

## 7. Sublimation endohedraler Fullerene

Die Sublimierbarkeit von  $M@C_n$  ist ein weiterer Hinweis auf deren endohedralen Charakter. Die Versuche  $M@C_{60}$  ( $M = La, Y, Sc$ ) zu sublimieren führten nicht zum Erfolg (Kapitel 2.5.2). Erst vor kurzem wurde berichtet, daß  $Ba@C_{60/70}$  sublimiert werden konnte [MöJ97].

Durch Sublimation wird es außerdem möglich, die dünnen homogenen Schichten der zu untersuchenden Substanz zu produzieren, die für viele Messungen wichtig sind.

Ein Nachteil der Proben, die in Kapitel 6 beschrieben worden sind, ist daß sie von Lösungsmittelmolekülen beeinflusst sein können, und die Eigenschaften des solvatisierten Moleküls infolge von Solvat-Effekten von dem des "nackten" Moleküls abweichen. Solche Effekte wurden schon bei  $C_{60}$ -Molekülen beobachtet [GAL95] und sind bei endohedralen Fullerenen aufgrund eines Dipolmomentes verstärkt zu erwarten.

Das Hauptproblem bei der Sublimation war die geringe Menge der hergestellten Substanzen von  $\leq 1$  mg. Durch Verwendung einer kleinen Knudsenzelle (Sublimationsofen) mit einem geringen Abstand zur Probe (2-4 cm) lassen sich Schichten von bis zu einige 100 nm Dicke und ca. 1cm Durchmesser auf für weitere Untersuchungen geeigneten Substraten herstellen. Die auf diese Weise erzeugten Schichten weisen ein ausgeprägtes gaußförmiges Schichtdickenprofil auf. Eine *in situ* Messung der Schichtdicke während der Sublimation mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmesser ist aufgrund der geringen Materialmenge nicht möglich.

Die Temperatur der Probenhalterung konnte geregelt werden. Allerdings wurde die Probenfläche unabhängig davon durch IR-Einstrahlung des Ofen aufgeheizt (bis zu 150°C bei einer Ofentemperatur von 700°C).

## 7.1 Sublimation des Li@C<sub>60</sub>

Um endohedrale Fullerene auf nichtleitende Substrate zu bringen und eventuell von exohedralen Alkalimetallen zu befreien, wurde zuerst versucht, abgekratztes Alkali/Fulleren Schicht-Material, das endohedrale Moleküle enthielt, zu sublimieren. Nur bei Na/C<sub>60</sub>-Schichten konnte Na@C<sub>60</sub> auf der abgeschiedenen Schicht mit ca. dem gleichen relativen Verhältnis  $V$  (Gl. 3.1) nachgewiesen werden. Bei Li/C<sub>60</sub>-Schichten, mit einem relativen Anteil von 30% von Li@C<sub>60</sub> in Ausgangsmaterial, konnte nur ca. 2% in der sublimierten Schicht erreicht werden [Tel97]. Nach Aufheizen des Ofens oberhalb 250 °C war auch im Ofen kein Li@C<sub>60</sub> mehr nachweisbar.

Das von exohedralen Alkalimetallen befreite Li@C<sub>60</sub> (also lösliche Substanz) zeigte eine höhere thermische Stabilität (Kapitel 6.4), die sich vorteilhaft für die Sublimierbarkeit erweisen sollte. Für die Sublimation wurde HPLC-getrenntes oder "Anisol-angereicherte" Li@C<sub>60</sub>(**B**) (Kapitel 5.3.5 und 5.4) aus einer CS<sub>2</sub> Lösung in eine Ofenpatrone überführt. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig mit einem Argon-Gasstrom entfernt. Anschließend wurde die Probe in der Präparationskammer bei einem Druck von 10<sup>-6</sup> mbar auf 150°C erwärmt und bei dieser Temperatur über vier Stunden getempert, um eventuelle Verunreinigungen durch Lösungsmittel oder durch Adsorbate von der Exposition an Luft zu entfernen. Schließlich wurde die Probe bei hohen Ofentemperaturen von 550°C-650°C in kurzer Zeit (15 min) sublimiert. Der Abstand zwischen Knudsenzelle und Substrat betrug ungefähr drei Zentimeter, woraus eine Substrattemperatur von 100°C resultierte. Eine LDMS-Analyse zeigte, daß sich die Zusammensetzung im Film nur unwesentlich vom Ausgangsmaterial unterscheidet (Abb. 7.1). Die im Ofen gebliebenen Reste (>90% des ursprünglichen Materials) wurden aufgelöst und mit HPLC und LDMS charakterisiert. Der lösliche Teil davon (< 10%) enthielt nur C<sub>60</sub>-Moleküle. Im nichtlöslichen Teil wurde durch Massenspektrometrie außer C<sub>60</sub> auch eine deutliche Intensität von Li@C<sub>60</sub> nachgewiesen.

