

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5749

**Elektronen-
Energieverlustspektroskopie
an Fullerenen und Fulleriden**

J. Armbruster

Institut für Nukleare Festkörperphysik

März 1996

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5749

**Elektronen-Energieverlustspektroskopie
an Fullerenen und Fulleriden**

Johannes Armbruster

Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Elektronen-Energieverlustspektroskopie an Fullerenen und Fulleriden

Vor wenigen Jahren wurde mit den Fullerenen eine neue Modifikation von Kohlenstoff entdeckt, die eine Reihe faszinierender Eigenschaften zeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristall- und Elektronenstruktur einiger ausgewählter Systeme mit Hilfe von Elektronen-Energieverlustspektroskopie untersucht.

Phasenreine Proben der mit Alkalimetallen (Na, K, Cs) dotierten Fullerene konnten mit Hilfe von Vakuumdestillation hergestellt werden. Messungen an K_3C_{60} ergaben, daß das Plasmon der freien Ladungsträger eine verschwindende Dispersion besitzt. Ein Vergleich mit theoretischen Rechnungen zeigt, daß diese Eigenschaft auf die inhomogene Ladungsverteilung des Fullerenfestkörpers zusammen mit seinen molekularen Eigenschaften zurückgeführt werden kann. Die Bedeutung der molekularen Eigenschaften wird auch bei den A_4C_{60} -Phasen deutlich, in denen die nichtmetallischen Eigenschaften durch Aufspaltung der t_{1u} - und t_{1g} -Bänder aufgrund von Elektronenkorrelations- und Jahn-Teller-Effekten erklärt werden.

Erstmals konnte die Elektronenstruktur von Na_xC_{60} ($x > 6$) untersucht werden. Dabei zeigt sich, daß zwar die Natriumatome fast vollständig ionisiert werden, die Ladung jedoch nur teilweise vom C_{60} -Molekül aufgenommen wird. Dieses Verhalten kann mit Hilfe von theoretischen Rechnungen verstanden werden, die zusätzliche Elektronenzustände zwischen den Natriumatomen in der Oktaederlücke vorhersagen.

Die höheren Fullerene C_{76} und C_{84} kristallisieren in einer kubisch flächenzentrierten Symmetrie. Aufgrund der verringerten Symmetrie der höheren Fullerene gegenüber C_{60} ist auch ihre Elektronenstruktur weniger entartet und nähert sich mit steigender Größe des Fullerenes der von Graphit.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten des innendotierten $La@C_{82}$ mit denen von C_{84} und C_{76} zeigt, daß der intermolekulare Abstand nur von der Größe des Moleküls abhängt. Untersuchungen der Elektronenstruktur zeigen den geringen Entartungsgrad, und daß dieses Fulleren, in Übereinstimmung mit der Literatur, nicht metallisch ist.

Electron energy-loss spectroscopy on fullerenes and fullerene compounds

A few years ago, a new form of pure carbon, the fullerenes, has been discovered, which shows many fascinating properties. Within this work the spatial and electronic structure of some selected fullerene compounds have been investigated by electron-energy-loss spectroscopy in transmission.

Phase pure samples of alkali intercalated fullerides A_xC_{60} ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) have been prepared using vacuum distillation. Measurements of K_3C_{60} show a dispersion of the charge carrier plasmon close to zero. This can be explained by calculations, which take into account both band structure and local-field (inhomogeneity) effects. The importance of the molecular structure can also be seen from the A_4C_{60} compounds, where the non-metallic properties are explained by a splitting of the t_{1u} and t_{1g} derived bands that is caused by electron-correlation and Jahn-Teller effects.

First measurements of the electronic structure of Na_xC_{60} ($x > 6$) are presented and reveal a complete transfer from the sodium atoms but an incomplete transfer onto the C_{60} molecules. This behaviour can be explained by taking into account additional electronic states that are situated between the sodium atoms in the octahedral sites and are predicted by calculations using local density approximation.

The crystal structure of the higher fullerenes C_{76} and C_{84} is found to be face-centred cubic. Due to the reduced symmetry of these molecules compared to C_{60} the degeneracy of the electronic levels is lowered. With increasing size these compounds show a tendency to become more graphite-like.

Comparison of the lattice constant of endohedrally doped $La@C_{82}$ with those of C_{84} and C_{76} reveals an intermolecular distance that depends solely on the size of the molecule. Energy-loss spectra show a low degeneracy of the electronic levels as well as an optical gap. Thus, $La@C_{82}$ is non-metallic, consistent with literature.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)	7
2.2	Dielektrische Eigenschaften	10
2.2.1	Drude-Lorentz-Modell	10
2.2.2	Plasmonen	11
2.2.3	Interband- und Rumpfanregungen	13
2.2.4	Oberflächeneffekte	15
3	Experiment	16
3.1	Aufbau und Meßprinzip	16
3.2	Korrekturen	18
3.3	Probenpräparation	19
4	Interkaliertes C₆₀	22
4.1	Einführung	22
4.2	Phasenreines A _x C ₆₀	27
4.3	Plasmonendispersion in K ₃ C ₆₀	35
4.4	Vergleich der A ₄ C ₆₀ -Verbindungen	41
4.5	Hochdotiertes Na _x C ₆₀	46
5	Höhere Fullerene (C₇₆, C₈₄)	56
5.1	Einführung	56
5.2	Ergebnisse und Diskussion	58
6	Innendotierte Fullerene: La@C₈₂	70
6.1	Einführung	70
6.2	Ergebnisse und Diskussion	72

Abbildungsverzeichnis

1	Streugeometrie	7
2	EELS-Spektrometer	16
3	Elektronische Niveaus in C_{60}	23
4	Kristallstruktur von alkalidotiertem C_{60}	25
5	Braggspektren $K_x C_{60}$	29
6	C1s-Kanten von $K_x C_{60}$	30
7	Verlustfunktion von $K_x C_{60}$	33
8	Kramers-Kronig Analyse von $K_3 C_{60}$	36
9	Dispersion des Plasmons der freien Ladungsträger	38
10	Impulsabhängigkeit von Interbandübergängen	40
11	Verlustspektren von $A_4 C_{60}$	42
12	C1s-Rumpfanregungsspektren von $A_4 C_{60}$	44
13	Kristallstruktur von $Na_{10} C_{60}$	46
14	Braggspektren von $Na_x C_{60}$ ($6 \leq x \leq 10$)	48
15	Na2p-Kanten im Bereich $6 \leq x \leq 10$	50
16	C1s-Kanten von $K_6 C_{60}$ und $Na_x C_{60}$ ($x = 6, 8, 10$)	52
17	Ladungstransfer in $Na_x C_{60}$	53
18	Vergleich der Verlustfunktionen von $Na_x C_{60}$ ($x = 6, 8, 10$)	55
19	Isomere von C_{84}	57
20	Molekülstruktur von C_{76}	57
21	TEM Aufnahme von C_{84}	59
22	TEM Aufnahme von C_{76}	61
23	Vergleich der Beugungsspektren von C_{60} , C_{76} , C_{84}	62
24	Kramers-Kronig-Analyse von C_{76} , C_{84}	64
25	Impulsabhängigkeit der Verlustfunktionen von C_{76} und C_{84}	66
26	Photoemissions- und C1s-Spektren von C_{60} , C_{70} , C_{76} und C_{84}	68

27	Isomere von La@C ₈₂	71
28	Kristallstruktur von La@C ₈₂	73
29	Beugungsspektrum von La@C ₈₂	74
30	C1s-Absorption von La@C ₈₂	75
31	Verlustfunktion von La@C ₈₂	77



1 Einleitung

Fullerene sind Moleküle aus reinem Kohlenstoff, die eine geschlossene Käfigstruktur besitzen. Wenige Jahre nach ihrer Entdeckung 1985 [1] gelang es mit Hilfe eines Lichtbogenverfahrens [2], diese Moleküle in makroskopischen Mengen herzustellen und damit für Untersuchungen im Festkörper verfügbar zu machen. Fullerenmoleküle zeigen dabei eine Reihe faszinierender Eigenschaften, die mit der Symmetrie des Moleküls und ihrer Dotierung variieren. So kann die Interkation von Metallatomen in den Fullerenkristall zu halbleitendem, metallischem oder supraleitendem Verhalten führen, durch Veränderung von Größe und Symmetrie des Moleküls können unterschiedliche Kristall- und Elektronenstrukturen erzeugt werden. Der Einschluß von Metallatomen in den Fullerenkäfig läßt eine neue Klasse von Substanzen entstehen, bei denen die Eigenschaften wie Dipolmoment und Füllung der höchsten elektronischen Zustände verändert werden können. Ziel dieser Arbeit war es, die Kristall- und Elektronenstruktur typischer Vertreter dieser Systeme mit Hilfe von Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) zu untersuchen.

Bei den Untersuchungen des mit Alkalimetallen interkalierten C_{60} stehen die Vergleiche mit theoretischen Modellen im Vordergrund, die in früheren Messungen aufgrund des Auftretens von Fremdphasen nicht durchgeführt werden konnten. An K_3C_{60} soll mit Hilfe impulsabhängiger Messungen des Plasmons der freien Ladungsträger untersucht werden, inwieweit die metallischen Eigenschaften dieser Verbindung von der inhomogenen Ladungsverteilung und dem molekularen Charakter des C_{60} -Moleküls beeinflußt werden.

Eine Vielzahl von Modellen wurde vorgeschlagen, um zu erklären, warum die Verbindungen vom Typ A_4C_{60} ($A = Na, K, Rb, Cs$) kein metallisches Verhalten zeigen, wie es nach dem Einelektronenbild erwartet wird. Vergleiche zwischen A_4C_{60} -Verbindungen mit verschiedenen Metallatomen sollen im Rahmen dieser

Arbeit durchgeführt werden, um so zur Diskussion dieser Modelle beizutragen.

Aus Röntgendiffraktionsmessungen an Volumenproben ist bekannt, daß C_{60} mit Natrium bis etwa $Na_{10}C_{60}$ interkaliert werden kann. Mit Hilfe von Elektronenbeugung in EELS kann ebenfalls die Gitterkonstante überprüft werden. Es soll damit untersucht werden, ob diese Proben auch im Ultrahochvakuum hergestellt werden können, und welche elektronischen Eigenschaften sie besitzen. Die Rumpfanregungsspektren erlauben dabei Rückschlüsse auf den Ladungstransfer, und die Verlustfunktion liefert Informationen über die Zustände nahe der Fermienergie.

Über die Eigenschaften der höheren Fullerene war bislang wenig bekannt, da diese Fullerene in erheblich geringeren Mengen als C_{60} und C_{70} beim Lichtbogenverfahren entstehen. Mit Hilfe von EELS ist es möglich, bereits an Mengen unterhalb 1 mg Informationen über die Entartung und die elektronischen Zustände im Valenzbandbereich zu gewinnen. Kristallsymmetrie, Größe des Moleküls und Gitterkonstante können durch Untersuchung derselben Proben mit Hilfe von elastischer Elektronenbeugung sowie Transmissions-Elektronenmikroskopie bestimmt werden.

Die geringe erforderliche Materialmenge für EELS-Untersuchungen ist auch im Fall des innendotierten $La@C_{82}$ ein Vorteil. An dieser Substanz soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einfluß des endohedralen Metallatoms auf die Kristallstruktur untersucht werden. Darüber hinaus soll geklärt werden, ob die anhand von Photoemissionsmessungen beobachtete Aufspaltung des höchsten besetzten Niveaus auch in den Verlustspektren und den C1s-Absorptionsmessungen auftritt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)

In der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) in Transmission werden Elektronen hoher Energie (typisch 30 keV–300 keV) in einer dünnen Probe (1000 Å–2000 Å) elastisch und unelastisch gestreut (Abb. 1).

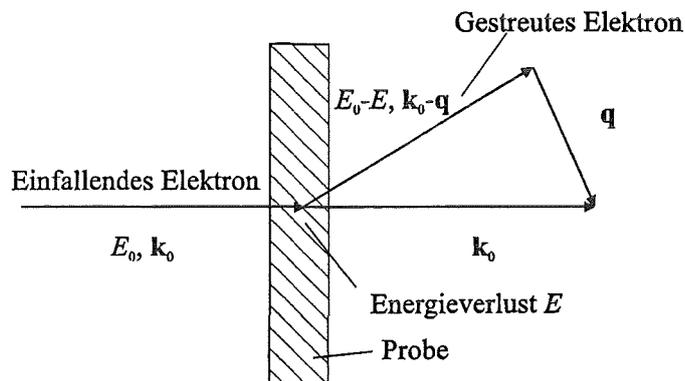


Abbildung 1: Die Elektronen mit der Energie E_0 und dem Impuls k_0 werden in einer Probe gestreut und geben dabei den Impuls q und die Energie E ab.

Mißt man die elastisch gestreuten Elektronen, so erhält man Information über die Kristallstruktur der untersuchten Substanz. Die Information ist dabei der vergleichbar, die man mittels Röntgenstreuung erhält, allerdings ist die Auflösung bei EELS deutlich geringer. Wird der Impulsübertrag konstant gehalten und nur der Energieverlust variiert, so erhält man die unelastisch gestreuten Elektronen und damit Information über die elektronischen Zustände in der Probe.

Die Meßgröße, die in EELS bestimmt wird, ist der differentielle Streuquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ im Raumwinkelement $d\Omega$ und Energiebereich $d\omega$. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der Elektronen sind diese von denen des Festkörpers unterscheidbar, d. h. bei der Streuung tritt keine Austauschwechselwirkung auf,

wie sie beispielsweise bei EELS in Reflexion berücksichtigt werden muß. Daher kann der Anteil der streuenden Elektronen von denen des Festkörpers separiert werden (Bornsche Näherung). Der differentielle Streuquerschnitt wird dann als Produkt aus dem Rutherford-Streuquerschnitt $(d\sigma/d\omega)_{\text{Ruth}}$ und dem dynamischen Strukturfaktor $S(\mathbf{q}, \omega)$ dargestellt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Ruth}} \times S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4}{a_0^2 q^4} S(\mathbf{q}, \omega). \quad (1)$$

Dabei ist a_0 der Bohrsche Radius und \mathbf{q} der Impulsübertrag. $S(\mathbf{q}, \omega)$ ist die Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int e^{i\omega t} \langle n_{\mathbf{q}}(t) n_{-\mathbf{q}}(0) \rangle dt. \quad (2)$$

Mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems [3] erhält man [4]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2} \frac{1}{q^2} \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon_{\text{M}}(\mathbf{q}, \omega)} \right], \quad (3)$$

dabei ist $\epsilon_{\text{M}}(\mathbf{q}, \omega)$ der makroskopische Dielektrizitätstensor. Aus diesem läßt sich die Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ berechnen als

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = q^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{M}}(\mathbf{q}, \omega)} - 1 \right). \quad (4)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist also proportional zu $\text{Im}(-1/\epsilon)$. Wenn die Abhängigkeit der Verlustfunktion vom Impulsübertrag \mathbf{q} klein ist, so fällt der Wirkungsquerschnitt mit $1/q^2$ ab, d. h. die erforderliche Meßzeit bei größeren Impulsüberträgen steigt quadratisch mit dem Impulsübertrag. Wegen der Kausalität der Antwortfunktion ϵ sind Real- und Imaginärteil über die Kramers-Kronig Beziehung

$$\text{Re} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega')} \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \quad (5)$$

miteinander verknüpft. Man kann dann aus Gl. (3) den Realteil $Re(1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega))$ und damit Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ ,

$$\epsilon_1 = \frac{Re(1/\epsilon)}{(Re(1/\epsilon))^2 + (Im(1/\epsilon))^2} \quad (6)$$

$$\epsilon_2 = \frac{Im(-1/\epsilon)}{((Re(1/\epsilon))^2 + (Im(1/\epsilon))^2)} \quad (7)$$

optische Leitfähigkeit σ

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_2 \quad (8)$$

und den komplexen Brechungsindex N

$$N = \sqrt{\epsilon} = n + ik \quad (9)$$

berechnen, wobei n der Brechungsindex und k der Absorptionskoeffizient ist. Bei der Berechnung des Brechungsindex wurde angenommen, daß für die magnetische Permeabilität $\mu \approx 1$ gilt.

Man kann also mit Hilfe von EELS auch die optischen Eigenschaften eines Festkörpers bestimmen. Insbesondere bei kleinen Impulsüberträgen ist die Information aus EELS der optischen Absorptionsspektroskopie vergleichbar, da der Impulsübertrag des Photons bei der Absorption vernachlässigt werden kann. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie, bei der Impuls und Energie des Photons linear miteinander verknüpft sind, kann in EELS der Impulsübertrag unabhängig vom Energieübertrag variiert werden. Es können deshalb z. B. optisch verbotene Übergänge, die der optischen Spektroskopie nicht zugänglich sind, oder die Dispersion von kollektiven Anregungen (Plasmonen) untersucht werden.

2.2 Dielektrische Eigenschaften

In diesem Abschnitt soll zunächst auf verschiedene Modelle für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ eingegangen werden. Im allgemeinen ist diese Größe ein Tensor zweiter Stufe, aufgrund der kubischen Symmetrie der untersuchten Fullerenproben genügt jedoch die skalare Darstellung. Die Eigenschaften der dielektrischen Funktion werden kurz im Hinblick auf EELS diskutiert, eine ausführlichere Diskussion findet sich in [6].

2.2.1 Drude-Lorentz-Modell

Das Drude-Lorentz-Modell beschreibt die makroskopische dielektrische Funktion und damit die optischen Eigenschaften von Festkörpern. Dabei werden die Elektronen des Festkörpers in gebundene (Lorentz-Anteil) und ungebundene (Drude-Anteil) aufgeteilt. Zunächst soll der Anteil der gebundenen Elektronen betrachtet werden: Wird das System durch ein elektrisches Feld angeregt, so erhält man die Bewegungsgleichung

$$m \left(\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x \right) = eE(t), \quad (10)$$

wobei m die Masse, γ die Dämpfungskonstante, und ω_0 die Eigenfrequenz ist. Daraus läßt sich die dielektrische Funktion bestimmen, für die gilt

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}, \quad (11)$$

wobei $P = -nex$ die Polarisation, n die Elektronendichte und ϵ_0 die dielektrische Konstante ist.

Im Fall einfacher Metalle sind die Elektronen nur sehr schwach gebunden, d. h. $\omega_0 \approx 0$ (Drude-Modell). Man erhält dann für die dielektrische Funktion der freien Elektronen

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (12)$$

mit der Plasmafrequenz ω_P

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}; \quad (13)$$

m ist hierbei die effektive Masse der Elektronen. Allgemein kann man also die Dielektrizitätskonstante als Summe aus den Anteilen von freien Elektronen der Konzentration n und aus dem Anteil von J gebundenen Elektronen mit der jeweiligen Konzentration n_j beschreiben

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_{j=1}^J \frac{n_j e^2}{\epsilon_0 m_j} \frac{1}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (14)$$

Aus einer quantenmechanischen Störungsrechnung erhält man eine dielektrische Funktion derselben Form. Der Resonanzfrequenz entspricht dann die Energie für einen Übergang eines gebundenen Elektrons in einen angeregten Zustand, die Elektronendichten dem Übergangsmatrixelement.

2.2.2 Plasmonen

Plasmonen sind Quasiteilchen, die die longitudinalen kollektiven Schwingungen der Elektronendichte mit der Frequenz ω_P beschreiben. Aus den Maxwellgleichungen folgt, daß bei longitudinalen Wellen die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D} = 0$ und damit $\epsilon = 0$ ist. In EELS wird die Verlustfunktion

$$\text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}, \quad (15)$$

betrachtet. Man erkennt, daß, wenn ϵ_2 klein ist, ein Maximum in der Verlustfunktion nahe $\epsilon_1 = 0$ auftritt. Plasmonen können daher im Verlustspektrum beobachtet werden. Im Rahmen des Drude-Lorentz-Modells können Aussagen über die Energien der Plasmonen und Interbandanregungen gemacht werden, allerdings bleibt die Abhängigkeit vom Impulsübertrag q unberücksichtigt.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der dielektrischen Funktion ist die Random-Phase-Approximation (RPA) oder Self-Consistent-Field (SCF) Näherung [7,8]. Diese Näherung berücksichtigt die Abschirmung eines externen elektrischen Feldes, vernachlässigt aber Lokalfeld-Effekte. Beschreibt man die Elektronen als ebene Welle $|k\rangle = 1/\sqrt{\Omega} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, so erhält man damit die Lindhard-Funktion [9]

$$\epsilon_L = 1 - \frac{2e^2}{\Omega\epsilon_0q^2} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_k \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega + i\hbar\eta}. \quad (16)$$

$f(E_k)$ ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes mit der Energie $E(\mathbf{k})$ und dem Impuls \mathbf{k} ; \mathbf{q} ist der Impulsübertrag und $1/\eta$ die Zeitkonstante des Einschaltens der Störung.

Aus dieser Gleichung läßt sich die Dispersionsrelation für Plasmonen im freien Elektronengas bestimmen. Setzt man die Bedingung für ein Plasmon, d. h. $\epsilon_1 = 0$ ein und vernachlässigt die Dämpfung, so erhält man

$$\omega_P(\mathbf{q}) \approx \omega_P \left(1 + \frac{3v_F^2}{10\omega_P^2} q^2 \right). \quad (17)$$

v_F ist hierbei die Fermigeschwindigkeit. Die Plasmafrequenz zeigt also eine quadratische Abhängigkeit vom Impulsübertrag \mathbf{q} . Die Breite der Plasmonanregungen hängt von der Stärke der Dämpfung ab, die ihrerseits durch den Zerfall des Plasmons in Elektron-Loch-Paare verursacht wird. Nach Sturm et al. [10] kann gezeigt werden, daß die Halbwertsbreite $\Delta E_{1/2}(\mathbf{q})$ des Plasmons ebenfalls eine quadratische Abhängigkeit vom Impulsübertrag \mathbf{q} besitzt

$$\Delta E_{1/2}(\mathbf{q}) = \Delta E_{1/2}(0) + Bq^2. \quad (18)$$

Die RPA ist nur gültig für den Bereich hoher Elektronendichten und im Falle einfacher Metalle, in denen z. B. Lokalfeldeffekte vernachlässigt werden können.

Genauere Berechnungen berücksichtigen Austausch- und Korrelationswechselwirkungen sowie den Einfluß des Gitters auf die Lage des Plasmons. Diese Modifikationen führen zu einer Veränderung der Energie des Plasmons sowie der Größe der Dispersion. Im nächsten Abschnitt soll das Modell um Gittereffekte erweitert werden, um auch Interband- und Rumpfanregungen beschreiben zu können.

2.2.3 Interband- und Rumpfanregungen

In Gl. (16) wurden die elektronischen Zustände als ebene Wellen angesetzt, d. h. für ein freies Elektronengas. Diese Näherung war für Plasmonen gerechtfertigt, für die Beschreibung von Interbandanregungen jedoch muß wenigstens die Periodizität des Gitters berücksichtigt werden. Setzt man diese Gleichung als Bloch-Funktionen mit dem Bandindex l $|k, l\rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{kl}(\mathbf{r})$ an, so erhält man

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}, l, l'} \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'}) - f(E_{\mathbf{k}l})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'} - E_{\mathbf{k}l} - \hbar\omega - i\hbar\eta} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | \mathbf{k}, l \rangle|^2$$

und damit gilt

$$\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2 \pi}{\epsilon_0 q^2 \Omega} \sum_{l, l'} [f(E_l) - f(E_{l'})] \delta(E_{l'} - E_l - \hbar\omega) |\langle l' | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | l \rangle|^2. \quad (19)$$

Verändern sich die Matrixelemente $|\langle l' | \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) | l \rangle|^2$ bei verschiedenen Energien und Bändern nicht, so ist $Im(-1/\epsilon)$ proportional zur impulsabhängigen kombinierten Zustandsdichte der Zustände l, l' . Bei kleinen Impulsüberträgen \mathbf{q} sind nur *Interband*-, bei endlichen \mathbf{q} auch *Intraband*übergänge erlaubt. Entwickelt man nun $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})$ nach \mathbf{q} , so erhält man

$$e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{q}\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{q}\mathbf{r})^2 + O(i\mathbf{q}\mathbf{r})^3. \quad (20)$$

Im Falle orthogonaler Wellenfunktionen $|l\rangle, |l'\rangle$ verschwindet der erste Term. \mathbf{r} kann als typisches Maß für die Ausdehnung einer Wellenfunktion aufgefaßt

werden. Bei kleinen Impulsüberträgen q , d. h. $qr \ll 1$, können die nichtlinearen Terme vernachlässigt werden, und man erhält den Dipoloperator qr . Für Valenzbandspektren bedeutet das, daß sie bei $q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ direkt mit denen der optischen Spektroskopie verglichen werden können. Da bei Anregungen aus Rumpfniveaus die Wellenfunktion stärker lokalisiert ist, gilt in diesem Fall die Dipolauswahlregel auch bei Impulsüberträgen im Bereich $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Der quadratische Term in Gl. (20) verursacht Monopol- und Quadrupolübergänge. Er wächst mit dem Impulsübertrag stärker als der lineare Term an, d. h. durch Messungen bei verschiedenen Impulsüberträgen ist es grundsätzlich möglich, optisch verbotene von erlaubten Übergängen zu unterscheiden.

