

## 4. Die spektroskopische Charakterisierung endohedraler Fullerschichten

### 4.1 Theoretische Betrachtungen zur Struktur endohedraler Alkali-Fullerene

Die Struktur endohedraler Fullere wurde von vielen Arbeitsgruppen theoretisch untersucht.

Rechnungen zeigen, daß bei endohedralen Metallen zusätzliche Stabilität gewonnen wird, wenn das Metall aus der Mitte verschoben wird. Die Hauptursache hierfür liegt in der Polarisation der elektronischen Schale, die üblicherweise über den gesamten Fullerenkäfig delokalisiert ist (Kapitel 2.6). Es wurde ein großes permanentes Dipolmoment berechnet, das sich in Abwesenheit von externen Feldern eventuell aufgrund der Rotation des Metalls zu Null mittelt [CRC93].

Das endohedrale Potential kann mit unterschiedlichen Methoden berechnet werden, z.B. *ab initio* self-consistent-field Hartree-Fock (SCF-HF) Verfahren [CiF91, CEP91, Cio91, DBS92], local density functional (LDF) Theorie [SDW91, LiT94], semi-empirische Atom-Atom Potentialmethoden [WWP93, BGG93].

#### 4.1.1 Endohedrales Potential für Li@C<sub>60</sub>

Die wichtigsten Parameter des endohedralen Potentials sind die azentrische Verschiebung des Atoms  $R_e$  und die dadurch bewirkte Verringerung der Gesamtenergie des Moleküls ( $\Delta V$ ). Für Li@C<sub>60</sub> sind die Werte von theoretischen Untersuchungen in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Aus theoretischen Betrachtungen folgt, daß die Bewegung des Metalls zu starke Signale im fernen Infrarot führt, die empfindlich von der Masse, der Ladung des Metallatoms und auch der Höhe der Barriere abhängen. Es wäre also sehr wünschenswert FIR Spektren für verschiedene Metalle und verschiedene Fullere aufzunehmen und zu analysieren in Hinsicht auf die endohedralen Potentiale.

Tabelle 4.1

$\text{Li}@C_{60}$  Eigenschaften: azentrische Verschiebung  $R_e$ , Mulliken Ladung für Lithium  $Q$ , Höhe der Potentialbarriere  $DV$

$R_e$ (Å)	$Q$ (e)	$DV$ (eV)	Quelle
1.297		0.313	[CiF91]
1.9			[KRK93]
1.4		0.5	[DBS92]
0.2	+ 1	0.32	[WTR93]
1.30		0.408	[BGG93]
1.5	+ 0.3	0.7	[LiT94]
1.5	+ 0.6	0.48	[CFH98]

Die Dynamik des eingeschlossenen Metalls hängt auch stark von der Anisotropie des endohedralen Potentials ab. In der Literatur gibt es zwei Darstellungen des Potentials: 1) sphärisch, d.h. daß das eingeschlossene Lithium sich frei, nahe an der sphärischen Oberfläche innerhalb des Käfigs bewegt [LiT94]; 2) anisotrop, mit mehreren "Potentialtöpfen", zwischen welchen das Metall 'hüpfen' kann [HBG96a].

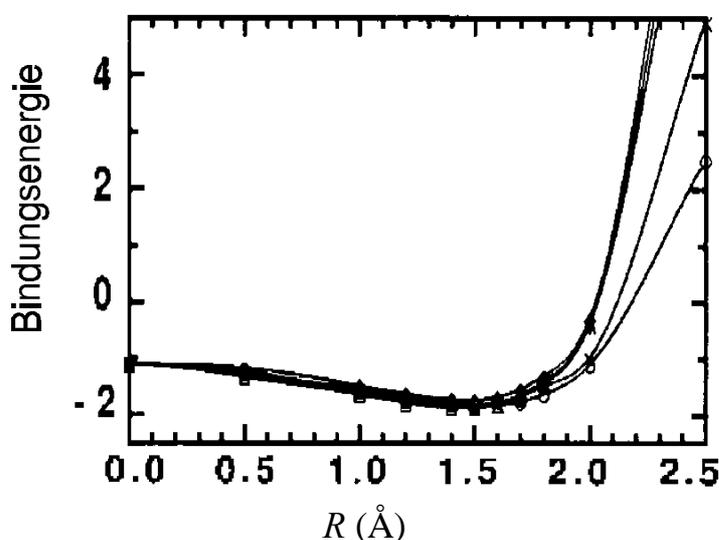


Abb. 4.1 Gerechnete Li- $C_{60}$  Bindungsenergie in  $\text{Li}@C_{60}$  als Funktion der azentrischen Verschiebung  $R$ , entnommen aus [LiT94]. Das Ergebnis ist in hochsymmetrische Richtungen, die das Zentrum des  $C_{60}$  mit C-Atomen ( $\Delta$ ), mit C-C Einfachbindungen (\*), mit Doppelbindungen ( $\blacklozenge$ ), mit dem Zentrum des Hexagons ( $\circ$ ) und mit dem Zentrum des Pentagons ( $\times$ ) verbinden, dargestellt

Li und Tomanek [LiT94] haben Bindungsenergien als Funktion der Verschiebung des eingeschlossenen Lithiums vom Zentrum des Käfigs in verschiedene Richtungen gerechnet (Abb. 4.1). Die Rechnungen zeigen, daß die Äquipotentialfläche im Energieminimum ungefähr eine Kugel mit einem Radius von 0.15 nm bildet.

Neueste Rechnungen von W. Andreoni zeigen [AnC96], daß ein hochsymmetrischer  $C_{60}$  Käfig relativ viele aber sehr flache Potentialtöpfe ausbildet, in denen sich das Atom

aufhalten kann. Das Atom wird daher mit geringer Anregungsenergie in einer raschen Bewegung im Käfig zirkulieren.

Eine andere Frage ist, in wieweit sich die Situation ändert, wenn man von der Gasphase zu Festkörpern übergeht. Oberhalb einer kritischen Temperatur ( $T \approx 250$  K) rotieren individuelle Moleküle im Fullerit frei. Die Polarisation des Fulleren durch das eingeschlossene Atom kann aber zu einer stärkeren intermolekularen Wechselwirkung führen und zu einer Behinderung der Rotation.

Zum Studium von dynamischen Effekten ist eine analytische Darstellung des Potentials nützlich. Ein einfacher Ausdruck für die effektive Wechselwirkung zwischen Metall und Fullerenkäfig, basierend auf Morse Potentialen und einem Coulombbeitrag mit gefitteten Parametern, findet man bei Dunlap et al. [DBS92] (linear combination of Gaussian-type orbital, LCGTO). Das ermittelte Potential ist eine sphärische Näherung eines ikosaedrischen Potentials, das mit einem sogenannten "Reflected-Morse" Potential  $V = D (1 - \exp [a (R - R_e)])^2$  (vgl. 4.16) beschrieben werden kann.

Abb. 4.2 stellt das Potential für  $\text{Li}@C_{60}$  dar. Dieses Potential ist zwar unphysikalisch bei  $R = 0$  nm, aber für Energieniveaus bei Raumtemperatur ist es anwendbar.

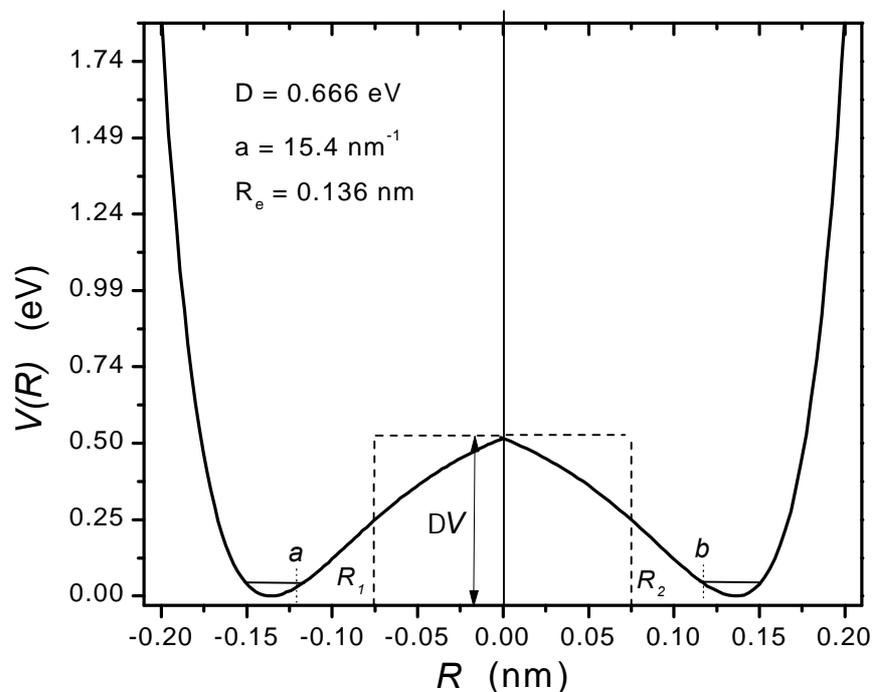


Abb. 4.2 Das endohedrale Potential für  $\text{Li}^+@C_{60}$ . Die Parameter sind [DBS92] entnommen

Allerdings beinhaltet dieses Potential gewisse Vereinfachungen und Näherungen:

1) Das Potential wurde für ein Ion im neutralen Fulleren gerechnet. Das zusätzliche Elektron im  $C_{60}^-$  befindet sich im  $t_{1u}$  (LUMO) Orbital, das keine ikosaedrische Symmetrie besitzt. Da das Elektron nur eines von 361 Elektronen ist, die die Elektronendichte des  $C_{60}$ -Käfigs bilden, wird angenommen, daß das endohedrale Potential sich nicht viel ändert.

2) Wenn das durchschnittliche Dipolmoment nicht gleich Null ist, kann das endohedrale Potential nicht mehr als sphärisch betrachtet werden. Außerdem können dann Kopplungseffekte mit Nachbardipolen einen großen Einfluß haben.

In einem solchen Potential rotiert das Lithium frei im  $R_e$ -Abstand vom Zentrum. Im Folgendem soll geklärt werden, ob das Lithium durch die Potentialbarriere im Zentrum tunneln kann. Die Transparenz der Barriere  $D$  ist:

$$D = \exp \left( \frac{-2b}{a} \int |p| dR \right); |p| = \sqrt{2M(DV-E)} \quad (4.1)$$

$E$ ,  $M$  sind die Energie und die Masse der Teilchen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist  $P = \frac{DE}{\omega}$ ,  $DE$  die Aufspaltung des Niveaus [LaL74]:

$$DE = \frac{\omega}{\rho} \exp \left( \frac{-2b}{a} \int |p| dR \right) \quad (4.2)$$

$a$  und  $b$  sind die Integralgrenzen (Abb. 4.2),  $\omega$  die Schwingungsfrequenz.

und die Tunnelzeit  $\tau$  ist

$$\tau = \frac{1}{P} = \frac{1}{2n} \exp \left( \frac{2b}{a} \int \sqrt{2M(DV-E)} dR \right) \quad (4.3)$$

Für rechteckige Potentialbarrieren kann als Näherung  $|R_1 - R_2| = DR$  (siehe Abb. 4.2) gesetzt werden. Daraus folgt:

$$\tau = \frac{1}{2n} \exp \left( \frac{2b}{a} \sqrt{2M(DV-E)} DR \right) \quad (4.4)$$

Mit  $M = 1.16 \cdot 10^{-26}$  kg ( ${}^7\text{Li}$  Masse),  $DR = 1.5 \cdot 10^{-10}$  m,  $DV = 0.5$  eV [DBS92],  $E = 0.05$  eV (Schwingungsenergie) und  $n = \omega/2\pi = 5 \cdot 10^{13}$  Hz (Schwingungsfrequenz) wird  $\tau \approx 10^{38}$  s, d.h. wenn Li nur thermische Energie hat, ist die Tunnelwahrscheinlichkeit fast Null.

## 4.2 Schwingungsspektroskopie

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR- und Raman Spektroskopie, siehe Abb. 4.3) können wichtige Informationen über die Molekülstrukturen liefern.

Durch den Vergleich mit Simulationsrechnungen für endohedrale Fullerene könnten außerdem Informationen über die Lage und den Bindungscharakter des Atoms innerhalb des Fulleren-Käfigs gewonnen werden.

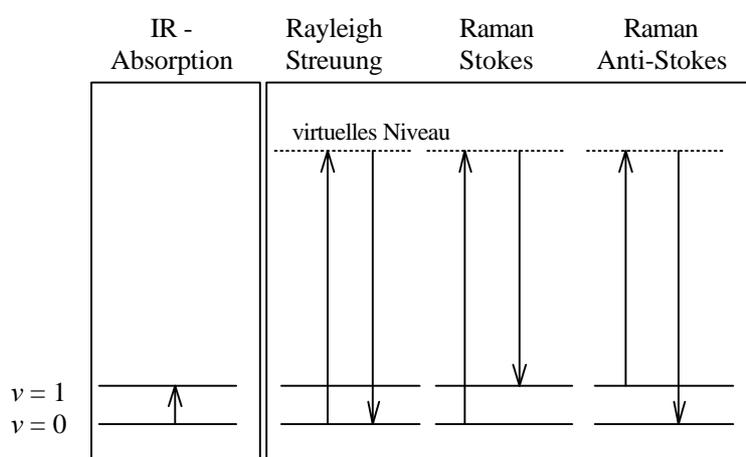


Abb. 4.3 Schematische Darstellung der Schwingungs- IR-Absorption und Schwingungs-Raman-Streuung

Die Schwingungen, die mit dem Metallatom gekoppelt sind, sollten eine Abhängigkeit von der Masse des Metalls zeigen und somit von denjenigen der Kohlenstoffatome des Fulleren-Gerüsts unterscheidbar sein. Dabei werden fundamentale Schwingungsmoden des Fulleren-Käfigs infolge des zusätzlichen Metallatoms beeinflusst.

### 4.2.1 Theoretische Grundlagen

Ein nicht-lineares Molekül mit  $N$  Atomen besitzt  $3N-6$  Schwingungsfreiheitsgrade. Die Anregung einer Molekülschwingung (oder Molekülrotation) kann durch Absorption oder Streuung von Licht am Molekül erfolgen. Entsprechend werden Schwingungs-Rotationsspektren gewöhnlich mit zwei verschiedenen Techniken gemessen: Infrarot (IR) und Raman-Spektroskopie.

### 4.2.1.1 IR-Spektroskopie

Die Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld und der Elektronenhülle des Moleküls erfolgt bei der IR-Absorption mit einem sich während der Schwingung entlang der Normalkoordinate  $dQ$  ändernden Dipolmoment:

$$d\mu = edQ \quad (4.5)$$

$\mu$  kann einen permanenten ( $\mu_0$ ) und einen durch die Schwingung induzierten Anteil haben. In linearer Näherung hängt das Dipolmoment also von der Auslenkung  $q$  ab:

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 q \quad (4.6)$$

Dies führt bei einem Übergang vom Schwingungsgrundzustand  $u$  in den ersten angeregten Zustand  $u'$  zu dem Übergangsdipolmoment:

$$\langle u_k | \mu | u'_k \rangle = \mu_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{u_k}^* \psi_{u'_k} dQ_k + \left( \frac{d\mu}{dQ_k} \right)_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{u_k}^* Q_k \psi_{u'_k} dQ_k \quad (4.7)$$

mit  $dQ_k$  als Auslenkung entlang der Normalkoordinate der  $k$ -ten Schwingungsmode.  $\mu_0$  und  $\left( \frac{d\mu}{dQ_k} \right)_0$  wurden vor das Integral gezogen, da beide konstant sind. Wegen der Orthogonalität der Wellenfunktion ist das erste Integral nur ungleich Null, wenn  $u_k = u'_k$  ist, wenn also kein Schwingungsübergang stattfindet. Der zweite Term ist nur ungleich Null, wenn das Integral über  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{u_k}^* \psi_{u'_k} Q_k$ , also der Erwartungswert von  $Q$  gerade und  $\left( \frac{d\mu}{dQ_k} \right)_0 \neq 0$  ist.

Ein Schwingungsübergang ist IR-aktiv, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert.

Eine genauere Analyse der Lösungsfunktionen des harmonischen Oszillators (Hermiteschen Polynome) und ihrer Eigenschaften führt zu der Auswahlregel:

$$\Delta u = -1 \quad (4.8)$$

In der durch unharmonische Oszillatoren beschriebenen Realität findet man anhand von schwacher Obertonabsorption eine Aufweichung dieser Regel.

Der Absorptionskoeffizient ist

$$A(\omega) = \frac{\rho r W}{3 \epsilon_0 c} (1 - e^{-\beta \cdot \omega}) \sum_{u u'} P_u |M_{u u'}|^2 \delta(\omega_{u u'} - \omega) \quad (4.9)$$

mit  $r$  : molekulare Dichte,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  : Boltzmann Konstante, und  $T$  : absolute Temperatur,  $\omega_{u u'} = \omega_{u'} - \omega_u$  mit  $\omega_u = \frac{E_u}{\hbar}$ ;  $P_u$  : die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System im Zustand  $u$  befindet,  $M_{u u'}$  : Übergangsdipolmoment (Gl. 4.7).

