

2 Konzepte

Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses einer einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT) ist es bei diesem Material möglich, dass Prozesse, die an der Oberfläche stattfinden, Einfluss auf die Eigenschaften der gesamten Struktur haben. Bei dreidimensionalen, kristallinen Materialien hat im Gegensatz dazu eine starke Bindung von Gasen auf deren Oberfläche keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit im Inneren (*bulk*) des Materials. Kürzlich durchgeführte Experimente haben ergeben, dass SWNTs extrem empfindlich auf die sie umgebenden Gase reagieren [Kon00], [Col00]. Für eine solche Empfindlichkeit sollte man zunächst eine starke Wechselwirkung (Chemisorption) dieser Gase mit der SWNT vermuten. Auf der anderen Seite ist für Graphit bekannt, dass es sich gegenüber einer Vielzahl von Gasen inert verhält. Die SWNT ist, wie wir sehen werden, eine der einzelnen Graphitschicht sehr verwandte Struktur. Der Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit ist daher, zunächst die Stärke der Bindung zwischen SWNTs und einer Reihe von Gasen zu untersuchen. Diese Bindungsstärke lässt sich mit Messungen der Ad- und Desorptionskinetik bestimmen. Auch eventuell ablaufende Prozesse wie Dissoziation eines Gases auf der Oberfläche können über die Kinetik der Ad- und Desorption charakterisiert werden. Die Reaktionskinetik der Gaswechselwirkung mit dem hier verwendeten SWNT-Material (bestehend aus ungeordneten SWNT-Bündeln, siehe Abbildung 3.1) wird wegen der Porosität des Materials stark durch Diffusionsprozesse beeinflusst. Die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern durch Adsorbate kann über verschiedene Mechanismen ablaufen, die am Ende dieses Kapitels dargestellt werden.

2.1 Kohlenstoff-Nanoröhren

1991 wurden Kohlenstoff-Nanoröhren von Iijima [Iji91] entdeckt. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, als eine eindimensionale Kohlenstoffstruktur, schließen strukturell die Lücke zwischen den nulldimensionalen C_{60} -Molekülen und der zweidimensionalen einzelnen Graphitschicht. Die Strukturen sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Kohlenstoff-Nanoröhren können als aufgerollte Graphitschichten betrachtet werden. Es sind einwandige, aus einer einzigen Graphitschicht aufgebaute, und mehrwandige, aus mehreren Graphitschichten aufgebaute Nanoröhren bekannt [Sai98]. Die einwandigen Nanoröhren, die hier benutzt werden, haben typischerweise einen Durchmesser von 1 *nm*

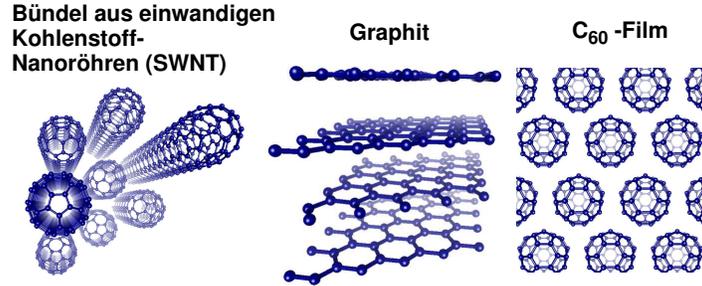


Abbildung 2.1: Die drei Kohlenstoff-Strukturen, an denen Untersuchungen durchgeführt wurden.

und eine Länge von einigen μm . Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren weisen ein extrem großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf. Einzigartige mechanische, optische und elektronische Eigenschaften machen Kohlenstoff-Nanoröhren zu einem Forschungsobjekt mit einer Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten [Bau02]. Da die Eigenschaften der Kohlenstoff-Nanoröhren eng mit denen von Graphit verknüpft sind, zunächst einige Worte zum Graphit.

Der dreidimensionale Graphitkristall besteht aus schichtartig angeordneten hexagonalen Kohlenstofflagen. Innerhalb einer Graphitschicht sind die Kohlenstoffatome (C -Atome) kovalent, sp^2 hybridisiert, gebunden. Der Abstand zwischen ihnen beträgt 1.42 \AA . Die Bindungen zwischen einzelnen Graphitschichten im dreidimensionalen Graphit ist Van der Waals (VdW)-artig, und der Schichtabstand beträgt 3.35 \AA . Kürzlich konnte die VdW-Bindungsenergie zwischen zwei Graphitschichten (aus Messungen durch Thermische Desorptions (TD)-Experimente mit polyaromatischen Kohlenwasserstoffen) zu 52 meV pro Atom ermittelt werden [Zac03]. Die hexagonale Struktur des Graphit-Kristalls ist auch beim reziproken Gitter wiederzufinden, wie in Abbildung 2.2 rechts zu sehen ist. Die Ladungsträgerkonzentration in Graphit ist mit $n = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ klein im Vergleich zu Metallen ($n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) [Ash01]. Die Darstellung der mit der Näherung der stark gebundenen Elektronen (*tight binding*) [Sai98] berechneten π -Bänder der 1. Brillouin-Zone für eine einzelne Graphitschicht, die sich aus der kovalenten Bindung der senkrecht zur Graphitschicht stehenden Kohlenstoff $2p_z$ -Orbitale ergeben, ist in Abbildung 2.2 zu sehen. π ist das bindende und π^* das anti-bindende Band. Die Hochsymmetriepunkte der 1. Brillouin-Zone sind Γ (das Zentrum der Zone), M (die Mittelpunkte der Kanten des Hexagons) und K (die Ecken des Hexagons). Lediglich die K -Punkte bilden die Fermi-Fläche. Die einzelne Graphitschicht wird als Halbleiter ohne Bandlücke bzw. Halbmetall bezeichnet, da die Zustandsdichte am Fermi-Niveau Null ist. σ -Bänder treten erst

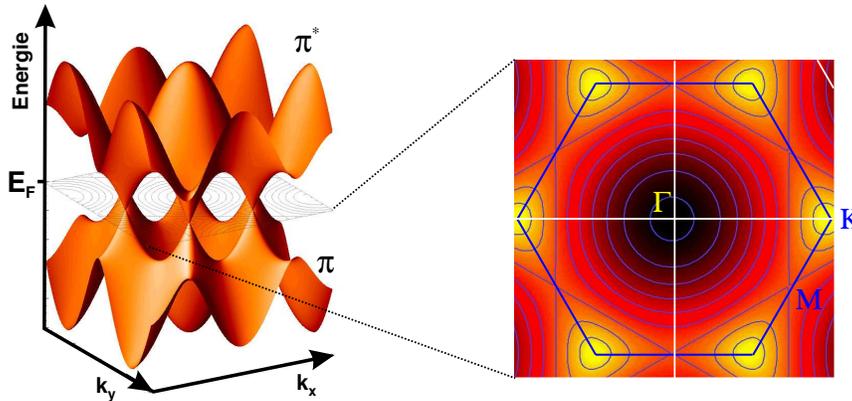


Abbildung 2.2: Die dreidimensionale Bandstruktur des Valenz- (π) und Leitungsbandes (π^*) von zweidimensionalem Graphit ist links zu sehen. Rechts ist der Schnitt durch diese Bandstruktur am Fermi-Niveau für die 1. Brillouin-Zone gezeigt.

außerhalb eines Bereiches von $\pm 3 \text{ eV}$ um das Fermi-Niveau auf und sind in der abgebildeten Bandstruktur nicht gezeigt. Die delokalisierten π -Elektronen sind für die elektrischen Eigenschaften des Graphits ausschlaggebend.