Bei Anregungen aus Rumpfniveaus ist ϵ_2 klein und $\epsilon_1 \approx 1$. In diesem Fall ist $Im(-1/\epsilon) \approx \epsilon_2$ (Gl. 15). Die Energie des Anfangszustandes kann dabei als beliebig scharf angenommen werden, weil er stark lokalisiert ist und kaum Dispersion zeigt. Aus Gl. (19) folgt dann, daß die Intensität proportional zur lokalen unbesetzten Zustandsdichte ist. Da im Rahmen obiger Näherung hauptsächlich optisch erlaubte Übergänge stattfinden, sind die mit EELS gemessenen Spektren unmittelbar mit denen aus der Röntgenabsorptionsspektroskopie vergleichbar.

Die bisher getroffenen Aussagen gelten nur in der Näherung des stark vereinfachten Einteilchenbildes. Da aber angeregtes Elektron und Rumpfloch dicht beieinander lokalisiert sind, darf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen nicht vernachlässigt werden. Dies ist insbesondere bei Isolatoren der Fall, da dort keine Abschirmung durch freie Elektronen wie bei Metallen möglich ist. Dies führt in erster Näherung zu einer Verschiebung des Beginns der Absorption zu niedrigeren Energien, die bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen im Bereich von 1 eV–2 eV liegt. Zusätzliche Austausch- und Bandstruktureffekte führen zudem zu einer Verschiebung von spektralem Gewicht an den niederenergetischen Beginn der Absorption bzw. darüber hinaus.

2.2.4 Oberflächeneffekte

Durch EELS in Transmission können neben den Anregungen im Volumen des Festkörpers auch Oberflächenplasmonen angeregt werden. Nach Ritchie [11] ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt von Elektronen, die senkrecht durch die Oberfläche zweier Medien hindurchtreten:

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \propto \frac{k_x}{q^4} \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon_a + \epsilon_i} \right) \quad (21)$$

Dabei ist $k_x = k_0\Theta$ der Wellenvektor parallel zur Oberfläche und ϵ_a und ϵ_i die dielektrischen Funktionen des äußeren bzw. inneren Mediums. Die Verlustfunktion besitzt dann ein Maximum, wenn $\epsilon_a = -\epsilon_i$ ist. Für die Oberfläche einer Probe im Vakuum gilt $\epsilon_a = 1$, d. h. das Maximum und damit ein Plasmon ergibt sich für $\epsilon_i = -1$. Das Oberflächenplasmon hat i. a. eine niedrigere Energie als das Volumenplasmon. Setzt man diese Bedingung in Gl. (12) ein, ergibt sich für die Frequenz des Oberflächenplasmons $\omega_0 = \omega_P/\sqrt{2}$. Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung von Oberflächenplasmonen fällt mit $1/q^3$ ab, im Gegensatz zu dem der Volumenplasmonen, der mit $1/q^2$ abfällt. Es ist daher möglich, anhand der Impulsabhängigkeit Strukturen, die von der Streuung an der Oberfläche verursacht werden, von denen des Volumens zu unterscheiden.

3 Experiment

3.1 Aufbau und Meßprinzip

Eine schematische Skizze des Elektronen-Energieverlustspektrometers ist in Abb. 2 dargestellt. Der gesamte Bereich des Spektrometers befindet sich im Ultrahochvakuum (UHV). Die Elektronen werden in einer Kathode erzeugt und in einem halbkugelförmigen elektrostatischen Monochromator monochromatisiert.

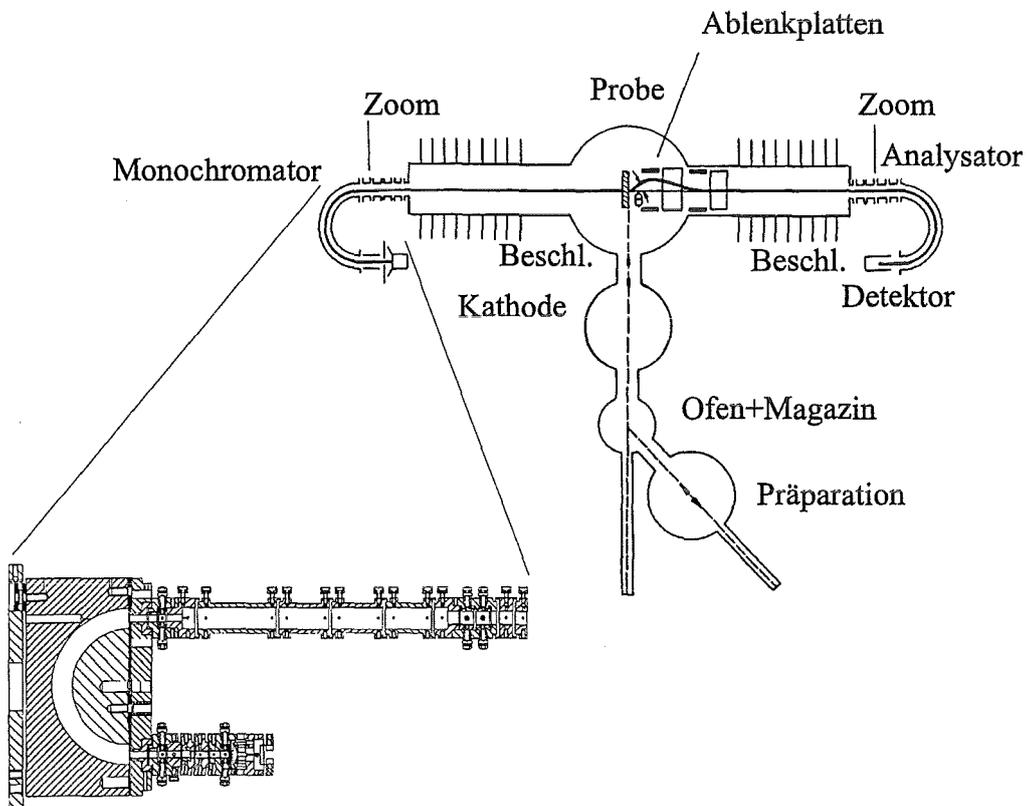


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des EELS-Spektrometers. Links unten befindet sich eine Zeichnung der neuen Elektronenoptik der Monochromatorseite.

Über die Spannung am Monochromator kann die Passenergie und damit die Energieauflösung des Strahles gewählt werden. Die Energieauflösung beträgt typischerweise 100 meV–140 meV bei hochauflösenden Strahlen, während sie bei Strahlen hoher Intensität bis 500 meV betragen kann. Fünf elektrostatische Zoomlinsen bilden den Ausgang des Monochromators auf den Eingang des folgenden Beschleunigers ab, der wiederum auf den Ort der Probe abgebildet wird. Nach dem Streuprozeß werden die Elektronen mit derselben Spannung abgebremst, passieren ein weiteres System von Zoomlinsen und einen Analysator. Nach dem Analysator erfolgt die Detektion entweder durch einen Elektronenmultiplier oder ein Strommeßgerät, das an der letzten Linse angeschlossen ist.

Legt man eine positive Spannung an den Analysator gegenüber dem Monochromator, so kann der Energieverlust der unelastisch gestreuten Elektronen kompensiert werden, um sie nachweisen zu können. Der Energieverlust der gestreuten Elektronen entspricht der angelegten Potentialdifferenz. Hinter der Probenposition sind zwei Ablenkplattenpaare angeordnet, durch die der Anteil des Strahls, der unter einem Winkel Θ gestreut wurde, wieder auf die Strahlachse zurückgelenkt werden kann. Damit kann ein Anteil der Elektronen mit einem bestimmten Impulsübertrag und einer bestimmten Richtung ausgewählt werden.

Die Zoomlinsen ermöglichen es, die Impulsauflösung des Strahls zu ändern. So besitzt ein Strahl mit einem kleinen Durchmesser am Probenort eine hohe Divergenz und damit eine geringe Impulsauflösung und umgekehrt. Bei Messungen der Rumpfanregungsspektren werden Strahlen geringer Impulsauflösung (0.2 \AA^{-1}) verwendet, um hohe Zählraten zu erreichen. Dagegen erfordern Niederenergiespektren und Messungen der elastischen Elektronenbeugung Strahlen hoher Impulsauflösung (0.04 \AA^{-1}). Durch Verbesserungen der Elektronenoptik (u. a. durch Einführung einer zusätzlichen Zoomlinse) und mit Hilfe neuer Netzgeräte, die stabilere Spannungen liefern, konnten Energie- und Impulsauflösung auf 100 meV bzw. 0.03 \AA^{-1} verbessert werden.

An das eigentliche Spektrometer sind weitere UHV-Kammern angeflanscht, in denen die Proben dotiert, getempert und gelagert werden können. Eine ausführlichere Beschreibung des Spektrometers findet sich in [6].

3.2 Korrekturen

Um die mit EELS gemessenen Spektren mit Gl. (3) vergleichen bzw. eine Kramers-Kronig-Analyse durchführen zu können, müssen Korrekturen durchgeführt werden.

Zunächst wird der Anteil der *elastischen Linie* bei $E \approx 0$ eV abgezogen. Dabei handelt es sich um Elektronen, die die Probe passiert haben, ohne Energie abzugeben und um quasielastisch gestreute Elektronen ($\Delta E \approx 0$), die lediglich Phononen angeregt haben. Bei Halbleitern wie den undotierten Fullerenen kann dabei der Bereich der Bandlücke zu 0 eV hin extrapoliert werden. Sind aber Anregungen in diesem Bereich (wie z. B. bei dotierten Fullerenen), so muß die elastische Linie geeignet angepaßt und dann abgezogen werden.

Weiterhin muß bei der Korrektur berücksichtigt werden, daß die Spektren mit der endlichen *Energie- und Impulsauflösung* des Spektrometers gefaltet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die Impulsentfaltung durchgeführt, da der Einfluß der Energieauflösung vernachlässigt werden kann (vgl. auch [12]).

Eine dritte Korrektur ist notwendig, um die *Mehrfachstreuung* zu berücksichtigen. Die Elektronen verlieren beim Durchgang durch die Probe nur einen sehr geringen Teil ihrer Primärenergie und können so mehrmals gestreut werden. Dabei handelt es sich um elastische und quasielastische Streuung und um die Anregung von Plasmonen oder Rumpfanregungen. Bei der Korrektur wurde nur Doppelstreuung berücksichtigt, d. h. es wurde von statistisch unabhängigen Streuprozessen sowie von hinreichend dünnen Proben ausgegangen. Die Intensität der Doppelstreuung entspricht dann einer Faltung der Einfachstreuintensität mit

sich selbst. Dieser Anteil wurde vom gemessenen Verlustspektrum so abgezogen, daß bei hohen Energien ein Abfall der Intensität mit $1/(\hbar\omega)^3$ entsprechend dem Drude-Modell erreicht wurde.

Zudem ist die genaue Dicke der Proben unbekannt, d. h. das gemessene Verlustspektrum ist nur proportional zu $\text{Im}(-1/\epsilon)$. Die Intensität muß dann über verschiedene Methoden geeicht werden, auf die im Zusammenhang mit den Ergebnissen eingegangen werden wird.

3.3 Probenpräparation

Für EELS in Transmission werden freitragende Filme benötigt, deren Dicke im Bereich 1000 Å–2000 Å liegt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fullerenproben wurden in einer UHV Kammer durch Sublimation aus einer Knudsenzelle auf verschiedene Substrate hergestellt. Diese Filme wurden anschließend abgelöst, auf Standardnetzchen für die Elektronenmikroskopie aufgefangen und anschließend in das Spektrometer eingeschleust. Anschließendes Tempern im UHV diente dazu, Verunreinigungen zu entfernen und die Kristallqualität zu verbessern.

In Abhängigkeit von der benötigten Verdampfungstemperatur wurden verschiedene Anordnungen für die Knudsenzelle verwendet. Für C_{60} , C_{70} , C_{76} und C_{84} genügte ein Tiegel aus Kupfer, der über einen ummantelten Heizdraht bis auf 920 K aufgeheizt werden konnte. Um einen möglichst niedrigen Druck während des Aufdampfprozesses zu halten, wurde die Temperatur langsam bis zum Sublimationspunkt erhöht. Das Einsetzen der Sublimation und die Aufdampftrate wurden mit Hilfe eines Schwingquarzes gemessen. Die dabei ermittelten Sublimationstemperaturen lagen bei 690 K (C_{60}), 760 K (C_{70}), 770 K (C_{76}) und 823 K (C_{84}). Die Aufdampftrate betrug 1 Å/min–2 Å/min, der Druck in der Kammer war unter 5×10^{-8} mbar. Für die Sublimation von $\text{La}@C_{82}$ wurden höhere Temperatu-

ren als für die höheren Fullerene benötigt, weshalb ein über einen Wolframdraht beheizter Aluminiumoxid-Tiegel benutzt wurde. Eine Blende aus Wolfram fokussierte dabei den Molekularstrahl. Da in diesem Aufbau kein Thermoelement möglich war, konnte die Temperatur bei der Sublimation nur abgeschätzt werden. So wurden bei einem Heizstrom von 40 A eine Temperatur von ca. 970 K erreicht.

Als Substrate dienten vorwiegend KBr- und NaCl-Kristalle, die auf 410 K geheizt wurden, um größere einkristalline Domänen zu erhalten. Elektronenmikroskopische Untersuchungen dieser Filme zeigen, daß die Größe dieser Domänen $0.1 \mu\text{m}$ – $0.5 \mu\text{m}$ beträgt. Um die Proben vom Substrat abzulösen, wurden die Kristalle unter flachem Winkel in Wasser eingetaucht. Der Fullerenfilm schwimmt dann auf der Wasseroberfläche und kann mit einem Elektronenmikroskopnetzchen aufgefangen werden. Die so hergestellten Proben sind polykristallin bzw. texturiert. Einkristalline C_{60} -Filme mit Domänengrößen bis zu $1 \mu\text{m}$ konnten durch Verwendung von GeS Substraten [13] hergestellt werden. Der Ablöseprozeß erfolgt dort analog durch Lösung des GeS über mehrere Stunden in konzentrierter Salzsäure. Winkelabhängige Untersuchungen der Elektronenstruktur an diesen Proben zeigten keine Änderungen, weshalb im wesentlichen die einfacher zu handhabenden NaCl- und KBr-Substrate verwendet wurden.

Das Ausheizen der Fullerenproben im Spektrometer erfolgte bei 570 K. Danach konnten bei den C_{60} , C_{70} , C_{76} und C_{84} Filmen keine Verunreinigungen festgestellt werden. Insbesondere Verunreinigungen vom Substrat waren nicht nachzuweisen, während der Sauerstoffgehalt der Proben weniger als ein Molekül pro Fullermolekül betrug. Bei den La@C_{82} -Proben konnte hingegen ein Einfluß auf die Spektren festgestellt werden, auf den in Abschnitt 6 eingegangen werden wird.

Die Dotierung der Proben mit Alkalimetallen erfolgte in der Präparationskammer des Spektrometers (vgl. Abb. 2). Als Quellen für die Alkalimetalle wurden

Getter der Firma SAES¹ verwendet, die an Luft gehandhabt werden konnten und erst durch resistives Heizen im UHV das jeweilige Metall abgeben. Die abgegebene Menge wurde mit einem Schwingquarz bestimmt. Anschließend wurden die Proben bei niedrigen Temperaturen getempert, um eine gleichmäßigere Stöchiometrie über das gesamte Volumen zu erhalten. Werden bei diesem Verfahren die Proben stark geheizt, so können entweder C₆₀-Moleküle oder die jeweiligen Metallatome absublimentieren, was unter bestimmten Bedingungen zu einphasigen Proben führen kann. Details dieser Methode werden im Abschnitt 4 behandelt.

¹SAES Getters GmbH, Postfach 450552, 50899 Köln

4 Interkaliertes C₆₀

4.1 Einführung

C₆₀ hat Ikosaedersymmetrie I_h und ist damit unter den Fullerenen das höchstsymmetrische Molekül. Die Oberfläche besteht aus Kohlenstoffatomen, die in Fünf- und Sechsecken angeordnet sind, sein Durchmesser beträgt etwa 7 Å. Im Festkörper bildet C₆₀ einen Molekulkristall, der durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten wird. Bei Raumtemperatur ist die Kristallstruktur kubisch flächenzentriert (fcc) mit einer Gitterkonstante von 14.16 Å [14], wobei die Moleküle quasi-frei rotieren [15]. Unterhalb einer Temperatur von 260 K [16,17] findet keine freie Rotation mehr statt und es bildet sich eine einfach kubische Phase aus, in der eine Nahordnung zwischen den Molekülen vorliegt.

Die schwache Wechselwirkung zwischen den Molekülen bedingt, daß die Bänder des Festkörpers weitgehend den Symmetriecharakter der elektronischen Niveaus des Moleküls behalten. Dies erkennt man beispielsweise an der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von C₆₀ in Lösung und im Festkörper [18]. Die Elektronenstruktur von C₆₀ als freies Molekül und im Festkörper ist in Abbildung 3 dargestellt. Das höchste besetzte Orbital (HOMO) hat h_u-Symmetrie und ist vollständig gefüllt, d. h. C₆₀ ist ein Halbleiter. Direkte Übergänge zwischen höchstem besetztem Orbital (HOMO) und niedrigstem unbesetztem (LUMO) sind optisch verboten, weil beide eine ungerade Wellenfunktion besitzen. Aufgrund der geringen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen im Festkörper sind die Wellenfunktionen stark lokalisiert, so daß die daraus resultierenden Bänder sehr schmal sind (ca. 0.4 eV). Andererseits beträgt die Korrelationsenergie U , die aus der Wechselwirkung zweier Ladungsträger auf einem Molekül resultiert, etwa 1.6 eV [21], d. h. sie ist im Bereich der Bandbreite. In diesem Fall muß man davon ausgehen, daß C₆₀ zu den hochkorrelierten Systemen gerechnet werden muß und

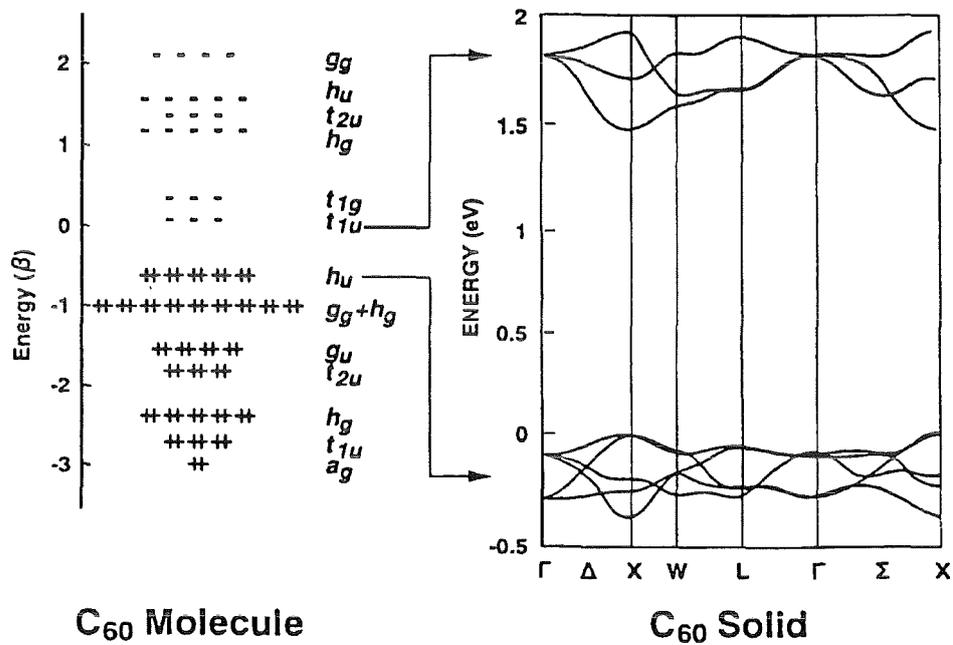


Abbildung 3: Elektronenniveaus von C₆₀ im Molekül und im Festkörper, entnommen aus [19]. Die Energien der Orbitale des Moleküls sind in willkürlichen Einheiten angegeben [20]. Die Bezeichnungen a, t, g, und h bezeichnen den Entartungsgrad, die Indizes g und u die Symmetrie des jeweiligen Zustandes. Der rechte Teil der Abbildung zeigt, wie sich die entarteten h_u- und t_{1u}-Niveaus des Moleküls in der Brillouinzone zu Valenz- und Leitungsband verbreitern.

damit das einfache Einelektronenbild nicht mehr gültig ist.

In C_{60} -Molekülkristallen können verschiedene Elemente interkaliert werden. Im Falle der Alkali- und Erdalkalimetalle führt das zu einem starken Ladungstransfer vom Metallatom zum Fullerenmolekül, wobei der Energiegewinn pro Metallatom im Bereich von 1 eV–2 eV liegt [22]. Bei den Alkalimetallen können Dotierungsgrade A_xC_{60} von bis zu $x = 6$ (K, Rb und Cs) bzw. $x = 10$ (Na) erreicht werden, wobei sich die Kristallstrukturen und die elektronischen Eigenschaften dieser Fulleride stark ändern. In Abbildung 4 sind die Kristallstrukturen der A_xC_{60} -Phasen abgebildet. Die fcc-Struktur besitzt zwischen den Molekülen, die das Kristallgitter bilden, je zwei Lücken mit Tetraeder- sowie eine mit Oktaedersymmetrie. Werden die Oktaederplätze gefüllt, so erhält man die A_1C_{60} -Phase mit NaCl-Struktur, die bei A = Rb und Cs bei Raumtemperatur [24], bei K erst oberhalb 425 K auftritt [25,26]. Unterhalb 425 K besetzen in K_1C_{60} die Kaliumatome sowohl Oktaeder- als auch Tetraederlücken.

A_2C_{60} , bei dem nur die Tetraederlücken besetzt sind, tritt nur für Na auf [27]. Die Ursache dafür könnte in dem kleineren Ionenradius von Na im Vergleich zu den übrigen Alkalimetallen liegen, der zu einer Stabilisierung der Ionen in der kleineren Tetraederlücke führt.

In A_3C_{60} sind alle Lücken des fcc-Gitters besetzt. Diese Phase ist für K und Rb bei Raumtemperatur metallisch und wird bei niedrigen Temperaturen supraleitend, während das Fehlen der Supraleitung in Na_3C_{60} auf ein Aufspalten in eine Na_6C_{60} - und eine Na_2C_{60} -Phase bei tiefen Temperaturen zurückgeführt wird [27]. Im Fall von Cs führt der Einbau der Ionen zu einer Verzerrung des Gitters. Unter hydrostatischem Druck kann diese Verzerrung aufgehoben werden, und man erhält einen Supraleiter mit der maximalen Sprungtemperatur der Fulleride von 40 K bei 14 kbar [28].

Bei Dotierungen A_xC_{60} mit $x > 3$ werden entweder mehrere Ionen in eine Lücke eingebaut (Na), oder der Kristall geht von der kubisch dichtesten Packung

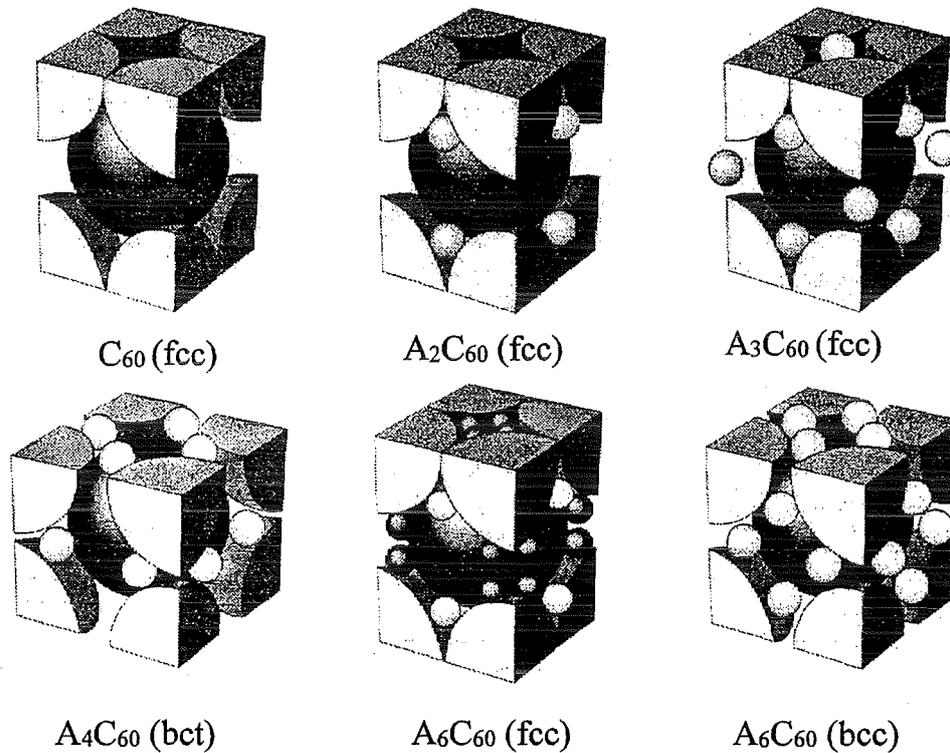


Abbildung 4: Kristallstrukturen von alkalidotiertem C_{60} . In der oberen Reihe sind von links nach rechts undotiertes C_{60} , A_2C_{60} mit besetzten Tetraederplätzen und die A_3C_{60} -Phase mit vollständiger Besetzung sowohl der Tetraeder- als auch Oktaederplätze dargestellt. Die Dotierungen mit mehr als 3 Metallatomen finden sich in der zweiten Reihe. Dabei handelt es sich von links nach rechts um das raumzentrierte A_4C_{60} - und die beiden möglichen A_6C_{60} -Phasen. Die dunkel gezeichneten Metallatome der fcc-Struktur von A_6C_{60} sind nur zur Hälfte besetzt, während in der bcc-Struktur alle Tetraederplätze besetzt sind. Nicht dargestellt ist das kubisch flächenzentrierte A_4C_{60} ($A=Na$), bei dem sich in der Oktaederlücke zwei Metallatome befinden. Entnommen aus [23]

(fcc) in eine raumzentrierte Symmetrie über (K, Rb und Cs). Im Fall von Na befinden sich in Na_4C_{60} zwei, in Na_6C_{60} vier und in $Na_{10}C_{60}$ acht Natriumionen in der Oktaederlücke [29], während das fcc-Gitter erhalten bleibt. Bei den K-, Rb- und Cs-interkalierten Fulleriden hat A_4C_{60} eine tetragonale Struktur (bct), die größere Tetraederlücken und damit mehr Platz für die Metallatome als die fcc-Struktur besitzt. Das Füllen aller Tetraederplätze in A_6C_{60} führt zu einer kubisch raumzentrierten (bcc) Struktur [30].

