

# **Untersuchungen supraleitender Eigenschaften binärer und ternärer alkalimetall (K,Rb,Cs)- und Ba-dotierter Fullerene mit Hilfe der Wechselfeldsuszeptibilitätsmethode**

**Inaugural - Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde des Fachbereiches Physik der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von Michael Baenitz aus Darmstadt, Berlin 1995**

**Tag der Disputation: 08.11.95**

**1.Referent: Prof. Dr. K. Lüders**

**2. Referent: Prof. Dr. K.-H. Bennemann**

## **Einleitung**

**Am Anfang der vorliegenden Arbeit stand die überraschende Meldung der Supraleitfähigkeit von kaliumdotiertem  $C_{60}$  mit einer relativ hohen Übergangstemperatur von  $T_C = 18$  K [1]. Die Entdeckung eines effizienten  $C_{60}$ -Syntheseverfahrens von W. Krätschmer und D. Huffman Anfang 1990 [2,3] machte festkörperphysikalische Untersuchungen dieser schon seit 1985 [4] bekannten Kohlenstoffmodifikation erst möglich. Mit dem Zugang zu dieser weitgehend unbekanntem Substanzklasse starteten weltweit intensive Aktivitäten zur Erforschung der physikalischen Eigenschaften. Die große Anziehungskraft, die das  $C_{60}$ -Molekül und seine Derivate auf Physiker und Chemiker ausübt, spiegelt sich in der enormen Anzahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet wider. Im Bereich der Supraleitung überschlugen sich anfangs die Meldungen von immer höheren  $T_C$ -Werten. Einige der veröffentlichten Ergebnisse waren jedoch nicht reproduzierbar oder entpuppten sich als experimentelle Artefakte.**

**Der  $C_{60}$ -Festkörper besitzt eine kubisch flächenzentrierte Struktur und eignet sich aufgrund relativ großer Zwischengitterplätze (2 Tetraederplätze und 1 Oktaederplatz pro Einheitszelle) zum Einbau von Fremdatomen. Der halbleitende  $C_{60}$ -Kristall, dessen Bandlücke mit  $\Delta E \approx 1,5$  eV vergleichbar mit der von GaAs ( $\Delta$**

$E \approx 1,4$  eV) ist, kann durch den Einbau ein- oder zweiwertiger Donatoren metallisch leitend werden. Die Leitfähigkeit hängt hierbei vom Dotierungsgrad ab. Die größte metallische Leitfähigkeit und auch die Supraleitfähigkeit wird für die alkalimetalldotierten Fullerene  $A_xC_{60}$  in einem relativ schmalen Bereich um  $x=3$  beobachtet. Der gezielte Einbau verschiedener Ionen auf den unterschiedlich großen Tetraeder- und Oktaederplätzen führt, neben den binären  $A_3C_{60}$ -Systemen, zur Klasse der ternären Fullerenesupraleiter  $A_2BC_{60}$ .

Neben den binären und ternären alkalimetalldotierten  $C_{60}$ -Verbindungen mit Li, Na, K, Rb und Cs kann der  $C_{60}$ -Festkörper auch mit Ba, Sr und Ca dotiert werden. Supraleitung im erdalkalimetalldotierten  $(AE)_x C_{60}$ -System wird für einen Stöchiometriebereich von  $x \approx 4-6$  beobachtet [5,6,7,8]. In Kapitel 2 wird ein Überblick über dotiertes  $C_{60}$ , und, insbesondere über den momentanen Stand der Supraleitung dotierter Fullerene, gegeben. Im Anschluß daran gibt Kapitel 3 einen kurzen Einblick in die theoretischen Grundlagen der Supraleitung.

Diese Arbeit behandelt allgemein das Phänomen der Supraleitung dotierter Fullerene. Im Mittelpunkt stehen hierbei die folgenden Themen: Suche nach neuen Fullerenesupraleitern, Identifikation der supraleitenden Phase, Einfluß der Präparation auf das Mikrogefüge und die Supraleitung ( $T_C$ ,  $j_C$ ), Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der Übergangstemperatur, Bestimmung der intrinsischen Größen  $B_{c2}(0)$ ,  $\xi_{GL}(0)$ ,  $\lambda(0)$  und  $N_V(E_F)$ , sowie Klärung der Frage nach dem eigentlichen Kopplungsmechanismus der Supraleitung.

