

3. Herstellung endohedraaler Fullerschichten

Zu Beginn dieser Arbeit war nicht bekannt, ob endohedrale Fullerene durch Ionenbeschuss von Fullerit hergestellt werden können. Der Einfang von Alkalimetallen in Fullerenen in Abhängigkeit von der Stoßenergie wurde zwar in Gasphasenexperimenten [WCB93] (siehe 2.2) untersucht, aber wegen der kurzen Zeitskala des Experiments konnte die Stabilität der endohedraalen Fullerene nicht bewiesen werden. Eine wichtige Frage dabei war, wie Fullerschichten mit energetischen Ionen reagieren. Es ist zwar bekannt, daß die Bombardierung von Fullerenfilmen mit Elektronen und Ionen zur Amorphisierung und Polymerisation von Fullerenen führt [KKP94], es wurden aber nur Energiebereiche untersucht, die um einige Größenordnungen über ($> \text{keV}$) der Schwelle für die Erzeugung endohedraaler Fullerene lagen.

3.1 Experimenteller Aufbau zur Schichtherstellung

Zur Herstellung endohedraaler Alkalimetall-Fulleren-Schichten wurden Monolagen von C_{60} mit niederenergetischen Alkalimetall-Ionen beschossen, so daß die Ionen in die Fullerenmoleküle eindringen können, ohne sie dabei zu zerstören.

Der experimentelle Aufbau wurde im Rahmen der Dissertation von R. Tellmann parallel zu dieser Arbeit durchgeführt und in [Tel97] im Detail beschrieben.

Die Fullerene wurden aus einem Edeltstahl-ofen auf ein leitfähiges Target sublimiert. Die aufgebrauchte Schichtdicke wurde dabei mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmesser bestimmt. Die Ionen wurden zunächst von einer Ionenquelle mit thermischer Energie emittiert. Danach wurden sie in einer Ionenoptik beschleunigt und auf eine Fullerschicht fokussiert. Für den Aufbau wurde eine bereits vorhandene Vakuumkammer [His92, Gab93] modifiziert. Die Schichtherstellung erfolgte bei einem Druck von $10^{-6} - 10^{-7}$ Torr.

Die Ionenquelle (Firma Heat-Wave, USA) enthält nach Herstellerangaben [Hea80] kristalline Verbindungen (z.B. $\text{Li}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: β -Eucryptit und $\text{Li}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$: Spodumene), die bei einer Temperatur von ca. $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ positive Alkali-Ionen emittieren. Ionenströme von $10\text{-}40 \text{ }\mu\text{A}$ wurde gemessen. Es konnte nicht genau bestimmt werden, wie

stark die Verunreinigung mit anderen Ionen war und zu welchem Anteil neutrale Atome emittiert wurden. Nach einigen Stunden Betrieb sollten sich die Verunreinigungen zwar auf weniger als 0.01% reduziert haben [Hea80], trotzdem müßten sie bei empfindlichen Messungen berücksichtigt werden.

Zur Schichtherstellung wurde meistens kommerziell erhältliches, chromatographisch gereinigtes "Gold-Grade" oder "Supergold grade" C_{60} der Firma Hoechst [Hoe96] mit einer Reinheit von mehr als 99.4% bzw. 99.9% und C_{70} (99.6%) verwendet.

Die ersten Schichten wurden hergestellt, indem die Ionen *gleichzeitig* mit den Fullerenen auf ein Target aufgebracht wurden, wobei die Anzahl der Ionen pro C_{60} -Molekül über die Variation der Abscheiderate der Fullerene gesteuert wurde (*erste Variante*, in [Tel97] Kap. 2.6.2). Wegen der hohen Inhomogenität der Schichten und wegen der großen Schwankungen der Mengenverhältnisse zwischen Fullerenen und Ionen wurde eine *zweite Variante* der Schichtherstellung aufgebaut (Abb. 3.1).

