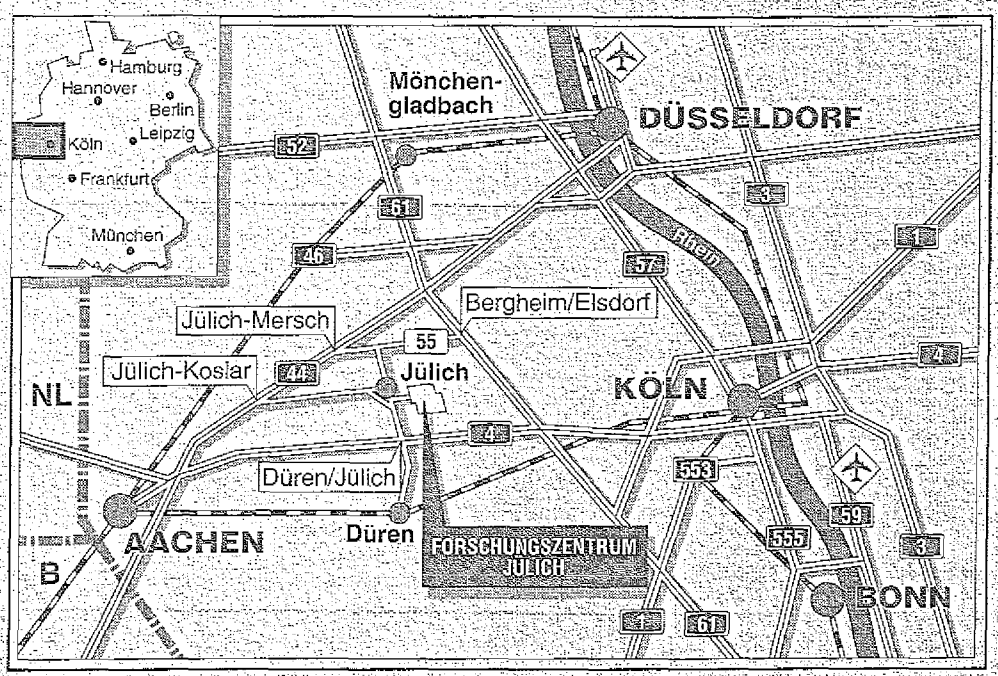
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Festkörperforschung

Experimentelle Untersuchung der elektronischen Struktur der Fullerene C_{60} und C_{70} im Festkörper und in der Gasphase

Marc Biermann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2972
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-2972
D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Experimentelle Untersuchung der elektronischen Struktur der Fullerene C_{60} und C_{70} im Festkörper und in der Gasphase

Marc Biermann

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 3

2 Theoretische Betrachtungen zur Photoemission 7

2.1 Vergleich der verschiedenen Emissionsprozesse 7

3 Experimentelle Details 15

3.1 Die Synchrotronstrahlungsexperimente 15

3.1.1 Die Verdampfungseinheit 18

3.1.2 Die Strahlrohre X1B und BW3 19

3.2 Die XPS-Anlage 22

3.2.1 Die Probenpräparation 23

4 Die elektronische Struktur von C_{60}: Gasphase und Festkörper im Vergleich 26

4.1 Das berechnete Bänderschema 26

4.2 Die Energieeichung 28

4.3 Experimentelle Untersuchung der besetzten Zustände 30

4.3.1 Das Valenzband 30

4.4 Experimentelle Untersuchung der unbesetzten Zustände 37

4.4.1 Absorptionsspektroskopie an C_{60} 38

4.4.2 Elektronen-Korrelationseffekte: shake-up-Anregungen 41

4.5 Elektronen-Korrelationseffekte: Plasmonen 44

4.6 Bestimmung der exzitonischen Bindungsenergien 47

4.7 Zerfalls-Spektroskopie an C_{60} 51

4.8 Bestimmung der Elektronentransferrate 57

5 Die elektronische Struktur von C_{70}: Gasphase und Festkörper im Vergleich 62

5.1 Das berechnete Orbitalschema 62

5.2 Die Energieeichung 64

5.3 Experimentelle Untersuchung der besetzten Zustände 65

5.3.1 Das Valenzband 65

5.4 Experimentelle Untersuchung der unbesetzten Zustände 70
5.4.1 Absorptionsspektroskopie an C_{70} 70
5.4.2 Elektronen-Korrelationseffekte: shake-up-Anregungen 73
5.5 Bestimmung der exzitonischen Bindungsenergien 75
5.6 Zerfalls-Spektroskopie an C_{70} 76
5.7 Bestimmung der Elektronentransferrate 79

6 Untersuchungen an C_{60}/GaAs(110) 82
6.1 Die Valenzzustände 84
6.2 Der Kohlenstoff-1*s*-Zustand 88

7 Die Wechselwirkung von Fe/C_{60} auf GaAs(100) und GaAs(110) 93
7.1 Die Eisen-2*p*-Zustände 96
7.2 Das Valenzband 98
7.3 Das Kohlenstoff-1*s*-Niveau 102

8 Zusammenfassung 107

9 Literaturverzeichnis 109

Danksagung 116

1 Einleitung

Das Material bzw. die Stoffklasse, mit der sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, sind die Fullerene bzw. deren prominenteste Vertreter, das C_{60} und C_{70} [1] – [4]. Dabei handelt es sich um Moleküle aus reinem Kohlenstoff, die sich alle durch eine Besonderheit auszeichnen – es sind käfigförmige Hohlmoleküle. Abbildung 1 zeigt zur Verdeutlichung die Strukturen von C_{60} und C_{70}. Die Form des C_{60}-Moleküls entspricht der eines Fußballs, nur mit dem Unterschied, daß der Durchmesser lediglich 7,1 Å beträgt. Wie man in der Abbildung erkennen kann, ist der Käfig aus fünf- und sechseckigen Strukturen aufgebaut, in denen die Kohlenstoff-Atome alle drei Bindungspartner haben. Dieses Bauprinzip ist für alle Fullerene gleich: Die Kohlenstoff-Schale wird aus genau 12 Fünfecken und einer davon unabhängigen Anzahl an Sechsecken gebildet. Bei den Fullerenen zeichnet sich das C_{60}-Molekül zusätzlich durch seine hohe Symmetrie aus, die sonst von keinem weiteren Molekül bekannt ist: Jedes der 60 Kohlenstoff-Atome sieht im Molekül die gleiche chemische Umgebung – sie sind ununterscheidbar.

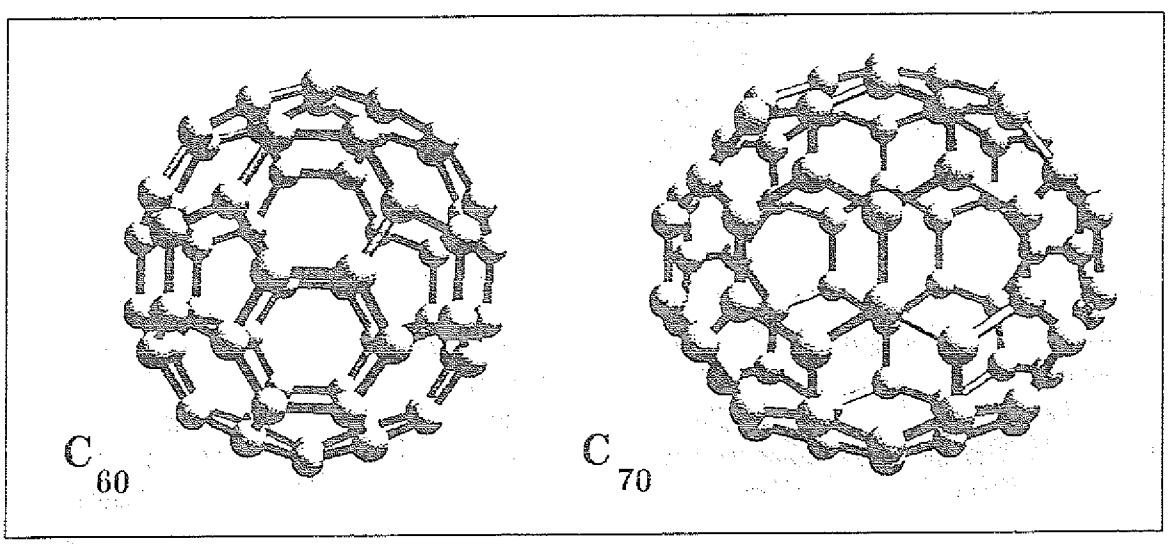


Abbildung 1: *Schematische Darstellung der beiden Fullerene C_{60} und C_{70}*

Eine weitere Besonderheit dieser Moleküle ist die Tatsache, daß ihre Entdeckung noch nicht lange zurückliegt. In den 60er und 70er Jahren wurde zum ersten Mal über die Stabilität und mögliche Existenz dieser Materialien nachgedacht [5]. Diese Überlegungen blieben aber zunächst ohne große Beachtung. Erst durch die Fortschritte in der Cluster-Physik, die insbesondere durch die Entwicklung der Laserverdampfungsquelle begründet war, wurde das allgemeine Interesse an Ihnen geweckt.

Im Jahre 1984 untersuchte die Arbeitsgruppe von A. Kaldor erstmals Kohlenstoffcluster, die sie mit einer Laserverdampfungsquelle erzeugten [6]. Die bei diesen Experimenten gemessenen Massenspektren dokumentierten etwas, was den Wissenschaftlern allerdings nicht auffiel, nämlich daß zwei Moleküle, C_{60} und C_{70}, eine etwas höhere In-

tensität in den Spektren zeigten als solche mit ähnlicher Masse. Erst die Arbeiten von Kroto et al. [7] brachten die entscheidenden Fortschritte. Sie experimentierten ebenfalls mit einer Laserverdampfungsquelle und fanden eine Einstellung, bei der im Massenspektrum C_{60} und C_{70} die dominierenden Moleküle waren, ein Effekt, der in dieser Intensität in keinem anderen Cluster-Spektrum beobachtet wird. Diese Massenspektren führten zur eigentlichen Entdeckung von C_{60} und C_{70}.

Von dieser Arbeitsgruppe stammt auch die Annahme, C_{60} habe die in Abbildung 1 dargestellte Fußballstruktur. Auch vermuteten sie, daß es eine ganze Familie von Molekülen mit in sich geschlossenem polyedrischen Aufbau gebe, und schlugen dafür den Namen "Fullerene" vor. Für die nächsten 5 Jahre blieb diese Annahme über die Struktur allerdings unbestätigt – es wurde zwar eine Vielzahl von Gasphasenexperimenten und theoretischen Betrachtungen durchgeführt, die mit der Vorstellung der Käfigstruktur verträglich waren, aber nicht zu einem eindeutigen Beweis führten. Was fehlte, war die Möglichkeit, C_{60} in makroskopischen Mengen herzustellen, um es mit röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Methoden zu untersuchen.

Der Durchbruch bei der Erforschung der Fullerene begann dann im Jahre 1990. In diesem Jahr gelang es W. Krätschmer und seinen Mitarbeitern ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich war, makroskopische Mengen dieser Moleküle herzustellen [8]. Der Boom, der danach in der Fullerenforschung einsetzte, war auch in der Einfachheit der Herstellungsmethode begründet, die es fast jedem Forschungslabor ermöglichte, selbst Fullerene zu produzieren:

Man erzeugt Rußteilchen in einer Atmosphäre von einigen 100 Torr Helium durch Abdampfen von einem thermisch geheizten Graphitwiderstand oder in einem Kohlelichtbogen. Der sich auf den Wänden niederschlagende Ruß enthält etwa 10% Fullerene. Diese können mit Hilfe eines Lösungsmittels, z.B. Toluol oder Benzol, aus dem Ruß herausgelöst werden. Es stellte sich heraus, daß in der Lösung neben C_{60} (etwa 90%) auch etwa 10% C_{70} und mit einem geringen Anteil auch schwerere Moleküle wie C_{76}, C_{78}, C_{84} usw. vorhanden sind. Diese verschiedenen Fullerene lassen sich chromatographisch trennen. Dabei wird eine Lösung der Fullerene durch eine Säule aus Al_2O_3-Pulver geschickt. Die kleineren Fullerene sickern schneller durch die Trennsäule als die größeren und entmischen sich so während des Fließvorgangs. Die verschiedenen Fraktionen sind dabei an ihrer Farbe zu erkennen – C_{60} ist violett und C_{70} rotbraun. Dieses Verfahren wurde mit der Zeit so verfeinert, daß es heute möglich ist, im Labor einige Gramm C_{60} pro Tag herzustellen. Mittlerweile besteht aber auch die Möglichkeit, C_{60} und C_{70} in reiner Form käuflich zu erwerben.

Das nun in makroskopischen Mengen vorliegende C_{60} konnte jetzt mit den verschiedensten Methoden untersucht werden. Bei der Analyse mittels NMR-Spektroskopie zeigte C_{60} nur eine einzige Linie im Spektrun. Dies wies darauf hin, daß alle 60 Kohlenstoffatome äquivalent sind, das heißt, daß sie die gleiche chemische Umgebung besitzen. C_{60} hatte also in der Tat eine hochsymmetrische Struktur. Bei C_{70} zeigten sich dagegen 5 Linien im NMR-Spektrum. Dies sprach für die geringere Symmetrie

des "Rugbyball"-förmigen Moleküls [9]. Auch die Untersuchungen mittels Ramanspektroskopie zeigten genau die Molekülschwingungen, die man für das hochsymmetrische Fußball-Molekül erwartete [10]. Letztendlich bestätigt wurde die in Abbildung 1 gezeigte Fußball-Struktur dann durch Röntgenstrukturanalyse [11]. Damit wurde der Beweis erbracht, daß es sich tatsächlich um eine neue Form des Kohlenstoffs handelt.

Bis zum Jahre 1990 waren nur zwei Modifikationen des reinen Kohlenstoffs bekannt: Graphit und Diamant. Durch die Arbeiten von Krätschmer et al. wurde diesen eine weitere Form hinzugefügt – die Fullerene. Denn auch C_{70} und einige andere höhere Fullerene sind heute in makroskopischen Mengen verfügbar. In der Zwischenzeit hat sich aber herausgestellt, daß es auch natürliche Vorkommen von C_{60} auf der Erde gibt. Zur Zeit sind zwei fullerenhaltige Minerale bekannt: Fulgurit [12] und Shungit [13].

Nachdem das Verfahren zur Herstellung makroskopischer Mengen von C_{60} bekannt geworden war, setzte eine umfangreiche Forschungstätigkeit an den Fullerenen ein, deren Ziel nicht nur die Aufklärung der Struktur des Moleküls war. Neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften der reinen Fullerene gehört das Interesse auch der Wechselwirkung dieser Materialien mit anderen Substanzen. Dabei zeigte sich, daß die Fulleren-Chemie sich in zwei Bereiche unterteilen läßt – die der Außenhaut (exohedrale Chemie) und die im Molekül-Innenraum (endohedrale Chemie). C_{60} hat z.B. einen freien Innenraum von etwa 0,4 nm Durchmesser, in den man – ebenso wie bei den größeren Fullerenen – einzelne Fremdatome, Ionen oder Moleküle einschließen oder chemisch binden kann. Diese Substanzklasse ist dabei so ungewöhnlich, daß zu ihrer Bezeichnung eine neue Nomenklatur geschaffen wurde. Man hat dafür das Formelzeichen "@" eingeführt. So kennzeichnet $La@C_{82}$ z.B. Lanthan, eingeschlossen in C_{82}. Dieses ist auch die erste endohedrale Verbindung, die in makroskopischen Mengen hergestellt werden konnte [14]. Insgesamt ist die Produktion von endohedralen Fullerenen aber sehr mühsam, und es sind erst wenige Vertreter dieser Stoffklasse bekannt.

Aber auch die Untersuchung der Wechselwirkung von Fulleren-Filmen mit anderen Substanzen führte zu interessanten Ergebnissen. Filme aus reinem C_{60} sind gute Isolatoren, aber nach einer Dotierung mit Alkaliatomen werden sie leitfähig [15]. Den geringsten spezifischen Widerstand zeigen dabei Verbindungen der Form A_3C_{60}. Diese zeichnen sich noch durch eine weitere Besonderheit aus – sie erwiesen sich nämlich als supraleitend. Für die Verbindung $RbCs_2C_{60}$ wurde eine Sprungtemperatur von $T_c = 33$ K gemessen [16]. Dies stellt die bis jetzt höchste gemessene Übergangstemperatur bei einem molekularen Supraleiter dar.

Für alle diese herausragenden Eigenschaften der Fulleren ist grundsätzlich die elektronische Struktur der Moleküle und des Festkörpers verantwortlich. Für ein tieferes Verständnis dieser Effekte ist es also unumgänglich, diese Struktur aufzuklären. An den Fulleren-Festkörpern sind bereits umfangreiche Studien durchgeführt worden, auf die in den folgenden Kapiteln an den entsprechenden Stellen hingewiesen wird. Experimente, die dagegen die elektronische Struktur der freien Moleküle zum Thema haben, sind bis

jetzt wesentlich weniger durchgeführt worden. Das Problem bei diesen Untersuchungen liegt in der geringen Materialdichte, die man von den Fullerenen in der Gasphase erzeugen kann. Aus diesem Grund benötigt man "Lichtquellen", die einen hohen Photonenfluß liefern, und war deshalb auf den Einsatz von Lasern und hochentwickelten He-Lampen beschränkt. Diese sind aber in ihrer Photonenenergie und vor allem in ihrer Durchstimmbarkeit sehr beschränkt. Synchrotronstrahlungsexperimente, wie sie an den Fulleren-Festkörpern durchgeführt wurden, sind aufgrund der geringen Photonenflüsse der im entsprechenden Energiebereich existierenden Strahlrohre problematisch. Durch zwei neue Undulator-Strahlrohre am Hamburger-Synchrotronstrahlungslabor und an der National Synchrotron Light Source, die 1991 und 1993 in Betrieb gingen, waren solche Experimente zum ersten Mal in einem realistischen Zeitrahmen durchführbar. Mit diesen beiden Strahlungsquellen war es möglich, umfangreiche Untersuchungen an molekularem C_{60} und C_{70} im Bereich von 30 – 800 eV Photonenenergie durchzuführen. Diese, von uns zum ersten Mal realisierten Experimente, werden in den Kapiteln 4 (C_{60}) und 5 (C_{70}) vorgestellt.

Neben diesen Experimenten, bei denen primär die elektronischen Eigenschaften von C_{60} und C_{70} in der Gasphase untersucht wurden – also die Moleküle ohne den Einfluß von benachbarten Molekülen –, interessierte uns auch explizit die Wechselwirkung von C_{60} mit anderen Materialien. Dazu untersuchten wir C_{60} auf GaAs(110)-Oberflächen, um den Einfluß des Substrates auf die elektronischen Eigenschaften der deponierten C_{60}-Filme zu bestimmen und dessen Eignung für weitere Depositionsexperimente. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 6 besprochen. Abgeschlossen werden unsere Untersuchungen mit Experimenten, die an Eisendeckschichten auf C_{60}-Filmen durchgeführt wurden. Dabei haben wir die Schichtdickenabhängigkeit der Wechselwirkung von Eisen auf C_{60} untersucht. Dies ist das Thema von Kapitel 7.

Die spektroskopischen Techniken, die bei den Experimenten benutzt wurden, sowie eine Beschreibung der Versuchsaufbauten erfolgt zu allererst in den Kapiteln 1 und 2.

2 Theoretische Betrachtungen zur Photoemission

Die erste Beobachtung des photoelektrischen Effekts geht zurück auf das Jahr 1887. Damals erkannte H. Hertz [17], daß ein Funke zwischen zwei Elektroden einfacher zu beobachten war, wenn die negative Elektrode mit ultravioletter Strahlung beleuchtet wurde. Nach der Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thompson [18] im Jahre 1897 konnten er und P. Lenard [19] zwei Jahre später zeigen, daß dieser Effekt auf die Emission von Elektronen durch das Elektrodenmaterial unter dem Einfluß von UV-Licht herrührt. Weitere Untersuchungen des photoelektrischen Effekts zeigten, daß die kinetische Energie der emittierten Elektronen E_{kin} unabhängig von der Intensität des Lichts I_L war, im Gegensatz zur Anzahl der Elektronen I_E

$$E_{kin} \not\sim I_L, \qquad I_E \sim I_L.$$

Dies war im Rahmen der klassischen Elektrodynamik nicht erklärbar. Erst im Jahre 1905 gelang A. Einstein [20] die Erklärung des Photoeffekts als ein Quantenphänomen. Er postulierte die Existenz von Photonen mit der diskreten Energie $h\nu$. Damit konnte man den photoelektrischen Effekt durch folgende Gleichung beschreiben

$$E_{kin} = h\nu - E_A.$$

E_A ist dabei die Austrittsarbeit der Probe. Für diese Arbeiten wurde er 1921 mit dem Nobel-Preis geehrt.

Heutzutage ist die Charakterisierung der beim Photoemissionsprozeß emittierten Elektronen (= Photoelektronenspektroskopie) eine Standardmethode, die auch außerhalb der Physik zur Anwendung kommt. Man verwendet sie zur Charakterisierung von Oberflächen, zur Analyse von Festkörpern, Gasen und Flüssigkeiten oder ganz allgemein zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der Materie.

2.1 Vergleich der verschiedenen Emissionsprozesse

Bei der Photoemission aus einem Atom kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen einem Photon und einem Elektron [21]. Das eingestrahlte Photon wird dabei von dem Elektron absorbiert. Das Elektron wird in diesem Prozeß von einem Anfangszustand in einen energetisch höher liegenden Endzustand angehoben. Dieser Endzustand kann ein unbesetzter Zustand sein oder aber im Kontinuum liegen. Nimmt man ein Photoelektronenspektrum auf, das heißt, sortiert man die Elektronen nach ihrer kinetischen Energie E_{kin}, so ist die energetische Lage der Linien im Spektrum durch die Orbital-Energien des Atoms gegeben, bzw. durch das Bänderschema des Festkörpers.

Die Intensität, mit der die Linien im Spektrum erscheinen, wird von mehreren Faktoren beeinflußt:

1. von der Zustandsdichte der besetzten bzw. unbesetzten Zustände,

2. von dem Ionisationswirkungsquerschnitt, der abhängig von der Photonenenergie ist bzw. von der Übergangswahrscheinlichkeit für die Anregung von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand (dabei spielen Auswahlregeln eine wichtige Rolle),

3. von experimentellen Einflüssen wie Nachweiswahrscheinlichkeiten etc.

Um ein Photoelektronenspektrum zu interpretieren ist es also notwendig, den Photoionisationsprozeß, der das Photoelektron verursacht, zu verstehen. Im folgenden werden die verschiedenen spektroskopischen Methoden vorgestellt, mit der die Fullerene sowie die Fulleren-Metall-Schichten untersucht wurden, und die in der späteren Diskussion der Ergebnisse zur Sprache kommen.

Bestrahlt man ein System mit Photonen der Energie $h\nu$, so können Elektronen, deren Bindungsenergie E_B kleiner als die Photonenenergie ist, ins Kontinuum angehoben werden. Für ein Atom A kommt es zu einem Prozeß der Form

$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-.$$

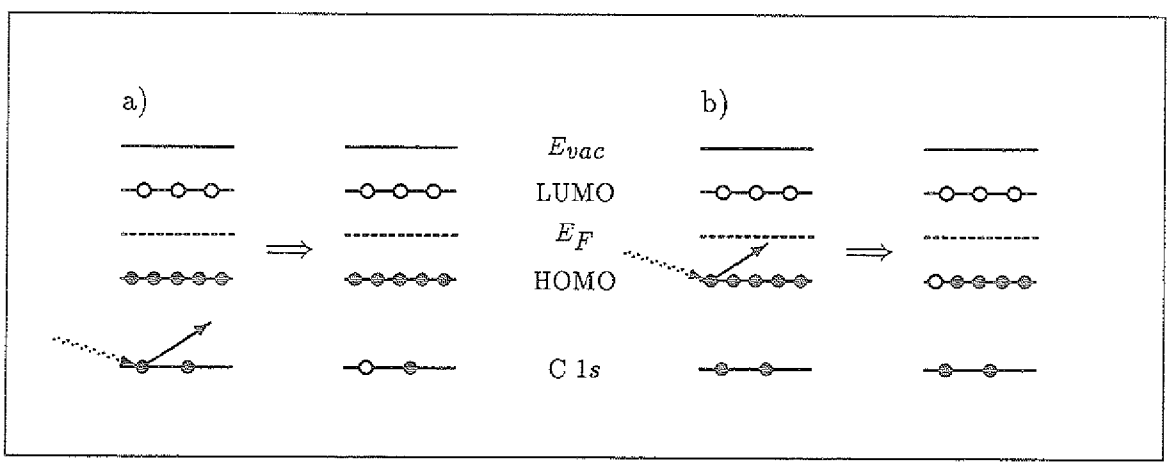


Abbildung 2: *Schematische Darstellung der direkten Photoemission aus einem Rumpfzustand a) (XPS) und einem Valenzzustand b) (UPS).*

Bei der direkten Photoemission handelt es sich also um eine Ein-Teilchen-Anregung mit einem einfach-ionischen Endzustand. Bei der direkten Photoemission unterscheidet man noch einmal zwischen der Emission aus einem Rumpfzustand oder aus einem Valenzorbital. Beide unterscheiden sich nur durch die Bindungsenergie der involvierten Elektronen. Die Innerschalen-Spektroskopie bezeichnet man als XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy), da zur Anregung dieser Zustände Photonen aus dem Röntgen- oder weichen Röntgenbereich nötig sind. Die Spektroskopie der Valenzbänder wird mit

UPS bezeichnet (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy), da zur Untersuchung dieser Zustände Photonen aus dem Ultraviolett- bzw. Vakuum-Ultraviolett-Bereich nötig sind. Beide Prozesse sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Bei der Photoemission kommt es aber auch zu Wechselwirkungen des angeregten Elektrons mit weiteren Elektronen des Systems. Diese Korrelations-Effekte führen zur Anregung eines zusätzlichen Elektrons innerhalb des Systems. Der Endzustand des zweiten angeregten Elektrons kann ein unbesetzter Zustand sein ("shake-up") oder ebenfalls im Kontinuum liegen ("shake-off")

$$\begin{aligned} A + h\nu &\rightarrow A^{+*} + e^-, \\ A + h\nu &\rightarrow A^{++} + 2e^-. \end{aligned}$$

Solche "shake-up"-Zustände zeigen sich im Spektrum durch zusätzliche Linien auf der niederenergetischen Seite neben dem eigentlichen direkten Photoemissionspeak. Die "shake-off"-Zustände haben dagegen eine kontinuierliche Energieverteilung und führen zu einer Verstärkung des Untergrunds im Spektrum. In Abbildung 3 sind diese Prozesse zur Verdeutlichung schematisch dargestellt.

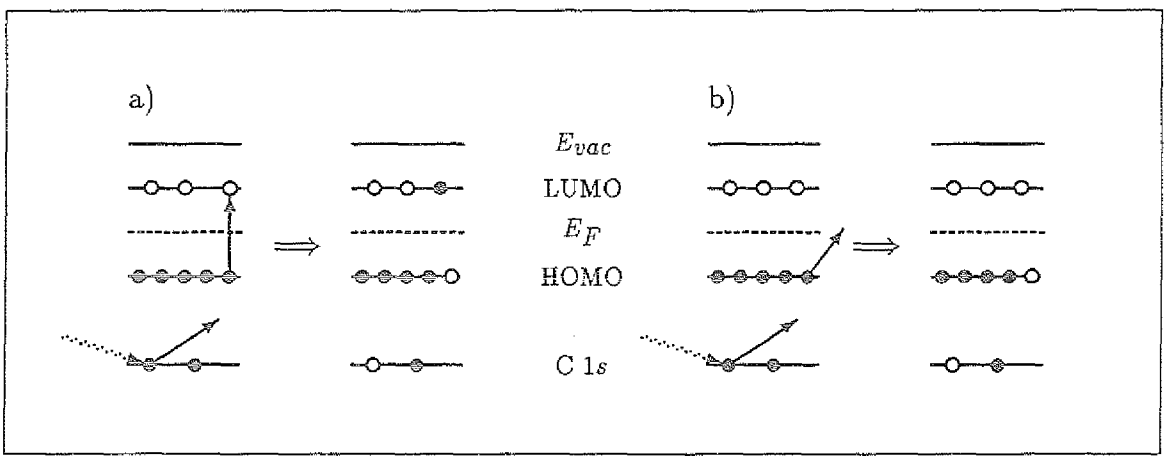


Abbildung 3: *Schematische Darstellung eines "shake-up"-Prozesses a) und eines "shake-off"-Prozesses b) nach einer Innerschalen-Ionisation.*

Im Festkörper sind neben diesen diskreten "shake"-Anregungen auch kollektive Elektronen-Anregungen möglich. Man spricht dann von einer Plasmonen-Anregung. Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit weiteren Elektronen des Systems. Als Folge davon kann das gesamte Plasma der Valenzelektronen zu Schwingungen angeregt werden

$$A + h\nu \rightarrow A^{+*} + e^-.$$

Die Frequenz der Schwingungen ist dabei materialspezifisch und benötigt daher ebenso wie die "shake-up"-Prozesse eine charakteristische Energie zur Anregung. Die Plasmonen-Peaks liegen ebenfalls auf der niederenergetischen Seite der Primäranregung. Dabei

kann es sich um sehr breite Strukturen im Spektrum handeln, je nachdem, wie viele Oberschwingungen angeregt werden und wie dicht sie beieinanderliegen.

Eine weitere wichtige Untersuchungsmethode ist die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES). Nach der Anregung eines Innerschalen-Elektrons ins Kontinuum befindet sich das System in einem energetisch instabilen Zustand. Aus diesem kann es über einen Auger-Prozeß unter Emission eines Elektrons in einen zweifach-ionischen Endzustand zerfallen

$$\begin{aligned} A + h\nu &\rightarrow A^{+*} + e^-, \\ A^{+*} &\rightarrow A^{++} + e^-. \end{aligned}$$

Das Atom relaxiert unter Umordnung der Elektronenhülle. Das Innerschalen-Loch wird aufgefüllt durch den Übergang eines Elektrons aus einem energetisch höher liegenden Zustand. Die dabei frei werdende Bindungsenergie wird auf ein weiteres Elektron übertragen. Diese zusätzliche Energie wirkt wie die Anregung durch ein Photon und führt zur Anhebung des Elektrons ins Kontinuum. Allerdings gelten bei diesem Übergang andere Auswahlregeln, die insgesamt weniger restriktiv sind. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ist nur durch die Bindungsenergien der beim Auger-Zerfall beteiligten Zustände gegeben und insbesondere unabhängig von der Energie des Photons, das zur primären Innerschalen-Ionisation führte. Abbildung 4 verdeutlicht diesen Vorgang schematisch.

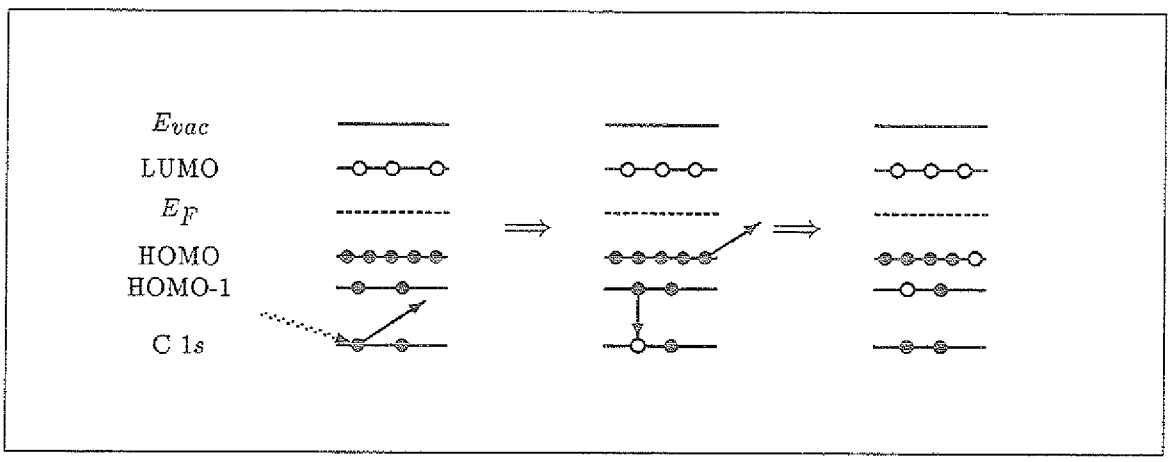


Abbildung 4: *Schematische Darstellung eines Auger-Prozesses nach der Photoemission eines Innerschalen-Elektrons und dem daran anschließenden Zerfall des Lochzustandes.*

Im Spektrum erscheinen also die Auger-Elektronen immer bei einer für das System charakteristischen kinetischen Energie. Diese variiert nicht mit der Photonenenergie, solange diese weit genug oberhalb der Schwelle für die Innerschalen-Photoionisation liegt. Ist die kinetische Energie des Photoelektrons hoch, so daß es nicht zu einer Wechselwirkung mit dem emittierten Auger-Elektron kommt (PCI-Effekt), so können

Photoionisation und nachfolgender Auger-Zerfall als unabhängige Prozesse behandelt werden.

Der mit dem Auger-Prozeß konkurrierende Fluoreszenz-Zerfall erfolgt im Falle des Kohlenstoffatoms mit einer weitaus geringeren Wahrscheinlichkeit ($< 1\%$) und wird deshalb im folgenden nicht weiter betrachtet.

Ein Auger-Zerfall findet aber auch nach einer Anregung eines Innerschalen-Elektrons in einen unbesetzten Zustand statt. Dieser Zerfall wird wegen des resonant erzeugten Anfangszustands auch "resonanter Auger-Prozeß" genannt

$$\begin{aligned} A + h\nu &\rightarrow A^*, \\ A^* &\rightarrow A^+ + e^-. \end{aligned}$$

Im Hinblick darauf, daß der Endzustand einfach-ionisch ist und prinzipiell auch über einen direkten Photoionisationsprozeß erreicht werden kann, ist weiterhin die Bezeichnung "Autoionisation" oder "resonante Photoemission" gebräuchlich. Die Spektroskopie der während des resonanten Auger-Prozesses emittierten Auger-Elektronen wird als Zerfalls-Spektroskopie (oder englisch: De-Excitation-Spectroscopy, DES) [22] bezeichnet.

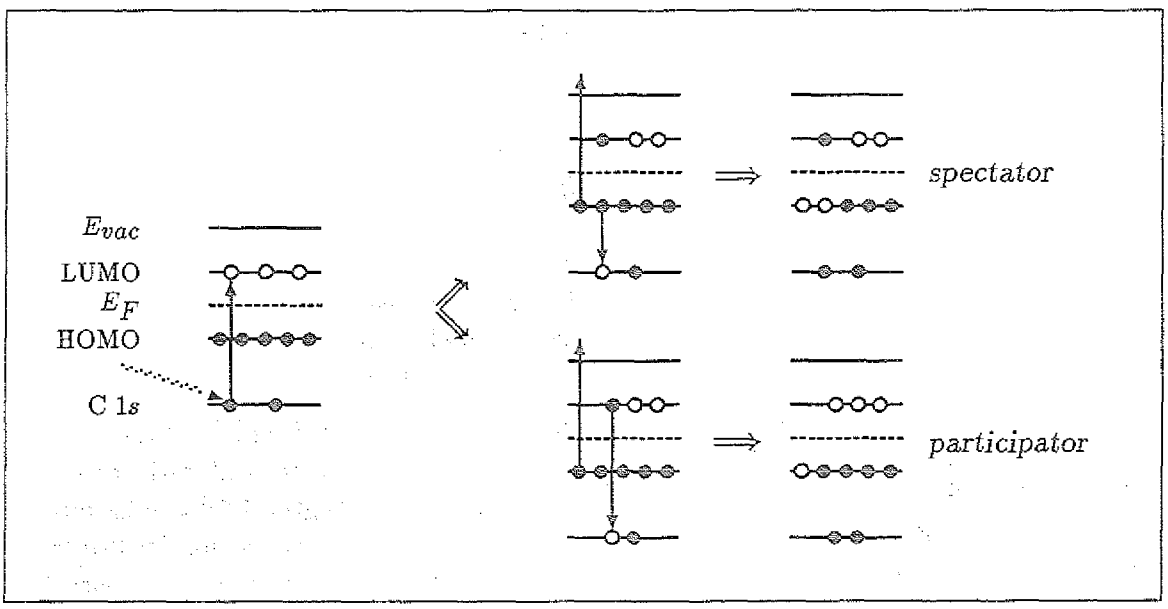


Abbildung 5: *Schematische Darstellung der Zerfallskanäle nach Anregung eines Innerschalen-Elektrons in einen unbesetzten Zustand. Im oberen Teil der Abbildung ist ein "spectator"-Zerfall des Lochzustandes gezeigt und im unteren Teil ein "participator"-Zerfall.*

Der Zerfall des Zustands unterscheidet sich allerdings vom normalen Auger-Zerfall, es existieren im Atom zwei konkurrierende Prozesse:

- Das in einen unbesetzten Zustand angehobene Elektron nimmt am Zerfall des Lochzustandes nicht teil. Dieses bezeichnet man als "spectator"-Prozeß.
- Das angeregte Elektron nimmt selber am Zerfall des Lochzustandes teil. Dieses bezeichnet man als "participator"-Prozeß.

Abbildung 5 zeigt beide Zerfallsarten nebeneinander. In einem DES-Spektrum sind beide Zerfallskanäle identifizierbar. Der "spectator"-Zerfall ist sehr ähnlich zum normalen Auger-Zerfall. Die Anwesenheit des "spectator"-Elektrons beeinflußt die Matrix-Elemente beim Zerfall des Lochzustandes nur geringfügig. Man kann also annähernd die gleiche Struktur und Intensitätsverteilung der Linien wie im normalen Auger-Spektrum des analogen Lochzustandes annehmen. Allerdings muß die zusätzliche Abschirmung (screening) der Kernladung durch das "spectator"-Elektron berücksichtigt werden, welche zu einer Erhöhung der kinetischen Energie des emittierten Elektrons führt. In einem experimentell gemessenen DES-Spektrum läßt sich ein "spectator"-Zerfall also primär durch eine relative Verschiebung des Spektrums gegenüber einem normalen Auger-Spektrum identifizieren.

Beim "participator"-Zerfall ist das angeregte Elektron selber am Zerfall des Lochzustandes beteiligt. Dieser Zerfall führt in dieselben Endzustände wie eine direkte Valenzbandphotoionisation, so daß beide Prozesse prinzipiell ununterscheidbar werden. Ein "participator"-Zerfall äußert sich also in einer Änderung des Wirkungsquerschnitts für die Valenzbandphotoionisation. In einem aufgenommenen Spektrum identifiziert man einen "participator"-Zerfall durch Vergleich mit einem Valenzbandspektrum, das bei einer Energie aufgenommen wird, die nicht zu einem resonanten Auger-Prozeß führt. Unter der Annahme, daß sich so weit über der Ionisationsschwelle die Wirkungsquerschnitte für die direkte Valenzbandphotoionisation nicht ändern, kann man durch direkten Vergleich den "participator"-Anteil im Zerfallsspektrum bestimmen.

Für den Festkörper gilt das gerade Gesagte allerdings normalerweise nicht. Valenz- und Leitungsbänder sind dort fast immer delokalisiert. Dies führt dazu, daß zwischen den DES- und AES-Spektren kein Unterschied besteht, da die angeregten Elektronen direkt in den Festkörper delokalisieren. Nur für den Fall, daß die Wechselwirkung der Bauteile des Festkörpers untereinander schwach ist und die Valenz- und Leitungsbandzustände hinreichend lokalisiert sind, kann man auch beim Festkörper "participator"-Übergänge beobachten. Die experimentelle Anwendung der Zerfalls-Spektroskopie liegt also in der Möglichkeit, die Lokalisierung bzw. Delokalisierung der unbesetzten Zustände eines Systems zu untersuchen.

Grundvoraussetzung für die Zerfalls-Spektroskopie ist die Anregung eines Innerschalen-Elektrons in einen unbesetzten Zustand. Die energetische Lage der unbesetzten Zustände und damit die Photonenenergie $h\nu$ für den resonanten Übergang sind bei neuen Materialien im allgemeinen nicht bekannt. Mittels der Nahkantenspektroskopie (Englisch:

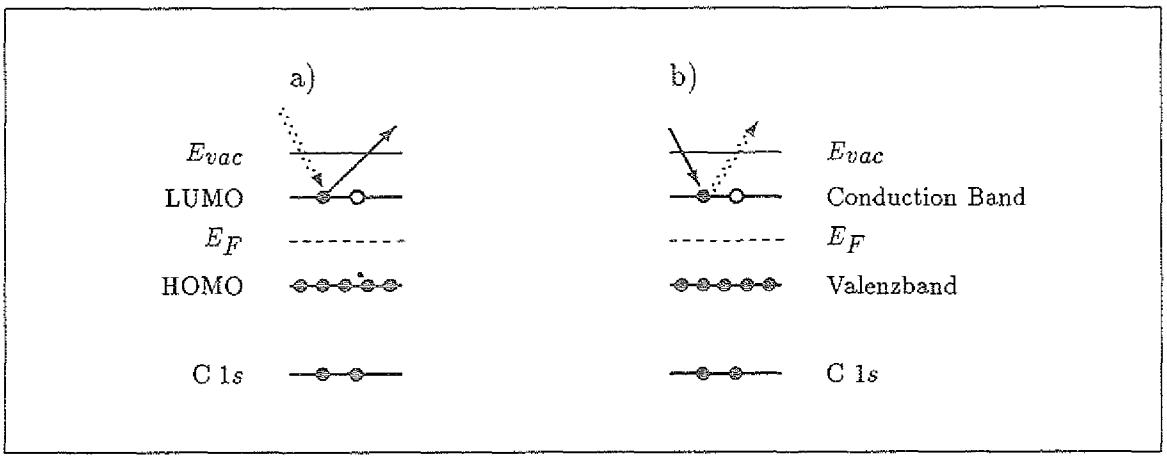


Abbildung 6: *Schematische Darstellung eines Electron-Detachment-Prozesses an einem isolierten Atom oder Molekül a) und der inversen Photoemission beim Festkörper b).*

Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure, NEXAFS, oder X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy, XANES) ist man in der Lage, die unbesetzten Zustände zu untersuchen. Im Gegensatz zu den bis jetzt besprochenen Methoden, bei denen Photonen einer festen Energie zur Anwendung kommen und die emittierten Elektronen energieanalysiert werden, wird bei der Nahkantenspektroskopie die Photonenenergie variiert und die gesamte Elektronenausbeute gemessen. Da die Elektronenausbeute proportional zum Absorptionskoeffizienten ist [23] und damit in erster Näherung auch zur Zustandsdichte, erhält man eine direkte Information über die unbesetzten Zustände, wie man sie für die Zerfalls-Spektroskopie benötigt.

Die bis hierhin beschriebenen spektroskopischen Methoden wurden alle zur Untersuchung der elektronischen Struktur der Fullerene und Fulleren-Metall-Schichten herangezogen. In die Auswertung dieser Ergebnisse fließen aber auch Informationen ein, die mittels zwei weiterer spektroskopischer Untersuchungsmethoden gewonnen wurden. Beide Methoden erlauben ebenfalls Rückschlüsse auf die unbesetzten Zustände des Systems. Bei den bis jetzt vorgestellten Methoden ist der Anfangszustand des Systems identisch mit dem neutralen Grundzustand. Man kann direkte Photoemission natürlich auch an Systemen studieren, die sich nicht im neutralen Grundzustand befinden. Betrachtet man als Anfangszustand ein einfach-negativ geladenes Atom mit einem zusätzlichen Elektron in einem der unbesetzten Zustände, so kann man durch Photoemission dieses Elektrons dessen Bindungsenergie bestimmen

$$A^- + h\nu \rightarrow A + e^-.$$

Die Ergebnisse, die man mit dieser als Electron-Detachment bezeichneten Spektroskopie über die energetische Lage der unbesetzten Zustände erhält, sind nicht identisch mit denen der Nahkantenspektroskopie. Bei der Nahkantenspektroskopie werden die unbesetzten Zustände in Anwesenheit eines Rumpfloches untersucht. Dabei kommt es

zu einer Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem zusätzlichen Elektron im normalerweise unbesetzten Zustand und dem Rumpfloch. Diese Wechselwirkung führt zu einer Erhöhung der Bindungsenergie des unbesetzten Zustands und wird als exzitonische Bindungsenergie bezeichnet. Ein Nachteil beim Electron-Detachment liegt darin, daß das untersuchte System in der Gasphase vorliegen muß, also auf isolierte Atome oder Moleküle beschränkt ist. Der Grund dafür ist, daß es im Festkörper keine isolierten negativen Ladungen in unbesetzten Zuständen geben kann.

Zum Electron-Detachment analoge Ergebnisse beim Festkörper erhält man durch inverse Photoemission (IPES). Bei dieser Methode bringt man von außen, also von oberhalb des Vakuumniveaus, ein Elektron in einen der unbesetzten Zustände. Die dabei überschüssige Bindungsenergie wird als Photon abgestrahlt (inverse Photoemission)

$$A + e^- \rightarrow A^- + h\nu.$$

In Abbildung 6 sind Electron-Detachment und inverse Photoemission nebeneinander dargestellt. Wie diese Abbildung verdeutlicht, ist die inverse Photoemission der zum Electron-Detachment zeitlich inverse Prozeß. Man erhält daher durch die Analyse der Energieverteilung der vom Festkörper emittierten Photonen die gleiche Information wie beim Electron-Detachment in der Gasphase.

3 Experimentelle Details

In diesem Abschnitt werden die beiden Versuchsaufbauten beschrieben, mit denen die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, gemessen wurden. Angefangen wird mit dem Versuchsaufbau für die Synchrotronstrahlungsexperimente an festem und gasförmigem C_{60} und C_{70}, mit dem die in den Kapiteln 4 und 5 besprochenen Spektren gemessen worden sind. Daran anschließend wird die XPS-Anlage beschrieben, mit der die Untersuchungen an den C_{60}-Schichten und Eisen/C_{60}-Schichten durchgeführt wurden, die in den Kapiteln 6 und 7 diskutiert werden.

Die Fullerene, die bei diesen Experimenten verwendet wurden, stammen aus verschiedenen Quellen. Aus eigener Herstellung nach dem Huffmann-Krätschmer-Verfahren [8] und von der AG Krätschmer des Max-Planck-Institut in Heidelberg erhielten wir C_{60}/C_{70}-Gemische, mit denen erste Tests durchgeführt wurden. Durch chromatographische Trennung dieser Gemische und von der AG Schlögel der Universität Frankfurt erhielten wir reines C_{60}. Reines C_{70} wurde bei der Firma Hoechst gekauft.

3.1 Die Synchrotronstrahlungsexperimente

Für die Experimente an C_{60} und C_{70} war es notwendig, eine Lichtquelle zur Verfügung zu haben, die in einem Bereich von etwa $h\nu = 30$ eV bis hin zu etwa $h\nu = 800$ eV kontinuierlich durchstimmbar ist. Diese Eigenschaft besitzt zur Zeit nur Licht, das von Synchrotronstrahlungsquellen emittiert wird. Wegen der geringen Teilchendichte, die bei den Experimenten an gasförmigem C_{60} und C_{70} vorlag, war ein hoher Photonenfluß bei gleichzeitig gutem Auflösungsvermögen notwendig, um die Untersuchungen durchführen zu können. Beide Voraussetzungen werden zur Zeit ideal von zwei Undulatorstrahlrohren erfüllt. Erstens vom Strahlrohr X1B der National Synchrotron Light Source (NSLS) vom Brookhaven National Laboratory (BNL) und zweitens vom Strahlrohr BW3 des Hamburger Synchrotronstrahlung Labors (Hasylab). Auf die physikalischen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung und der Synchrotronstrahlungsquellen werde ich im folgenden nicht eingehen. Zu diesem Thema existieren ausgezeichnete Standardwerke, auf die an dieser Stelle verwiesen sei [24] [25] [26].

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde der Versuchsaufbau an das jeweilige Strahlrohr angeflanscht. Der Versuchsaufbau bestand aus zwei hintereinandermontierten Rezipienten. In der – vom Strahlrohr gesehen – letzten Kammer wurde das eigentliche Experiment durchgeführt. Zwischen dieser Experimentierkammer und dem Strahlrohr benötigte man zusätzlich eine differentielle Pumpstufe, um das Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) im Strahlrohr vom Hoch-Vakuum (HV) in der Experimentierkammer zu trennen. Während der Experimente konnte man mit dieser Anordnung, bei einem Druck von ca. $10^{-7} - 10^{-6}$ mbar in der Experimentierkammer, im Strahlrohr ein Vakuum von etwa $10^{-10} - 10^{-9}$ mbar halten. Innerhalb der differentiellen Pumpstufe wurde dann ein Wert von ca. $10^{-9} - 10^{-8}$ mbar gemessen.

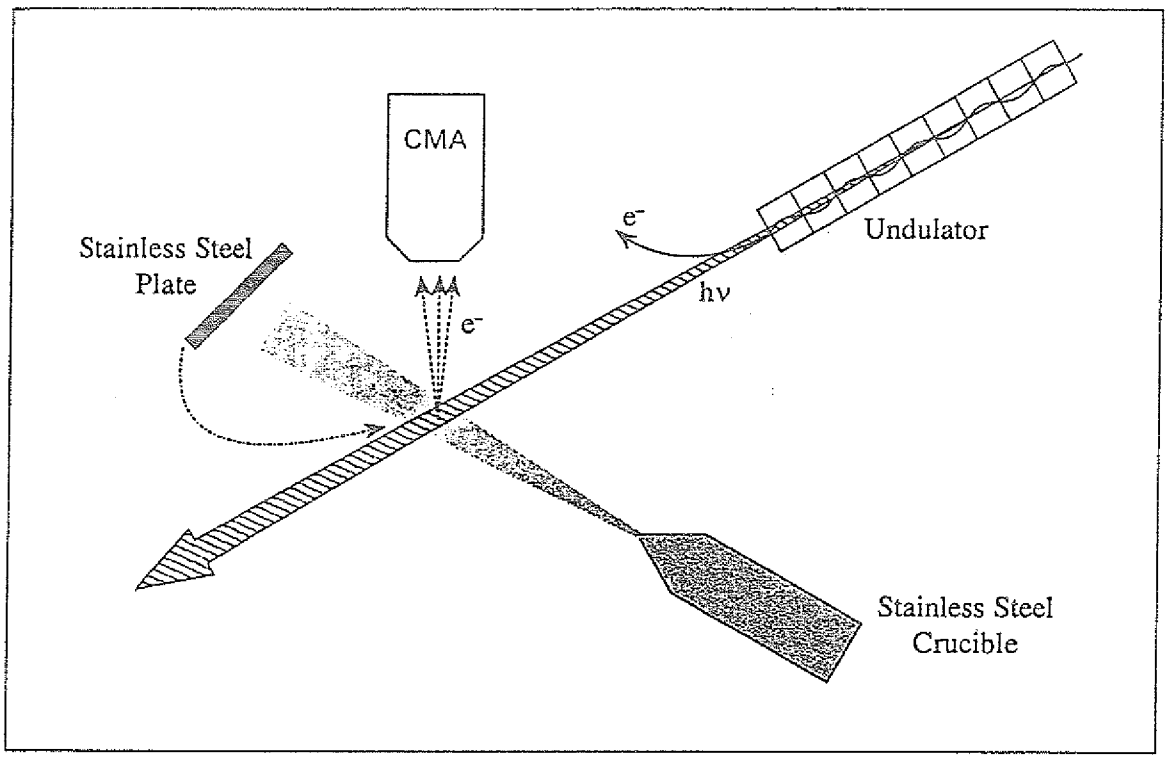


Abbildung 7: *Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus, der bei den Synchrotronstrahlungsexperimenten benutzt wurde.*

Abbildung 7 zeigt schematisch den Versuchsaufbau, der an beiden Strahlrohren der gleiche war. Innerhalb der Experimentierkammer befindet sich oberhalb des Photonenstrahls der Elektronenanalysator. Senkrecht zum Photonenstrahl und zur Analysatorachse ist die Verdampfungseinheit montiert. Die in diesem Ofen verdampften Materialien driften in den Photonenstrahl, werden dort ionisiert und die emittierten Photoelektronen werden dann im Analysator energiesepariert.