Als Methode wurde hierbei die Bestimmung der Wechselfeldsuszeptibilität als Funktion der Temperatur, der Feldamplitude und statischer externer Felder eingesetzt. Aufgrund der hierbei benutzten Wechselströme ("alternating current") wird die Suszeptibilität auch oft als AC-Suszeptibilität bezeichnet. Die Einsatzmöglichkeiten dieser Methode zur Untersuchung granularer Supraleiter werden in Kapitel 4 erläutert. Zahlreiche ergänzende Untersuchungen wurden im Rahmen von Kooperationen durchgeführt, so daß zu den einzelnen Proben eine Fülle von Information zur Verfügung stand (Kapitel 5).

Aufgrund der recht problematischen Probenpräparation (Kapitel 5) und der starken Reaktivität der untersuchten Proben wurden diese im Arbeitskreis von Prof. R. Schlögl am Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt a.M.

synthetisiert. Im Rahmen dieser recht fruchtbaren Kooperation wurde nach neuen Fulleren-supraleitern gesucht, die Präparations-methode erheblich verbessert und zahlreiche strukturelle Untersuchungen durchgeführt.

Die alkalimetall-dotierten  $C_{60}$ -Verbindungen mit K, Rb und Cs standen bei den Untersuchungen zur Supraleitung zunächst im Vordergrund. Es wurde beispielsweise gezeigt, daß, im Gegensatz zu Referenz [9] ( $RbTl_2C_{60}$  mit  $T_C=48$  K), eine Dotierung mit binären Rb-Tl-Legierungen nicht zu höheren Übergangstemperaturen als bei  $Rb_3C_{60}$  ( $T_C \approx 30$  K) führt [10,11]. Auch die Existenz einer supraleitenden Fullerenverbindung  $Cs_3C_{60}$  mit  $T_C \approx 30$  K [12] muß anhand der durchgeführten Syntheseveruche in Frage gestellt werden. Weiterhin konnte durch eine gezielt unterstöchiometrische Präparation von  $Rb_{3-\delta}C_{60}$ -Proben ( $\delta=0,25$ ) gezeigt werden, daß die Supraleitung nicht exakt auf die Stöchiometrie  $x=3$  begrenzt ist, sondern innerhalb einer endlichen Phasenbreite vorliegt.

Neben den binären Systemen  $K_3C_{60}$  und  $Rb_3C_{60}$  wurden auch die ternären Systeme  $K_2RbC_{60}$ ,  $K_2CsC_{60}$  und  $Rb_2CsC_{60}$  untersucht. Hier wird die Übergangstemperatur gegenüber dem binären System durch Substitution von Rb oder Cs erhöht. Insgesamt demonstrieren die AC-Suszeptibilitätsmessungen recht deutlich die Steigerung der Probenqualität hinsichtlich der Übergangstemperatur, der Phasenreinheit und des Kristallwachstums.

Da das Erdalkalimetall Barium im doppelt ionisierten  $Ba^{2+}$ -Zustand nahezu den gleichen Ionenradius wie  $K^+$  besitzt, wurden Dotierungsexperimente mit Ba durchgeführt. Das  $Ba_xC_{60}$ -System weist im gesamten Stöchiometriebereich ( $x \leq 6$ ) eine innenzentrierte Struktur auf. Die Gitterabstände sind für alle Stöchiometrien kleiner als beim kaliumdotierten  $C_{60}$ . Dies ist auf einen erhöhten Ladungsübertrag im  $Ba_xC_{60}$ -System zurückzuführen. Die hier präsentierten Untersuchungen weisen eindeutig die Supraleitung im  $Ba_xC_{60}$ -System nach, wobei als Träger der Supraleitung die  $Ba_4C_{60}$ -Phase diskutiert wird. Allgemein ist zu den erdalkalimetall-dotierten Systemen anzumerken, daß es sich im Unterschied zu den alkalimetall-dotierten Systemen um Verbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen handelt.