Die elektronischen Eigenschaften von alkalidotierten Fulleriden werden im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit den im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Meßergebnissen diskutiert.

4.2 Phasenreines A_xC_{60}

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Eigenschaften der alkalidotierten Fulleride A_xC_{60} im Bereich $0 \leq x \leq 6$ diskutiert. Da die elektronischen Eigenschaften weitgehend unabhängig vom jeweiligen Alkalimetall sind, wird die Diskussion in diesem Abschnitt auf die kaliumdotierte Fulleride beschränkt. Eine Diskussion der Unterschiede zwischen den einzelnen Alkalimetallen findet im Abschnitt 4.4 statt.

Der Dotierungsbereich $x \leq 6$ wurde bereits mit Hilfe einer Reihe Methoden untersucht, eine Übersicht findet sich in [19,31,32]. Die meisten der dort untersuchten Proben wurden dadurch hergestellt, daß Alkalimetall auf undotiertes C_{60} aufgedampft wurde, bis die gewünschte Stöchiometrie erreicht war. Aufgrund von Inhomogenitäten des Aufdampfprozesses und der Dicken der C_{60} -Filme entstehen bei dieser Methode in den Proben mehrere Phasen gleichzeitig. Anschließendes Tempern verbessert die Homogenität nur geringfügig, weil die unterschiedlichen Phasen z. T. thermodynamisch stabil sind, also keine Umwandlungen zwischen ihnen stattfinden. Aus diesem Grund wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben das Herstellungsverfahren der Vakuumdestillation [33,34] benutzt.

Für die K_3C_{60} -Proben wird zunächst ein Film mit Kalium bedampft, bis eine Stöchiometrie von etwa $K_{1,6}C_{60}$ erreicht ist. Aufgrund dieser niedrigen Gesamtstöchiometrie enthält die Probe C_{60} und K_3C_{60} aber kein K_4C_{60} . Anschließend wird die Probe bei 630 K 80 Stunden getempert, wobei C_{60} sublimiert und K_3C_{60} übrig bleibt. Weiteres Tempern bei dieser Temperatur führt zu keinen weiteren Änderungen der Spektren. Eine weitere Erhöhung der Temperatur läßt die Probe stöchiometrisch sublimieren.

Um K_4C_{60} herzustellen, wurde eine volldotierte K_6C_{60} -Probe erzeugt und diese bei 670 K für 27 Stunden getempert. Kalium sublimiert dabei solange, bis die

K₄C₆₀-Phase erreicht ist. Auch hier führt weiteres Tempern bei gleicher oder erhöhter Temperatur zu keinen Änderungen der Spektren.

Ein Vergleich der Bragg-spektren von K_xC₆₀ ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Markierungen unterhalb des K₃C₆₀-Spektrums zeigen die Stellen, an denen Reflexe in einem fcc-Gitter mit $a_0 = 14.24\text{\AA}$ [36] auftreten können. Man erkennt, daß alle Maxima des Spektrums von K₃C₆₀ auf die fcc-Reflexe zurückgeführt werden können und somit keine bct-Anteile in der Probe enthalten sind. Das Fehlen einiger Reflexe kann durch eine Auslöschung aufgrund des Formfaktors des C₆₀-Moleküls erklärt werden. Bei K₄C₆₀ und K₆C₆₀ ist der Übergang zu einer raumzentrierten Struktur deutlich an den veränderten Beugungsspektren zu erkennen. Die im unterern Teil der Abbildung dargestellten Striche markieren die Positionen der Reflexe, die in einem bcc-Gitter mit der Gitterkonstante 11.39 Å (K₆C₆₀) auftreten. Auch hier sind die Gitterkonstanten in guter Übereinstimmung mit Daten der Röntgendiffraktion [30,37].

Die C1s-Rumpfanregungsspektren sind in Abbildung 6 dargestellt. Unterhalb etwa 290 eV befinden sich die Übergänge vom C1s-Niveau in die Bänder, die von den π^* -Zuständen des Einzelmoleküls gebildet werden, während die stufenartige Struktur bei 290 eV dem Beginn der C1s- σ^* -Übergänge zugeordnet wird [39]. Da erwartet werden kann, daß die σ^* -Bänder wegen ihres energetischen Abstandes von der Fermienergie am geringsten durch die Dotierung beeinflusst werden, wurde diese Stufe zur Normierung der Spektren verwendet. Aufgrund des hohen Entartungsgrades der Bänder in C₆₀ können die ersten beiden Maxima bei niedrigen Energien den t_{1u}- und t_{1g}-Niveaus zugeordnet werden. Bei dem dritten Maximum handelt es sich um das h_g- und/oder das t_{2u}-Band. Die Zuordnung der folgenden Bänder ist aufgrund des geringeren Abstandes der einzelnen Niveaus nicht mehr eindeutig möglich. Wie im Abschnitt 2.2.3 bereits erwähnt, ist die Intensität der Spektren proportional zur unbesetzten Zustandsdichte, solange der Einfluß der Coulombwechselwirkung zwischen angeregtem Elektron und

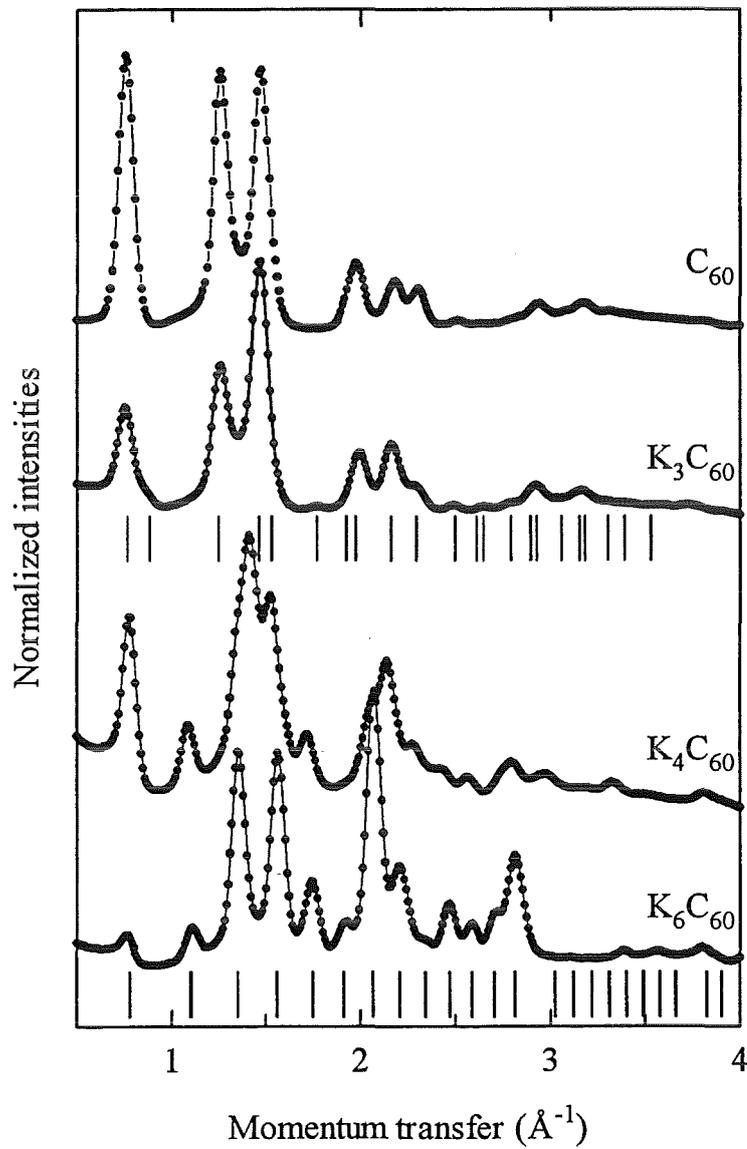


Abbildung 5: Beugungsspektren von C_{60} , K_3C_{60} [35], K_4C_{60} und K_6C_{60} . Die senkrechten Striche unterhalb der Spektren von K_3C_{60} und K_6C_{60} markieren die Positionen der erlaubten fcc- bzw. bcc-Reflexe in beiden Stöchiometrien.

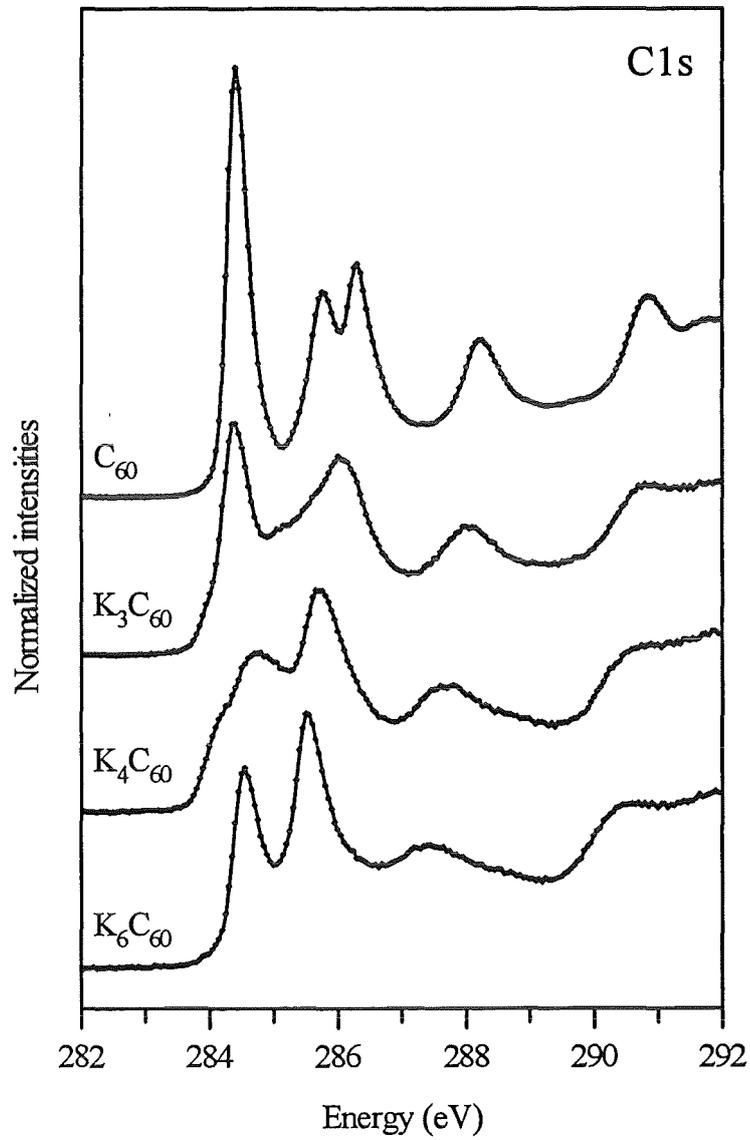


Abbildung 6: C1s -Kanten von $K_x C_{60}$ im Bereich $0 \leq x \leq 6$. Die Spektren wurden anhand der Stufe bei ≈ 290 eV normiert. Aus [38].

Rumpfloch vernachlässigt werden kann. Um diese Wechselwirkung abzuschätzen, wurden die C1s-Spektren mit denen der inversen Photoemission (IPES) [40] verglichen, bei denen kein Rumpfloch vorhanden ist. Dabei zeigt sich, daß eine große Ähnlichkeit zwischen den Maxima in IPES und EELS sowohl in Form als auch in relativer Lage besteht, wobei die maximale Abweichung 0.4 eV beträgt. Das bedeutet, daß der exzitonische Charakter des Endzustandes bei den Fullerenen im wesentlichen nur zu einer Verschiebung der Spektren führt, deren Intensität proportional zur unbesetzten Zustandsdichte ist.

Der Einfluß der Wechselwirkung zwischen Elektron und Rumpfloch läßt sich zudem aus dem Verhalten des metallischen K_3C_{60} abschätzen. In dieser Verbindung müßte das Rumpfloch erheblich durch die Leitungselektronen abgeschirmt werden und damit, wenn ein starker Einfluß des Exzitons vorhanden wäre, eine Verschiebung des Spektrums zu höheren Energien stattfinden. Im Gegensatz dazu beobachtet man aber eine kontinuierliche Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Energien mit steigendem Dotierungsniveau, was somit auf einen geringen Einfluß des Exzitons hindeutet.

Neben der Verschiebung treten noch weitere Veränderungen in den Spektren mit steigender Interkalation auf. Die Intensität des ersten Maximums in C_{60} bei ca. 284.4 eV, das dem t_{1u} -Niveau zugeordnet wird [39], nimmt mit zunehmendem Dotierungsgrad ab. Die Fläche sollte proportional zum Integral über die unbesetzte Zustandsdichte sein, das $(6-n)$ beträgt, wobei n die Zahl der übertragenen Elektronen ist. Diese Maxima wurden mit Hilfe von Gaußfunktionen angepaßt, um ihre jeweilige Fläche zu bestimmen. Dieses Verfahren führt zu dem erwarteten Verhältnis der Flächen in C_{60} , K_3C_{60} und K_4C_{60} von 1:2:3 mit einem Fehler von 5%, der auf die Anpassung zurückgeführt wird. Das bedeutet, daß der Ladungstransfer vom Kaliumatom zu C_{60} in Übereinstimmung mit der Literatur [41] vollständig ist.

Die Strukturen in K_3C_{60} und K_4C_{60} sind gegenüber C_{60} und K_6C_{60} verbreitert.

Zur Verbreiterung in K_3C_{60} können sowohl Korrelationseffekte zwischen Elektronen sowie Kopplungen zwischen Elektronen und Phononen oder dem Plasmon der freien Ladungsträger (s. u.) beitragen. Verbreiterungen und Satellitenstrukturen, die auf letztere Prozesse zurückgeführt werden können, wurden bereits in der Photoemission beobachtet [42,43].

Mit steigender Dotierung ändern sich zudem die relativen Abstände zwischen den Bändern. So ist beispielsweise das t_{1g} -Band in K_3C_{60} nur noch als Schulter am Maximum des darauffolgenden Bandes erkennbar, während es in K_6C_{60} wieder von diesem getrennt ist. Die Verschiebung kann daher nicht durch Füllen starrer Bänder beschrieben werden, da sie in diesem Fall für alle Zustände gleich sein müßte. Vielmehr findet eine zusätzliche Relaxation der Elektronenstruktur statt.

Im Spektrum von K_4C_{60} erkennt man zwei Maxima bei 284.7 und 285.7 eV mit einer Schulter bei 284.2 eV. Auch diese Maxima sind verbreitert, was auf eine Reduktion der Symmetrie und damit der Entartung der beteiligten Orbitale hinweist. Diese Symmetrierniedrigung ist möglicherweise die Ursache dafür, daß K_4C_{60} trotz seines teilweise gefüllten t_{1u} -Bandes kein Metall sondern ein Isolator ist [41,44,45]. Die Mechanismen der Symmetrierniedrigung werden im Abschnitt 4.4 ausführlich diskutiert.

Die Verlustfunktion $Im(-1/\epsilon)$ von C_{60} , K_3C_{60} , K_4C_{60} und K_6C_{60} ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Daten wurden auf das $\sigma + \pi$ -Plasmon [39], das in C_{60} bei ca. 25 eV liegt und sich sehr wenig mit der Dotierung ändert, normiert. Im gestrichelt dargestellten Bereich unterhalb 0.5 eV wurde der Anteil der elastischen Linie abgezogen. Im Spektrum von C_{60} erkennt man eine Energielücke von 1.8 eV, die aufgrund des exzitonischen Charakters kleiner als das Transportgap aus Photoemissions- und inversen Photoemissionsmessungen ist [40]. Im Bereich von 0 eV–6 eV treten mehrere Interbandübergänge zwischen besetzten π - und unbesetzten π^* -Bändern auf, während sich die π - σ^* -, σ - π - und σ - σ^* -Übergänge oberhalb dieser Energie befinden. Das Maximum bei ca. 6 eV wird analog zu

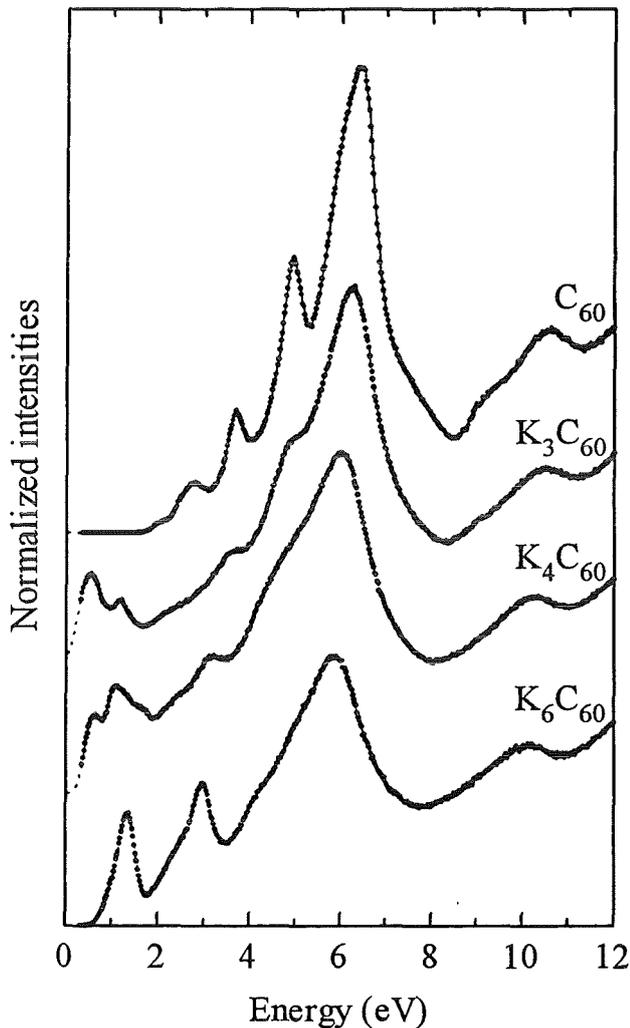


Abbildung 7: Verlustfunktion von K_xC_{60} im Bereich $0 \leq x \leq 6$. Die Spektren wurden auf die Intensität des Volumenplasmons bei ca. 25 eV normiert. Im gestrichelten Bereich unterhalb 0.4 eV wurde die elastische Linie abgezogen.

Graphit und Polyazetylen [6] als π -Plasmon bezeichnet. In K_3C_{60} ist die Energielücke verschwunden, statt dessen sind verschiedene Maxima erkennbar. Bei 0.55 eV liegt das Plasmon der freien Ladungsträger [46], während bei höheren Energien Interbandübergänge auftreten. Die Energie des Plasmons ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Daten der optischen Spektroskopie [47]. Die Verbreiterung der Strukturen in K_3C_{60} und K_4C_{60} gegenüber undotiertem C_{60} deutet wie bei den Cls-Kanten auf eine Aufspaltung der Bänder hin. In K_4C_{60}

sind im Bereich der Bandlücke mehrere Übergänge zu erkennen, wobei es sich um Interbandübergänge handelt, da K_4C_{60} ein Isolator ist.

In K_6C_{60} sind die Übergänge innerhalb des t_{1u} -Bandes wegen der vollständigen Füllung dieses Niveaus verschwunden und eine neue Bandlücke hat sich gebildet. Die Maxima bei 1.3 eV und 2.75 eV können den $t_{1u}-t_{1g}$ - bzw. h_u-t_{1g} -Übergängen zugeordnet werden [46]. Eine Verringerung der Breite der Übergänge gegenüber K_3C_{60} und K_4C_{60} deutet darauf hin, daß oben beschriebene Verbreiterungsmechanismen eine untergeordnete Rolle spielen.

Aus der bisherigen Diskussion geht hervor, daß sich die Elektronenstruktur, wie z. B. der Ladungstransfer oder die Verschiebung der Maxima, qualitativ im Bandbild beschreiben läßt. Eine genauere Betrachtung muß jedoch berücksichtigen, daß Vielteilcheneffekte ebenso eine Rolle spielen wie die Tatsache, daß die Fullerene clusterartige Festkörper bilden. In den Clustern ist die Ladung inhomogen verteilt und zwischen Wellenfunktionen benachbarter Moleküle besteht nur ein geringer Überlapp. Diese Clustereigenschaft wird im nächsten Abschnitt diskutiert, in dem sowohl die Dispersion des Plasmons der freien Ladungsträger als auch die Impulsabhängigkeit von Interbandübergängen in K_3C_{60} untersucht wird.

4.3 Plasmonendispersion in K_3C_{60}

Um die Verlustfunktion von K_3C_{60} aus Abbildung 7 diskutieren zu können, wurde eine Kramers-Kronig-Analyse (KKA) durchgeführt. In Abbildung 8 ist die normierte Verlustfunktion $Im(-1/\epsilon)$ für den Impulsübertrag $q = 0.1 \text{ \AA}$ im Bereich 0 eV–2 eV sowie Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion dargestellt. Im unteren Teil ist die optische Leitfähigkeit σ aufgetragen. Die KKA wurde auf den Literaturwert der optischen Leitfähigkeit mit $\sigma = 800 \text{ S/cm}$ [49,50] normiert.

In der Verlustfunktion sind zunächst zwei Maxima bei 0.55 eV und bei 1.2 eV erkennbar, wobei letzteres eine Schulter bei 1.4 eV besitzt. Zunächst sollen die Strukturen bei 1.2 eV und 1.4 eV diskutiert werden. Diese werden durch Interbandübergänge verursacht, wie sich anhand der Beobachtung erkennen läßt, daß sie auch als Maxima im Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ_2 sichtbar sind. In diesem Energiebereich kann nur der Übergang zwischen dem halbgefüllten t_{1u} - und dem t_{1g} -Band auftreten, d. h. um *zwei* Übergänge zu erklären, muß von der Aufspaltung einer dieser Zustände ausgegangen werden. Diese Aufspaltung, die auch in Absorptionsmessungen [51] beobachtet wurde, deutet entweder auf eine Elektron-Loch-Aufspaltung des Endzustandes [52] oder auf eine Aufspaltung des Grundzustandes hin, deren Ursache möglicherweise in einer Jahn-Teller-Verzerrung des Moleküls liegt. Letztere These wird durch Berechnungen mit Hilfe eines Su-Schrieffer-Heeger-Modells [53] unterstützt, die eine Aufspaltung von etwa 0.15 eV für den untersten unbesetzten Zustand von C_{60} liefert.