Im Folgenden wird die elektronische Struktur von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNT), aus der sich die elektronischen Eigenschaften ableiten lassen, vorgestellt. Die elektronische Bandstruktur einer einzelnen Graphitschicht, die in Abbildung 2.2 zu sehen war, bildet den Ausgangspunkt. Man kann gedanklich, wie schon erwähnt, eine einwandige Nanoröhre durch das Aufrollen einer Graphitschicht erzeugen. Der Winkel der Rollrichtung bezüglich der Richtung des Graphitgitters (durch den chiralen Vektor C_h quantifiziert) und der Durchmesser d_t der entstehenden Röhre entscheiden über deren elektronische und damit elektrische Eigenschaften. Durch periodische Randbedingungen, die durch das Aufrollen hervorgerufen werden, werden die elektronischen Zustände quer zur Nanorohr-Achse quantisiert. Das heißt, nur bestimmte elektronische Zustände sind erlaubt. Kreuzen die erlaubten Zustände die K -Punkte in der Graphit-Brillouin-Zone 2.2, ergibt sich eine metallische Nanoröhre, wenn nicht, liegt eine halbleitende Nanoröhre mit Bandlücke vor. Die Größe der Bandlücke ist näherungsweise: $E_{gap} = \frac{4\hbar v_F}{3d_t}$ [Sai98], wobei v_F die Fermi-Geschwindigkeit und d_t der Durchmesser der Nanoröhre ist. E_{gap} beträgt bei einem Durchmesser von 1 nm etwa 1 eV . Durch Raster-Tunnelmikroskopie (STM) bzw. Raster-Tunnelspektroskopie (STS) [Odo00] konnte die atomare Struktur von verschiedenen Arten von Nanoröhren und die entsprechende elektronische Struktur aufgelöst werden.

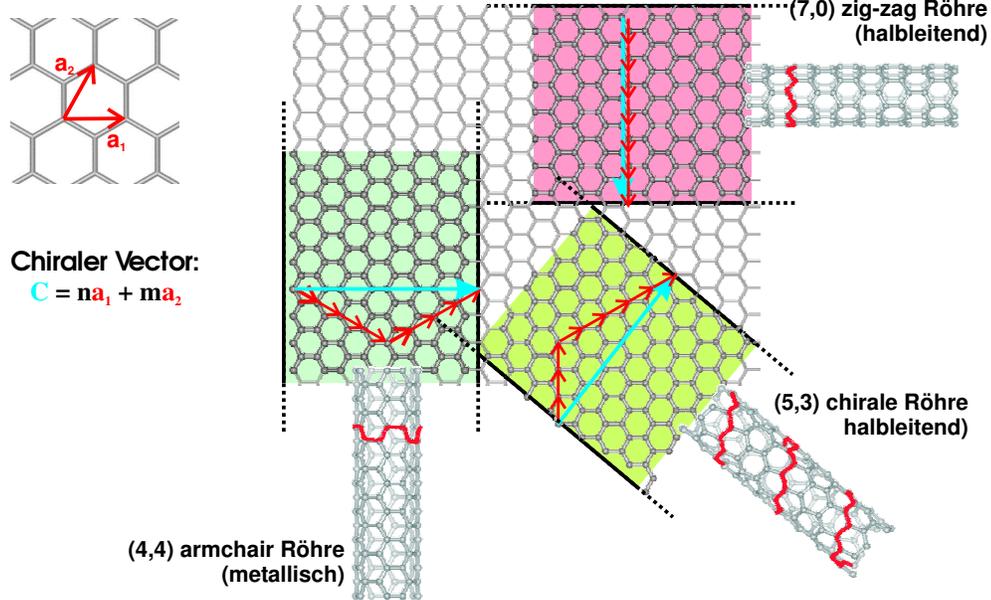


Abbildung 2.3: Verschiedene Möglichkeiten, eine Graphitschicht aufzurollen, und die dabei entstehenden Nanoröhren.

Systematisch kann man das Auftreten von metallischen und halbleitenden Röhren mit dem Chiralitätsvektor C_h beschreiben:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m), \quad (2.1)$$

a_1 und a_2 sind die Einheitsvektoren des Graphitgitters und in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Typischerweise werden die Nanoröhren nach ihren (n, m) -Tupeln klassifiziert. Der Durchmesser der Nanoröhren d_t ergibt sich nach

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi}. \quad (2.2)$$

Ein Drittel aller theoretisch möglichen Nanoröhren sind metallisch, zwei Drittel sind halbleitend. Die Bedingung für eine metallische Röhre lautet:

$$n - m = 3j, \quad (2.3)$$

wobei ($j \in \mathbb{N}$) gilt. Im Speziellen sind alle Röhren mit $n=m$ metallisch. Aus optischer Absorptions-(UV-VIS-NIR)-Spektroskopie ([Hag03], [Oco02]) und Raman-Messungen versucht man, die tatsächliche Durchmesser- und Chiralitätsverteilung in durch verschiedene Methoden hergestellten Kohlenstoff-Nanorohrproben zu bestimmen. Eine ausführliche Einführung in die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren ist in [Dre01] bzw. [Sai98] zu finden.

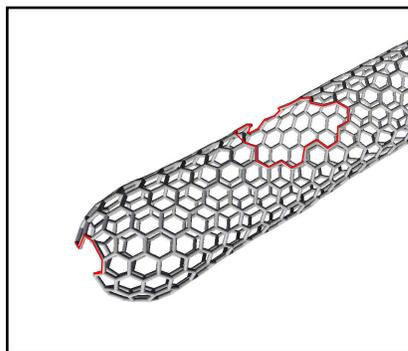


Abbildung 2.4: Defektstellen in Seitenwand und Kappe der SWNT-Struktur.

