale Topografie der entstanden Strukturen kann direkt mit dem AFM, ohne weitere Oxidation der Oberfläche, abgebildet werden. Während Day *et al.* als Substrat eine oxidierte Siliziumoberfläche verwendeten, zeigten Snow *et al.* [45] kurze Zeit später, welche Vorteile eine vorangegangene H-Terminierung des Siliziumsubstrats für die Schreibgeschwindigkeit und das Aspektverhältnis (Verhältnis von Höhe zu Breite) der Strukturen mit sich bringt. In ihren Experimenten wurden minimale Strukturbreiten von 10 nm mit Schreibgeschwindigkeiten von bis zu 0,1 mm/s erreicht.

In zahlreichen weiteren Veröffentlichungen wurde die Abhängigkeit der Wachstumsraten sowie der endgültigen Form der mit der lokalen anodischen Oxidation erzeugten  $\text{SiO}_x$ -Nanostrukturen von einer großen Zahl von Parametern, wie der an die Spitze angelegten Spannung, der Schreibgeschwindigkeit, der Feuchtigkeit der Umgebung sowie der Geometrie und dem Material der AFM-Spitze genauestens untersucht [17, 44-47, 52].

Außerdem wurde diskutiert, dass besonders bei langen Oxidationszeiten und dicken Oxidschichten noch andere Effekte, wie der Aufbau von mechanischen Spannungen sowie Raumladungen, die Reaktionskinetik beeinflussen [53,47]. Es konnte gezeigt werden, dass das Anlegen von modulierten Spannungen oder auch das Betreiben des AFM im Dynamischen Modus oder Non-Kontaktmodus, zu einer weiteren Verbesserung des Aspektverhältnisses und der Reproduzierbarkeit der Strukturen führt [43,48,49,52,54].

Der genaue Reaktionspfad im System der elektrochemischen Nanozelle ist bis heute unklar. Während in einem Ansatz Substrationen durch die Oxidschicht zur Oberfläche diffundieren und damit die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Wasserfilm und Oxid stattfindet, gibt es andere Überlegungen, nach denen die Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) durch das Oxid hindurch zum Substrat diffundieren und die Reaktion dann an der Grenzfläche Substrat/Oxid stattfindet. Es ist auch möglich, dass beide Prozesse gleichzeitig stattfinden und Substrationen und Hydroxylionen innerhalb der Oxidschicht miteinander reagieren. Der dominierende Mechanismus ist letztendlich vom jeweiligen Substratmaterial abhängig [51]. Es wurden verschiedene Modelle für eine mathematische Beschreibung der Form der Strukturen als Funktion einzelner Lithografieparameter diskutiert [47, 51,55-57].

### 3.1.2 Literaturüberblick über flächenselektive Deposition auf nanostrukturierten Oberflächen

Die mit dem LAO-Verfahren erzeugten  $\text{SiO}_x$ -Nanostrukturen lassen sich als Template für die Erzeugung von dünnen strukturierten Schichten aus anderen technologisch relevanten Materialien verwenden. Am weitesten verbreitet ist dabei die Verwendung der Oxide als ätzresistente Masken für die Produktion elektronischer Bauteile [45].

Ein weiterer Ansatz für den Transfer der mit dem AFM geschriebenen Oxidstrukturen auf andere Materialsysteme ist die flächenselektive Deposition der gewünschten Materialien auf das vorstrukturierte Substrat. Einige Beispiele aus der Literatur für auf diese Art erzeugte anorganische sowie organische Nanostrukturen mit minimalen Strukturbreiten von bis zu 15 nm sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Dagata *et al.* [58] zeigten eine flächenselektive Deposition am Beispiel des epitaktischen Wachstums von GaAs Filmen auf mit dem STM strukturierten Siliziumsubstraten. Sugimura *et al.* [59] demonstrierten, dass der chemische Kontrast zwischen einer Si-H Oberfläche und den mit einer STM-Spitze geschriebenen  $\text{SiO}_x$ -Strukturen bei der stromlosen Beschichtung mit Gold eine selektive Abscheidung des Goldes ausschließlich auf den H-terminierten Bereichen der Siliziumoberfläche hervorruft. Auch für die Herstellung von strukturierten Metallsiliziden können die lithografisch mit der Mikroskopspitze erzeugten  $\text{SiO}_x$  Strukturen als Template verwendet werden [60,61]. So wird z.B. bei der Deposition von Pt auf H-terminierte Bereiche der Siliziumoberfläche eine dünne Grenzschicht  $\text{Pt}_x\text{Si}$  gebildet, während das mittels LAO-Verfahren erzeugte  $\text{SiO}_x$  die Bildung des Silizides verhindert. Die Silizide sind resistent gegenüber einem anschließenden Ätzschritt zur Entfernung des überschüssigen Platins. Sie lassen sich durch einen abschließenden Temperprozess in stöchiometrische PtSi-Nanostrukturen verwandeln.

Speziell für die Strukturierung von organischen Filmen können Technologien, die auf dem LAO-Prozess bzw. einer flächenselektiven Deposition der Moleküle basieren, vorteilhaft sein. Die erwünschten Nanostrukturen können hier unter - im Vergleich zu herkömmlichen lithografischen Verfahren - relativ milden Bedingungen erzeugt werden. So muss das organische Material z.B. keinen starken Säuren oder Basen, Vakuum oder hohen Temperaturen ausgesetzt werden. In der Literatur wird über mehrere Ansätze zur Herstellung von organischen Nanostrukturen mittels einer Kombination von LAO-Verfahren und flächenselektiver Deposition berichtet.

Zum einen können die bereits oben erwähnten, mit lokaler anodischer Oxidation und stromloser Beschichtung erzeugten Goldstrukturen wiederum als Template für eine flächenselektive Anbindung von organischen Molekülen mit Thiolgruppen verwendet werden [62]. Aber auch ohne eine zusätzliche Goldschicht lässt sich die Bildung bestimmter organischen Nanostrukturen durch unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber dem Siliziumsubstrat bzw. den lithografisch modifizierten Bereichen erzielen. Dies konnte z.B. für die Abscheidung des Proteins Ferritin [63] bzw. für Trimethylchlorsilan (TMCS) und Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf mit dem LAO-Verfahren vorstrukturierten Siliziumsubstraten demonstriert werden [64,65].

## **3.2 Präparation und Strukturierung von Siliziumoberflächen und C<sub>60</sub> Deposition**

### **3.2.1 Präparation von oxidierten und H-terminierten Siliziumoberflächen geringer Rauigkeit**

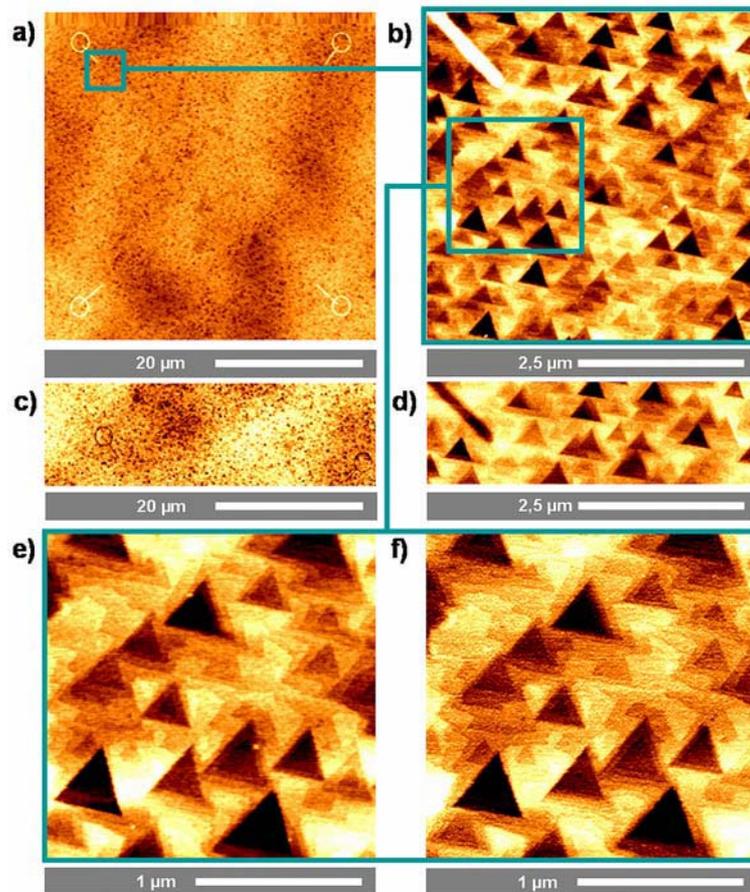
Die Präparation von glatten, kontaminationsfreien und chemisch stabilen Siliziumoberflächen ist eine wichtige Voraussetzung für viele technologische Prozesse zur Herstellung von Bauelementen. Speziell für die Erzeugung und Abbildung der Fulleren-Nanostrukturen durch den oben beschriebenen zweistufigen Prozess aus lokaler anodischer Oxidation und anschließender flächenselektiver Deposition der Moleküle werden möglichst reine Substratoberflächen mit definierter Passivierung und minimaler Rauigkeit benötigt. In Zusammenarbeit mit dem Hahn-Meitner-Institut Berlin (Abteilung SE1) wurde eine Abfolge von nasschemischen Oxidations- und Ätzschritten zur Präparation von oxidierten bzw. H-terminierten Siliziumoberflächen entwickelt.

Zum Vergleich der Oberflächenmorphologie nach einzelnen Oxidations- bzw. Ätzschritten musste gewährleistet sein, dass derselbe Probenausschnitt auch nach zwischenzeitlichem Entfernen der Probe vom AFM-Probenhalter wieder aufgefunden werden konnte. Dazu wurde die Probenoberfläche auf folgende Art und Weise markiert:

- 1) Mit einem Diamantritzer wurden zunächst grobe Markierungen in die Oberfläche eingeritzt.
- 2) Der Cantilever, an dem die AFM –Spitze befestigt ist, wurde unter Zuhilfenahme des optischen Mikroskops in definiertem Abstand relativ zu diesen Markierungen positioniert.

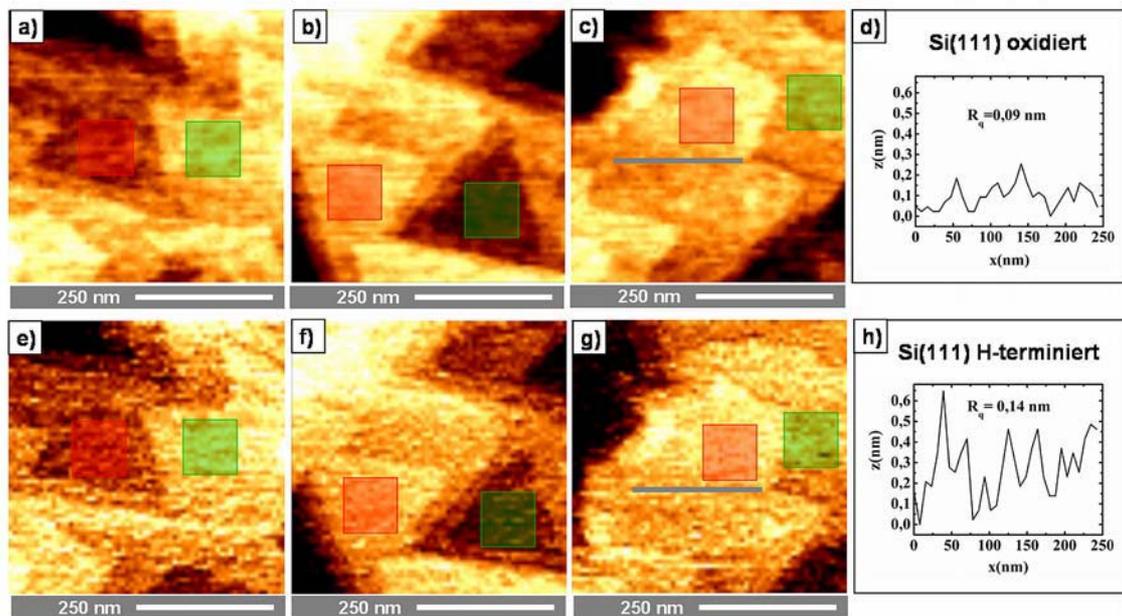
- 3) In die vier Ecken eines  $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$  großen Ausschnittes der Substratoberfläche (maximaler Scanbereich) wurden mit einer „stumpfen“ AFM-Spitze möglichst breite und hohe Markerstrukturen mittels LAO-Verfahren ( $V = -10\ \text{V}$ ,  $v = 0,1\ \mu\text{m/s}$ ) geschrieben (Abb. 3.17 a, b)

In definiertem Abstand relativ zu den LAO-Markerstrukturen wurden kleinere Flächenausschnitte auf der Siliziumoberfläche abgebildet. Diese konnten nun problemlos auch nach einem zwischenzeitlichen Ausbau sowie nasschemischer Behandlung der Probe wieder gefunden werden. Nach dem abschließenden HF-Dip erscheinen die Markerstrukturen als Gräben (Abb. 3.17 c, d)



**Abbildung 3.17:** Prozedur zum Wiederauffinden einer bestimmten Stelle auf dem Siliziumsubstrat; **a)** Zunächst werden an den vier Ecken eines  $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$  großen Ausschnitts charakteristische Markierungen mit dem LAO-Verfahren geschrieben. Einzelne kleinere Flächenausschnitte können anschließend relativ zu diesen Markierungen wiedergefunden werden. **b)** Ausschnitt aus a) mit einem Teil der Markerstruktur in der oberen linken Ecke; **c), d)** Markerstrukturen aus a, b erscheinen nach dem HF –Dip als Gräben **e)** Topografie der Si(111)-Oberfläche nach  $\text{NH}_4\text{F}$ -Dip, nasschemischer Oxidation und mehrmonatiger Lagerung an Luft **f)** Topografie desselben (in Abb. 3.17 e gezeigten) Ausschnitts der Siliziumoberfläche nach abschließendem HF-Dip; Alle Bilder wurden mit dem AFM im Kontaktmodus aufgenommen ( $F = 20\ \text{nN}$ ,  $1\ \text{Hz}$ ).

Als Substrate wurden Si(111) Wafer der Firma CrysTec (Floatezone Si, p-Typ,  $0.7 \Omega\text{cm}$ , Fehlorientierung  $< 0.15^\circ$ ) verwendet. Die Wafer wurden zunächst mittels Standardverfahren (RCA I und RCA II [66]) gereinigt und dann zur Reduktion der Rauigkeit in  $\text{NH}_4\text{F}$  (48 %, 4 min) geätzt. Anschließend wurde die Oberfläche durch einen nasschemischen Prozessschritt ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2/ 1:1$ ,  $130^\circ\text{C}$ , 10 min) wieder oxidiert. Die Morphologie der Probenoberfläche nach diesem Oxidationsschritt erwies sich auch nach mehrmonatiger Lagerung an Luft als stabil. Sie ist charakterisiert durch die beim Ätzen von Si(111) Substraten mit  $\text{NH}_4\text{F}$  entstehenden dreieckförmigen, atomar flachen Terrassen [67] (Abb. 3.17 e).



**Abbildung 3.18:** Vergleich der Rauigkeiten  $R_q$  der oxidierten (a-d) und H-terminierten (e-h) Siliziumoberfläche; a-c, e-g) Topografische Abbildung, d, h) Höhenprofil entlang der in c und g eingezeichneten Linien. Der angegebene Wert für  $R_q$  ist ein Mittelwert aus den mit der Auswertesoftware XEI an je sechs verschiedenen Flächenausschnitten (farbige Quadrate, Größe 100 nm x 100 nm) bestimmten Rauigkeiten.

Um eine H-terminierte Oberfläche zu erzeugen, wurde das Siliziumoxid in einem abschließenden Ätzschritt in wässriger HF-Lösung (1 %, 1,5 min) entfernt. Die Substrate wurden danach einige Sekunden in deionisiertem Wasser gespült. Beim Herausziehen aus dem Wasser erwies sich die Oberfläche als perfekt hydrophob. Der Transport zum AFM erfolgte in einem mit Stickstoff gefüllten Behältnis. Dort wurde der in Abbildung 3.17 e gezeigte Ausschnitt der Siliziumoberfläche erneut abgebildet (Abb. 3.17 f). Um den sofort nach der H-Terminierung einsetzenden natürlichen Oxidationsprozess zu verzögern, befand sich die Probe während der Messung in einer Glovebox, welche kontinuierlich mit Stickstoff gespült wurde. Die AFM-Bilder belegen, dass sich die grobe Morpholo-

gie der Oberfläche nach dem HF-Dip nicht verändert hat. Die für den betrachteten Flächenausschnitt typischen dreieckförmigen Ätzgruben sind in unveränderter Größe und Anordnung zu erkennen.

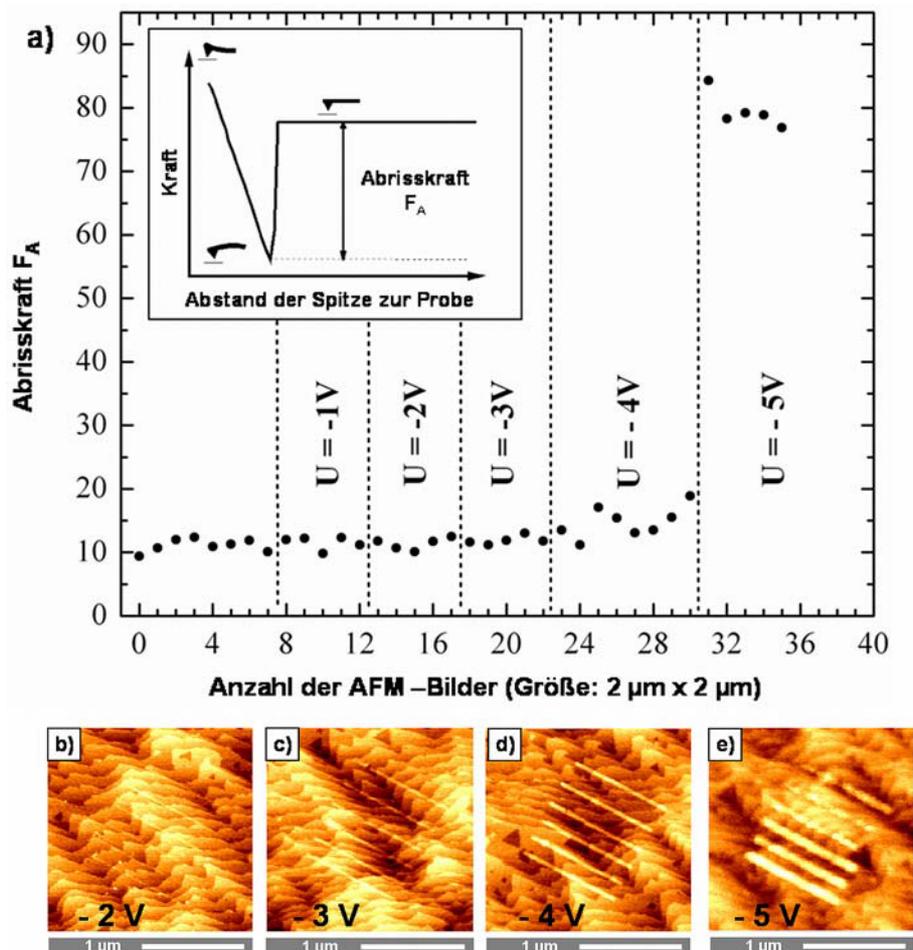
Der direkte Vergleich der Höhenprofile auf einer der Si(111)-Terrassen vor und nach der nasschemischen H-Terminierung (Abb. 3.18 d, h) zeigt jedoch eine geringfügige Zunahme der Oberflächenrauigkeit durch den abschließenden HF-Dip. Für einen quantitativen Vergleich der Rauigkeiten wurde die mittlere quadratische Rauigkeit  $R_q$  ( $R_q$  ist die Standardabweichung der Höhenwerte in dem ausgewählten Bereich) an sechs verschiedenen Flächenausschnitten (Größe: 100 nm x 100 nm) jeweils vor (Abb. 3.18 a-c) und nach der H-Terminierung, (Abb. 3.18 e-g) mit Hilfe der Auswertesoftware XEI bestimmt. Die daraus berechneten Mittelwerte betragen 0,09 nm für die oxidierte und 0,14 nm für die H-terminierte Si(111)-Oberfläche. Aufgrund ihrer geringen Rauigkeit eignen sich beide Oberflächen als Substrate zur Erzielung kontrastreicher topografischer AFM-Bilder von auf die Oberfläche aufgetragenen  $C_{60}$  Molekülen und kleinen Clustern.

### **3.2.2 Erzeugung von Siliziumoxid-Nanostrukturen auf der Siliziumoberfläche mit dem LAO –Verfahren**

Im letzten Abschnitt wurde eine Abfolge von nasschemischen Ätz- und Oxidationsschritten zur Präparation von glatten und kontaminationsfreien Siliziumoberflächen beschrieben. Die so präparierten Oberflächen dienen in den folgenden Experimenten als Substrate für eine Strukturierung mit dem LAO-Verfahren auf der Nanometerskala. Zur Steuerung des Strukturierungsprozesses wurde eine speziell für das von uns verwendete AFM (PSIA XE-100) entwickelte Lithografie-Software(XEL) eingesetzt. Das AFM wird dabei im Kontaktmodus betrieben. Es wurden zunächst Versuche zur Reproduzierbarkeit sowie zur minimal erreichbaren Strukturbreite auf den oxidierten Siliziumoberflächen durchgeführt.

Durch den Strukturierungsprozess wird häufig nicht nur die Substratoberfläche, sondern auch die AFM-Spitze selbst modifiziert. Um eine zufrieden stellende Reproduzierbarkeit des LAO-Prozesses zu erreichen müssen daher AFM-Spitzen aus geeigneten Materialien ausgewählt und die den Strukturierungsprozess bestimmenden Parameter optimiert werden. Das Abnutzen der Spitze durch den Schreibprozess kann mittels Messungen von Kraft-Abstandskurven kontrolliert werden (Abb. 3.19 a Bildeinsatz) [13, 68]. Bei dieser Messung wird die Verbiegung des Cantilevers gemessen, während die AFM-Spitze von der Oberfläche abgehoben wird. Durch den dünnen, die Substratoberfläche bedeckenden, Wasserfilm wird die Spitze zunächst festgehalten, bis sie plötzlich von der Oberfläche weg-

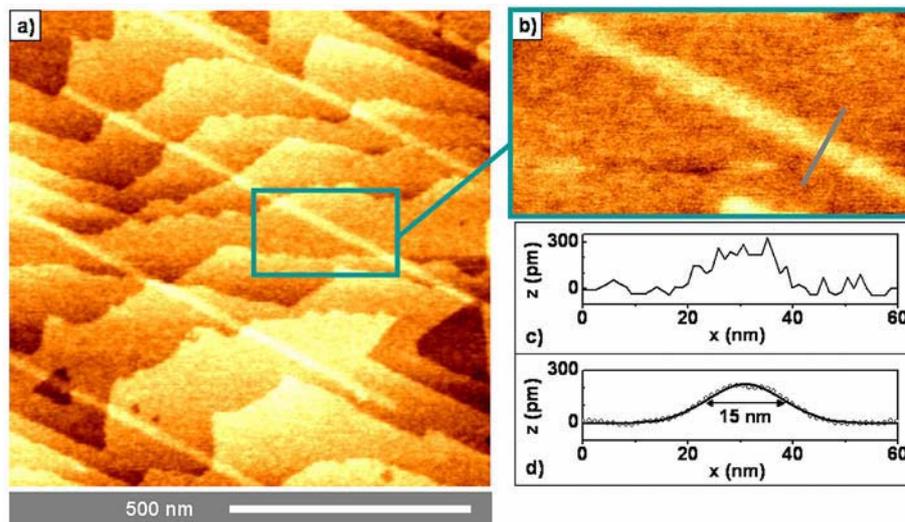
schnappt. Die unmittelbar vor dem Wegschnappen der Spitze auf den Cantilever wirkende Kraft wird als Abrisskraft  $F_A$  bezeichnet. Sie hängt von einigen Parametern, wie z.B. der chemischen Beschaffenheit und Rauigkeit der Probenoberfläche, der Dicke des Wasserfilms sowie dem Material und der Geometrie der Spitze ab.  $F_A$  steigt mit zunehmendem Spitzenradius. Solange ausschließlich auf einer Art von Probenoberfläche unter konstanten Umgebungsbedingungen gemessen wird, können alle anderen die Abrisskraft beeinflussenden Parameter als konstant angesehen werden. Messungen von  $F_A$  geben dann Auskunft über Abnutzungserscheinungen der Spitze.



**Abbildung 3.19:** a) Abrisskraft  $F_A$  in Abhängigkeit von der Spannung  $U$ , welche beim LAO-Prozess zur Strukturierung einer oxidierten Siliziumoberfläche an der AFM Spitze anlag; Die Punkte entsprechen Messungen von  $F_A$  vor der ersten und dann jeweils nach jeder Abbildung der Oberfläche mit dem AFM im Kontaktmodus (Pt/Cr beschichtete Si-Spitze,  $F = 20$  nN); Im ersten Spannungsbereich (Bilder 0-7) wurde kein LAO-Prozess zwischen den einzelnen AFM Bildern durchgeführt. In den darauf folgenden Bereichen wurden vor jeder Topografiemessung sechs Oxidlinien mit der jeweils angegebenen Spannung an der AFM-Spitze auf der Siliziumoberfläche erzeugt ( $v = 1 \mu\text{m/s}$ ;  $F = 1$  nN). *Bildeinsatz:* Definition der Abrisskraft  $F_A$ ; b-e) Topografische Abbildungen der mit verschiedenen, an die AFM-Spitze angelegten, Spannungen geschriebenen Strukturen auf der Siliziumoberfläche

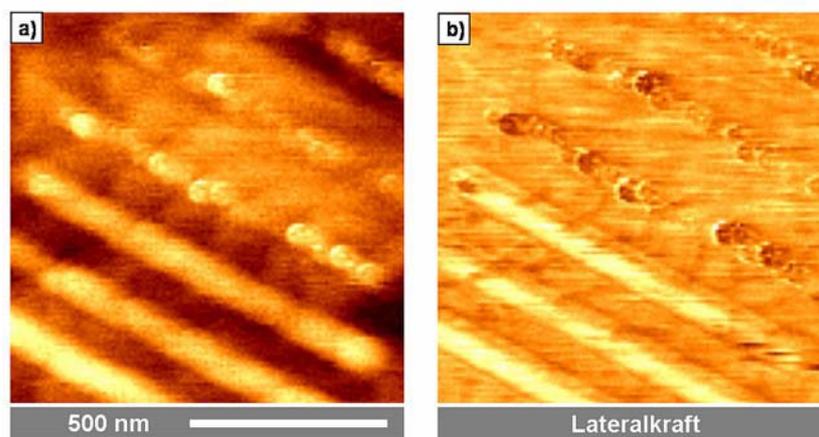
Es stellte sich heraus, dass sich reine Siliziumspitzen bereits beim einfachen Abbilden der Oberfläche im Kontaktmodus ohne angelegte Spannung abnutzen. Für die LAO-Versuche wurden daher zunächst Pt/Cr beschichtete Si-Spitzen (BS Elektro –Multi 75, Budget Sensors) verwendet. Abbildung 3.19 a zeigt die Entwicklung der Abrisskraft während einer Serie von abwechselnden LAO-Prozessen mit verschiedenen Spannungen und Abbildungen der Oberfläche im Kontaktmodus. Als Substrat wurde eine nasschemisch oxidierte Siliziumoberfläche verwendet.

Innerhalb des in Abbildung 3.19 a durch die erste gepunktete Linie gekennzeichneten Bereiches wurde zunächst die Abrisskraft einer völlig neuen AFM-Spitze aufgenommen. Der entsprechende Datenpunkt für  $F_A$  ist ein Durchschnittswert, welcher (wie alle anderen Datenpunkte auch) aus Messungen an 16 verschiedenen Positionen auf der Probenoberfläche ermittelt wurde. Anschließend wurde die Oberfläche wiederholt im Kontaktmodus ( $F = 20$  nN, 1 Hz) abgebildet (Bildgröße  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) und zwischen den Abbildungen die Abrisskraft erneut bestimmt. In allen darauf folgenden Bereichen wurde zusätzlich vor jeder Abbildung der Oberfläche ein LAO-Muster bestehend aus sechs parallelen Linien mit den in der Grafik angegebenen Spannungen an der AFM-Spitze ( $U = -1$  V bis  $-5$  V) erzeugt.



**Abbildung 3.20:** a) Topografische Abbildung einer mit dem LAO –Prozess ( $U = -3$  V,  $v = 1 \mu\text{m/s}$   $F = 1$  nN) strukturierten Si(111)-Oberfläche. Die Messung erfolgte mit dem AFM im Kontaktmodus mit einer Pt/Cr beschichteten Spitze, welche auch für den LAO-Prozess selbst verwendet wurde; b) Vergrößertes Bild einer Siliziumoxidstruktur aus a); c) topografisches Höhenprofil entlang der in b) eingezeichneten Linie; d) Durchschnitt aus 170 Höhenprofilen senkrecht zur mit dem LAO-Prozess geschriebenen Siliziumoxidstruktur in b) (Kreise); Die durchgezogene Linie entspricht einem Gaussfit Die volle Halbwertsbreite beträgt:  $\text{FWHM} = 15$  nm.

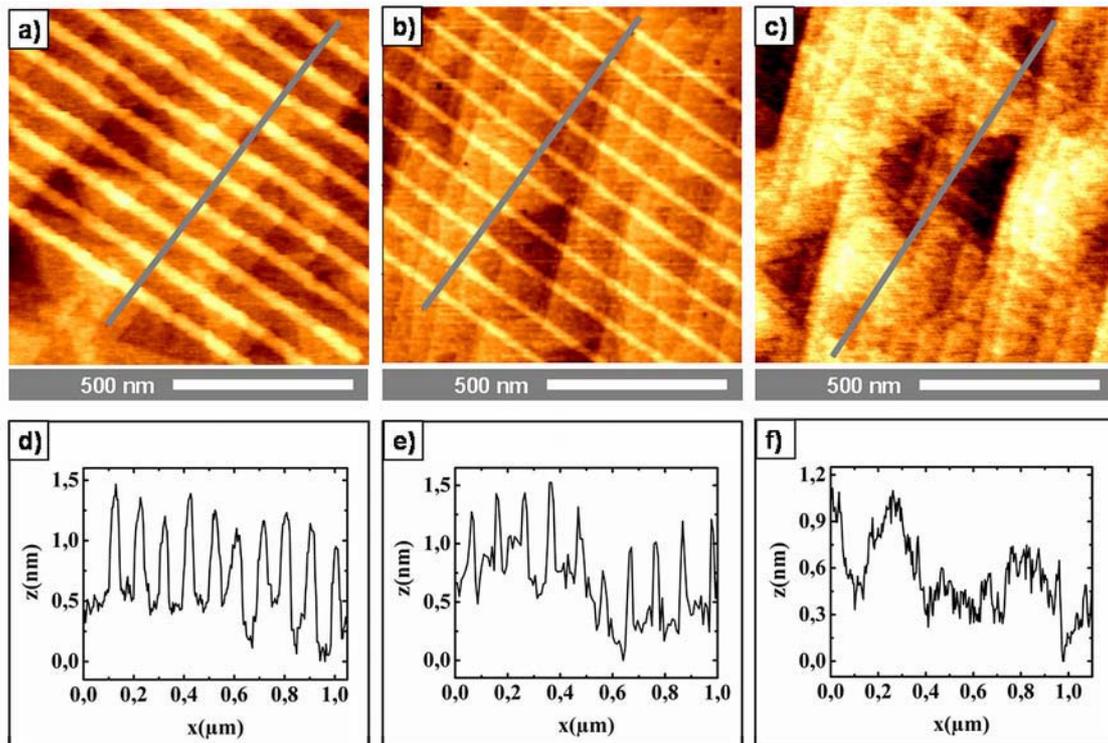
Die Entwicklung der Abrisskraft in diesem Versuch belegt, dass sich die Geometrie der mit Pt/Cr beschichteten AFM-Spitze sowohl während der Abbildung der Siliziumoberfläche im Kontaktmodus als auch beim LAO-Prozess mit Spannungen zwischen -1 V und -3 V kaum verändert. Wie in den topografischen AFM-Bildern (Abb. 3.19 b-e) zu erkennen ist, konnte eine Strukturierung des Substrates mit Spannungen von  $U = -2$  V und höher erreicht werden. Bei einer Spannung von  $U = -3$  V an der AFM Spitze gelang es, reproduzierbare Siliziumoxidstrukturen mit einer Linienbreite von 15 nm und einer Höhe von 0,2 nm auf der Siliziumoberfläche zu erzeugen (Abb. 3.20). Bei einer Spannung von  $U = -4$  V begann die Abrisskraft in Abbildung 3.19 a leicht anzusteigen, was auf eine geringfügige Änderung der Spitzengeometrie hindeutet. Eine drastische Abnutzung der Spitze wurde ab einer Spannung von  $U = -5$  V beobachtet. Die mit dem LAO-Prozess erzeugten Oxidlinien wurden wesentlich inhomogener und breiter. Außerdem wurde die Pt/Cr-Beschichtung zum Teil von der Spitze abgetragen und auf den Oxidspuren deponiert. Einen Hinweis dafür findet man im mit dem AFM zusätzlich zur Topografie aufgenommenen Abbild der Lateralkraft (Abb. 3.21 b). Die Pt/Cr-Ablagerungen erscheinen hier als dunkler gefärbte Gebiete auf den Oxidlinien.



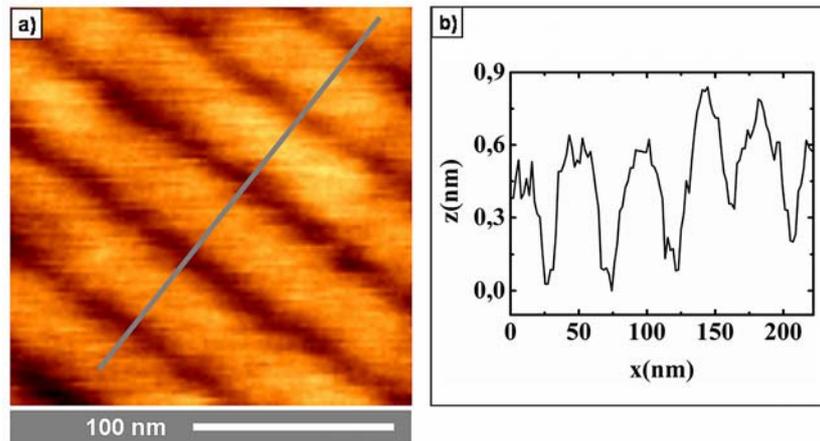
**Abbildung 3.21:** a) Topografische Abbildung (Kontaktmodus:  $F = 20$  nN, 1 Hz) von  $\text{SiO}_x$ -Strukturen, welche mit einer hohen Spannung ( $U = -5$  V) an der AFM-Spitze auf einer oxidierten Siliziumoberfläche erzeugt wurden. b) Zu Abbildung a) gehörendes Abbild der Lateralkraft; Die dunkler gefärbten Gebiete entsprechen den von der AFM-Spitze abgetragenen Pt/Cr-Ablagerungen auf den Siliziumoxidspuren.

Im Gegensatz zur Strukturierung von oxidierten Siliziumoberflächen wurde die Strukturierung von H-terminierten Siliziumoberflächen in einer kontinuierlich mit Stickstoff gespülten Glovebox durchgeführt. Durch den geringen Sauerstoffanteil ( $\text{O}_2 < 1\%$ ) sollte die sofort nach der H-Terminierung einsetzende Bildung eines natürlichen Oxides auf der Substratoberfläche verzögert werden. Abbildung 3.22 a zeigt ein auf einer H-terminierten Oberfläche generiertes LAO-Muster. Als Lithografiepa-

rameter wurden hier die für die oxidierte Siliziumoberfläche ermittelten optimalen Werte verwendet ( $U = -3 \text{ V}$ ,  $v = 1 \mu\text{m/s}$ ,  $F = 1 \text{ nN}$ ). Mit diesen Parametern wurden auf der H-terminierten Oberfläche wesentlich breitere ( $b \approx 29 \text{ nm}$ ) und höhere ( $h \approx 0,8 \text{ nm} - 1 \text{ nm}$ ) Strukturen erzeugt. Diese Beobachtung deckt sich mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen für den Oxidationsprozess. Danach wird die Stärke des elektrischen Feldes durch die Dicke des Oxids beeinflusst. Als Folge dessen sinkt die Oxidationsrate mit zunehmender Dicke des Siliziumoxids [47]. Die Linienbreite der Muster auf der H-terminierten Siliziumoberfläche konnte durch Verringerung der Spannung an der AFM-Spitze ( $U = -2 \text{ V}$ ) bis auf  $20 \text{ nm}$  (Abb. 3.22 b) und durch eine zusätzliche Erhöhung der Schreibgeschwindigkeit ( $v = 5 \mu\text{m/s}$ ) bis auf  $10 \text{ nm} - 15 \text{ nm}$  (Abb. 3.22 c) verringert werden. Die Höhe der Linien beträgt dann nur noch etwa  $h \approx 0,2 \text{ nm}$ . Aufgrund der etwas erhöhten Rauigkeit der H-terminierten Siliziumoberfläche gegenüber der oxidierten Siliziumoberfläche (vgl. Abschnitt 3.2.1) ist der Kontrast in Abbildung 3.22 c jedoch sehr viel schlechter als in Abbildung 3.20 a. Durch das Anlegen von modulierten Spannungen anstelle von Gleichspannungen an die AFM-Spitze könnte das Aspektverhältnis ( $A = h/b$ ) erhöht und damit der Kontrast bei gleich bleibender Linienbreite verbessert werden [43,48,49,54].



**Abbildung 3.22:** Topografische AFM-Bilder (a-c) und Höhenprofile entlang der eingezeichneten Linien (d-f) von mit dem LAO-Prozess erzeugten SiO<sub>x</sub>-Strukturen auf einer H-terminierten Siliziumoberfläche. Die Strukturen wurden mit folgenden Lithografieparametern erzeugt: **a)**  $U = -3 \text{ V}$ ,  $v = 1 \mu\text{m/s}$ ,  $F = 1 \text{ nN}$ ; **b)**  $U = -2 \text{ V}$ ,  $v = 1 \mu\text{m/s}$ ,  $F = 1 \text{ nN}$ ; **c)**  $U = -2 \text{ V}$ ,  $v = 5 \mu\text{m/s}$ ,  $F = 1 \text{ nN}$ ; Alle AFM-Bilder wurden im Kontaktmodus ( $F = 20 \text{ nN}$ ) aufgenommen.



**Abbildung 3.23:** a) Topografische Abbildung von mit lokaler anodischer Oxidation erzeugten  $\text{SiO}_x$  Linien mit sehr geringem Abstand ( $a \approx 13 \text{ nm}$ ) auf einer oxidierten Siliziumoberfläche; b) Höhenprofil entlang der in a eingezeichneten Linie

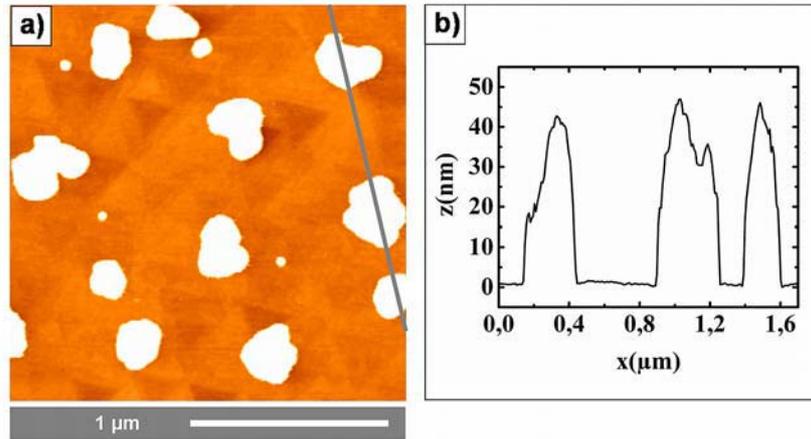
Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt wird, spielt für die selektive Anordnung der Fullerene auf den vorstrukturierten Si-Oberflächen nicht nur die Linienbreite, sondern insbesondere auch der Abstand zwischen den generierten Oxidlinien eine wichtige Rolle. Erste Versuche auf oxidierten Siliziumoberflächen (Abb. 3.23) zeigten, dass sich ein mittlerer Abstand von  $a \approx 13 \text{ nm}$  problemlos erreichen lässt. Weitere Optimierung sollte aufgrund der hohen Genauigkeit der Positionierung der AFM-Spitze auf der Probe mit Hilfe von xy-Piezo-Scannern (Auflösung  $\approx 0,2 \text{ nm}$  [69]) zu noch besseren Resultaten führen.

### 3.2.3 Deposition der Fullerene mit Hilfe eines Meinhard Zerstäubers

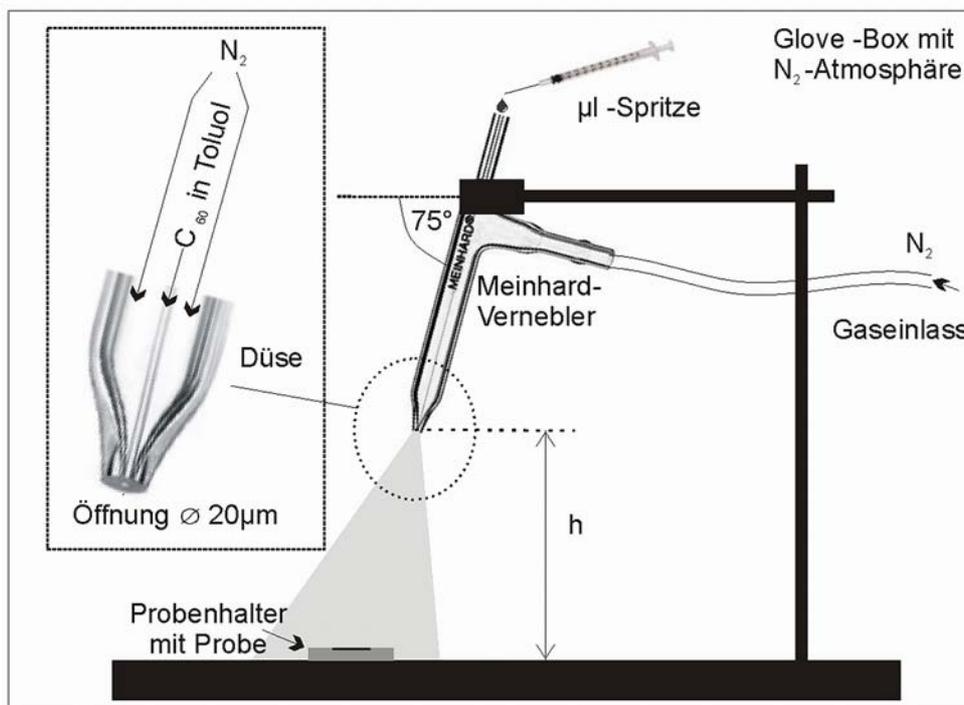
Die Präparation dünner  $\text{C}_{60}$  Schichten für elektronische Bauteile wird üblicherweise mittels Aufdampfverfahren bei Temperaturen zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  erreicht. Diese Verfahren eignen sich jedoch nicht zur Deposition der oberhalb von  $T_{\text{max}} \approx 120^\circ\text{C}$  thermisch instabilen  $\text{N}@C_{60}$ -Moleküle [8]. Werden die Fullerene hingegen durch einfaches Auftropfen aus einer Lösung auf die Oberfläche aufgebracht, so bilden sich im Allgemeinen große Cluster (Abb. 3.24).

Um eine gleichmäßigere Verteilung möglichst kleiner Fullerencluster auf der Substratoberfläche zu erzielen, wurde der in Abbildung 3.25 schematisch skizzierte Aufbau verwendet. Die  $\text{C}_{60}$  Moleküle werden hier aus Toluollösungen mit einem Meinhard-Zerstäuber auf die Oberfläche gesprüht. Mit Hilfe eines schnell strömenden Inertgases ( $\text{N}_2$ ) wird die Lösung beim Austritt aus der Düsenöffnung in ein Aerosol umgewandelt und ein gerichteter Strahl von mit  $\text{C}_{60}$  Material beladenen kleinen Lösungsmitteltröpfchen trifft auf das Substrat. Während das Lösungsmittel verdampft, hinterlässt es das orga-

nische Material auf der Probenoberfläche. Damit auch an Luft weniger stabile Substratoberflächen (z.B. H-terminiertes Si) besprüht werden können, befindet sich der gesamte Aufbau in einer mit Stickstoff spülbaren Glovebox.

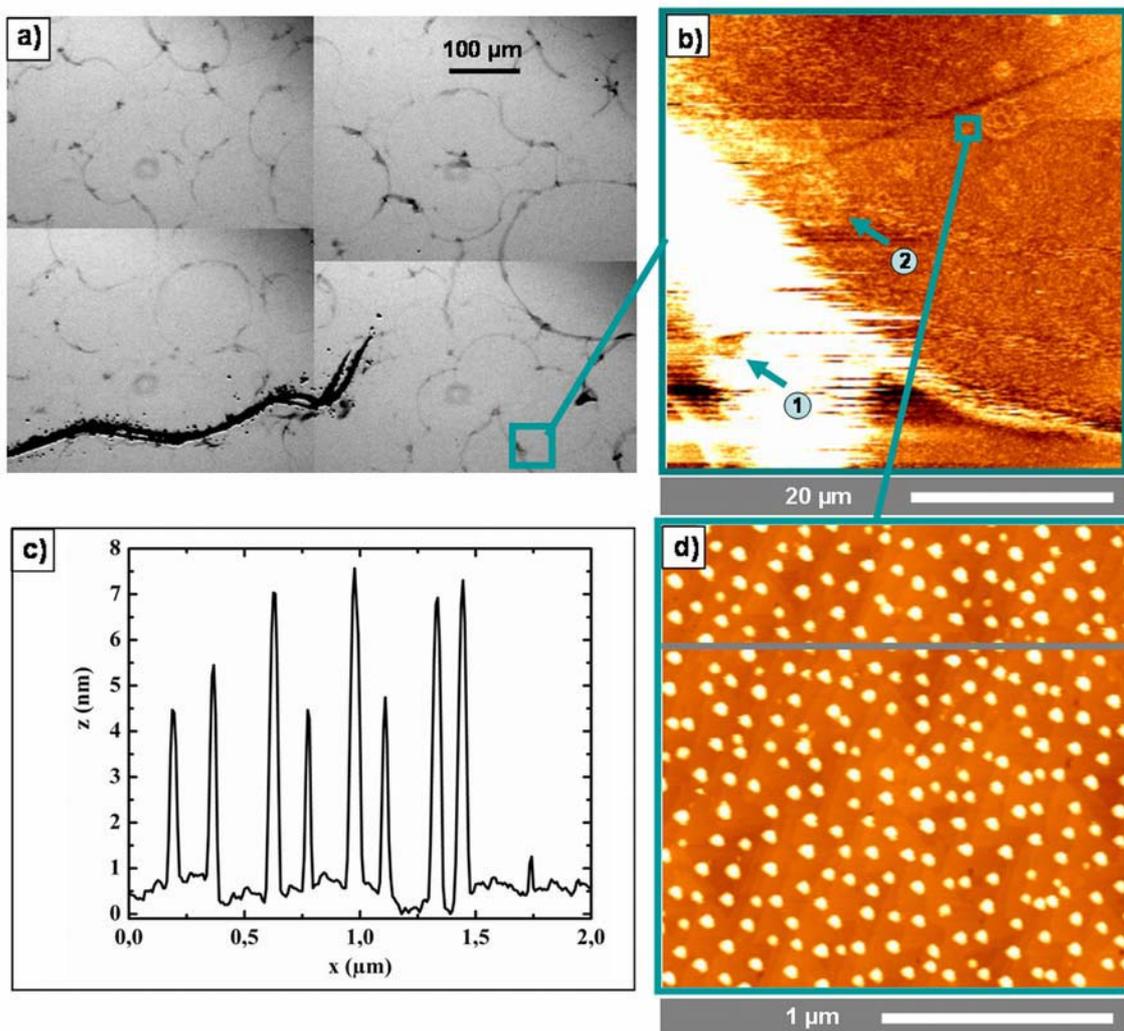


**Abbildung 3.24:** a) Topografisches AFM-Bild von C<sub>60</sub> Clustern auf einer oxidierten Si(111)-Oberfläche. Die Deposition erfolgte durch Auftropfen von 10 µl einer C<sub>60</sub>/Toluollösung der Konzentration 0,2 g/l; b) Topografisches Höhenprofil entlang der in a) eingezeichneten Linie



**Abbildung 3.25:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Deposition von Fullerenen aus Toluollösungen mit dem Meinhard-Zerstäuber; Der gesamte Aufbau befindet sich in einer mit Stickstoff spülbaren Glovebox zur Aufrechterhaltung einer Sauerstoff- und Wasser freien Umgebung während des Sprühvorgangs.

