

5 Desorptionskinetik

Für die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des SWNT-Materials ist die Stärke der Wechselwirkung und der Ort dieser Wechselwirkung (Defektstellen) entscheidend. In diesem Abschnitt werden die Aussagen über die Wechselwirkung von verschiedenen Adsorbaten (inerte, polare, reaktive) mit dem SWNT-Material und im Vergleich dazu mit HOPG und C_{60} -Filmen aus Thermischen Desorptions (TD)-Messungen dargestellt. Die Wechselwirkung von verschiedenen Gasen mit Graphit ist seit langem von Interesse (siehe Zusammenfassungen in [Vid91] und [Ste73]). Aufgrund der elektronischen Struktur des Graphits ist diese Wechselwirkung meist schwach (Physisorption). Auf dem Nanorohr-Material findet bis auf wenige Ausnahmen ebenfalls eine Physisorption der Adsorbate statt. Nominell ist die Wechselwirkung jedoch stärker als auf Graphit, was mit Molekularmechanikrechnungen auf einen Koordinationseffekt zurückgeführt werden kann. Die hier verwendete Methode, die Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS), ist eine Methode, mit der man Aussagen über die Desorptionskinetik von auf Oberflächen adsorbierten Gasen erhalten kann. Die Methode wird für Metall-Einkristall-Oberflächen häufig verwendet und detailliert beschrieben in [Sch91] und [Chr91]. Die Moleküle werden thermisch desorbiert, was einer phononenvermittelten Reaktion entspricht. Gemessen wird die Temperatur, bei der die Majorität der Adsorbate desorbiert. Neben dieser gemessenen Desorptionstemperatur T_{max} spielt der Frequenzfaktor ν eine wesentliche Rolle für die Berechnung der Bindungsenergie der Adsorbate aus den gemessenen TD-Spektren. Hier werden die Frequenzfaktoren der Adsorbate aus Dampfdruck-Kurven, die der Literatur entnommen wurden, ermittelt. Der apparative Aufbau der Messung ist in Abschnitt 3 beschrieben worden. Zunächst werden in diesem Kapitel die benutzten Methoden zur Auswertung der Thermischen Desorptions (TD)-Spektren vorgestellt. Die Behandlung von inerten Molekülen wird exemplarisch durch die Diskussion von Xenon (Xe)-Spektren von allen drei Oberflächen (SWNT-Material, HOPG und C_{60} -Film) dargestellt. Die Einkapselung von C_{60} -Molekülen in das Innere von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren wird aufgrund von TDS-Messungen diskutiert. Dann werden TD-Spektren von polaren Molekülen gezeigt, die sich von den Inertgas-Spektren deutlich durch eine lange Hochtemperaturflanke unterscheiden. Eine Betrachtung der chemischen Reaktion von NO_2 an Inhomogenitäten des SWNT-Materials schließt sich an. Beendet wird dieses Kapitel durch eine systematische Darstellung von allen gemessenen TD-Spektren,

in deren Rahmen das Benetzungsverhalten der Adsorbate und Trends in den Bindungsenergien diskutiert werden, und eine Zusammenfassung. Da die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat im Mittelpunkt des Interesses steht, werden geringe Adsorbatbedeckungen (im Bereich einiger Monolagen (ML)) untersucht. Für einige Adsorbate auf SWNT-Material wurden auch sehr hohe Bedeckungen untersucht, um das Sättigungsverhalten des SWNT-Materials zu untersuchen.

5.1 Auswertungsmethoden

Hier wird dargestellt, wie aus Literatur-Dampfdruck-Kurven der Frequenzfaktor ν und damit aus den gemessenen Spektren die Bindungsenergie der Adsorbate an das Substrat ermittelt wurde. Neben einer Reihe von anderen Methoden (Zusammenstellung siehe [Jon90] und [Sch91]) gibt es dafür die Temperaturmaximum-Methode nach Redhead [Red62], welche hier benutzt wird. Alle TD-Spektren wurden zuerst in der Temperatur nach bekannten Multilagen-Merkmalen (z.B. von Xenon) im entsprechenden Temperaturbereich korrigiert, um Fehlmessungen des Thermoelements auszugleichen. Die Desorptionsrate wurde mit Hilfe der benutzten Heizrate und mit dem Integral aus den TD-Spektren für die 1. ML zu (ML/s) normiert.

5.1.1 Frequenzfaktoren aus Dampfdruck-Kurven

Wie schon zuvor bemerkt, benötigt man noch einen kinetischen Parameter, den Frequenzfaktor ν , um aus den Desorptionsspektren Bindungsenergien E_B ausrechnen zu können. Statistisch betrachtet ist der Frequenzfaktor das Verhältnis aus der Zustandssumme des Adsorbates im Übergangszustand q_{-1}^\ddagger (siehe Abbildung 2.8) während der Desorption und der Zustandssumme des Adsorbates in adsorbierten Zustand q_{ad} .

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{-1}^\ddagger}{q_{ad}}. \quad (5.1)$$

Ohne Änderung der Freiheitsgrade während der Desorption bei einer Temperatur von 100 K hat der Frequenzfaktor einen Wert von 10^{12} 1/s. Bei einer Zunahme der Freiheitsgrade während der Desorption wird der Frequenzfaktor größer. Der Frequenzfaktor ist experimentell nicht direkt zugänglich und muss deshalb z.B. mit Hilfe von Dampfdruck-Kurven aus der Literatur ermittelt werden.

Nach Schlichting [Sch91] kann man aus einem kinetischen Ansatz für ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption den Frequenzfaktor ν

schreiben als:

$$\nu = \frac{sp_0}{\sigma\sqrt{2\pi mk_B T_{2max}}}, \quad (5.2)$$

wobei s der Haftkoeffizient ist, welcher für alle betrachteten Adsorbate als ungefähr 1 angenommen wird (siehe Kapitel 4), σ das Adsorbat-Flächenelement, m die Masse des Adsorbates, k_B die Boltzmann-Konstante und T_{2max} das Temperaturmaximum einer ausreichend hohen Multilagen-Bedeckung. $p(0)$ kann man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes p nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$p = p_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{sub}}{k_B T_{2max}}\right), \quad (5.3)$$

ermitteln. ΔH_{sub} ist die Sublimationsenthalpie. Die physikalische Idee hinter diesem Ansatz ist die substrat-unabhängige Desorption aus einer Adsorbat-Multilage. Bei ausreichend hoher Bedeckung kann man also die Desorption als einen sublimativen Phasenübergang auffassen. Für die Berechnung des Frequenzfaktors nach Gl. (5.2) benutzen wir Dampfdruck-Werte p aus der Literatur [Crc94S]. Da es aber meist keine p -Werte für die benötigte Temperatur T_{2max} gibt, müssen die Dampfdruck-Kurven entsprechend extrapoliert werden. Eine geeignete Funktion für die Extrapolation ist die empirische Antoine-Funktion [Ant88]:

$$p = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right), \quad (5.4)$$

wobei A, B, C die Fitparameter sind. Aus der Steigung der Fitfunktion bei T_{2max} ist die temperaturabhängige Sublimationsenthalpie ΔH_{sub} und aus dem Funktionswert an derselben Stelle der Druck p ablesbar. Die Extrapolation ist natürlich in Abhängigkeit von der Anzahl der gefitteten Datenpunkte mit einem Fehler behaftet (siehe Beschreibung zu Abbildung 5.1). Die Extrapolation, die mit den Dampfdruck-Literaturdaten für die tiefste Temperatur am besten übereinstimmt, wird zu Berechnung des Frequenzfaktors benutzt. Die Abweichung dieser Extrapolation gegenüber der durch alle Literatur-Datenpunkte ergibt den Fehler des Frequenzfaktors. In Abbildung 5.1 ist diese Abweichung für die zur Berechnung des Frequenzfaktors relevante Temperatur T_{2max} durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. Aus den bei dieser Temperatur T_{2max} abgelesenen Werten für p und ΔH_{sub} berechnet man mit Gl. (5.3) den benötigten Druck p_0 . Das Temperaturmaximum T_{2max} wurde typischerweise aus den Merkmalen der Bedeckung von 5 Monolagen (ML) ermittelt. Aus dem mit Gl. (5.2) erhaltenen Frequenzfaktor wird die Bindungsenergie E_B für die 1. Monolage (1. ML) bzw. die Multilage mit

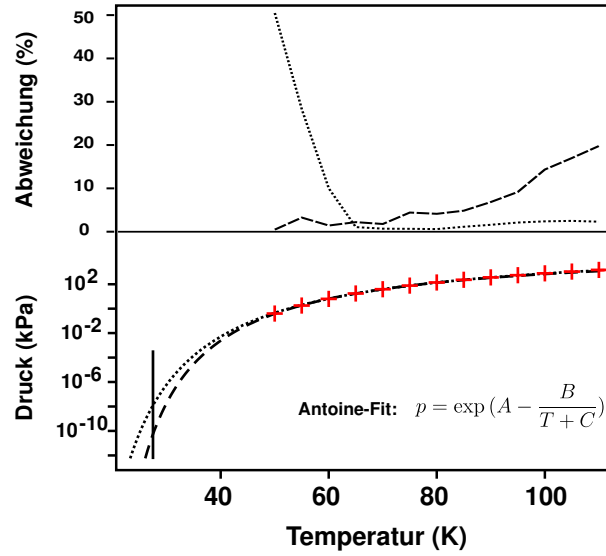


Abbildung 5.1: Dampfdruck-Kurve (Druck in logarithmischer Darstellung) aus Literaturdaten (Kreuze) für N_2 mit Antoine-Fit. Die beiden gefitteten Kurven unterscheiden sich durch die für den Fit benutzten Datenpunkte (Kreuze). Die gepunktete Linie wurde mit einem Fit durch alle Datenpunkte erstellt, die gestrichelte mit einem Fit nur durch die letzten sechs Datenpunkte. Im oberen Teil ist die Abweichung der Fitfunktionen von den Literatur-Datenpunkten in % dargestellt (gestrichelt und gepunktet entsprechend den Fits). Die Fitfunktion durch die sechs Datenpunkte weicht bei hohen Temperaturen stärker ab, liegt aber gut für den Datenpunkt mit der tiefsten Temperatur. Für den Fit durch alle Datenpunkte ist ein entgegengesetzter Trend zu beobachten.

Hilfe der sogenannten Redhead-Formel [Red62], die eine spezielle Form der Arrhenius-Gleichung (2.7) für Desorptionsordnungen ($n > 0$) ist, berechnet.

$$E_B = RT_{max} \left(\ln \frac{\nu T_{max}}{\beta} - 3.64 \right). \quad (5.5)$$

Dabei wird das Temperaturmaximum T_{max} des jeweiligen Merkmals (also 1. ML oder Multilage) zur Berechnung verwendet. In Tabelle 5.3 sind die so berechneten Bindungsenergien für alle gemessenen Adsorbate zusammengefasst. Da die hier vorgestellte Methode zur Ermittlung des Frequenzfaktors per Definition unabhängig vom Substrat ist, von welchem das Adsorbat desorbiert, gilt für alle drei Kohlenstoffoberflächen der gleiche Frequenzfaktor ν .

5.1.2 Molekularmechanik-Rechnungen

Es wurden Molekularmechanik-Rechnungen gemacht, um die verschiedenen möglichen Bindungsplätze auf dem Nanorohrmaterial energetisch auszumessen. Dazu wird über Lennard-Jones-Paarpotentiale V_{LJ} für die Van der Waals (VdW)-Wechselwirkung zwischen einem Adsorbat-Atom an einer bestimmten Position i auf der Oberfläche und allen beteiligten C -Atomen bei den Positionen j , die von der SWNT-Bündel-Struktur abhängen, summiert. Für die Wechselwirkung eines Adsorbat-Atoms bei i mit allen relevanten C -Atomen lautet also das Potential:

$$V_i = \sum_j V_{LJ}(r_{ij}), \quad (5.6)$$

wobei $r_{i,j}$ der Abstand zwischen Adsorbat-Atom und C -Atom ist. Das Lennard-Jones-Potential V_{LJ} besteht aus einem attraktiven und einem repulsiven Teil:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \frac{C_{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_6}{r_{ij}^6}, \quad (5.7)$$

wobei C_{12} und C_6 Parameter des empirischen Potentials sind. Dieses Potential trägt auch den (6,12)-Potential aufgrund dieser Parameter. Für eine Reihe von Adsorbat-Substrat-Kombinationen sind diese Parameter aus der Literatur erhältlich (für das Xe -Beispiel aus [Sta00]). In Abschnitt 5.2.2 werden aus TD-Messungen solche Lennard-Jones-Parameter für die VdW-Bindung zwischen einem C_{60} -Molekül und einer SWNT abgeleitet.

Eine vollständige Potentialenergiefläche für z.B. ein Xe -Atom auf einem SWNT-Bündel müssen nun die Potentiale V_i für alle möglichen Positionen des Xe -Atoms auf der SWNT-Bündeloberfläche berechnet werden. In Abbildung 5.2 ist eine solche berechnete Potentialenergiefläche gezeigt. Für Xenon ergab sich die stärkste Bindung in sogenannten Grabenplätzen zwischen zwei SWNT. Im Abschnitt 6 werden Diffusionsbarrieren für die Bewegung von Xe über ein SWNT-Bündel mit Hilfe von Molekularmechanik-Rechnungen ermittelt.