2.1.1 Inhomogenitäten im SWNT-Material

Die Inhomogenitäten im SWNT-Material können für die Wechselwirkung von Gasen mit SWNT-Material entscheidend sein. Die verschiedenen Arten von Inhomogenitäten, die im SWNT-Material auftreten können, sollen deshalb hier genannt werden. Die, wie wir im Folgenden sehen werden, wichtigste Art von Inhomogenitäten sind Defektstellen im Kohlenstoffgitter der SWNT. Dies können Fehlstellen, wie sie in Abbildung 2.4 gezeigt sind, sein. Aufgrund dieser Defekte ist die kovalente Bindung der umliegenden C -Atome an das Gitter geschwächt, woraufhin diese eher eine Bindung mit Adsorbaten eingehen. Solche Defekte können während der SWNT-Synthese oder nachträglich durch Einfluss von oxidativen Substanzen erzeugt werden. An den Defektstellen können funktionale Gruppen ($COOH$, COR) kovalent gebunden sein. Diese Defektstellen sind für die Wechselwirkung von polaren Adsorbaten mit dem SWNT-Material entscheidend (siehe Abschnitt 5.2.3). Die Oxidationsreaktion von SWNT-Material durch NO_2 findet vermutlich von solchen Defektstellen ausgehend statt (siehe Abschnitt 5.3).

Eine andere Art von Inhomogenitäten sind Verunreinigungen, die im SWNT-Material, auch nach dessen Aufreinigung, enthalten sind. Das sind amorpher Kohlenstoff (ungefähr 9 %) und Reste des Katalysatormaterials von der SWNT-Katalyse (Nickel und Kobalt, ungefähr 1 %).

Eine für das SWNT-Material zusätzlich auftretende Inhomogenität ist in der Verteilung der Durchmesser der in dem Material enthaltenen verschiedenen Nanoröhren begründet. Diese Durchmesser-Verteilung hat eine Verteilung der statischen Polarisierbarkeiten α_0 zur Folge [Ben94]. Die verschiedenen Nanoröhren haben nach der aus DFT-Rechnungen empirisch gewonnenen

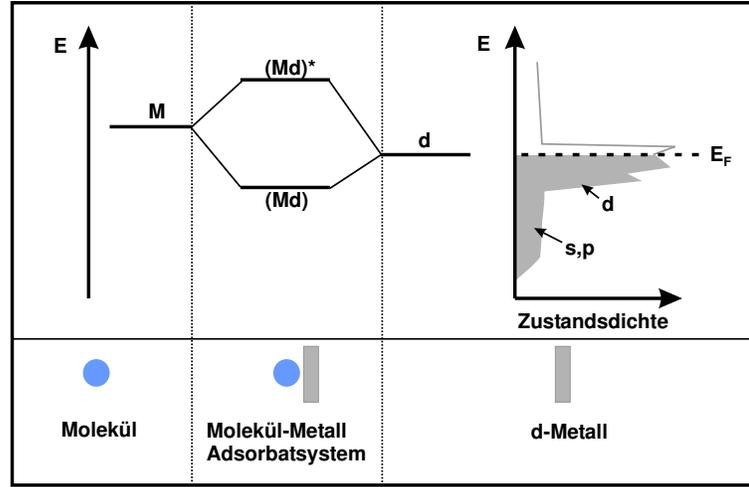


Abbildung 2.5: Ausbildung von antibindendem (Md^*) und bindendem (Md) Elektronenzustand durch Chemisorption von Molekül mit Metall mit teilweise gefülltem d-Band.

Formel 2.4 gewonnen werden [Ben94]:

$$\alpha_{0zz} \propto \frac{R}{E_{gap}^2}, \quad (2.4)$$

wobei α_{0zz} die statische Polarisierbarkeit pro Längeneinheit in Richtung der Nanorohr-Achse, R der Radius der Nanoröhre und E_g deren Energie-Bandlücke. Metallische Nanoröhren sollten, aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration, ein wesentlich größeres α_0 als halbleitende Nanoröhren haben. Die Auswirkungen dieser Inhomogenität auf die Bindungsenergien E_B sind jedoch vermutlich zu gering, als gemessen werden zu können.

2.2 Adsorptions- und Desorptionskinetik

Moleküle, die auf eine Oberfläche treffen, können unterschiedlich stark gebunden werden. Die Stärke der Bindung hängt zum einen von der elektronischen Struktur der Festkörperoberfläche und zum anderen von der Reaktivität des Moleküls ab. Man unterteilt die Bindungsarten an Oberflächen in Chemisorption und Physisorption. Eine Chemisorption ist als eine starke Bindung mit Ladungsaustausch zwischen dem Molekül und der Oberfläche definiert (kovalente Bindung). Ein Energiediagramm zur Chemisorption ist in Abbildung 2.5 am Beispiel eines Moleküls auf einer Metalloberfläche dargestellt. Der Ladungsaustausch kann auch als Dotierung bezeichnet werden.

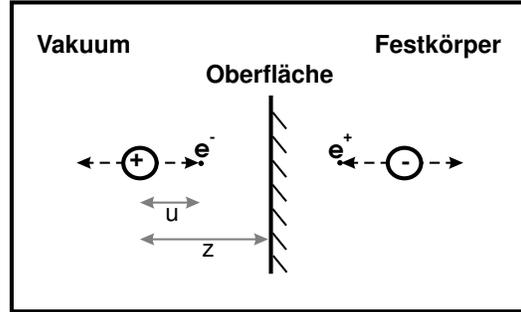


Abbildung 2.6: Aufgrund der Bewegung der Valenzelektronen gegenüber den Atomrümpfen kommt es zur Ausbildung einer leichten Ladungsverteilung (Verschiebung des positiven und negativen Ladungsschwerpunktes um u) innerhalb des Moleküls, welche in der Oberfläche durch eine entsprechend gespiegelte Anordnung abgebildet wird. Daraufhin bindet das Molekül an die Oberfläche aufgrund von C_{dis} .

Je nach Richtung der effektiven Ladungswanderung kann das Molekül die Oberfläche p- (Molekül ist Elektronen-Akzeptor) bzw. n-dotieren (Molekül ist Elektronen-Donator). Bei der Chemisorption kann es zur Dissoziation des Adsorbates kommen.

Die Physisorption ist eine schwache Bindung, die ohne Ladungstransfer zustande kommt und durch leichte Umordnung in der elektronischen Struktur des Moleküls bzw. der Oberfläche verursacht wird (Van der Waals (VdW)-Wechselwirkung). In Abbildung 2.6 ist das Prinzip der VdW-Wechselwirkung eines Moleküls mit einer Oberfläche durch die Erzeugung einer Bildladung in der Oberfläche dargestellt. Zusammenfassend kann man die verschiedenen Komponenten der VdW-Wechselwirkung schreiben als [Isr92]:

$$V_{VdW} \propto -(C_{ind} + C_{disp} + C_{orient}), \quad (2.5)$$

wobei C_{ind} durch Wechselwirkung eines permanenten Dipols mit einem durch ihn induzierten Dipol, C_{disp} , durch Wechselwirkung von sich gegenseitig (aufgrund von Fluktuation in der Elektronenkonfiguration) induzierten Dipolen und C_{orient} durch Orientierungswechselwirkung zweier permanenter Dipole hervorgerufen wird.