Zur Präparation von Akzeptorverbindungen wurden Dotierungsexperimente mit

den Halogenen Jod und Brom durchgeführt. Bei Graphit existiert beispielsweise die Verbindung  $\text{BrC}_8$ , die zwar metallisch ist, jedoch keine Supraleitung zeigt. Die Verbindungen  $(\text{J}_2)_{1,9}\text{C}_{60}$  und  $(\text{JBr})_x\text{C}_{60}$  wurden präpariert und charakterisiert [13,14,15], zeigen jedoch (im Gegensatz zu ersten Veröffentlichungen anderer Gruppen mit  $T_C=60\text{ K}$  ! [16]) keine Supraleitung. Sie werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Die Verbindungen sind ähnlich wie  $\text{O}_2\text{-C}_{60}$ -Verbindungen in die Klasse der Clathratverbindungen einzuordnen. Das Halogen ist mit großer Wahrscheinlichkeit als Molekül im Kristallverbund eingebaut, und es findet kein Ladungsübertrag statt. Bei den meisten Proben ist ein stark paramagnetisches Suszeptibilitätsverhalten beobachtbar [11].

Die Resultate der Suszeptibilitätsuntersuchungen an Ba-, K-, Rb-, und Cs-dotierten binären und ternären Fullerenverbindungen werden in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellt. In Kapitel 6.2 wird der Einfluß verschiedener Wechselfelder auf die AC-Suszeptibilität untersucht. Hierbei geht es nicht nur um den Nachweis der Supraleitung, sondern vielmehr um materialwissenschaftliche Aspekte. Die AC-Suszeptibilität bietet sich in der hier benutzten Form zur Untersuchung des Mikrogefüges des Probenmaterials an. Der Übergang vom normalleitenden Zustand in den supraleitenden Zustand wird wesentlich durch die Anordnung der Flußschläuche im Shubnikovzustand bestimmt. Bei polykristallinen Supraleitern wird zwischen einer schwachen Flußschlauchverankerung durch sog. "Weak Link"-Stromkontakte zwischen den einzelnen Körnern und einer starken Flußschlauchverankerung innerhalb der Körner unterschieden. Der Imaginärteil  $\chi''(T)$  der AC-Suszeptibilität ist proportional zur Dissipation im Probeninneren und weist in der Regel eine ausgeprägte Peakstruktur auf. Die Verschiebung der Dissipationspeaks mit dem Wechselfeld ist ein Maß für die kritische Stromdichte der jeweiligen Stromkontakte. Die Auswertung von inter- und intragranularen Dissipationspeaks in  $\chi''(T)$  auf der Basis des Beanschen Modells ermöglicht die Abschätzung der kritischen Stromdichten  $j_C(T)$ .

Die Übergangstemperatur  $T_C$  der hier untersuchten Proben hängt stark vom jeweiligen intermolekularen  $\text{C}_{60}$ -Abstand ab. In Kapitel 6.1 wird diese Systematik anhand der durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmten Gitterkonstanten diskutiert. Des weiteren wird der Bezug zu den Zustandsdichtebestimmungen in Kapitel 7 hergestellt. Die Übergangstemperatur wird hier in Relation zur Zustandsdichte diskutiert. Dies führt zur Beschreibung der Supraleitung im konventionellen Bild einer nicht allzustarken Elektron-Phonon-Kopplung ( $\lambda_{EP} \leq 1$ ) über intramolekulare Phononenmoden.

Suszeptibilitätsmessungen in externen Magnetfeldern wurden zur Bestimmung des oberen kritischen Magnetfeldes durchgeführt. Die in Kapitel 7 vorgestellte Analyse ermöglicht die Bestimmung von  $B_{c2}(0)$ , der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi_{GL}(0)$  und der Zustandsdichte  $N_V(E_F)$ . Magnetisierungsmessungen wurden zur Ermittlung des unteren kritischen Feldes  $B_{c1}(0)$  und der Eindringtiefe  $\lambda(0)$  in Kooperation mit anderen Gruppen durchgeführt. Die dotierten Fullerene können anhand der hier durchgeführten Untersuchungen der Klasse der schmutzigen Supraleiter zugeordnet werden. Der Zusammenhang zu der Pippardschen Kohärenzlänge  $\xi_0$  und der London-Eindringtiefe  $\lambda_L$  wird im Rahmen der Theorien von Ginzburg, Landau, Maki und deGennes hergestellt. Neben  $B_{c2}(T)$  läßt sich aus dem dissipativen Anteil  $\chi''(T)$  der AC-Suszeptibilität eine weitere wichtige Linie im Phasendiagramm eines Hochtemperatursupraleiters abschätzen: die Irreversibilitätslinie. Sie ist die Grenze zwischen einem glasartigen Zustand unregelmäßig verankerter Flußschläuche bei tiefen Temperaturen und einem Zustand mit endlicher Flußschlauchmobilität bei höheren Temperaturen. Die Existenz einer Irreversibilitätslinie wird am Beispiel  $Rb_2CsC_{60}$  diskutiert.

## Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erforschung einer neuen Klasse von Hochtemperatursupraleitern: den dotierten Fullerenen oder auch Fulleriden.

Im Mittelpunkt standen hierbei die binären Systeme  $K_3C_{60}$  und  $Rb_3C_{60}$  und die ternären Systeme  $K_2RbC_{60}$ ,  $K_2CsC_{60}$  und  $Rb_2CsC_{60}$ . Neben den Untersuchungen an diesen alkalimetalldotierten  $C_{60}$ -Verbindungen wurden auch Dotierungsexperimente mit dem Erdalkalimetall Ba durchgeführt. Proben mit nomineller Zusammensetzung  $Ba_3C_{60}$ ,  $Ba_4C_{60}$  und  $Ba_6C_{60}$  wurden hierbei untersucht. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten die Stöchiometrien  $x=3$ , 4 und 6 im  $Ba_xC_{60}$ -System als intrinsische Phasen identifiziert werden. Die Supraleitung wurde hier der Stöchiometrie  $x=4$  zugeordnet.

Der Einfluß der Präparation auf das Mikrogefüge, inter- und intragranulare Stromdichten und die Übergangstemperatur  $T_C$  wurde mit Hilfe von temperaturabhängigen AC-Suszeptibilitätsmessungen bei verschiedenen Wechselfeldern untersucht. Die Suszeptibilitäts-anteile  $\chi'(T)$  und  $\chi''(T)$  wurden im Rahmen des Beanschen Modells analysiert. Es wurde gezeigt, daß durch ein verbessertes Syntheseverfahren die Übergangstemperatur erhöht wird ( $\Delta T_C \approx 1$  K),

und die Kristallinität des Materials zunimmt. In den optimal präparierten Proben fehlen schwache Stromkontakte ("weak links"), wie sie in den granularen Proben zu finden sind. Die intragranulare Stromdichte  $j_C(T)$  zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit und wird für  $T \rightarrow 0$  zu Werten von bis zu  $j_C(0) \approx 4 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> für Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> extrapoliert. Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten von Kupratsupraleitern oder auch A15-Verbindungen und weisen auf die Anwesenheit starker Haftzentren im Material hin. Bei den stark granularen Proben wird eine quadratische Abhängigkeit der intergranularen Stromdichte beobachtet, und die Werte liegen allgemein unterhalb der Werte der intragranularen Stromdichten. Des Weiteren wird für die untersuchten Proben ein starker Einfluß der Partikelgröße auf das diamagnetische Signal nachgewiesen. Bei den stark granularen Proben wird ein Verhältnis des mittleren Partikelradius zur Eindringtiefe von  $r/\lambda \approx 3-4$ , bei den optimal präparierten Proben von  $r/\lambda \approx 10$  abgeschätzt.

Anhand der durch die Wechselfeldsuszeptibilität bestimmten Übergangstemperaturen  $T_C$  und der aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannten Gitterparameter der verschiedenen Proben wurde der Zusammenhang zwischen  $T_C$  und dem kleinsten intermolekularem C<sub>60</sub>-Abstand  $d_{C60-C60}$  untersucht. Es zeigt sich eine Zunahme der Übergangstemperatur mit wachsendem intermolekularem C<sub>60</sub>-Abstand. Für die alkalimetalldotierten Fulleren-supraleiter ist der Zusammenhang nahezu linear. Die  $T_C$ -Erhöhung infolge der verbesserten Synthese ist hier durch eine zweite verschobene  $T_C(d_{C60-C60})$ -Gerade deutlich zu erkennen. Der lineare Verlauf der  $T_C(d_{C60-C60})$ -Relation kann durch eine

Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte ( $N_0(E_F) \propto (d_{C60-C60})^{-7,1} \text{ \AA}^3$ ) im Rahmen des McMillan-Formalismus beschrieben werden ( $\Omega_P \approx 940$  K und  $\lambda_{EP} \approx 0,7$  für K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> und  $\lambda_{EP} \approx 0,8$  für Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>). Die mittlere Phonontemperatur  $\Omega_P$ , das Wechselwirkungspotential und die Coulomb-Wechselwirkung ( $\mu^* \approx 0,15$ ) werden hierbei als unabhängig von C<sub>60</sub>-Abstand angenommen. Die hier vorgestellte Anpassung der Daten weist somit stark auf eine konventionelle Elektron-Phonon-Kopplung über intramolekulare Phononen hin. Die elektronischen und supraleitenden Eigenschaften der Ionenkristallverbindungen ("Fullerensalze") werden weitgehend durch die Bandstruktur des C<sub>60</sub>-Wirtsgitters bestimmt. Der Donator fungiert nur als Elektronenlieferant und weitet das Gitter in der Regel etwas auf. Bei erdalkalimetalldotierten Fullerenverbindungen, wie Ba<sub>4</sub>C<sub>60</sub>, zieht sich das Gitter infolge des höheren Ladungsübertrages quasi zusammen und der C<sub>60</sub>-Abstand ist kleiner als im reinen C<sub>60</sub>-Molekülkristall. Ba<sub>4</sub>C<sub>60</sub> zeigt eine signifikante Abweichung vom  $T_C(d_{C60-C60})$ -Verlauf der Fullerenverbindungen mit

K, Rb und Cs. Gemeinsam mit den Werten aus der Literatur für  $\text{Sr}_6\text{C}_{60}$  und  $\text{Ca}_5\text{C}_{60}$  zeigt sich eine viel schwächere Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom intermolekularen  $\text{C}_{60}$ -Abstand. Druckexperimente von G. Sparn an einer im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ba-dotierten Probe bestätigen qualitativ die schwächere Abhängigkeit vom  $\text{C}_{60}$ -Abstand. PES- und XANES-Untersuchungen von H. Werner am  $\text{Ba}_x\text{C}_{60}$ -System weisen stark auf kovalente Bindungsanteile hin, so daß  $\text{Ba}_x\text{C}_{60}$  nicht mehr als reiner Ionenkristall zu bezeichnen ist. Infolge der Hybridisierung kann nicht mehr von der starren Bandstruktur des  $\text{C}_{60}$ -Wirtsgitters ausgegangen werden. Die Zustandsdichte hängt somit nicht mehr allein vom intermolekularen  $\text{C}_{60}$ -Abstand ab, sondern auch vom Grad der Hybridisierung. Dies erklärt die Abweichung des  $\text{Ba}_4\text{C}_{60}$ -Systems vom  $T_{\text{C}}(d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}})$ -Verlauf der binären und ternären Fullerenosalze mit K, Rb und Cs.

Zur Untersuchung des Phasendiagramms wurden AC-Suszeptibilitätsmessungen in externen Magnetfeldern durchgeführt. Das obere kritische Magnetfeld  $B_{\text{c}2}(T)$  wurde bestimmt und der Verlauf für  $T \rightarrow 0$  mit Hilfe der WHH-Theorie extrapoliert. Eine Analyse der Anfangssteigung von  $B_{\text{c}2}(T)$  erlaubt die Bestimmung der Zustandsdichte  $N_{\text{V}}(E_{\text{F}})$ . Der Verlauf der  $B_{\text{c}2}(T)$ -Kurven ist im experimentell zugänglichen Bereich für alle untersuchten Systeme nahezu linear.  $\text{Ba}_4\text{C}_{60}$  besitzt einen gegenüber den  $\text{C}_{60}$ -Verbindungen mit K, Rb und Cs stark reduzierten Steigungswert. Eine Extrapolation der  $B_{\text{c}2}(T)$ -Daten für  $T \rightarrow 0$  unter Berücksichtigung der bislang bekannten Hochfelddaten erlaubt die Bestimmung von  $B_{\text{c}2}(0)$ . Eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung für  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  reduziert hier den Einfluß der paramagnetischen Unterdrückung im Vergleich zu  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ . Im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie wurden die Ginzburg-Landau-Parameter berechnet, und mit Hilfe der  $B_{\text{c}2}(0)$ -Werte wurden die unteren kritischen Felder  $B_{\text{c}1}(0)$  berechnet. Für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  zeigt der Vergleich mit dem experimentell bestimmten  $B_{\text{c}1}(0)$ -Wert eine gute Übereinstimmung. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich, daß die Fulleren-supraleiter der Klasse der schmutzigen Typ-II-Supraleiter zuzuordnen sind. Die Ginzburg-Landau-Parameter liegen zwischen 20 und 60 und liegen somit deutlich unterhalb der für Hoch- $T_{\text{C}}$ -Supraleiter geläufigen Werte von bis zu 130. Im Vergleich mit typischen Werten von A15-Supraleitern (40 für  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) zeigt sich nur eine schwache Erhöhung der Ginzburg-Landau-Parameter. Die aus den Anfangssteigungen bestimmten Zustandsdichten  $N_{\text{V}}(E_{\text{F}})$  sind gegenüber den Werten aus Bandstrukturrechnungen  $N_0(E_{\text{F}})$  erhöht und zeigen klar den Einfluß der Renormalisierung infolge einer moderaten Elektron-Phonon-Kopplung. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmalig eine Abschätzung der Zustandsdichte von  $\text{Ba}_4\text{C}_{60}$  präsentiert. Die Zustandsdichte