### 4.2.1.2 Raman-Spektroskopie

Durch die Wechselwirkung des Lichts mit der polarisierbaren Elektronenhülle des Moleküls kann ein Dipolmoment  $\mu$  induziert werden:

$$\mu_{ind} = a E \quad (4.10)$$

mit  $E$  als elektrisches Feld einer monochromatischen, linear polarisierten Welle.

Besitzt das Molekül eine anisotrope Polarisierbarkeit, dann ist  $a$  ein Tensor. Die Polarisierbarkeit ist eine Funktion der Normalkoordinate  $Q_k$  und kann in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$a_k = a_0 + a_k' Q_k + \text{höhere Terme} \quad (4.11)$$

mit

$$a_k' = \left( \frac{da}{dQ_k} \right)_0 \quad (4.12)$$

Die Zeitabhängigkeit einer harmonischen Schwingung der  $k$ -ten Normalkoordinate ist gegeben durch:

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \phi_k), \quad (4.13)$$

wobei  $\omega_k$  die Kreisfrequenz,  $t$  die Zeit und  $\phi_k$  der Phasenfaktor ist. Das elektrische Feld einer monochromatischen, linear polarisierten Welle ist:

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t), \quad (4.14)$$

dann gilt unter Vernachlässigung höherer Terme in Gl 4.11 und mit Hilfe einer trigonometrischen Identität:

$$\mu_{ind}(t) = a_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} a_k' E_0 Q_{k_0} \cos((\omega_0 - \omega_k)t + \phi_k) \quad (4.15)$$

Die erste der drei Frequenzkomponenten des induzierten Dipols,  $\mu(\omega_0)$ , führt zur Rayleigh-Streuung.  $\mu(\omega_0 - \omega_k)$  führt zur Stokes-Raman-Streuung und  $\mu(\omega_0 + \omega_k)$  zur Anti-Stokes-Raman-Streuung (Abb. 4.3).

Raman-Streuung findet nur dann statt, wenn

$$a_k \neq 0$$

ist, d.h., ein Schwingungsübergang ist Raman-aktiv, wenn sich mindestens eine Komponente des Polarisierbarkeitstensors während der Schwingung ändert.

Quantenmechanisch ergibt sich unter Annahme des harmonischen Oszillators die Auswahlregel  $\Delta U = \pm 1$  für einen Schwingungsübergang. Abweichungen davon sind durch die Anharmonizität gegeben, was zu schwachen Schwingungsübergängen mit  $\Delta U = \pm 2, \pm 3$  führt.

Fundamentale Übergänge finden vom Schwingungsgrundzustand ( $u_k = 0$ ) in den ersten angeregten Zustand ( $u_k' = 1$ ) statt. Ob diese Übergänge nun Raman- oder IR-aktiv sind kann durch eine Symmetrieanalyse entschieden werden. Dabei werden die entsprechenden Wellenfunktionen unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrie unter Verwendung von Charaktertafeln auf ihre Symmetrieeigenschaften hin untersucht. Aus gruppentheoretischen Überlegungen läßt sich ableiten, daß sich in einem Molekül mit Inversionsymmetrie, wie  $C_{60}$ , fundamentale Raman-aktive und fundamentale IR-aktive Schwingungsübergänge gegenseitig ausschließen.

#### 4.2.1.3 Zweiatomige Moleküle

Nach *ab initio* Methoden (siehe 4.1) ist das endohedrale Potential fast isotrop. Für  $Li@C_{60}$  kann es in erster Näherung mit einem "reflected-Morse" Potential dargestellt werden, und die Schwingungen des eingeschlossenen Ions werden zu denen des 3D Oszillators reduziert und die entsprechenden Spektren zu Spektren des effektiven zweiatomigen Moleküls.

Die Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls kann mit einem empirischen Ansatz, dem sog. Morse-Potential, der mit der Erfahrung gut übereinstimmt, beschrieben werden:

$$V = D (1 - \exp [-a (R - R_e)])^2 \quad (4.16)$$

Hierin ist  $R_e$  der Gleichgewichtsabstand,  $D$  die Dissoziationsenergie und  $a$  eine für das betreffende Molekül spezifische Größe

$$a = (m / 2D)^{1/2} \omega_e \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (4.17)$$

in die die reduzierte Masse  $m$  und die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators  $\omega_e$  eingehen. Der Index  $e$  steht für *equilibrium*.

Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit Morse-Potential sind die Energieterme des anharmonischen Oszillators, die in guter Näherung lauten

$$E_{uib} = \omega_e(u + 1/2) - x_e \omega_e(u + 1/2)^2 \quad (4.18)$$

$x_e$  ist die Anharmonizitätskonstante, die durch den Ausdruck

$$x_e = \frac{\omega_e}{4D} \quad (4.19)$$

definiert ist.

Zu jedem Schwingungsniveau gibt es viele Rotationsniveaus. Das Modell des starren Rotators führt zu folgendem Ausdruck für die Rotationsenergien:

$$E_{rot} = B_e l(l + 1) \quad (4.20)$$

mit  $B_e = \hbar^2 / 2mR_e^2$

Wegen der Kopplung zwischen Schwingung und Rotation wird die Rotationskonstante  $B$  und ebenso die durch die Zentrifugalkraft bedingte Dehnung beim anharmonischen Oszillator von der Schwingungsquantenzahl  $u$  abhängig. Man beschreibt dieses Verhalten durch den Term

$$- , D [l(l + 1)]^2 - , a_e (u + 1/2) l(l + 1) \quad (4.21)$$

Unter Berücksichtigung der Anharmonizität und der Kopplung von Schwingung und Rotation wird folgender Ausdruck für die Rotationsschwingungs-Energie erhalten:

$$E_{nl} = , \omega_e(u + 1/2) - x_e , \omega_e(u + 1/2)^2 + , B_e l(l + 1) - , D_e [l(l + 1)]^2 - , a_e (u + 1/2) l(l + 1) \quad (4.22)$$

mit  $\omega_e = a(2D/M)^{1/2}$ ,  $x_e = , \omega_e/4D$ ,  $B_e = , /2mr_e^2$ ,  $D_e = 4B_e^3/\omega_e^2$  und  $a_e = -6(x_e B_e^3/\omega_e)^{1/2} - 6 B_e^2/\omega_e$ .

Die Auswahlregeln für zweiatomige Moleküle sind für IR

$$\Delta u = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta l = \pm 1$$

Rotationsschwingungsbanden besteht aus verschiedenen Zweigen. Für die Quantenzahländerung  $\Delta l = -1$  erscheinen die Rotationslinien bei niedrigeren Frequenzen, diese Linien werden als *P*-Zweig bezeichnet. Der *R*-Zweig umfaßt die höherfrequenten Linien für die Übergänge mit  $\Delta l = +1$ . Die Schwingungsanregung ohne Änderung des Rotationszustands (*Q*-Zweig,  $\Delta l = 0$ ) ist im IR-Spektrum nicht beobachtbar. Sie ist jedoch im Raman-Spektrum zu beobachten, für welches die Auswahlregeln  $\Delta u = \pm 1$ ;  $\Delta l = 0$  und  $\Delta l = \pm 2$  gilt ( $\Delta l = -2$ : *O*-Zweig;  $\Delta l = +2$ : *S*-Zweig).

### Festkörper-Schwingungsspektroskopie

Im Festkörper sind zusätzliche Wechselwirkungen mit der Umgebung möglich, die zur Verbreiterung der Moden beitragen. Ein weiteres Problem sind sogenannte Fermi-Resonanzen, die sowohl im festen Zustand als auch im freien Molekül auftreten können. Als Fermi-Resonanz bezeichnet man das Mischen von fundamentalen Schwingungsübergängen mit Kombinations- oder Obertonschwingungen gleichen Symmetrietyps, deren Energien sich nur geringfügig unterscheiden.

Bei  $C_{60}$ -Schichten ist eine detaillierte Zuordnung der Schwingungsmoden noch möglich, aber schon bei  $C_{70}$  wird dies schwierig [DDE96].

## 4.2.2 Simulation von Schwingungsspektren

Während der Bewegung des Alkalimetall-Atoms innerhalb des  $C_{60}$ -Käfigs ändert sich das Dipolmoment des Moleküls, die dadurch aufgetretenen Schwingungs- und Rotationsübergänge sind IR-aktiv.

Für  $Li@C_{60}$  sind die Parameter des "Reflected-Morse" Potentials in Tabelle 4.2 aufgelistet. Tabelle 4.3 zeigt die entsprechende Rotationschwingungskonstanten. Die Gleichungen für die Berechnung der Konstanten sind in Kapitel 4.2.1.3 erläutert.

Tabelle 4.2. Parameter des "reflected Morse" Potentials für  $Li@C_{60}$

	Dunlap et al. [DBS92]	Tomanek et al. [LiT94]
$D$	$5372 \text{ cm}^{-1}$	$7000 \text{ cm}^{-1}$
$a$	$15.4 \text{ nm}^{-1}$	$(15.4 \text{ nm}^{-1})^*$
$R_e$	$0.136 \text{ nm}$	$0.15 \text{ nm}$

\* der Parameter wurde von [DBS92] übernommen

Tabelle 4.3 Rotationsschwingungskonstanten für  $Li^+@C_{60}$

	mit [DBS92] Parameter	mit [LiT94] Parameter
$\omega_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	352	402
$x_e$	0.0164	0.0144
$B_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	0.6133	1.0903
$D_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$7.44 \cdot 10^{-6}$	$3.21 \cdot 10^{-5}$
$a_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	-0.0261	-0.0586

Die Rotationsschwingungsspektren haben Josling et al. [JYG93, JGG93] mit dem Dunlap Potential gerechnet. Das fundamentale Band der gerechneten Spektren entsteht durch eine rotierende Bewegung des Li-Ion im Käfig "Rolling" und durch radiale Bewegung "Rattling":

In der vorliegenden Arbeit wurden Schwingungsspektren mit verschiedenen Morse-Potentialen gerechnet. Dafür wurde die Phononenenergie aus der Differenz zwischen den Rotationsschwingungs-Energiezuständen (Gl. 4.22) unter Berücksichtigung der Auswahlregeln bestimmt (Kap. 4.2.1.3). Abb. 4.4 zeigt ein IR-Spektrum der fundamentalen Rotationschwingungsbanden bei Raumtemperatur, das mit Dunlap (a) bzw. Tomanek (b) Potentialparametern (Tab. 4.2) berechnet wurden. Zur Intensitätsberechnung wurde nur die

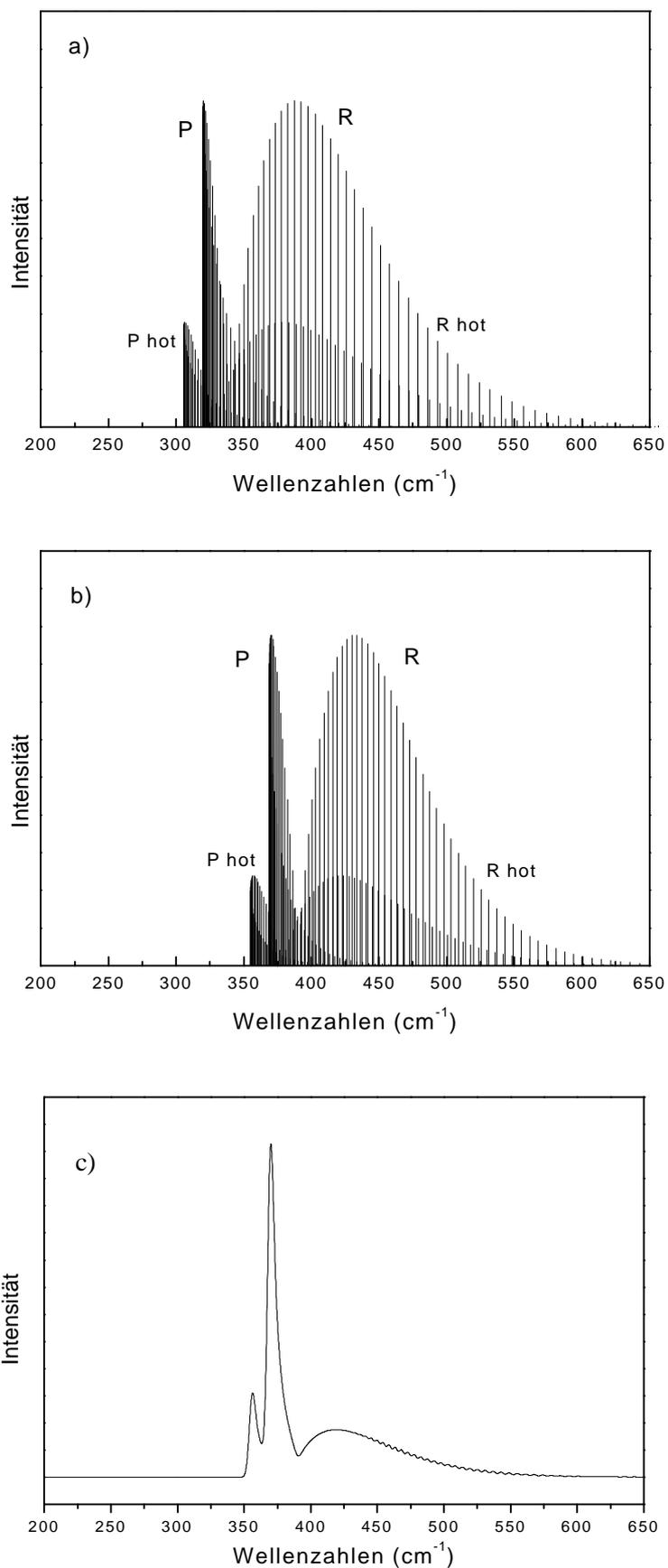


Abb. 4.4 Rechnungen mit a) Dunlap- und b) Tomanek-Parametern (Tab. 4.2).  
c) Spektrum b) mit 4 cm<sup>-1</sup> gefaltet

thermische Besetzung der Rotationsniveaus berücksichtigt (Gl. 4.9). Die Form des Spektrums (a) ist in Übereinstimmung mit Rechnungen von Josling et al. [JYG93], die auch Absorptionskoeffizienten berücksichtigt haben.

Das Spektrum enthält P- und R-Zweige. Erste heiße Banden (*hot band*, zwischen  $u'' = 2$  und  $u' = 1$ ) sind auch zu sehen. Große negative Werte von  $a_e$  spiegeln die starke Kopplung zwischen Schwingung und Rotation wider, die von der starken Anharmonizität der Schwingungen kommt. Deswegen zeigt der P-Zweig die Form eines Bandenkopfes.

Die entsprechenden Schwingungsspektren für Raman Spektroskopie sind in Abb. 4.5 a gezeigt. Allerdings ist die reale Auflösung im Festkörper gering und die Linien werden zu einem 200-300 nm breiten Signal. Abb. 4.7 b zeigt dasselbe Ramenspektrum, gefaltet mit einer Gauß Kurve mit einer Halbwertsbreite von  $1 \text{ cm}^{-1}$ , der besten Auflösung, die bei Raman-Messungen erreicht werden könnte.

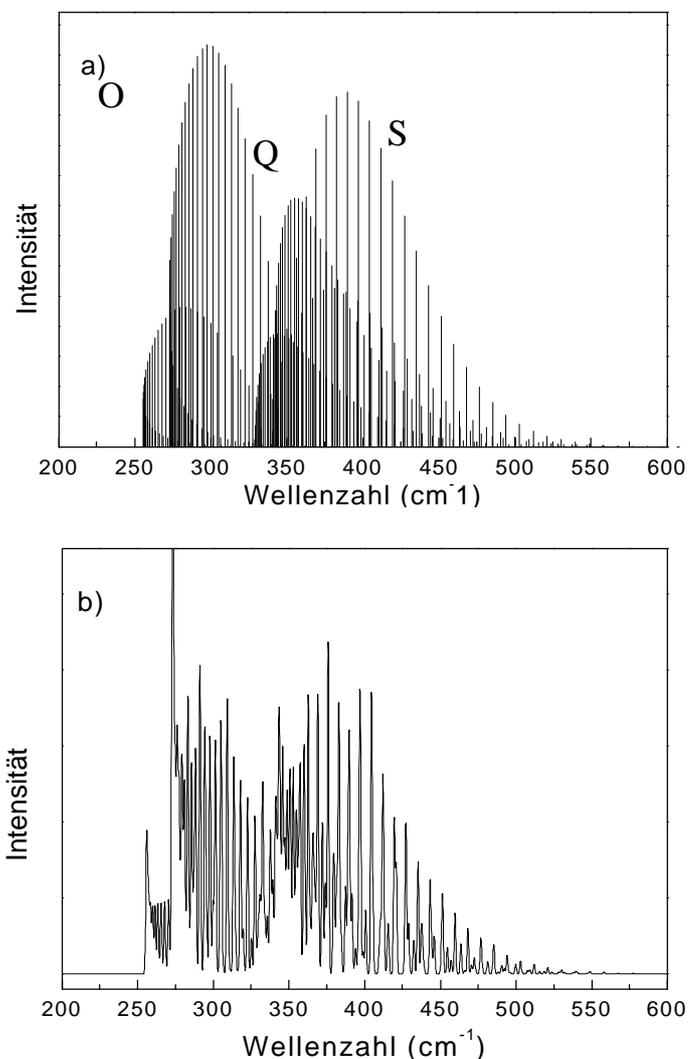


Abb. 4.5 a) Gerechnetes Raman Spektrum (mit Dunlap Parametern, Tab. 4.2) b) mit  $1 \text{ cm}^{-1}$  gefaltet

Aufgrund der starken Vereinfachung, die der Theorie zugrunde liegt, ist der Vergleich mit der Form der gemessenen Vibrations-Rotations-Bande nur eingeschränkt möglich. Die Rechnungen wurden außerdem nur für ein isoliertes Molekül durchgeführt, was aufgrund der intramolekularen Wechselwirkungen nicht mit den Verhältnissen in einem Festkörper übereinstimmt. Dies beeinflusst ebenfalls die Form des Absorptionssignals.