Die Kinetik verschiedener Oberflächenprozesse (Adsorption, Desorption) ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Als Adsorption wird das Haften auf der Oberfläche bezeichnet, welches links in der Abbildung gezeigt ist. Nach einer bestimmten Verweilzeit:

$$t_{res} = \nu \exp\left(\frac{-E_B}{k_B T}\right)^{-1}, \quad (2.6)$$

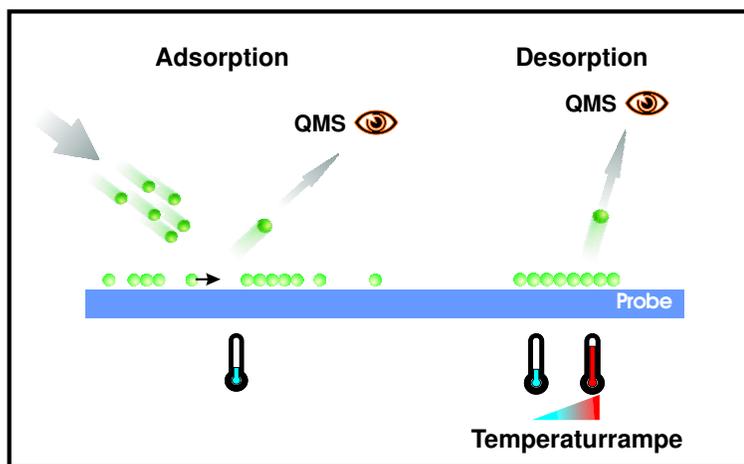


Abbildung 2.7: Adsorption bei tiefen Temperaturen auf der Oberfläche. Desorption von der Oberfläche während linearer Erhöhung der Proben­temperatur. Die desorbierenden Moleküle werden mit dem Massenspektrometer (QMS) detektiert.

die von der Proben­temperatur T , der Bindungsenergie E_B und dem Frequenzfaktor ν abhängt, desorbiert das Molekül von der Oberfläche (rechts in Abbildung 2.7).

Adsorption: Die Adsorption kann entsprechend der Stärke der Wechselwirkung nach einer zunächst physisorbierten Phase (Precursor) in eine Chemisorption übergehen oder physisorbiert bleiben. Ein entsprechendes Potentialdiagramm ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die angegebenen Energien sind die Bindungsenergie des Moleküls auf der Oberfläche E_B , die Aktivierungsenergie für die Chemisorption E_A . Die Summe aus beiden ergibt die Desorptionsenergie E_D aus dem chemisorbierten Zustand. Entsprechend der Höhe von E_A ist die Chemisorption ein aktivierter Prozess oder nicht. Für die Desorption aus einem physisorbierten Zustand gilt: $E_D = E_B$. Wir werden in der vorliegenden Arbeit immer die Bindungsenergie E_B angeben, da die Gase, die hier vermessen wurden, typischerweise auf Graphit und SWNT-Material physisorbiert sind.

In Abhängigkeit von der relativen Bindungsenergie der Adsorbatmoleküle untereinander und der Bindungsenergie der Moleküle zur Oberfläche kann es verschiedene Mechanismen für die Bildung eines Adsorbatkristalls auf der Oberfläche geben. Das sind:

- Das Frank-van der Merwe-Wachstum (oder Lagenwachstum, siehe Abbildung 2.9 a), wobei jede Adsorbatlage vervollständigt wird, bevor die nächste Schicht aufwächst. Die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat ist höher als die zwischen den Adsorbatteilchen (vollständiges

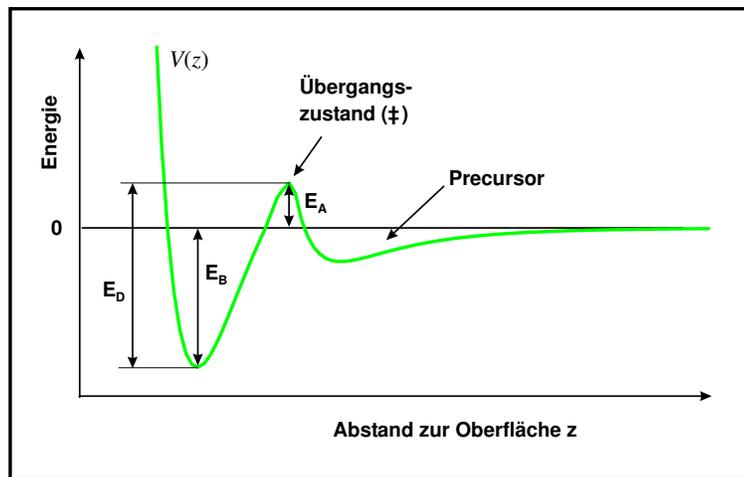


Abbildung 2.8: Wechselwirkungspotential $V(z)$ für aktivierte Chemisorption mit physisorbiertem Precursor-Zustand.

Benetzen). Der Einfluss der Oberfläche auf die Bindungsenergie setzt sich noch über einige Adsorbatlagen fort, so dass die tieferen Lagen immer etwas stärker gebunden sind als die höheren Lagen.

- Das Stranski-Krastanov-Wachstum (siehe Abbildung 2.9 b), wobei nur die 1. Adsorbatlage geschlossen wird. Die weiteren Lagen bilden Inseln. Für die 1. Monolage (1. ML) ist die Bindung zum Adsorbat wieder stärker als die zwischen Adsorbaten. Nach Vervollständigung der 1. ML sind diese Bindungen mindestens gleich stark. Es kommt zur Inselbildung auf der vollständigen 1. ML.
- Und das Volmer-Weber-Wachstum (siehe Abbildung 2.9 c), wobei das dreidimensionale Wachstum beginnt, bevor die 1. ML geschlossen ist. Eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen im Vergleich zur Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ist die Ursache für dieses Wachstum.

Ein Oberflächenphänomen, welches mit diesen Wachstumsmoden zu tun hat, ist das Benetzen von Oberflächen durch Adsorbate. Wir werden das Benetzen der untersuchten Kohlenstoff-Oberflächen in Abschnitt 5.5 besprechen. Messungen zur Adsorptionskinetik, d.h., Messungen des sogenannten Haftkoeffizienten s , werden in Abschnitt 4 behandelt.

Desorption: Die in dieser Arbeit untersuchte Desorption ist die Thermische Desorption (TD). Dabei handelt es sich um einen phononisch vermittelten Prozess, den man sich anschaulich als das Herausstoßen des Ad-

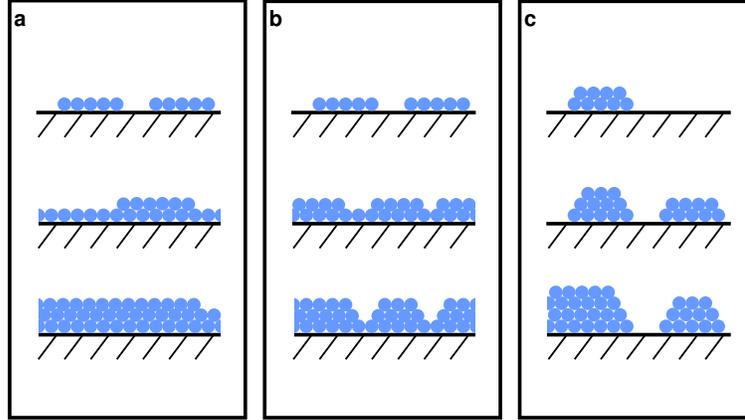


Abbildung 2.9: (a) Lagenwachstum, (b) Stranski-Krastasnov-Wachstum, (c) Volmer-Weber-Wachstum für verschiedene Bedeckungen θ .

sorbats aus der Potentialmulde (siehe Abbildung 2.8) durch thermisch angeregte Phononen vorstellen kann. Die Bindungsenergien E_B wurden mit der Thermischen-Desorptions-Spektroskopie (TDS) ermittelt.

