

# 3 Proben und Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die benutzten Kohlenstoff-Materialien und die Präparation der Proben kurz beschrieben. Zur Messung der Thermischen Desorption und der Leitfähigkeit von diesen Materialien unter Ultra-Hochvakuum (UHV)-Bedingungen wurden im Rahmen dieser Arbeit eine entsprechende Messapparatur (UHV-Kammer) und spezielle Probenhalter gebaut. Für Messungen zur Diffusion von Gasen durch das SWNT-Material wurde die Methode der Laserinduzierten Thermischen Desorption (LITD) verwendet und der experimentelle Aufbau um einen Nd-Yag-Laser ergänzt. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die experimentellen Details aller durchgeführten Messungen beschrieben.

## 3.1 Die Proben

Neben den hier im Mittelpunkt stehenden Experimenten mit Bündeln aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNT) wurden auch Thermische Desorptions (TD)-Messungen an Graphit, da Graphit für alle Kohlenstoff-Strukturen als Referenz-Material gilt, und  $C_{60}$ -Filmen auf Graphit durchgeführt. Die verschiedenen Strukturen sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Des Weiteren wurden dünne Filme aus SWNT-Bündeln bestehend auf Saphirscheiben mit einer aufgedampften Kontaktierungsstruktur aufgesprüht. Diese Materialien werden nun etwas genauer beschrieben. Das HOPG-Material ist im Vergleich zu den sonst untersuchten Materialien die am meisten geordnete Struktur und dient deshalb bei der Diskussion der Ergebnisse als Referenz.

### 3.1.1 Graphit: HOPG

Das für unsere Messungen verwendete Graphit war synthetisches *highly oriented pyrolytic graphite* (HOPG der Qualitätsstufe *ZYB*). Die Proben wurden von Advanced Ceramics kommerziell erworben. Dieses HOPG besteht aus in einigen 10 nm großen Blöcken angeordneten Kristalliten [Ohl97], die entlang der Graphit c-Achse (c-Achse steht senkrecht zur Graphitschicht) ausgerichtet sind. Die Genauigkeit der Ausrichtung wird mit  $0.8^\circ$  zwischen den c-Achsen angegeben [Adv03]. Die Orientierung zwischen den Kristalliten in der Ebene ist zufällig. Der HOPG-Kristall wurde mit Hilfe von gut wär-

meleitender Silberpaste auf eine Tantalscheibe (siehe Probenhalter) geklebt und durch Abziehen der obersten Graphitschichten mit Hilfe eines Tesafilms kurz vor dem Einbau in die UHV-Kammer gesäubert. Nach dem Ausheizen der UHV-Kammer wurde die Probe mehrmals auf Temperaturen oberhalb von 1000 K geheizt.