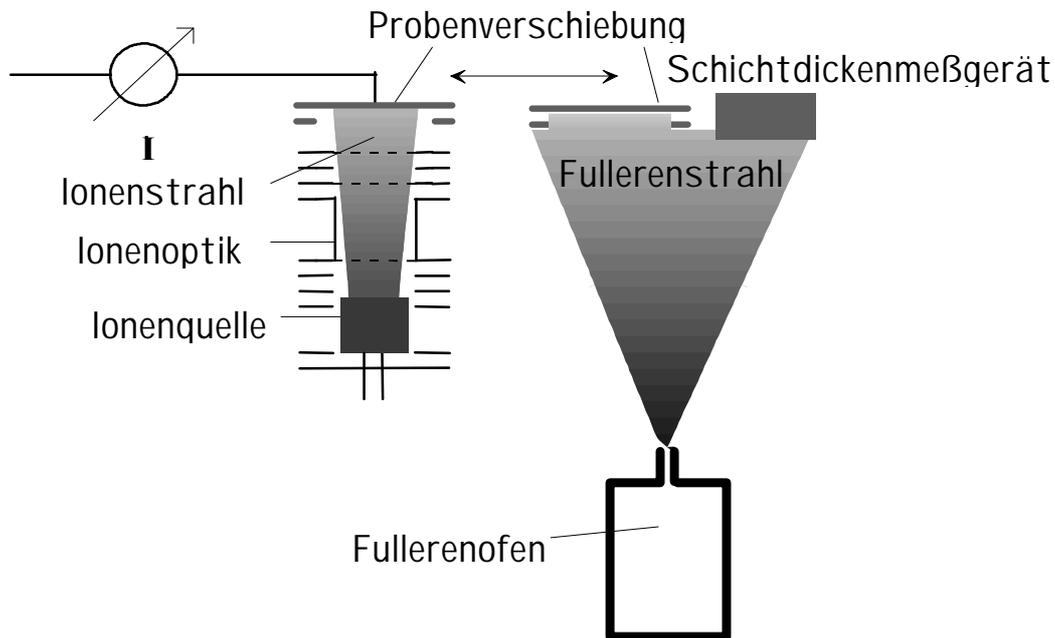


Abb. 3.1 Herstellungsverfahren, zweite Variante (schematisch)

Die Fullerene und die Ionen werden sequentiell auf das Target aufgebracht. Die Probe wird mit einem Schrittmotor zwischen dem Abscheide- und Bestrahlungsort hin- und herbewegt. Diese Variante ermöglicht eine freie Variation der Herstellungsbedingungen.

In dieser Anordnung wurden die Fullerene und die Ionen nacheinander *abwechselnd* auf das Target aufgebracht. Der Targethalter wurde zwischen dem Ort vor dem Fullerenofen und dem Ort vor der Ionenoptik mit einem Schrittmotor hin- und hergeschoben ([Tel97], Kap. 2.6.3). Bei dieser Methode konnten alle Parameter unabhängig voneinander variiert werden. Im Unterschied zur ersten Variante können endohedrale Fullerene hier nur an der Oberfläche und nicht in der Gasphase gebildet werden.

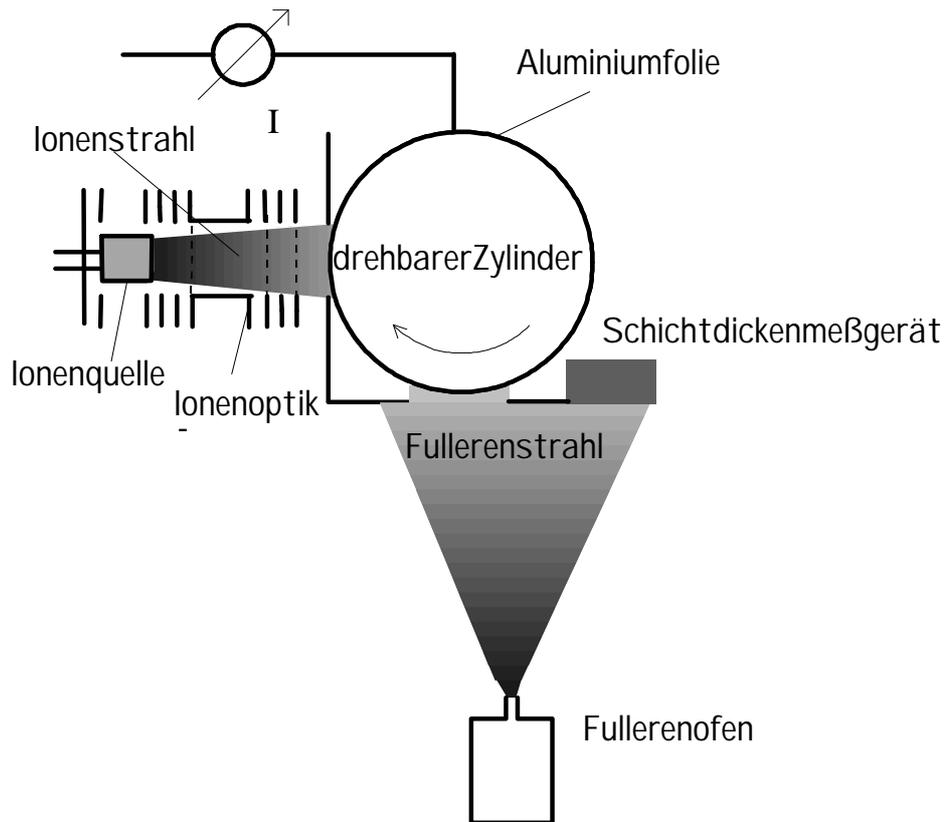


Abb. 3.2 Herstellungsverfahren, dritte Variante (schematisch)

Die Verwendung des Rotationsverfahrens ermöglichte optimale Materialausnutzung bei verbesserter Bestrahlungshomogenität. Als Target wurde eine auf dem Zylinder befestigte Aluminiumfolie verwendet.