Abbildung 3.26 a zeigt ein aus vier Lichtmikroskopaufnahmen zusammengesetztes Bild der Siliziumoberfläche nach dem Besprühen mit 70  $\mu\text{l}$  einer  $\text{C}_{60}$ /Toluollösung ( $c = 0,1 \text{ g/l}$ ) aus einem vertikalen Abstand von 12 cm. Von der linken unteren Bildecke ausgehend ragt eine mit dem Diamantritzer in die Oberfläche geritzte Markierung in das Bild herein. Auf der Oberfläche deutlich erkennbar ist eine Vielzahl ringförmiger, sich gegenseitig überschneidender dunkler Strukturen zu erkennen, welche größeren Ablagerungen von Fullerenen entsprechen (zur Entstehung dieser Strukturen vgl. Abschnitt 3.4).



**Abbildung 3.26:** a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Siliziumoberfläche nach dem Sprühvorgang (links unten im Bild: Markierung mit Diamantritzer zum wieder auffinden der mit dem LAO-Prozess strukturierten Gebiete auf der Siliziumoberfläche); b) Topografisches AFM-Bild des in a) hervorgehobenen Flächenausschnitts; Die mit Pfeilen gekennzeichneten Strukturen wurden mit dem LAO-Verfahren vor der Deposition der Moleküle auf die Oberfläche geschrieben (1: linke untere Markerstruktur, vgl. Abb. 3.17 a; 2:  $\text{SiO}_x$ -Nanostruktur in Form eines  $\text{C}_{60}$  Fullerenens, vgl. Abb. 3.27); c) Topografisches Höhenprofil entlang der in d) eingezeichneten Linie; d) Topografisches AFM-Bild des in b) markierten Bereiches

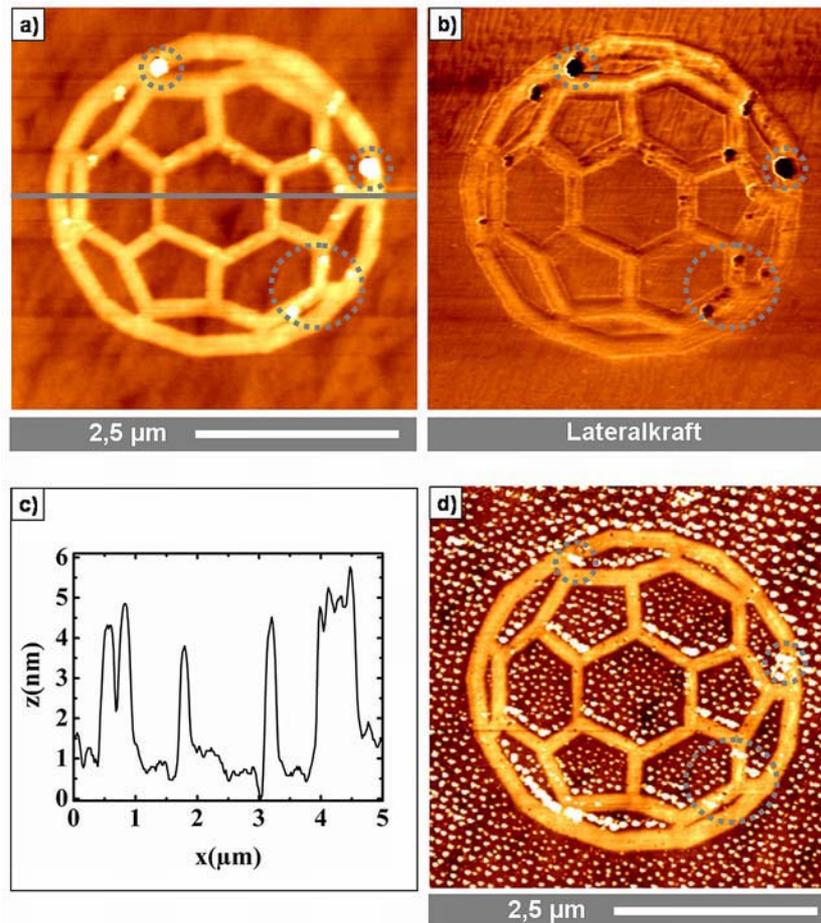
Von dem in Abbildung 3.26 a gekennzeichneten Bereich wurde ein topografisches AFM-Bild (Abb. 3.26 b) aufgenommen. Die Höhe der ringförmigen Strukturen beträgt hier 10 nm bis maximal 100 nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass auch auf der von den Ringen eingeschlossenen Fläche, Fullerene in Form von kleineren Clustern deponiert wurden. Eine detailliertere AFM-Aufnahme der Clusterverteilung innerhalb des in Abbildung 3.26 b markierten Gebietes ist in Abbildung 3.26 d gezeigt. Der  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  große Ausschnitt ist homogen mit kleinen  $\text{C}_{60}$  Clustern bedeckt, welche einen mittleren Durchmesser von 50 nm aufweisen und zwischen 4 nm und 8 nm hoch sind (vgl. Abb. 3.26 c). Die zwei Pfeile in Abbildung 3.26 b zeigen auf zwei vor dem Besprühen der Probe mit dem LAO-Prozess erzeugte  $\text{SiO}_x$ -Strukturen. Die erste Struktur ist eine Markerstruktur (vgl. Abb. 3.17) Es ist erstaunlich, dass diese Struktur noch erkennbar ist, obwohl sie direkt in einen der großen Ringe aus  $\text{C}_{60}$  Material eingebettet liegt. Das zweite Muster wurde in Form eines  $\text{C}_{60}$  Fullerenes generiert. AFM-Aufnahmen dieser Struktur mit höherer Auflösung vor und nach dem Aufsprühen der Fullerenlösung werden im nächsten Abschnitt (Abb. 3.27) präsentiert.

### ***3.3 Untersuchung der Anordnung kleiner $\text{C}_{60}$ Cluster auf vorstrukturiertem Silizium mit dem Rasterkraftmikroskop***

#### **3.3.1 Flächenselektive Deposition und Richtungsabhängigkeit**

In den in diesem Abschnitt beschriebenen Experimenten wird gezeigt, dass eine mittels lokaler anodischer Oxidation auf der Nanometerskala strukturierte Si(111)-Oberfläche als Template für eine flächenselektive Deposition kleiner  $\text{C}_{60}$  Cluster dienen kann. Im Mittelpunkt der Betrachtung steht dabei zunächst die nasschemisch oxidierte, vorstrukturierte Siliziumoberfläche.

Da das Substrat zum Aufsprühen der Fullerene zwischenzeitlich vom AFM-Probenhalter entfernt werden muss, wurde die Probe zuerst mit Markierungen versehen (vgl. Abschnitt 3.2.1 und Abb. 3.17). Anschließend wurden mit dem LAO-Prozess verschiedene, sich in Höhe und Breite sowie Ausrichtung auf der Probenoberfläche unterscheidende, Muster von Siliziumoxidstrukturen erzeugt und ihre Wirksamkeit als Template zur Anordnung der  $\text{C}_{60}$  Cluster untersucht. Die Deposition der Fullerene erfolgte mit dem im letzten Abschnitt beschriebenen Sprühverfahren, mit den dort aufgeführten Parametern.

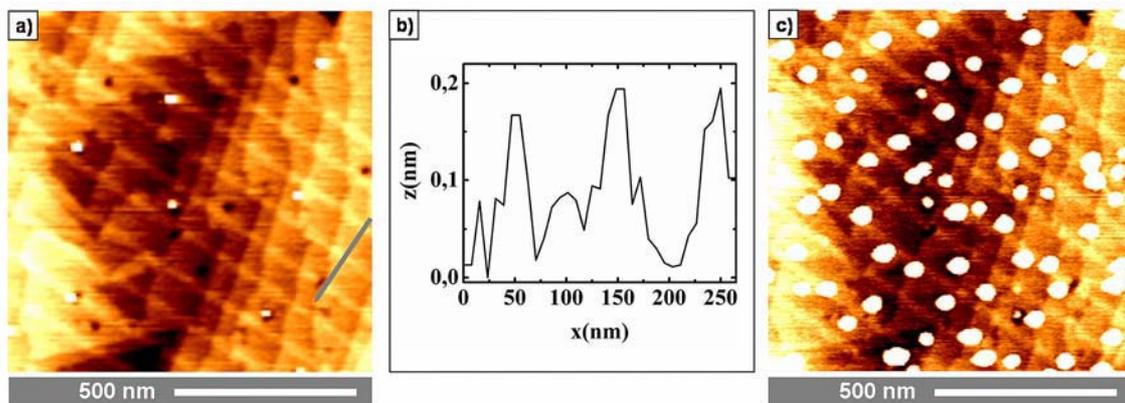


**Abbildung 3.27:** **a)** Topografisches AFM-Bild einer mit dem LAO-Verfahren erzeugten  $\text{SiO}_x$ -Nanostruktur in Form eines  $\text{C}_{60}$  Fulleren (Lithografieparameter:  $U = -10 \text{ V}$ ,  $v = 1 \mu\text{m/s}$ , Pt/Cr-Spitze); Die eingekreisten Gebiete sind Beispiele für Pt/Cr-Ablagerungen von der AFM-Spitze **b)** Zu **a)** dazugehörige Abbildung der Lateralkraft; Die Pt/Cr-Ablagerungen erscheinen hier als dunkler gefärbte Bereiche; **c)** Höhenprofil entlang der in **a)** eingezeichneten Linie; **d)** Topografisches AFM-Bild der in **a)** gezeigten  $\text{SiO}_x$  Nanostruktur nach dem Besprühen der Probe mit einer  $\text{C}_{60}$ /Toluollösung unter Verwendung eines Meinhard-Zerstäubers

Das erste betrachtete  $\text{SiO}_x$ -Muster (Abbildung 3.27 a) wurde in der Form eines  $\text{C}_{60}$  Fulleren generiert. Um möglichst breite und hohe Linien zu erzeugen (vgl. Höhenprofil in Abb. 3.27 c) wurde beim Lithografieprozess eine sehr hohe Spannung ( $U = -10 \text{ V}$ ) an die AFM-Spitze angelegt. Es wurde eine mit Pt/Cr beschichtete AFM-Spitze verwendet. Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt wurde, kann es beim LAO-Prozess unter diesen extremen Bedingungen zu Abnutzungserscheinungen der Spitze kommen, welche mit Ablagerungen von metallischen Bruchstücken auf den  $\text{SiO}_x$ -Nanostrukturen einhergehen. Solche Pt/Cr Ablagerungen sind auch in Abbildung 3.27 zu erkennen, und zwar an den mit gestrichelten Kreisen markierten Stellen. Im Abbild der Lateralkraft erscheinen diese metallischen Rückstände der AFM-Spitze als dunkler gefärbte Gebiete. Abbildung 3.27 d zeigt das selbe LAO-Muster nach dem Aufsprühen der  $\text{C}_{60}$ /Toluollösung. Es ist offensichtlich, dass die mit der AFM-Spitze erzeugte

SiO<sub>x</sub>-Nanostruktur hier eine flächenselektive Anordnung der Fullerencluster hervorgerufen hat. Auf den Spuren selbst wurden bis auf wenige Ausnahmen keine Cluster deponiert. Der Vergleich mit den Abbildungen 3.27 a und b belegt, dass diese wenigen Ausnahmen vorwiegend den Stellen zugeordnet werden können, an denen sich Pt/Cr-Ablagerungen der Spitze auf den Strukturen befanden. Die chemische Beschaffenheit der Oberfläche der Nanostrukturen scheint also eine erhebliche Rolle für die Anordnung der Cluster zu spielen. Auf dem Rest der Oberfläche um das LAO-Muster herum sind die Fullerencluster nicht homogen verteilt, sondern treten in bestimmten Bereichen gehäuft auf. Betrachtet man z.B. die äußere kreisförmige Kante des Fullerenmusters, so fällt auf, dass die Cluster vor allem in der linken oberen Hälfte bis dicht an den Rand der Struktur angelagert sind, während sich auf der gegenüberliegenden Seite eine schmale fast clusterfreie Zone entlang der SiO<sub>x</sub>-Nanostruktur ausgebildet hat. Ähnliche Anhäufungen von C<sub>60</sub> Clustern sowie Verarmungszonen beobachtet man auch an den entsprechend ausgerichteten inneren Kanten des Fullerenmusters.

Anhand der Abbildungen 3.26 a und b kann die Position des Musters relativ zum Zentrum des beim Sprühprozess auf der Oberfläche aufgetroffenen Toluoltropfens zurückverfolgt werden (Markierung 2 in Abbildung 3.26 b). Wie die Bilder verdeutlichen, befindet sich das Muster in der linken unteren Ecke eines Ringes mit einem Durchmesser von etwas mehr als 100 µm. Es wurde von dem mit C<sub>60</sub> geladenen Toluoltropfen also von rechts oben überschwemmt.



**Abbildung 3.28:** a) Topografisches AFM-Bild einer mit dem LAO-Verfahren erzeugten SiO<sub>x</sub>-Nanostruktur unter Anwendung der optimalen Lithografieparameter:  $U = -3 \text{ V}$ ,  $v = 1 \text{ µm/s}$ , Pt/Cr-Spitze; b) Höhenprofil entlang der in a) eingezeichneten Linie; c) Topografisches AFM-Bild der SiO<sub>x</sub>-Nanostruktur nach dem Besprühen der Probe mit einer C<sub>60</sub>/Toluollösung.

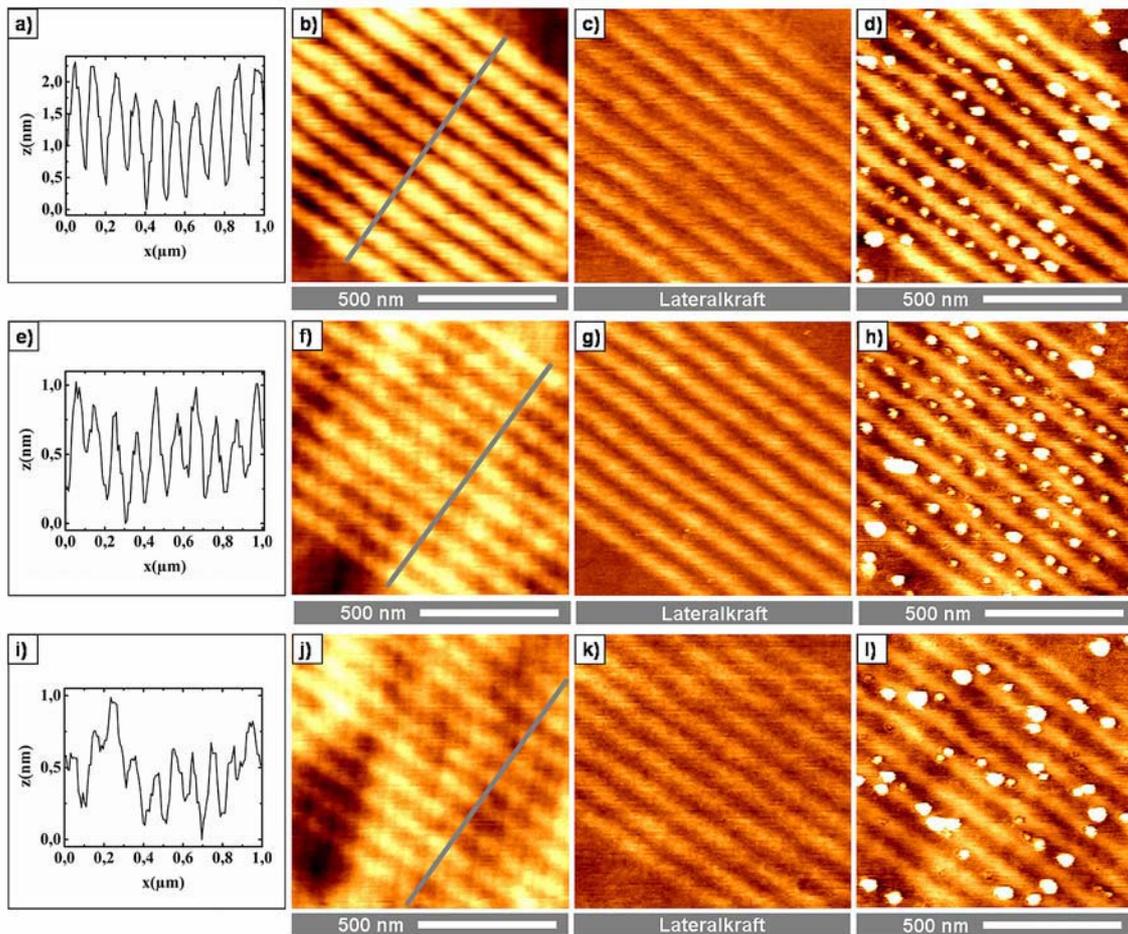
Das nächste betrachtete LAO-Muster besteht aus zehn parallelen Linien von etwa 20 - 30 nm Breite und 0,3 nm Höhe und wurde unter Anwendung der in Abschnitt 3.2.2 ermittelten optimalen Lithografieparameter ( $U = -3 \text{ V}$ ,  $v = 1 \text{ µm/s}$ ,  $F = 1 \text{ nN}$ ) erzeugt (Abb. 3.28 a, b). Wie aus Abbildung 3.28 c hervorgeht, eignet sich diese Muster nur unzureichend als Template für die Anordnung der Fullerene.

Die meisten Cluster sind zwar wiederum zwischen den Linien zu finden, es gibt jedoch auch Ausnahmen. Eine Ablagerung von Pt/Cr auf den Spuren kann bei diesen geringen Spannungen ausgeschlossen werden. Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf eine zusätzliche Bedeutung des topografischen Kontrastes für die Anordnung der C<sub>60</sub> Cluster auf der mit dem LAO-Prozess vorstrukturierten Siliziumoberfläche.

### 3.3.2 Einfluss von Höhe und Breite der Siliziumoxidstrukturen auf die Anordnung der C<sub>60</sub> Cluster

Im folgenden Experiment wurde die Rolle des topografischen Kontrastes am Beispiel des Musters aus zehn parallelen Linien nochmals genauer untersucht. Um die Ablagerung metallischer Rückstände von der AFM-Spitze diesmal komplett zu unterbinden, wurde eine reine Siliziumspitze für die Generation der Muster verwendet. In drei verschiedenen Versuchen wurden jeweils zehn Linien mit einer Spannung von  $U = -10 \text{ V}$  und variierenden Schreibgeschwindigkeiten ( $v = 0,01 \text{ } \mu\text{m/s}$ ;  $0,05 \text{ } \mu\text{m/s}$ ;  $0,2 \text{ } \mu\text{m/s}$ ), erzeugt. In Abbildung 3.29 sind für jeden der drei Versuche in einer Zeile jeweils ein Höhenprofil (Abb. 3.29 a, e, i), das topografische AFM-Bild der SiO<sub>x</sub>-Strukturen (Abb. 3.29 b, f, j), das dazugehörige Abbild der Lateralkraft sowie das topografische AFM-Bild nach dem Aufsprühen der C<sub>60</sub>/Toluollösung dargestellt. Wie die Höhenprofile zeigen, unterscheiden sich die Linien zwischen den drei Versuchen vor allem in ihrer topografischen Höhe. Diese variiert von etwa 1,5 nm im ersten Versuch über etwa 0,5 nm im zweiten Versuch bis zu 0,3 nm im dritten Versuch. Die Breite der Linien bleibt dagegen mit etwa 50 nm in allen Versuchen konstant. Die Bilder der Lateralkraft zeigen keine auffällig inhomogenen Bereiche, was auf eine homogene chemische Beschaffenheit der SiO<sub>x</sub>-Strukturen schließen lässt.

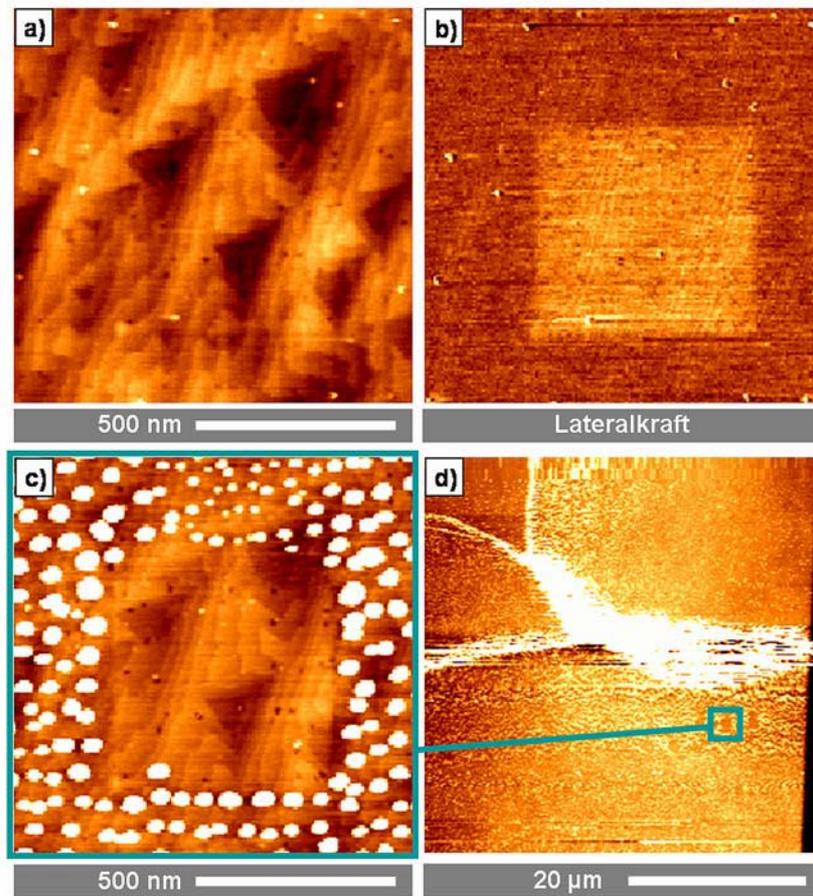
Aus den Abbildungen 3.29 d, h und l lässt sich ein klarer Trend für die Wirksamkeit der bis auf ihre topografische Höhe identischen LAO-Muster als Template für eine gezielte Anordnung der C<sub>60</sub> Cluster erkennen. Während bei den höchsten SiO<sub>x</sub>-Strukturen keiner der Cluster auf den Linien zu finden ist, scheinen die niedrigsten LAO-Strukturen überhaupt keine Rolle für die Anordnung der Cluster zu spielen. Bei den Linien mit mittlerer Höhe lässt sich eine bevorzugte Anordnung der C<sub>60</sub> Cluster zwischen den Linien erkennen, jedoch liegen in diesem Fall bereits vereinzelt größere Cluster auch auf den SiO<sub>x</sub>-Strukturen.



**Abbildung 3.29:** Wirksamkeit der  $\text{SiO}_x$ -Nanostrukturen für die flächenselektive Deposition kleiner Fullerencluster – Abhängigkeit von der topografischen Höhe der Strukturen; Die drei Zeilen entsprechen drei verschiedenen Versuchen, in denen LAO-Muster mit einer Siliziumspitze bei  $U = -10 \text{ V}$  und unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten erzeugt wurden (erste Zeile:  $0,01 \mu\text{m/s}$ ; zweite Zeile:  $0,05 \mu\text{m/s}$ ; dritte Zeile:  $0,2 \mu\text{m/s}$ ). Gezeigt sind jeweils die topografischen AFM-Bilder (b, f, j) mit den dazugehörigen Höhenprofilen (a, e, i) und Abbildungen der Lateralkraft (c, g, k) sowie dieselben  $\text{SiO}_x$ -Strukturen nach dem Aufsprühen der  $\text{C}_{60}$ /Toluollösung.

Nachdem gezeigt wurde, dass die Höhe der mittels LAO-Verfahren erzeugten Nanostrukturen eine entscheidende Rolle für die Wirksamkeit der Strukturen als Template für eine flächenselektive Deposition kleiner  $\text{C}_{60}$  Cluster spielt, soll im folgenden untersucht werden, ob auch der Breite der Struktur eine solche Bedeutung zukommt. Dazu wurde ein  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  großer Bereich auf der  $\nu$ Siliziumoberfläche mit einer an die AFM-Spitze angelegten Spannung von  $U = -9 \text{ V}$  ( $v = 2 \mu\text{m/s}$ ,  $F = 20 \text{ nN}$ ) abgescannt. Die Fläche liegt im Zentrum des anschließend aufgenommenen  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  großen AFM-Bildes. Sie ist auf dem topografischen Bild (Abb. 3.30 a) nicht zu erkennen hebt sich jedoch im Abbild der Lateralkraft (Abb. 3.30 b) deutlich von ihrer Umgebung ab, was auf eine lokale chemische Veränderung der Oberfläche schließen lässt. Aus den vorherigen Versuchen (vgl. Abb. 3.29) würde

man aufgrund des völlig fehlenden topografischen Höhenkontrastes erwarten, dass mit Hilfe dieses LAO-Musters keine gezielte Anordnung der  $C_{60}$  Cluster erreicht werden kann.



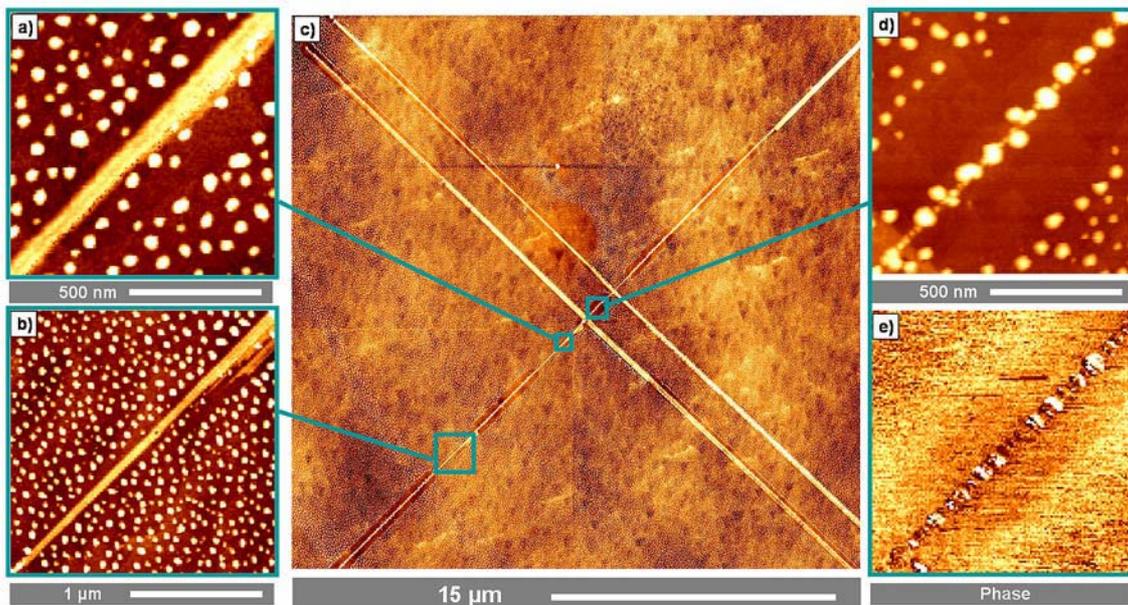
**Abbildung 3.30:** **a)** Topografisches AFM-Bild um eine mit dem LAO-Prozess modifizierte Fläche herum (Größe: 500 nm x 500 nm,  $U = -9V$ ,  $v = 2 \mu\text{m/s}$ , Si-Spitze); **b)** Zu a) dazugehöriges Abbild der Lateralkraft; **c)** Topografisches AFM-Bild des in a) und b) dargestellten Flächenausschnitts nach dem Aufsprühen der  $C_{60}$ /Toluollösung mit dem Meinhard-Zerstäuber; **d)** Topografisches AFM-Bild der Umgebung der in a–c) dargestellten Fläche

Wie Abbildung 3.30 c verdeutlicht ordnen sich die  $C_{60}$  Cluster jedoch auch in diesem Fall ausschließlich um die mit dem LAO-Prozess modifizierte Fläche herum an. Dieses Ergebnis erscheint umso erstaunlicher, als dass der chemische Kontrast durch eine lokale Oxidation einer bereits oxidierten Siliziumoberfläche erreicht wurde. Wie bereits bei der Anordnung der Cluster in der Umgebung des ersten betrachteten LAO-Musters (Abb. 3.27) beobachtet wurde, lässt sich auch hier eine Richtungsabhängigkeit in der Ablagerung der Cluster um die chemisch veränderte Fläche herum erkennen. So kann man aus Abbildung 3.30 d schlussfolgern, dass der mit Fullerenen beladene Toluoltropfen das LAO-Muster in diesem Fall vom unteren Bildbereich aus überschwemmt hat. Die sich aus der Anordnung der Cluster ergebene untere Kante in Abbildung 3.30 c stimmt sehr gut mit der Kante des LAO-

Musters überein, während die obere Kante der nicht mit Fullerenen bedeckten Fläche deutlich über die chemisch modifizierte Fläche herausragt.

### 3.3.3 Anordnung von $C_{60}$ Clustern auf H-terminiertem Silizium

Nachdem im letzten Abschnitt gezeigt wurde, dass eine nasschemisch oxidierte und mittels LAO-Prozess vorstrukturierte Siliziumoberfläche als Template für die Anordnung kleiner  $C_{60}$  Cluster dienen kann, wird nun die flächenselektive  $C_{60}$  Deposition unter Verwendung einer vorstrukturierten H-terminierten Siliziumoberfläche untersucht. Die H-Terminierung erfolgte wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben durch einen abschließenden HF-Dip (HF 1 % in  $H_2O$ , 1,5 min).



**Abbildung 3.31:** Flächenselektive Deposition von kleinen  $C_{60}$  Clustern auf eine mittels LAO-Prozess vorstrukturierte H-terminierte  $Si(111)$ -Oberfläche (Lithografieparameter:  $U = -5$  V,  $v = 0,3$   $\mu\text{m/s}$ ,  $F = 40$  nN, Pt/Cr-Spitze), **a-d)** Topografische AFM-Bilder; a, b und d sind Aufnahmen mit höherer Auflösung der im Übersichtsbild c) gekennzeichneten Bereiche; **e)** Abbild der Phase des in d) dargestellten Flächenausschnittes vor der Deposition der  $C_{60}$  Cluster

Abbildung 3.31 c) zeigt ein Übersichtsbild über die Anordnung der  $C_{60}$  Cluster um eine mit dem LAO-Prozess erzeugte  $SiO_x$ -Nanostruktur auf einer H-terminierten  $Si(111)$ -Oberfläche. Die Struktur wurde mit einer Pt/Cr-beschichteten AFM-Spitze unter Anlegen einer hohen Spannung von  $U = -5$  V erzeugt. Die drei mit einer gestrichelten Linie umrandeten Flächen sind in den Abbildungen 3.31 a, b und d mit höherer Auflösung dargestellt. Wie aus den ersten beiden Bildern klar hervorgeht, ordnen sich die  $C_{60}$

Cluster auch im Fall einer H-terminierten Siliziumoberfläche vorwiegend neben den  $\text{SiO}_x$ -Nanostrukturen an. Beim dritten hervorgehobenen Bereich handelt es sich wiederum (Abb. 3.31 d) um eine Stelle, bei der durch den LAO-Prozess bei hohen Spannungen Pt/Cr auf den  $\text{SiO}_x$  Spuren deponiert wurde. Diese metallischen Ablagerungen sind im Abbild der Phase vor dem Aufsprühen der Fullerene (Abb. 3.31 e) deutlich zu erkennen. Die Fullerencluster sind in diesem Bereich wie auf einer Perlenkette direkt auf der LAO-Spur angeordnet. Zu beiden Seiten des LAO-Musters in Abbildung 3.31 d existiert ein Bereich völlig ohne  $\text{C}_{60}$  Cluster. Dieser Bereich erschien bereits im Abbild der Phase vor der  $\text{C}_{60}$ -Deposition etwas dunkler. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um einen Randbereich, auf dem die Oberfläche durch das elektrische Feld zwischen AFM-Spitze und Probe während des LAO-Prozesses ebenfalls chemisch modifiziert (oxidiert) wurde, ohne jedoch eine topografische Veränderung hervorzurufen.

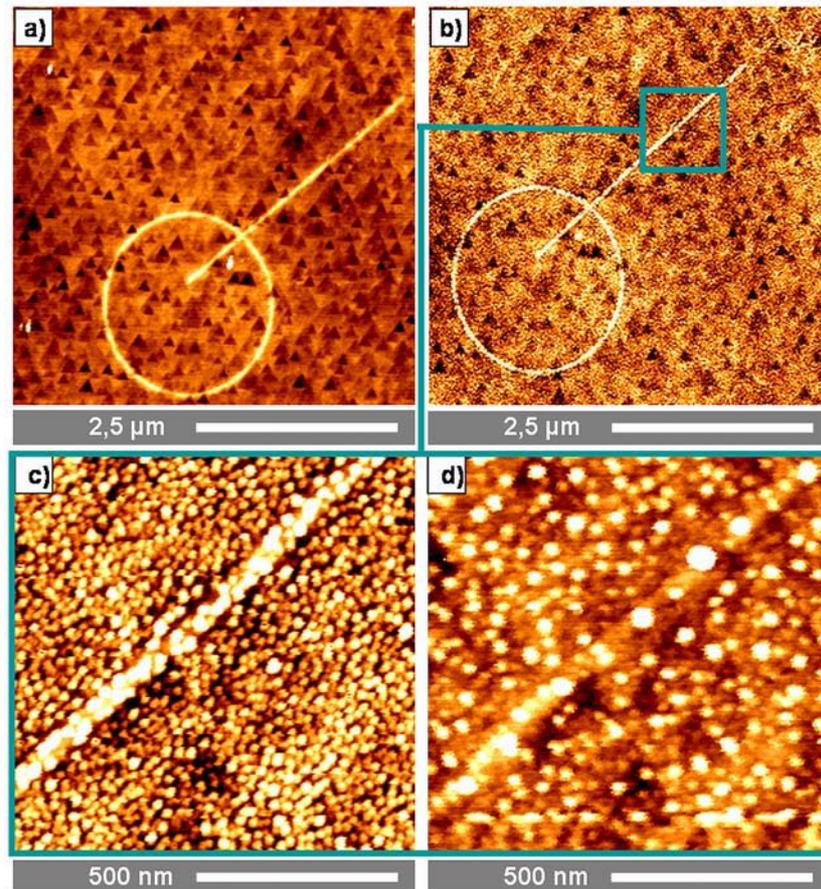
### 3.3.4 Einfluss der Molekül-Substrat Wechselwirkung auf den Anordnungsprozess

Wie in den letzten beiden Abschnitten demonstriert wurde, kann eine mittels lokaler anodischer Oxidation auf der Nanometerskala strukturierte, oxidierte oder auch H-terminierte Oberfläche eine flächenselektive Anordnung kleiner aus der Lösung aufgebracht  $\text{C}_{60}$  Cluster hervorrufen. Zum besseren Verständnis des diesem Anordnungsprozess zugrunde liegenden Mechanismus wurde ein Vergleichsexperiment durchgeführt, bei dem die Fullerene ohne Lösungsmittel auf eine oxidierte Siliziumoberfläche aufgebracht wurden (Abb. 3.32).

Die  $\text{C}_{60}$  Deposition erfolgte in einer Hochvakuum-Beschichtungsanlage durch thermisches Verdampfen aus einem Effusor bei einer Temperatur von  $T \approx 550 \text{ }^\circ\text{C}$ , einem Druck von  $p \approx 5 \cdot 10^{-9}$  mbar und einer Rate von  $R \approx 0,1 \text{ } \text{Å}/\text{s}$ . Die nominelle Dicke der  $\text{C}_{60}$  Schicht betrug 0,2 Monolagen und wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes kontrolliert. Aufgrund der kurzen Bedampfungszeit von nur 20 s ist die Ungenauigkeit in der Schichtdicke bei diesem Versuch jedoch relativ hoch.

Abbildung 3.32 zeigt einen Ausschnitt einer nasschemisch oxidierten Si(111)-Oberfläche mit einer  $\text{SiO}_x$ -Markerstruktur vor (Abb. 3.32 a) und ca. 90 min nach (Abb. 3.32 b, c) der  $\text{C}_{60}$ -Deposition. Im Unterschied zu den Ergebnissen aus den letzten drei Abschnitten, bei denen die Fullerene mit einem Meinhard-Zerstäuber aus einer Toluollösung auf die Oberfläche aufgebracht wurden, ist in diesem Fall auch die LAO-Struktur komplett und gleichmäßig mit Fullerenen bedeckt. Es fällt auf, dass die Fullerene auf der  $\text{SiO}_x$ -Struktur im Mittel etwas größere Cluster bilden, als auf dem Rest der Oberfläche

(Abb. 3.32 c). Abbildung 3.32 d zeigt den gleichen Ausschnitt der mit Fullerenen bedampften Siliziumoberfläche einen Tag später. Es ist offensichtlich, dass hier eine langsame Umordnung der Fullere- ne zu größeren Clustern stattgefunden hat. Solche Umordnungsprozesse wurden bei der Deposition der Fullerene aus Toluollösungen nicht beobachtet.



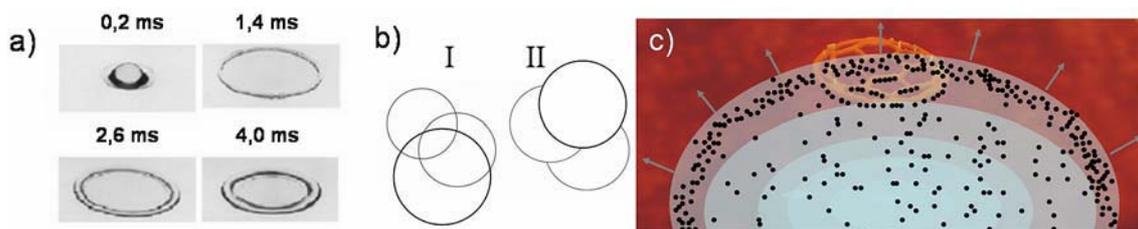
**Abbildung 3.32:** Anordnung von Fullerenen, welche durch thermisches Verdampfen auf eine nasschemisch oxidierte, mit dem LAO-Prozess vorstrukturierte Si(111)-Oberfläche aufgebracht wurden; **a)** Topografisches AFM-Bild der Siliziumoberfläche mit einer LAO-Markerstruktur vor der C<sub>60</sub> Deposition; **b)** Topografisches AFM-Bild des in a) dargestellten Ausschnitts der Siliziumoberfläche nach dem Aufbringen der Fullerene **c)** Vergrößerte Aufnahme des in b) gekennzeichneten Bereiches **e)** Topografisches AFM-Bild des in b) gezeigten Ausschnitts einen Tag später

### 3.4 Diskussion der Anordnung

Die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt verdeutlichen, dass sich das Verfahren der lokalen anodischen Oxidation dazu verwendet lässt, eine gezielte Anordnung kleiner Fullerencluster auf Siliziumoberflächen zu erzeugen. Dabei spielt die anfängliche Terminierung der Siliziumoberfläche

(d.h. H-Terminierung oder oxidierte Oberfläche) für den Ordnungsprozess keine besondere Rolle. In beiden Fällen wurde eine bevorzugte Ablagerung der Cluster neben bzw. zwischen den lokal modifizierten Gebieten beobachtet. Die Mechanismen, welche zu dieser selektiven Abscheidung der Fullere-ne führen, sollen im folgenden diskutiert werden.

Die Fullerene wurden aus einer Toluollösung auf die Oberfläche aufgesprüht. Die Tatsache, dass nach dem Sprühprozess auf dem Lichtmikroskopbild (vgl. Abb. 3.26 a) ringförmige  $C_{60}$  Ablagerungen erkennbar sind belegt, dass sich das  $C_{60}$  Material beim Erreichen der Siliziumoberfläche noch in Lösung befindet. Ablagerungen von organischem Material auf der Oberfläche entstehen durch das Zusammenspiel zwischen der Dynamik der Ausbreitung des Tropfens (vgl. Abb. 3.33 a) und dem Verdunstungsprozess des Lösungsmittels, durch den das  $C_{60}$  auf der Siliziumoberfläche deponiert wird. Auffällig ist, dass es keine Bereiche auf der Probe gibt, auf denen sich mehrere solcher ringförmigen Ablagerungen ungehindert überschneiden (vgl. Abb. 3.33 b I). Vielmehr wird durch jeden neu ankommenden, mit  $C_{60}$  beladenen Toluoltropfen, das bereits deponierte organische Material nochmals von der Oberfläche gelöst und radial vom Auftreffpunkt des Tropfens aus mitbewegt. Dies führt zu einem Muster ähnlich dem in Abbildung 3.33 b II. Innerhalb der Ringe wurden durch den Verdunstungsprozess nach und nach kleinere  $C_{60}$  Cluster deponiert.



**Abbildung 3.33:** a) Fotos eines Wassertropfen nach dem Auftreffen auf eine Stahloberfläche [70]; b) Skizze verschiedener Muster aus ringförmigen beim Verdunstungsprozess des Lösungsmittels entstehenden organischen Ablagerungen für zwei verschiedene Fälle I: unabhängige Überlagerung II: Verdrängung des bereits deponierten Materials durch jeden neu ankommenden Tropfen; c) Skizze eines mit  $C_{60}$  beladenen Toluoltropfens beim Überschwemmen einer  $SiO_x$ -Struktur auf der Siliziumoberfläche.

Die gerichtete Bewegung des  $C_{60}$  Materials auf der Siliziumoberfläche vom Zentrum eines Tropfens nach außen spiegelt sich in der Anordnung der Cluster in bestimmten Ausrichtungen um die mit dem LAO-Prozess generierten  $SiO_x$ -Nanostrukturen wider (vgl. Abb. 3.27 d 3.30 c). Die Tatsache, dass die Cluster sowohl an den Rändern als auch in den Zwischenräumen der  $SiO_x$ -Nanostrukturen zu finden sind, deutet darauf hin, dass die Strukturen vom ankommenden Toluoltropfen nicht nur umspült sondern komplett überschwemmt werden (vgl. Abb. 3.33 c). Das Lösungsmittel reißt daraufhin an den Strukturen auf und hinterlässt kleine Cluster von Fullerenen auf den nicht modifizierten Bereichen.

Das Aufreißen des Lösungsmittels an den LAO-Strukturen kann prinzipiell durch zwei verschiedene Faktoren hervorgerufen werden:

1) *Topografischer Kontrast*

Ein starker Einfluss der topografischen Höhe von ansonsten gleichen Mustern aus parallelen Linien konnte eindeutig nachgewiesen werden (vgl. Abb. 3.29). Es stellte sich heraus, dass die Wirksamkeit der LAO-Strukturen für die flächenselektive Deposition der Fullerencluster umso effektiver ist, je höher die Strukturen sind.

2) *Chemischer Kontrast*

Das neben dem topografischen Kontrast auch ein chemischer Kontrast eine entscheidende Rolle für das Aufreißen des Lösungsmittelfilmes an den LAO-Strukturen spielt, konnte eindeutig durch die lokale Oxidation einer 500 nm x 500 nm großen Fläche von verschwindend geringer topografischer Höhe nachgewiesen werden (vgl. Abb. 3.30). Auch in diesem Fall wurde nach dem Aufsprühen der Fullerene eine selektive Anordnung der C<sub>60</sub> Cluster um das modifizierte Gebiet herum beobachtet. Dies ist umso erstaunlicher, als dass die SiO<sub>x</sub>-Nanostruktur auf einer zuvor bereits nasschemisch oxidierten Siliziumoberfläche erzeugt wurde. Wir vermuten, dass sich die chemische Zusammensetzung beider Oxide leicht voneinander unterscheidet, wodurch die LAO-Strukturen etwas stärkere hydrophile Eigenschaften besitzen. Dadurch können sie von dem unpolaren Lösungsmittel Toluol weniger gut benetzt werden. Ebenso könnte das Entfernen von eventuell auf der Oberfläche vorhandenen Verunreinigungen (z.B. Kohlenwasserstoffe) durch den Lithografieprozess zu solch einer lokalen Veränderung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche führen.

Ein klarer Hinweis auf die entscheidende Rolle des Lösungsmittels für die flächenselektive Anordnung der C<sub>60</sub> Cluster konnte zusätzlich durch ein Experiment erbracht werden, bei dem die Fullerene auf eine vorstrukturierte Siliziumoberfläche aufgedampft wurden. In diesem Fall wurde keine bevorzugte C<sub>60</sub> Ablagerung neben oder auf den SiO<sub>x</sub>-Nanostrukturen beobachtet. Die unterschiedlichen Clustergrößen auf den modifizierten und nicht modifizierten Bereichen weisen auf eine ungleiche Mobilität der Moleküle hin und liefern einen weiteren Beweis für eine unterschiedliche chemische Beschaffenheit der beiden Oxidarten.

### 3.5 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorangegangenen Abschnitte standen Experimente zur flächenselektiven Deposition kleiner  $C_{60}$  Cluster auf einer lokal modifizierten Si(111)-Oberfläche. Dazu wurden zunächst glatte und kontaminationsfreie, H-terminierte sowie oxidierte Siliziumoberflächen präpariert. Die Oberflächen wurden anschließend mit lokaler anodischer Oxidation (LAO-Verfahren) strukturiert. Dabei wurden  $SiO_x$ -Nanostrukturen mit topografischen Höhe von  $0,2 \text{ nm} \leq h \leq 5 \text{ nm}$  und Breiten von  $15 \text{ nm} \leq b \leq 300 \text{ nm}$  erzeugt. Die Deposition der Fullerene auf die vorstrukturierten Siliziumoberflächen erfolgte aus Toluollösungen mittels Sprühverfahren unter der Verwendung eines Meinhard-Zerstäubers. Auf der Oberfläche bildete sich dadurch neben großen ringförmigen Ablagerungen (Durchmesser bis zu  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ) eine homogene Bedeckung von  $C_{60}$  Clustern, die eine Höhe von nur wenigen nm und eine Breite von einigen 10 nm aufwiesen.

Es wurde eine bevorzugte Ablagerung der  $C_{60}$  Cluster auf den nicht modifizierten Bereichen der Siliziumoberfläche, in Abhängigkeit von der Form (Höhe und Breite) des LAO-Musters, beobachtet. Die ursprüngliche Terminierung der Oberfläche spielte für den Anordnungsprozess keine entscheidende Rolle. Als Ursache für die selektive Anordnung der Cluster wurde die unterschiedliche Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der Oberfläche aufgrund des topografischen und chemischen Kontrastes diskutiert. Es wurde vorgeschlagen, dass das  $C_{60}$  enthaltende unpolare Lösungsmittel Toluol die  $SiO_x$ -Nanostrukturen weniger stark benetzt. Als Folge dessen reißt es an den Strukturen auf und deponiert das organische Material ausschließlich auf den nicht modifizierten Bereichen der Si-Oberfläche. Die entscheidende Rolle des Lösungsmittels konnte unter anderem durch ein Vergleichsexperiment bestätigt werden, bei dem die Fullerene auf eine vorstrukturierte oxidierte Siliziumoberfläche aufgedampft wurden. In diesem Fall konnte keine selektive Anordnung des  $C_{60}$  Materials beobachtet werden.

## 4 Gepulste elektrisch detektierte magnetische Resonanz an Fullerenfilmen

Der Schwerpunkt der letzten beiden Kapitel lag auf der Erzeugung von Fullerennanostrukturen für die Anwendung in einem Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen. In den nächsten beiden Kapiteln wird nun eine weitere entscheidende Fragestellung bearbeitet, nämlich die Suche nach einem passenden Auslesemechanismus zum Auslesen der  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  Qubitspins. In der von Harneit *et al.* entworfenen Prinzipskizze für den Quantencomputer (vgl. Abb. 1.1 Kapitel 0) wurde der Auslesemechanismus (read-out gate) erst einmal nur symbolisch eingezeichnet.

Mit konventionellen ESR-Methoden sind ausschließlich Messungen an Spinensembles, d.h. mindestens  $10^7$  bis  $10^{11}$  Spins möglich [19-21]. Ein auf diesen Methoden basierender Auslesemechanismus verlangt das Ausführen von Rechenoperationen auf vielen identischen Kopien eines Quantenregisters gleichzeitig. Die Anwendung von empfindlicheren Messmethoden würde die Architektur des Quantencomputers extrem vereinfachen. Im Idealfall benötigt man einen Mechanismus, der das Auslesen einzelner Spins ermöglicht.

In diesem Kapitel wird die Spindetektionsmethode der elektrisch detektierten magnetischen Resonanz im Hinblick auf die Entwicklung eines geeigneten Auslesemechanismus für den Quantencomputer untersucht. Die Detektion der magnetischen Resonanz erfolgt hier indirekt über eine Messung der Leitfähigkeit der Probe. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Methode um einige Größenordnungen empfindlicher ist als konventionelle ESR-Methoden und sogar das Potential für die Detektion einzelner Spins besitzt [71,23]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig Messungen zur gepulsten elektrisch detektierten Resonanz an polykristallinen  $C_{60}$  Filmen durchgeführt. Diese werden mit einem 2002 von Boehme *et al.* [72,73] entwickelten dynamischen Modell zur spinabhängigen Rekombination von Ladungsträgern interpretiert.