Bei dem Maximum von 0.55 eV in $Im(-1/\epsilon)$ handelt es sich um das Plasmon der freien Ladungsträger. Das metallische Verhalten von K_3C_{60} kommt darin zum Ausdruck, daß ϵ_1 bei kleinen Energien negativ wird, während ϵ_2 große positive Werte annimmt. Der Nulldurchgang von ϵ_1 markiert die Energie des Plasmons, in diesem Fall liegt er bei 0.4 eV. Zusätzlich erkennt man eine Struktur bei etwa 0.6 eV in ϵ_1 , die auch in ϵ_2 sichtbar ist und damit zeigt, daß dem ei-

gentlichen Plasmon noch ein weiterer Übergang überlagert ist. Um das Plasmon von den umgebenden Interbandübergängen trennen zu können, wurde die optische Leitfähigkeit $\sigma = \epsilon_0 \epsilon_2 \omega$ berechnet. Diese Größe ist proportional zur der mit dem Übergangsmatrixelement gewichteten kombinierten Zustandsdichte. An diese optische Leitfähigkeit kann nun ein einfaches Drude-Lorentz-Modell angepaßt

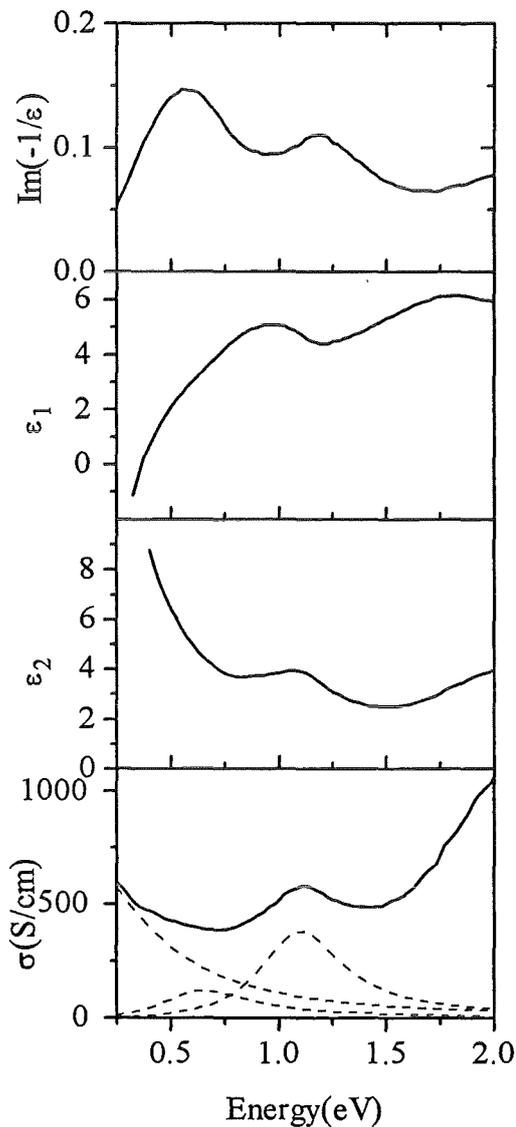


Abbildung 8: Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$ sowie Real- und Imaginärteil ϵ_1 und ϵ_2 der dielektrischen Funktion von K_3C_{60} . Im unteren Abschnitt ist die optische Leitfähigkeit σ aufgetragen. Die gestrichelten Kurven wurden mit Hilfe eines Drude-Lorentz-Modells angepaßt. Der Impulsübertrag beträgt $q = 0.1 \text{ \AA}$. Entnommen aus [48].

werden (Gl. (14)). Für den Drude-Anteil des Plasmons erhält man daraus eine Energie $\hbar\omega_D$ von 0.95 eV, was vergleichbar mit den Werten aus Bandstrukturrechnungen [54] von 1.2 eV und aus Reflektivitätsmessungen von 1.08 eV [55] ist. Im Gegensatz dazu beträgt die Energie eines nicht abgeschirmten Plasmons $\hbar\omega_P = \sqrt{(ne^2\hbar^2)/(\epsilon_0 m)} = 2.27$ eV. Aus dem Unterschied zwischen $\hbar\omega_P$ und der Energie des Drudeanteils $\hbar\omega_D$ läßt sich die effektive Masse m^* berechnen. Man erhält $m^* = 5.7 \times m_e$ (m_e ist dabei die Masse des freien Elektrons), was die geringe Bandbreite in K_3C_{60} [54] widerspiegelt.

Das Maximum bei 1.1 eV wird von Interbandübergängen zwischen t_{1u} - und t_{1g} -Bändern verursacht, während das bei 0.65 eV auf Übergänge zwischen den t_{1u} -Niveaus zurückgeführt werden kann. Diese Zuordnung der Anregung bei 0.65 eV ist in Übereinstimmung mit Berechnungen aus der lokalen Dichtenäherung, die spektrales Gewicht in ϵ_2 bei 0.5 eV finden, und mit Reflektivitätsmessungen [55]. Da diese Interbandübergänge sehr dicht an dem Nulldurchgang von ϵ_1 sind, kann davon ausgegangen werden, daß das Maximum bei 0.55 eV nicht nur durch das Plasmon der freien Ladungsträger allein verursacht wird, sondern auch der Anteil der gebundenen Elektronen (Lorentz-Anteil in Gl. (14)) dazu beiträgt. Diese Übergänge werden in der folgenden Diskussion der Dispersion des Plasmons berücksichtigt.

In Abb. 9 ist die Impulsabhängigkeit der Verlustfunktion im Bereich des Plasmons dargestellt [48,56,57]. Man erkennt, daß das Maximum des Plasmons bei 0.55 eV keine Dispersion zeigt, wie es für ein einfaches Metall nach der RPA erwartet wird (s. Gl. (17)). Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, da in der Herleitung dieser Dispersionsrelation weder Interbandübergänge noch die Tatsache berücksichtigt wurde, daß es sich bei K_3C_{60} um einen aus Clustern aufgebauten Festkörper handelt, bei dem die Ladung inhomogen verteilt ist.

Berechnungen von Kresin [58], die zwar die Inhomogenität der Ladungsverteilung, aber keine Interbandübergänge berücksichtigen, zeigen eine negative Di-

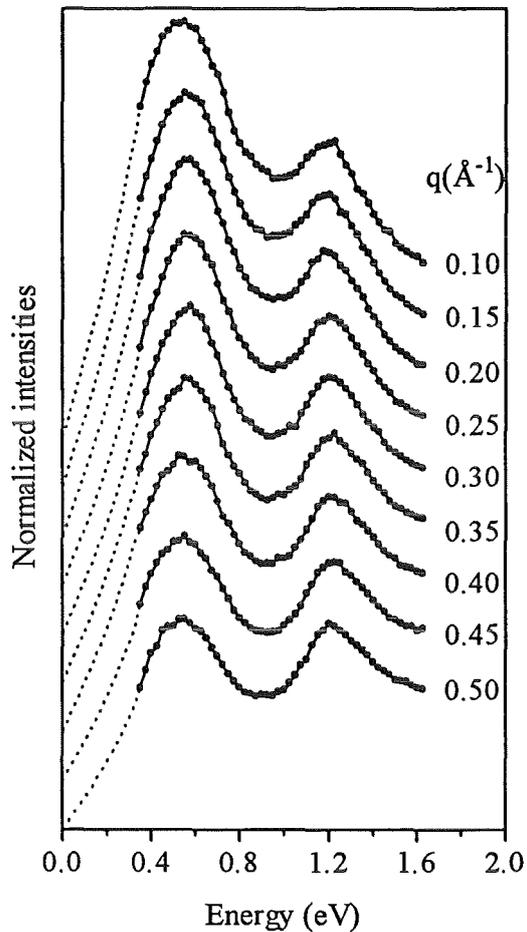


Abbildung 9: Verlustfunktion als Funktion des Impulsübertrages q . Im gestrichelten Bereich wurde die elastische Linie abgezogen und bis 0 eV extrapoliert.

spersion des Plasmons der freien Ladungsträger.

In neueren Berechnungen von Gunnarson et al. [59–61] werden beide Effekte berücksichtigt. Diese Rechnungen beruhen auf der RPA, wobei ein Tight-Binding-Modell verwendet wird. Solange nur Effekte des lokalen Feldes berücksichtigt werden, erhält man eine negative Dispersion in Übereinstimmung mit [58]. Es konnte allerdings gezeigt werden, daß sie bei der zusätzlichen Berücksichtigung von Interbandübergängen vernachlässigbar ist.

Der Einfluß der Interbandübergänge kann als dielektrische Funktion des Hintergrunds ϵ_H beschrieben werden, die bei kleinen Impulsüberträgen groß ist und

damit die Energie des Plasmons reduziert. Bei großem Impulsübertrag q wird $\epsilon_H(q)$ (Gl. (19)) und damit die Verschiebung der Plasmonenenergie verkleinert. Die Interbandübergänge führen damit zu einer positiven Dispersion.

Betrachtet man die Übergänge innerhalb des t_{1u} -Bandes allein und berücksichtigt nur Lokalfeldeffekte, so zeigt die Rechnung, daß die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen mit steigendem q abnimmt. Die entscheidende Rolle spielt dabei die große räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen im C_{60} -Molekül, die einen schnellen Abfall im Impulsraum zur Folge hat. Bei kleinen Impulsüberträgen können daher die t_{1u} -Elektronen des C_{60} -Moleküls an der Plasmaschwingung teilnehmen, bei höheren q jedoch werden diese gedämpft und damit die Coulombwechselwirkung verringert. Da diese Coulombwechselwirkung für die Energie des Plasmons verantwortlich ist, erhält man damit eine negative Dispersion.

Für die Breite des Plasmons kommen grundsätzlich verschiedene Prozesse in Frage, wie die Orientierungsunordnung der C_{60} -Moleküle im Kristall, der Zerfall in Elektron-Loch-Paare oder der Zerfall in Elektron-Loch-Paare unter Emission von Phononen. Hier zeigen Berechnungen der Polarisierbarkeit unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung [60,61], daß der Zerfall der Plasmonen in Elektron-Loch-Paare unter der Emission von Phononen eine Breite in der richtigen Größenordnung von 0.4 eV liefert, während der Einfluß der anderen beiden Prozesse nicht ausreicht, die Plasmonenbreite zu erklären. Überraschenderweise ändert sich die Breite des Plasmons mit ca. 0.5 eV über den gesamten Bereich nicht, obwohl man eine Dämpfung bei hohen Impulsüberträgen erwarten sollte. Das deutet ebenfalls auf zusätzliche Beiträge von Interbandübergängen hin, die bei hohen Impulsüberträgen überwiegen.

Die vorangegangene Diskussion zeigt, daß K_3C_{60} keineswegs ein einfaches Metall ist, sondern die Größe der Fullerenmoleküle und ihre schwache Wechselwirkung untereinander eine große Rolle spielt. Einen weiteren Hinweis darauf ergibt

die Untersuchung der Interbandübergänge in dieser Verbindung. Wie schon im Abschnitt 2.2.3 erwähnt, ist es mit impulsabhängigen EELS-Messungen möglich, den Dipolcharakter eines Interbandübergangs anhand der Veränderung seines spektralen Gewichtes zu bestimmen. In Abbildung 10 sind das spektrale Gewicht der Übergänge bei 1.2 eV und 2.3 eV (s. Abb. 7) relativ zum Minimum bei 1.65 eV dargestellt. Man beobachtet einen deutlichen Anstieg der relativen Intensität des optisch verbotenen $h_u - t_{1g}$ -Übergangs (2.3 eV), während die des $t_{1u} - t_{1g}$ -Übergangs (1.2 eV) abnimmt. Diese starke Änderung in Abhängigkeit von q zeigt, daß die Bänder des metallischen K_3C_{60} durch die Symmetrie der Wellenfunktionen des einzelnen Moleküls charakterisiert werden. Der schon im Rahmen der Dispersion des Ladungsträgerplasmons diskutierte molekulare Charakter des Festkörpers aus Fullerenen tritt also auch hier zutage.

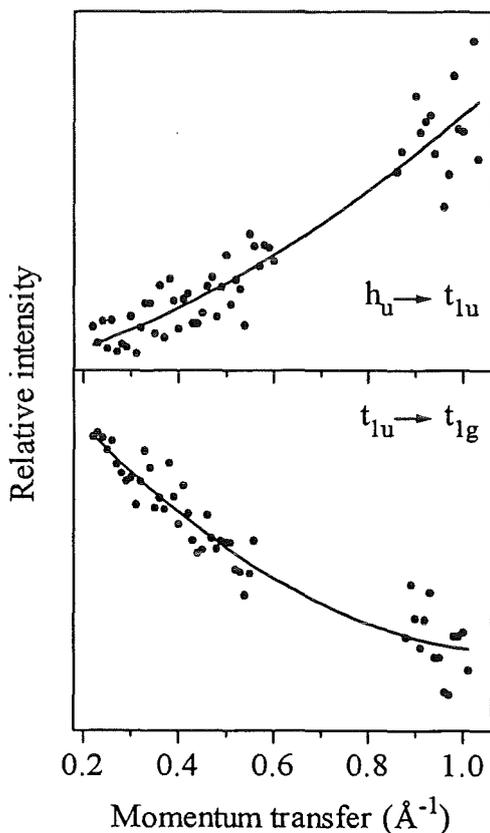


Abbildung 10: Impulsabhängigkeit des spektralen Gewichtes der Interbandübergänge bei 1.2 eV ($t_{1u} - t_{1g}$) und 2.3 eV ($h_u - t_{1u}$). Die Normierung erfolgte relativ zum Minimum bei 1.65 eV. Im Bereich um 0.7\AA^{-1} sind aufgrund der erhöhten Vielfachstreuung wegen des in diesem Bereich auftretenden (111)-Reflexes keine Meßpunkte dargestellt.

4.4 Vergleich der A_4C_{60} -Verbindungen

Im Gegensatz zu K_3C_{60} , das bei Raumtemperatur metallisches Verhalten zeigt, sind die A_4C_{60} -Verbindungen nicht leitfähig, obwohl sie auch ein teilweise besetztes t_{1u} -Band besitzen. Die Größe der Energielücke, die aus $M\mu$ onen-Spin-Resonanz Experimenten [44], Messungen der magnetischen Suszeptibilität [62], der Reflektivität [55] und aus Kernspinresonanz [63] bestimmt wurde, beträgt etwa 200 meV–500 meV. Zur Erklärung dieser im Einelektronenbild nicht verständlichen Eigenschaft wurden verschiedene Modelle wie Korrelationseffekte [21,64,65], Jahn-Teller-Verzerrungen [53,62,66,67], und Kristallfeldeffekte [62] vorgeschlagen. Die Bildung einer Ladungsdichtewelle [68] konnte hingegen durch Strukturuntersuchungen [23,69] nicht bestätigt werden. Die Messungen an den A_4C_{60} -Phasen sollen nun in dem folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit diesen Modellen diskutiert werden [70].

Die Präparation von Cs_4C_{60} und Na_4C_{60} erfolgte analog der im Abschnitt 4.2 beschriebenen Destillation von K_4C_{60} aus der jeweiligen A_6C_{60} -Verbindung. Die Cs_4C_{60} - und Na_4C_{60} -Filme wurden bei 690 K (12 Stunden) bzw. 570 K (130 Stunden) getempert. Weiteres Tempern der mit Cäsium dotierten Probe bei 690 K führte zu keiner Veränderung der Stöchiometrie, d. h. die Destillation war abgeschlossen. Wird dagegen die mit Natrium interkalierte Probe weiter getempert, so nimmt der Dotierungsgrad weiter ab, was durch ein „solid solution“ Verhalten [29] zu erklären ist. Mit Hilfe von elastischer Elektronenstreuung konnte die Kristallstruktur in Übereinstimmung mit der Literatur [23,69] als bct (Cs_4C_{60}) bzw. fcc (Na_4C_{60}) bestimmt werden.

In Abbildung 11 ist ein Vergleich der Verlustfunktionen von Na_4C_{60} , K_4C_{60} , Cs_4C_{60} und, zum Vergleich, K_6C_{60} dargestellt. Das Maximum bei 1.35 eV in K_6C_{60} kann den Übergängen zwischen dem in dieser Verbindung vollständig gefüllten t_{1u} - und dem t_{1g} -Band zugeordnet werden. Es ist dabei deutlich zu

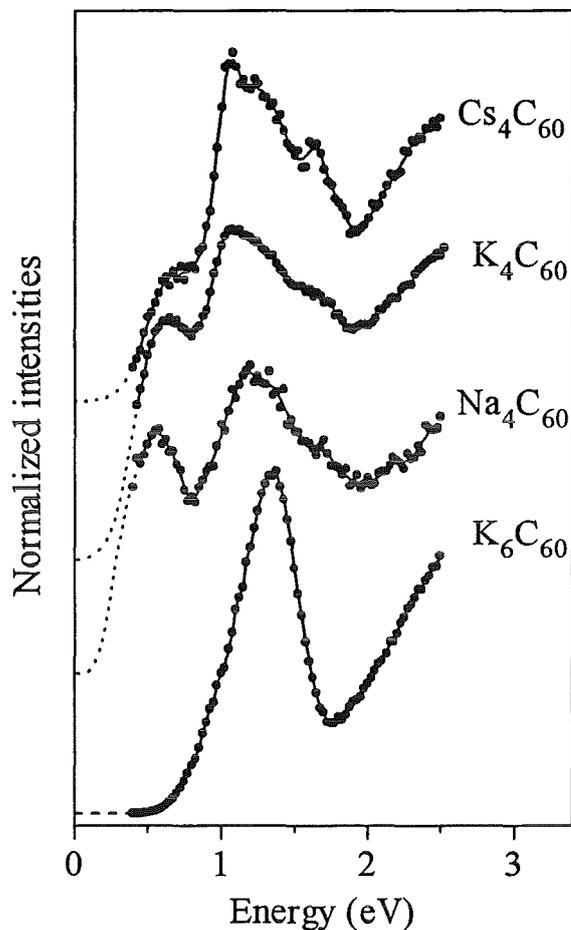


Abbildung 11: Verlustfunktion von Cs_4C_{60} , K_4C_{60} , Na_4C_{60} und zum Vergleich K_6C_{60} . Im gestrichelten Bereich wurde die elastische Linie abgezogen. Die Spektren wurden auf das $\sigma + \pi$ -Plasmon normiert. Der Impulsübertrag beträgt 0.1 \AA^{-1} .

erkennen, daß bei dieser Energie nur ein einzelner Übergang auftritt, d. h. die dreifache Entartung der beteiligten Niveaus ist kaum gestört.

Die A_4C_{60} -Verbindungen zeigen deutliche Unterschiede in ihren Spektren. Die Maxima sind verbreitert und man erkennt mehrere Strukturen bei 0.55 eV, 1.2 eV und 1.7 eV in Na_4C_{60} , bei 0.65 eV, 1.1 eV und 1.65 eV in K_4C_{60} und 0.7 eV, 1.1 eV und 1.65 eV in Cs_4C_{60} . Unterhalb von ca. 2 eV kommen dafür nur Übergänge zwischen den t_{1u} - und t_{1g} -Bändern in Frage, da alle weiteren Interbandübergänge (vgl. K_3C_{60} und K_6C_{60}) oberhalb von ≈ 2 eV liegen. Analog zu K_3C_{60} kann

das erste Maximum den Übergängen innerhalb der t_{1u} -Bänder zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu liegt hier eine Energielücke zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen vor.

Die beiden andern Maxima können durch Übergänge in ein aufgespaltenes t_{1g} -Band erklärt werden, was einen Hinweis auf eine Symmetrierniedrigung der Elektronenstruktur des C_{60} -Moleküls in A_4C_{60} verglichen mit z. B. A_6C_{60} darstellt. Vergleicht man die einzelnen A_4C_{60} -Spektren untereinander, so erkennt man, daß mit zunehmender Größe des Alkaliatoms das erste Maximum zu höheren Energien verschoben wird, was mit einer Abnahme seines spektralen Gewichtes verknüpft ist. Dies deutet auf eine, wenn auch geringe, Wechselwirkung des vierfach negativ geladenen C_{60} -Moleküls mit dem Kristall hin. Die beobachtete Aufspaltung ist in Übereinstimmung mit Messungen der optischen Leitfähigkeit [55] und mit der Aufspaltung der $T_{1u}(4)$ -Schwingungsmode in K_4C_{60} und Rb_4C_{60} [55].

In Abbildung 12 sind die $C1s$ -Rumpfanregungen dargestellt. Man Zum Vergleich wurde das Spektrum von K_6C_{60} um 0.2 eV zu höheren Energien verschoben, so daß die beiden Hauptstrukturen die gleiche Energie haben. Da sowohl A_4C_{60} als auch K_6C_{60} Isolatoren sind, kann davon ausgegangen werden, daß die Einflüsse des Exzitons und der Lebensdauer verbreiterung in beiden Systemen vergleichbar sind. Daher sollten die Spektren ähnliche Strukturen besitzen, wobei bei A_4C_{60} aufgrund des zusätzlichen unbesetzten Zustandes ein weiterer Übergang vorhanden sein müßte. Tatsächlich tritt bei diesen Übergängen in A_4C_{60} gegenüber K_6C_{60} eine Verbreiterung auf, was, wie schon in den Verlustspektren, auf eine niedrigere Symmetrie der Elektronenstruktur hindeutet. Da nur geringfügige Unterschiede zwischen den Spektren von Na_4C_{60} (fcc) und K_4C_{60} (bct) bzw. Cs_4C_{60} (bct) auftreten, kann darauf geschlossen werden, daß diese Symmetrierniedrigung nur in geringem Maße von der Kristallstruktur abhängt.

Sowohl die zusätzlichen Übergänge im Valenzband als auch die Verbreiterung in den $C1s$ -Spektren können durch eine Aufspaltung des t_{1u} - und des t_{1g} -Bandes in

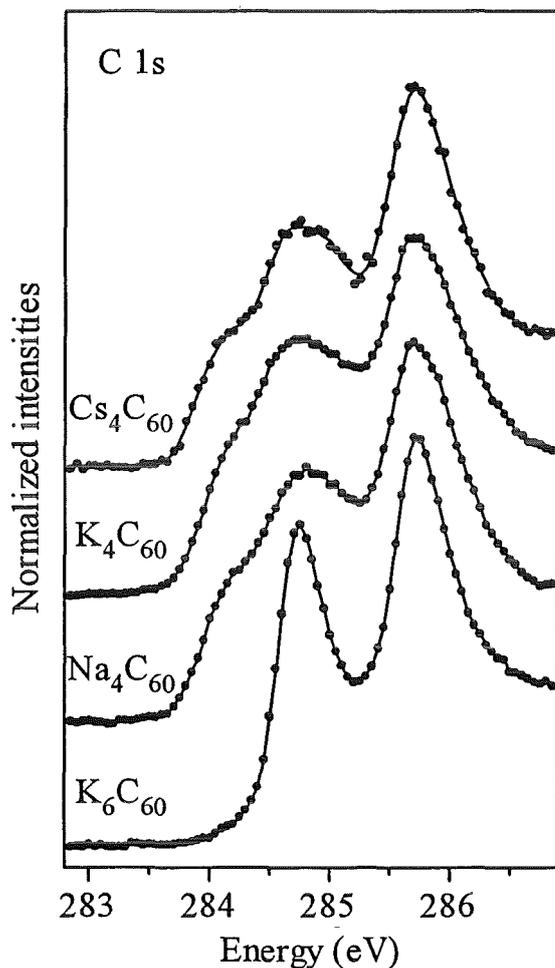


Abbildung 12: $C1s$ -Rumpfanregungsspektren von Cs_4C_{60} , K_4C_{60} und Na_4C_{60} im Vergleich zu K_6C_{60} . Die Spektren wurden auf den Beginn der $C1s - \sigma^*$ -Übergänge bei 290 eV normiert. Das Spektrum von K_6C_{60} ist zum besseren Vergleich um 0.2 eV zu höheren Energien verschoben.

jeweils zwei Subbänder erklärt werden. Da, wie bereits diskutiert, die Kristallfeldaufspaltung nicht ausreicht, die Größe dieser Aufspaltung zu erklären, kommen nur noch Jahn-Teller- und Korrelationseffekte in Betracht. Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, daß Elektron-Phonon-Wechselwirkungen in den Fullerenen auftreten [42,71-74]. Allerdings ist Größe der Jahn-Teller-Aufspaltung vergleichbar mit der Bandbreite [75], und kann daher möglicherweise im Festkörper abgeschirmt werden. Daß der Einfluß des Festkörpers nicht völlig vernachlässigt werden kann, wird an den Unterschieden zwischen den Valenzbandspektren (Abb.

11) deutlich. Es müssen daher in jedem Fall die Elektronen-Korrelationseffekte in Betracht gezogen werden, die einen weiteren Beitrag zur Stabilisierung des aufgespaltenen Grundzustandes liefern können. Berechnungen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung [66,67] zeigen, daß sich Jahn-Teller- und Korrelationseffekte in A_4C_{60} verstärken und damit die Aufspaltung stabilisieren. Im Gegensatz dazu führt der Jahn-Teller-Effekt in K_3C_{60} zur Verringerung der Korrelationsenergie und damit zu metallischem Verhalten. Es kann daher geschlossen werden, daß die Aufspaltung der Zustände in der Nähe der Fermienergie größtenteils auf einen Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt werden kann, wobei weiterhin Elektronen-Korrelationseffekte eine Rolle spielen. Offenbar hängen also die elektronischen Eigenschaften der Fulleride empfindlich von dem Zusammenspiel zwischen Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Kopplung ab, während Effekte der Kristallstruktur eher eine untergeordnete Rolle spielen.

4.5 Hochdotiertes Na_xC_{60}

Im Gegensatz zu den K, Rb und Cs dotierten Fulleriden, in denen die maximale Dotierung A_6C_{60} ist, können in Na_xC_{60} Werte von $x \approx 10$ erreicht werden [29]. Na_xC_{60} verhält sich dabei wie eine „solid solution“, d. h. es bilden sich keine Phasen mit diskreter Stöchiometrie. In Abbildung 13 ist die Gitterstruktur von $Na_{10}C_{60}$ aus Röntgendiffraktion [29] dargestellt. In dieser Dotierungsstufe

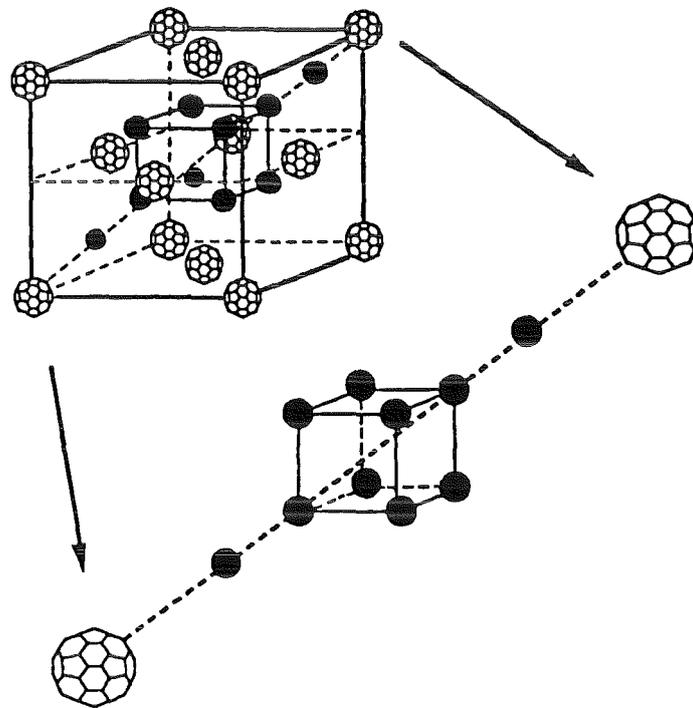


Abbildung 13: Gitterstruktur von $Na_{10}C_{60}$, adaptiert aus [29]. Die Natriumatome sind schwarz dargestellt. Zum besseren Verständnis sind nicht alle Natriumatome, sondern nur der Würfel aus Na-Atomen bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ zusammen mit zwei Na-Atomen der Tetraederlücke abgebildet.

bildet sich auf der Oktaederlücke ein Würfel aus acht Natriumatomen, die Tetraederlücken sind weiterhin einfach besetzt. Die verschiedenen Stöchiometrien von Na_xC_{60} ($x > 2$) unterscheiden sich durch die Besetzung der Oktaederlücke, was eine Erklärung für das „solid solution“ Verhalten dieser Verbindungen ist. In Photoemissions- und EELS-Messungen [41,76] an C_{60} -Molekülen, die auf eine Oberfläche aus Alkalimetall aufgedampft wurden, konnte gezeigt werden, daß das t_{1g} -Band von C_{60} gefüllt werden kann. Damit wird eine maximale Ladung von 12 Elektronen auf dem Fullerenmolekül erreicht. Allerdings geben diese Messungen keinen Aufschluß über die elektronischen Eigenschaften von *kristallinem* $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Anordnung der Natriumatome in der Oktaederlücke des Kristalls zu erheblichen Änderungen der Elektronenstruktur führt [77].