### 3.1.2 Nanorohrmaterial

Die verwendeten SWNT-Proben bestehen aus Bündeln von einwandigen Nanoröhren (siehe Abbildung 2.2). Die Bündel haben typische Durchmesser von 10-30 nm. Die verwendeten Proben wurden kommerziell über tubes@rice (Houston, Texas) bezogen und dort im Laserofenverfahren (PLV) [Dai02] hergestellt und aufgereinigt [Rin98]. Dabei wird in einem Ofen bei ungefähr 1200 °C mit gepulstem Laserlicht auf ein spezielles Kohlenstofftarget, das Nickel- bzw. Kobalt-Partikel zu je 1 % enthält, geschossen. Die dadurch abgelösten Kohlenstoffteilchen bilden unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen an den Ni-, Co-Katalysatoren die Nanorohrstruktur aus. Die Nanoröhren werden durch einen Inertgasstrom zu einer wassergekühlten Metallspitze getragen und dort abgeschieden. Der genaue Mechanismus zur Bildung der Röhren ist nicht bekannt, jedoch ist es gelungen, durch Variation der Reaktionsparameter Proben herzustellen, die zu einem großen Anteil nur aus einwandigen Nanoröhren bestehen. Ein Überblick über die verschiedenen Methoden zur Nanorohrsynthese sind in [Dai02] zu finden. Nach der Aufreinigung [Rin98] sind neben den einwandigen Nanoröhren (90 % des Materials) noch geringe Mengen an Katalysatormaterial (Ni, Co < 1 %) und graphitischer Kohlenstoff in den Proben enthalten. Die Durchmesservertelung der enthaltenen Nanoröhren ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Aus diesem Bündelmaterial wurde durch Filtern ein dünnes Papier (sogenanntes *bucky paper*) hergestellt. Dazu wurde das SWNT-Pulver in Ethanol dispergiert (keine Auflösung der Bündel) und einige Minuten in einem Ultraschallbad vermischt. Die Dispersion wurde anschließend durch einen feinen Millipore-Filter (Porengröße = 0.5  $\mu\text{m}$ ) geleitet und die Nanorohrbündel als dünner Film abgeschieden. Dieser dünne Film (Filterkuchen) wurde vom Filter getrennt, getrocknet und auf einer Tantalscheibe zum Haften gebracht. Durch mehrmaliges Heizen der Probe über 1000 K unter UHV-Bedingungen wurde das Material gereinigt. Die Dicke des *bucky paper* (im Folgenden SWNT-Material genannt) wurde durch eine Kontrastbestimmung einer mikroskopischen Aufnahme des Querschnitts eines zwischen zwei Glasplättchen gehaltenen Films zu 14  $\mu\text{m}$  bestimmt. Das SWNT-Material besteht typischerweise zu 60 % aus Poren (innere Volumina), wie die Dichte der Probe ( $0.6 \text{ g/cm}^{-3}$  bei einer Probenmasse von ungefähr 0.75 mg) im Vergleich zur berechneten Dichte

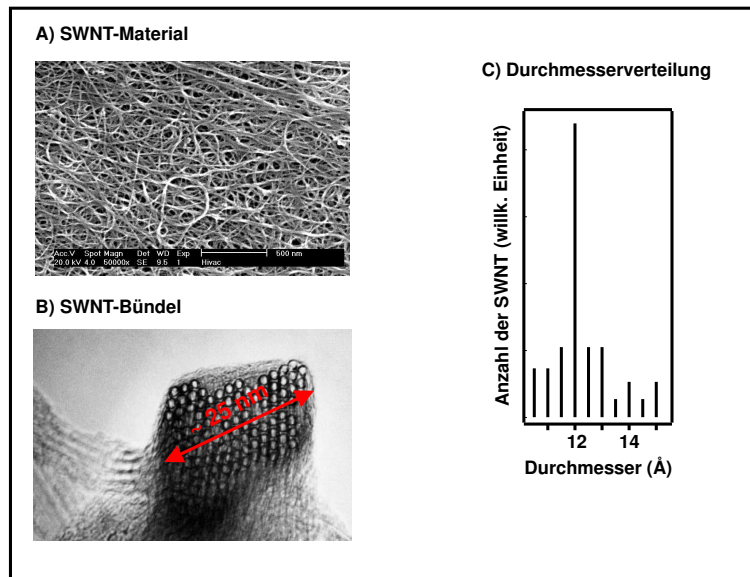


Abbildung 3.1: A) Verwendetes SWNT-Material, welches aus SWNT-Bündeln B) besteht. C) Durchmesserverteilung der Nanoröhren im verwendeten Material. Die TEM-Bilder sind von der Homepage der Smalley-Arbeitsgruppe (<http://cnst.rice.edu/pics.html>).

von dicht gepackten Nanoröhren ( $1.5 \text{ g/cm}^{-3}$ ) ergab. Das SWNT-Material wurde nicht zusätzlich chemisch behandelt, um einen Vergleich zu Messungen anderer Gruppen zu ermöglichen.

### 3.1.3 $C_{60}$ -Filme auf HOPG

Thermische Desorptions (TD)-Messungen wurden mit dünnen in-situ hergestellten  $C_{60}$ -Filmen auf HOPG durchgeführt.  $C_{60}$ -Moleküle sind kugelförmige Moleküle, die aus 60 Kohlenstoffatomen gebildet sind und aus 20 hexagonalen und 12 heptagonalen Teilflächen bestehen (siehe Abbildung 2.1). Der mittlere  $C - C$ -Abstand beträgt  $1.44 \text{ \AA}$ . Der gesamte Ball hat einen Durchmesser von  $10.34 \text{ \AA}$  [Dre96].