5.2 Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen

In diesem Kapitel werden alle mit der Methode der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) gemessenen Moleküle von Graphit (HOPG) und SWNT-Material und C_{60} -Film vergleichend vorgestellt. Die TD-Spektren von SWNT-Material unterscheiden sich stark von denen vom Graphit. Die Diffusion der Gase durch das poröse SWNT-Material und die höhere Koordination

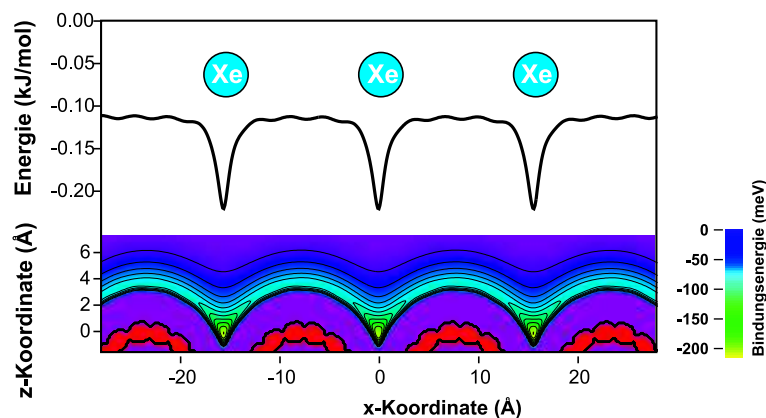


Abbildung 5.2: Berechnete Energiepotentialfläche für *Xe* auf einem SWNT-Bündel.

in Grabenplätzen auf der SWNT-Bündeloberfläche können als Gründe dafür identifiziert werden. Mit Hilfe sehr hoher Bedeckungen (sogenannte Sättigungsbedeckungen) des SWNT-Materials kann die spezifische Oberfläche unserer Proben bestimmt werden. Zunächst werden sogenannte inerte Gase vorgestellt, von denen man eine schwache Wechselwirkung (Physisorption) zumindest mit Graphit erwartet und die kein permanentes elektrisches Dipolmoment μ besitzen, also nicht polar sind. Typische Vertreter auf Graphit sind Xenon und molekularer Sauerstoff. Dann werden Aussagen über die Einkapselung von C_{60} -Molekülen in das Innere von Kohlenstoff-Nanoröhren aus TDS-Messungen zusammengefasst. In einem weiteren Teil werden die polaren Moleküle und deren Wechselwirkung mit Inhomogenitäten diskutiert. Defektstellen können funktionalisiert sein, d.h., funktionale Gruppen können kovalent gebunden sein. Für eine Auflistung der vorstellbaren Inhomogenitäten bzw. Defekte siehe Abschnitt 2.1.1. In den TD-Spektren der polaren Moleküle vom SWNT-Material treten lange Hochtemperatur-Flanken auf, die mit einer Wechselwirkung der Gase mit SWNT-Defektstellen erklärt werden können. Wasser sticht durch seine von allen drei Oberflächen sehr ähnlichen TD-Spektren aus allen gemessenen Molekülen heraus. Inerte Gase wechselwirken nicht stärker mit Defektstellen.

5.2.1 Inerte Moleküle

Die inerten Moleküle werden am Beispiel von Xenon diskutiert. Zunächst werden geringe Bedeckungen, d.h., in der Größenordnung von einer Monolage (ML), betrachtet. In Abbildung 5.3 (oben) ist die Bedeckungsreihe *Xe* auf HOPG gezeigt. Auf dem Graphit sind deutlich zwei Desorptionsmerkmale zu unterscheiden, die in Abhängigkeit von der dosierten Gasmenge unterschied-

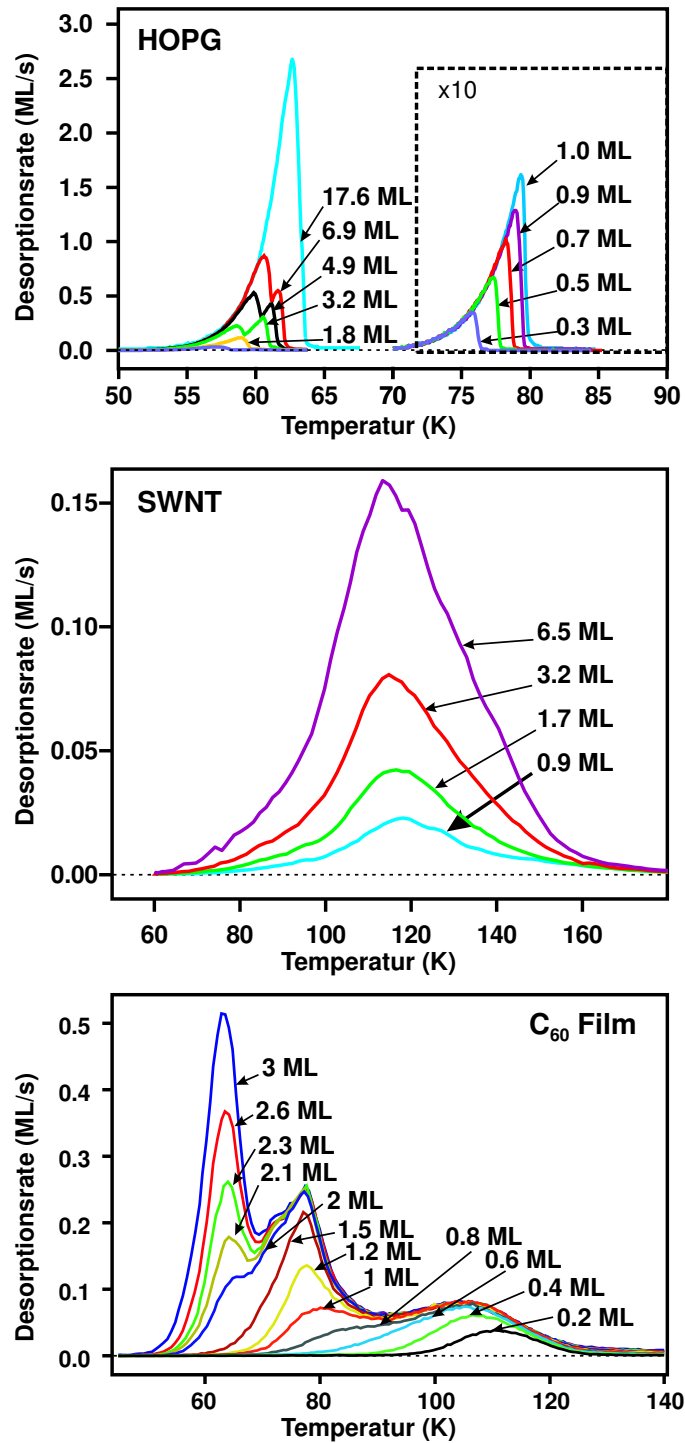


Abbildung 5.3: Bedeckungsreihen von Xe auf HOPG, SWNT und C₆₀-Film. Die Heizraten waren 0.5 K/s (HOPG und SWNT) und 1 K/s (C₆₀-Film). Eine Variation der Heizrate für das SWNT-Material um eine Größenordnung zeigte keine deutliche Änderung in den TD-Spektren. Die Bedeckungen sind in ML auf Graphit angegeben.

lich stark entwickelt sind. Das Merkmal bei ungefähr 80 K wird als Merkmal der 1. Monolage (1. ML) auf Graphit bezeichnet, dessen Sättigung bedeutet eine vollständige Bedeckung des Graphitkristalls mit einer ML Xenon. Bei Erhöhung der Gasmenge über diese 1. Monolage hinaus wächst ein zweites Merkmal bei ungefähr 60 K , welches den *Xe*-Multilagen zugeordnet wird. Diese Desorption bei tieferen Temperaturen deutet auf eine geringere Bindungsenergie E_B in den höheren Bedeckungslagen hin. Berechnet man die Aktivierungsenergien für Desorption aus der 1. ML nach dem in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Schema, ergibt sich: $E_B = 21.9\text{ kJ/mol}$ bei einem Frequenzfaktor von $\nu = 3.2 \cdot 10^{13}\text{ 1/s}$. Für die Multilage ergibt sich $E_B = 17\text{ kJ/mol}$. *Xe* ist auf Graphit physisorbiert. Die Desorptionskinetik ist für beide Merkmale von 0. Ordnung. Die Werte für die Bindungsenergie wurden mit einer graphischen Arrhenius-Methode nachgerechnet und zufriedenstellend reproduziert.