Die Na_8C_{60} -Probe wurde durch Destillation einer Probe mit der nominellen Dotierung Na_9C_{60} hergestellt. Dabei wurde die Temperatur schrittweise von 370 K bis auf 470 K erhöht, um das überschüssige Natrium zu entfernen. Die hochdotierten Proben Na_xC_{60} ($x > 8$) wurden auf eine andere Art hergestellt, da Natrium einen sehr hohen Dampfdruck hat und daher im Vakuum bei Raumtemperatur sublimiert. In diesem Fall wurde zunächst solange Natrium aufgedampft, bis sich ein Film metallischen Natriums auf der Oberfläche der Probe gebildet hatte, der mit Hilfe seines Plasmons bei ca. 6 eV identifiziert werden konnte. Danach wurden die Proben bei 420 K getempert, bis dieses Plasmon verschwunden war. Dieser aus Aufdampfen und Ausheizen bestehende Zyklus wurde mehrfach ausgeführt, um sicherzustellen, daß die höchste im UHV erreichbare Dotierung hergestellt wurde. Ein ähnliches Verfahren wurde bereits in der Literatur vorgeschlagen [76].

Mit diesem Verfahren konnten Proben mit einer Gitterkonstante von 14.6 Å hergestellt werden. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem der Röntgendiffraktion an $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$ [29] überein, d. h. es wurde eine maximale

Stöchiometrie von $Na_{10}C_{60}$ erreicht.

In Abbildung 14 sind die Braggpektren der Na_xC_{60} -Proben dargestellt. Die Markierungen oberhalb der x-Achse zeigen die Stellen, an denen Braggreflexe in einem fcc-Gitter mit der Gitterkonstante 14.59 \AA ($Na_{10}C_{60}$) auftreten können. Daran erkennt man, daß im gesamten Dotierungsbereich nur fcc-erlaubte Maxi-

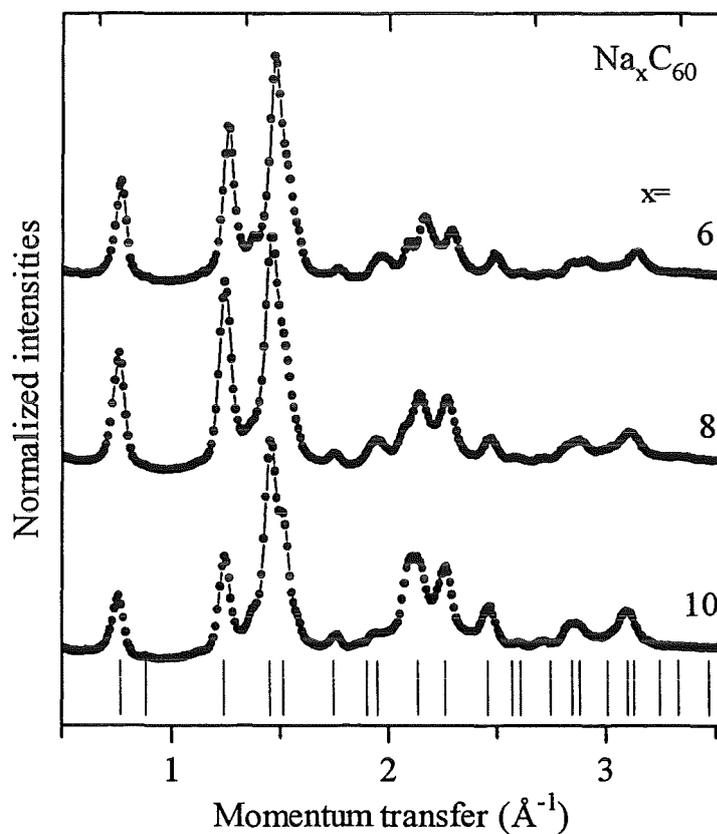


Abbildung 14: Braggpektren von Na_xC_{60} im Bereich $6 \leq x \leq 10$. Die in einem fcc-Gitter mit der Gitterkonstante 14.59 \AA erlaubten Braggreflexe sind durch die Striche oberhalb der x-Achse markiert.

ma auftreten, mit Ausnahme zweier Strukturen bei 1.37 \AA^{-1} und 2.09 \AA^{-1} . Analog zu Röntgendiffraktions-Untersuchungen von Yildirim et al. [29] können diese Reflexionen denen einer hcp-Fehlordnung zugeordnet werden. Für die Na_8C_{60} -Verbindung existieren keine Daten der Röntgendiffraktion, aus diesem Grund wurde die Stöchiometrie dadurch bestimmt, daß eine lineare Abhängigkeit des Natriumgehalts von der Gitterkonstante im Bereich $6 \leq x \leq 10$ angenommen wurde. Der maximale Fehler dieser Abschätzung ist kleiner als 0.7 Natriumatome/ C_{60} .

Der Natriumgehalt konnte qualitativ mit Hilfe der Na2p-Kanten aus Abbildung 15 bestätigt werden. Strukturen befinden sich auf der abfallenden Flanke des $\sigma + \pi$ -Plasmons. Nach Abzug dieses Untergrundes wurde der Natriumgehalt aus der Fläche des Maximums bei $\approx 33 \text{ eV}$ und aus der Sprunghöhe unmittelbar danach bestimmt. Die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode wird wesentlich durch die Subtraktion des Untergrundes beeinflusst. Leider besitzt dieser Untergrund im Bereich der Na2p-Kanten Strukturen, die auf die Mehrfachstreuung des π - und des $\sigma + \pi$ -Plasmons zurückgeführt werden können und deren relative Intensität sich mit der Dotierungsstufe ändert. Die Bestimmung der Dotierung anhand der Na2p-Kanten ist daher erheblich ungenauer als anhand der Gitterkonstanten.

Der Beginn der Absorptionskante verschiebt sich mit zunehmender Dotierung zu niedrigeren Energien. Alle Na2p-Maxima befinden sich näher an der Energie von vollständig oxidiertem Natrium (33.3 eV) [78] oder der von Natrium in Polyparaphenylen [6], als an der von metallischem Natrium (30.7 eV) [6,78]. Daraus kann geschlossen werden, daß die Natriumatome in allen Dotierungsstufen voll oxidiert sind.

Das Maximum der Absorptionskante von Na_8C_{60} liegt bei 32.8 eV und besitzt eine Schulter bei 32.6 eV. Damit liegt das Maximum an der Stelle des von $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$ und die Schulter an der Position des Maximums in Na_6C_{60} . Offenbar verschiebt sich die Absorptionskante mit zunehmendem Natriumgehalt nicht kontinuierlich,

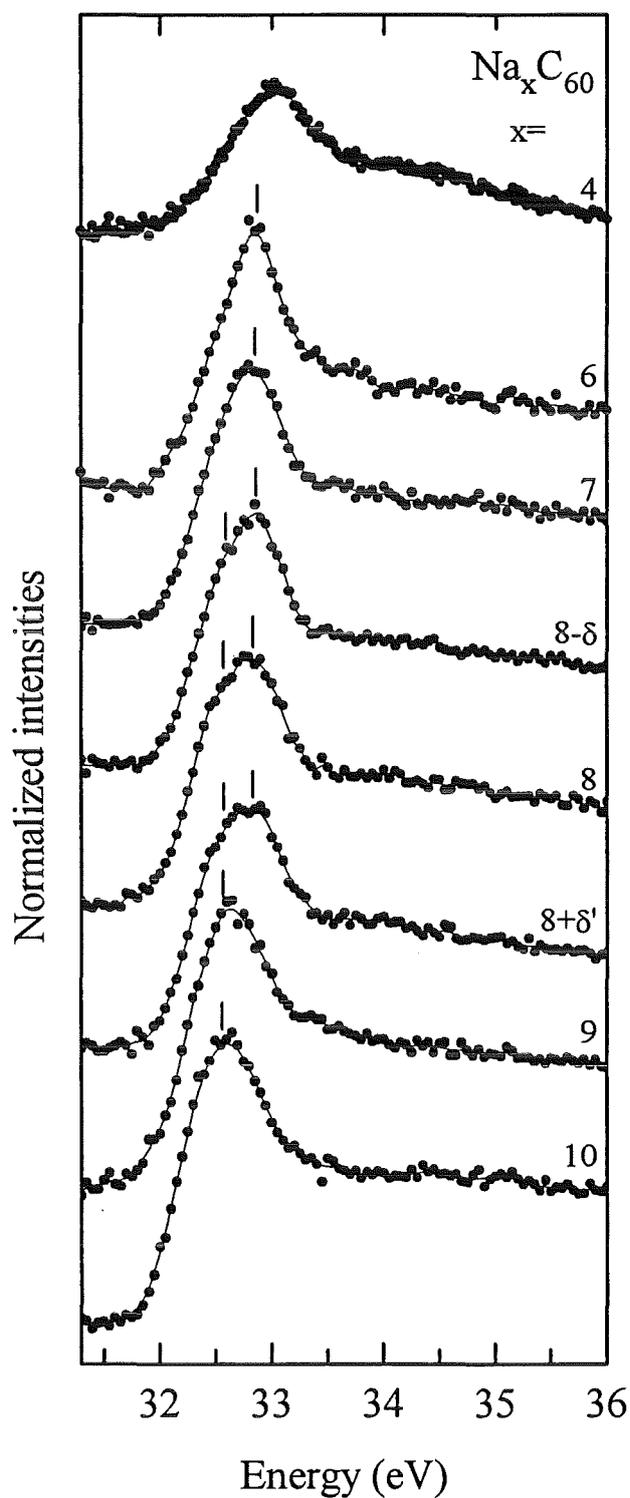


Abbildung 15: $Na 2p$ -Absorptionskanten von $Na_x C_{60}$ im Bereich $4 \leq x \leq 10$. Der vom $\sigma + \pi$ -Plasmon resultierende Untergrund wurde abgezogen. Die Striche markieren die Lage der Maxima von $Na_{10} C_{60}$ bzw. $Na_6 C_{60}$. Die Abweichungen δ , δ' von der Stöchiometrie $Na_8 C_{60}$ betragen etwa 0.2.

sondern wird durch das Anwachsen des Maximums bei 32.6 eV und die Abnahme des anderen bei 32.8 eV verursacht. Ein solches Verhalten könnte durch das Auftreten zweier verschiedener Einbaulagen für die Natriumatome entstehen. In Na_6C_{60} befindet sich ein Tetraeder aus Natriumatomen in der Oktaederlücke, diese Plätze sind alle gleichwertig und daher ist die Absorptionskante schmal. Das gleiche gilt für $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$, in dem die Natriumatome an den Ecken eines Würfels angeordnet sind (Abb. 13). In Na_8C_{60} können sich die Natriumatome nur so anordnen, daß die entstehende Anordnung eine andere Symmetrie als die der Oktaederlücke besitzt. Es ergeben sich verschiedene Einbaulagen und damit chemische Umgebungen.

In Abbildung 16 sind die C1s-Absorptionskanten von Na_xC_{60} zusammen mit der von K_6C_{60} dargestellt. Bei kleinen Energien erkennt man (Abschnitt 4.2) die Anregungen vom C1s-Niveau in die unbesetzten t_{1g} - und h_g - und/oder t_{2u} -Zustände. Analog wird die Stufe bei 290 eV dem Beginn der C1s – σ^* -Übergänge zugeordnet. Wendet man das im Abschnitt 4.2 beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Ladungstransfers aus der Fläche des ersten Übergangs auf Na_4C_{60} (Abb. 12) und C_{60} an, so erhält man ein Verhältnis von 2:6, d. h. der Ladungstransfer ist vollständig und damit in Übereinstimmung mit der Literatur [41]. Die spektralen Gewichte der ersten Maxima von Na_6C_{60} und K_6C_{60} haben den selben Wert, so daß davon ausgegangen werden kann, daß auch in Na_6C_{60} der Ladungstransfer vollständig ist. Die Strukturen in Na_6C_{60} sind im Vergleich zu denen von K_6C_{60} schmaler, was möglicherweise auf einen Einfluß der Kristallsymmetrie zurückzuführen ist. Eine andere Erklärung wäre, daß sich die Kristallsymmetrie der K_6C_{60} -Probe im Gegensatz zu Na_6C_{60} während der Herstellung von fcc, der Kristallsymmetrie von C_{60} , zu bcc umwandelt und damit die Größe der einkristallinen Domänen verkleinert.

Geht man von Na_6C_{60} zu Na_8C_{60} , so ändern sich überraschenderweise die C1s-Spektren nicht, was bedeutet, daß sich die Ladung der C_{60} -Moleküle nicht

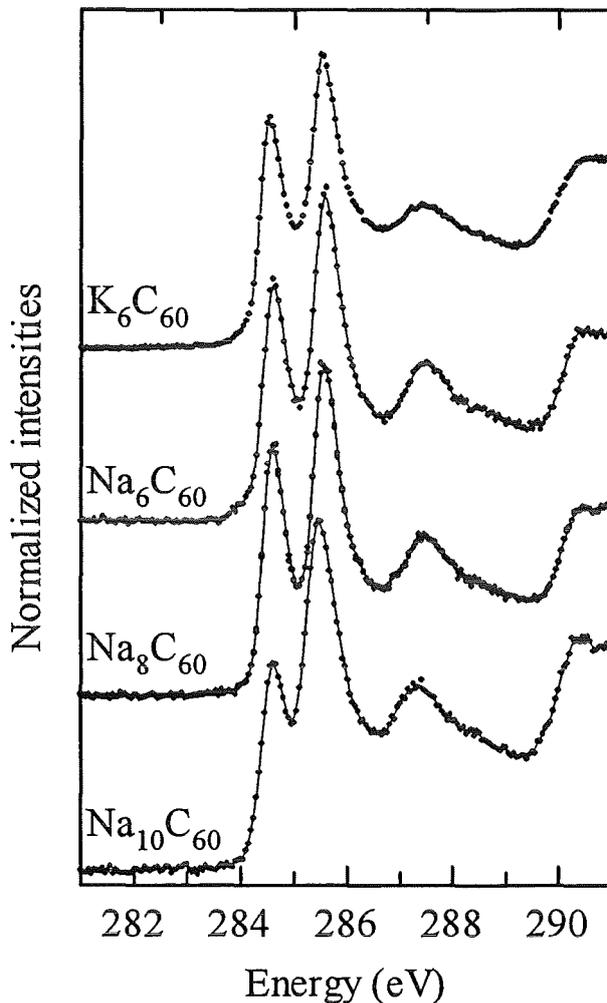


Abbildung 16: C1s-Absorptionskanten von Na_xC_{60} im Bereich $6 \leq x \leq 10$. Zum Vergleich ist das Spektrum von K_6C_{60} abgebildet. Die Spektren wurden auf den Beginn der C1s- σ^* -Übergänge bei 290 eV normiert.

ändert, obwohl die Probe mehr Natrium enthält. Erst wenn man zu höheren Dotierungen übergeht, reduziert sich die Intensität des t_{1g} -Maximums. Der Ladungsübertrag auf das C_{60} -Molekül beträgt acht Elektronen in $Na_{10}C_{60}$, es findet damit kein vollständiger Ladungsübertrag statt. Dieses Verhalten ist noch einmal in Abbildung 17 dargestellt, die die Ladung auf dem C_{60} -Molekül gegen den Dotierungsgrad zeigt. Die Ladung von C_{60} bleibt konstant bei 6 Elektronen bis zur Dotierung Na_8C_{60} . Erst bei höheren Dotierungen steigt die übertragene Ladung wieder an.

Ein unvollständiger Ladungstransfer wurde bereits in mit Erdalkalimetallen (Ca, Ba) dotierten Fullerenen beobachtet und auf die Hybridisierung zwischen Metallatom und C_{60} bei hohen Dotierungen ($x > 3$) zurückgeführt. [79–83]. Im Fall des Natriumatoms ist es jedoch aufgrund seiner geringen Größe unwahrscheinlich, daß eine Hybridisierung zwischen den $\text{Na}3s$ - und den t_{1g} -Zuständen von C_{60} stattfindet. Auch wurde bereits anhand der Energie der $\text{Na}2p$ -Absorptionskanten in Abbildung 15 ausgeschlossen, daß die Natriumatome ihre Ladung nicht vollständig abgeben.

Eine Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus Berechnungen, die mit einer Carr-Parinello-Methode und lokalen Dichtenäherung (LDA) durchgeführt wurde [84,85]. Danach ergibt sich ein weiteres Band unterhalb des t_{1g} -Niveaus, das auf die Anordnung der Natriumatome in der Oktaederlücke zurückzuführen ist. Dieses Band hat weder Anteile der Wellenfunktionen des Natriums noch der von C_{60} , sondern wird durch ein Potentialminimum im Mittelpunkt des Clusters aus Na-

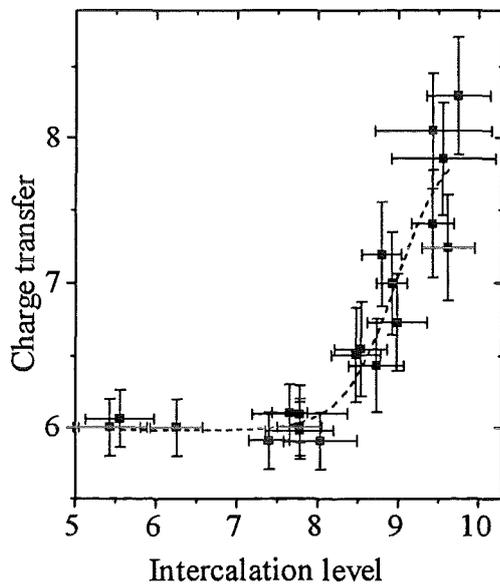


Abbildung 17: Ladungstransfer in Na_xC_{60} ($6 \leq x \leq 10$). Die Fehlerbalken resultieren aus der Ungenauigkeit der Bestimmung der Fläche des t_{1g} -Maximums bzw. der Gitterkonstante. Die gestrichelte Linie soll die allgemeine Entwicklung verdeutlichen.

triumatomen verursacht. Aufgrund des geringen Überlapps dieser Zustände mit den Na2p- bzw. C1s-Niveaus von C₆₀ können sie weder in den Na2p- noch in den C1s-Absorptionsspektren beobachtet werden. Die Berechnung dieser Zustände erfolgte bisher für Na₆C₆₀ und Na₁₀C₆₀, die Rechnungen für Na₈C₆₀ sind noch nicht abgeschlossen. Die Beobachtung, daß sich die C1s-Absorptionsspektren zwischen Na₆C₆₀ und Na₈C₆₀ nicht ändern, kann mit einem Ladungstransfer in diese Zustände erklärt werden.

Weil diese Zustände in Na₁₀C₆₀ besetzt sind, werden weitere Elektronen auf das C₆₀-Molekül übertragen, und die Intensität des t_{1g}-Maximums nimmt somit gegenüber Na₈C₆₀ ab. Die Position des t_{1g}-Maximums verschiebt sich gegenüber Na₈C₆₀ nicht, im Gegensatz zu den Strukturen bei 285.5 eV und 287.5 eV, deren Energie sich verringert. Es handelt sich damit nicht um starre Bänder.

In Abbildung 18 sind die Verlustfunktionen von Na_xC₆₀ ($x = 6, 8, 10$) bei einem Impulsübertrag von 0.15 Å dargestellt. Unterhalb 0.4 eV wurde der Beitrag der elastischen Linie abgezogen und die Spektren auf das $\sigma + \pi$ -Plasmon bei 25 eV normiert. Die Strukturen von Na₄C₆₀ wurden bereits im Abschnitt 4.4 diskutiert. In Na₆C₆₀ sind die Übergänge in die t_{1u}-Bänder wegen der Füllung der Niveaus verschwunden. Das Spektrum hat die selbe Form wie das von K₆C₆₀ (Abb. 7). Diese Ähnlichkeit der Spektren der natriumdotierten Fullerene mit denen der entsprechenden Rb, Cs und K dotierten Systeme ist ein weiterer Hinweis auf den vollständigen Ladungstransfer in Na₄C₆₀ und Na₆C₆₀. Auch kann man daraus schließen, daß die Kristallstruktur von untergeordneter Bedeutung ist.

Der Vergleich der Spektren von Na₆C₆₀ und Na₈C₆₀ zeigt ebenfalls wie die C1s-Kanten keine Veränderungen und läßt darauf schließen, daß kein zusätzlicher Ladungstransfer auf das C₆₀-Molekül stattfindet. Im Fall von Na₁₀C₆₀ treten weitere Strukturen mit einem Maximum bei 0.5 eV in der ehemaligen Energielücke von Na₆C₆₀ und Na₈C₆₀ auf, die eine Füllung des t_{1g}-Niveaus anzeigen. Dieses Maximum ist sehr wahrscheinlich auf Übergänge innerhalb des t_{1g}-Bandes

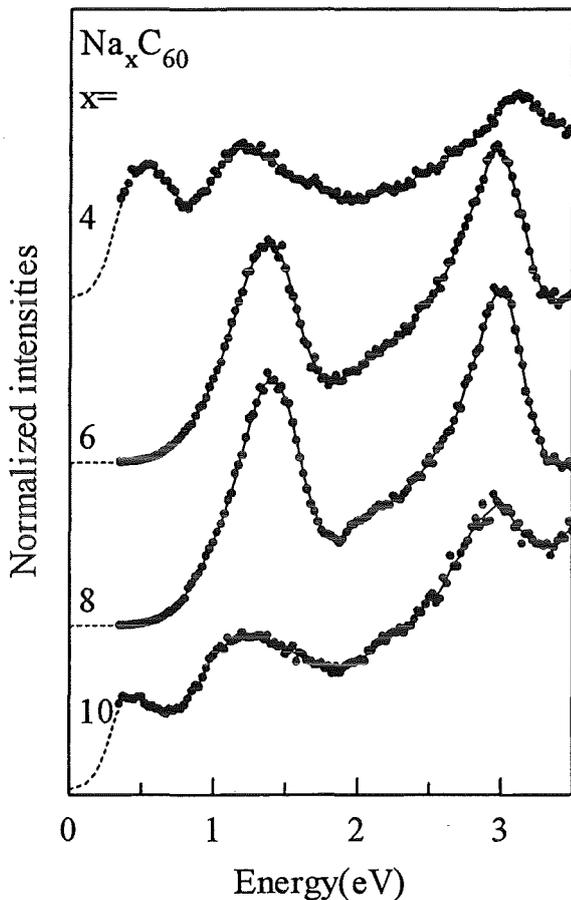


Abbildung 18: Verlustfunktionen von Na_xC_{60} . Der Impulsübertrag beträgt 0.15 \AA . Die gestrichelten Linien unterhalb 0.4 eV markieren den Bereich, in dem die elastische Linie abgezogen wurde.

zurückzuführen. Zusätzlich werden die $t_{1u}-t_{1g}$ -Übergänge verbreitert und eine Verringerung des spektralen Gewichtes des h_u-t_{1g} -Übergangs tritt auf.

Die Frage, ob es sich bei der Struktur bei 0.5 eV um ein Plasmon freier Ladungsträger oder um Interbandübergänge zwischen aufgespaltenen t_{1g} -Bändern handelt, d. h. ob $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$ metallisches Verhalten zeigt, kann mit EELS prinzipiell nicht beantwortet werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der Strukturen in dieser Verbindung mit denen der A_4C_{60} -Systeme ist es jedoch naheliegend, ähnliche Ursachen für die Verbreiterung wie Jahn-Teller- und Korrelationseffekte anzunehmen, d. h. bei $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$ handelt es sich wahrscheinlich nicht um ein Metall.

5 Höhere Fullerene (C_{76} , C_{84})

5.1 Einführung

Die höheren Fullerene C_n mit $n > 70$ treten beim Lichtbogenverfahren [2] mit einer sehr viel geringeren Wahrscheinlichkeit als C_{60} und C_{70} auf. Die größte Häufigkeit unter den höheren Fullerenen hat C_{84} gefolgt von C_{76} .

