

4 Adsorptionskinetik

In diesem Kapitel werden im Ultra-Hochvakuum (UHV) vorgenommene Messungen zur Haftwahrscheinlichkeit (oder Adsorptionswahrscheinlichkeit) r von verschiedenen Gasen auf Graphit, SWNT-Material und C_{60} -Filmen nach der Methode von King und Wells [Kin74] vorgestellt. Dazu wird die Abhängigkeit von r von der Proben temperatur T und der Adsorbatbedeckung Θ für die nicht polaren Gase Xenon (Xe) und Sauerstoff (O_2) und die polaren Moleküle Ammoniak (NH_3) und Methanol (CH_4O) gezeigt. Die Adsorptionsspektren vom SWNT-Material unterscheiden sich von denen von Graphit und auch vom C_{60} -Film. Für vergleichbare Gasmengen war keine Sättigung in den bedeckungsabhängigen Messungen vom SWNT-Material zu beobachten. Das spricht für eine große spezifische Oberfläche und einen diffusiven Prozess in das Innere der SWNT-Probe. Das Hauptziel dieses Kapitels sind die Eingrenzung und Unterscheidung des Einflusses der Diffusion und der Inhomogenitäten auf das Adsorptionsverhalten an diesem porösen Material. Das unterschiedliche Wechselwirkungsverhalten von polaren und nicht polaren Adsorbaten wird hier bereits sichtbar und in Kapitel 5 eingehend diskutiert. Zunächst werden einige der Adsorptionskinetik zugrunde liegenden Ideen geäußert.

4.1 Grundlegendes

Ganz allgemein kann ein Gasmolekül bei seinem Auftreffen auf eine Oberfläche elastisch (ohne Energieverlust) oder inelastisch (unter Energieverlust) gestreut werden. Ein Spezialfall der inelastischen Streuung ist der vollständige Übertrag der Translationsenergie an die Oberfläche, was zur Adsorption des Gasteilchens führt. Bewegungen auf der Oberfläche (Hüpfen oder Diffundieren) sind ebenfalls möglich, allerdings stark von der Oberflächenstruktur abhängig. Verschiedene Modelle für die denkbaren Mechanismen des Energieübertrags zwischen Adsorbat und Substrat werden diskutiert: z.B. das phononische Modell, wonach die Energie in Form von Gitterschwingungen von der Oberfläche aufgenommen wird (siehe z.B. Böheim und Brenig [Boe81]), oder Modelle, wonach durch die übertragene Energie Elektron-Loch-Paare im Kristall erzeugt werden (z.B. Ertl und Hasselbrink [Ert92] bzw. Darling und Holloway [Dar95]). Eine solche Elektron-Loch-Paar-Erzeugung konnte von Nienhaus et al. [Nie99] beobachtet werden.

Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist die Charakterisierung der

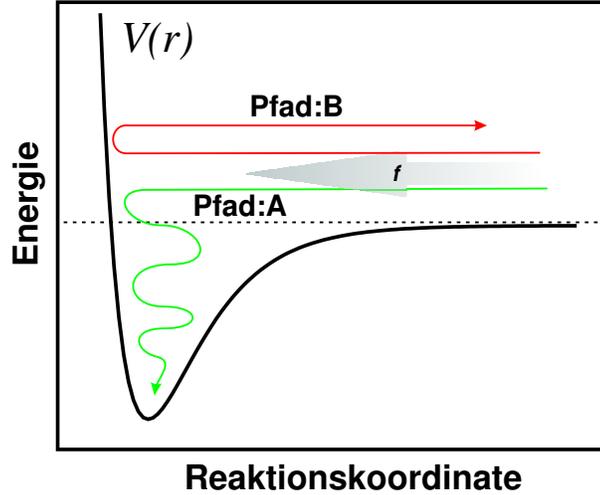


Abbildung 4.1: Potentialschema für haftenden (A) und streuenden (B) Pfad des gesamten auf die Probe gerichteten Gasflusses (f).

Adsorptionskinetik, also des Verlaufs der Adsorption in Abhängigkeit von der Proben­temperatur T und der Oberflächenbedeckung Θ sowohl für das Kohlenstoff-Nanorohrmaterial (SWNT-Material), für Graphit als auch für eine C_{60} -Oberfläche. Aussagen über Haftwahrscheinlichkeiten (d.h., mit welcher Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Parameter T und Θ das Gas haftet) können gemacht werden. Alle in diesem Kapitel behandelten Moleküle wechselwirken nur schwach mit den Oberflächen. Der kinetisch entscheidende Parameter für die Adsorption ist der sogenannte Haftkoeffizient s , das Verhältnis aus dem Teil des Gesamtgasflusses $f(A)$, der auf der Probe haften bleibt, und dem Gesamtgasfluss f , der auf die Probe trifft.

$$s = \frac{f(A)}{f(A) + f(B)} = \frac{f(A)}{f}. \quad (4.1)$$

Dabei ist $f(B)$ der Teilfluss auf die Probe, der zurückgestreut wird (siehe Abb. 4.1). Neben der Adsorption kann bei endlicher Proben- oder Gastemperatur auch die thermische Desorption von bereits adsorbierten Molekülen stattfinden. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit r berücksichtigt deshalb noch die Desorption mit einem Arrhenius-Term. Befinden sich Adsorption und Desorption im Gleichgewicht, so schreibt man für die zeitliche Änderung der Bedeckung Θ :

$$\frac{d\Theta}{dt} = r f = s f - \nu \Theta^n \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

mit Frequenzfaktor ν , der Desorptionsordnung n , Adsorbat-Bindungsenergie E_B , Boltzmann-Konstanten k_B und Temperatur T . Auf die Parameter der

Desorption wird im Abschnitt 5 näher eingegangen. Aus den Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit r können die Desorptionsparameter aus dem Angleichen von Modellkurven nach Gl. (4.2) an die Messpunkte bestimmt werden. Neben der thermischen Desorption kann auch Desorption durch Stöße auftreffender Gasteilchen mit bereits adsorbierten erfolgen. Experimente von Schlichting [Sch91] mit Edelgasen an einer Ruthenium-Einkristalloberfläche zeigen allerdings bei einer Gastemperatur von 300 K keine nennenswerte Desorption aufgrund dieses Prozesses. Die Berücksichtigung dieses Prozesses wird deshalb vernachlässigt.