Das kommerziell bezogene  $C_{60}$ -Pulver (99.5 %, Aldrich) wurde mit Hilfe eines Metallverdampfers (Knudsen-Zelle) in der UHV-Kammer sublimiert und auf den HOPG-Kristall bei einer Probentemperatur von typischerweise  $40 \text{ K}$  aufgedampft. Nach dem Aufdampfprozess wurde die Probe unterhalb der  $C_{60}$ -Desorptionstemperatur getempert ( $500 \text{ K}$ ), um den Film zu homogenisieren. Die Güte der dadurch erzeugten Filme wurde durch TD-Experimente mit verschiedenen Gasen überprüft (gezeigt ist Toluol), siehe Abbildung 3.2. Die durchgezogene Linie gehört zu einem TD-Spektrum von

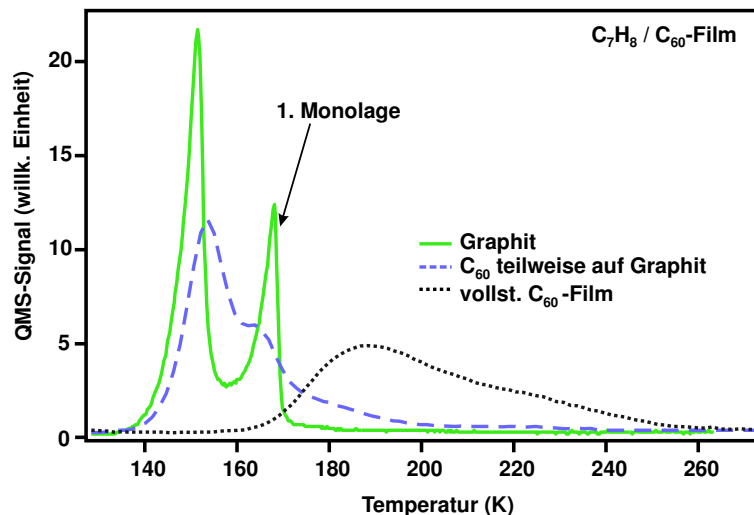


Abbildung 3.2: Thermische Desorptions (TD)-Spektren von gleichen Mengen Toluol auf einer zunehmend mit  $C_{60}$  bedeckten HOPG-Oberfläche. Mit verschiedenen anderen Gasen (z.B.  $Xe$ ) wurde dieser Test ebenfalls durchgeführt.

einer reinen HOPG-Oberfläche. Das Merkmal der 1. Monolage, welches zur direkten Bindung des Adsorbates auf dem Substrat (HOPG) gehört, ist von dem der höheren Lagen deutlich zu trennen. Es wurde nun so lange  $C_{60}$  auf die Oberfläche gedampft, bis sich dieses Merkmal der 1. Monolage deutlich veränderte bzw. verschwand (gepunktete Linie in Abbildung 3.2). TD-Spektren von sehr dicken Filmen, die mit dem bloßen Auge als dunkler Schleier auf dem HOPG zu erkennen waren, zeigen für die Koadsorption von Toluol ein ähnliches Spektrum zu der gepunkteten Linie in Abbildung 3.2. Die TD-Spektren sind in Übereinstimmung mit einem durch STM-Experimente ermittelten Volmer-Weber-artigen Wachstum (siehe Abbildung 2.9) des  $C_{60}$ -Kristalls auf der HOPG-Oberfläche [Yu93]. Auf den  $C_{60}$ -Filmen wurden TD-Experimente mit verschiedenen Gasen durchgeführt.