Zur effizienten Herstellung makroskopischer Mengen endohedraaler Fullerene wurde eine dritte Variante entwickelt (Abb. 3.2). Die verschiebbare Probenhalterung wurde durch einen rotierenden Zylinder ersetzt, auf den an verschiedenen Stellen die Fullerene und Ionen aufgebracht wurden. Diese Variante ermöglichte eine optimale Ausnutzung der Ressourcen und verbesserte die Bestrahlungshomogenität.

3.2. Charakterisierung der hergestellten Schichten mittels Laserdesorptions- Massenspektroskopie (LDMS)

Zur ersten Charakterisierung des hergestellten Materials wurde die Laserdesorptions-Massenspektroskopie (LD-TOF-MS) eingesetzt. Die zur Verfügung stehende Apparatur ist bei [Tel97] detailliert beschrieben.

Das Material wird von der Probe mit einem gepulsten Excimer-Laserstrahl (Pulsdauer $\tau = 20$ ns, Wellenlänge $\lambda = 308$ nm) thermisch desorbiert und gleichzeitig thermisch ionisiert [WMK96]. Die Ionen driften über eine feldfreie Strecke von ca. 4 cm zwischen die Abzugsnetze, an die eine Beschleunigungsspannung angelegt wird (Wiley-McLaren-Anordnung [WiM55]). Dann werden die Ionen in einem Reflektoren separiert und zeitlich aufgelöst von einem MCP-Detektor (Micro Channel Plate) nachgewiesen.

Für die Desorption und Ionisation des Fullers wurde eine Laserfluenz von ca. 20 mJ/cm^2 benötigt. Für dotierte Fullerschichten war eine höhere Fluenz notwendig. Allerdings war die Messung der Laser-Desorptionsfluenz während des Meßvorgangs nicht möglich.

Das benutzte Massenspektrometer war für den Nachweis von Kationen optimiert, erlaubte aber auch durch Umpolung die Messungen von Anionen-Spektren.

Die Massenspektren der hergestellten Alkali-Fullerschichten zeigten die Massen von Li@C_{60} , Na@C_{60} , K@C_{60} und Rb@C_{60} [Tel97].

Abb. 3.3 zeigt ein Spektrum einer Schicht, die mit einer Li-Ionenenergie von 30 eV und einem Li:C₆₀ Verhältnis von 6:1 hergestellt wurde. Neben Li@C_{60} finden sich im Spektrum auch Ionensignale, die $\text{Li}_2\text{@C}_{60}$ zuzuordnen sind. Auch die $\text{Li}_3\text{@C}_{60}$ -Masse wurde an dünnen Schichten eindeutig nachgewiesen ([Tel97], Abb. 4.11), ist aber in Abb. 3.3 nicht zu sehen. Das $\text{Li}_3\text{@C}_{60}$ Molekül ist besonders interessant, weil es isoelektronisch zu den supraleitenden Metall-Fulleriden K_3C_{60} und Rb_3C_{60} ist. Im Einelektronbild gehen Elektronen in das t_{1u} Molekülorbital über, das halbgefüllt wird. Allerdings wurden in dieser Arbeit aufgrund des kleineren Anteils von $\text{Li}_2\text{@C}_{60}$ und $\text{Li}_3\text{@C}_{60}$ diese Verbindungen nicht untersucht.

Im Spektrum sind auch Signale bei größeren Massen (> 1200 u) zu sehen. Die Massenpeaks haben einen Abstand von 24 u (C_2) und könnten mit Koaleszenzeffekten beim Desorptions-Prozeß [YHD92] erklärt werden. Allerdings spricht dagegen, daß die Intensitäten dieser Signale mit der Intensität des C_{58}^+ Signals vergleichbar sind, das im Falle

von Koaleszenz bei Fullerit normalerweise deutlich intensiver ist als für die großen Massen [YHD92]. Eventuell entsprechen die großen Massen dimerisierten oder polymerisierten Fullerenen.