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit r wurde nach der Methode von King und Wells [Kin74] bestimmt, d.h., der Partialdruck des Gases wurde mit dem Massenspektrometer (QMS) mit Adsorption (p_a) und ohne (p_o) Adsorption bei konstanter Pumpgeschwindigkeit in der UHV-Kammer gemessen. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit läßt sich daraus wie folgt berechnen:

$$r = \frac{p_o - p_a}{p_o}. \quad (4.3)$$

Dadurch wird das Problem der genauen Bestimmung der dosierten Gasmenge umgangen. Das heißt, die experimentell zugängliche Größe ist hier r . Nur wenn bei tiefen Temperaturen keine Desorption stattfindet, kann der Messwert mit dem Haftkoeffizienten s identifiziert werden. Die Adsorption auf der Probe wurde entweder durch einen Winker vor der Öffnung der Gasdusche oder durch eine Probentemperatur oberhalb der Desorptionstemperatur verhindert. Die Beschreibung der benutzten UHV-Apparatur ist in Abschnitt 3 zu finden. Eine Skizze der Anordnung von Gasdusche, Winker und Probe ist im Insert in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Messung der Bedeckungsabhängigkeit ging nach folgendem Schema vor sich (siehe Abbildung 4.2): Die Probe wurde auf einer definierten Temperatur T gehalten und die Gasdusche mit geschlossenem Winker davor positioniert. Dann wurde Gas aus dem Gasreservoir (siehe experimenteller Aufbau) in die Gasdusche gelassen (Zeitpunkt A, Abbildung 4.2), der Winker war noch geschlossen, um einen direkten Gasfluss auf die Probe zu verhindern. Zum Zeitpunkt B) wurde der Winker geöffnet und ein Gasfluss von typischerweise $10^{-11} \text{ mol}/(s \cdot \text{cm}^2)$ konnte die Probe erreichen. In Abhängigkeit von der Probentemperatur stellte sich nach einiger Zeit eine Sättigung des Gasdruckes in der Kammer ein und der Winker wurde wieder verschlossen. Ein Thermisches Desorptions-Experiment (TDS) schloss sich an. Die resultierende Partialdruckkurve ist über der Zeit im oberen Teil von Abbildung 4.2 gezeigt. Im unteren Teil ist der dazugehörige Temperaturverlauf gezeigt. Die Bedeckung ergibt sich aus dem Flächeninhalt zwischen Partialdruckkurve und der Nulllinie der Haftwahrscheinlichkeit, die gleich dem Sättigungswert der Adsorption ist. Die-

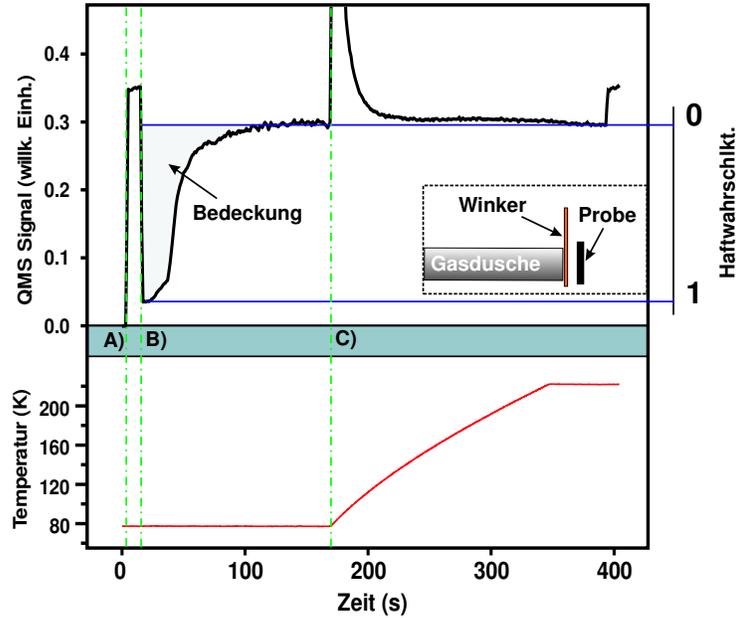


Abbildung 4.2: Zur Erklärung der Adsorptionsmessung: Zum Zeitpunkt A) wird bei einer Temperatur von 80 K Gas durch die Dusche gelassen, bei B) wird der Winker geöffnet, und bei C) wird die Temperatur linear erhöht.

se Messung wurde für verschiedene Probertemperaturen durchgeführt. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit von r bei kleiner Bedeckung wurde die Probe einem kontinuierlichen geringen Gasfluss ausgesetzt, so dass über die gesamte Dosierdauer nur ein Bruchteil einer Monolage auf der Probe deponiert werden konnte. Die Probertemperatur liegt dabei vor Beginn der Messung oberhalb der Desorptionstemperatur und wird während der Messung zeitlich linear auf Werte von typischerweise 30 - 40 K verringert.

Die Gastemperatur betrug bei der Adsorption immer 300 K. Eine i. Allg. zu erwartende Abhängigkeit der Adsorptionswahrscheinlichkeit von der Gastemperatur wurde hier aber nicht weiter untersucht, da bei den Experimenten der Vergleich des Adsorptionsverhaltens zwischen den verschiedenen Materialien im Vordergrund stand.