Die sublimierte Schicht war komplett löslich in CS<sub>2</sub> und 1,2-Dichlorbenzol. (Die Farbe der Lösung war gelb.) Die LDMS-Spektren des Material blieben nach der Auflösung unverändert. Die HPLC-Analyse von aufgelösten Schicht-Material ist in Abb. 7.2 zu sehen. Die HPLC-Chromatogramme in Abb.7.2a und Abb. 7.2b wurden mit PBB-Säule und 1,2-Dichlorbenzol als Eluent aufgenommen. Sie zeigen eine Analyse des Materials vor bzw. nach der Sublima

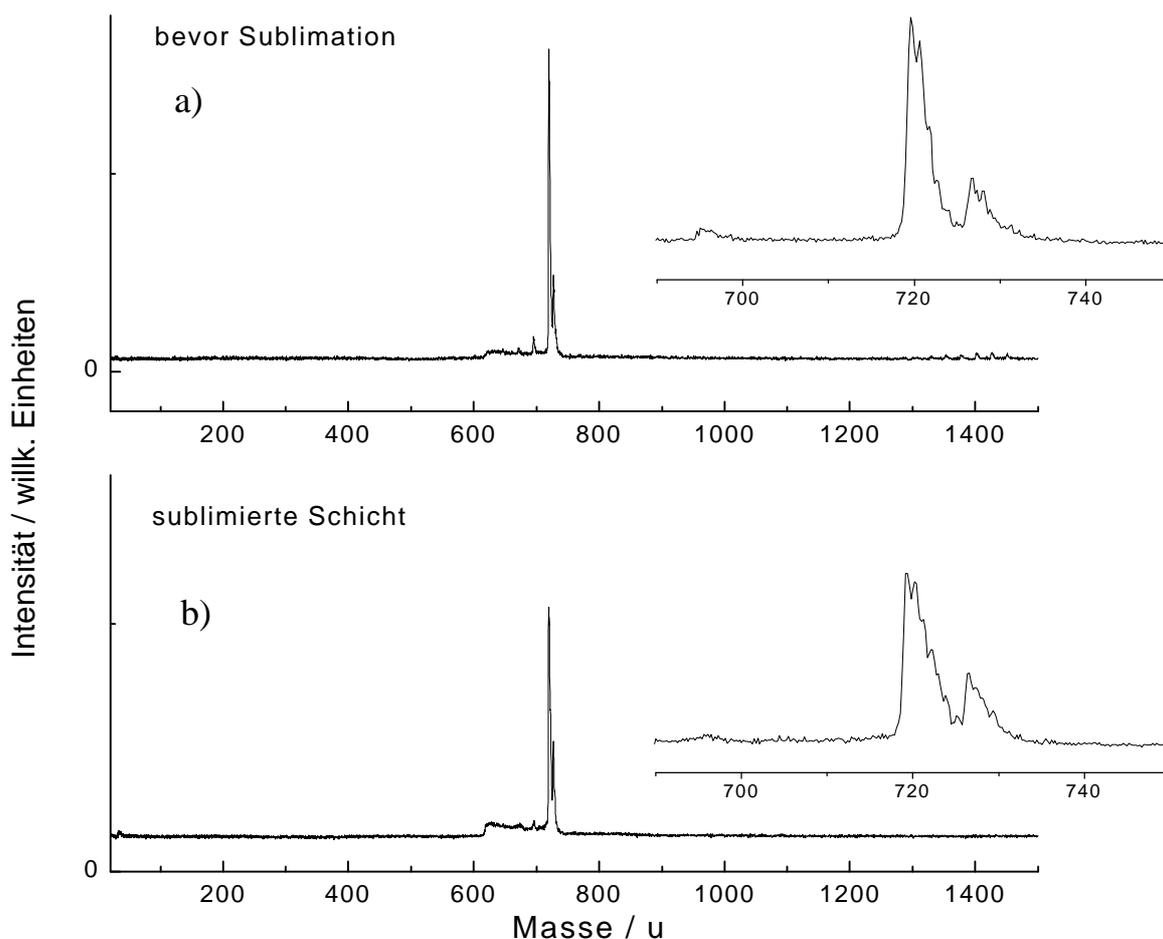


Abb. 7.1 LDMS-Massenspektren, a) "anisolgetrenntes"  $\text{Li}@C_{60}$ (**B**) b) das gleiche Material wie in a), das bei  $550^\circ\text{C}$  auf  $\text{KBr}$  sublimiert wurde