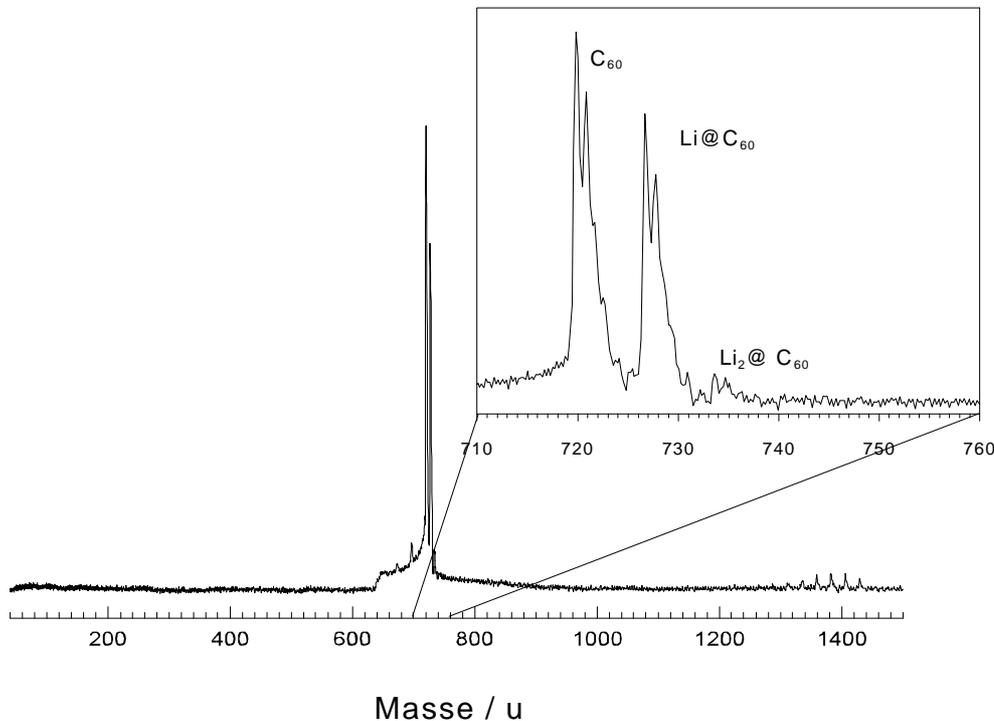


Abb. 3.3 LDMS-Massenspektrum einer Li/C_{60} Schicht, die mit einer Li-Ionenenergie von 30 eV und einem $\text{Li}:\text{C}_{60}$ Verhältnis von 6:1 hergestellt wurde. Neben $\text{Li}@\text{C}_{60}$ ist auch $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$ zu beobachten.

Zur Bewertung der Ausbeuten müssen die Intensitätsverhältnisse von endohedralen Massen $I(A@\text{C}_{60})$ zu den entsprechenden C_{60} -Signalen $I(\text{C}_{60})$

$$V = I(A@\text{C}_{60}) / [I(A@\text{C}_{60}) + I(\text{C}_{60})] \quad (3.1)$$

betrachtet werden.

Die maximalen Ausbeuten an endohedralen Fullerenen (mit unserem Massenspektrometer bestimmt) waren: $V = 50\%$ für Li, 6% für Na, 2% K und 1% für Rb. Die Li-interkalierten endohedralen Schichten wurden auch mit einem kommerziellen Spektrometer (Brucker Biflex MS, 337 nm N_2 Laser, Universität Heidelberg) untersucht. Die dort gemessenen Spektren zeigten 2-3 mal höhere Werte von V . Die höheren Werte konnten mit einem geringeren

metastabilen Verlust des Li erklärt werden, da das Bruker Spektrometer mit deutlich kleinerer Zeitskala (25µs) arbeitet als unser Spektrometer (125 µs).

So erhaltene Werte für die Konzentrationen endohedraaler Fullerene in Schichten besitzen nur qualitativen Charakter. Die Intensitäten bei der Flugzeit-Massenspektrometrie sind im wesentlichen proportional zur Anzahl der geladenen Teilchen (je nach Richtung des Beschleunigungsfeldes entweder Anionen oder Kationen), die bei der Desorption entstehen. Da diese vom Ionisationspotential (oder der Elektronenaffinität), sowie den Ionisationsmechanismen und den Absorptionskoeffizienten der Substanzen abhängen, sind die Intensitäten, die massenspektroskopisch beobachtet werden, im allgemeinen nicht proportional zur Anzahl der neutralen Teilchen. Für endohedrale La@C_n wurden beispielsweise Ionisationspotentiale (IP) bestimmt, die ca. 1 eV niedriger sind als die IP's undotierter Fullerene [MFB96]. Theoretisch gesehen sollten die IP's endohedraaler Fullerene zwischen dem IP des leeren Käfigs und dem des eingeschlossenen Metalls liegen [NaK94], für Li@C_{60} also zwischen 5.39 eV (dem IP des Li) und 7.6 eV [VSK92] (dem IP des C_{60}). Die Rechnungen über KC_{60} -Verbindungen [ÖsR93] zeigen ziemlich große Unterschiede zwischen dem IP der endohedraalen und exohedraalen Moleküle: 5.85 eV für exohedrales KC_{60} und 7.05 eV für K@C_{60} . Letzteres liegt nicht weit vom IP des C_{60} entfernt. Ein niedrigeres IP führt auch zu einer größeren Wahrscheinlichkeit des thermischen Elektronenverlusts. Die Daten für verschiedene MC_n sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1 Vergleich der IP und EA für M , C_{60} und $M@C_n$ (eV)