In Abschnitt 4.1 wird eine kurze Einführung in die Entwicklung der EDMR-Technik sowie die elektronischen Eigenschaften der  $C_{60}$  Fullerene und aus der Literatur bekannte cw-EDMR-Experimente (continuous wave EDMR) an Fullerenen gegeben. Anschließend wird das Modell von Boehme *et al.*

für die Beschreibung gepulster ESR-Experimente vorgestellt. Die Präparation und Charakterisierung der EDMR-Proben wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. In Abschnitt 4.3 folgt die Darstellung der experimentellen Ergebnisse aus den EDMR-Messungen an  $C_{60}$ . Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.4 hinsichtlich der Anwendbarkeit für die Entwicklung eines Auslesemechanismus für einen Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen diskutiert und abschließend in Abschnitt 4.5 zusammengefasst.

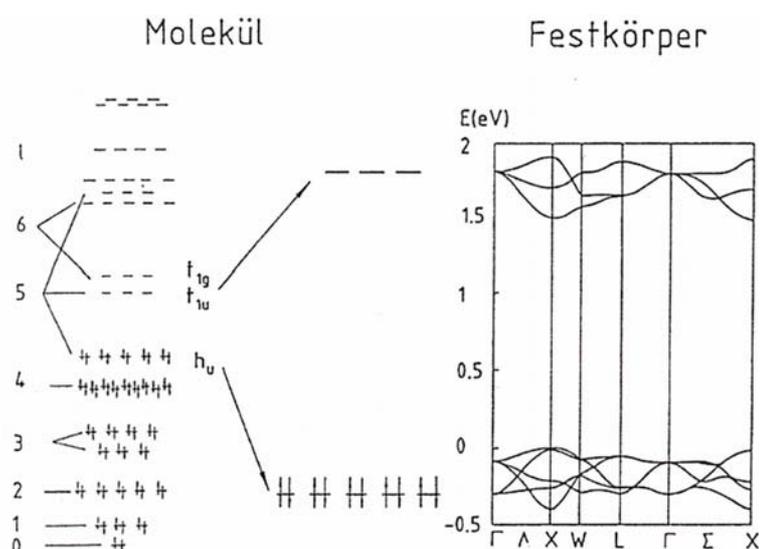
## **4.1 Grundlagen**

### **4.1.1 Entwicklung der elektrisch detektierten magnetischen Resonanz (EDMR)**

Die physikalischen Mechanismen, welche eine elektrische Detektion der magnetischen Resonanz ermöglichen, sind spinabhängige Streuung von Ladungsträgern, spinabhängige Tunnelprozesse, spinabhängiger Hoppingtransport und spinabhängige Rekombination. Die Entwicklung der EDMR-Technik begann 1966 mit einem Experiment von Maxwell und Honig [74], die den Einfluss der ESR auf spinabhängige Streuung von Ladungsträgern an Störstellen untersuchten. Besonders große Änderungen der Leitfähigkeit einer Probe werden im allgemeinen durch spinabhängige Rekombinationsprozesse hervorgerufen. Dieses Phänomen wurde das erste mal Anfang der siebziger Jahre von Lepine beobachtet [75]. Seitdem wurden in der Literatur verschiedene Modelle zur Erklärung der spinabhängigen Rekombinationsprozesse diskutiert. Am besten ließen sich die experimentellen Ergebnisse mit einem Modell erklären, welches die Bildung von Spinpaaren vor dem eigentlichen Rekombinationsprozess voraussetzt (Kaplan, Solomon, Mott 1978 [76]). Mit der EDMR-Methode konnte die Empfindlichkeit von ESR-Messungen entscheidend verbessert werden. So berichteten McCamey *et al.* [71] z.B. über die Detektion von weniger als 100 Donator-Spins in mittels Ionenimplantation erzeugten Si:P Nanostrukturen in einer Siliziumprobe. M. Xiao *et al.* [23] gelang 2004 sogar die elektrische Detektion der magnetischen Resonanz eines einzelnen Elektronenspins in einem Silizium Feldeffekttransistor. Die zeitaufgelöste EDMR ist eine noch sehr junge Technik. Das Pionierexperiment dazu wurde erst 1999 von Hiromitsu *et al.* [77] durchgeführt. Boehme *et al.* [72,73] präsentierten 2002 erste Messungen sowie umfangreiche theoretische Betrachtungen zur gepulsten EDMR Technik, welche auch die Messung kohärenter Phänomene ermöglicht.

### 4.1.2 Elektronische Eigenschaften von C<sub>60</sub>

Abbildung 4.1 zeigt die elektronische Struktur von C<sub>60</sub> Molekülen (links) und Molekülkristallen (rechts) [78]. Das höchste besetzte Molekülniveau (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital) des C<sub>60</sub> Moleküls ist ein h<sub>u</sub>-Zustand (Bezeichnung aus der Hückeltheorie) mit fünffacher Entartung. Das tiefste unbesetzte Molekülniveau (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ist ein dreifach entarteter t<sub>1u</sub> Zustand.



**Abbildung 4.1:** Energieniveauschema der Elektronen in einem C<sub>60</sub> Molekül (links) und oberste Gruppe der Valenzbänder sowie unterste Gruppe der Leitungsbander im C<sub>60</sub> Molekülkristall (rechts) [78]

Im Molekülkristall ordnen sich die Fullerene in einer kubisch flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstanten von 1,42 nm an. Aus HOMO und LUMO entstehen im Festkörper fünf Valenzbänder (ca. 0,5 eV Breite) bzw. drei Leitungsbander (ca. 0,6 eV Breite) mit einer Bandlücke von 1,5 eV am X Punkt [79]. Mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie wurde die C<sub>60</sub>-Bandlücke jedoch zu 2,3 eV bestimmt [80]. Anregungen im Bereich 1,5 eV – 2 eV werden auf die Bildung von Frenkel-Exzitonen zurückgeführt, die der HOMO-LUMO-Anregung auf einem Molekül entsprechen. C<sub>60</sub>-Molekülkristalle zeigen im Dunkeln eine sehr schlechte Leitfähigkeit ( $\sigma \approx 10^{-7} - 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$  [81]). Die Photoleitfähigkeit (Leitfähigkeit unter Beleuchtung) ist dagegen um einige Größenordnungen höher [82]. Die Majoritätsladungsträger in C<sub>60</sub> Festkörpern sind die Elektronen mit einer Beweglichkeit von  $\mu_e = 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ . Dagegen ist die Beweglichkeit der Löcher mit  $\mu_h = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  nur sehr gering [82]. Die Leitfähigkeit von C<sub>60</sub>-Filmen kann durch den Kontakt mit Sauerstoff [83] herabgesetzt werden. Dieser diffundiert in den Film ein und erzeugt Defektzustände nahe der Bandkante, die als Trap-

Zustände und Rekombinationszentren wirken können [83]. Auch durch eine intensive Beleuchtung der Proben mit UV-Licht bzw. Licht im sichtbaren Bereich kann die Leitfähigkeit von  $C_{60}$  Filmen verringert werden [84]. Der Grund dafür ist eine einsetzende Polymerisation der Fullerene. Dabei werden zwischen benachbarten Molekülen kovalente Bindungen ausgebildet.

### 4.1.3 Literaturüberblick zur EDMR an $C_{60}$ Filmen

In der Literatur wurde bisher über keine Experimente zur gepulsten EDMR an Fullerenfilmen berichtet. Es gibt jedoch bereits einige Beiträge zu entsprechenden cw-EDMR Experimenten. Der erste, der diese Methode auf Fullerene anwendete, war S.M. Brandt [85]. Er untersuchte spinabhängige Rekombinations- und Transportprozesse in Silizium sowie Halbleitern auf Kohlenstoffbasis. Dabei konnte er mittels cw-EDMR Messungen bei Raumtemperatur an  $C_{60}$  Filmen mit koplanaren Goldkontakten auf Quarzsubstraten eine resonante Verringerung der Photoleitung bei einem g-Faktor von 2.0018 feststellen. Der Effekt lag in der Größenordnung  $\Delta\sigma/\sigma = 10^{-2}$  und entsprach damit der größten, je zuvor bei Raumtemperatur beobachteten, Änderung der Photoleitfähigkeit durch ESR. Brandt interpretierte dieses Ergebniss als spinabhängige Rekombination zwischen Paaren von negativ und positiv geladenen Polaronen, welche sich auf benachbarten Molekülen befinden und über die Austauschwechselwirkung gekoppelt sind. Polaronen sind Quasiteilchen, welche aus einer Ladung (z.B. Elektron oder Loch) und der im Festkörper durch die Ladung (aufgrund von Polarisierungseffekten) erzeugten und mit ihr bewegten, lokalen Deformation des Kristallgitters bestehen. Der von Brandt gemessene g-Faktor von 2,0018 steht in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert aus den in der Literatur durch ESR bestimmten g-Werten für das positiv [86] und negativ [87-90] geladene  $C_{60}$  Ion:

$$g = \frac{1}{2}(g_{C_{60}^+} + g_{C_{60}^-}) = \frac{1}{2}(2,0030 + 2,0003) = 2,0017 \quad (1)$$

Dabei entspricht der hier verwendete g Wert für das Anion bereits dem Mittelwert aus den Literaturwerten, welche sich über einen Bereich von  $1,9995 \leq g(C_{60}^-) \leq 2,001$  erstrecken. Auch die Oxidation eines Fullerenes kann zu einer Resonanz bei einem g-Wert von 2.0026 [86] führen. Das neutrale  $C_{60}^0$  zeigt dagegen in der ESR keine Resonanzlinie. Während Brandt das typische EDMR Signal an allen Proben beobachtete, konnte er mittels ESR nur an einer etwas älteren Probe ein Signal mit einem g-Faktor von  $g = 2,0032$  messen, welches er auf eine Verunreinigung mit Sauerstoff zurückführte.

Auch T. Eickelkamp *et al.* [91] führten cw-EDMR-Experimente an  $C_{60}$  Filmen mit koplanaren Goldkontakten unter einer inerten Argonatmosphäre durch. Das EDMR-Spektrum zeigte vier Linien und konnte mit einem so genannten „Polaron-Encounter-Modell“, welches auf der Basis des KSM-Modells entwickelt wurde simuliert werden. In diesem Modell werden durch Anregung mit einer Lichtquelle zunächst Exzitonen (gebundene Zustände von Elektronen und Löchern) generiert und anschließend in positiv und negativ geladene Polaronen getrennt. Diese können frei durch den polykristallinen  $C_{60}$  Film diffundieren. Während die Exzitonen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit in Singulettzuständen erzeugt werden, haben die Polaronen jegliche Korrelation verloren und können nun unabhängig von einer vor der Trennung vorhandenen Spinpolarisation Spinpaare in Singulett oder Triplettzuständen bilden. Dabei wird für die Bildung der Spinpaare ein spezifisches Wechselwirkungsvolumen definiert. Die Spinpaare lassen sich durch einen Hamiltonoperator analog zu dem in Gl.(3) in Abschnitt 4.1.4 unter Einbeziehung von Austauschwechselwirkung und dipolarer Kopplung beschreiben. Die Simulation der Spektren ergab für die zwei  $g$ -Faktoren der beiden Spinpartner Werte von  $g_a = 2,0030$  und  $g_b = 2,0023$ . Den ersten der beiden Werte ( $g_a$ ) ordneten Eickelkamp *et al.* einem positiv geladenen  $C_{60}^+$  Ion zu. Die aus den Simulationen erschlossene starke Anisotropie dieses  $g$ -Faktors wurde auf einen lokalisierten Defekt zurückgeführt, der durch die starke Verformung seiner Umgebung die freie Rotation des Fulleren verhindert. Eickelkamp *et al.* nahmen an, dass dieser Defekt durch eine Oxidation des  $C_{60}$  erzeugt wurde. Der zweite aus der Simulation resultierende  $g$ -Faktor ( $g_b$ ) war isotrop und ließ sich außerdem nicht in den aus der ESR-Literatur bekannten  $g$ -Wertebereich für das negative  $C_{60}$ - Radikal einordnen. Eickelkamp *et al.* vermuteten, dass es sich hierbei um ein freies Elektron handelt, welches eventuell aus einem Goldcluster oder der metallischen Elektrode stammt.

I. Hiromitsu *et al.* [92] untersuchten im Vakuum aufgedampfte  $H_2Pc/C_{60}$  Heteroübergänge und  $Pt/C_{60}/In/Al$  photovoltaische Zellen mit der cw-EDMR Methode und beobachtet jeweils eine Hauptresonanz bei  $g = 2,0018$  (bzw.  $g = 2,0020$  [93]). Eine zusätzliche zweite Resonanz bei  $g = 2,0010$  konnte an den  $H_2Pc/C_{60}$  Strukturen bei tiefen Temperaturen gemessen werden. In beiden Fällen traten um die Hauptresonanz zwei weitere Satelliten auf. In der Interpretation von Hiromitsu *et al.* wird die Hauptresonanzlinie durch spinabhängige Rekombination von Elektron-Loch Paaren hervorgerufen. Die Satelliten werden auf verbotene Übergänge zurückgeführt, bei denen jeweils ein Elektronenspin und ein benachbarter Kernspin gleichzeitig umklappen. Sie könnten auf eine Lokalisierung der rekombinierenden Elektron-Loch Paare in der Nähe der  $H_2Pc$ -Moleküle oder in der Nähe von Protonen enthaltenen Störstellen hinweisen.

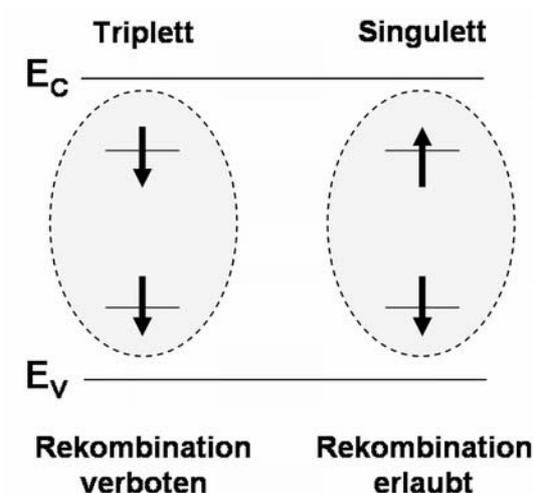
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in der Literatur bereits einige Male über cw-EDMR Experimente an  $C_{60}$  berichtet wurde. Die Ergebnisse variieren jedoch sehr stark. So wurden in den

Untersuchungen entweder eine oder zwei Hauptresonanzen gemessen, und zwar bei g-Faktoren, welche sich über einen Bereich von  $2,0010 \leq g \leq 2,0030$  erstrecken. Teilweise wurde zusätzlich das Auftreten von Satteliten um die Hauptresonanz beobachtet. Bei der Interpretationen der Ergebnisse sind sich die Autoren einig, dass es sich um spinabhängige Rekombinationsprozesse handelt. Über den natürlichen Ursprung der Rekombinationspartner herrscht jedoch Uneinigkeit. Beiträge über gepulste EDMR Messungen an  $C_{60}$  tauchten in der Literatur bis zum Beginn dieser Arbeit nicht auf.

#### **4.1.4 Dynamisches Modell zur spinabhängigen Rekombination von Ladungsträgern**

Im Jahr 2002 entwickelten C. Boehme *et al* [72,73] erstmals einen Versuchsaufbau zur gepulsten elektrisch detektierten magnetischen Resonanz (pEDMR). Bei diesem Experiment werden in einer Probe durch Injektion bzw. Beleuchtung und nachfolgende Prozesse Ladungsträger generiert. Der Stromfluss durch die Probe wird mit empfindlichen Methoden gemessen. Er kann sich als Folge der Einstrahlung resonanter Mikrowellenpulse um mehrere Größenordnungen ändern. Für die Voraussage und Interpretation seiner vorrangig bei Messungen an Wasserstoff-passiviertem mikrokristallinem Silizium ( $\mu\text{c-Si:H}$  = interessantes Material z.B. für die Entwicklung von Dünnschicht-Silizium-Solarzellen) erhaltenen experimentellen Ergebnisse entwickelte C. Boehme zugleich ein umfassendes theoretisches Modell zur Dynamik spinabhängiger Ladungsträgerrekombination. Als Ausgangspunkt seiner Betrachtungen diente ein 1978 von Kaplan, Solomon und Mott vorgeschlagenes Modell (KSM –Modell) [76] zur spinabhängigen Rekombination, dessen Grundidee die Bildung von Spinpaaren als Zwischenstufe vor dem eigentlichen Rekombinationsprozess ist. Aus diesem Paarzustand heraus können die Spinpartner entweder dissoziieren oder miteinander rekombinieren. Eine Rekombination mit anderen Spins ist jedoch ausgeschlossen. Als Beispiele für solche Spinpaare werden Exzitonen aufgeführt oder auch Elektronen und Löcher, welche in Donor- bzw. Akzeptorzuständen eingefangen sind (Abb.4.2). Unter der Voraussetzung geringer Spin-Bahn Kopplung kann nach dem Pauli-Prinzip eine Rekombination nur dann stattfinden, wenn das Spinpaar einen Singulettzustand bildet. Die Lebensdauer der Singulettzustände ist demzufolge wesentlich geringer als die der Triplettzustände. Ist zusätzlich die Rekombinationsrate größer als die Spin-Gitter-Relaxationsrate  $T_1^{-1}$ , so stellt sich im stationären Zustand eine Verarmung der Singulettzustände gegenüber den Triplettzuständen ein. Durch resonante Einstrahlung einer Mikrowelle kann die Anzahl der Singulettzustände

erhöht werden, wodurch eine erhöhte Rekombination und damit ein Absinken des Photostroms bewirkt wird.



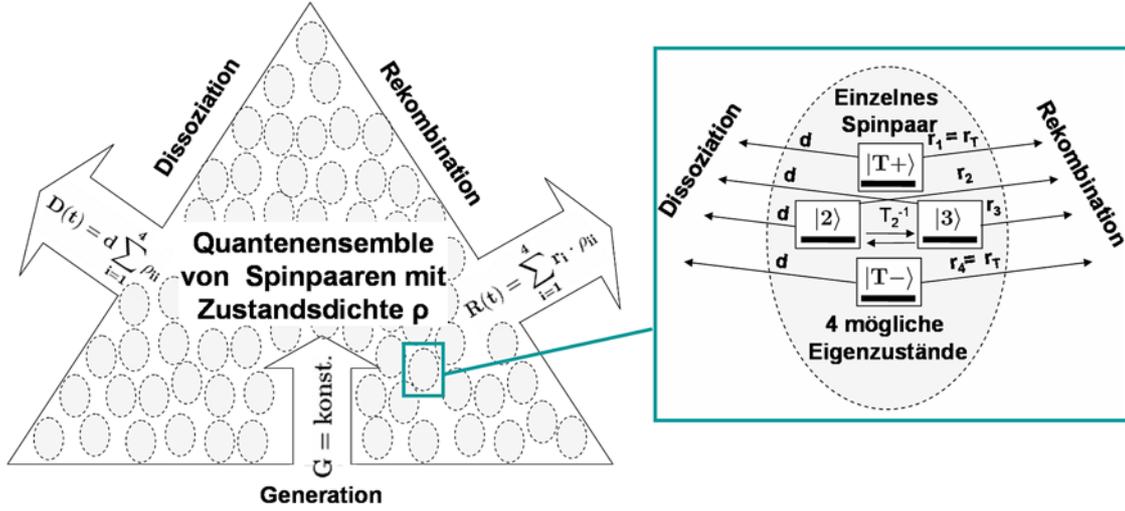
**Abbildung 4.2:** Illustration zur Bildung von Spin-Paaren und deren spinabhängiger Rekombination im Modell von Kaplan, Solomon und Mott (KSM-Modell); Dabei werden Elektronen und Löcher zunächst in einer Störstelle nahe der Leitungsbandkante gefangen. Ladungsträger aus benachbarten Störstellen bilden Spinpaare, welche mit dem Spinpartner (und keinem anderen Ladungsträger) rekombinieren können. Der durch den Rekombinationsprozess zu erreichende, energetisch niedrigere Grundzustand kann aufgrund des Pauli-Prinzips nur als Singulett vorliegen. Rekombinationsprozesse aus Triplettpaarzuständen sind deshalb verboten.

Das KSM-Modell beschreibt ausschließlich den stationären Zustand bzw. den Fall der konstanten Einstrahlung einer Mikrowelle wie in der cw-EDMR. C. Boehme *et al.* entwickelten auf dieser Grundlage ein umfassendes dynamisches Modell zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Ensembles von Spinpaaren während und nach der Einstrahlung eines kurzen Mikrowellenpulses. In das Modell integrierte er die im KSM-Modell noch vernachlässigten Spinaustausch- und Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen den Spinpartnern sowie Wechselwirkungen der Paare mit der Umgebung, wie Spin-Gitterrelaxation oder Spin-Spin-Relaxation und außerdem eine kleine, aber nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit für Triplettrekombination. Im folgenden sollen einige wesentliche Ansätze und Ergebnisse des Modells dargestellt werden. Weitere Details findet man in Referenz [73].

Die Spinpaare in Boehmes Modell sind Systeme von zwei  $S = \frac{1}{2}$  Spins. Die Gesamtmenge dieser gleichartigen Zweispinsysteme in der Probe bildet ein Quantensemble, dessen Besetzung der möglichen Paarzustände durch den Operator  $\hat{\rho} = \hat{\rho}(t)$  beschrieben wird (Abb. 4.3). Die zeitliche Entwicklung von  $\hat{\rho}(t)$  lässt sich mathematisch durch eine stochastische Liouville-Gleichung der folgenden Form beschreiben:

$$\delta_t \hat{\rho} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}]^- + \mathfrak{G}[\hat{\rho}] + \mathfrak{R} \{ \hat{\rho} - \hat{\rho}_0 \}. \quad (2)$$

Darin bezeichnet  $\hat{H}$  den Hamiltonoperator eines einzelnen Spinpaares,  $\mathfrak{G}$  die Veränderung des gesamten Ensembles durch Generation (G), Dissoziation (D) und Rekombination (R) und  $\mathfrak{R}$  die Redfieldmatrix, die den Einfluss von Spinrelaxationsprozessen beschreibt.



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung eines Ensembles von Spinpaaren, welche aus jeweils zwei  $S = \frac{1}{2}$  Spins gebildet werden. Für das Spinpaar lassen sich die vier Eigenzustände  $|T_+\rangle$ ,  $|T_-\rangle$ ,  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$  berechnen. Die Besetzung der Paarzustände des gesamten Ensembles wird durch Dissoziations-, Rekombinations- und Generationsprozesse sowie Spin-Spin- und Spin-Gitter Relaxationsprozesse beeinflusst und kann durch eine Liouville Gleichung (Gl. (2)) beschrieben werden (weitere Details im Text).

Der Hamiltonoperator eines Spinpaares in einem entlang der z-Achse ausgerichteten externen statischen Magnetfeld  $B_0$  setzt sich zusammen aus den zwei Zeeman-Termen für die Spinpartner a und b mit den entsprechenden Landé-faktoren  $g_a$  und  $g_b$  und Elektronenspinoperatoren  $\hat{S}_a$  und  $\hat{S}_b$ , sowie zwei weiteren Termen, welche die Austausch- und Dipolwechselwirkung (in der Hochfeldnäherung:  $J, D \ll |g_i \mu_B B_0|$ ) mit den dazugehörigen Kopplungskonstanten J und D beschreiben:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{Zeeman,a} + \hat{H}_{Zeeman,b} + \hat{H}_{Austausch} + \hat{H}_{Dipol} \quad (3)$$

$$\hat{H}_0 = g_a \mu_B \hat{S}_a \cdot \mathbf{B}_0 + g_b \mu_B \hat{S}_b \cdot \mathbf{B}_0 - J \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b - D(3S_a^z S_b^z - \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b). \quad (4)$$

Dabei ist  $\mu_B$  die Bezeichnung für das Bohrsche Magneton. Durch eine unitäre Transformation der Form:

$$\tilde{U} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$\text{mit } \phi = \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{J+D}{\hbar\omega_\Delta}\right), \quad \omega_\Delta = \sqrt{\frac{(J+D)^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega_a - \omega_b)^2}{4}} \quad \text{und} \quad \omega_i = \frac{g_i \mu_B}{\hbar} B_0$$

kann der Hamiltonoperator diagonalisiert und damit von der Produktbasis  $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$  in die neue Basis aus Energieeigenzuständen:

$$\begin{aligned} |T_+\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |T_-\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |2\rangle &= \cos(\phi)|\uparrow\downarrow\rangle + \sin(\phi)|\downarrow\uparrow\rangle, \quad |3\rangle = -\sin(\phi)|\uparrow\downarrow\rangle + \cos(\phi)|\downarrow\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

transformiert werden. Die reinen Tripletzustände  $|T_+\rangle$  und  $|T_-\rangle$  bleiben also durch die unitäre Transformation unverändert. Zusätzlich ergeben sich die Eigenzustände  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$ , deren Singulett bzw. Tripletanteil von der Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkung (J und D) zwischen beiden Spinpartnern abhängt. Für den Grenzfall sehr starker Spin-Spin-Wechselwirkung ( $\phi \rightarrow \frac{\pi}{4}$ ) wird aus  $|2\rangle$  ein rein symmetrischer Zustand ( $|2\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = |T_0\rangle$ , Triplet) und aus  $|3\rangle$  ein rein antisymmetrischer Zustand ( $|3\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = |S\rangle$ , Singulett).

Eine Änderung der Photoleitfähigkeit  $\Delta\sigma_{ph}$  lässt sich als Folge der Änderung der Dichten  $n_e$  bzw.  $n_h$  der am Strom beteiligten Elektronen bzw. Löcher in der Probe durch folgenden Zusammenhang beschreiben:

$$\Delta\sigma_{ph} = e[\Delta n_e(t)\mu_e + \Delta n_h(t)\mu_h]. \quad (7)$$

Darin sind  $\mu_e$  und  $\mu_h$  die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern und e die Elementarladung. Die Änderungen der Ladungsträgerdichten ergeben sich aus dem Zusammenspiel von Dissoziation, Rekombination und Generation (vgl. Abb. 4.3). Während die Generationsrate G für alle vier Paarzustände als gleich und zeitlich konstant angenommen wird, hängen die Dissoziation und Rekombination von der Gesamtanzahl der Ladungsträger zu einem bestimmten Zeitpunkt t ab:

$$G = \text{konst.}, \quad D(t) = d \sum_{i=1}^4 \rho_{ii}, \quad R(t) = \sum_{i=1}^4 r_i \rho_{ii}. \quad (8)$$

Der Ratenkoeffizient d der Dissoziation wird als spinunabhängig definiert, wohingegen die Ratenkoeffizienten  $r_i$  der Rekombination vom Singulett- bzw. Tripletanteil des jeweiligen Eigenzustands abhän-

gen. Die Gesamtrekombinationsrate ergibt sich als Summe der Rekombinationsraten aus den vier Eigenzuständen. Unter der Annahme, dass reine Triplettpaare mit dem Ratenkoeffizienten  $r_T$  und reine Singulettpaare mit dem Ratenkoeffizienten  $r_S$  rekombinieren, erhält man für die Zustände  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$  die durch den Basiswechsel veränderten Ratenkoeffizienten [73]:

$$r_i = r_S |\langle i|S\rangle|^2 + r_T |\langle i|T_0\rangle|^2 \quad \text{und damit} \quad r_{2,3} = \frac{r_S}{2} \left[ 1 \mp \frac{J+D}{\hbar\omega_\Delta} \right] + \frac{r_T}{2} \left[ 1 \pm \frac{J+D}{\hbar\omega_\Delta} \right]. \quad (9)$$

Im stationären Zustand heben sich die durch G, D und R bestimmten Änderungen der Ladungsträgerdichten gegenseitig auf und der Stromfluss durch die Probe bleibt konstant. Verändert man nun von außen die Besetzung der Paarzustände, z.B. durch Einstrahlen eines kurzen, resonanten Mikrowellenpulses, so findet anschließend (nach einem sehr schnellen Abklingen aller kohärenten Prozesse im ns Bereich) eine langsame Rückkehr (im  $\mu\text{s}$  Bereich) der Besetzung der Paarzustände über inkohärente Prozesse zurück in den stationären Zustand statt. Boehme et. al zeigten durch einfache Betrachtungen von Ratengleichungen, dass sich der Verlauf der Stromdichteänderung  $\Delta\sigma_{ph}$  nach dem Abschalten eines resonanten Mikrowellenpulses der Länge  $\tau$  durch einen Ausdruck folgender Art beschreiben lässt [73]:

$$\Delta\sigma_{ph}(t) = \frac{e\tau_L d\mu_e G}{2r_T} \cdot \Delta(\tau) \cdot \left[ 2 \left( \frac{r_T \mu_h}{d \mu_e} - 1 \right) e^{-(r_T+d)t} - \left( \frac{r_2 \mu_h}{d \mu_e} - 1 \right) \left( 1 + \frac{J+D}{\hbar\omega_\Delta} \right) e^{-\left(d+\frac{1}{T_2}+\frac{r_2}{2}\right)t} - \frac{r_3 \mu_h}{d \mu_e} \left( 1 - \frac{J+D}{\hbar\omega_\Delta} \right) e^{-r_3 t} \right]. \quad (10)$$

Bei der Herleitung dieser Gleichung wurde das Auftreten von Spin-Gitter-Relaxationsprozessen vernachlässigt, da die meisten von Boehmes Versuchen bei tiefen Temperaturen stattfanden. Dagegen können Spin-Spin Relaxationsprozesse nicht vernachlässigt werden. Durch Betrachtungen der Redfieldmatrix  $\mathfrak{R}$  in der stochastischen Liouville Gleichung (Gl.(2)), unter der Annahme gleicher Spin-Spin-Relaxationen beider Partner innerhalb eines Spinpaares, konnte gezeigt werden, dass wechselseitige Übergänge zwischen den Eigenzuständen eines Spinpaares ausschließlich zwischen den zwei Eigenzuständen  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$ , mit einem Ratenkoeffizienten  $T_2^{-1}$  stattfinden (vgl. Abb. 4.3). Gleichung (10) gilt für den speziellen Fall ( $r_3 \gg T_2^{-1} \approx r_2 > r_T \gg d$ ). Sie setzt sich zusammen aus einem konstanten Vorfaktor (welcher neben den weiter oben bereits eingeführten Größen noch die Lebensdauer  $\tau_L$  der Ladungsträger enthält) sowie dem Produkt aus zwei weiteren Faktoren. Der erste dieser Faktoren (Ausdruck in eckigen Klammern) beschreibt den multiexponentiellen Verlauf der Relaxati-

on der Besetzung aller vier Eigenzustände zurück in den stationären Zustand mit Hilfe der Ratenkoeffizienten  $r_{1,4} = r_T$  sowie  $r_2$  und  $r_3$ . Der zweite Faktor ( $\Delta(\tau)$ ) gibt die durch die Mikrowelle hervorgerufene relative Änderung der Besetzung der Paarzustände  $\rho(t)$  gegenüber dem stationären Zustand  $\rho^S$  wieder. Der Term  $\Delta(\tau)$  wird dabei folgendermaßen definiert:

$$\Delta(\tau) := - \left( \frac{\rho_{11,44}(\tau) - \rho_{11,44}^S}{\sum_{i=1}^4 \rho_{ii}} \right). \quad (11)$$

Um die Besetzungsdichten  $\rho_{ii}(\tau)$  der vier Eigenzustände nach dem Puls der Länge  $\tau$  zu bestimmen und damit zu einem spezielleren quantitativen Ausdruck für  $\Delta(\tau)$  zu gelangen, muss man die Vorgänge während der Einwirkung des Mikrowellenpulses mathematisch beschreiben. Dazu müsste zunächst zu dem in Gleichung (3) gegebenen zeitunabhängigen Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  des Zwei-Spin-Systems ein weiterer zeitabhängiger Teil:

$$\hat{H}_1(t) = g_a \mu_B \hat{\mathbf{S}}_a \cdot \mathbf{B}_1 + g_b \mu_B \hat{\mathbf{S}}_b \cdot \mathbf{B}_1 \quad \text{mit} \quad \mathbf{B}_1(t) = \hat{\mathbf{x}} B_1 e^{-i\omega t} \quad (12)$$

addiert und anschließend die Liouville-Gleichung (Gl. (2)) für den dynamischen Fall gelöst werden. Diese Herangehensweise führt jedoch auf ein Differentialgleichungssystem, welches sich analytisch nicht ohne weiteres lösen lässt. Daher wählten Boehme *et al.* einen alternativen Ansatz bei dem alle inkohärenten Prozesse für die kurze Zeit des Pulses komplett vernachlässigt werden und so die Entwicklung der Besetzung der Paarzustände ausschließlich durch kohärente Prozesse bestimmt ist. Die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung von  $\hat{\rho}$  erfolgt in diesem Ansatz mit Hilfe eines quantenmechanischen Drehoperators  $\hat{D}$ :

$$\hat{\rho}(\tau) = \hat{D}^\dagger \hat{\rho}^S \hat{D}. \quad (13)$$

Zur Bestimmung von  $\hat{D}$ , gingen Boehme *et al.* zunächst von der allgemeinen Darstellung für den Drehoperator einer Rotation eines einzelnen  $S = \frac{1}{2}$  Spins um eine Drehachse  $\hat{\mathbf{n}}$  und einen Winkel  $\phi$  aus. Diese lautet:

$$\hat{D}_{\hat{\mathbf{n}}}(\phi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} \phi\right). \quad (14)$$

Der Operator  $\hat{D}_a$  für die Drehung eines einzelnen Spins  $\mathbf{S}_a$  während der Einstrahlung des Mikrowellenpulses lässt sich nun als Produkt aus drei aufeinander folgenden Drehungen darstellen (Abb. 4.4):

$$\hat{D}(\tau, \omega, \omega_a) = \hat{D}_{\hat{\mathbf{z}}}(\omega\tau) \hat{D}_{\hat{\mathbf{n}}_{\Omega_a}}(\Omega_a\tau) \hat{D}_{\hat{\mathbf{z}}}^\dagger(\omega\tau)$$

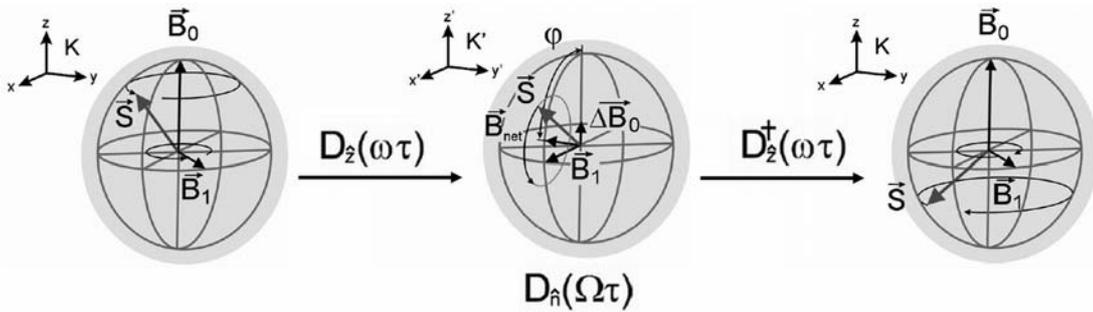
$$\text{mit } \Omega_a = \sqrt{(\gamma_a B_1)^2 + (\omega - \omega_a)^2}, \quad \hat{\mathbf{n}}_{\Omega a} = \frac{\omega - \omega_a}{\Omega_a} \hat{\mathbf{z}}' + \frac{\gamma B_1}{\Omega_a} \hat{\mathbf{x}}' \quad \text{und} \quad \gamma_a = \frac{g\mu_B}{\hbar}. \quad (15)$$

Dabei entspricht die erste Drehung  $\hat{D}_z(\omega\tau)$  einer Transformation vom so genannten Laborsystem in ein mit der Mikrowellenfrequenz  $\omega$  um die z-Achse rotierendes Bezugssystem. Im Resonanzfall ( $\omega = \omega_a$ ) wird durch diese Transformation die Larmorpräzession  $\omega_a$  um die z-Achse des externen Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$  völlig kompensiert. Der Vektor  $\mathbf{B}_1$  des Mikrowellenfeldes ruht in diesem Bezugssystem und bildet im Resonanzfall die Drehachse für die Präzession des Spins mit der Rabi-Frequenz  $\Omega_a = \sqrt{(\gamma_a B_1)^2}$ . Im off-resonanten Fall wird  $\mathbf{B}_0$  nicht ganz kompensiert. Es verbleibt ein Anteil  $\Delta\mathbf{B}_0$  in Richtung der z-Achse und der Spin präzediert im rotierenden Bezugssystem um die Achse  $\hat{\mathbf{n}}_{\Omega}$ , welche in die Richtung des effektiven Magnetfeldes  $\mathbf{B}_{\text{net}} = \Delta\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$  zeigt. Diese Drehung wird durch den Operator  $\hat{D}_{\hat{\mathbf{n}}_{\Omega a}}(\Omega_a\tau)$  beschrieben. Die dritte und letzte Drehung  $\hat{D}_z^\dagger(\omega\tau)$  entspricht einer Transformation vom rotierenden Bezugssystem zurück in das Laborsystem.

Für ein Spinpaar  $\mathbf{S}_a$  und  $\mathbf{S}_b$  muss der Hilbertraum in den Produktraum  $\mathbb{C}^4 = \mathbb{C}^2 \times \mathbb{C}^2$  erweitert werden und der Drehoperator des Spinpaares ergibt sich als Produkt der beiden Drehoperatoren für die Drehung der einzelnen Spins:

$$\hat{D}(\tau, \omega, \omega_a, \omega_b) = \hat{D}_a(\tau, \omega, \omega_a) \otimes \hat{D}_b(\tau, \omega, \omega_b). \quad (16)$$

Mit Hilfe von Gleichung (13) kann nun  $\hat{\rho}(\tau)$  nach dem Einwirken des Mikrowellenpulses berechnet werden. Diese muss anschließend durch die in Gleichung (5) gegebene unitäre Transformation diagonalisiert und somit in die Basis aus Eigenzuständen transformiert werden.



**Abbildung 4.4:** Bloch-Kugel-Darstellung der Bewegung eines Spins  $\mathbf{S}$  im externen Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  und unter Einwirkung einer Mikrowelle der Frequenz  $\omega$  und Pulslänge  $\tau$ . Die Drehoperatoren  $\hat{D}_z(\omega\tau)$  und  $\hat{D}_z^\dagger(\omega\tau)$  repräsentieren Transformationen vom Laborsystem  $(x, y, z)$  in das mit der Frequenz  $\omega$  um die z-Achse rotierende Bezugssystem  $(x', y', z')$  und zurück. Der Drehoperator  $\hat{D}_{\hat{\mathbf{n}}_{\Omega a}}(\Omega_a\tau)$  beschreibt die Präzession des Spins im rotierenden Bezugssystem um die effektive Magnetfeldachse  $\mathbf{B}_{\text{net}}$  (weitere Details im Text) [73].

Aus den Besetzungszahlen  $\rho_{ii}(\tau)$  kann nun  $\Delta(\tau)$  nach der in Gleichung (11) gegebenen Definition für zwei verschiedene Grenzfälle bestimmt werden [73]:

$$\text{Für } \omega_a - \omega_b \ll \gamma B_1 \text{ gilt: } \Delta_k(\tau) = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 B_1^2}{\Omega^2} [1 - \cos(2\Omega \cdot \tau)]. \quad (17)$$

$$\text{Für } \omega_a - \omega_b \gg \gamma B_1 \text{ gilt: } \Delta_g(\tau) = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 B_1^2}{\Omega_{a,b}^2} [1 - \cos(\Omega_{a,b} \cdot \tau)]. \quad (18)$$

Gleichung (17) beschreibt den Fall, bei dem die Resonanzfrequenzen  $\omega_a$  und  $\omega_b$  beider Spinpartner so nahe liegen, dass sie den gemeinsamen Wert  $\omega_L$  erreichen (kleine Larmorseparation). Unter der Einwirkung eines resonanten Mikrowellenpulses oszillieren dann beide Spins gemeinsam mit einer einzigen Rabi-Frequenz  $\Omega = \sqrt{\gamma^2 B_1^2 + (\omega - \omega_L)^2}$ . Die relative Änderung  $\Delta_k(\tau)$  der Besetzung der Paarzustände ist für diesen Fall eine Funktion, welche einen lorentzförmigen Vorfaktor mit der Linienbreite  $2B_1$  besitzt und außerdem mit der doppelten Rabi-Frequenz ( $2\Omega$ ) eines einzelnen  $S = \frac{1}{2}$  Spins oszilliert.

Unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen der Spinpartner sehr stark voneinander (große Larmorseparation), so kann die Mikrowelle eine Veränderung der Besetzung der Zustände bewirken, wenn sie sich in Resonanz mit einem der beiden Spinpartner befindet ( $\omega \approx \omega_{a,b}$ ). In diesem Fall oszilliert nur einer der beiden Spinpartner und zwar mit der entsprechenden Rabi-Frequenz  $\Omega_a$  bzw.  $\Omega_b$ . Dieser Fall wird durch Gleichung (18) beschrieben. Für  $\Delta_g(\tau)$  ergibt sich eine ähnliche Funktion wie im Fall kleiner Larmorseparation. Der einzige Unterschied ist, dass  $\Delta_g(\tau)$  hier nur mit der einfachen Rabi-Frequenz  $\Omega_a$  bzw.  $\Omega_b$  oszilliert.

Für die Simulation der Spinbewegung eines Spinensembles unter der Einwirkung eines resonanten Mikrowellenpulses müssen zusätzlich die inhomogenen Verteilungen der Landé-Faktoren  $g_a$  und  $g_b$  beider Spinpartner berücksichtigt werden. Dies kann durch eine Faltung von  $\Delta(\tau)$  mit den Verteilungen  $\Phi_a$  und  $\Phi_b$  der Larmor-Frequenzen erreicht werden. Für den Fall großer Larmorseparation ist jeweils nur ein Spinpartner in Resonanz und die Verteilung der g-Faktoren des anderen Partners integriert sich zu einem Faktor 1. Für den Fall kleiner Larmorseparation ist die g-Faktorverteilung nur dann relevant, wenn sie breiter als das  $B_1$ -Feld der eingestrahlten Mikrowelle ist. Sonst überwiegt die Lorentzbreite  $2B_1$ . Unter der Annahme, dass die jeweils relevante g-Faktorverteilung  $\Phi(\omega)$  über die gesamte Anregungsbreite glatt ist, lassen sich alle diese Fälle durch eine Funktion der folgenden Form darstellen [73]:

$$\Delta(\tau)_{eff} = \gamma B_1 \Phi(\omega) T(\alpha) \quad \text{mit} \quad T(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\alpha \sqrt{1+x^2})}{1+x^2} dx, \quad \text{und} \quad \alpha = \kappa \gamma B_1 \tau. \quad (19)$$

Der Faktor  $\kappa$  dient hier zur Unterscheidung der beiden Fälle großer bzw. kleiner Larmorseparation. Es gilt:

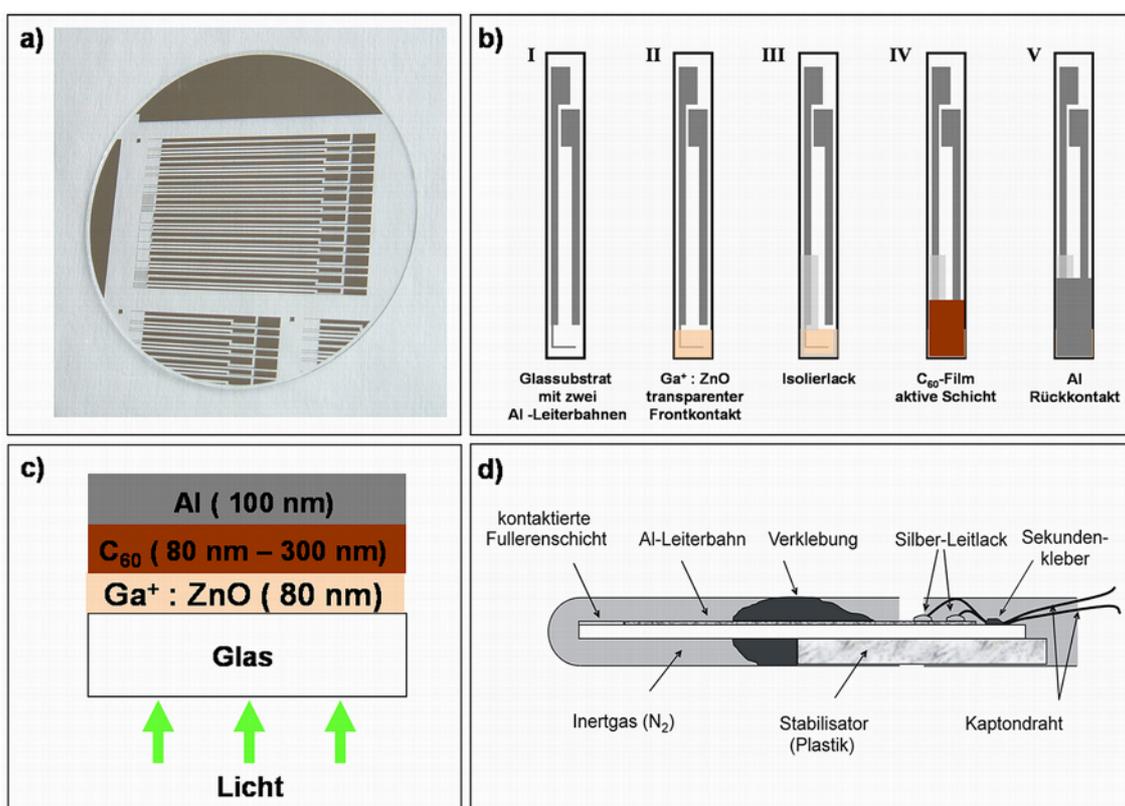
$$\text{Für } \omega_a - \omega_b \gg \gamma B_1 \text{ ist } \kappa = \frac{1}{2} \text{ und für } \omega_a - \omega_b \ll \gamma B_1 \text{ ist } \kappa = 1. \quad (20)$$

## 4.2 Präparation und Charakterisierung der Proben

Für die EDMR-Messungen werden elektrisch kontaktierte  $C_{60}$  Filme benötigt. Um eine Abschwächung der Mikrowelle bzw. die Erzeugung eines stark inhomogenen Magnetfelds zu verhindern, sollte sich jedoch so wenig wie möglich leitfähiges Material direkt im Resonator befinden. Sämtliche Kabel und Anschlüsse müssen daher außerhalb des Resonators verbleiben. Weiterhin sollte die Dicke aller metallischen Schichten innerhalb des Resonators deutlich unterhalb der Eindringtiefe (skin depth) der Mikrowellen liegen. Diese beträgt in Metallen bei konventionellen Mikrowellenfrequenzen nur etwa 1  $\mu\text{m}$ . Da das  $C_{60}$  eine erhöhte Reaktivität gegenüber Sauerstoff aufweist und eine chemische Reaktion mit Sauerstoff die elektronischen Eigenschaften der  $C_{60}$  Filme stark beeinflussen würde [83], müssen die Schichten außerdem in einer inerten Atmosphäre verkapselt werden. Diese Anforderungen an das Probendesign erfordern einigen präparativen Aufwand. In Abbildung 4.5 sind die einzelnen Schritte auf dem Weg zur fertigen EDMR-Probe skizziert.