tion. Im zweiten Chromatogramm ist nur ein Peak mit der Retentionszeit von  $C_{60}$  wiederzusehen. Die Analyse des gleichen Materials (nach Sublimation) mit der PBB-Säule und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) als Eluent zeigte einen zusätzlichen Peak vor dem  $C_{60}$  Signal (Abb. 7.2c). (Die Verwendung der TCB als Eluent führt zu größerer Selektivität des Systems (Kap. 5.3.1). Eine HPLC-Analyse nicht sublimierten Materials mit der PBB-Säule und TCB als Eluent zeigte die gleichen Signale wie in Abb. 7.2a, jedoch mit größeren Retentionszeiten.)

Beide Fraktionen *A* und *B*, die die Probe vor der Sublimation erhielt sind nach der Sublimation nicht mehr nachweisbar. Dieses Ergebnis spricht gegen eine Interpretation der Fraktion *B* als  $\text{Li}@C_{60}$ -Monomer. Wahrscheinlich liegt hier eine Verbindung  $\text{Li}@C_{60}\text{-R}$  vor, die aber nicht stabil genug ist die entsprechende Masse in den LDMS-Spektren zu zeigen. (Das erklärt auch die Abwesenheit des ESR-Signals in der endohedralen Fraktionen (Kap.

6.7)). In der Gasphase werden nur  $\text{Li}@C_{60}$ -Moleküle nachgewiesen (LDMS- und TDS-Untersuchungen). Somit bietet die Sublimation eine Möglichkeit der Befreiung des Material nicht nur von Oxyden und Lösungsmittelverunreinigungen (Kap. 6), sondern auch von möglichen Addukten. Die Sublimation ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