Thermische-Desorptions-Spektroskopie: Die zeitliche Änderung der Adsorbatbedeckung Θ der Oberfläche, während des zeitlich linearen Hochheizens der Probe, wie in Abbildung 2.7 (rechts) dargestellt, wird im einfachsten Fall durch eine Ratengleichung des Arrhenius-Typs beschrieben:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu\Theta^n \exp\left(\frac{-E_B}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

wobei ν der Frequenzfaktor ist, n die Desorptionsordnung, E_B die Bindungsenergie, die sich i. Allg. zu $E_B = E_D - E_A$ berechnet (siehe Abbildung 2.8), k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. ν , E_B und n sind die kinetischen Parameter der Desorptions-Reaktion, die es zu bestimmen gilt. Die Berechnung des Frequenzfaktors und damit der Bindungsenergie wird im Abschnitt 5.1 erfolgen. Hier nun einige Worte zur Desorptionsordnung, in welcher die Bedeckungsabhängigkeit der Reaktion zum Ausdruck kommt.

Typische Desorptionsspektren von Graphit (HOPG) sind in Abbildung 2.10 zu sehen. Für beide Bedeckungsserien ist der Beitrag der 1. Monolage (1. ML) zum Spektrum deutlich von dem Beitrag höherer Bedeckungen (Multilagen) zu unterscheiden. Man kann im Vergleich der beiden gezeigten Bedeckungsserien für Chloroform und Benzol den Unterschied in der Desorptionsordnung n erkennen. Während Chloroform ein Desorptionsverhalten 0. Ordnung zeigt, mit der typischen exponentiell ansteigenden und der steil abfallenden Flanke, zeigt Benzol eine Desorptionskinetik 1. Ordnung mit fast

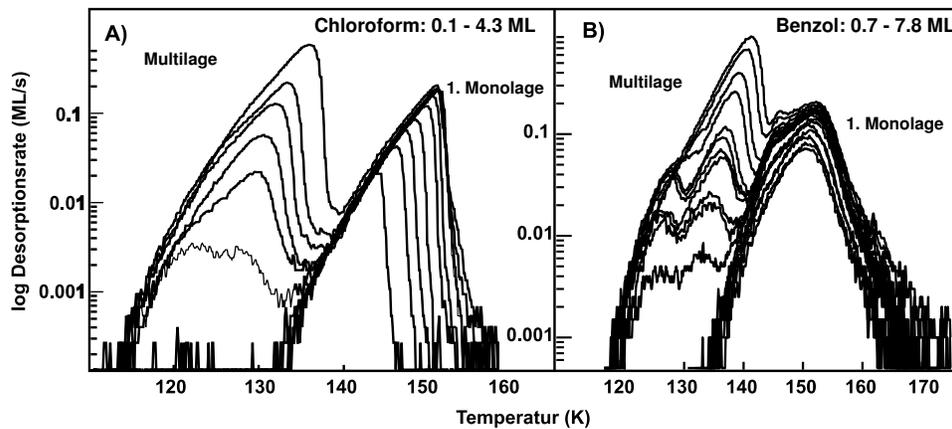


Abbildung 2.10: Bedeckungsserie: Thermische Desorptionsspektren von verschiedenen Bedeckungen von A) Chloroform und B) Benzol auf Graphit.

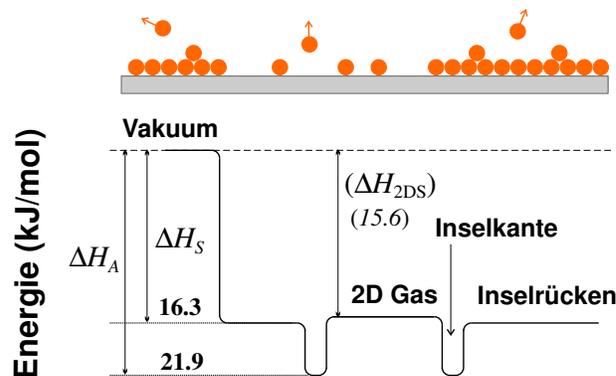


Abbildung 2.11: Desorption 0. Ordnung von Xenon-Multilagen auf Graphit; Bindungsenergie für verschiedene Oberflächenphasen.

symmetrischen Desorptionsmerkmalen ohne starke Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsmaxima im Merkmal der 1. ML. Für die Zuordnung von mikroskopisch auf der Oberfläche ablaufenden Prozessen und der dazugehörigen Adsorbatstruktur zur jeweiligen Desorptionsordnung gibt es eine Vielzahl von Modellen, die für Einkristalloberflächen z.B. in [Sch91] zusammengefasst sind. Die Zuordnung ist meist nicht eindeutig. Zum Beispiel wird die 0. Ordnung Desorption häufig damit erklärt, dass die Oberflächenkonzentration der Adsorbate keinen Einfluss auf den Desorptionsprozess hat [Chr91]. Typischerweise wird ein Lagenwachstum (Abbildung 2.9) mit Desorption 0. Ordnung assoziiert. Eine Erklärung für die Desorption 0. Ordnung aus *Xe*-Multilagen von Graphit, die auch zum Desorptionsmerkmal der 1. ML beitragen, konnte mit dem Modell des sogenannten Phasengleichgewichts gefunden werden.

Unterschiedliche Phasen (zweidimensionale Gasphase von auf der Oberfläche frei beweglichen Adsorbatmolekülen, kondensierte Inseln, Multilagenbedeckungen von Inseln), wie in Abbildung 2.11 gezeigt, dampfen mit unterschiedlichen flächenbezogenen Desorptionsraten ab, die sich untereinander im Gleichgewicht befinden [Ven76]. Zum Beispiel, die Desorption 0. Ordnung von Xenon von Graphit ist mit dem Gleichgewicht zwischen einer geringen Konzentration von Gasmolekülen in der 2. Adsorbatmonolage C_2 mit einer hohen Desorptionswahrscheinlichkeit W_2 aufgrund der geringeren Bindungsenergie und einer hohen Konzentration von Gasmolekülen in der 1. Adsorbatmonolage C_1 mit einer geringen Desorptionswahrscheinlichkeit W_1 auch ohne Lagenwachstum (siehe Abbildung 2.9 a) erklärbar ($C_1W_1 = C_2W_2$).