Im ersten Schritt (Abb. 4.5 a) wurde in der Abteilung SE1 des Hahn-Meitner-Institutes mithilfe konventioneller Lithografiertechniken (Lift-Off-Verfahren) ein Muster aus mehreren Aluminiumleiterbahnen auf 3 Zoll Glaswafern (Borofloat-Glas der Schott, Dicke 0,7 nm) erzeugt. Die Aluminiumstrukturen sind etwa 100 nm dick und wurden auf die Glassubstrate aufgesputtert. Das Vereinzeln der Glaswafer wurde von der Firma „CrysTec“ durchgeführt. Aus jedem Wafer wurden dort mehrere streifenförmige Glassubstrate (2,6 mm x 58 mm) mit jeweils zwei Aluminiumleiterbahnen auf der Oberfläche ausgeschnitten (Abb. 4.5 b, Bild I). Die Reinigung der Glassubstrate erfolgte in Azeton und Ethanol. Danach wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser gespült und zum Schluss mit Stickstoff trocken geblasen. Anschließend wurde in der Abteilung SE2 des Hahn-Meitner-Institutes eine Sandwichstruktur aus 80 nm  $\text{Ga}^+$  dotiertem ZnO, 80 nm – 300 nm  $C_{60}$  und 100 nm Al auf die Substrate aufgebracht. Ein Querschnitt durch das fertige Schichtpaket ist in Abbildung (Abb. 4.5 c) schematisch skizziert. Die Deposition der ZnO Schicht auf die Substrate erfolgte in einer

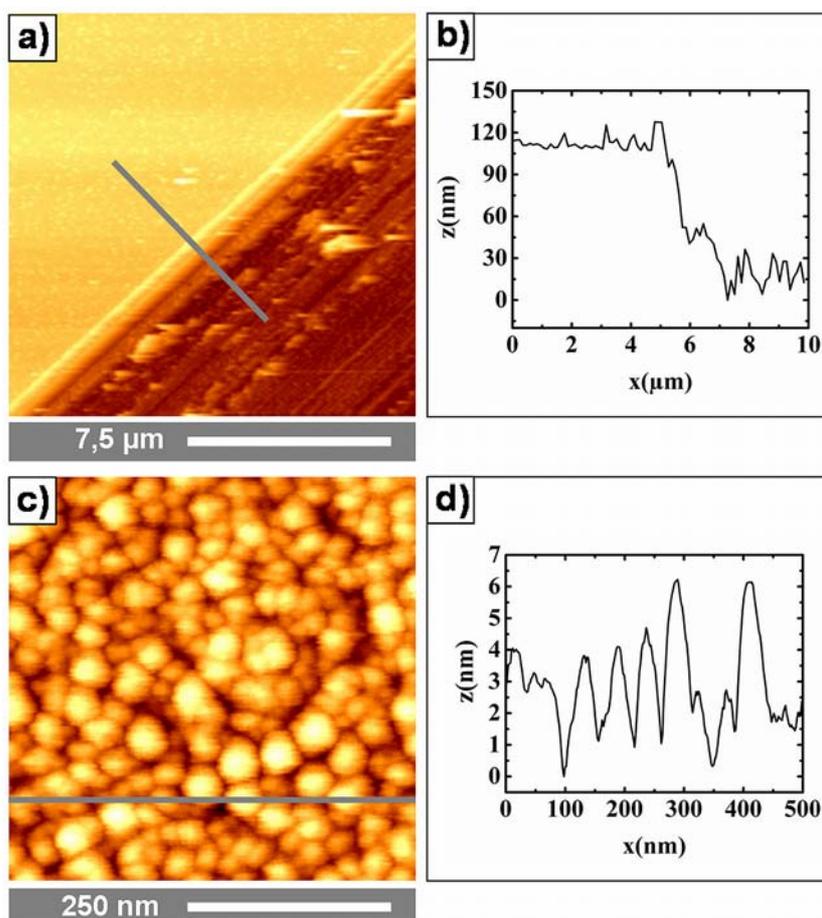
Magnetron-Sputteranlage unter Argonatmosphäre. Dabei wurde durch entsprechende Abschattung gewährleistet, dass diese Schicht nur Kontakt zu einer der zwei Aluminiumleiterbahnen hatte (Abb. 4.5 b, Bild II). Durch anschließendes großflächiges Aufbringen von Isolierlack auf diese Leiterbahn wurde das Entstehen eines Kurzschlusses durch eventuellen Kontakt der Aluminiumschicht mit dieser Leiterbahn verhindert (Abb. 4.5 b, Bild III). Die Fullerschicht (aktive Fläche  $2 \text{ mm}^2$ ) und die abschließende Aluminiumschicht wurden in einer Ultrahochvakuumanlage aufgedampft (Abb. 4.5 b, Bilder IV und V).



**Abbildung 4.5:** Präparation der EDMR-Proben **a)** Foto eines Glaswafers auf dem mittels Lift-Off-Lithografieverfahren ein Muster aus mehreren 100 nm dicken Aluminiumkontaktstrukturen erzeugt wurden; **b)** EDMR-Glassubstrate ( $2,6 \text{ mm} \times 58 \text{ mm}$ ) mit jeweils zwei Aluminiumleiterbahnen nach dem Vereinzeln der Glaswafer (I), Schematische Darstellung der sukzessiven Deposition der einzelnen Schichten zur Erzeugung einer  $\text{Ga}^+:\text{ZnO} / \text{C}_{60} / \text{Al}$  Sandwichstruktur (II-V); **c)** Querschnitt durch die EDMR-Probe; **d)** Verkapselung der EDMR-Probe in einer inerten Atmosphäre ( $\text{N}_2$ )

Die Verkapselung der Probe erfolgte direkt nach dem Aufdampfen der letzten Schicht in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox (Abb. 4.5 d). Die Probe wurde hierfür in ein ESR-Röhrchen eingesetzt und mit einem Zwei-Komponenten-Kleber abgedichtet. Das untere Ende des Glassubstrats mit den zwei größeren Aluminiumkontaktflächen ragte dabei über die Abdichtung hinaus, so dass eine bequeme weitere Kontaktierung an Luft möglich war. Mit Sekundenkleber und Silberleitlack wurden zwei

dünne Kaptondrähte auf den Kontaktflächen befestigt, welche durch Lötverbindungen mit weiteren Kabeln aus der EDMR-Anlage herausgeführt werden konnten. Zur zusätzlichen mechanischen Stabilisierung der Probe sowie zur Halterung im Resonator wurde ein weiteres Stück eines ESR-Röhrchens über das Ende des Glassubstrates gestülpt und verklebt. In einigen Versuchen wurde die ZnO-Schicht durch eine zweite, 15 nm dicke, optisch transparente Aluminiumschicht ersetzt. Sowohl das Ersetzen des Frontkontakts, als auch die verschiedenen Schichtdicken der aktiven C<sub>60</sub> Schicht zeigten jedoch kaum Auswirkungen auf das EDMR-Signal.



**Abbildung 4.6:** Schichtdickenbestimmung und Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der aktiven C<sub>60</sub> Schicht mit dem AFM; **a)** Topografisches AFM-Bild am Rand eines, mit einem metallischen Gegenstand in die organische Schicht eingeritzten Kratzers, **b)** Höhenprofil entlang der in a) eingezeichneten Linie; **c)** Topografisches AFM-Bild des im UHV aufgedampften C<sub>60</sub> Films, **f)** Höhenprofil entlang der in c) eingezeichneten Linie

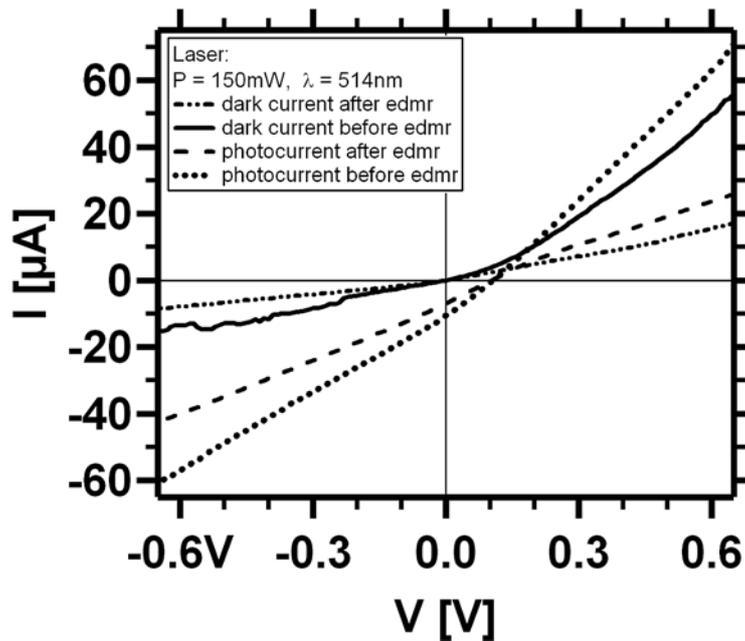
Die Schichtdicke der aktiven C<sub>60</sub> Schicht konnte während der Deposition mit Hilfe eines Schwingquarzes kontrolliert werden. An einem unter gleichen Bedingungen auf Glas aufgedampften nominell 80 nm dicken C<sub>60</sub> Film wurden zur Überprüfung der Schichtdicke sowie zur Untersuchung der mor-

phologischen Eigenschaften zusätzlich AFM Messungen durchgeführt (Abb. 4.6). Die Messungen erfolgten im dynamischen Modus in einer mit Stickstoff gespülten Glovebox (Feuchtigkeit 14 %,  $T = 25\text{ °C}$ ). Zur Abschätzung der Schichtdicke mit dem AFM wurde die  $C_{60}$  Schicht mit einem metallischen Gegenstand eingeritzt. Abbildung 4.6 a zeigt ein topografisches AFM-Bild im Umfeld des Kratzers. Aus dem dazugehörigen topografischen Höhenprofil (Abb. 4.6 b), lässt sich die Schichtdicke des  $C_{60}$  Films zu  $92\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$  bestimmen. Sie weicht damit nur geringfügig von den Schwingquarzmessungen ab. Wie die topografischen AFM-Bilder und das Höhenprofil in den Abbildungen 4.6 e und f verdeutlichen, ist der  $C_{60}$  Film polykristallin mit einer Korngröße von ca. 50 nm und topografischen Höhenunterschieden von 4 nm - 6 nm an der Oberfläche.

Eine ausreichende Empfindlichkeit kann mit dem EDMR-Messaufbau nur erreicht werden, wenn der Photowiderstand  $R_{ph}$  nicht größer als  $R_{ph} \approx 10^5 - 10^6\ \Omega$  ist. Zur weiteren Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der Proben wurden IV-Kurven jeweils vor und nach den EDMR-Messungen, sowohl im Dunkeln als auch unter Beleuchtung mit einem Argonlaser ( $P = 150\text{ mW}$ ,  $\lambda = 514\text{ nm}$ ) aufgenommen. Derselbe Laser wurde auch für die EDMR-Messungen verwendet. Als Spannungsquelle und zur Detektion des Stroms wurde eine Keithley 236 Source Measurement Unit benutzt.

Abbildung 4.7 zeigt ein Set IV-Kurven von einer Probe mit einer 80 nm dicken Fullerschicht, einem Al-Rückkontakt und einem  $Ga^+ : ZnO$  Frontkontakt. Aus der Literatur ist bekannt, dass es an der Grenzfläche  $C_{60}/Al$  zur Ausbildung einer Sperrschicht kommt, welche der Elektronen-Injektion von Aluminium in die  $C_{60}$  Schicht entgegenwirkt [94]. Die Kennlinie der EDMR-Probe zeigt demnach ein für Dioden charakteristisches gleichrichtendes Verhalten. Wie zu erwarten ist der Strom bei Beleuchtung der Probe (Photostrom) höher als der Dunkelstrom. Bei Spannungen, welche vom Betrag unterhalb von einem Volt liegen, wurden Photoströme von einigen  $10\ \mu A$  gemessen. Der Photowiderstand liegt im Bereich von  $R_{ph} \approx 10^4\ \Omega$ . Ein Vergleich der Kennlinien vor und nach den EDMR-Experimenten offenbart, dass sich der Widerstand der Probe sowohl für den Photostrom als auch für den Dunkelstrom, besonders im Bereich positiver Spannungen, nach den EDMR-Messungen deutlich erhöht hat. Damit einher ging eine Änderung des qualitativen Verlaufs der Kennlinien. Diese Beobachtungen können als Zeichen für eine zunehmende Degradation der Probe gewertet werden. Eine Ursache für die Degradation könnte die Diffusion von Sauerstoff in die  $C_{60}$  Schicht sein. So ist allgemein bekannt, dass die Leitfähigkeit von  $C_{60}$  Filmen abfällt, wenn sie in Kontakt mit Sauerstoff gebracht werden [81]. Die EDMR-Proben wurden zwar direkt nach dem Aufdampfen mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Prozedur unter Ausschluss von Sauerstoff verkapselt, jedoch könnte z.B. der  $Ga^+ : ZnO$  Frontkontakt als Quelle für die Diffusion von Sauerstoff in die organische Schicht fun-

gieren. Krebs *et al.* [95] beobachteten z.B. die Diffusion von Sauerstoff durch einen mit ITO kontaktierten  $C_{60}$  Film.



**Abbildung 4.7:** Vergleich der IV-Kennlinien einer EDMR-Probe mit  $\text{Ga}^+:\text{ZnO}$  Frontkontakt und einer 80 nm dicken  $C_{60}$  Schicht; Die Beleuchtung der Probe erfolgte mit einem Argonlaser bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 514$  nm und einer Leistung von  $P = 150 \mu\text{W}$ .

## 4.3 Experimentelle Ergebnisse zur gepulsten EDMR an $C_{60}$ Filmen

### 4.3.1 Details zum Versuchsaufbau

Alle EDMR-Messungen wurden in der Abteilung SE1 des Hahn-Meitner-Instituts an einem kommerziellen gepulsten ESR-X-Band Spektrometer (Bruker E580) durchgeführt. Ergänzende Informationen zum Versuchsaufbau und den experimentellen Ergebnissen zur EDMR an  $C_{60}$ -Filmen können aus der in der Arbeitsgruppe angefertigten Diplomarbeit von S. Schäfer [148] entnommen werden.

Die Proben wurden während der Messungen mit einer Halogenlampe (110 W) bzw. einem Argonlaser ( $\lambda_1 = 488$  nm,  $\lambda_2 = 514$  nm,  $P_{\text{max}} = 1$  W) durch ein optisches Fenster im Resonator sowie durch das Substrat und den transparenten Frontkontakt hindurch beleuchtet (vgl. Abb. 4.5 c). Der Photostrom  $I_0$

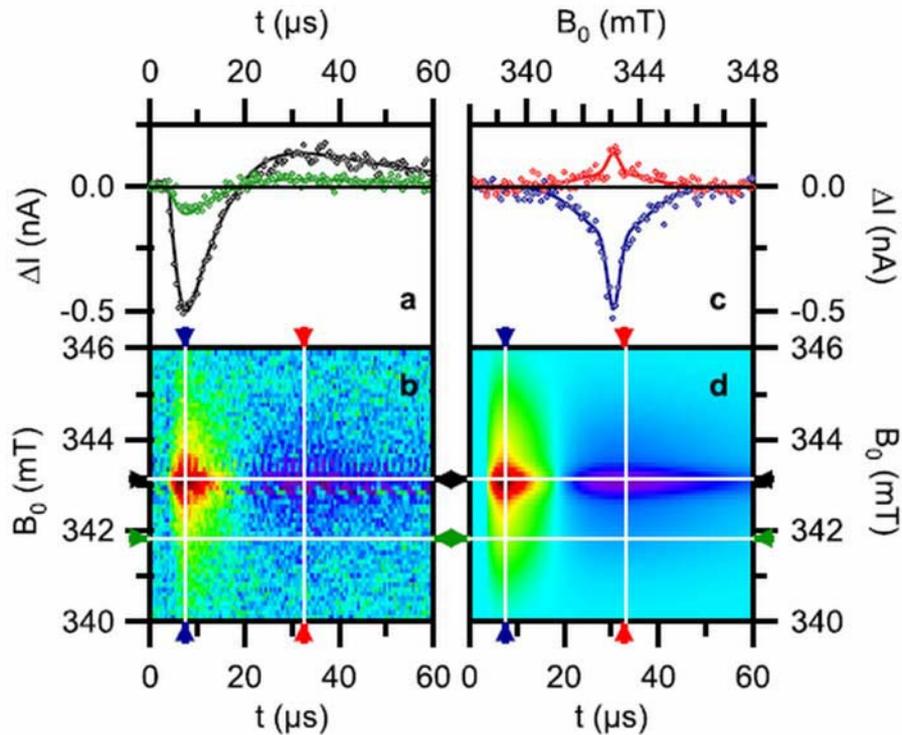
durch die Probe wird bei der EDMR-Messung mit einer Konstant-Stromquelle mit langer Zeitkonstante stabilisiert (Keithley PCS 220). Dadurch kann sichergestellt werden, dass die auf einer Zeitskala von bis zu  $100 \mu\text{s}$  stattfindende Änderung  $\Delta I$  des Photostroms als Folge der Mikrowelleneinstrahlung durch die Stromquelle nicht herausgemittelt wird. Die Detektion von  $\Delta I$  geschieht mit Hilfe eines Stromverstärkers (Stanford Research SR570). Der konstante Strom durch die Probe wird am Eingang des Verstärkers mit einem gleichgroßen, entgegen gerichteten Off-Set Strom zu Null kompensiert. Die Stromänderungen werden mit sehr hoher Empfindlichkeit ( $500 \text{ nA/V}$ ) in ein Spannungssignal umgewandelt und mit einem Digitizer aufgenommen. Weitere Details zum Aufbau können aus [72] entnommen werden.

### 4.3.2 Transiente Photostrommessungen nach der Einstrahlung resonanter Mikrowellenpulse

Abbildung 4.8 a zeigt die experimentellen Daten (Punkte) und dazugehörigen Fits (durchgezogene Linien) für die transiente Änderung  $\Delta I$  des Photostroms eines mit einer Halogenlampe beleuchteten  $\text{C}_{60}$  Films nach der Einstrahlung eines kurzen ( $\tau = 320\text{ns}$ ) Mikrowellenpulses für zwei verschiedene  $B_0$ -Felder. Ein 2D Übersichtsplot, in dem  $\Delta I$  zusätzlich als Funktion des externen Magnetfeldes  $B_0$  farblich codiert aufgetragen wurde, ist in Abbildung 4.8 b zu sehen. Aus dem Übersichtsplot wird deutlich, dass  $\Delta I$  eine Resonanz zeigt. Die beiden Stromtransienten in 4.8 a entsprechen horizontalen Schnitten durch das Maximum der Resonanz bzw. in deren unmittelbarer Nähe. Wie aus den Betrachtungen des in Abschnitt 4.1.4 erläuterten Modells zu erwarten ist, bricht der Photostrom nach der Einstrahlung des Mikrowellenpulses zunächst ein (roter Bereich in 4.8 b). Nach ca.  $20 \mu\text{s}$  ist der Ruhewert des Photostroms wieder erreicht und es lässt sich noch eine schwache Erhöhung (dunkelblau-lila farbener Bereich in 4.8 b) beobachten, bevor der Strom endgültig in den stationären Zustand zurück relaxiert. Das Signal wurde an einigen weiteren  $\text{C}_{60}$  Proben reproduziert, konnte jedoch nicht an allen Proben gemessen werden. Die Signalstärke  $|\Delta I|$  variierte von Probe zu Probe um maximal einen Faktor zwei. Ein entsprechendes pEDMR-Signal an unbeleuchteten Proben konnte nicht gemessen werden.

Das spektrale Verhalten des Photostroms ist in Abbildung 4.8 c anhand von zwei vertikalen Schnitten durch den, in 4.8 b gezeigten, 2D-Übersichtsplot für zwei Zeitpunkte  $t$  nach dem Mikrowellenpuls aufgetragen. Danach tritt die Resonanz bei einem g-Faktor von  $g_a = 2,0018(5)$  auf. Die Breite des

Signals liegt hier deutlich unterhalb von 1 mT. Die geringste von uns in den pEDMR Experimenten an Fullerenfilmen beobachtete Linienbreite betrug  $\Delta B_a = 0,3 \text{ mT}$ .



**Abbildung 4.8:** Transiente Änderung des Photostroms eines mit einer Halogenlampe ( $P \approx 10 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_0 = 10 \mu\text{A}$ ) beleuchteten  $\text{C}_{60}$  Films nach einem 320 ns langen Mikrowellenpuls ( $B_1 \approx 63 \mu\text{T}$ ); **a)** Zeitliche Entwicklung des Stroms bei zwei verschiedenen Magnetfeldern  $B_0$ ; **b)** Farblich codierter 2D Übersichtsplot über die Änderung  $\Delta I$  des Photostroms als Funktion der Zeit für verschiedene  $B_0$  Felder **c)** Spektrales Verhalten des transienten Photostroms für zwei verschiedene Zeiten  $t$  nach dem Mikrowellenpuls; **d)** 2D Fit der Daten aus b); Die weißen Linien und farbigen Marker in b) und d) kennzeichnen die Positionen der in a) und c) gezeigten eindimensionalen Schnitte.

Abbildung 4.8 d zeigt einen globalen Fit der Daten. Nach den theoretischen Betrachtungen in Boehmes Modell (vgl. Gl. (10) in Abschnitt 4.1.4) kann als Fitfunktion für  $\Delta I$  ein Produkt aus der spektroskopischen Funktion  $\Delta(B_0)$  und einem Term  $I_{ph}(t)$ , welcher die zeitliche Relaxation des Photostroms zurück in den stationären Zustand beschreibt, angesetzt werden:

$$\Delta I(t, B_0) = I_{ph}(t) \cdot \Delta(B_0). \quad (21)$$

Die zeitliche Entwicklung  $I_{ph}(t)$  des Photostroms nach Abschalten des Mikrowellenpulses wurde durch folgenden Ausdruck gefittet:

$$I_{ph}(t) = (1 - e^{-\frac{t}{t_s}}) \sum_{j=1}^3 I_j e^{-\left(\frac{t-t_d}{\tau_j}\right)}. \quad (22)$$

Durch den Faktor vor dem Summenzeichen wird das Ansprechverhalten der Detektionsschaltung mit Hilfe einer Sättigungszeit  $t_s$  berücksichtigt. Der Rest des Terms beschreibt den zu erwartenden multi-exponentiellen Verlauf der Relaxation des Stroms in den stationären Zustand nach Gleichung (10) in Abschnitt 4.1.4 über die drei von den Rekombinationsraten der Paarzustände  $r_T$ ,  $r_2$  und  $r_3$  beeinflussten Teilströme  $I_j$  mit den Zeitkonstanten  $\tau_j$ . Zusätzlich wurde in den Exponenten die messbedingte „Pulse-Trigger-Delay“ Zeit  $t_d$  eingefügt.

Der für den Fit der spektroskopischen Funktion  $\Delta(B_0)$  verwendete Term lautet:

$$\Delta(B_0) = \frac{2}{\pi} \sum_k \frac{\Delta B_k}{4(B_0 - \frac{h\nu_0}{\mu_B} g_k^{-1})^2 + \Delta B_k^2} \quad (23)$$

und besitzt die Form einer auf eins normierten, multiplen Lorentzfunktion. Die meisten von uns beobachteten Spektren konnten mit nur einem Lorentzpeak gefittet werden. Messungen bei sehr kleinen  $B_1$ -Feldern ( $B_1 < 0.2 \text{ mT}$ ) zeigten jedoch noch einen zweiten, sehr viel breiteren Peak mit  $\Delta B_b \approx 3 \text{ mT}$  bei dem gleichen  $g$  Faktor ( $g_b = 2,0018(5)$ ) innerhalb unserer Auflösung.

Durch Integration von  $\Delta I(t, B_0)$  über die Zeit nach dem Puls kann die Anzahl der an dem spinabhängigen Prozess beteiligten Ladungsträger abgeschätzt werden:

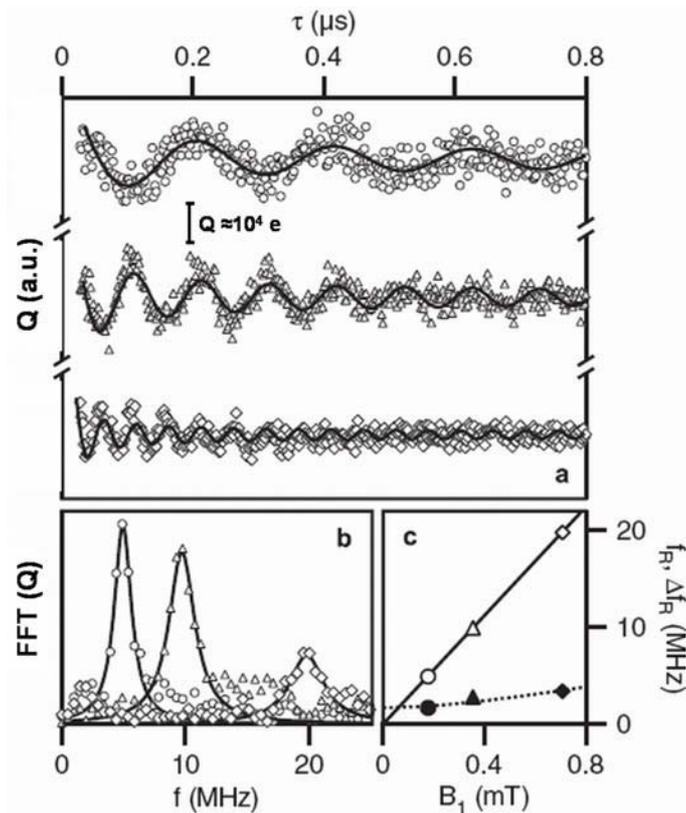
$$Q(B_0) = \int \Delta I(t, B_0) dt. \quad (24)$$

Der Integrationsbereich erstreckt sich z.B. in Abbildung 4.8 a über  $2 \mu\text{s} \leq t \leq 18 \mu\text{s}$ . Auf diese Art und Weise erhält man für die Anzahl der in unseren Experimenten mit dem Mikrowellenpuls manipulierten Ladungsträger einen Wert von  $N \approx (1-2) \cdot 10^4$ .

### 4.3.3 Messung von Rabioszillationen

Die zeitliche Entwicklung des Stroms während des nur wenige ns langen Mikrowellenpulses kann aufgrund der endlichen Anstiegszeit des Stromverstärkers nicht direkt gemessen werden. Sie lässt sich jedoch aus mehreren Messungen von  $\Delta I$  nach der Einstrahlung einer Serie von unterschiedlich langen

resonanten Mikrowellenpulsen rekonstruieren. In Abbildung 4.9 a ist die durch Integration des transienten Stroms berechnete Ladung als Funktion der Pulslänge für drei verschiedene Mikrowellenleistungen  $P$  (nach Abzug des Hintergrunds in Form einer exponentiellen Funktion) dargestellt. Die Leistung ist durch  $B_1 \sim \sqrt{P}$  mit der Magnetfeldamplitude  $B_1$  des Mikrowellenfeldes verknüpft. Eine Kalibrierung von  $B_1$  erfolgte durch Messungen an einem Tempol Standard (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-N-oxyl, Sigma Aldrich). Die beobachteten Oszillationen des Signals spiegeln die transiente Nutation der Besetzung der Spinpaar-Zustände unter Einwirkung des resonanten Pulses wider. Dabei entsprechen die Minima der nach dem Puls am Rekombinationsprozess beteiligten Ladungen jeweils einer maximalen Anzahl an Singulett-Paaren direkt nach dem Ausschalten der Mikrowelle. Die Messdaten zeigen gedämpfte Schwingungen, welche mit der in Abschnitt 4.1.4 eingeführten Funktion  $T(\alpha)$  (vgl. Gl. (19)) verglichen werden können (durchgezogene Linien in Abb. 4.9 a). Mit zunehmender Leistung steigt die Frequenz der Schwingung.



**Abbildung 4.9:** a) Oszillation der Ladung  $Q$  in einem mit einem Argonlaser beleuchteten  $C_{60}$  Film als Funktion der Länge des Mikrowellenpulses für drei verschiedene Amplituden  $B_1$  ( $P < 100 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_0 = 50 \mu\text{A}$ ) nach Abzug einer exponentiellen Fitfunktion für den Hintergrund. Die durchgezogenen Linien entsprechen der im Modell von Boehme eingeführten Funktion  $T(\alpha)$ ; b) Fouriertransformierte der Daten aus a) inklusive Lorentzfits; c) Aus den Lorentzfits in b) bestimmte Rabifrequenzen  $f_R$  (offene Symbole) und Resonanzbreiten  $\Delta f_R$  (gefüllte Symbole); Die durchgezogene Linie entspricht dem erwarteten Verhalten eines  $S = \frac{1}{2}$  Spins ( $f_R = \gamma B_1/2\pi$ ). Die gepunktete Linie zeigt das erwartete Verhalten der Linienbreite unter der Annahme einer Feldinhomogenität von  $\Delta\omega_1/\omega_1 \approx 15\%$ .

Abbildung 4.9 b zeigt die Fouriertransformierten (FFT) der Signale aus Abbildung 4.9 a inklusive der entsprechenden Lorentzfits. Die sich aus den Fits der FFT ergebenden Rabifrequenzen  $f_R$  sowie Peakbreiten  $\Delta f_R$  sind in Abbildung 4.9 c als Funktion des Mikrowellenfeldes  $B_1$  aufgetragen. Die durchgezogene Linie in 4.9 c entspricht dem erwarteten linearen Verhalten  $\Omega = \gamma B_1$ , mit  $\gamma = (\mu_B \cdot g)/(2\hbar)$  der Rabifrequenz  $\Omega$  eines  $S = \frac{1}{2}$  Spins. Die Messdaten stimmen mit dem berechneten Verlauf sehr gut überein, sodass man davon ausgehen kann, dass es sich bei den in unseren Experimenten mit Hilfe der Mikrowellenpulse manipulierten Spins tatsächlich um  $S = \frac{1}{2}$  Spins handelt. Aus der Theorie ist eigentlich nicht zu erwarten, dass sich die Breite  $\Delta f_R$  der Lorentzpeaks als Funktion von  $B_1$  verändert. Die beobachtete Magnetfeldabhängigkeit könnte auf eine Inhomogenität des  $B_1$  Feldes hinweisen. Anhand der Daten lässt sich ein Wert von  $\Delta\omega_1/\omega_1 \approx 15\%$  abschätzen.

Durch genaue Auswertung der Funktion  $T(\alpha)$  mit  $\alpha = \kappa\gamma B_1\tau$  kann der Faktor  $\kappa$  bestimmt werden, mit dessen Hilfe die in Abschnitt 4.1.4 diskutierten Fälle kleiner und großer Larmorseparation beider Spinpartner unterschieden werden können. Für die in Abbildung 4.9 präsentierten Daten sowie alle weiteren von uns an  $C_{60}$  Filmen beobachteten Rabioszillationen ergibt sich ein Faktor von  $\kappa = \frac{1}{2}$ , was auf eine große Larmorseparation der Spinpartner hindeutet.

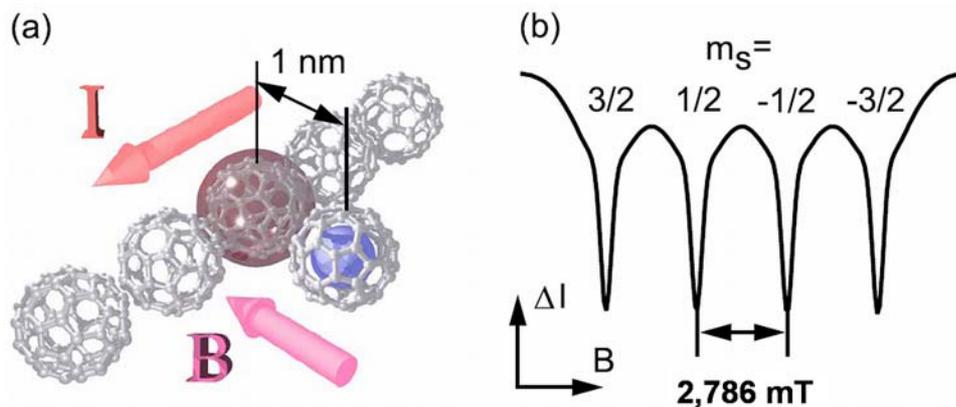
## 4.4 Diskussion

Die im letzten Abschnitt präsentierten Ergebnisse zur gepulsten EDMR an  $C_{60}$  Filmen bei Raumtemperatur sind die ersten in der Literatur zu diesem Thema veröffentlichten Daten. Sie können daher nur mit cw-EDMR Ergebnissen an  $C_{60}$  Filmen bzw. mit den theoretischen Vorhersagen aus dem von Boehme entwickelten dynamischen Modell zur spinabhängigen Rekombination in anorganischen Halbleitern verglichen werden. Dieses Modell verlangt, dass die am Rekombinationsprozess beteiligten Spinpartner Spins vom Typ  $S = \frac{1}{2}$  sind, was für unsere Messungen zutrifft.

Eickelkamp und Hiromitsu *et al.* beobachteten in ihren cw-EDMR Messungen an  $C_{60}$  Filmen das Auftreten mehrerer Resonanzlinien bei unterschiedlichen g-Faktoren ( $g = 2,003/2,0023$ ) sowie zum Teil weiterer Satteliten um die Hauptresonanz herum (vgl. Abschnitt 4.1.3). Im Gegensatz dazu wurde in unseren Messungen im wesentlichen eine Hauptresonanz bei  $g = 2,0018$  beobachtet. Damit lassen sich unsere Ergebnisse auf den ersten Blick eher mit denen von Brandt *et al.* vergleichen, der ebenfalls nur eine Resonanz bei demselben g-Faktor beobachtete. In der Interpretation von Brandt *et al.* lässt sich das Signal auf einen spinabhängigen Rekombinationsprozess zwischen zwei stark gekoppelten  $C_{60}^-$  und  $C_{60}^+$ -Polaronen zurückführen. Dann müsste die Nutation des Spinpaares allerdings eher das

Verhalten eines Spins  $S = 1$  zeigen, was von uns nicht beobachtet wurde. Weiterhin könnte man das Auftreten von nur einer Resonanzlinie als Anzeichen für eine kleine Lamorseparation interpretieren. Die Auswertung der Rabioszillationen mit Hilfe der periodischen Funktion  $T(\alpha)$  aus dem Modell von Boehme ergab jedoch, dass der von uns gemessene spinabhängige Prozess konsistent mit den theoretischen Ergebnissen für einen spinabhängigen Rekombinationsprozess zwischen zwei  $S = \frac{1}{2}$  Spinpartnern mit großer Larmorseparation ist. Ein zweiter sehr viel breiterer Peak konnte ausschließlich in Experimenten mit sehr kleinen  $B_1$ -Feldern gemessen werden. Dieser könnte eventuell dem zweiten Spinpartner zugeordnet werden, welcher aufgrund der wesentlich größeren Linienbreite dieses Peaks stärker örtlich lokalisiert sein muss. Dagegen spricht die Tatsache, dass der zweite Peak etwa bei dem gleichen g-Faktor liegt.

Der von uns bestimmte g-Faktor von  $g = 2.0018$  liegt nahe den aus der Literatur bekannten g-Faktoren bestimmter paramagnetischer Zustände in  $C_{60}$ . Für die g-Faktoren der Dimere  $[C_{120}O]^m$  findet man z.B. Werte im Bereich  $2,0015 \leq g \leq 2,0025$  [96-98]. Es wäre möglich, dass einer der beiden, das Spinpartner bildenden, Ladungsträger in solch einem paramagnetischen Zustand getrappt ist. Eine eindeutige Zuordnung unseres EDMR-Signals ist leider noch nicht möglich.



**Abbildung 4.10:** EDMR-Readout-Konzept für einen Quantencomputer auf der Basis endohedraaler Fullerene; **a)** Prinzipskizze: Der bei der EDMR-Methode detektierte, durch spinabhängige Rekombinationsprozesse bestimmte Strom  $I$  fließt über einen paramagnetischen Defekt mit  $S = \frac{1}{2}$  (mit farbiger Kugel gekennzeichnet) im äußeren Magnetfeld  $B$ . Dieser Spin dient als Detektorspin für das Auslesen des Spinzustands eines  $S = \frac{3}{2} N@C_{60}$  Qubit-Spins über dipolare Kopplung. **b)** Skizze des EDMR-Spektrums des Detektionsspins bei maximaler dipolarer Kopplung (Kopplungswinkel  $\theta = 0^\circ$ ) und einem räumlichen Abstand von  $d = 1$  nm.

Abschließend soll nun diskutiert werden, inwiefern die Ergebnisse zur gepulsten EDMR an  $C_{60}$  Filmen für die Entwicklung eines hochempfindlichen Ausleseverfahrens für das in Kapitel 1 vorgestellte Konzept eines Festkörperquantencomputers auf der Basis endohedraaler Fullerene von Bedeutung sein

könnten. Dabei gehen wir davon aus, dass das pEDMR-Signal durch Rekombination über paramagnetische Defekte im  $C_{60}$  Film hervorgerufen wird. In Abbildung 4.10 a ist der am Rekombinationsprozess beteiligte paramagnetische Defekt mit einer farbig ausgefüllten Kugel symbolisiert. Dieser Defekt soll als Detektorspin für den Auslesevorgang der  $N@C_{60}$  Qubits dienen. Wenn sich das paramagnetische Zentrum in unmittelbarer räumlicher Nähe zu einem  $N@C_{60}$ -Qubit-Spin befindet, spaltet die Resonanzlinie aufgrund der dipolaren Kopplung zum Elektronenspin des  $N@C_{60}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) vierfach auf. Eine Grundvoraussetzung für die Möglichkeit, den Qubit-Spin mit der Methode der pEDMR auszulesen ist, dass die durch das Qubit-Molekül bewirkte Aufspaltung in einer Größenordnung liegt, welche die von uns an leerem  $C_{60}$  gemessene Linienbreite ( $\Delta B_{min} \geq 0.3 \text{ mT}$ ) deutlich übersteigt. Abbildung 4.10 b zeigt eine Skizze des Spektrum eines dipol-gekoppelten Paares bestehend aus einem paramagnetischen Detektorspin und einem benachbarten endohedralen Fulleren in einem Abstand  $d \approx 1 \text{ nm}$  (erhalten durch Aneinanderreihung des gemessenen Spektrums aus Abb. 4.8 c mit einem Abstand  $\Delta$  zwischen den einzelnen Resonanzpeaks). Für den Abstand  $\Delta$  zwischen zwei Linien gilt:

$$\Delta = \frac{\mu_B \hbar \gamma_1 \gamma_2}{a \pi d^3} (3 \cos^2 \Theta - 1) (S_{1z} \cdot S_{2z}). \quad (25)$$

Darin ist  $\theta$  (Kopplungswinkel) der Winkel zwischen dem externen Magnetfeld  $B_0$  und der Verbindungslinie der beiden koppelnden Spins  $S_1$  und  $S_2$ . Die für einen Abstand  $d \approx 1 \text{ nm}$  maximal erreichbare Aufspaltung (für  $\theta = 0^\circ$ ) beträgt  $2,786 \text{ mT}$  und ist damit wesentlich größer als der von uns gemessene Wert für  $\Delta B_{min}$ . Dadurch wird das Auslesen des Qubit-Spins grundsätzlich ermöglicht.

Besonders interessant erscheint außerdem die Tatsache, dass die pEDMR-Signale bei Raumtemperatur gemessen wurden. Zudem wurde die schwer zugängliche Information über lokalisierte Spinzustände in technologisch besser zugängliche und mit viel größerer Empfindlichkeit auslesbare Information über Stromänderungen umgewandelt. Die hohe Empfindlichkeit der pEDMR-Experimente ( $N \approx 10^4$  Spins) an  $C_{60}$  übersteigt die in konventionellen ESR-Experimenten erreichte Empfindlichkeit bereits um mehrere Größenordnung. Dennoch ist sie bisher zu gering, um das Auslesen eines einzelnen  $N@C_{60}$ -Qubit-Spins zu ermöglichen. Es ist zu erwarten, dass sich die Empfindlichkeit der pEDMR-Messungen noch weiter steigern lässt. Sie wird im Moment vor allem durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt, welches in den bisherigen Experimenten durch spinunabhängige Kurzschlussströme verschlechtert wurde. Durch ein verbessertes Probedesign könnte dies in weiterführenden Experimenten verhindert und damit die Empfindlichkeit weiter gesteigert werden.

Um in weiterführenden Experimenten mit endohedralen Fullerenen möglichst große messbare Aufspaltungen des EDMR-Signals zu erhalten, müssten nach Gl. (25) die neuen Proben so designed

werden, dass der Abstand der endohedralen Fullerene zu den paramagnetischen Detektorspins möglichst gering ist und das externe Magnetfeld  $B_0$  in die gleiche Richtung zeigt, wie die Verbindungslinie beider koppelnder Spins ( $\theta \approx 0^\circ$ ). In unserer bisherigen EDMR-Experimenten verlief das externe Magnetfeld  $B_0$  parallel durch die organische Schicht. Durch eine orientiert auf eine Oberfläche aufgebraachte Monolage einseitig gefüllter Fulleren-Dimere [40], könnten kleine Abstände und Kopplungswinkel begünstigt werden.

## 4.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Messungen zur gepulsten EDMR an Fulleren durchgeführt. Die im Vakuum aufgedampften und luftdicht verkapselten polykristallinen  $C_{60}$  Filme zeigten bei Raumtemperatur unter Beleuchtung ein deutliches Signal mit einer Resonanzlinie bei einem g-Faktor von 2,0018(5) und einer Halbwertsbreite von  $\Delta B_a \geq 0.3 \text{ mT}$ . Ein zweiter sehr viel breiterer Peak ( $\Delta B_b \approx 3 \text{ mT}$ ) bei dem gleichen g-Faktor wurde ausschließlich in Experimenten mit schwachen  $B_1$ -Feldern ( $B_1 \leq 0,2 \text{ mT}$ ) gemessen. Durch Detektion und Integration der Photostromtransienten in Abhängigkeit von der Länge des zuvor eingestrahnten, resonanten Mikrowellenpulses konnten mit sehr hoher Empfindlichkeit Rabioszillationen von nur wenigen Ladungsträgern ( $N \approx 10^4$ ) in der Probe gemessen werden. Die experimentellen Ergebnisse fügen sich sehr gut in die theoretischen Betrachtungen des dynamischen Modells zur spinabhängigen Rekombination von Boehme ein, in dem wie im KSM-Modell zunächst Spinpaare gebildet werden, welche anschließend entweder mit spinabhängigen Raten rekombinieren oder durch Dissoziation zur Paarbildung mit anderen Ladungsträgern zur Verfügung stehen. Die Anpassung der Messergebnisse an die von Boehme hergeleitete Funktion  $T(\alpha)$  zeigte, dass die Oszillationen die transiente Nutation von  $S = \frac{1}{2}$  Spins mit großer Larmorseparation ( $\omega_a - \omega_b \gg \gamma B_1$ ) widerspiegeln. Der mikroskopische Ursprung des pEDMR-Signals ist jedoch nicht eindeutig geklärt. Denkbar ist eine spinabhängige Rekombination über paramagnetische Zustände wie z.B.  $[C_{120}O]^n$ . Die Abschätzung der dipolaren Kopplung eines  $N@C_{60}$  Qubits in unmittelbarer Nähe eines paramagnetischen Defektzentrums ergab eine Aufspaltung der Resonanzlinie in vier Linien mit einem Abstand von 2,786 mT. Das Auslesen des Qubit-Spins über den Spin des paramagnetischen Defekts erscheint damit theoretisch möglich. In unseren Experimenten wurde die Detektion von etwa  $10^4$  Spins erfolgreich demonstriert, was einer Verbesserung der Empfindlichkeit um 6 bis 7 Größenordnungen gegenüber herkömmlichen ESR-Methoden entspricht. Durch Optimierung des Probende-

signs in weiterführenden Experimenten müsste überprüft werden, wo die Grenze für die maximal erreichbare Empfindlichkeit liegt.



## 5 Optisch detektierte magnetische Resonanz an NV-Zentren in Diamant

In den Experimenten aus Kapitel 4 konnte mit gepulster elektrisch detektierter magnetischer Resonanz die Detektion und kohärente Manipulation von etwa  $10^4$  Spins von paramagnetischen Defektzentren in polykristallinen  $C_{60}$  Filmen demonstriert werden. Für die Entwicklung eines Auslesemechanismus für den Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen wurde vorgeschlagen, die  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  Qubitspins über dipolare Kopplung an den Spin solcher Defektzentren in einer stromdurchflossenen umgebenen Matrix bzw. direkt benachbarten Kette aus leerem  $C_{60}$  zu koppeln. Auch wenn die in den EDMR-Experimenten nachgewiesenen Empfindlichkeiten um mehrere Größenordnungen besser sind, als die mit konventionellen ESR-Methoden erreichbaren Empfindlichkeiten, so genügen sie dennoch bisher nicht für die Entwicklung eines echten Einzelspinauslesemechanismus für den Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen.

In diesem Kapitel wird daher ein alternatives Verfahren zum Auslesen einzelner Qubitspins vorgeschlagen. Dieses basiert auf der Methode der optisch detektierten magnetischen Resonanz (ODMR). Da die optischen Eigenschaften von  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  identisch sind [7], wird auch hier die Strategie verfolgt, den Qubitspin über eine Ankopplung an ein mit der ODMR-Methode detektierbares Spinsystem auszulesen. Ein hervorragendes Potential für derartige Experimente bietet das Spinsystem des NV-Defektzentrums in Diamant. Es zeichnet sich durch eine sehr hohe Quantenausbeute und enorme Photostabilität aus. Die Detektion und kohärente Manipulation eines einzelnen Spins mit optisch detektierter magnetischer Resonanz wurde an diesem Zentren bereits erfolgreich demonstriert [29].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ODMR-Messplatz in Kombination mit konfokaler Mikroskopie aufgebaut, der die Detektion einzelner NV-Zentren ermöglicht. Erste Messungen der Fluoreszenz und Aufnahmen von ODMR-Spektren wurden an NV-Zentren in Diamantanokristalliten durchgeführt. Zur Untersuchung der dipolaren Kopplung von NV-Zentren an das Spinsystem der endohedralen Fullerene wurden  $C_{60}$ /Toluollösungen auf die Diamantanokristallite aufgetropft und die ODMR-Spektrum der NV-Zentren vor und nach der  $C_{60}$  Deposition miteinander verglichen.

In Abschnitt 5.1 wird zunächst ein Überblick über die Entwicklung der ODMR-Methode, die optischen Eigenschaften und das Spinsystem der NV-Zentren sowie Ergebnisse zu ODMR-Messungen an NV-Zentren aus der Literatur gegeben. Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie wird erläutert. Die Präparation und Charakterisierung der Diamantanokristallite auf Glas wird in Abschnitt 5.2 beschrieben. Außerdem werden AFM-Bilder der Diamantanokristallite auf Glas gezeigt. Eine ausführliche Beschreibung des ODMR-Messplatzes befindet sich in Abschnitt 5.3. Die experimentellen Ergebnisse werden in Abschnitt 5.4 dargestellt. In Abschnitt 5.5 folgt eine Diskussion der Resultate aus den Kopplungsexperimenten. Eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse befindet sich in Abschnitt 5.6.

## 5.1 Grundlagen

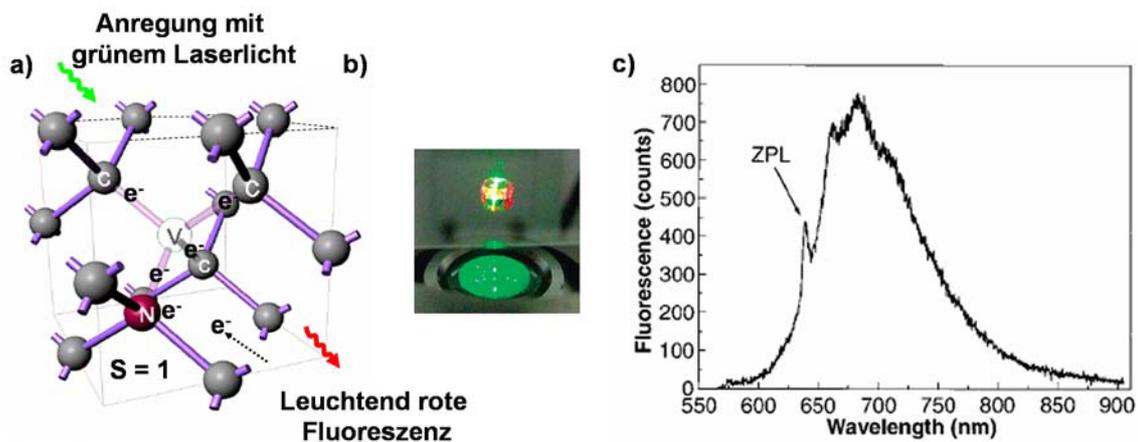
### 5.1.1 Entwicklung der optisch detektierten magnetischen Resonanz

Erste theoretische Überlegungen zur Möglichkeit einer optischen Detektion der ESR gehen auf F. Bitter (1949) zurück [99]. Bitter berechnete, dass die Einstrahlung resonanter Mikrowellen zu einer detektierbaren Änderung der Polarisationsstruktur der von Quecksilberdampf emittierten Spektrallinien führen würde. Seine theoretischen Betrachtungen konnten kurz darauf (J. Brossel und F. Bitter 1952) experimentell bestätigt werden [100]. Ende der fünfziger bis Ende der sechziger Jahre wurden weitere ODMR-Experimente an paramagnetischen Ionen in Kristallen (z.B.  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [101]) sowie an verschiedenen organischen Molekülen (Chinoxalin, Naphthalin und Phenanthren in diversen Wirtskristallen) durchgeführt [102-104]. Grundlage für die ODMR-Experimente an organischen Molekülen war die Abhängigkeit ihrer beim Übergang aus einem Triplettzustand auftretenden Phosphoreszenz von der Besetzung der Zeeman-Subniveaus. Die Einstrahlung von resonanten Mikrowellen in diesen Systemen führt zu detektierbaren Änderungen in der Intensität des emittierten Lichtes. Aufgrund der hohen Photonenenergien und der damit verbundenen Messbarkeit optischer Signale mit sehr hoher Empfindlichkeit bis hin zu einzelnen Photonen, konnte mit der ODMR-Methode sehr schnell eine erheblich Verbesserung der Empfindlichkeit gegenüber der herkömmlichen ESR erreicht werden. So demonstrierten z.B. Anisimov *et al.* [105] die Detektion von nicht mehr als 20 Spins kurzlebiger Radikalpaare in Naphthalenlösungen. Mit der Einführung kommerziell erhältlicher gepulster ESR-Spektrometer entwickelte sich auch die zeitaufgelöste ODMR-Technik [106] und eröffnete den Weg für die optische Detektion von Spin-Echos [107, 108] und Rabi-Beat-Oszillationen [109]. Durch die

Kombination der ODMR mit den Erkenntnissen der Einzelmolekülspektroskopie [24,25] (insbesondere durch die Anwendung konfokaler Mikroskopiertechniken) gelang es Köhler *et al.* [26] und Wrachtrup *et al.* [27] 1993 erstmalig einzelne Spins von Pentacen Molekülen zu detektieren.