An C_{84} wurden bisher Untersuchungen mit Hilfe von ^{13}C -Kernspinresonanz (NMR) [86–88], Messungen der optischen Absorption [89], Photoelektronenspektroskopie [90,91] und Rastertunnelmikroskopie (STM) [92–94] durchgeführt. Prinzipiell gilt, daß im Gegensatz zu C_{60} und C_{70} für die höheren Fullerene verschiedene Strukturen möglich sind. Der Kohlenstoffkäfig der Fullerenmoleküle ist aus Fünf- und Sechsecken aufgebaut, wobei die Fünfecke voneinander getrennt sind, um so die Verspannung der sp^2 -Hybrid Orbitale zu vermindern. Wendet man diese als „Regel der Isolierten Fünfecke“ bekannte Eigenschaft auf C_{84} an, so gelangt man zu 24 Isomeren [95]. Durch Kernspinresonanz-Experimente [86–88] konnte gezeigt werden, daß hauptsächlich die Isomere mit D_2 - und D_{2d} -Symmetrie im Verhältnis 2:1 vorkommen. Die gute Reproduzierbarkeit dieses Verhältnisses durch mehrere Gruppen deutet dabei darauf hin, daß die Verteilung der Isomere nicht stark von den Parametern während der Herstellung und der Trennung abhängt.

Während diese Messungen für das D_{2d} -Isomer auf die Struktur hinweisen, die bei Manolopoulos [88] mit (23) bezeichnet wird (Abb. 19), kommen für das D_2 -Isomer vier verschiedene Strukturen in Frage. Theoretische Berechnungen der Molekülstrukturen sowie der chemischen Verschiebung der NMR [96,97] geben dabei einen starken Hinweis auf das Isomer (22) aus [88] (Abb. 19).

Im Fall von C_{76} kann die Frage nach den möglichen Isomeren eindeutig beantwortet werden. Schon früh wiesen Berechnungen der Energielücke zwischen be-

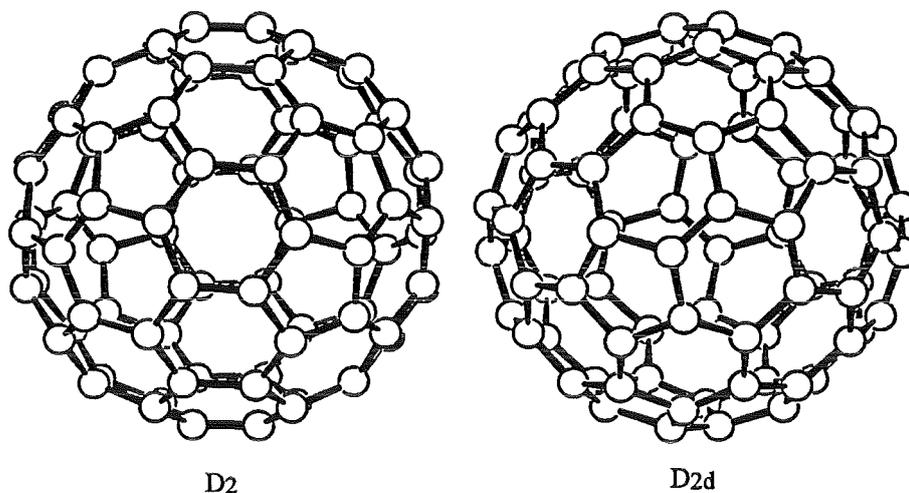


Abbildung 19: D_{2d} - und wahrscheinlichstes D_2 - Isomer von C_{84} .

setzten und unbesetzten Zuständen mit Hilfe einer qualitativen Orbitaltheorie [98] darauf hin, daß das Isomer mit D_2 -Symmetrie (Abb. 20) die größte Energielücke und damit Stabilität besitzt. Das ebenfalls vorgeschlagenen T_d -Isomer besitzt hingegen eine offene Schale und wird damit Jahn-Teller-verzerrt. Diese Aussagen wurden mit Hilfe von Tight-Binding- [99] und selbstkonsistenten Hartree-Fock-

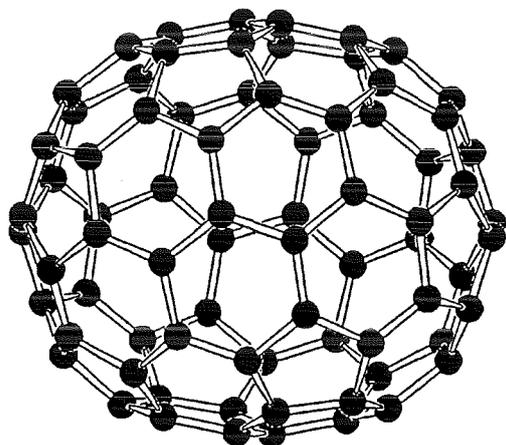


Abbildung 20: D_2 -Isomer von C_{76} .

Rechnungen [100] bestätigt. Der erste experimentelle Nachweis für das vorwiegende Auftreten des D_2 -Isomers gelang durch Kernspinresonanzmessungen an gelöstem C_{76} [101]. Das D_2 -Isomer tritt dabei in zwei enantiomeren Formen auf, die eine rechts- bzw. linksdrehende Chiralität besitzen. Die Chiralität konnte mit Hilfe von Röntgenbeugung an $C_{70}S_{48}$ [102] bestätigt werden. Weitere Messungen an C_{76} im Festkörper wurden mit Hilfe von STM [92], Photoemission [91] und Infrarot- und Ramanspektroskopie [103] durchgeführt. Teile der nun folgenden Ergebnisse wurden bereits in [104–106] veröffentlicht.

C_{76} und C_{84} wurden nach der Krätschmer-Huffman-Methode hergestellt und mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie abgetrennt und gereinigt. Die Reinheit der Proben betrug mindestens 97.5 %. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens zur Trennung findet sich in [103], die Herstellung der Filme auf NaCl und KBr Substraten wurde bereits im Abschnitt 3.3 beschrieben. Für die folgenden Messungen wurden die Filme der höchsten Kristallqualität eingesetzt, die für C_{76} auf NaCl und für C_{84} auf KBr erzielt wurde. Die Proben wurden bei 620 K ausgeheizt, um mögliche Kontaminationen zu entfernen.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 21 ist Aufnahme eines C_{84} -Films mit einem Phillips CM30/STEM Transmissionselektronenmikroskop (TEM), das hierbei mit einer Beschleunigungsspannung 200 kV betrieben wurde, dargestellt. Im oberen Teil (a) des Bildes kann man erkennen, daß der Film aus Körnern der Größe 1000 Å besteht, deren größter Teil einkristallin ist. Der untere Teil zeigt eine hochauflösende TEM-Aufnahme (b) zusammen mit der entsprechenden Beugungsaufnahme (c). Es handelt sich um eine (111)-Ebene einer kubisch-flächenzentrierten Struktur, da anhand fehlender Kontrastunterschiede zwischen benachbarten Reflexen eine hexagonal dichteste Struktur ausgeschlossen werden kann.

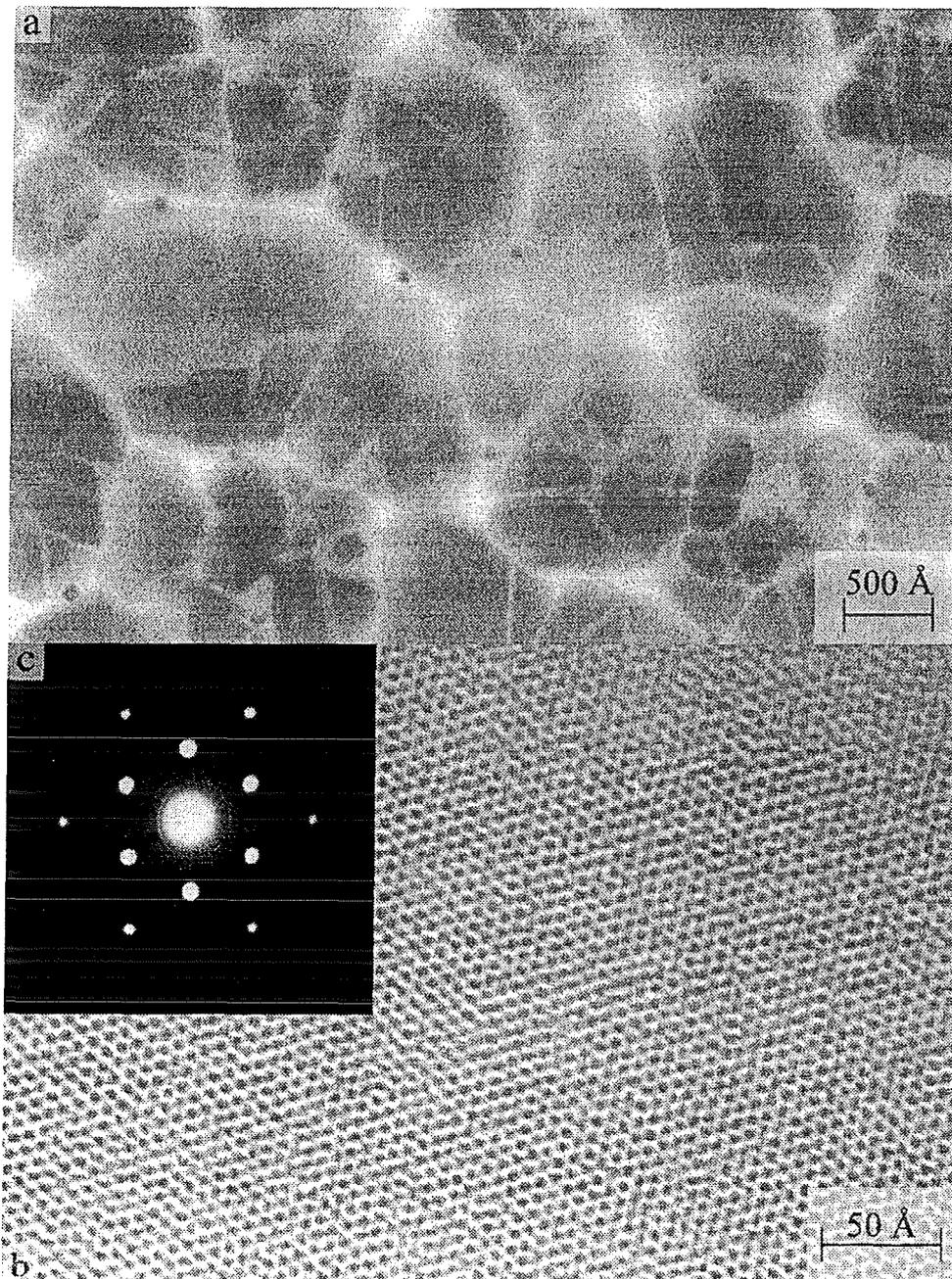


Abbildung 21: TEM Aufnahme eines typischen C_{84} -Films aufgewachsen auf KBr. Der Maßstab ist jeweils eingezeichnet angegeben. Im oberen Teil (a) sind die Domänen erkennbar. Der untere Teil (b) zeigt eine einkristalline (111)-Ebene zusammen mit der zugehörigen Beugungsaufnahme im Inset (c).

Jedoch muß berücksichtigt werden, daß es sich dabei aufgrund des Auftretens mehrerer Isomere nicht um eine Symmetrie im kristallographischen Sinne handelt. Auch kann anhand dieser Aufnahmen keine weitergehende Aussage über die Isomere von C_{84} getroffen werden, da sowohl die relativen Positionen der Kohlenstoffatome als auch die Gitterdynamik nicht ermittelt werden können. Die Beugungsaufnahme zeigt sechs (220)- und (422)-Reflexe, während die schwachen Unterreflexe von A-B-A-B-Stapelfehlern im fcc-Gitter herrühren. Die an diesen Reflexen bestimmte Gitterkonstante mit $15.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Saito et al. [107].

In Abbildung 22 sind die entsprechenden TEM-Aufnahmen von C_{76} dargestellt. In Teil (a) des Bildes erkennt man, daß der Film aus größtenteils einkristallinen Körnern der typischen Größe 1000 \AA besteht. Der geordnete Bereich im unteren Teil der Abbildung zeigt die (110)-Ebene eines fcc-Gitters, wobei im linken unteren Bereich Versetzungen zu erkennen sind. Die Laue-Aufnahme (c) zeigt die (111)- und (220)-Reflexe eines fcc-Kristalls, aus denen sich die Gitterkonstante zu $15.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ bestimmen läßt. Zu einem geringen Teil treten in den Beugungsaufnahmen auch hcp-Reflexe auf. Allerdings konnte der für hcp-Strukturen erwartete Kontrastunterschied in den hochaufgelösten TEM-Aufnahmen nicht nachgewiesen werden. Es könnte sich daher entweder um eine fcc-Struktur mit A-B-A-B-Stapelfehlern oder um eine hcp-Struktur mit Verzwilligungen handeln, die diese Kontrastunterschiede unterdrückt. Jedoch deutet die Tatsache, daß etwa nur 1 % der Körner diese hcp-Reflexe zeigen, auf die erste Erklärung hin, d. h. C_{76} hat fcc-Struktur mit hcp-Stapelfehlern. Bei Kühlung auf 120 K bzw. Aufheizen auf 360 K konnten keine Änderungen der Symmetrie und Gitterkonstante festgestellt werden, im Gegensatz zu C_{60} .

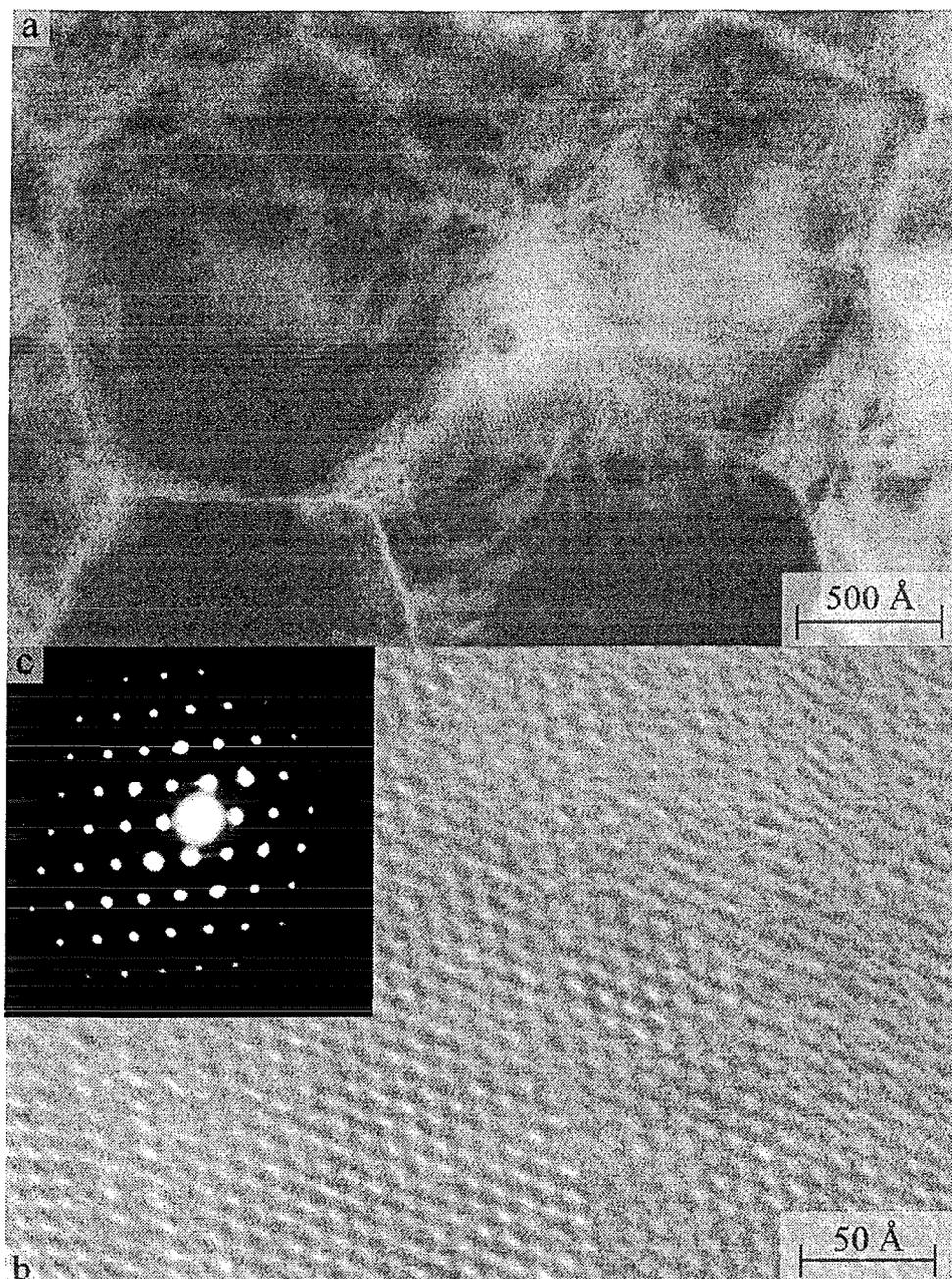


Abbildung 22: TEM Aufnahme eines typischen C_{76} -Films aufgewachsen auf NaCl. Der Maßstab ist in jedem Teil angegeben. Im oberen Teil (a) sind die Domänen erkennbar. Der untere Teil (b) zeigt eine (110)-Ebene zusammen mit der zugehörigen Beugungsaufnahme im Inset (c).

In Abbildung 23 sind die Beugungsspektren aus EELS dargestellt. Werden die Reflexe mit einer fcc-Symmetrie indiziert und daraus die Gitterkonstante berechnet, so lassen sich die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Werte bestätigen. Weitere Information läßt sich aus Auslöschungen erhalten, die durch den Formfaktor des Fullerenmoleküls verursacht werden. Nähert man diesen Formfaktor durch den einer Kugel $\sin(qr)/(qr)$ mit Radius r an und paßt ihn an die Intensitäten der Beugungsspektren an, so kann man die Größe des Moleküls abschätzen. Dieses Verfahren führt bei C_{76} und C_{84} zu $r = 3.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ bzw. $r = 4.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Dieser mittlere Radius ist in guter Übereinstimmung mit dem

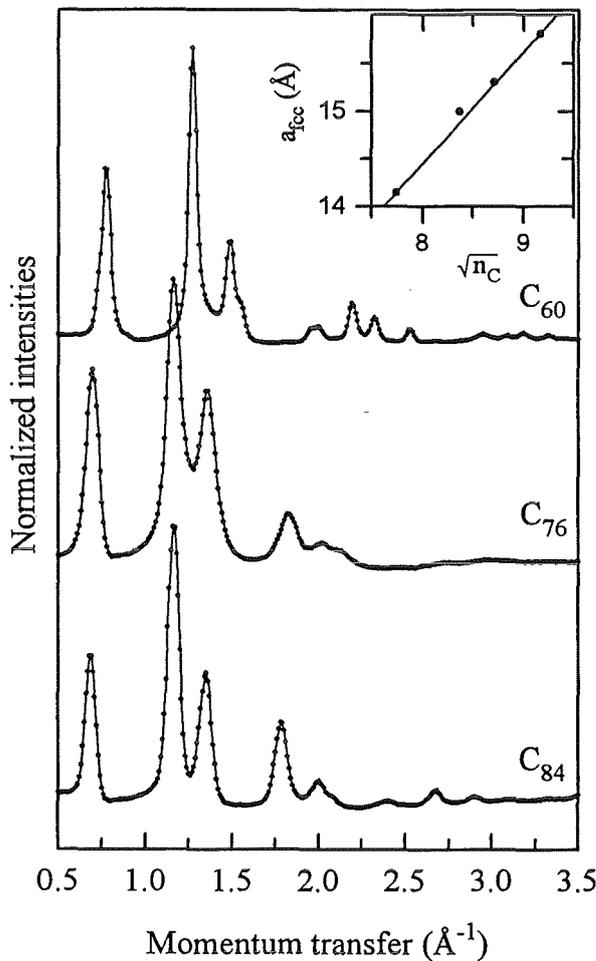


Abbildung 23: Beugungsspektren von C_{60} , C_{76} und C_{84} . Man erkennt den Anstieg der Gitterkonstanten mit zunehmender Größe des Fulleren. Im Inset ist die Gitterkonstante a_{fcc} von C_{60} , C_{70} , C_{76} und C_{84} gegen $\sqrt{n_C}$ aufgetragen, wobei n_C die Zahl der Kohlenstoffatome des jeweiligen Fullerenmoleküls ist.

eines hypothetischen C_{76} - oder C_{84} -Moleküls, dessen Oberfläche proportional zur Zahl der Kohlenstoffatome ist, wenn man die Proportionalitätskonstante von C_{60} verwendet. Die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten (Abb. 23, Inset) vom mittleren Radius der Moleküle ($\propto \sqrt{n_C}$) zeigt, daß die Gitterkonstante der Fullere nur von der Größe des Moleküls abhängt. Aus der geometrischen Beziehung $d = a_{fcc}/\sqrt{2} - 2r$ kann der Abstand d zwischen den Molekülen zu 2.9 Å bestimmt werden. Er ist für C_{60} , C_{76} und C_{84} gleich, wie es für eine dichteste Kugelpackung erwartet wird. Die Beobachtung, daß die Gitterkonstante von C_{70} oberhalb dieser Geraden liegt, läßt sich möglicherweise darauf zurückführen, daß das C_{70} -Molekül die größte Abweichung von der Form einer Kugel besitzt und damit der Abstand zwischen den Molekülen größer ist.

In Abbildung 24 sind die Verlustfunktionen von C_{76} und C_{84} für einen Impulsübertrag von 0.1 Å dargestellt. Der untere Teil zeigt den durch eine Kramers-Kronig-Analyse berechneten Real- (ϵ_1) und Imaginärteil (ϵ_2), sowie die optische Leitfähigkeit σ . Zur Normierung der Verlustfunktion wurde die Oszillatorsummenregel

$$n_{\text{eff}} = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^\infty E \epsilon_2(E) dE \quad (22)$$

verwendet, wobei n_{eff} die effektive Dichte der Valenzelektronen und m ihre Masse ist. Verwendet man für $n_{\text{eff}} = 4 \times n_C$, wobei n_C die Zahl der Kohlenstoffatome des Fullerenmoleküls ist, so erhält man für C_{60} den bereits aus ellipsometrischen Messungen bekannten Wert von $\epsilon_1(0) = 3.6$ [18]. Für C_{76} und C_{84} beträgt nach dieser Rechnung $\epsilon_1(0) = 4.4$ bzw. 5.5. Diese Werte sind größer als der von C_{60} , was durch eine Reduktion der Energielücke (s. u.) zu erklären ist.

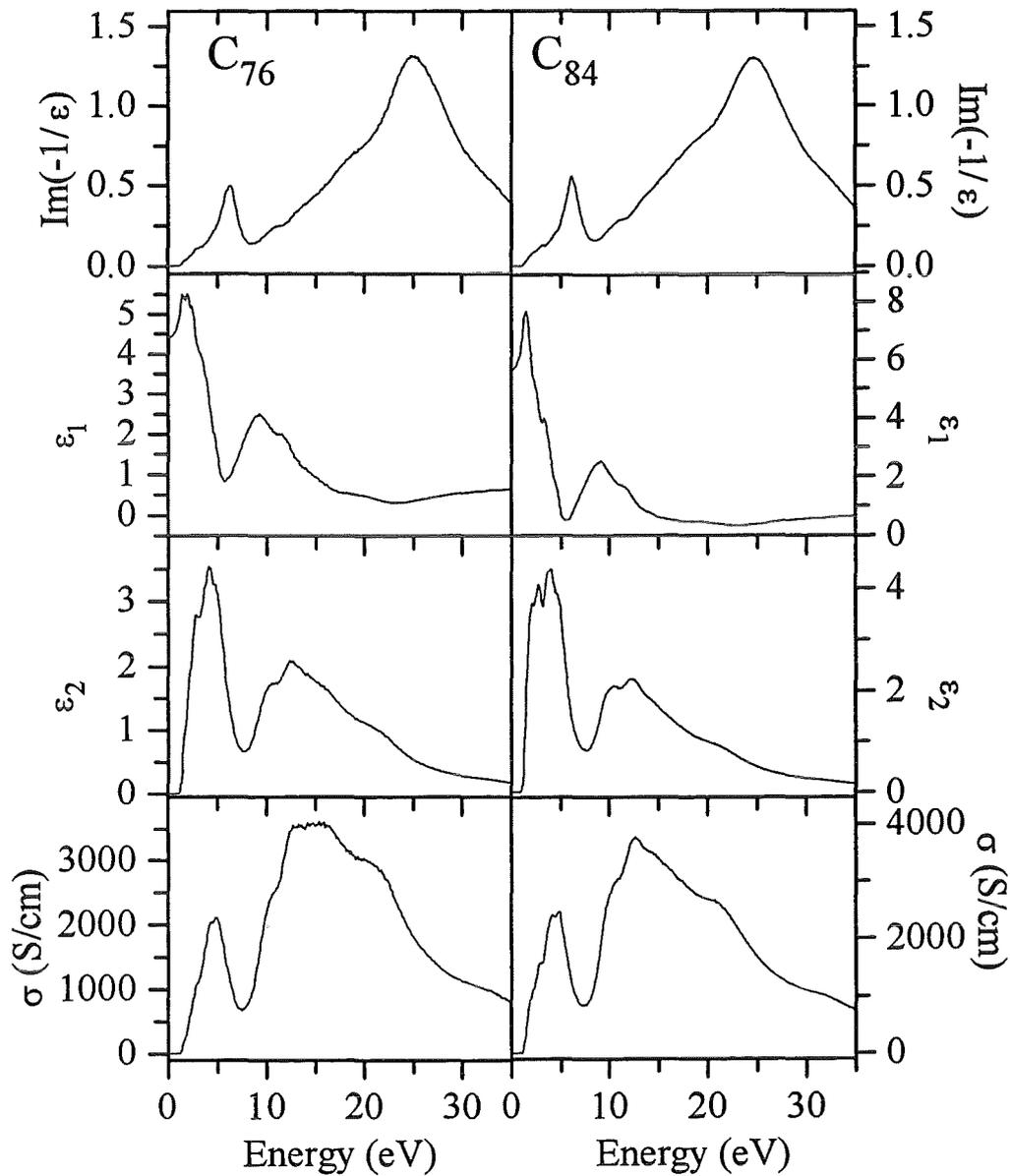


Abbildung 24: Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$, Realteil ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion und die optische Leitfähigkeit σ von C_{76} und C_{84} . Der Impulsübertrag beträgt 0.1 \AA .