Für die Modellierung der Bedeckungsabhängigkeit gibt es verschiedene Ansätze. Kisliuk [Kis57] leitet den Zusammenhang zwischen Bedeckung Θ und Haftwahrscheinlichkeit r für nicht-dissoziative Adsorption auf eine beschränkte Anzahl von Adsorbatplätzen her:

$$r = r_0 \left(1 + \frac{\Theta k}{(1 - \Theta)} \right)^{-1}. \quad (4.4)$$

k ist ein Modellparameter. Qualitativ ist eine Unterscheidung zwischen dis-

soziativer und nicht-dissoziativer Adsorption, sowie atomarer Adsorption mit und ohne Precursor-Zustand aus Spezialfällen dieses Modells Gleichung (4.4) möglich. Da Dissoziation für die hier zu besprechenden Adsorbate nicht beobachtet wurde, bleiben zwei Modelle übrig. Der allgemeine Fall nach Formel (4.4) ist für eine von der Anzahl der möglichen Adsorbatplätze abhängige, möglicherweise über einen Precursor-Zustand erfolgende molekulare Adsorption. Das heißt, die auftreffenden Moleküle adsorbieren direkt oder indirekt (Precursor) in einen langfristigen Adsorptionszustand in der 1. Monolage (ML), bis diese gesättigt ist. Ein Precursor-Zustand ist ein Zustand, in den ein Molekül adsorbiert, dort aber nicht langfristig verweilt. Bei dissoziativer Adsorption begibt sich das entsprechende Molekül z.B. zunächst in einen physisorbierten Precursor-Zustand (siehe Abbildung 2.8), um kurze Zeit (10^{-12} s) später zu dissoziieren und eine feste Bindung mit der Oberfläche (Chemisorption) einzugehen (siehe [Kin74]).

Die Haftwahrscheinlichkeit r ist im Fall von Gl. (4.4) von der Bedeckung unabhängig, aber durch das Platzangebot begrenzt, welches von der Proben temperatur abhängt. Die Haftwahrscheinlichkeit bleibt also zunächst mit steigender Bedeckung konstant und fällt dann stufenfunktionsartig bei Sättigung der 1. ML auf Null ab. Das zweite in Frage kommende Modell ist der Spezialfall für $k = 1$, in dem $r = r_0(1 - \Theta)$ gilt. Das heißt, die Haftwahrscheinlichkeit nimmt linear mit zunehmender Bedeckung ab. In diesem Modell gibt es keinen Precursor-Zustand, die Haftwahrscheinlichkeit ist auf der sauberen Oberfläche endlich und Null auf einem besetzten Platz. Um einer endlichen Haftwahrscheinlichkeit r_1 auf bereits besetzten Adsorptionsplätzen gerecht zu werden, wird das Modell erweitert:

$$r = r_0(1 - \Theta) + r_1\Theta. \quad (4.5)$$

Das Modell sei auf Bedeckungen bis zu 1. ML begrenzt. Für ($r_0 < r_1$) ergibt sich eine mit der Bedeckung ansteigende Haftwahrscheinlichkeit, die nach einer Monolage sättigt, bei ($r_0 = r_1$) ergibt sich eine konstante bedeckungsunabhängige Adsorptionswahrscheinlichkeit r . Erweiterungen der Modelle auf Multilagen-Bedeckungen sind möglich. Die beiden Modelle (4.4) und (4.5) werden exemplarisch an die Bedeckungsabhängigkeit von Xe auf HOPG angepasst.

4.2 Haftverhalten

Nun werden die einzelnen Messungen vorgestellt. Beginnen werden wir mit der Diskussion der Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von der Bedeckung für verschiedene Proben temperaturen. Die Messungen vom SWNT-

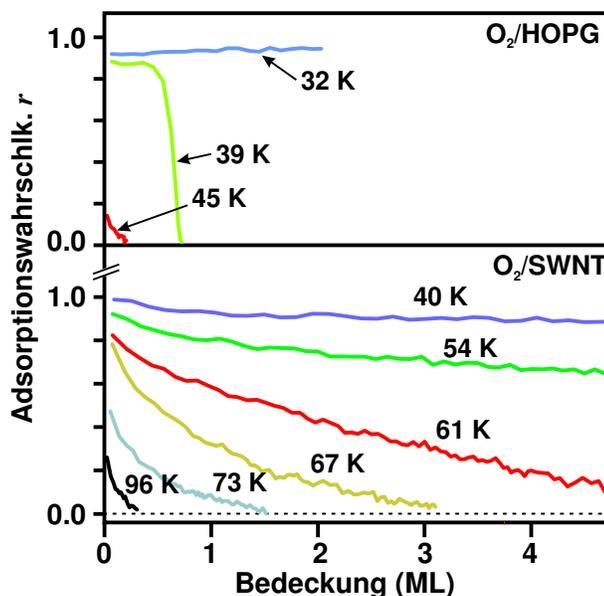


Abbildung 4.3: Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit r von Sauerstoff für HOPG und SWNT für verschiedene Temperaturen. Bedeckungen sind auf Monolagen Graphit normiert (ML).

Material mit Xe und O_2 werden mit Graphitmessungen verglichen, die für Xe außerdem noch mit C_{60} -Film-Messungen. Dann werden noch Messungen mit NH_3 und CH_4O nur vom SWNT-Material diskutiert. Es schließt sich eine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit an. Gemessen wurden O_2 (von HOPG und SWNT), Xe (von SWNT und C_{60}) und NH_3 (von SWNT).