Die Bedeckungsserie von Xenon auf SWNT-Material ist in Abbildung 5.3 gezeigt und hat ein deutlich anderes Aussehen im Vergleich zu den Graphitspektren. Bei Bedeckungen, die mit denen vom Graphit vergleichbar sind, ist ein wesentlich breiteres Merkmal zu sehen, welches zu höheren Temperaturen verschoben ist. Die Frage ist nun, warum das Spektrum diese Gestalt hat und ob es mit einer Physisorption von *Xe* auf SWNT-Material erklärt werden kann. Zunächst wird die Verbreiterung des Spektrums behandelt. Die Verbreiterung der TD-Spektren kann verschiedene Ursachen haben, z.B. Inhomogenitäten, die energetisch verschiedene Bindungsplätze erzeugen. Die inerten Gase sollten jedoch z.B. unempfindlich auf die Inhomogenitäten aufgrund der Defektstellen in der SWNT-Struktur sein (siehe Abbildung 5.15). Die Verbreiterung in den TD-Spektren kann aber auch eine kinetische Ursache haben, nämlich die Diffusion des Adsorbates durch das poröse SWNT-Material (60 % des SWNT-Materials besteht aus Hohlräumen). Zur Beschreibung dieser diffusiven Prozesse wurde das CDD-Modell entwickelt (siehe Abschnitt 2.2.1). Für niedrige Bedeckungen ist die zur Herleitung der Diffusionsgleichung (2.16) nötige Bedingung ($bp \ll 1$) erfüllt. Die mit diesem Modell berechneten TD-Spektren von *Xe* auf SWNT-Material für vier verschiedene Bedeckungen sind in Abbildung 5.4 im Vergleich zu den gemessenen Spektren gezeigt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Das heißt, die Verbreiterung der SWNT-Spektren kann mit zusätzlich zur Desorption auftretender Diffusion erklärt werden. Die mit dem CDD-Modell ermittelte Bindungsenergie für geringe Bedeckungen ist 27 kJ/mol (für Frequenzfaktor und Desorptionsordnung wurden die Werte von den HOPG-Messungen übernommen). Die modellierten Diffusionsprozesse waren eine Oberflächendiffusion und eine Gasphasendiffusion (siehe CDD-Modell 2.2.1 bzw. Abbildung 2.12). Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erhält

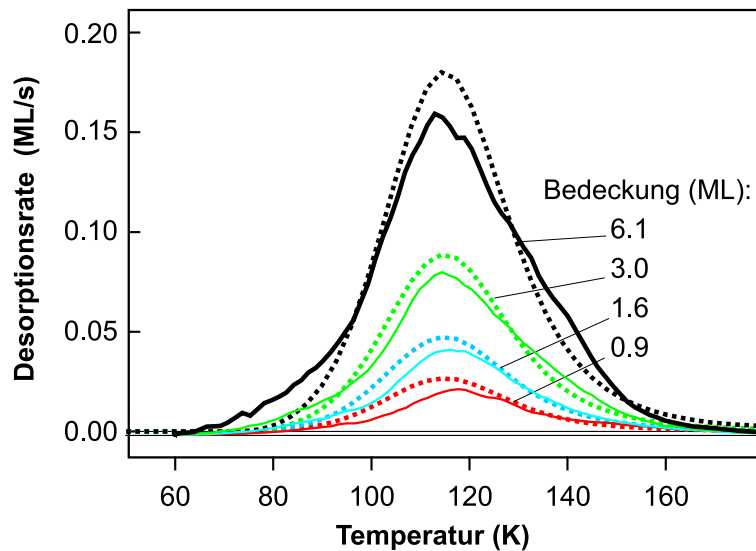


Abbildung 5.4: Die gepunkteten Linien sind die mit dem CDD-Modell berechneten Graphen für Xe von Nanoröhren. Die durchgezogenen Linien sind die gemessenen Spektren.

man, wenn man die Oberflächendiffusion vernachlässigt. Das heißt, die Gasphasendiffusion durch die Poren dominiert die TD-Spektren und damit den Massentransport durch das SWNT-Material.

Einen weiteren Hinweis dafür, dass die Diffusion einen starken Einfluss auf das Aussehen der TD-Spektren hat, liefert das folgende sogenannte Anheizexperiment. Ein TD-Experiment mit einer mit Xenon belegten SWNT-Probe wird am Maximum des Desorptionsmerkmals abgebrochen und die Probe abgekühlt. Die Probe wird dann erneut, diesmal aber bis über 200 K, einer TD-Prozedur unterzogen. Das gleiche Experiment wird in der CDD-Simulation durchgeführt. Resultate aus Theorie und Experiment werden in Abbildung 5.5 verglichen. Wieder ist die Übereinstimmung zwischen beiden sehr gut. Die Gestalt des fortgesetzten Experiments könnte auch auf Inhomogenitäten hinweisen, da die energetisch höheren Bindungsplätze eben erst bei höheren Energien frei werden. Die Simulation zeigt aber, dass ein solches Verhalten nicht im Widerspruch zur stattfindenden Diffusion steht. Damit konnte die Verbreiterung der TD-Spektren vom SWNT-Material auf die in diesem porösen Material stattfindenden Diffusionsprozesse zurückgeführt werden. Die Diffusion im Bereich der äußeren Oberfläche des SWNT-Materials wird in Abschnitt 6 mit Hilfe von Laserinduzierter Thermischer Desorption (LITD) bestimmt werden.

Die Verschiebung zu höheren Temperaturen des Desorptionsmaximums

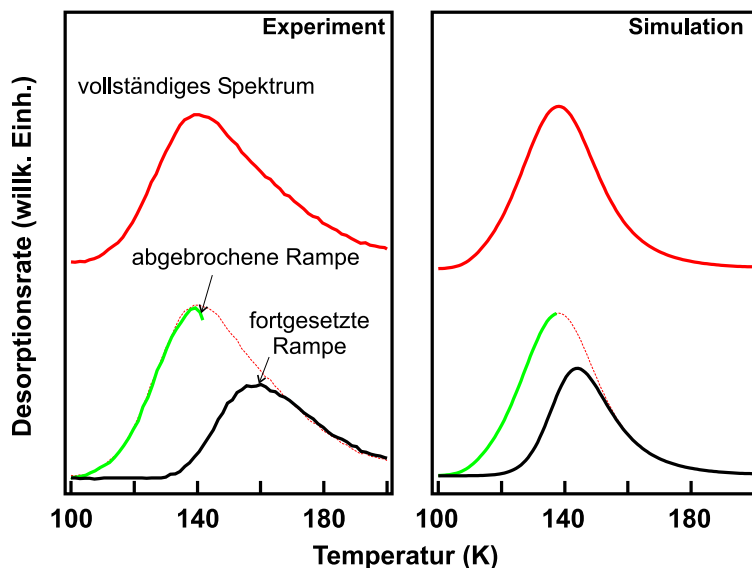


Abbildung 5.5: Abgebrochenes und fortgesetztes TD-Experiment in Theorie (rechts) und Praxis (links).

