

# 1 Einleitung

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNT) bestehen im Prinzip nur aus zwei Oberflächen, die man sich anschaulich als Innen- und Außenseiten einer aufgerollten Graphitschicht vorstellen kann. Ausreichend starke Wechselwirkungen, die an diesen Oberflächen stattfinden, wie ggf. bei der Adsorption von Gasen, sollten deshalb die Eigenschaften des gesamten Materials (z.B. die elektrische Leitfähigkeit) stärker beeinflussen, als dies bei Volumenmaterialien mit dreidimensionaler Struktur der Fall ist. Diese potenzielle Empfindlichkeit auf Oberflächenprozesse kann bei der Untersuchung intrinsischer Nanorohr-Eigenschaften hinderlich sein, aber man kann sie sich auch konstruktiv, z.B. in der Anwendung als Gassensor [Kon00] zu Nutze machen. Beispielsweise ist es gelungen, aus halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren auf einer mikrostrukturierten Leiterplatte Feldeffekt-Transistoren (FET) herzustellen ([Tan98], [Mar98]). Für das Schaltverhalten solcher Nano-Bauteile, wie es der Nanorohr-FET (CNFET) ist, kann die hohe Empfindlichkeit auf Umgebungseinflüsse von Nachteil sein und zwingt, bei der Konstruktion dieser Bauteile besondere Vorkehrungen zum Schutz vor Umgebungsgasen zu treffen. Um den Gaseinfluss auf SWNT-Materialien unter Kontrolle zu bringen, ist es also zunächst notwendig, die Wechselwirkung einer SWNT mit verschiedenen Gasen zu verstehen, wobei die Stärke der Wechselwirkung ein wesentlicher Faktor ist. Es ist bekannt, dass die elektrische Leitfähigkeit in Materialien durch den Einfluss von Fremdatomen und die damit ggf. verbundene Festkörperdotierung verändert werden kann. Die Bindung eines Gases an eine Oberfläche kann prinzipiell auch zu einer Dotierung führen, wenn die Bindung stark genug ist. Alternativ kann es aufgrund der Adsorption zu zusätzlichen, vom Charakter der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat abhängigen, Streuprozessen führen, welche die Leitfähigkeit des SWNT-Materials ebenfalls beeinflussen können. Eine wichtige Frage ist daher, wie stark verschiedene Gase an die SWNT-Oberflächen binden und ob bei dieser Bindung ein Ladungstransfer stattfindet.

Zu den elementaren kinetischen Prozessen, die auf einer Oberfläche stattfinden, gehören die Adsorption, die Desorption und die Diffusion von Molekülen. Bei der Adsorption trifft ein Molekül auf eine Oberfläche auf und geht eine Bindung mit derselben ein. Je nach Charakter der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche (dem Substrat) und dem auftreffenden Molekül (dem Adsorbat) und der Beschaffenheit der Oberfläche kann das Molekül schwach gebunden (Physisorption) oder stark gebunden (Chemisorption) werden. Als

chemisorbiert wird ein Adsorbat bezeichnet, wenn es zum Ladungstransfer zwischen ihm und der Oberfläche kommt. Der Charakter der Bindung schlägt sich auch in der Adsorptionskinetik nieder. Wenn das Adsorbat die Oberfläche verlässt und die Bindung zwischen beiden gebrochen wird, bezeichnet man dies auch als Desorption. Auch in der Desorptionskinetik spiegeln sich die Stärke und die Art der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung wider. Diffusive Prozesse vom Adsorbat über die Oberfläche beeinflussen ebenfalls die Adsorptions- bzw. Desorptionskinetik und sollten daher beachtet werden. Änderungen von Substrateigenschaften wie z.B. der Oberflächenleitfähigkeit erwartet man in der Regel bei chemisorbierten Molekülen. Da bei physisorbierten Adsorbaten kein Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat stattfindet, erwartet man keine Beeinflussung der Leitfähigkeitseigenschaften. Der Einfluss von Inhomogenitäten macht sich in der Adsorptions- bzw. Desorptionskinetik bemerkbar. Für ein Verständnis der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat sind z.B. Messungen zur Adsorptions- bzw. Desorptionskinetik geeignet. Die zentralen Fragen, mit denen sich diese Arbeit im Folgenden beschäftigen soll, sind:

- Wie stark ist die Bindung zwischen verschiedenen Gasen und der SWNT-Oberfläche?
- Welchen Einfluss haben Inhomogenitäten auf die Wechselwirkung zwischen Gasen und der SWNT-Oberfläche?
- Welchen Einfluss hat die Adsorptionskinetik auf die Empfindlichkeit der SWNT-Oberfläche bezüglich der Adsorbate?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Adsorptionsmessungen und Thermische Desorptions (TD)-Messungen zur Kinetik der Wechselwirkung zwischen einer SWNT-Oberfläche und verschiedenen Gasen durchgeführt. Mit der aus diesen Messungen gewonnenen Information über die Stärke und die Art der Wechselwirkung der einzelnen Adsorbate wurden gezielt elektrische Transportmessungen mit einer Auswahl von Adsorbaten vorgenommen. Die Desorptionskinetik von Adsorbaten auf dem SWNT-Material ist stark von Diffusionsprozessen beeinflusst, welche mittels Laserinduzierter Thermischer Desorptionsspektroskopie (LITD) untersucht wurden. Modellrechnungen nach einem gekoppelten Desorptions-Diffusions-Modell (CDD-Modell) trugen entscheidend zum Verständnis dieser Messungen bei. Ferner erfolgte eine direkte Messung der elektrischen Leitfähigkeit des SWNT-Materials mit Hilfe von Transportmessungen (Widerstand und Thermokraft). Alle Experimente wurden in einer eigens dafür konstruierten Ultra-Hochvakuum (UHV)-Kammer durchgeführt. Dies gewährleistet

eine hohe Sensitivität der Transportmessungen und schließt störende Verunreinigungen aus.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Nach einer Vorstellung der grundlegenden Konzepte (Kapitel 2) und des experimentellen Aufbaus (Kapitel 3) wird zunächst die Adsorptionskinetik auf SWNT-Material und zum Vergleich auf einer Graphit- und einer  $C_{60}$ -Oberfläche in Kapitel 4 behandelt. Darin wird die Abhängigkeit des Haftverhaltens von Gasen von der Adsorbatbedeckung der Oberfläche und der Substrattemperatur behandelt. Im Kapitel 5 über Desorptionskinetik wird eine systematische Untersuchung 19 verschiedener Adsorbate vorgestellt. Die Wechselwirkung dieser Adsorbate mit den Oberflächen (HOPG, SWNT,  $C_{60}$ ) wird mit Hilfe von Van der Waals (VdW)-Potentialen diskutiert, wobei eine Unterscheidung zwischen polaren und nicht-polaren Molekülen vorgenommen wird. Die Einkapselung von  $C_{60}$ -Molekülen in das Innere von SWNT (sogenannte *Peapods*) wird mit Molekularmechanik-Rechnungen und Monte-Carlo-Trajektorien-Rechnungen auf der Grundlage von TD-Experimenten diskutiert. Die Reaktion von  $NO_2$  mit SWNT-Oberflächen und eine Analyse des Benetzungsverhaltens der untersuchten Adsorbate auf den drei Oberflächen sind weitere Teilabschnitte des Kapitels über Desorptionskinetik. In Kapitel 6 werden die LITD-Messungen behandelt. Die Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft folgen in Kapitel 7. Nachdem die wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst wurden und ein Ausblick auf fortführende Untersuchungen gegeben wurde, werden im Anhang Bedeckungsreihen aller nicht explizit behandelten Adsorbate auf den drei Oberflächen aufgelistet.