Bei diesem Elektronen-Spektrometer handelt es sich um einen kommerziellen zweistufigen Zylinderspiegel-Analysator (englisch: Cylindrical-Mirror-Analyser, CMA) der Firma Phi (Modell 255-G). Das Auflösungsvermögen des CMA wird vom Hersteller mit 2% der eingestellten Transfer-Energie (englisch: Pass-Energy E_P) der Elektronen angegeben. Bei den Messungen an den Fullerenen wurden für die Pass-Energie verschiedene Einstellungen im Bereich von $E_P = 30 - 400$ eV verwendet. Bei der Diskussion der aufgenommenen Spektren in den folgenden Kapiteln ist jeweils das eingestellte Auflösungsvermögen des CMA für die gezeigten Messungen mit angegeben.

Damit diese Messungen an den gasförmigen Fullerenen durchgeführt werden konnten, wurde der Ofen so nah wie möglich am Photonenstrahl plaziert, um eine möglichst hohe Teilchendichte, die proportional zu $1/r^2$ abnimmt, zu erhalten. Durch Aufnahme von Valenzbandspektren wurde überprüft, ob der Ofen eventuell selber in den Pho-

tonenstrahl eintauchte und die Messungen verfälschte. Dem Ofen gegenüber war eine Düsennadel montiert, mit der von außen definiert Gas in die Experimentierkammer eingelassen werden konnte [27]. Damit war es möglich, den CMA und die Photonenenergie mit CO oder CO_2 zu eichen. Die Photonenenergie wurde über die C1$s \rightarrow \pi^*$-Resonanz (CO_2: 290,7 eV [28]; CO: 287,3 eV [29]) geeicht und der CMA über das Ionisationspotential des C1s-Niveaus (CO_2: 297,65 $\pm$ 0,01 eV [30]; CO: 296,1 eV [31]). An der Düsennadel war zusätzlich ein Edelstahl-Blech montiert. Auf diesem Blech wurde während der Gasphasen-Experimente der Fulleren-Dampf deponiert. Direkt nach diesen Messungen wurde der Ofen zurückgezogen und das Edelstahl-Blech mit den deponierten Fullerenen in den Photonenstrahl gefahren. Durch diese Versuchsanordnung war ein in-situ Vergleich der elektronischen Struktur zwischen Festkörper und Gasphase möglich. Direkt im Anschluß an die Fulleren-Experimente wurden dann der Analysator und die Photonenenergie bei gleicher Einstellung des Experimentes mit Hilfe der Düsennadel geeicht. Damit war man in der Lage, Gasphase und Festkörper nicht nur relativ zueinander zu vergleichen, sondern konnte auch absolute Zahlen bestimmen.

Problematisch bei den Untersuchungen an den Fullerenen war das relativ schlechte Vakuum innerhalb der Experimentierkammer. Dies führte bei den Messungen an den deponierten Fullerenen zu einer Kontaminierung der Oberfläche der Fulleren-Schicht. Um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch diesen Effekt auszuschließen, wurde der Verdampfungsofen während der Festkörpermessungen weiterbetrieben. Durch das kontinuierliche Aufdampfen der Fullerene wurde permanent eine saubere Oberfläche präpariert. Während der Messungen konnte durch diese Maßnahme zu keinem Zeitpunkt ein Hinweis gefunden werden, der auf eine Verschmutzung der Oberfläche hingedeutet hätte.

Der Hintergrunddruck in der Experimentierkammer wirkte sich ebenfalls auf die Gasphasenmessungen aus. Wie in Kapitel 2 erläutert, werden bei XANES-Messungen alle Photoelektronen vom Analysator detektiert, die bei einer bestimmten Photonenenergie emittiert werden. In diesem Falle war die Aufnahme von XANES-Spektren in diesem Modus nicht möglich, da die Fulleren-Spektren von Restgasspektren überlagert waren. Um dieses Problem zu umgehen, wurde bei den XANES-Messungen an molekularen Fullerenen der CMA so betrieben, daß nur Elektronen aus dem Auger-Zerfall des C1s-Rumpflochs für die Spektren akkumuliert wurden. Damit war es möglich, die Fulleren-Spektren aus den Restgasspektren herauszufiltern.

Bei den deponierten Fulleren-Schichten tritt dieser Effekt, bedingt durch die hohe Teilchendichte des Festkörpers im Vergleich zur Gasphase, nicht auf. Durch Aufnahme und Vergleich von XANES-Festkörperspektren in beiden Meßmoden wurde überprüft, daß die unterschiedliche Vorgehensweise keinen Einfluß auf die gemessenen Spektren hat.

3.1.1 Die Verdampfungseinheit

Bei der Planung und Konstruktion des Fulleren-Verdampfers mußten einige experimentelle Bedingungen beachtet werden.

- Um die Experimente an den gasförmigen Fullerenen durchführen zu können war es erforderlich, für diese einen Partialdruck von mindestens 10^{-4} mbar zu erreichen. Das bedeutete, daß der Ofen mit Reserve etwa eine Temperatur von 1200 K erreichen sollte.

- Das Quellvolumen des CMA befindet sich 10 mm unterhalb dessen Eintrittsöffnung. Damit ist dessen Abstand zum Photonenstrahl fest definiert. Da der Ofen selber so nah wie möglich am Photonenstrahl positioniert sein muß, sitzt dieser direkt unterhalb des CMA. Um diesen nicht durch die hohe Ofentemperatur zu schädigen, mußte der Verdampfer mit einem wassergekühlten Hitzeschild versehen werden. Damit zwischen Ofen und CMA noch Platz zum justieren zur Verfügung stand, durfte der Ofen mit Hitzeschild höchstens einen Radius von 9 mm haben.

- Da der Ofen direkt am Ionisationsgebiet positioniert ist, muß dieser auf dem gleichen Potential wie der CMA liegen. Ein Elektronenstoß-Verdampfer schied damit aus.

Abbildung 8 zeigt den Ofen, wie er für die Experimente realisiert wurde. Geheizt wurde er über ein kommerzielles Thermocoaxialkabel der Firma Philips (SEI 10/50), da sich nur damit ein solch kompakter Ofen aufbauen läßt. Als Ofenkörper wurde Edelstahl gewählt. In den Edelstahl-Körper wurde von außen eine Nut gefräst, in der das Thermocoaxialkabel bifilar verstemmt wurde. Die bifilare Montage des Thermocoaxialkabels war notwendig um zu verhindern, daß der Ofen als Spule wirkte und damit insbesondere die Valenzbandmessungen beeinflußte. Zusätzlich war das Thermocoaxialkabel mit einem Nickel-Basis-Lot hart verlötet, um eine optimale thermische Ankopplung an den Edelstahl-Körper zu erzielen.

Da der Ofen auch einen Wechsel des Probenmaterials zulassen mußte, war er mit einem Flansch versehen, um ihn zu öffnen. Dieser Flansch durfte auch bei den hohen Temperaturen zu keinem Leck führen und wurde deswegen mit einem Kupferring abgedichtet. Dies führte zu einer, im Vergleich zum restlichen Ofen, sehr massiven Bauweise. Die große Masse und große Oberfläche hatten zur Folge, daß der Ofenboden, der Teil des Flansches ist, immer die kälteste Stelle war und damit den Dampfdruck bestimmte. Trotz eines zweiten Thermocoaxialkabels, das den Flansch von der anderen Seite heizte, war der Ofenboden bis zu 200 Grad kälter als die anderen Teile des Ofens.

Gemessen wurden die Temperaturen mit zwei Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelementen. Eins war mit dem Ofenboden hart verlötet, und das zweite ragte durch den Ofenboden in den eigentlichen Ofenkörper hinein. Während der Gasphasenexperimente wurde

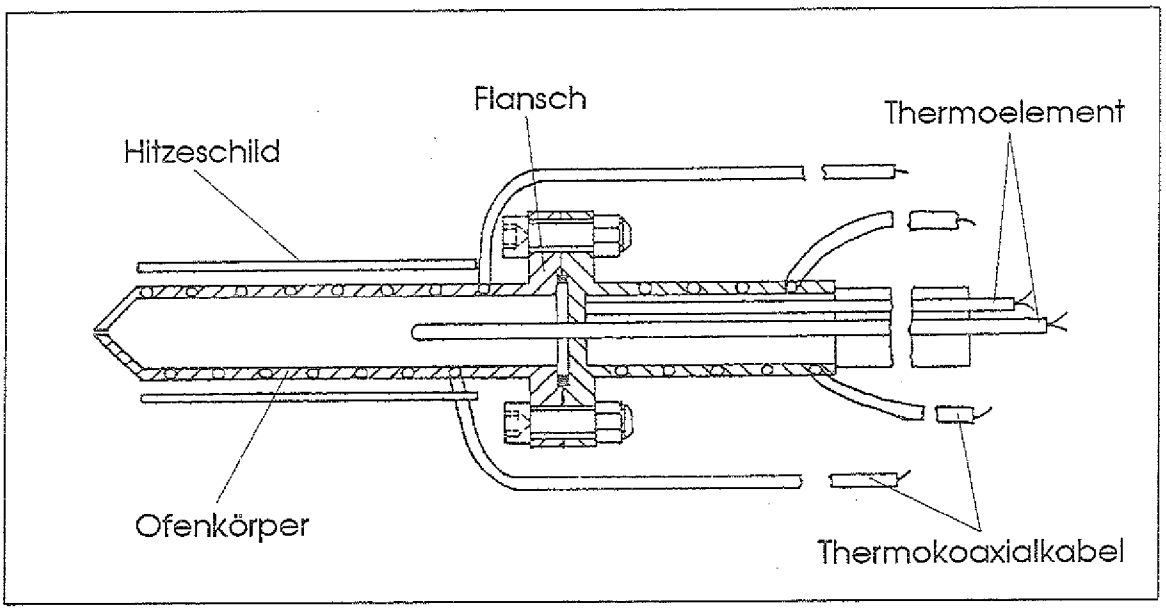


Abbildung 8: *Skizze der Verdampfungseinheit, wie sie für die Synchrotronstrahlungsmessungen an gasförmigen Fullerenen zur Anwendung kam.*

der Ofenkörper auf bis zu 1150 K erhitzt, wobei am Ofenboden eine Temperatur von 930 K gemessen wurden. Um diese Temperaturen zu erreichen, wurden in beiden Thermocoaxialkabeln jeweils 110 Watt Leistung umgesetzt. Der vordere Teil des Ofens war als Spitze ausgeformt, die eine Justage des Ofens zum Photonenstrahl erleichterte. In dieser Spitze befand sich als Düse eine Bohrung von 0,5 mm Durchmesser.

3.1.2 Die Strahlrohre X1B und BW3

Als Photonenquelle für die Experimente an gasförmigem und festem C_{60} und C_{70} wurden, wie am Anfang des Kapitels bereits erwähnt, die beiden Strahlrohre X1B und BW3 genutzt. Die eigentliche Photonenquelle ist bei beiden ein Undulator. Die Strahlrohre an sich repräsentieren aber jeweils einen Vertreter zweier miteinander konkurrierender Konzepte. Das Ziel ist in beiden Fällen, eine schmale spektrale Halbwertsbreite der monochromatisierten Strahlung bei einem hohen Photonenfluß zu erreichen. Um das zu realisieren, kommen in beiden Konzepten zwei unterschiedliche Monochromatoren zum Einsatz

- X1B basiert auf einem sphärischen Gitter-Monochromator und repräsentiert das sogenannte DRAGON-Design [32].
- BW3 besitzt einen Plangitter-Monochromator, wie er für den SX-700-Typ zur Anwendung kommt [33].

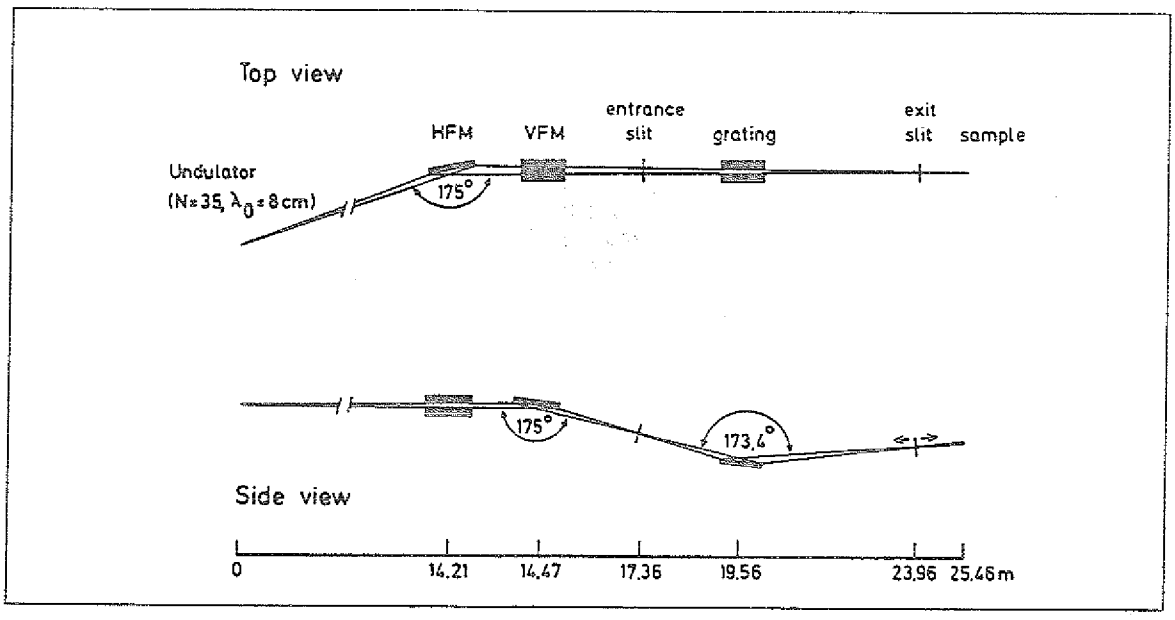


Abbildung 9: *Das Layout des Undulator-Strahlrohres X1B der NSLS [32].*

In Abbildung 9 ist schematisch das Layout des Strahlrohres X1B dargestellt [34]. Das im Undulator befindliche Quellvolumen der Synchrotronstrahlung wird vom ersten optischen Element, einem horizontal fokussierenden Zylinderspiegel, in die Experimentierkammer fokussiert. Das zweite optische Element ist wieder ein Zylinderspiegel, der das Quellvolumen in der vertikalen Ebene auf den Eintrittsspalt abbildet. Als letztes optisches Element befindet sich hinter dem Eintrittsspalt das sphärische Gitter. Dieses monochromatisiert die "weiße" Synchrotronstrahlung und bildet zudem den Eintrittsspalt wieder auf den in der dispersiven Ebene des Gitters montierten Austrittsspalt ab. Der Austrittsspalt selber ist auf einem Schlitten fahrbar montiert, da die Fokuslänge des Gitters von der Wellenlänge der monochromatisierten Strahlung abhängig ist. Um während eines Energieskans permanent die maximale Auflösung zur Verfügung zu haben, wird der Austrittsspalt auf diesem Schlitten simultan mitbewegt [35] [36].

In Abbildung 10 ist das Design des Strahlrohrs BW3 gezeigt. Das erste optische Element ist ein Planspiegel in der horizontalen Ebene, der die Synchrotronstrahlung aus dem Quellvolumen innerhalb des Undulators auf einen zweiten Planspiegel lenkt. Dieser spiegelt die Strahlung vertikal auf das Plangitter, welches die "weiße" Synchrotronstrahlung monochromatisiert und auf einen sphärischen Spiegel reflektiert. Von diesem wird das Quellvolumen der Synchrotronstrahlung in der horizontalen Ebene auf den Austrittsspalt abgebildet. Dahinter befindet sich als letztes optisches Element ein Toroidal-Spiegel, der die monochromatisierte Strahlung in die Experimentierkammer fokussiert [33].

Der wichtigste Unterschied zwischen beiden Strahlrohren ist das Fehlen eines Eintrittsspaltes bei BW3. Bei diesem Strahlrohr wirkt das Quellvolumen im Undulator als

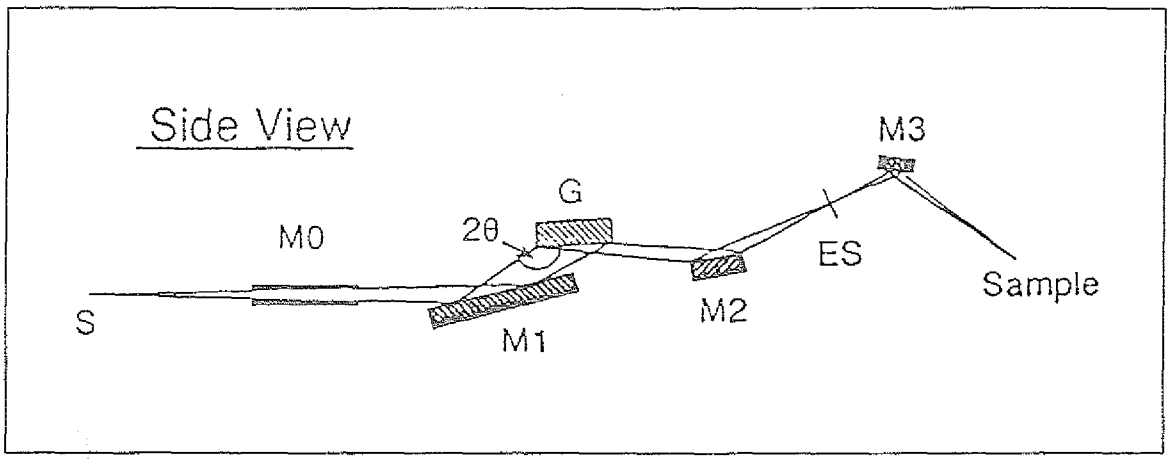


Abbildung 10: *Das Layout des Undulator-Strahlrohres BW3 bei Hasylab [33].*

Eintrittsspalt. Dieses Bauprinzip stellt wesentlich höhere Anforderungen an die Strahlqualität der Elektronenpakete im Speicherring. Variationen der Strahllage führen zu Energieschwankungen der monochromatisierten Strahlung und eine Veränderung des Strahldurchmessers zu Änderungen im Auflösungsvermögen des Strahlrohres. Während der Messungen konnten solche Effekte aber nicht beobachtet werden.

Ein weiterer Unterschied besteht in der Anzahl der optischen Elemente bei beiden Strahlrohren. Bei BW3 sind es fünf, wogegen X1B nur drei benötigt. Da die typische Reflektivität der optischen Elemente nur ca. 50 % beträgt, wirkt sich eine geringere Anzahl von Spiegeln positiv auf die Transmission des Strahlrohres aus. Allerdings wäre es von Vorteil, wenn es bei X1B ebenfalls wie bei BW3 einen refokussierenden Spiegel hinter dem Austrittsspalt gäbe. Da bei beiden Strahlführungen auf den Austrittsspalt fokussiert wird, verläuft der Strahlengang dahinter, senkrecht zur Spaltebene, wieder divergent. Das Fehlen eines solchen Spiegels führt also bei X1B zu einem Intensitätsverlust.

Ein Vorteil von BW3 gegenüber X1B besteht in der Möglichkeit, die Magnetstruktur des Undulators zu wechseln. Bei diesem sogenannten Trommelundulator stehen 3 verschiedene Magnetstrukturen zur Verfügung, deren erste Harmonische jeweils verschiedene Energiebereiche abdecken. An BW3 ist damit ein Energiebereich von etwa $h\nu = 50-1800$ eV zugänglich gegenüber von ca. $h\nu = 250-600$ eV an X1B. Dadurch waren nur an BW3 Valenzbandmessungen mit hinreichender Auflösung in der Gasphase möglich.

Eine Aussage über die quantitativen Unterschiede beider Strahlrohre bezüglich Auflösungsvermögen und Photonenfluß kann allerdings anhand der hier vorgestellten Messungen an den Fullerenen nicht gemacht werden. Die Intensität der Photoelektronen war bei den Messungen an BW3 höher als an X1B. Dies führte zu kürzeren Meßzeiten und vor allem zur Möglichkeit, kleinere Pass-Energien bei der Aufnahme der Elektronenspektren einzustellen. Dadurch konnten die Elektronenspektren an BW3 mit einer

höheren Auflösung aufgenommen werden. Bei den Messungen an BW3 stand zudem ein weiterentwickelter Fulleren-Verdampfer zur Verfügung, der wesentlich höhere Temperaturen zuließ. Durch die damit erzielbaren höheren Teilchendichten innerhalb der Wechselwirkungszone mit der Synchrotronstrahlung ist ein direkter Vergleich zwischen den Messungen an X1B und BW3 nicht möglich. Nicht reproduzierbare Unterschiede in der Justage der Elektronenanalysatoren erschweren einen Vergleich ebenfalls.

3.2 Die XPS-Anlage

Die spektroskopischen Untersuchungen an den Fulleren-Metall-Schichten wurden mit einer kommerziellen XPS-Anlage der Firma Leybold durchgeführt. Für die Photoemissionsexperimente stehen an diesem Gerät zwei Strahlungsquellen zur Verfügung. Zum einen eine Gasentladungslampe, die mit Helium betrieben wird, so daß Experimente bei einer Photonenenergie von 21,22 eV (He-I-Strahlung) möglich sind. Als zweite Strahlungsquelle steht eine Al-Kα-Röntgenanode zur Verfügung. Diese Quelle emittiert Strahlung bei 1486,56 eV Photonenenergie. Da die Röntgenröhre neben der Al-Kα-Strahlung mit einer natürlichen Linienbreite von ca. $\Delta h\nu$ = 0,85 eV [37] auch Strahlung von höheren Satelliten sowie den Bremsstrahlungsuntergrund emittiert, wird zur Erhöhung des Auflösungsvermögens die Strahlung monochromatisiert.

Die von der Probe unter dem Einfluß der Strahlung emittierten Elektronen gelangen in ein Linsensystem, das die Elektronen auf den Eintrittsspalt des Elektronen-Spektrometers fokussiert. Der Winkel zwischen der Lichteinfallsrichtung aus dem Monochromator und der Elektronenemissionsrichtung in das Spektrometer beträgt bei dieser Anlage 40 Grad. Bei allen von uns durchgeführten Messungen war die Probennormale mit der Elektronenemissionsrichtung identisch. Die Winkelauflösung des Spektrometers wurde auf maximale Akzeptanz eingestellt ($\pm$ 8 Grad). Der analysierte Probenbereich betrug (4 $\times$ 7) mm^2.

Bei dem Elektronen-Spektrometer handelt es sich um einen Halbkugel-Analysator mit einem Radius von 150 mm. Dieser ist neben dem fokussierenden Linsensystem zusätzlich mit einer Retardierungsoptik ausgestattet. Diese gestattet den Betrieb des Analysators in zwei verschiedenen Moden. Zum einen kann der Analysator beim Durchfahren eines Spektrums mit konstanter Pass-Energie gefahren werden. In diesem Falle wird die Retardierung dynamisch angepaßt und das absolute Auflösungsvermögen ΔE ist konstant. Zum anderen besteht die Möglichkeit, die Retardierung festzuhalten. In diesem Falle ist das relative Auflösungsvermögen $\Delta E/E$ konstant. Bei den Messungen an den Fullerenen wurde der Analysator immer mit konstanter Pass-Energie E_P betrieben (E_P = 192 eV für Übersichtsspektren, E_P = 24 eV für Detail-Spektren mit der Röntgenanode und E_P = 7,2 eV für Valenzbandspektren mit der He-Lampe).

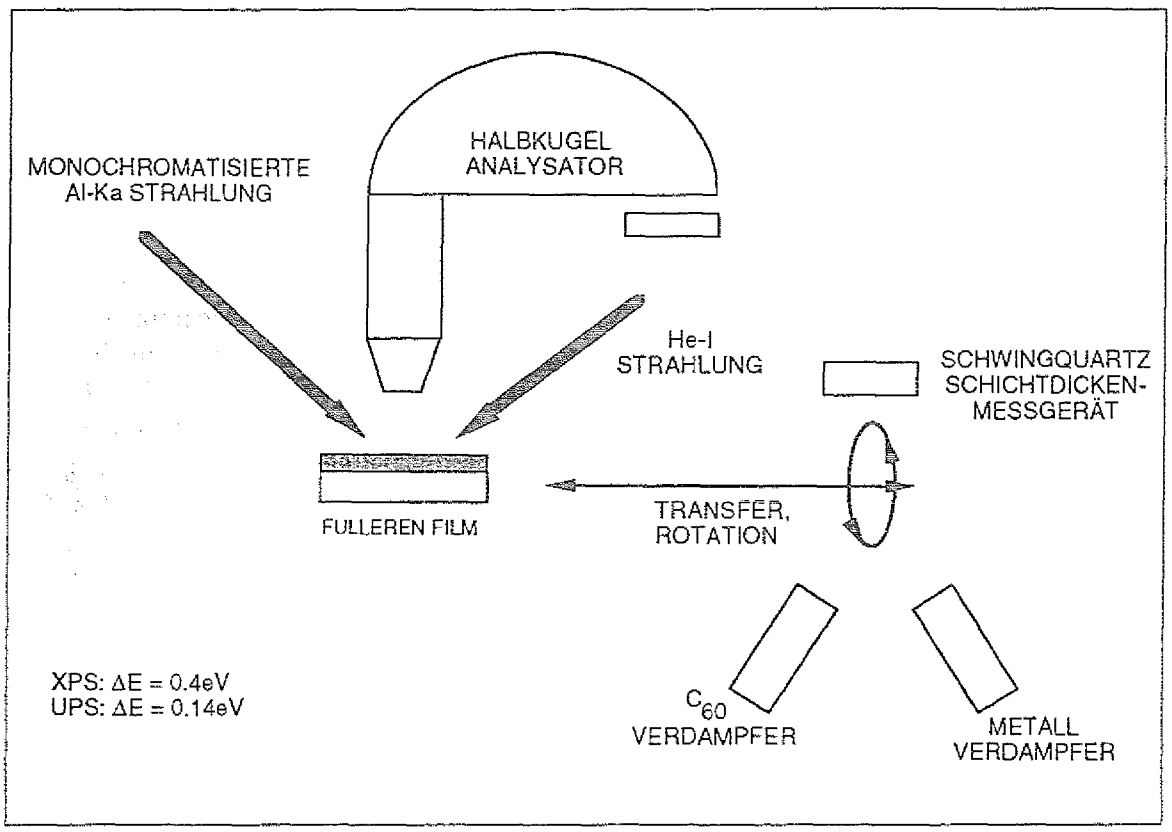


Abbildung 11: *Schematische Darstellung der XPS-Anlage, die für die Depositions-Experimente genutzt wurde.*

Das experimentell an der Fermi-Kante von Silber bestimmte Gesamtauflösungsvermögen der Apparatur beträgt für die Messungen mit der He-Lampe $\Delta E_{He} = 0.14$ eV und für die Detail-Spektren mit der Röntgenröhre $\Delta E_{Al} = 0.4$ eV. Es setzt sich aus der Linienbreite der Strahlungsquelle und dem Auflösungsvermögen des Analysators zusammen.

Der Basisdruck innerhalb der Anlage beträgt etwa $1 - 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Beim Betrieb der He-Lampe steigt dieser Druck auf $1 - 2 \cdot 10^{-9}$ mbar, da trotz differentieller Pumpstufe an der He-Lampe durch die Kapillare Gas in den Rezipienten gelangt. Da es sich dabei aber um chemisch inertes Helium handelt, wirkt sich dieses auf die Experimente nicht aus.

3.2.1 Die Probenpräparation

Zur Justage der Probe zwischen Röntgenquelle bzw. He-Lampe und Elektronenanalysator dient ein XYZ-Manipulator. Auf diesem Manipulator ist zusätzlich eine 360 Grad Drehdurchführung montiert, auf der der eigentliche Probenhalter sitzt. Diese Drehdurchführung ermöglicht es, die Probe gegen den Elektronenanalysator zu ver-

kippen, so daß nicht nur Messungen in normaler Emission möglich sind, sondern in jedem beliebigen Winkel. Bei den von uns durchgeführten Messungen wurde diese Drehdurchführung nur benötigt, um die Probe auf die Verdampfungsöfen auszurichten, da wir sämtliche Messungen in normaler Emission durchführten. Der Probenhalter selber ist mit einem Schlittensystem ausgerüstet, in welches ein mit Kufen versehener Kupferblock eingeschoben werden kann.

Dieser Kupferblock ist der eigentliche Probenträger. Ausgerüstet ist er mit einer aus Tantaldraht bestehenden Widerstandsheizung. Strom erhält diese Heizung über Federkontakte, die beim Einschieben des Kupferblocks in das Schlittensystem des Probenträgers den Stromkreis mit der Spannungsversorgung schließen. Beim Einschieben tritt der Kupferblock ebenfalls über Federkontakte mit einem Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement in Kontakt, über das die Probentemperatur gemessen werden kann. Das Schlittensystem erfüllt den Zweck, einen Probenwechsel durchführen zu können, ohne das Ultrahochvakuum der Hauptkammer zu brechen. Dies geschieht über ein magnetisches Transfersystem, das aus einer Nebenkammer durch ein Ventil hindurch den Kupferblock über eine Verschraubung greifen kann.

Zur Probenpräparation bestehen verschiedene Möglichkeiten. Um über das Transfersystem in die Kammer eingebrachte Substrate zu säubern, steht innerhalb der Hauptkammer eine Sputter-Kanone zur Verfügung. Diese konnte mit Ar^+-Ionen bei einer kinetischen Energie von $E_K = 800 - 3000$ eV betrieben werden. Zusammen mit der Heizung des Kupferblocks, die ein Tempern der Probe erlaubt, ist man damit in der Lage, saubere definierte Oberflächen herzustellen. Mit dieser Methode wurden die GaAs(100)-Oberflächen präpariert. Mit der Heizung ist es zudem möglich, auf die Substrate aufgebrachte Materialien gezielt zu desorbieren. Bei der alternativ als Substrat verwendeten GaAs(110)-Oberfläche handelt es sich um eine Spaltfläche des Kristalls. Um diese zu präparieren steht ein Spaltmechanismus zur Verfügung, der es erlaubt, die Kristalle im Vakuum zu spalten.

Um die untersuchten C_{60}- und Fe-Schichten herzustellen, sind in die Kammer zwei Verdampfer eingebaut. Der Ofen, mit dem das C_{60} verdampft wird, ist ein widerstandsgeheiztes System. Das C_{60} befindet sich in einem Schiffchen aus 0,5 mm dickem Tantalblech. Dieses Schiffchen ist auf je zwei Enden einer kommerziellen Stromdurchführung aufgepunktet. Der Widerstand des Tantalschiffchens ist groß genug, um dieses mit Strom zu heizen. Um das Tantalschiffchen auf eine typische Verdampfungstemperatur von etwa 440 Grad zu erwärmen, ist ein Strom von etwa 19 A bei ca. 0,7 V erforderlich. Die Temperaturmessung erfolgt ebenfalls über ein Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement, welches an das Tantalschiffchen angepunktet ist. Trotz sorgfältigen, über mehrere Stunden dauernden Ausgasens steigt der Druck innerhalb der Hauptkammer während des Verdampfens auf ca. $2-3 \cdot 10^{-9}$ mbar an.

Beim Fe-Verdampfer handelt es sich um einen Elektronenstoß-Ofen. Ein Eisendraht ist auf einer Spannungsdurchführung montiert. Etwa 5 mm oberhalb der Drahtspitze ist kreisförmig eine Wolfram-Wendel von 0,5 mm Dicke angebracht. Beim Heizen der

Wendel emittiert diese Elektronen, die über eine Potentialdifferenz zwischen Wendel und Fe-Draht zum Eisen hin beschleunigt werden. Typische Werte für den Betrieb des Fe-Verdampfers sind ein Heizstrom von 6,4 A für die W-Wendel und eine Potentialdifferenz von 1000 V. Mit diesen Werten erzielt man Emissionsströme von etwa 17,5 mA zwischen W-Wendel und Fe-Draht. Bei diesen Betriebsbedingungen steigt der Druck innerhalb der Kammer (ebenfalls nach vorherigem sorgfältigen Ausgasen) nur auf $3-4 \cdot 10^{-10}$ mbar an. Über die Temperaturen von Wendel und Draht können allerdings keine Angaben gemacht werden, da die Befestigung eines Thermoelementes nicht möglich ist. Pyrometrische Messungen sind ebenfalls nicht durchführbar, da sich der gesamte Eisen-Verdampfer innerhalb einer wassergekühlten Abschirmung befindet, die nur eine Öffnung in Richtung der Probe aufweist.

Kontrolliert wird die Aufdampfrate des Fe- und C_{60}-Verdampfers über einen Schichtdickenmonitor, der auf der Basis eines Schwingquarzes arbeitet. Die Dampfrate kann aber nicht simultan beim eigentlichen Bedampfen der Probe überwacht werden, da beide zum Messen bzw. Bedampfen auf dieselbe Position gefahren werden müssen. Vor dem eigentlichen Bedampfen der Probe ist also eine sorgfältige Kalibrierung beider Öfen mittels des Schwingquarzes nötig.

Beide Verdampfer befinden sich innerhalb der Hauptkammer, in der sich auch der Elektronenanalysator befindet. Die Öfen sind ca. 20 cm von diesem entfernt, um ein Bedampfen zu verhindern. Mittels des XYZ-Manipulators wird dann die Probe zwischen Meßposition und Bedampfungsposition hin und her bewegt, so daß die in Kapitel 6 und 7 beschriebenen Messungen mit dieser Maschine realisiert werden konnten.

4 Die elektronische Struktur von C_{60}: Gasphase und Festkörper im Vergleich

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen an molekularem und festem C_{60} vorgestellt. Zunächst soll jedoch kurz die theoretische elektronische Struktur von beiden Phasen des C_{60} vorgestellt werden, soweit wir sie für die Interpretation bzw. zum Verständnis unserer eigenen Ergebnisse benötigen.

4.1 Das berechnete Bänderschema

Das freie C_{60}-Molekül besitzt 360 Elektronen, davon sind 120 stark lokalisiert und bevölkern die 60 atomaren C1s-Orbitale. Die restlichen 240 Elektronen bilden die über das Molekül delokalisierten Valenzorbitale. Da man sich C_{60} als eine zu einer Kugel gebogene Graphitebene vorstellen kann, sind die Elektronenzustände des Kohlenstoffs im wesentlichen sp^2-hybridisiert. Von den 240 Elektronen bilden also 180 starke σ-Bindungen aus. Die restlichen 60 Elektronen bevölkern die radial ausgerichteten p_z-Orbitale und bilden die π-Elektronenwolke, die das Molekül umgibt. Von den 240 Valenzelektronen werden aufgrund des Pauli-Prinzips 120 elektronische Zustände aufgefüllt. Um die energetische Lage dieser Zustände zu bestimmen, muß man die Schrödingergleichung lösen. Dies ist im Rahmen verschiedener Näherungsmethoden durchgeführt worden (Hückel-Näherung [38] , Dichte-Funktional-Theorie [39], [54], [40]).

In Abbildung 12 ist auf der linken Seite das Ergebnis der Rechnungen von Wastberg et al. [54] dargestellt. Aufgetragen sind die obersten besetzten Zustände sowie die untersten unbesetzten Zustände. Die Bezeichnung der einzelnen Molekülorbitale beschreibt den jeweiligen Entartungsgrad und die Symmetrie. Der höchste besetzte Zustand von C_{60} (englisch Highest-Occupied-Molecular-Orbital: HOMO) mit der Bezeichnung h_u besitzt ungerade Symmetrie und ist fünffach entartet. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (englisch Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbital: LUMO) t_{1u} besitzt ebenfalls ungerade Symmetrie und ist dreifach entartet. Dieser ungewöhnlich hohe Entartungsgrad der Molekülorbitale ist eine Folge der hohen Symmetrie von C_{60} und ist von sonst keinem Molekül bekannt. Diese hohe Symmetrie liegt in der fast kugelförmigen Gestalt von C_{60} begründet.

Die Valenzelektronen des Moleküls sehen annähernd ein radialsymmetrisches Potential. Dies führt dazu, daß die elektronischen Zustände, wie im isolierten Atom, näherungsweise nach ihrer Drehimpulsquantenzahl l geordnet werden können. Für ein exakt kugelsymmetrisches Potential wären diese Zustände $(2l+1)$-fach entartet. Da C_{60} aber Ikosaedersymmetrie besitzt, wird die Entartung der Zustände gleicher Drehimpulsquantenzahl teilweise wieder aufgehoben. So spaltet der Zustand mit $l = 5$ in den Rechnungen von Wastberg et al. in drei Niveaus auf, zu denen das HOMO, das LUMO und der höher gelegene t_{2u}-Zustand gehören. Zu dieser Zuordnung muß man aber bemerken, daß der Entartungsgrad der Zustände sowie deren energetische Lage nicht

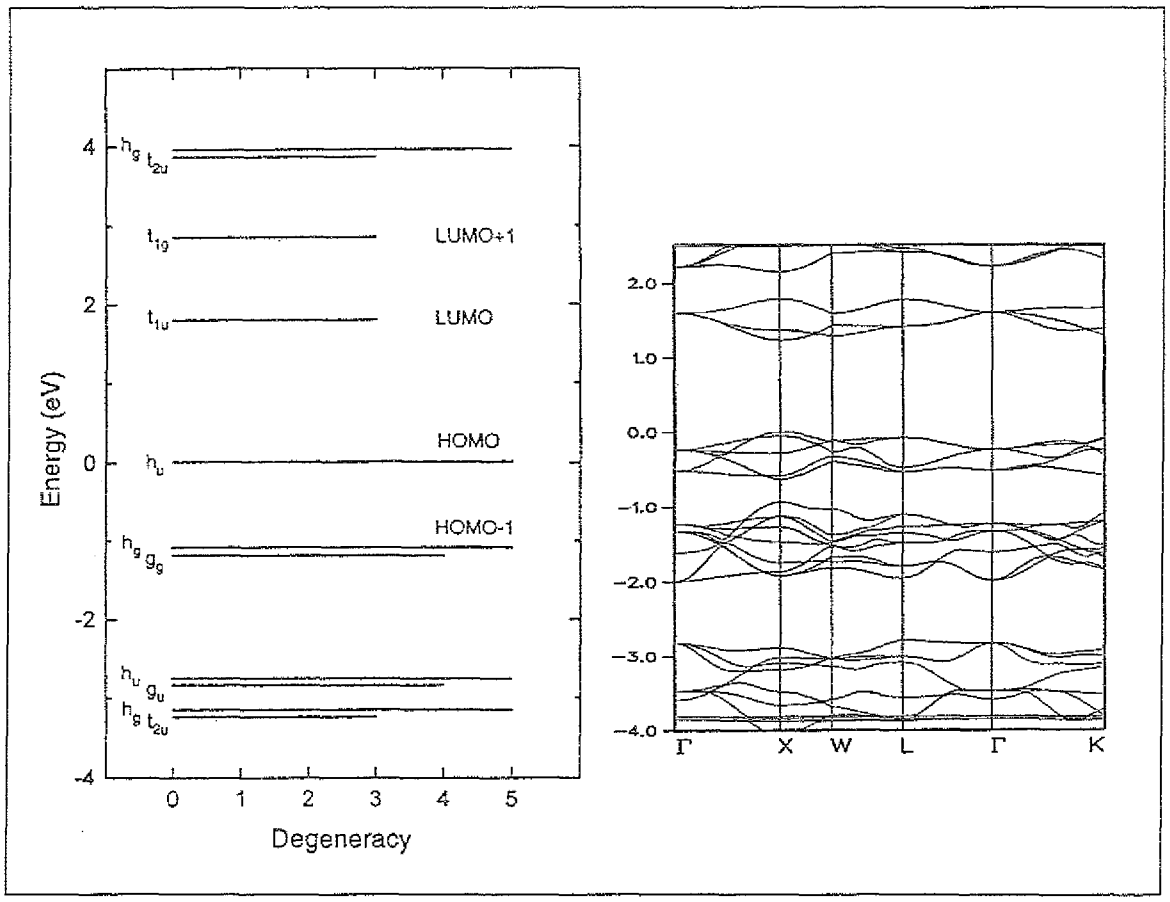


Abbildung 12: *Die linke Abbildung zeigt das berechnete Orbitalschema von molekularem C_{60} [54]. Auf der rechten Seite ist dagegen ein theoretisches Bänderschema des C_{60}-Festkörpers dargestellt [72].*

eindeutig ist. Abhängig von der bei der Rechnung benutzten Theorie kann man andere Ergebnisse erhalten. Bei der von Troullier et al. [39] benutzten Dichtefunktionalrechnung mit Pseudopotentialnäherung ist zum Beispiel das HOMO in zwei Zustände mit drei- und zweifacher Entartung aufgespalten.

Beim Übergang zum Festkörper kondensieren die C_{60}-Moleküle bei Raumtemperatur in einer fcc-Struktur. Durch diese Reduzierung der Symmetrie wird die Entartung der Zustände weiter aufgehoben, und es bilden sich dispersive Bänder. Diese Bandstruktur ist ebenfalls von verschiedenen Gruppen berechnet worden [39] [55]. Auf der rechten Seite in Abbildung 12 ist die berechnete Bandstruktur eines C_{60}-Festkörpers im Bereich des Fermi-Niveaus gezeigt [72]. Wegen der geringen intermolekularen Wechselwirkung der C_{60}-Moleküle untereinander lassen sich die Bänder noch eindeutig den molekularen Zuständen zuordnen. Das fünffach entartete HOMO spaltet in fünf verschiedene Zustände auf mit einer Bandbreite von 0,63 eV. Das dreifach entartete LUMO dagegen spaltet in drei Zustände auf mit einer Bandbreite von 0,55 eV. HOMO und LUMO

überlappen sich nicht, sondern besitzen eine direkte Bandlücke von 1,23 eV Breite, so daß C_{60} im Grundzustand ein Halbleiter ist. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß diese Größen durch die Rechnungen meistens falsch bestimmt werden. Der korrekte Wert für die Größe der Bandlücke beträgt zum Beispiel ca. 1,6 eV. Im folgenden werden nun die experimentellen Ergebnisse von C_{60} vorgestellt.

4.2 Die Energieeichung

Ein wichtiger Wert zur Charakterisierung eines Systems sind die Ionisationspotentiale der Zustände. Auch für theoretische Zustandsrechnung sind dies wichtige Größen, um die Rechnungen mit den Experimenten vergleichen zu können. Die exakte Bestimmung dieser Größen erweist sich im Experiment aber als eine problematische Aufgabe. Insbesondere, wenn die Daten zwischen Gasphase und Festkörper verglichen werden sollen, kommt es zu Unterschieden, da die Ionisationspotentiale für die Messungen an den freien Systemen relativ zum Vakuumniveau angegeben werden. Bei den Messungen am Festkörper werden die Bindungsenergien dagegen relativ zum Fermi-Niveau gemessen. Um aber ein freies und kondensiertes System zu vergleichen, müssen beide Werte auf das Vakuumniveau bezogen sein. Dabei ergibt sich bei den Festkörpermessungen das Problem, die Lage des Fermi-Niveaus exakt bestimmen zu müssen sowie die Potentialdifferenz zwischen dem Elektronendetektor und der Probe.

Wir haben bei unseren Messungen ebenfalls eine Bestimmung der Ionisationspotentiale durchgeführt. Allerdings war es auch uns nicht möglich, direkt die Bindungsenergien des Festkörpers relativ zum Vakuumniveau zu bestimmen. Bevor diese Ergebnisse vorgestellt werden, folgt eine kurze Zusammenstellung der bis jetzt durchgeführten Messungen, um die von uns bestimmten Bindungsenergien damit vergleichen zu können.

Die Bestimmung der Bindungsenergie E_B des HOMO von molekularem C_{60} wurde bereits von zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander durchgeführt. Lichtenberger et al. [46] erhielten bei ihren Messungen einen Wert von 7,61 $\pm$ 0,02 eV für die Bindungsenergie des HOMO. Steger et al. [49] bestimmten die Ionisationsschwelle für C_{60} zu 7,59 $\pm$ 0,01 eV. Beide Werte sind relativ zum Vakuumniveau gemessen und stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Bindungsenergie des C1*s*-Orbitals ist dagegen bis jetzt an molekularem C_{60} noch nicht bestimmt worden. Dazu folgen unsere Ergebnisse weiter unten.

Für die Bindungsenergie des HOMO beim Festkörper relativ zum Vakuumniveau gibt es ebenfalls verschiedene Angaben, die aber wesentlich stärker in ihren Ergebnissen differieren. Um das Problem bei der Ermittlung des IP beim Festkörper zu verdeutlichen, sind einige der Ergebnisse kurz aufgeführt. Lichtenberger et al. [47] bestimmten das IP zu 7,6 $\pm$ 0,2 eV. Weaver et al. [45] erhielten einen Wert von 7,3 eV. Ohno et al. [58] haben 7,1 eV gemessen, und Sato et al. [57] gelangten zu einem Wert von 6,85 $\pm$ 0,07 eV. Diese Schwankungsbreite der gemessenen Werte von 0,75 eV ist hauptsächlich auf die Unsicherheit bei der Bestimmung der Austrittsarbeit zurückzuführen. Die Anga-

	HOMO		C1s-Orbital	
	wrt E_{vac}	wrt E_F	wrt E_{vac}	wrt E_F
E_B[eV] Gasphase	7,61 ± 0,02 [46]	–	290,1 ± 0,1	–
E_B[eV] Festkörper	7,1 ± 0,16 [58][68][93]+[57]	2,25 ± 0,05 [56][68][93]	289,7 ± 0,18	284,9 ± 0,1
ΔE_B[eV]	0,51 ± 0,2	–	0,4 ± 0,2	–
Φ [eV]	4,85 ± 0,15 [57]			

Tabelle 1: *Zusammenfassung der Bindungsenergien von gasförmigem und festem C_{60} relativ zum Vakuumniveau (wrt E_{vac}) und zum Fermi-Niveau (wrt E_F). In der untersten Spalte ist zusätzlich die Austrittsarbeit des Festkörpers eingetragen.*

ben zur Bindungsenergie des HOMO relativ zum Fermi-Niveau stimmen weit besser überein: 2,2 eV von Ohno et al. [58], 2,25 eV erhalten Weaver et al. [68], und 2,3 eV ermitteln Takahashi et al. [93]. Aus diesen Werten erhält man einen Mittelwert für die Bindungsenergie des HOMO relativ zum Fermi-Niveau von $E_B = 2{,}25 \pm 0{,}05$ eV. Auch der Abstand des Fermi-Niveaus zum Vakuumniveau ist von zwei Gruppen bestimmt worden: Ohno et al. [70] erhält 5,0 eV und Sato et al. [57] bestimmt 4,85 ± 0,15 eV.

Für das C1s-Niveau beim Festkörper gibt es keine Angaben zur Bindungsenergie relativ zum Vakuumniveau. Die Messungen sind entweder relativ zum Valenzbandmaximum oder zum Fermi-Niveau durchgeführt worden. Für das Fermi-Niveau als Referenz gibt Weaver et al. [68] den Wert 285,0 ± 0,1 eV an. Ohno et al. [70] kommen dagegen zu 284,7 ± 0,1 eV als Ergebnis. Lichtenberger et al. [47] erhalten 285,14 ± 0,05 eV. Relativ zum Valenzbandmaximum gibt es den Wert von Weaver et al. [45] von 282,9 ± 0,1 eV.

Von uns wurde ebenfalls die Bindungsenergie des C1s-Elektrons im C_{60}-Festkörper relativ zum Valenzbandmaximum bestimmt. Aus den in Abbildung 21 gezeigten vier DES-Spektren kann man den Abstand zwischen dem HOMO und dem C1s-Orbital (in 2. Ordnung) direkt entnehmen. Die Spektren wurden bei vier verschiedenen Photonenenergien aufgenommen mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von ca. $\Delta h\nu = 0{,}2$ eV. Das Auflösungsvermögen des Elektronenspektrometers betrug $\Delta E = 0{,}8$ eV. Man erhält einen Wert von $E_B = 282{,}65 \pm 0{,}05$ eV. Mit den Ergebnissen der anderen Arbeitsgruppen für die Bindungsenergie des HOMO relativ zum Fermi-Niveau von $E_B = 2{,}25 \pm 0{,}05$ eV bestimmen wir die Bindungsenergie des C1s-Orbitals relativ zum Fermi-Niveau zu $E_B = 284{,}85 \pm 0{,}1$ eV. Zusammen mit dem von Sato et al. [57] gemessenen Abstand des Fermi-Niveaus vom Vakuumniveau von 4,85 ± 0,15 eV erhält man aus unseren Messungen für die Bindungsenergie des C1s-Orbitals im Festkörper relativ zum Vakuumniveau den Wert $E_B = 289{,}7 \pm 0{,}18$ eV.

Die C1s-Bindungsenergie von molekularem C_{60} wurde von uns durch XPS-Messungen ermittelt. Die Anregungsenergie betrug bei diesen Untersuchungen $h\nu = 350$ eV mit

einer Halbwertsbreite (FWHM) von $\Delta h\nu = 0{,}18$ eV. Das Auflösungsvermögen des Elektronenspektrometers (CMA) betrug $\Delta E = 1$ eV. Zur Energieeichung wurde direkt anschließend unter gleichen experimentellen Bedingungen ein XPS-Spektrum des C1s-Orbitals von CO aufgenommen. Dessen Bindungsenergie beträgt $E_B = 296{,}1$ eV [31]. Diese vergleichende Messung ergab für das C1s-Orbital von CO eine um $6 \pm 0{,}1$ eV höhere Bindungsenergie als bei C_{60}. Damit kann man für das C1s-Orbital bei molekularem C_{60} einen Wert von $E_B = 290{,}1 \pm 0{,}1$ eV angeben. Diese Bindungsenergie gilt relativ zum Vakuumniveau.

In Tabelle 1 sind die so bestimmten Ionisationspotentiale für molekulares und festes C_{60} relativ zum Vakuumniveau und relativ zum Fermi-Niveau noch einmal aufgelistet.

4.3 Experimentelle Untersuchung der besetzten Zustände

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die aus der Untersuchung der besetzten Zustände von C_{60} resultieren. Am Festkörper sind solche Experimente bereits umfangreich von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt worden. In der Gasphase existieren dagegen bis jetzt erst zwei Experimente. Lichtenberger et al. [47] benutzten eine He-Lampe zur Untersuchung des Valenzbandes von molekularem C_{60}, und Hertel et al. [50] führten optische Absorptionsmessungen im Bereich von 7 bis 35 eV Photonenenergie durch, aus denen sie auch das Ionisationspotential bestimmten. Die von uns durchgeführten Photoionisationsexperimente über einen größeren Energiebereich werden im nächsten Abschnitt vorgestellt. Um einen in-situ-Vergleich der elektronischen Struktur zwischen Gasphase und Festkörper durchführen zu können, sind die Gasphasenmessungen unter gleichen Bedingungen auch am Festkörper durchgeführt worden.