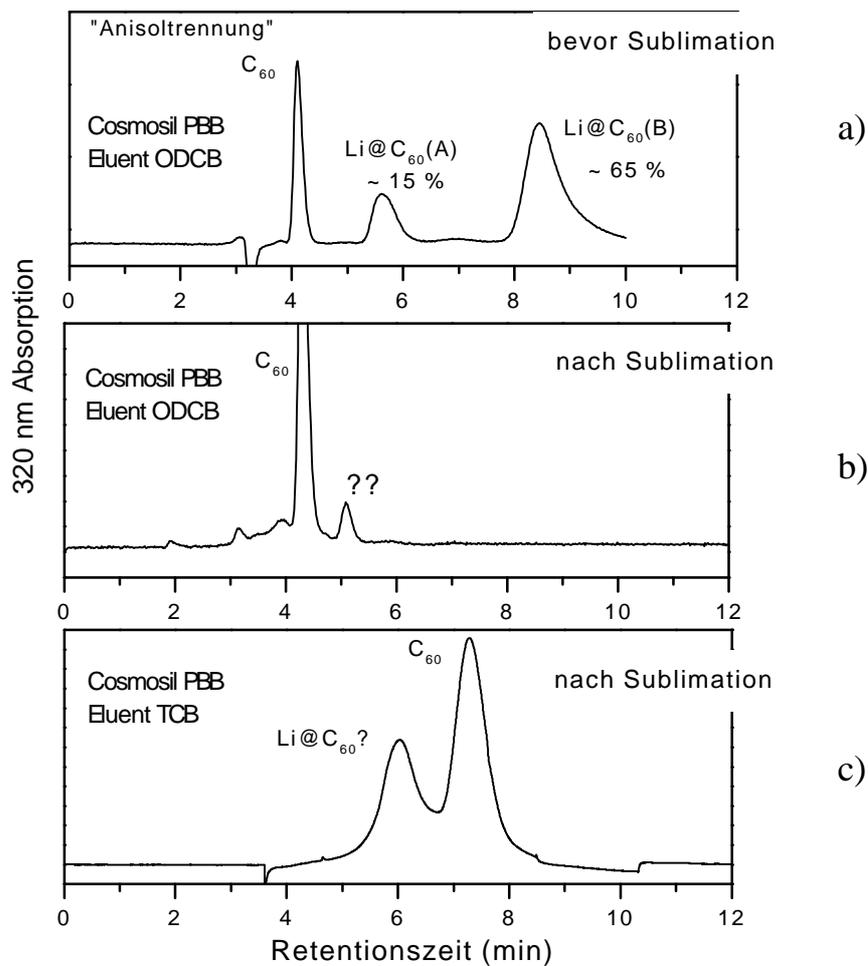


Abb. 7.2 HPLC-Chromatogrammen, a) "anisolgetrenntes"  $\text{Li}@C_{60}(\text{B})$   
 b) das Material a), das bei  $550^\circ\text{C}$  auf  $\text{KBr}$  sublimiert und in  $\text{ODCB}$  gelöst wurde  
 c) das gleiche wie b) aber mit anderem Eluent untersucht

## 7.2 UV-Vis-NIR -Messungen an sublimierten endohedralen Fraktionen

In Abb. 7.3 ist das elektronische Spektrum von einer  $\text{Li}@C_{60}(\text{B})$ -Schicht im Bereich von 400 bis 2400 nm abgebildet. Das Spektrum wurde an Luft mit einer Auflösung von 1 nm und

einer Scanrate von 100 nm/min aufgenommen. Mit dem gleichen Verfahren wurde eine  $C_{60}$ -Schicht zum Vergleich präpariert.

Das Spektrum hat im Bereich erlaubter  $C_{60}$ -Übergänge sehr schwache Peaks die denen des  $C_{60}$  entsprechen. Das Hauptmerkmal ist eine starke Absorption im NIR-Bereich mit einem Maximum von 1,1 eV, das dem  $t_{1u}$  fi  $t_{1g}$  Übergang entspricht (Abb. 2.1). Bei n-dotierten  $C_{60}$ -Schichten befindet sich die Absorption an gleicher Stelle. Die Absorption ist jedoch viel schwächer im Vergleich zu den erlaubten Übergängen und wurde nur im Vakuum beobachtet. Der optische Onset der sublimierten  $Li@C_{60}(B)$ -Schicht ist bei großen Wellenlängen ( $> 3500$  nm) zu beobachten. Von IR-Spektren (Abb. 7.5a) ist zu sehen, daß die elektronische Absorption ab  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 0.08$  eV) beginnt.