4.2.1 Bedeckungsabhängigkeit

Zunächst wird die Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionswahrscheinlichkeit r für O_2 in Abb. 4.3 für verschiedene Proben­temperaturen dargestellt. Diese Messung erfolgte nach dem in Abb. 4.2 beschriebenen Schema für unterschiedliche Proben­temperaturen. Die Proben­temperaturen sind so gewählt, dass sie jeweils zwischen bzw. auf den Desorptionsmerkmalen liegen (siehe Kapitel 5 für die TD-Spektren zum Vergleich). Damit sind Aussagen über die Abhängigkeit der Adsorptionswahrscheinlichkeit r von den zugänglichen Adsorptionsplätzen möglich. Die Bedeckung wurde aus der Messung von r über der Zeit im Vergleich zu anschließenden Desorptionsexperimenten normiert. Bei den HOPG-Messungen ist ein deutlicher Einbruch von r nach der Sättigung der 1. ML (bei Proben­temperatur oberhalb der Multilagen-

desorption aber unterhalb der Desorption aus der 1. Monolage, hier 39 K) zu sehen, d.h., r ist bedeckungsunabhängig aber durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze limitiert. Für Temperaturen oberhalb der Desorptionstemperatur der 1. ML (45 K) ist fast keine Adsorption zu beobachten, die Moleküle desorbieren nach ihrem Auftreffen sofort wieder. Bei Proben Temperaturen unterhalb der Desorptionstemperatur (32 K) für die Multilagen ist r konstant, es findet keine Desorption statt. Daraus kann man qualitativ schließen, dass der Haftkoeffizient s für Sauerstoff auf HOPG konstant ist. Die Haftwahrscheinlichkeit r ändert sich aufgrund der temperaturabhängigen Desorption.

Die Messungen vom SWNT-Material zeigen ein gänzlich anderes Verhalten. Für geringe Mengen Sauerstoff (einige ML) ist auch für Proben Temperaturen innerhalb des Desorptionsmerkmals kein plötzliches Abfallen der Haftwahrscheinlichkeit r zu beobachten. Das poröse SWNT-Material hat eine große spezifische Oberfläche ($140 \text{ m}^2/\text{g}$, siehe Kapitel 5), die erst durch wesentlich größere Gasmengen gesättigt wird. Adsorptionsplätze an der äußeren, dem Gasfluss ausgesetzten Seite des SWNT-Materials können durch Diffusionsprozesse in das Innere des Materials freigeräumt werden und für eine weitere Adsorption zur Verfügung stehen. Ein Modell (CDD-Modell), welches diese Diffusionsprozesse beinhaltet, wird in Kapitel 5 vorgestellt. Direkte Messungen der Diffusion durch Laserinduzierte Thermische Desorption (LITD) werden in Kapitel 6 behandelt. Adsorptionsexperimente, die mit großen Gasmengen durchgeführt wurden, folgen für Xenon weiter unten.

Der Haftkoeffizient für geringe Bedeckungen s_0 ist bei tiefen Temperaturen gleich der Haftwahrscheinlichkeit r_0 , da keine signifikante Desorption stattfindet. Für HOPG ergibt sich $s_0 = r_0 = 0.9$ und $r_0 = s_0 = 1$ für das SWNT-Material. Diese Absolutwerte können mit einer Genauigkeit von 20 % angegeben werden, die Änderungen jedoch mit 5 %iger Genauigkeit.

Die Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit r_Θ wird für Xenon auf HOPG, SWNT und C_{60} -Filme in Abb. 4.4 gezeigt. r_0 ist 0.9 für HOPG, 1 für C_{60} -Filme und ebenfalls 1 für SWNT-Material und entspricht wiederum s_0 . Die HOPG-Messungen stimmen mit den Sauerstoffmessungen sehr gut überein. Die Messungen von den C_{60} -Filmen sind denen vom Graphit (HOPG) sehr ähnlich. Es gibt hier jedoch für mehrere Temperaturen (70 K - 120 K) abfallende Flanken bei unterschiedlichen Bedeckungen. Diese deuten auf mehrere Adsorptionsplätze, die sich energetisch leicht unterscheiden, hin, was im Vergleich mit den Thermischen Desorptions-Spektren (TD-Spektren) für diese raue Oberfläche (siehe Kapitel 5) denkbar ist. Entsprechend der Proben Temperatur sind diese aufgrund der Desorption besetzbar oder nicht. Die Haftwahrscheinlichkeit r für nichtpolare Moleküle auf C_{60} -Filmen ist bedeckungsunabhängig durch einen Precursor-Zustand auf bereits besetzten

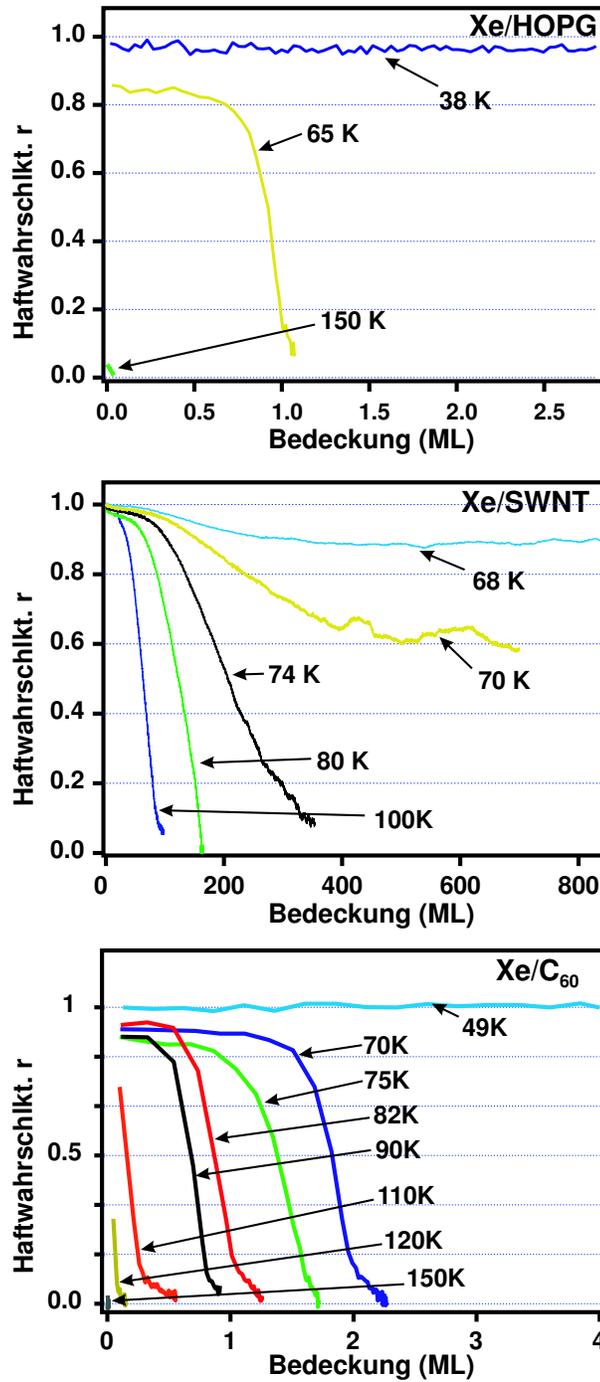


Abbildung 4.4: Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von Xenon auf drei Oberflächen. Bedeckungen sind in Monolagen auf Graphit (ML) angegeben.