### 4.2.3 IR-Spektroskopie

Es wurden Li, Na, K, und Rb bestrahlte C<sub>60</sub>-Schichten bei Raumtemperatur an Luft untersucht. Die Schichten wurden mit verschiedenen Ionenenergien und verschiedener Ionen-zu-C<sub>60</sub> Dosis, wie in Kapitel 3 beschrieben (erste und zweite Herstellungsvariante), auf speziellen Silizium-Substraten abgeschieden. Die Schichtdicken lagen zwischen 100 und 600 nm, meistens jedoch waren die Schichten 400 nm dick. Um beobachtete Moden identifizieren zu können, wurden auch reines C<sub>60</sub>, reine Alkalimetalle und "Sandwich"-Schichten (zuerst Alkalimetalle und dann C<sub>60</sub>) auf Si-Substraten abgeschieden. Die Schichten wurden mit LDMS auf ihre Zusammensetzung geprüft und damit der relative Anteil der endohedralen Fullerene bestimmt.

**Technische Details.** Die IR-Messungen wurden mit einem Biorad FTIR-Spektrometer durchgeführt. Für die Messungen der Fullerit Schichten wurden 1000 scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur an Luft aufgenommen. Für die Si-Substrate war das die maximale Auflösung, bei der noch keine „Fringes“<sup>1</sup> auftraten. Mit dickeren Si-Substraten konnte man zwar bessere Auflösungen erreichen, das Transmissionvermögen wurde aber dabei schlechter, was bei Untersuchungen der dünnen Fullerit-Schichten sehr kritisch war. Es wurde zweiseitig poliertes hochohmiges Silizium verwendet, welches 40 % Transmission sowohl im mittleren als auch im fernen Infrarot aufwies [Sil00]. Mit Hilfe von Fourier-Transformations-Filtern konnte eine Auflösung von 3 cm<sup>-1</sup> bei Spektren von Schichten auf Si-Substraten erreicht werden. Reflexionmessungen an Fullerschichten auf Silizium und auf Gold konnten mit besserer Auflösung (1 cm<sup>-1</sup>) aufgenommen werden, zeigten jedoch ein wesentlich schlechteres Signal/Rausch Verhältnis und wurden daher nicht systematisch durchgeführt.

---

<sup>1</sup> Die "Fringes" (Interferenzmuster) sind sinusförmige Modulationen, die auf der Grundlinie eines IR-Spektrums auftauchen. Die erwartete spektrale Information wird dadurch manchmal bis zur Unkenntlichkeit gestört. Sie werden durch Multireflexionen des IR-Strahls an plan-parallelen Oberflächen im Lichtweg verursacht z.B. von der Probe selbst oder vom Substrat.

Die infrarotdurchlässigen Substrate (wie Kaliumbromid für mittleren und Polyethylen für fernen IR-Wellenlängenbereich) konnten nicht verwendet werden, da auf nicht leitenden Substraten keine endohedralen Fullerene hergestellt werden konnten. Das mechanisch abgelöste Schichtmaterial wurde auch als sog. KBr-Preßling gemessen. Dafür wurde die Substanz mit der ca. 50-fachen Menge Kaliumbromid in einer Achat-Reibschale vermischt und anschließend in einer hydraulischen Presse unter Vakuum komprimiert. Für die Messungen in fernen IR-Bereich wurde statt Kaliumbromid Polyethylen-Pulver verwendet. Die Methode führte ebenfalls nicht zum Erfolg, da die Materialmengen sehr gering waren ( $< 200 \mu\text{g}$ ) und das Material in den entstehenden Tabletten zu inhomogen verteilt war. Solange die endohedralen Fullerene von Verunreinigungen (exohedralem Li und Li/Luft-Reaktionsprodukten) nicht befreit wurden, ist es nicht gelungen das Material umzusublimieren, da  $\text{Li}@C_{60}$  in solchen Schichten schon weit unterhalb der Sublimationstemperatur zerfällt [Tel97]. Nachdem Löslichkeitsversuche zum Erfolg führten (Kapitel 5), wurde das gelöste und HPLC-getrennte Material auch mit IR-Absorptionsspektroskopie untersucht (Kapitel 6).

#### 4.2.3.1 Fulleren -Schichten

Die reinen  $C_{60}$ -Schichten wurden unter gleichen Bedingungen wie die alkaliinterkalierten Schichten hergestellt (Kapitel 2). Das in dieser Arbeit gemessene  $C_{60}$ -Spektrum (Abb. 4.6a) zeigt vier scharfe Linien bei 527, 577, 1183 und 1427  $\text{cm}^{-1}$ , die  $F_{1u}$ -Schwingungen zugeordnet wurden. Dies sind die Schwingungsmoden, die für das freie Molekül vorhergesagt wurden. Zwei weitere Kombinationsmoden ( $\omega_1 + \omega_2$ ) bei 1539 und 2328  $\text{cm}^{-1}$  sind für dünne  $C_{60}$ -Schichten charakteristisch [DDE96].

Bei IR-Messungen an  $C_{60}$ -Kristallen als auch an dicken Fullerschichten beobachtet man im Gegensatz zu Gasphasenmessungen, daß es in der festen Phase zu einer Verzerrung des  $C_{60}$ -Käfigs aufgrund der Wechselwirkungen mit regelmäßig angeordneten nächsten Nachbarn kommt [MDK94, DDE96]. Aufgrund dieser Symmetrierniedrigung werden manche IR-inaktive Moden, sog. IR-silent modes, erlaubt, sowie die bei isoliertem  $C_{60}$  bestehende Entartung teilweise aufgehoben. Wegen der Symmetrierniedrigung das  $C_{60}$ -Käfigs ist ein Vergleich der  $M@C_{60}$ -Spektren mit dem Spektrum eines im Festkörper symmetriegestörten  $C_{60}$  sinnvoll. Die Spektren der endohedralen Fullerene könnten dann über das Bild eines gestörten  $C_{60}$  beschrieben werden. Für die Herstellung der Schicht wurde  $C_{60}$ -Pulver zuerst in Vakuum bei 350°C temperiert, um Lösungsmittel-Verunreinigungen zu

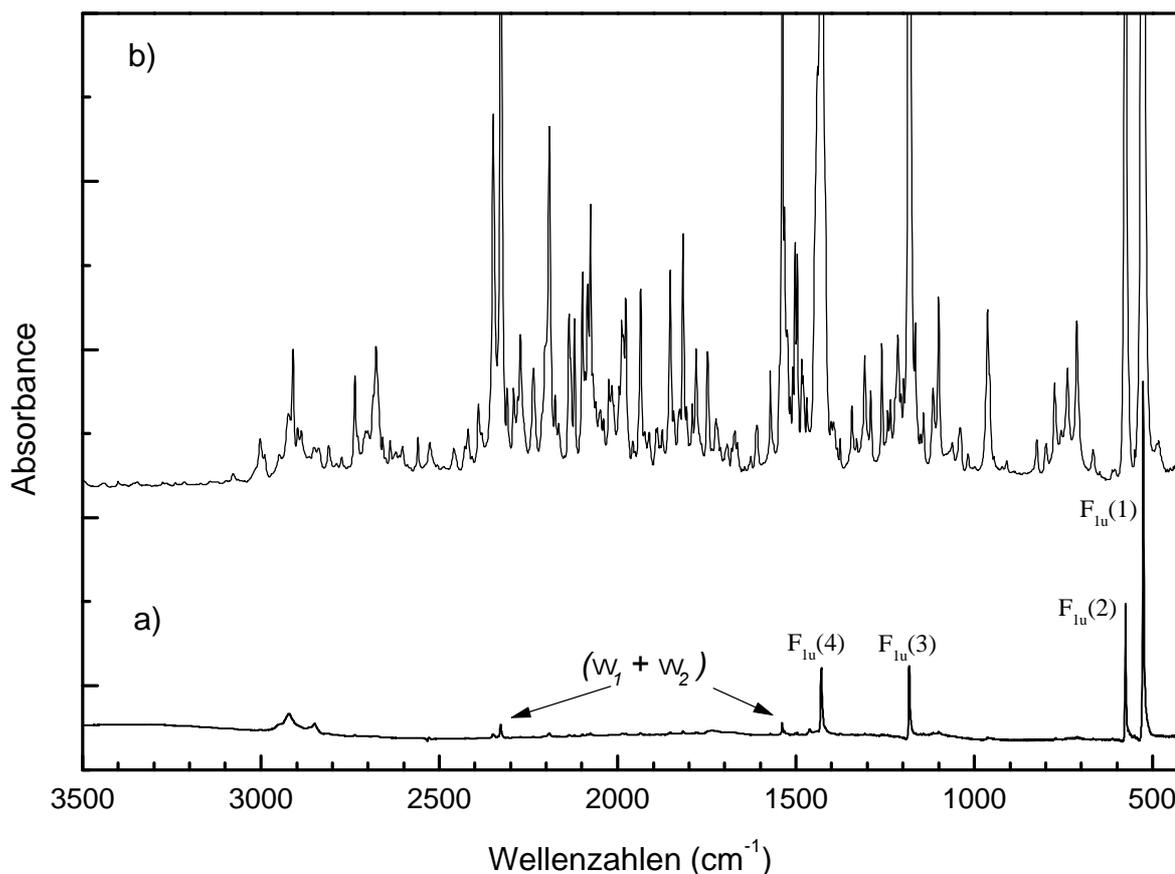


Abb. 4.6 IR-Spektren von  $C_{60}$

a) 200 nm  $C_{60}$ -Schicht auf KBr, b) ca. 5  $\mu\text{m}$   $C_{60}$ -Schicht ohne Substrat

entfernen, und dann bei 450°C sublimiert. Abb. 4.6b ist das  $C_{60}$ -Spektrum dargestellt, das von einer reinen, vom Substrat abgeblätternen  $C_{60}$ -Schicht (ca. 5  $\mu\text{m}$ ) aufgenommen wurde. Viele neue Linien sind zu sehen, die im Spektrum von einer dünner Schicht oder von Pulver nicht nachweisbar waren. Die Herstellungsbedingungen waren denen der Herstellung eines  $C_{60}$ -Einkristalles ähnlich [MDK94]. Das IR-Spektrum ist ebenso in Übereinstimmung mit einem Spektrum vom  $C_{60}$ -Einkristall. Die Intensitäten sind im Anhang A relativ zur Höhe des intensivsten Signals aufgelistet, die Symmetrie Zuordnung wurde von Martin et al. [MDK94] übernommen. Signale mit Intensitäten unter 2% wurden nicht tabellarisch erfasst.

Außer in  $C_{60}$  wurde der Einfang der Alkalimetall-Ionen auch in  $C_{70}$  und  $C_{60}H_{36}$  untersucht [Tel97]. Eine Voraussetzung für die Herstellung von  $\text{Li}@C_{60}H_{36}$  durch Ionenbeschuss ist, daß die hydrierten Fullerene auf das Substrat aufgebracht werden können. Trotz der thermischen Instabilität von  $C_{60}H_{36}$  [Rog95] konnte das Material aufgrund des höheren Dampfdruckes von  $C_{60}H_{36}$  im Vergleich zu  $C_{60}$  sublimiert werden. Die Schichten wurden bei einer

Ofentemperatur von 430°C unter Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) hergestellt. Unter diesen Bedingungen sublimiert  $C_{60}H_{36}$  in kurzer Zeit, während sich das entstehende Zerfallsprodukt  $C_{60}$  im Ofen anreicherte, aber aufgrund der höheren Sublimationstemperatur ihn nicht verlassen konnte. Eine IR-Analyse zeigte (Abb. 4.6), daß diese Schichten vollständig aus  $C_{60}H_{36}$  bestanden, da keine  $C_{60}$  Moden zu sehen waren. Im Gegensatz zu den Spektren in der Literatur, zeigen unsere Spektren eine gute Auflösung, da bei der Probenpräparation eine gleichmäßig dünne Schicht aufgebracht wurde. Das Spektrum wurde auch nicht von der KBr-Matrix beeinflusst.

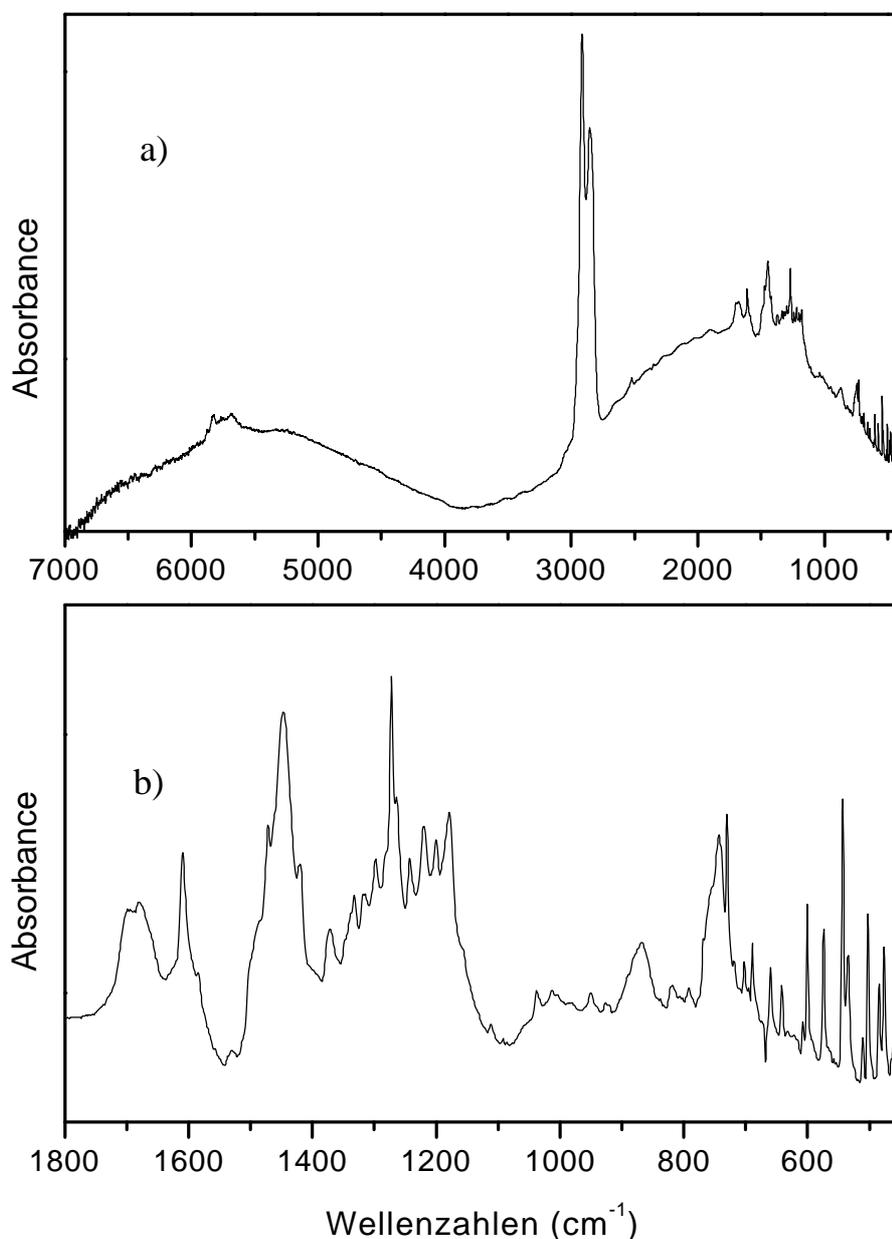


Abb. 4.7 a) IR-Spektrum von  $C_{60}H_{36}$   
b) Ausschnittvergrößerung von a)

Signale mit Intensitäten über 3 % sind im Anhang B tabellarisch erfaßt. Die Intensitäten sind relativ zur Höhe des intensivsten Signals aufgeführt. Die Zuordnung der Signale zu bestimmten Schwingungsmoden ist z.B. in [BEF98] zu finden.