### 3.1.4 Nanorohrfilm auf Saphir

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft wurden dünne SWNT-Filme auf Saphirscheiben aufgesprüht. Auf den Saphirscheiben wurden zuvor elektrische Kontakte aufgedampft. Die Geometrie der Kontakte wurde so gewählt, dass eine 4-Punkt-Widerstandsmessung, eine Temperatur-Messung und eine Temperaturdifferenz-Messung an dem aufgesprühten SWNT-Material möglich ist (siehe Insert in Abbildung 3.3). Die bereits oben zur Herstellung des *bucky paper* benutzte Dispersion von SWNT

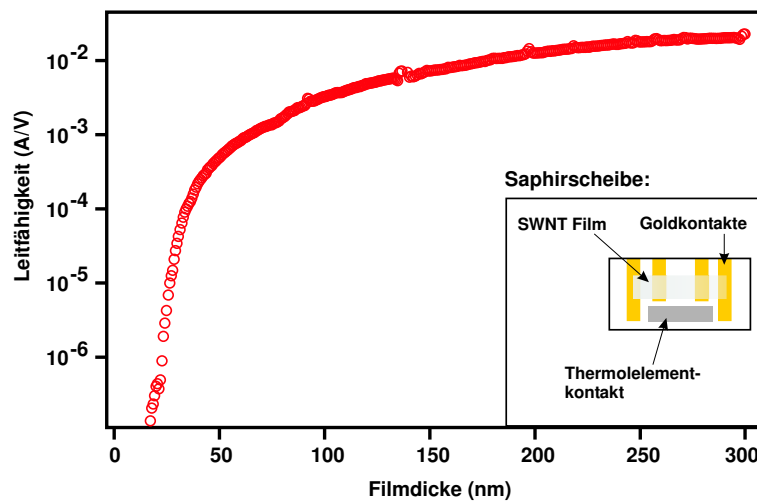


Abbildung 3.3: Leitfähigkeit eines SWNT-Films auf einer Saphirscheibe über der Filmdicke aufgetragen. Im Insert ist eine Saphirscheibe mit den Kontaktierungen, wie sie zur Messung benutzt wurden, gezeigt.

in Ethanol wurde gepulst, entsprechend der Trocknungszeit auf dem Saphirsubstrat, auf die Saphirscheibe aufgesprüht. Die Saphirscheibe wurde durch einen Heißluftföhn erwärmt, damit das Lösungsmittel kurz nach Auftreffen auf der Saphirscheibe verdunstet und keine Tropfenstruktur bildet. Während des Aufsprühens wurde über eine 2-Punkt-Messung der elektrische Widerstand gemessen. Durch die Menge des aufgesprühten SWNT-Materials wurde die Filmdicke bestimmt. Der Verlauf der Leitfähigkeit über der Filmdicke ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Es ist ein sogenanntes Percolationsphänomen zu beobachten. Bei einer bestimmten Filmdicke steigt die Leitfähigkeit plötzlich an (*percolation threshold* (PT)) und sättigt dann mit zunehmender Filmdicke. Beim PT gibt es die ersten zusammenhängenden leitenden Pfade durch den Film, die einen typischen Widerstand aufweisen. Die besprühten Saphirscheiben werden dann in die UHV-Kammer mit Hilfe eines dafür entwickelten Transfersystems eingeschleust und in einem speziellen Probenhalter (siehe Abschnitt 3.2.2) vermessen.

## 3.2 UHV-Kammer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ultra-Hochvakuum (UHV)-Apparatur aufgebaut, die in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Das Vakuum in der Kammer wurde durch mehrere in Reihe geschaltete Pumpen erreicht. Die Hauptkammer wurde von einer Drehschieberpumpe (Trivac, Leybold), einer Turbo-