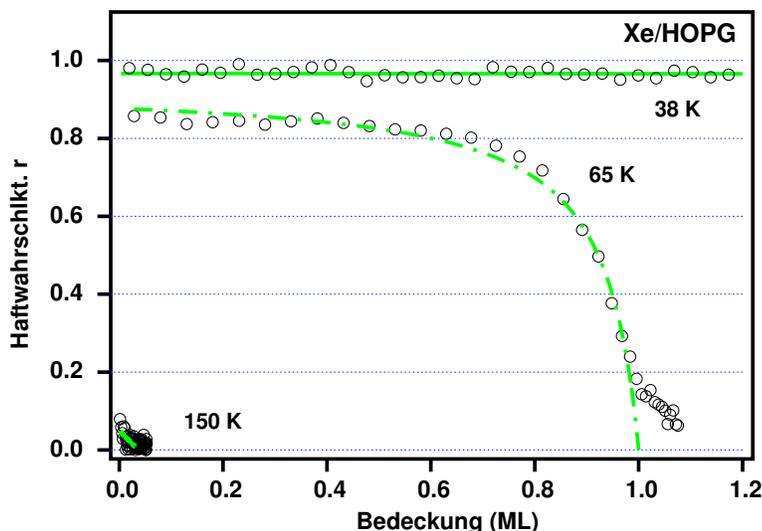


Abbildung 4.5: Gefittete Bedeckungsabhängigkeiten von r . Die durchgezogenen Linien wurden mit dem Modell Gl. (4.5), die gepunktet-gestrichelten nach dem allgemeineren Modell von Kisluik (Gl. (4.4)) gefittet.

Adsorptionsplätzen. Der Haftkoeffizient s ist konstant. Vom SWNT-Material werden Experimente mit sehr hohen Bedeckungen (Sättigungsbedeckungen) in Abbildung 4.4 gezeigt, da bei zu den HOPG- und C_{60} -Messungen vergleichbaren Bedeckungen keine signifikante Änderung der Haftwahrscheinlichkeit r zu beobachten ist, wie schon bei obigen Sauerstoffmessungen. Eine Sättigung tritt z.B. für $T = 100\text{ K}$ bei ca. 100 Graphitmonolagen (ML) Bedeckung ein. Neben diesem starken Abfall aufgrund der Sättigung von energetisch erlaubten Adsorptionsplätzen (Desorption aufgrund der Proben temperatur) ist noch ein leichterer Abfall bei geringeren Bedeckungen zu beobachten (Dieser Abfall war schon bei den O_2 -Messungen vom SWNT-Material beobachtet worden.). Eine geeignete Modellierung des Adsorptionsprozesses mit gleichzeitiger Diffusion wäre interessant, um die Diffusionsparameter bestimmen zu können. Es ist anzunehmen, dass jedoch auch im Falle vom SWNT-Material die Haftwahrscheinlichkeit r bedeckungsunabhängig ist und der Haftfaktor s konstant.

Zum besseren Verständnis der Adsorptionskinetik werden die Xe auf HOPG-Messungen exemplarisch durch die in der Einführung zu diesem Kapitel genannten Modelle angepasst, siehe Abbildung 4.5. Die durchgezogenen Linien sind mit Modell Gleichung (4.5) verglichen worden. Die konstante Kurve (38 K) konnte mit den Parametern $r_0 = r_1 = 0.96$ reproduziert werden. Das entspricht einer bedeckungsunabhängigen Adsorptionswahrscheinlichkeit r mit nicht sichtbarem Precursor-Zustand und einem konstanten Haftfaktor

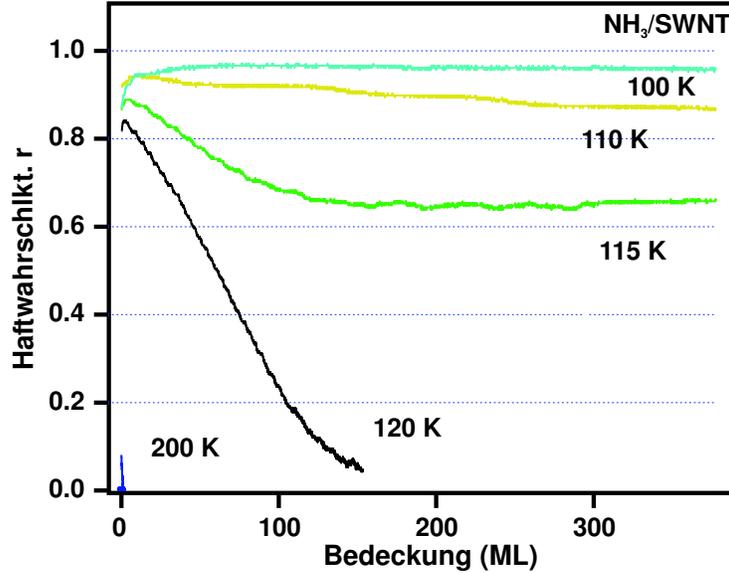


Abbildung 4.6: Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von NH_3 . Gezeigt sind relativ hohe Bedeckungen in Monolagen (ML) Graphit.

s. Desorption findet aufgrund der geringen Proben­temperatur nicht statt. Die Kurve für 150 K konnte mit demselben Modell angepasst werden. Da die Proben­temperatur oberhalb der Desorptionstemperaturen ist, ist auch die Verweildauer auf der Oberfläche sehr klein. Es kommt praktisch zu keiner Haftung.