4.3.1 Das Valenzband

In Abbildung 13 sind Valenzbandspektren von festem C_{60} bei drei verschiedenen Anregungsenergien dargestellt: 60 eV, 110 eV und 200 eV Photonenenergie. Das theoretische Auflösungsvermögen des CMA betrug bei diesen Messungen ca 0.6 eV. Die eingestrahlte Photonenenergie hatte eine Halbwertsbreite von ca. 45 meV, 70 meV und 130 meV.

Zusätzlich sind in der Abbildung zwei weitere Kurven gezeigt. Das obere und das untere Spektrum sind Rechnungen von Mintmire et al. [40]. Diese berechneten die Zustandsdichte von C_{60} in einer Lokalen-Dichte-Näherung. Davon ausgehend benutzten sie die zeitabhängige Störungsrechnung und bestimmten die über das Molekül gemittelten Wirkungsquerschnitte der Zustände. Mit diesem Verfahren sind sie in der Lage, Photoemissionsspektren zu berechnen. Beim oberen Spektrum entsprechen die Wirkungsquerschnitte einer Photonenanregung bei 1486,6 eV – es entspricht also der Anregung mit einer Al-Kα-Röhre. Die unterste Kurve zeigt ein berechnetes Spektrum nach Anregung mit einer He-Lampe bei 40,8 eV Photonenenergie. Beide Kurven sind mit einer

Gauß-Kurve von 0,4 eV Breite gefaltet, um die begrenzte experimentelle Auflösung einer typischen Versuchsanordnung zu berücksichtigen.

Die Spektren sind auf der Bindungsenergieskala (bezogen auf das Vakuumniveau) gezeigt. Für die Bindungsenergie des HOMO wurde dabei der Wert von $E_B = 7{,}1 \pm 0{,}16$ eV benutzt. Die theoretischen Spektren wurden so angepaßt, daß die Energien für das HOMO übereinstimmen.

Kommen wir aber nun zur Diskussion von Abbildung 13. Neben dem HOMO sind in den Spektren zehn weitere Strukturen zu erkennen, von denen die ersten scharf konturiert sind. Dies ist völlig ungewöhnlich und steht im krassen Gegensatz zu den Valenzbandspektren der beiden anderen Festkörper des Kohlenstoffs: Diamant [43] und Graphit [44]. Diese zeichnen sich nur durch breite Strukturen aus und lassen keine einzelnen Zustände erkennen. Bei C_{60} führt dagegen die hohe Symmetrie, die einen hohen Entartungsgrad der elektronischen Zustände zur Folge hat (siehe Abbildung 12), und die, wie sich zeigen wird, schwache inter-molekulare Wechselwirkung im Festkörper zur Ausbildung von relativ scharf konturierten Zuständen.

Die in unseren Spektren auflösbaren zehn Peaks sind in der Abbildung durchnummeriert. Die energetische Lage der ersten vier Peaks stimmt dabei recht gut mit der Rechnung überein. Bei den tieferliegenden Niveaus wird der Abstand der Zustände so gering, daß die experimentelle Auflösung für eine eindeutige Zuordnung nicht mehr ausreicht. Beim Vergleich der experimentellen und theoretischen Spektren fällt insbesondere die Schärfe der Linien beim berechneten Spektrum auf. Die experimentellen Spektren sind offensichtlich auflösungsbegrenzt, d.h., die Breite der Strukturen ist durch die apparative Auflösung bestimmt.

Beim Vergleich der gemessenen Spektren untereinander fällt sofort der grundsätzlich unterschiedliche Verlauf der Spektren auf. Bei 60 eV ist die Emission aus den oberen Zuständen des Valenzbandes dominant, Peak 1+2 zeigen eine hohe Intensität. Bei 200 eV dagegen dominieren die tieferen Strukturen des Valenzbandes. Die Emission aus Zustand 1+2 ist stark vermindert. Dieser Trend wird auch ausgezeichnet von den berechneten Spektren wiedergegeben. Die Ursache für diese Intensitätsänderungen ist der unterschiedliche Verlauf der Photoionisations-Wirkungsquerschnitte der s- und p-artigen Zustände beim Kohlenstoff [53]. Bei Peak 1+2 handelt es sich um π-Bänder, die einen hohen p-artigen Charakter haben. Bei den tieferen Valenzbandstrukturen dominieren die s-artigen Zustände, es handelt sich hierbei um σ-Bänder. Für die Peaks 3–5 ergeben Rechnungen, daß sich hier σ- und π-Bänder überlagern [39].

Mit dem unterschiedlichen π- und σ-Charakter der Bänder lassen sich aber nicht alle Differenzen erklären, die in den Spektren zu sehen sind. Die Intensität der beiden ersten Peaks ändert sich nicht nur im Verhältnis zu den tieferen Valenzbandzuständen. Beim Vergleich der drei gemessenen Spektren erkennt man zusätzlich, daß sich das relative Intensitätsverhältnis zwischen den beiden ersten Peaks ebenfalls mit der Photonenenergie ändert. Bei 60 eV ist die Intensität von Peak 2 doppelt so hoch wie die von Peak 1, bei 110 eV dagegen ist die Emission aus beiden Zuständen ungefähr gleich,

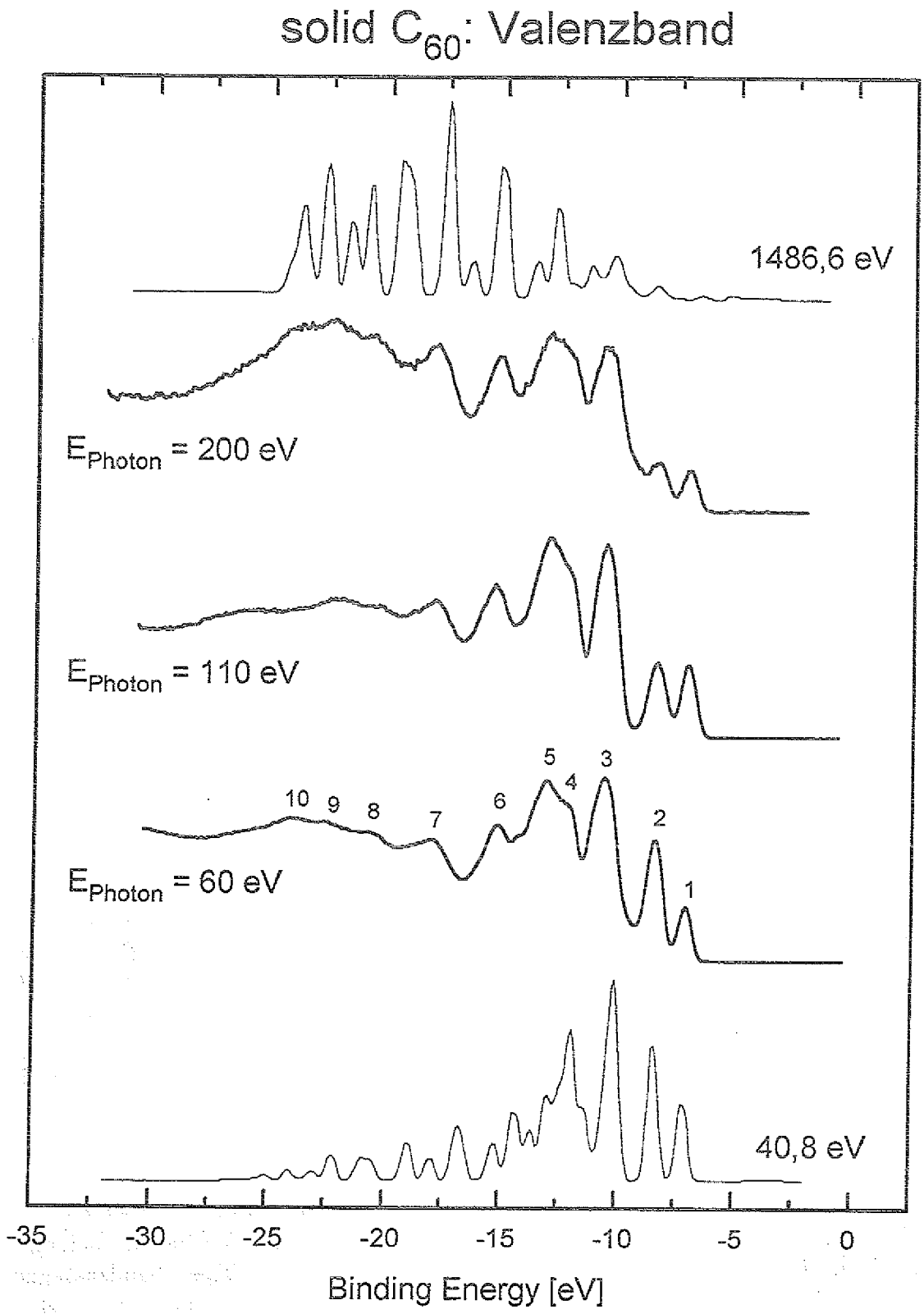


Abbildung 13: *Valenzbandspektren des C_{60}-Festkörpers, aufgenommen bei drei verschiedenen Photonenenergien (exp. Auflösung: $\Delta E = 0,6$ eV). Zusätzlich sind als oberstes und unterstes Spektrum zwei berechnete Photoemissionsspektren bei 40,8 eV und 1486,6 eV zum Vergleich gezeigt (Verbreiterung: $\Delta E = 0,4$ eV) [40].*

und bei 200 eV ist die Intensität von Peak 2 wieder etwas höher. Benning et al. [42] haben eine detaillierte Analyse dieses Effekts durchgeführt. Sie nahmen im Bereich von 46 eV bis 94 eV Photonenenergie Valenzbandspektren mit einem Abstand von jeweils 2 eV auf. Dabei stellte sich heraus, daß die beiden ersten Peaks Intensitätsschwankungen zeigen, die zueinander phasenverschoben sind. Wenn die Intensität des einen Peaks maximal ist, ist die des anderen am stärksten reduziert. Erklären kann man diese Intensitätsmodulationen mit der Symmetrie der Anfangs- und Endzustände und der Forderung nach Paritätserhaltung bei einer Dipolanregung. Bei den beiden ersten Peaks ist die Symmetrie der Zustände gegensätzlich – Peak 1 besitzt ungerade und Peak 2 gerade Symmetrie. Um die Parität bei einem Übergang aus einem der beiden Zustände zu erhalten, muß ein Elektron in der Dipolnäherung der Photoemission bei einem Anregungsprozeß die Symmetrie wechseln, d.h., ein Elektron aus einem geraden Zustand kann nur in einen ungeraden Endzustand angehoben werden. Die Forderung nach Paritätserhaltung führt dann dazu, daß die Emission aus ungeraden Anfangszuständen in eine Region mit hauptsächlich ungeraden Endzuständen reduziert ist gegenüber der Emission aus geraden Anfangszuständen (und umgekehrt). In unseren Spektren beobachten wir also über die Intensitätsvariationen der beiden Peaks die Symmetrieänderung der Photoionisations-Endzustände. Bei C_{60} spielen die Dipol-Auswahlregeln offensichtlich eine wichtige Rolle zum Verständnis der elektronischen Übergänge.

Die zu diskutierenden Valenzbandspektren von gasförmigem C_{60} sind in Abbildung 14 dargestellt. Aufgetragen sind die Spektren auf der Bindungsenergieskala mit Bezug auf das Vakuumniveau. Das Auflösungsvermögen des CMA und die spektrale Breite der Photonenenergie sind identisch zu den Messungen an festem C_{60}. Als Bezugspunkt wurde die Messung von Lichtenberger et al. [47] gewählt, die für die Bindungsenergie des HOMO einen Wert von $E_B = 7{,}61$ eV ergab.

Auffällig ist die Tatsache, daß die Spektren fast identisch mit den Festkörperspektren sind. Bedingt durch die schlechtere Statistik bei den Experimenten am gasförmigen C_{60} sind die Strukturen im unteren Teil des Valenzbandes allerdings nicht mehr so klar konturiert. Die dominierenden Peaks im oberen Teil des Spektrums sind dagegen vergleichbar mit denen im Festkörperspektrum. Die Abhängigkeit der Peakintensitäten von der Photonenenergie bei den σ- und π-Orbitalen ist natürlich die gleiche wie beim Festkörper. Die Emission aus den energetisch höher liegenden π-Orbitalen des Valenzbandes ist bei 60 eV stärker als die aus den unteren σ-Orbitalen. Bei 200 eV Anregungsenergie hat sich dieses Verhältnis wieder umgekehrt. Auch die durch die Forderung nach Paritätserhaltung verursachte Intensitätsmodulation zwischen den ersten beiden Peaks ist innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche wie beim Festkörper. Offensichtlich ändert sich die energetische Lage der quasi-gebundenen Zustände oberhalb der Ionisationsschwelle beim Übergang vom Molekül zum Festkörper fast nicht.

Der wichtigste unmittelbar ersichtliche Unterschied zwischen Gasphase und Festkörper liegt im unterschiedlichen Intensitätsverhältnis der beiden ersten Peaks zu den tieferliegenden Strukturen des Valenzbandes. Um diesen Unterschied klarer darzustellen, sind

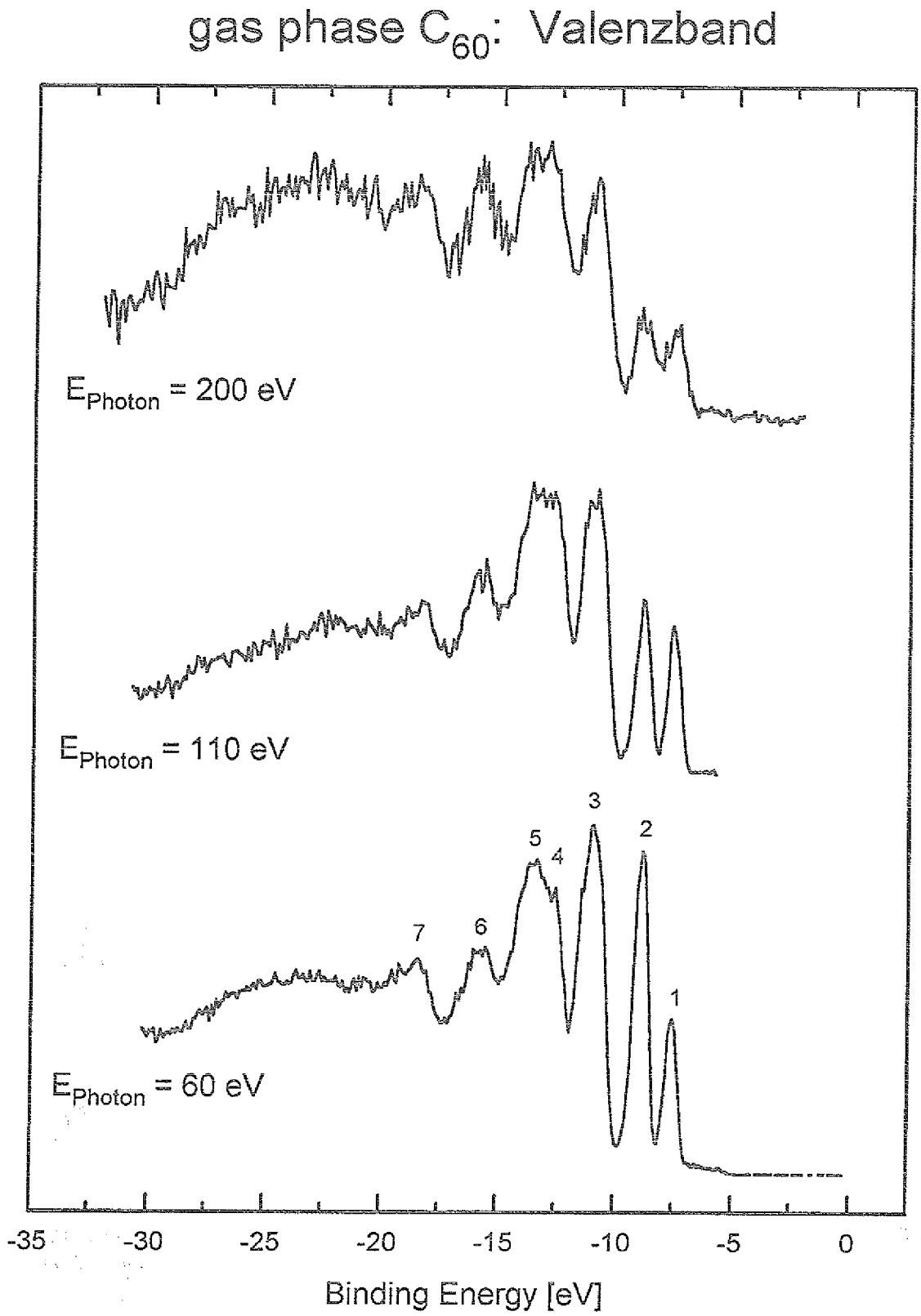


Abbildung 14: *Valenzbandspektren von molekularem C_{60}, aufgenommen bei drei verschiedenen Photonenenergien (exp. Auflösung: $\Delta E = 0,6$ eV).*

in Abbildung 15 die Valenzbandspektren von Gasphase und Festkörper wegen der besseren Vergleichbarkeit übereinander dargestellt. Die Bindungsenergieskalen für beide C_{60}-Phasen sind dabei so gegeneinander verschoben, daß die Spektren zur Deckung kommen. Die obere Skala zeigt die Bindungsenergie des Festkörpers, wogegen die der Gasphase unten aufgetragen ist. Die Intensitätsverhältnisse der Spektren sind zur Verdeutlichung auf die Höhe des 4.und 5. Peaks normiert. Der Grund dafür ist, daß unter diesen Peaks Zustände mit σ- und π-Charakter mit gerader und ungerader Symmetrie liegen. Da diese Zustände alle in etwa gleichen Proportionen vorliegen, sollten sich Änderungen, die sich aus unterschiedlichen Symmetrien oder Charaktern ergeben, bei diesem Peak am ehesten herausmitteln [42].

Vergleicht man die zwei übereinandergelegten Spektren, so sieht man, daß der untere Teil des Valenzbandes jeweils beim Festkörperspektrum eine höhere Intensität besitzt. Der Grund dafür ist der unterschiedliche Streuuntergrund von Festkörper- und Gasphasenspektren, der beim Festkörper generell intensiver ist. Der wichtigste Unterschied ist aber in den oberen beiden Zuständen der Valenzbandspektren zu sehen. Bei jeder Photonenenergie ist die Höhe der Linien im Gasphasenspektrum wesentlich größer als im Festkörperspektrum. Die Emission aus den oberen beiden π-Orbitalen ändert sich also beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper. Dies wurde auch schon von Lichtenberger et al. [46] in ihren mit einer He-Lampe bei $h\nu = 21{,}2$ eV aufgenommenen Valenzbandspektren beobachtet. Das Gasphasen- und Festkörperspektrum von Lichtenberger et al. ist aber mit verschiedenen Elektronenanalysatoren mit konstanter Retardierung gemessen worden. Da beide Elektronenspektrometer andersverlaufende Analysatorempfindlichkeiten besitzen, konnten sie keine Aussage über die unterschiedlichen Intensitäten der ersten beiden Peaks daraus ableiten. Für unsere Experimente ist dies aber möglich, da die Gasphasen- und Festkörperspektren von uns mit dem gleichen CMA bei gleicher konstanter Pass-Energie aufgenommen wurden. Die beobachteten Intensitätsunterschiede sind also nicht experimentell induziert, sondern zeigen einen Unterschied zwischen festem und molekularem C_{60}. Eine mögliche Ursache dafür kann eine Änderung der Übergangsmatrixelemente von C_{60} bei der Kondensation in die feste Phase sein. Diesen Grund kann man verstehen, wenn man bedenkt, daß die beiden oberen π-Zustände im Festkörper den größten Überlapp mit den Zuständen der Nachbar-Moleküle besitzen. Hier sollte sich also die Wechselwirkung der Moleküle untereinander am ehesten zeigen. Eine weitere Ursache für die Intensitätsänderung können aber auch Elektronenbeugungseffekte innerhalb des C_{60}-Festkörpers sein.

Auffallend ist an den ersten beiden Peaks ebenfalls, daß die Breite (FWHM) der Linien im Festkörper- und Gasphasenspektrum identisch ist – bei Peak 1 sind es ca. 0,5 eV und bei Peak 2 ca. 0,7 eV – obwohl das in der Gasphase 5-fach entartete HOMO [54] beim Festkörper in fünf dispersive Zustände aufspaltet [55]. Bandstrukturrechnungen ergeben für die Breite dieses Bandes einen Wert von 0,63 eV [72]. Dies ist deutlich größer als die von uns beobachtete (und auflösungsbedingte) experimentelle Breite. Unabhängig von der Diskrepanz zwischen theoretischem und experimentellem Wert besitzt die Linienverbreiterung beim Festkörper und die Schwingungsverbreiterung in

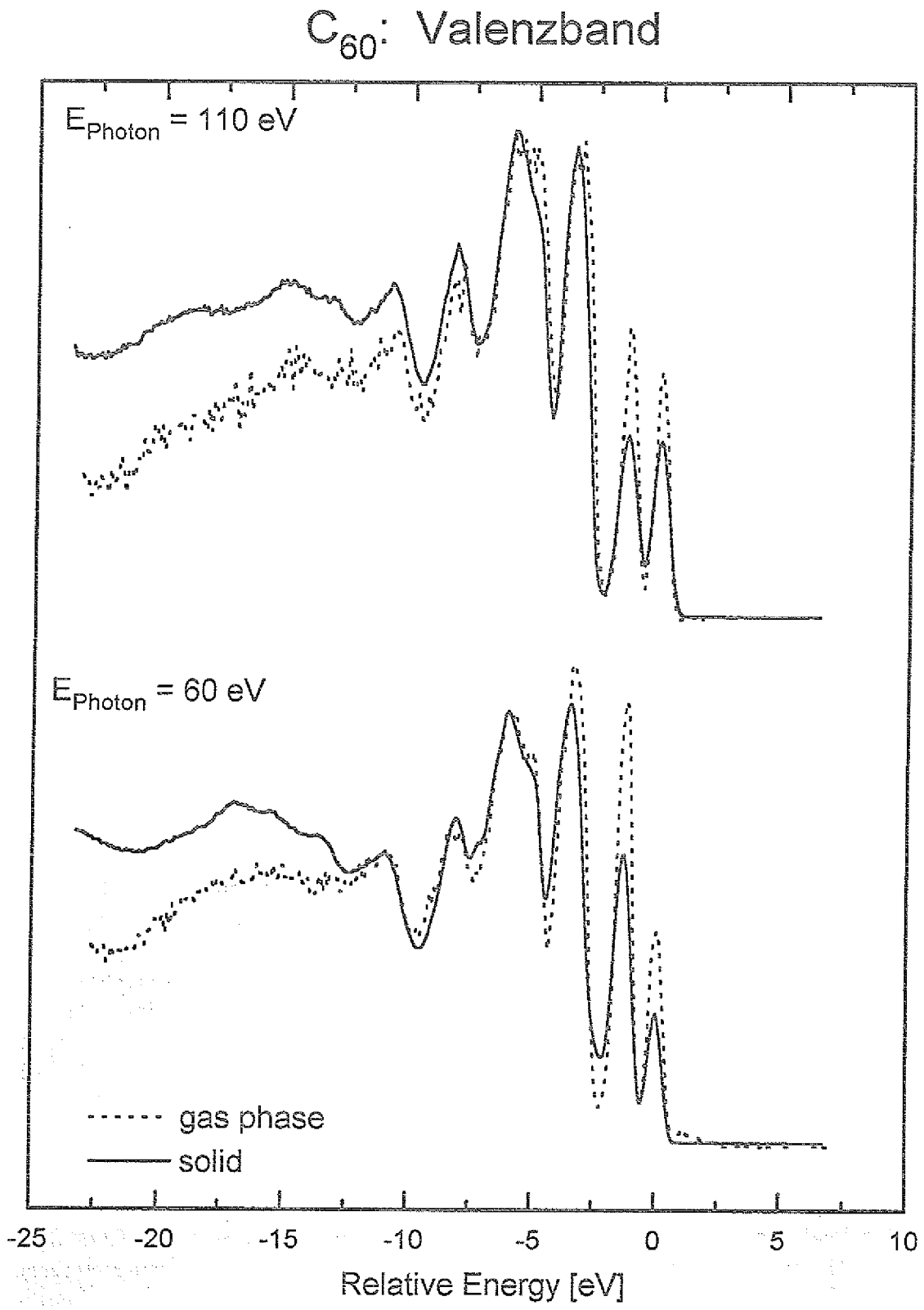


Abbildung 15: *Vergleich der Valenzbandspektren von molekularem C_{60} und des C_{60}-Festkörpers, aufgenommen bei zwei verschiedenen Photonenenergien. Die Spektren entsprechen den Valenzbandspektren aus Abbildung 13 und 14.*

der Gasphase, die durch die höhere Temperatur des gasförmigen C_{60} verursacht wird, aber offensichtlich eine ähnliche Größenordnung. Die Breite des ersten Peaks von ΔE = 0,5 eV zeigt auch, daß das theoretische Auflösungsvermögen des CMA – das für diese Spektren bei ca. 0,6 eV liegt – etwas zu hohe Werte liefert.

Als letzter Punkt sei erwähnt, daß die energetische Lage der Valenzbandzustände relativ zum HOMO in der Gasphase und im Festkörper innerhalb der Statistik gleich ist. Beim 3. Peak beobachtet man aber im Festkörperspektrum eine deutliche Verschiebung gegenüber dem Gasphasenspektrum um ca. 0,1 eV zu höherer Bindungsenergie hin. Diesen Shift kann man verstehen. Im Gegensatz zu den ersten beiden Peaks, die reinen π-Charakter besitzen, entspricht Peak 3 der Emission aus drei verschiedenen Zuständen, die wegen der begrenzten experimentellen Auflösung als ein Peak im Valenzbandspektrum erscheinen. Zwei der Zustände besitzen σ-Charakter und einer π-Charakter [39]. Die erhöhte Emission aus den π-Zuständen beim gasförmigen C_{60} im Verhältnis zum Festkörper führt dann zu einem Intensitätsanstieg des in der rechten Flanke von Peak 3 liegenden π-Zustandes. Die beobachtete Absenkung der Bindungsenergie resultiert also aus einer relativen Intensitätsänderung der unter Peak 3 liegenden Zustände, die zu einer Verschiebung des Peakmaximums führt.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die elektronische Struktur der besetzten Zustände von C_{60} beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper zwar modifiziert wird, dies aber nur in geringem Maße. Die Bindungsenergie der Valenzband-Zustände wird im Festkörper zwar abgesenkt, aber die energetische Lage der Zustände relativ zum HOMO ändert sich im Rahmen der Statistik nicht. Ebenso ist die gesamte Breite des Valenzbandes bei beiden Phasen des C_{60} gleich. Sie stimmt im übrigen auch mit der Valenzbandbreite von Graphit und Diamant recht gut überein. Die beobachtete Intensitätsänderung zwischen molekularem und festem C_{60} bei den oberen π-Zuständen kann ihre Ursache in Elektronenbeugungseffekten innerhalb des Festkörpers haben, bzw. Unterschiede bei den Übergangsmatrixelementen wiederspiegeln. Insgesamt sind diese, durch die inter-molekulare Wechselwirkung beim Festkörper verursachten, Unterschiede jedoch gering und sprechen für ein van-der-Waals gebundenes System.

4.4 Experimentelle Untersuchung der unbesetzten Zustände

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen an den unbesetzten Zuständen oberhalb der Bandlücke vorgestellt. Zuerst werden die Absorptionsspektren gezeigt und diskutiert, und im zweiten Teil werden dann die shake-up-Spektren von C_{60} vorgestellt. Daran anschließend folgt die Diskussion der Plasmonenstruktur. Am Festkörper existieren zu diesem Thema, genau wie bei den besetzten Zuständen, umfangreiche Untersuchungen durch andere Arbeitsgruppen, auf die an der entsprechenden Stelle im weiteren Abschnitt verwiesen wird. In der Gasphase sind dagegen erst zwei Messungen durchgeführt worden. Hertel et al. [50] haben in optischer Absorption die Plasmonenstruktur gemessen und Haufler et al. [67] haben die Elektronen-Affinität bestimmt.

4.4.1 Absorptionsspektroskopie an C_{60}

Die Absorptionsspektren von C_{60}, die man durch die Anregung eines C1s-Elektrons in die unbesetzten Zustände des Moleküls erhält, sind in Abbildung 16 dargestellt. Die obere Kurve zeigt die Messung an festem C_{60}. Das Spektrum erhält man durch die Aufnahme der Sekundär-Elektronen-Ausbeute bei 5 eV kinetischer Energie der Elektronen und einer Auflösung des CMA von $\Delta E = 8$ eV. Das mittlere Spektrum zeigt das Ergebnis der Messungen an gasförmigem C_{60}. Für diese Kurve wurde die Auger-Elektronen-Ausbeute bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 260 eV gemessen. Die Auflösung des CMA betrug bei dieser Messung $\Delta E = 4$ eV. Die Bandbreite der Photonenenergie war bei beiden Messungen gleich und betrug $\Delta h\nu = 0{,}04$ eV. Da die Auflösung bei Absorptionsmessungen nur durch die Bandbreite des Monochromators bestimmt wird, sind also beide Messungen wieder direkt miteinander vergleichbar. Die Photonenenergie wurde für beide Messungen über den C1$s \rightarrow \pi^*$-Übergang von CO geeicht. Diese Resonanz liegt bei $h\nu = 287{,}3$ eV [29]. Bei Absorptionsmessungen im Bereich der Kohlenstoff-K-Kante tritt allerdings das Problem auf, daß es in diesem Energiebereich zu besonders starken Photonenflußvariationen kommt, die das Meßergebnis verfälschen. Der Grund dafür ist, daß es nicht vermeidbar ist, daß die Spiegel- und Gitteroberflächen eines Monochromators mit Kohlenstoff kontaminiert sind. Um die Spektren entsprechend dieser Variationen zu normieren wurden im gleichen Energiebereich Absorptionsspektren von Argon aufgenommen. Da Argon im Bereich der Kohlenstoff-K-Kante keinerlei Struktur zeigt, ist man damit in der Lage, direkt den Photonenfluß zu messen.

Das in Abbildung 16 gezeigte Absorptionsspektrum von gasförmigem C_{60} ist das bis jetzt einzige gemessene, wogegen das Spektrum von festem C_{60} ebenfalls von anderen Arbeitsgruppen gemessen wurde [61] [62] [63] [65]. Ein Vergleich unseres Festkörperspektrums mit deren Ergebnissen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Um die Diskussion der Unterschiede in beiden Spektren zu erleichtern, sind sie im unteren Teil von Abbildung 16 übereinander dargestellt. Normiert sind die Spektren auf die Höhe des ersten Peaks. Die vier beobachtbaren Peaks entsprechen Übergängen eines C1s-Elektrons in unbesetzte Zustände des C_{60}. Peak A entspricht einer Anregung ins LUMO, Peak B einer Anregung ins LUMO+1 und Peak C einer Anregung ins LUMO+2. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Spektren sind sehr gering, die Intensitäten und die Lage der Peaks stimmen fast genau überein. Der Übergang ins LUMO liegt für beide Phasen sogar innerhalb der Meßgenauigkeit bei der gleichen Energie. Einige Details sind aber doch unterschiedlich.

Peak A ist im Gasphasenspektrum zur niederenergetischen Seite hin verbreitert – das Maximum liegt aber bei der gleichen Energie. Dies ist ungewöhnlich, da man eigentlich beim Festkörperspektrum eine Verbreiterung der Peaks aufgrund der Banddispersion erwarten würde. Die Erklärung für diesen Effekt liegt in der unterschiedlichen Temperatur der gasförmigen und deponierten C_{60}-Moleküle. Das Festkörperspektrum wurde bei Zimmertemperatur aufgenommen, wogegen die freien Moleküle thermisch hoch-

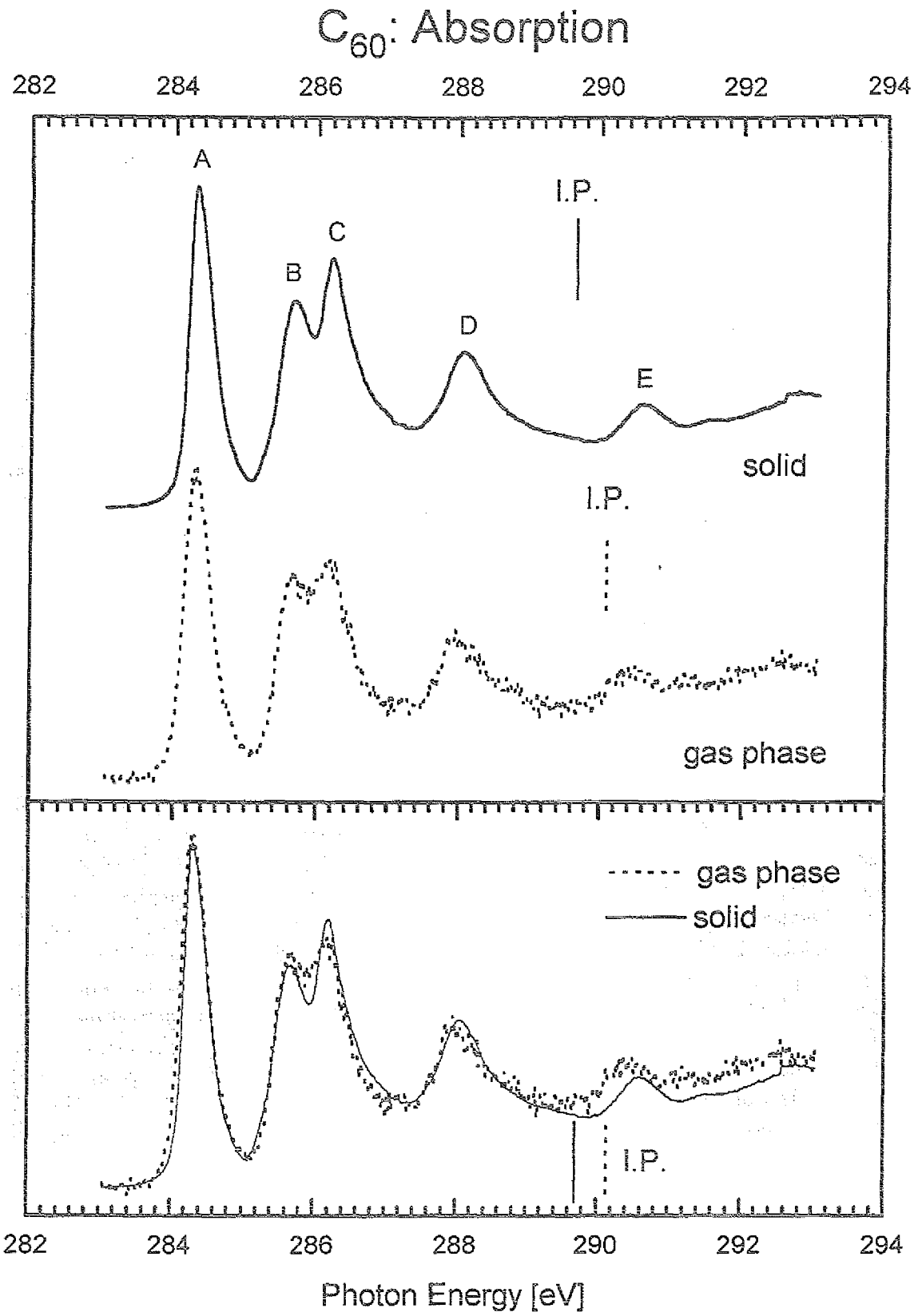


Abbildung 16: *Der obere Teil zeigt die Absorptionsspektren von festem und gasförmigem C_{60}. Zusätzlich sind die Ionisationspotentiale für beide Phasen eingezeichnet. Im unteren Teil der Abbildung sind beide Spektren übereinander dargestellt (exp. Auflösung: $\Delta E = 0,04$ eV).*

angeregt sind, da sie bei ca. 1000 K Ofentemperatur verdampft wurden. Beim freien Molekül sind also höhere Schwingungsniveaus angeregt, die sich bei der Absorption in einer asymmetrischen Verbreiterung der Peaks zur niederenergetischen Seite hin zeigen. Bei Peak B dagegen zeigt sich diese Verbreiterung auf der niederenergetischen Seite nicht. Die Flanken liegen in beiden Spektren recht genau übereinander. Da Peak B unter der Voraussetzung, daß sich die Franck-Condon-Faktoren nicht wesentlich ändern, in der Gasphase ebenfalls die gleiche thermische Verbreiterung zeigen sollte wie Peak A, bedeutet dies, daß der Festkörperpeak ebenfalls genau um diesen Betrag verbreitert ist. Ein weiterer Unterschied zeigt sich ebenfalls bei Peak C. Hier ist der Peak im Festkörper zur höherenergetischen Seite hin verbreitert. Auch die relative Intensität von Peak B und C ändert sich. In der Gasphase ist die Emission aus Peak B gegenüber dem Festkörper etwas erhöht. Bei Peak C ist es umgekehrt. Der Festkörperpeak besitzt eine höhere Intensität.

In diesen hochaufgelösten Absorptionsspektren von C_{60} sind also ansatzweise Festkörpereffekte, die zu einer Verbreiterung der Strukturen gegenüber der Gasphase führen, nachzuweisen. Beim Vergleich dieses Ergebnisses mit den Valenzbandspektren, bei denen solche Unterschiede nicht beobachtet wurden, ist aber zu beachten, daß das Auflösungsvermögen der gesamten Apparatur bei den Absorptionsmessungen mehr als zehnmal so gut ist, nämlich $\Delta E = 0{,}04$ eV gegenüber $\Delta E = 0{,}6$ eV bei den Valenzbandmessungen.

Vergleichen kann man unsere Ergebnisse mit denen von Brühwiler et al. [66]. Bei ihren Experimenten konnten auch sie keine direkten Gasphasenmessungen durchführen und wählten daher einen anderen Weg. Um die Wechselwirkungsfreiheit der Moleküle in der Gasphase zu simulieren, deponierten sie C_{60}-Moleküle in einer Xe-Matrix bei etwa 30 K. Bedingt durch diese niedrige Temperatur wurde bei den Messungen keine Schwingungsverbreiterung festgestellt – der Temperaturunterschied zwischen dem Festkörper- und "Gasphasen"-Spektrum betrug auch nur ca. 270 K gegenüber ca. 700 K bei unseren Messungen. Peak A besitzt bei den Messungen von Brühwiler et al. im Festkörper und in der "Gasphase" die gleiche Linienbreite, und Peak B ist in der "Gasphase" schmaler als im Festkörper. Verbreitert man das Spektrum von in der Xe-Matrix deponierten C_{60}-Molekülen zur niederenergetischen Seite hin und simuliert so eine erhöhte Schwingungsanregung, so stimmt das Spektrum von in der Xe-Matrix deponiertem C_{60} mit unserem echten Gasphasenspektrum recht gut überein. Dies ist ungewöhnlich, da es nicht einleuchtend ist, wieso man bei einem Molekül, das im Festkörper van-der-Waals gebunden ist, durch Einbettung in eine van-der-Waals-Matrix die Gasphase simulieren kann. Bei der Vorstellung der DES-Spektren, die wesentlich empfindlicher auf die chemische Umgebung reagieren, wird auch gezeigt, daß die Ergebnisse, die man aus der Messung der echten Gasphase erhält, mit den Messungen an C_{60} in der Xe-Matrix nicht übereinstimmen.

4.4.2 Elektronen-Korrelationseffekte: shake-up-Anregungen

Zugriff auf die unbesetzten Zustände hat man nicht nur über die Messung der Absorptionsspektren, sondern auch über die shake-up-Anregungen nach einer C1*s*-Ionisation. Diese zeigen sich neben der eigentlichen Hauptlinie auf der niederenergetischen Seite des Spektrums durch zusätzliche Strukturen. Über diese shake-up-Anregungen – die im Gegensatz zur Photoabsorption über die Coulomb-Wechselwirkung vermittelt werden – erhält man zusätzliche Informationen über die Leitungsband-Zustände. Durch die unterschiedlichen Anregungsprozesse gelten andere Auswahlregeln, die insgesamt weniger restriktiv sind. Im Gegensatz zur Photoabsorption, bei der die elektronischen Übergänge der Dipol-Auswahlregel ($\Delta l = \pm 1$) genügen müssen, dominieren bei shake-up-Anregungen Monopol-Übergänge ($\Delta l = 0$).

Problematisch bei der Auswertung dieser Spektren ist aber die Tatsache, daß die Strukturen neben der Hauptlinie nicht nur von shake-up-Prozessen, die im angeregten Atom stattfinden, hervorgerufen werden, sondern daß auch weitere Elektronen-Energie-Verlustprozesse auftreten. Es kann zu Plasmonen-Anregungen oder Elektronenstoßanregungen kommen, die den gesamten Festkörper oder – im Falle von C_{60} – das einzelne Molekül involvieren.

In Abbildung 17 sind die von uns gemessenen shake-up-Spektren von festem und molekularem C_{60} dargestellt. Die Monochromatorbandbreite betrug bei der Festkörpermessung $\Delta h\nu = 0{,}18$ eV und das Auflösungsvermögen des CMA war auf $\Delta E = 0{,}4$ eV eingestellt. Die Gasphasenmessungen mußten aus Intensitätsgründen bei anderen Einstellungen durchgeführt werden. Die theoretische Unschärfe der Photonenenergie betrug $\Delta h\nu = 0{,}25$ eV und das theoretische Auflösungsvermögen des CMA $\Delta E = 1$ eV. Das entsprechende Festkörperspektrum wurde bereits von Weaver et al. [51] [45] aufgenommen und zeigt eine gute Übereinstimmung mit unserer Messung. In der Gasphase existieren dagegen neben unserer Messung keinen weiteren Untersuchungen.

Um eine Zuordnung der Linien des Gasphasenspektrums durchführen zu können, ist der Versuch gemacht worden, daß Spektrum zu fitten. Dazu wurden für die Linien Voigt-Profile angenommen mit einer totalen Linienbreite (FWHM) von 0,7 eV für die Hauptlinie und 1,0 eV für die Satelliten. Wie Abbildung 18 zeigt, ist man in der Lage, das Spektrum mit acht Voigt-Profilen zu reproduzieren. Dieser Fit ist natürlich nicht eindeutig, da man besonders im Bereich ab ca. 4 eV Relative Bindungsenergie eine große Freiheit bei der Anzahl der Peaks besitzt. Daß der von uns durchgeführte Fit jedoch seine Berechtigung besitzt, zeigt der Vergleich der relativen Abstände der shake-up-Strukturen zur C1*s*-Hauptlinie mit dem Absorptionsspektrum aus Abbildung 16. Man kann die Satelliten-Strukturen dann recht gut entsprechenden Valenzbandanregungen zuordnen. Peak 2 kann man als eine HOMO→LUMO-Anregung identifizieren. Dieser Übergang ist wegen der Dipol-Auswahlregel ($\Delta l = \pm 1$) für Photonenanregungen verboten (HOMO und LUMO besitzen beide gleichen Drehimpuls $l = 5$ und beide ungerade Parität u), ist aber im shake-up-Spektrum zu sehen. Die beobachtete Übergangsenergie

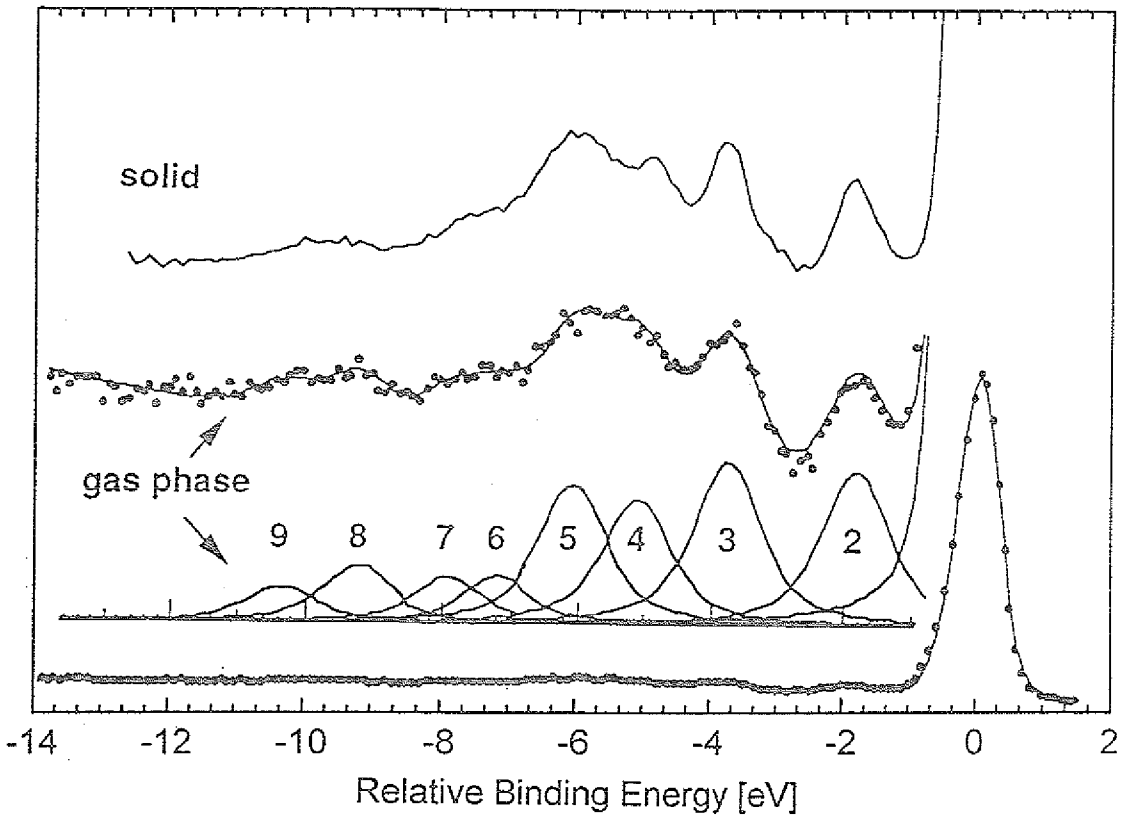


Abbildung 17: *shake-up-Spektren von molekularem und festem C_{60}. Zusätzlich ist im Gasphasenspektrum ein Fit dargestellt. Die entsprechenden Linien sind in Tabelle 2 aufgelistet (exp. Auflösung FK: $\Delta E = 0,44$ eV, GP: $\Delta E = 1$ eV).*

von 1,9 eV entspricht jedoch nicht der Differenz der in Photoemission und inverser Photoemission gemessenen Energien der beteiligten Niveaus (HOMO, LUMO) von 3,8 eV [52], sondern ist durch Elektronen-Korrelationseffekte modifiziert (siehe Kapitel 4.6). Der Energieunterschied von Peak 3 und 5 relativ zu Peak 2 ist der gleiche wie der Abstand zwischen LUMO und LUMO+2 bzw. LUMO+3 im Absorptionsspektrum. Diese beiden Peaks können also als eine Elektronen-Anregungen aus dem HOMO in diese beiden höherliegenden unbesetzten Zustände interpretiert werden. Der Abstand zwischen Peak 3 und Peak 4 dagegen entspricht dem Bindungsenergieunterschied des HOMO und HOMO−1. Dementsprechend kann man Peak 3 einer Anregung vom HOMO−1 ins LUMO+2 zuordnen, und der Argumentationskette weiter folgend, Peak 6 einer Anregung vom HOMO−1 ins LUMO+3. Man ist also in der Lage, mit dem von uns durchgeführten Fit das shake-up-Spektrum von C_{60} zu verstehen. Allerdings muß man berücksichtigen, daß wir eine Anregung ins LUMO+1 nicht von einer Anregung ins LUMO+2 unterscheiden können. Der Abstand zwischen beiden Zuständen beträgt im Absorptionsspektrum nur ca. 0,5 eV, ist also wesentlich geringer als das Auflösungsvermögen bei den Messungen des shake-up-Spektrums.

Peak	Shake - up Übergang	Anregungsenergie [eV] Gasphase	Festkörper	Intensität [%] Gasphase
1	C1s	0,0	0,0	100,0
2	$h_u \rightarrow t_{1u}$ HOMO $\rightarrow$ LUMO	-1,9	-1,8	6,1
3	$h_u \rightarrow t_{2u}, h_g$ HOMO $\rightarrow$ LUMO+2	-3,8	-3,7	6,5
4	$g_g, h_g \rightarrow t_{2u}, h_g$ HOMO$-1 \rightarrow$ LUMO+2	-5,1	-5,0	5,0
5	$h_u \rightarrow h_u, g_g, g_u, t_g$ HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 und π-Plasmon	-6,1	-6,0	5,6
6	$g_g, h_g \rightarrow h_g, g_g, g_u, t_g$ HOMO$-1 \rightarrow$ LUMO+3	-7,2	-7,2	1,9
7		-7,9		
8		-9,2		
9		-10,2		

Tabelle 2: *shake-up-Komponenten des in Abbildung 17 dargestellten Fits des C1s-Spektrums von C_{60}.*

Neben den Photoemissionsexperimenten von Weaver et al. [45] und von uns existieren ebenfalls Untersuchungen mit Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (englisch: Electron-Energy-Loss-Spectroscopy: EELS) [59] [61] [63] [64] am festen C_{60}. Bei diesen Experimenten mittels EELS konnte gezeigt werden, daß Peak 5 nicht nur einem reinen shake-up-Prozeß zugeordnet werden kann, sondern auch Anteile einer Plasmonen-Anregung enthält. Dieses Plasmon wurde als eine Anregung des molekularen π-Elektronen-Subsystems identifiziert [64], eine Anregung, die also auch bei gasförmigem C_{60} möglich ist und von uns ebenfalls in Betracht gezogen werden muß.

Wegen des besseren Überblicks ist die von uns durchgeführte Zuordnung der shake-up-Strukturen zu den entsprechenden elektronischen Übergängen in Tabelle 2 noch einmal aufgelistet. Zusätzlich sind die Energiepositionen der Satelliten denen von festem C_{60} gegenübergestellt. Die in der Tabelle gewählten Bezeichnungen für die Anfangs- und Endzustände der shake-up-Anregungen sind so gewählt, daß man in Abbildung 12 sofort die entsprechenden Übergänge identifizieren kann. Diese Bezeichnungen gelten aber strenggenommen nicht mehr. Durch den stark lokalisierten Lochzustand im C1s-Orbital kommt es zu einer Symmetriebrechung im freien Molekül und damit zu einer Aufhebung der Entartung der Zustände [59]. Die Bezeichnungen wurden daher lediglich zum besseren Verständnis der Übergänge beibehalten.

Zusammenfassend kann man also aus Tabelle 2 und Abbildung 17 entnehmen, daß die shake-up-Struktur im Festkörper wie in der Gasphase im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch ist. Geringe Unterschiede, wie zum Beispiel die unterschiedliche Tiefe des Tals zwischen Peak 4 und 5, lassen sich mit den unterschiedlichen experimentellen Auflösungen erklären. Dies ist auch zu erwarten, da schon die Zustände des Valenz- und des Leitungsbandes selbst keine gravierenden Unterschiede gezeigt haben.

4.5 Elektronen-Korrelationseffekte: Plasmonen

Im vorigen Abschnitt wurde der Bereich bis ca. 15 eV Bindungsenergie relativ zum C1*s*-Hauptpeak diskutiert. Die in Abbildung 17 zu identifizierenden Strukturen lassen sich im Prinzip mit Einteilchen-Anregungen erklären, jedoch zeigte sich an Peak 5, daß auch kollektive Anregungen des Elektronengases bei der Interpretation eine Rolle spielen. In diesem Abschnitt soll nun der Energiebereich oberhalb von 15 eV relativ zur direkten C1*s*-Ionisation besprochen werden.