<i>Exper.</i>	C_{60}	Ca	La	K	Li	Ca@C_{60}	La@C_{82}
IP	7.6 [VSK92]	6.11	5.58	4.34	5.39	-	6.2-6.4 [HYC95]
EA	2.9 [WCJ91]	0.04	0.5	0.50	0.62	3.0 [WAC93]	2.7-3.3 [HYC95]

<i>Theorie</i>	C_{60}	La@C_{60}	Li-endo ¹ zentral	K-exo ²	K-endo ² zentral	K-endo ² azentrisch	La@C_{82} ⁴
IP	7.71 ¹ 7.75 ²	6.9 ³ 6.17 ¹	6.07	5.85	7.05	7.85	6.19
EA	2.92 ¹ 2.70 ²	3.8 ³ 3.10 ¹	2.99	2.40	3.45	4.30	3.22

¹ [BrE98] - LSDA

² [ÖsR93] - LDA

³ [RoW88] - DFT (Density Functional Theory)

⁴ [NaK94] - UHF (spin-unrestricted Hartree-Fock)

Die relativen Verhältnisse des Li@C_{60} sind bei Anionen- und Kationen-Spektren ähnlich, was darauf hinweist, daß Li@C_{60} sich bezüglich der Ionisationsprozesse nur wenig von C_{60} unterscheidet.

Der Einfang von Alkali-Ionen in Fullerenen ist von der Stoßenergie abhängig. Unterhalb einer gewissen Schwellenenergie besitzen die Ionen nicht genügend Energie, um in die Fullerenen einzudringen. Oberhalb dieser Schwelle steigt die Einfangswahrscheinlichkeit mit der Energie an, bis die Ionen genügend Energie haben, um das Fulleren wieder zu verlassen. Die Untersuchung der Abhängigkeit wurde von R. Tellmann durchgeführt [Tel97, CTK97]. Die Energieabhängigkeit des Li-Einfangs erwies sich als unabhängig davon, ob sie aus Anionen- und aus Kationen-Spektren ermittelt wurde. Bei anderen Alkalimetallen konnten aufgrund zu geringer Nachweisraten keine Anion-Messungen durchgeführt werden.

Die gute Übereinstimmung zwischen den Energieabhängigkeiten des Einfangs von Alkali-Ionen in der Gasphase von Anderson und Mitarbeitern [WCB93] mit den Ergebnissen in Schichten ist ein weiteres Indiz für die endohedrale Struktur (Abb. 3.4). Insbesondere die Größe der aus den Experimenten bekannten Energieschwellen des Einfangs (6 eV für Li, 18 eV für Na und 45 eV für K) spricht für den Einfang.