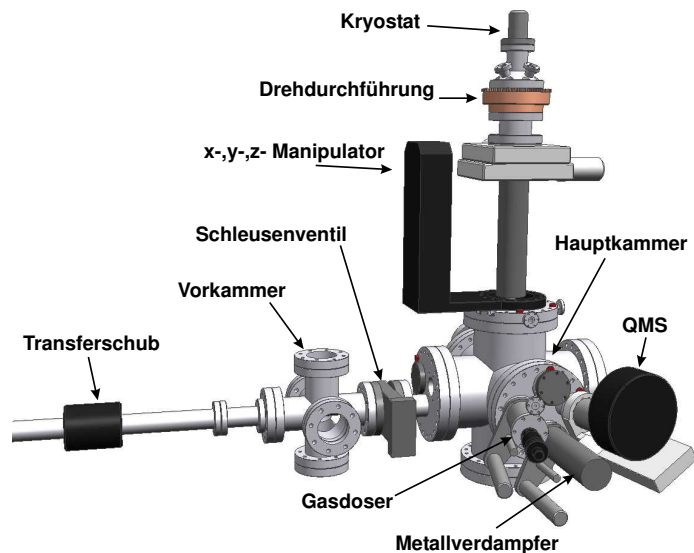


Abbildung 3.4: Die UHV-Kammer mit Vorkammer und Transfersystem. Ion-Gauge und Sputter-Kanone befinden sich auf der Rückseite.

Drag-Pumpe (HyCone 60, Leybold) und einer Turbo-Pumpe (Turbovac 361C, Leybold) und die Vorkammer durch eine Membranpumpe (Divac, Leybold) und eine Turbo-Drag-Pumpe (HyCone 60, Leybold) abgepumpt. Der Basisdruck in der UHV-Kammer wurde von einem Ion-Gauge gemessen und lag typischerweise bei  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar in der ausgeheizten Hauptkammer und bei  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar in der Vorkammer. Das Massenspektrometer QMS (LedaMass, Satellite 200 D) mit bis 200 amu wurde zur Restgasanalyse und für die TD-Experimente verwendet. Als Adsorbatquellen wurden ein Metallverdampfer bzw. ein *pinhole*-Doser mit Winker entsprechend dem Dampfdruck der zu adsorbierenden Substanzen verwendet. Mit Hilfe einer  $Ar^+$ -Sputterkanone (Specs) konnten gegebenenfalls Defekte auf den Oberflächen erzeugt werden. Am Kaltkopf eines He-Verdampfer-Kryostaten (Janis, ST-400) ist der für die jeweilige Messung erforderliche Probenhalter befestigt.

### 3.2.1 Desorptionsprobenhalter

Der Probenhalter, der für die Desorptions- und Adsorptionsexperimente benutzt wurde, ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Auf der thermisch und elektrisch kontaktierten Tantalscheibe sind die Proben angebracht. Typischerweise wurden zu Vergleichsmessungen HOPG- und SWNT-Material auf der Vorder- bzw. Rückseite der Tantalscheibe angebracht. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement Typ K bestimmt und über TD-Spektren der Xe-

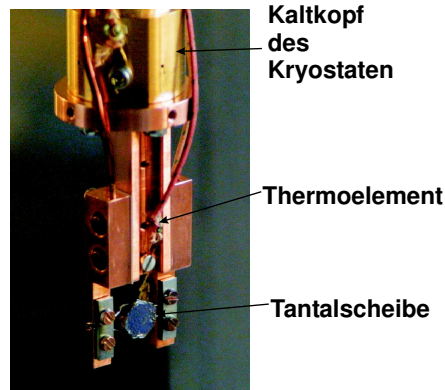


Abbildung 3.5: Probenhalter für Desorptionsexperimente. Zu sehen ist die Halterung der Tantalscheibe durch Kupfersteher, die am Kältekopf befestigt sind.

Multilagengestrichelt. Um den thermischen Kontakt zwischen SWNT- bzw. HOPG-Probe und Tantalscheibe zu überprüfen, wurde an jedem Messtag ein  $Xe$ -TDS von jeder dieser beiden Oberflächen erstellt. Das Heizen der Tantalscheibe erfolgte über eine Widerstandsheizung durch die Tantalscheibe hindurch. Die tiefen Temperaturen (typisch bis zu  $< 30\text{ K}$ ) wurden durch den thermischen Kontakt zwischen dem Probenhalter zum Kältekopf des He-Verdampfer-Kryostaten erreicht. Die lineare Temperaturrampe wurde über dem digitalen Temperaturregler Lakeshore 340 gesteuert.