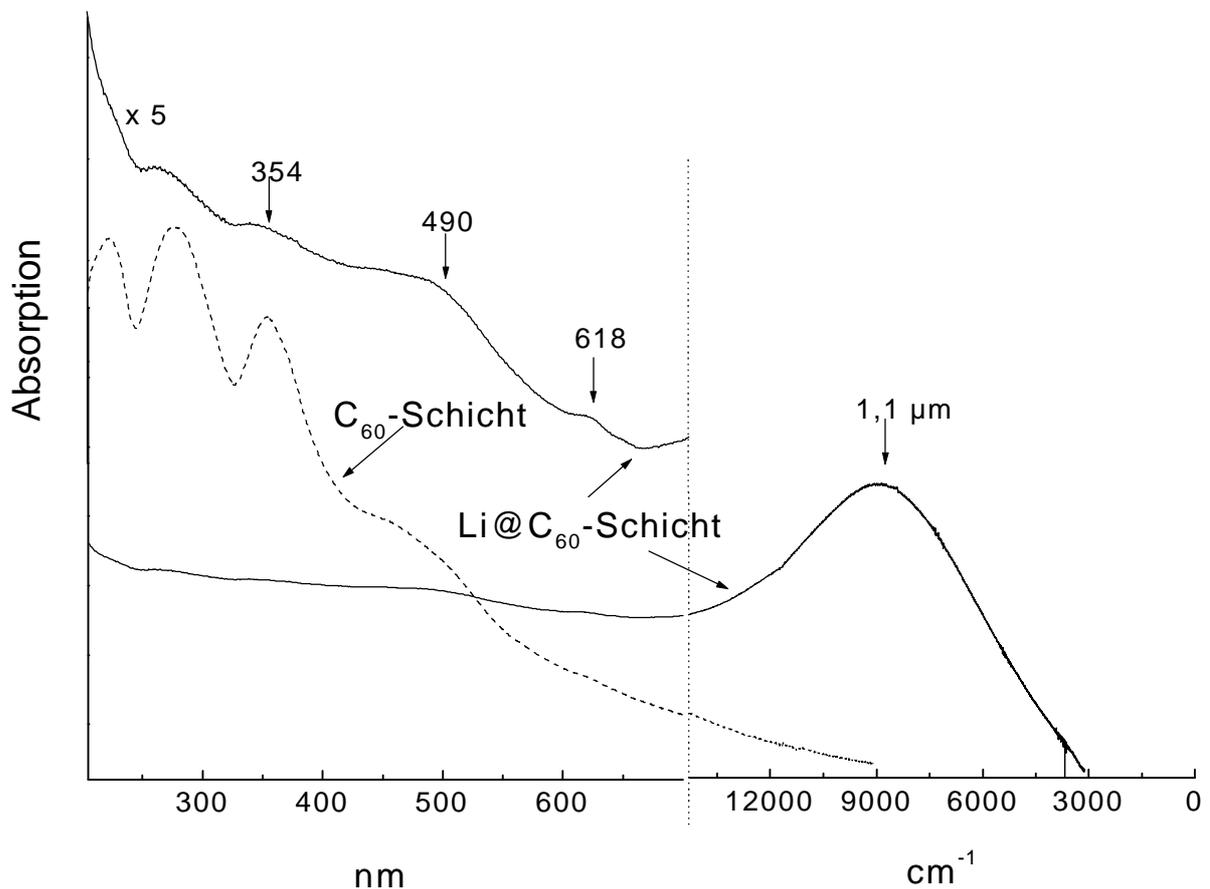


Abb. 7.3 Elektronische Spektren von sublimiertem  $Li@C_{60}(B)$  und von  $C_{60}$  auf KBr

Die Unterschiede zwischen UV-Vis-NIR-Spektren von  $\text{Li@C}_{60}$ (**B**) in Lösungen (Abb. 6.1, 6.2) und in der sublimierten Schicht sind groß. Nach dem Auflösen der Schicht sieht des UV-Vis-NIR-Spektrum der Lösung dem Spektrum des Materials vor der Sublimation ähnlich. Die Unterschiede sind auf einen erhöhten Anteil von reinen  $\text{C}_{60}$  zurückzuführen. In Abb. 7.4 ist der sichtbare und NIR Bereich der Absorptionsspektren von  $\text{CS}_2$ -Lösungen des Materials vor und nach der Sublimation zu sehen. Der wesentliche Unterschied ist ein klarer optischer Onset, der sich nach der Sublimation zeigt. In sublimierten und aufgelösten Schichten ist er bei 900 nm zu beobachten. Dies unterstützt die Annahme, daß die starke Absorption im sichtbaren und NIR-Bereichen von endohedralen Fraktionen (Kap. 6.1.1) durch die Bindung von Addukten oder Assoziaten  $(\text{Li@C}_{60})_n$  verursacht wird.