In Abbildung 18 ist der Energiebereich bis 50 eV oberhalb des direkten C1*s*-Peaks dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist das Spektrum von festem C_{60} gezeigt, dieses stimmt mit der von Weaver et al. [45] durchgeführten Messung sehr gut überein. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von $h\nu = 850$ eV mit einer Monochromatorbandbreite von $\Delta h\nu = 0{,}5$ eV durchgeführt. Das Auflösungsvermögen des CMA war auf $\Delta E = 2$ eV eingestellt. Das untere Spektrum zeigt unsere Messung an gasförmigem C_{60}, für die es bis jetzt keine Vergleichsspektren gibt. Diese Messung wurde bei einer Photonenenergie von $h\nu = 390$ eV durchgeführt. Die Energieunschärfe betrug etwa $\Delta h\nu = 0{,}3$ eV. Das Auflösungsvermögen des CMA betrug ebenfalls $\Delta E = 2$ eV.

In diesem Spektrum sind drei dominante Strukturen zu sehen. Bei 0 eV handelt es sich, wie bereits erwähnt, um den direkten C1s-Peak, der bei den vergrößerten Ausschnitten der Spektren nach oben abgeschnitten ist. Im Bereich von etwa 1−16 eV liegen die im vorigen Abschnitt besprochenen shake-up-Satelliten, die in diesen Spektren nicht aufgelöst sind. Im Bereich von ca. 20−50 eV erstreckt sich in beiden Spektren ein breiter strukturloser Peak. Die Breite dieses Peaks beträgt beim Festkörper wie auch bei der Gasphase etwa FWHM = 10 eV. Das Maximum ist aber bei beiden Spektren um ca. 6 eV gegeneinander verschoben. Im Festkörperspektrum liegt es bei ca. 28 eV und im Gasphasenspektrum bei etwa 34 eV.

Die Ursache für diesen Peak ist eine kollektive Anregung der Valenzelektronen von C_{60}, hervorgerufen durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Lochzustand und dem Elektronengas (= Plasmon). Ob bei dieser Anregung nur die σ-Elektronen von C_{60} involviert sind [68] oder alle $(\pi+\sigma)$-Elektronen [63], ist zur Zeit noch unklar.

Unstrittig ist aber die energetische Lage des Festkörper-Plasmons. Die Photoionisationsmessungen von Weaver et al. [45] zeigen den Plasmonen-Peak ebenfalls bei 28 eV. Auch EELS-Untersuchungen an festem C_{60} durch Gensterblum et al. [61] oder Sohmen et al. [63] messen das Plasmon bei 28 eV. Optische Absorptionsmessungen an gasförmi-

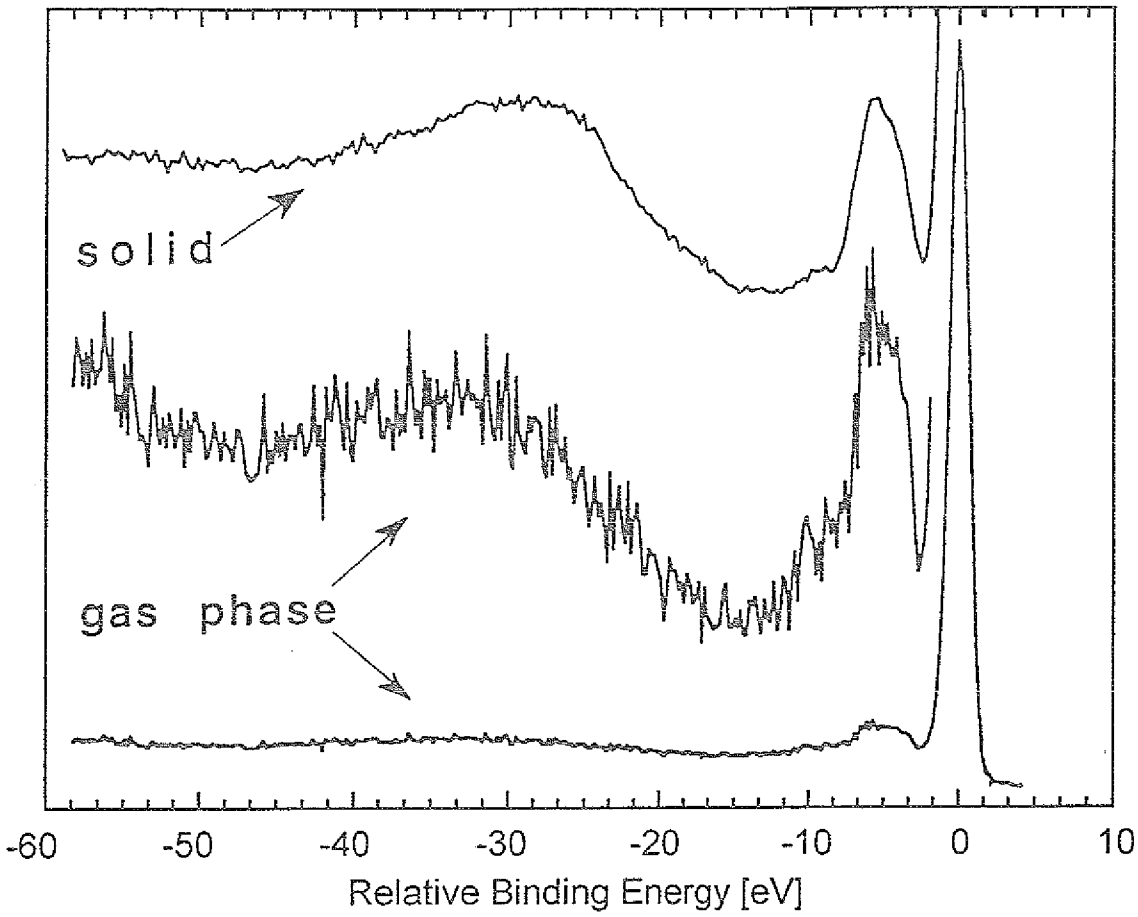


Abbildung 18: *Plasmonen-Spektren von molekularem C_{60} und des C_{60}-Festkörpers (exp. Auflösung: $\Delta E = 2$ eV).*

gem C_{60} durch Hertel et al. [50] zeigen dagegen die Anregung einer Plasmaschwingung bei $h\nu = 19$ eV, im Gegensatz zu unserer Messung mit Photoemission, die 34 eV für das Gasphasen-Plasmon ergibt. Beim Vergleich der unterschiedlichen Werte in der Gasphase muß man die verschiedenen Anregungsmechanismen berücksichtigen. Bei den Messungen von Hertel et al. wird das C_{60}-Molekül mit Photonen angeregt. Die dabei stattfindenden elektronischen Übergänge müssen der Dipol-Auswahlregel genügen. Bei unseren Messungen, bei der die Anregung des Plasmons über die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Lochzustand geschieht, existiert diese Einschränkung nicht – es sind auch Multipol-Übergänge erlaubt.

Um das Verständnis für die unterschiedlichen Energiepositionen des Plasmons in der Gasphase und im Festkörper zu verbessern, sind in unserem Institut von Herrn Dr. Liebsch Modellrechnungen durchgeführt worden [60]. Dabei wurde zunächst die Polarisierbarkeit des freien C_{60} berechnet, indem man das Molekül als einen Lorentz-

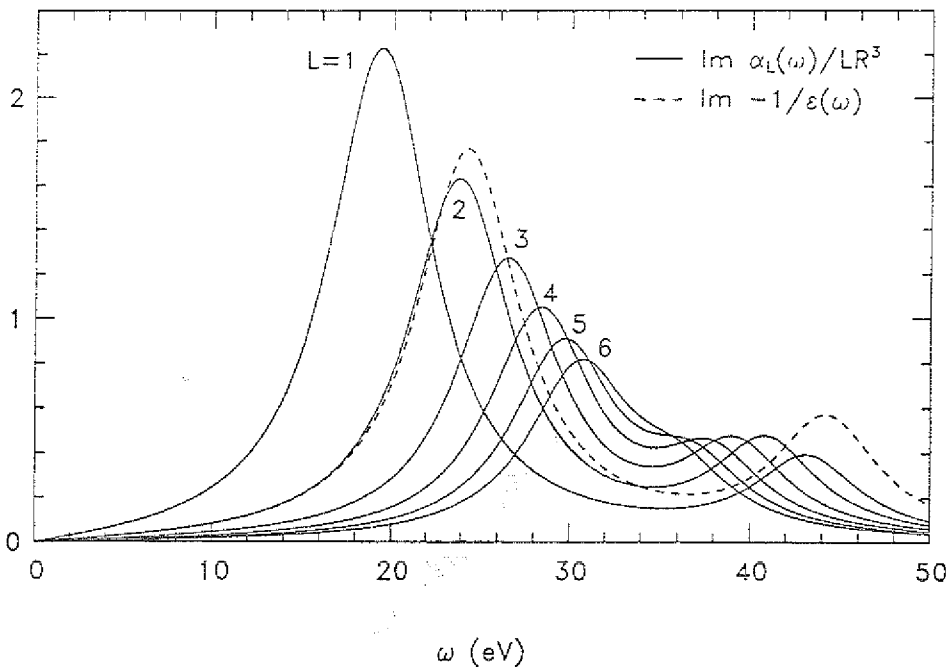


Abbildung 19: *Imaginärer Teil der molekularen Polarisierbarkeit von C_{60} für $L = 1, \cdots, 6$ (durchgezogene Linien) und die dielektrische Funktion des C_{60}-Festkörpers (gepunktete Linie) (siehe Text).*

Oszillator modellierte

$$\epsilon_l(\omega) = 1 + \frac{4\pi n}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)}.$$

Hierbei ist n die Elektronendichte, Γ steht für die Breite der Absorptionslinie und ω_0 ist die charakteristische Frequenz der Plasmonanregung. In Abbildung 19 ist der Imaginärteil der Multipolentwicklung der molekularen Polarisierbarkeit $\alpha_l(\omega)/(lR^3)$ für dieses Modell gezeigt. Der berechnete Wert für die Dipol-Polarisierbarkeit liegt in der Abbildung bei 19 eV. Dies stimmt gut mit dem von Hertel et al. in der optischen Absorption gemessenen Wert überein. Bei unseren Messungen, die der Dipol-Auswahlregel nicht genügen müssen, sollte es dagegen zu einer Superposition aller Multipol-Polarisierbarkeiten kommen. Als Folge davon kann die Plasmonen-Anregung im Spektrum zu höherer Energie verschoben sein – genau das wird in unserem Gasphasenspektrum beobachtet. Die Erklärung für die unterschiedlichen Plasmonen-Energien bei den Gasphasenmessungen durch Hertel et al. und uns liegt also in der Anregung von verschiedenen Ordnungen der Multipol-Polarisierbarkeit des C_{60}-Moleküls, verursacht durch unterschiedliche Auswahlregeln beim Anregungsprozeß.

Um den noch fehlenden Vergleich mit dem Festkörper vollziehen zu können, wurde die Polarisierbarkeit der Gittermoleküle von festem C_{60} über die Clausius-Mosotti-Gleichung berechnet

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3} \times \frac{4}{a^3} \times \alpha_{l=1}(\omega).$$

Hierbei ist a die Gitterkonstante des fcc-Gitters beim C_{60}-Festkörper. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 19 gezeigt. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den C_{60}-Molekülen im Festkörper führt dabei zu einer Verschiebung des Plasmons von 19 eV zu 25 eV. Eine Berücksichtigung von höheren Multipolmomenten beim Festkörper kann diesen Wert noch weiter zu höheren Energien verschieben, so daß der gemessene Wert von 28 eV sich ebenfalls innerhalb dieses Modells erklären läßt.

4.6 Bestimmung der exzitonischen Bindungsenergien

Wie in der Einleitung schon erwähnt, liegt einer der Gründe für das starke Interesse für C_{60} in dem Umstand begründet, daß C_{60} durch die Dotierung mit Kalium, Caesium oder Rubidium supraleitende Eigenschaften entwickelt. Ein erheblicher Teil der Forschungsanstrengungen an diesem Material versucht, die Ursache für diesen Effekt aufzuklären. Man geht davon aus, daß Elektronen-Korrelationseffekte innerhalb des C_{60}-Festkörpers eine wichtige Rolle bei diesem Phänomen spielen [69]. Der Einfluß dieser Viel-Teilchen-Effekte hängt von der Wechselwirkung bzw. Korrelationsenergie zwischen zwei Elektronen innerhalb eines Bandes ab (U). Genauer gesagt beim C_{60} von der Wechselwirkung zweier Elektronen innerhalb des LUMO, da die Dotierungsalkaliatome ihr äußeres Elektron ins LUMO des C_{60} abgeben. Des weiteren vom Einfluß der Nachbar-Moleküle auf diese Wechselwirkung (V) und von der Bandbreite W. Um die Stärke der Korrelationseffekte zu bestimmen, ist nicht die Größe der einzelnen Faktoren entscheidend, sondern das Verhältnis $(U-V)/W$. Einen Isolator (Mott-Hubbard-Isolator) erwartet man, wenn für das Verhältnis $(U-V)/W \gg 1$ gilt [75]. Für diesen Fall (Isolator) ist der betrachtete Zustand im Festkörper nur geringfügig delokalisiert, so daß man als Konsequenz nur kleine Elektronentransferraten aus diesem Zustand in unbesetzte Zustände der Nachbar-Moleküle beobachten würde.

Um die (Elektronen-)Transporteigenschaften von C_{60} zu klären, gibt es also zwei zentrale Punkte, die beim Festkörper untersucht werden müssen:

1. Die Stärke der Korrelationsenergie zwischen zwei Elektronen innerhalb des LUMO.
2. Die Größe der Elektronentransferfrequenz aus dem LUMO in unbesetzte Zustände der Nachbar-Moleküle, das heißt, die Frequenz, mit der sich die Elektronen im Festkörper von einem Molekül zum nächsten bewegen.

Bei der Klärung dieser Fragen können unsere Experimente Hilfestellung leisten. An dieser Stelle wird zunächst die Frage nach der Stärke der Korrelationsenergie behandelt. Die Elektronentransferfrequenz wird dagegen in Abschnitt 4.8 diskutiert.

Die Größe der Bandbreite W wird für das LUMO mit ca. 0,5 eV angegeben [80]. Der Wert der Korrelationsenergie U_{Korr} zwischen zwei Elektronen im LUMO konnte von uns nicht bestimmt werden. Allerdings kann man die Korrelationsenergie U_{Korr}

über die exzitonische Bindungsenergie $U_{Exziton}$ zwischen einem Elektron im LUMO und einem Lochzustand im HOMO nach oben hin abschätzen [75]. In der Gasphase, wo es keine Abschirmungseffekte durch benachbarte Moleküle gibt, ist $V = 0$, und für die exzitonische Bindungsenergie gilt $U_{Exziton} > U_{Korr} = U$. Beim Festkörper, wo der Wert von V ungleich Null ist, kann man die beiden Wechselwirkungen nicht trennen. Für die exzitonische Bindungsenergie gilt dann $U_{Exziton} > U_{Korr} = (U - V)$.

Die notwendigen Angaben zur Bestimmung der exzitonischen Bindungsenergie zwischen einem Elektron im LUMO und einem Loch im HOMO sind bereits in der Literatur vorhanden. Wir haben Messungen durchgeführt, um zusätzlich die exzitonische Bindungsenergie zwischen einem Elektron im Leitungsband und einem Loch im C1s-Orbital zu bestimmen. In Abbildung 20 ist die Bedeutung der exzitonischen Bindungsenergie zur Verdeutlichung noch einmal schematisch aufgezeichnet.

Bestimmen kann man die exzitonische Bindungsenergie für molekulares C_{60} über die Bindungsenergie des C1s-Elektrons $E_B(1s)$, die Elektronenaffinität des LUMO $E_A(LUMO)$ und die Anregungsenergie für die Anhebung eines C1s-Elektrons in den ersten unbesetzten Zustand $E(1s \rightarrow 1s^{-1}LUMO)$. Bindungsenergie und Elektronenaffinität sind dabei auf das Vakuumniveau bezogen. Damit ergibt sich die exzitonische Bindungsenergie $U^{Rumpf}_{Exziton}(GP)$ über die Beziehung

$$U^{Rumpf}_{Exziton}(GP) = E_B(1s) - E_A(LUMO) - E(1s \rightarrow 1s^{-1}LUMO).$$

Für die Gasphase wurde das C1s-Ionisationspotential von uns zu $E_B(1s) = 290{,}1 \pm 0{,}1$ eV bestimmt. Die vertikale Bindungsenergie eines zusätzlichen Elektrons im LUMO kann man den Elektronen-Detachment-Messungen von Haufler et al. [67] entnehmen: $E_A(LUMO) = 2{,}7 \pm 0{,}1$ eV. Zusammen mit der aus unseren Messungen bestimmten Übergangsenergie $E(1s \rightarrow 1s^{-1}LUMO) = 284{,}3 \pm 0{,}1$ eV erhält man für die exzitonische Bindungsenergie des freien Moleküls den Wert $U^{Rumpf}_{Exziton}(GP) = 3{,}1 \pm 0{,}3$ eV.

Bei Messungen am Festkörper ist das Fermi-Niveau das natürliche Referenzniveau – aus den Werten für die Bindungsenergie des C1s-Orbitals von $E_B(C1s) = 285{,}0 \pm 0{,}1$ eV [68] und der Bindungsenergie des LUMO von $E_B(LUMO) = 1{,}5 \pm 0{,}1$ eV [68] realativ dazu, erhält man eine Energiedifferenz zwischen dem C1s-Niveau und dem LUMO von $E_B(C1s) + E_B(LUMO) = 286{,}6 \pm 0{,}2$ eV. Mit der von uns bestimmten Anregungsenergie für den Übergang eines Elektrons vom C1s-Orbital ins LUMO von $E(1s \rightarrow 1s^{-1}LUMO) = 284{,}3 \pm 0{,}1$ eV erhält man beim Festkörper als exzitonische Bindungsenergie die Differenz der beiden Abstände $U^{Rumpf}_{Exziton}(FK) = 2{,}3 \pm 0{,}2$ eV. In der Gasphase ist die exzitonische Bindungsenergie also ca. 0,8 eV größer als im Festkörper

$$U^{Rumpf}_{Exziton}(FK) = E_B(\mathrm{C}1s) + E_B(LUMO) - E(1s \rightarrow 1s^{-1}LUMO).$$

Wie zu Anfang geschrieben, kann man die Korrelationsenergie U_{Korr} über die exzitonische Bindungsenergie $U_{Exziton}$ zwischen einem Lochzustand im HOMO und einem zusätzlichen Elektron im LUMO abschätzen. Für den C_{60}-Festkörper kann man diese Größe über die Bindungsenergie des HOMO $E_B(HOMO)$, die Bindungsenergie des

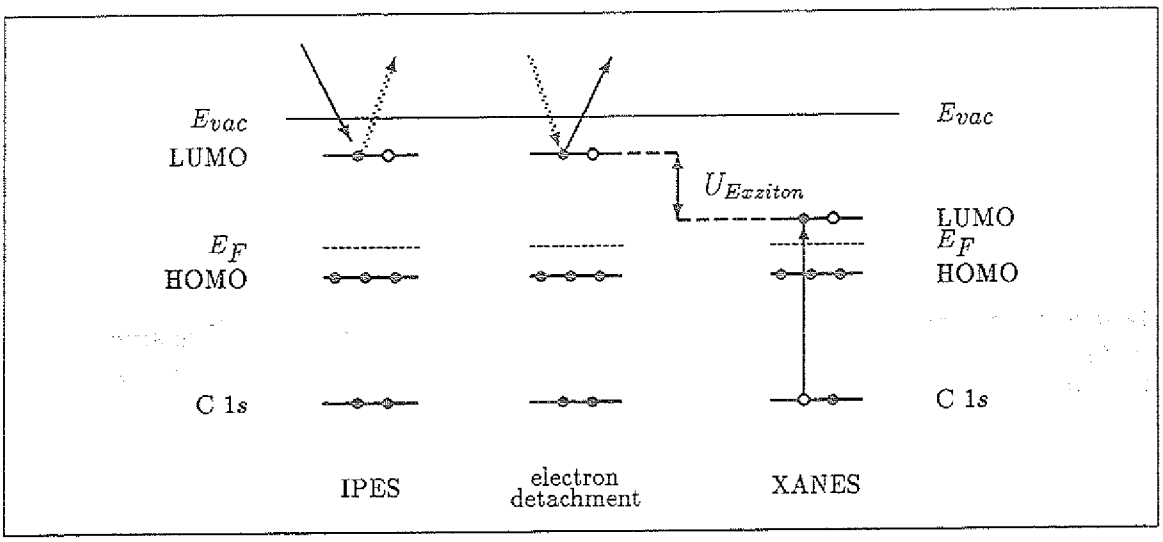


Abbildung 20: *Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Moleküls zur Verdeutlichung der exzitonischen Bindungsenergie $U_{Exziton}$.*

LUMO $E_B(LUMO)$ und die Anregungsenergie für den HOMO $\rightarrow$ LUMO-Übergang $E(HOMO \rightarrow HOMO^{-1}LUMO)$ bestimmen. Die beiden Bindungsenergien sind jeweils relativ zum Fermi-Niveau bestimmt

$$U_{Exziton}^{Valenz}(FK) = E_B(HOMO) + E_B(LUMO) - E(HOMO \rightarrow HOMO^{-1}LUMO).$$

Der Wert für die Bindungsenergie des LUMO ist $E_B = 1{,}5 \pm 0{,}1$ eV [68], die Bindungsenergie des HOMO hat den Wert $2{,}25 \pm 0{,}05$ eV [68], und für die Anregungsenergie gilt $E(HOMO \rightarrow HOMO^{-1}LUMO) = 1{,}55 \pm 0{,}05$ eV [61]. Mit diesen Werten erhält man für die exzitonische Bindungsenergie des C_{60}-Festkörpers einen Wert von $U_{Exziton}^{Valenz}(FK) = 2{,}2 \pm 0{,}2$ eV. Im Festkörper sind die beiden so bestimmten exzitonischen Bindungsenergien also innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Für die Gasphase sind optische Absorptionsmessungen, aus denen sich die Anregungsenergie $E(HOMO \rightarrow HOMO^{-1}LUMO)$ für den $HOMO \rightarrow LUMO$-Übergang bestimmen ließe, aus Intensitätsgründen nicht verfügbar. Geht man aber davon aus, daß sich die Wechselwirkung eines zusätzlichen Elektrons im LUMO mit einem Lochzustand im HOMO (positive Ladung) nur durch das Vorzeichen von der Wechselwirkung mit einem Elektron im HOMO (negative Ladung) unterscheidet, dann kann man die exzitonische Bindungsenergie sehr einfach ermitteln. Betrachtet man die Bindungsenergie des HOMO im neutralen Molekül (C_{60}) und im einfach geladenen (C_{60}^-), dann entspricht die exzitonische Bindungsenergie dem Absolutbetrag der Differenz beider Bindungsenergien

$$U_{Exziton}^{Valenz}(GP) = E_B^{HOMO}(C_{60}) - E_B^{HOMO}(C_{60}^-).$$

Die Bindungsenergie im neutralen Molekül beträgt $E_B^{HOMO}(C_{60}) = 7{,}61 \pm 0{,}02$ eV [46], und die Bindungsenergie im einfach geladenen C_{60} beträgt $E_B^{HOMO}(C_{60}^-) = 4{,}4 \pm 0{,}1$

	Gasphase	Festkörper
$U_{Exziton}^{Rumpf}$	3,1 ± 0,3 eV	2,3 ± 0,2 eV
$U_{Exziton}^{Valenz}$	3,2 ± 0,1 eV	2,2 ± 0,2 eV

Tabelle 3: *Zusammenfassung der exzitonischen Bindungsenergien zwischen einem Lochzustand im C1s-Orbital $U_{Exziton}^{Rumpf}$ bzw. im HOMO $U_{Exziton}^{HOMO}$ und einem Elektron im LUMO für molekulares und festes C_{60}. Diese Werte stellen eine obere Abschätzung für die Korrelationsenergie $U_{Korr} = (U - V)$ für die Wechselwirkung zweier Elektronen im LUMO dar.*

eV [67]. Aus diesen beiden Angaben erhält man für die exzitonische Bindungsenergie in der Gasphase den Wert $U_{Exziton}^{Valenz} = 3{,}2 \pm 0{,}1$ eV. Dieser und die anderen Werte für die exzitonischen Bindungsenergien sind in Tabelle 3 noch einmal zusammengefaßt.

Für ein Loch im C1s-Orbital und im HOMO ist die exzitonische Bindungsenergie für die Wechselwirkung mit einem Elektron im LUMO also innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Dies gilt dabei sowohl für die Gasphase als auch für den Festkörper. Zwischen den beiden C_{60}-Phasen mißt man dagegen einen deutlichen Unterschied. Bedingt durch die Polarisierbarkeit der C_{60}-Moleküle kommt es im Festkörper zu Abschirmungseffekten, die die exzitonische Bindungsenergie um ca. 0,9 eV absenken.

Eine experimentelle Bestimmung der Korrelationsenergie wurde von Lof et al. [69] für den Festkörper durchgeführt. Allerdings wurde bei diesen Messungen über den Auger-Zerfall die Wechselwirkung zwischen zwei Lochzuständen innerhalb des Valenzbandes ermittelt. Als Ergebnis für die Korrelationsenergie erhielten sie den Wert $U_{Korr}(FK) = (U - V) = 1{,}6 \pm 0{,}2$ eV. Zusätzlich stellten sie fest, daß die Korrelationsenergie nur geringfügig vom betrachteten Valenzorbital abhängt. Geht man davon aus, daß dies auch für die Leitungsbandzustände gilt, und daß sich die Wechselwirkung zwischen zwei Lochzuständen und zwei Elektronen nicht unterscheidet, so kann man den von Lof et al. ermittelten Wert auch für die Korrelationsenergie zwischen zwei Elektronen im LUMO ansetzen. Vergleicht man damit den von uns ermittelten Wert für die exzitonische Bindungsenergie, so stellt man fest, daß unser Wert – genau wie erwartet – zu groß ist. Die Differenz zwischen beiden Energien beträgt ca. 0,6 ± 0,4 eV.

Eine experimentelle Bestimmung der Korrelationsenergie für molekulares C_{60} existiert bis jetzt noch nicht. Geht man aber davon aus, daß sich die Abschirmungseffekte im Festkörper auf die Korrelationsenergie ähnlich auswirken wie auf die exzitonische Bindungsenergie, dann kann man über unsere Messungen und die von Lof et al. die Korrelationsenergie für molekulares C_{60} abschätzen. Man erhält einen Wert von $U_{Korr}(GP) = U = 2{,}5 \pm 0{,}2$ eV.

4.7 Zerfalls-Spektroskopie an C_{60}

In Abbildung 16 wurden die Absorptionsspektren von gasförmigem und festem C_{60} gezeigt, die man nach der Anhebung eines C1*s*-Elektrons in einen unbesetzten Zustand erhält. Wie in Kapitel 2 erläutert, ist dieser Lochzustand instabil und zerfällt unter Umordnung der Elektronenhülle, wobei zwei miteinander konkurrierende Prozesse auftreten. Bei den Absorptionsmessungen ist man daran interessiert, alle dabei möglichen Zerfallskanäle zu erfassen. Aus diesem Grunde mißt man bei einem Absorptionsspektrum indifferent die Sekundärelektronen-Ausbeute aller Zerfallskanäle. Aus einer weiteren Analyse dieser beiden Prozesse kann man aber zusätzliche Informationen über die elektronische Struktur von C_{60} erhalten. Dies wird in diesem Abschnitt durchgeführt.

Abbildung 21 zeigt vier Zerfallsspektren (DES) von festem C_{60}, sowie ein Valenzbandspektrum (VB) und zwei Auger-Spektren (AES). Das untere DES-Spektrum wurde bei einer Photonenenergie von $h\nu = 284{,}3$ eV aufgenommen und entspricht einer Anregung eines C1*s*-Elektrons in den ersten unbesetzten Zustand (LUMO). Die drei weiteren DES-Spektren bei 285,7 eV, 286,1 eV und 288,1 eV entsprechen jeweils der Anregung in die höheren unbesetzten Zustände. Diese Energien ergeben sich aus den Absorptionsspektren in Abbildung 16.

Wie in Kapitel 2 erläutert, kann der Lochzustand über zwei Kanäle zerfallen: spectator-Zerfall und participator-Zerfall. Beide lassen sich über den Vergleich mit Auger- und Valenzbandspektren identifizieren. Aus diesem Grunde ist als oberstes Spektrum ein Auger-Spektrum gezeigt, das bei ca. $h\nu = 300$ eV aufgenommen wurde, also ca. 10 eV oberhalb der Ionisationsschwelle eines C1*s*-Elektrons. Das unterste Spektrum zeigt ein Valenzbandspektrum, welches bei $h\nu = 110$ eV gemessen wurde. Das Valenzbandspektrum ist relativ zu den DES-Spektren bereits so verschoben, daß die participator-Zerfälle direkt identifiziert werden können. Es zeigt sich, daß die Strukturen am Fuß der Flanke aus participator-Zerfällen resultieren. Durch Vergleich mit dem Valenzband kann man die Zerfälle mit einem Loch im HOMO, HOMO−1 und HOMO−2 als Endzustand identifizieren. Die tieferliegenden Valenzbandzustände sind dagegen nur ansatzweise in der Flanke zu erkennen. Vergleichbar sind zwischen Valenzband- und DES-Spektrum natürlich nur die relativen Peakpositionen, da der Unterschied der Photonenenergie zwischen den Spektren ca. 170 eV beträgt. Innerhalb dieses Bereichs kommt es bereits in der direkten Photoionisation zu einer starken Änderung der Wirkungsquerschnitte der π- und σ-artigen Zustände und daraus resultierend zu einer starken Änderung der Peakintensitäten. In den DES-Spektren sind die Intensitäten durch den Resonanz-Effekt zusätzlich modifiziert.

Die Flanke selber resultiert aus den spectator-Zerfällen, wie man durch Vergleich mit dem Auger-Spektrum sofort erkennt, dem die participator-Zerfälle überlagert sind.

Den participator-Zerfällen selber ist dagegen die direkte Valenzbandionisation überlagert. Beide Prozesse führen zu den gleichen Endzuständen und sind daher prinzipiell ununterscheidbar. Da die Wirkungsquerschnitte ca. 270 eV oberhalb der Ionisations-

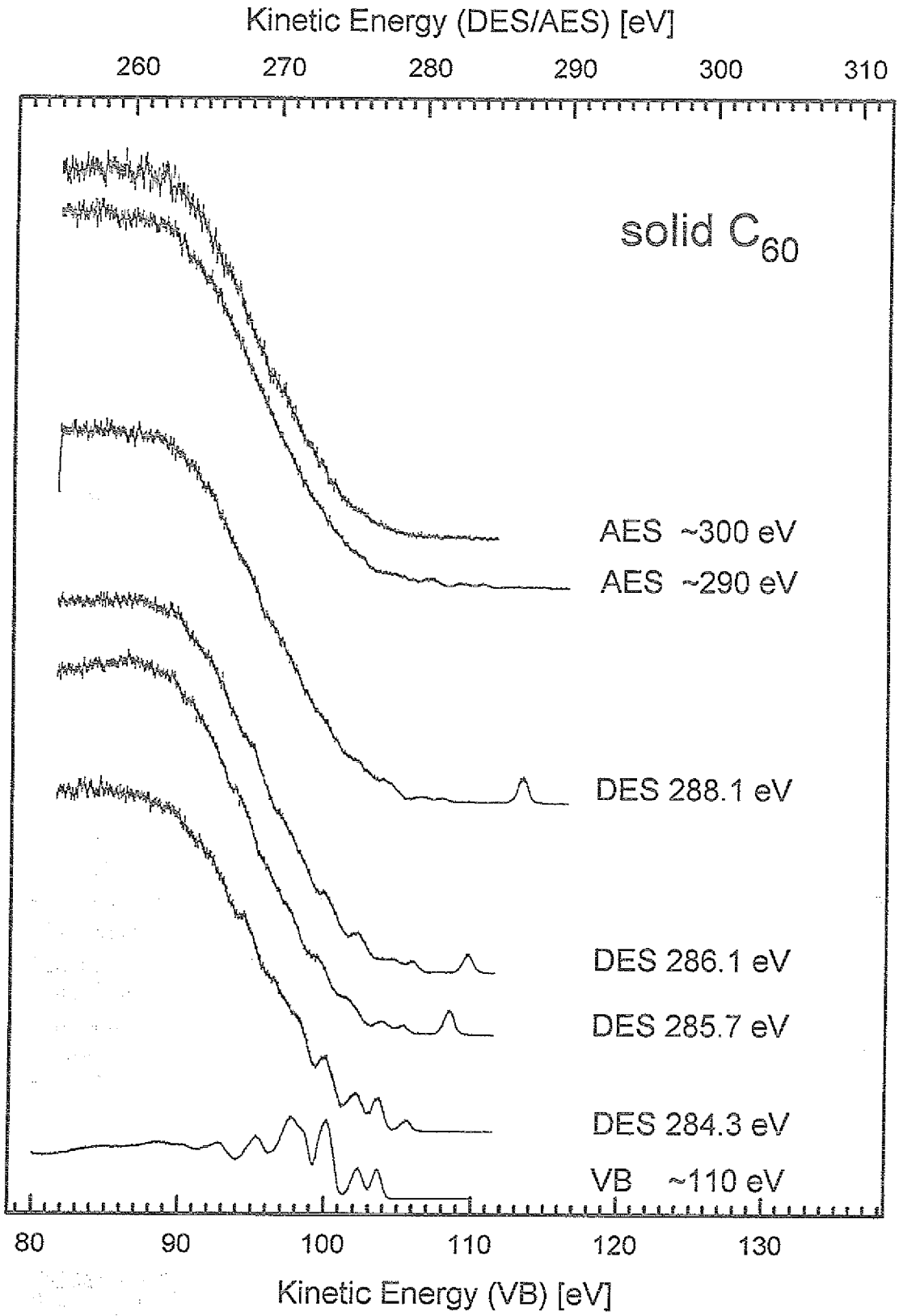


Abbildung 21: *Zerfalls-Spektren (DES) des C_{60}-Festkörpers bei drei verschiedenen Photonenenergien, die der Anregung in drei verschiedene unbesetzte Zustände entsprechen (vergl. Abbildung 16). Zusätzlich sind oben zwei Auger-Spektren (AES) dargestellt und unten ein Valenzbandspektrum (VB). (exp. Auflösung bei den DES- und AES-Spektren: $\Delta E = 0,8$ eV).*

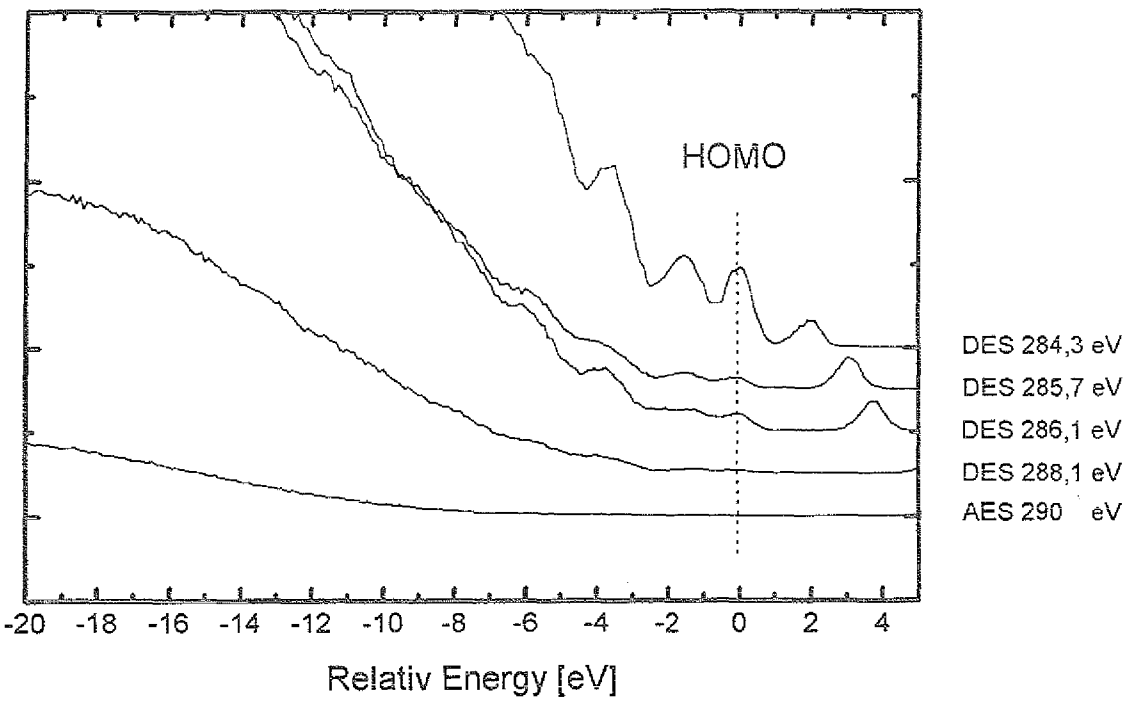


Abbildung 22: *Vergleich der direkten Valenzbandionisation im Auger-Spektrum (untere Kurve) mit den participator-Zerfällen der Zerfalls-Spektren (obere Kurven). Zur Normierung sind die spectator-Intensitäten in dieser Abbildung dem Absorptionsquerschnitt angepaßt, der sich aus den Absorptionsspektren in Abbildung 16 ergibt.*

schwelle für das Valenzband im Bereich einiger eV als konstant angesehen werden können, kann man zur Bestimmung des Anteils der direkten Valenzbandionisation das Auger-Spektrum heranziehen. Die Strukturen, die man in diesem Spektrum am Fuß der Flanke erkennt, resultieren nur aus einem direkten Ionisationsprozeß der Valenzbandzustände, da participator-Zerfälle oberhalb der Ionisationsschwelle für das C1*s*-Orbital nicht mehr vorkommen.

Der Peak ganz rechts in den DES-Spektren neben dem HOMO hat seine Ursache in einer direkten C1*s*-Ionisation. Der Grund dafür ist, daß das Gitter im Monochromator auch höhere Ordnungen der eingestellten Photonenenergie reflektiert, die ebenfalls zu Ionisationsprozessen führen. Diese höheren Ordnungen sind zwar gegenüber der 1. Ordnung in der Intensität stark vermindert, können aber bei intensiven Ionisationsprozessen dem Spektrum aus der 1. Ordnung überlagert sein. Die hier beobachtete direkte C1*s*-Ionisation resultiert aus der 2. Ordnung des Gitters. Dies ist sofort daraus ersichtlich, daß die kinetische Energie des Peaks mit dem Zweifachen der eingestellten Photonenenergie wandert, gemäß der Bedingung $E_{kin} = 2 * h\nu - E_B$.

Kommen wir aber nun zur Diskussion der in Abbildung 21 gezeigten Spektren. Die Darstellung wurde so gewählt, daß die einzelnen Messungen auf gleiche spectator- bzw. Auger-Intensität normiert sind. Der Vorteil liegt darin, daß das unterschiedliche

Verhältnis von spectator- zu participator-Zerfällen sofort erkennbar ist. Das Spektrum bei $h\nu$ = 284,3 eV zeigt mit Abstand die stärkste participator-Intensität. Die ersten drei Valenzbandzustände sind eindeutig zu erkennen. Die Intensität liegt sogar deutlich über der des 2.-Ordnung-Peaks. Im zweiten Spektrum bei $h\nu$ = 285,7 eV dagegen ist diese Intensität stark zurückgegangen. Die Strukturen sind zwar zu erkennen, aber die Höhe liegt nun schon wesentlich unter der des 2.-Ordnung-Peaks. Für das Spektrum bei $h\nu$ = 286,1 eV gilt das gleiche. Allerdings scheint die Intensität geringfügig über der des vorherigen Spektrums zu liegen. Für die Messung bei $h\nu$ = 288,1 eV ist die participator-Intensität die schwächste. Beim Vergleich mit dem Auger-Spektrum bei ca. 290 eV scheint die Struktur nur aus der direkten Valenzbandionisation zu resultieren.

Um den Anteil der direkten Valenzbandionisation an den participator-Strukturen zu bestimmen, sind in Abbildung 22 die participator-Zerfälle nochmals dargestellt, diesmal aber in einer anderen Normierung. Die spectator-Intensitäten sind nun dem Absorptionsquerschnitt angepaßt, der sich aus den Absorptionsspektren in Abbildung 16 ergibt. Dadurch kann man in dieser Abbildung die participator-Intensitäten der DES-Spektren direkt mit der direkten Valenzbandionisation des AES-Spektrums vergleichen – man sieht, daß deren Anteil vernachlässigbar ist.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß der participator-Zerfall in allen DES-Spektren zu identifizieren ist, also beim Zerfall jedes Lochzustandes im C_{60} eine Rolle spielt. Für das angeregte Elektron im LUMO ist dieser Zerfallsprozeß am stärksten und wird bei Anregungen in höhere unbesetzte Zustände immer unwahrscheinlicher.

Um diese Intensitätsvariationen der participator-Zerfälle zu verstehen, müssen drei Mechanismen beachtet werden, die die Übergangswahrscheinlichkeit für participator-Zerfälle bestimmen [71]:

- Der Grad der Delokalisierung des in den unbesetzten Zustand angeregten Elektrons bezüglich der Nachbar-Moleküle. Anschaulicher ist dies die Frage nach der Hüpfrate des angeregten Elektrons in unbesetzte Zustände der Nachbar-Moleküle.
- Der Grad der Lokalisierung des Elektrons bezüglich des Lochzustandes. Also die Größe des Überlappintegrals der Wellenfunktion des angeregten Elektrons und des Lochzustandes.
- Weitere Einflüsse von Matrixelementen, wie der Überlapp des angeregten Elektrons mit anderen unbesetzten Zuständen, die zu einem shake-up des spectator-Elektrons führen.

Die letzten beiden Punkte kann man als intramolekulare Einflüsse auf den participator-Zerfall betrachten und den ersten Punkt als einen intermolekularen. Eine Separierung beider Einflüsse ist über den Vergleich der Festkörper-DES-Spektren mit denen der Gasphase möglich. In der Gasphase ist das angeregte Elektron bezüglich des Moleküls lokalisiert, da keine Nachbar-Moleküle existieren. Die participator-Zerfälle in

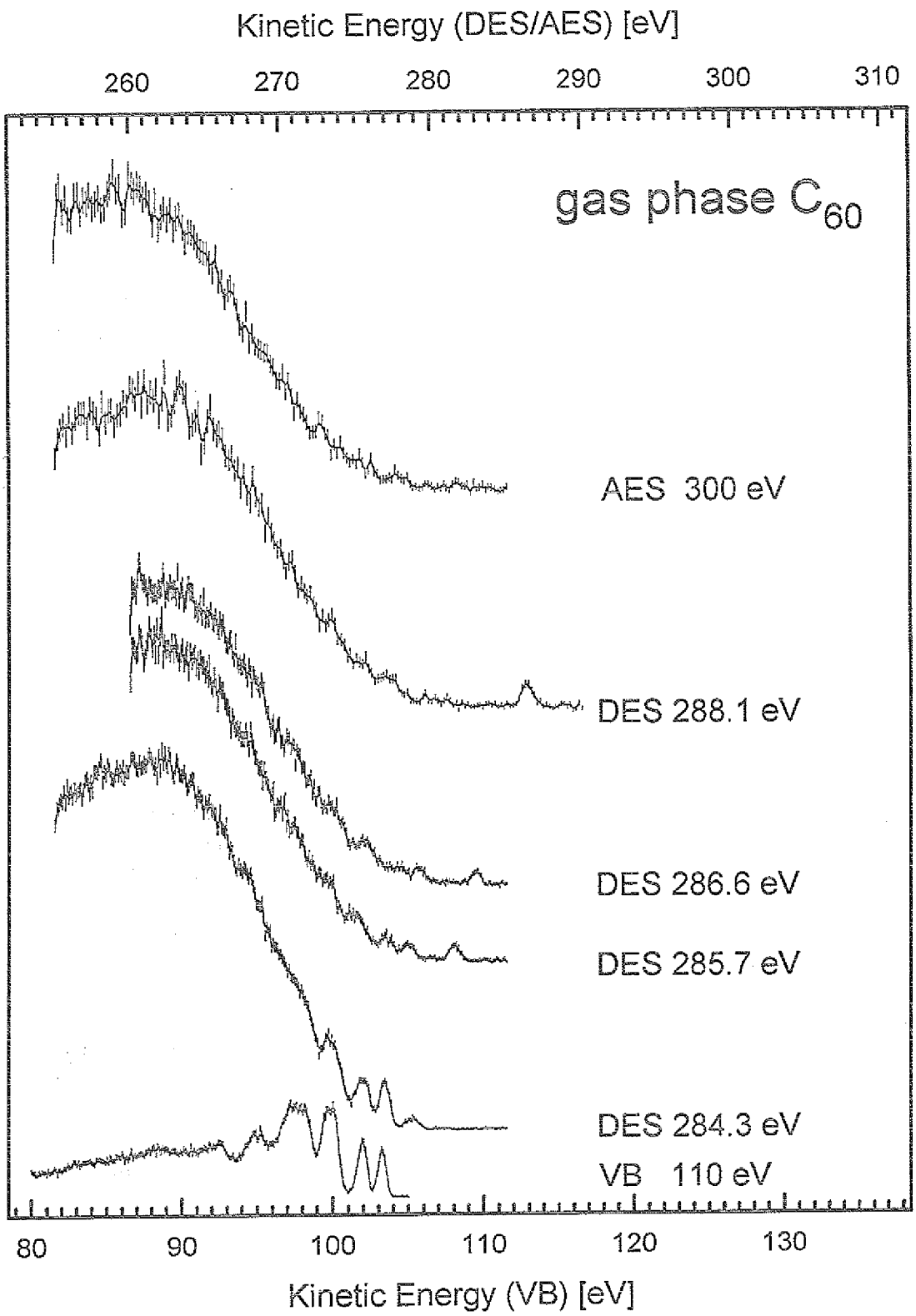


Abbildung 23: *Zerfalls-Spektren (DES) von molekularem C_{60} bei drei verschiedenen Photonenenergien, die der Anregung in drei verschiedene unbesetzte Zustände entsprechen (vergl. Abbildung 16). Zusätzlich sind oben zwei Auger-Spektren (AES) dargestellt und unten ein Valenzbandspektrum (VB) (exp. Auflösungsvermögen der DES- und AES-Spektren: $\Delta E = 0,8$ eV).*

der Gasphase werden also nur von den letzten beiden Punkten beeinflußt, so daß man den Grad der Delokalisierung des Zustandes im Festkörper über den Unterschied der participator-Zerfälle zwischen Festkörper und Gasphase bestimmen kann. Dieser Ansatz ist natürlich nur dann möglich, wenn die intramolekularen Einflüsse sich beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper nicht ändern. Dieser Umstand wird im folgenden erst einmal vorausgesetzt.

In Abbildung 23 sind DES-Spektren von molekularem C_{60} gezeigt, die von uns zum erstenmal gemessen wurden. Bei den vier Spektren in der Mitte der Abbildung handelt es sich wieder um die Zerfalls-Spektren, die man nach der Anregung eines C1s-Elektrons in eine der vier dominanten Strukturen des Absorptionsspektrums erhält. Die Einstellung der Photonenenergie war bei diesen Spektren die gleiche wie bei den Zerfalls-Spektren des Festkörpers, da im Absorptionsspektrum von molekularem C_{60} die Übergänge bei derselben Energie liegen. Das obere Spektrum in der Abbildung zeigt wieder ein reines Auger-Spektrum bei ca. 300 eV Photonenenergie. Als unterste Meßkurve ist wieder ein Valenzbandspektrum gezeigt.

Auch in den Gasphasenspektren sind die participator-Zerfälle deutlich zu erkennen. Die Struktur ist die gleiche wie im Festkörper, und auch die Intensitätsabhängigkeit von der Anregungsenergie zeigt einen ähnlichen Verlauf. Direkt an der Schwelle hat der participator-Zerfall die höchste Wahrscheinlichkeit, die dann bei den höheren Anregungsenergien wieder kleiner wird. Auf den ersten Blick scheinen die Gasphasenspektren identisch mit denen des Festkörpers zu sein. Man kann also jetzt schon feststellen, daß der participator-Zerfall primär von intramolekularen Effekten bestimmt wird. Kleine Intensitätsunterschiede existieren aber doch zwischen Gasphase und Festkörper. Das HOMO und HOMO-1 ist in der Gasphase höher als im Festkörper. Ob für die tieferliegenden Valenzbandzustände das gleiche gilt, ist in der Flanke nicht zu erkennen. Deutlich sieht man diesen Unterschied im DES-Spektrum bei $h\nu = 285{,}7$ eV. Das HOMO hat in der Gasphase fast die gleich Intensität wie der 2.-Ordnung-Peak, im Festkörper dagegen ist es deutlich schwächer.

Dieser Unterschied geht genau in die richtige Richtung, wenn man annimmt, daß der Grad der Lokalisierung der Zustände im Festkörper reduziert ist. Beim participator-Zerfall nimmt das angeregte Elektron selber am Zerfall des Lochzustandes teil. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß wird aber umso geringer, je delokalisierter der Zustand des angeregten Elektrons bezüglich des Lochzustandes ist. Das heißt, daß in diesem Falle die Intensität der participator-Zerfälle im Festkörper verringert wäre – genau dieses beobachten wir in unseren Spektren. Um zum Grad der Delokalisierung genauere Angaben machen zu können, müssen die Spektren aber detaillierter ausgewertet werden. Dies geschieht im nächsten Abschnitt.

4.8 Bestimmung der Elektronentransferrate

Den Grad der Delokalisierung des angeregten Elektrons kann man anschaulicher als die Größe der Wahrscheinlichkeit betrachten, mit der das Elektron zu einem Nachbar-Molekül "hüpft". Um diese Elektronentransferrate zu bestimmen, müssen die participator-Zerfälle des jeweiligen Zustands in der Gasphase und im Festkörper ausgewertet werden. In den DES-Spektren, die in Abbildung 21 und 23 gezeigt sind, überlagern sich aber participator- und spectator-Zerfall. Für eine numerische Auswertung müssen diese beiden Anteile also erst einmal separiert werden. Wie in Kapitel 2 erläutert, ist der spectator-Anteil im DES-Spektrum in erster Näherung identisch mit einem zu niedrigerer Bindungsenergie verschobenen AES-Spektrum. Den participator-Anteil im DES-Spektrum erhält man also, indem man das AES-Spektrum von diesem abzieht. Vorher sind beide Spektren geeignet zu normieren, und das AES-Spektrum muß durch Verschiebung auf der Bindungs-Energieskala mit dem DES-Spektrum zur Deckung gebracht werden. Da die Spektren teilweise stark verrauscht sind, werden vom DES-Spektrum nicht die Originaldaten abgezogen, sondern das mit einer Fast-Fourier-Transformation geglättete AES-Spektrum. Als Ergebnis der Subtraktion erhält man den jetzt separierten participator-Anteil der DES-Spektren. Dieses Verfahren wendet man unabhängig voneinander auf die DES-Spektren der Gasphase und des Festkörpers an. Aus den verschiedenen Intensitäten der participator-Zerfälle kann jetzt die Elektronentransferrate bestimmt werden.

