

Zur Wechselwirkung von Gasen mit
Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphit und C_{60}

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von
Hendrik Ulbricht
aus Berlin

November 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2000 bis November 2003 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Wolf

Datum der Disputation: 19.12.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Konzepte	5
2.1	Kohlenstoff-Nanoröhren	5
2.1.1	Inhomogenitäten im SWNT-Material	9
2.2	Adsorptions- und Desorptionskinetik	10
2.2.1	Diffusion: CDD-Modell	17
2.3	Beeinflussung der Eigenschaften	20
3	Proben und Experimenteller Aufbau	25
3.1	Die Proben	25
3.1.1	Graphit: HOPG	25
3.1.2	Nanorohrmaterial	26
3.1.3	C_{60} -Filme auf HOPG	27
3.1.4	Nanorohrfilm auf Saphir	28
3.2	UHV-Kammer	29
3.2.1	Desorptionsprobenhalter	30
3.2.2	Leitfähigkeitsprobenhalter	31
3.2.3	Doser, Verdampfer und Gassystem	33
3.3	LITD-Aufbau	34
4	Adsorptionskinetik	37
4.1	Grundlegendes	37
4.2	Haftverhalten	41
4.2.1	Bedeckungsabhängigkeit	42
4.2.2	Temperaturabhängigkeit	47
4.3	Zusammenfassung	50
5	Desorptionskinetik	53
5.1	Auswertungsmethoden	54
5.1.1	Frequenzfaktoren aus Dampfdruck-Kurven	54

5.1.2	Molekularmechanik-Rechnungen	57
5.2	Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen	57
5.2.1	Inerte Moleküle	58
5.2.2	C_{60} -Einkapselung in SWNT	65
5.2.3	Polare Moleküle und Inhomogenitäten	69
5.3	Inhomogenitäten und Oxidation	77
5.4	Systematik: VdW-Wechselwirkung	87
5.4.1	Gase auf HOPG	90
5.4.2	Gase auf SWNT-Material	95
5.4.3	Gase auf C_{60} -Film	97
5.5	Benetzen	98
5.6	Zusammenfassung	101
6	Diffusion: LITD	103
6.1	Methode: Idee und Theorie	103
6.2	Messungen auf HOPG und SWNT	108
6.3	Zusammenfassung	112
7	Leitfähigkeit und Thermokraft	113
7.1	Grundlagen	114
7.1.1	Elektrische Leitfähigkeit in SWNT-Material	115
7.1.2	Thermokraft	118
7.1.3	Ablauf des Experiments	119
7.2	Temperaturabhängigkeit	119
7.3	Adsorbateinfluss	125
7.3.1	Sauerstoff	126
7.3.2	Stickstoffdioxid	128
7.3.3	Andere Gase	129
7.4	Zusammenfassung und Ausblick	134
8	Zusammenfassung und Ausblick	137
A	TD-Bedeckungsserien	141
A.1	Ammoniak	142
A.2	Ammoniak: Hohe Bedeckung	143
A.3	Benzol	144
A.4	Chloroform	145
A.5	Dichlorbenzol	146
A.6	Dichlorethan	147
A.7	Dimethylformamid	148
A.8	Ethanol	149

A.9 Kohlendioxid	150
A.10 Kohlenmonoxid	151
A.11 Methan	152
A.12 Sauerstoff	153
A.13 Sauerstoff: Hohe Bedeckung	154
A.14 Schwefelhexafluorid	155
A.15 Stickstoff	156
A.16 Toluol	157
A.17 Weitere Gase	158
Literaturverzeichnis	159
Kurzfassung	167
Publikationen	169
Danksagung	171
Lebenslauf	173