Die Verlustfunktion zeigt das schon aus den Verlustspektren von C_{60} und C_{70} bekannte π - und $\pi + \sigma$ -Plasmon bei 6.2 bzw. 24.8 eV. Während das π -Plasmon in allen Fullerenen die gleiche Energie besitzt, verschiebt sich das $\sigma + \pi$ -Plasmon mit steigender Größe des Fulleren zu niedrigerer Energie. Die Energie dieses Plasmons kann nicht in einem einfachen Drudemodell berechnet werden [39,108]. Nimmt man die Elektronendichte an, die für die Normierung der KKA verwendet wurde, so erhält man nach diesem Modell Werte, die 4 eV bis 5 eV unterhalb der beobachteten Energie des Plasmons liegen. Eine bessere Näherung erhält man durch ein Drude-Lorentz-Modell (Gl. (14)) mit einem Oszillator der durchschnittlichen Energie E_g von ca. 13 eV (C_{76}) bzw. 14 eV (C_{84}). Diese Energien stimmen mit dem Schwerpunkt der optische Leitfähigkeit überein.

Vergleicht man die Spektren von C_{76} und C_{84} mit denen von C_{60} , so erkennt man, daß in denen der höheren Fullerene wesentlich weniger Strukturen aufgelöst werden können. Dies ist auf die geringere Symmetrie und damit niedrigere Entartung der Energieniveaus dieser Moleküle zurückzuführen. Bei C_{84} liegt darüber hinaus ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren vor, deren elektronische Strukturen gegenseitig überlappen. Um nun die verschiedenen Übergänge aufzulösen, wurden Messungen mit unterschiedlichem Impulsübertrag (Abb. 25) durchgeführt. Das π -Plasmon bei ≈ 6 eV verschiebt sich mit zunehmendem Impulsübertrag zu höheren Energien, wobei der größte Anteil dieser Verschiebung aus Änderungen der Intensität der an dieser Stelle auftretenden $\pi-\pi^*$ -Übergängen und nicht aus einer Dispersion einer plasmonenartigen kollektiven Anregung resultiert. Die Übergänge bei 2.2 eV, 3.0 eV und 10.8 eV in C_{76} und die bei 3.0 eV und 6.2 eV in C_{84} verlieren mit zunehmendem Impulsübertrag an Intensität und sind damit optisch erlaubt. Die Übergänge bei 2.5 eV (C_{76}) bzw. 5.3 eV, 6.9 eV und 10 eV (C_{84}) nehmen dagegen zu und sind damit optisch verboten.

Die Größe des Übergangs über die Energielücke von 1.3 eV (C_{76}) bzw. 1.2 eV (C_{84}) stimmt mit dem Wert aus optischen Absorptionsmessungen an C_{76} bzw.

C_{84} in Lösung überein [89,101] und ist damit mit dem von C_{70} (1.3 eV) [110] vergleichbar. Die Intensität dieses Übergangs hängt nicht vom Impulsübertrag ab. Dies könnte eine Folge von zwei dicht nebeneinander liegenden Übergängen sein, von denen der eine optisch erlaubt, der andere optisch verboten ist.

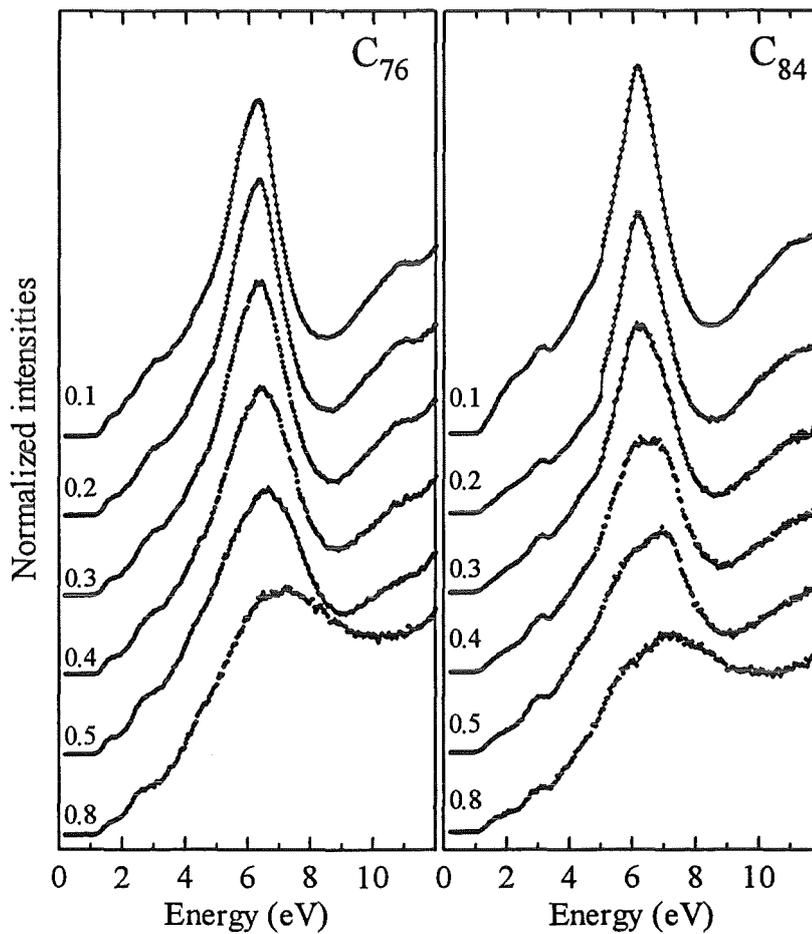


Abbildung 25: Verlustfunktion von C_{76} und C_{84} in Abhängigkeit vom Impulsübertrag q . Die Spektren wurden auf die Intensität des $\sigma + \pi$ -Plasmons bei 16 eV normiert. Die Zahlen geben den Impulsübertrag in \AA^{-1} an.

Wie im Fall von C_{60} und C_{70} kann davon ausgegangen werden, daß die Energie des Gapübergangs exzitonisch und damit kleiner als die Energie des Transportgaps ist. Die Energie des Transportgaps kann aus dem Onset der Photoemission und aus den inversen Photoemissionsspektren bestimmt werden. Für das Transportgap von C_{84} erhält man aus Abb. 26 und der IPES [111] einen Wert von 1.7 eV. Die Energiedifferenz ΔE zwischen Transport- und optischem Gap beträgt 0.5 eV und ist damit im Bereich der von C_{60} und C_{70} [21,40]. Für C_{76} sind keine Messungen der inversen Photoemission bekannt, das Transportgap kann aber unter der Annahme, daß ΔE auch in C_{76} 0.5 eV beträgt, mit 1.8 eV abgeschätzt werden.

Abbildung 26 zeigt die C1s-Absorptionskanten von C_{60} , C_{70} , C_{76} und C_{84} zusammen mit den Photoemissionsspektren (PES) von C_{60} , C_{70} und C_{84} . Unter Vernachlässigung von Matrixelementeffekten stellen die PES- und C1s-Spektren besetzte und unbesetzte Zustandsdichte dar. In den C1s-Kanten erkennt man die C1s- π^* -Übergänge unterhalb von ca. 290 eV und der Beginn der C1s- σ^* -Übergänge oberhalb dieser Energie. Mit zunehmender Größe des Fullerenes werden die Spektren verbreitert, was auf eine geringere Entartung der elektronischen Struktur und auf das Isomergemisch der C_{84} -Probe zurückzuführen ist. Der Beginn der C1s- π^* -Übergänge wird mit steigender Größe des Fullerenes zu niedrigeren Energien verschoben. Er beträgt bei C_{60} 284.1 eV, bei C_{70} 284 eV, 283.9 eV C_{76} und bei C_{84} 283.7 eV. Die Bindungsenergie des Rumpfxzitons E_B kann nach

$$E_B = E_{C1s} + E_{IPES} - E_{EELS}$$

abgeschätzt werden. E_{C1s} ist dabei die Bindungsenergie des C1s-Niveaus aus der Röntgenphotoemission (XPS), E_{IPES} die Energie des Onsets des ersten unbesetzten Bandes aus der inversen Photoemission und E_{EELS} die Energie des Onsets der C1s-Anregungen in EELS. Diese Energie beträgt für C_{60} , C_{70} und C_{84} etwa

1.4 eV [40,90,111]. Nimmt man sowohl die Bindungsenergie des Rumpfezzitons als auch den Onset aus der inversen Photoemission als konstant an, kann man

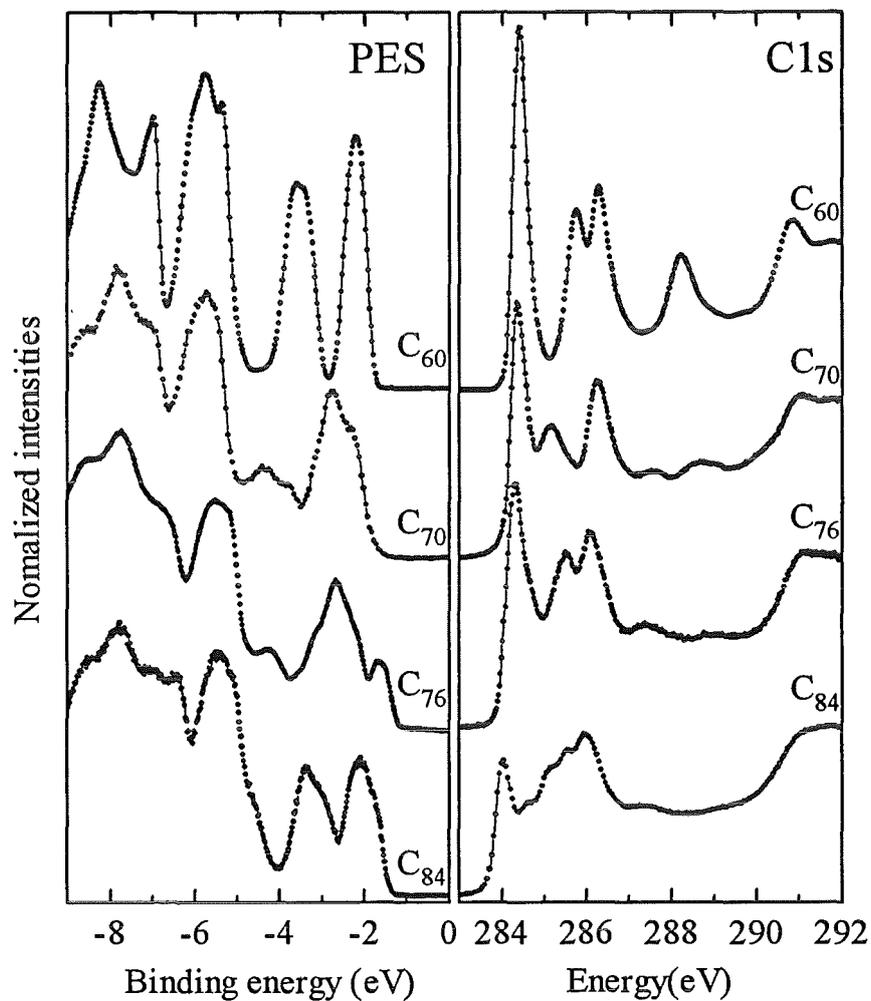


Abbildung 26: He I-Photoemissionsspektren (PES) aus [32,104,112] und C1s-Absorptionsspektren (C1s) der undotierten Fullerene, aufgenommen bei Raumtemperatur. Die Bindungsenergie der PES-Spektren ist relativ zur Fermienergie angegeben. Die C1s-Spektren wurden auf die Stufe bei 290 eV normiert.

daraus die C1s-Bindungsenergie mit ca. 284.8 eV abschätzen. Dieser Wert liegt damit zwischen dem von C₆₀ und C₇₀ (285 eV) und dem von C₈₄ (284.2 eV). Diese Verschiebung zeigt, daß die Elektronenstruktur der Fullerene mit zunehmender Größe „graphitartiger“ wird, wie es wegen der verringerten Krümmung der C–C-Bindungen erwartet werden kann [113].

Die Verbreiterung der Spektren der Photoemission in C₇₆ und C₈₄ gegenüber C₆₀ können, ebenfalls durch eine Reduktion der Entartung in den höheren Fullerenen erklärt werden. Im Spektrum von C₇₆ und C₈₄ erkennt man den Onset (s. o.) für den Übergang aus dem ersten besetzten Band bei 1.2 bzw. 1.3 eV. Diese niedrigere Bindungsenergie entspricht der allgemeinen Tendenz der höheren Fullerene, mit steigender Gapenergie mit größerer Wahrscheinlichkeit bei der Herstellung im Krätschmer-Huffman-Prozeß aufzutreten. Aufgrund des Isomergemisches in der Probe und da sich die einzelnen Strukturen im Spektrum stark überlappen, ist es kaum möglich, einen weiteren Hinweis auf die Verteilung der Isomere in C₈₄ zu geben, im Gegensatz zur Interpretation von Hino et al. [91].

6 Innendotierte Fullerene: La@C_{82}

6.1 Einführung

Schon früh konnte gezeigt werden, daß Metallatome in Fullerenmoleküle eingeschlossen werden können [114]. Das Metallatom kann dabei seine Ladung auf den Käfig aus Kohlenstoffatomen abgeben und damit dessen physikalische Eigenschaften verändern. So könnte beispielsweise der Einbau eines dreiwertigen Metallatoms wie Lanthan in C_{60} analog zu K_3C_{60} und Rb_3C_{60} zu einer teilweisen Füllung des untersten unbesetzten Orbitals von C_{60} und damit zu einem leitenden und auch supraleitenden Verhalten führen [115]. Ebenso sollte es möglich sein, die optischen Eigenschaften oder Dipolmoment dieser Moleküle zu verändern [115]. Aufgrund der schwierigen Herstellung und Trennung dieser Moleküle wurden bisher nur wenige dieser möglichen Eigenschaften experimentell überprüft. Das in dieser Arbeit untersuchte La@C_{82} konnte erst in den letzten Jahren in ausreichenden Mengen hergestellt werden, um Untersuchungen an Lösungen [115,116], Fulleregemischen [117,118], dünnen Filmen [119,120] und pulverförmigem Material [121] durchzuführen.

Die molekulare Struktur dieses Moleküls konnte bisher nicht endgültig geklärt werden. Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) [122,116] zeigen, daß La@C_{82} zwei verschiedene Isomere besitzt. LDA-Rechnungen an isolierten Molekülen mit C_2 - und C_{3v} -Symmetrie [123,120] gehen davon aus, daß die Symmetrie des leeren C_{82} -Moleküls gleich der des innendotierten ist. Läßt man in der Rechnung nun eine Relaxation des Käfigs zu, so findet man als energetisch niedrigste Konfigurationen solche, bei denen sich das Lanthanatom nicht im Zentrum befindet [123,124]. Die berechneten Strukturen aus [120] sind in Abbildung 27 dargestellt.

Die Verschiebung des Lanthanatoms aus der Mitte des Moleküls führt dazu, daß Lanthan drei Außenschalenelektronen an den Kohlenstoffkäfig abgibt, womit

dessen Elektronenstruktur Radikalcharakter besitzt [125]. Der Transfer von drei Elektronen konnte experimentell bestätigt werden [117,119,120]. Diese Verschiebung führt außerdem zu einem Dipolmoment und damit zu einer größeren intermolekularen Wechselwirkung, was die höheren Sublimationstemperaturen (vgl. Abschnitt 3) im Vergleich zu C_{76} und C_{84} erklärt. Experimentelle Hinweise, daß sich das Metallatom in $La@C_{82}$ im Innern des Fulleren befindet, konnten bisher nur durch indirekte Methoden wie Fragmentation [126], Photoemission [119,120], und EXAFS [127] gefunden werden.

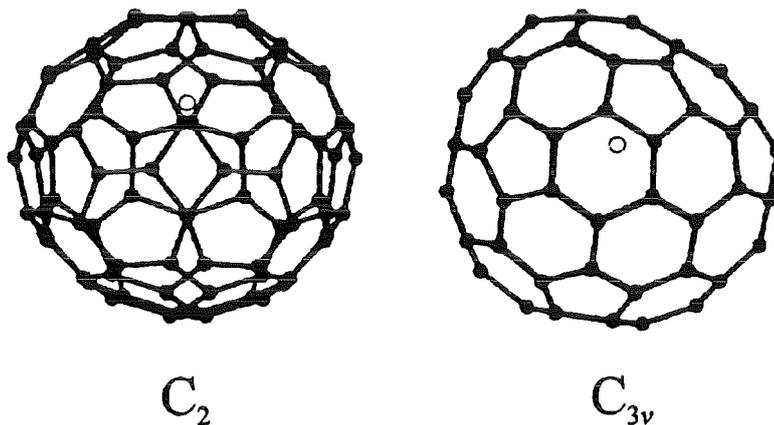


Abbildung 27: Berechnetes C_2 - und C_{3v} -Isomer von $La@C_{82}$. Im C_2 -Isomer ist das La-Atom (offener Kreis) entlang der C_2 -Achse, die in dieser Darstellung vertikal von oben nach unten geht, versetzt. Im Fall des C_{3v} -Isomers ist das La-Atom sowohl aus der Papierebene als auch nach oben verschoben. Bild entnommen aus [120].

6.2 Ergebnisse und Diskussion

La@C_{82} wurde im Lichtbogenverfahren aus Graphitstäben, die La_2O_3 enthielten, hergestellt. Extraktion und Trennung mittels Flüssigkeitschromatographie werden ausführlich in [128] beschrieben. Die Filme wurden anschließend in situ bei 670 K für 4 Stunden getempert, um Verunreinigungen zu entfernen.

In Abbildung 28 sind TEM-Aufnahmen eines La@C_{82} -Films, der auf KBr aufgewachsen ist, dargestellt. Im oberen Teil (a) des Bildes kann man erkennen, daß die Größe der Domänen etwa 200 Å beträgt, im Gegensatz zu C_{76} und C_{84} (Abb. 22, 21) mit 1000 Å. Der untere Teil (b) zeigt eine hochauflösende TEM- Aufnahme zusammen mit der entsprechenden Beugungsaufnahme (c) der (111) Ebene eines Kristalls mit fcc-Symmetrie. Aus diesen Aufnahmen und aus dem Beugungsspektrum aus EELS (Abb. 29) kann eine Gitterkonstante für La@C_{82} von $a_{\text{fcc}} = 15.7 \pm 0.1$ Å bestimmt werden. Aufgrund der geringen Kristallqualität mit vielen A-B-A-B-Stapelfehlern kann jedoch eine hcp-Symmetrie mit $a_{\text{hcp}} = 11.2$ Å und $c_{\text{hcp}} = 18.3$ Å, wie sie in Sc_2C_{84} beobachtet wurde [129], nicht ausgeschlossen werden. Der intermolekulare Abstand ist im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar mit dem von C_{60} , C_{76} und C_{84} , was bedeutet, daß sich die La@C_{82} -Moleküle im Kristall ebenfalls wie ideale Kugeln verhalten. Anhand der Beugungsdaten kann die Position des La-Atoms nicht bestimmt werden. Damit steht der direkte Nachweis, daß La@C_{82} wirklich innendotiert ist, weiterhin aus.

Die geringe Größe der Domänen führt sowohl zu einer Verbreiterung der Maxima der Beugungsspektren (Abb. 29) als auch dazu, daß durch die Größe des Elektronenstrahls in der Laue Aufnahme (c) an mehreren Domänen unterschiedlicher Orientierung gleichzeitig gebeugt wird. Es sind daher Beugungsringe erkennbar, die von den (220)- und (422)-Reflexen verursacht werden. Die Kristallqualität hängt nicht davon ab, ob KBr oder NaCl als Substrat verwendet wurde.

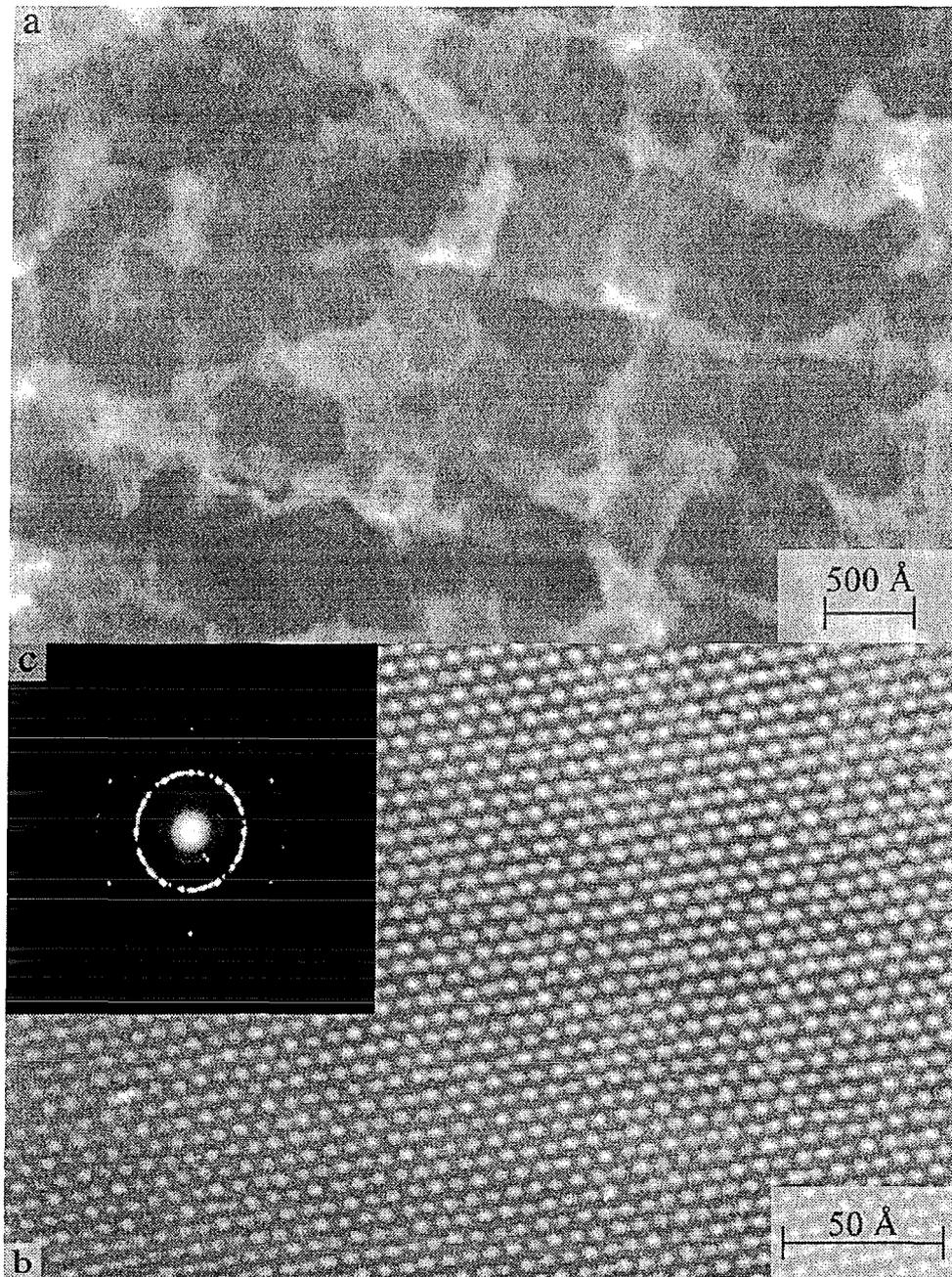


Abbildung 28: TEM Aufnahme (a) und (b) und Beugungsaufnahme (c) von La@C_{82} , aufgewachsen auf KBr.