#### 4.2.3.2 Alkalimetall/C<sub>60</sub>-Schichten

Aufgrund der Alkalimetall-Dotierung werden in IR-Spektren von M<sub>x</sub>C<sub>60</sub>-Schichten (M = Na, K, Rb, Cs, x = 1-6) im Vakuum Verschiebungen von einigen C<sub>60</sub>-Moden beobachtet (Kapitel 2.3, Abb. 2.3). Diese Verschiebungen sind unabhängig vom Alkalimetall-Atom mit dem das C<sub>60</sub> dotiert wurde. Sie wurden auf einen Ladungstransfer vom Alkalimetall-Atom zum C<sub>60</sub>-Molekül zurückgeführt. Der Einfluß einer C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> oder Alkalimetall-C<sub>60</sub> Wechselwirkung auf die Frequenz des Phonons ist gering. An Luft zeigten die mit Alkalimetall interkalierten C<sub>60</sub>-Schichten nur normale (nicht verschobene) C<sub>60</sub> Moden und kleinere Peaks von Alkalimetall/Luft Reaktionsprodukten [Pic96].

Zur Analyse der hergestellten Schichten werden die Schwingungsspektren mit denen von reinem C<sub>60</sub> und von Alkalimetall/Luft Produkten verglichen. Zusätzliche Peaks wurden den endohedralen Schwingungen zugeordnet, wenn eine Korrelation zwischen den Intensitäten mit der relativen Mengen endohedraaler Substanz gefunden wurde. Allerdings war dies nur bei Li/C<sub>60</sub>-Schichten möglich (siehe unten). Alle anderen Alkalimetall-C<sub>60</sub>-Schichten zeigten zwar neue Moden, die sich nicht eindeutig zuordnen ließen, es konnte aber noch keine eindeutige Korrelation mit der Menge endohedraaler Fullerene gefunden werden. Die Moden änderten sich mit der Ionenrate und der Ionenenergie und könnten von Verbindungen der *fragmentierten* Fullerene mit Metallen und/oder Sauerstoff stammen. Die Massenspektren zeigten allerdings keine Fullerenfragmente in den Schichten. Da die Schichten nicht löslich waren, konnten diese nicht mit HPLC auf ihre Zusammensetzung hin analysiert werden. Die Spektren änderten sich auch mit der Zeit, die sie an Luft lagerten. Die Spektren älterer Schichten zeigten auch Schwingungen von Fullerenen-Oxydderivaten. Die asymmetrische C-O-C Schwingung bei 1000-1100 cm<sup>-1</sup> wurde intensiver je länger die Schichten an Luft gelagert wurden, unabhängig davon mit welchen Alkaliionen sie hergestellt wurden.

Die Fullerenmoden wurden schon bei den Schichten kleiner, die mit einer minimalen Energie von 15 eV hergestellt wurden und verschwinden ganz bei Ionenenergien > 100 eV, bei einer Ionen-zu-C<sub>60</sub> Rate von 1:1.

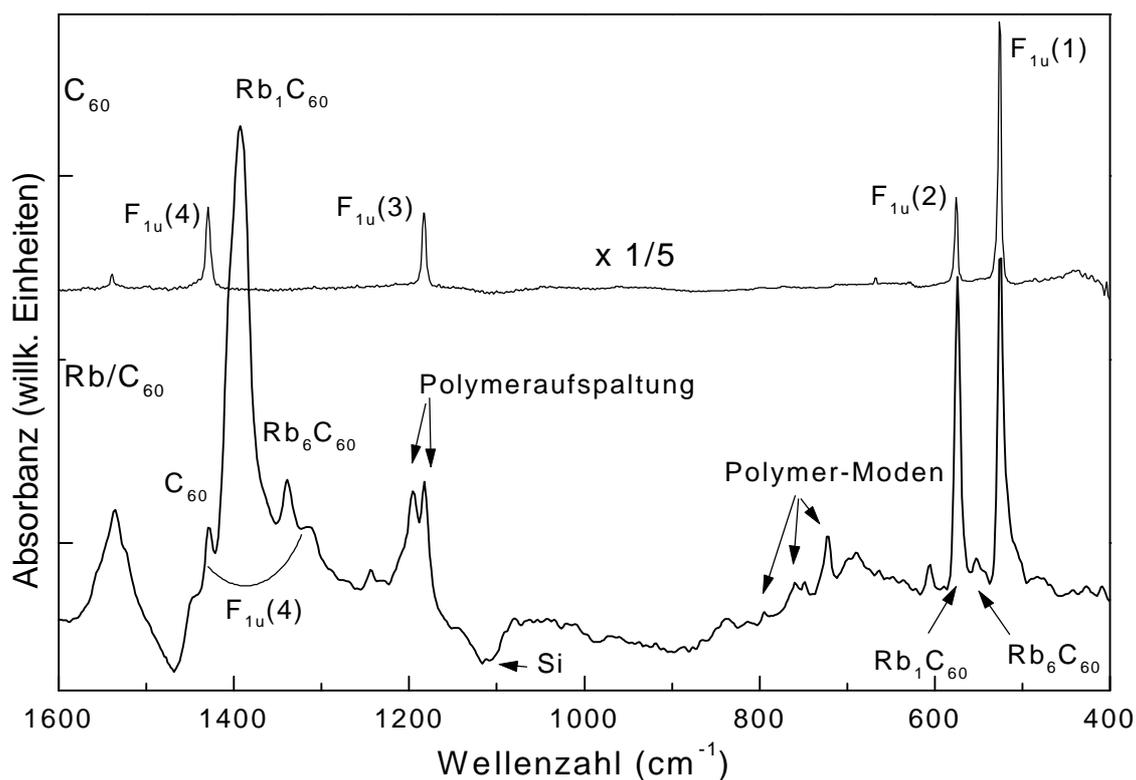


Abb. 4.8 IR-Spektrum von einer Rb/C<sub>60</sub> Schicht, die mit einer Rb:C<sub>60</sub> Rate von 1:1 und einer Ionenenergie von  $Rb^+_{kin} = 30 \text{ eV}$  hergestellt wurde. Zum Vergleich ist oben eine reine C<sub>60</sub>-Schicht dargestellt, die mit gleichen Bedingungen ohne Ionenbestrahlung hergestellt wurde. Das Spektrum ist mit einem Faktor 1/5 multipliziert dargestellt.

Bei K und Rb dotierten Schichten werden Polymermoden nachgewiesen. Ein Spektrum einer Rb dotierten Schicht ist in Abb. 4.8 dargestellt ( $Rb^+_{kin} = 30 \text{ eV}$ , Rb:C<sub>60</sub> Rate von 1:1). Zum Vergleich ist oben eine reine C<sub>60</sub>-Schicht dargestellt, die mit gleichen Bedingungen ohne Ionenbestrahlung hergestellt wurde. Rb<sub>1</sub>C<sub>60</sub> und K<sub>1</sub>C<sub>60</sub>-Polymere sind bekannt (Kapitel 2.3). Außer den Moden des luftstabilen Rb<sub>1</sub>C<sub>60</sub> sind auch solche von Rb<sub>6</sub>C<sub>60</sub> zu sehen, die bis jetzt nur im Vakuum beobachtet werden konnten [KMS95]. Die rotverschobene F<sub>1u</sub>(4) Mode, die auf einen Ladungstransfer bei M<sub>x</sub>C<sub>60</sub> deutet, ist manchmal auch in Schichten zu beobachten, die mit anderen Alkalimetallen hergestellt wurden. Normalerweise sind exohedrale Metallofullerene extrem luftempfindlich und können nur im Vakuum beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Moleküle in der Schicht in einer Matrix aus polymerisierten oder fragmentierten Fullerenen eingebettet sind, die eine Oxidation verhindert. Spektren von verschiedenen Stellen der Probe wurden gemessen, aber wegen der inhomogenen Dotierung des C<sub>60</sub> (Kapitel 3.2) war eine genauere Bestimmung der Stöchiometrie nicht möglich.

4.2.3.3 Li/C<sub>60</sub>-Schichten

Zur Identifizierung der Absorption der endohedralen Schichten im IR und fernem IR Bereich wurden sie mit unterschiedlichen Anteilen endohedraler Fullerene bei verschiedenen Ionenenergien und verschiedenen Li:C<sub>60</sub> Raten hergestellt. Die Untersuchungen ergaben, daß die Absorption im Bereich von 400-500 cm<sup>-1</sup> mit dem Anteil der endohedralen Substanz korreliert.

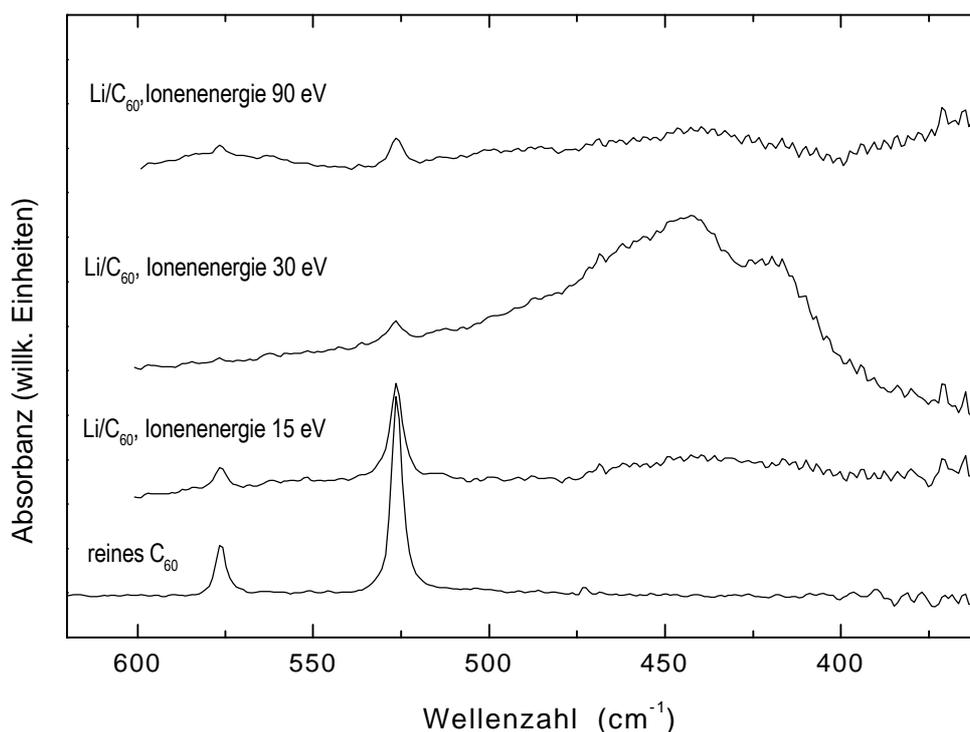


Abb. 4.9 IR-Spektren von Schichten, die nach dem ersten Herstellungsverfahren, einer Li:C<sub>60</sub> Rate von 6:1 und Ionenenergien von 15 eV (wenig oberhalb der Eingangsschwelle), 30 eV (Maximum der Eingangswahrscheinlichkeit) und 90 eV (außerhalb des Eingangsfensters) hergestellt wurden.

In Abb. 4.9 sind IR-Spektren von Schichten dargestellt, die nach dem ersten Herstellungsverfahren, mit einer Li:C<sub>60</sub> Rate von 6:1 und mit Ionenenergien von 15 eV (wenig oberhalb der Eingangsschwelle), 30 eV (Maximum der Eingangswahrscheinlichkeit) und 90 eV (außerhalb des Eingangsfensters) hergestellt wurden. Die beobachtete Bande bei 400-500 cm<sup>-1</sup> kann mit der von der Theorie vorhergesagten Schwingung des Li<sup>+</sup> innerhalb des C<sub>60</sub>, identifiziert werden (Kapitel 4.1).

Die Doppelstruktur des Signals bei 400-500 cm<sup>-1</sup> ist für P- und R-Zweige zweiatomiger Moleküle typisch. Aus dem Abstand zwischen den Maxima kann die Rotationkonstante  $B$

und dadurch die Verschiebung des Li-Atoms vom Zentrum ausgerechnet werden (Gl. 4.20). Es ergab sich ein  $R_e = 1.7 \text{ \AA}$ . Allerdings müßten noch weitere Untersuchungen folgen, die die Zuordnung der beiden Peaks zu derselben Schwingung bestätigen.

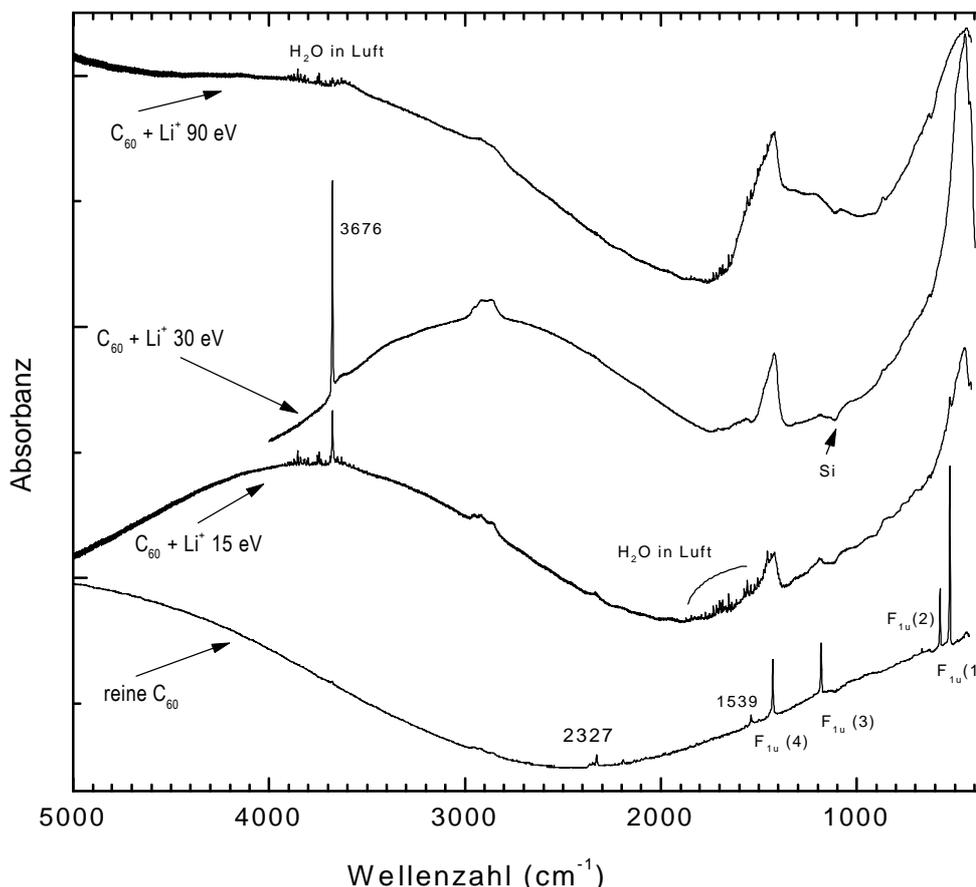


Abb. 4.10 IR-Spektren von Schichten, die nach dem zweiten Herstellungsverfahren und den gleichen Parametern wie in Abb. 4.9 hergestellt wurden

Schichten, die nach dem zweiten Herstellungsverfahren (Kapitel 3.1) produziert wurden, ergaben eine größere Ausbeute endohedraaler Fullere und das Signal in den IR-Spektren zwischen  $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$  wurde deutlicher (siehe Abb. 4.10). Entsprechende Schwingungen wurden auch in Raman-Spektren beobachtet (Abb. 4.17).

Obwohl alle Schichten gleich dick waren, zeigten die Spektren unterschiedliche *Fringes*-Frequenzen (siehe Fußnote Seite 49). Der Abstand zwischen benachbarten Maximas kann aus dem Brechungsindex  $n$  und der Probenschichtdicke  $d$  aus  $\Delta(1/\lambda) \text{ cm}^{-1} = 1/2nd$  berechnet werden. Da die Schichten gleiche Dicke hatten, müssen die Abweichungen auf unterschiedliche Brechungsindizes zurückgeführt werden. Für  $C_{60}$ -Schichten ergab sich  $n_{C_{60}} \approx 2$ , in Übereinstimmung mit Elipsometriemessungen [RZW93]. Der Brechungsindex der Schichten,

die am meisten endohedrale Fullereene enthalten ( $\text{Li}^+_{\text{kin}} = 30 \text{ eV}$ ) ist nur ca. halb so groß wie der von den reinen  $\text{C}_{60}$ -Schichten. Abb. 4.11 zeigt die gefitteten Interferenzen der IR-Spektren der  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schichten, die mit verschiedenen Ionenenergien hergestellt wurden.