### 5.1.2 Das NV-Zentrum im Diamant – Vorkommen, Struktur und optische Eigenschaften

Diamant ist eine Modifikation des Kohlenstoffs, bei der die Atome in einem kubisch flächenzentrierten Gitter angeordnet und über  $sp^3$ -Bindungen miteinander verbunden sind. Er kann sowohl als natürlicher Diamant abgebaut als auch künstlich mittels CVD (Chemical Vapor Deposition)-Verfahren oder mit dem so genannten Explosionsverfahren (HPHT High Pressure and High Temperature [110]) unter hohen Temperaturen und Drücken hergestellt werden.



**Abbildung 5.1:** a) Struktur des NV<sup>-</sup>Zentrums; b) Leuchtend rote Fluoreszenz eines Diamantkristalls mit hoher Konzentration an NV-Zentren [111]; c) Charakteristisches Fluoreszenzspektrum des NV-Zentrums in Diamant [28]

Es existiert eine Vielzahl von lumineszenten Defekten im Diamant. Diese werden im allgemeinen durch intrinsische Gitterstörungen (z.B. Leerstellen) oder den Einbau von Fremdatomen auf Gitterplätzen (substitutionell) bzw. Zwischengitterplätzen (interstitiell), aber auch durch Kombinationen von mehreren, räumlich nah beieinander liegenden, Störstellenarten gebildet. Da Stickstoff (sowohl in Form von größeren Aggregaten als auch einzelnen Fremdatomen) die häufigste Verunreinigung im Diamant darstellt, ist er an einer Vielzahl der Defekte beteiligt. Je nach Stickstoffgehalt wird das Material in verschiedene Klassen eingeteilt.

Eines der dominanten Defektzentren im Diamant der Klasse Ib (vorwiegend substitutioneller Stickstoff; Konzentration  $\approx 100$  ppm [112]) ist das NV<sup>-</sup>-Zentrum (Nitrogen-Vacancy-Center), welches dem ansonsten im sichtbaren Bereich transparenten Material eine rosa Färbung verleiht. Die Struktur dieses Defektzentrums ist in Abbildung 5.1 a schematisch dargestellt. Es besteht aus einem substitutionellen Stickstoffatom und einer direkt benachbarten Leerstelle im Diamantgitter und weist eine dreizählige Symmetrie ( $C_{v3}$ ) entlang der kristallografischen  $\langle 111 \rangle$ -Achse auf [113]. An der Bildung des Defektzentrums sind sechs Elektronen beteiligt. Drei davon stammen von den überschüssigen Valenzelektronen der Kohlenstoffatome, die sich im Gitter direkt neben der Leerstelle befinden. Das Stickstoffatom liefert zwei weitere Elektronen, da es über ein Valenzelektron mehr verfügt als die Kohlenstoffatome des Diamantgitters. Y. Mita. [114] konnte mit Hilfe von Neutronenstrahl-Experimenten nachweisen, dass das NV<sup>-</sup>-Zentrum einfach negativ geladen ist. Zur Bildung des Defekts muss daher noch ein zusätzliches Elektron aus dem Diamantgitter aufgenommen werden. Dieses kann z.B. von einem weiteren substitutionellen Stickstoffatom stammen, das dadurch in  $N^+$  umgewandelt wird [115].

Unter Bestrahlung mit grünem Laserlicht zeigen Diamantproben, welche NV<sup>-</sup>-Zentren enthalten eine leuchtend rote Fluoreszenz (Abb. 5.1 b). Die starke Absorption im Bereich der Anregungswellenlänge sowie die kurze Lebensdauer des angeregten Zustands ( $\tau = 11,6$  ns für Ib Diamant) und die hohe Quanteneffizienz ( $\Phi \approx 1$ ) für den strahlenden Übergang in den Grundzustand ermöglichen die Einzelmolekülspektroskopie an diesen Defektzentren [116]. Zudem weist das NV<sup>-</sup>-Zentrum eine sehr hohe Photostabilität auf, sodass es als Lichtquelle für Anwendungen in der hochaufgelösten Rasterkraftmikroskopie [117] sowie der Quantenkryptografie [118] und als Biomarker (eingebettet in Nanodiamanten [119]) vorgeschlagen wurde.

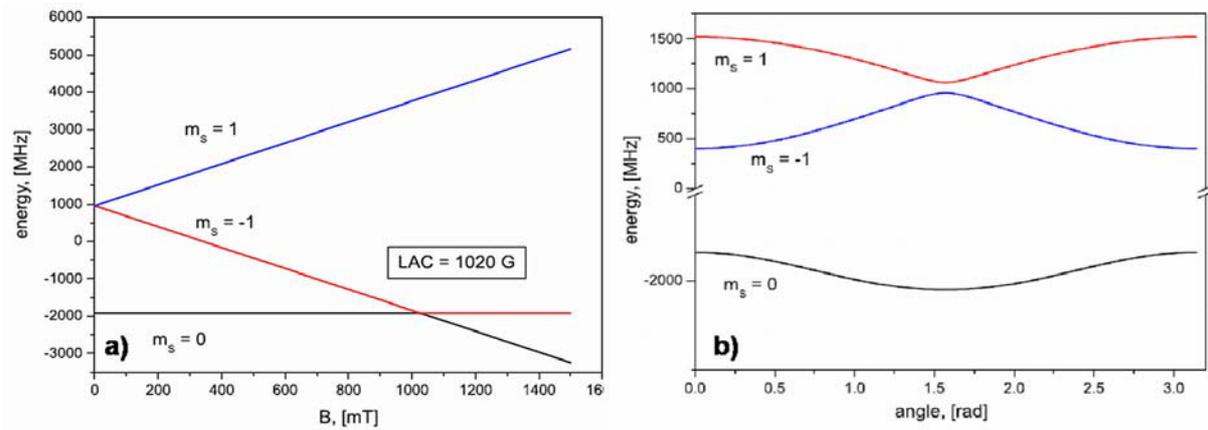
Gruber *et al.* [28] gelang es 1997 mit Hilfe eines konfokalen Aufbaus das erste mal, die Fluoreszenz einzelner NV<sup>-</sup>-Zentren zu detektieren. Ein typisches Spektrum aus diesen Messungen ist in Abbildung 5.1 c gezeigt. Deutlich erkennbar ist die für das NV<sup>-</sup>-Zentrum charakteristische Nullphononenlinie (ZPL = Zero Phonon Line) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 637$  nm. Es folgt ein breites Maximum, dessen Struktur durch Elektronen-Phonon-Kopplung bestimmt wird [120].

### 5.1.3 Optisch detektierte magnetische Resonanz an NV<sup>-</sup>-Zentren in Diamant

Eine fundamentale Eigenschaft, die das NV<sup>-</sup>-Zentrum für die optisch detektierte magnetische Resonanz zugänglich macht, ist die Existenz eines paramagnetischen Grundzustands  $^3A$  (Triplet,  $S = 1$ )



gen Singulettzustand, zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität um bis zu 30 % [29] (ODMR-Effekt).



**Abbildung 5.3:** **a)** Magnetfeldabhängigkeit der Energielevel des Grundzustands  $^3A$  des NV-Zentrums in Diamant [123]; Das externe Magnetfeld  $B_0$  zeigt hier entlang der Symmetrieachse des Defektzentrums. Level-Anticrossing tritt bei  $B_0 = 1020$  G auf. Die Magnetfeldstärken  $B_0$  in unseren Versuchen sind um ca. eine Größenordnung kleiner ( $B_0 < 100$  G). **b)** Winkelabhängigkeit der Energielevel für eine konstante Magnetfeldamplitude  $B_0 = 100$  G [123]

Im externen Magnetfeld  $B_0 > 0$  wird die Entartung der  $^3A$ -Subniveaus mit  $m_s = +1$  und  $m_s = -1$  aufgehoben. Abbildung 5.3 [123] zeigt die Magnetfeldabhängigkeit der Energielevel des Grundzustands für ein entlang der Symmetrieachse (z-Achse) des NV-Zentrums ausgerichtetes externes Magnetfeld  $B_0$  (Abb. 5.3 a) sowie die Winkelabhängigkeit bei konstanter Magnetfeldamplitude  $B_0 = 100$  G (Abb. 5.3 b). Für kleine Winkel zwischen der Magnetfeldachse und der z-Achse erreicht die Zeeman-Aufspaltung ein Maximum. Die in unseren Versuchen angelegten  $B_0$ -Felder liegen in einem Bereich  $B_0 < 100$  G und sind damit etwa eine Größenordnung kleiner als das Magnetfeld ( $B_0 = 1020$  G), bei welchem ein Level-Anticrossing der Zustände  $m_s = -1$  und  $m_s = 0$  auftritt.

Über Experimente zur kohärenten dipolaren Kopplung eines einzelnen NV-Zentrums zu benachbarten Elektronenspins von ko-implantierten Stickstoffatomen mit  $S = \frac{1}{2}$  im Diamantgitter wurde in der Literatur erst kürzlich berichtet [124]. Die Kopplung des NV-Zentrums zu  $N@C_{60}$  mit  $S = \frac{3}{2}$  sollte sich durch einen ähnlichen Hamiltonoperator der Form:

$$\begin{aligned}
 H &= H_{Zeeman}^{NV^-} + H_{Nullfeld}^{NV^-} + H_{Zeeman}^{N@C_{60}} + H_{dip.Koppl.}^{NV^-, N@C_{60}} \\
 &= \gamma_1 B_0 S_1 + D(S_{1z}^2 - \frac{2}{3}) + \gamma_2 B_0 S_{2z} + T_{12}(S_{1z} S_{2z})
 \end{aligned} \tag{26}$$

beschreiben lassen. Darin sind  $\gamma_{12} = g_{12}\mu_B/\hbar$  die gyromagnetischen Verhältnisse der beiden Elektronenspins,  $g_{12} \approx 2$  die g-Faktoren des NV-Zentrums mit dem Spin  $S_1 = 1$  und des  $N@C_{60}$  mit dem Spin  $S_2 = 3/2$ ,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton,  $\hbar$  die reduzierte Plancksche Konstante,  $D$  der Parameter der Nullfeldaufspaltung des NV-Zentrums,  $T_{12}$  der die dipolare Kopplung bestimmende Term und  $B_0$  das externe Magnetfeld. Zur Vereinfachung wurde dem Hamiltonoperator kein Term für die Nullfeldaufspaltung des  $N@C_{60}$ -Spins hinzugefügt. Befindet sich das  $N@C_{60}$ -Molekül in einer anisotropen Umgebung, so können jedoch auch hier Nullfeldaufspaltungen von bis zu 8 MHz auftreten [125]. Die dipolare Kopplung  $T_{12}$  ist eine Funktion des Winkels  $\theta$  zwischen der Magnetfeldachse und dem Verbindungsvektor der beiden gekoppelten Spins sowie ihrem Abstand  $r$ . Es gilt:

$$T_{12}(r, \theta) = T^0(r) \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1), \quad \text{mit } T^0(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\hbar\gamma_1\gamma_2}{r^3} \approx \frac{52 \text{ MHz}}{(r/\text{nm})^3}, \quad (27)$$

wobei  $\mu_0$  die Permeabilitätskonstante des Vakuums bezeichnet.

#### 5.1.4 Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie

Um ODMR-Spektren einzelner NV-Zentren im Diamant zu messen, ist eine gezielte Anregung der Zentren sowie eine Detektion der Fluoreszenz mit sehr guter Auflösung erforderlich. Dabei kann man auf das 1959 von Marvin Minsky [126] entwickelte und in der Einzelmolekülspektroskopie erfolgreich angewendete Prinzip der konfokalen Mikroskopie zurückgreifen (Abb. 5.4).

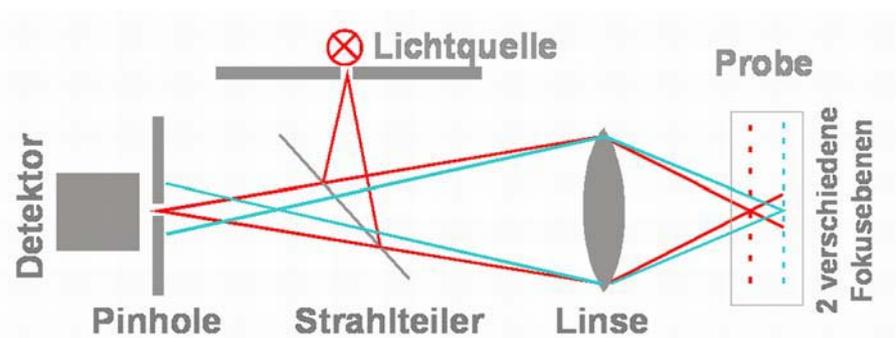


Abbildung 5.4: Prinzip der konfokalen Mikroskopie

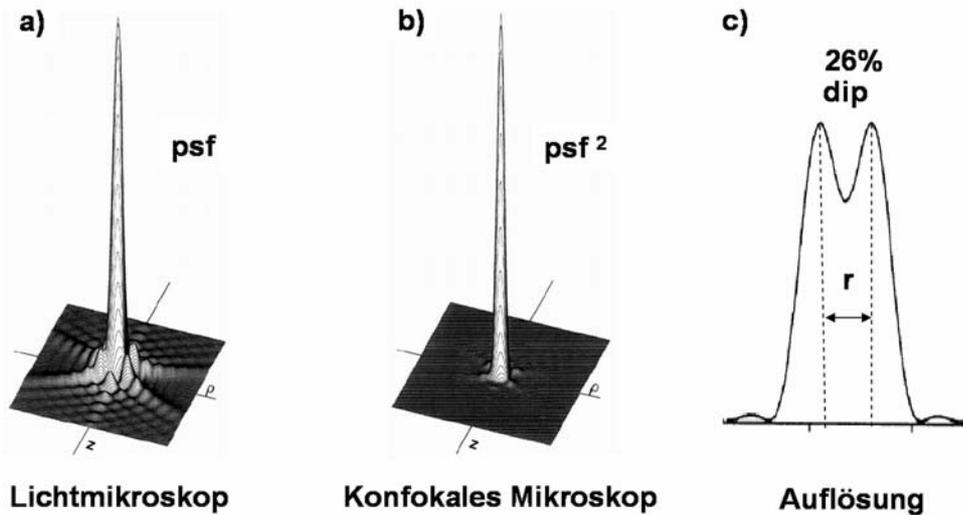
In einem konfokalen Mikroskop wird eine Lichtquelle (z.B. Laser) über einen Strahlteiler mit Hilfe eines Objektivs auf ein kleines Volumen in der Probe fokussiert. Die von diesem Volumen ausgehende Fluoreszenz wird wiederum mit demselben Objektiv eingesammelt und nach Durchgang durch den

Strahlteiler auf ein Pinhole abgebildet, bevor es in den Eingang eines Photodetektors gelangt. Anregungs- und Detektionsvolumen sind also in dieser Messanordnung identisch. Fluoreszierende Objekte in der Probe, welche nicht unmittelbar in der Fokusebene liegen, werden so erst gar nicht oder nur sehr schwach angeregt. Zudem wird ihre ohnehin schwache Fluoreszenz nur unscharf auf das Pinhole abgebildet und durch dieses, abhängig von dem Verhältnis aus Pinhole Durchmesser und Durchmesser des Abbildes, zum größten Teil geblockt. Dies ist die Ursache für die weitaus bessere z-Auflösung (z-Achse = optische Achse) der konfokalen Mikroskopie gegenüber der konventionellen Mikroskopie. Zur Erzeugung von zweidimensionalen Tiefenschnitten muss die Probe mit dem Anregungsstrahl in xy-Richtung abgerastert werden. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten der technischen Realisierung. Eine davon ist die Verwendung eines Objektivscanners, wie in unserem Aufbau (vgl. Abschnitt 5.3).

Auch wenn die hauptsächliche Motivation bei der Entwicklung des konfokalen Mikroskops die oben beschriebene Verbesserung der z-Auflösung war, kann mit diesem Aufbau gleichzeitig auch eine geringe Verbesserung der xy-Auflösung, vor allem aber eine Kontrastverbesserung erreicht werden [127]. Die mit einem Lichtmikroskop erreichbare Auflösung ist nach Abbe, aufgrund von Beugungserscheinungen an den zur Abbildung verwendeten Objektiven, durch die Wellenlänge des Lichts physikalisch begrenzt. So besitzt das Abbild eines einzelnen Punktes in der fokalen Ebene der Linse im allgemeinen die Form eines zentralen, kreisförmigen Maximums (Airy-Scheibe), welches von konzentrischen Beugungsringen umgeben ist. Die aus der Abbildung eines Punktes resultierende Intensitätsverteilung wird auch als Punktverteilungsfunktion (psf: point spread function) bezeichnet und lässt sich in der fokalen Ebene mathematisch durch den Ausdruck:

$$p_{z=0}(\rho) = 2J_1^2(\rho)/\rho^2 \quad (28)$$

beschreiben. Darin ist  $J_1$  die Besselfunktion erster Art und  $\rho$  der radiale Abstand von der optischen Achse. Gleichung (28) gilt eigentlich nur für den Fall kleiner numerischer Apertur NA ( $NA = n \cdot \sin \nu$ , mit  $n$  = Brechungsindex des umgebenden Mediums und  $\nu$  = halber Öffnungswinkel des Lichtkegels beim Eintritt durch die Linse), was für die Mikroskopie im allgemeinen keine zutreffende Bedingung ist. Für die Veranschaulichung der Kontrastverbesserung kann sie jedoch herangezogen werden. Bei größeren NA ändert sich die Breite der PSF ein wenig und die Intensität geht auch im Bereich der dunklen Ringe nie ganz auf Null zurück. Der generelle qualitative Verlauf der PSF bleibt jedoch erhalten [127].



**Abbildung 5.5:** Vergleich der dreidimensionalen Punktverteilungsfunktionen (hier dreidimensional: Die  $xy$ -Koordinaten werden durch den radialen Abstand  $\rho$  vom Zentrum ersetzt) des Lichtmikroskops [127] **(a)** mit der des konfokalen Mikroskops **(b)**; Die Koordinate  $\rho$  bezeichnet den radialen Abstand vom Zentrum des Beugungsmusters. Die  $z$ -Achse zeigt in Richtung der optischen Achse. Die fokale Ebene der Linse befindet sich bei  $z = 0$ . **(c)** Intensitätsverteilung (in der Ebene  $z = 0$ ) zweier durch ein normales Mikroskop betrachteter leuchtender Punkte im durch das Rayleigh Kriterium vorgegebenen minimal auflösbaren Abstand  $r_{Ra}$ .

In Abbildung Abb. 5.5 a und b sind die PSF für die normale Lichtmikroskopie und das konfokale Mikroskop gegenübergestellt. Im konfokalen Fall ergibt sich aufgrund der doppelten Abbildung (erstens des Anregungsstrahles und zweitens der Fluoreszenz) eine PSF, die dem Quadrat der PSF des normalen Lichtmikroskops entspricht:

$$p^{conf} = p(\rho, z) \cdot p(\rho, z). \quad (29)$$

Die PSF ist ausschlaggebend für die Auflösung, da zwei verschiedene leuchtende Punkte mit dem Mikroskop nur unterscheidbar sind, wenn sie so weit entfernt liegen, dass ihre PSF's voneinander getrennt sind. Es existieren verschiedene Definitionen für den Begriff Auflösung. Nach Rayleigh entspricht der Mindestabstand zweier mit einem Lichtmikroskop gerade noch unterscheidbarer Punkte genau dem Radius des Beugungsmaximums nullter Ordnung, d. h. dem Radius der Airy-Scheibe. Nach dieser Definition gilt:

$$r_{Ra} = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \theta}. \quad (30)$$

Nach Sparrow ist das entscheidende Kriterium für die Auflösung zweier Punkte die Ausbildung des Dips bei der Überlagerung beider Beugungsbilder. Für den Fall zweier leuchtender Punkte, welche

sich genau im Abstand  $r_{Ra}$  zueinander befinden ergibt sich ein Dip von ca. 26 % (Abb. 5.5 c). Der gleiche Dip wird in der konfokalen Mikroskopie bei folgendem Abstand erreicht [127]:

$$r_{conf} = 0,44 \frac{\lambda}{n \sin \theta}. \quad (31)$$

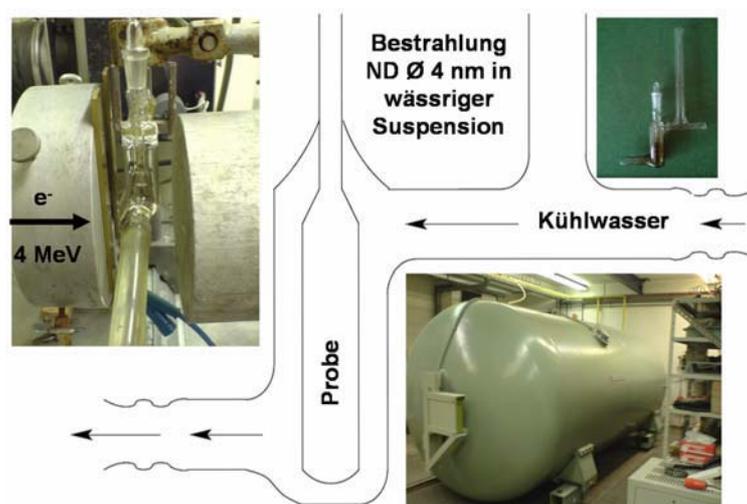
Durch die Kombination der Methode der konfokalen Mikroskopie mit einer geeigneten Probenpräparation kann die Anregung und Detektion der Fluoreszenz einzelner Moleküle bzw. Defektzentren, wie dem NV<sup>-</sup>-Zentrum im Diamant ermöglicht werden. Dafür muss lediglich gewährleistet sein, dass die mittleren Abstände der fluoreszierenden Objekte größer sind, als die mit dem konfokalen Mikroskop maximal erreichbare Auflösung.

## 5.2 Präparation und Charakterisierung der Proben

Für die nachfolgend beschriebenen Experimente wurden zwei verschiedene Sorten von Proben verwendet. Bei der ersten Sorte handelt es sich um kommerziell erhältliche polykristalline Nanodiamanten (Firma: Microdiamant) mit einer Größenverteilung zwischen 0 nm und 50 nm, welche im Explosionsverfahren hergestellt wurden und aufgrund ihres hohen Stickstoffgehalts dem Typ Ib angehören. Die zweite Sorte von Proben sind ebenfalls Nanodiamanten, jedoch mit einem noch kleineren Durchmesser von etwa 4 -5 nm. Diese Diamanten wurden von der Arbeitsgruppe von A. Krüger an der Universität Kiel bezogen. Die Herstellung erfolgte zunächst ebenfalls über ein Explosionsverfahren. Die dabei entstehenden Agglomerate von Diamantpartikeln wurden anschließend in einem weiteren Prozessschritt in einer Mühle zusammen mit kleinen Keramikkugeln ( $\varnothing$  einige  $\mu\text{m}$ ) zermahlen. Um die erneute Bildung von größeren Agglomeraten zu verhindern, werden beide Sorten von Nanodiamanten in einer Suspension in voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) aufbewahrt.

Da in den kleineren Nanodiamanten ( $\varnothing$  4 -5 nm) zunächst keine NV<sup>-</sup>-Zentren nachgewiesen werden konnten (vgl. experimenteller Teil Abschnitt 5.4.1), wurde versucht, diese auf dem in der Literatur zur Implantation von NV<sup>-</sup>-Zentren in Diamantfilmen und Diamantpulver beschriebenen Weg [28,120] zu erzeugen. Die Probe wurde dazu im ersten Schritt an einem Van de Graaff-Generator des Hahn-Meitner-Instituts mit hochenergetischen Elektronen ( $E = 4 \text{ MeV}$ , Dosis  $10^{16} \text{ e/cm}^2 \leq D \leq 10^{18} \text{ e/cm}^2$ ) bestrahlt (Abb. 5.6). Zu diesem Zweck wurde eine spezielle Doppelkammerzelle aus Quarzglas angefertigt (siehe Abb. 5.6 oben rechts). Die Diamantsuspension befand sich während der Bestrahlung in der inneren Kammer und wurde von außen mit Kühlwasser umspült. Nach der Bestrahlung wurden die

Nanodiamanten im Vakuum bei einem Druck von  $p \approx 10^{-8}$  mbar und einer Temperatur von  $T \approx 800$  °C geheizt und wieder in wässrige Suspension gebracht.

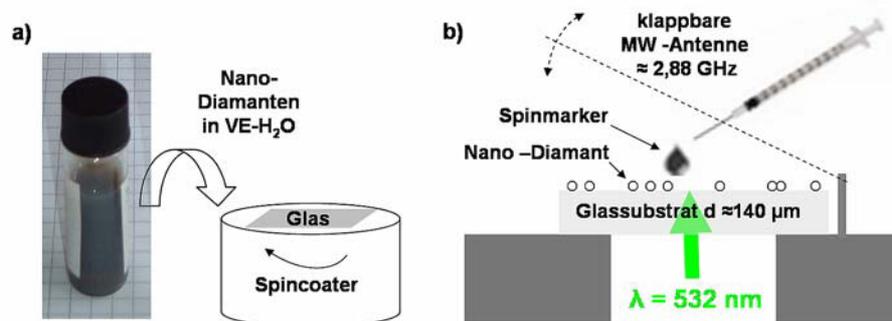


**Abbildung 5.6:** Bestrahlung der kleineren Nanodiamanten ( $\text{\AA} 4$ – $5$  nm) mit hochenergetischen Elektronen ( $E \approx 4$  MeV, Dosis  $10^{16} \text{ e/cm}^2 \leq D \leq 10^{18} \text{ e/cm}^2$ ) an einem Van de Graaff-Generator am Hahn-Meitner-Institut Berlin

Für Fluoreszenz -bzw. ODMR-Messungen wurde ein Teil der jeweiligen Diamantsuspension mit dem Spincoating-Verfahren fein verteilt auf dünne Glassubstrate (Carl-Roth:  $24 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$ , Stärke  $130 \text{ }\mu\text{m} - 160 \text{ }\mu\text{m}$ ) aufgebracht (Abb. 5.7 a). Anschließend wurden die Glassubstrate mit der Proben-  
seite nach oben weisend auf einen Probenhalter mit offenem Fenster geklebt. Die optische Anregung erfolgt von der Unterseite mit einem Diodenlaser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) durch ein Mikroskopobjektiv (Abb. 5.7 b). Die Mikrowellenantenne wird von oben auf die Probe geklappt. Die externen Spins wurden aus Toluollösungen bei weggeklappter Mikrowellenantenne auf die mit Nanodiamanten beschichtete Glasoberfläche aufgetropft werden. Diese Anordnung ermöglicht die Aufnahme von ODMR-Spektren ein und desselben NV-Zentrums vor und nach dem Aufbringen der externen Spin.

Eine in der Einzelmolekülspektroskopie übliche Methode zur Fixierung der Probe auf dem Glassubstrat und zur Unterdrückung der Bildung von größeren Agglomeraten ist das Einbetten der fluoreszierenden Moleküle in eine Matrix aus nicht fluoreszierenden, langkettigen Polymeren, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVA). Für die ersten Experimente, bei denen zunächst für beide Diamantsorten der Gehalt an NV-Zentren untersucht werden sollte, wurde diese Art der Präparation übernommen. Die Diamantsuspension wurde dafür vor dem Spincoating im Verhältnis 1:1 mit 0,3 % PVA in Wasser verdünnt. Jedoch musste für die späteren Kopplungsexperimente auf die Verwendung von PVA verzichtet werden, da der Abstand zwischen den Spinmarker Molekülen und dem NV-Zentrum dadurch

vergrößert und die Beobachtung von dipolarer Kopplung erschwert werden würde. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Parameter für die Standard-Präparation der für die Kopplungsexperimente verwendeten Proben kurz zusammengefasst.



**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung der Probenpräparation und Messanordnung; **a)** Die Nanodiamanten werden aus einer wässrigen Suspension (siehe Foto) mit dem Spincoating-Verfahren auf dünne Glassubstrate aufgebracht. Für die ODMR-Messung werden die Glassubstrate mit Sekundenkleber auf einen, mit einer Öffnung versehenen Probenhalter aufgeklebt. Die Beleuchtung der Proben erfolgt von der Unterseite. Auf die Oberseite wird eine klappbar montierte Mikrowellenantenne zur Einkopplung der Mikrowelle aufgesetzt. Nach Messung der ODMR-Spektren der reinen Nanodiamanten kann die Mikrowellenantenne zum Auftropfen der Spinmarkermoleküle weggeklappt werden.

Präparationsschritt	Details
Reinigung der Glassubstrate	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ HF-Dip, 1%ige Lösung, 20 min</li> <li>▪ Spülen in DI Wasser, 1min</li> <li>▪ Trocknen mit N<sub>2</sub></li> </ul>
Erhöhung der Benetzbarkeit der Glasoberfläche	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Auftropfen von 100 µl DI H<sub>2</sub>O</li> <li>▪ 30s warten</li> <li>▪ Spincoating 1 min, 6000 U/min</li> </ul>
Aufbringen der Nanodiamanten	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Auftropfen von 50 µl Diamantsuspension</li> <li>▪ 2 min Einwirkzeit</li> <li>▪ Spincoating 1 min, 6000 U/min</li> </ul>
Aufbringen der N@C <sub>60</sub> Moleküle	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Auftropfen von einigen µl der Moleküle in Lösung mit einer Mikroliterspritze</li> <li>▪ c = (1-10) mg/l (N@C<sub>60</sub> in Toluol)</li> <li>2%-12,5% gefüllte Moleküle</li> </ul>

**Tabelle 5.1:** Standard-Präparation der Proben für die Kopplungsexperimente mit N@C<sub>60</sub>

Da, abhängig von der jeweiligen Charge bzw. Lagerungszeit der Glassubstrate, die Hydrophilität ihrer Oberfläche stark variierte, wurden die Substrate vor dem Aufbringen der Nanodiamanten zunächst für

einige Minuten in wässriger HF-Lösung gereinigt. Um eine zusätzliche Erhöhung der Benetzbarkeit der Oberfläche zu erreichen, wurde kurz vor dem Spincoating der Diamantsuspension zuerst ein Tropfen DI-Wasser gespincoated. Nach dem Auftropfen der Diamantsuspension auf das Glassubstrat und einer Einwirkzeit von ca. 2 min wurde das eigentliche Spincoating bei einer Drehgeschwindigkeit von  $U \approx 6000$  U/min durchgeführt.

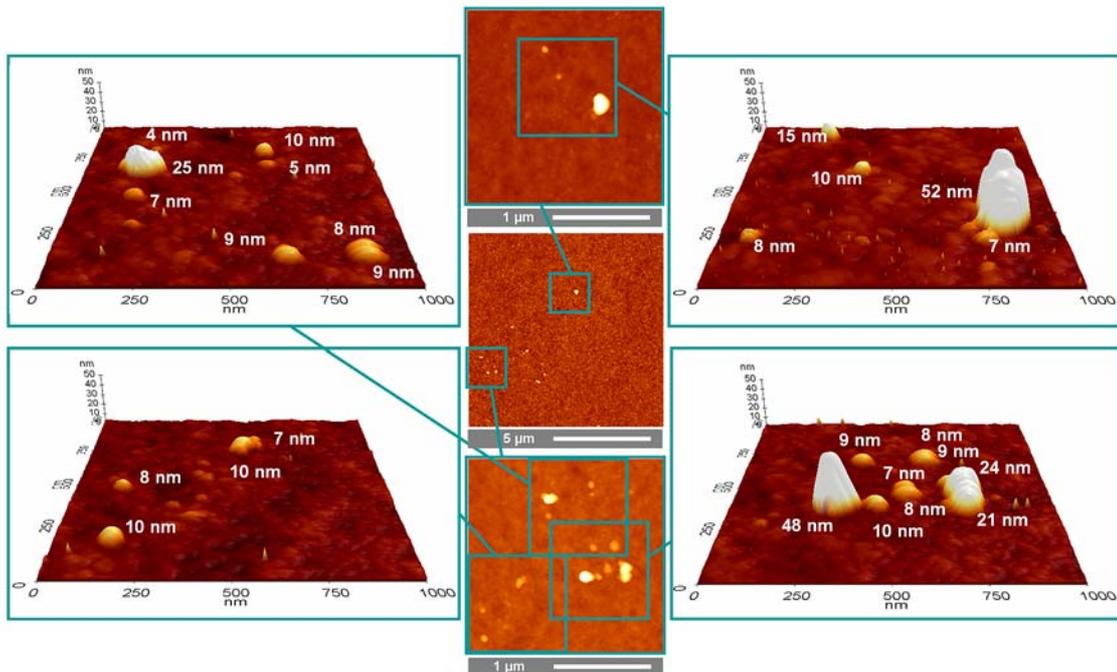


Abbildung 5.8: Topografische AFM-Bilder der mit Nanodiamanten ( $0 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$ ) beschichteten Glassubstrate

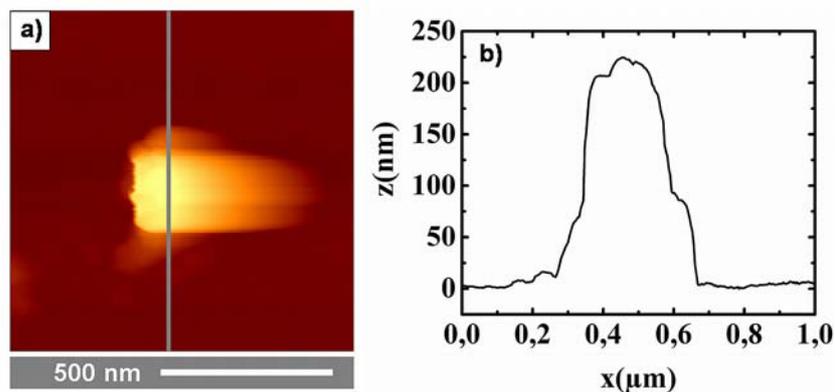
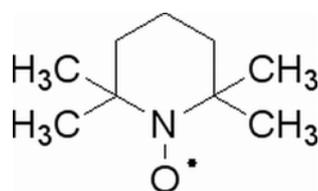


Abbildung 5.9: a) Topografisches AFM-Bild eines größeren Partikels/Agglomerats auf dem Glassubstrat; b) Höhenprofil entlang der in a) eingezeichneten Linie

Abbildung 5.8 zeigt ein topografisches AFM-Bild eines  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  großen Bereiches (Bild in der Mitte) der Glasoberfläche nach dem Aufbringen der Nanodiamanten ( $0 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$ ) sowie einige mit höherer Auflösung aufgenommene Ausschnitte daraus. Die topografische Höhe der auf der Glas-

oberfläche verteilten Partikel ist in den höher aufgelösten Bildern jeweils mit angegeben. Sie entspricht in etwa den Erwartungen gemäß den Größenangaben des Herstellers. Da hier auf die Verwendung von PVA verzichtet wurde, ist die Verteilung der Partikel auf der Glasoberfläche jedoch nicht überall homogen. So wurden auch größere Bereiche auf dem Glassubstrat gemessen, an denen gar keine Partikel gefunden werden konnten. An anderen Stellen hatten sich mitunter größere Agglomerate gebildet (Abb. 5.9)

Für die Kopplungsexperimente wurden zwei verschiedene Arten von externen Spins eingesetzt, welche aus Toluollösungen auf die Probe aufgetropft wurden. Zum einem sollte die Kopplung an das im Konzept des Festkörperquantencomputers aus endohedralen Fullerenen als Qubit fungierende  $N@C_{60}$  untersucht werden. Dieses wurde mit einer Füllrate von  $f = 2\%$  (Anteil der mit Stickstoffatomen gefüllten  $C_{60}$  Moleküle an der Gesamtmenge) in den ersten und  $f = 12,5\%$  in weiteren Experimenten verwendet. Da das  $C_{60}$  bei optischer Anregung mit dem grünen Laser selbst fluoresziert, musste vor der Durchführung des eigentlichen Kopplungsexperiments die optimale Konzentration des  $N@C_{60}/C_{60}$  Gemischs in Toluol ermittelt werden. Ziel dabei war es, einerseits möglichst viel Material aufzubringen, andererseits aber die Bildung von großen, stark fluoreszierenden  $C_{60}$  Clustern soweit zu unterbinden, dass die  $NV^-$ -Zentren im fluoreszierenden Untergrund noch identifizierbar sind und der empfindliche Photodetektor nicht zu stark belastet wird (Details dazu im experimentellen Teil in Abschnitt 5.4.3).



**Abbildung 5.10:** Strukturformel des freien Radikals 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)

Neben den Experimenten mit  $N@C_{60}$  wurden weitere Versuche mit dem Nitroxidradikal TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl) durchgeführt. Dieses Molekül gehört zur Klasse stabiler Radikale, welche häufig als Spinmarker in ESR-Experimenten z.B. zur Untersuchung biologischer Systeme eingesetzt werden. Abbildung 5.10 zeigt die Strukturformel des TEMPO-Moleküls. Das freie Elektron ist hier über der Bindung zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom lokalisiert. Dadurch besitzt jedes Molekül einen Spin  $S = \frac{1}{2}$ . Ein großer Vorteil des TEMPO gegenüber dem  $N@C_{60}$  ist, dass es selbst nicht fluoresziert. Die Konzentration der Lösung von TEMPO in Toluol konnte daher besonders hoch gewählt werden, um eine kompletten Bedeckung der Nanodiamanten mit Spinmarker-Molekülen anzustreben.

### 5.3 Aufbau eines ODMR Messplatzes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messplatz zur Detektion von Fluoreszenz und ODMR-Signalen einzelner NV-Zentren in Diamant aufgebaut. Dieser soll weiterführende Experimente zur Kopplung des elektronischen Spins des Defektzentrums an den elektronischen Spin des endohedralen Fullerenes oder anderer Spinlabelmoleküle ermöglichen. Abbildung 5.11 zeigt zunächst ein Übersichtsschema des gesamten Aufbaus.

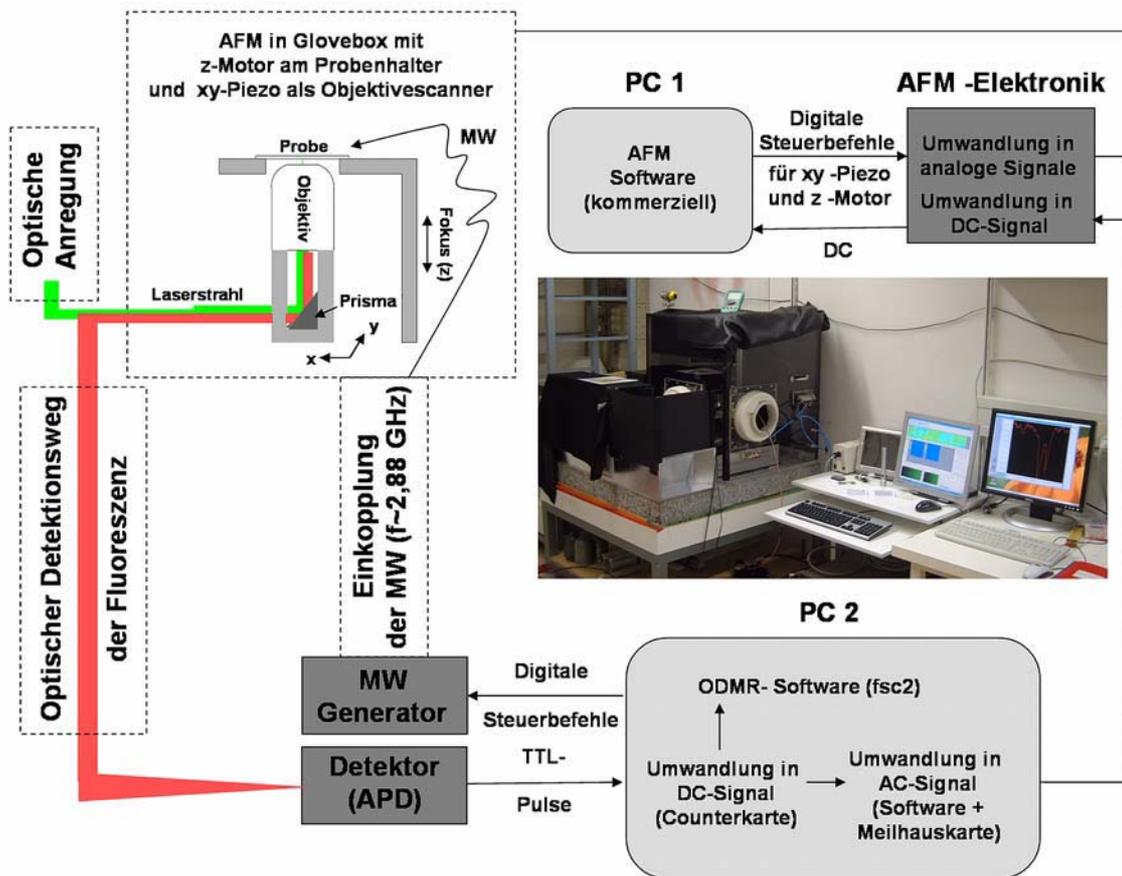


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung und Fotografie des ODMR-Messplatzes

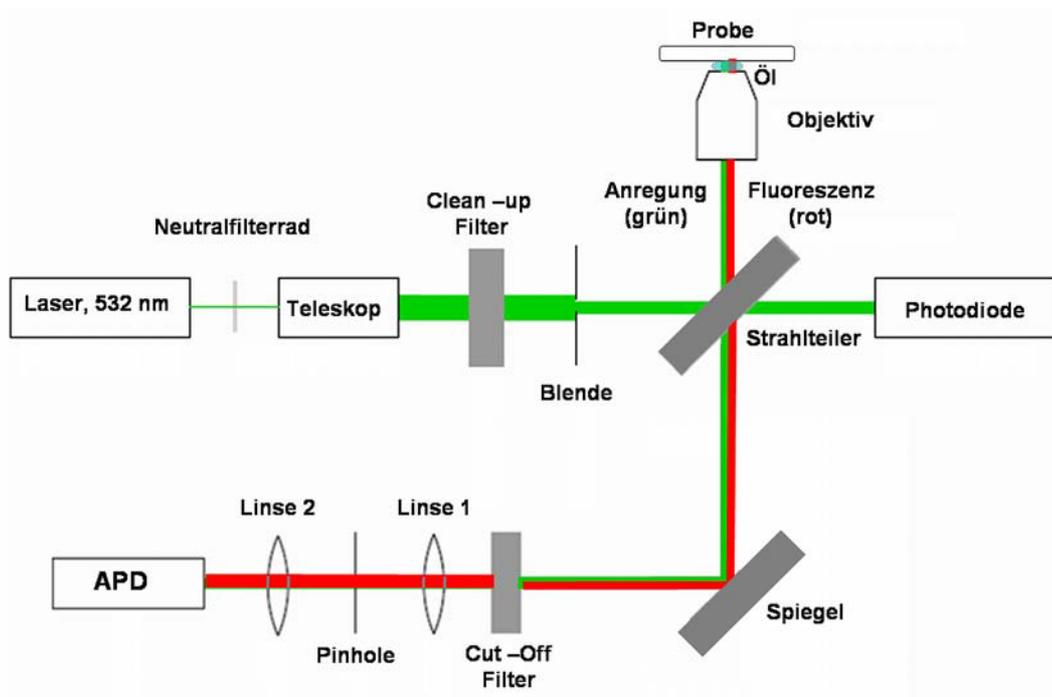
Die hoch aufgelöste Detektion der Fluoreszenz geschieht mit Hilfe des in Abschnitt 5.1.4 erläuterten Prinzips der konfokalen Mikroskopie. Die optische Anregung und Sammlung des Fluoreszenzlichts erfolgt dabei durch ein Mikroskopobjektiv. Um zweidimensionale Abbildungen anzufertigen und anschließend das Fluoreszenzsignal von einzelnen Zentren über eine längere Zeitspanne beobachten zu können, muss das Objektiv mit hoher Präzision (Genauigkeit im nm-Bereich) in der xy-Ebene relativ zur Probe bewegt und positioniert werden können. Zu diesem Zweck wurde der im besonders stabilen

und hysteresefreien „closed Loop“ Modus betreibbare xy-Piezoscanner unseres Rasterkraftmikroskops (AFM, PSIA XE 100) derart modifiziert, dass er als Objektivscanner zum Abrastern der Probe benutzt werden kann. Zusätzlich wurde ein Probenhalter gebaut, der es ermöglicht die fluoreszierende Probe über dem Objektiv zu halten und mit einem ebenfalls bereits im AFM integrierten Schrittmotor mit Mikrometergenauigkeit in z-Richtung (Einstellung des Fokus) zu fahren. Die Steuerung der Objektiv- und Probenbewegung erfolgt mit Hilfe der für das AFM entwickelten, kommerziellen Software XEP über den Rechner PC 1 sowie die AFM-Elektronik. Die von der APD detektierte Fluoreszenz wird in Form von TTL-Pulsen zunächst an den Rechner PC 2 übermittelt und dort mit Hilfe einer Counterkarte in ein digitales Signal und anschließend mit Hilfe eines kurzen Programms und einer Meilhauskarte in eine DC-Spannung umgewandelt. Diese kann von der AFM-Elektronik eingelesen und in den AFM-Rechner (PC 1) eingespeist werden, wo mit Hilfe der AFM-Software das zweidimensionale Bild der Fluoreszenz zusammengesetzt wird. Mit der AFM-Software können anschließend einzelne Punkte auf dem Fluoreszenzbild ausgewählt und das Objektiv gezielt darunter positioniert werden. Die Steuerung des Mikrowellengenerators sowie die Aufnahme von ODMR-Spektren und Zeitspuren wird am Rechner PC 2 über eine selbst geschriebene Software (Programmiersprache: fsc2) realisiert. Im folgenden werden nacheinander die Details des optischen Aufbaus sowie die Einkopplung der Mikrowelle näher beschrieben. Weiterführende Informationen zu den fsc2 Messprogrammen sowie dem Mikrowellenteil des Aufbaus befinden sich in der Diplomarbeit von C. Oelmüller [149].

### 5.3.1 Der optische Teil des ODMR-Messplatzes

In Abbildung 5.12 ist der optische Weg der Anregung und Detektion der Fluoreszenz schematisch dargestellt. Die Anregung erfolgt mit einem Festkörper-Diodenlaser bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (Ausgangsleistung des Lasers  $P \approx 25 \text{ mW}$ ). Mit Hilfe eines Neutralfilterrades mit variabler optischer Dichte (mit Aluminium bedampftes Glasplättchen,  $0 \leq OD \leq 1,5$ ) kann die Laserleistung nochmals abgeschwächt und auf die gewünschten Werte eingestellt werden. Danach wird der Laserstrahl mit einem Teleskop (Thorlabs, Galilean Beam Expander BE10M-A) um einen Faktor 10 aufgeweitet und parallelisiert. Der darauf folgende Clean-Up Filter sorgt dafür, dass tatsächlich nur ein schmaler Bereich ( $\text{FWHM} \approx 10 \text{ nm}$ ) um die gewünschte Wellenlänge aus der Lichtquelle auf die Probe trifft. Beim anschließenden Durchgang durch eine Blende wird der Strahldurchmesser auf die Größe des Mikroskopobjektiveingangs ( $d_{\text{obj}} \approx 1 \text{ cm}$ ) reduziert. Ein kleiner Teil (ca. 4%) der Intensität des auf diese Weise präparierten Anregungsstrahls wird über einen Strahlteiler (Quarzglasplatte

$d = 1\text{ cm}$  ) mit Hilfe des Mikroskopobjektivs (Plano x 60,  $NA = 1,4$ ) auf die Probe fokussiert. Der weitaus größere Teil des Strahls gelangt durch den Strahlteiler auf eine Photodiode und dient als Referenzstrahl zur Messung der Laserleistung. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht (sowie ein nicht zu vernachlässigender Anteil an reflektiertem Laserlicht) wird mit dem selben Objektiv gesammelt und durchläuft auf dem Weg zum Strahlteiler exakt den gleichen Weg wie der Anregungsstrahl. Beim Durchtritt durch den Strahlteiler wirkt sich dessen hohe Durchlässigkeit (ca. 96 %) positiv auf die Empfindlichkeit der Fluoreszenzmessung aus. Zur Detektion wird das Fluoreszenzlicht mit Hilfe zweier achromatischer Linsen (Brennweiten  $f_1 = 12\text{ cm}$ ,  $f_2 = 6\text{ cm}$ ) zunächst auf ein Pinhole ( $\varnothing = 50\text{ }\mu\text{m}$ ), welches für das konfokale Messprinzip von zentraler Bedeutung ist (vgl. Abschnitt 5.1.4) und zum Schluss auf den Detektor (Avalanche Photodiode, APD) fokussiert.