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die drei Kohlenstoff-Strukturen	6
2.2	Die dreidimensionale Bandstruktur des Valenz- (π) und Leitungsbandes (π^*)	7
2.3	Verschiedene Möglichkeiten, eine Graphitschicht aufzurollen	8
2.4	Defektstellen in Seitenwand und Kappe der SWNT-Struktur.	9
2.5	Ausbildung von antibindendem (Md^*) und bindendem (Md) Elektronenzustand durch Chemisorption	10
2.6	Bildladung als Grund für VdW-Wechselwirkung	11
2.7	Adsorption bei tiefen Temperaturen auf der Oberfläche	12
2.8	Wechselwirkungspotential $V(z)$ für aktivierte Chemisorption	13
2.9	Wachstumsmoden auf einer Oberfläche	14
2.10	Bedeckungsreihen von Chloroform und Benzol auf Graphit	15
2.11	Desorption 0. Ordnung von Xenon-Multilag auf Graphit	15
2.12	Käsemodell zur Veranschaulichung von Diffusionsprozessen	17
2.13	Zeitliche Entwicklung des Gesamtkonzentrationsprofils $C(z)$	19
2.14	Elektron-Akzeptor adsorbiert an Halbleiteroberfläche	21
2.15	Nanorohrbündel aus metallischen (dunkel) und halbleitenden (hell) Kohlenstoff-Nanoröhren	23
3.1	Verwendetes SWNT-Material	27
3.2	Thermische Desorptions (TD)-Spektren von gleichen Mengen Toluol auf einer zunehmend mit C_{60} bedeckten HOPG-Oberfläche	28
3.3	Leitfähigkeit eines SWNT-Films auf einer Saphirscheibe über der Filmstärke aufgetragen	29
3.4	Die UHV-Kammer mit Vorkammer und Transfersystem	30
3.5	Probenhalter für Desorptionsexperimente	31
3.6	Leitfähigkeitsprobenhalter	32
3.7	TD-Spektrum von H_2O auf SWNT-Film auf Saphirscheibe.	32
3.8	Aufbau zur LITD-Messung.	34
3.9	Abstandsserie zur Ermittlung des Zeitnullpunktes der TOF-Messungen von Xe von SWNT-Material	35

4.1	Potentialschema für haftenden und streuenden Pfad des gesamten auf die Probe gerichteten Gasflusses (f)	38
4.2	Zur Erklärung der Adsorptionsmessung	40
4.3	Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit r von Sauerstoff für HOPG und SWNT für verschiedene Temperaturen	42
4.4	Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von Xenon auf drei Oberflächen	44
4.5	Gefittete Bedeckungsabhängigkeiten von r	45
4.6	Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von NH_3	46
4.7	Temperaturabhängigkeit von r_0 für O_2 auf SWNT und HOPG	48
4.8	Haftwahrscheinlichkeit r_0 für Xenon auf SWNT und C_{60} -Film in Abhängigkeit der Proben temperatur	49
4.9	Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von NH_3 auf SWNT-Material	50
5.1	Dampfdruck-Kurve für N_2 mit Antoine-Fit	56
5.2	Berechnete Energiepotentialfläche für Xe auf einem SWNT-Bündel	58
5.3	Bedeckungsserien von Xe auf HOPG, SWNT und C_{60} -Film	59
5.4	Vergleich der TD-Spektren aus CDD-Modell mit Messung	61
5.5	Abgebrochenes und fortgesetztes TD-Experiment	62
5.6	Mögliche Adsorptionsplätze an einem Nanorohrbündel	62
5.7	Hohe Xe -Bedeckungen auf SWNT-Material	63
5.8	Eine TEM-Aufnahme, die eine einzelne <i>Peapod</i> zeigt	65
5.9	Bedeckungsserien von C_{60} von HOPG und SWNT	66
5.10	Zur Ermittlung der Lennard-Jones-Parameter	68
5.11	Potentielle Energie entlang den Flächen A, B und C einer dreidimensionalen (10,10)-Röhren-Konfiguration	69
5.12	Mögliche Pfade für die Einkapselung	70
5.13	TD-Spektren von Wasser auf Graphit, SWNT-Material und C_{60} -Film	72
5.14	Bedeckungsserien von Methanol von HOPG und SWNT-Material	74
5.15	Zur Wechselwirkung eines inerten und eines polaren Adsorbats mit einer funktionalisierten Graphit-Defektstelle	75
5.16	Hohe Bedeckungen von Methanol auf SWNT-Material	76
5.17	Bedeckungsreihe von NO_2 bzw. NO auf HOPG	79
5.18	Thermische Desorptions-Spektren von NO_2 bzw. NO auf SWNT	80
5.19	Veränderung in den Spektren	82
5.20	Gleichzeitig aufgenommene Massen bei einem TD-Experiment vom SWNT-Material	83