Die gepunktet-gestrichelte Kurve ist mit dem Modell aus Gl. (4.4) angepasst worden, mit $r_0 = 0.87$ und $k = 0.06$ für die 65 K-Kurve passt ebenfalls sehr gut zu den gemessenen Werten. Zusammenfassend heißt das, für nicht polare Moleküle ist die Haftwahrscheinlichkeit r für alle drei Kohlenstoffmaterialien unabhängig von der Bedeckung. Der Haftkoeffizient s ist konstant. Die Anzahl der Adsorptionsplätze ist aufgrund der Thermischen Desorption von der Proben­temperatur abhängig. Die höheren Monolagen wirken als intrinsischer Precursor für die niedrigeren, nicht gesättigten Monolagen.

Nun zu den polaren Molekülen. In Abb. 4.6 ist die Bedeckungsabhängigkeit von r von Ammoniak (NH_3) für verschiedene Temperaturen von SWNT-Material gezeigt. Für 120 K ist eine Sättigung zu sehen, die qualitativ mit dem Modell nach Gl. (4.5) ohne Precursor-Zustand beschreibbar sein könnte (steiler Abfall fast linear). Da die Modelle auf Bedeckungen von bis zu 1 ML beschränkt sind, kann keine direkte Verifizierung erfolgen. Ammoniak hat ein sehr breites Thermisches Desorptions-Spektrum von SWNT-Material (siehe A.1), was für einige polare Moleküle beobachtet wurde. Stärker binden-

de Adsorptionsplätze werden zuerst besetzt, wie man aus Bedeckungsreihen sieht (siehe Kapitel 5.2.3). Vermutlich dienen diese starken Adsorptionsplätze (eventuell funktionalisierte Defektstellen, siehe Kapitel 5) als Kondensationskeime für das Wachstum von Adsorbatinseln auf der SWNT-Oberfläche. Die starke H-Brückenbindung zwischen einzelnen Molekülen führt auf Graphit dazu, dass NH_3 nicht benetzt. Denkbar wäre ebenfalls ein Nichtbenetzen des SWNT-Materials. Eine Bindung oder Adsorption fände dann nur an diesen Defektstellen statt. Die Ausbildung der Multilagenbedeckung-TD-Merkmale bei hohen Bedeckungen von Ammoniak auf SWNT-Material (siehe Kapitel 5) findet bei geringeren Gasmengen (schon ab ca. 50 ML entsteht ein Merkmal, welches sich für steigende Bedeckungen nicht mehr stark in der Temperatur verändert) als für z.B. Xe (470 ML) statt. Das deutet auf eine nur teilweise Bedeckung der SWNT-Oberfläche durch NH_3 . Dieses nicht vollständige Benetzen der SWNT-Oberfläche durch Ammoniak steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Abschnitt 5.5. Möglicherweise spielt die Orientierung der auftreffenden NH_3 -Moleküle bezüglich der SWNT-Bündelstruktur eine Rolle bei der anfänglichen Bedeckung dieses Materials.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit

Nun werden die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit r_0 für kleine Bedeckungen (d.h., $\Theta \leq 1 \text{ ML}$) von O_2 auf Graphit (HOPG) und dem Nanorohrmaterial (SWNT) in Abb. 4.7 gezeigt. r_0 wurde durch langsames Abkühlen der Probe beim Dosieren von geringen Mengen (0.1 mbar im Dosierreservoir, ca. 0.5 ML während des gesamten Vorgangs) von Sauerstoff über die Desorptionstemperatur hinweg aufgenommen. Aus den bedeckungsabhängigen Messungen ist die Annahme plausibel, dass im betrachteten Temperaturbereich der Haftkoeffizient für niedrige Bedeckungen s_0 nur gering von der Proben temperatur abhängt. Demnach ist die temperaturbedingte Änderung im gemessenen r_0 der Desorption zuzuschreiben (siehe Gl. (4.2)). Die Änderung in den Adsorptionswahrscheinlichkeiten korreliert mit den gemessenen TD-Spektren, wie in Abb. 4.7 zu sehen ist. Die Temperaturabhängigkeit von r_0 für SWNT wurde mit einem um Faktor 5 höheren Druck im Gasreservoir gemessen und keine Abhängigkeit festgestellt.

Die gemessenen Temperaturabhängigkeiten von r_0 wurden mit Gl. (4.2) unter der Annahme von $s = 1$ (SWNT) und $s = 0.9$ (HOPG) angepasst und dabei Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption und den Frequenzfaktor erhalten. Die entsprechenden Kurven sind als gestrichelte Linien in Abb. 4.7 zu sehen. Für Graphit ergab sich eine Aktivierungsenergie von ($E_A = 11.6 \text{ kJ/mol}$) bei einem Frequenzfaktor von ($\nu = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ 1/s}$) für Desorption 0. Ordnung. Die Angleichung an die SWNT-Daten gelang für De-

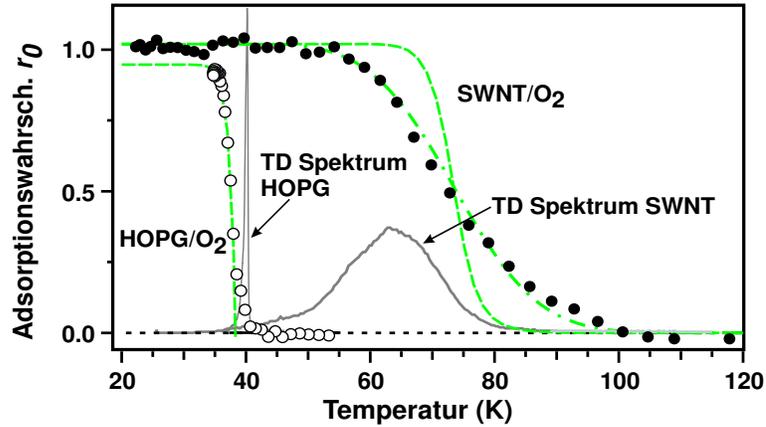


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit von r_0 für O_2 auf SWNT und HOPG. Gefittet wurden die Messungen mit Gl. (4.2) (gestrichelt). Der gepunktet-gestrichelte Fit in SWNT-Messung wurde mit derselben Formel aber einer um 15 % durch Inhomogenitäten verbreiterten Aktivierungsenergie erstellt. Die TD-Spektren für O_2 von HOPG (1. ML) und SWNT sind zum Vergleich ebenfalls gezeigt.