Für den Zusammenhang der Intensität des participator-Zerfalls beim Festkörper I_{FK} und der Gasphase I_{GP} mit der Elektronentransferrate ω_h kann man folgenden Ansatz machen

$$\frac{I_{GP} - I_{FK}}{I_{GP}} = \frac{\Delta_T}{\Delta_T + \Gamma}, \qquad \text{mit} \quad \Delta_T = \hbar\omega_h$$

Diese Beziehung kann man zu der von Brühwiler et al. [66] angegebenen Gleichung umformen

$$\frac{\Delta_T}{\Gamma} = \frac{dI}{I_{FK}}.$$

Dabei ist $dI = I_{GP} - I_{FK}$ der Intensitätsunterschied zwischen Gasphase und Festkörper. Γ ist die Lebensdauerverbreiterung für den Zerfall des C1s-Lochzustands. Diese Größe ist abhängig von der chemischen Umgebung des Kohlenstoffatoms und für C_{60} noch nicht bekannt. Als Anhaltspunkt kann jedoch der Mittelwert der Ergebnisse für eine Vielzahl von Kohlenstoffverbindungen von $\Gamma = 110 \pm 40$ meV [66] [76] dienen. Dabei handelt es sich um eine Energieunschärfe, so daß man über die Beziehung $\Gamma = \Delta E = h\nu$ eine Zerfallsfrequenz von $(2,7 \pm 0,9) \cdot 10^{13}$ Hz angeben kann, bzw. über $\Delta E = \hbar\omega$ eine Kreisfrequenz von $(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{14}$ Hz. Die Größe Δ_T bezeichnet man als Transferintergral.

Um das bis hierhin beschriebene Verfahren zu verdeutlichen, sind die einzelnen Schritte in Abbildung 24 für die Anregung des C1s-Elektrons ins LUMO bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 284{,}3$ eV dargestellt. Die linke obere Abbildung zeigt durchgezogen das DES-Spektrum des Festkörpers. Das geglättete AES-Spektrum ist gepunktet

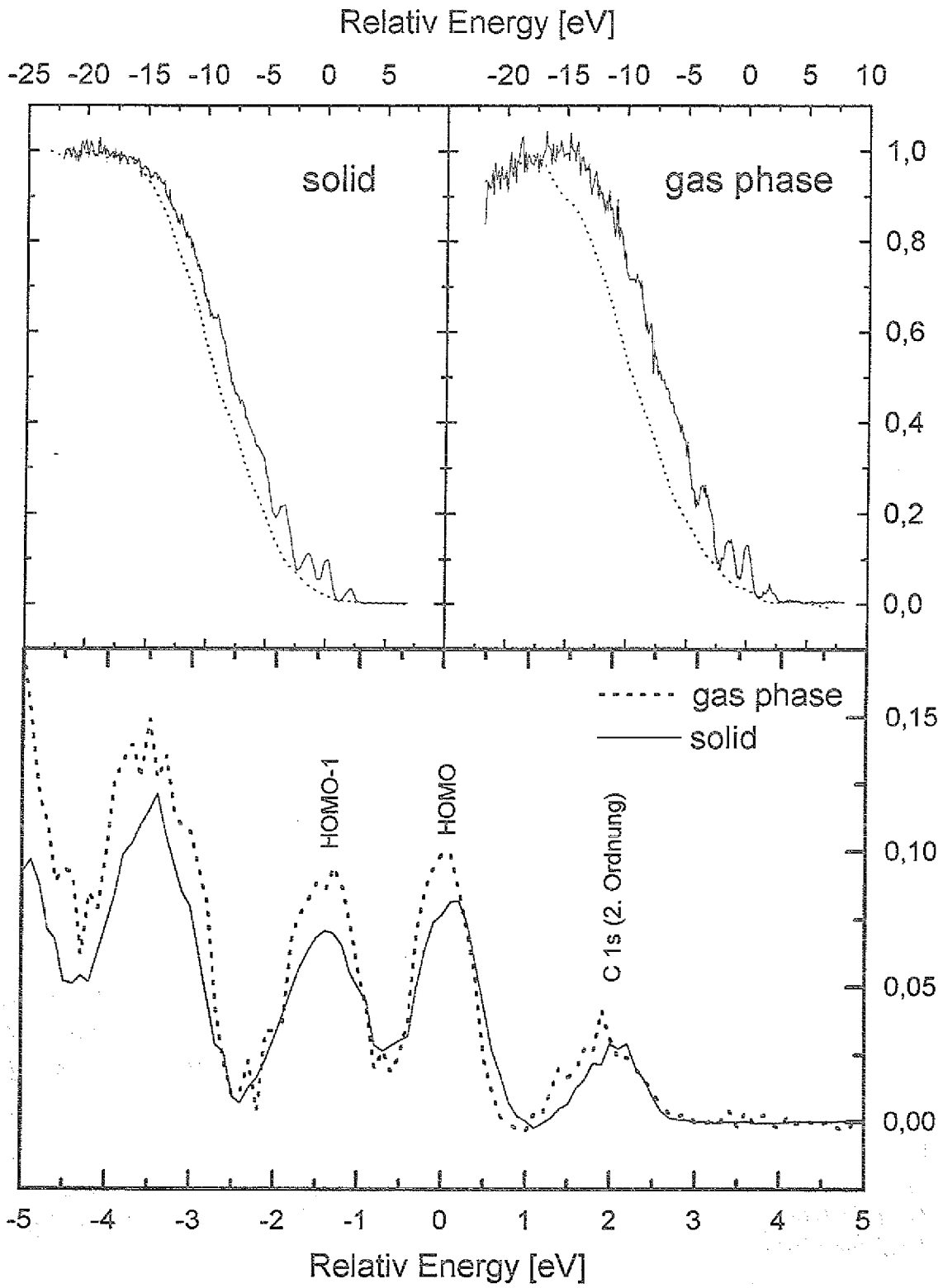


Abbildung 24: *Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung des participator-Anteils in den Zerfalls-Spektren. Die oberen beiden Graphen zeigen jeweils das DES-Spektrum nach einer Anregung eines C1s-Elektrons ins LUMO (durchgezogene Linie) und ein geglättetes Auger-Spektrum (gestrichelte Linie) für molekulares und festes C_{60}. Im unteren Teil sind die beiden Differenz-Spektren übereinander dargestellt, die sich nach der Subtraktion des AES-Spektrums vom DES-Spektrum für beide Phasen des C_{60} ergeben.*

dargestellt. Die rechte obere Abbildung zeigt in analoger Weise die beiden Spektren für molekulares C_{60}. Die beiden Kurven, die im unteren Teil der Abbildung dargestellt sind, zeigen bereits den vorderen Teil der jeweiligen Differenzkurven. Ausgewertet wird nur der Intensitätsunterschied beim participator-Zerfall in das HOMO und in das HOMO−1, da nur diese Zustände eindeutig getrennt sind.

Wertet man auf diese Weise die DES-Spektren von Gasphase und Festkörper aus, so erhält man die in Tabelle 4 aufgelisteten Elektronentransferraten.

	Anregung	Intensitätsverhältnis	Transferrate	
$h\nu$ [eV]		dI/I_{FK}	ω_h [Hz]	Δ_T [meV]
284,3	C1s → LUMO	0,12 ± 0,06	(2 ± 1,7) 10^{13}	(13 ± 11)
285,7	C1s → LUMO+1	0,79 ± 0,47	(1,3 ± 1,2) 10^{14}	(86 ± 82)
286,1	C1s → LUMO+2	-	-	-

Tabelle 4: *Elektronentransferraten ω_h des C_{60}-Festkörpers, die sich aus der Analyse der Zerfalls-Spektren beider Phasen des C_{60} ergeben.*

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, beträgt die Platzwechselfrequenz ω_h im Festkörper nach einer Anregung des C1s-Elektrons in das LUMO ca. $\omega_h(\text{LUMO}) = (2 \pm 0{,}7)\cdot 10^{13}$ Hz. Nach einer Anregung des Innerschalenelektrons in das LUMO+1 beträgt die Platzwechselfrequenz sogar $\omega_h(\text{LUMO+1}) = (1{,}3 \pm 0{,}5)\cdot 10^{14}$ Hz. Die Frequenz nach einer Anregung in das LUMO+2 kann nicht angegeben werden, da die Statistik des Gasphasen-DES-Spektrums für eine Auswertung nicht ausreicht. Um den Unterschied der Platzwechselfrequenz zwischen dem angeregten Elektron im LUMO und LUMO+1 zu verstehen, muß man die Energiebilanz bei beiden Hüpfvorgängen betrachten. Im Abschnitt 4.6 wurde gezeigt, daß die Bindungsenergie des angeregten Elektrons im LUMO durch die Wechselwirkung mit dem Lochzustand um 2,3 eV erhöht ist. Damit das Elektron in das ungestörte LUMO eines Nachbar-Moleküls hüpfen kann, muß es also diese Barriere überspringen. Bei dem Betrag von 2,3 eV handelt es sich allerdings um den Maximalwert für die Hüpfbarriere, der beim Hüpfen auf ein unendlich weit entferntes Molekül zu überwinden wäre. Beim Hüpfvorgang auf ein Nachbar-Molekül ist dieser Wert durch Abschirmungseffekte um einige Zehntel Elektronenvolt reduziert. Die maximale Barriere für ein angeregtes Elektron im LUMO+1 bzw. LUMO+2 kann man den Absorptionsspektren in Abbildung 25 entnehmen. Es zeigt sich, daß die Hüpfbarriere für ein Elektron im LUMO+1 auf einen Wert von $< 1{,}0$ eV reduziert ist und für ein Elektron im LUMO+2 sogar kleiner als 0,4 eV beträgt. Eine Berücksichtigung dieser Umstände macht es deutlich, daß die Hüpfrate aus den höherliegenden Orbitalen des angeregten Moleküls eine wesentlich höhere Wahrscheinlichkeit besitzt als die Hüpfwahrscheinlichkeit aus dem LUMO.

Um aus diesen Werten eine Einschätzung über den Grad der Lokalisierung der Zustände machen zu können, muß man die Größe des Transferintegrals Δ_T mit der Bandbreite

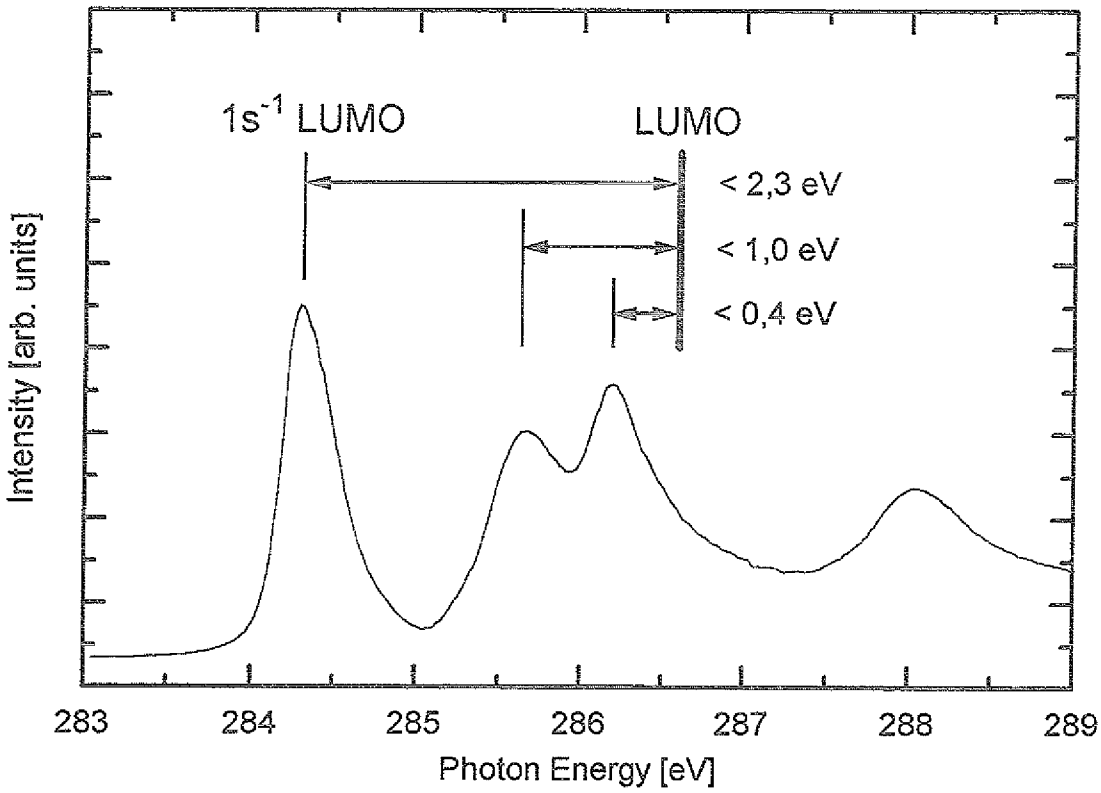


Abbildung 25: *Graphische Darstellung der maximalen Potentialbarriere, die ein ins LUMO, LUMO+1 oder LUMO+2 angeregtes Elektron beim "Hüpfen" ins LUMO eines unendlich weit entfernten Moleküls überwinden muß. Beim "Hüpfen" ins LUMO eines Nachbar-Moleküls sind diese Beträge durch Abschirmungseffekte um einige Zehntel Elektronenvolt reduziert.*

W vergleichen. Nach einer Anregung des C1s-Elektrons ins LUMO mißt man für das Transferintegral den Wert $\Delta_E = 13 \pm 11$ meV. Diesen Wert muß man der Bandbreite des LUMO im ungestörten System von ca. 0,5 eV [80] gegenüberstellen. Für das LUMO ist die Bandbreite durch die Anwesenheit des Lochzustandes im C1s-Orbital also deutlich verringert und beträgt nur noch ca. 1/40 des Wertes im ungestörten System. Das LUMO ist also im Festkörper stark lokalisiert. Für das LUMO+1 mißt man dagegen für die Größe des Transferintegrals einen Wert von ca. $\Delta_E = 86 \pm 82$ meV. Vergleicht man dies mit der Bandbreite des ungestörten Systems von ca. 0,5 eV [55], so erkennt man, daß das LUMO+1 durch den Lochzustand ebenfalls lokalisiert wird, allerdings nicht so stark wie das LUMO.

Zu den von uns betimmten Platzwechselfrequenzen ist zu bemerken, daß das von uns gemessene Ergebnis im Widerspruch zu den Messungen von Brühwiler et al. [66] steht. Wie im Abschnitt zu den Absorptionsmessungen schon erwähnt, deponierten sie C_{60}-Moleküle in einer Xe-Matrix und versuchten auf diese Weise, die Gasphase zu simulieren. Bei der Analyse der DES-Spektren von festem C_{60} und von dem in der Xe-Matrix eingebetteten C_{60} bestimmten sie andere Hüpfraten als wir in unseren Messungen. Für

die Hüpfrate aus dem LUMO erhielten sie einen Wert von Null (wir: $(2 \pm 1{,}7)\ 10^{13}$ Hz), und für ein Elektron im LUMO+1 bestimmten sie eine Hüpfrate von $1{,}7 \cdot 10^{14}$ Hz (wir: $(1{,}3 \pm 1{,}2)\ 10^{14}$ Hz). Diese Werte erhielten sie ebenfalls über den Vergleich der participator-Intensitäten, d.h., für die Anregung eines Elektrons ins LUMO sind diese Intensitäten für den Festkörper und das in der Matrix deponierte C_{60} gleich. Daraus schlossen sie, daß es zu keinem Elektronenhüpfen aus diesem Zustand kommt. Dieser Schlußfolgerung können wir nicht zustimmen. Bei C_{60} handelt es sich um einen van-der-Waals gebundenen Festkörper [84], d.h., für die Wechselwirkung der Moleküle untereinander sind Polarisationseffekte verantwortlich, die insbesondere auch zur Bindung der Moleküle im Festkörper führen. Bei Xenon handelt es sich ebenfalls um einen van-der-Waals gebundenen Festkörper, der zudem eine ähnliche Dielektrizitätskonstante wie C_{60} besitzt [70]. Aus diesem Grunde kann man sicherlich nicht davon ausgehen, daß die C_{60}-Moleküle in der Matrix wechselwirkungsfrei sind wie in der Gasphase. Die einzig korrekte Schlußfolgerung, die man daher aus den Daten von Brühwiler et al. ziehen kann ist, daß die Hüpfrate des Elektrons im LUMO in der Matrix und im Festkörper gleich sind. In der Xe-Matrix mißt man also lediglich modifizierte Festkörperwerte, bedingt durch die modifizierte Polarisierbarkeit der Umgebung der C_{60}-Moleküle. Die Messungen von Brühwiler et al. und unsere sind also nicht miteinander vergleichbar.

Abschließend sei in diesem Abschnitt gesagt, daß die starke Lokalisierung des LUMO und LUMO+1, die wir festgestellt haben, im wesentlichen durch den Lochzustand im C1*s*-Orbital vermittelt wird. Für die Diskussion der Transporteigenschaften der dotierten C_{60}-Festkörper ist dies natürlich nicht relevant. In diesen Systemen wird das zusätzliche Elektron in den unbesetzten Zuständen von außen – durch die Dotierung – eingebracht. Für diese dotierten Festkörper kann man die Platzwechselfrequenz und damit den Grad der Lokalisierung der Zustände nur über theoretische Modelle bestimmen. Der Wert unserer Messungen liegt in der Möglichkeit, die Güte dieser Theorien zu überprüfen, indem man die Modellrechnungen auch für den Fall eines Lochzustandes im C1*s*-Orbital durchführt und die Ergebnisse mit unseren experimentell ermittelten Transferintegralen vergleicht.

5 Die elektronische Struktur von C_{70}: Gasphase und Festkörper im Vergleich

In diesem Kapitel werden nun unsere Messungen an C_{70} vorgestellt. Ausgehend von C_{60} sollte man bei den größeren Fullerenen den Übergang von den Moleküleigenschaften der Fullerene zu den charakteristischen Festkörpereigenschaften des Graphits beobachten können – die Anzahl der Sechsecke nimmt gegenüber den 12 Fünfecken immer mehr zu, und auch der (mittlere) Biegeradius der Kugeln wird immer geringer. C_{70} stellt bei dieser Entwicklung den ersten Schritt dar. An diesem Molekül sind daher die gleichen Untersuchungen durchgeführt worden wie an C_{60}. Die grundsätzlichen Überlegungen, die im vorherigen Kapitel zu Beginn eines Abschnittes gemacht wurden, gelten analog auch für C_{70} und werden hier nicht mehr explizit wiederholt. Prinzipiell ist zu C_{70} zu bemerken, daß bis jetzt wesentlich weniger Experimente an diesem Material durchgeführt worden sind, so daß die Vergleichsmöglichkeiten mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen eingeschränkt sind. Bei C_{60} war es so, daß unsere Messungen am Festkörper nur für den direkten in-situ-Vergleich der beiden Phasen benötigt wurden, da die entsprechenden Spektren bereits existierten. Bei C_{70} dagegen trifft dies nur für einige Messungen zu. Unsere hier vorgestellten DES-Messungen sind bis jetzt weder in der Gasphase noch im Festkörper durchgeführt worden. Aus Strahlzeitgründen konnte allerdings die Satellitenstruktur im Bereich der Plasmonenresonanz nicht mehr gemessen werden.

Zunächst soll im nächsten Abschnitt kurz die elektronische Struktur erläutert werden, die sich für C_{70} aus Rechnungen ergibt.

5.1 Das berechnete Orbitalschema

Die Struktur von C_{70} kann man aus C_{60} entwickeln, indem man dieses Molekül in der Mitte durchtrennt, die beiden Hälften gegeneinander um 36 Grad verdreht und einen Ring aus 10 zusätzlichen C-Atomen zwischen die beiden Halbkugeln einfügt [78]. Auf diese Weise kommen zu den 240 Valenzelektronen des C_{60} 40 weitere hinzu, so daß bei C_{70} 20 zusätzliche Valenzzustände besetzt sind. Um die aus diesen Elektronen gebildeten Orbitale und die Zustandsdichte zu bestimmen, sind verschiedene Rechnungen durchgeführt worden [38] [40] [79]. Diese Rechnungen zeigen übereinstimmend, daß der hohe Entartungsgrad der Zustände des C_{60} beim C_{70} durch die wesentlich reduzierte Symmetrie des Moleküls nicht mehr vorliegt. Dieser Trend wird auch durch erste EELS-Messungen an größeren Fullerenen (C_{76}, C_{84}) bestätigt [82]. Bei C_{70} ist die Entartung der Zustände aber nicht völlig aufgehoben. Bei den Valenz- und Leitungsbandzuständen dominieren 2-fach entartete Orbitale.

In Abbildung 26 sind auf der linken Seite die Ergebnisse einer Hückel-Rechnung [38] für C_{60} und C_{70} parallel aufgetragen. Vergleicht man beide Orbital-Strukturen, so erkennt man, daß die Zustände im C_{70} alle wesentlich enger beieinanderliegen. Die Valenzbandspektren sollten also wesentlich geringer strukturiert sein als bei C_{60}. Im Vergleich

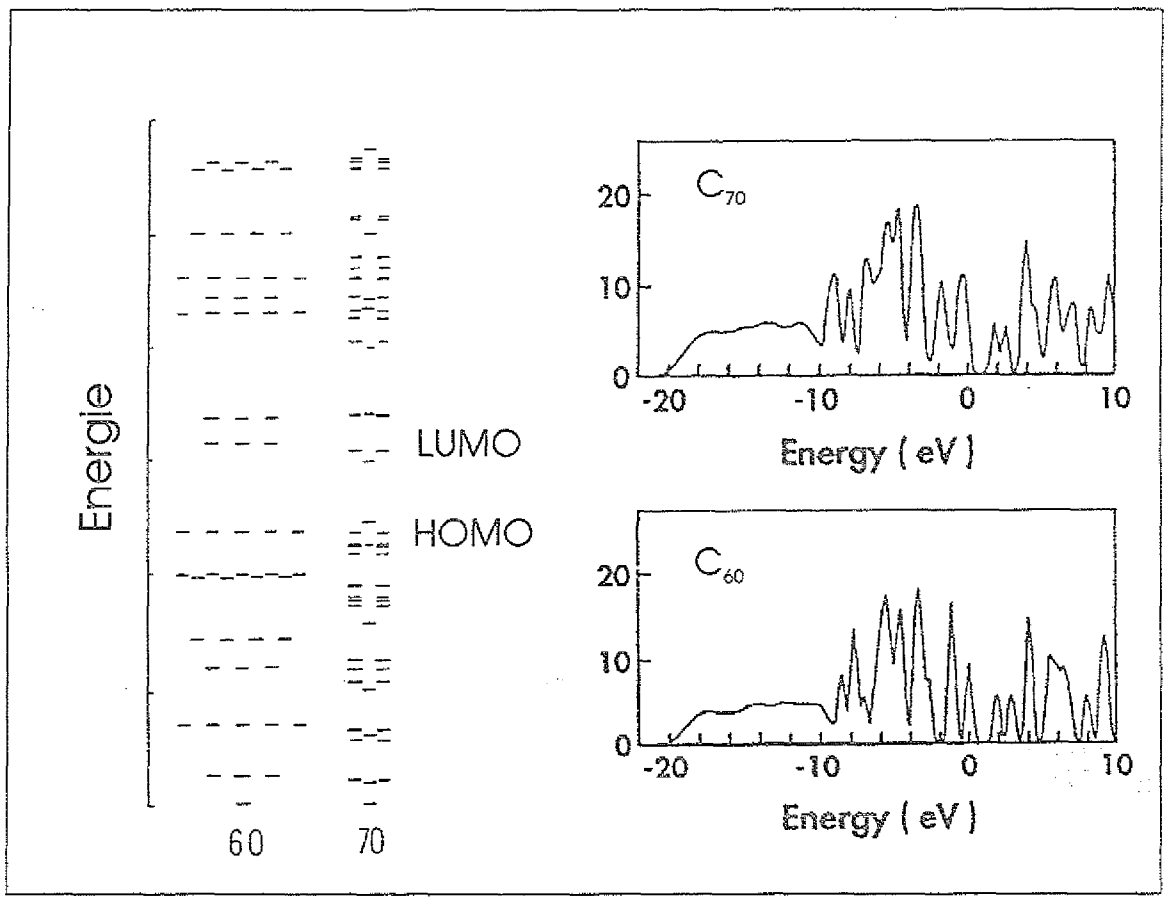


Abbildung 26: *Die linke Seite zeigt eine Gegenüberstellung der Molekül-Orbitale von C_{70} und C_{60}. Die Anzahl der Striche steht für den jeweiligen Entartungsgrad des Zustandes [38]. Auf der rechten Seite sind zum Vergleich zwei berechnete Zustandsdichten für molekulares C_{60} und C_{70} gezeigt [79].*

dazu ist auf der rechten Seite die berechnete Zustandsdichte für C_{60} und C_{70} aufgetragen. Diese wurden in einer Lokalen-Dichte-Näherung berechnet [79] und mit einer Gauß-Kurve von 0,4 eV Breite gefaltet, um die typische Auflösungsbegrenzung einer experimentellen Anordnung zu simulieren. Die so ermittelte Zustandsdichte von C_{70} zeigt fast so viele Details wie die von C_{60}. HOMO und HOMO-1 sind allerdings wegen der geringeren Entartung breiter als bei C_{60}. Die Rechnungen zeigen aber, daß auch C_{70} noch keinerlei Ähnlichkeit mit Graphit oder Diamant besitzt. Im übernächsten Abschnitt werden diese Rechnungen mit den gemessenen Spektren verglichen.

	HOMO		C1s-Orbital		
	wrt E_{vac}	wrt E_F	wrt E_{vac}	wrt E_F	wrt VBM
E_B[eV] Gasphase	7,47 ± 0,02 [73]	–	290,3 ± 0,1	–	282,8 ± 0,1
E_B[eV] Festkörper	–	3,0 ± 0,15	–	285,3 ± 0,1 [68]	282,3 ± 0,1
ΔE_B[eV]	–	–	–	–	0,5 ± 0,15
Φ [eV]	–				

Tabelle 5: *Zusammenfassung der Bindungsenergien von gasförmigem und festem C_{70} relativ zum Vakuumniveau (wrt E_{vac}), relativ zum Fermi-Niveau (wrt E_F) und relativ zum Valenzbandmaximum (wrt VBM).*

5.2 Die Energieeichung

Für die Energieeichung von C_{70} existieren die gleichen Schwierigkeiten wie bei C_{60}. Für C_{70} existieren aber fast keine Messungen der Ionisationspotentiale, die man miteinander vergleichen könnte. An molekularem C_{70} gibt es zwei Messungen, bei denen die Bindungsenergie des HOMO bestimmt wurde. Lichtenberger et al. [73] messen für das Ionisationspotential einen Wert von 7,47 ± 0,02 eV. Hertel et al. [50] erhalten für die Bindungsenergie 7,3 ± 0,2 eV. Beide Angaben beziehen sich auf das Vakuumniveau und stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Für den Festkörper gibt es dagegen keine Angaben über die Bindungsenergie des HOMO. Obwohl das Valenzband bereits mit Synchrotronstrahlung untersucht worden ist [74] [93], werden keine Ionisationspotentiale genannt.

Für das C1s-Orbital von C_{70} ist bis jetzt erst eine Untersuchung veröffentlicht [68]. Diese Messung wurde am Festkörper durchgeführt und ergab eine Bindungsenergie von E_B = 285,3 ± 0,1 eV. Dieser Wert gilt allerdings relativ zum Fermi-Niveau. Dessen Abstand zum Vakuumniveau ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden.

Von uns wurde die Bindungsenergie des C1s-Elektrons im C_{70}-Festkörper relativ zum Valenzbandmaximum bestimmt. Aus den in Abbildung 32 gezeigten drei DES-Spektren kann man den Energieunterschied zwischen dem HOMO und dem C1s-Orbital (in 2. Ordnung) direkt entnehmen. Die Spektren wurden bei drei verschiedenen Photonenenergien aufgenommen mit einer Halbwertsbreite von ca. $\Delta h\nu$ = 0,2 eV. Das Auflösungsvermögen des Elektronenspektrometers betrug ΔE = 0,8 eV. Man erhält aus diesen Spektren einen Wert von E_B = 282,3 ± 0,1 eV für die Bindungsenergie des C1s-Orbitals relativ zum Valenzbandmaximum. Der Abstand zum Fermi-Niveau oder zum Vakuumniveau kann von uns experimentell für das C1s-Niveau nicht bestimmt werden. Allerdings können wir über unsere Messung und die von Weaver et al. ermittelte C1s-Bindungsenergie relativ zum Fermi-Niveau eine Angabe über den

Abstand des HOMO zum Fermi-Niveau machen. Man erhält für diese Bindungsenergie $E_B = 3{,}0 \pm 0{,}15$ eV.

Die C1s-Bindungsenergie von molekularem C_{70} wurde von uns durch XPS-Messungen ermittelt. Die kinetische Energieskala ist über eine Messung der Bindungsenergie des C1s-Orbitals von CO_2 geeicht worden. Diese Bindungsenergie beträgt $297{,}7 \pm 0{,}1$ eV [30]. Beide Messungen wurden direkt hintereinander bei gleichen Experimenteinstellungen durchgeführt. Die Photonenenergie betrug $h\nu = 390$ eV mit einer Bandbreite von $\Delta h\nu = 0{,}25$ eV. Die Energieauflösung des CMA war bei diesen Messungen auf $\Delta E = 0{,}6$ eV eingestellt. Bei diesen Experimenten ergab sich für die Bindungsenergie des C1s-Orbitals von molekularem C_{70} ein Wert von $290{,}3 \pm 0{,}1$ eV. Mit diesem Ergebnis und der Messung des Ionisationspotential des HOMO von molekularem C_{70} durch Lichtenberger et al. kann man auch für die Gasphase einen Wert für die Bindungsenergie des C1s-Orbitals relativ zum Valenzbandmaximum angeben $E_B = 282{,}8 \pm 0{,}1$.

In Tabelle 5 sind die in diesem Abschnitt besprochenen Bindungsenergien noch einmal zusammengefaßt.

5.3 Experimentelle Untersuchung der besetzten Zustände

In diesem Kapitel werden nun die Spektren vorgestellt, die wir bei den Messungen der besetzten Zustände an C_{70} erhalten haben. Auch bei C_{70} existieren eine Reihe von Messungen am C_{70}-Festkörper. Gasphasenmessungen wurden dagegen bis jetzt erst von zwei Gruppen an den besetzten Zuständen durchgeführt. Hertel et al. [50] führten optische Absorptionsmessungen an C_{70} bei einer Photonenenergie von $h\nu = 7{-}35$ eV durch. Lichtenberger et al. [73] dagegen nahmen ein Valenzbandspektrum von molekularem C_{70} mit einer He-Lampe auf. Experimente, die einen größeren Energiebereich bei den Photoionisationsexperimenten überstreichen, wurden bis jetzt noch nicht durchgeführt. Dieses ist von uns zum ersten Mal durchgeführt worden. Auch bei den Messungen an molekularem C_{70} wurden wieder unter gleichen Bedingungen Festkörpermessungen durchgeführt, um einen Vergleich der elektronischen Struktur von gasförmigem und festem C_{70} zu ermöglichen.

5.3.1 Das Valenzband

Abbildung 27 zeigt die von uns gemessenen Valenzbandspektren von festem C_{70}. Die Spektren wurden bei drei verschiedenen Photonenenergien gemessen: 65 eV, 110 eV und 200 eV. Die theoretische Halbwertsbreite der Photonenenergien hatte jeweils die Größe $\Delta h\nu = 45$ meV, 70 meV und 130 meV. Das theoretische Auflösungsvermögen des CMA betrug $\Delta E = 0{,}6$ eV.

Auch zu den Valenzbandspektren von C_{70} existieren berechnete Photoelektronenspektren von Mintmire et al. [40]. Diese sind in der Abbildung wieder ganz oben und ganz

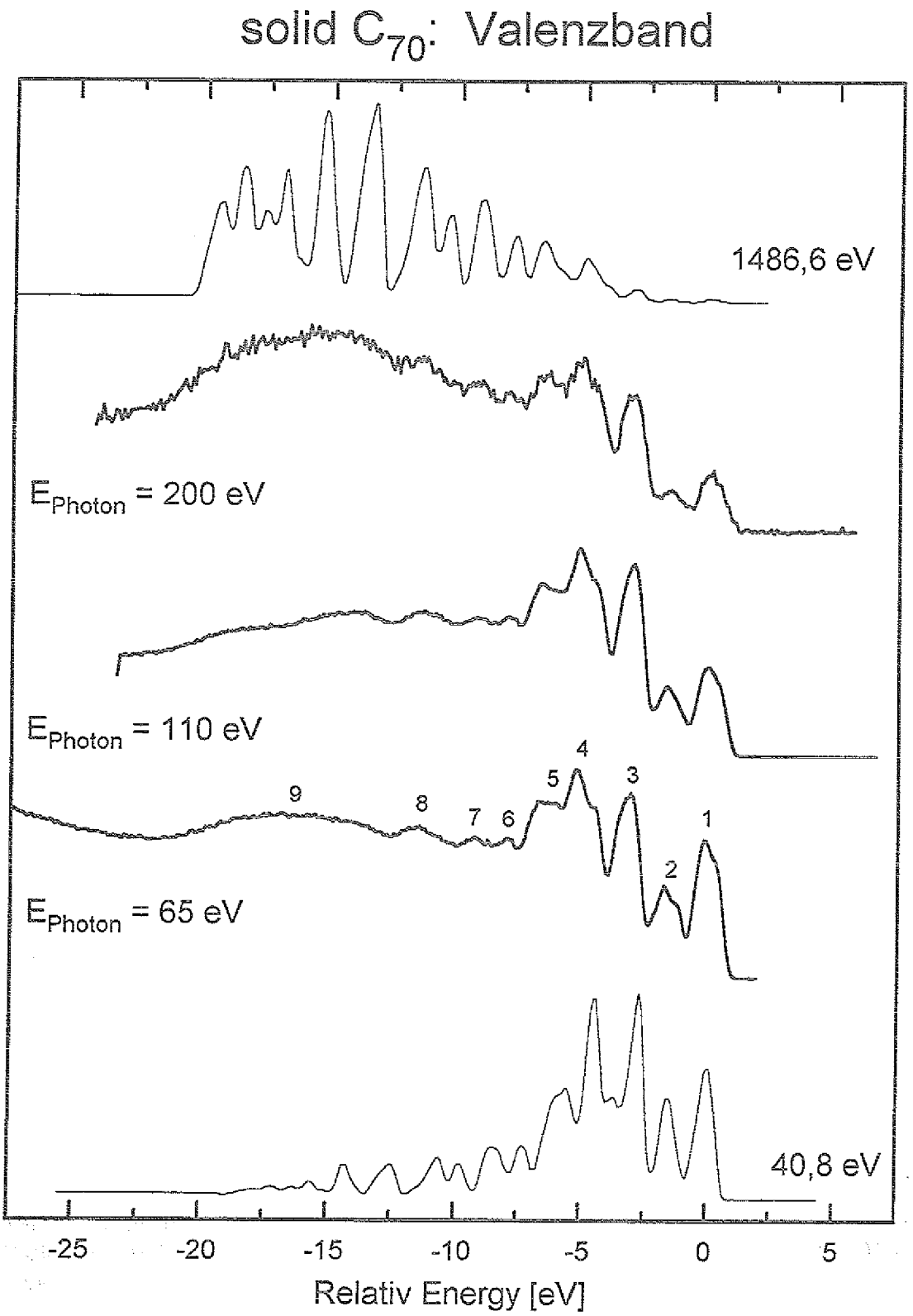


Abbildung 27: *Valenzbandspektrum des C_{70}-Festkörpers, aufgenommen bei drei verschiedenen Photonenenergien (exp. Auflösung: $\Delta E = 0,6$ eV). Zusätzlich sind als oberstes und unterstes Spektrum zwei berechnete Photoemissionsspektren bei 40,8 eV und 1486,6 eV zum Vergleich gezeigt (Verbreiterung: $\Delta E = 0,4$ eV) [40].*

unten gezeigt. Das obere Spektrum ist eine Simulation für die Ionisation mit Al-Kα-Strahlung, das untere Spektrum ist eine Simulation für die Ionisation mit He-II-Strahlung. Die berechneten Spektren sind wieder so angepaßt, daß die Energie für das HOMO mit den Messungen übereinstimmt.

Bei der Diskussion der Spektren muß man als erstes festhalten, daß auch C_{70} eine ähnlich reichhaltige Struktur zeigt wie C_{60}. Auch C_{70} setzt sich damit von den Valenzbandspektren von Graphit und Diamant ab. Die Symmetrie von C_{70} ist zwar gegenüber der des C_{60} stark reduziert, aber immer noch deutlich höher als bei Graphit und Diamant. Auch sei erwähnt, daß unsere Festkörperspektren sehr gut mit dem von Jost et al. [74] gemessenen übereinstimmen. Auch sie haben die Valenzbandstruktur des C_{70}-Festkörpers bei verschiedenen Photonenenergien untersucht.

In unseren Spektren sind neun deutliche Strukturen zu erkennen, die aber teilweise noch eine Unterstruktur zeigen. Peak 1 und 2 besitzen zum Beispiel klar erkennbar eine Schulter auf der niederenergetischen Seite. Unter diesen Peaks liegen also mehrere Zustände, die wir auflösungsbedingt nicht trennen können. Lichtenberger et al. [73], die das Valenzband in der Gasphase mit hoher Auflösung ($\Delta E = 40 - 45$ meV) untersuchten, stellten fest, daß sich Peak 1 aus 5 Einzelstrukturen zusammensetzt und Peak 2 aus 4. Dies ist eine Folge der geringeren Entartung des Moleküls und führt dazu, daß die ersten beiden Peaks bei C_{70} breiter sind als bei C_{60}. Betrachten wir zunächst die ersten beiden Peaks weiter. Die Intensität dieser Strukturen ist abhängig von der Photonenenergie. Bei 65 eV Anregungsenergie sind die Peaks sehr stark und nehmen dann zu höherer Photonenenergie immer stärker ab. Dieser Trend wird auch von den Rechnungen bestätigt. Bei den unteren Valenzbandstrukturen ist der Trend umgekehrt. Bei 200 eV Anregungsenergie ist der Berg bei ca. 15 eV relativer Energie dominant, der dann zu 65 eV Photonenenergie hin stark abnimmt. Man kann also auch bei C_{70} recht deutlich die π- und σ-artigen Zustände anhand des Wirkungsquerschnittverlaufs identifizieren. Bei den beiden ersten Peaks handelt es sich offensichtlich um π-artige Zustände, und bei den am Ende des Valenzbands liegenden Zuständen (ab ca. 10 eV relative Energie) handelt es sich primär um σ-artige Zustände. Peak 3 und 4 setzen sich aus der Emission von π- und σ-Zuständen zusammen.

Neben den durch den unterschiedlichen Verlauf der Wirkungsquerschnitte von π- und σ-artigen Bändern verursachten Intensitätsvariationen in den Festkörperspektren beobachtet man zusätzlich in den beiden ersten Peaks eine Änderung des Emissionsverhältnisses – relativ zueinander – in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Diese Intensitätsmodulationen der beiden Zustände kann man, analog zu C_{60}, als eine Folge der Symmetrieunterschiede bei Anfangs- und Endzustand der Photoemission auffassen [74], auch wenn keine so detaillierte Untersuchungen wie bei C_{60} existieren und auch das theoretische Verständnis der Zustände bei C_{70} nicht so weit fortgeschritten ist.

Abbildung 28 zeigt die von uns in Serie bei verschiedenen Photonenenergien gemessenen Valenzbandspektren von molekularem C_{70}. Diese Spektren sind auf der Bindungsenergieskala dargestellt. Als Bezugspunkt haben wir die Untersuchungen von Lichtenberger

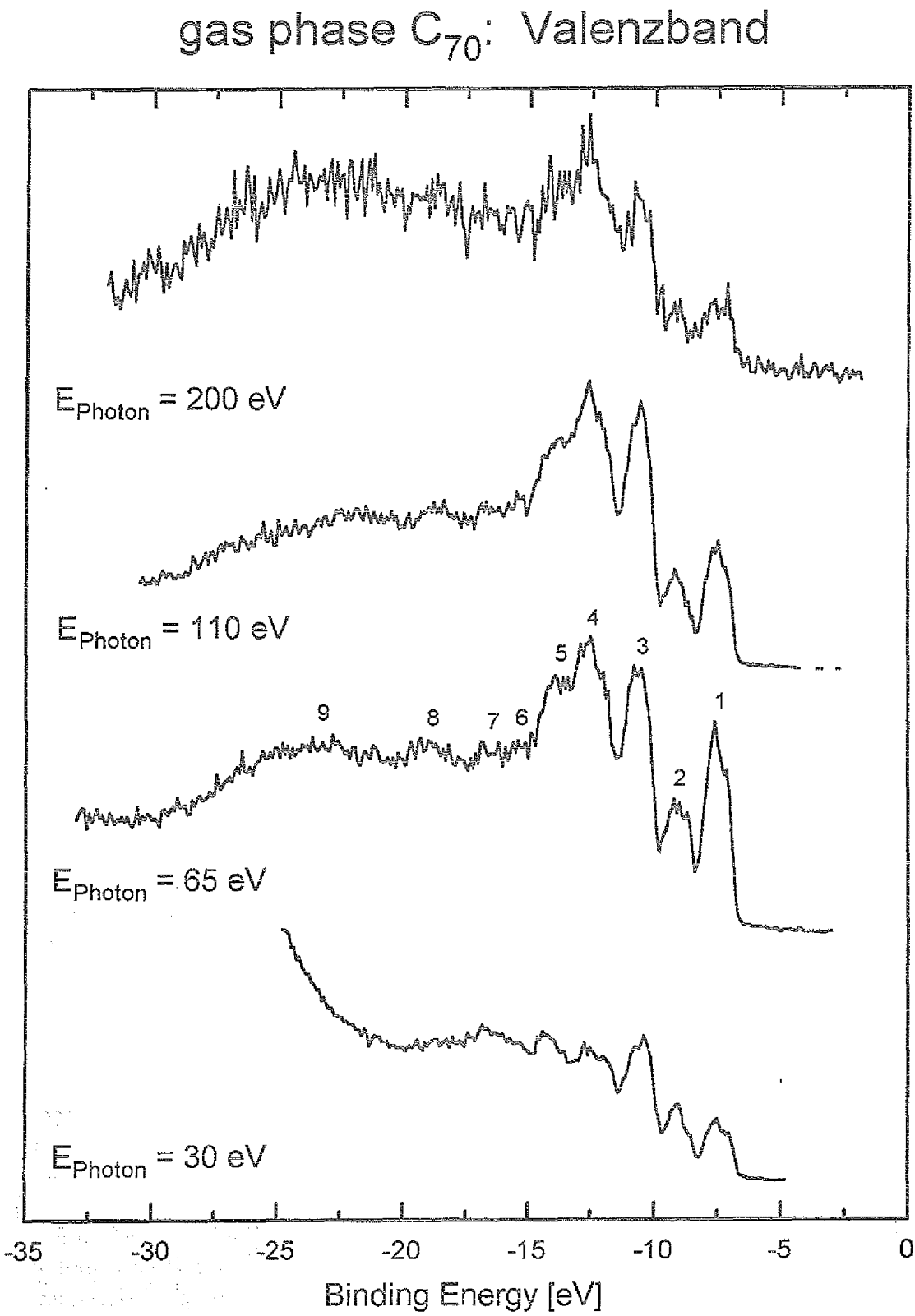


Abbildung 28: *Valenzbandspektren von molekularem C_{70}, aufgenommen bei vier verschiedenen Photonenenergien (exp. Auflösung: $\Delta E = 0,6$ eV).*

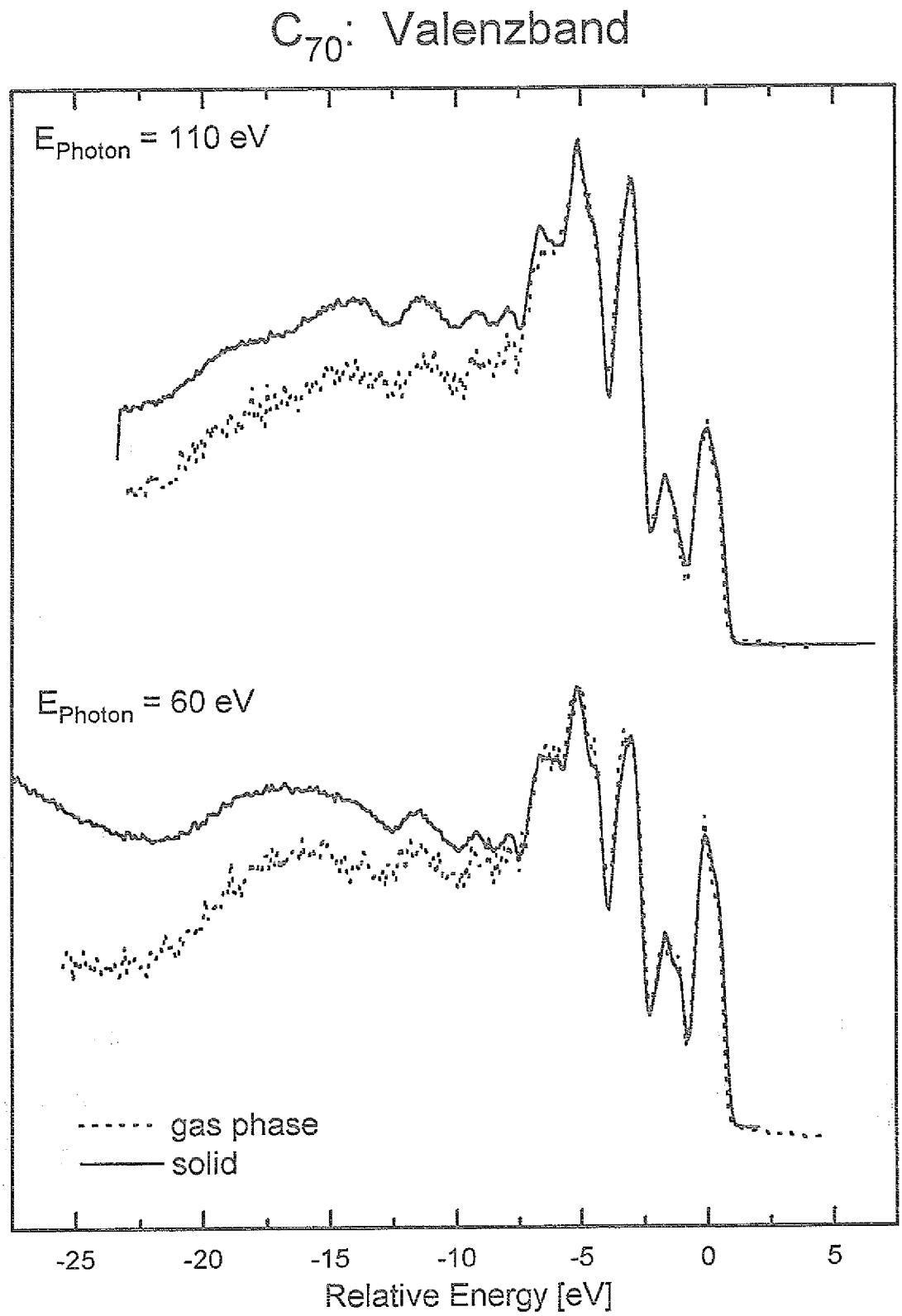


Abbildung 29: *Vergleich der Valenzbandspektren von molekularem C_{70} und des C_{70}-Festkörpers, aufgenommen bei zwei verschiedenen Photonenenergien. Die Spektren entsprechen den Valenzbandspektren aus Abbildung 27 und 28.*

et al. [73] gewählt, der die Bindungsenergie des HOMO mit $E_B = 7{,}47 \pm 0{,}02$ eV bestimmte.

Auch bei den Valenzbandspektren von C_{70} zeigt sich das gleiche Ergebnis wie bei C_{60}, nämlich daß zwischen Festkörper und Gasphase fast kein Unterschied besteht. Die Gasphasenspektren zeigen die gleiche Intensitätsabhängigkeit bei verschiedenen Photonenenergien wie die Festkörperspektren. Sowohl die Variationen als auch die absoluten Peakhöhen stimmen überein. Um doch vorhandene Unterschiede herausarbeiten zu können, sind die Festkörper- und Gasphasenspektren in Abbildung 29 übereinander gezeigt.

In dieser Abbildung sind die Spektren wegen der besseren Vergleichbarkeit zur Deckung gebracht dargestellt. Normiert sind die Spektren auf die Höhe des 5. Peaks. Unter diesem Peak befinden sich σ- und π-artige Zustände, so daß man erwarten kann, daß sich Änderungen aufgrund der unterschiedlichen Charaktere der Zustände herausmitteln.

Das Ergebnis dieser Darstellungsweise ist ungewöhnlich. Abgesehen vom unteren Teil des Valenzbandes, bei dem sich der stärkere Streuuntergrund des Festkörpers bemerkbar macht, existieren innerhalb der Statistik der Spektren keine Unterschiede. Insbesondere sind bei den ersten vier Strukturen, die die größten Einzelheiten zeigen, keine Unterschiede erkennbar. Die Höhe der Peaks ist identisch sowie ihre Lage und Form. Die geringen Unterschiede, die im 4. Peak vorhanden sind, kann man wohl auf die schlechtere Statistik der Gasphasenspektren zurückführen. Bei C_{60} beobachtet man beim Übergang vom Molekül zum Festkörper eine Änderung der Emission aus den oberen π-Zuständen. Für C_{70} können wir dieses im Rahmen der Statistik unserer Spektren dagegen ausschließen. Offensichtlich wirkt sich bei C_{60} die wesentlich stärkere Symmetriebrechung beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper stärker aus als bei C_{70}. Da dieses bereits eine geringere Symmetrie als C_{60} besitzt, verändert die weitere Reduzierung der Symmetrie durch die Kondensation im Festkörper die elektronischen Zustände nicht mehr so stark.

5.4 Experimentelle Untersuchung der unbesetzten Zustände

In den folgenden beiden Abschnitten wird nun der Unterschied in den unbesetzten Zuständen zwischen deponiertem und molekularem C_{70} diskutiert. Znächst geschieht dies anhand der Absorptionsspektren und dann mit Hilfe der shake-up-Messungen. An den unbesetzten Zuständen des C_{70} existiert in der Gasphase bis jetzt erst eine Untersuchung – Haufler et al. [67] bestimmten mit Electron-Detachment die Elektronen-Affinität des LUMO.

5.4.1 Absorptionsspektroskopie an C_{70}

Die entsprechenden Absorptionsspektren sind in Abbildung 30 dargestellt. Die obere Kurve stellt unsere Messung an festem C_{70} dar und die mittlere das Ergebnis der

Gasphasenmessung. Die Bandbreite der Photonenenergie betrug bei beiden Messungen 0,04 eV. Die Energieskala für die Absorptionsmessungen an C_{70} wurde über die C1s $\rightarrow \pi^*$-Resonanz von CO_2 geeicht. Dieser Übergang liegt bei einer Photonenenergie von $h\nu = 290{,}7$ eV [28].

Zur Aufnahme des Gasphasenspektrums von C_{70} wurde die Augerelektronenausbeute gemessen. Der CMA detektierte Elektronen mit einer kinetischen Energie von $E_{kin} =$ 260 eV bei einer Halbwertsbreite von ca. 8 eV. Für die Festkörpermessungen wurde dagegen die Sekundärelektronenausbeute bei einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 5$ eV und einer Halbwertsbreite von ca. 0,4 eV gemessen. An dieser Stelle sei nochmals bemerkt, daß bei den Absorptionsspektren nur die Bandbreite des Monochromators die Auflösung der Spektren bestimmt. Der Elektronendetektor hat keinen Einfluß darauf.

Unsere Messungen an den deponierten C_{70}-Filmen kann man mit den Untersuchungen von anderen Arbeitsgruppen [61] [62] [63] [65] vergleichen. Deren Spektren, die sowohl mittels EELS als auch über Photoelektronenspektroskopie gemessen wurden, stimmen mit unseren Ergebnissen sehr gut überein. Ein weiteres Absorptionsspektrum von molekularem C_{70} existiert dagegen bis jetzt noch nicht.