der SWNT-TD-Spektren im Vergleich zu denen vom HOPG können mit Hilfe von Molekularmechanik-Rechnungen, wie in Abschnitt 5.1.2 vorgestellt, erklärt werden. Die Bindungsenergie in den bevorzugten Grabenplätzen (die verschiedenen Adsorptionsplätze auf einem SWNT-Bündel sind in Abbildung 5.6 gezeigt) ist aufgrund der höheren Koordination (größere Anzahl von direkten Bindungspartnern (C -Atome)) im Vergleich zur ebenen Graphitschicht höher. Das heißt, Xe ist auch auf dem SWNT-Material physisorbiert. Prin-

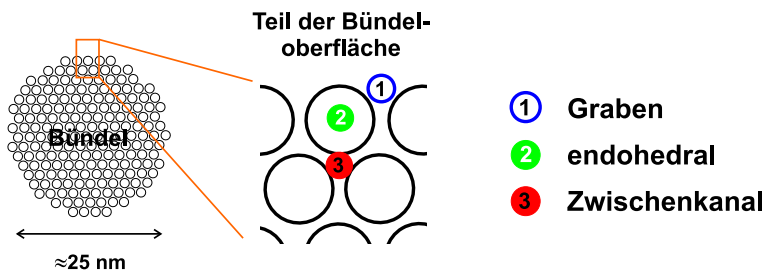


Abbildung 5.6: Mögliche Adsorptionsplätze an einem Nanorohrbündel. Gezeigt ist der Schnitt durch ein SWNT-Bündel.

zipiell ist eine Adsorption auch an den anderen Adsorptionsplätzen als den Grabenplätzen am SWNT-Bündel (endohedral, Zwischenkanal) möglich, sofern diese zugänglich sind. Unsere Proben sind jedoch verschlossen, wie im

Weiteren mit Hilfe hoher Bedeckungen von Xe auf SWNT-Material gezeigt wird.

Wegen der Diffusion von Xenon in das poröse Material hinein bildet sich bei vergleichbaren Graphit-Multilagenbedeckungen auf dem SWNT-Material kein Multilagenmerkmal aus. Erst bei wesentlich höheren Bedeckungen bildet sich ein solches Multilagenmerkmal aus. Die Bedeckungsabhängigkeit des TD-Signals ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Als Vergleich ist ein um den Faktor 100 vergrößertes Xenon-Spektrum von HOPG vom selben Messtag in die Abbildung eingefügt worden. Die Merkmale der hohen Xe -Bedeckungen auf SWNT-Material verlagern sich deutlich zu tieferen Temperaturen, bis das Multilagenmerkmal, welches zwischen den Temperaturen der 1. ML und der Multilage auf Graphit liegt, entsteht. Die Sättigungsbedeckung, d.h. die Bedeckung, bei der das gesamte SWNT-Material einlagig mit Xe bedeckt ist, wurde danach auf ungefähr 470 ML Graphit bestimmt. Unter der An-

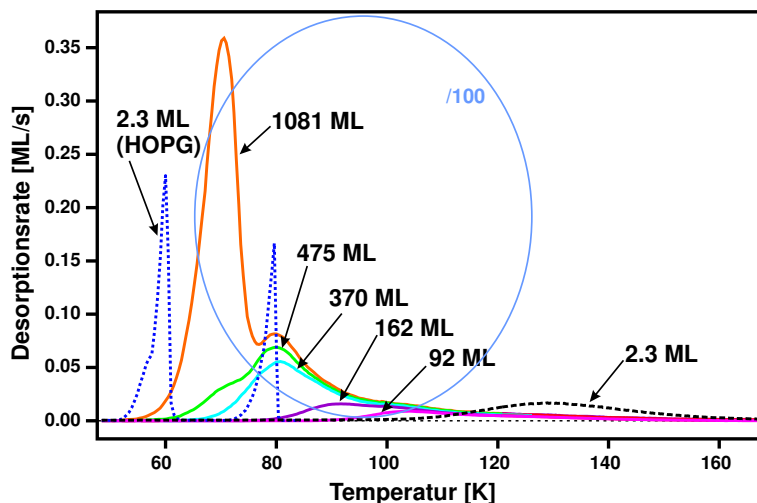


Abbildung 5.7: Hohe Xe -Bedeckungen auf SWNT-Material. Die Bedeckungen sind auf Graphit-Monolagen skaliert (ML). Das gepunktete Spektrum zeigt eine geringe Graphitbedeckung, das gestrichelte eine geringe SWNT-Bedeckung. Die hohen Bedeckungen sind um den Faktor 100 verringert.

nahme, dass die Sättigungsbedeckung einer dicht gepackten Xe -Bedeckung entspricht, kann man die spezifische Oberfläche des SWNT-Materials zu $140 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmen. Eine Simulation mit Molekularmechanik-Rechnungen für die Situation, dass die endohedralen und die Plätze in den Zwischenkanälen (siehe Abbildung 5.6) für die Xe -Atome nicht zugänglich sind, ergab eine spezifische Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Das heißt, die Majorität der Xe -Atome adsorbiert an den SWNT-Bündeloberflächen. Die Nanoröhren scheinen also mehrheitlich defektfrei und geschlossen zu sein, da Xe sonst auch im Inneren

der Röhren aufgrund der dort höheren Bindungsenergie adsorbieren würde. Kusnetzova et al. [Kuz00] haben TD-Experimente mit SWNT-Material aus geschlossenen und chemisch geöffneten (mit Hilfe von H_2SO_4/HNO_3 -Lösungen) Nanoröhren untersucht und eine höhere Speicherkapazität für die geöffneten Röhren, aufgrund der dann zugänglichen zusätzlichen Adsorptionsplätze im Inneren der Röhren, gefunden. Unsere Proben wurden keinen solchen chemischen Öffnungsprozeduren unterworfen und sind deshalb geschlossen.

Interessanterweise zeigt das TD-Spektrum von Xe auf C_{60} -Film (siehe Abbildung 5.3) drei unterscheidbare Merkmale. Das Merkmal bei 60 K entspricht dem Multilagen-Merkmal in den HOPG-Spektren. Bei ungefähr 80 K ist ein breiteres Spektrum mit einer Bindungsenergie, welche der in der 1. ML auf HOPG entspricht. Das dritte Merkmal, das zuerst gesättigt wird und dem energetisch günstigsten Adsorptionsplatz auf dem C_{60} -Kristall zugeordnet wird, liegt mit ungefähr 110 K knapp unterhalb des Temperaturmaximums des TD-Spektrums vom SWNT-Material. Es ist etwas verbreitert, und die mittlere Bindungsenergie für dieses Merkmal liegt bei 25 kJ/mol (mit der Annahme, dass der Frequenzfaktor und die Desorptionsordnung mit den entsprechenden Werten vom HOPG übereinstimmen). Die Struktur des TD-Spektrums von Xe auf C_{60} -Film wird durch die verschiedenen Adsorptionsplätze auf dem C_{60} -Kristall festgelegt. Das Merkmal bei 110 K tritt vermutlich aufgrund einer hochkoordinierten Bindungsspezies im Grabenplatz zwischen den C_{60} -Molekülen auf. Das C_{60} -Spektrum unterscheidet sich stark von dem SWNT-Spektrum, das mit Hilfe von Diffusion erklärt werden konnte.