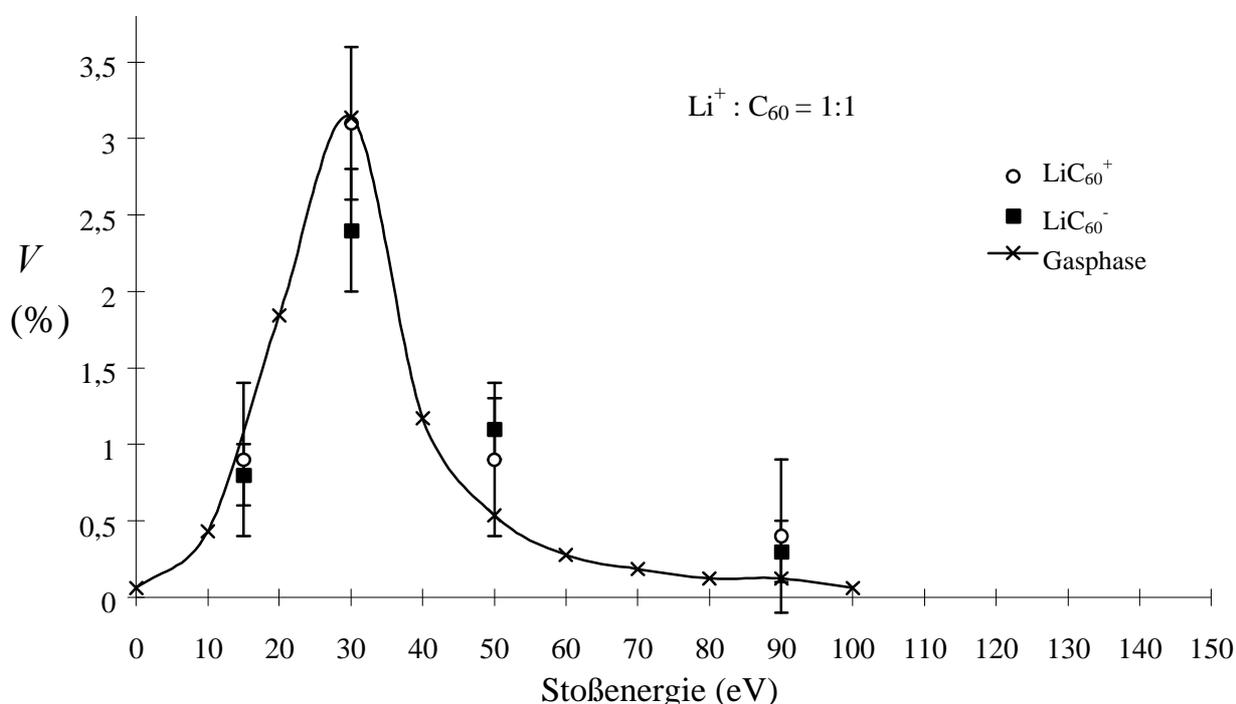


Abb. 3.4 Abhängigkeit der Einfangswahrscheinlichkeit von der Stoßenergie nach [CTK97]. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stoßexperimenten in der Gasphase von Anderson und Mitarbeitern [WCB93] (durchgezogene Linie).

Die Maxima des Ioneneinfangs liegen bei 30 eV für Lithium, 70 eV für Natrium, 80 eV für Kalium und 100 eV für Rubidium. Aufgrund der großen Einfangswahrscheinlichkeit von Lithium konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf Li/C₆₀ Schichten. Die Optimierung der Herstellungsbedingungen für andere Alkali@Fulleren Schichten wurde in [Tel97] beschrieben.

Die zweite Variante des Aufbaus (Abb. 3.1) hat bei gleicher Ionenenergie und Ionen-zu-Fulleren Rate ein größeres Einfangsverhältnis (~ Faktor 4) des Li im Vergleich zur ersten Variante gebracht. Das führte zu der Vermutung, daß die Interkalation der Fullerene eine Rolle spielen könnte. In [MuS94] wurde vorgeschlagen, daß das exohedrale Li dafür verantwortlich sein könnte, daß das Fulleren ein "Fenster" öffnet und somit den Einfang erleichtert. Diese Vermutung wurde aber nicht bestätigt (siehe unten). Der Unterschied in der Einfangswahrscheinlichkeit liegt vermutlich in dem schnelleren Relaxationsprozeß in der Schicht, bei dem die Stoßenergie auf benachbarte Fullerene oder an das Substrat abgegeben wird.

Durch die Variation der Bestrahlungsverhältnisse wurde das Maximum der relativen Einfangswahrscheinlichkeit bei einem Li:C₆₀ Verhältnis von 6:1 und 17:1 bestimmt [Tel97]. Solche Schichten sind aber kaum löslich (Kap. 5) und konnten nicht zur Gewinnung von gereinigtem Material verwendet werden. Um den Gehalt *löslicher* endohedraaler Fullerene zu optimieren wurde das Bestrahlungsverhältnis von Li:C₆₀ variiert.

In Abb. 3.5 sind die Ergebnisse dargestellt. Zum Vergleich ist eine Funktion

$$V[i+1] = V[i] \times (1 - P_2) + P_1 \times (1 - V[i]), \quad V[0] = 0, \quad (3.2)$$

gezeigt, die man aus einfachen statistischen Betrachtungen herleiten kann. In der Gleichung stellt $V[i]$ die relative Häufigkeit von endohedralen Fullerenen nach dem i -ten Li-Stoß dar. (Das Bestrahlungsverhältnis entspricht der durchschnittlichen Anzahl von Li-Stößen mit einem C₆₀). Der erste Term in der Summe ist die relative Häufigkeit des Li@C₆₀ nach i Stößen; der zweite Term ist die relative Häufigkeit des Li@C₆₀, das beim $i+1$ -ten Stoß erzeugt wurde. P_1 bzw. P_2 sind die Wahrscheinlichkeiten, daß ein Li-Stoß mit einem C₆₀ bzw. Li@C₆₀ zur Bildung eines endohedralen Fulleren Li@C₆₀ bzw. Li₂@C₆₀ führt. Die Wahrscheinlichkeit $P_1 = 6\%$ wurde für 1:1 bestrahlte Schichten (bei 30 eV Energie) aus dem Experiment bestimmt*. Es wurde angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit P_2 gleich P_1 ist. Die entsprechende Funktion

* Der Wert für die Einfangswahrscheinlichkeit im Einzelstoß ist aufgrund der LDMS- Nachweiswahrscheinlichkeit als untere Grenze anzusehen

für die Bildung von $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$ ist auch in Abb. 3.5 gezeigt. Mit dem verwendeten Massenspektrometer wurde die $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$ -Masse nur bei 6:1 ($\text{Li}:\text{C}_{60}$) Schichten deutlich beobachtet. Für 1:1 Schichten sind auch die Ergebnisse von TDS-Messungen (Kapitel 4.3) dargestellt. Die Erzeugung von $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$ benötigte größere Bestrahlungsraten, die aber zur Unlöslichkeit der Schichten führten (Kapitel 5).