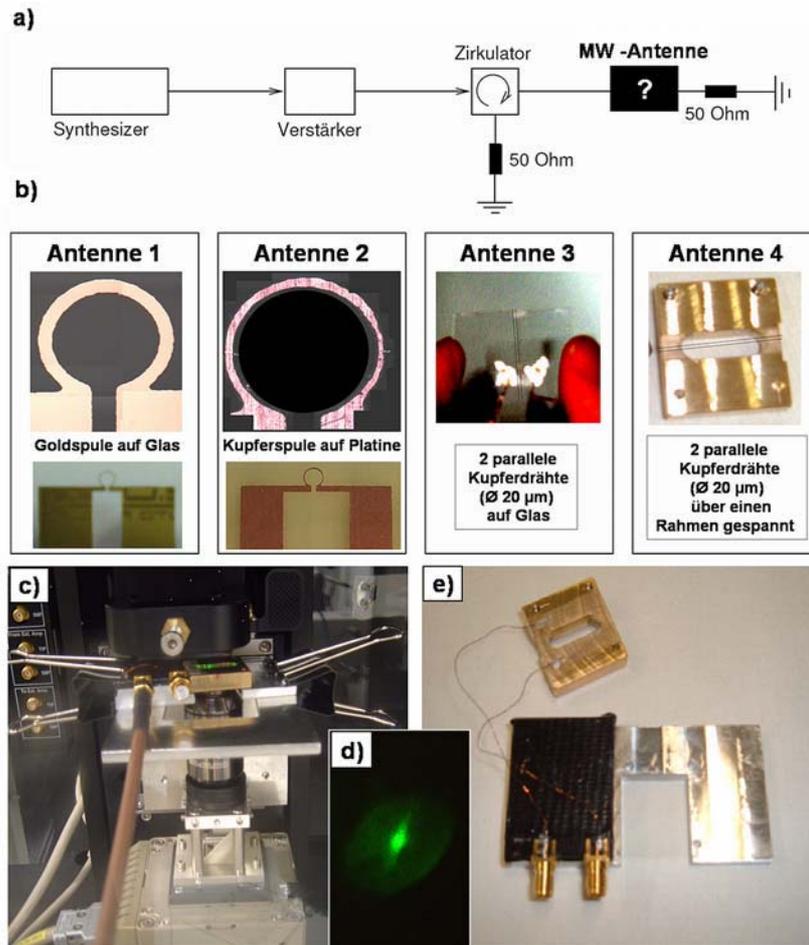


**Abbildung 5.12:** Schematische Darstellung des optischen Teils des ODMR-Messplatzes

### 5.3.2 Integration der Mikrowellenkomponenten

In Abbildung 5.13 a ist der Mikrowellenteil des ODMR –Messplatzes schematisch dargestellt. Die für die ODMR –Messungen an NV-Zentren benötigten Mikrowellen liegen im Frequenzbereich zwischen 2 GHz und 4 GHz und werden mit einem Synthesizers der Firma Hewlett und Packard (HP8672a) erzeugt. Die maximale Ausgangsleistung des Generators beträgt 3 dBm ( $\approx 2\text{ mW}$ ). Sie wird mit einem

Verstärker nochmals um einen Faktor 1000 erhöht. Die maximale Ausgangsleistung des Verstärkers ist auf 1 W begrenzt. Die Einkopplung der Mikrowelle erfolgt über den in Abbildung 5.13 skizzierten Aufbau.



**Abbildung 5.13:** a) Schematische Darstellung des Mikrowellenteils des ODMR-Aufbaus; b) Vier verschiedene Varianten einer Mikrowellenantenne, c) Foto der geometrischen Anordnung von Objektiv, Probenhalter und Mikrowellenantenne; d) Abbild des Mikrowellendrahtes im Rückreflex des Lasers; e) Foto des Probenhalters mit der klappbaren Mikrowellenantenne

Eine bedeutende Rolle für die Größe und Reproduzierbarkeit der ODMR-Signale spielt die in der Skizze mit einer „Blackbox“ gekennzeichnete Mikrowellenantenne. Es wurden mehrere Ausführungen einer solchen Antenne hergestellt und getestet (vgl. Abb. 5.13 b). Die besten und gegenüber thermischer Drift stabilsten Resultate konnten mit der ganz rechts abgebildeten Antenne erzielt werden. Sie besteht aus zwei parallelen Kupferdrähten ( $\varnothing \approx 20 \mu\text{m}$ , Abstand  $d \approx 1 \text{ mm}$ ), welche über einen isolierten Messingrahmen gespannt wurden. ODMR-Spektren können nur in unmittelbarer Nähe eines Mikrowellendrahtes gemessen werden. In diesem Fall erscheint ein Abbild des Drahtes im Rückreflex des Laserstrahles (Abb. 5.13 d). Durch Einrasten von kleinen, am Messingrahmen angebrachten,

Stiften in den Probenhalter konnte die Position des Kupferdrahtes relativ zum NV<sup>-</sup>-Zentrum auch nach dem Wegklappen der Mikrowellenantenne zum Aufbringen der externen Spins mit einer Genauigkeit im  $\mu\text{m}$  Bereich reproduziert werden.

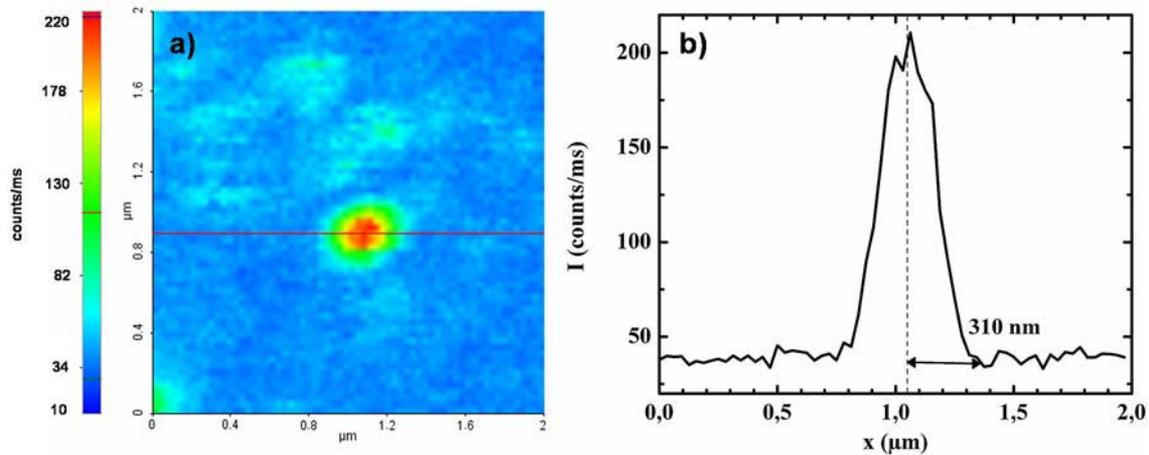
## **5.4 Experimentelle Ergebnisse**

### **5.4.1 Abbildung der Fluoreszenz von NV<sup>-</sup>-Zentren in Diamantanokristalliten**

In den ersten Experimenten wurden zweidimensionale Rastermikroskopbilder des Fluoreszenzsignals von Nanodiamanten verschiedener Größen auf Glas angefertigt (Details zur Probenpräparation siehe Abschnitt 5.2). Ein charakteristisches Merkmal von NV<sup>-</sup>-Zentren in Diamant ist ihre außerordentliche Photostabilität. So zeigen diese Defekte auch bei andauernder Anregung mit starker Leistung kein Photobleichen [28,120] und können daher bereits aufgrund der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzintensität (vgl. Abb. 5.15 a) problemlos von eventuell auf der Probe vorhandenen organischen, fluoreszierenden Verunreinigungen unterschieden werden. Es stellte sich heraus, dass in den Nanodiamanten der ersten Sorte ( $\varnothing \approx 0 - 50 \text{ nm}$ ) direkt nach dem Herstellungsprozess auch ohne weitere Behandlung bereits NV<sup>-</sup>-Zentren enthalten sind. Dies gilt jedoch nicht für die Nanodiamanten der zweiten Sorte ( $\varnothing \approx 4 - 5 \text{ nm}$ ). Durch Bestrahlen der Diamanten mit hochenergetischen Elektronen und einem anschließendem Heizschritt im Vakuum wurde versucht, NV<sup>-</sup>-Zentren in diese Nanodiamanten zu implantieren (vgl. Abschnitt 5.2). Leider zeigten auch die auf diese Weise behandelten Nanodiamanten keine stabilen Fluoreszenzsignale. Alle im weiteren beschriebenen Versuche wurden daher mit Nanodiamanten der ersten Sorte durchgeführt.

Abbildung 5.14 a zeigt das mit unserem Messaufbau aufgenommene rastermikroskopische Abbild der Fluoreszenz auf einem  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  großen Bereich um ein NV<sup>-</sup>-Zentrum in einem Nanodiamanten auf Glas. Aus dem Intensitätsprofil in Abbildung 5.14 b) kann man den Radius  $r$  des Abbildes des Defektzentrums an der breitesten Stelle ablesen ( $r = 310 \text{ nm}$ ). Der minimal erreichbare Radius wird durch die Wellenlänge des Lichtes begrenzt und sollte dem Radius  $r_{\text{Ra}}$  der so genannten Airy Scheibe entsprechen (vgl. Abschnitt 5.1.4). Setzt man in Gleichung (30) (Abschnitt 5.1.4) für die Wellenlänge  $\lambda$  den Wert für das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei  $\lambda \approx 700 \text{ nm}$  (vgl. Abbildung 5.1 c in Abschnitt 5.1.2) und für  $n \cdot \sin\theta = N_A$  den Wert 1,4 für das von uns verwendete Objektiv ein, so ergibt

sich  $r_{Ra} = 305$  nm. Die mit unserem Messaufbau erreichte Auflösung liegt also sehr nahe dem theoretisch erreichbaren Grenzwert.



**Abbildung 5.14:** a) Rastermikroskopbild der Fluoreszenzintensität eines NV<sup>-</sup>Zentrums in einem Nanodiamanten auf Glas aufgenommen mit unserem konfokalen Fluoreszenzmikroskop; b) Intensitätsprofil entlang der in a eingezeichneten Linie; Die erreichte Auflösung entspricht in etwa dem theoretischen Limit.

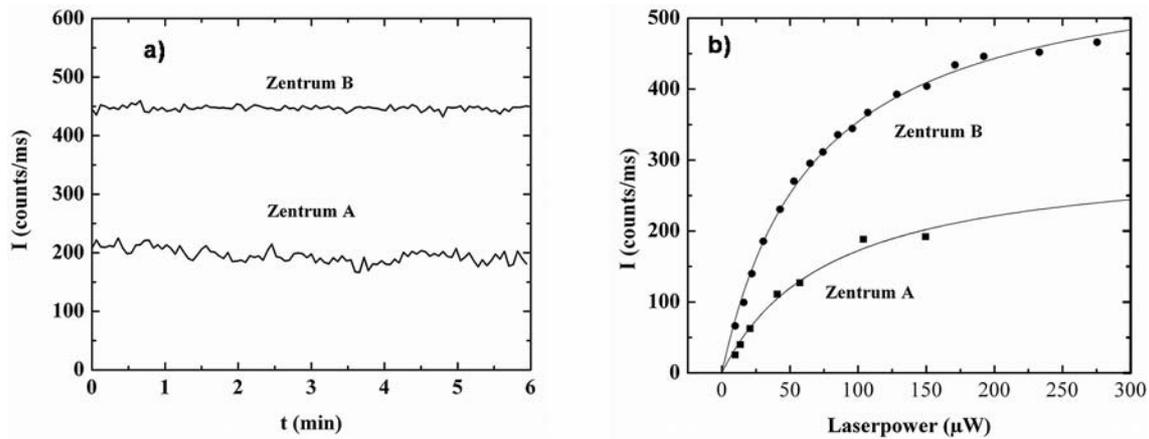
In Abbildung 5.15 ist die Fluoreszenzintensität  $I$  (= Rate in counts/ms) für zwei verschiedene NV<sup>-</sup>Zentren als Funktion der Zeit bei gleicher Anregungsleistung  $P_A = 150$  µW (Abb. 5.15 a) bzw. als Funktion der Anregungsleistung  $P_A$  (Abb. 5.15 b) aufgetragen. Die Daten in Abbildung 5.15 b wurden mit einer Funktion der Form:

$$I = I_{max} \frac{P_A}{P_A + P_S} \quad (32)$$

gefittet. Diese Funktion beschreibt das Sättigungsverhalten eines Einzelmoleküls mit einem 3-Niveausystem ähnlich dem des NV<sup>-</sup>-Zentrums in Diamant [128]. Dabei bezeichnet  $I_{max}$  die maximal erreichbare Intensität bei unendlich starker Anregung und  $P_S$  die Sättigungsleistung. Bei einer Anregung mit der Leistung  $P_S$  gilt  $I = I_{max}/2$ . Für die betrachteten NV<sup>-</sup>Zentren ergeben sich die Werte  $I_{max}^A = 309$  counts/ms,  $I_{max}^B = 592$  counts/ms,  $P_S^A = 79$  µW und  $P_S^B = 67$  µW.

Die Tatsache, dass sich das Sättigungsverhalten und insbesondere die Fluoreszenzintensitäten der beiden Zentren aus Abbildung 5.15 so stark voneinander unterscheiden ist ein aus der Literatur bekanntes Phänomen. Dräbenstedt [120] führte diese Beobachtung auf Unterschiede in der Elektron-Phonon-Kopplung zurück, welche durch lokale Abweichungen von der idealen Kristallstruktur bewirkt werden und zu deutlichen Unterschieden im relativen Anteil und der jeweiligen Breite der einzelnen Schwingungsmoden im Emissionsspektrum des NV<sup>-</sup>Zentrums führen können. Treussart

*et al.* [129] beobachteten ebenfalls starke Schwankungen in der Fluoreszenzintensität (Faktor 2) von einzelnen neutralen NV<sup>-</sup>-Zentren in Diamantnanokristalliten.



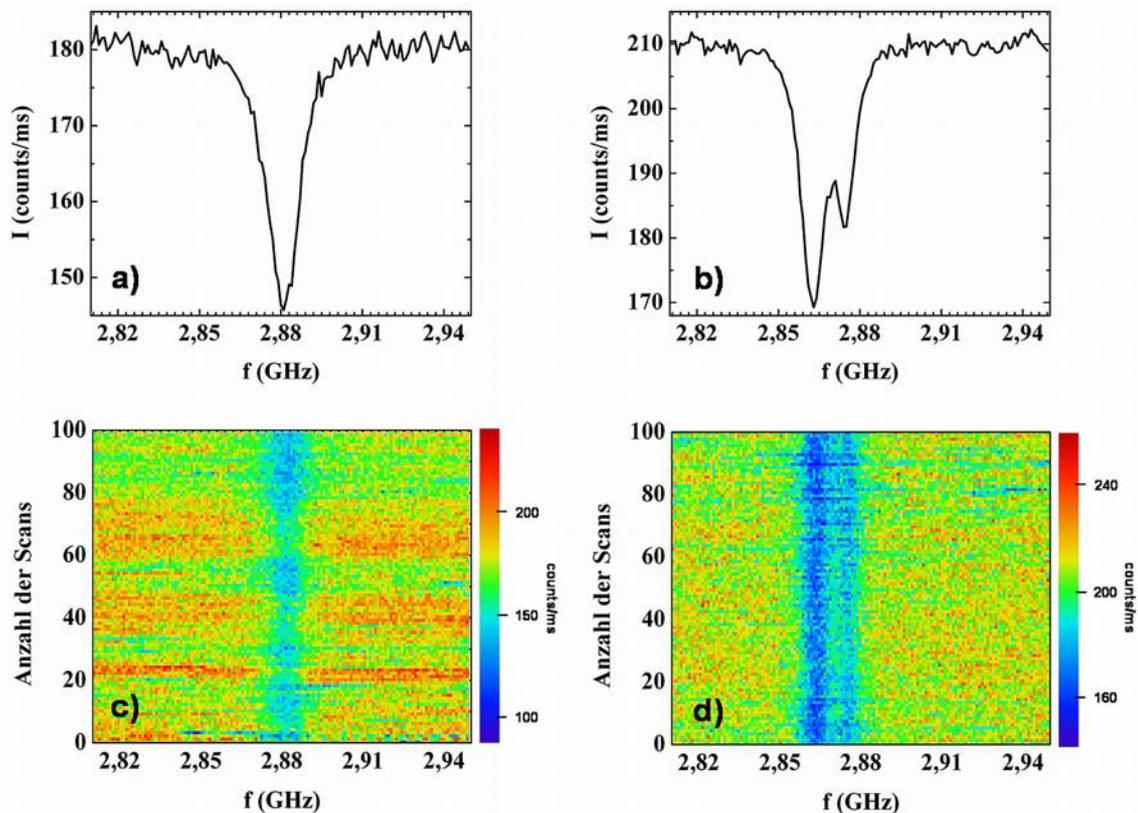
**Abbildung 5.15:** a) Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von zwei verschiedenen NV-Zentren bei gleicher Anregungsleistung  $P_A \approx 150 \mu\text{W}$ ; b) Sättigungsverhalten der beiden Zentren aus a); Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit der experimentellen Daten mit Hilfe von Gleichung (32)

Das es sich bei den von uns gemessenen NV<sup>-</sup>-Zentren tatsächlich um Einzelzentren handelt, kann mit unserem Messaufbau nicht ohne weiteres geklärt werden. Einen starken Hinweis auf das Beitragen mehrerer Zentren zum Fluoreszenzsignal können Asymmetrien im zweidimensionalen rastermikroskopischen Abbild der Fluoreszenz sowie die ODMR-Spektren der Defekte liefern (siehe weiter unten im Text). Für den endgültigen Nachweis von Einzelzentren müsste jedoch ein Korrelationsexperiment (Photon-Antibunching) durchgeführt werden [112]. Hierfür wird eine zweite APD benötigt, die uns für die Experimente nicht zur Verfügung stand.

### 5.4.2 ODMR an NV<sup>-</sup>-Zentren in Nanodiamanten

Die Abbildungen 5.16 a und b zeigen zwei mit unserem Messaufbau im Nullfeld ( $B_0 = 0$ ) aufgenommene ODMR-Spektren von NV<sup>-</sup>-Zentren in Nanodiamanten. Die optische Anregung erfolgte mit einer Anregungsleistung von  $P_A \approx 40 \mu\text{W}$ . Die Spektren sind Mittelungen über jeweils 100 Scans. Während eines Scans wurde die Mikrowellenfrequenz  $f$  in Schritten von 1 MHz über den interessanten Frequenzbereich um 2,88 GHz gefahren und gleichzeitig die Fluoreszenzintensität des Defekts mit einer Integrationszeit von 7 ms an jedem Punkt aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf der Messung ist in den Abbildungen 5.16 c und d in Form eines zweidimensionalen Plots dargestellt, in dem die Fluoreszenz-

intensität farblich codiert als Funktion von  $f$  und der jeweiligen Nummer des Scans aufgezeichnet ist. Die Mikrowellenleistung  $P_{\text{MW}}$  am Ausgang des Verstärkers betrug  $P_{\text{MW}} = 1 \text{ W}$ . Die entsprechende effektive Leistung am Ort des NV-Zentrums sowie die Richtung des  $B_1$ -Feldes der Mikrowelle relativ zur Symmetrieachse ( $z$ -Achse) des NV-Zentrums hängen sehr empfindlich von der genauen Position und Ausrichtung des das NV-Zentrum enthaltenden Nanodiamanten relativ zur Mikrowellenantenne ab. Daher variieren die Stärke  $\Delta I$  des ODMR-Effekts ( $\Delta I \leq 30 \%$  in unseren Experimenten) sowie die Linienbreiten (6 – 12 MHz, Mittelwert  $\approx 10 \text{ MHz}$ ) der Resonanzen der individuellen NV-Zentren auch bei gleichen Einstellungen des Mikrowellengenerators.



**Abbildung 5.16:** a, b) ODMR-Spektren von NV-Zentren in Nanodiamanten (Mittelung über 100 Scans,  $P_A \approx 40 \mu\text{W}$  Schrittweite 1 MHz, Integrationszeit 7 ms) ohne Anlegen eines externen Magnetfelds ( $B_0 = 0$ , Nullfeld); Das Spektrum in Abbildung a) zeigt eine Resonanz bei  $f = 2,88 \text{ GHz}$ , wie aus dem Energielevelschema für ein Zentrum mit perfekter  $C_{3v}$  Symmetrie zu erwarten ist. In Abbildung b) ist die ODMR-Resonanz durch Verzerrungen im Diamantgitter in der Nähe des NV-Zentrums zu niedrigeren Energien verschoben. Die Zustände  $m_s = \pm 1$  sind in diesem Fall bereits im Nullfeld entartet (Aufspaltung  $E \approx 12 \text{ MHz}$ ). c, d) Zweidimensionale Übersichtsplots der Fluoreszenzintensität als Funktion von  $f$  und der Scannummer.

Das linke Spektrum in Abbildung 5.16 zeigt einen Einbruch der Fluoreszenzintensität (um etwa 19 % von der Basislinie) bei einer Mikrowellenfrequenz von  $f = 2,88 \text{ GHz}$ . Die Position der Resonanz

entspricht damit genau dem aus dem Energielevelschemata (vgl. Abb. 5.2 Abschnitt 5.1.3) zu erwartenden Wert für ein NV<sup>-</sup>-Zentrum mit perfekter C<sub>3v</sub>-Symmetrie. Eine Verzerrung des Diamantgitters in der Nähe der NV<sup>-</sup>-Zentrums kann ein zusätzliches  $E \neq 0$  im Tensor D der Nullfeldaufspaltung bewirken, was bereits ohne Anlegen eines externen Magnetfelds zur Aufhebung der Entartung der beiden Zustände  $m_s = \pm 1$  führt [28]. Ein Beispiel für ein ODMR-Spektrum solch eines unsymmetrischen NV<sup>-</sup>-Zentrums ist in Abbildung 5.16 b zu sehen. Die Größe E der Aufspaltung beträgt hier  $E = 12$  MHz. Der Mittelpunkt beider Linien liegt jetzt nicht mehr genau bei 2,88 GHz, sondern ist um  $\Delta f = 11$  MHz zu kleineren Energien verschoben. Derartige Aufspaltungen bzw. Shifts zu niedrigeren Resonanzfrequenzen wurden von uns an den meisten NV<sup>-</sup>-Zentren in Nanodiamanten beobachtet. Für die Kopplungsexperimente zu externen Spins wie N@C<sub>60</sub> ist es daher wichtig, alle Messungen im externen Magnetfeld  $B_0 > 0$  durchzuführen, sodass beide Peaks ( $m_s = 1$  und  $m_s = -1$ ) im ODMR-Spektrum bereits klar voneinander getrennt erscheinen (vgl. Abb. 5.17 b-h). Das externe Magnetfeld wurde in unserem Messaufbau durch Anbringen eines Tafelmagneten in unmittelbarer Nähe der Probe realisiert. Genau wie das effektive B<sub>1</sub>-Feld hängt auch das effektive externe Magnetfeld B<sub>0</sub> von Position und Ausrichtung des jeweiligen Nanodiamanten auf der Probe ab. Damit ergeben sich unterschiedliche Zeeman-Aufspaltungen der einzelnen NV<sup>-</sup>-Zentren innerhalb eines Versuchs.

Zusammenfassend misst man aufgrund von lokalen Verzerrungen im Diamantgitter und unterschiedlichen Ausrichtungen der NV<sup>-</sup>-Zentren auf dem Glassubstrat auch bei ansonsten gleichen Messbedingungen ( $P_A$ ,  $P_{MW}$ ,  $B_0$ ) für fast jedes NV<sup>-</sup>-Zentrum ein individuelles ODMR-Spektrum. Die Spektren unterscheiden sich in der Position  $I_0$  der Basislinie, in der Stärke  $\Delta I$  des ODMR-Effekts, in der Zeeman-Aufspaltung und in der Linienbreite und Mittelposition der Resonanzlinien. Hinzu kommt die Beobachtung, dass einige wenige NV<sup>-</sup>-Zentren auch ohne zusätzliches Aufbringen externer Spins auf die Probe bereits mehr als zwei Resonanzen bzw. Aufspaltungen von Linien im ODMR-Spektrum zeigen (vgl. Abb.5.17 i-k). Dieses Phänomen kann verschiedene Gründe haben:

- a) mehr als ein NV<sup>-</sup>-Zentrum im Anregungs -und Detektionsvolumen (vgl. z.B. Abb.5.17 i, k)
- b) Kopplung zu anderen benachbarten Elektronenspins z.B. von geladenen Stickstoffatomen im Diamantgitter ( $\Delta \approx 14$  MHz für N im Abstand 1,5 nm [124], konsistent mit Abb.5.17 j)
- c) Hyperfeinaufspaltung aufgrund der Kopplung zu anderen Kernen, wie z.B. <sup>13</sup>C ( $A \approx 130$  MHz für direkt benachbarte Kerne,  $A \approx 70$  MHz bzw.  $A < 10$  MHz für Kerne aus der zweiten und dritten Schale um das NV<sup>-</sup>-Zentrum herum [130])
- d) Kopplung zu unbekanntem paramagnetischen Verunreinigungen an der Oberfläche der Nanodiamanten

- e) Hyperfeinaufspaltung zum eigenen Stickstoffkern (Diese tritt bei allen NV<sup>-</sup>-Zentren auf. Die Größe der Aufspaltung von  $A \approx 2$  MHz [29] liegt allerdings unter der in diesen Experimenten erreichten Auflösung.)

Der Fall a) unterscheidet sich von allen anderen Fällen durch die Abhängigkeit der Größe der Aufspaltung vom externen Magnetfeld  $B_0$ . Für alle anderen Fälle ist die Aufspaltung unabhängig von  $B_0$  und die Multiplizität der Aufspaltung ist charakteristisch für die Spinquantenzahl des gekoppelten Spins.

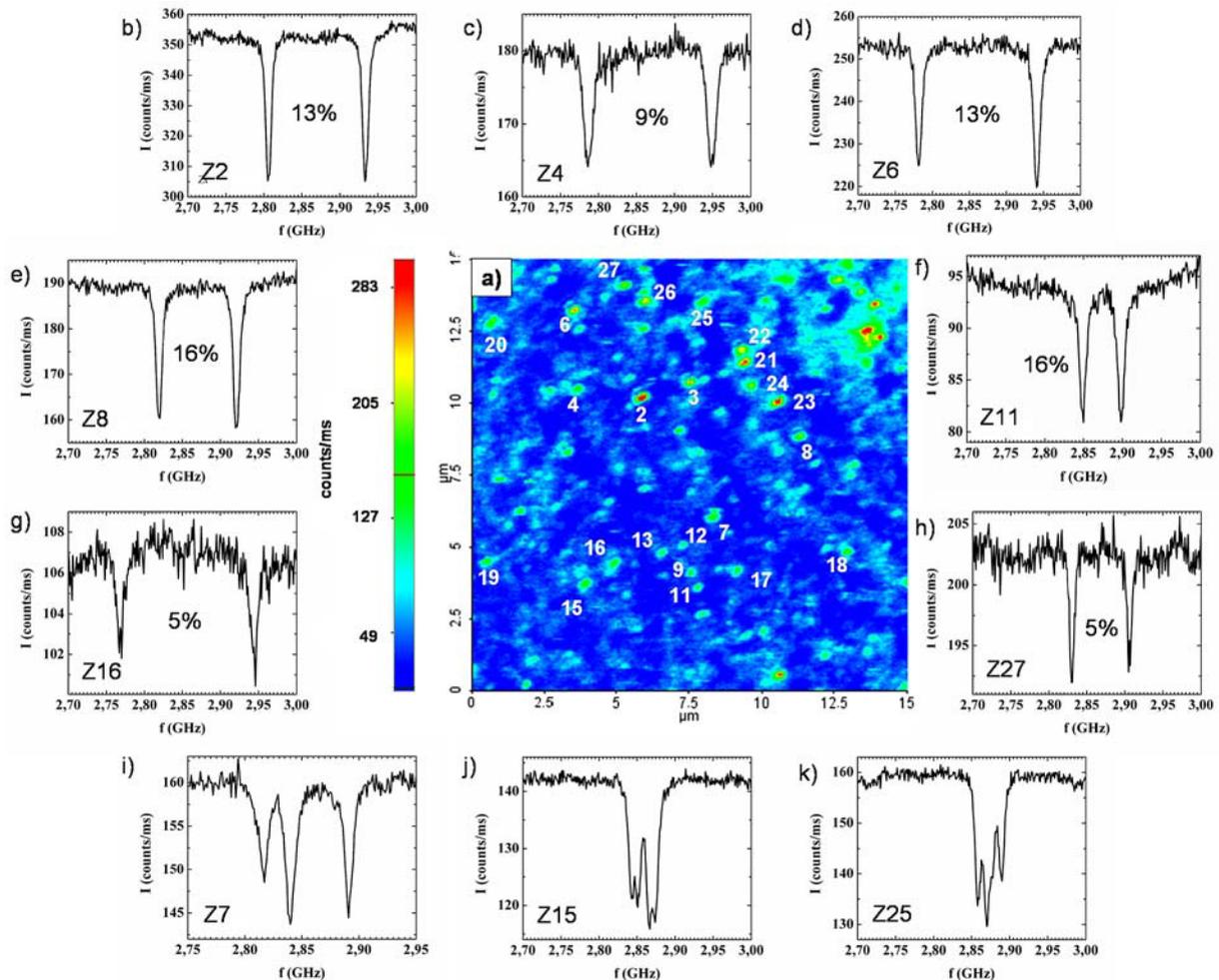
### 5.4.3 Experimentelle Ergebnisse zur Kopplung des Spins des NV-Zentrums an den Spin der endohedralen Fullerene

Ein aussagekräftiges Experiment, in dem die dipolare Kopplung von NV<sup>-</sup>-Zentren an auf der Oberfläche der Nanodiamanten liegenden N@C<sub>60</sub>-Spins untersucht werden soll, muss aufgrund der Individualität der ODMR-Spektren unbedingt so durchgeführt werden, dass die Spektren einzelner ausgewählter NV<sup>-</sup>-Zentren vor und nach dem Aufbringen der N@C<sub>60</sub>-Spins aufgenommen und miteinander verglichen werden. Dieses Vorgehen wurde durch die Konstruktion einer klappbaren Mikrowellenantenne ermöglicht (vgl. Abschnitt 5.3). Abbildung 5.17 veranschaulicht den allgemeinen Ablauf eines solchen Kopplungsexperiments.

Hier wurde zunächst ein zweidimensionales Übersichtsbild der Fluoreszenzintensität auf einem 15  $\mu\text{m}$  x 15  $\mu\text{m}$  großen Bereich der mit Nanodiamanten bedeckten Glasoberfläche angefertigt (Abb.5.17 a). Anschließend wurden 27 verschiedene fluoreszierende Defekte auf der Probe aufgrund ihrer zeitlich stabilen Fluoreszenz ausgewählt und es wurden ODMR-Spektren aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass von den 27 verschiedenen Zentren gerade 12 Zentren ein ODMR-Signal mit nur zwei einzelnen Resonanzlinien aufwiesen (vgl. Abb.5.17 b-h). Bei allen anderen Zentren wurden mehr als zwei Resonanzlinien bzw. bereits aufgespaltete Linien gemessen (vgl. Abb.5.17 i-k) oder es konnte gar kein ODMR-Effekt beobachtet werden. Im letzteren Fall gilt entweder  $\Delta I \leq \text{Rauschen}$ , oder es handelte sich um einen anderen fluoreszierenden Defekt im Diamant, wie zum Beispiel dem NV<sup>0</sup>-Zentrum, welches ebenfalls eine hohe Photostabilität aufweist, jedoch kein ODMR Signal zeigt.

Nach der Aufnahme aller ODMR-Spektren wurde der mit der Mikrowellenantenne bespannte Messingrahmen weggeklappt und eine Lösung von N@C<sub>60</sub> in Toluol aufgetropft. Der Messingrahmen rastet beim Zurückklappen wieder exakt in seine ursprüngliche Position ein, sodass die Position der Nanodiamanten gegenüber der Mikrowellenantenne sehr gut reproduziert werden kann (Abweichung  $\leq 5$   $\mu\text{m}$ ). Die optimale Konzentration  $c$  des N@C<sub>60</sub> in Toluol wurde in Vorexperimenten so

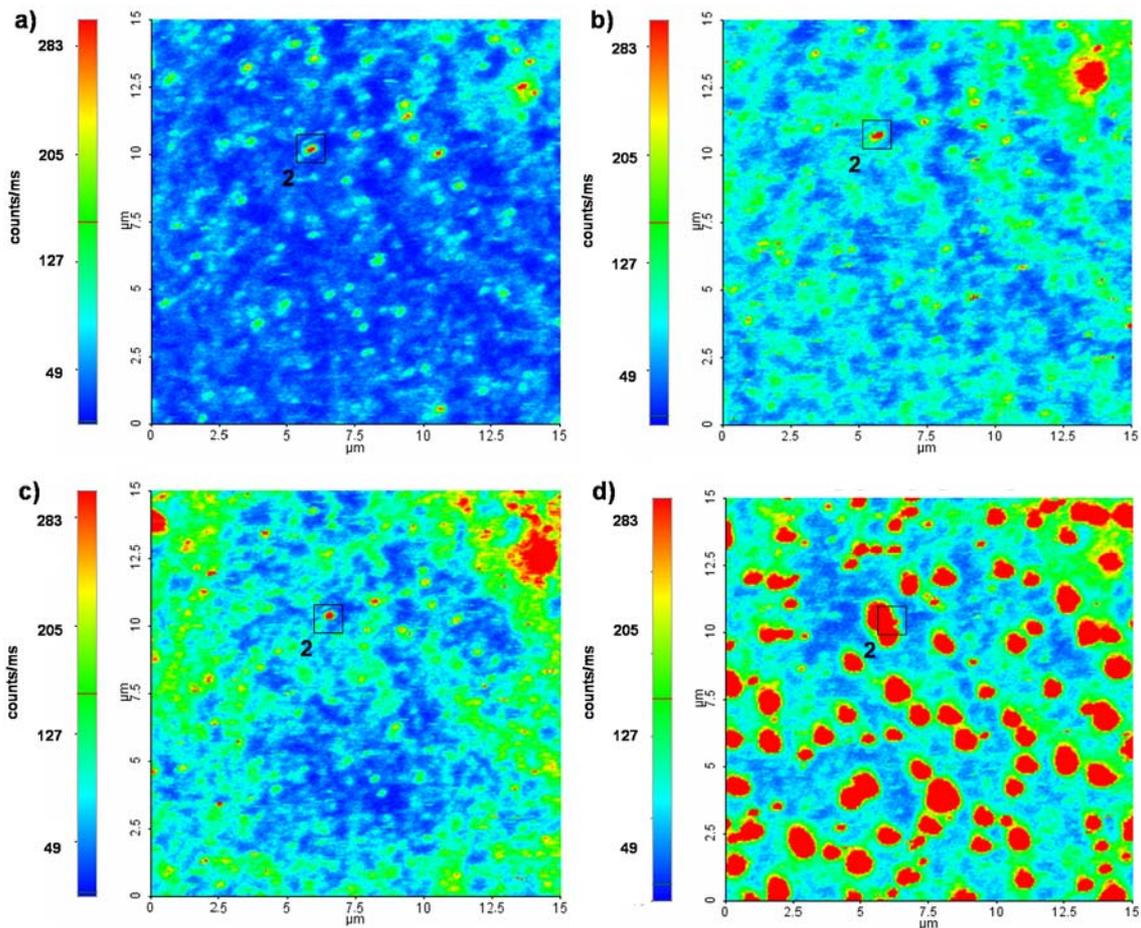
bestimmt, dass einerseits eine möglichst gute Bedeckung der Nanodiamanten erzielt wird und andererseits die Bildung von zu großen, stark fluoreszierenden  $C_{60}$  Clustern auf der Probe ausbleibt. Als Ergebnis dieser Vorexperimente eignen sich Lösungen mit Konzentrationen  $c \leq 10$  mg/l (vgl. Abb. 5.18).



**Abbildung 5.17:** a) Fluoreszenzbild eines  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  großen Bereichs auf der mit Nanodiamanten bedeckten Glasoberfläche; b-h) ODMR-Spektren von typischen NV-Zentren in Diamant; i-k) ODMR-Spektren von NV-Zentren, bei denen bereits vor der Zugabe von  $N@C_{60}$  eine Aufspaltung der Linien (Kopplung an externe Spins oder mehrere NV-Zentren im Fokus) beobachtet wurde

Abbildung 5.18 zeigt einen Vergleich der zweidimensionalen Abbildungen der Fluoreszenz auf dem ausgewählten  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  großen Ausschnitt der Glasoberfläche vor (Abb. 5.18 a) und nach dem Auftropfen von  $15 \mu\text{l}$  (Abb. 5.18 b) bzw. weiteren  $30 \mu\text{l}$  (Abb. 5.18 c) einer  $N@C_{60}$ /Toluollösung der Konzentration  $c = 1$  mg/l sowie weiteren  $15 \mu\text{l}$  der Konzentration  $c = 10$  mg/l (Abb. 5.18 d). Die Farbskala, welche die Fluoreszenzintensität wiedergibt wurde zum besseren Vergleich der Bilder so

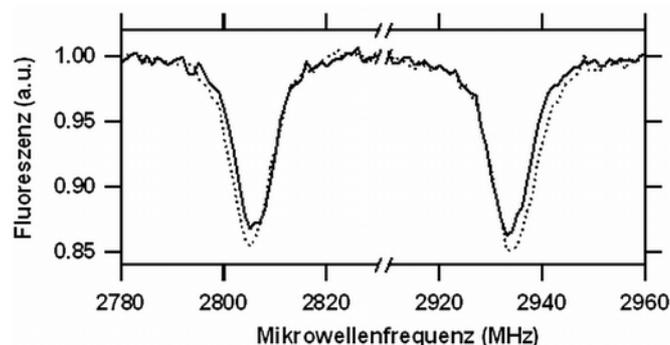
eingestellt, dass auf allen vier Abbildungen die gleichen Farben auch genau den gleichen Intensitäten zugeordnet sind. Die Anregungsleistung  $P_A$  war bei der Aufnahme der ersten drei Bilder gleich ( $P_A \approx 40 \mu\text{W}$ ), musste allerdings zur Aufnahme des letzten Bildes etwas herabgesenkt werden ( $P_A \approx 18 \mu\text{W}$ ), da die Intensität des von den  $C_{60}$  Clustern emittierten Fluoreszenzlichtes ( $I_{\text{max}} > 3000 \text{ counts/ms}$  bei  $P_A \approx 18 \mu\text{W}$ ) sonst zu hoch für die empfindliche APD gewesen wäre.



**Abbildung 5.18:** Abbilder der Fluoreszenz auf einem  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  großen Ausschnitt einer mit Nanodiamanten bedeckten Glasoberfläche: **a)** vor dem Auftropfen der  $N@C_{60}$ -Lösung; **b)** nach der Zugabe von  $15 \mu\text{l}$   $N@C_{60}$  in Toluol ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ); **c)** nach der Zugabe von weiteren  $30 \mu\text{l}$   $N@C_{60}$  in Toluol ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ); **d)** nach der Zugabe von weiteren  $15 \mu\text{l}$   $N@C_{60}$  in Toluol ( $c = 10 \text{ mg/l}$ ); Das in den Abbildungen markierte NV-Zentrum mit der Nummer 2 ist in den drei ersten Bildern (a-c) problemlos zu finden. Im letzten Bild wurde die AFM-Software zum Markieren der Position und wieder auffinden des Zentrums eingesetzt.

Die Abbildungen verdeutlichen, dass sich das wiederholte Auftropfen der  $N@C_{60}$ -Lösung vorwiegend in Form eines stetig ansteigenden Fluoreszenzhintergrundes als auch zusätzlichen fluoreszierenden Clustern bemerkbar macht. Die NV-Zentren sind auf den Abbildungen 5.18 b und c trotz der zusätzlichen  $C_{60}$  Fluoreszenz noch erkennbar. Als Beispiel ist in allen Bildern die Position des

NV<sup>-</sup>-Zentrums mit der Nummer 2 markiert. In Abbildung 5.18 d wurde die AFM Software benutzt um die genaue Position der Zentren vor der Zugabe von N@C<sub>60</sub> zu markieren und die Zentren auch nach dem Zurückklappen der Mikrowellenantenne wieder zu finden.



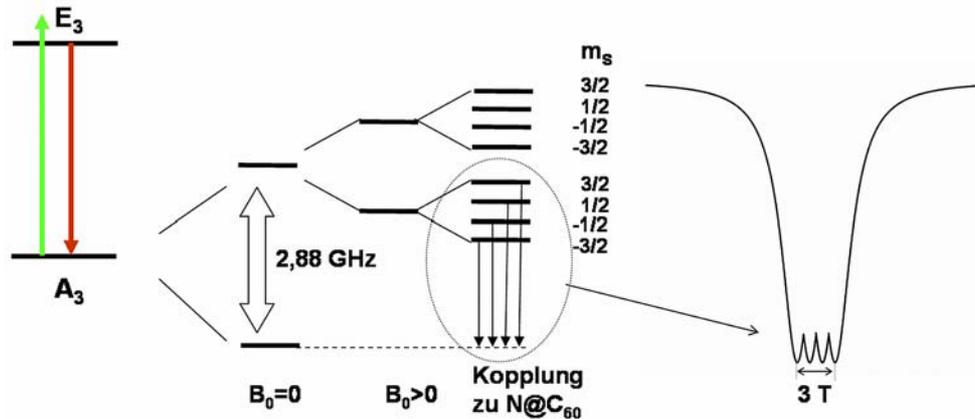
**Abbildung 5.19:** ODMR-Spektren eines NV-Zentrums in Diamant vor und nach dem Auftropfen einer N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>-Lösung in Toluol ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ;  $V = 15 \mu\text{l}$ ; N@C<sub>60</sub>-Gehalt  $f = 12,5 \%$ )

Auf die oben beschriebene Art und Weise wurden insgesamt ca. 40 Zentren untersucht. Bei 12 Zentren (oben beschriebenes Experiment) betrug das Füllverhältnis  $f = \text{N@C}_{60}/\text{C}_{60} \approx 0,125$ . In den restlichen Experimenten war  $f = 2\%$ . Die Füllverhältnisse wurden so ausgewählt, dass in einem Fall ( $f = 0,02$ ) Kopplungen eines NV<sup>-</sup>-Zentrums an mehr als ein N@C<sub>60</sub> Molekül möglichst ausgeschlossen werden. Nach einer groben Abschätzung (vgl. Diskussionsteil Abschnitt 5.5) beträgt jedoch die Wahrscheinlichkeit an einem beliebig ausgewählten NV<sup>-</sup>-Zentrum überhaupt ein Kopplungssignal zu messen nicht mehr als ca. 4 % - 7 % im Gegensatz zu 14 % - 21 % für  $f = 0,125$ . Zusätzlich wurden weitere Experimente mit dem Radikal TEMPO ( $S = \frac{1}{2}$ , 1 Spin pro Molekül) durchgeführt. Leider konnte in all diesen Experimenten bisher keine zusätzliche Aufspaltung oder signifikante Verbreiterung der Resonanzlinien gemessen werden. Ein Beispiel für einen Vergleich der Spektren vor und nachher ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Deutlich zu sehen ist hier eine Vergrößerung der Zeeman-Aufspaltung. Solche Veränderungen der Zeeman-Aufspaltung im Bereich von  $\pm(0,4 - 2)$  MHz wurden auch in einigen anderen Fällen beobachtet und werden weiter unten diskutiert.

## 5.5 Diskussion

Im folgenden sollen mögliche Gründe diskutiert werden, warum in unseren Experimenten keine signifikante Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Linien aufgrund dipolarer Kopplung zu N@C<sub>60</sub> beobach-

tet werden konnte. Dazu erfolgt als erstes eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeit  $p$ , bei der Messung eines beliebig ausgewählten NV-Zentrums vor und nach dem Auftropfen von  $N@C_{60}$  mit dem Füllverhältnis  $f$  eine deutliche Veränderung im ODMR-Spektrum zu beobachten.



**Abbildung 5.20:** Schematische Darstellung der Aufspaltung eines der Resonanzpeaks des NV-Zentrums aufgrund der dipolaren Kopplung zu  $N@C_{60}$  ( $S = 3/2$  System)

Eine Grundlage dieser Abschätzung bilden Gleichung (26) und (27) aus Abschnitt 5.1.3. Danach ist die erwartete Aufspaltung für den Fall dipolarer Kopplung des NV-Zentrums an den  $S = \frac{3}{2}$  Elektronenspin eines  $N@C_{60}$ -Moleküls eine Funktion ihres Abstandes  $r$  sowie des Winkels  $\theta$  zwischen dem externen Magnetfeld  $B_0$  und dem Verbindungsvektor der beiden koppelnden Spins. Beide Resonanzlinien des NV-Zentrums sollten aufgrund der vier möglichen Spinzustände des  $N@C_{60}$ -Spins in vier Linien mit einem Abstand  $T$  aufspalten (Abb. 5.20). Dabei gilt für den Abstand der beiden äußeren Linien:

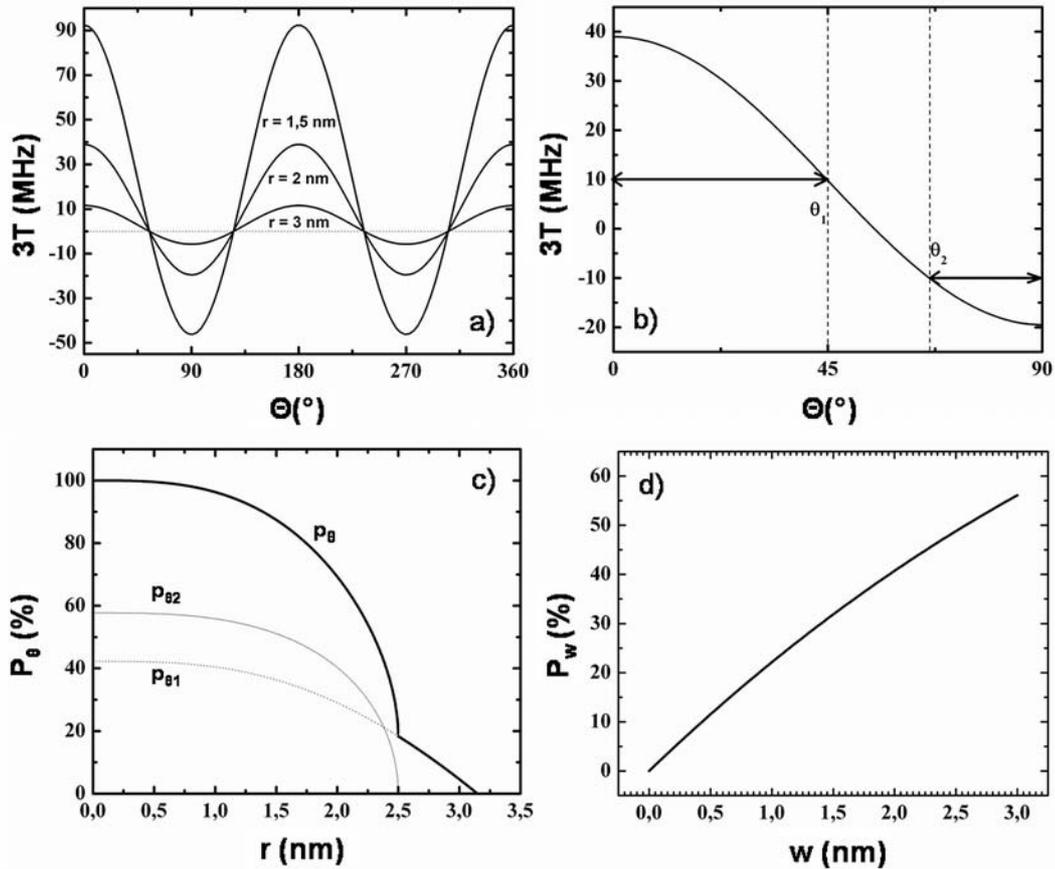
$$3 \cdot T(r, \theta) = |\Delta E_{\frac{3}{2}} - \Delta E_{-\frac{3}{2}}| = 3 \cdot T^0(r) \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1), \quad \text{mit } T^0(r) \approx \frac{52 \text{ MHz} \cdot \text{rad}}{r^3} \quad (33)$$

Um die Aufspaltung deutlich im Spektrum zu erkennen sollte  $3T$  nicht kleiner sein als die in unseren Experimenten erzielte mittlere Linienbreite. Es muss also gelten:

$$3T \geq 10 \text{ MHz}. \quad (34)$$

Abbildung 5.2121 a zeigt eine Darstellung der Zielgröße  $3T$  (Gl. (33)) als Funktion des Kopplungswinkels  $\theta$  für drei verschiedene Abstände  $r = 1,5$  (2 bzw. 3) nm. Bei diesen Abständen werden maximale Aufspaltungen von  $3T = 92$  (39 und 12) MHz erreicht. Setzt man  $3T = 10$  MHz, so ergibt sich  $r_{\text{max}} = 3,15$  nm (für  $\theta = 0^\circ$ ). Die dipolare Kopplung von NV-Zentren und  $N@C_{60}$  mit einem Abstand  $r$

$\leq r_{\max} \leq 3,15$  nm müsste also in unseren Experimenten unter der Voraussetzung günstiger Kopplungswinkel nachweisbar sein.