Merkmale 1. Ordnung sind typisch für molekulare Desorption. Der ratenlimitierende Schritt ist dabei das Aufbrechen der Adsorbat-Substrat-Bindung. Die meisten gemessenen TD-Spektren sind 1. Ordnung. Gebrochenrationale Desorptionsordnungen sind auch möglich, z.B. $n = 1/2$ für die Desorption von Inselrändern. Merkmale 2. Desorptionsordnung sind symmetrisch um das Temperaturmaximum und sind typisch für assoziative Desorption von zuvor bei der Adsorption dissoziierten Molekülen. Die Gestalt der gemessenen Spektren von Graphit liegt zwischen denen der 0. und 1. Ordnung. Die Desorptionsordnung für die Desorption vom SWNT-Material ist nicht ohne weiteres aus den TD-Spektren möglich, da die TD-Spektren durch diffusive Prozesse (siehe Abschnitt 2.2.1) verbreitert sind. Wegen der symmetrischen Gestalt der TD-Spektren vom SWNT-Material (siehe z.B. Abbildung 5.3) könnte man Desorption 1. Ordnung für alle Adsorbate vom SWNT-Material angeben. Mit dem Argument der Desorption aus dem Phasengleichgewicht werden wir jedoch annehmen, dass die Desorptionsordnung gleich der von Graphitmaterial ist. Wir werden die Adsorbatstrukturbildung im Rahmen des Benetzungsverhaltens in Kapitel 5.4 diskutieren.

Das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption bei konstanter Temperatur wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Für nicht-dissoziative Adsorption lautet die Formel für die sogenannte Langmuir-Isotherme:

$$p = \frac{\Theta}{b(1 - \Theta)}, \quad (2.8)$$

wobei p der Partialdruck des adsorbierenden bzw. desorbierenden Gases, Θ die Oberflächenbedeckung durch das Adsorbat und b eine Konstante ist. Durch Messung solcher Adsorptionsisothermen sind Informationen über die Stärke und Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat möglich. Messungen dieser Art wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Mehr Details zu dieser Methode sind in [Chr91] zu finden.

Messungen an SWNT-Materialien wurden von Fujiwara et al. [Fuj01] und Talapatra et al. [Tal01] durchgeführt.

2.2.1 Diffusion: CDD-Modell

Bei porösen Materialien, wie dem in dieser Arbeit verwendeten Nanorohrmaterial, kann ein auf die Probe dosiertes Gas in die Poren diffundieren. Das heißt, das neben den temperaturabhängigen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an den Oberflächen zusätzlicher temperaturabhängiger Massentransport durch das Material auftritt, der sich in den Thermischen Desorptions-Spektren (TD-Spektren) bemerkbar machen sollte. Aus diesem Grund wurde ein gekoppeltes Desorptions-Diffusions-Modell (CDD-Modell) entwickelt. Grundlegend treten drei unterschiedliche Prozesse auf, die in Abbildung 2.12 dargestellt sind: zweidimensionale Oberflächendiffusion über innere und äußere SWNT-Bündeloberflächen, Gasphasendiffusion durch die dreidimensionalen inneren Volumina und Desorption von der äußeren Oberfläche. Die

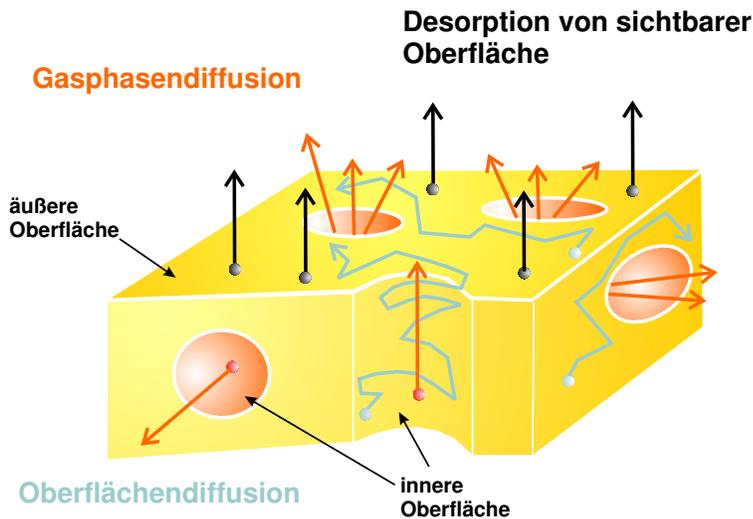


Abbildung 2.12: Käsemodell zur Veranschaulichung von Oberflächendiffusion, Gasphasendiffusion und Desorption.

inneren Volumina beinhalten nicht das Innere der Nanoröhren selbst, da in den für unsere Experimente benutzten Proben die Mehrheit der Nanoröhren verschlossen (siehe Abschnitt 5.2.1) und somit für Gas nicht zugänglich sind. Die Diffusion von einer adsorbierten Spezies wird im weiteren als Oberflächendiffusion bezeichnet, gleich, ob die SWNT-Bündeloberflächen tatsächlich an der äußeren Oberfläche der Gesamtprobe oder im Inneren dieser Probe

liegen. Die Diffusion des Gases, die durch die Poren des SWNT-Materials stattfindet, wird als Gasphasendiffusion bezeichnet. Formal beschreibt man die Diffusion im eindimensionalen Fall durch die zeitliche Änderung der Konzentration $C(z)$:

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial C(z)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} j(z), \quad (2.9)$$

wobei $j(z)$ der Gesamtfluss bei z ist. Die z -Richtung ist senkrecht zur äußeren Oberfläche, und die Gesamtkonzentration $C(z)$ setzt sich aus der Gasphasenkonzentration C_g und der Oberflächenkonzentration C_o zusammen: $C(z) = C_g(z) + C_o(z)$. Ausgeschrieben lautet die Gleichung (2.9) also:

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_g \frac{\partial C_g(z)}{\partial z} + D_o \frac{\partial C_o(z)}{\partial z} \right), \quad (2.10)$$

wobei D_g und D_o die Gasphasen- bzw. Oberflächen-Diffusionskonstanten sind. D_o kann in Arrhenius-Form geschrieben werden: $D_o = D_0 \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right)$, wobei E_m die zur Diffusion nötige Aktivierungsenergie darstellt und D_0 der präexponentielle Faktor ist. Die Gasphasendiffusionskonstante ist gegeben durch: $D_g = \lambda v/3$ mit mittlerer Geschwindigkeit $v = (8k_B T/\pi m)^{1/2}$ und mittlerer freier Weglänge λ der Gasteilchen.