sorption 0. Ordnung (unter Annahme der gleichen Desorptionsordnung, siehe Abschnitt 2.2) mit einer Aktivierungsenergie von 19 kJ/mol und einem Frequenzfaktor von $1 \cdot 10^{15} \text{ 1/s}$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 5.4 aus den Thermischen Desorptionsspektren berechneten. Beim SWNT ist noch eine Abweichung der Fitfunktion von den Messwerten zu sehen: Beim Umkehrpunkt (bei $r_0 = 0.5$) ist die Steigung der Messwerte flacher als bei der Anpassungsfunktion. Durch eine Gauß-artige Verbreiterung der Aktivierungsenergien um 15 % (das entspricht $\pm 3 \text{ kJ/mol}$) konnte ein Anpassung erfolgen. Das heißt, die temperaturabhängigen Adsorptionsmessungen von nicht polaren Molekülen weisen auf das Vorhandensein von Inhomogenitäten hin. Inhomogenitäten werden auch in Kapitel 5.3 behandelt. Diffusion sollte als Grund für diese Abflachung ausscheiden, da im Bereich sehr geringer Bedeckung keine Konkurrenz auf Bindungsplätze besteht, die erst durch Diffusion wieder frei werden, und die Messung somit nicht sensitiv auf Diffusion ist.

Die Temperaturabhängigkeit für die Haftwahrscheinlichkeit für geringe Bedeckungen r_0 von Xenon auf C_{60} -Film und SWNT-Material ist in Abb. 4.8 gezeigt. Die Druck im Gasreservoir war wie bei den Sauerstoffexperimenten 0.1 mbar , was einem Fluss von 10^{-12} mol/s auf die Probe entspricht. Die gezeigten TD-Spektren entsprechen der Gasmenge für 1 ML auf HOPG. Die Haftwahrscheinlichkeit r_0 beträgt 1 für das SWNT-Material und für den C_{60} -Film bei ausreichend tiefen Temperaturen. Die Dosierungskurven sind wiederum mit der Formel (4.2) angepasst worden (gestrichelte Linie in der

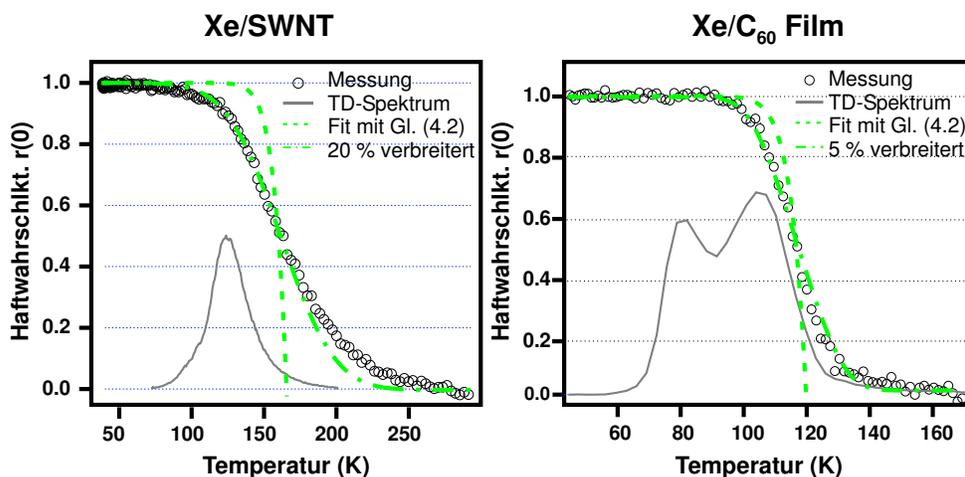


Abbildung 4.8: Haftwahrscheinlichkeit r_0 für Xenon auf SWNT und C_{60} -Film in Abhängigkeit der Proben temperatur. In den Abbildungen sind jeweils die Thermischen Desorptions-Spektren für zu 1 ML Graphit äquivalenten Bedeckungen mitgezeigt.

Abbildung 4.8). Für das SWNT-Material gelang die beste Anpassung für $E_A = 27 \text{ kJ/mol}$ bei $\nu = 1 \cdot 10^{15} \text{ 1/s}$ und für den C_{60} -Film mit $E_A = 25 \text{ kJ/mol}$ bei $\nu = 3 \cdot 10^{15} \text{ 1/s}$ (mit jeweils 0. Desorptionsordnung). Bei nicht gezeigten Messungen auf HOPG war dies ohne Verbreiterung der Energie in Formel (4.2) mit einer Gauß-Verteilung möglich. Bei den Messungen vom SWNT-Material als auch dem C_{60} -Film musste diese Verbreiterung vorgenommen werden (gepunktet-gestrichelte Linie in Abb. 4.8). Beim Nanorohrmaterial war dazu eine 20%ige Verbreiterung (entspricht $\pm 5 \text{ kJ/mol}$) nötig, beim C_{60} -Film waren es 5% (entspricht $\pm 1 \text{ kJ/mol}$). Diese inhomogene Verbreiterung ist also für den C_{60} -Film geringer als für das SWNT-Material. Auf der Oberfläche eines ideal dicht gepackten C_{60} -Kristalls gibt es 3 verschiedene Bindungsplätze (*ontop*, *bridge* und *groove*). Das TD-Spektrum für 1 ML (Graphit) Bedeckung, welches in Abb. 4.8 mitgezeigt ist, weist 2 getrennte Merkmale auf. Vermutlich ist die inhomogene Verbreiterung von 5% mit der Rauigkeit der C_{60} -Oberfläche erklärbar. Welche Arten von Inhomogenitäten zu der starken Verbreiterung für die Bindungsenergien auf dem SWNT-Material für nicht polare Gase führt, ist unklar (siehe Kapitel 5).