### 3.2.2 Leitfähigkeitsprobenhalter

Der Probenhalter für die Leitfähigkeitsmessungen ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Die auf die Saphirscheibe aufgedampften Kontakte werden durch kleine Stifte, die durch Metallplättchen gefedert gelagert sind, abgegriffen. Vier Kontakte sind für die 4-Punkt-Widerstandsmessung und drei Kontakte für die Temperatur- bzw. Temperaturdifferenzmessung zuständig. Die Temperatur wird durch Thermoelemente Typ K (Chromel/Alumel) gemessen. Da der aufgedampfte Thermoelementfilm (siehe Insert in Abbildung 3.3) aus Chromel besteht, ist durch das Kontaktieren eines Alumel- und eines Chromel-Kontaktstiftes mit diesem Film die Messung der Absoluttemperatur möglich. Beim Messen mit zwei Alumel-Kontaktstiften erhält man die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kontaktpunkten. Mit Hilfe eines Wasser-TD-Spektrums (siehe Abbildung 3.7) vom Film auf der Saphirscheibe wurde die Temperaturmessung über die Thermoelementkontakte überprüft. Das TD-Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit den bekannten Wasser-TD-Spektren. Durch zwei getrennt voneinander heizbare Kupferblöcke, die ther-

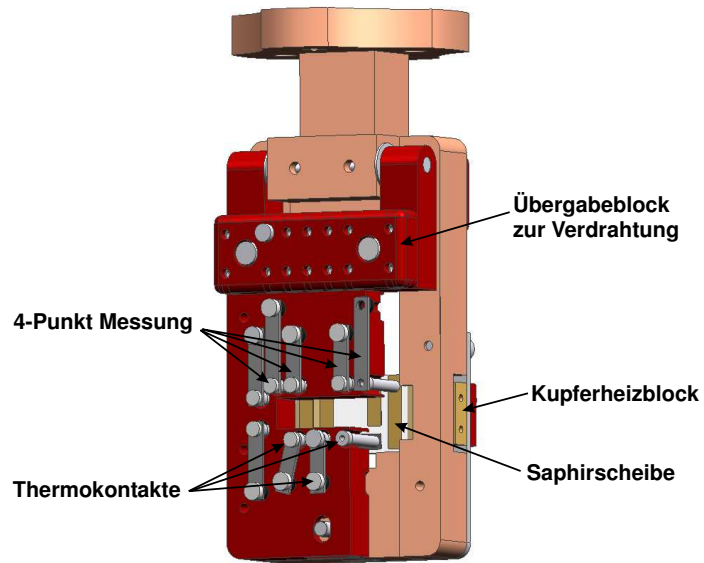


Abbildung 3.6: Leitfähigkeitsprobenhalter in teilweise geschnittener Darstellung.

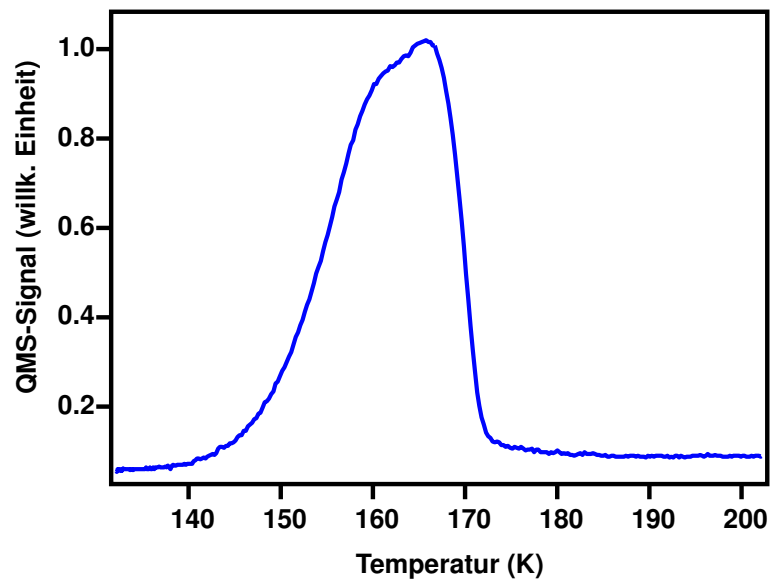


Abbildung 3.7: TD-Spektrum von  $H_2O$  auf SWNT-Film auf Saphirscheibe.