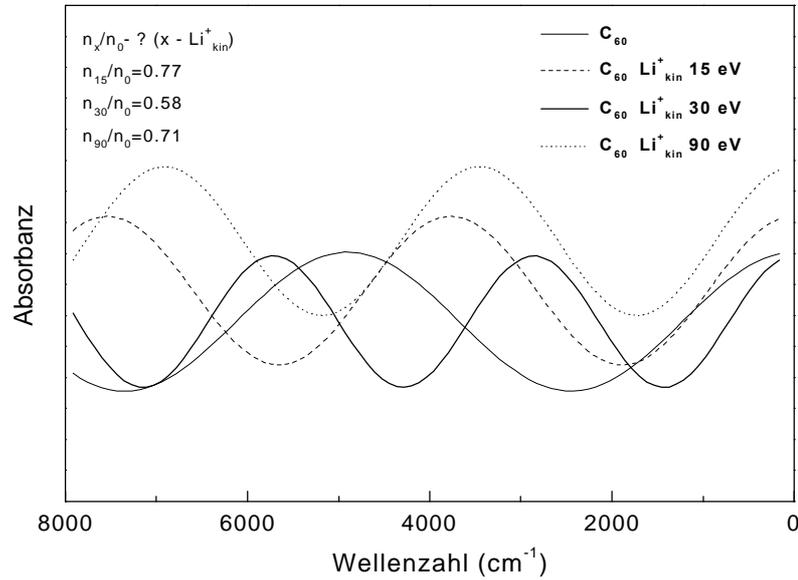


Abb. 4.11 Gefittete Interferenzen der IR-Spektren der  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schichten, die mit verschiedenen Ionenenergien hergestellt wurden.

Abb. 4.12 zeigt dieselben IR-Messungen wie in Abb. 4.10 nach der Subtraktion der "Fringes". Die Form des Signals zwischen  $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  unterscheidet sich bei Schichten, die mit verschiedene Energie hergestellt wurden (Abb. 4.12). Man kann deshalb davon ausgehen, daß mehrere Moden zum Signal beitragen.

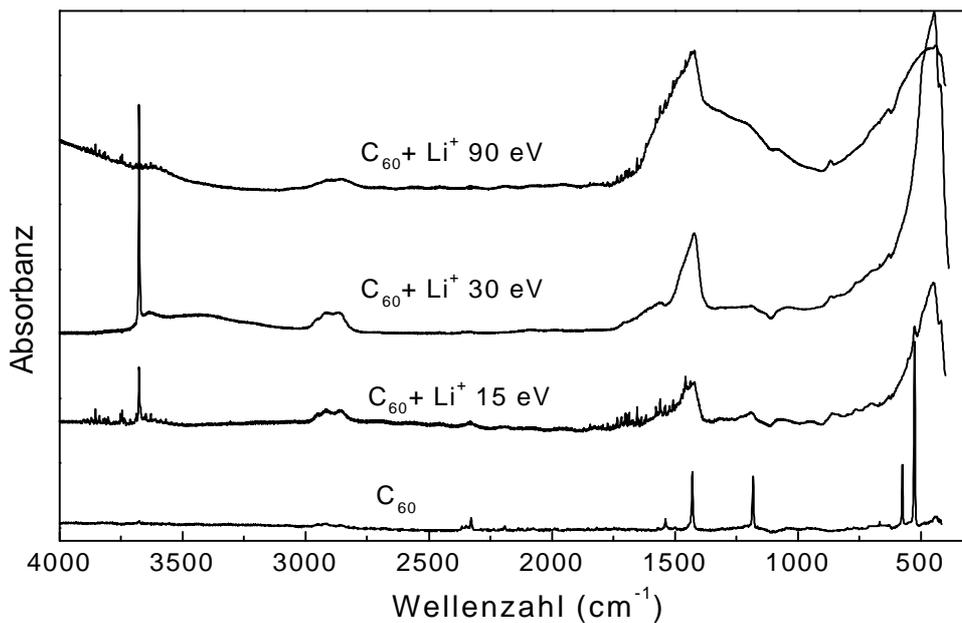


Abb. 4.12 IR-Spektren wie Abb. 4.10 aber mit subtrahierten "Fringes".

Zum Vergleich mit Spektren (Abb. 4.9 und 4.10) der Li/C<sub>60</sub>-Schichten, die mit einer Li:C<sub>60</sub> Rate von 6:1 hergestellt wurden, zeigt Abb. 4.13 ein IR-Spektrum einer Schicht, die mit niedrigerer Li:C<sub>60</sub> Rate (3:1, Li<sup>+</sup><sub>kin</sub> = 30 eV) hergestellt wurde. Hier sind alle C<sub>60</sub> Peaks deutlich zu sehen.

Die Position des mit dem Anteil endohedraaler Fullerene korrelierten Signals ist im Vergleich zu Rechnungen (Tab. 4.3, Abb. 4.4) blauverschoben. Das bedeutet, daß das endohedrale Potential tiefer und/oder enger ist. Eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den gerechneten Spektren (Kap. 4.2.1.3 und 4.2.2) bekommt man mit folgenden Parametern (Vgl. Tab. 4.2):

$$D = 5700 \text{ cm}^{-1}; \quad a = 18 \text{ nm}^{-1}; \quad R_e = 0.136 \text{ nm} \quad (4.23)$$

Aufgrund der starken Vereinfachung der Theorie (Kapitel 4.1) ist der Vergleich der Form der gemessenen und der theoretischen Vibrations-Rotations-Bande nur eingeschränkt möglich. Hinzu kommt, daß die Schichten eine Mischung verschiedener Moleküle enthalten, und daher können sich ähnliche Schwingungsfrequenzen gegenseitig beeinflussen (Schwingungskopplungen). Im Bereich 400-600 cm<sup>-1</sup> liegen auch zwei C<sub>60</sub>-Moden. Exohedrale Li-C<sub>60</sub>-Schwingungen sind nach Rechnungen von W. Andreoni [AnC98] auch in diesem Bereich zu finden. Um alle diese Einflüsse auszuschließen, müssen die IR-Messungen an möglichst reinen Substanzen durchgeführt werden.

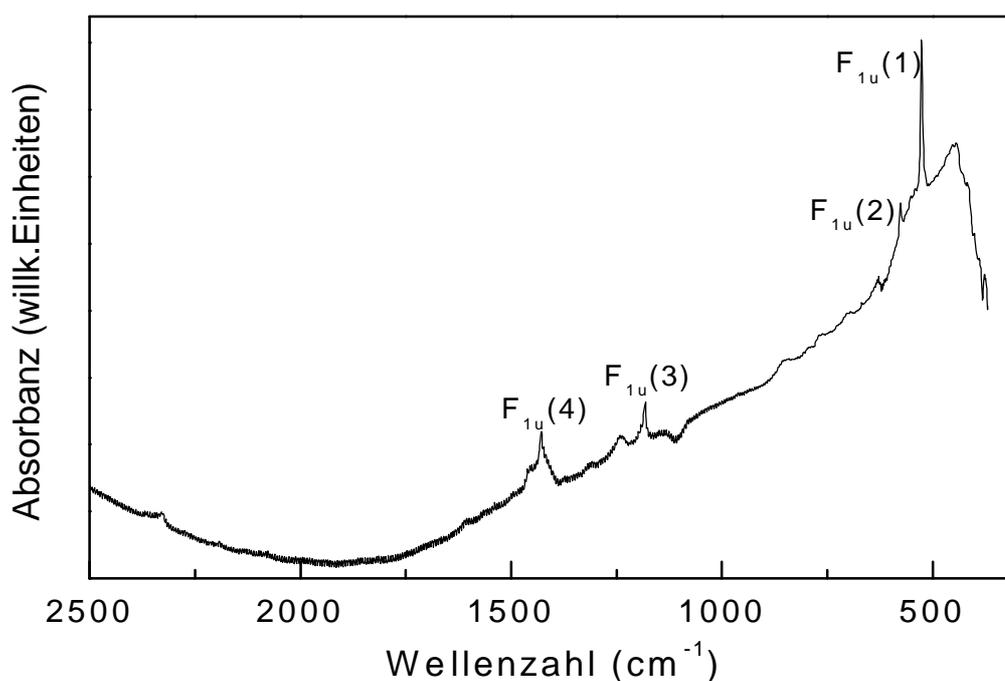


Abb. 4.13 IR-Spektrum einer Li/C<sub>60</sub>-Schicht (Li:C<sub>60</sub> Rate 3:1, Li<sup>+</sup><sub>kin</sub> = 30 eV)

Die ebenfalls von der Theorie vorhergesagte Rotation des Li-Ions im Käfig zu detektieren, ist bisher noch nicht gelungen. Die erwarteten Rotationsbanden liegen im fernen IR ( $40\text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Bereich ist experimentell nur sehr schwer zugänglich. Ramanmessungen bei niedrigeren Temperaturen haben gezeigt, daß das endohedrale Signal bei  $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  bei steigender Temperatur der Schicht größer wird. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit winkelabhängigen Berechnungen des endohedralen Potentials von Hernandez-Rojas et al. [HBG95].

Um die Absorption bei  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  weiter analysieren zu können wurden verschiedene Isotope des Li verwendet. Abb. 4.14 zeigt IR-Spektren von Schichten, die mit den Li-Isotopen  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  hergestellt wurden. Eine Änderung der Li Masse führt zu einer Schwingungsfrequenzverschiebung um  $30\text{ cm}^{-1}$ . Eine geringfügige Variation der Parameter (Tab. 4.2) des reflected Morse Potentials (für  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  werden gleichen Parameter 4.23 verwendet), in dem sich das Li befindet (Abb. 4.2), bringt die gemessenen Spektren für beide Isotope mit den theoretischen Vorhersagen in gute Übereinstimmung.

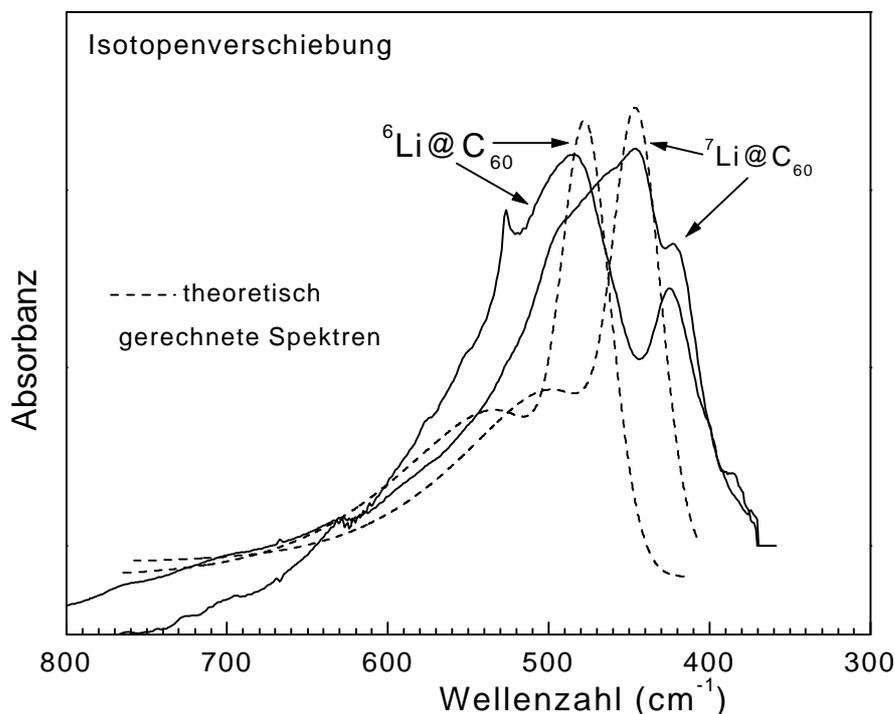


Abb. 4.14 Absorption von  $^6\text{Li}C_{60}$  und  $^7\text{Li}C_{60}$  im Vergleich zu gerechneten Spektren

Bei der Untersuchung von  $^7\text{Li}@C_{70}$  ist eine Verschiebung der Vibrationsmode von  $450\text{ cm}^{-1}$  ( $^7\text{Li}@C_{60}$ ) auf ca.  $435\text{ cm}^{-1}$  ( $^7\text{Li}@C_{70}$ ) festzustellen (Abb. 4.15).

Die Verschiebung kann aber nicht auf einen Massenzuwachs zurückgeführt werden, da das Verhältnis  $m_{\text{Li}}/m_{\text{C}_{60}} \approx m_{\text{Li}}/m_{\text{C}_{70}}$ . Somit ist die Frequenzverschiebung vermutlich auf den größeren Innenraum des  $\text{C}_{70}$ , oder auf den Unterschied in der Potentialanisotropie zurückzuführen. Abgesehen von den Schwingungsmoden des  $\text{C}_{70}$ -Käfigs sind keine wesentlichen Änderungen des Spektrums gegenüber dem von  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  zu beobachten. IR-Spektren von  $^7\text{Li}@\text{C}_{60}\text{H}_{36}$  zeigen ebenfalls die Schwingungsmode des eingeschlossenen Li-Ions bei  $450\text{ cm}^{-1}$ .

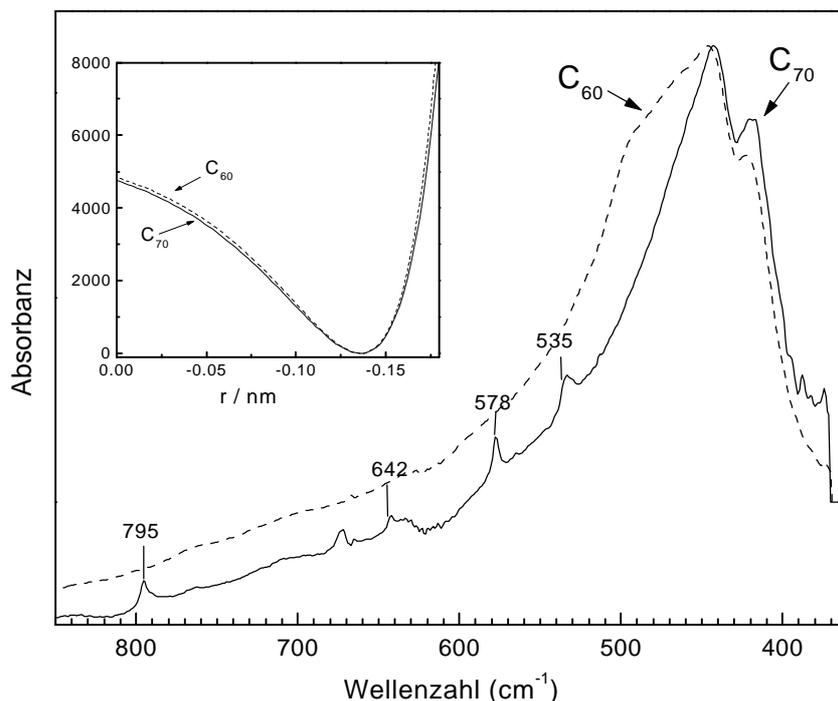


Abb. 4.15 Absorption von  $^7\text{Li}/\text{C}_{70}$  im Vergleich zu  $^7\text{Li}/\text{C}_{60}$ . Im eingefügten Rahmen sind die Potentiale zu sehen, mit denen die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht wurde. Die Schwingungsmoden des  $\text{C}_{70}$  sind gekennzeichnet.

Eine genaue Auswertung ergab, daß nicht das ganze Signal im Bereich von  $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  auf endohedrale Bewegungen zurückzuführen ist. Das Signal besteht aus mehreren Peaks (Abb. 4.16). Der Peak bei der niedrigsten Energie um  $420\text{ cm}^{-1}$  verschiebt sich kaum mit der Änderung der Li-Isotopenmasse (Abb. 4.14). Daher kann er nicht mit einer Li-Schwingung verbunden sein. Dennoch ist die Schwingung vom absoluten (endohedralen plus exohedralen) Li-Gehalt der Schicht abhängig. Die Schichten, die mit verschiedenen Ionenenergien aber derselben  $\text{Li}:\text{C}_{60}$  Rate hergestellt wurden, zeigten die gleiche Intensität der Peaks. Echte endohedrale Signale zeigen hingegen nicht nur eine Isotopenverschiebung, sondern auch eine lineare Korrelation der Intensitäten mit dem Anteil der endohedralen Moleküle in den Schichten, der aus LDMS-Messungen abgeschätzt wurde.