Die zeitliche Änderung von $C_g(z)$ und $C_o(z)$ kann mit Hilfe der Langmuir-Kinetik beschrieben werden [Lan18]. Die temperatur- und druckabhängige Bedeckung der inneren Probenoberflächen $\Theta_i(p, T)$ ist nach Gl. (2.8):

$$\Theta_i(p, T) = \frac{bp}{1 + bp}, \quad (2.11)$$

mit

$$b = \frac{\sigma}{\nu \sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

σ ist die bedeckte Oberfläche und m die Adsorbatmasse. Für ausreichend geringe Bedeckungen $bp \ll 1$ kann man vereinfachen zu $\Theta_i(p, T) \sim bp$. Die Oberflächenkonzentration ergibt sich aus der Bedeckung in z -Richtung $\Theta_i(z)$ und der effektiv bedeckten Oberfläche A_o/σ normiert mit der Avogadro-Zahl N_A :

$$C_o(z) = \frac{\Theta_i(z)}{N_A \sigma} A_o. \quad (2.13)$$

A_o ist die spezifische Oberfläche pro Volumen. Mit Hilfe der idealen Gasgleichung erhält man die Gasphasenkonzentration in den Poren (innere freie Volumina V_0) der Probe wiederum normiert auf (mol/m^{-3}):

$$C_g(z) = \frac{p(z)}{N_A k_B T} f. \quad (2.14)$$

f ist der Anteil der inneren freien Volumina am Gesamtvolumen: $\frac{V_0}{V} = f$.
Durch Definition von

$$h(T) := \left(1 + \frac{k_B T b A_o}{f \sigma}\right)^{-1} \quad (2.15)$$

kann man Gl. (2.10) auch schreiben als:

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = (D_g h(T) + D_o (1 - h(T))) \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2}. \quad (2.16)$$

Numerisches Lösen von Gl. (2.16) für die beiden Diffusionsprozesse ergibt unter Einbeziehen der Arrhenius-Gleichung (2.7) für die Desorption eine Simulation der TD-Spektren, welche in Abbildung 2.13 für das inerte Gas Xenon von Graphit gezeigt ist. Der für die Berechnungen benutzte Gesamt-

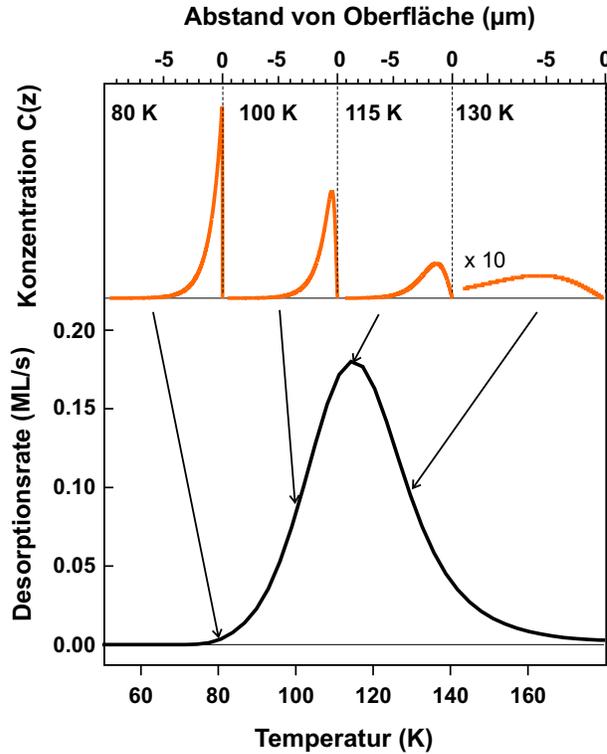


Abbildung 2.13: Zeitliche Entwicklung des Gesamtkonzentrationsprofils $C(z)$ (oben) und berechnetes TD-Spektrums von Xenon auf Graphit (unten).

Teilchenfluss $j(0)$ von der äußeren Probenoberfläche ($z = 0$) ist:

$$j(0) = \frac{\tilde{f}}{N_A \sigma} \frac{d\Theta(0)}{dt} + D_g \frac{\partial C_g(z)}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (2.17)$$

Im oberen Teil der Abbildung 2.13 ist die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsprofils C zu sehen. Unterhalb von 115 K nimmt das Konzentrationsprofil an der äußeren Oberfläche ab. Bei Temperaturen über 115 K ist eine deutliche Verbreiterung des Profils zu erkennen, d.h., Diffusion in die poröse Probe hinein findet statt.

2.3 Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften

Die spezifische Leitfähigkeit σ eines Materials wird durch die Anzahl der Ladungsträger (Elektronen oder Elektronenlöcher) und die in diesem Material stattfindenden Streumechanismen bestimmt. Alle stattfindenden Streuprozesse (Elektron-Elektron (e-e), Elektron-Phonon (e-ph), Elektron-Defekt (*def*)) verhalten sich nach der Matthiessen-Regel additiv [Ash01]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{def}}, \quad (2.18)$$

wobei τ die Gesamtlebensdauer der Ladungsträger ist, die proportional zur Leitfähigkeit σ ist.

$$\sigma(E) = \frac{e^2 n(E) \tau(E)}{m^*}. \quad (2.19)$$

e ist die Elementarladung, $n(E)$ die Zustandsdichte der freien Ladungsträger, m^* die effektive Masse der Ladungsträger der Energie E . Die für die Leitungsphänomene entscheidenden Ladungsträger sind die in der Nähe der Fermi-Niveaus E_F .

Wie in Abschnitt 2.2 vorgestellt wurde, findet bei ausreichend starker Bindung (Chemisorption) ein Ladungstransfer zwischen Adsorbatmolekül und Substrat statt. Diese Dotierung verändert die Leitfähigkeit messbar und kann vom Substrat zum Adsorbat oder umgekehrt ablaufen. Bei graphitischen Materialien wird die Wechselwirkung der Adsorbat-Valenzorbitale mit den π -Elektronen des senkrecht zur Graphitschicht stehenden p_z -Kohlenstoff-Orbitals stattfinden. Diese sind jedoch in der sp^2 -Konfiguration stark kovalent gebunden, worin die Erklärung für das inerte Verhalten (Physisorption) von Graphit gegenüber einer Vielzahl von Adsorbaten liegt. In Abbildung 2.14 ist schematisch die Dotierung eines Halbleiters für den Fall, dass das Adsorbat ein Elektron-Akzeptor ist, dargestellt. Elektronen aus dem Leitungsband E_C wandern zum Adsorbat, welches dadurch elektrisch geladen wird. Durch die Ladungsträgerverschiebung wird die Anzahl der Ladungsträger im Halbleiter verändert, was eine Änderung der Leitfähigkeit nach

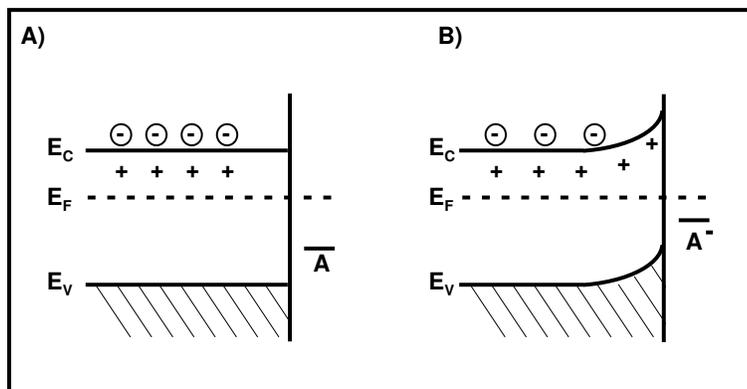


Abbildung 2.14: Elektron-Akzeptor adsorbiert an Halbleiteroberfläche. Dargestellt ist die Situation A) vor und B) nach dem Ladungstransfer. E_V ist das Valenzband, E_F das Fermi-Niveau und E_C das Leitungsband. Mit A ist das Adsorbat-Valenzorbital bezeichnet.

sich zieht, siehe Gl. (7.1). Je nach Art der intrinsischen Leitung (negativ (Elektronen) oder positiv (Löcher)) und der Art der Dotierung kann sich die Leitfähigkeit erhöhen oder verringern. Für eine halbleitende SWNT wäre bei ausreichend starker Bindung des Adsorbates (Chemisorption) eine Dotierung nach diesem Schema durchaus denkbar.