mischen Kontakt mit der Saphirscheibe haben, ist es möglich, einen Temperaturgradienten über die Probe einzustellen, der für die Messung der Thermokraft nötig ist. Der Probenhalter besteht aus einem beweglichen und einem festen Teil, die mit einer Schraube gegeneinander verspannt werden können, um die elektrische Kontaktierung zu gewährleisten. Nach Lösen der Schraube ist es mit Hilfe eines sehr einfachen Transfermechanismus möglich, Saphirscheiben über das Vakuum in der Vorkammer auszutauschen, ohne die gesamte Kammer erneut ausheizen zu müssen. Der Strom für die 4-Punkt-Messung wurde mit einer Kalibrierquelle (Elementa, IQS 1600) erzeugt. Die Spannungen wurden mit Hilfe von digital auslesbaren Multimetern (Hameg HM8112-2 und HP 3478 A) gemessen.

### 3.2.3 Doser, Verdampfer und Gassystem

Der Metallverdampfer besteht im Wesentlichen aus einer Knudsen-Zelle, die durch einen widerstandsgeheizten Wolframdraht auf die gewünschte Sublimationstemperatur gebracht werden kann. Die Temperatur wird über ein Thermoelement Typ K geregelt. Die Knudsen-Zellen wurden vor dem Befüllen mit dem zu verdampfenden Material (z.B.  $C_{60}$ -Pulver) mehrmals unter Vakuumbedingungen hochgeheizt, um sie auszugasen. Während der Sublimation wurde der Verdampferkopf durch einen Wasserkreislauf gekühlt, um Kontamination vom Verdampfer in das Innere der UHV-Kammer zu verhindern.

Der Gasdoser besteht aus einem etwa 20 cm langen Edelstahlrohr, welches direkt vor die Probe gefahren werden kann. An dem der Probe zugewandten Ende dieses Rohres ist ein Winker angebracht, der den direkten Gasfluss auf die Probe unterbrechen kann und von außerhalb der UHV-Kammer zu bedienen ist. Am anderen Ende des Dosers (der Seite, die in Richtung des Gassystems mit dem Reservoir liegt) befindet sich das Nadelloch (*pinhole* - eine Elektronenstrahlblende -) mit einem Durchmesser von 10  $\mu m$ . Bei einem Druck von 1 mbar im Gasreservoir ergibt sich ein Gasfluss, der wegen der Länge des Edelstahlrohres relativ homogen sein sollte, von ungefähr  $10^{11} \text{ mol}/(s \cdot \text{cm}^2)$  auf die Probe, was einer Bedeckung von 0.01 ML entspricht. Erfahrungsgemäß ist der beim Dosieren mit dem Ion-Gauge gemessene Hintergrunddruck in der UHV-Kammer um eine Größenordnung kleiner als der Druck direkt an der Probenoberfläche. Das an den *pinhole*-Doser angeschlossene Gassystem erlaubt das Dosieren aus einem Reservoir, in dem über einen kapazitiven Messkopf ein reproduzierbarer Druck eingestellt werden kann. Bei gleicher Dosierzeit lassen sich annähernd äquivalente Gasmengen auf die Probe dosieren. Vor jeder Messung konnte das Gas ausgetauscht und dadurch gereinigt werden, was durch ein Restgasspektrum des Dosiergases in

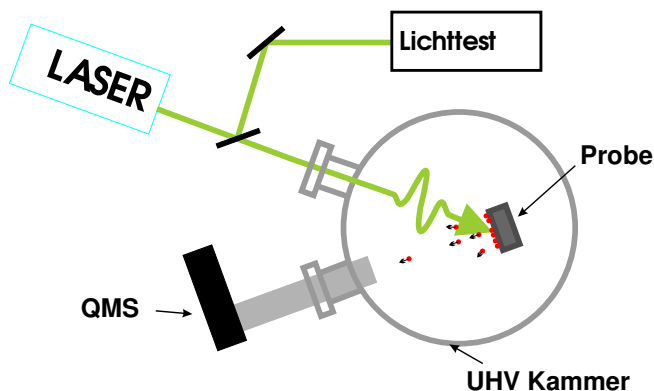


Abbildung 3.8: Aufbau zur LITD-Messung.

der UHV-Kammer überprüft wurde. Neben bei Normaldruck in gasförmiger Form vorliegenden Substanzen, die als Reinstgase aus Druckgasflaschen (bezogen von Linde bzw. Messer-Griesheim) bezogen wurden, konnten auch Flüssigkeiten (pro analysis (pa)-Qualitätsstufe) aus einem austauschbaren Glasbehälter in das Reservoir verdampft werden. Neben dem Dosieren durch den *pinhole*-Doser ist auch ein Hintergrunddosieren mit Hilfe eines *leak valve* möglich.