Eine sehr starke und von der Qualität verschiedene Verbreiterung ist in den Messungen mit Ammoniak (NH_3) auf SWNT in Abb. 4.9 zu sehen. Ammoniak ist ein polares Molekül, welches mit funktionalisierten Defektstellen am SWNT-Material eine stärkere Dipol-Dipol-Bindung eingehen kann. Die Haftwahrscheinlichkeit r_0 bei tiefen Temperaturen und geringen Bedeckun-

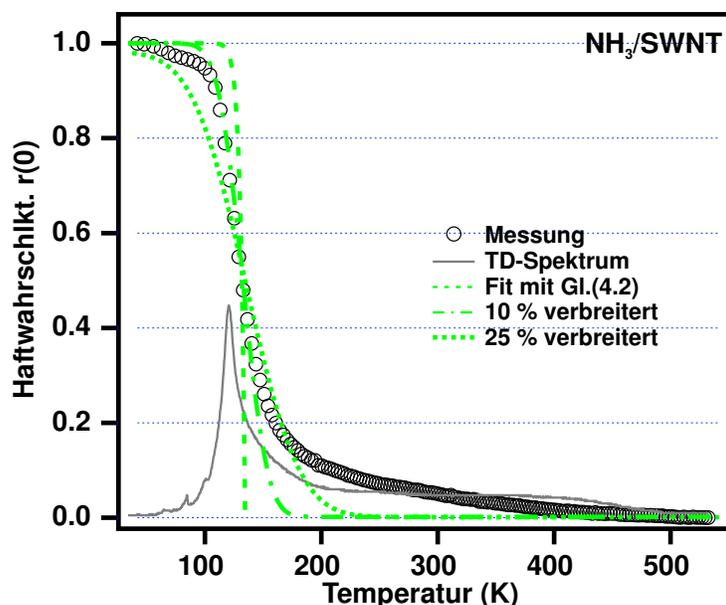


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von NH_3 auf SWNT-Material.

gen ist 1. Die Bindungsenergie aus der besten Anpassung mit Gl. (4.2) war 35.6 kJ/mol bei einem Frequenzfaktor von $2 \cdot 10^{14}$ und $n = 0$ (Desorptionsordnung) in guter Übereinstimmung mit Werten aus der TDS-Auswertung (gestrichelte Linie in Abb. 4.9). Auch hier wurde eine inhomogen verbreiterte Anpassung probiert (10 % Verbreiterung der Bindungsenergie entspricht einer Energieverbreiterung um $\pm 4 \text{ kJ/mol}$ als gepunktet-gestrichelte Linie dargestellt). Man sieht deutlich, dass die Verbreiterung aber dadurch nur um den Umkehrpunkt herum gut beschrieben werden kann. Es schließt sich zu höheren Temperaturen eine lange bis ca. 400 K reichende Verbreiterung an. Auch eine 25 %ige Gauß-förmige Verbreiterung der Aktivierungsenergie wurde versucht (gepunktete Linie), aber ebenso erfolglos. Die Asymmetrie in der Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit deutet auf einige wenige, im Vergleich zu den anderen extrem starke Bindungsplätze hin - in Übereinstimmung mit dem TD-Spektrum.

4.3 Zusammenfassung

Inhomogenitäten und Diffusion beeinflussen die Adsorptionskinetik von Gasen auf SWNT-Material. Für nicht polare Gase ist die Haftwahrscheinlichkeit r auf allen drei Oberflächen (HOPG, SWNT und C_{60} -Film) bedeckungsun-

abhängig, jedoch durch die temperaturabhängige Desorption von der Anzahl der Adsorptionsplätze begrenzt. Die höheren Monolagen mit geringeren Bindungsenergien wirken als Precursor für stärker gebundene tiefere Monolagen, solange diese nicht gesättigt sind. Das Wachstum des Adsorbates erfolgt Lage nach Lage. Beim SWNT-Material werden durch Diffusionsprozesse, die in das Innere des Materials gerichtet sind, äußere, dem direkten Gasfluss ausgesetzte Adsorptionsplätze wieder frei. Daher sättigt das SWNT-Material erst bei wesentlich größeren Gasmengen als zum Beispiel Graphit.

Die polaren Moleküle zeigten eine lineare Abnahme der Adsorptionswahrscheinlichkeit r in Abhängigkeit von der Bedeckung aufgrund des Platzangebotes auf dem SWNT-Material. Die höheren Monolagen wirken nicht als Precursor, da die Bindung zwischen den Molekülen aufgrund der Dipol-Dipol-Bindung stark ist. Für Ammoniak wurde eine bedeckungsabhängige Zunahme der Haftwahrscheinlichkeit für geringe Bedeckungen beobachtet. Das kann als Inselwachstum des Adsorbates auf der Oberfläche interpretiert werden. Alle Anfangshaftkoeffizienten r_0 sind nahe 1.

Die Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit weist auf eine Verteilung von Bindungsplätzen (Inhomogenität) auf dem SWNT-Material hin. Für das C_{60} -Material ist die Verteilung schmaler. Ammoniak weist eine deutlich asymmetrische Verteilung im Vergleich zu den nicht polaren Molekülen auf. Einige stark bindende Adsorptionsplätze (funktionalisierte Defekte) können dafür die Ursache sein.

Ein auf mehrere Monolagen erweitertes Modell zur Bedeckungsabhängigkeit wäre interessant.