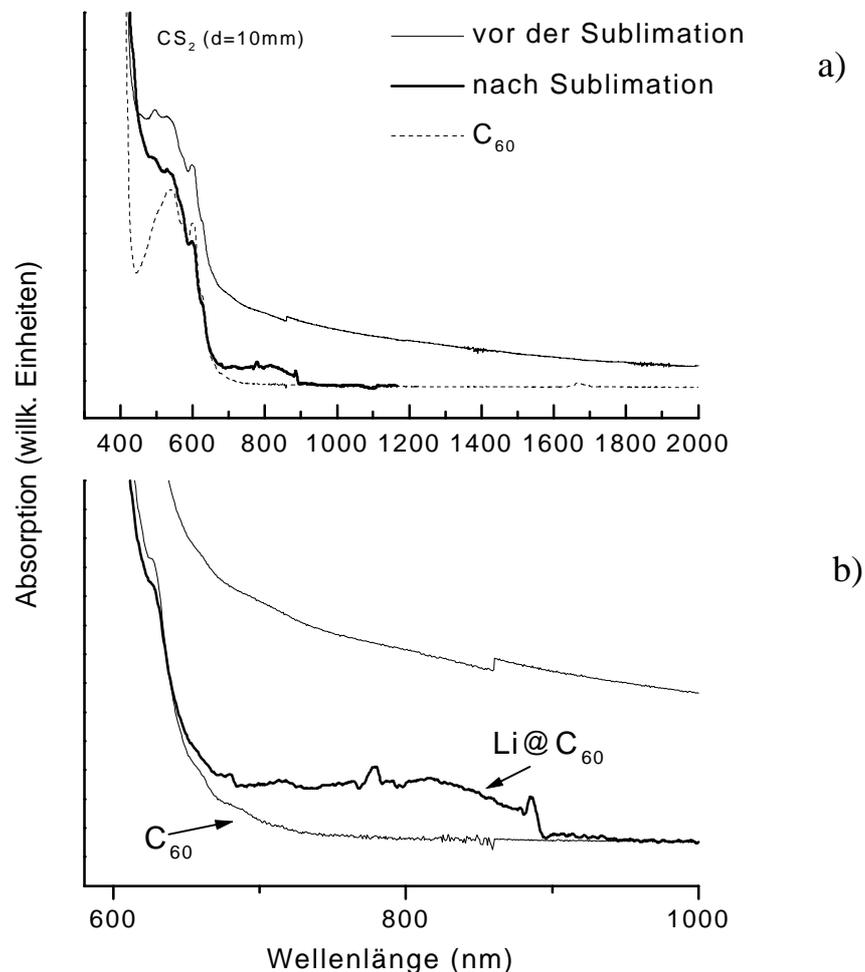


Abb. 7.4 a) Vis-NIR-Spektrum des Materials, das auf KBr sublimiert und in  $\text{CS}_2$  gelöst wurde im Vergleich zum Material vor der Sublimation ( anisolgetrenntes  $\text{Li@C}_{60}$ (**B**))  
b) Ausschnittvergrößerung

Der große Unterschied zwischen Absorptionsspektren der Schichten und Lösungen deutet darauf hin, daß wichtige Umordnungen im Festkörper stattfinden, wahrscheinlich unter Bildung von chemischen Bindungen zwischen den Molekülen. Dies deutet auf eine zusätzliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung hin.

In Anbetracht der Abwesenheit entsprechender Rechnungen für  $\text{Li@C}_{60}$  als Festkörper, steht eine detaillierte Diskussion dieser Spektren noch aus.

### 7.3 IR-Spektren sublimierter endohedraaler Fraktionen

Die Proben wurden wie oben beschrieben auf KBr-Tabletten sublimiert. Dafür wurde eine HPLC-getrennte Probe verwendet, die ca. 80%  $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$  (nach HPLC-Analyse) enthält. Die IR-Messungen wurden wie in Kapitel 4 beschrieben mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

Das Spektrum der  $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$ -Schicht ist in Abb. 7.5a zu sehen. Der Untergrund ist echt und spiegelt den Einfluß der elektronischen Struktur (Abb. 7.3) wider. Die von  $\text{C}_{60}$  stammenden Peaks sind gekennzeichnet (vergl. Abb. 4.6). Diese Peaks sind im Vergleich zum IR-Spektrum der Substanz vor der Sublimation ein wenig größer geworden. Die Absorptionen, die von Sauerstoffverbindungen stammten (Kap. 6.2), sind nicht mehr zu sehen. Der breite Peak um  $450 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6.6), der von Oszillationen des Lithium in  $\text{C}_{60}$  stammt, wurde nicht eindeutig nachgewiesen. Möglicherweise war die Schichtdicke nicht ausreichend (bzw. die Empfindlichkeit der IR-Detektors im  $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$  Bereich) und der  $\text{C}_{60}$ -Anteil zu hoch.

Die stärksten Peaks bei  $1378 \text{ cm}^{-1}$  und  $1462 \text{ cm}^{-1}$  wurden schon bei IR Spektren der endohedraalen Fraktionen gesehen (Kapitel 6.2). Die  $1462 \text{ cm}^{-1}$  Mode ist die stärksten Raman-erlaubte Pinch-Mode (Kap. 4.2.4.2). Vermutlich weil die hohe Symmetrie des  $\text{C}_{60}$ -Moleküls aufgehoben ist, wird diese Mode auch IR-erlaubt. Der  $1378 \text{ cm}^{-1}$  Peak ist wahrscheinlich der  $F_{1u}(4)$ -Mode zuzuordnen, die aufgrund des Ladungstransfers um  $51 \text{ cm}^{-1}$  weicher wird (Kapitel 2.3). Bei  $\text{RbC}_{60}$ -Polymeren beträgt diese 'Aufweichung'  $41 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 2.2). Da die Verschiebung von der Elektron-Molekular-Vibrations (EMV) Kopplung abhängt [RiC92], kann man schließen, daß bei endohedraalen Fullerenen diese Kopplung stärker ist als