Zu den Absorptionsspektren ist zunächst zu bemerken, daß das Gasphasen- wie auch das Festkörperspektrum fünf Strukturen zeigen, die den Übergängen in die unbesetzten Zustände zuzuordnen sind. Die Intensität der Linien ist, innerhalb der Statistik der Gasphasenmessungen, in beiden Spektren identisch – das gleiche gilt für die Peakpositionen. Die Linienform der Peaks zeigt ebenfalls bei beiden Messungen den gleichen Trend, alle sind asymmetrisch zur höherenergetischen Seite hin verbreitert. Der Abstand der ersten drei Peaks beträgt fast genau jeweils 1 eV. Die Halbwertsbreite der ersten Struktur beträgt im Festkörper 0,44 eV und in der Gasphase 0,48 eV. Da die Bandbreite der Photonenenergie nur etwa ein Zehntel dieser Größen beträgt, entsprechen diese Angaben also der natürlichen Linienbreite. Auch der dritte Peak ist in der Gasphase breiter als im Festkörper. Da bei C_{70} die Linienverbreiterung in der Gasphase relativ zum Festkörper asymmetrisch zur niederenergetischen Seite beobachtet wird, gilt hier zur Erklärung das gleiche wie bei C_{60}. Beim Verdampfen des C_{70} im Ofen werden in der Gasphase höhere Schwingungsniveaus angeregt, die zu einer zusätzlichen Absorption auf der niederenergetischen Seite des Peaks führen und damit die beobachtete Veränderung der Linienform verursachen. Daß dieser Effekt sowohl bei molekularem C_{60} als auch bei molekularem C_{70} beobachtet wird, ist eine zusätzliche Bestätigung dieser Erklärung.

Wenn man voraussetzt, daß sich die Franck-Condon-Faktoren der verschiedenen Übergänge nicht wesentlich ändern, dann sollte diese thermisch bedingte Verbreiterung der Peaks für alle Strukturen im Spektrum die gleiche Größe haben. Bei Peak C ist aber der Energieunterschied der linken Flanke im Gasphasenspektrum gegenüber dem Festkörperspektrum größer als bei Peak A. Zusätzlich sind die rechten Flanken bei Peak C ebenfalls in beiden Spektren zueinander verschoben. Dieser Unterschied zwischen Gasphase und Festkörper läßt sich nur erklären, wenn man neben der thermischen

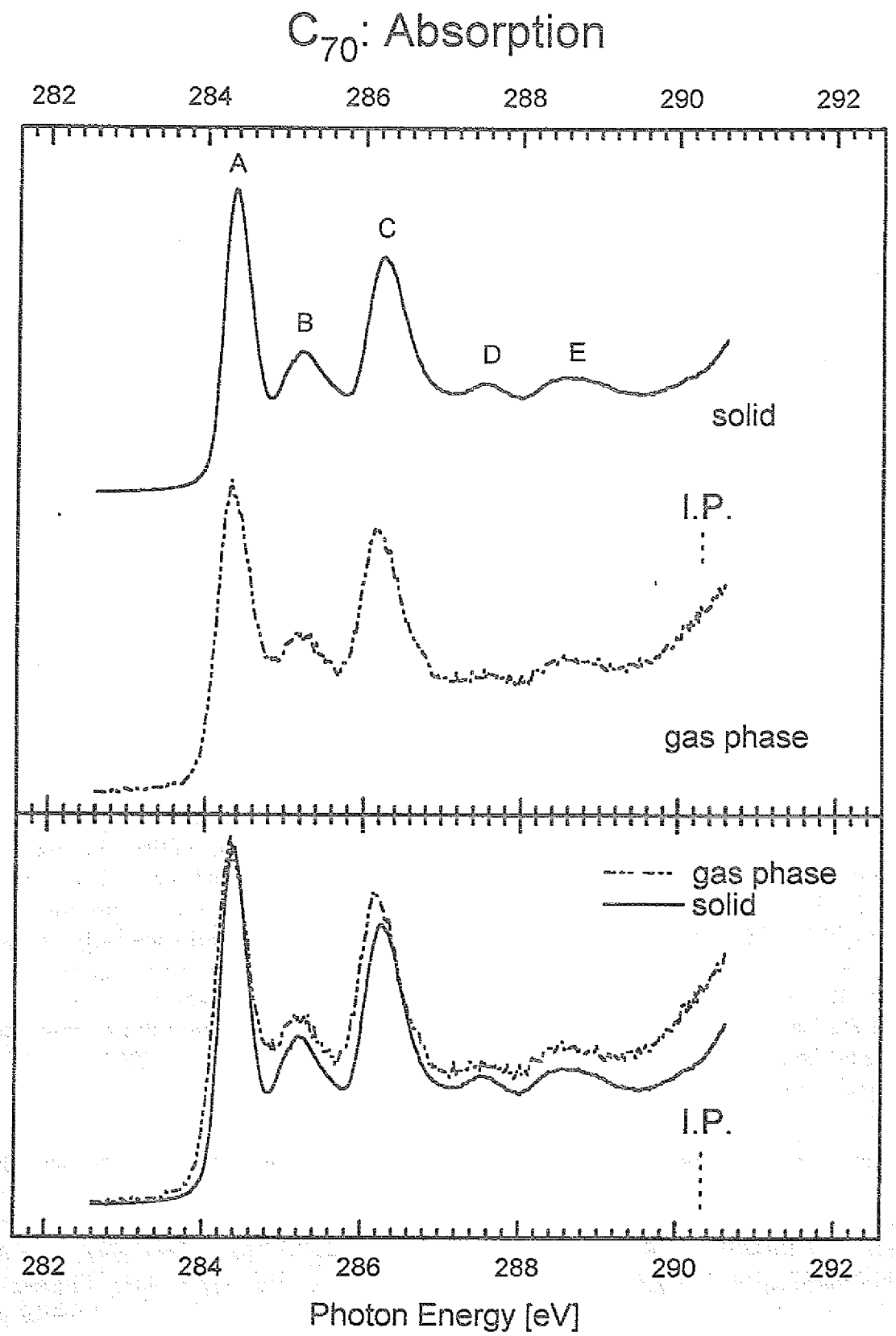


Abbildung 30: *Der obere Teil zeigt die Absorptionsspektren von festem und gasförmigem C_{70}. Zusätzlich sind die Ionisationspotentiale des C1s-Niveaus für beide Phasen eingezeichnet. Im unteren Teil der Abbildung sind beide Spektren übereinander dargestellt (exp. Auflösung: $\Delta E = 0,04$ eV).*

Verbreiterung der Gasphasenstruktur noch eine zusätzliche Verschiebung der Peaks gegeneinander annimmt. Die Größe dieser Verschiebung ist mit ca. 0,1 eV hin zu höherer Bindungsenergie in der Gasphase deutlich meßbar.

Weitere Unterschiede in den Absorptionsspektren sind trotz der hohen Auflösung bei den Absorptionsmessungen, die sogar die natürliche Linienbreite bei C_{70} beobachtbar macht, nicht zu erkennen.

Vergleicht man diese Ergebnisse von C_{70} mit C_{60}, so ist primär zu sagen, daß der Übergang eines C1s-Elektrons in den niedrigsten π^*-Zustand für beide Moleküle innerhalb der Fehlergrenzen bei der gleichen Energie liegt, obwohl die Ionisationspotentiale der C1s-Orbitale unterschiedlich sind. Das Absorptionsspektrum von C_{70} zeigt im übrigen ähnlich viele Details wie das von C_{60}. Dies ist konsistent zu den Beobachtungen bei den Valenzbandmessungen.

5.4.2 Elektronen-Korrelationseffekte: shake-up-Anregungen

In diesem Abschnitt wird die Diskussion der unbesetzten Zustände von C_{70} fortgesetzt. Dazu sind von uns shake-up-Spektren von C_{70} in der Gasphase und vom Festkörper aufgenommen worden. Die beiden Spektren sind in Abbildung 31 dargestellt. Das Gasphasenspektrum wurde bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 390$ eV aufgenommen bei einer Monochromatorbandbreite von $\Delta h\nu = 0{,}25$ eV. Das Auflösungsvermögen des CMA betrug $\Delta E = 0{,}8$ eV. Bei dem Festkörperspektrum war die Photonenenergie-Einstellung die gleiche, nur das Auflösungsvermögen des CMA war etwas schlechter: $\Delta E = 1$ eV.

Im Festkörperspektrum sind nur drei klare Strukturen zu erkennen. Bei 0 eV relativer Bindungsenergie liegt die direkte C1s-Ionisationslinie; bei ca. 2,7 eV (Peak 3) ist ein weiterer deutlicher Peak zu erkennen. Dann folgt eine breitere Struktur mit einem Plateau, der man grob zwei Komponenten bei ca. 4,8 eV (4) und bei ca. 6,2 eV (5) zuordnen kann. Dahinter liegt ein schwacher Peak bei ca. 9,7 eV (6). Vergleicht man dieses shake-up-Spektrum von festem C_{70} mit dem von Weaver et al. [68] mit Al-Kα-Strahlung gemessenen, so ergibt sich eine Diskrepanz zwischen den Spektren. Bei der Messung von Weaver ist das deutliche Tal, das in unserem Spektrum zwischen den Peaks 2 und 3 beobachtet wird, nicht vorhanden. Er beobachtet Intensitätsmaxima bei 2,7 eV, 3,8 eV und 5,8 eV. Über die Ursache für diesen Unterschied kann zur Zeit keine Aussage gemacht werden. Unter Umständen wirken sich hier stärkere Matrixelement-Effekte als bei C_{60} aus. Zur Klärung dieses Problems müßten die Messungen am Festkörper mit besserer Auflösung und Statistik sowie bei verschiedenen Photonenenergien weiter untersucht werden.

Vergleicht man nun die Spektren von deponiertem und molekularem C_{70}, so fällt unmittelbar ins Auge, daß die Struktur im Gasphasenspektrum nicht mehr so stark konturiert ist. Allerdings ist die Statistik des Spektrums auch wesentlich schlechter. Das Tal zwischen dem C1s-Peak und der ersten shake-up-Struktur ist flacher geworden. Bei ca.

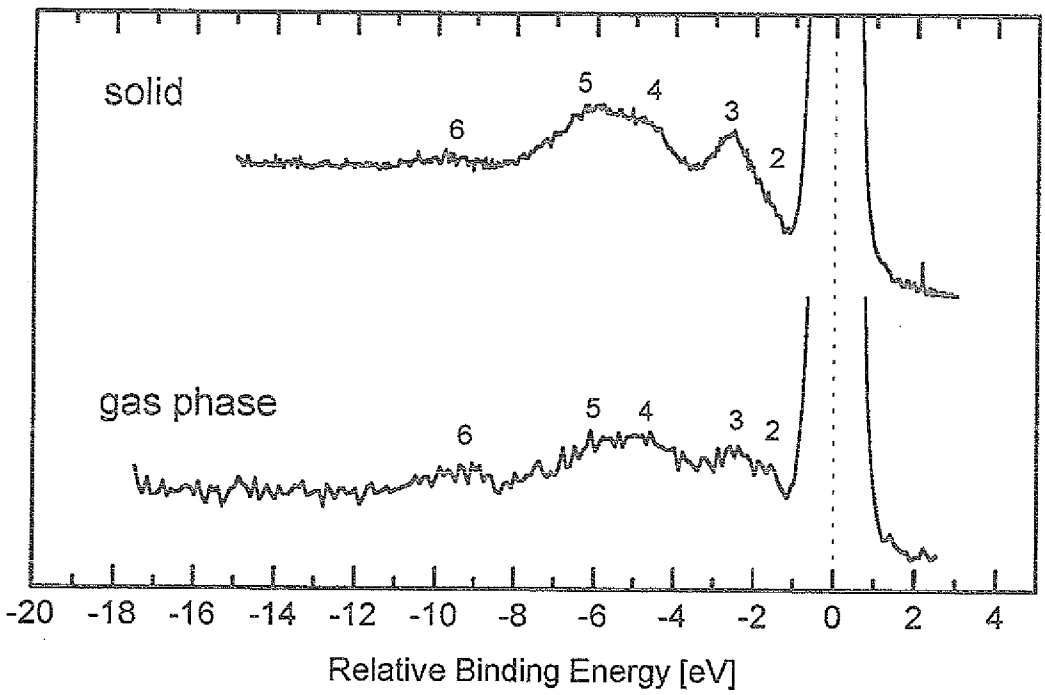


Abbildung 31: *shake-up-Spektren von molekularem und festem C_{70} (exp. Auflösung FK: $\Delta E = 1$ eV, GP: $\Delta E = 0,8$ eV).*

1,7 eV (1) ist eine zusätzliche Struktur dazugekommen, die im Festkörperspektrum ansatzweise am Fuß des Peaks zu erkennen ist. Diese shake-up-Struktur resultiert aus der Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO des C_{70}-Moleküls. Die im Festkörperspektrum deutlich zu erkennende Struktur bei ca. 6,2 eV (5) ist im Gasphasenspektrum erheblich schwächer geworden. Ein weiterer Unterschied besteht in dem Peak bei 9,7 eV (6) des Festkörperspektrums. Im Gasphasenspektrum ist er um ca. 0,5 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben und zeigt eine etwas erhöhte Intensität.

Die shake-up-Spektren des C_{70} zeigen also ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu C_{60}. Die Strukturen bei C_{70} sind wesentlich breiter und zeigen nicht annähernd so viele Einzelheiten wie bei C_{60}. Auch sind hier die Unterschiede zwischen den beiden Phasen ausgeprägter. Dieses Ergebnis spiegelt nicht die Resultate der Valenzband- und Absorptionsmessungen an C_{70} wider, bei denen weniger Unterschiede auftreten als bei C_{60}. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses wären weitere Messungen, insbesondere mit einer besseren Statistik bei den Gasphasenspektren, sinnvoll.

	Gasphase	Festkörper
$U_{Exziton}^{Rumpf}$	3,3 ± 0,3 eV	–
$U_{Exziton}^{Valenz}$	3,3 ± 0,2 eV	–

Tabelle 6: *Zusammenfassung der exzitonischen Bindungsenergien für einen Lochzustand im C1s-Orbital* $U_{Exziton}^{Rumpf}$ *und im HOMO* $U_{Exziton}^{HOMO}$ *für molekulares* C_{70}.

5.5 Bestimmung der exzitonischen Bindungsenergien

Im vorigen Kapitel über C_{60} wurde die exzitonische Bindungsenergie für die Wechselwirkung eines Lochzustandes im C1s-Orbital bzw. im HOMO mit einem zusätzlichen Elektron im LUMO bestimmt. Über die exzitonische Bindungsenergie ist man in der Lage, die Korrelationsenergie nach oben abzuschätzen. Das Interesse an dieser Größe liegt darin begründet, daß sie bei C_{60} wichtig für das Verständnis der supraleitenden Eigenschaften des Materials ist. Bei C_{70} wird allerdings nach der Dotierung mit Fremdatomen wie Kalium, Rubidium oder Caesium keine Supraleitung beobachtet, das Material wird nur leitend. Aber gerade um den Vergleich mit C_{60} durchführen zu können, haben wir die exzitonischen Bindungsenergien, soweit dies möglich ist, auch bei C_{70} bestimmt. Dabei besteht aber das Problem, daß erst wenige physikalische Größen bei C_{70} gemessen worden sind. Es existieren keine Angaben zur Elektronenaffinität beim C_{70}-Festkörper, so daß man sich auf die Bestimmung der exzitonischen Bindungsenergien in der Gasphase beschränken muß.

Die exzitonische Bindungsenergie $U_{Exziton}$ zwischen einem Lochzustand im C1s-Orbital und einem zusätzlichen Elektron im LUMO ergibt sich für die Gasphase über die Gleichung

$$U_{Exziton}^{Rumpf}(GP) = E_B(1s) - E_A(LUMO) - E(1s \rightarrow 1s^{-1}LUMO).$$

Die Bindungsenergie des C1s-Orbitals haben wir zu $E_B = 290{,}3 \pm 0{,}1$ eV bestimmt. Für die Elektronenaffinität gibt Hauffler et al. [67] den Wert $E_A = 2{,}6 \pm 0{,}1$ eV an. Alle in diesem Abschnitt genannten Bindungsenergien gelten dabei relativ zum Vakuumniveau. Die Anregungsenergie für den Übergang eines C1s-Elektrons ins LUMO haben wir mit $E(1s \rightarrow 1s^{-1}LUMO) = 284{,}4 \pm 0{,}1$ eV gemessen. Aus diesen Werten erhält man für die exzitonische Bindungsenergie $U_{Exziton}^{Rumpf} = 3{,}3 \pm 0{,}3$ eV für molekulares C_{70}. Die exzitonische Bindungsenergie bei molekularem C_{70} ist also innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem Wert von molekularem C_{60}.

Auch die exzitonische Bindungsenergie für einen Lochzustand im HOMO und ein zusätzliches Elektron im LUMO kann man für C_{70} bestimmen

$$U_{Exziton}^{Valenz}(GP) = E_B(HOMO) - E_A(LUMO) - E(HOMO \rightarrow HOMO^{-1}LUMO)$$

Für die Bindungsenergie des HOMO gibt Lichtenberger et al. [73] den Wert $E_B(HOMO)$ = 7,47 ± 0,02 eV. Für die Elektronenaffinität gilt wieder $E_A(LUMO)$ = 2,6 ± 0,1 eV. Da die Anregungsenergie für den HOMO → LUMO-Übergang bei C_{70} ungefähr mit der bei C_{60} übereinstimmt [64], benutzen wir den gleichen Wert $E(HOMO \rightarrow HOMO^{-1}LUMO)$ = 1,6 ± 0,1 eV. Damit ergibt sich für die exzitonische Bindungsenergie $U_{Exziton}^{Valenz}$ = 3,3 ± 0,2 eV.

Bei C_{70} ist die Größe der Wechselwirkung für beide exzitonischen Zustände innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Der Vergleich der Gasphase von C_{60} und C_{70} zeigt also keine gravierenden Unterschiede. Für die Korrelationsenergie von molekularem C_{70} ergibt sich also aus diesen Messungen als obere Abschätzung $U_{Korr} < 3,3 \pm 0,3$ eV. Da Supraleitung aber eine Eigenschaft des Festkörper ist, wäre es natürlich wesentlich informativer, diese miteinander zu vergleichen. Dies ist aber zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich. In Tabelle 6 sind die exzitonischen Bindungsenergien wieder zusammengefaßt.

5.6 Zerfalls-Spektroskopie an C_{70}

In diesem Abschnitt werden die von uns gemessenen DES-Spektren des C_{70} vorgestellt. Aus diesen werden dann analog zu C_{60} wieder die Transferraten für das Elektronenhüpfen im C_{70}-Festkörper bestimmt. Dies geschieht im nächsten Abschnitt. Abbildung 32 zeigt die Zerfalls-Spektren des C_{70}-Festkörpers, diese wurden bei einer Anregungsenergie von $h\nu$ = 284,4 eV, $h\nu$ = 285,5 eV und $h\nu$ = 286,3 eV gemessen. Die Photonenenergien ergeben sich aus den Absorptionsspektren in Abbildung 30 und entsprechen jeweils der Anregung eines C1*s*-Elektrons ins LUMO, LUMO+1 und LUMO+2 beim C_{70}. Als unterste Kurve ist ein Spektrum des Valenzbandes gezeigt, um die participator-Zerfälle identifizieren zu können. Oben ist ein dazugehöriges AES-Spektrum gezeigt, um den spectator-Anteil in den DES-Spektren zu bestimmen.

Der Peak ganz rechts in den DES-Spektren gehört zur direkten C1*s*-Emission aus der 2. Ordnung des Monochromators. Dieser ist leicht zu identifizieren, da sich dessen kinetische Energie von einem Spektrum zum anderen mit der doppelten Photonenenergie ändert. Im DES-Spektrum, welches bei $h\nu$ = 284,4 eV aufgenommen wurde, erkennt man neben dem 2.-Ordnung-Peak eine mehr als doppelt so intensive Linie. Bei dieser Struktur handelt es sich um einen participator-Zerfall, wie man aus dem Vergleich mit dem Valenzbandspektrum erkennt. Die Linie gehört zur Emission eines Elektrons aus dem HOMO nach der Rekombination des angeregten Elektrons im LUMO und dem Lochzustand im C1*s*-Orbital. Die weiteren Valenzbandzustände sind beim C_{70} nicht mehr als Peaks zu erkennen, sondern führen nur zu einer Strukturierung der Flanke des Spektrums. Der Vergleich mit den DES-Spektren bei $h\nu$ = 285,4 eV und 286,3 eV zeigt, daß die participator-Zerfälle nach der Anregung eines C1*s*-Elektrons in höhere Zustände als das LUMO deutlich verringert sind. Dabei ist die Intensität bei einer Anregung ins LUMO+2 aber wieder höher als bei der Anregung ins LUMO+1.

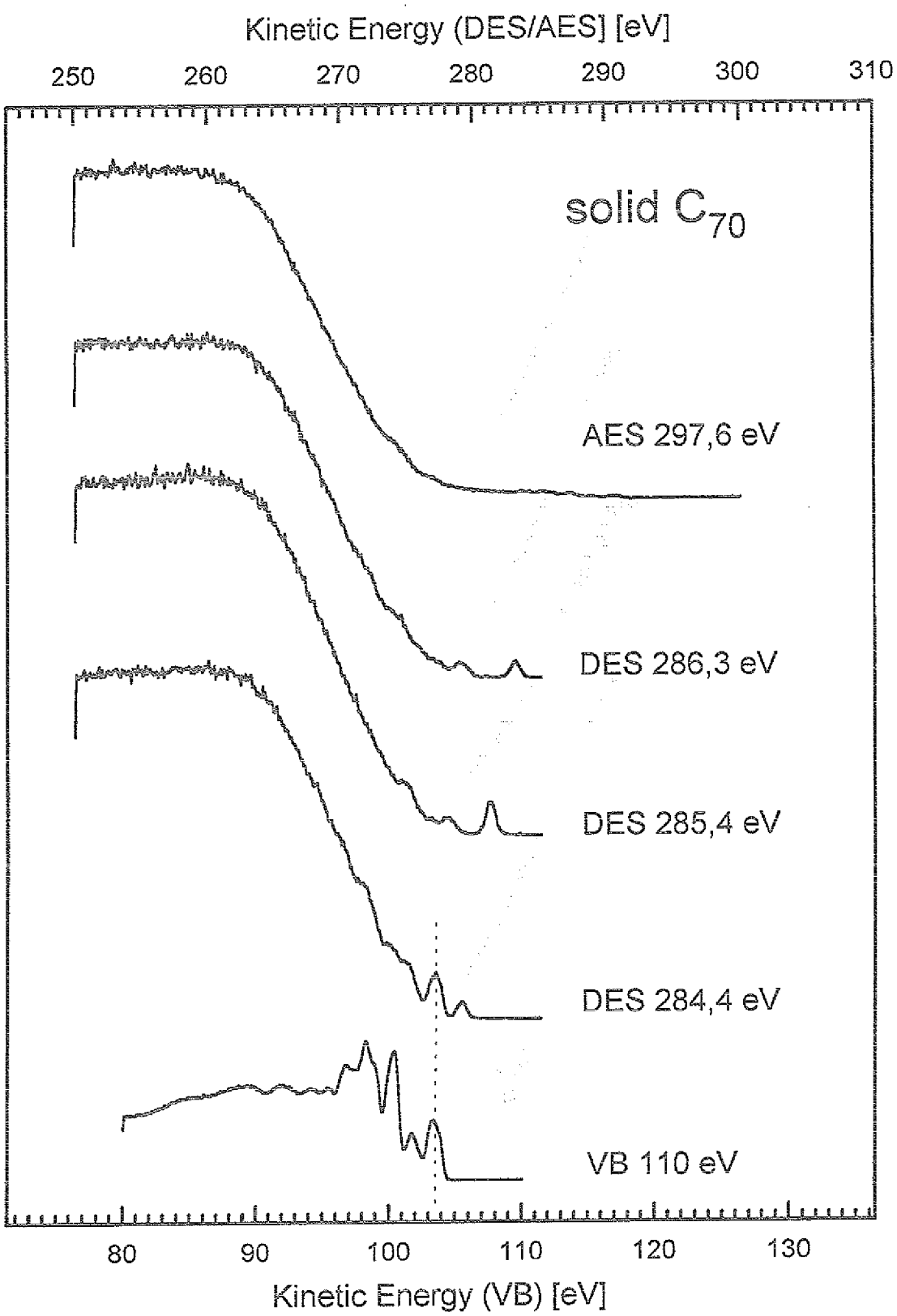


Abbildung 32: *Zerfalls-Spektren (DES) des C_{70}-Festkörpers bei drei verschiedenen Photonenenergien, die der Anregung in drei verschiedene unbesetzte Zustände entsprechen (vergl. Abbildung 30). Zusätzlich ist oben ein Auger-Spektrum (AES) dargestellt und unten ein Valenzbandspektrum (VB) (exp. Auflösung der DES- und AES-Spektren: $\Delta E = 0,8$ eV).*

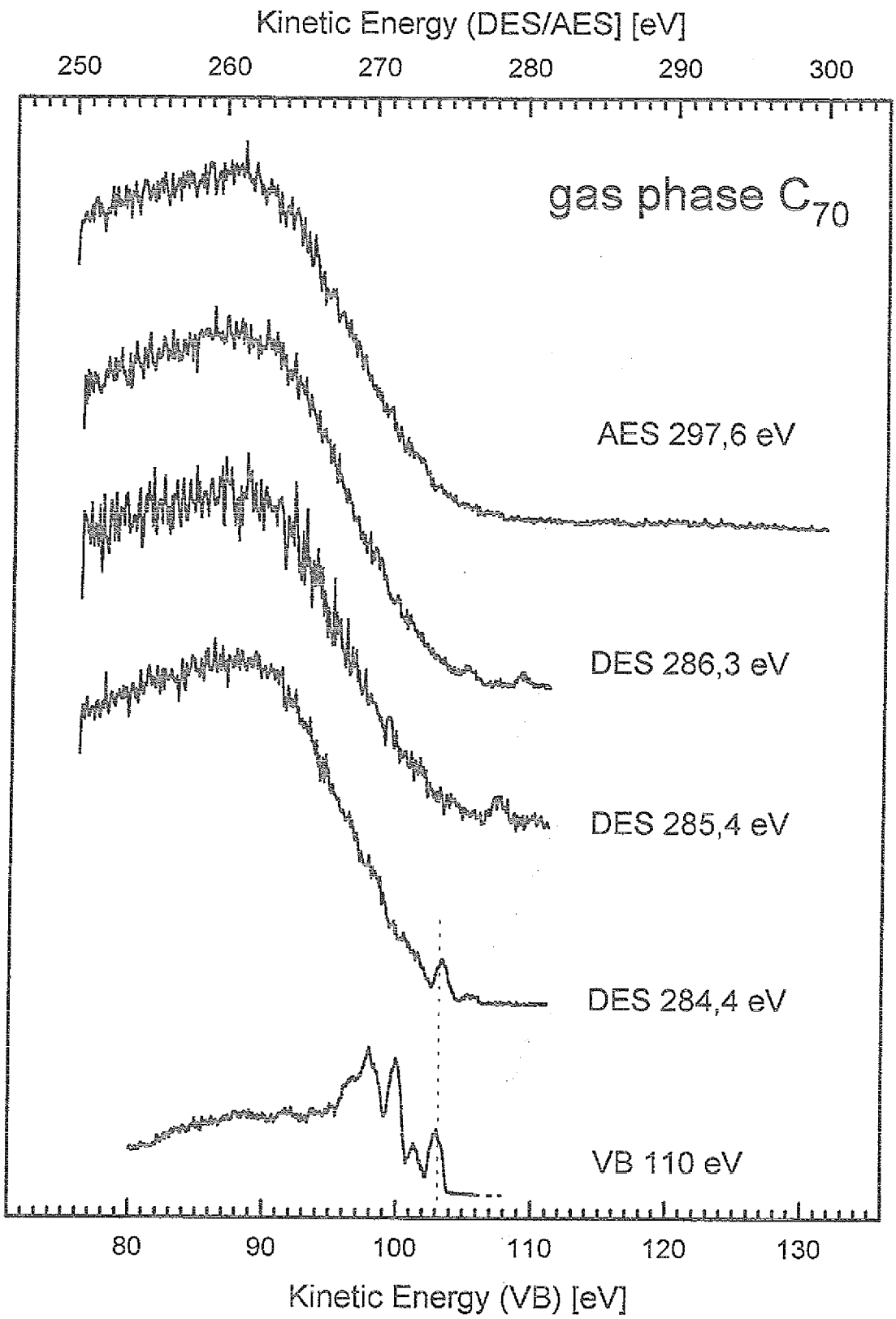


Abbildung 33: *Zerfalls-Spektren (DES) von molekularem C_{70} bei drei verschiedenen Photonenenergien, die der Anregung in drei verschiedene unbesetzte Zustände entsprechen (vergl. Abbildung 30). Zusätzlich ist oben ein Auger-Spektrum (AES) dargestellt und unten ein Valenzbandspektrum (VB) (exp. Auflösung der DES- und AES-Spektren: $\Delta E = 0,8$ eV).*

Zum Vergleich sind die DES-Spektren von gasförmigem C_{70} in Abbildung 33 gezeigt. Auch hier ist als oberste Kurve ein Auger-Spektrum gezeigt. An unterster Stelle ist das entsprechende Valenzbandspektrum abgebildet. Bei den Kurven in der Mitte handelt es sich um die DES-Spektren. Die Photonenenergie ist bei allen dreien die gleiche wie beim Festkörper, da die Absorptionsspektren gleiche Übergangsenergien in die unbesetzten Zustände zeigen. Die Statistik ist bei den Gasphasenspektren, bedingt durch die geringe Teilchendichte, wesentlich schlechter als beim Festkörper. Die beiden anderen Spektren, die einer Anregung des C1*s*-Elektrons ins LUMO und LUMO+2 entsprechen, zeigen den 2.-Ordnung-Peak der direkten C1*s*-Ionisation und zusätzlich den zum participator-Zerfall gehörende HOMO-Peak.

Die Intensitäten der participator-Zerfälle in der Gasphase und im Festkörper scheinen auf den ersten Blick wieder gleich zu sein. Auch hier existieren wie bei C_{60} keine gravierenden Unterschiede. Im nächsten Abschnitt werden diese Strukturen aber genauer untersucht und die Elektronentransferraten beim C_{70} bestimmt.

5.7 Bestimmung der Elektronentransferrate

Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Elektronentransferraten ist bei C_{70} natürlich die gleiche wie bei C_{60}. Die gemessenen DES-Spektren bestehen aus einer Überlagerung von spectator- und participator-Zerfällen. Um in den Festkörperspektren den Anteil des Spektrums, der aus einem participator-Zerfall herrührt, zu bestimmen, muß der spectator-Anteil abgezogen werden. Dieser Anteil ist in erster Näherung identisch mit dem jeweiligen mitgemessenen Auger-Spektrum. Um von dem DES-Spektrum das AES-Spektrum abziehen zu können, werden beide auf gleiche Intensität normiert. Vor der Differenzbildung wird das AES-Spektrum wegen der starken statistischen Schwankungen mit einer Fast-Fourier-Transformation geglättet. Der gleiche Prozess wird ebenfalls mit den Spektren von molekularem C_{70} durchgeführt. Um die so erhaltenen Differenzspektren direkt miteinander vergleichen zu können, sind die Gasphasen- und Festkörperspektren auf gleiche spectator-Intensität normiert. Damit hat man für beide Phasen den participator-Anteil der DES-Spektren bestimmt. Aus dem Vergleich der Intensitäten beider Differenzspektren bestimmt man dann über die Beziehung von Brühwiler et al. [71] die Elektronentransferraten.

In Abbildung 34 ist diese Vorgehensweise für die Anregung des C1*s*-Elektrons ins LUMO bei $h\nu = 284{,}4$ eV dargestellt. Links oben ist das DES-Spektrum und das geglättete AES-Spektrum des Festkörpers dargestellt und rechts die dazugehörigen Spektren für molekulares C_{70}. Unten ist ein Ausschnitt der beiden Differenzspektren gezeigt. Bei dem dominanten Peak bei 0 eV relativer Bindungsenergie handelt es sich um die Emission aus dem HOMO. Für die Bestimmung der Transferraten ist nur dieser Peak ausgewertet worden, da die weiteren Valenzbandstrukturen keine brauchbare Statistik aufweisen. Man erkennt sofort, daß die Intensität des HOMO-Peaks in der Gasphase und im Festkörper bei der Anregung eines C1*s*-Elektrons ins LUMO identisch ist. Für

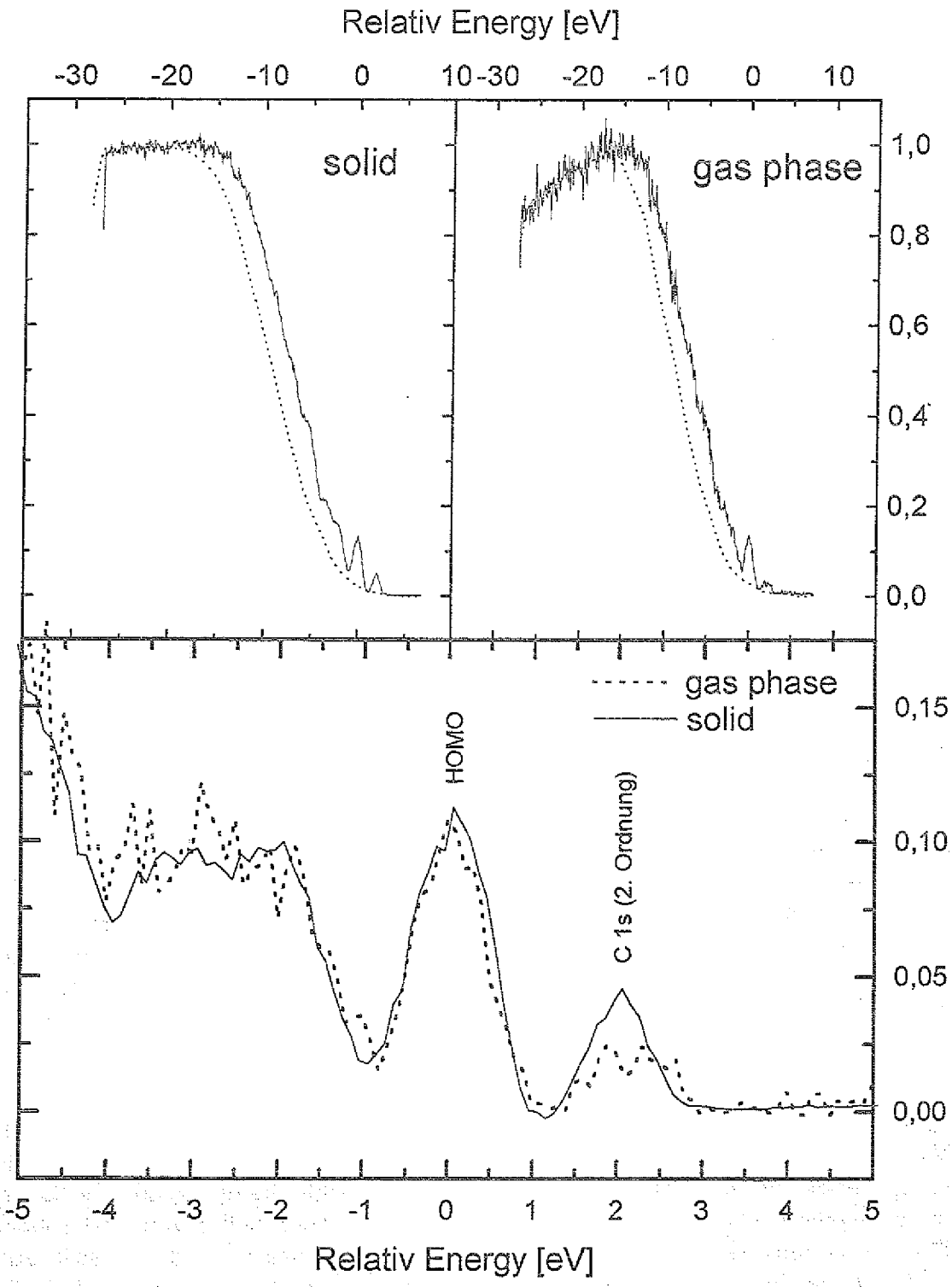


Abbildung 34: *Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung des participator-Anteils in den Zerfalls-Spektren. Die oberen beiden Graphen zeigen jeweils das DES-Spektrum nach einer Anregung eines C1s-Elektrons ins LUMO (durchgezogene Linie) und ein geglättetes Auger-Spektrum (gestrichelte Linie) für molekulares und festes C_{70}. Im unteren Teil sind die beiden Differenz-Spektren übereinander dargestellt, die sich nach der Subtraktion des AES-Spektrums vom DES-Spektrum für beide Phasen des C_{70} ergeben.*

$h\nu$ [eV]	Anregung	Intensitätsverhältnis dI/I_{FK}	Transferrate ω_h [Hz]	Δ_T [meV]
284,4	C1s → LUMO	0	0	0
285,4	C1s → LUMO+1	–	–	–
286,3	C1s → LUMO+2	0	0	0

Tabelle 7: *Elektronentransferraten ω_h des C_{70}-Festkörpers, die sich aus der Analyse der Zerfalls-Spektren beider Phasen des C_{70} ergeben.*

den Festkörper bedeutet dies, daß innerhalb der Statistik keine endliche Transferrate aus dem LUMO in die unbesetzten Zustände der Nachbar-Moleküle meßbar ist.

In analoger Weise ist auch die Elektronentransferrate nach der Anregung eines C1s-Elektrons ins LUMO+2 bestimmt worden. Für die Anregung ins LUMO+1 können dagegen keine Angaben gemacht werden, da die Statistik des Gasphasen-DES-Spektrums – bedingt durch den geringen Wirkungsquerschnitt dieser Anregung – keine Bestimmung des participator-Zerfalls ermöglicht und somit eine Analyse der Elektronentransferrate nicht möglich ist. In Tabelle 7 sind die für C_{70} ermittelten Elektronentransferraten zusammengefaßt.

Für die Anregung eines C1s-Elektrons ins LUMO+2 ergibt sich die gleiche Situation wie bei einer Anregung ins LUMO – die participator-Intensitäten sind innerhalb der Statistik der Messungen für Gasphase und Festkörper identisch. Man beobachtet bei C_{70} also keinerlei Elektronentransfer aus diesen beiden Zuständen in Nachbar-Moleküle. Der Lokalisierungsgrad von LUMO und LUMO+2 ist offensichtlich sehr hoch. Diese elektronische Eigenschaft von C_{70} ist der deutlichste Unterschied beim Vergleich mit C_{60}, da dort beim Festkörper für jeden der beiden analysierten Zustände eine von Null verschiedene Elektronentransferrate bestimmt werden konnte. Im übrigen ist diese Beobachtung konsistent zu der Tatsache, daß die makroskopische Leitfähigkeit der beiden Festkörper unterschiedlich ist.

6 Untersuchungen an C_{60}/GaAs(110)

In den vorigen beiden Kapiteln ist die Änderung der elektronischen Struktur von C_{60} und C_{70} beim Übergang vom freien Molekül zum Festkörper untersucht worden. Bei diesen Messungen sollte die elektronische Struktur nicht durch die Wechselwirkung mit anderen Materialien modifiziert werden. In den folgenden beiden Kapiteln ist nun genau diese Wechselwirkung der Fullerene mit anderen Substanzen das Ziel der Experimente.

In diesem Kapitel soll nun zunächst die Wechselwirkung von dünnen C_{60}-Schichten mit einer GaAs(110)-Oberfläche untersucht werden. Ähnliche Untersuchungen wurden auch schon an anderen Oberflächen durchgeführt [77] [81] [83] [85]. Dabei hat sich herausgestellt, daß C_{60} auf einigen dieser Oberflächen epitaktisch aufwächst: Mica [86], GaSe(0001) und MoS_2(0001) [87]. Bei diesen Experimenten wurden die verschiedensten Untersuchungsmethoden angewandt: XPS-Spektroskopie, EELS-Messungen und Raster-Tunnel-Mikroskopie.

Auch das Wachstum von C_{60} auf GaAs(110) ist bereits mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie untersucht worden [91]. Bei diesen Experimenten zeigte sich, daß C_{60} für die erste Monolage (ML) auf lokale Inseln begrenzt geordnet aufwächst. Die C_{60}-Schicht wächst dabei mit einem reduzierten Nächste-Nachbar-Abstand von 9,8 Å auf, im Gegensatz zu 10,02 ± 0,01 Å beim reinen Festkörper [92]. Diese Verspannungen führen bei höheren C_{60}-Bedeckungen zu komplizierten Strukturen, die aber immer noch einen gewissen Ordnungsgrad besitzen. Auch Photoemissionsmessungen sind an C_{60} auf GaAs(110) bereits durchgeführt worden [58], jedoch sind bis jetzt noch keine systematischen Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen C_{60} und GaAs(110) in Abhängigkeit von der aufgebrachten Schichtdicke des C_{60} veröffentlicht. Diese von uns durchgeführten Messungen werden in diesem Kapitel diskutiert. Dazu wurde die Valenzbandstruktur mit der He-I-Linie einer Edelgas-Resonanzlampe gemessen und das Kohlenstoff-1s-Niveau von C_{60} mittels der Al-Kα-Strahlung einer Röntgenröhre.

Für die Experimente wurden kommerzielle GaAs-Kristalle der Firma MCP Wafer Technology [88] verwendet. Die Kristalle hatten eine Größe von 10×10×5 mm und waren mit Silizium n-dotiert mit einer Fremdatom-Konzentration von 2,9 10^{18} cm^{-3}. Bevor sie innerhalb der Experimentierkammer unter Vakuum gespalten wurden, ist die Orientierung der Kristalle mittels Röntgenbeugung überprüft worden. Auf die frisch gespaltene GaAs(110)-Oberfläche wurde dann C_{60} aufgedampft. Der C_{60}-Verdampfer ist dazu vorher mit einem Schichtdickenmeßgerät geeicht worden. 1 ML C_{60} definierten wir analog zu Ohno et al. [58] als eine Schichtdicke von 8 Å bei einer Dichte von 1,65 g/cm^3 für den Festkörper. Typische Verdampfungsraten, mit denen das C_{60} auf die GaAs(110)-Oberfläche aufgetragen wurde, waren 1 ML pro Minute. Durchgeführt wurden die Messungen, indem der Kristall gespalten und anschließend mit C_{60} bedampft wurde. Danach sind dann die entsprechenden Spektren aufgenommen worden. Nach Beendigung der Messungen ist die Probe weiter bedampft worden, so daß die Spektren größerer Schichtdicken gemessen werden konnten. Die Schichtdickenangaben

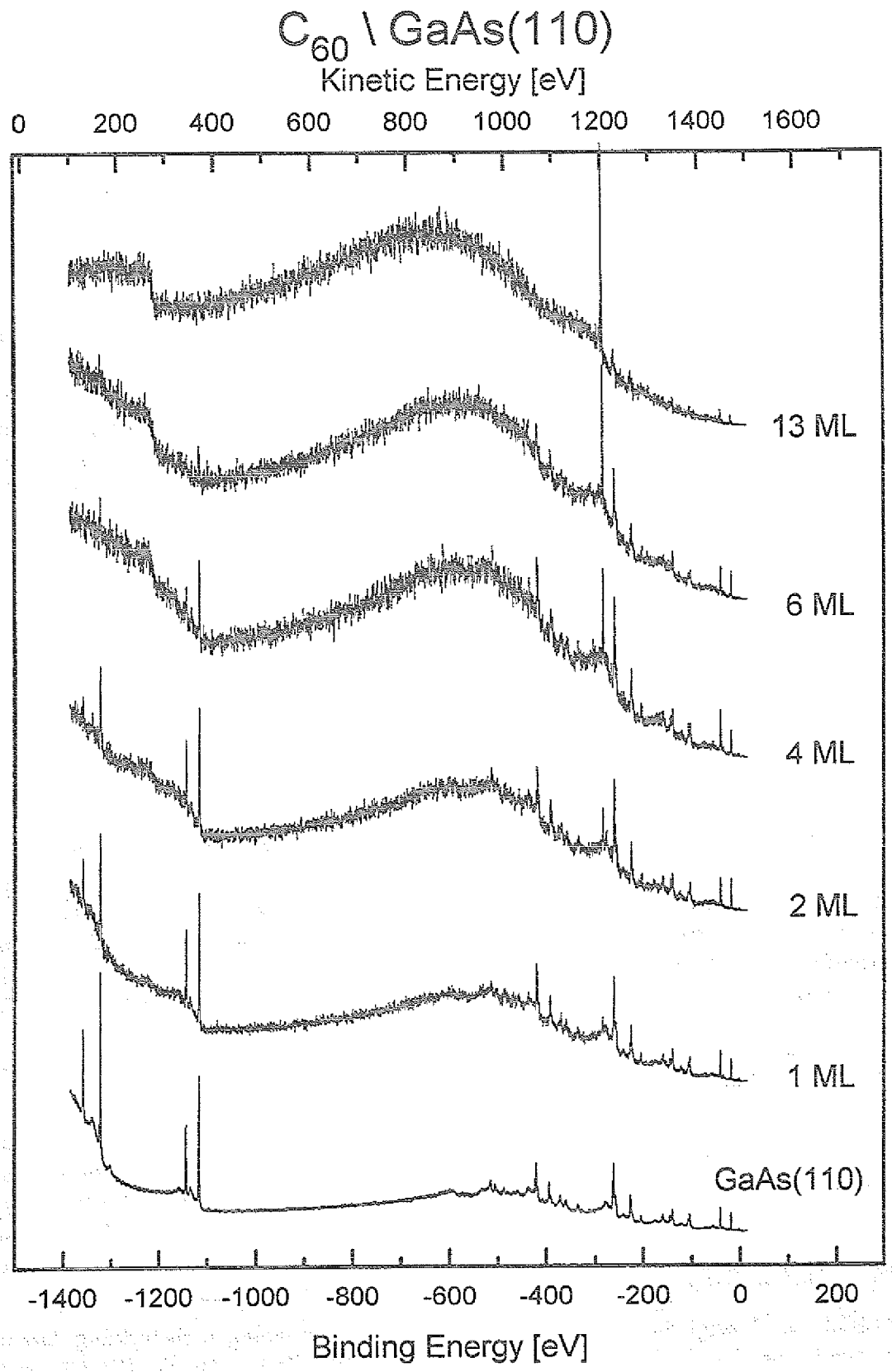


Abbildung 35: *In dieser Abbildung sind die mit einer Al-Kα-Röhre gewonnenen Übersichtsspektren für die verschiedenen Schichtdicken von C_{60} auf der GaAs(110)-Oberfläche gezeigt.*

in den Spektren entsprechen dabei den jeweiligen Gesamtschichtdicken. Dies wurde so oft durchgeführt, bis die Endschichtdicke erreicht war, die gemessen werden sollte. Vor der eigentlichen Messung des Valenzbandes bzw. des C1s-Niveaus wurde mit der Röntgenröhre ein Übersichtsspektrum aufgenommen, um die Bedeckung zu überprüfen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 35 gezeigt. Das untere Spektrum zeigt einen frisch gespaltenen GaAs-Kristall. Bei einer Bindungsenergie von $E_B \sim 1350$ eV liegt das durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltene As-2p-Niveau. Die beiden Peaks bei ca. $E_B \sim 1150$ eV gehören zum Ga-2p-Niveau. Bei etwa $E_B = 19$ eV liegt der Ga-3d-Zustand, direkt neben dem As-3d-Niveau bei ungefähr $E_B = 40$ eV. Die Peaks zwischen etwa $E_B = 100$ und 600 eV gehören zu Auger-Zuständen von Ga und As. Nach der Bedeckung mit C_{60} ist bei ca. $E_B = 285$ eV die Emission aus dem C1s-Zustand zu erkennen. Bei steigender Bedeckung wird diese Linie immer intensiver, wogegen die Substrat-Linien durch Streuprozesse innerhalb der C_{60}-Schicht immer schwächer werden. Bei einer Bedeckung mit 13 ML C_{60} sind die Substrat-Peaks fast völlig verschwunden und im Spektrum ist nur noch die C1s-Linie zu erkennen, sowie bei $E_B = 1200$ eV die Auger-Kante des Kohlenstoffs. Der Berg, der bei ca. 600 eV mit zunehmender Bedeckung hochwächst, könnte ebenfalls durch Streuprozesse innerhalb der C_{60}-Schicht verursacht werden. Die hochenergetischen Auger-Elektronen des GaAs erleiden beim Durchgang durch die C_{60}-Bedeckung einen Energieverlust durch Elektronenstoßionisation von C1s-Elektronen. Dadurch erscheinen die Auger-Elektronen mit einer um die Bindungsenergie des C1s-Elektrons verringerten Energie im Spektrum.

6.1 Die Valenzzustände

An dieser Stelle werden nun die Valenzbandspektren von C_{60} auf GaAs(110) vorgestellt und diskutiert. Diese sind im Unterschied zu den gerade besprochenen Spektren mit einer He-Lampe bei $h\nu = 21{,}2$ eV Anregungsenergie aufgenommen. Bedingt durch die wesentlich höhere Photonenintensität – bei gleichzeitig geringerer Linienbreite – gegenüber der Al-Kα-Röhre kann man diese Messungen mit einer höheren Energieauflösung der Photoelektronen durchführen und ist so in der Lage, auch kleine Effekte zu erkennen. Die gesamte Energieauflösung der Apparatur beträgt bei den Valenzbandmessungen mit der He-Lampe $\Delta E = 0{,}14$ eV. Dieser Wert wurde durch Analyse der Fermi-Kante eines Silber-Kristalls ermittelt.

Die Messungen sind in zwei Schritten durchgeführt worden. Als erstes wurde der Einfluß von C_{60} im Submonolagen-Bereich untersucht. Dazu existieren keine Übersichtsspektren, da die Intensität der C1s-Linie bei diesen Bedeckungen so gering ist, daß sie in diesen Spektren nicht zu erkennen ist. Als zweites wurde dann der Einfluß von zusammenhängenden C_{60}-Filmen verschiedener Dicke untersucht. Die entsprechenden Übersichtsspektren sind im vorigen Abschnitt erläutert worden.