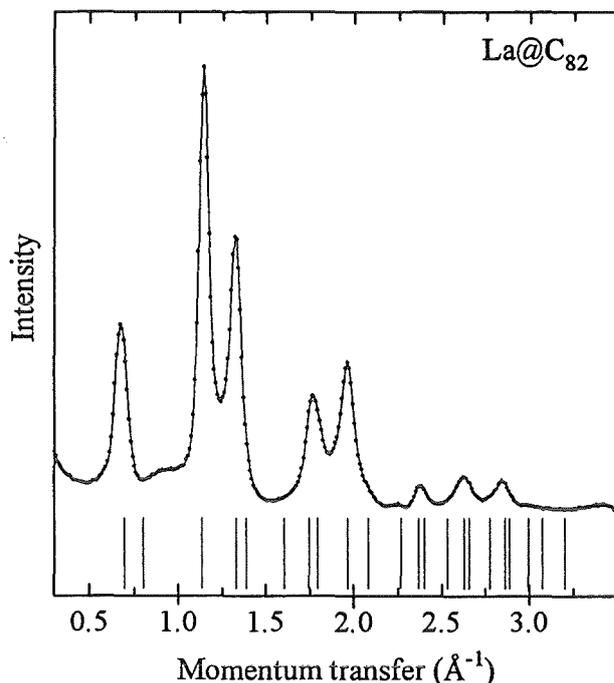


Abbildung 29: Beugungsspektrum von La@C_{82} . Die in einem fcc-Gitter mit der Gitterkonstante 15.7 \AA erlaubten Reflexe sind im unteren Bereich als Striche eingezeichnet.

Vermutlich ist die geringe Größe der einkristallinen Domänen auf die starke intermolekulare Wechselwirkung und damit geringere Beweglichkeit der Moleküle beim Sublimationsprozeß zurückzuführen. Dieser Effekt könnte durch eine Erhöhung der Temperatur des Substrates während des Aufdampfprozesses vermindert werden. Aufgrund der geringen Ausbeuten beim Aufdampfen wurde jedoch auf dieses Verfahren verzichtet, um einen möglichst großen Haftkoeffizienten für das Substrat zu erhalten.

In Abbildung 30 sind die C1s-Absorptionskanten von C_{84} und La@C_{82} dargestellt. Das Spektrum zeigt Maxima bei 285.27 eV und 288.7 eV mit einer Schulter bei 286.9 eV. Bei ca. 290 eV befindet sich der Beginn der C1s- σ^* -Übergänge. Die Strukturen sind gegenüber C_{60} , C_{70} , C_{76} und C_{84} stark verbreitert, was auf die zusätzliche Verringerung der Symmetrie wegen des Metallatoms hinweist.

Das halbgefüllte Band, in dem die Radikalelektronen von La@C_{82} enthalten

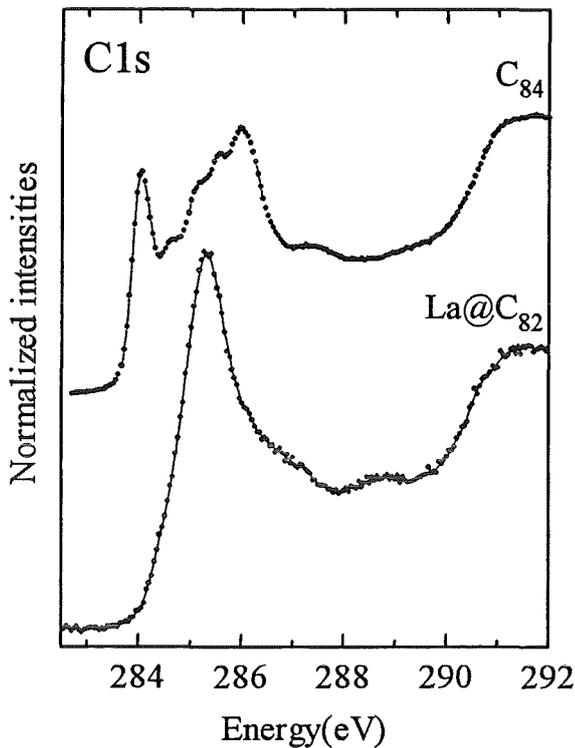


Abbildung 30: C1s-Absorptionsspektren von La@C_{82} und C_{84} (vgl. Abb. 26).

sind, kann aus einem Vergleich der Photoemissionsmessungen an La@C_{82} mit dem von C_{82} [119,120] identifiziert werden. Der Onset dieses „single occupied molecular orbital“ (SOMO) befindet sich 0.35 eV unterhalb der Fermienergie. La@C_{82} ist somit nicht metallisch, wie es in einem einfachen Eielektronenmodell erwartet werden könnte. Dies deutet auf eine Aufspaltung dieses Niveaus hin, die auf die Bildung von Dimeren, Kristallfeldaufspaltungen oder Elektronenkorrelations-effekte zurückgeführt werden kann. In den C1s-Absorptionsspektren kann das SOMO nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. Ein möglicher Hinweis auf dieses Niveau ist der Wendepunkt in der niederenergetischen Flanke des ersten Maximums der C1s-Absorption bei ≈ 284.7 eV, der bei den undotierten Fullerenen nicht auftritt (vgl. Abb. 26).

Der Einfluß des Ladungstransfers von La auf C_{82} auf die Elektronenstruktur kann nur qualitativ bestimmt werden, da kein C_{82} zum Vergleich zur Verfügung

stand. Vergleicht man das Spektrum von La@C₈₂ mit dem des nächstgrößeren Fulleren C₈₄, so führen die zusätzlichen Elektronen zur Füllung der untersten Bänder. Das Maximum bei 286 eV in C₈₄ verschiebt sich zu niedrigeren Energien, was mit dem bei C₆₀ beobachteten Verhalten (Abb. 6) übereinstimmt. Die Tendenz des Onsets der C1s-Absorption, mit steigender Größe des Fulleren zu niedrigeren Energien verschoben zu werden, trifft auf La@C₈₂ nicht zu. Der Wert für den Onset von La@C₈₂ ist mit 284 eV vergleichbar mit dem von C₇₀ [109].

In Abbildung 31 ist die Verlustfunktion von La@C₈₂ in Abhängigkeit vom Impulsübertrag q dargestellt. Das π -Plasmon bei 6 eV und der Übergang bei 3.2 eV im Spektrum mit dem Impulsübertrag von 0.15 \AA^{-1} stimmen gut mit den Satellitenstrukturen aus XPS Messungen [120] überein. Geht man zu höheren Impulsüberträgen, so erkennt man, daß die Übergänge bei 3.2 eV, 6 eV und 10.6 eV abnehmen und damit optisch erlaubt sind, während bei 5.4 eV und 6.7 eV optisch verbotene Übergänge auftreten. Wie bereits bei den höheren Fullerenen sind die Strukturen gegenüber denen von C₆₀ verbreitert, was auf die geringere Entartung der elektronischen Niveaus zurückgeführt werden kann. Bei 24 eV (nicht abgebildet) befindet sich das $\sigma + \pi$ -Plasmon, welches damit niedriger liegt als das von C₈₄ (24.6 eV). Die Größe des Übergangs über die Energielücke beträgt 0.5 eV und stimmt damit mit dem Wert aus optischen Absorptionsmessungen an Lösungen [130,131] überein. Dieser Wert ist einerseits erheblich kleiner als der von C₇₆ und C₈₄, was auf die zusätzlichen Elektronen des Lanthans zurückgeführt werden kann, andererseits bedeutet er eine weitere Bestätigung des nichtmetallischen Charakters von kristallinem La@C₈₂ [119,120].

Es bleibt noch anzumerken, daß bei La@C₈₂ im Gegensatz zu C₆₀, C₇₀, C₇₆ und C₈₄ nach dem Tempern erhebliche Unterschiede sowohl in der Verlustfunktion als auch in den C1s-Absorptionskanten auftreten. Dieser Effekt ist möglicherweise auf einen Ladungstransfer von La@C₈₂ [116] auf einen Elektronenakzeptor (z. B. Luftsauerstoff) zurückzuführen, der durch Tempern wieder rückgängig gemacht

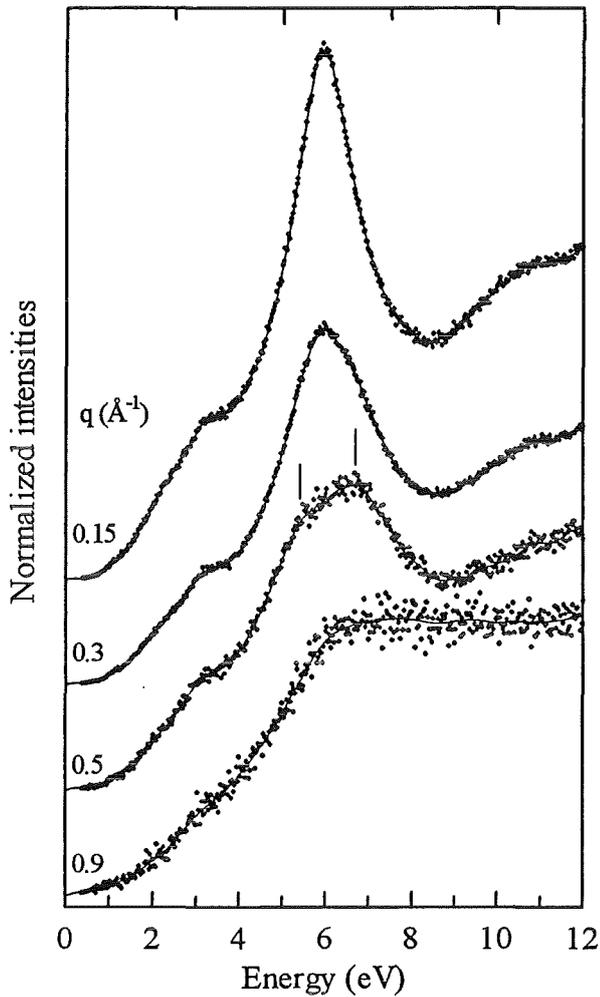


Abbildung 31: Verlustfunktion von La@C_{82} in Abhängigkeit vom Impulsübertrag q . Unterhalb von 0.4 eV wurde die elastische Linie abgezogen. Die Markierungen verdeutlichen die Positionen der optisch verbotenen Übergänge.

werden kann. Auch eine Verringerung des intermolekularen Abstandes und damit Änderung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen könnte eine Ursache für die beobachteten Unterschiede in den Spektren sein. Zum genaueren Verständnis dieses Effekts sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

Literatur

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
- [4] P. M. Platzman, P. A. Wolf, *Solid State Phys. Suppl.* **13**, 1 (1973).
- [5] P. M. Platzman, P. A. Wolf, *Solid State Phys. Suppl.* **13**, 1 (1973).
- [6] J. Fink, *Adv. Electron. Electron Phys.* **75**, 121 (1989).
- [7] H. Ehrenreich, M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959).
- [8] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic, New York (1972).
- [9] J. Lindhard, *Dan. Mat. Fys. Medd.* **28**, 3 (1954).
- [10] K. Sturm, *Adv. Phys.* **31**, 1 (1982).
- [11] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
- [12] E. Sohmen, *Diplomarbeit Kernforschungszentrum Karlsruhe* (1992).
- [13] M. Roth, *Diplomarbeit Kernforschungszentrum Karlsruhe* (1994).
- [14] Gu Zhennan, Q. Jiuxin, Z. Xihuang, W. Yongqing, Z. Xing, F. Sunqui und G. Zizhao, *J. Phys. Chem.* **95**, 9615 (1991).
- [15] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune und J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* **95**, 9 (1991).

- [16] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III und D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [17] P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer, N. Coustel, D. E. Cox, J. R. D. Copley, D. A. Neumann, W. A. Kamitakahara, K. M. Creegan, D. M. Cox, J. P. McCauley Jr. und A. B. Smith III, *Phys. Rev. B* **45**, 4544 (1992).
- [18] S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden, T. Hager, K.-A. Wang, W.-T. Lee, H. F. Ni, J. Selegue und P. C. Eklund, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2678 (1991).
- [19] J. H. Weaver and D. M. Poirier, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich and F. Spaepen, Academic, New York, 1994, Vol. 48, p. 1.
- [20] R. C. Haddon, L. E. Brus und K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 456 (1986).
- [21] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
- [22] J. L. Martins und N. Troullier, *Phys. Rev. B* **46**, 1766 (1992).
- [23] D. W. Murphy, M. J. Rosseinsky, R. M. Fleming, R. Tycko, A. P. Ramirez, R. C. Haddon, T. Siegrist, G. Dabbagh, J. C. Tully und R. E. Walstedt, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1321 (1992).
- [24] D. M. Poirier, T. R. Ohno, g. H. Kroll, P. J. Benning, F. Stepniak, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante und R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **47**, 9870 (1993).
- [25] J. Winter und H. Kuzmany, *Solid State Commun.* **84**, 935 (1992).

- [26] D. M. Poirier und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **47**, 10959 (1993).
- [27] M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, R. Tycko, A. P. Ramirez, T. Siegrist, G. Dabbagh und S. E. Barrett, *Nature* **356**, 416 (1992).
- [28] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming und B. R. Zegarski, *Solid State Commun.* **93**, 327 (1995).
- [29] T. Yildirim, O. Zhou, J. E. Fischer, N. Bykovetz, R. A. Strongin, M. A. Cichy, A. B. Smith III, C. L. Lin, und R. Jelinek, *Nature (London)* **360**, 568 (1992).
- [30] O. Zhou, J. E. Fischer, N. Croustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III und D. E. Cox, *Nature* **351**, 462 (1991).
- [31] M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J. F. Armbruster, T. R. Cummins, H. A. Romberg, M. Roth, M. Schmidt, M. Sing, E. Sohmen, R. Michel, F. Hennrich, J. Rockenberger, M. M. Kappes, D. R. C. Road, A. J. Roberts, W. R. Flavell, M. Roper, M. Surman und D. A. Teehan, *Mol. Mat.* **4**, 51 (1994).
- [32] M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J. F. Armbruster, T. R. Cummins, H. A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt und E. Sohmen, *J. Phys. Cond. Mat.* **7**, 8219 (1995).
- [33] D. M. Poirier, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1356 (1994).
- [34] M. Knupfer, D. M. Poirier und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **49**, 8464 (1994).
- [35] M. Knupfer, J. Fink und J. F. Armbruster, *Proc. Int. Wint. El. Prop. Nov. Mat.* 95, World Scientific (Singapore), 397 (1995).

- [36] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. Diederich und K. Holczer, *Nature* **351**, 632 (1991).
- [37] R. M. Fleming, M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, D. W. Murphy, J. C. Tully, R. C. Haddon, T. Siegrist, R. Tycko, S. H. Glarum, P. Marsh, G. Dabbagh, S. M. Zahurak, A. V. Makhija und C. Hampton, *Nature* **352**, 701 (1991).
- [38] M. Knupfer, J. F. Armbruster, H. A. Romberg und J. Fink, *Synth. Met.* **70**, 1321 (1995).
- [39] E. Sohmen, J. Fink und W. Krätschmer, *Z. Phys. B* **86**, 87 (1992).
- [40] P. J. Benning, F. Stepniak, D. M. Poirier, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante und R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **45**, 6899 (1992).
- [41] P. J. Benning, F. Stepniak und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **48**, 9086 (1993).
- [42] M. Knupfer, M. Merkel, M. S. Golden, J. Fink, O. Gunnarsson und V. P. Andropov, *Phys. Rev. B* **47**, 13944 (1993).
- [43] P. J. Benning, F. Stepniak, D. M. Poirier, J. L. Martins und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **47**, 13843 (1993).
- [44] R. F. Kiefl, T. L. Duty, J. W. Schneider, A. MacFarlane, K. Chow, J. W. Elzey, P. Mendels, G. D. Morris, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, C. Niedermayer, D. R. Noakes, C. E. Stronach, B. Hitti und J. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2005 (1992).
- [45] F. Stepniak, P. J. Benning, D. M. Poirier und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **48**, 1899 (1993).
- [46] E. Sohmen, J. Fink und W. Krätschmer, *Europhys. Lett.* **17**, 51 (1992).

- [47] Y. Iwasa, K. Tanaka, T. Yasuda, T. Koda und S. Koda, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2284 (1992).
- [48] M. Knupfer, J. Fink, J. F. Armbruster und H. A. Romberg: *Z. Phys. B* **98**, 9 (1995).
- [49] T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. C. Haddon und P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B* **50**, 3462 (1994).
- [50] J. H. Weaver, P. J. Benning, F. Stepniak und D. M. Poirier, *J. Phys, Chem. Sol.* **53**, 1707 (1992).
- [51] T. Pichler, M. Matus, J. Kürti und H. Kuzmany, *Solid State Commun.* **81**, 859 (1992).
- [52] T. Tsubo und K. Nasu, *Solid State Commun.* **91**, 907 (1994).
- [53] T. Harigaya, *Phys. Rev. B* **45**, 13676 (1992).
- [54] S. C. Erwin und W. E. Pickett, *Science* **254**, 842 (1991).
- [55] Y. Iwasa und T. Kaneyasu, *Phys. Rev. B* **51**, 3678 (1995).
- [56] T. R. Cummins, J. F. Armbruster, M. S. Golden, M. Knupfer, H. A. Romberg, M. Sing und J. Fink, *Physica C* **235-240**, 2491 (1994).
- [57] T. R. Cummins, J. F. Armbruster, H. A. Romberg, M. Roth und M. Sing, *Proc. Int. Wint. El. Prop. Nov. Mat. 94*, World Scientific (Singapore), 327 (1994).
- [58] V. V. Kresin und V. Z. Kresin, *Phys. Rev. B* **49**, 2715 (1994).
- [59] O. Gunnarsson, V. Eyert, M. Knupfer, J. Fink und J. F. Armbruster, *Phys. Rev. B*, eingereicht.

- [60] O. Gunnarsson, A. I. Liechtenstein, V. Eyert, M. Knupfer, J. Fink und J. F. Armbruster, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, World Scientific (Singapore), 402 (1995).
- [61] O. Gunnarsson, A. I. Liechtenstein, V. Eyert, M. Knupfer, J. Fink und J. F. Armbruster, Phys. Rev. B, eingereicht.
- [62] I. Lukyanchuk, N. Kirova, R. Rachdi, C. Goze, P. Molinie und M. Mehring, Phys. Rev. B **51**, 3978 (1995).
- [63] G. Zimmer, M. Helmle, M. Mehring und F. Rachdi, Europhys. Lett. **27**, 543 (1994).
- [64] J. P. Lu, Phys. Rev. B **49**, 5687 (1994).
- [65] P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, A. Nilsson, N. Mårtensson und O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **48**, 18296 (1993).
- [66] N. Manini, E. Tosatti und A. Auerbach, Phys. Rev. B **49**, 13008 (1994).
- [67] O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **51**, 3493 (1995).
- [68] S. C. Erwin und S. Bruder, Physica B **199/200**, 600 (1994).
- [69] O. Zhou und D. E. Cox, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1373 (1992).
- [70] M. Knupfer, J. Fink und J. F. Armbruster, Z. Phys. B, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [71] C. M. Varma, J. Zaanen und K. Raghavachari, Science **254**, 989 (1991).
- [72] M. Schluter, M. Lannoo, M. Needels, G. A. Baraff und T. Tománek, Phys. Rev. Lett. **68**, 526 ((1992).

- [73] D. L. Lichtenberger, M. E. Jatcko, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman und L. D. Lamb, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 673 (1991).
- [74] O. Gunnarsson, H. Handschuh, P. S. Bechthold, B. Kessler, G. Ganteför und W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1875 (1995).
- [75] E. L. Shirley und S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 133 (1993).
- [76] L. Q. Jiang und B. E. Koel, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 140 (1994).
- [77] J. F. Armbruster, M. Knupfer und J. Fink, *Phys. Rev. B*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [78] C. Kunz, *Z. Phys.* **190**, 311 (1966).
- [79] Y. Chen, F. Stepniak, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante und R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **46**, 8845 (1992).
- [80] Y. Chen, D. M. Poirier, M. B. Jost, C. Gu, T. R. Ohno, J. L. Martins und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **46**, 7981 (1992).
- [81] H. Romberg, M. Roth und J. Fink, *Phys. Rev. B* **49**, 1427 (1994).
- [82] G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan und J. E. Rowe, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 193 (1993).
- [83] M. Knupfer, F. Stepniak und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **49**, 7620 (1994).
- [84] W. Andreoni, P. Gianozzi und M. Parinello, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 848 (1994).
- [85] W. Andreoni, M. Parinello, J. F. Armbruster, M. Knupfer und J. Fink, *Phys. Rev. Lett.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [86] F. Diederich und R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **25**, 119 (1992)

- [87] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho und Y. Achiba, *Nature (London)* **357**, 142 (1992).
- [88] D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor, H. W. Kroto und D. R. M. Dalton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3117 (1992).
- [89] K. Kikuchi, N. Nakahara, M. Honda, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, K. Y. Yamauchi, I. Ikemoto, T. Karamochi, S. Hino und Y. Achiba, *Chem. Lett.* **16**, 1607 (1991).
- [90] D. M. Poirier, J. H. Weaver, K. Kikuchi und Y. Achiba, *Z. Phys. D* **26**, 79 (1993).
- [91] S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto und Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 169 (1992).
- [92] Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, K. Kikuchi und Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **47**, 10867 (1993).
- [93] X.-D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina und T. Sakurai, *Phys. Rev. B* **47**, 15923 (1993).
- [94] T. Hashizume, X.-D. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito und T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 132 (1993).
- [95] D. E. Manolopoulos und P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **96**, 7603 (1992).
- [96] D. Bakowies, H. Kolb, W. Thiel, S. Richard, R. Ahlrichs und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 411 (1992).

- [97] U. Schneider, S. Richard, M. M. Kappes und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 165 (1993).
- [98] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 2861 (1991).
- [99] B. L. Zhang, C. Z. Wang, und K. M. Ho, *Chem. Phys. Lett.* **193**, 225 (1992).
- [100] J. R. Colt und G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **96**, 10265 (1992).
- [101] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich und R. L. Whetten, *Nature* **353**, 149 (1991).
- [102] R. H. Michel, M. M. Kappes, P. Adelman und G. Roth, *Angew. Chemie*, im Druck.
- [103] R. H. Michel, H. Schreiber, R. Gierden, F. Hennrich, J. Rockenberger, R. D. Beck, M. M. Kappes, C. Lehner, P. Adelman und J. F. Armbruster, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 975 (1994).
- [104] J. F. Armbruster, M. Roth, H. A. Romberg, M. Sing, M. Schmidt, P. Schweiss, P. Adelman, M. S. Golden, J. Fink, R. H. Michel, J. Rockenberger, F. Hennrich und M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **50**, 4933 (1994).
- [105] J. F. Armbruster, H. A. Romberg, P. Schweiss, P. Adelman, M. Knupfer, J. Fink, R. H. Michel, J. Rockenberger, F. Hennrich, H. Schreiber und M. M. Kappes, *Z. Phys. B* **95**, 469 (1995).
- [106] M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J. F. Armbruster, T. R. Cummins, H. A. Romberg, M. Roth, M. Schmidt und M. Sing: *Proc. Int. Wint. El. Prop. Nov. Mat.* 94, World Scientific (Singapore), 309 (1994).
- [107] Y. Saito, T. Yoshikawa, N. Fujimoto und H. Shinohara, *Phys. Rev. B* **48**, 9182 (1993).

- [108] E. Sohmen und J. Fink, *Phys. Rev. B* **47**, 14532 (1993).
- [109] H. A. Romberg, M. Knupfer, J. F. Armbruster und G. Roth, *Synth. Met.* **70**, 1379 (1995).
- [110] S.-L. Ren, K. A. Wang, P. Zhou, Y. Wang, A. M. Rao, M. S. Meier, J. P. Selegue, und P. C. Eklund, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 124 (1992).
- [111] D. M. Poirier, R. J. Pechman, J. H. Weaver, K. Kikuchi und Y. Achiba, unveröffentlicht.
- [112] M. Bürk, Diplomarbeit Forschungszentrum Karlsruhe (1996).
- [113] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **25**, 129 (1992).
- [114] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel und R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- [115] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries und C. S. Yannoni, *Nature* **366**, 123 (1993).
- [116] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi und Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11006 (1993).
- [117] J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Lin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer und R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 460 (1992).
- [118] T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, T. R. Ohno, J. H. Weaver, G. E. Scuseria und R. E. Smalley, *Science* **257**, 1661 (1992).
- [119] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi und Y. Achiba, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4261 (1993).

- [120] D. M. Poirier, M. Knupfer, J. H. Weaver, W. Andreoni, K. Laasonen, M. Parinello, D. S. Bethune, K. Kikuchi und Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **49**, 17403 (1994).
- [121] M. Rübsam, M. Plüschau, P. Schweitzer, K.-P. Dinse, D. Fuchs, H. Rietschel, R. H. Michel, M. Benz und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 615 (1995).
- [122] M. Hoinkis, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, J. R. Salem, R. D. Johnson, M. S. Crowder und M. S. de Vries, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 461 (1992).
- [123] K. Laasonen, W. Andreoni und M. Parinello, *Science* **258**, 1916 (1992).
- [124] S. Nagase und K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 57 (1992).
- [125] R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. R. Salem, D. S. Bethune und C. S. Yannoni, *Nature* **355**, 239 (1992).
- [126] D. C. Lorents, D. H. Yu, C. Brink, N. Jensen und P. Hvelplund, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 141 (1995).
- [127] M. Nomura, Y. Nakao, K. Kikuchi und Y. Achiba, *Physica B* **208 - 209**, 539 (1995).
- [128] D. Fuchs, H. Rietschel, R. H. Michel, A. Fischer, M. Benz und M. M. Kappes, in: *Proc. IWEPNM 95*, eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth, World Scientific (Singapore), 105 (1995).
- [129] R. Beyers, C.-H. Kiang, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, P. Harich und S. Stevenson, *Nature* **370**, 196 (1994).

- [130] K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shimomaru, K. Saito, I. Ikemoto und Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 67 (1993).
- [131] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi und T. Akaska, *J. Phys. Chem.* **98**, 2008 (1994).