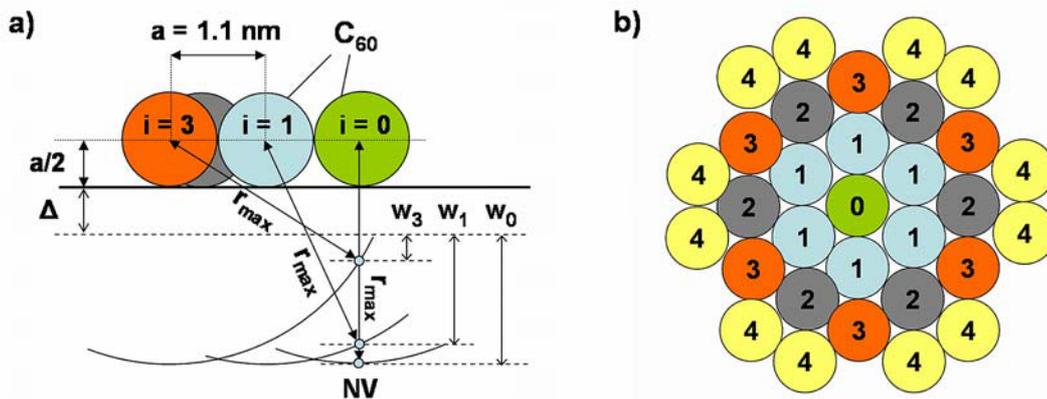


**Abbildung 5.21:** **a)** Plots der Aufspaltung  $3T$  einer der Resonanzlinien des NV-Zentrums als Funktion des Kopplungswinkels  $\theta$  zwischen äußerem Magnetfeld  $B_0$  und dem Verbindungsvektor der beiden koppelnden Spins und für verschiedene Abstände  $r$  (Gl. (33)); **b)** Vergrößerte Darstellung des Bereiches  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$  aus Abbildung a (für  $r = 2$  nm); Die Winkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  repräsentieren die Grenzwerte für die zwei Bereiche in denen  $|3T| \geq 10$  MHz; **c)** Plot der Wahrscheinlichkeit  $p_\theta$  (Gl. (38), für weitere Details siehe Text) **d)** Plot der Wahrscheinlichkeit  $p_w$  (Gl. (35), für weitere Details siehe Text)

Die Wahrscheinlichkeit  $p$ , in der Nähe eines beliebigen NV-Zentrums mindestens ein gefülltes Fulleren zu finden, welches eine günstige Kombination von Kopplungswinkel und Kopplungsabstand aufweist, sodass die Bedingung in Gleichung (34) erfüllt wird, hängt von verschiedenen Faktoren, wie dem Abstand des NV-Zentrums von der Diamantoberfläche sowie dem Füllverhältnis  $f$  der Fullerene ab.

Für die Abschätzung von  $p$  nehmen wir an, dass die Fullerene auf der Diamantoberfläche in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet sind und sich das NV-Zentrum unterhalb der (in unserem Bild nicht gekrümmten) Diamantoberfläche senkrecht unter einem  $C_{60}$  Molekül befindet (Abb. 5.22).

Zusätzlich führen wir eine Schicht der Breite  $\Delta$  auf der Diamantoberfläche ein, in der keine NV-Zentren zu finden sind. Hierbei könnte es sich z.B. um eine Oberflächenkontaminierung bzw. auch um eine schmale Randschicht im Nanodiamanten handeln, in der die NV-Zentren nicht thermodynamisch stabil sind. Die Fullerene können mittels einfacher geometrischer Betrachtungen in verschiedene Gruppen  $i$  aufgeteilt werden, sodass alle Fullerene (Anzahl  $N_i$ ) innerhalb einer Gruppe denselben Abstand  $r_i$  zum NV-Zentrum aufweisen. Befindet sich das NV-Zentrum direkt an der Diamantoberfläche (d.h. unterhalb der Randschicht  $\Delta$ ), so existiert eine endliche Anzahl von Gruppen (für  $\Delta = 0,5$  nm z.B. fünf Gruppen in der ersten Monolage und drei weitere in der zweiten Monolage) mit einem Abstand  $r_{i,\min} \leq r_{i,\max} = 3,15$  nm. Nur diese Gruppen müssen bei der Abschätzung von  $p$  betrachtet werden. Sie können (unter gleichzeitiger Erfüllung günstiger Kopplungswinkel) nur dann eine genügend große Aufspaltung des ODMR-Peaks bewirken, wenn sich das NV-Zentrum innerhalb einer äußeren Schale bestimmter maximaler Breite  $w_i$  des Nanodiamanten befindet, sodass  $r_i \leq r_{i,\max} = 3,15$  nm (vgl. Abb. 5.22 a).



**Abbildung 5.22:** a) Schematische Darstellung der Anordnung der Fullerene auf der Oberfläche des das NV-Zentrum enthaltenden Nanodiamanten b) Skizze der Einteilung der Fullerene der ersten Monolagen in Gruppen  $i$ , in denen die Moleküle jeweils den gleichen Abstand  $r_i$  zum NV-Zentrum aufweisen

Aus einfachen geometrischen Betrachtungen kann das  $w_i$  für jede Gruppe von Fullerenen bestimmt werden. Die Wahrscheinlichkeit  $p_{w_i}$ , dass sich das NV-Zentrum innerhalb der gewünschten Schale befindet, kann durch einen Vergleich der Volumina  $V_{w_i}$  der Schale und  $V_{ND}$  des gesamten Nanodiamanten (mittlerer Radius  $R \approx 12,5$  nm) abgeschätzt werden, d.h.:

$$p_{w_i} = \frac{R^3 - (R - w_i)^3}{R^3}. \quad (35)$$

Ein Plot dieser Funktion (hier in %) ist in Abbildung 5.21 d gezeigt. Da es sich bei Gleichung (35) um ein Volumenverhältnis handelt, fallen die Werte für  $p_{wi}$  erstaunlich hoch aus. So findet man z.B. mit einer Wahrscheinlichkeit von etwas mehr als 40 % (22 %) ein NV-Zentrum in der äußersten Schale der Breite  $w = 2$  nm (1 nm) des Diamanten. Die Anzahl der gefüllten Fullerene innerhalb einer Gruppe kann durch das Produkt  $f \cdot N_i$  (mit  $f = N@C_{60}/C_{60}$ ) ausgedrückt werden.

Weiterhin lässt sich eine Wahrscheinlichkeit  $p_\theta(r)$  dafür angeben, dass ein Paar aus NV-Zentrum und Fulleren mit genügend kleinem Abstand auch einen günstigen Kopplungswinkel  $\theta$  für die Erfüllung der Bedingung in Gleichung (34) aufweist. Die in Abbildung 5.21 b eingezeichneten Winkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$ , für welche  $3T$  gerade den Wert 10 MHz erreichen, lassen sich nach Gleichung (33) durch folgenden Ausdruck beschreiben:

$$\theta_{1,2} = \arccos \sqrt{\frac{1}{3} \left( 1 \pm \frac{3T}{3 \cdot T^0(r)} \right)}. \quad (36)$$

Da  $\theta$  gleichmäßig über eine Kugel verteilt ist, lässt sich die Wahrscheinlichkeit  $p_\theta(r)$ , einen günstigen Kopplungswinkel ( $0 \leq \theta \leq \theta_1$  oder  $\theta_2 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ ) zu finden, folgendermaßen ausdrücken:

$$p_\theta = \frac{\int_0^{\theta_1} \sin \theta d\theta + \int_{\theta_2}^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta} = 1 - \cos \theta_1 + \cos \theta_2. \quad (37)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (36) in Gleichung (37) erhält man (vgl. Abb. 5.21 c) :

$$p_\theta = 1 - \sqrt{\frac{1}{3} \left( 1 + \frac{3T}{3T_0} \right)} + \sqrt{\frac{1}{3} \left( 1 - \frac{3T}{3T_0} \right)}. \quad (38)$$

Zusammengefasst ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit  $p$ , an einem beliebig ausgewählten NV-Zentrum nach Bedeckung mit  $N@C_{60}$  des Füllverhältnisses  $f$  eine Aufspaltung von  $3T \leq 10 \text{ MHz}$  zu beobachten folgenden Gesamtausdruck:

$$p = f \sum_i N_i \cdot p_{wi} \cdot \overline{p_{\theta i}^{r_i}}. \quad (39)$$

Darin ist  $\overline{p_{\theta i}^{r_i}}$  der Mittelwert der Funktion in Gleichung (38) über den für jeden Gruppe  $i$  relevanten Bereich  $r_{i\_min} \leq r_i \leq 3,15$  nm.

Da je nach Größe des Randbereichs  $\Delta$ , eine große Anzahl von Fullerenen (z.B. 43 Fullerene für  $\Delta = 0,5$  nm) in einem günstigen Abstand zum NV-Zentrum liegen können, ist Gleichung (39) in

dieser Form eigentlich nur für kleine Füllverhältnisse  $f$  anwendbar. Für das erste in unseren Experimenten verwendete Füllverhältnis  $f_1 = 2\% = 1/50$  erhält man z.B. die Werte  $p \approx 13\%$  (4%, 2%, 0.4%) für  $\Delta = 0$  nm (0,5 nm, 1nm, 2 nm) Diese Werte sind relativ klein, sodass eine große Anzahl an NV<sup>-</sup>-Zentren vermessen werden muss, um eine ausreichend gute Statistik zu erzielen. Durch Erhöhung von  $f$  auf  $f_2 = 12,5\% = 1/8$  in unseren Experimenten steigt  $p$  auf  $p = 30\%$  (16%, 9%, 2%) für  $\Delta = 0$  nm (0,5 nm, 1nm, 2nm) an. Da bei diesem Füllfaktor bereits jedes achte Fulleren gefüllt ist, erhöht sich hier jedoch automatisch die Wahrscheinlichkeit der Kopplung an mehr als ein Fulleren gleichzeitig. Zur groben Abschätzung der neuen Werte für  $p$  wurde daher die Summe in Gleichung (39) nach Berücksichtigung der nächstgelegenen 8 Fullere abgebrochen.

Nach den obigen Ausführungen lässt sich das Ausbleiben eines Kopplungssignals in unseren Messungen gut mit dem Auftreten einer dünnen, als Abstandhalter zwischen den NV<sup>-</sup>-Zentren und Fullerenen fungierenden, Schicht  $\Delta$  um die Nanodiamanten herum erklären. So ist die Statistik in den bisher durchgeführten Experimenten bereits bei Schichtdicken  $\Delta > 0,5$  nm nicht ausreichend, um mit genügender Sicherheit an mindestens einem der betrachteten NV<sup>-</sup>-Zentren eine Aufspaltung in der Größenordnung der Linienbreite zu messen. Für die natürliche Herkunft dieser Schicht  $\Delta$  gibt es prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten:

- 1) Die Schicht entspricht einem dünnen Randbereich im Nanodiamanten, in dem das NV<sup>-</sup>-Zentrum aus thermodynamischen Gründen nicht stabil ist.
- 2) Auf der Oberfläche der Nanodiamanten befinden sich Kontaminierungen, wie z.B. amorpher Kohlenstoff bzw. Reste von bei der Herstellung der Suspension verwendeten Polymeren.

Die Tatsache, dass in den kleineren Nanodiamanten ( $\varnothing 4 - 5$  nm) von uns bisher keine NV<sup>-</sup>-Zentren gefunden wurden, könnte ein experimenteller Hinweis auf die Existenz eines von NV<sup>-</sup>-Zentren freien Randbereichs der Dicke  $\Delta \geq 2$  nm im Nanodiamanten sein. (Es könnte allerdings auch andere Gründe dafür geben, wie z.B. das Fehlen von substitutionellem Stickstoff in diesen Kristalliten). Pushkarchuk *et al.* führten jedoch mathematische Simulationen zur Modellierung der Struktur und elektronischen Eigenschaften von sehr kleinen Diamantclustern durch, welche aus nur (8 - 86) Kohlenstoffatomen aufgebaut sind und in ihrem Zentrum einen NV<sup>-</sup>-Defekt enthalten [131]. Dabei fanden sie bei keinem der Cluster eine thermodynamische Instabilität des NV<sup>-</sup>-Zentrums.

Einen experimentellen Hinweis auf eine dünne Kontaminationsschicht auf der Oberfläche der Nanodiamanten lieferten uns Ramanspektren, welche für amorphen Kohlenstoff typische Signale zeigten. Außerdem wurden auf unseren Proben neben den NV<sup>-</sup>-Zentren noch andere fluoreszierende Objekte

gefunden, welche im Fokuspunkt des Lasers sehr schnell wegbleichen. Diese Beobachtung führen wir auf eventuell in der Diamantsuspension vorhandene organische Verunreinigungen zurück.

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Bedeckung der Nanodiamanten mit den Fullerenmolekülen. In der Abschätzung von  $p$  wurde von einer homogenen Bedeckung auf der gesamten Oberfläche eines Nanodiamanten ausgegangen. Da sich die Nanodiamanten ursprünglich in einer wässrigen Suspension befanden, ist ihre Oberfläche wahrscheinlich stark hydrophil, was die Benetzbarkeit durch das unpolare Lösungsmittel Toluol, aus welchem die Fullerene aufgebracht werden, verringern könnte. So können wir im Moment nicht ausschließen, dass die Fullerene auf dem Glassubstrat eventuell separat von den Nanodiamanten agglomerieren. Auf den zweidimensionalen Abbildungen der Fluoreszenz vor und nach der Zugabe von  $N@C_{60}$  sind zwar keine Anzeichen dafür zu erkennen, jedoch wären hochaufgelöste AFM bzw. TEM-Aufnahmen geeigneter zur Klärung dieser Fragestellung.

Auch die Bildung größerer Agglomerate der Nanodiamanten selbst beim Aufbringen auf die Glasoberfläche würde dazu führen, dass jeweils nur ein Teil der Oberfläche der einzelnen Nanokristallite mit Fullerenen bedeckt werden kann. Die Existenz solcher größeren Agglomerate mit einer Höhe im Bereich einiger 100 nm auf der Glasoberfläche wurde von uns durch AFM-Messungen bestätigt (vgl. Abb. 5.9, Abschnitt 5.2).

Eine Zerstörung der  $N@C_{60}$  Spins durch die intensive und andauernde Bestrahlung mit dem Laser schließen wir als Ursache für das Ausbleiben des Kopplungssignals aus. In Testexperimenten, bei denen eine  $N@C_{60}$ -Probe mit Laserlicht der selben Wellenlänge ( $\lambda = 532$  nm) bestrahlt wurde, konnte keine Veränderung des EPR-Signals detektiert werden. Bei der Verwendung von TEMPO anstelle von  $N@C_{60}$  wird dieses Problem komplett umgangen, da die Zersetzung dieses Moleküls erst im Wellenlängenbereich von  $\lambda \leq 300$  nm beginnt. Bei Wellenlängen von  $\lambda \geq 525$  nm wird dagegen kaum Licht absorbiert [132].

Eine Möglichkeit, die oben erwähnten Probleme in nächsten Experimenten zu umgehen, ist die Reinigung der Nanodiamanten z.B. durch Zentrifugieren der Suspension bzw. Waschen in starken Säuren zur Entfernung der amorphen Kohlenstoffhülle und organischen Verunreinigungen an der Diamantoberfläche. Sehr großes Potential liegt außerdem in der Verringerung der mittleren Linienbreite der ODMR-Resonanz. Durch weitere Optimierung des ODMR-Messaufbaus (z.B. bessere Schwingungsdämpfung) und den Messparametern (z.B. geringere optische Anregung bzw. Mikrowellenleistungen) konnten in den aktuellsten Messungen Linienbreiten von bis zu 1 MHz aufgelöst werden. Mit dieser Auflösung vergrößert sich  $r_{\max}$  in der obigen Abschätzung auf  $r_{\max} = 6,78$  nm. Noch bessere Auflösungen könnten in Experimenten mit gepulsten Mikrowellen erreicht werden.

Das Agglomerieren der Nanodiamanten auf der Glasoberfläche wird sich auch in Zukunft kaum verhindern lassen, zumal auf die Verwendung von PVA bei der Probenpräparation absichtlich verzichtet wurde. Eine entscheidende Erleichterung wäre hier die Verwendung von hochreinen Diamantfilmen, in denen NV-Zentren oberflächennah implantiert werden. Über erfolgreiche Implantationsversuche in solche Diamantfilme wurde in der Literatur bereits berichtet [133], jedoch wird die Tiefe der NV-Zentren unter der Diamantoberfläche bisher mit etwa 1  $\mu\text{m}$  angegeben. Damit wäre der Abstand zu den an der Oberfläche lokalisierten  $\text{N}@C_{60}$  Molekülen bisher zu groß, um ein deutliches Kopplungssignal detektieren zu können.

Durch eine chemische Anbindung der Fullerene an die Diamantoberfläche könnte die Homogenität der Oberflächenbedeckung stark verbessert werden. In der Literatur wird z.B. über eine Anbindung von chemisch nicht funktionalisierten Fullerenen an eine mit  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$  Gruppen terminierte, oxidierte ITO-Oberfläche berichtet [134]. Diese Reaktion läuft bei Temperaturen ( $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) ab, unter denen das  $\text{N}@C_{60}$  noch thermisch stabil ist. Die Terminierungen von Diamantoberflächen mit genau diesen Endgruppen wurde ebenfalls bereits erfolgreich an Diamantnanokristalliten demonstriert [119].

Die in unseren Experimenten beobachtete geringfügige Veränderung der Zeeman-Aufspaltung könnte mit einer experimentell bedingten Veränderung des externen Magnetfeldes  $B_0$  am Ort des betrachteten NV-Zentrums zusammenhängen. So können wir z.B. nicht ausschließen, dass die Nanodiamanten durch das Auftropfen der  $\text{N}@C_{60}$ -Lösung etwas bewegt wurden. Auf den zweidimensionalen Abbildern der Fluoreszenz konnte zwar (innerhalb des Auflösungsvermögens) keine solche Bewegung nachgewiesen werden, aber auch eine Drehung der Nanodiamanten würde eine Veränderung des effektiven  $B_0$ -Feldes ( $B_{\text{eff}} = B_0 \cos\varphi$ ,  $\varphi =$  Winkel zwischen  $B_0$  und der Symmetrieachse des NV-Zentrums) und damit eine Veränderung der Zeeman-Aufspaltung nach sich ziehen.

## **5.6 Zusammenfassung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messplatz zur optischen Detektion der magnetischen Resonanz von NV-Zentren in Diamant aufgebaut. Die Anregung und Detektion der Fluoreszenz erfolgt dabei nach dem Prinzip der konfokalen Mikroskopie, wodurch Messungen an sehr wenigen bis hin zu einzelnen NV-Zentren ermöglicht werden. Es konnte demonstriert werden, dass die mit unserem Messaufbau erreichte optische Auflösung sehr nah an dem durch Beugung limitierten Grenzwert der erreichbaren Auflösung liegt.

Die ODMR-Spektren von NV<sup>-</sup>-Zentren in Diamantnanokristalliten ( $\varnothing$  0 nm – 50 nm) zeigten auch bei ansonsten gleichen Parametern für die optische Anregung, das externe Magnetfeld und die Mikrowellenleistung eine große Breite von unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten, Zeeman-Aufspaltungen, Linienpositionen und Linienbreiten sowie Größen des ODMR-Effektes. Die Ursachen dafür sind lokale Verzerrungen im Diamantgitter sowie unterschiedliche Ausrichtungen der Defektzentren relativ zum externen Magnetfeld  $B_0$  bzw. dem  $B_1$ -Feld der Mikrowelle. Zudem wurden in einigen Fällen bereits vor dem Aufbringen der N@C<sub>60</sub>-Lösung aufgespaltene bzw. mehr als die zwei für ein einzelnes NV<sup>-</sup>-Zentrum typischen Resonanzlinien im ODMR –Spektrum beobachtet.

Für die Durchführung eines aussagekräftigen Kopplungsexperiments ist es daher zwingend notwendig, ODMR-Spektren des gleichen NV<sup>-</sup>-Zentrum vor und nach dem Auftropfen der N@C<sub>60</sub>-Lösung zu messen und zu vergleichen. Dies gelang durch die Integration einer klappbaren Mikrowellenantenne in den Aufbau.

Es wurden Kopplungsexperimente mit N@C<sub>60</sub> (Füllfaktoren 2% und 12,5%) sowie dem Radikal TEMPO durchgeführt. In all diesen Experimenten konnte bisher keine signifikante Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Resonanzlinien des NV<sup>-</sup>-Zentrums beobachtet werden. Das Ausbleiben eines Kopplungssignals führen wir auf die noch unzureichende Statistik in den hier präsentierten ersten Kopplungsexperimenten bzw. auf die Existenz einer Randzone der Breite  $\Delta$  um die Nanodiamanten zurück. Diese Randzone vergrößert den Abstand zwischen NV<sup>-</sup>-Zentrum und externem Spin so stark, dass eine durch dipolare Kopplung bewirkte Verbreiterung der Linien von uns nicht mehr aufgelöst werden kann. Als natürlicher Ursprung dieser Randzone kommen eine dünne Schicht aus amorphem Kohlenstoff (oder anderen Verunreinigungen) an der Diamantoberfläche bzw. eine thermodynamische Instabilität von NV<sup>-</sup>-Zentren nahe der stark verzerrten Diamantoberfläche in Frage.



## 6 Präparation und Strukturierung von H-terminierten Diamantoberflächen

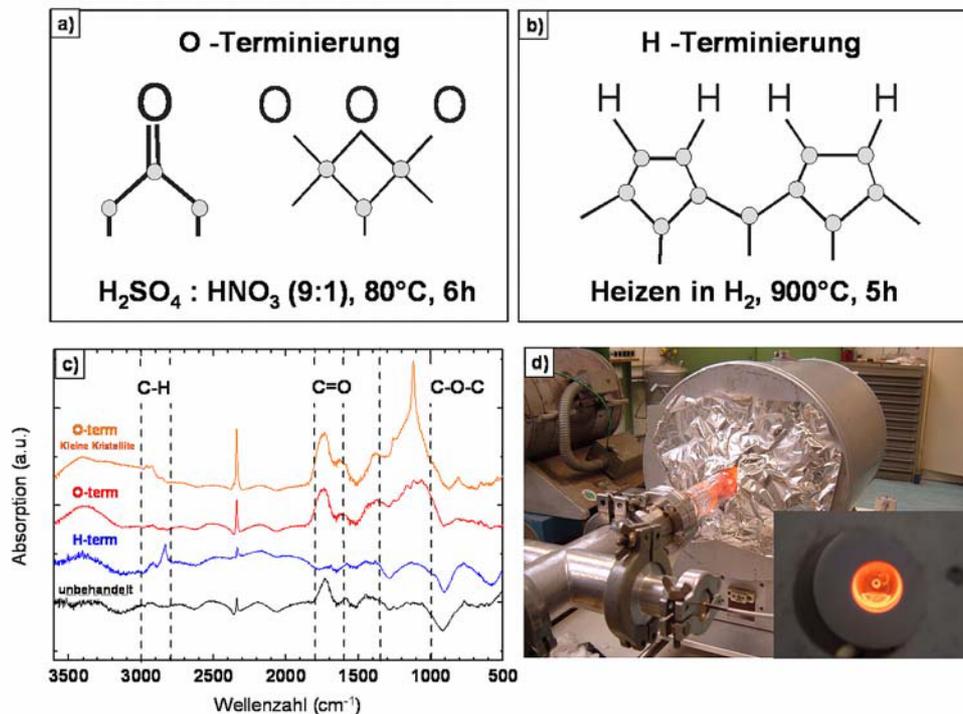
Die Anordnung von endohedralen Fullerenen auf Diamantsubstraten anstelle von Siliziumsubstraten kann vorteilhaft für die Entwicklung eines Einzelspinauslesemechanismus für den Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen sein (vgl. Kapitel 5). Daher wurden erste Experimente zur Erzeugung ähnlicher Oxidmuster mit dem LAO-Prozess auf der Oberfläche von Diamantfilmen durchgeführt, die in diesem Kapitel beschrieben werden. Für die Versuche wurden Diamantproben mit definierten Oberflächenterminierungen benötigt. Im Gegensatz zum Silizium ist die chemische Modifikation der Diamantoberfläche etwas aufwendiger. Dafür erweisen sich die H-terminierten bzw. O-terminierten Diamantoberflächen als langzeitstabil [135].

Die Präparation von H-terminierten Diamantoberflächen im Rahmen dieser Arbeit wird in Abschnitt 6.1 beschrieben. Die Ergebnisse zur Strukturierung der Diamantoberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop werden in Abschnitt 6.2 dargestellt und anschließend in Abschnitt 6.3 diskutiert. Abschnitt 6.4 beinhaltet eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

### ***6.1 Präparation der H-terminierten Diamantoberfläche***

Die Passivierung der Diamantoberfläche wurde ausgehend von Rezepten aus der Literatur durchgeführt [136,137]. Für die O-Terminierung wurden die Proben mehrere Stunden in einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure behandelt (vgl. Abb. 6.1 a). Diese Behandlung diente gleichzeitig der Entfernung von metallischen oder graphitischen Verunreinigung vor der H-Terminierung der Diamantoberfläche. Die H-Terminierung wurde in einem Quarzrohr bei 900 °C unter Wasserstofffluss ( $p \approx 10^{-3}$  mbar) durchgeführt (vgl. Abb. 6.1 b). Beide Prozeduren wurden zunächst an kommerziell erhältlichem, synthetischem Diamantpulver (Korngröße < 250 nm) getestet. Bei dieser Art von Proben lässt sich, aufgrund des günstigeren Oberflächen- zu Volumenverhältnisses, die Oberflächenterminierung mittels Infrarotspektroskopie besser nachweisen. Im zweiten

Schritt wurde die gleiche chemische Behandlung auf Diamantfilme (in einem CVD-Prozess gewachsene Substrate vom Fraunhofer Institut IAF in Freiburg) übertragen.

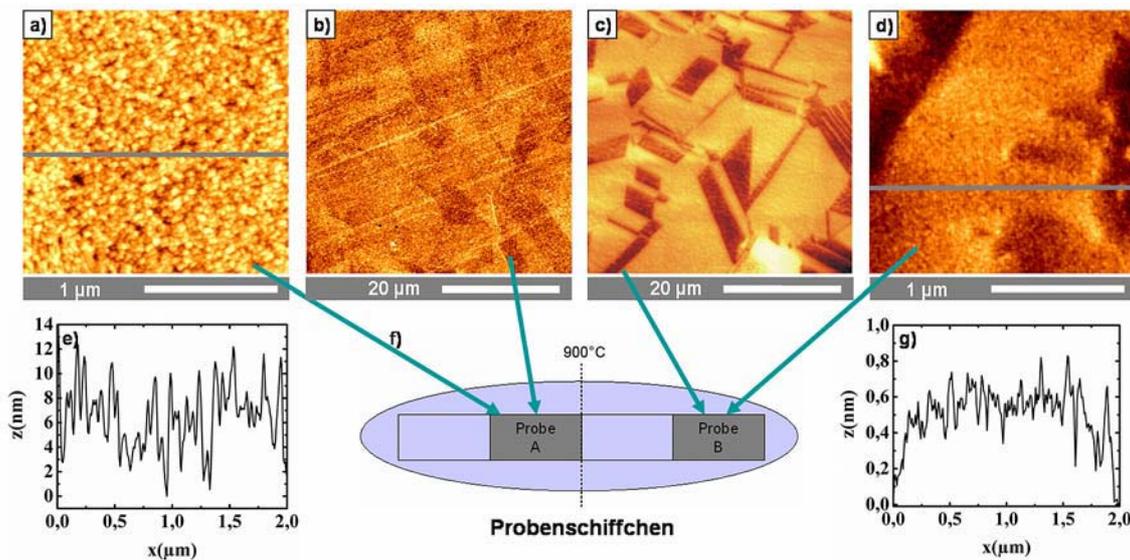


**Abbildung 6.1:** a, b) Präparation von O-terminierten und H-terminierten Diamantoberflächen; c) Infrarotspektren von unbehandeltem, H-terminiertem und O-terminiertem Diamantpulver im Vergleich; d) Experimenteller Aufbau zur H-Terminierung der Diamantoberfläche. Die Probe befindet sich in einem Quarzschiffchen und wird in einem mit Wasserstoff durchflossenen Quarzrohr für mehrere Stunden auf 900 °C erhitzt.

Abbildung 6.1 c zeigt Infrarotspektren von unbehandeltem, H-terminiertem und O-terminiertem Diamantpulver. Das Pulver wurde für die Infrarotanalyse in KBr-Tabletten eingepresst. Der Vergleich der Infrarotspektren vor und nach der H-Terminierung zeigt, dass die an der Oberfläche des unbehandelten Pulvers vorhandenen C = O Bindungen (breiter Peak zwischen  $1700\text{ cm}^{-1}$  –  $1800\text{ cm}^{-1}$  [138]) durch das Heizen der Probe unter Wasserstofffluss deutlich reduziert wurden. Dafür treten im Spektrum des H-terminierten Pulvers die C-H Streckschwingungen bei etwa  $2830\text{ cm}^{-1}$  und  $2920\text{ cm}^{-1}$  [138] signifikanter hervor. Die Behandlung des Diamantpulvers in den oben aufgeführten konzentrierten Säuren führt, wie erwartet, zu einem deutlichen Anwachsen des C = O Peaks. Zusätzlich sind in diesem Spektrum Peaks im Bereich zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $1350\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche auf das Vorhandensein von C-O-C Gruppen hinweisen [138]. Da das Pulver nach der Säurebehandlung durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt wurde, ergaben sich die in der Abbildung dargestellten Spektren für zwei verschiedene Partikelgrößen. Offensichtlich ist der Peak bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  –  $1350\text{ cm}^{-1}$

im Spektrum der kleineren Partikel wesentlich intensiver, was auf eine bevorzugte Terminierung dieser kleineren Kristallite mit C-O-C-Gruppen gegenüber C=O Gruppen hindeutet.

Im nächsten Schritt wurden dieselben Prozesse zur Präparation der Oberfläche von Diamantfilmen angewendet. Dabei stellte sich heraus, dass die Behandlung der Filme im Ofen bei Temperaturen von  $T = 900\text{ °C}$  zu einer starken Aufrauung der Oberfläche führen kann. Abbildung 6.2 zeigt topografische AFM-Bilder (Abb. 6.2 a-d) und Höhenprofile (Abb. 6.2 e, g) zweier Proben A und B nach der H-Terminierung. Die Positionen beider Proben im Ofen relativ zum Temperaturfühler (Mitte des Ofens) sind in Abbildung 6.2 f skizziert. Danach befand sich Probe A direkt neben dem Temperaturfühler und Probe B etwas weiter entfernt. Die Oberfläche von Probe B ist auch nach dem Heizen sehr glatt, während die Oberfläche von Probe A stark aufgeraut erscheint. Die Ursache für diese unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der beiden Proben könnten Temperaturdifferenzen (Gradienten) innerhalb des Quarzrohres sein, so dass Probe B eventuell etwas geringeren Temperaturen ausgesetzt war.



**Abbildung 6.2:** a-d) Topografische Abbildungen der Oberfläche von zwei Diamantfilmen (Proben A und B) nach der H-Terminierung im Quarzglasrohr unter Wasserstofffluss bei einer Temperatur von  $T = 900\text{ °C}$ ; f) Position der Proben im Probenschiffchen relativ zur Mitte des Ofens, wo sich der Temperaturfühler befindet; e, g) Höhenprofile entlang der in a und d eingezeichneten Linien

Mittels KPFM-Messungen (Kelvin-Probe-Force-Microscopy) an Probe A wurde für die aufgeraute Oberfläche eine mittlere Austrittsarbeit von  $4,5\text{ eV}$  bestimmt. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Austrittsarbeiten graphitisierter Diamantoberflächen ( $4,0\text{ eV}$  –

4,85 eV [139,140]). Die an Probe A beobachtete Aufrauung der Oberfläche könnte demnach auf einen Graphitisierungsprozess zurückgeführt werden.

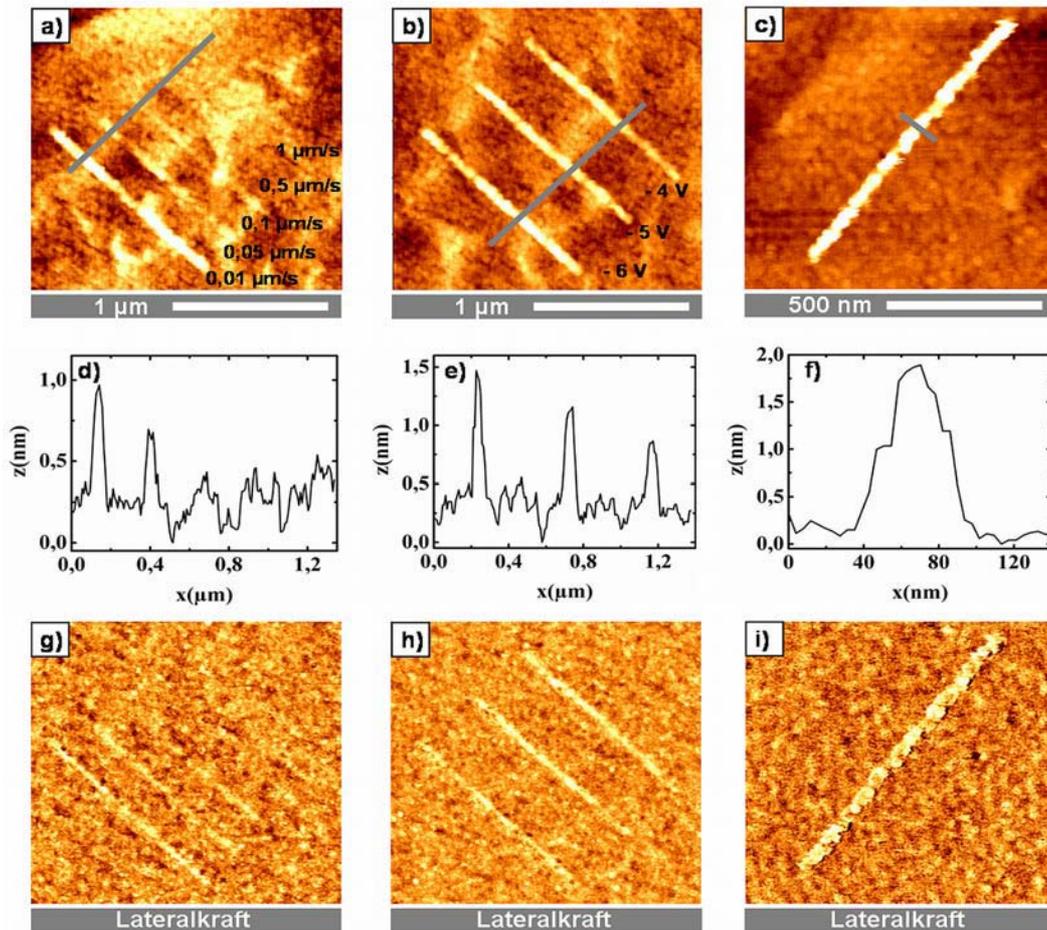
## **6.2 Experimentelle Ergebnisse zur lokalen anodischen Oxidation auf Diamant**

### **6.2.1 Generation von Nanostrukturen mit einer Pt/Cr beschichteten AFM-Spitze**

An Probe B wurden nach der H-Terminierung Versuche zur Strukturierung der Oberfläche mit dem LAO-Prozess durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass eine Modifikation der Diamantoberfläche nur mit wesentlich geringeren Schreibgeschwindigkeiten (Faktor 10 - 100), im Vergleich zum LAO-Prozess auf Silizium, erzielt werden kann. Abbildung 6.3 a zeigt einen Ausschnitt der Diamantoberfläche auf dem ein Muster aus fünf Linien mit verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten ( $v = 0,01 \mu\text{m/s}$ ;  $0,05 \mu\text{m/s}$ ;  $0,1 \mu\text{m/s}$ ;  $0,5 \mu\text{m/s}$  und  $1 \mu\text{m/s}$  von unten nach oben) und konstanter Spannung ( $U = -5 \text{ V}$ ) an der mit Pt/Cr beschichteten AFM-Spitze generiert werden sollte. Nur drei der fünf Linien, mit Linienbreiten von  $50 \text{ nm} \leq b \leq 60 \text{ nm}$  und Höhen  $h \leq 0,6 \text{ nm}$ , sind auf dem topografischen AFM-Bild sowie dem Abbild der Lateralkraft (6.3 g) erkennbar.

Die Linien in Abbildung 6.3 b wurden mit lokaler anodischer Oxidation bei unterschiedlichen Spannungen ( $U = -4 \text{ V}$ ;  $-5 \text{ V}$  und  $-6 \text{ V}$  von oben nach unten) und gleicher Schreibgeschwindigkeit ( $0,01 \mu\text{m/s}$ ) erzeugt. Bei Spannungen von  $|U| \leq |U-3V|$  (nicht in der Abbildung gezeigt) wurden bei diesem Experiment sowohl auf dem topografischen AFM-Bild als auch auf dem Abbild der Lateralkraft keine lokalen Veränderungen der Oberfläche beobachtet. Es zeigte sich, dass die Linienbreite ( $b \approx 60 \text{ nm}$ ) unabhängig vom Betrag der Spannung an der AFM-Spitze ist. Die Höhe der Linien variiert jedoch in diesem Versuch zwischen  $0,6 \leq h \leq 0,9 \text{ nm}$ .

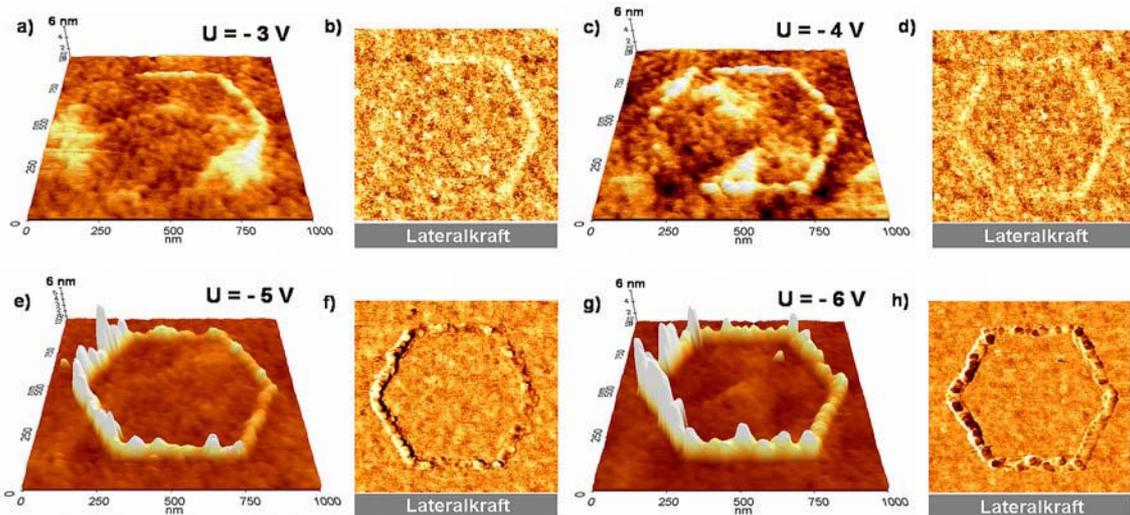
Zur Generation noch schmalere Linien auf der Diamantoberfläche wurde das Substrat zunächst im UHV ausgeheizt ( $T \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und die anschließende lokale anodische Oxidation in besonders trockener Umgebung (15% Luftfeuchte) durchgeführt. Dieses Vorgehen sollte die Höhe des zur Oxidation benötigten Wasserfilms auf der Probenoberfläche stark reduzieren. Die Linienbreite der schmalsten, von uns auf diesem Weg erzeugten Struktur beträgt etwa  $40 \text{ nm}$  (6.3 c) und ist damit etwas höher, als die auf Silizium minimal erreichten Strukturbreiten ( $b \approx 15 \text{ nm}$ ).



**Abbildung 6.3:** a-c) Topografische Abbildungen von mit lokaler anodischer Oxidation (LAO) mit einer Pt/Cr-Spitze auf Diamantoberflächen generierten Nanostrukturen; Die Muster wurden mit folgenden Lithografieparametern erzeugt: a) 5 Linien mit verschiedenen, in der Abbildung angegebenen, Schreibgeschwindigkeiten und konstanter Spannung von  $U = -5$  V; b) 3 Linien mit verschiedenen, in der Abbildung angegebenen, Spannungen und konstanter Schreibgeschwindigkeit von  $v = 0,01$  μm/s; c)  $U = -6$  V,  $v = 0,01$  μm/s; Die Strukturen in a und b wurden unter Umgebungsbedingungen generiert. Vor dem Schreiben der Struktur in c wurde die Probe im UHV ausgeheizt ( $T \approx 200$  °C). Der Lithografieprozess erfolgte dann in trockener Atmosphäre (Luftfeuchtigkeit 15 %). Alle Abbildungen wurden mit dem AFM im Kontaktmodus aufgenommen. d-f) Topografische Höhenprofile entlang der in a-c) eingezeichneten Linien; g-i) Zu a-c) dazugehörige Abbilder der Lateralkraft

Insgesamt erwies sich die Reproduzierbarkeit des LAO-Strukturierungsprozesses auf Diamant als sehr viel schlechter als auf Silizium-Oberflächen. Abbildung 6.4 zeigt eine Reihe von LAO-Strukturen auf Diamant, die mit den gleichen Parametern, wie die Strukturen in Abbildung 6.3 b generiert wurden ( $-3$  VI  $\leq U \leq -6$  VI,  $v = 0,01$  μm/s, Pt/Cr-Spitze). Im Unterschied zum vorherigen Experiment lassen sich in diesem Fall schon bei einer Spannung von  $U = -3$  V leichte Modifikationen der Oberfläche erkennen. Alle erzeugten Strukturen sind sehr inhomogen. Ab einer Spannung von  $U = -5$  V treten besonders starke Höhendifferenzen innerhalb des erzeugten LAO-Musters auf ( $1$  nm  $\leq h \leq 7$  nm). Diese korrelieren zumeist mit dunkel gefärbten Gebieten im Abbild der Lateralkraft und werden

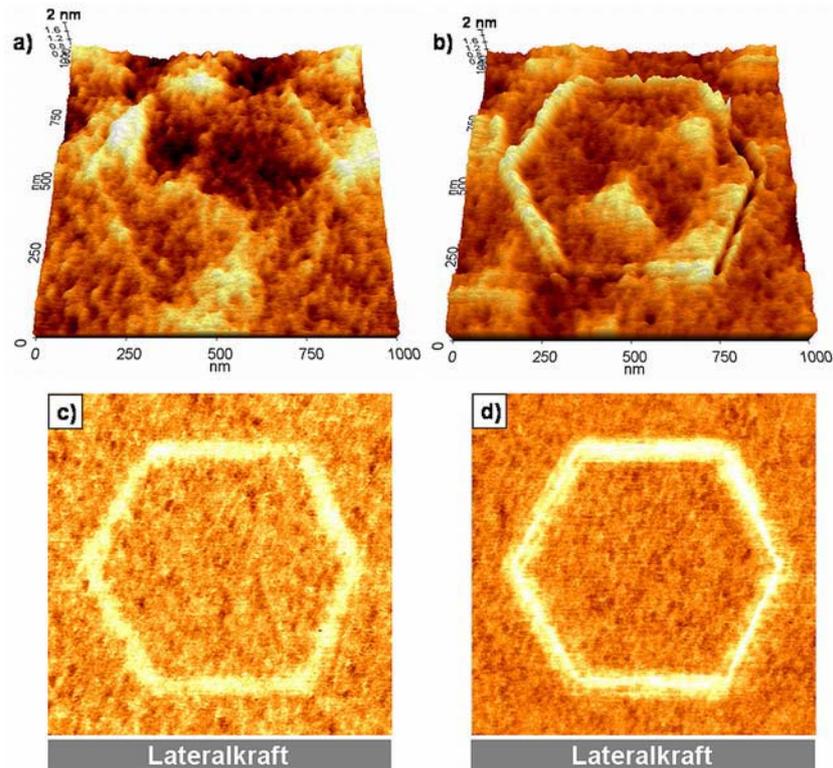
deshalb von uns als von der AFM –Spitze abgelöstes Pt/Cr Material interpretiert (vgl. Abschnitt 3.2.2). Bei noch höheren Spannungen ( $|I \cdot R| \leq |U|$ ) konnten in diesem Experiment erstaunlicherweise gar keine Veränderungen der Oberfläche mehr beobachtet werden (nicht in der Abbildung gezeigt).



**Abbildung 6.4:** a, c, e, g) Topografische Abbildungen von mit lokaler anodischer Oxidation (LAO) mit einer Pt/Cr-Spitze auf Diamantoberflächen unter Umgebungsbedingungen generierten Nanostrukturen; Die Schreibgeschwindigkeit betrug in allen Fällen  $v = 0,01\ \mu\text{m/s}$ . Die an der AFM-Spitze angelegte Spannung ist in den Abbildungen angegeben. Alle Abbildungen wurden mit dem AFM im Kontaktmodus aufgenommen. b, d, f, h) Abbilder der Lateralkraft

## 6.2.2 Generation von Nanostrukturen mit einer Silizium-AFM-Spitze

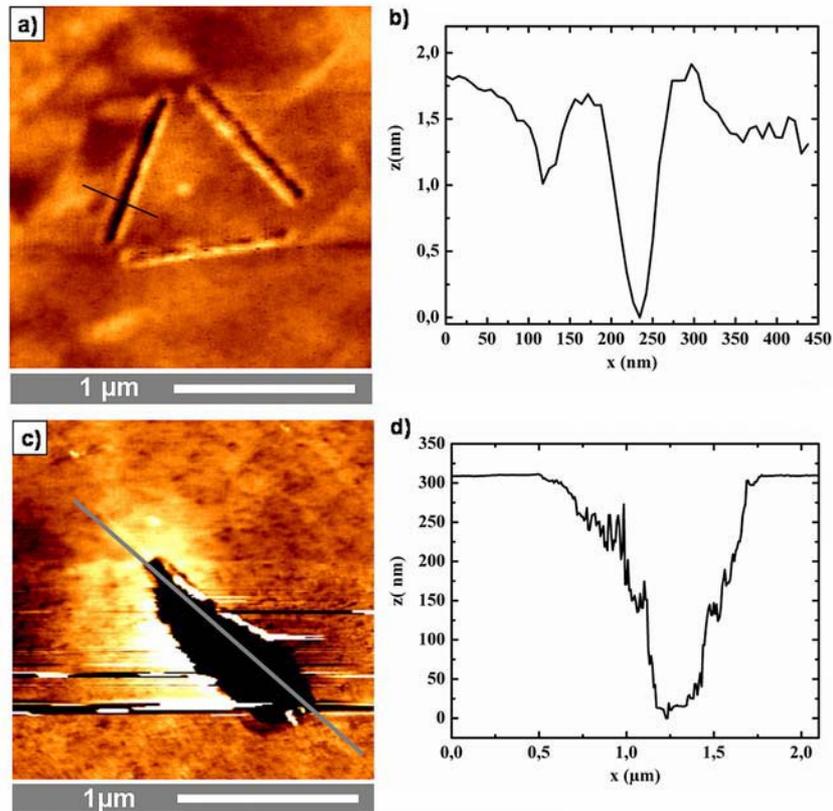
Auch mit einer unbeschichteten Si-AFM Spitze konnten Nanostrukturen auf der Diamantoberfläche erzeugt werden (Abb. 6.5) und zwar mit den gleichen Parametern, wie bei den Experimenten mit Pt/Cr-beschichteten Spitzen ( $v = 0,01\ \mu\text{m/s}$ ,  $U = -4\text{ V}$ ;  $-5\text{ V}$ ;  $-6\text{ V}$ ). Eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit wurde jedoch durch die Verwendung von Si-Spitzen nicht erreicht. Ein besonders kuriose und doch für den LAO-Prozess auf Diamantoberflächen typisches Ergebnis ist auf dem topografischen AFM-Bild in Abbildung 6.5 b zu erkennen. Hier wechselt die Form der mit lokaler anodischer Oxidation generierten Nanostruktur innerhalb ein und desselben Musters (d. h. gleich bleibende Lithografieparameter und gleich bleibende Umgebungsbedingungen) plötzlich von einer Erhebung (Höhe  $h \approx 0,5\text{ nm} - 1\text{ nm}$ ) zu einem Graben (Tiefe  $t \approx 0,6\text{ nm} - 1\text{ nm}$ ). Auf dem dazugehörigen Abbild der Lateralkraft dagegen lässt sich kein Kontrastunterschied zwischen den erhabenen Gebieten und den Gräben erkennen. Beide Bereiche weisen eine hellere Färbung als ihre Umgebung auf.



**Abbildung 6.5:** a, b) Topografische Abbildungen von mit lokaler anodischer Oxidation (LAO) mit einer Si-Spitze auf Diamantoberflächen unter Umgebungsbedingungen generierten Nanostrukturen. Die Schreibgeschwindigkeit betrug in allen Fällen  $v = 0,01 \mu\text{m/s}$ . Die an der AFM-Spitze angelegte Spannung ist in den Abbildungen angegeben. Alle Abbildungen wurden mit dem AFM im Kontaktmodus aufgenommen. c, d) Zu a-c gehörende Abbilder der Lateralkraft

### 6.2.3 Erzeugung von Gräben und Löchern im Diamant

Zwei weitere Beispiele für mit lokaler anodischer Oxidation erzeugte grabenartige Strukturen bzw. Löchern in der Diamantoberfläche mit maximalen Tiefen von bis zu  $t \approx 300 \text{ nm}$  sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Diese Strukturen wurden in trockener Umgebung (Luftfeuchte  $\approx 15 \%$ ) erzeugt. Das große Loch (6.6 c) in der Diamantoberfläche entstand bei dem Versuch 4 Linien mit verschiedenen Spannungen ( $I-3 \text{ VI} \leq U \leq I-6 \text{ VI}$ ) und einer Schreibgeschwindigkeit von  $v = 0,01 \mu\text{m/s}$  direkt nach dem Ausheizen des Substrates im UHV ( $T \approx 200^\circ\text{C}$ ) zu generieren.