Abbildung 36 zeigt die Valenzbandspektren der Submonolagen-Bedeckung. Die untere Kurve ist wieder die Messung am frisch gespaltenen GaAs-Kristall. Die oberen Spektren zeigen die Valenzbänder bei 1/12, 1/6, 1/3 und 2/3 ML C_{60}-Bedeckung. Bereits

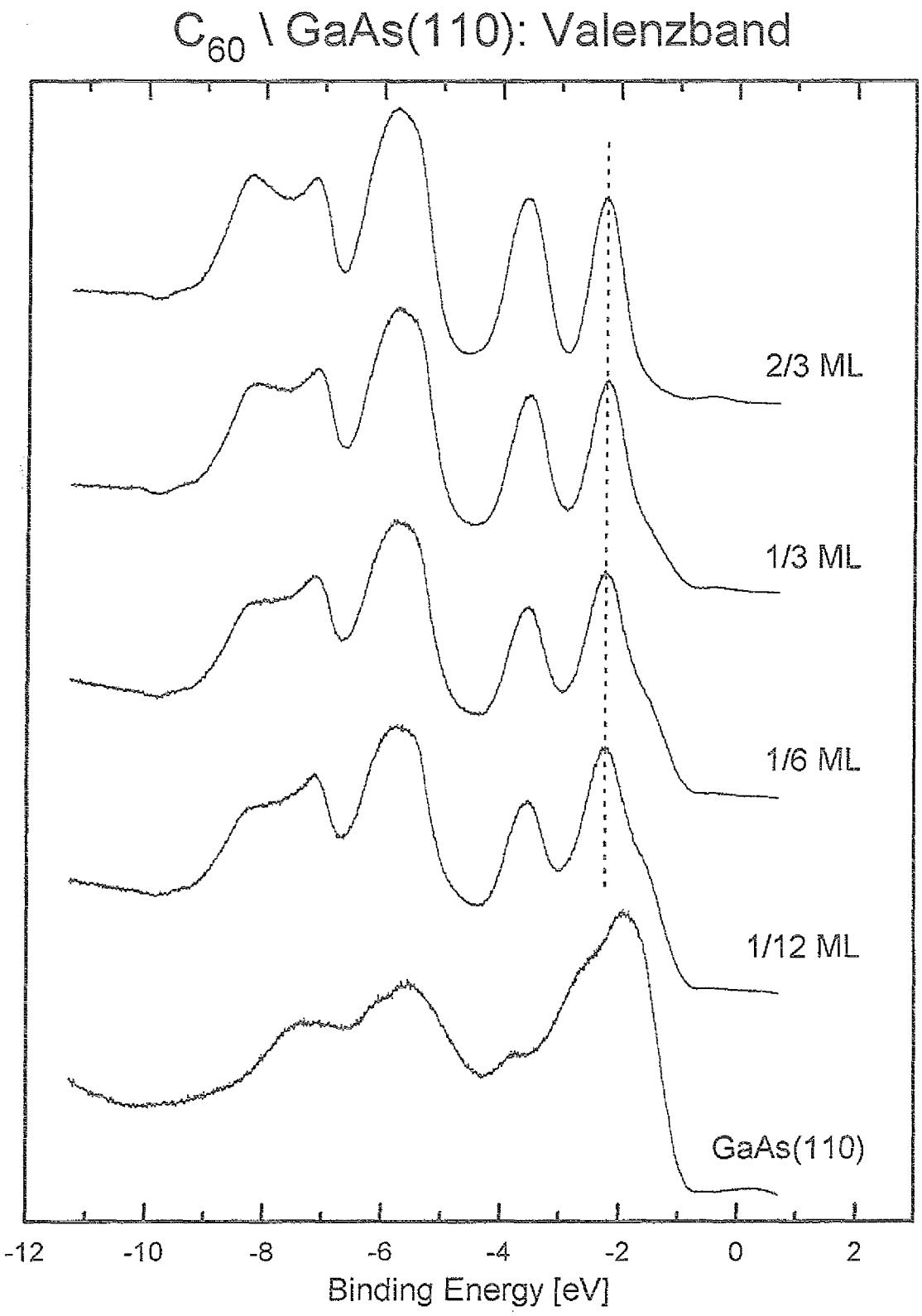


Abbildung 36: *Diese Abbildung zeigt die Valenzbandspektren für die C_{60} Submonolagen-Bedeckungen auf der GaAs(110)-Oberfläche.*

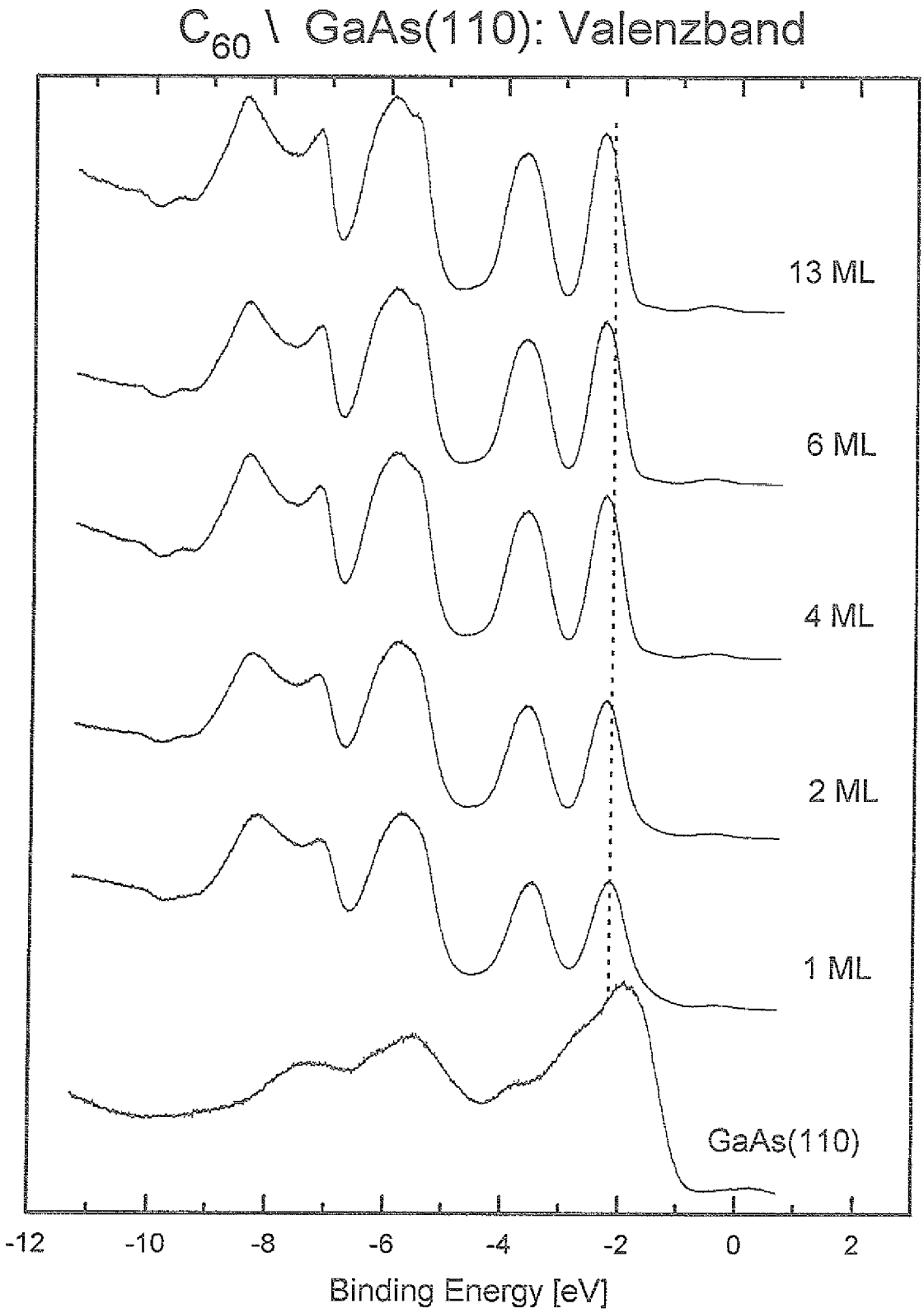


Abbildung 37: *Diese Abbildung zeigt die Valenzbandspektren für C_{60}-Schichtdicken im Bereich von 1-13 Monolagen auf der GaAs(110)-Oberfläche.*

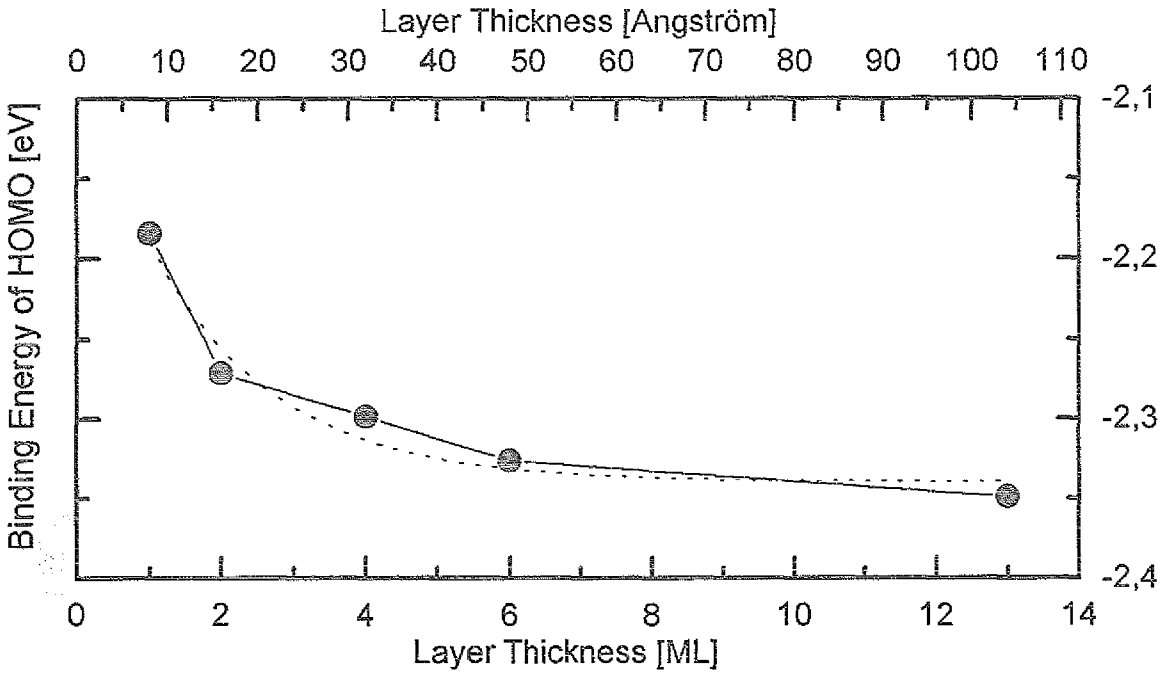


Abbildung 38: *In dieser Abbildung ist die Schichtdickenabhängigkeit der Bindungsenergie des C_{60}-HOMO auf der GaAs(110)-Oberfläche dargestellt.*

bei einer Bedeckung von nur 1/12 ML ist die Valenzbandstruktur von C_{60} klar erkennbar. Vergleicht man die Spektren mit zunehmender Bedeckung, so erkennt man, daß das C_{60}-Spektrum dem GaAs-Spektrum nur "aufgesetzt" ist. Man beobachtet keine Veränderung der Peakbreiten und auch die Energiepositionen der Valenzbandstrukturen verschieben sich nicht. Mit steigender Bedeckung werden die C_{60}-Strukturen immer intensiver und dominieren bereits bei 2/3 ML. Diese Spektren zeigen also keinen Hinweis auf unterschiedliche Bindungsplätze der deponierten C_{60}-Moleküle. Dies ist konsistent zu den Ergebnissen von Li et al. [91], die im Bereich von 1 ML C_{60} auf GaAs(110) epitaktisches Wachstum feststellten.

In Abbildung 37 sind die Valenzbandspektren von mehr als 1 ML C_{60} gezeigt. Als unterstes Spektrum ist zum Vergleich wieder ein frisch gespaltener GaAs-Kristall gezeigt. Die oberen Kurven zeigen C_{60}-Bedeckungen von 1, 2, 4, 6 und 13 ML Schichtdicke. Bei diesen Spektren sind keinerlei Strukturen mehr zu erkennen, die vom Valenzband der Unterlage herrühren. Die Photoelektronen, die aus dem GaAs-Kristall austreten, werden also innerhalb der C_{60}-Schicht so stark gestreut, daß bereits ab 1 ML keine konturierten Peaks mehr zu beobachten sind. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Wertheim et al. [90] überein, die für die Austrittstiefe von Elektronen einer kinetischen Energie von ca. 21 eV aus einer C_{60}-Schicht eine Größe von etwa 1 ML ermitteln. Bei den Spektren bis 4 ML sind aber noch Hinweise zu erkennen, daß dem eigentlichen C_{60}-Spektrum noch eine zweite Struktur unterlagert ist. Das Tal zwischen dem HOMO und HOMO-1 ist erst ab etwa 4 ML genauso tief ausgeprägt wie bei der 13-ML-Bedeckung. Eine Analyse des HOMO-Peaks zeigt zudem, daß er bei 1 ML geringfügig um 0,1 eV gegenüber der dicken Schicht verbreitert ist. Dies ist aber nicht der einzige

Effekt, den die Wechselwirkung mit dem GaAs-Kristall hervorruft. Im Gegensatz zu den Submonolagen-Bedeckungen ist in diesen Spektren eine eindeutige Verschiebung der Valenzbandstruktur des C_{60} zu erkennen. Ausgehend von 1 ML C_{60} ändert sich die Bindungsenergie des HOMO zur 13-ML-Bedeckung hin um 0,17 eV zu höheren Energien. Dieser Shift findet aber nicht plötzlich statt, sondern ist von einem Spektrum zum nächsten beobachtbar. Die Verschiebung ist zudem bei allen Valenzbandstrukturen zu beobachten. Die relative Lage der Peaks zueinander ändert sich nicht. Das bedeutet, daß die Bindung des C_{60} mit der GaAs-Unterlage nur sehr schwach ist. Man beobachtet in den Spektren keinen Effekt, der auf eine Hybridisierung der Zustände schließen läßt. Dies spricht dafür, daß das C_{60} nur über eine van-der-Waals-Bindung an den GaAs-Kristall gebunden ist.

In Abbildung 38 ist die gerade diskutierte Bindungsenergieverschiebung des HOMO in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Der Verlauf der Kurve läßt sich recht gut über eine Exponential-Funktion anfitten. Erklären kann man diese Energieverschiebung durch Abschirmungseffekte des GaAs-Kristalls. Der beim Photoionisationsprozeß entstehende Lochzustand im Valenzband wird im reinen C_{60} – das ein Isolator ist und keine freibeweglichen Ladungen enthält – nur durch Polarisationseffekte der umgebenden Moleküle abgeschirmt. Der GaAs-Kristall ist dagegen n-dotiert und enthält freie Ladungen. Erzeugt man einen Lochzustand in einem C_{60}-Molekül, das in Kontakt zum GaAs-Kristall ist, so kommt es durch die freien Ladungen zu einer effektiveren Abschirmung. Diese Abschirmung führt zu einer Absenkung der Bindungsenergie (Final-State-Screening). Bei höheren Bedeckungen steigt der Abstand zum Substratkristall, und damit verringert sich die Stärke der Abschirmung der Lochzustände in den oberen Molekülen der Schicht. Da man bedingt durch die Austrittstiefe der Valenzelektronen jeweils im wesentlichen die oberste C_{60}-Schicht "sieht", beobachtet man als Folge dieser reduzierten Abschirmung ein Ansteigen der Bindungsenergie der Valenzbandzustände mit zunehmender Schichtdicke. Diese Abschirmungseffekte sollte man natürlich analog auch bei den Rumpfzuständen beobachten. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

6.2 Der Kohlenstoff-1*s*-Zustand

In diesem Abschnitt wird nun anhand des C1*s*-Orbitals die Wechselwirkung der C_{60}-Schichten mit dem GaAs-Kristall untersucht. Dazu wurden XPS-Spektren der C_{60}-Innerschalenzustände direkt im Anschluß an die Valenzbandmessungen aufgenommen. Die in diesem und dem vorigen Abschnitt gezeigten Spektren sind also komplementär, da sie an den gleichen Schichtsystemen durchgeführt wurden. Insbesondere gehören die in Abbildung 35 gezeigten Übersichtsspektren auch zu den hier vorgestellten Messungen. In Abbildung 39 sind zunächst einmal die Spektren dargestellt, die sich bei den Untersuchungen an Submonolagen-Bedeckungen ergeben haben. Zu diesen Messungen ist zu bemerken, daß die kinetische Energie der Elektronen bei der Aufnahme der Spektren mit der Al-Kα-Röhre von einer Messung zur anderen etwas schwankte.

Die Ursache dafür ist in dem Umstand begründet, daß die Probe zwischen zwei Messungen zum erneuten Bedampfen vom Spektrometer weggefahren werden mußte. Danach war die alte Meßposition nicht mehr exakt reproduzierbar, so daß sich bei den dann folgenden Messungen die Probe auch in einer etwas veränderten Lage zum Monochromator befand. Dies führte dazu, daß der Kristall von Photonen einer anderen Energie getroffen wurde. Die so verursachten Verschiebungen der gesamten Spektren hatte eine Schwankungsbreite von ca. 0,2 eV. Um diesen Fehler zu bestimmen, wurde bei jedem Meßzyklus auch ein Spektrum des Substratpeaks Ga-3d (E_B = 19,2 eV [89]) aufgenommen, da dessen kinetische Energie keine Schichtdickenabhängigkeit zeigen darf. Mit den so ermittelten Korrekturen wurden dann die Spektren der C1s-Zustände kalibriert.

Eine Analyse der Submonolagen-Spektren des Kohlenstoff-1s-Zustands zeigt qualitativ die gleiche Schichtdickenabhängigkeit wie die beim Valenzband beobachtete. Die Intensität der Linie wird mit steigender Bedeckung natürlich immer stärker – zu erkennen an der besser werdenden Statistik der Spektren. Die Bindungsenergie ist in allen drei Spektren die gleiche und schwankt nur innerhalb der Statistik: E_B = 284,35 ± 0,04 eV. Auch die Breite der Emissionslinie (FWHM) stimmt überein: ΔE = 0,75 ± 0,02 eV. Diese Beobachtungen sind konsistent mit der Tatsache, daß es sich bei allen drei Spektren um Messungen an C_{60}-Molekülen innerhalb der 1. ML handelt. Unter der Annahme, daß das C_{60} lagenweise aufwächst, sollten die C_{60}-Moleküle in direktem Kontakt zur GaAs(110)-Oberfläche stehen und daher die gleiche chemische Umgebung spüren. Damit sollten sich keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Submonolagen-Bedeckungen ergeben. Dies entspricht genau den Beobachtungen, die in den Valenzbandspektren gemacht werden.

Abbildung 40 zeigt die XPS-Spektren, die an den dickeren C_{60}-Schichten im Bereich mehrerer Monolagen gemessen wurden. Die untere Messung zeigt eine frisch gespaltene GaAs(110)-Oberfläche, auf der kein Hinweis auf eine Kohlenstoff-Kontamination zu erkennen ist. Auch in diesen Spektren wird analog zu den Valenzbandspektren eine Verschiebung der C_{60}-Zustände zu höherer Bindungsenergie beobachtet. Im Valenzband findet diese Verschiebung schrittweise von der 1. bis zur 13. ML statt. Bei dem C1s-Zustand erfolgt die Bindungsenergieänderung dagegen sprunghaft beim Übergang von 1- zu 2-ML-Bedeckung. Die Bindungsenergie beträgt bei 1 ML Schichtdicke 284,35 eV. Bei 2, 4 und 13 ML ist der Wert zu E_B = 284,54 ± 0,05 eV vergrößert. Dazu ist zu bemerken, daß auch im Valenzband die größte Bindungsenergieänderung beim Übergang von 1-ML zu 2-ML C_{60}-Bedeckung zu beobachten ist. Die Energieänderung zwischen 2 ML und 13 ML dicken C_{60}-Schichten beträgt in diesen Spektren nur noch ca. 0,1 eV. Wegen der viel schlechteren Statistik der C1s-Spektren ist eine solch geringe Energieverschiebung in diesen gar nicht beobachtbar. Wir können eine Bindungsenergieänderung dieser Größe bei den C1s-Orbitalen also auch nicht ausschließen. Dementsprechend ist die Veränderung der E_B bei den Innerschalen-Zuständen fast identisch mit der in den Valenzbandspektren: ΔE_B = 0,19 eV. Auch die Entwicklung der Peakbreite (FWHM) stimmt mit der im Valenzband beobachteten überein – bei 1 ML beträgt sie ΔE = 0,75 eV und bei 13 ML nur noch ΔE = 0,62 eV.

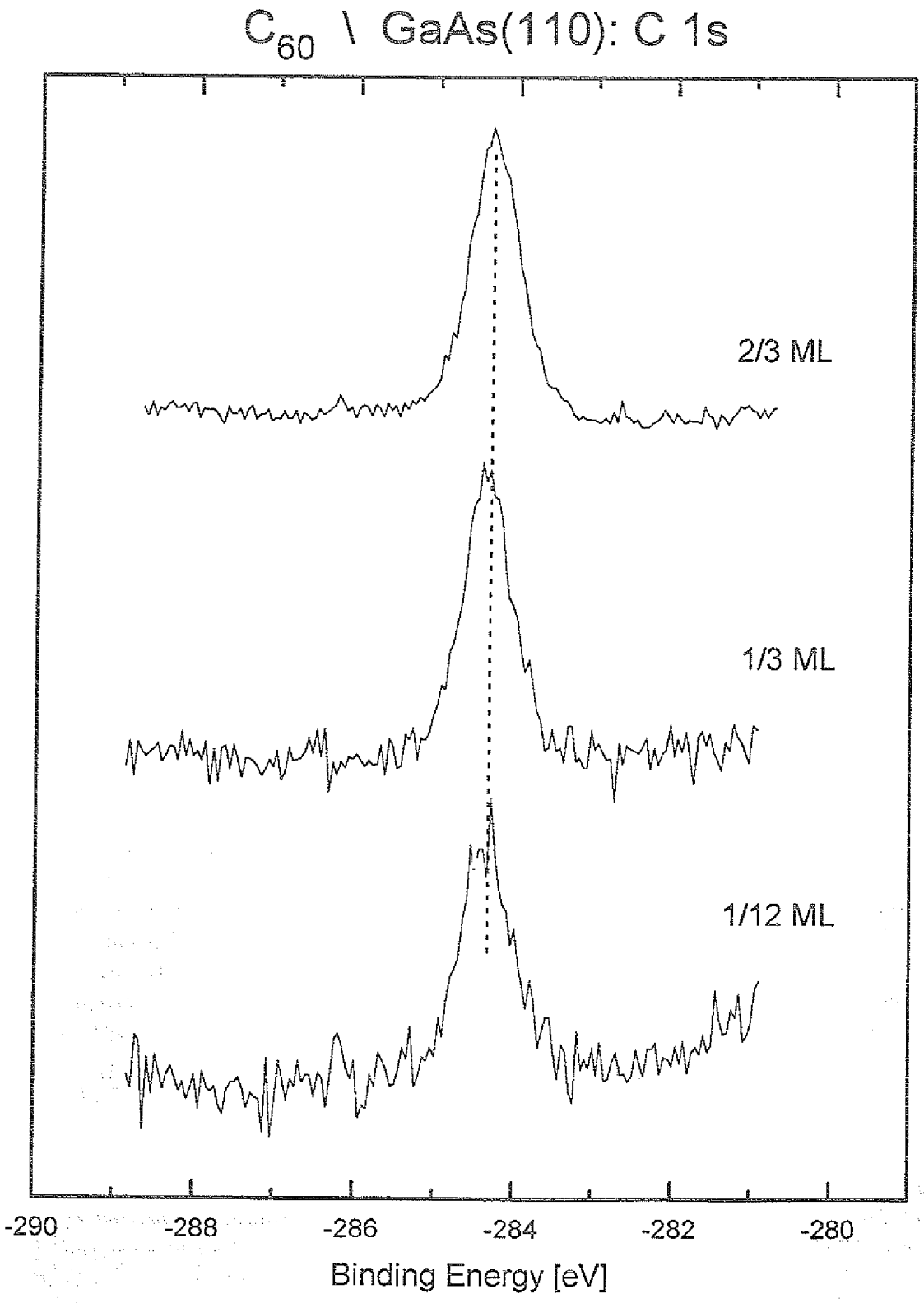


Abbildung 39: *Diese Abbildung zeigt die XPS-Spektren des C1s-Orbitals für die C_{60}-Submonolagen-Bedeckungen auf der GaAs(110)-Oberfläche.*

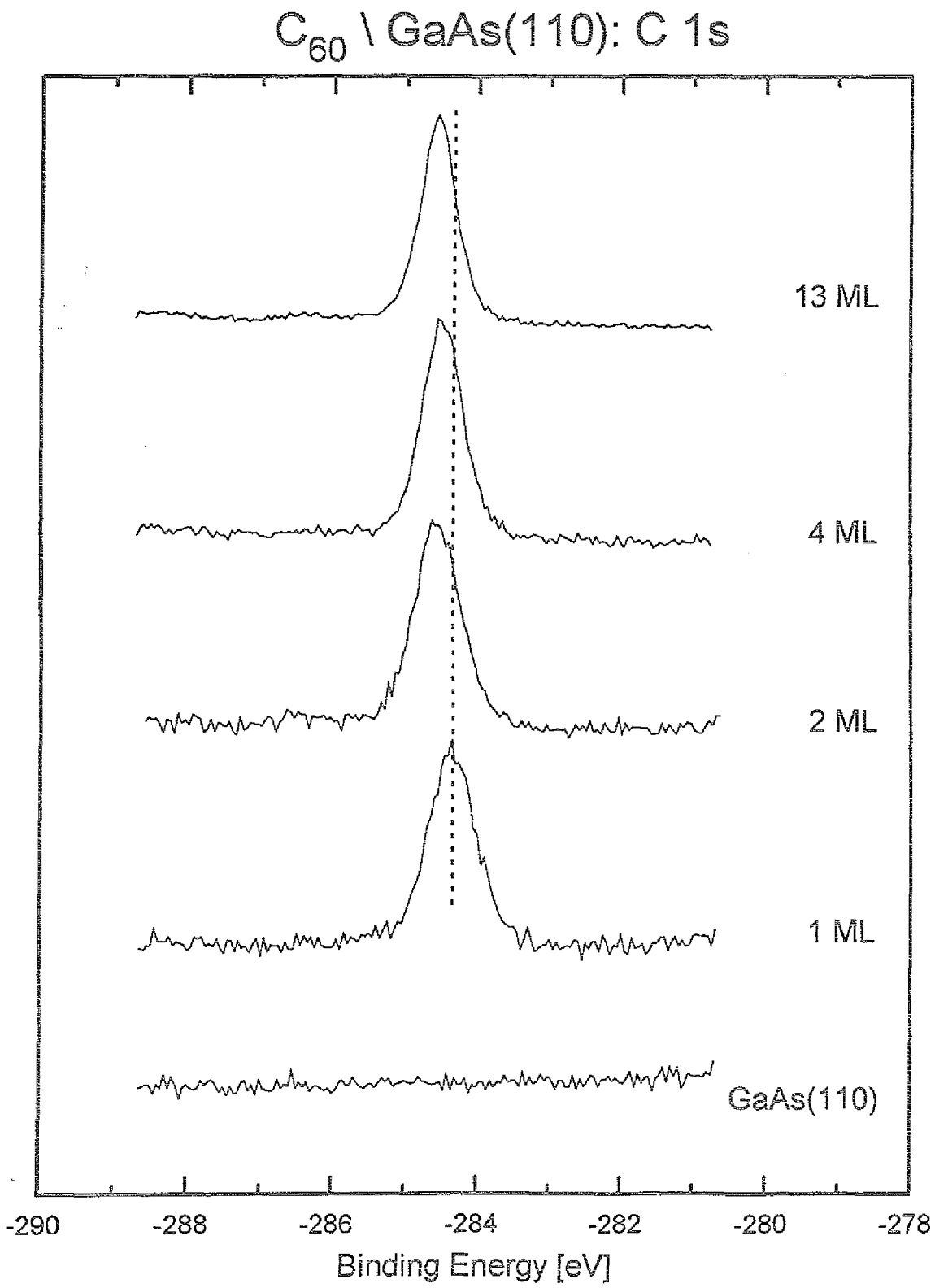


Abbildung 40: *Diese Abbildung zeigt die XPS-Spektren des C1s-Orbitals für C_{60}-Schichtdicken im Bereich von 1-13 Monolagen auf der GaAs(110)-Oberfläche.*

Man beobachtet in den C1*s*-Spektren also die gleichen Effekte wie in den Valenzband-Spektren. Der Grund dafür ist, daß es auch für einen Lochzustand im C1*s*-Orbital zu einer Abschirmung durch die freien Ladungen des GaAs-Kristalls kommt. Das heißt, daß die Argumentation, die im vorigen Abschnitt für die Valenzbandspektren gilt, analog auf die gerade gezeigten Innerschalen-Spektren übertragen werden kann.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß eine GaAs(110)-Oberfläche sich gut als Depositionsgrundlage für C_{60} eignet. Die Wechselwirkung miteinander ist gering. Es kommt bei den Valenzzuständen zu keiner Ausbildung von Hybridorbitalen. Lediglich eine Energieverschiebung der Zustände wird beobachtet. Diese kann man aber mit einer Abschirmung der Lochzustände des C_{60} durch den Substrat-Kristall erklären. Diese Abschirmung wirkt sich aber primär auf die ersten beiden Lagen der C_{60}-Schicht aus. Bereits ab etwa 6 ML Schichtdicke ist dieser Einfluß vernachlässigbar. Die gleiche Beobachtung macht man bei der Analyse der Innerschalen-Zustände der C_{60}-Moleküle. Die Wechselwirkung mit dem GaAs-Substrat führt zu den gleichen Modifikationen wie bei den Valenzzuständen, sogar die Größenordnungen sind identisch. Um die Wechselwirkung von C_{60} mit anderen Materialien zu untersuchen, ist es also bei der Verwendung einer GaAs(110)-Oberfläche als Substrat ausreichend, etwas mehr als 5 ML aufzudampfen, da sich dann bereits Festkörpereigenschaften ausgebildet haben. Zusätzlich hat man bei dieser Bedeckungsstärke den Vorteil, die Substratpeaks noch messen zu können, so daß Energieeichungen möglich sind.

7 Die Wechselwirkung von Fe/C_{60} auf GaAs(100) und GaAs(110)

Im vorigen Kapitel wurde die Wechselwirkung von C_{60} mit einer GaAs(110)-Oberfläche untersucht. In diesem Kapitel werden diese Ergebnisse verwendet um den Einfluß von Eisen auf C_{60} zu bestimmen. Die Wechselwirkung von Metallen mit C_{60} sind bereits für einige Systeme untersucht worden. Dabei können zwei Arten von Experimenten durchgeführt werden.

1. Eine Untersuchung der Wechselwirkung von dünnen C_{60}-Schichten mit dem Metall-Substrat, oder
2. eine Untersuchung der Wechselwirkung von dünnen Metall-Filmen mit einem C_{60}-Festkörper.

Photoemissionsexperimente an Schichten vom Typ 1 sind bereits für Wismut, Magnesium, Gold, Chrom [95], Tantal [97], Wolfram [98], Ytterbium [99] und Zinn [100] durchgeführt worden. An Schichten vom Typ 2 wurden solche Untersuchungen ebenfalls ausgeführt: Titan, Chrom, Gold, Lanthan, Indium [101] und Ytterbium [102]. Neben diesen aufgeführten Metallen wurden ebenfalls Experimente mit Alkali-Metallen durchgeführt. Diese Metalle haben aber wie bei der Reaktion mit Graphit die Eigenschaft, auch mit C_{60} Interkalate zu bilden. Bedampft man C_{60} mit diesen Metallen, so diffundieren die Atome in den Festkörper hinein. Erst wenn der Kristall "gesättigt" ist, scheidet sich auf der Oberfläche die metallische Phase ab. Da diese Alkali-Fulleride teilweise supraleitende Eigenschaften entwickeln, sind diese Systeme auch am besten untersucht [103] [104] [105].

In diesem Kapitel werden nun unsere Experimente an Fe/C_{60}-Schichten vorgestellt. Bei diesen Experimenten wurden dünne Fe-Filme auf C_{60}-Schichten aufgedampft und deren Wechselwirkung untereinander untersucht. Die Depositionsexperimente wurden zum Teil auf der (110)-Oberfläche des bereits beschriebenen n-dotierten GaAs-Kristalls durchgeführt und zum Teil auf einer GaAs(100)-Oberfläche (Dieser Kristall war ebenfalls n-dotiert, allerdings mit einer unbekannten Fremdatomkonzentration). Bei der GaAs(100)-Oberfläche handelt es sich im Gegensatz zur (110)-Oberfläche nicht um eine Spaltfläche des Kristalls. Daher erwartet man durch die damit verbundene stärkere Wechselwirkung mit dem C_{60} kein geordnetes Wachstum für die C_{60}-Schichten [96].

Zur Präparation der (100)-Oberfläche wurde diese 5 Minuten mit Ar^+-Ionen von ca. 800 eV kinetischer Energie und einem Ionenstrom von ca. 30 mA gesputtert. Bei diesem Prozeß wurden die auf der Oberfläche desorbierten Fremdatome oder -moleküle abgetragen. Anschließend wurde die so präparierte Oberfläche als Substrat für einen Teil der Depositionsexperimente verwendet. Der andere Teil wurde auf der (110)-Spaltfläche des GaAs-Kristalls durchgeführt. Wie sich im folgenden zeigen wird, verhält sich das System Eisen auf C_{60} qualitativ für beide Substrate gleich.

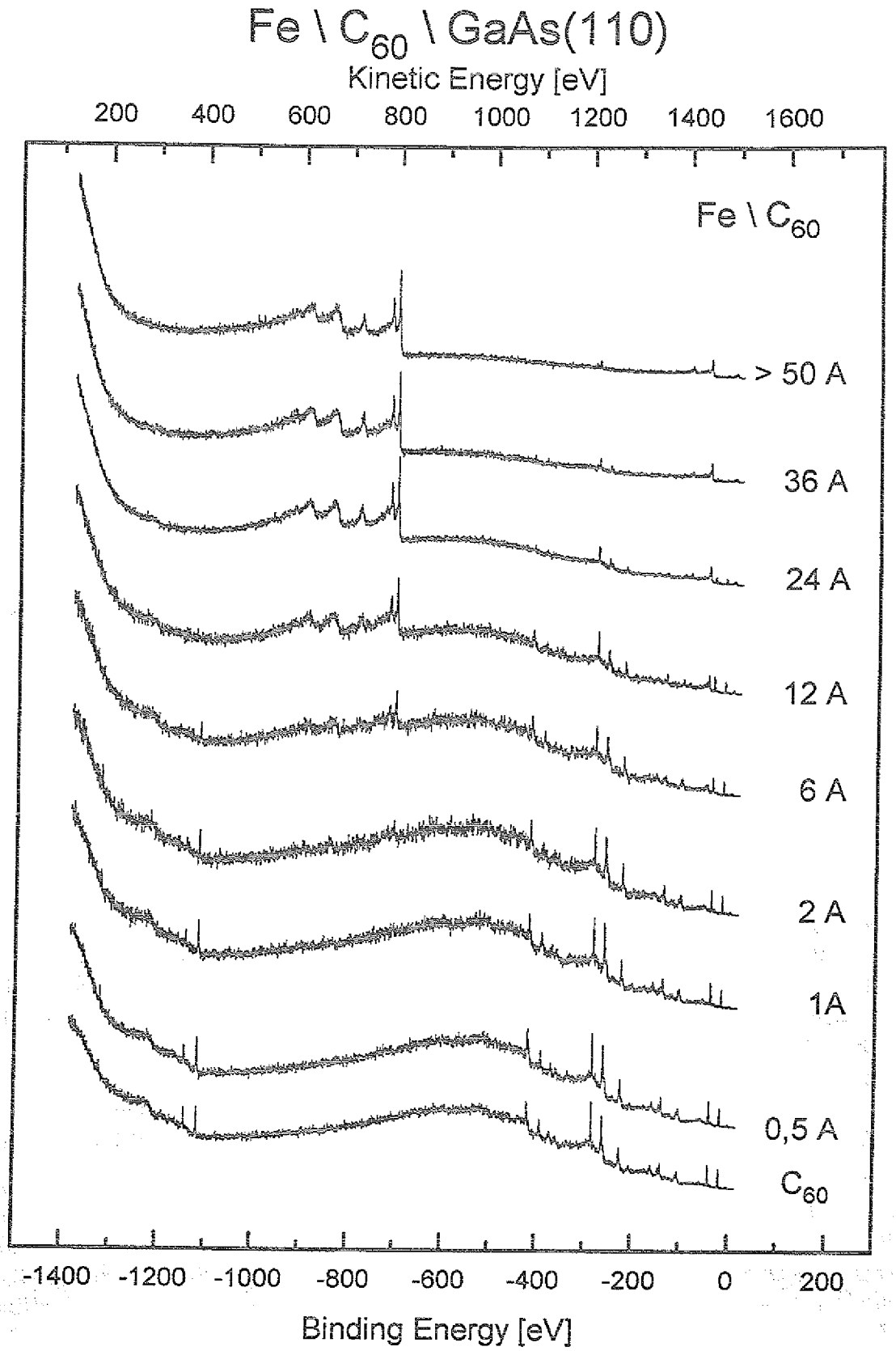


Abbildung 41: *In dieser Abbildung sind die mit einer Al-Kα-Röhre gewonnenen Übersichtsspektren für die verschiedenen Eisenschichtdicken auf 4 ML C_{60} auf einer GaAs(110)-Oberfläche gezeigt.*

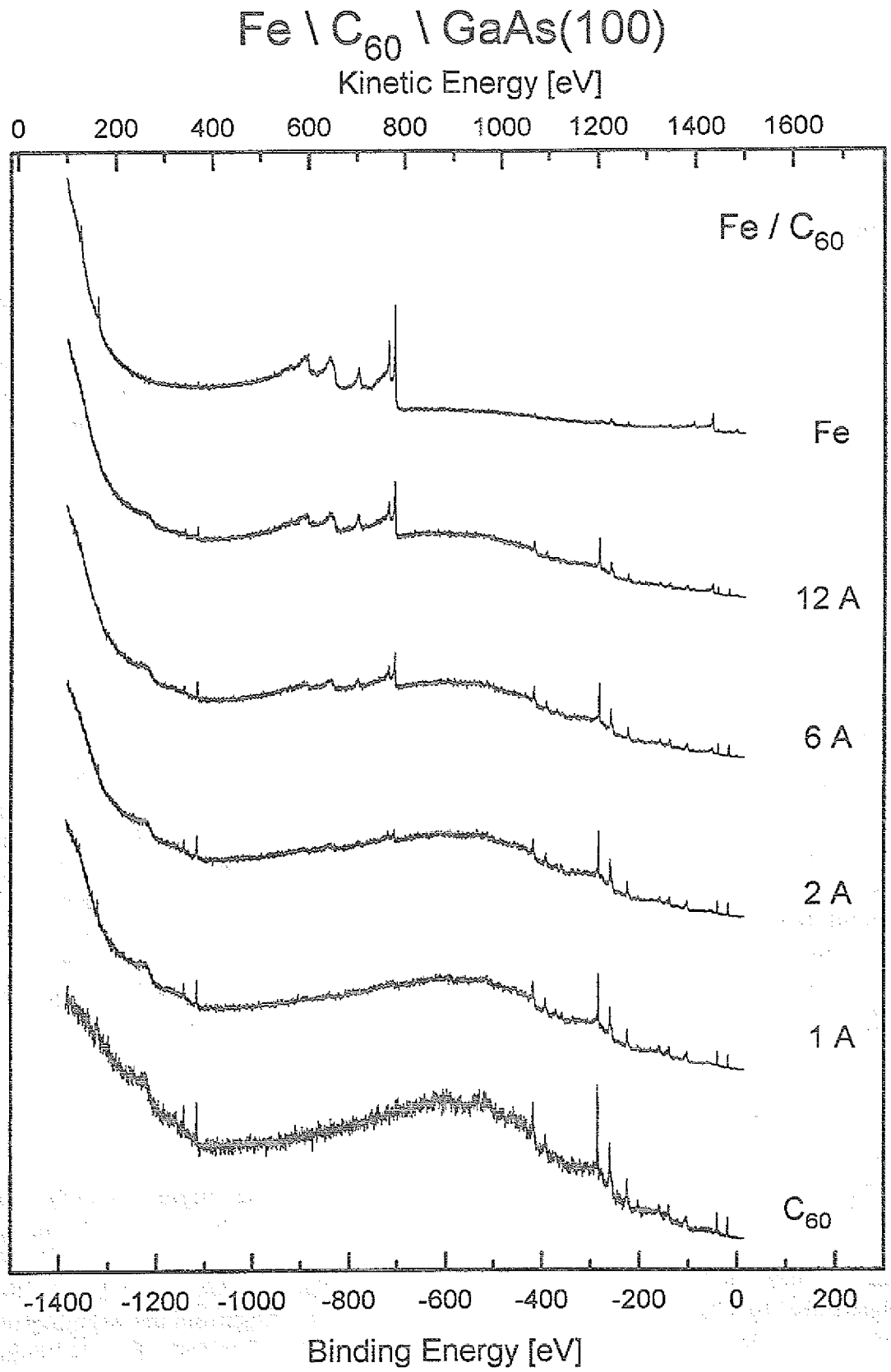


Abbildung 42: *In dieser Abbildung sind die mit einer Al-Kα-Röhre gewonnenen Übersichtsspektren für die verschiedenen Eisenschichtdicken auf 6 ML C_{60} auf einer GaAs(100)-Oberfläche gezeigt.*

Eine sorgfältige Analyse des Verhaltens der Fe-Innerschalenniveaus wurde lediglich für das GaAs(100)-Substrat durchgeführt. Alle anderen Experimente wurden für beide Substrate durchgeführt.

Zu Beginn der Experimente wurde auf die saubere GaAs-Oberfläche des jeweiligen Substrates ca. 6 ML C_{60} ((100)-Oberfläche) bzw. 4 ML C_{60} ((110)-Oberfläche) aufgedampft. Daran anschließend wurde das Eisen auf die C_{60}-Schicht aufgebracht. Dazu wurde ein Elektronenstoß-Verdampfer verwendet. Beim Betrieb des Verdampfers bestand zwischen einer Wendel (Elektronenquelle durch Glühemission) und dem eigentlichen Eisendraht eine Potentialdifferenz von 1000 V. Der Emissionsstrom zwischen Wendel und Eisendraht lag typischerweise bei 17-18 mA. Bei diesen Betriebsbedingungen betrugen die Aufdampfraten ca. 1 Å pro 5 Minuten. Diese Dampfraten sind, analog zu C_{60}, nicht simultan gemessen worden, sondern der Verdampfer wurde vor den Experimenten mit einem Schichtdickenmeßgerät kalibriert. Auf diese Weise wurden auf den beiden Substraten Eisenschichtdicken bis mindestens 12 Å Stärke präpariert. Die Eisenschichten wurden nach demselben Verfahren wie die C_{60}-Schichten aus Kapitel 6 akkumuliert – nach den Messungen an einer Schicht wurde auf der gleichen Probe die zusätzliche Eisenbedeckung aufgebracht und die Spektren erneut aufgenommen.

In Abbildung 41 und Abbildung 42 sind die Übersichtsspektren gezeigt, die für die einzelnen Eisenbedeckungen aufgenommen wurden. Aus diesen beiden Abbildungen kann man auch die jeweilige Schichtdickenabstufung für die Eisenbedeckungen auf beiden Substraten entnehmen. Das untere Spektrum zeigt in beiden Abbildungen den GaAs-Kristall mit der jeweiligen C_{60}-Schicht. Ab zwei Ångström Eisenbedeckung erkennt man in beiden Meßserien in der Mitte der Spektren bei ca. 705 eV Bindungsenergie die Fe-$2p$-Zustände. Analog dazu werden die in Kapitel 6 erläuterten Substratpeaks immer schwächer. Auch der im untersten Spektrum vorhandene Berg bei ca. 600 eV Bindungsenergie wird schwächer. Dieser Berg wird durch Streuvorgänge der Auger-Elektronen des GaAs-Kristalls innerhalb der C_{60}-Schicht erklärt. Durch die zusätzlichen Eisenlagen auf dem C_{60} werden die Elektronen auch innerhalb dieser Schicht gestreut, was zu einem weiteren Energieverlust führt. Als Folge davon steigt in den Spektren der Anteil der niederenergetischen Streuelektronen im Bereich von ca. 100-200 eV kinetischer Energie drastisch an. Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen für die Systeme Eisen auf 4 ML C_{60} auf GaAs(110) und Eisen auf 6 ML C_{60} auf GaAs(100) das gleiche Verhalten.

7.1 Die Eisen-$2p$-Zustände

Abbildung 42 zeigt das durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltene $2p$-Niveau des Eisens für die Depositionsexperimente auf der 6 ML dicken C_{60}-Schicht auf einer GaAs(100)-Oberfläche. Der Peak bei niedrigerer Bindungsenergie gehört zum Fe-$2p_{3/2}$-Zustand, der bei höherer Bindungsenergie zum Fe-$2p_{1/2}$-Zustand. Die beiden Peaks zeigen dabei bereits bei einer Eisenschichtdicke von nur 1 Ångström das asymmetrische Linienprofil (Doniach-Sunjich-Linienform) der metallischen Zustände. Eine Linienform-Analyse des Fe-$2p_{3/2}$-Zustands zeigt aber eindeutig, daß sich die Breite der Linie und die

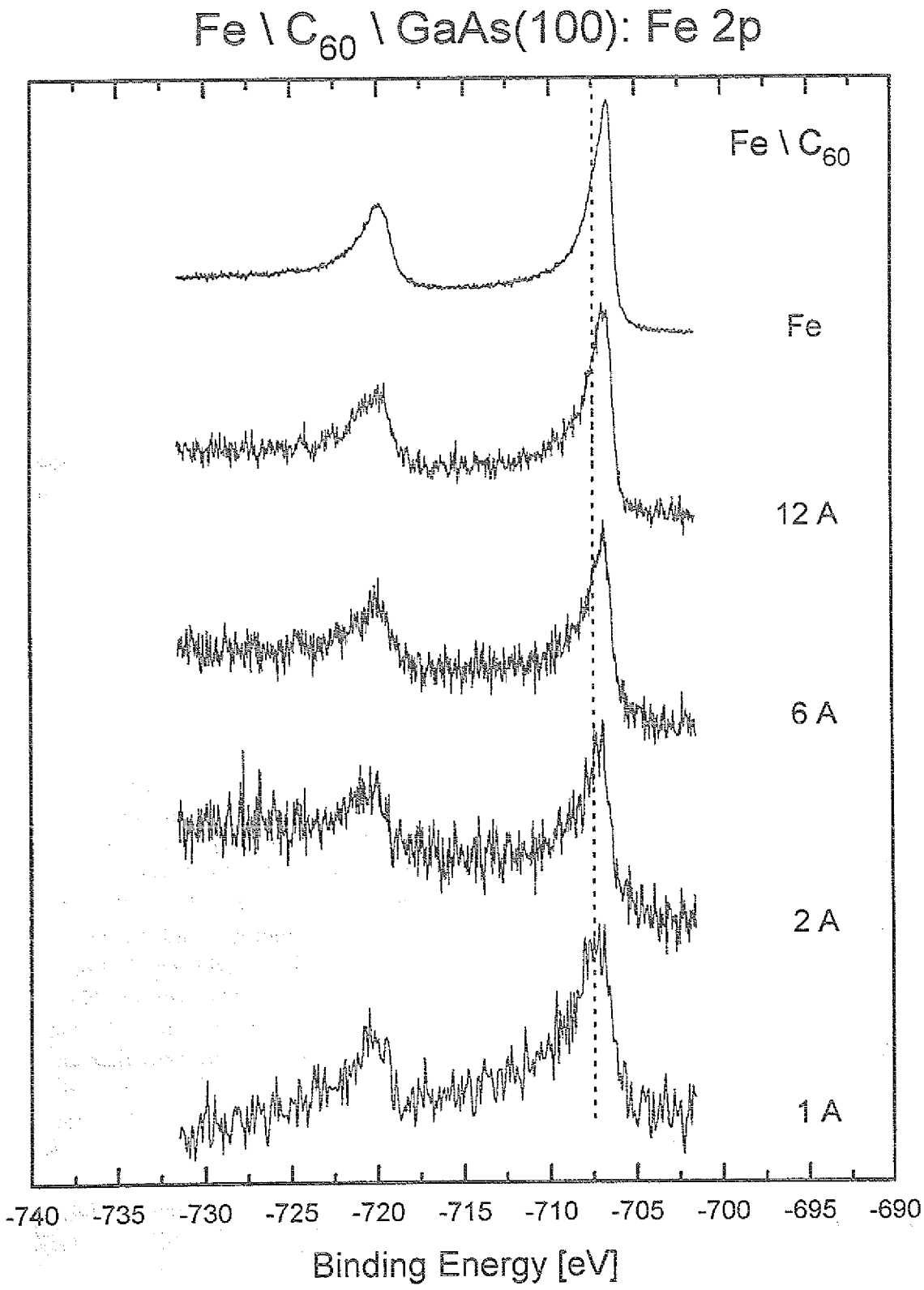


Abbildung 43: *Diese Abbildung zeigt XPS-Spektren der Fe-2$p_{3/2}$-Zustände in Abhängigkeit von der Eisenschichtdicke auf 6 ML C_{60} auf einer GaAs(100)-Oberfläche.*

Größe des Asymmetrie-Parameters in Abhängigkeit von der Dicke der Eisenlage ändert. Der Asymmetrie-Parameter ist dabei ein Maß für die Abweichung einer Seite der Gauß-Kurve von der symmetrischen Linienform (Für einen Asymmetrie-Parameter von 1 liegt eine reine Gauß-Kurve vor). Bei 1 Å Eisen hat der Zustand eine Gauß-Breite von 0,57 eV und einen Asymmetrie-Parameter von 1,48. Bis zu 12 Å Bedeckung haben sich diese Werte zu einer Gauß-Breite von 0,28 eV und einem Asymmetrie-Parameter von 1,20 geändert. Bei dieser Bedeckung mißt man bei der Eisenlage aber noch nicht die Werte des obersten Spektrum. Für dieses erhält man eine Gauß-Breite von 0,21 eV und einen Asymmetrie-Parameter von 1,12 bei einer dicken Eisenschicht. Zusätzlich zu diesen Linienformunterschieden beobachtet man in den Spektren ebenfalls eine energetische Verschiebung der Linie. Bei einer Schichtdicke von 1 Å ist die Bindungsenergie des Fe-$2p_{3/2}$-Zustands 0,3 eV größer als bei der dicken Eisenlage.

Diese Veränderungen der Peakbreite und der Peakposition, die man in diesen Spektren beobachtet, sind typisch für deponierte Metallcluster wachsender Größe [106] und weisen darauf hin, daß das Eisen nicht in glatten Schichten auf dem C_{60} aufwächst. Insbesondere die bereits bei 1 Å beobachtete asymmetrische Linienform ist ein klares Indiz dafür, daß das Eisen nicht epitaktisch aufwächst, sondern zu einer starken Inselbildung neigt. Durch diesen Effekt handelt es sich bei den in diesem und den folgenden Abschnitten gemachten Angaben zur Schichtdicke also um gemittelte Werte.

7.2 Das Valenzband

In diesem Abschnitt wird nun der Einfluß von deponierten Eisen-Schichten auf C_{60} anhand der Valenzbandstrukturen untersucht. Abbildung 44 zeigt die Valenzbandspektren für Eisen auf 4 ML C_{60} auf der GaAs(110)-Oberfläche. Der deutlichste Effekt der durch die Eisenbedeckung verursacht wird, ist zwischen den Spektren der reinen C_{60}-Schicht und der mit zusätzlich 0,5 Å Eisenbedeckung zu beobachten. Die beiden Spektren sind um ca. 0,35 eV gegeneinander verschoben, wobei die zusätzliche Eisenschicht eine Absenkung der Bindungsenergie der C_{60}-Zustände bewirkt. Die Ursache für diese Verschiebung ist die gleiche wie bei den Valenzbandspektren im vorigen Kapitel. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, haben die Eisenschichten auf dem C_{60} metallischen Charakter, daß heißt, es existieren freie Ladungsträger. Verursacht man in der C_{60}-Schicht durch Photoionisation einen Lochzustand im Valenzband, so wird dieser durch die freien Elektronen der Eisenbedeckung abgeschirmt (Final-State-Screening). Diese Abschirmung des Lochzustandes führt zu einer Absenkung der Bindungsenergie, da das Coulomb-Feld des Kerns durch die abschirmenden Elektronen durch Superposition der Felder verringert wird. Diese Abschirmung durch die metallische Bedeckung ist wesentlich effektiver als durch den n-dotierten GaAs-Kristall im vorigen Kapitel. Durch das Eisen wird die Bindungsenergie um 0,35 eV abgesenkt, wogegen es beim GaAs nur 0,19 eV sind.