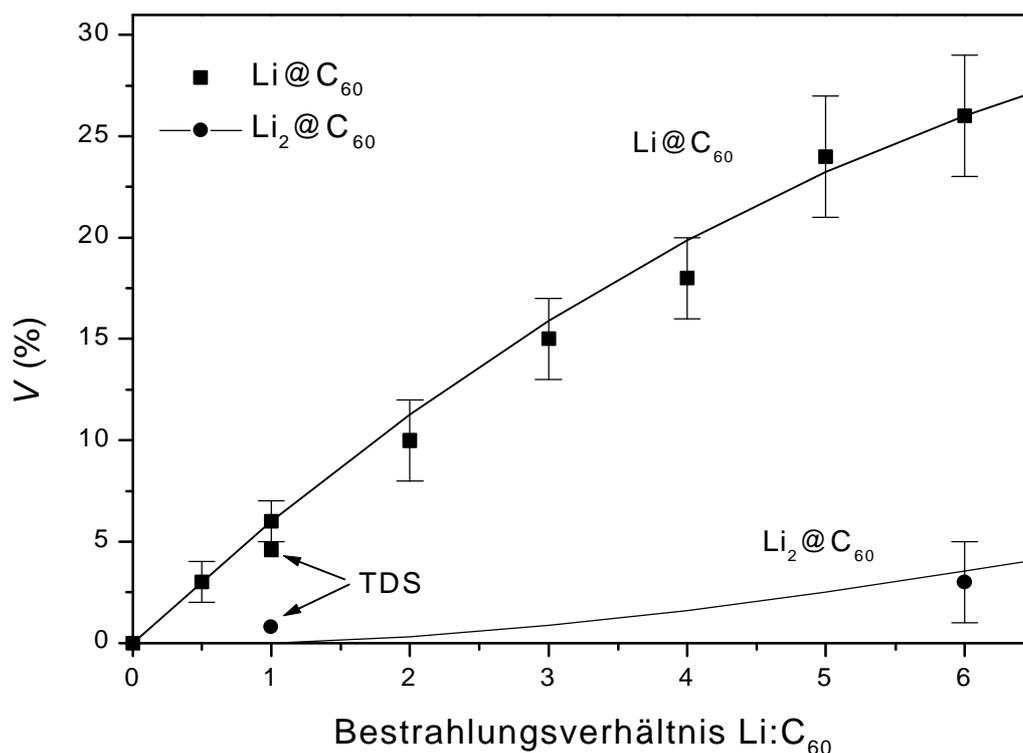


Abb. 3.5 *Abhängigkeit der Einfangwahrscheinlichkeit vom Bestrahlungsverhältnis $\text{Li}:\text{C}_{60}$ (Ionenenergie 30 eV). Die durchgezogene Linie nach Gl. 3.2 zeigt die relative Anzahl der Endohedralen, wenn Stöße mit einer Wahrscheinlichkeit von 6 % zur Bildung stabiler endohedraaler Fullereine führen. Für 1:1 Schichten sind auch die Ergebnisse von TDS-Messungen dargestellt.*

Die Meßpunkte stimmen im Rahmen der Fehler mit der Kurve überein. Das bedeutet, daß die Einfangwahrscheinlichkeit durch die Konzentration des exohedraalen Lithium nicht beeinflußt wird. Die Wahrscheinlichkeit für den Einfang wird somit durch die Stoßgeometrie, d.h. die günstige Einstellung des Hexagon- oder Pentagonfensters zur Stoßachse bestimmt.

Daß die Anordnung der zu bestrahlenden C_{60} Schicht eine große Rolle spielt, wurde auch in Schichten beobachtet, bei denen C_{60} mit verschiedenen Raten aufgedampft wurde. Bei bestimmten C_{60} -Aufdampfraten (0.3-0.5 Å/s) wurden die besten Ausbeuten erzielt. Aus einem

Vergleich mit der Arbeit von R. Hiss [His92], der das epitaktische Wachstum von C_{60} -Schichten untersucht hat, kann folgende Feststellung formuliert werden: Für die optimale Erzeugung von $Li@C_{60}$ muß eine möglichst epitaktische Monolage der Fullere mit Li bestrahlt werden.