bei dem isoelektronischen  $MC_{60}$ . Von L. Forro und Mitarbeitern [KTF97] wurde aufgrund von Experimenten an verschiedenen  $RbC_{60}$  Phasen vorgeschlagen, daß die Stärke der EMV Kopplung mit dem metallischen Charakter verbunden ist. Das würde bedeuten, daß  $Li@C_{60}$  metallischer ist, als  $M_1C_{60}$ . Die Linienbreite der neuen Peaks ist bemerkenswert groß im Vergleich zu den  $C_{60}$ -Peaks. Die Verbreiterung der Peaks kann auf EVM Kopplung [RiC92] zurückgeführt werden.

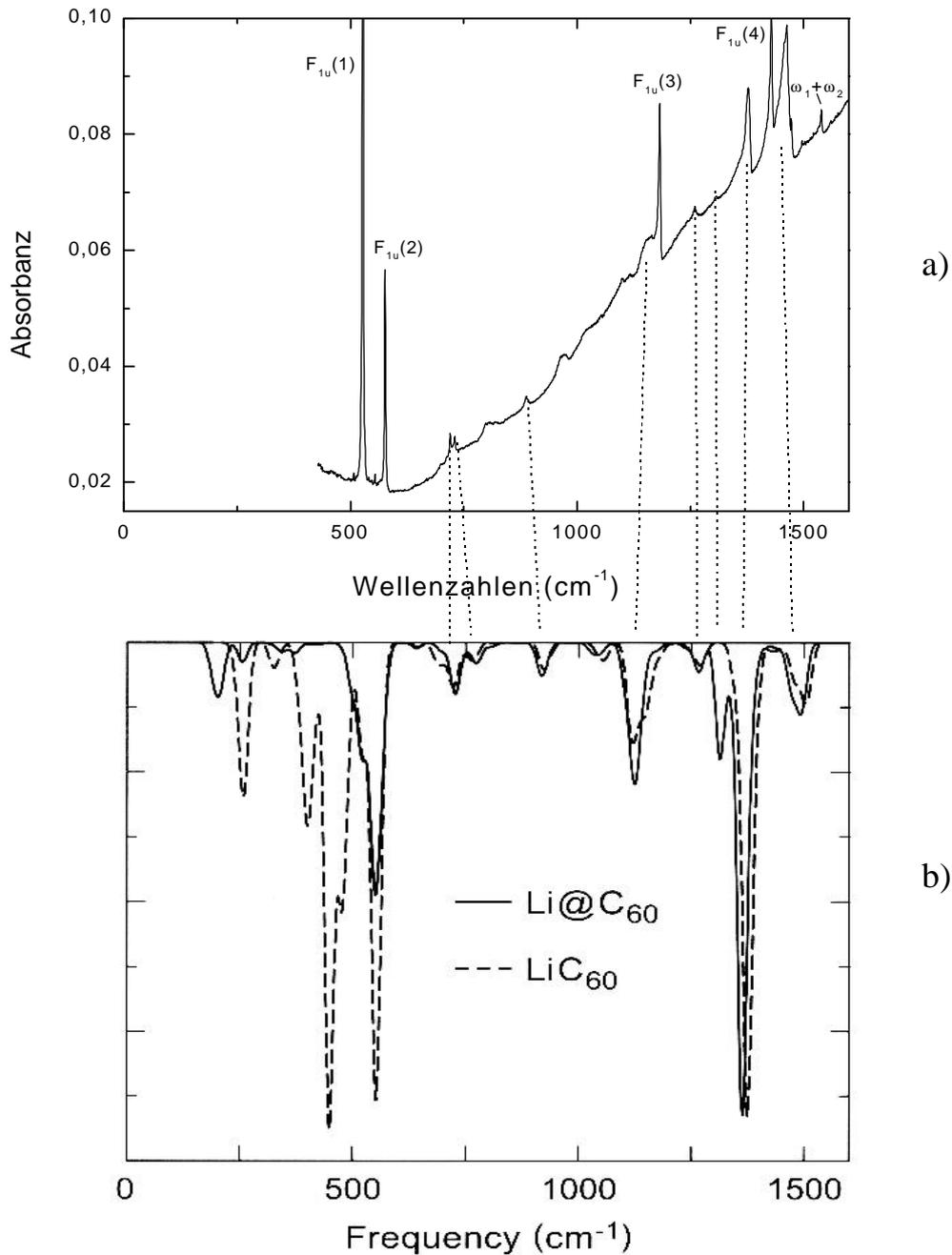


Abb. 7.5 a) IR-Spektren einer sublimierten  $Li@C_{60}(B)$  Schicht auf  $KBr$ . Die  $C_{60}$ -Moden sind gekennzeichnet.

b) Rechnungen der IR-Spektren des endohedralen und exohedralen Lithium von W. Andreoni et al. [AnC98].