Neben dieser Änderung der Bindungsenergie, die das gesamte Valenzbandspektrum involviert, kommt es auch zu Veränderungen bei den einzelnen Zuständen. Beim Übergang

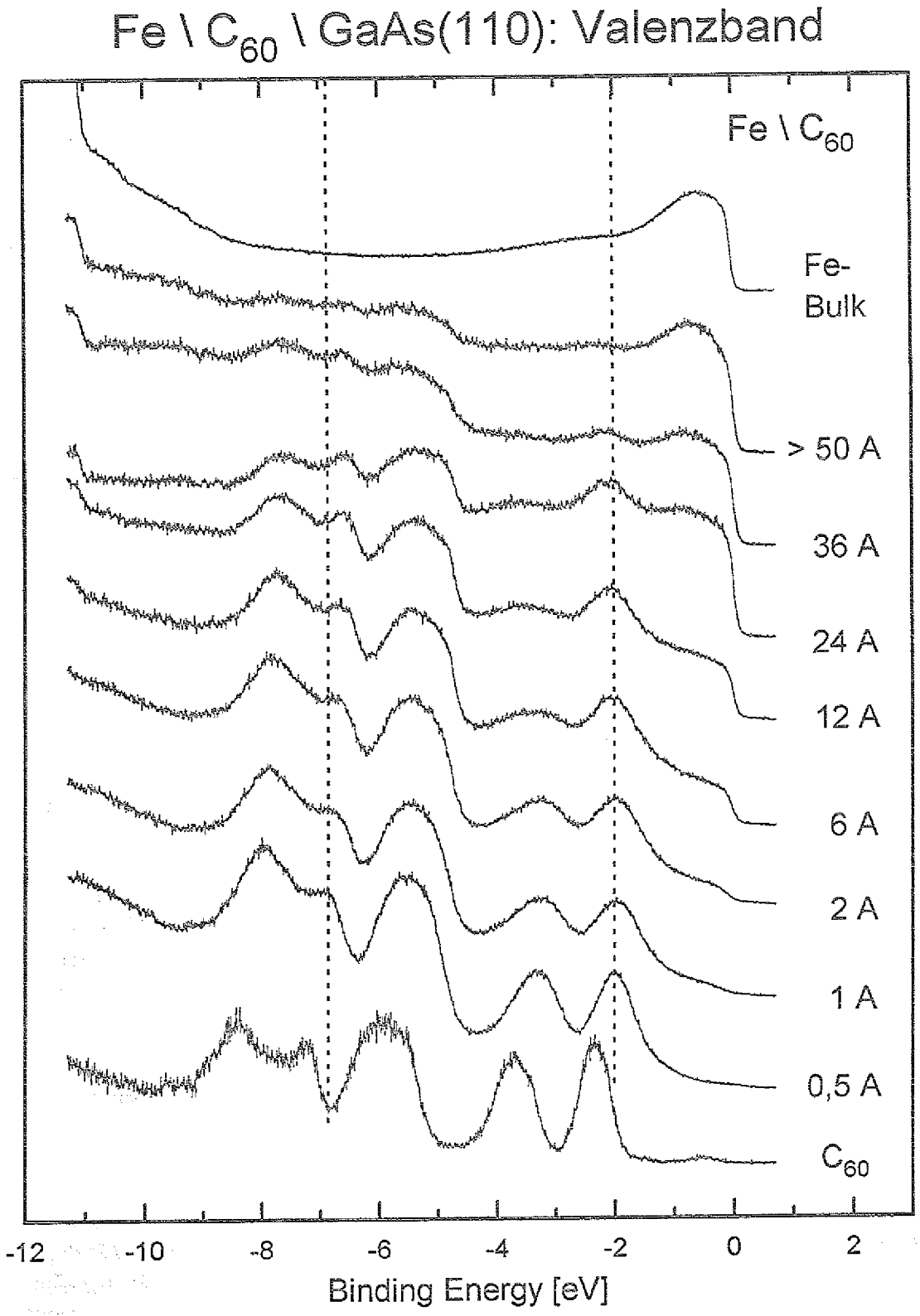


Abbildung 44: *Diese Abbildung zeigt die Valenzbandspektren von Eisenschichten verschiedener Stärke auf 4 ML C_{60} auf einer GaAs(110)-Oberfläche.*

von der reinen C_{60}-Schicht zur Eisenbedeckung von 0,5 Å kommt es zu einer Verbreiterung der beiden ersten Peaks, zusätzlich entwickelt der zweite Peak eine asymmetrische Linienform. Diese Änderung könnte man damit erklären, daß man in diesem Spektrum Elektronen-Emissionen von C_{60}-Molekülen in Kontakt mit Eisen und ohne Kontakt zu Eisen beobachtet. Dieser Annahme widerspricht aber die Tatsache, das man diese Verbreiterung nur bei den ersten beiden Peaks beobachtet. Die Breite des dritten Peaks im Spektrum ändert sich nämlich nicht. Analysiert man alle Peaks im Spektrum, dann zeigt sich, daß es zwei Gruppen von Zuständen gibt. Beim dritten und den folgenden stärker gebundenen Zuständen beobachtet man keine signifikante Änderung der Linienform – die Breite und die relative Lage zueinander ist unabhängig von der Eisenschichtdicke. Zusätzlich zeigen diese Strukturen eine kontinuierliche Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie hin. Zwischen 0,5 Å und 24 Å Eisenbedeckung ändert sich die Lage um zusätzliche 0,3 eV. Die Abschirmung des Lochzustandes im Valenzband durch die Eisenschicht wird also immer effektiver, je dicker die Schicht ist.

Die beiden ersten Peaks im Spektrum zeigen dagegen ein völlig unterschiedliches Verhalten. Neben der oben beschriebenen Änderung der Linienform bei der Deposition von ca. 0,5 Å auf der C_{60}-Schicht kommt es noch zu weiteren Änderungen. Zwischen einer Eisenbedeckung von 0,5 Å und 24 Å verschiebt sich die Bindungsenergie der beiden ersten Peaks um ca. 0,1 eV zum höheren Wert. Diese Änderung ist entgegengesetzt zur Verschiebung bei den stärker gebundenen Valenzbandzuständen. Zusätzlich beobachtet man Intensitätsänderungen bei beiden Strukturen. Bis zu einer Bedeckung von 2 Å Eisen bleibt die relative Höhe der ersten beiden Peaks gleich. Die gesamte Intensität wird zwar geringer, aber dies ist durch die zusätzliche Emission aus der dicker werdenden Eisenschicht erklärbar. Ab einer Bedeckung von 6 Å ändert sich dieses Verhältnis jedoch. Die Intensität aus dem ersten Peak ist höher als die aus dem zweiten. Auch ändert sich die Linienform des zweiten Peaks – die Asymmetrie der Linie wird geringer und das Peakmaximum verschiebt sich zu höherer Bindungsenergie. Aber auch die relative Intensität der beiden ersten Peaks gegenüber den tieferen Valenzbandstrukturen ändert sich. Bei der unbedeckten C_{60}-Schicht sind die Intensitäten ungefähr gleich. Aber bereits ab einer Bedeckung von nur 0,5 Å Eisen ist die Intensität aus den stärker gebundenen Zuständen des Valenzbandes höher.

Erklären kann man das unterschiedliche Verhalten der beiden Peak-Gruppen, indem man die dazugehörigen C_{60}-Zustände betrachtet. Bei den tieferliegenden Peaks handelt es sich primär um die Emission aus σ-Zuständen der C_{60}-Moleküle. Die beiden ersten Peaks resultieren dagegen aus der Emission aus π-Orbitalen des C_{60}. Diese π-Orbitale haben einen wesentlich größeren Überlapp mit den Orbitalen von Nachbar-Molekülen oder Atomen als die stärker auf der Kugeloberfläche lokalisierten σ-Zustände. Erklären kann man die Änderungen bei den C_{60}-Zuständen daher, wenn man bei den π-Zuständen, im Gegensatz zu den σ-Zuständen, von einer Hybridisierung mit Zuständen der Eisenbedeckung ausgeht. Die gleiche Beobachtung bei der Entwicklung der Valenzbandzustände in Abhängigkeit von der Schichtdicke wird auch bei der Deposition von Chrom auf C_{60} gemacht [101].

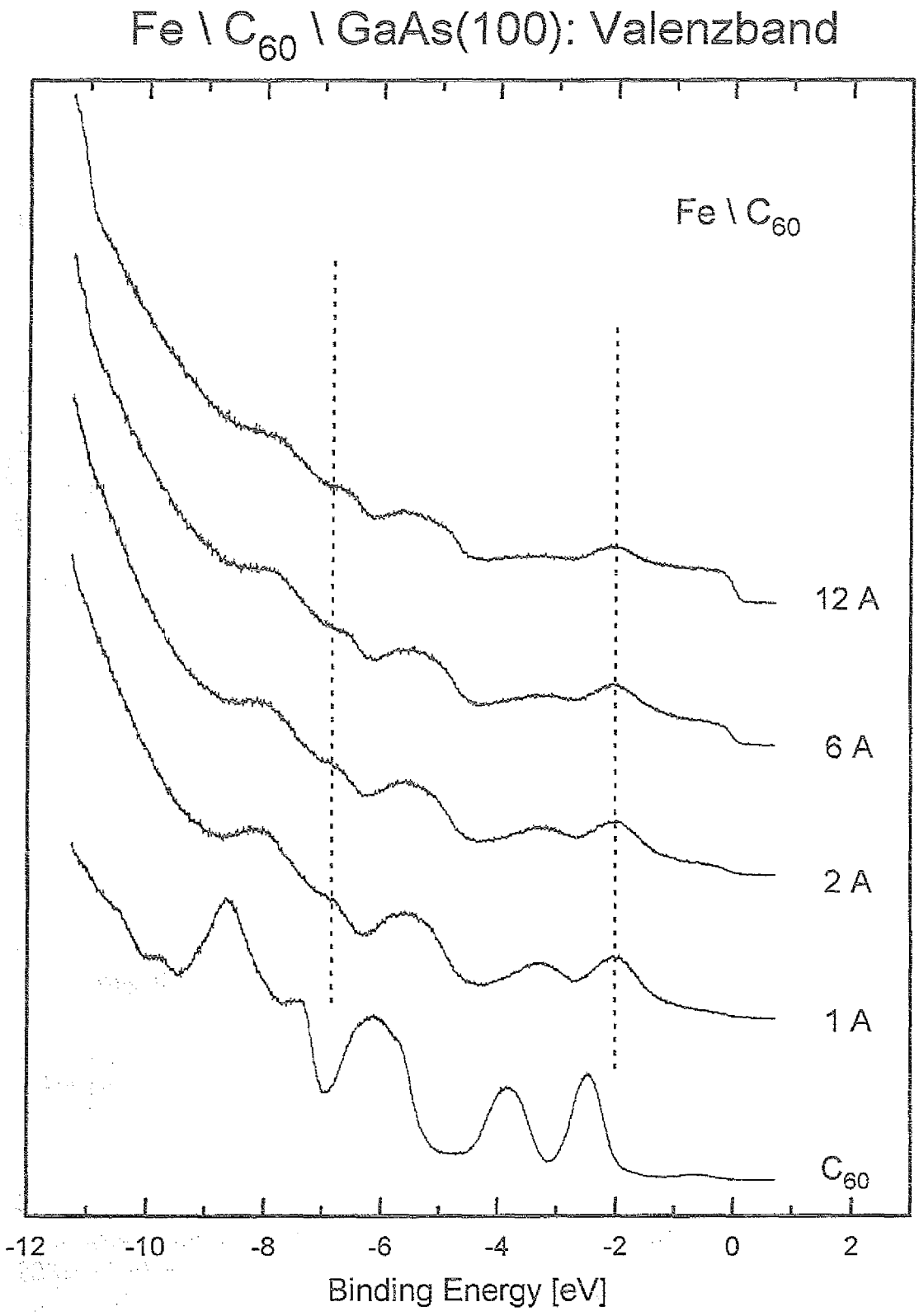


Abbildung 45: *Diese Abbildung zeigt die Valenzbandspektren für Eisenschichten verschiedener Stärke auf 6 ML C_{60} auf einer GaAs(100)-Oberfläche.*

Abbildung 45 zeigt analog die Valenzbandspektren für die verschiedenen Eisenbedeckungen auf 6 ML C_{60} auf GaAs(100). Die Spektren haben allerdings ein grundsätzlich anderes Aussehen als die Spektren in Abbildung 44. Zu höherer Bindungsenergie hin steigen die Spektren sehr stark in ihrer Intensität an. Die Ursache dafür war eine fehlerhafte Justage der He-Lampe während der Aufnahme der Spektren. Die größte Photonenintensität traf den metallischen Probenhalter, auf dem der GaAs-Kristall montiert war, und führte zu einem starken Anstieg der Streuelektronen innerhalb der Spektren.

Anhand der Abbildung kann man erkennen, daß die Spektren das gleiche qualitative Verhalten zeigen, wie die detailliert diskutierten Spektren von Abbildung 44. Man beobachtet die gleiche Verschiebung der höher gebundenen Valenzbandzuständen, die Intensitätsveränderung beim 2. Peak ist identisch, und auch die Verschiebung des Spektrums mit 1 Å Eisenbedeckung gegenüber dem Spektrum der eisenfreien C_{60}-Schicht geht in die gleiche Richtung. Die Wert dieser Verschiebung ist aber geringfügig größer als bei den Eisen-Schichten auf 4 ML C_{60} auf GaAs(110). Auf der GaAs(110)-Oberfläche beobachtet man zwischen der reinen C_{60}-Schicht und einer Bedeckung von 1 Å Eisen einen Shift von ca. 0,42 eV im Gegensatz zu 0,47 eV auf der GaAs(100)-Oberfläche. Verursacht wird dies möglicherweise durch Dotierungsunterschiede der GaAs-Kristalle, die in einer unterschiedlich starken Abschirmung der Lochzustände der reinen C_{60}-Schicht resultiern. Dies würde zu einer relativen Energieverschiebung der Spektren der unbedeckten C_{60}-Schicht zueinander führen.

7.3 Das Kohlenstoff-1*s*-Niveau

In diesem Abschnitt wird nun der Einfluß der Eisenschichten auf die Innerschalen-Zustände der Kohlenstoffatome untersucht. Diese Meßreihe ist an denselben Schichten aufgenommen worden wie die Valenzbandspektren des vorigen Abschnittes. Die entsprechenden Spektren für das GaAs(110)-Substrat sind in Abbildung 46 gezeigt. Auch in diesem Abschnitt wird wieder mit der Diskussion dieser Meßreihe begonnen.

In diesen Spektren beobachtet man ebenfalls den größten Unterschied beim Übergang von der reinen C_{60}-Schicht zur Bedeckung mit 0,5 Å Eisen. Es kommt zu einer Energieverschiebung um 0,5 eV hin zu niedrigerer Bindungsenergie bei der bedeckten C_{60}-Schicht. Von 0,5 Å Eisenbedeckung bis hin zu einer Schichtdicke von 6 Å wird die Bindungsenergie des C1*s*-Orbitals nochmals um 0,3 eV abgesenkt. Bei höheren Eisenbedeckungen ändert sich die Bindungsenergie nicht mehr. Auch bei den Innerschalen-Zuständen des C_{60} ist der Grund für diese Energieverschiebung der gleiche wie im Valenzband. Es kommt zu einer Abschirmung des Lochzustandes durch die freien Elektronen der metallischen Eisenlagen. Diese Abschirmung ist beim C1*s*-Orbital um ca. 0,5 eV höher als die im Valenzband beobachtete – offensichtlich wird der stark lokalisierte Lochzustand im C1*s*-Orbital besser durch die Eisenlagen abgeschirmt als ein über das C_{60}-Molekül delokalisierter Lochzustand im Valenzband.

In den Spektren ändert sich aber nicht nur die energetische Lage der Peaks, auch die Linienform wird modifiziert. Die Breite (FWHM) ändert sich von 0,62 eV bei der unbedeckten C_{60}-Schicht hin zu ca. 0,9 eV bei einer Bedeckung von 6 Å Eisen. Bei den höheren Bedeckungen kommt es innerhalb der Statistik zu keiner weiteren Verbreiterung. Man beobachtet zusätzlich auch eine Änderung in der Linienform des C1*s*-Peaks. Bei der unbedeckten C_{60}-Schicht ist die Linie symmetrisch, wogegen man bereits ab einer Bedeckung von 0,5 Å eine Verbreiterung zu höherer Bindungsenergie hin beobachtet. Deutlich wird diese Asymmetrie allerdings erst bei einer Eisenschichtdicke von 2 Å. Auch diese Veränderung der Linie besitzt bei 6 Å bereits den maximalen Wert. Bei den höheren Bedeckungen verstärkt sich diese Asymmetrie nicht mehr. Erklären kann man diese Linienformänderung durch die in den Valenzbandspektren beobachtete Hybridisierung der oberen C_{60}-Zustände mit Zuständen des Eisens. Durch diese Wechselwirkung entwickelt das Valenzband beim C_{60} metallische Eigenschaften und führt zu der asymmetrischen (metallischen) Linienform des C1*s*-Peaks. Zusätzlich verursacht die Emission aus C_{60}-Molekülen ohne Kontakt zur Eisenschicht – die eine unterschiedlich starke Abschirmung durch das metallische Eisen erfahren – eine Verbreiterung der C1*s*-Linie im Spektrum.

Bei den bis hierhin diskutierten Änderungen der C1*s*-Linie (Linienbreite, Asymmetrie) beobachtet man etwa ab 6 Å den maximalen Wert. Bei den höheren Schichtdicken ändern sich diese Parameter innerhalb der Statistik nicht mehr. Berücksichtigt man das Inselwachstum des Eisens auf der C_{60}-Unterlage, so interpretieren wir dieses Verhalten dahingehend, daß sich ab einer mittleren Schichtdicke von 6 Å eine durchgehende Eisenüberlage gebildet hat, so daß es für die C_{60}-Schicht zu keiner Änderung in der chemischen Umgebung mehr kommt.

Vergleicht man die gerade diskutierten C1*s*-Spektren mit den in Abbildung 47 gezeigten Spektren, die auf der 6 ML dicken C_{60}-Schicht auf der GaAs(100)-Oberfläche aufgenommen wurden, dann beobachtet man eine qualitative Übereinstimmung der beiden Meßreihen. Die Bindungsenergie des C1*s*-Orbitals wird durch die Abschirmung der Eisen-Schichten abgesenkt. Der Betrag der Bindungsenergieabsenkung ist innerhalb der Statistik der Spektren aus Abbildung 46 identisch – man beobachtet bei den Spektren auf der GaAs(100)-Oberfläche ca. $\Delta E_B = 0{,}55$ eV nach dem Aufdampfen von einem Ångström Eisen. Allerdings hat diese Absenkung bei 6 Å noch nicht ihren maximalen Wert erreicht. Erst bei einer Bedeckung von 12 Å stimmt die Energieverschiebung mit ca. 0,8 eV mit der auf der GaAs(110)-Oberfläche überein. Durch die größere Rauhigkeit der C_{60}-Schicht auf der GaAs(100)-Oberfläche muß man vermutlich mehr Eisen aufdampfen, um eine durchgehende Lage zu erhalten. Man beobachtet daher den größten Wert für die Abschirmung durch das Eisen erst bei einer höheren Bedeckung.

Ein Unterschied zwischen den C1*s*-Spektren auf beiden Substraten existiert aber doch. Neben der Asymmetrie des Peaks bei höheren Eisenbedeckungen, die man in beiden Meßreihen beobachtet, zeigt der C1*s*-Peak für die reine C_{60}-Schicht auf der GaAs(100)-Oberfläche eine Asymmetrie zu niedrigerer Bindungsenergie hin. Wir interpretieren dies

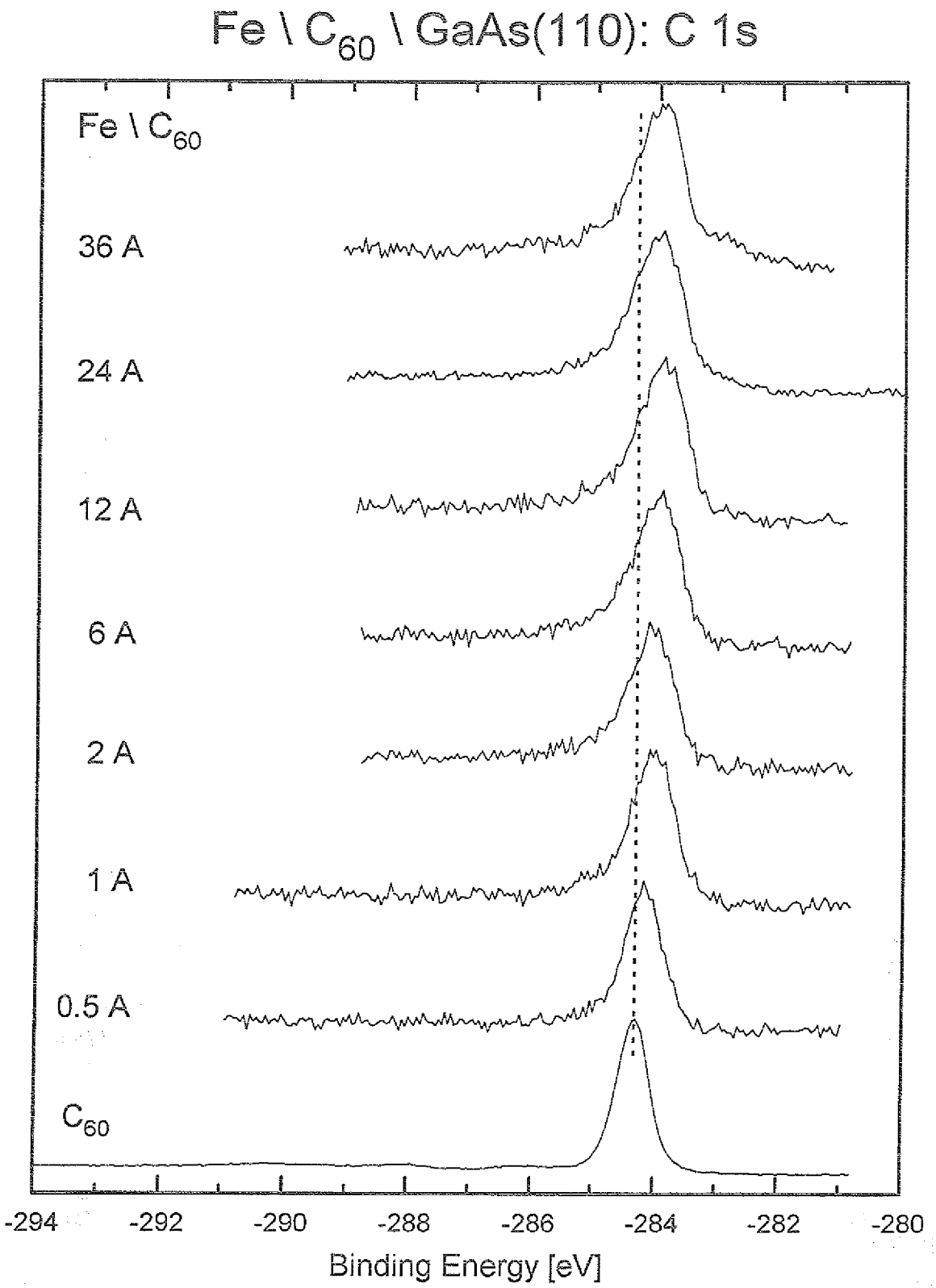


Abbildung 46: *Diese Abbildung zeigt XPS-Spektren des C1s-Orbitals von 4 ML C_{60} mit Eisenbedeckungen im Bereich von 0,5 – 36 Å Stärke auf einer GaAs(110)-Oberfläche.*

als eine Bestätigung des Umstandes, daß das C_{60} auf dieser Oberfläche nicht geordnet aufwächst. Bei großer Rauhigkeit der C_{60}-Schicht besteht die Möglichkeit, daß ein Teil der beobachteten Photoelektronen von C_{60}-Molekülen stammt, die in Kontakt zum Substrat stehen. Da sich die Abschirmung durch den Kristall für diese Moleküle am stärksten auswirkt, führt die Emission aus diesen Molekülen – die zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben ist – zu der beobachteten asymmetrischen Verbreiterung des C1s-Peaks.

Bei der Bedeckung von C_{60} mit Eisenschichten kommt es also zu einer wesentlich stärkeren Wechselwirkung als mit dem GaAs-Substrat. Man beobachtet eine Hybridisierung der π-Zustände der C_{60}-Moleküle mit Zuständen der Eisenüberlage. Auch kommt es durch die Metallschichten zu einer stärkeren Abschirmung der Lochzustände der C_{60}-Moleküle. Zusätzlich beobachtet man, daß die Eisenschichten auf dem C_{60} nicht epitaktisch aufwachsen, sondern in Inseln. Erst ab einer mittleren Schichtdicke von ca. 6 Å ist die C_{60}-Schicht auf der GaAs(110)-Oberfläche von einem durchgehenden Metallfilm bedeckt. Bei der GaAs(100)-Oberfläche beobachtet man dies durch die höhere Unordnung der C_{60}-Schicht auf diesem Substrat erst bei stärkeren Bedeckungen. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen beiden Substraten aber sehr gering, was auch ein Zeichen dafür ist, daß die Wechselwirkung mit dem Eisen bestimmend für die Systeme ist.

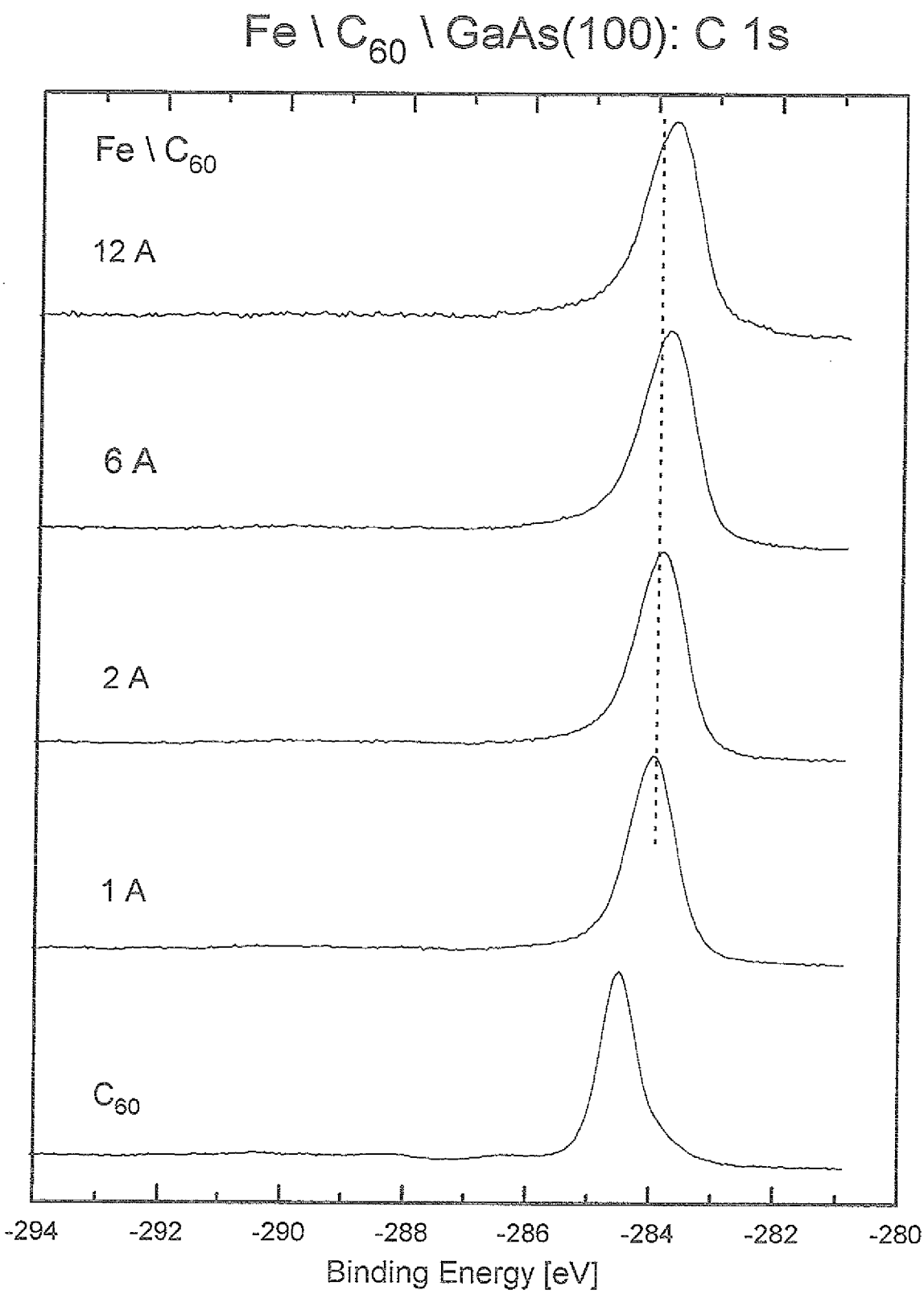


Abbildung 47: *Diese Abbildung zeigt XPS-Spektren des C1s-Orbitals von 6 ML C_{60} mit Eisenbedeckungen im Bereich von 1 – 12 Å Stärke auf einer GaAs(100)-Oberfläche.*

8 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit ist die elektronische Struktur von C_{60} und C_{70} in der Gasphase und im Festkörper mittels Synchrotron-Strahlung untersucht worden. Bei diesen Photoemissions-Experimenten stellte sich heraus, daß die Kondensation der C_{60}-Moleküle im Festkörper zu keiner starken Modifikation der Zustände führt. Lediglich bei den π-Zuständen kann man in den Photoemissionsspektren einen deutlichen Unterschied zwischen der Gasphase und dem Festkörper beobachten. Der Grund für diesen Unterschied kann eine Änderung der Übergangsmatrixelemente zwischen beiden Phasen sein, oder kann durch Elektronenbeugungseffekte im Festkörper verursacht werden.

Es ist aber auch ein Einfluß aufgrund der Polarisierbarkeit der C_{60}-Moleküle im Festkörper festzustellen. Bei der Plasmonenstruktur im C_{60} beobachtet man in der Gasphase die Anregung von höheren Multipolmomenten der Plasmaschwingung gegenüber dem Festkörper. Dies führt zu einer Verschiebung der Plasmonenstruktur beim molekularen C_{60} um ca. 6 eV zu höherer Energie hin. Auch konnten wir feststellen, daß die exzitonische Bindungsenergie zwischen einem Elektron und einem Lochzustand durch Abschirmungseffekte der Nachbar-Moleküle im Festkörper um ca. 0,8 eV gegenüber der Gasphase verringert ist. Zusätzlich konnten wir über die exzitonische Bindungsenergie die Korrelationsenergie für den Festkörper und die Gasphase nach oben abschätzen. Die Bestimmung der Platzwechselfrequenzen bzw. des Transferintegrals zeigte, daß das LUMO nach der Anregung eines Rumpfelektrons wesentlich stärker lokalisiert ist als im neutralen Zustand. Das gleiche beobachtet man auch für das LUMO+1 – dieses ist ebenfalls nach der Anregung eines Rumpfelektrons stärker lokalisiert als im neutralen Zustand. Der Unterschied ist aber nicht so stark wie beim LUMO. Zusammenfassend kann man also sagen, daß die C_{60}-Moleküle im Festkörper nur schwach miteinander wechselwirken – es handelt sich um einen van-der-Waals-Festkörper.

Die gleichen Experimente, die an C_{60} durchgeführt wurden, sind auch an C_{70} realisiert worden. Bei den Untersuchungen an den besetzten und unbesetzten Zuständen konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine deutliche Modifikation der elektronischen Struktur beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper gemessen werden. Insbesondere treten die bei C_{60} beobachteten Intensitätsänderungen in den Valenzbandspektren bei C_{70} nicht auf. Der Einfluß der Polarisierbarkeit der Moleküle im Festkörper, der bei C_{60} zu deutlich meßbaren Effekten führt, konnte bei C_{70} aus Intensitätsgründen nicht bestimmt werden. Zur Analyse der Plasmonenstruktur sind weitere Messungen an beiden Phasen des Materials nötig. Die exzitonische Bindungsenergie konnte für molekulares C_{70} bestimmt werden und damit auch eine obere Abschätzung für die Korrelationsenergie im C_{70}-Molekül. Um dies ebenfalls für den Festkörper durchführen zu können sind allerdings zusätzliche Messungen notwendig. Aus der Bestimmung der Platzwechselfrequenz ergibt sich bei C_{70} im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Hinweis für einen Elektronentransfer im C_{70}-Festkörper. Die Zustände sind stärker lokalisiert als bei C_{60}.

Beide Fullerene zeigen also eine molekulare Struktur der Festkörper, die durch die geringe van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen geprägt ist. Beide Materia-

lien unterscheiden sich damit deutlich von den beiden anderen Kohlenstoff-Festkörpern Graphit und Diamant.

Bei Experimenten an deponierten C_{60}-Filmen auf GaAs(110)-Oberflächen konnte gezeigt werden, daß die Wechselwirkung der beiden Materialien sehr gering ist. Es wurde keine Hybridisierung der Zustände beobachtet. Die C_{60}-Moleküle sind offensichtlich nur über eine schwache van-der-Waals Bindung an den GaAs-Kristall gebunden. Es wird lediglich eine geringe Abschirmung der Lochzustände im C_{60} durch das Substrat beobachtet. Dieser Einfluß ist aber bereits ab einer Schichtdicke von ca. 6 ML vernachlässigbar. Zusammen mit der Eigenschaft von C_{60}, daß es auf GaAs(110)-Oberflächen geordnete Strukturen bildet, ist dieses Substrat gut als Depositionsgrundlage geeignet, um die Wechselwirkung von C_{60} mit weiteren Materialien zu studieren.

Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung von C_{60}-Filmen mit Eisen-Bedeckungen wesentlich stärker. Man beobachtet nur geringfügige quantitative Unterschiede zwischen der GaAs(110)- oder GaAs(100)-Oberfläche als Depositionsgrundlage. Nach dem Aufdampfen der Fe-Atome zeigt sich deutlich eine Hybridisierung der π-Zustände der C_{60}-Moleküle mit Zuständen des Eisens. Es kommt also zur Ausbildung einer chemischen Bindung. Die Eisenatome wachsen aber nicht lagenweise auf C_{60} auf – man kann an den Rumpfzuständen des Eisens ein Inselwachstum beobachten. Auch die Abschirmungseigenschaften von Lochzuständen im C_{60} durch die metallische Eisenschicht sind stärker als beim GaAs.

Literatur

[1] R.F. Curl, R.E. Smalley, Spektrum der Wissenschaft, Nr. 12/1991, S. 88

[2] P.S. Bechthold in 25. IFF Ferienkurs 1994 *Komplexe Systeme zwischen Atom und Festkörper*, KFA Jülich 1994

[3] J. Fink, E. Sohmen, Phys. Blätter **48**, 11 (1992); I.V. Hertel, E.E.B. Campbell, H.-G. Busmann, Phys. Blätter **48**; 91 (1992), W. Krätchmer, Phys. Blätter **48**, 553 (1992)

[4] L.P.F. Chibante, R.E. Smalley in *On Clusters and Clustering* edited by P.J. Reynolds, North Holland, Amsterdam 1993 p. 99

[5] E. Osawa, Kagaku (Kyoto)**25**, 854 (1970) - Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A343**, 1 (1993); D.A. Bochvar, E.G. Gal'pern, Dokl. Akad. Nauk SSSR **209**, 610 (1973) - [Proc. Acad. Sci. USSR, Chemistry Section **209**, 239 (1973)]

[6] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, J. Chem. Phys. **81**, 3322 (1984)

[7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985)

[8] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropouos, D.R. Huffmann, Nature **347**, 354 (1990)

[9] R. Tycko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Glarum, D.C. Douglass, A.M. Mujsce, J. Phys. Chem. **95**, 518 (1990)

[10] D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, H.J. Rosen, Chem. Phys. Lett. **174**, 219 (1990)

[11] J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, D.S. Loren, F.J. Hollander, Science **252**, 312 (1991)

[12] T.K. Daly, P.R. Buseck, P.Williams, C.F. Lewis, Science **259**, 1599 (1993)

[13] P.R. Buseck, S.T. Tsipursky, R. Hettich, Science **257**, 215 (1992)

[14] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, R.E. Smalley, J. Phys. Chem. **95**, 7564 (1991)

[15] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F.A. Thiel, Nature **350**, 320 (1991)

[16] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, Nature **352**, 222 (1991)

[17] H. Hertz, Ann. Physik **31**, 983 (1887)

[18] J.J. Thompson, Phil. Mag. **44**, 293 (1897)

[19] P.Lenard, Ann. Physik **2**, 359 (1900); Ann. Physik **8**, 149 (1902)

[20] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 1323 (1905)

[21] *Photoemission in Solids*, Volume 1+2, edited by M.Cardona and L. Ley, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1978; *Unoccupied Electronic States*, edited by J.C. Fuggle and J.E. Inglesfield, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1992; *Electron Spectroscopy*, Volume 1-4, Academic Press, London 1984

[22] W. Eberhardt in *Application of Synchrotron Radiation to High Resolution Studies of Molecules and Molecular Adsorbates on Surfaces*, Springer-Verlag Heidelberg, wird veröffentlicht.

[23] W. Gudat and C. Kunz, Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972)

[24] *Synchrotron Radiation*, edited by C. Kunz, Springer-Verlag, Heidelberg, New York 1979

[25] *Synchrotron Radiation Research*, Volume 1+2, edited by R.Z. Bachrach, Plenum Press, New York, London 1992

[26] *Handbook of Synchrotron Radiation*, Volume 1 - 4, North Holland, Amsterdam

[27] M. Neeb, Dissertation Universität Köln 1994

[28] R.P. Hitchcock, C.E. Brion, J. Electr. Spectr. **18**, 1 (1980)

[29] G.R. Wight, C.E. Brion, J. Electr. Spectr. **3**, 191 (1974)

[30] J. Nordgren, L. Selander, L. Pettersson, C. Nordling, K. Siegbahn, H. Ågren, J. Chem. Phys. **76**, 3928 (1982)

[31] U. Gelius, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **5**, 985 (1974)

[32] K.J. Randall, J. Feldhaus, W. Erlebach, A.M. Bradshaw, W. Eberhardt, Z. Xu, Y. Ma, P.D. Johnson, Rev. Sci. Instrum. **63**, 1367 (1992)

[33] C.U.S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Möller, submitted to Rev. Sci. Instr.

[34] K.J. Randall, J. Feldhaus, W. Erlebach, A.M. Bradshaw, W. Eberhardt, Z. Xu, Y. Ma, P.D. Johnson, Synchrotron Radiation News **4**, 16 (1991)

[35] W. Eberhardt, K.J. Randall, J. Feldhaus, A.M. Bradshaw, R.F. Garrett, M.L. Knotek, Physica Scripta. **41**, 745 (1990)

[36] K.J. Randall, W. Eberhardt, J. Feldhaus, W. Erlebach, A.M. Bradshaw, Z. Xu, P.D. Johnson, Y. Ma, Nucl. Instr. Meth. **A319**, 101 (1992)

[37] *Practical Surface Analysis*, Volume 1+2, edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester 1990

[38] P.W. Fowler, J. Woolrich, Chem. Phys. Lett. **127**, 78 (1986)

[39] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B **46**, 1754 (1992)

[40] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, D.W. Brenner, R.C. Mowrey, C.T. White, Phys. Rev. B **43**, 14281 (1991)

[41] B. Wåstberg, A. Rosen, Phys. Scri. **44**, 276 (1991)

[42] P.J. Benning, D.M. Poirier, N. Troullier, J.L. Martins, J.H. Weaver, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, Phys. Rev. B **44**, 1962 (1991)

[43] A. Bianconi, S.B.M. Hagström, R.Z. Bachrach, Phys. Rev. B **16**, 5543 (1977)

[44] B.B. Pate, W.E.Spicer, T. Ohta, I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 1087 (1980)

[45] J. H. Weaver, J.L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T.R. Ohno, G.H. Kroll, N. Troullier, R.E. Haufler, R.E. Smalley, Phys. Rev. Lett. **66**, 1741 (1991)

[46] D.L. Lichtenberger, M.E. Jatcko, K.W.Nebesny, C.D. Ray, D.R. Huffmann, L.D. Lamb in *Clusters and Cluster-Assembled Materials*, Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 206, edited by R.S. Averback, L. Bernholc, D.L. Nelson (1991) p. 673

[47] D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray, D.R. Huffmann, L.D. Lamb, Chem. Phys. Let. **176**, 203 (1991)

[48] J.A. Zimmermann, J.R. Eyler, S.B.H. Bach, S.W. McElvany, J. Chem. Phys. **94**, 3556 (1991)

[49] H.Steger, A. Hielscher, J. de Vries, M. Honka,J. Holzapfel, B. Kamke, W. Kamke, I.V. Hertel, Bessy Jahresbericht 1993

[50] I.V. Hertel, H. Steger, J. de Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke, W. Kamke, Phys. Rev. Lett. **68**, 784 (1992)

[51] J.H. Weaver, private Mitteilung

[52] G. Gensterblum, private Mitteilung

[53] J.J. Yeh, I. Lindau in *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 32, Academic Press Inc. (1985)

[54] B. Wästberg, A. Rosen, Phys. Scr. **44**, 276 (1991)

[55] S. Saito, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991)

[56] J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam, Chem. Phys. Lett. **184**, 418 (1991)

[57] N. Sato, Y. Saito, H. Shinohara, Chem. Phys. Lett. **162**, 433 (1992)

[58] T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, J.H. Weaver, R.E. Haufler, R.E. Smalley, Phys. Rev. B **44**, 13747 (1991)

[59] C. Enkvist, S. Lunell, B. Sjögren, S. Svensson, P.A. Brühwiller, A. Nilsson, A.J. Maxwell, N. Mårtensson, Phys. Rev. B **48**, 14629 (1993)

[60] S. Krummacher, M. Biermann, M. Neeb, A. Liebsch, W. Eberhardt, Phys. Rev. B **48**, 8424 (1993)

[61] G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, P. Lambin, A.A. Lucas, W. Krätschmer, Phys. Rev. Lett. **67**, 2171 (1991)

[62] S.L. Molodtsov, A. Gutierrez, M. Domke, G. Kaindl, Europhys. Lett. **19**, 369 (1992)

[63] E. Sohmen, J. Fink, W. Krätschmer, Z. Phys. B - Cond. Mat. **86**, 87 (1992)

[64] A. Lucas, G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, P. Lambin, W. Krätschmer, Phys. Rev. B **45**, 13694 (1992)

[65] L.J. Terminelle, D. K. Shuh, F.J. Himpsel, D.A. Lapiano-Smith, J. Stoer, D.S. Bethune, G. Meijer, Chem. Phys. Lett. **182**, 491 (1991)

[66] P.A. Brühwiler, A.J. Maxwell, P. Rudolf, C.D. Gutleben, B. Wästberg, N. Mårtenson, Phys. Rev. Lett. **71**, 3721 (1993)

[67] R.E. Haufler, L.S. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **179**, 449 (1991)

[68] J.H. Weaver, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1433 (1992)

[69] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmanns, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **68**, 2924 (1992)

[70] T.R. Ohno, G.H. Kroll, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, Surf. Sci. Lett. **294**, L964 (1993)

[71] P.A. Bruhwiler, A.J. Maxwell, A. Nilson, R.L. Whetten, N. Mårtenson, Chem. Phys. Lett. **193**, 311 (1992)

[72] S.C. Erwin in *Buckminsterfullerenes*, VCH Publishers Inc., edited by W.E. Billups, M.A. Ciufolini (1993), p. 217

[73] D.L. Lichtenberger, M.E. Rempe, S.B. Gogosha, Chem. Phys. Lett. **198**, 454 (1992)

[74] M.B. Jost, P.J. Benning, D.M. Poirier, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **184**, 423 (1991)

[75] V.P. Antropov, O.Gunnarsson, O. Jepsen, Phys. Rev. B **46**, 13647 (1992)

[76] M. Tronc, G.C.King, F.H. Read, J. Phys. B **12**, 137 (1979), J. Nordgren, L. Pettersson, L. Selander, C. Nordling, K.Siegbahn, H. Ågren, J. Phys. B **15**, L153 (1982)

[77] G. Gensterblum, L.-M. Yu, J.-J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.-M. Themlin, S. Bouzidi, F. Coletti, J.-M. Debever, Appl. Phys. **A56**, 175 (1993)

[78] W. Andreoni, F. Gygi, M. Parrinello, Chem. Phys. Lett. **189**, 241 (1992)

[79] S. Saito, A. Oshiyama, Phys. Rev. B **44**, 11532 (1991)

[80] S. Satpathy, V.P. Antropov, O.K. Anderson, O. Jepsen, O. Gunnarson, A.I. Liechtenstein, Phys. Rev. B **46**, 1773 (1992)

[81] R.J. Wilson, G. Meijer, D.S. Bethune, R.D. Johnson, D.D. Chambliss, M.S. de Vries, H.E. Huniziker, H.R. Wendt, Nature **348**, 621 (1990)

[82] J. Armbruster, M. Roth, H.A. Romberg, P.Schweiss, P.Adelmann, J. Fink, R. Michel, J. Rockenberger, F. Hennrich, M.M. Kappes, Verhandlungen der DPG, 1600 (1994)

[83] A.J. Maxwell, P.A. Brühwiler, A. Nilsson, N. Mårtenson, to be published

[84] Y. Wang, D. Tomanek, G.F. Bertsch, Phys. Rev. B **44**, 6562 (1991)

[85] K.J. Snyder, M.S. Anderson, W.M. Tong, R.S. Williams, S.J. Anz, M.M. Alvarez, Y. Rubin, F.N. Diederich, R.L. Whetten, Science **253**, 171 (1991)

[86] D. Schmicker, S. Schmidt, J.G. Skofronick, J.P. Toennies, R. Vollmer, Phys. Rev. B **44**, 10995 (1991)

[87] M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, A. Koma, H. Funasaka, Y. Kishimoto, Chem. Phys. Lett. **208**, 425 (1993)

[88] MCP Wafer Technology Ltd, 34 Maryland Road Tongwell, Milton Keynes MK15 8HJ, United Kingdom

[89] J.A. Taylor, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 751 (1982)

[90] G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, E.E. Chaban, J.E. Rowe, Solid State Communication **83**, 785 (1992)

[91] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Patrin, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, Science **252**, 547 (1991) Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Patrin, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E.Smalley, Science **253**, 429 (1991)

[92] K. Tanigaki, S. Kuroshima, J.-I. Fujita, T.W. Ebbesen, Appl. Phys. Lett. **63**, 2351 (1993)

[93] T. Takahashi, T. Morikawa, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Fujimoto, S. Hino, H. Katayama-Yoshida, H. Inokuchi, s. Suzuki, K. Ikemoto, Y. Achiba, Physica C **190**, 205 (1992); S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, Chem. Phys. Lett. **190**, 169 (1992)

[94] J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke, I.V. Hertel, Chem. Phys. Lett. **188**, 159 (1992)

[95] T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, J.H. Weaver, R.E. Haufler, R.E. Smalley, Phys. Rev. B **44**, 13747 (1991)

[96] D.K. Kim, Y.D. Suh, K.H. Park, H.P. Noh, S.K. Kim, S.J. Oh, Y. Kuk, J. Vac. Sci. Technol. A **11(4)**, 1675 (1993)

[97] M.W. Ruckmann, B. Xia, S.L. Qui, Phys. Rev. B **48**, 15457 (1993)

[98] G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, Solid State Comm. **88**, 97 (1993)

[99] B. Xia, M.W. Ruckman, M. Strongin, Phys. Rev. B **48**, 14623 (1993)

[100] S.C. Wu, K. Xun, J.Z. Deng, J. Yao, F.Q. Liu, S.H. Lu, Z.Q. Wang, R.S. Han, Z.N. Gu, Phys. Rev. B **47**, 13830 (1993)

[101] T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, P.J. Benning, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, Phys. Rev. B **47**, 2389 (1993)

[102] T.R. Ohno, G.H. Kroll, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, Phys. Rev. B **46**, 10437 (1992)

[103] P.J. Benning, D.M. Poirier, T.R. Ohno, Y. Chen, M.B. Jost, F. Stepniak, G.H. Kroll, J.H. Weaver, J. Fure, R.E. Smalley, Phys. Rev. B **45**, 6899 (1992)

[104] C. Gu, F. Stepniak, D.M. Poirier, M.B. Jost, P.J. Benning, Y. Chen, T.R. Ohno, J.L. Martins, J.H. Weaver, J. Fure, R.E. Smalley, Phys. Rev. B **45**, 6348 (1992)

[105] P.J. Benning, F. Stepniak, J.H. Weaver, Phys. Rev. B **48**, 9086 (1993)

[106] W. Eberhardt, P. Fayet, D.M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, Phys. Rev. Lett. **64**, 780 (1990)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Elektronische Eigenschaften des Instituts für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Ich danke allen, die an ihrem Zustandekommen beteiligt waren.

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Eberhardt für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen. Seine stete Diskussionsbereitschaft und die hilfreichen Hinweise haben maßgeblich zum Gelingen beigetragen.

Frau Dr. S. Krummacher und Frau Dr. B. Kessler möchte ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit danken, sowie für die zahlreichen Ratschläge und wertvollen Diskussionen, die ganz wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn F.P. Johnen danke ich für seine experimentelle und technische Unterstützung. Seine große Erfahrung war eine stete Hilfe für mich. Tragischerweise kann er den erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit nicht mehr miterleben. Ich werde mich immer gerne an die angenehme Zusammenarbeit mit ihm erinnern.

Herrn M. Neeb danke ich dafür, daß die Strahlzeiten am Synchrotron nicht nur erfolgreich waren, sondern auch viel Spaß gemacht haben.

Wichtig für den Experimentierbetrieb war die Hilfe durch Herrn H. Pfeifer und Herrn J. Lauer von der Elektronikwerkstatt. Sie waren immer bereit sofort zu helfen, wenn man mit Problemen zu ihnen kam. Für dieses Engagement bedanke ich mich.

Auch den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Herrn Dr. P.S. Bechtold, Herrn C.Y. Cha, Herrn Dr. G. Ganteför und Herrn H. Handschuh bin ich zu Dank verpflichtet. Sie standen mir als wertvolle Ansprechpartner bei Schwierigkeiten immer zur Verfügung.

Für das freundschaftliche Verhältnis, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung bei vielen großen und kleinen Problemen danke ich allen Mitarbeitern des Instituts.

Weiterhin danke ich der IFF-Werkstatt für die freundliche Zusammenarbeit und die schnelle Bearbeitung der Aufträge.

Herrn Prof. Dr. Krätschmer vom MPI Heidelberg und Herrn Prof. Dr. Schlögel von der Universität Frankfurt danke ich, daß sie uns für unsere Experimente C_{60} und C_{70} zur Verfügung stellten.

Abschließend bedanke ich mich bei den Mitgliedern der BW3-Gruppe am Hasylab, Herrn Dr. T. Möller, Frau A. Riek und Herrn Dr. O. Björneholm. Das gleiche gilt für die Mitglieder der X1B-Gruppe der NSLS, Herrn Dr. P.D. Johnson, Herrn Z. Xu, Herrn Dr. K.J. Randall, Herrn Dr. Y. Ma und Herrn F. Loeb. Sie standen uns bei der Arbeit mit den Strahlrohren immer hilfreich zur Seite.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2972
September 1994
ISSN 0944-2952