Nun noch einige Bemerkung zu Erfahrungen, die während des Umgangs mit diesem Material gemacht wurden. Die Probenpräparation bzw. Herstellung von SWNT-Material an verschiedenen Tagen zeigt eine Verschiebung des Desorptionstemperaturmaximums um einige wenige Kelvin. Das heißt, dass geringe Abweichungen in der Dicke des SWNT-Materials die TD-Spektren nicht verändern. Es wurden Heizrampen bis zu 1200 K durchgeführt, um Hochtemperaturmerkmale auszuschließen. Für einige Proben wurden Verschiebungen (10 K) in den Temperaturmaxima gefunden, für die keine eindeutige Erklärung gefunden werden konnte. Andere gemessene Moleküle, die qualitativ identische TD-Spektren zu denen von Xe auf SWNT-Material liefern, sind die inerten Gase: Sauerstoff (O_2), Methan, Schwefelhexafluorid, Kohlendioxid, molekularer Stickstoff und das aromatische Benzol. Die Spektren dieser Adsorbate sind im Anhang A zu finden. Eine vergleichende Diskussion aller gemessenen Adsorbate ist in Abschnitt 5.4 zu finden.

Zusammenfassung: Xenon ist auf allen drei untersuchten Oberflächen physisorbiert. Die Verbreiterung der Spektren vom SWNT-Material kann-

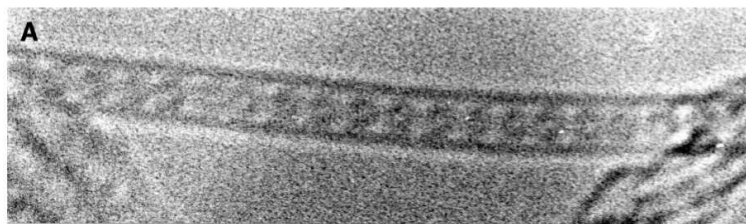


Abbildung 5.8: Eine TEM-Aufnahme, die eine einzelne *Peapod* zeigt. Die kreisförmigen Gebilde in der einwandigen Nanoröhre sind C_{60} -Moleküle. Die Abbildung ist [Smi98] entnommen.

te mit Diffusionsprozessen im Rahmen des CCD-Modells erklärt werden. Die Xe -Atome adsorbieren bevorzugt in den Grabenplätzen an den SWNT-Bündeloberflächen. Die dort vorherrschende höhere Koordination hat eine höhere Bindungsenergie zur Folge. Erst ab einer Bedeckung, die ungefähr 470 ML auf Graphit entspricht, bildet sich ein Xe -Multilagenmerkmal auf dem SWNT-Material aus. Die Mehrheit der Nanoröhren in den von uns verwendeten SWNT-Proben sind geschlossen.

5.2.2 C_{60} -Einkapselung in SWNT

In diesem Abschnitt geht es um sogenannte *Peapods* (siehe Abbildung 5.8), eine Struktur, die aus in einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNT) eingekapselten C_{60} -Molekülen besteht. Die Existenz solcher Kohlenstoff-Konfigurationen ist seit einigen Jahren bekannt (siehe [Smi98] bzw. [Kat01]) und in Abbildung 5.8 gezeigt. Zur Herstellung der *Peapods* werden zunächst herkömmliche SWNT synthetisiert, gereinigt und durch z.B. Sauerstoff-Oxidation bei $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1\text{ bar } O_2$ -Atmosphäre an den Enden (die Enden sollten sich zuerst öffnen, da aufgrund der stärkeren Krümmung dort die $C-C$ -Bindung schwächer ist) oder an den Seitenwänden geöffnet. Dann werden die Nanoröhren mit C_{60} -Molekülen befüllt. Dies geschieht, indem man SWNT-Material und C_{60} -Moleküle in einem evakuierten Gefäß (10^{-5} mbar) mehrere Stunden bei ungefähr $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ zusammenbringt. Der genaue Mechanismus bzw. Reaktionspfad, der zur Einkapselung führt, ist nicht bekannt. Die Bindungsenergie E_B für die C_{60} -Moleküle im Inneren der Röhre sind jedoch experimentell schwer zugänglich, da die C_{60} -Moleküle z.B. beim Hochheizen der Probe nicht wieder aus der Nanoröhre herauskommen. Stattdessen bildet sich in der SWNT aus den miteinander verschmelzenden Fullerenen eine weitere Nanoröhre aus. Das heißt, aus der *Peapod* wird eine zweiwandige Nanoröhre.

Die Idee ist nun, mit Hilfe der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) zunächst die Bindungsenergie E_B der C_{60} -Moleküle am Äußeren des

SWNT-Materials und an Graphit (HOPG) zu bestimmen. Aus diesen Bindungsenergien werden die Lennard-Jones (6,12)-Parameter für die Van der Waals (VdW)-Wechselwirkung zwischen einem C_{60} -Molekül und einer SWNT normiert pro Kohlenstoff (C)-Atom ermittelt. Mit Hilfe von Molekularmechanik-Rechnungen wird damit die Bindungsenergie im Inneren der Röhre berechnet. Durch eine Monte-Carlo-Simulation wird der Pfad, der mit der größten Wahrscheinlichkeit zu einer erfolgreichen Einkapselung des C_{60} -Moleküls in eine SWNT führt, bestimmt.

In Abbildung 5.9 ist die Bedeckungsreihe von C_{60} -Molekülen auf HOPG und SWNT-Material gezeigt. Die Desorptionsmerkmale der 1. Monolage (1.

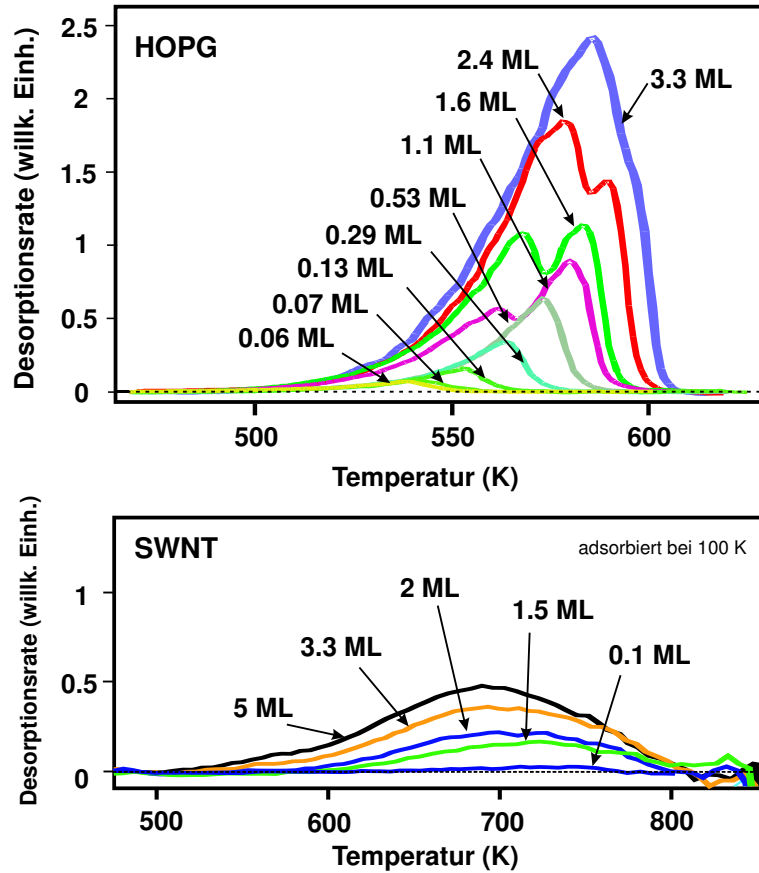


Abbildung 5.9: Bedeckungsreihen von C_{60} von HOPG und SWNT. Die Heizraten betragen 2 K/s (HOPG) und 3 K/s (SWNT). Die Bedeckungen sind in Graphit-Monolagen angegeben. Die Monolage C_{60} hat ca. $1 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro cm^2 , bei einem fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von 14.17 \AA .