Neben dem Dotierungsmechanismus trägt auch das Auftreten von neuen Streukanälen (z.B. Streumechanismen an adsorbierten Molekülen [Sum00]) nach Gleichung (2.18) zusätzlich zu den intrinsischen Streuprozessen zur Gesamtstreuzeit bei. Dies führt jedoch immer zu einer Verringerung der Leitfähigkeit bzw. einer Erhöhung des Widerstandes. Andere exotische Mechanismen wurden auch zur Erklärung der Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften von SWNT-Materialien durch Adsorbate vorgeschlagen. Da diese jedoch nach den Erkenntnissen aus unseren Messungen nicht relevant sind, werden sie hier nicht vorgestellt und in Abschnitt 7 nur kurz erwähnt.

Von besonderem Interesse ist nun, welche Mechanismen zur beobachteten Leitfähigkeitsänderung von SWNT durch nur schwach gebundene Moleküle führen und ab welcher Bindungsenergie Ladungstransfer zwischen Molekül und SWNT-Material stattfindet. Zur Beantwortung dieser Fragen soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

Ort der Beeinflussung: Neben der Art der Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften durch adsorbierte Moleküle kann auch der Ort, wo diese Beeinflussung stattfindet, entscheidend sein. So können am SWNT-Material zum Beispiel intrinsische Defekte im Kohlenstoffgitter oder Kontaktstellen zu Metallkontakten bzw. zwischen den einzelnen Nanoröhren empfindlicher auf die sonst schwach gebundenen Adsorbate reagieren. Wie wir sehen werden,

findet der elektrische Transport durch das SWNT-Material durch die enthaltenen metallischen Nanoröhren statt, die untereinander kontaktiert sind. An diesen Kontaktstellen bilden sich Barrieren aus, die überwunden werden müssen. Wenn nun ein Gas auf dem SWNT-Material adsorbiert und ein Ladungstransfer (nach dem Schema in Abbildung 2.14) stattfindet, bildet sich eine Dipolschicht an der Oberfläche aus. Diese verändert die Austrittsarbeit (siehe Bandverbiegung in Abbildung 2.14). Die Veränderung der Austrittsarbeit hat wesentlichen Einfluss auf die Kontaktbarriere zwischen den metallischen Nanoröhren. Bei einer kontaktierten einzelnen halbleitenden SWNT hat diese adsorbatinduzierte Änderung der Austrittsarbeit nachweislich einen Einfluss auf die Schottky-Barrieren-Kontaktstelle zu den Metallkontakten [Der02].

Im Nanorohr-Material enthaltene Defektstellen (wie z.B. Fehlstellen im Kohlenstoffgitter) sind ebenfalls für die Wechselwirkung mit Gasen interessant. Aufgrund der Störung des Gitters ist es denkbar, dass eine stärkere Bindung von Molekülen an diesen Stellen auftritt als an der reinen (defektfreien) SWNT-Oberfläche. Nach unseren Thermischen Desorptions (TD)-Messungen sind die meisten der vermessenen Gase nur physisorbiert. Einige TD-Spektren jedoch weisen Anzeichen auf eine geringe Anzahl von stärker bindenden Adsorbatplätzen am SWNT-Material auf. Diese stärker bindenden Plätze sind die Plätze, an denen ein Ladungstransport stattfinden kann und damit die Leitfähigkeit adsorbatabhängig macht.

In Abbildung 2.15 sind zur Veranschaulichung der möglichen Orte des Adsorbateinflusses zwei elektrisch kontaktierte Bündel aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren abgebildet. Das Bündel besteht aus metallischen (dunkel) und halbleitenden (hell) Nanoröhren. Das vollständige Benetzen einer Oberfläche durch ein Adsorbat bedeutet eine gute Verteilung des Adsorbates über die Oberfläche. Es bilden sich weder Inseln noch unbedeckte Stellen aus. Falls nun die für die Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften des SWNT-Materials entscheidenden Prozesse an ausgezeichneten Stellen des Materials stattfinden (Kontaktstellen oder Defektstellen), hat das Benetzen durch Adsorbate eine entscheidende Bedeutung auf die Geschwindigkeit des beeinflussenden Prozesses. Neben der Art der Beeinflussung wird also auch der mögliche Ort der Beeinflussung von Interesse sein.

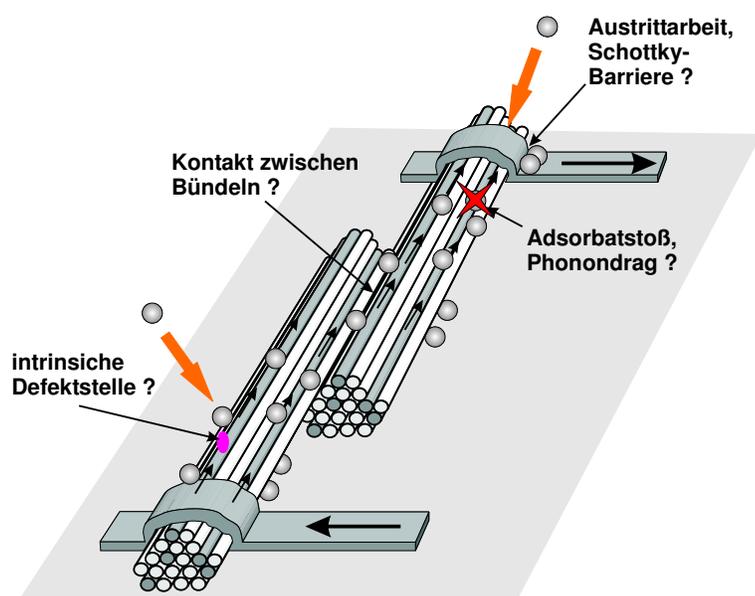


Abbildung 2.15: Nanorohrbündel aus metallischen (dunkel) und halbleitenden (hell) Kohlenstoff-Nanoröhren. Die Orte des potentiellen Adsorbateinflusses sind gekennzeichnet.