ist kleiner als bei den alkalimetalldotierten Systemen, was möglicherweise die Folge der Hybridisierung ist. Die Zustandsdichten aus Bandstrukturrechnungen lassen sich relativ gut durch die bereits erwähnte Abhängigkeit vom kleinsten intermolekularen  $C_{60}$ -Abstand beschreiben. Dies ermöglicht wiederum eine konsistente Beschreibung des beobachteten Zusammenhangs zwischen  $T_C$  und  $d_{C_{60}-C_{60}}$ . Der dissipative Anteil der AC-Suszeptibilität  $\chi''(T)$  weist im Shubnikovzustand nur einen relativ schmalen Bereich nach, in dem Dissipation infolge von Flußschlauchbewegungen auftritt. In den optimal präparierten Proben existieren somit starke Haftzentren, und ein starker Einfluß einer thermischen Aktivierung des Flußschlauchgitters, wie bei keramischen Hochtemperatursupraleitern, wird nicht beobachtet.

## Literaturverzeichnis zu Kapitel 1

- [1] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palsta, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, Nature 350 (1991) 600.
- [2] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Chem. Phys. Lett. 170 (1990) 167.
- [3] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature 347 (1990) 354.
- [4] H.W. Kroto, J.R. Health, S.C.O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.
- [5] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, O. Zhou, F.A. Thiel, P.L. Trevor, R.C. Haddon, Nature 360 (1992) 566.
- [6] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, M. Weiden, G. Sparn, F. Steglich, Solid State Commun. 96 (1995) 539.
- [7] A.R. Kortan, N. Kopylov, E. Özdas, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, R. C. Haddon, Chem. Phys. Lett. 223 (1994) 501.
- [8] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, R. C. Haddon, Nature 355 (1992) 529.
- [9] Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murphy, H.J. Bornemann, D.E. Morris, Science 254 (1991) 826.

- [10] M. Baenitz, M. Kraus, S. Gärtner, H.M. Vieth, H. Werner, R. Schlögl, W. Krätschmer, M. Kanowski, K. Lüders, in "Electronic Properties of High- $T_C$  Superconductors" H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink (eds.), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 113, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1993) 475.
- [11] M. Kraus, Dissertation, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- [12] S.P. Kelty, C.C. Chen, C.M. Lieber, Nature 352 (1991) 223.
- [13] G. Wortmann, YU.S. Grushko, A. Bolotov, E.A. Bychkov, W. Bensch, H. Werner, R. Schlögl, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245 (1993) 313.
- [14] G. Wortmann, J. Freund, G. Nowitzke, H. Werner, R. Schlögl, in "Electronic Properties of High- $T_C$  Superconductors" H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink (eds.), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 113, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1993) 492.
- [15] J.E. Fischer, P.A. Heiney, J. Phys. Chem. Solids 54 (1994) 1725.
- [16] L.W. Song, K.T. Fredette, D.D.L. Chung, Y.H. Kao, Solid State Commun. 87 (1993) 387.