Außer einem homogenen Wachstum der Fullerschicht ist eine möglichst große Homogenität des Ionenstroms auf der Probe erforderlich. Trotz der Anwendung der optimierten Fokussierung in der Ionenoptik [Tel97] sind die Ionen-zu-Fulleren Bestrahlungsverhältnisse von Stelle zu Stelle unterschiedlich.

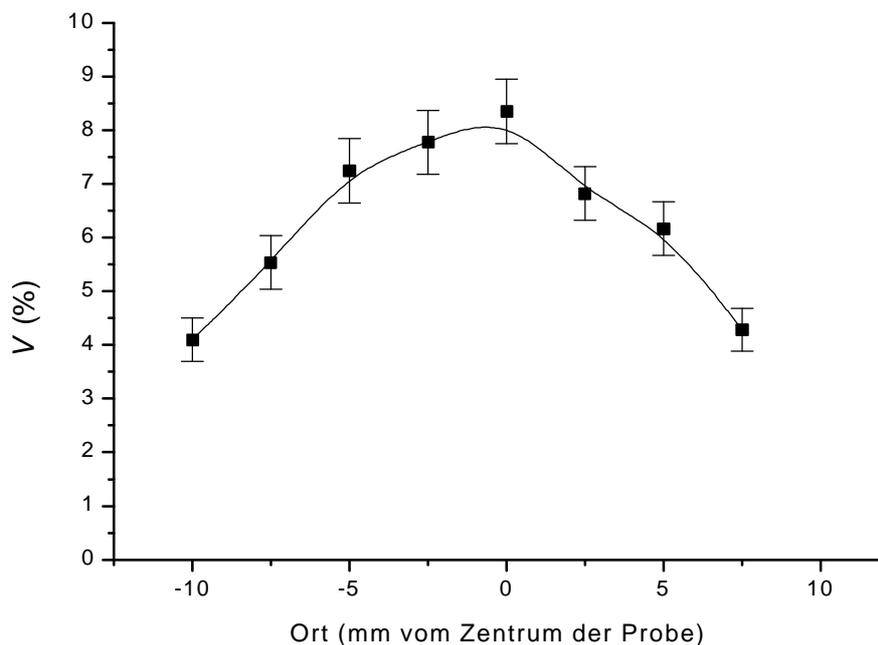


Abb. 3.6. Abhängigkeit der relativen Verhältnisse V (Gl. 3.1) der endohedraalen Fullere vom vertikalen Abstand vom Zentrum der Probe (Durchmesser 25 mm). Im Rotationsverfahren (dritte Variante) werden die Bestrahlungsraten in horizontaler Richtung gemittelt und die Probe ist nur in vertikaler Richtung inhomogen.

Abb. 3.6 zeigt die relativen Verhältnisse V (Gl. 3.1) der endohedraalen Fullere in vertikaler Richtung vom Zentrum einer Probe mit 25 mm Breite. Man sieht, daß im Zentrum der Probe das Signal der endohedraalen Fullere am höchsten ist und an den Rändern um einen Faktor 2 abnimmt. Im Rotationsverfahren (dritte Variante) werden die Bestrahlungsraten in horizontaler Richtung gemittelt, und die Probe ist nur in vertikaler Richtung inhomogen.

Bei Untersuchungen der Stabilität der Schichten wurde festgestellt, daß sich die Massenspektren nicht veränderten, wenn die Schichten über mehrere Monate an Luft aufbewahrt wurden. Auch ein direkter Kontakt der Schicht mit Wasser beeinflusste die Massenspektren nicht. Dies gilt jedoch nicht für die TDS- (Kapitel 4.6) und HPLC-Untersuchungen (Kapitel 5.3)

3.3 Mengenbetrachtungen

Wie bereits beschrieben wurde, können aus der LDMS keine Schlüsse auf die wahre Konzentration der endohedralen Substanzen in der Probe gezogen werden, da bisher keine Informationen über Desorptionswahrscheinlichkeit und Ionisationsquerschnitte vorliegen. Mittels der HPLC-Analyse der gelösten Substanz kann man die absoluten Mengen abschätzen (Kapitel 5).

Die mit einer Li:C₆₀ Rate von 1:1 und 30 eV Ionenenergie hergestellten Schichten enthalten nach LDMS-Analyse 6% Li@C₆₀ und können fast vollständig aufgelöst werden. Für die Berechnung der absoluten Menge an endohedralen Fullerenen in solchen Schichten wird die abgeschiedene Menge an Fullerenen mit einem Schichtdickenmeßgerät gemessen. Ausgehend von einer Konzentration von 6% des Li@C₆₀ ergibt sich bei optimalen Bedingungen für Ionenstrom und Fullerenabscheiderate eine Herstellungszeit von etwa 2 Stunden für 100 µg Li@C₆₀.