5.21	Veränderung des Physisorptionsmerkmals von NO und NO_2 während 10 Ar^+ -Bestrahlungs-Zyklen	85
5.22	Thermische Desorptions-Spektren von vier Massen zeitgleich aufgenommen vor und nach Ionenbehandlung	86
5.23	TD-Spektren aller untersuchten Moleküle auf HOPG, SWNT-Material und C_{60} -Film	89
5.24	Bindungsenergien in der 1. ML auf HOPG über statischen Polarisierbarkeiten dargestellt	94
5.25	Bindungsenergien E_B der Adsorbate auf SWNT-Material über der statischen Polarisierbarkeit	96
5.26	Bindungsenergien über statischen Polarisierbarkeiten für Gase von C_{60} -Filmen.	97
5.27	Verschiedene Benetzungsarten in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel.	98
5.28	Benetzungsplot für Graphit. Bindungsenergie der 1. ML ($E_{B1.ML}$) über der Bindungsenergie der Multilage ($E_{B2.ML}$).	100
5.29	Darstellung zum Benetzungsverhalten der SWNT- und der C_{60} -Oberfläche	100
6.1	Potentialenergiefläche für Xenon über eine SWNT-Bündeloberfläche mit und ohne vorherige Xe -Bedeckung	104
6.2	Konzentrationsprofil einer berechneten Xenonbedeckung	105
6.3	Pro Laserpuls desorbierte Gasmenge (<i>yield</i>) für gleiche Pulsanzahl bei veränderlicher Laserleistung	106
6.4	Flugzeitspektren (TOF) von Xe von HOPG und SWNT nach einem Laserpuls von 20 mW	107
6.5	Gezeigt ist Laseryield der ersten 10-1. Pulse auf SWNT-Material	109
6.6	Temperaturabhängige Änderung des Konzentrationsprofils C .	110
6.7	Der natürliche Logarithmus des normierten <i>yield</i> über der inversen Temperatur	111
7.1	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes	120
7.2	Temperaturabhängiger Widerstand des dickeren Films mit Gleichung (7.5) gefittet.	122
7.3	<i>Variable Range Hopping</i> (VRH) über Bündel-Bündel-Kontaktstellen	123
7.4	Temperaturabhängigkeit der Thermokraft S unseres dickeren Films	124
7.5	Elektrischer Widerstand des SWNT-Films bei O_2 -Dosierung .	127
7.6	Widerstand und Thermokraft des SWNT-Materials bei NO_2 -Dosierung	129

7.7	Widerstand und Thermokraft bei SF_6 -Dosierung	130
7.8	R und S während der Dosierung von C_6H_6	130
7.9	Widerstand und Thermokraft während des Dosierens von H_2O	131
7.10	Widerstand (links) und Thermokraft (rechts) beim Dosieren von CH_4O	132
7.11	Widerstand und Thermokraft bei Dosieren von NH_3	133
A.1	Ammoniak von HOPG und SWNT	142
A.2	Hohe Bedeckungen von Ammoniak auf SWNT	143
A.3	Benzol von HOPG, SWNT und C_{60} -Film	144
A.4	Chloroform von HOPG, SWNT und C_{60} -Film	145
A.5	Dichlorbenzol von HOPG, SWNT und C_{60} -Film	146
A.6	Dichlorethan von HOPG und SWNT	147
A.7	Dimethylformamid (DMF) von HOPG, SWNT und C_{60} -Film .	148
A.8	Ethanol von HOPG, SWNT und C_{60} -Film	149
A.9	Kohlendioxid von HOPG und SWNT	150
A.10	Kohlenmonoxid von HOPG und SWNT	151
A.11	Methan von HOPG und SWNT	152
A.12	Sauerstoff von HOPG und SWNT	153
A.13	Hohe Bedeckungen von molekularem Sauerstoff auf SWNT . .	154
A.14	Schwefelhexafluorid von HOPG und SWNT	155
A.15	Stickstoff von HOPG und SWNT	156
A.16	Toluol von HOPG, SWNT und C_{60} -Film	157

Tabellenverzeichnis

5.1	Parameter für die einzelnen Zyklen der Ar^+ -Bestrahlung . . .	84
5.2	TD-Spektren aller untersuchten Moleküle auf HOPG (links), SWNT-Material (mitte) und C_{60} -Film (rechts)	91
5.3	Heizraten β , Bindungsenergien E_B von verschiedenen Substra- ten und permanente Dipolmomente μ_0 sind für alle Adsorbate gezeigt	92
7.1	Stärke der Änderung der Leitfähigkeit und die Art ihrer Do- tierung (p oder n) aufgelistet	134

Abkürzungen

amu	atomic mass unit
(e–e)-Streuung	Elektron–Elektron-Streuung
(e–ph)-Streuung	Elektron–Phonon-Streuung
DFT	density functional theory
DIET	desorption induced by electronic transitions
DIMET	desorption induced by multiple electronic transitions
FET	Feldeffekt-Transistor
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite
LDA	local density approximation
LITD	laser-induced thermal desorption
ML	Monolage
n	negativ
p	positiv
PLV	pulsed laser vaporisation
PT	percolation threshold
QMS	quadrupol mass spectrometer
SWNT	single-wall carbon nanotube
STM	Raster-Tunnelmikroskopie
STS	Raster-Tunnelspektroskopie
TD	Thermische Desorption
TDS	Thermische Desorptions-Spektroskopie
UHV	Ultra-Hochvakuum
VRH	variable range hopping
VdW	Van der Waals
XPS	X-ray photoemission spectroscopy