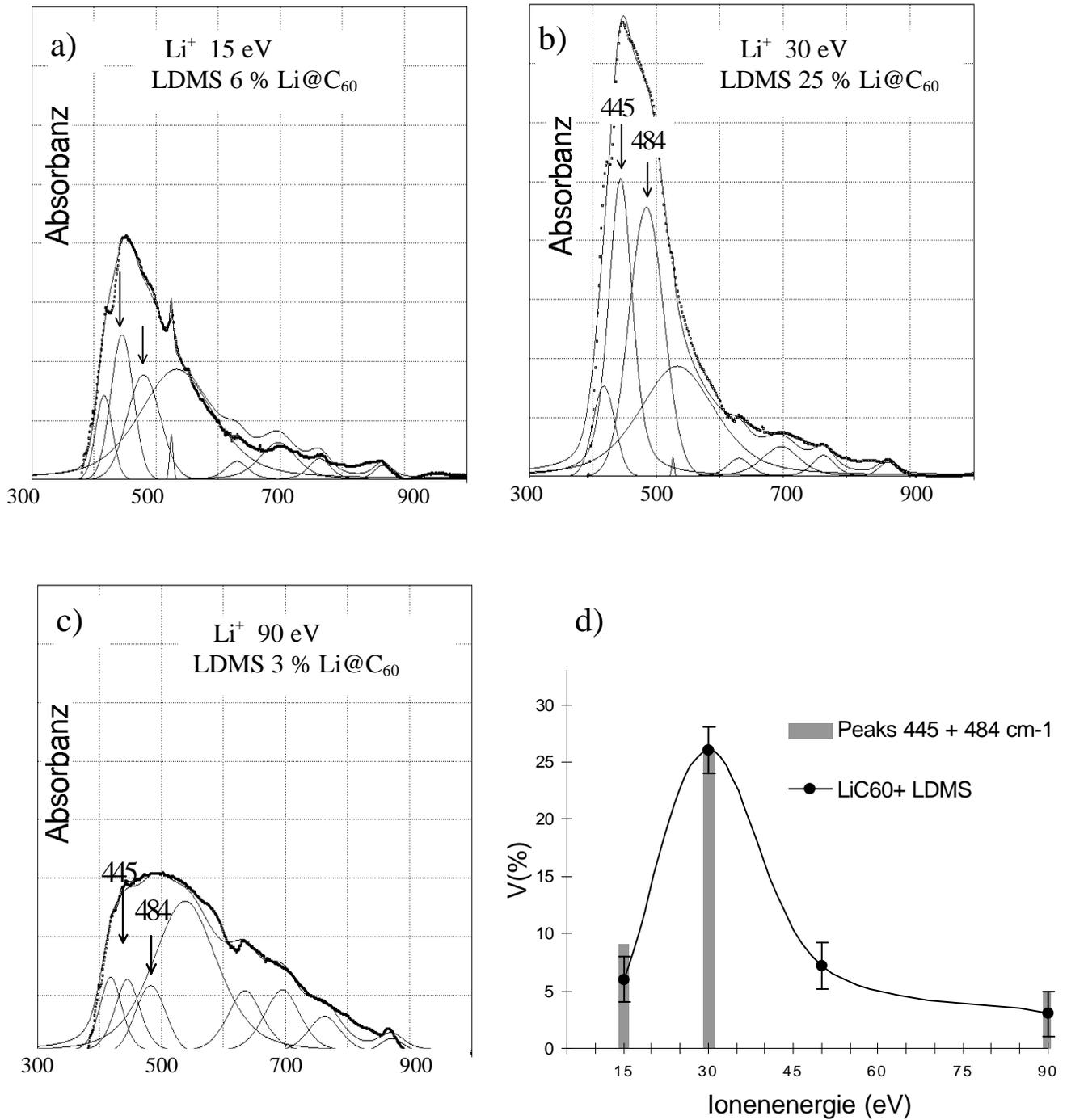


Abb 4.16 IR Absorption im Bereich von 300-900 cm<sup>-1</sup> von mit Li<sup>+</sup> a) 15 eV b) 30 eV c) 90 eV bestrahlten C<sub>60</sub>-Schichten. Die Schichten gleicher Dicke (400 nm) wurden bei gleichem Li:C<sub>60</sub> Verhältnis (6:1) hergestellt. Die durch Pfeile markierten Linien zeigen den Beitrag der Schwingung des endohedralen Li.

d) Vergleich der integrierten Intensität der endohedralen Peaks mit den LDMS-Ergebnissen.

In Abb. 4.16 wurden die verschiedenen Beiträge zur IR Absorption im Bereich  $300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  von Schichten, die die gleiche Mengen Lithium enthalten analysiert. Die Beiträge von Schwingungen des endohedralen Li wurden durch Pfeile markiert. Der Vergleich der Intensität der beiden endohedralen Peaks mit LDMS-Messungen (Abb. 4.16 d) ergab eine gute Übereinstimmung für die verschiedene Ionenenergien. Die breite Absorption bei  $530\text{ cm}^{-1}$  ist ebenfalls vom Lithiumgehalt der Probe abhängig, nicht aber vom endohedralen Anteil. Da sie sich jedoch bei der Li-Isotopenänderung zu verschieben scheint, ist sie auf Schwingungen der nicht eingeschlossenen Li-Atome zurückzuführen. Die Position entspricht den Li-Kohlenstoff-Schwingungen (von  $\text{Li}_2\text{-CO}_3$  und/oder von exohedralem  $\text{Li-C}_{60}$ ). Es ist bekannt, daß Alkali-interkaliertes  $\text{C}_{60}$  an Luft Karbonate bilden kann [SnS94]. Da die Schichten mit einer Bestrahlungsrate  $\text{Li:C}_{60}$  von 6:1 hergestellt wurden, ist ein großer Anteil des Li nicht in  $\text{C}_{60}$  eingefangen, sondern befindet sich zwischen den  $\text{C}_{60}$ -Molekülen. Die Intensität des  $530\text{ cm}^{-1}$  Peaks korreliert mit einem Peak bei  $871\text{ cm}^{-1}$ , der durch eine Deformationsschwingung des  $\text{CO}_3^-$  verursacht wird. Eine zusätzliche Bestätigung für diese Interpretation ist, daß die Intensitäten beider Peaks von den Proben an Luft innerhalb einiger Tage anstiegen. Das endohedrale Signal wurde dabei kleiner. Änderungen der Anzahl endohedraler (wie auch reiner) Fullerene aus den hergestellten Schichten wurden auch bei TDS-Messungen beobachtet (Kapitel 4.3). LDMS-Spektren zeigten hingegen keine zeitabhängigen Veränderungen. Eine mögliche Erklärung ist, daß sowohl endohedrale als auch ungefüllte  $\text{C}_{60}$  in Anwesenheit von Li oder/und Luft Polymere bilden.

Der bei  $3677\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.12) beobachtete Peak steht ebenfalls in Zusammenhang mit der  $\text{Li@C}_{60}$  Konzentration der untersuchten Schichten. Die Mode entspricht der Li-OH Schwingung. Sie war in Schichten erst nach einigen Minuten an Luft zu sehen. Die große Intensität und kleine Halbwertsbreite sind für reine LiOH ungewöhnlich [Wic59] und sind wahrscheinlich auf die Kopplung mit Umgebungsmolekülen zurückzuführen.

Obwohl die Interpretation gemessenen Spektren aufgrund von nicht reinen Materialproben erschwert ist konnten einige Schlußfolgerungen hinsichtlich der Bildung endohedraler Fullerene daraus gezogen werden. Die Übereinstimmung der beobachteten Vibrationsbande bei  $450\text{ cm}^{-1}$  mit den theoretischen Vorhersagen, die Abhängigkeit ihrer Intensität von dem mit LDMS bestimmten  $\text{Li@C}_{60}$  Gehalt der Schicht, sowie die Verschiebung bei Veränderung der Isotopenmasse des Lithium-Ions bzw. des umgebenden Fulleren deuten darauf hin, daß es sich bei den hier untersuchten Substanzen um endohedrale Moleküle  $\text{Li@C}_{60}$  und  $\text{Li@C}_{70}$

handelt. Da diese Bande auch bei  $\text{Li@C}_{60}\text{H}_{36}$  auftritt, ist das Li-Ion höchstwahrscheinlich auch hier in das hydrierte Fulleren eingeschlossen.

## 4.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Ramanmessungen wurden zunächst am MBI mit Mikro-Raman (Dilor XY Spektrometer) mit einem Argon-Ion Laser (Laserlinien bei 514.5 nm und 488 nm) aufgenommen. Weitere Messungen wurden mit Makroraman in Zusammenarbeit mit den Gruppen von Prof. Richter und Prof. Thomsen an der Technischen Universität in Berlin durchgeführt.

Raman-Spektren wurden von Alkalimetall-Fulleren-Schichten auf Silizium-Substrat aufgenommen. Nach der Herstellung wurden die Schichten in eine Stickstoffatmosphäre gebracht, um die Oxydation von Fullerenen zu verlangsamen. Der Kontakt mit Luftsauerstoff konnte aber nicht ausgeschlossen werden.

### 4.2.4.1 Mikro-Raman-Messungen

Bei den Mikro-Raman-Messungen wird der Laserstrahl in ein Mikroskop gelenkt und mittels des Mikroskopobjektivs auf die Probe fokussiert. Das von der Probe zurückgestreute Licht wird von demselben Objektiv gesammelt. Damit erfolgt die Raman-Messung stets in 180°-Rückstreugeometrie.

Die Bestrahlungsdichte konnte nicht höher als  $20 \text{ W/cm}^2$  gewählt werden, weil  $\text{C}_{60}$  und sehr wahrscheinlich auch  $\text{M@C}_{60}$  durch intensive Bestrahlung photochemisch umgewandelt werden.  $\text{C}_{60}$  polymerisiert über lichtinduzierte [2+2]-Cycloadditionen zu größeren Aggregaten [KMB94].

Der Laserspot auf der Probe war ca.  $1 \mu\text{m}$  groß. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an Luft gemacht. Es wurden 300 Scans mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Die Spektren aller Alkalimetall-Fulleren-Schichten zeigten ein deutlich schlechteres Signal-Rausch Verhältnis als reine  $\text{C}_{60}$ -Schichten. Die  $\text{C}_{60}$ -Linien von Alkali-bestrahlten Schichten waren von viel kleinerer Intensität als die von  $\text{C}_{60}$ -Schichten gleicher Dicke. Das kann verschiedene Gründe haben: 1. Reduzierte Eindringtiefe des Lichts bei Fullerenen [KMB94], 2. Polymerisation der Schichten, 3. Amorphisierung der Fullerenen.

Bei größeren Ionen-zu-Fulleren Raten bei Na, K, Rb- bestrahlten Schichten tauchte ein breites, asymmetrisches Signal zwischen 1000 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  auf (charakteristisch für a-C). Die Unterschiede zu den  $\text{C}_{60}$  Spektren bei allen Alkalimetallschichten korrelierten nicht mit den Mengen endohedraaler Fullerenen und konnten nicht eindeutig interpretiert werden.

Um das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern, müßte ein größerer Bereich bestrahlt werden, da größere Bestrahlungsdichten zu photochemisch induzierten Reaktionen führten. Bei den Mikro-Raman-Messungen kann der Laser auf Grund der  $180^\circ$  Rückstreugeometrie der Meßanordnung auch nicht defokussiert werden. Daher wurden weitere Messungen mit dem Makro-Raman Verfahren mit einem größeren Laserspot (Durchmesser 100  $\mu\text{m}$ ) durchgeführt.

#### 4.2.4.2 Makro-Raman-Messungen

Messungen im Vakuum wurden an den  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schichten an der TU-Berlin zusammen mit H. Jantoljak durchgeführt.

**Fullerit** Das  $\text{C}_{60}$ -Spektrum zeigt Absorptionen, die von den Raman-aktiven Moden stammen: 271 ( $\text{H}_g$ ), 430 ( $\text{H}_g$ ), 494 ( $\text{A}_g$ ), 706 ( $\text{H}_g$ ), 771 ( $\text{H}_g$ ), 1097 ( $\text{H}_g$ ), 1248 ( $\text{H}_g$ ), 1424 ( $\text{H}_g$ ), 1465 ( $\text{A}_g$ ) und 1573  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}_g$ ) (Abb. 4.17 a). Durch die Wechselwirkungen im Festkörper, die eine Symmetrierniedrigung des  $\text{C}_{60}$  bewirken, können, wie bei der Diskussion der IR-Spektren schon erwähnt wurde, auch Raman-inaktive Schwingungsmoden erlaubt werden. Diese Banden, die mit kleinen Intensitäten in Abb. 4.17 a zu sehen sind, wurden bei Messungen an  $\text{C}_{60}$ -Kristallen ebenfalls beobachtet [DDE96].

#### **$\text{Li}/\text{C}_{60}$ Schichten**

Eine Reihe von  $^7\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schichten auf Si-Substraten wurden mit 15, 30 und 90 eV Ionenenergie für Ramanuntersuchungen hergestellt. Diese Schichten enthielten unterschiedliche Anteile von endohedralen Fullerenen (nach LDMS-Abschätzung 25 %  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  bei  $\text{Li}^+_{\text{kin}} = 30$  eV und einer  $\text{Li}:\text{C}_{60}$  Rate von 6:1).

Die Spektren der Proben wurden im Vakuum bei Temperaturen zwischen 20 K und 300 K aufgenommen [JKL97]. Abb. 4.17 zeigt Ramanspektren einer reinen  $\text{C}_{60}$ - bzw.  $^7\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schicht (30 eV, 6:1), die ca. 25%  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  enthielt. Die  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schichten zeigten ein breites

Signal im Bereich von  $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  [JKL97], das mit der Menge endohedraaler Fullerene korreliert und das unter Berücksichtigung der Auswahlregeln von den gleichen Schwingungen herrührt wie die IR Absorption bei  $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  und in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen steht [JGG93]. Das Signal besteht aus mehreren Zweigen, die durch die Rotation oder Festkörpereffekte verbreitert sind.

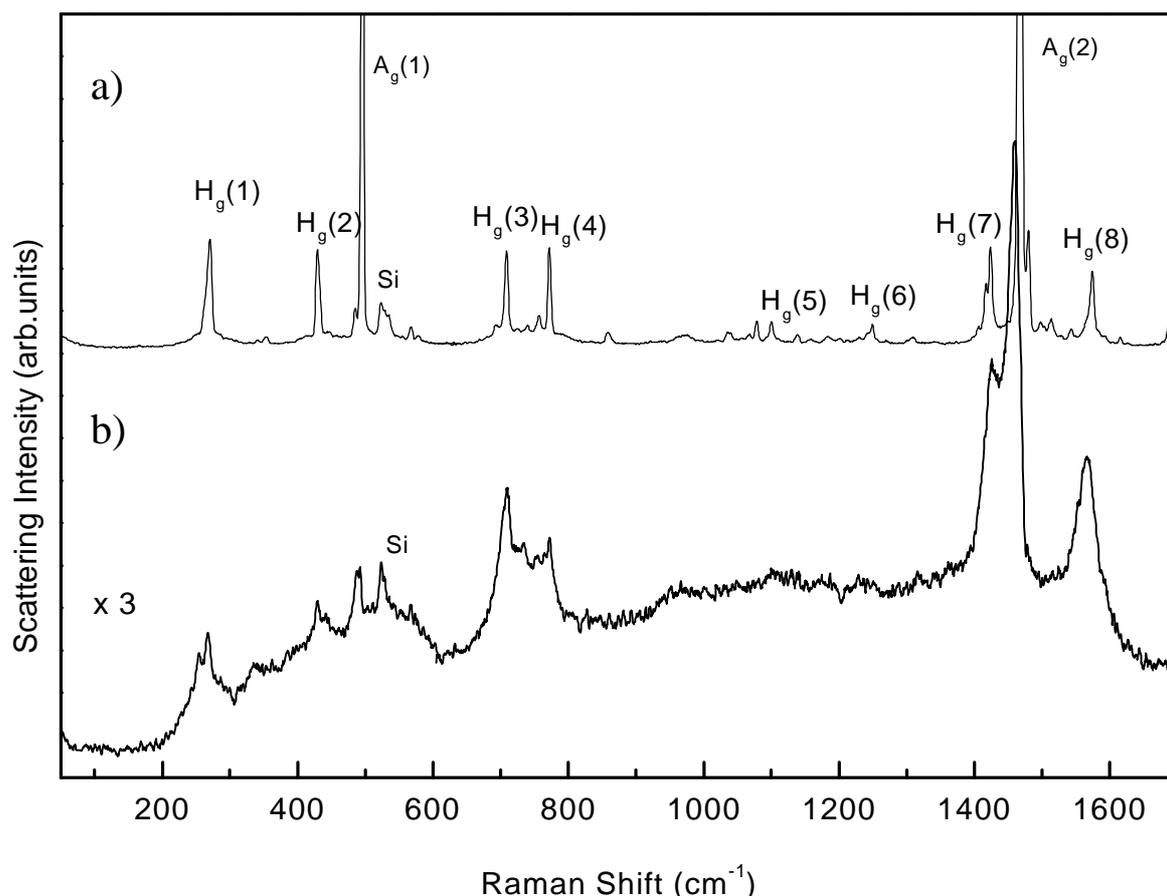


Abb. 4.17 Vergleich der Raman Spektren a) von reinem  $C_{60}$  und b) von  $Li/C_{60}$ -Schichten (6:1, 30 eV). Die Spektren wurden bei 200 K und einer Laserwellenlänge von 514 nm aufgenommen.

Die Pinch-Mode  $A_g(2)$  ist mit  $1464\text{ cm}^{-1}$  um  $5\text{ cm}^{-1}$  von der Position im  $C_{60}$  ( $1469\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben (Abb. 4.17). Die Mode ist empfindlich gegenüber der Ladung (Kapitel 2.3) und der Polymerisation (Kapitel 2.4) der  $C_{60}$ -Käfige, womit die Verschiebung erklärt werden könnte. Die  $H_g(1)$ -Mode spaltet sich in 2 Moden bei  $254$  und  $278\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Aufspaltung zeigt die Symmetrierniedrigung des  $C_{60}$ , die z.B. wegen der Polymerisation [DDE96] auftritt. Die Atmungsmode  $A_g(1)$  ist viel kleiner, was auch auf einer Symmetrierniedrigung zurückzuführen ist. Die niederfrequenten Schwingungsmoden ( $< 200\text{ cm}^{-1}$ ), die für die

intermolekularen Schwingungen und für die endohedrale Rotation erwartet werden, wurden nicht beobachtet.