**Abbildung 6.6:** a, c) Topografische Abbildungen von mit lokaler anodischer Oxidation (LAO) mit einer Pt/Cr-Spitze in trockener Atmosphäre (Luftfeuchte 15 %) generierten Gräben/Löchern in der Diamantoberfläche; Die Lithografieparameter waren: a)  $U = -6 \text{ V}$ ,  $v = 0,01 \text{ } \mu\text{m/s}$ ; c) 4 Linien mit  $1-3 \text{ VI} \leq U \leq 1-6 \text{ VI}$ ,  $v = 0,01 \text{ } \mu\text{m/s}$ , direkt nach Ausheizen der Probe im UHV ( $T \approx 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) b, d) topografische Höhenprofile entlang der in a) und c) eingezeichneten Linien

### 6.3 Diskussion

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts zeigen, dass auch auf H-terminierten Diamantoberflächen Nanostrukturen mit lokaler anodischer Oxidation erzeugt werden können. Im Unterschied zu den entsprechenden Experimenten auf Siliziumoberflächen (vgl. Abschnitt 3.2.2) entstanden hier sowohl lokale topografische Erhebungen als auch lokale Vertiefungen. Diese Resultate stimmen mit den aus der Literatur bekannten Beobachtungen überein.

So berichteten z.B. Tachiki *et al* [141] und Kondo *et al.* [142] über die Fabrikation von 1 nm bis 2 nm erhabenen Strukturen auf H-terminierten Diamantoberflächen mit lokaler anodischer Oxidation. Rezek *et al.* [143] beobachteten dagegen die Entstehung von Gräben mit einer Tiefe von etwa 3 nm. Toma *et al.* [144] zeigten, dass durch eine Erhöhung der an die AFM-Spitze angelegten negativen Spannung

ein Wechsel von der Generation erhabener Strukturen hin zur Erzeugung topografisch tiefer liegenden Strukturen gesteuert werden kann.

Der natürliche Ursprung dieser Strukturen ist noch nicht vollständig verstanden. Im allgemeinen lassen sich die durch lokale anodische Oxidation auf Diamantoberflächen erzeugten Erhebungen nicht einfach durch einen Oxidationsprozess wie im Fall des Siliziums deuten. Im Gegensatz zum Siliziumoxid sind die Oxide des Kohlenstoffs alle gasförmig. Auf der Diamantoberfläche erwartet man daher bei einem Oxidationsprozess allenfalls ein Austauschen der, an die Kohlenstoffatome der obersten Monolage gebundenen H-Atome gegen O-Atome. Dadurch können jedoch keine topografischen Erhebungen im nm-Bereich erklärt werden [141, 144].

Zur Klärung der chemischen Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften der mit lokaler anodischer Oxidation auf Diamantoberflächen generierten Nanostrukturen wurden die modifizierten Bereiche mit verschiedensten Charakterisierungsmethoden, wie KPFM (Kelvin probe microscopy) [145], EFM (electrostatic force microscopy) [144], CM (current mapping) [142], SEM (secondary electron microscopy) [143,146], AES (auger electron spectroscopy) [141] sowie Abbildungen der Reibungskraft [142] untersucht. Als Ergebnis dieser Untersuchungen handelt es sich bei den modifizierten Bereichen um Gebiete mit geringer Leitfähigkeit und erhöhtem Sauerstoffgehalt, geringerer Reibung und erhöhter Elektronenaffinität gegenüber der restlichen H-terminierten Diamantoberfläche. Die Autoren sind sich im wesentlichen darüber einig, dass diese Eigenschaften auf eine lokale Modifikation der Oberflächenterminierung des Diamanten, d. h. eine Terminierung mit Endgruppen der Form C-O-C bzw. C=O hindeuten. Diskussionsbedarf gibt es jedoch nach wie vor bei der Erklärungen des topografischen Kontrastes. Dafür wurden folgende Mechanismen vorgeschlagen:

- 1) Unterschiedlich starke Wechselwirkungen der hydrophoben H-terminierten Bereiche und der hydrophilen O-terminierten Bereiche mit der hydrophoben (mit Gold beschichteten) AFM-Spitze (mit Gold beschichtet) führen zu Fehlern bei der Abbildung der Topografie [141,142].
- 2) Der unterschiedliche hydrophobe bzw. hydrophile Charakter der beiden verschiedenen passivierten Bereiche auf der Oberfläche führt zur Ausbildung von dickeren Wasserfilmen auf den lokal modifizierten Bereichen der Oberfläche [142].
- 3) Elektrostatische Wechselwirkungen der AFM-Spitze (mit kleiner negativer Ladung) mit der sich durch die jeweilige Passivierung ergebene Dipolschicht auf der Oberfläche beeinflussen die topografische Abbildung. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, dass beim Abbilden der

Strukturen mit verschiedenen, an die AFM-Spitze angelegten, Spannungen keine Änderungen in der topografischen Höhe festgestellt werden konnten [142].

- 4) Die Gräben werden mit der AFM-Spitze mechanisch in die Diamantoberfläche eingeritzt [143,144].
- 5) Die Gräben entstehen durch einen Temperatur gesteuerten elektrochemischen Prozess [144]. Lokale Ströme können einen Aufheizeffekt von bis zu mehreren 100 °C bewirken. Die Reaktionsprodukte sind so weich, dass sie durch das Abscannen mit der AFM-Spitze entfernt werden können [144].

Gegen Punkt 1 der obigen Argumentation spricht ein Experiment von uns, bei dem eine mit lokaler anodischer Oxidation auf Diamant erzeugte Struktur mit zwei verschiedenen AFM-Spitzen (Si-Spitze und Pt/Cr beschichtete Si-Spitze) abgebildet wurde. Die Siliziumspitze besitzt eher hydrophile Eigenschaften, während die zweite Spitze aufgrund der Beschichtung mit Pt/Cr eher hydrophob ist. Bei diesem Experiment konnten keine topografischen Höhenunterschiede in Abhängigkeit vom Material der Spitze beobachtet werden. Daher wird die Erklärung der Entstehung der erhobenen Strukturen als Folge von verstärkter Absorption von Wasser (Punkt 2), von uns derzeit favorisiert. Kondo *et al.* [142] konnten zeigen, dass die Höhe der Strukturen tatsächlich beim Einbringen der Substrate in eine Vakuumatmosphäre ( $p \approx 10^{-5}$  Torr) verringert wird.

Die Entstehung von Vertiefungen in der Diamantoberfläche kann nach unseren Experimenten nicht durch einfaches mechanisches Einritzen mit der AFM-Spitze (Punkt 4) erfolgen. Erstens ist der Diamant viel härter als das Material der von uns verwendete AFM-Spitzen, und zweitens kann die Entstehung von mehreren 100 nm tiefen Löchern im Diamant dadurch nicht erklärt werden. Ein Temperatur gesteuerter elektrochemischer Prozess (Punkt 5) kommt unserer Meinung nach eher als Erklärung für die Entstehung dieser vertieften Strukturen in Frage, vor allem weil die Ausbildung von Vertiefungen von uns bevorzugt in trockener Atmosphäre bzw. nach dem Ausheizen der Proben im UHV-beobachtet wurde. Der Wasserfilm auf der Diamantoberfläche ist unter diesen Bedingungen eher sehr dünn. Ein dickerer Wasserfilm könnte wahrscheinlich einen besseren Temperatenausgleich auf der Probenoberfläche bewirken. Vielleicht sind die Reaktionsprodukte dieses elektrochemischen Prozesses gasförmig. Dafür spricht die Tatsache, dass neben der großen Vertiefung im Diamant kein zusätzliches Material auf der Oberfläche abgelagert wurde.

## **6.4 Zusammenfassung**

Im Hinblick auf die Entwicklung eines Einzelspin-Auslesemechanismus für den Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen erscheint die Verwendung von Diamantsubstraten anstelle von Silizium besonders interessant (vgl. Kapitel 5). Das LAO-Verfahren konnte auch erfolgreich für die Strukturierung von H-terminierten Diamantoberflächen angewendet werden. Die H-Terminierung erfolgte hier nach einem Rezept aus der Literatur durch Heizen der Diamanten in molekularem Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen ( $T \approx 900 \text{ °C}$ ). Das Verfahren wurde zunächst an Diamantpulver getestet und die H-Terminierung der Oberfläche durch Aufnahme von Infrarotspektren bestätigt. Erste LAO-Strukturen mit charakteristischen Größen  $\leq 40 \text{ nm}$  konnten gezeigt werden. In zukünftigen Experimenten könnte untersucht werden, ob diese mit lokaler anodischer Oxidation vorstrukturierten Diamantoberflächen ebenfalls eine selektive Anordnung der Fullerene bewirken können.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Fragestellungen bearbeitet, die für die Herstellung elektronischer Bauteile aus molekularen Funktionsmaterialien und insbesondere für die Entwicklung eines Quantencomputers aus endohedralen Fullerenen von Bedeutung sind. Zum einen wurden Möglichkeiten einer gezielten Anordnung der endohedralen Fullerene  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  auf Oberflächen untersucht. Dabei wurden aufgrund der Instabilität der Moleküle bei höheren Temperaturen ausschließlich Niedrigtemperaturprozesse ( $T \leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) angewendet werden. Zum anderen wurden Experimente zur Entwicklung eines Ausleseverfahrens für einzelne molekulare Elektronenspins durchgeführt.

Im Mittelpunkt des ersten Teils dieser Arbeit stand ein mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) beobachteter Selbstorganisationsprozess der Federball ähnlichen Fullerennaddukte  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  auf der Oberfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG). Als Folge des Selbstorganisationsprozesses ordnen sich diese Moleküle beim Aufbringen aus Toluollösungen hoher Konzentration ( $c = 0,2 \text{ g/l}$ ) auf der Oberfläche in Form von einigen hundert nm langen Ketten (Höhe  $h \approx 0,7 \text{ nm} - 1 \text{ nm}$ , Breite  $b \approx 10 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ ) an. Dabei spiegelt die Ausrichtung der Fulleren-Nanostrukturen die trigonale Symmetrie der HOPG-Unterlage wider. Die Abscheidung der Moleküle aus niedriger konzentrierten Toluollösungen ( $c = 0,01 \text{ g/l}$ ) führt dagegen zur Ausbildung eines homogenen, von grabenartigen ( $\Delta h \approx 0,2 \text{ nm} - 0,4 \text{ nm}$ ) Strukturen durchzogenen, Belags auf der Graphitoberfläche. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Moleküle auf der HOPG-Oberfläche mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops manipulieren lassen. Die anschließend stattfindenden eindimensionalen Wachstumsprozesse von Ketten und Gräben konnten mit dem AFM in situ beobachtet werden. Das ESR-Spektrum des aus  $N@C_{60}/C_{60}$  Material (Anteil  $N@C_{60} = 0,01 \text{ \%}$ ) synthetisierten Fullerennaddukts  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  zeigt eine große Radikallinie mit zwei kleineren Linien zu beiden Seiten. Diese können unter der Voraussetzung einer anisotropen Hyperfeinaufspaltung A bzw. eines durch die Addition der Biphenylreste sehr stark verzerrten Fullerenkäfigs den beiden äußeren zu erwartenden ESR-Linien von  $N@C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  entsprechen. Die für A bestimmten Werte weichen jedoch signifikant von den typischen Hyperfeinaufspaltungen endohedraler Fullerennaddukte ab.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte eine flächenselektive Deposition kleiner  $C_{60}$  Cluster auf einer lokal modifizierten Si (111)-Oberfläche demonstriert werden. Die Präparation von H-terminierten sowie oxidierten Siliziumoberflächen erfolgte durch eine speziell entwickelte Abfolge nasschemischer Prozessschritte, wodurch glatte, kontaminationsfreie und langzeitstabile Oberflächen erzeugt wurden. Auf den so präparierten Oberflächen wurden Muster mit Strukturgrößen im Nanometerbereich (Höhe  $0,2 \text{ nm} \leq h \leq 5 \text{ nm}$ , Breite  $15 \text{ nm} \leq b \leq 300 \text{ nm}$ ) generiert. Dazu wurde das aus der Literatur bekannte Verfahren der lokalen anodischen Oxidation (LAO-Verfahren) angewendet. Die Fullerene wurden aus Toluollösungen auf die Oberfläche gesprüht und bildeten dort neben großen ringförmigen Ablagerungen (Durchmesser bis zu  $100 \mu\text{m}$ ) einen „Belag“ von nur wenige nm hohen und einige  $10 \text{ nm}$  breiten Clustern. Eine bevorzugte Ablagerung der  $C_{60}$  Cluster auf den nicht modifizierten Bereichen der Siliziumoberfläche wurde in Abhängigkeit der Form (Höhe und Breite) des LAO-Musters beobachtet. Als Ursache für die selektive Anordnung der Cluster wurde die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der Oberfläche diskutiert. Danach führen sowohl der topografische Kontrast als auch die unterschiedliche chemische Beschaffenheit der  $\text{SiO}_x$ -Nanostrukturen zu einer lokalen Reduktion der Benetzbarkeit. Das Lösungsmittel reißt an den Strukturen auf und deponiert das organische Material ausschließlich auf den nicht modifizierten Bereichen der Si-Oberfläche. Das LAO-Verfahren konnte außerdem erfolgreich für die Strukturierung von H-terminierten Diamantoberflächen angewendet werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden erstmalig gepulste EDMR-Messungen an  $C_{60}$  Filmen durchgeführt. Alle Experimente fanden unter Raumtemperaturbedingungen statt, die Filme wurden während der Messungen kontinuierlich beleuchtet. Es wurde eine Resonanz bei einem g-Faktor von  $2,0018(5)$  und einer minimalen Halbwertsbreite von  $0,3 \text{ mT}$  beobachtet. Ein zweiter sehr viel breiterer Peak bei dem gleichen g-Faktor tauchte ausschließlich bei Messungen mit schwachen  $B_1$ -Feldern auf. Durch Integration des, auf einem spinabhängigen Rekombinationsprozess beruhenden, EDMR-Signals wurde die Anzahl der zum Signal beitragenden Ladungsträger zu etwa  $10^4$  abgeschätzt. Damit sind die Messungen um mehrere Größenordnungen empfindlicher als mit konventionellen ESR-Methoden erreichbar ist. Es konnten Rabioszillationen gemessen werden, die das erwartete Verhalten eines  $S = \frac{1}{2}$  Spins widerspiegeln. Damit konnte die Messung und Kontrolle des kohärenten Verhaltens von Spins bei Raumtemperatur mit der EDMR-Methode demonstriert werden. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Voraussagen aus dem von C. Boehme entwickelten dynamischen Modell zur spinabhängigen Rekombination in anorganischen Halbleitern führt auf einen Rekombinationsprozess zwischen zwei schwach gekoppelten  $S = \frac{1}{2}$  Spinpartnern. Der natürliche Ursprung der

Spinpartner wurde eingehend diskutiert. Der g-Faktor der Hauptresonanz deutet auf eine Beteiligung eines in einem paramagnetischen Defektzustand, wie z.B.  $[\text{C}_{120}\text{O}]^-$  getrappten Spins hin.

Im vierten Teil der Arbeit wurde der Aufbau eines Messplatzes zur optischen Detektion der magnetischen Resonanz (ODMR) von  $\text{NV}^-$ -Zentren in Diamant beschrieben. Wie aus der Literatur bekannt ist, eignen sich diese Defektzentren aufgrund ihrer enormen Photostabilität und hohen Quanteneffizienz sehr gut für die Einzelspindetektion. Die hohe Auflösung bis hin zu einzelnen Defektzentren von, auf einem Glassubstrat liegenden, Nanodiamanten wird durch die Kombination der ODMR-Methode mit dem Prinzip der konfokalen Mikroskopie erreicht. Die ODMR-Spektren der  $\text{NV}^-$ -Zentren aus verschiedenen Nanodiamanten zeichnen sich auch bei gleichen Messparametern durch eine große Breite von unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten, Zeeman-Aufspaltungen, Linienpositionen und Linienbreiten sowie Größen des ODMR-Effekts aus. Diese Beobachtung kann auf lokale Verzerrungen im Diamantgitter sowie unterschiedliche Ausrichtungen der Defektzentren relativ zum externen Magnetfeld  $B_0$  bzw. dem  $B_1$ -Feld der Mikrowelle zurückgeführt werden. Es wurden erste Experimente zum Nachweis dipolarer Kopplung des Elektronenspins von  $\text{N}@C_{60}$  sowie TEMPO an den Spin des  $\text{NV}^-$ -Zentrums durchgeführt. Es konnte in diesen Experimenten bisher keine zusätzliche Aufspaltung des ODMR-Signals aufgrund der Kopplung zu den externen Spins beobachtet werden. Als Ursache dafür wurde die Existenz einer Randzone der Breite  $\Delta$  um die Nanodiamanten diskutiert, welche den Abstand zwischen  $\text{NV}^-$ -Zentrum und externem Spin so stark vergrößert, dass eine durch dipolare Kopplung bewirkte Verbreiterung der Linien von uns nicht mehr aufgelöst werden kann. Der natürliche Ursprung dieser Randzone könnte eine dünne Schicht aus amorphem Kohlenstoff (oder anderen Verunreinigungen) auf der Diamantoberfläche bzw. eine thermodynamische Instabilität von  $\text{NV}^-$ -Zentren nahe der stark verzerrten Diamantoberfläche sein.

Betrachtet man die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse nochmals zusammenfassend im Hinblick auf die zwei in der Einleitung aufgeworfenen Fragestellungen für die Realisierung eines Quantencomputers aus endohedralen Fullerenen, nämlich die Erzeugung von gezielt positionierbaren eindimensionalen Fullerenketten auf Oberflächen und die Entwicklung eines Einzelspinauslesemechanismus, so ergeben sich folgende Schlussfolgerungen bzw. Vorschläge für zukünftige Experimente. In den Experimenten zur Selbstorganisation von  $\text{C}_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  auf Graphit in Kapitel 2 wurden eindimensionale Fullerenstrukturen auf einem Graphitsubstrat erzeugt. Diese sind aufgrund der trigonalen Symmetrie des Substrats in drei Vorzugsrichtungen orientiert. Zur Erzeugung beliebiger Architekturen zum Aufbau elektronischer Bauelemente ist eine weiterführende Kontrolle über den Ort der Ketten auf dem Substrat erforderlich. Dies kann durch den Einsatz von gezielt vorstrukturierten Substraten ermöglicht werden. In Kapitel 3 konnte gezeigt werden, dass sich die mit lokaler anodischer Oxidation auf Siliziumoberflächen erzeugten  $\text{SiO}_x$ -Nanostrukturen in Form eines negativen Abbildes auf die Anordnung von Fullerenen übertragen lässt. Im

Gegensatz zu den Strukturen aus Kapitel 2 liegen die Fullerene hier als einzelne Cluster anstelle von eindimensionalen zusammenhängenden Ketten vor. In zukünftigen Experimenten können beide hier verfolgten Strategien miteinander kombiniert werden. Zu untersuchen wäre, ob sich die auf Graphit beobachteten eindimensionalen  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  Ketten auch auf anderen Substraten ausbilden und wie sich ihr Wachstum durch eine Strukturierung des Substrates mit dem LAO-Prozess in bestimmte Richtungen lenken lässt.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines Auslesemechanismus für den Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen konnte mit der EDMR-Methode bereits eine Verbesserung der Empfindlichkeit um mehrere Größenordnungen gegenüber der konventionellen ESR nachgewiesen werden. Durch eine weitere Optimierung des Probedesigns (z. B. Vermeidung von spinunabhängigen Kurzschlussströmen) könnte das Signal-zu-Rausch Verhältnis noch weiter verbessert werden. Um die Methode auf endohedrale Fullerene zu übertragen müssten in zukünftigen Experimenten die Elektronenspins von  $\text{N}@C_{60}$  bzw.  $\text{P}@C_{60}$  an die Spins von paramagnetischen Zentren einer Matrix aus leerem  $C_{60}$  angekoppelt werden. Durch den Einsatz von orientiert auf eine Oberfläche aufgetragenen  $\text{N}@C_{60}\text{-}C_{60}$  Dimeren könnte eine bessere Kontrolle über den Abstand zwischen dem endohedralen Atom und dem paramagnetischen Detektorspin sowie den Kopplungswinkeln erreicht werden.

Die ODMR-Methode bietet ein sehr großes Potential für die Entwicklung eines echten Einzelspinauslesemechanismus. In zukünftigen Experimenten empfiehlt sich das Entfernen der amorphen Kohlenstoffhülle um die Diamantanokristallite durch Behandlung in starken Säuren. Eine entscheidende Vereinfachung der Experimente würde die Verwendung von hochreinen Diamantfilmen mit oberflächennah implantierten NV-Zentren, anstelle von Diamantanokristalliten mit sich bringen. Hier ließe sich der Abstand zwischen NV-Zentren und endohedralen Fullerenen sehr viel besser kontrollieren. Die Experimente zur Strukturierung von Diamantoberflächen mit lokaler anodischer Oxidation stellen einen ersten Schritt zur Erzeugung einer kontrollierten Anordnung endohedraler Fullerene auf Diamantoberflächen dar. Auf diesen Oberflächen müssten analog zu den Versuchen aus Kapitel 2 und 3 Experimente zur gezielten Anordnung von  $C_{60}$  bzw.  $C_{60}(\text{Biphenyl})_5\text{H}$  durchgeführt werden. Als eine alternative Route bietet sich eine kovalente chemische Anbindung der  $\text{N}@C_{60}$  bzw.  $\text{P}@C_{60}$  Moleküle auf den lokal oxidierten Bereichen der Diamantoberfläche an. Dies könnte nach aus der Literatur bekannten Rezepten z. B. durch eine Funktionalisierung dieser Bereiche mit Silanen mit  $\text{NH}_2$ -Endgruppen [134] und anschließender Addition von Fullerenen (aus Benzollösungen bei  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) stattfinden [119].

In dieser Arbeit wurden erste wesentliche Schritte auf dem Weg zum Quantencomputer aus endohedralen Fullerenen und zu einer molekularen Spintronik erreicht. Es wurden gezielte Anordnungen von thermolabi-

len Molekülen auf Oberflächen erzeugt. Zwei Ansätze zur hochempfindlichen Spindetektion bei Raumtemperatur wurden aufgezeigt.



# Literaturverzeichnis

- [1] S. Sanvito, A. R. Rocha, *Molecular-Spintronics: the art of driving spin through molecules*, School of Physics, Trinity College, Dublin (2006)
- [2] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 668 (2007)
- [3] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Mat.* 7, 179 (2008)
- [4] W. Harneit, *Phys. Rev. A* 65, 032322 (2002)
- [5] W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger, D. Suter, J. Twamley, *Phys. Stat. Sol. b* 233 (3), 453 (2002)
- [6] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* 63, 843 (2000)
- [7] P. Jakes, K. P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 4080 (2003)
- [8] M. Waiblinger, K. Lips, W. Harneit, A. Weidinger, E. Dietel, A. Hirsch, *Phys. Rev. B* 63, 045421 (2001), 64, 159901(E) (2001)
- [9] H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox, *The Fullerenes* (Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo, 1993)
- [10] E. I. Altman, R. J. Colton, *Surf. Sci.* 279, 49 (1992)
- [11] M.-H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park, D. C. Ralph, *Nano Lett.* 6 (9), 2014 (2006)
- [12] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes* (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2005)
- [13] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004)
- [14] D. Wouters, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2480, (2004)
- [15] N. Schuurmans, Dissertation Universität Groningen, Niederlande 2006
- [16] G. Timp, *Nanotechnology* (Springer –Verlag, New York, 1999)
- [17] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* 56 (20), 2001 (1990)
- [18] B. Goedde, N. Weiden, K.P. Dinse, in: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (Eds.), *Electronic Properties of Novel Materials ± Science and Technology of Molecular Nanostructures*, (World Scientific, Singapore, 1999)
- [19] A. L. Buchachenko, F. I. Dalidchik, S. A. Kovalevski, B. R. Shub, *Russ. Chem. Rev.* 70(7), 535 (2001)
- [20] [http://www.magnettech.de/products/miniscope\\_ms300\\_high\\_sensitivity.html](http://www.magnettech.de/products/miniscope_ms300_high_sensitivity.html)
- [21] A. Blank, C. R. Dunnam, P. P. Borbat, J. H. Freed, *Appl. Phys. Lett.* 85(22), 5430 (2004)
- [22] J. Stolze, D. Suter, *Quantum Computing – A Short Course from Theory to Experiment* (WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004)

- [23] M. Xiao, I. Martin, E. Yablonovitch, H. W. Jiang, *Nature* 430, 435 (2004)
- [24] W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* 62(21), 2535 (1989)
- [25] M. Orrit, J. Bernhard, *Phys. Rev. Lett.* 65(21), 2716 (1990)
- [26] J. Köhler, J. A. J. M. Disselhorst, M. C. J. M. Donckers, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, W. E. Moerner, *Nature* 363, 242 (1993)
- [27] J. Wrachtrup, C. Borczykowski, J. Bernard, M. Orrit, R. Brown, *Nature* 363, 244 (1993)
- [28] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczykowski, *Science* 276, 2012 (1997)
- [29] F. Jelezko, J. Wrachtrup, *phys. stat. sol. (a)* 203, 3207 (2006)
- [30] F. Jelezko, C. Tietz, A. Gruber, I. Popa, A. Nizovtsev, S. Kilin, J. Wrachtrup, *Single Mol.* 2 (4), 255 (2001)
- [31] A.G. Avent, P.R. Birkett, J.D. Crane, A.D. Darwish, G.J. Langley, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1463 (1994)
- [32] M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 12850 (1996)
- [33] W. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* 419, 702 (2002)
- [34] W. Sawamura, H. Iikura, T. Ohama, U.E. Hackler, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* 599, 32-36 (2000)
- [35] Y. Matsuo, A. Muramatsuo, R. Hamasaki, N. Mizoshita, T. Kato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 432 (2004)
- [36] C.S. Sundar, A. Bharathi, Y. Hariharan, J. Janaki, V. Sankara Sastry, T.S. Radhakrishnan, *Solid State Communications* 84 (8) 823-826 (1992)
- [37] M. Waiblinger, *Dissertation Universität Konstanz* (2000)
- [38] K.-P. Dinse, H. Käss, C. Knapp, N. Weiden, *Carbon* 38, 1635 (2000)
- [39] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruss, K. -P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 2432 (1999)
- [40] B. Goedde, M. Waiblinger, P. Jakes, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* 334, 12 (2001)
- [41] J. Zhang, J. J. L. Morton, M. R. Sambrook, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, *Chem. Phys. Lett.* 432, 523 (2006)
- [42] T.A. Murphy, Th. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* 77, 1075 (1996)
- [43] M. Calleja, J. Anguita, R. Garcia, K. Birkelund, F. Pérez –Murano, J. A. Dagata, *Nanotechnology* 10, 34 (1998)
- [44] H.C. Day, D.R. Alee, *Appl. Phys. Lett.* 62, 2691 (1993)
- [45] E.S. Snow, P.M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* 64 (15), 1932 (1994)
- [46] D. Stiévenard, P. A. Fontaine, E. Dubios, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3272 (1997)
- [47] P. Avouris, R. Martel, T. Hertel, R. Sandstrom, *Appl. Phys. A* 66, S659 (1998)
- [48] X. Hu, T. Guo, X. Fu, X. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 217, 34 (2003)
- [49] N. Clement, D. Tonneau, B. Gely, H. Dallaporta, V. Safarov, J. Gautier, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21(6), 2348 (2003)

- [50] E. S. Snow, W. H. Juan, S. W. Pang, P. M. Campbell, Appl. Phys. Lett. 66 (14), 1729 (1995)
- [51] A. Orians, C. B. Clemons, D. Golovaty, G. W. Young, Surf. Sci. 600, 3297 (2006)
- [52] P. A. Fontaine, E. Dubois, D. Stiévenard, J. Appl. Phys 84 (4), 1776 (1998)
- [53] E. Dubois, J. L. Bubendorff, J. Appl. Phys. 87 (11), 8148
- [54] F. Pérez –Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, J. A. Dagata, Appl. Phys. Lett. 75 (2), 199 (1999)
- [55] L. Ley, T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2845 (1996)
- [56] J. A. Dagata, F. Perez –Murano, G. Abadal, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. 76 (19), 2710 (2000)
- [57] S. Djurkovic, C. B. Clemons, D. Golovaty, G. W. Young, Surf. Sci. 601 5340, (2007)
- [58] J.A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett, C.J. Evans, J.Schneir, H.H. Harary, Appl. Phys. Lett. 57, 2437 (1990)
- [59] H. Sugimura, N. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. 66 (11), 1430 (1995)
- [60] E.S. Snow, P.M. Campbell, M. Twigg, F.K. Perkins, Appl. Phys. Lett. 79 (8), 1109 (2001)
- [61] E.S. Snow, P.M. Campbell, F.K. Perkins, Appl. Phys. Lett. 75 (10), 1476 (1999)
- [62] H. Sugimura, N. Nakagiri, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (11), L 698 (1995)
- [63] T. Yoshinobu , J. Suzuki, H. Kurooka, W.C. Moon, H. Iwasaki, Electrochimica Acta 48, 3131 (2003)
- [64] H. Sugimura, N. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. 66 (26), 3686 (1995)
- [65] A. Inoue, T. Ishida, N. Choi, Appl. Phys. Lett. 73 (14), 1976 (1998)
- [66] W. Kern, J. Electrochem. Soc. 137 (6), 1987 (1990)
- [67] P. Allongue, C.H. Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D.D.M. Wayner, Electrochim. Acta 45, 4591 (2000)
- [68] J. B. Wang, M. Y. Lai, Y. L. Wang, Chin. J. Phys. 36 (4), 642 (1998)
- [69] <http://www.physikinstrumente.com>
- [70] M. Bussmann, S. Chandra, and J. Mostaghimia, Physics of Fluids, 12 (12), 3121 (2000)
- [71] D. R. McCamey, H. Huebl, M. S. Brandt, W. D. Hutchison, J. C. McCallum, R.G. Clark, A. R. Hamilton, Appl. Phys. Lett. 89, 182115 (2006)
- [72] C. Boehme, Dissertation Philipps-Universität Marburg 2002
- [73] C. Boehme, K. Lips, Phys. Rev. B 68, 245105 (2003)
- [74] R. Maxwell, A. Honig, Phys. Rev. Lett. 17, 188 (1966)
- [75] D. J. Lepine, Phys. Rev. B 6, 436 (1972)
- [76] D. Kaplan, I. Solomon, N. F. Mott, J. Physique Lettres 39, L-51 (1978)
- [77] I. Hiromitsu, Y. Kaimori, M. Kitano, T. Ito, Phys. Rev. B. 59, 2151 (1999)
- [78] W. Krätschmer, H. Schuster, *Von Fuller bis zu Fullerenen* (Vieweg Friedr. + Sohn Ver 1996)
- [79] G. Gensterblum, J. J. Oireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, J. P. Vigneron, Ph.Lambin, A. A. Lucas, Phys. Rev. Lett. 67, 2171 (1991)

- [80] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 68, (1992), 3924
- [81] A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao, R. L. Meng and P. H. Hor, *Phys. Rev. B* 47, 10873 (1993)
- [82] R. Könenkamp, G. Priebe, B. Pietzak, *Phys. Rev. B* 60, 11804 (1999)
- [83] A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao, R. L. Meng, P. H. Hor, *Phys. Rev. B* 47(16), 10873 (1993)
- [84] C. R. Stanciu, Dissertation, Freie Universität Berlin
- [85] S.M. Brandt, Dissertation Universität Stuttgart 1992
- [86] S. G. Kukulich, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* 182, 263 (1991)
- [87] D. Dubois, K.M. Kadsih, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4364 (1991)
- [88] P. J. Krusic, E. Wassermann, B. A. Parkinson, B. Malone, E. R. Holler, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 6274 (1991)
- [89] P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, A. K. Sudgen, *J. Phys. Chem.* 95, 7117 (1991)
- [90] M. A. Greaney, S. M. Gorun, *J. Phys. Chem.* 95, 7142 (1991)
- [91] T. Eickelkamp, S. Roth and M. Mehring, *Mol. Phys.* 95 (5), 967 (1998)
- [92] I. Hiromitsu, Y. Kaimori, M. Kitano, T. Ito, *Phys. Rev. B* 59, 2151 (1999)
- [93] I. Hiromitsu, M. Kitano, R. Shinto, T. Ito, *Synthetic Metals* 121, 1539 (2001)
- [94] L. Ma, J. Ouyang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4786 (2004)
- [95] F.C. Krebs, K. Norrman, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 15, 697 (2007)
- [96] C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* 100, 1075 (2000)
- [97] P. Paul, K.-C. Kim, D. Sun, P. D.W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 4394 (2002)
- [98] A. L. Balch, D. A. Costa, W. R. Fawcett, K. Winkler, *J. Phys. Chem.* 100, 4823 (1996)
- [99] F. Bitter, *Phys. Rev.* 76(6), 833 (1949)
- [100] J. Brossel, F. Bitter, *Phys. Rev.* 86(3), 308 (1952)
- [101] S. Geschwind, R. J. Collins, A.L. Schawlow, *Phys. Rev. Lett.* 3(12), 545 (1959)
- [102] M. Sharnoff, *J. Chem. Phys.* 46, 3263 (1967)
- [103] A. L. Kwiram, *Chem. Phys. Lett.* 1, 272 (1967)
- [104] J. Schmidt, J. H. Van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 2(8), 640 (1968)
- [105] O. A. Anisimov, V. M. Grigoryants, V. K. Molchanov, Yu. N. Molin, *Chem. Phys. Lett.* 66(2), 265 (1979)
- [106] J. Klein, R. Voltz, *Phys. Rev. Lett.* 36, 1214 (1976)
- [107] V. Weis, K. Möbius, T. Prisner, *J. Magn. Reson.* 131, 17 (1998)
- [108] K. L. Purvis, S. P. Wiemelt, T. Maras, M. Blue, V. Melkonian, P. D. Ashby, S. A. Riley, L. S. Fifield, K. A. Martin, A. M. Nishimura, *J. Lumin.* 71, 199 (1997)
- [109] B. M. Tadjikov, A. V. Astashkin, Y. Sakaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 283, 179 (1998)
- [110] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* 176, 51 (1955)
- [111] T. L. Wee, Y. K. Tzeng, C. C. Han, H. C. Chang, W. Fann, J. H. Hsu, K. M. Chen, Y. C. Yu, *J. Phys. Chem. A* 111, 9379 (2007)

- [112] F. Jelezko, J. Wrachtrup, *J. Phys.: Condens Matter* 16, R1089 (2004)
- [113] A. A. Kaplyanskii, *Optica Spectrosk.* 16, 602 (1964)
- [114] Y. Mita, *Phys. Rev. B.* 53(17), 11360 (1996)
- [115] G Davies, *Nature* 269, 498 (1977)
- [116] A. T. Collins, M. F. Thomaz, M. I. B. Jorge, *J. Phys.C: Solid State Phys.* 16, 2177 (1983)
- [117] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, P. Weinfurter, *Physical Review Letters* 85, 290 (2000)
- [118] R. Brouri, A. Beveratos, J. P. Poizat, P. Grangier, *Physical Review A* 62, 0683171-1 (2000)
- [119] A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, J. Steg, *J. Mater. Chem.* 16, 2322 (2006)
- [120] A. Dräbenstedt, Dissertation TU Chemnitz 1999
- [121] D. A. Redman, S. Brown, R.H. Sands, S. C. Rand, *Phys. Rev. Lett.* 67(24), 3420–3423 (1991)
- [122] J. Wrachtrup, F. Jelezko, *J. Phys. Cond. Matt.* 18, S807 (2006)
- [123] I. Popa, Dissertation Universität Stuttgart 2006
- [124] T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa, C. Wittmann, P. Neumann, F. Jelezko, J. R. Rabeau, N. Stavrias, A.D. Greentree, S. Prawer, J. Meijer, J. Twamley, P. R. Hemmer, J. Wrachtrup, *Nature Physics* 2 (2006) 408
- [125] B. Naydenov, C. Spudat, W. Harneit, H. I. Suess, J. Hulliger, J. Nuss, M. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* 424, 327 (2006)
- [126] M. Minsky, *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*, *Scanning* 10 (1988) 128–38
- [127] R. H. Webb, *Rep. Prog. Phys.* 59, 427 (1996)
- [128] W.P. Ambrose, Th. Basche, W.E. Moerner, *J. Chem. Phys.* 95, 7150 (1991)
- [129] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, J.-F. Roch, *Physica B* 376 – 377 (2006) 926 – 929
- [130] I. Popa, T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Phys. Rev. B* 70, 201203(R) (2004)
- [131] V.A. Pushkarchuk, S. Ya. Kilin, A.P. Nitzovtsev, A. L. Pushkarchuk, V.E. Borisenko, C. von Borzyskowski, A.B. Filonov, *Optics and Spectroscopy* 99 (2), 245 (2005)
- [132] A. Goto, J. C. Scaiano, L. Maretti, *Photochem. Photobiol. Sci.* 6, 833 (2007)
- [133] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Appl. Phys. Lett.* 87, 261909 (2005)
- [134] K. Chen, W. B. Caldwell, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1193 (1993)
- [135] M. Kasu, K. Ueda, Y. Yamauchi, A. Tallaire, T. Makimoto, *Diamond and Relat. Mater.* 16, 1010 (2007)
- [136] T. Ando, M. Nishitani –Gamo, R. E. Rawles, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, *Diamond and Relat. Mater.* 5, 1136 (1996)
- [137] T. Tsubota, S. Ida, O. Hirabayashi, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3881 (2002)
- [138] Y. Ikeda, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Taniguchi, Y. Fujiwara, *Diamond and Relat. Mater.* 7, 830 (1998)
- [139] J. B. Cui, J. Ristein, L. Ley, *Phys. Rev. B* 59 (8), 5847 (1999)

- [140] F. J. Himpsel, D.E. Eastman, J.F. van der Veen, J. Vac. Sci. Technol. 17, 1085 (1980)
- [141] M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H. Umezawa, H. Kawarada, Appl. Surf. Sci. 159-160, 578 (2000)
- [142] T. Kondo, M. Yanagisawa, L. Jiang, D. A. Tryk, A. Fujishima, Diamond and Relat. Mater. 11, 1788 (2002)
- [143] B. Rezek, C. Sauerer, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., 82, 3336 (2003)
- [144] C. Toma, A. Volodin, G. Bogdan, W. Deferme, K. Haenen, M. Nesladek, C. Van Haesendonck, phys. stat. sol. (a), 204 (9), 2920 (2007)
- [145] M. Tachiki, Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, H. Kanazawa, T. Banno, K. S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada, Surf. Sci. 581, 207 (2005)
- [146] M. Tachiki, T. Fukuda, K. Sugata, H. Seo, H. Umezawa, H. Kawarada, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4631 (2000)
- [147] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theorie and Practical Applications*, McGraw-Hill New York (1972)
- [148] S. Schäfer, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2006)
- [149] C. Oelmüller, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2007)

# Publikationen

K. Huebener, R. S. Schoenfeld, J. Kniepert, C. Oelmueller, W. Harneit, "ODMR of NV centers in nano-diamonds covered with N@C<sub>60</sub>", Solid State Sciences (2008), Manuscript wurde eingereicht

S. Schaefer, K. Huebener, W. Harneit, C. Boehme, K. Fostiropoulos, H. Angermann, J. Rappich, J. Behrends, K. Lips, „Thin film engineering for N@C<sub>60</sub> quantum computers: Spin detection and device patterning approaches“, Solid State Sciences (2008), wird veröffentlicht

H. Angermann, L. Korte, J. Rappich, E. Conrad, I. Sieber, M. Schmidt, K. Huebener, J. Hauschild, „Optimisation of electronic interface properties of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells by wet-chemical surface pre-treatment“, Thin Solid Films 516, 6775 (2008)

H. Angermann, J. Rappich, I. Sieber, K. Huebener, J. Hauschild, „Smoothing and passivation of special Si(111) substrates: studied by SPV, PL, AFM and SEM measurements“, Anal. Bioanal. Chem. 390, 1463 (2008)

H. Angermann, J. Rappich, L. Korte, I. Sieber, E. Conrad, M. Schmidt, K. Huebener, J. Polte, J. Hauschild, „Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrates for solar cell application“, Appl. Surf. Sci. 254, 3615 (2008)

W. Harneit, K. Huebener, B. Naydenov, S. Schaefer, M. Scheloske, „N@C<sub>60</sub> quantum bit engineering“, Phys. Stat. Sol. (b) 244 (11), 3879 (2007)

W. Harneit, C. Boehme, S. Schaefer, K. Huebener, K. Fostiropoulos, K. Lips, "Room Temperature Electrical Detection of Spin Coherence in C<sub>60</sub>", Phys. Rev. Lett. 98, 216601 (2007)

K. Huebener, M. Scheloske, J. Hauschild, W. Harneit, G. Zehl, S. Fiechter, „AFM investigation of the formation of one-dimensional structures of C<sub>60</sub> shuttles on HOPG“, Phys. Stat. Sol. (b) 243 (13), 2990 (2006)



# Danksagung

Zum Schluss möchte ich allen ganz herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt meinem direkten Betreuer *Wolfgang Harneit*, in dessen Arbeitsgruppe die Dissertation entstanden ist. Sein unglaubliches Fachwissen, seine vielen kreativen Einfälle, seine stetige Diskussionsbereitschaft sowie sein Talent auch in Durststrecken die richtigen motivierenden Worte zu finden, haben die Arbeit stets vorangetrieben.

*Prof. R. Bittl* danke ich für die Bereiterklärung zur Erstellung eines Gutachtens sowie die hervorragende Kooperation mit seiner Arbeitsgruppe beim Aufbau des ODMR-Messplatzes. Ohne die vielen teuren Leihgaben wäre der Aufbau dieses Messplatzes nicht möglich gewesen.

*Prof. M. Ch. Lux-Steiner* möchte ich für die Aufnahme in ihre Abteilung sowie die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Die Arbeit hat an vielen Stellen sehr von der Kooperationen mit dem Hahn-Meitner Institut profitiert. Vielen Dank auch für die wertvollen Hinweise vor allem in der Endphase des Zusammenschreibens.

Weiterer ganz herzlicher Dank gilt *allen Mitgliedern der AG Harneit* für die vielen anregenden Diskussionen und die stets angenehme Arbeitsatmosphäre:

- *Michael Scheloske* für die fachliche Hilfe in allen chemischen Fragen sowie die tatkräftige Unterstützung bei der Materialpräparation ( $N@C_{60}$ ) und vor allem bei der Synthese der Fullerenaddukte sowie das Korrekturlesen
- *Jens Hauschild* für die fachliche Unterstützung bei der Rasterkraftmikroskopie und die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen
- *Jörg Polte* für die Anfertigung der AFM-Bilder aus den Abbildungen 31 und 32 in Kapitel 3
- *Sebastian Schäfer* für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Durchführung und Auswertung der EDMR-Experimente an  $C_{60}$  sowie die vielen fachlichen Diskussionen, das Korrekturlesen und die unerschöpfliche Begeisterung
- *Christoph Oelmüller* für die sehr gute Zusammenarbeit beim Aufbau des ODMR-Messplatzes, vor allem für die meisterhafte und selbstständige Programmierung aller Mess- und Steuerprogramme
- *Juliane Kniepert und Simon Schönfeld* für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei den ODMR-Kopplungsexperimenten, die fachlichen Diskussionen und die aufgebrachte Geduld und gute Laune bei den ODMR-Messungen zu später Stunde (in den Ruhezeiten der Großbaustelle vor unserem Fenster)

- *Rainer Döring* für das unglaubliche Geschick zu jeder technischen Frage umgehend eine Lösung zu finden und diese fachmännisch umzusetzen.
- *Olga Bäßler* für die Bereitstellung von mühsam präpariertem N@C<sub>60</sub> – Material (Aufreinigung und Anreicherung) in Zusammenarbeit mit *Rainer Döring* (Implantation)

*Marc Brecht, Jana Nieder* und *Volker Radics* aus der SMS-Gruppe der AG Bittl für erste spannende Einblicke in das Gebiet der Einzelmolekülspektroskopie sowie die umfangreiche materielle und fachliche Unterstützung beim Aufbau des ODMR-Messplatzes. An dieser Stelle sei auch *Fedor Jelezko* von der Universität Stuttgart gedankt, der ebenfalls entscheidende Ratschläge zum Aufbau des ODMR-Messplatzes lieferte und uns mit seinem unglaublichen Fachwissen und experimentellen Geschick weiterhelfen konnte.

*Christoph Böhme, Klaus Lips* und *Jan Behrends* danke ich für die Möglichkeit gepulste EDMR-Messungen in der Abteilung SE1 des Hahn-Meitner-Institutes durchführen zu können. Außerdem vielen Dank für die fachliche Einführung in die Methode der EDMR und die vielen anregenden Diskussionen.

Weitere Unterstützung bei der Materialpräparation (EDMR-Proben, Präparation der Diamantoberflächen, Präparation der Siliziumoberflächen) bekam ich aus dem Hahn-Meitner-Institut von der *Arbeitsgruppe von Konstantinos Fostiropoulos* (SE2) und außerdem von *Heike Angermann* (SE1), *Kerstin Jacob* (SE1), *Martin Muske* (SE1), *Michael Kirsch* (SE2) und *Abdelkrim Chemseddine* (SE4). Dafür vielen herzlichen Dank!

Außerdem danke ich *Ferdinand Streicher* (SE2) für die KPFM-Messungen an Diamant, *Sebastian Fiechter* (SE5) und *Gerald Zehl* (SE5) für die TG-Analyse und *Ursula Ostwald* (Institut für Chemie und Biochemie - Organische Chemie der FU Berlin) für die Aufnahme des Massenspektrums der Fullerenaddukte sowie *Konstantinos Fostiropoulos* (SE2) für die Einweisung in das IR-Spektrometer und anregende fachliche Diskussionen.

Abschließend vielen Dank an *Thomas Witte* für die kontinuierliche Versorgung mit neuer Energie und guter Laune, die Geduld und das Managen aller nicht diese Arbeit betreffenden Dinge in den letzten Monaten.

# Kurzfassung der experimentellen Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Fragestellungen im Hinblick auf die Entwicklung eines Quantencomputers aus endohedralen Fullerenen bearbeitet. Zum einen wurden Möglichkeiten einer gezielten Anordnung der thermolabilen endohedralen Fullerene  $N@C_{60}$  bzw.  $P@C_{60}$  auf Oberflächen untersucht. Zum anderen wurden Experimente zur Entwicklung eines Ausleseverfahrens für einzelne molekulare Elektronenspins durchgeführt.

Im Mittelpunkt des ersten Teils dieser Arbeit stand ein mit dem Rasterkraftmikroskop beobachteter Selbstorganisationsprozess eines Fullerenadduktes auf Graphit. Diese Moleküle ordnen sich abhängig von der Konzentration der zur Deposition verwendeten Toloullösung entweder in Form von eindimensionalen Ketten oder in Form von langgezogenen grabenartigen Strukturen an. Die Strukturen lassen sich mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops manipulieren und anschließend stattfindende eindimensionale Wachstumsprozesse konnten mit dem AFM in situ beobachtet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die flächenselektive Deposition kleiner  $C_{60}$  Cluster auf einer mit lokaler anodischer Oxidation mit dem Rasterkraftmikroskop strukturierten Si(111)-Oberfläche untersucht. Eine bevorzugte Ablagerung der  $C_{60}$  Cluster auf den nicht modifizierten Bereichen der Siliziumoberfläche wurde in Abhängigkeit der Form (Höhe und Breite) des LAO-Musters beobachtet. Als Ursache für die selektive Anordnung der Cluster wurde die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der Oberfläche diskutiert.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden erstmalig gepulste EDMR-Messungen an  $C_{60}$  Filmen durchgeführt. Dabei wurde bei Raumtemperatur eine durch einen spinabhängigen Rekombinationsprozess hervorgerufene Hauptresonanz bei einem g-Faktor von 2,0018(5) beobachtet. Dieser g-Faktor weist auf eine Beteiligung eines, in einem paramagnetischen Defektzustand wie z.B.  $[C_{120}O]^-$  getrappten, Spins hin. Die Anzahl der zum Signal beitragenden Ladungsträger wurde zu etwa  $10^4$  abgeschätzt. Es konnten Rabioszillationen gemessen werden, die das erwartete Verhalten eines  $S = \frac{1}{2}$  Spins widerspiegeln.

Im vierten Teil der Arbeit wurde der Aufbau eines Messplatzes zur ODMR an NV-Zentren in Diamant beschrieben. Die ODMR-Spektren der NV<sup>-</sup>-Zentren aus verschiedenen Nanodiamanten zeichnen sich auch bei gleichen Messparametern durch eine große Breite von unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten, Zeeman-Aufspaltungen, Linienpositionen und Linienbreiten sowie Größen des ODMR-Effekts aus. Es wurden erste Experimente zum Nachweis dipolarer Kopplung des Elektronenspins von  $N@C_{60}$  sowie TEMPO an den Spin des NV-Zentrums durchgeführt, jedoch konnte in diesen Experimenten bisher keine zusätzliche Aufspaltung des ODMR-Signals beobachtet werden.