ML) und der Multilagen auf HOPG sind trennbar, liegen aber eng zusammen. Die Desorption wurde zu 0. Ordnung bestimmt. In Abschnitt 3.1.3 wurde be-

reits dargestellt, wie durch Koadsorption von Toluol auf eine mit C_{60} bedeckte HOPG-Oberfläche Volmer-Weber-artiges Wachstum für den C_{60} -Kristall auf der Graphit-Oberfläche ermittelt wurde. Aufgrund dieses Wachstums lautet die Arrhenius-Gleichung dann:

$$\frac{d\Theta_i}{dt} = -\nu_i(1 - \Theta_{i+1}) \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (5.8)$$

wobei die Desorption von der i -ten Lage durch die Bedeckung der $(i+1)$ -ten (d.h., der darüber gelegenen Adsorbatschicht) Lage eingeschränkt ist. Die Bindungsenergien für die 1. ML und Multilagen wurden durch Simulationen von TD-Spektren mit Gl. (5.8) bestimmt, wobei der Frequenzfaktor ν mit Dampfdruck-Daten aus [Abr92] bestimmt wurde (siehe Abschnitt 5.1.1). Die Bindungsenergie E_B der 1. ML auf Graphit beträgt 164 kJ/mol (1.69 eV) bei einem Frequenzfaktor von $1.6 \cdot 10^{13} \text{ 1/s}$. Die Bindungsenergie im C_{60} -Kristall ist nur unwesentlich schwächer mit 159 kJ/mol (1.65 eV). Die Bedeckungsreihe von C_{60} auf SWNT-Bündeln ist im unteren Teil von Abbildung 5.9 gezeigt und weist eine für das poröse SWNT-Material typische Verbreiterung auf. Die Bindungsenergie für die Bindung von C_{60} an das Nanorohr-Material wurde mit Hilfe des CDD-Modells zu 164 kJ/mol (1.7 eV) berechnet. Die Wechselwirkung von C_{60} mit HOPG und SWNT ist durch ein VdW-Potential beschreibbar, d.h., trotz der hohen Bindungsenergie liegt nur Physisorption vor.

Aus den gemessenen Bindungsenergien lässt sich ein Lennard-Jones (6,12)-Potential für die VdW-artige $C - C$ -Bindung ableiten (siehe Gl. (5.6)). In Abbildung 5.10 sind physikalische Größen gezeigt, die sich mit den gewählten (6-12)-Parametern berechnen lassen: die Kompressibilität von Graphit in Richtung der c -Achsen, die Graphit-Gitterkonstante, die Kohäsiv-Energie zum Herauslösen einer Graphitschicht aus einem Graphit-Kristall pro C -Atom und natürlich die gemessenen Bindungsenergien für den C_{60} -Kristall und C_{60} von Graphit. Aus einem Kompromiss, d.h., aus der besten Übereinstimmung für diese physikalischen Größen, wurden die hier verwendeten (6,12)-Parameter bestimmt. Der Parameter im repulsiven Term lautet: $C_{12} = 22500 \text{ eV } \text{Å}^{12}$ und der im attraktiven Term ist: $C_6 = 15.4 \text{ eV } \text{Å}^6$. Stellvertretend für alternative Werte für die (C_6, C_{12}) -Parameter, die zumeist aus reinen Berechnungen stammen und von unseren Werten geringfügig abweichen, seien die Referenzen [Gir00] und [Ruo93] angegeben.

Durch Molekularmechanik-Rechnungen aufgrund dieser (6,12)-Parameter für die Bewegung eines C_{60} -Moleküls über eine SWNT-Bündeloberfläche kann nun die Bindungsenergie E_B für ein C_{60} -Molekül im Inneren einer Röhre berechnet werden. E_B ergibt sich zu ungefähr 3 eV und ist aus dem Potentialenergie-Diagramm in Abbildung 5.11 abzulesen. Zu sehen sind auch

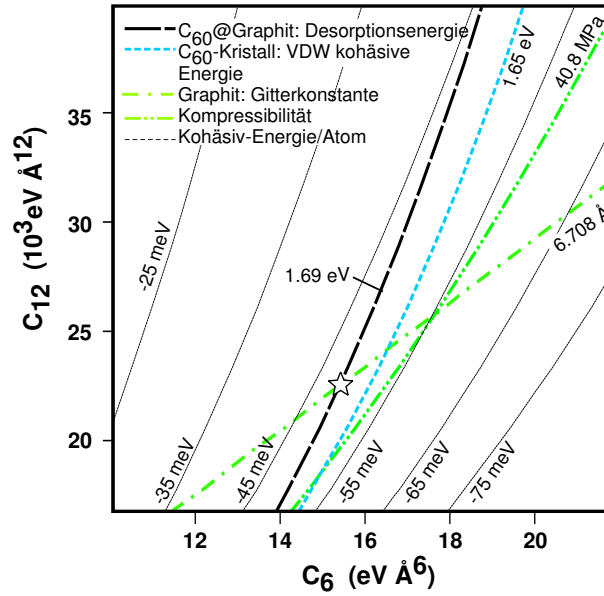


Abbildung 5.10: Zur Ermittlung der Lennard-Jones-Parameter. Die gewählten Parameter sind durch einen Stern gekennzeichnet.

die energetischen Verhältnisse an anderen Stellen der gezeigten SWNT-Bündelkonfiguration. So gibt es z.B. sogenannte Lippen-Barrieren an den Kanten der Rohröffnungen, die im Energiediagramm mit (\ddagger) bezeichnet sind.