In Abb. 4.18a ist der Ausschnitt des Spektrum, in dem die endohedraren Schwingungen zu erwarten sind, nach Abzug eines breitbandigen spektralen Untergrund dargestellt. (Die Herkunft des Untergrunds ist bisher noch ungeklärt). Das Spektrum wurde durch Anpassung von Gausskurven für die  $C_{60}$ -Moden und zusätzliche Lorenz-Kurven ausgewertet.

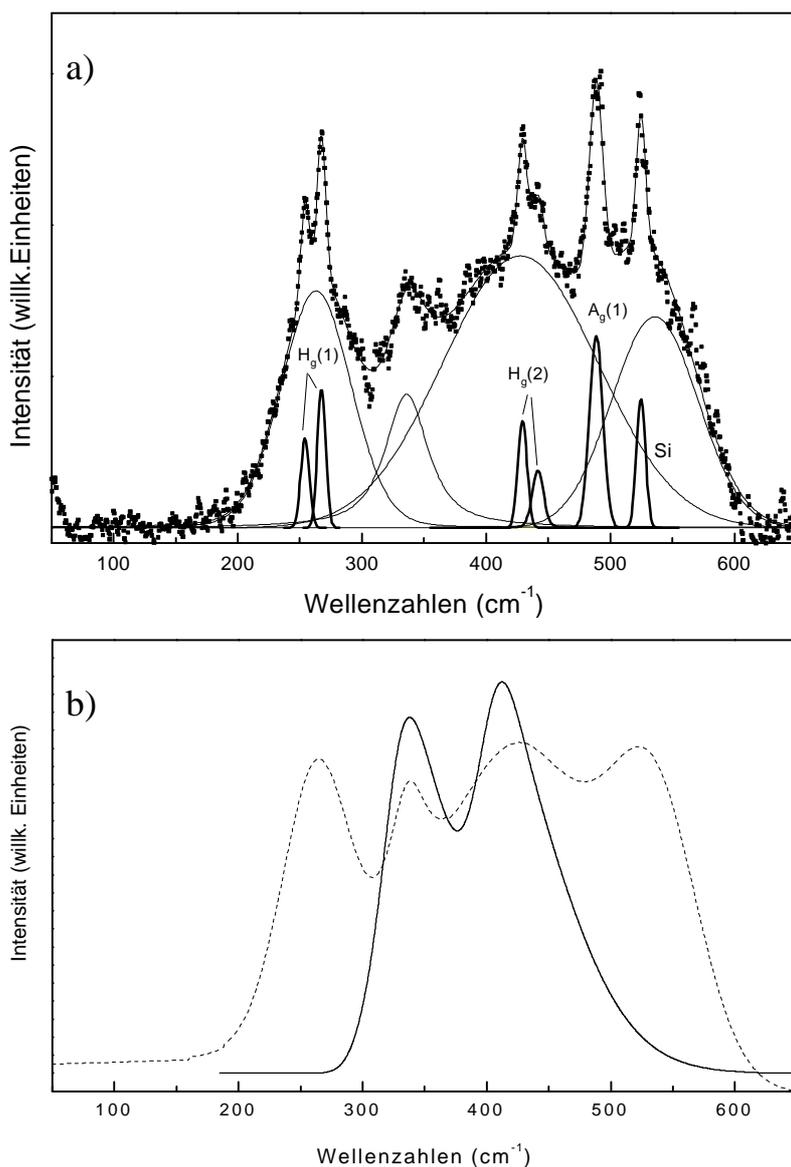


Abb. 4.18 a) Vergrößerter Ausschnitt aus Spektrum 4.17, nach Abzug eines breitbandigen spektralen Untergrund. An das Spektrum wurden die  $C_{60}$ -Moden (dicke Linie) und neue Moden (dünne Linie) angepaßt  
 b) Die Rechnung der fundamentalen Rotations-Vibrations-Bande des  $Li@C_{60}$  im Raman-Spektrum mit gleichem Potential (Parameter 4.23) wie für IR (Linie) und die Summe der neue Moden aus der Anpassung an die gemessenen Spektren (unterbrochene Linie).

Abb. 4.18b zeigt die Rechnung (siehe Kap. 4.2.2) der fundamentalen Rotations-Vibrations-Bande des  ${}^7\text{Li}@C_{60}$  im Raman-Spektrum mit dem gleichen Potential (Parameter 4.23) wie für IR (Abb. 4.14). Zusätzlich wurde die Summe der Lorenzfunktionen aus der Anpassung an die gemessenen Spektren dargestellt.

Das Signal wird bei niedrigeren Temperaturen nicht schmaler und intensiver, was ein Indiz dafür wäre, daß das endohedrale Potential isotrop ist, sondern es wird mit steigender Temperatur deutlicher. Hernandez-Rojas et al. [HBG95] haben Rechnungen mit einem winkelabhängigen Potential durchgeführt, die mit dem Trend der Temperaturmessungen übereinstimmen. Wenn das endohedrale Potential isotrop wäre, müßte auch eine starke reine Rotation zu beobachten sein, was bei uns nicht der Fall ist. Die Rotation kann wegen des winkelabhängigen Potentials [HBG95] oder wegen der Wechselwirkung mit anderen Molekülen (Festkörper) behindert sein. Abb. 4.19 zeigt die Rotationspektren des  $\text{Li}^+C_{60}$  von J. Hernandez-Rojas et al. Die Rechnungen basieren auf einem Potential, das nicht nur vom Li-Abstand vom Zentrum, sondern auch vom Winkel abhängig ist. Die Rechnungen der Schwingungen mit winkelabhängigen Potentialen sind sehr kompliziert und wurden bis jetzt noch nicht durchgeführt.

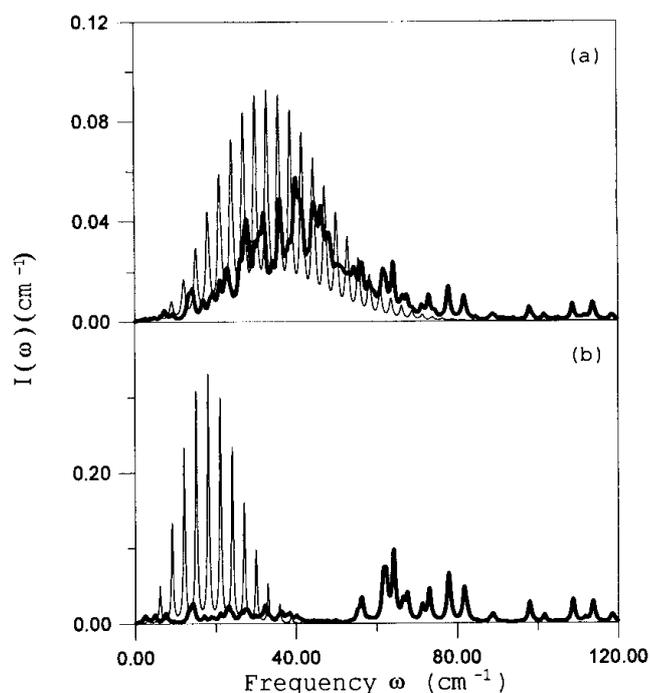


Abb. 4.19 Rotationsspektrum für  $\text{Li}^+@C_{60}$ , mit sphärischem Atom-Käfig Potential (dünne Linie) und mit winkelabhängigem Potential (dicke Linie) von [HBG95] für a)  $T=298\text{K}$  b)  $T=50\text{K}$  gerechnet.

Die Ergebnisse der Raman- wie IR-Messungen sind stark vom Zeitabstand zwischen der Herstellung der Schichten und den Messungen abhängig. Das deutet darauf hin, daß die langfristigen Veränderungen der Schicht einen Einfluß auf die Umgebung der endohedralen Fullerene und somit auch auf deren Raman- (und IR-) Spektren haben. Die Intensität der  $C_{60}$  Moden nimmt mit der Zeit zu, was zeigt, daß die Bindungen in  $C_{60}$  nicht gebrochen sind.

Die Ergebnisse der Ramanuntersuchungen bestätigen die IR-Analyse. Um zu präziseren Aussagen zu gelangen, sind aber auch hier reinere Substanzen notwendig.

### 4.3 Thermische Desorptionsspektroskopie

Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) ist eine weitere Methode, um Informationen über die hergestellten Schichten zu erhalten. Mit TDS können Bindungsenergien sowie Bindungsgeometrien bestimmt werden. Im Vergleich zur LDMS werden die Moleküle bei der TDS auf wesentlich niedrigere Temperaturen aufgeheizt. Daher kann die Bildung endohedraler Fullerene während des Desorptionsprozesses, wie es bei der Laserverdampfung [McE92] möglich ist, ausgeschlossen werden. Allerdings ist bei den TDS Messungen ein größerer Verlust der Moleküle durch thermischen Zerfall zu erwarten als bei LDMS-Messungen.

Das Substrat-Adsorbat-System wird mit einer konstanten Aufheizrate ( $\beta = 10 \text{ K/s}$ ) erhitzt wobei neutrale Adsorbatmoleküle desorbieren, die anschließend durch Elektronenstoß ( $E_p = 70 \text{ eV}$ ) ionisiert werden. Die Kationen werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer nachgewiesen. Die TDS-Messungen wurden unter UHV Bedingung von Ch. Kusch durchgeführt [Kus98]

Stabilitätsuntersuchungen haben gezeigt, daß  $\text{Li}@C_{60}$  in Schichten bei Temperaturen unter der Sublimationstemperatur von Fullerenen instabil ist [Tel97]. Da man erwartet, daß die Sublimationstemperatur endohedraler  $C_{60}$ -Verbindungen mindestens der Sublimationstemperatur leerer  $C_{60}$  entspricht, ist die mit TDS bestimmte Menge endohedraler Fullerene vermutlich geringer als die in der Schicht tatsächlich enthaltene Menge.

Die  $\text{Li}/C_{60}$ -Schichten wurden nach dem zweiten Herstellungsverfahren hergestellt, um das Ionen/ $C_{60}$  Verhältnis kontrolliert einstellen zu können. Als Substrat wurde Ni-Blech verwendet. Neben reinen Li- bzw.  $C_{60}$ -Schichten wurden bisher im wesentlichen  $\text{Li}/C_{60}$  Schichten untersucht.

Variiert wurden sowohl die Ionenenergie ( $E_{\text{kin}}(\text{Li}^+) = 15\text{-}70\text{ eV}$ ), das  $\text{Li}^+/\text{C}_{60}$  Verhältnis (1:1, 3:1 oder 6:1) als auch die Dicke der Schichten (50-300 Å) [KKT98].

Abb. 4.20 zeigt ein typisches TDS-Spektrum (30 ML  $\text{C}_{60}$ ,  $E_{\text{kin}}(\text{Li}^+) = 30\text{ eV}$ ,  $\text{Li}:\text{C}_{60} = 1:1$ ). In dem Spektrum ist außer  $\text{C}_{60}$  und  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  auch  $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$  zu sehen. Nach Integration der jeweiligen Massenpeaks erhält man ein Verhältnis der Intensitäten von  $\text{C}_{60}:\text{Li}@\text{C}_{60}:\text{Li}_2@\text{C}_{60} = 100:4.6:0.8$ . Dieses Verhältnis ist in Übereinstimmung mit LDMS-Messungen (ca. 6 %  $\text{Li}@\text{C}_{60}$ ).

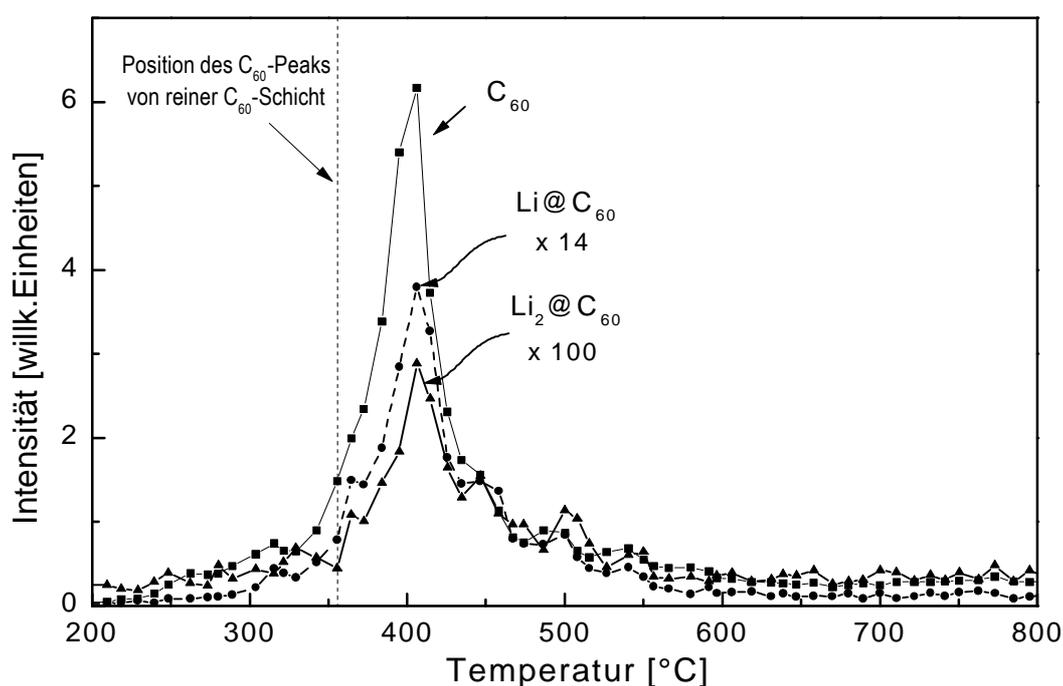


Abb. 4.20 TDS-Spektren einer  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schicht (Ionenenergie 30 eV,  $\text{Li}:\text{C}_{60} = 6:1$ )

Die Position des  $\text{C}_{60}$  Peaks im TDS-Spektrum einer  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schicht ist im Vergleich zu einer reinen  $\text{C}_{60}$ -Schicht zu höheren Temperaturen hin verschoben, was auf eine höhere Bindungsenergie des  $\text{C}_{60}$  in der dotierten Schicht schließen läßt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Positionen der  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  und  $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$  Peaks übereinstimmen.

Die maximale Intensität der  $\text{Li}_n@\text{C}_{60}$  in der TDS-Messungen wurde für eine Implantationsenergie von 30 eV gefunden [KKT98], was mit den LDMS-Experimenten

übereinstimmt. Abb. 4.21 zeigt die integrierten Massenpeaks in Abhängigkeit von den Bestrahlungsraten.

Gemäß den TDS-Ergebnissen betrug das optimale Li:C<sub>60</sub> Verhältnis 1:1. Sowohl die C<sub>60</sub> Intensität als auch die Li@C<sub>60</sub> Intensität sinken mit steigender Li<sup>+</sup>-Dosis, wobei das Verhältnis Li@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub> mit steigender Li<sup>+</sup>-Dosis zunimmt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Löslichkeitsversuchen, die zeigten, daß der Anteil der löslichen C<sub>60</sub> und Li@C<sub>60</sub> in den Schichten, die mit einer Li:C<sub>60</sub> Rate von 1:1 hergestellt wurden, um einen Faktor 4 bzw. 3 größer ist als in den 6:1 Schichten (Kapitel 5.1.1, 5.3.3). In beiden Fällen könnte u.a. eine Polymerisation (Kapitel 2.3, 4.2.3.2), eine Oxidation oder eine Amorphisierung der Schichten für das Absinken der C<sub>60</sub> und der Li@C<sub>60</sub> Intensitäten verantwortlich sein. Die Lagerung der Schichten an Luft erschwert zusätzlich die Interpretation.