### 3.3 LITD-Aufbau

In der oben beschriebenen UHV-Kammer wurden auch Laserinduzierte Thermische Desorptions-Messungen (LITD) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Für die Laserdesorption wurde ein gepulster Nd-Yag-Laser (Spectra-Physics, INDI-30) mit einer Fundamentalwellenlänge von  $1064\text{ nm}$  benutzt. Experimentiert wurde mit in einem Harmonischen Generator (nichtlinearer KD\*P-Kristall) frequenzverdoppelten Licht der Wellenlänge  $\lambda = 532\text{ nm}$ . Die Pulsdauer lag zwischen  $6\text{--}7\text{ ns}$  und die Wiederholungsrate bei maximal  $20\text{ Hz}$ . Die Energie pro Puls betrug maximal  $135\text{ mJ}$ . Die Fluenz pro Puls betrug bei den Messungen  $0.1\text{--}1.5\text{ mJ/cm}^2$ . Die Probe stand senkrecht zum Massenspektrometer (QMS). Der Laserstrahl traf unter einem Winkel von ungefähr  $15^\circ$  zur Probennormalen auf die Probe und beleuchtete diese vollständig. Das Strahlprofil wurde mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Bestimmung des Zeitnullpunktes der Flugzeitspektren (*time of flight*, kurz TOF) erfolgte durch Messung der Flugzeit in Abhängigkeit vom Abstand zwischen QMS und Probe, wie in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Anzahl der desorbierenden Gasteilchen wird für jeden einzelnen Laserpuls mit

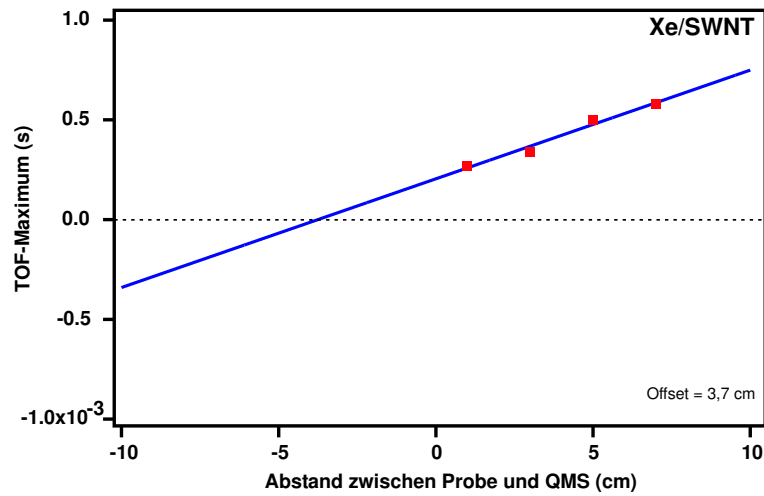


Abbildung 3.9: Abstandsserie zur Ermittlung des Zeitnullpunktes der TOF-Messungen von Xe von SWNT-Material.

Hilfe einer Time-Digitizer Computereinsteckkarte (Fast Comtech) bewerkstelligt, die mit einer Zeitauflösung von  $250 \text{ ps}$  für ein Start-Stop-Ereignis die Zählereignisse in insgesamt 8192 Kanäle schreibt. Der Start-Puls für die Flugzeitmessung kommt vom *Q-switch* des Lasers, entspricht also dem Zeitpunkt, an dem der Lichtpuls ausgesandt wird. Der Stop-Puls für ein Zählereignis kommt vom QMS beim Eintreffen eines desorbierten Gasteilchens.