Abb. 7.5b zeigt die Rechnungen von W. Andreoni und A. Curioni [AnC98]. Die Rechnungen wurden mit der auf DFT-LSD (density functional theory, local-spin-density) basierenden Molekular-Dynamik-Methode durchgeführt. Die meisten der neuen Merkmale des gemessenen Spektrum können auch dem gerechneten Spektrum zugeordnet werden.

Das Spektrum hat sich nach Lagerung der Probe für einige Tage an Luft nicht geändert. Wahrscheinlich findet die Oxydation (Kapitel 6.2) erst über einer größere Zeitspanne statt, oder/und sie wird in Lösungen beschleunigt.

## 7.4 Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen an Li/C<sub>60</sub>-Schichten wurden bereits in Kapitel 4.4 beschrieben. Für XPS-Messungen an den HPLC-getrennten Fraktionen wurden die Proben auf folgende Weisen präpariert: 1) Eine gesättigte Toluol- oder CS<sub>2</sub>-Lösung des Li@C<sub>60</sub>(**B**) wurde auf ein leitendes Substrat aufgetropft. 2) Die Li@C<sub>60</sub>(**B**)-Fraktion wurde auf ein Si-Substrat sublimiert (Kapitel 7.1). Die Schichten, die auf diese verschiedenen Weisen präpariert wurden, zeigten keine Unterschiede in den XPS-Spektren.

Vor den Messungen in St.Petersburg wurden alle Proben mindestens eine Stunde im Vakuum gehalten, um Lösungsmittel-Verunreinigungen zu entfernen. Bei weitere Messungen im MBI wurden die Proben bei 150°C 2-3 Tage getempert und in UHV (10<sup>-11</sup> Torr) gemessen. Da endohedrale Li@C<sub>60</sub> schon bei 200° C zerfallen können (Kapitel 6.4), wurden die Proben nicht höher geheizt. Lösungsmittelverunreinigungen und Adsorbate wegen der Exposition an Luft können nicht ausgeschlossen werden. Die Messungen an Li@C<sub>60</sub>(**B**) zeigten keine verbreiteten C1s Peaks bei 285 eV, was bedeutet, daß nur eine Art von chemischer Bindung beim Kohlenstoff vorliegt. So können wir ausschließen, daß wir eine Mischung von endohedralen Fullerenderivaten (z.B. Epoxide (Li@C<sub>60</sub>O<sub>x</sub>)) haben. Die Verschiebung der chemischen Bindung des C1s Peaks unterschied sich von der des C<sub>60</sub> um 0.6 eV. Das Energieverlustspektrum von Li@C<sub>60</sub>(**B**) zeigt wie andere  $\pi$ -gebundene Kohlenstoffsysteme den dominierenden Peak in der Gegend zwischen 15 und 35 eV, der kollektiven Anregung der Valenzbandelektronen, dem  $\sigma + \pi$  Plasmon, zugeordnet wurde. Während das Plasmon für C<sub>60</sub> bei ca. 25 eV auftritt, ist es bei Li@C<sub>60</sub>(**B**) zu niedrigeren

Werten bei ca. 19 eV verschoben. Der Peak bei ca. 6 eV, der für  $C_{60}$  dem  $\pi - \pi^*$  Plasmon zugeordnet ist, erscheint für  $Li@C_{60}$  auch stark zu niedrigeren Energien verschoben. An den Spektren erkennt man außerdem, daß  $Li@C_{60}$  (**B**) eine Bandlücke von  $<0.5$  eV hat. Ein entsprechender Wert wurde auch aus den optischen Spektren bestimmt (Kap. 7.2).

Die XPS-Messungen an  $Li@C_{60}$  müssen aufgrund der Qualität der Schichten als vorläufig gelten. Genauere Untersuchungen können nur an *in situ* sublimierten reinen  $Li@C_{60}$  Schichten erfolgen. Diese Messung ist zur Zeit in Vorbereitung.