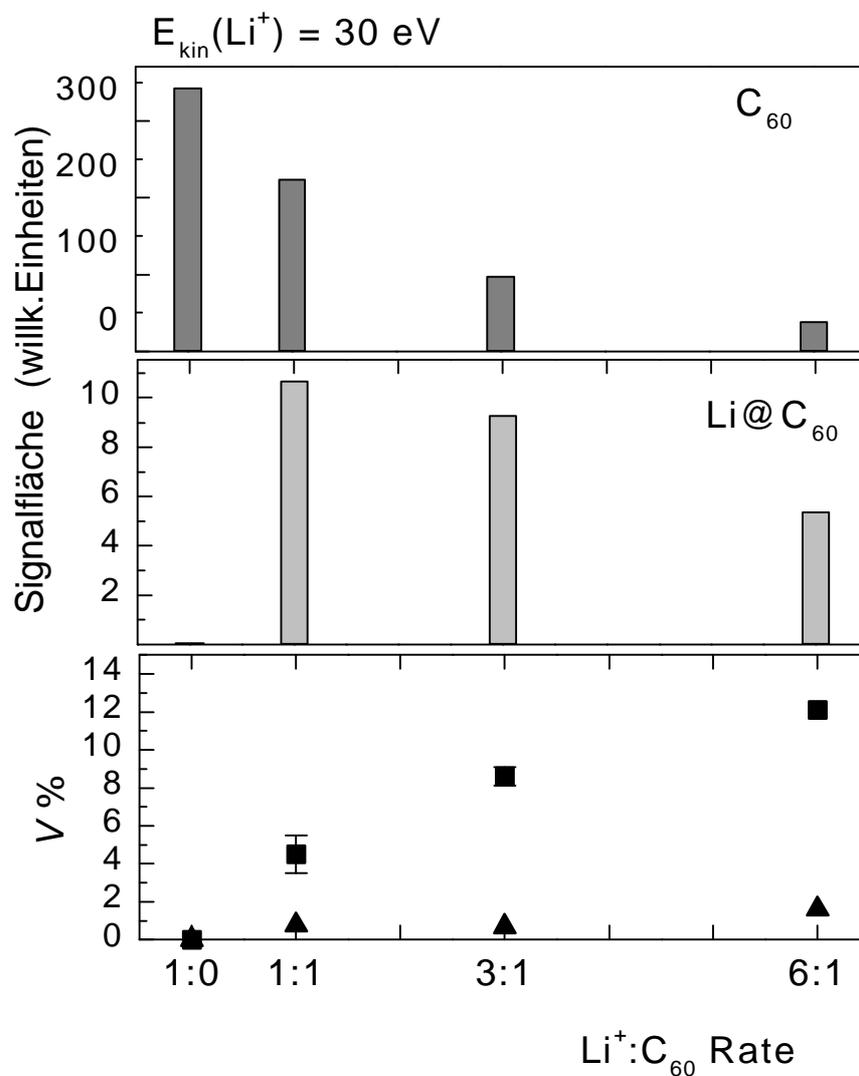


Abb. 4.21 Integrierte Massenpeaks bei TDS-Messungen in Abhängigkeit von den Bestrahlungsraten Li:C<sub>60</sub>. Die Li<sup>+</sup> Ionenenergie betrug dabei 30 eV, die Dicke 150 Å. Das untere Diagramm zeigt die relative Intensität von Li@C<sub>60</sub> (■) und Li<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> (▲).

Die relativen Verhältnisse  $\text{Li@C}_{60}$   $V$  (Gl. 3.1) bei Schichten, die mit einer  $\text{Li:C}_{60}$  Rate von 6:1 hergestellt wurden, sind in TDS (ca. 12 %) kleiner als bei LDMS (ca. 30 %, Kapitel 3.2). Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf die Stabilität des  $\text{Li@C}_{60}$  zurückzuführen. Die starke Wechselwirkung zwischen Ni-Substrat und  $\text{C}_{60}$  [CGM96, KWM97] könnte auch die schnellere Zersetzung endohedraaler Fullereene verursachen.

Um den Einfluß der Luft auf  $\text{Li/C}_{60}$ -Schichten zu untersuchen, wurden jeweils gleiche Schichten nach ca. 20 min bzw. nach ca. 2 Tagen Lagerung an Luft untersucht. Abb. 4.20 zeigt die Verhältnisse der integrierten  $\text{Li@C}_{60}$ - und  $\text{C}_{60}$ -Peaks in "frischen" und "alten" Schichten. Wie in Abb. 4.22 zu erkennen ist, nehmen mit der Zeit nicht nur die  $\text{Li@C}_{60}$  sondern auch  $\text{C}_{60}$ -Signale ab (bei einer  $\text{Li:C}_{60}$  Rate von 3:1 und 6:1). Dieser Befund ist auch in Übereinstimmung mit Löslichkeitsversuchen, die eine schlechtere Löslichkeit der alten Schichten zeigten. Bei LDMS-Untersuchungen wurden allerdings keine Unterschiede zwischen frischen und alten (bis zu ca. 6 Monaten) Schichten beobachtet [Tel97].

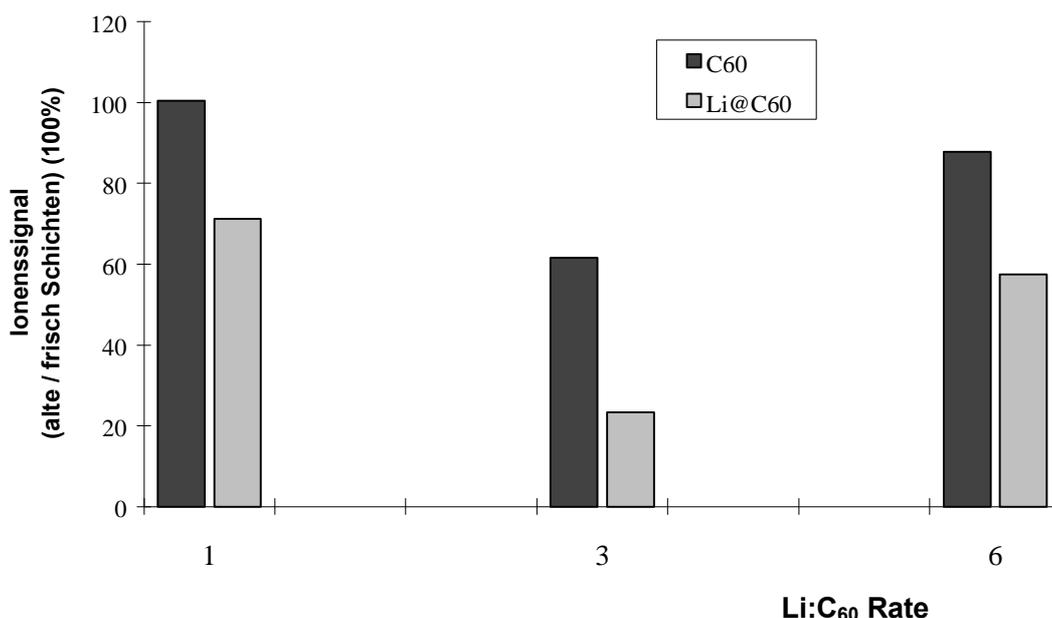


Abb. 4.22 Verhältnisse der integrierten TDS  $\text{Li@C}_{60}$ - und  $\text{C}_{60}$ -Peaks in "frischen" und "alten" Schichten. Mit der Zeit nehmen nicht nur die  $\text{Li@C}_{60}$  sondern auch die  $\text{C}_{60}$ -Signale ab.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Fullerenionenintensitäten von der Elektronenstoßenergie [Kus98] zeigten, daß das  $\text{Li@C}_{60}^+$  Signal innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Verlauf aufweist wie die  $\text{C}_{60}^+$  Kurve. Dies ist ein weiterer Hinweis für die endohedrale Natur der detektierten Li- $\text{C}_{60}$ -Ionen. Der Verlauf der Kurve für  $\text{C}_{60}$  mit zwei eingeschlossenen Li-Atomen unterscheidet sich deutlich von den  $\text{C}_{60}$  und  $\text{Li@C}_{60}$  Kurven.

Man kann daher eventuell auf eine höhere Stabilität des  $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$  im Vergleich zu  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  schließen [KKT98].

Ein  $\text{Na}@\text{C}_{60}$ -Signal konnte bisher in TDS-Messungen von einer  $\text{Na}/\text{C}_{60}$ -Schicht mit einem nach LDMS-Messung höchstmöglichem Anteil endohedraler Fullerene von 5% ( $\text{Na}_{\text{kin}}^+ = 70$  eV) nicht detektiert werden. Da die  $\text{C}_{60}$ -Signale von den Schichten sehr niedrig waren, ist dies auf zu hohe Bestrahlungsenergie der Na-Ionen zurückzuführen.

## 4.4 Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Mit Hilfe der XPS werden Aufschlüsse über die atomare Zusammensetzung und die chemischen Bindungen erhalten.

Die Anregung der Moleküle erfolgt mit Röntgenstrahlung. Bei der Freisetzung innerer Elektronen mit Röntgenlicht beobachtet man in erster Näherung die atomaren Bindungsenergien der Elektronen in den inneren Schalen, weil für die Atome in ihrem jeweiligen Ionisierungszustand diese durch die chemische Bindung nur wenig beeinflusst werden. Die charakteristischen Elektronen-Bindungsenergien der Atom-Elektronen können damit zur Analyse der atomaren Zusammensetzung einer Probe dienen.

Erste Versuche mit XPS an endohedralen Schichten und HPLC-getrennten Fraktionen wurden zusammen mit der Gruppe von M. Khadorkovski durchgeführt (Institut angewandte Chemie, St. Petersburg).

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)-Messungen haben gezeigt, daß  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schichten viel größere Anteile von Sauerstoff enthielten als reine  $\text{C}_{60}$ -Schichten, was auf eine Oxydation des exohedralen Lithiums und eine mögliche Oxydation sowohl leerer als auch endohedraler Fullerene hindeutete. LDMS-Spektren von  $\text{Li}/\text{C}_{60}$ -Schichten zeigten, daß Li-Quellen außer Li auch andere Alkali (K, Na, Cs) emittieren, deren Anteil in den Schichten aber nicht mit MS abgeschätzt werden konnte. Mit ESCA wurden außer Li Peaks keine anderen Alkali-Peaks detektiert, d.h. deren Anteil ist sehr gering. Der Anteil von Li schwankte stark mit dem Ort wegen der inhomogenen Bestrahlung, wie es auch die LDMS-Messungen zeigten (Kapitel 3.2). Der  $\text{C}1\text{s}$  Peak bestand aus drei oder vier Peaks, d.h. daß in den Schichten mindestens drei Arten von chemische Bindungen des Kohlenstoffs vorliegen.

Weitere XPS-Messungen wurden mit getrennten Proben (Kapitel 7.4) durchgeführt.

## 4.5 SHG (Second Harmonic Generation) Untersuchungen

200 nm dicke Li/C<sub>60</sub>-Schichten auf einem mit ITO (leitende Indium-Zinn-Oxid) beschichteten Quarzglas wurden mit einem Nd-YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm durchstrahlt. Die Emission der 2. Harmonischen der eingestrahnten Wellenlänge wurde bei 532 nm rechtwinklig zum einfallenden Strahl in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen [CFH98]. Abb. 4.23 zeigt das SHG Signal für C<sub>60</sub>- und für Li/C<sub>60</sub>-Schichten mit unterschiedlichem Anteil endohedralen Li@C<sub>60</sub> (5% und 30%) a) p-Polarisation für einfallenden und emittierten Strahl, b) s-Polarisation für einfallenden, p-Polarisation für emittierten Strahl).

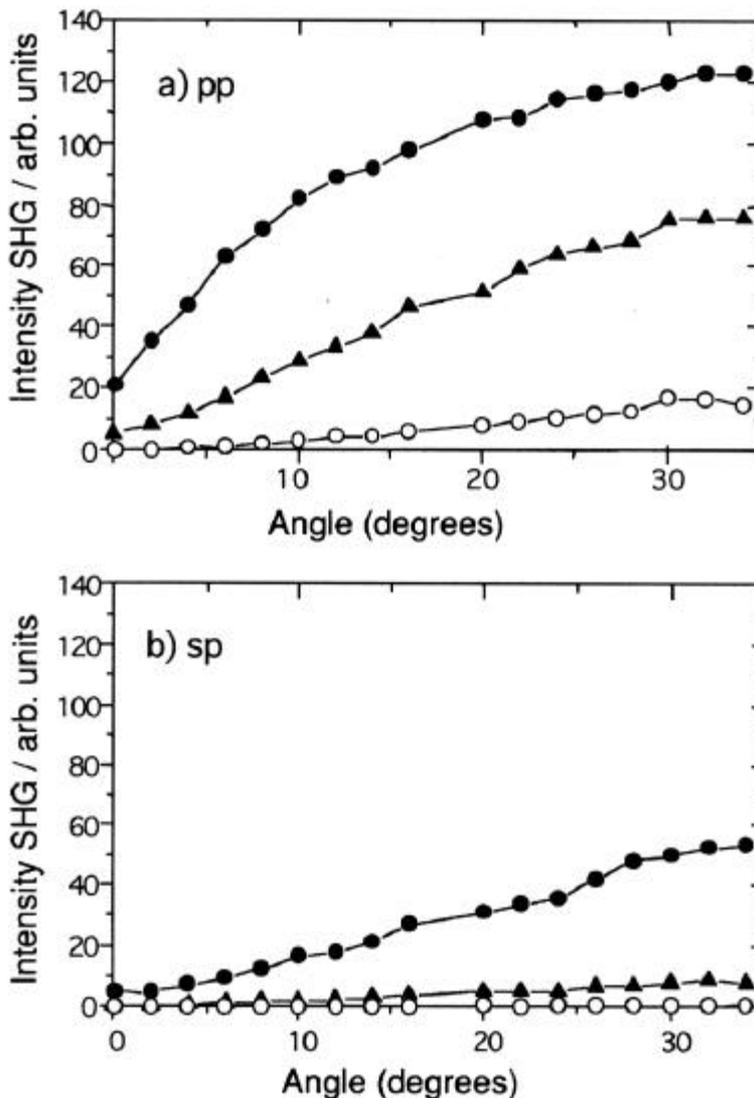


Abb. 4.23  
SHG Signal als Funktion des Einfallswinkels a) p-Polarisation für einfallenden und emittierten Strahl, b) s-Polarisation für einfallenden, p-Polarisation für emittierten Strahl für C<sub>60</sub> (offene Kreise) und für Li/C<sub>60</sub>-Schicht mit 30% Li@C<sub>60</sub> (gefüllte Kreise) und für Li/C<sub>60</sub>-Schicht mit gleichem Anteil des Lithiums aber geringerem Anteil endohedraler Fullerene (5%, Dreiecke).

Die Winkelabhängigkeit der SHG Intensität (Abb. 4.24) deutet auf eine starke Anisotropie der endohedralen Schicht hin. Die Verschiebung des Intensitätsminimums von  $0^\circ$  ist deutlich zu sehen.

Die SHG-Messungen an  $\text{Li@C}_{60}$  sind aufgrund der Qualität der Schichten unpräzise. Genauere Untersuchungen können an getrennten  $\text{Li@C}_{60}$ , das *in situ* sublimiert wurde (Kapitel 7.1), erfolgen. Diese Messungen sind zur Zeit in Vorbereitung.

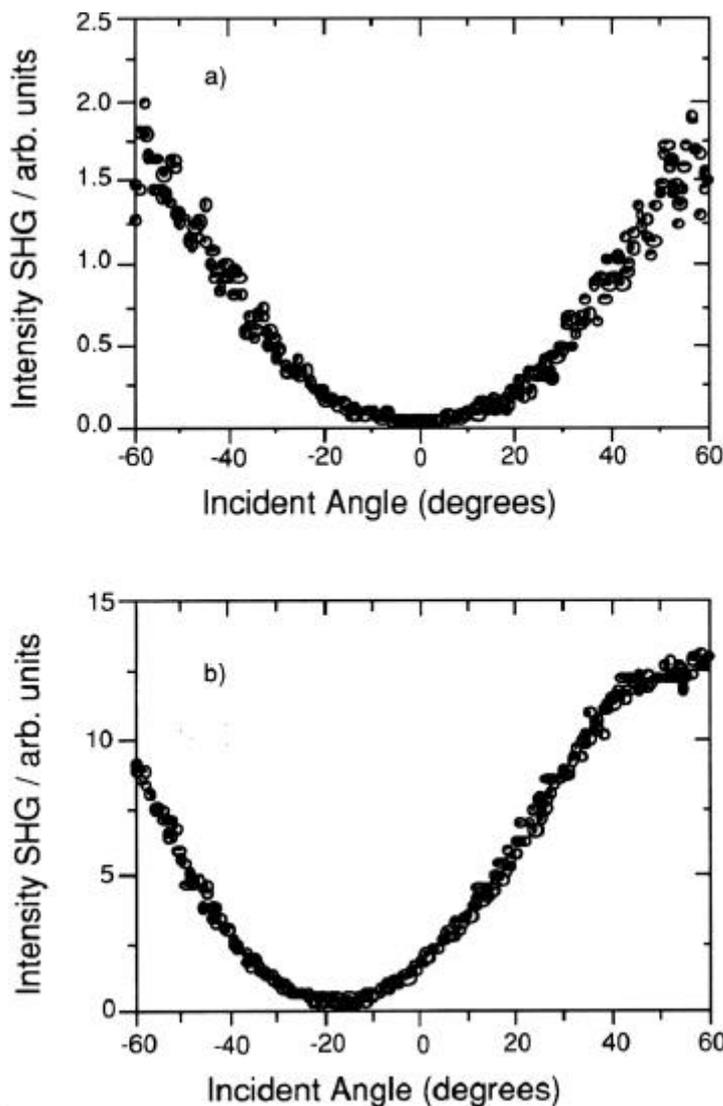


Abb. 4.24 Abhängigkeit des SHG Signals vom Einfallswinkels a)  $\text{C}_{60}$ -Schicht, b)  $\text{Li/C}_{60}$ -Schicht, die 30 % endohedralen  $\text{Li@C}_{60}$  enthält. Die starke Anisotropie der Schicht mit endohedralen Fullerenen zeigt sich durch die Verschiebung des Intensitätsminimums von  $0^\circ$ .

Ferner wurden die nichtlineare-optische Eigenschaften des  $\text{Li@C}_{60}$  in Lösungen experimentell und theoretisch untersucht [CCF98].