Der nächste Schritt ist dann die Ermittlung von energetisch günstigen Pfaden entlang diesen Potentialenergieflächen, auf denen C_{60} -Moleküle in das Innere von einwandigen Nanoröhren (SWNT) gelangen können. In Abbildung 5.12 (oben) sind fünf solcher für die Einkapselung möglichen Pfade eingezeichnet. Pfad 1 führt nach Adsorption auf dem Rücken einer SWNT über das offene Ende in das Innere der Röhre. Bei Pfad 2 landet das Molekül zunächst in einem Grabenplatz zwischen zwei Nanoröhren, um dann über Kopf in das Innere zu gelangen. Nach Adsorption auf dem Rücken einer Röhre führt Pfad 3 über die Lippen-Barriere in das Innere einer anderen Röhre. Pfad 4 schließlich nimmt denselben Weg nach dem Auftreffen im Grabenplatz. Durch die Defektstelle in einer der Nanoröhren gelangt das C_{60} nach Landen auf dem Rücken dieser Röhre ins Innere entsprechend Pfad 5. Zur Ermittlung der C_{60} -Trajektorien, entlang der die größte Wahrscheinlichkeit für eine Einkapselung besteht, wurden dreidimensionale Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Dabei wurden Start-Konfigurationen (Ort und Geschwindigkeit) für C_{60} -Moleküle entlang denen SWNT-Bündelkonfiguration vorgegeben, die nach einer dreidimensionalen Gauß-artigen Geschwindigkeitsverteilung den Bedingungen bei der Einkapselung ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) angepasst und die Tra-

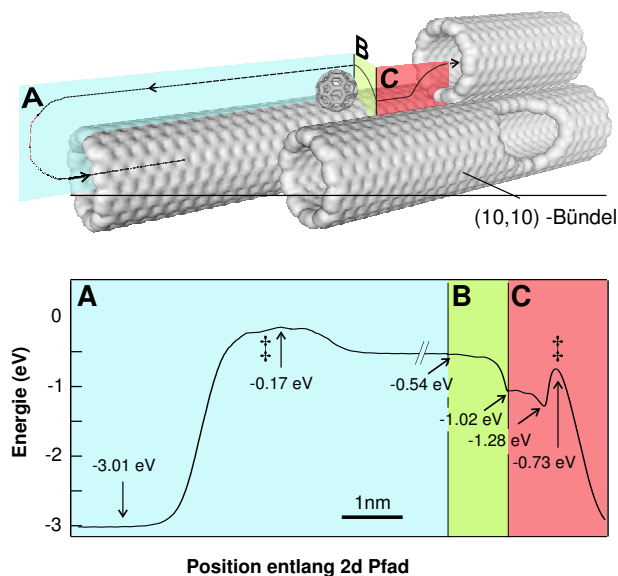


Abbildung 5.11: Potentielle Energie entlang den Flächen A,B und C einer dreidimensionalen (10,10)-Röhren-Konfiguration.

jektoren entsprechend der Energiepotentialfläche der SWNT-Konfiguration nach dem Verlet-Algorithmus berechnet wurden [Hee90]. Die Berechnung wurde für viele solcher Start-Konfigurationen wiederholt, um eine gute Statistik zu erreichen. Die Berechnung in drei Dimensionen ist wichtig, da der Drehimpuls der C_{60} -Moleküle entscheidend für eine erfolgreiche Einkapselung ist. In Abbildung 5.12 (unten) sind die Wahrscheinlichkeiten für eine Einkapselung entlang den einzelnen Pfaden gezeigt.

Der wahrscheinlichste Pfad für die Einkapselung ist der mit 4 bezeichnete mit einer Einkapselungs-Wahrscheinlichkeit von 10 % bei einer mittleren Geschwindigkeit der C_{60} -Moleküle von 110 m/s . Der Fluss der erfolgreich durch eine einzige Öffnung eingekapselten C_{60} -Moleküle beträgt $1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die Einkapselung durch einen Seitendefekt wie in Pfad 5 führt zu einem Fluss, der eine Größenordnung geringer ist. Eine detailliertere Beschreibung der Berechnung ist in [Ulb03] zu finden. Ab initio-Molekulardynamik-Rechnungen favorisieren eine Einkapselung durch Defektstellen in den Nanorohr-Wänden [Ber02].

5.2.3 Polare Moleküle und Inhomogenitäten

Nach Behandlung der inerten Adsorbatmoleküle am Beispiel von Xe und der C_{60} -Einkapselung in SWNT kommen wir nun zum Desorptionsverhalten von polaren Molekülen (mit einem permanenten Dipolmoment μ_0) von

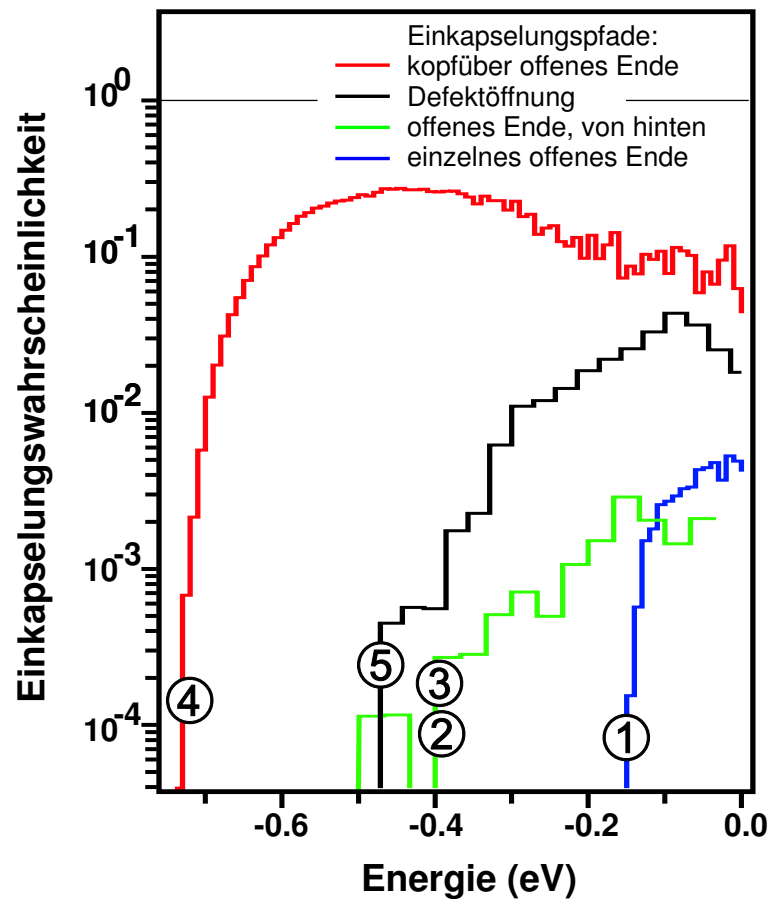
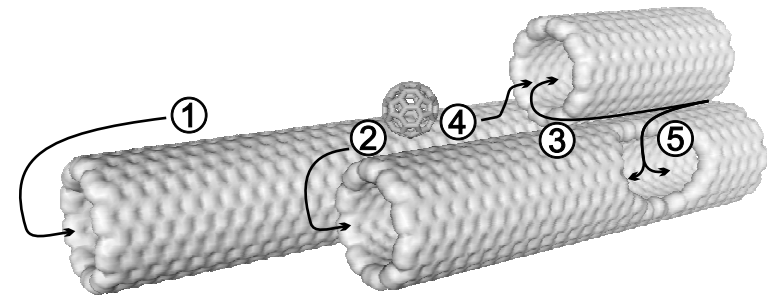


Abbildung 5.12: Oben sind mögliche Pfade für die Einkapselung gezeigt. Unten die Einkapselungs-Wahrscheinlichkeiten entlang diesen Pfaden über der Bindungsenergie an den entsprechenden Adsorptionsplätzen auf der SWNT-Bündeloberfläche.

HOPG-, SWNT- und C_{60} -Oberfläche. Als Beispiele für polare Adsorbate werden H_2O und CH_4O diskutiert. Im Gegensatz zu den TD-Spektren inerter Gase (siehe Abbildung 5.3) vom SWNT-Material wird für das Methanol-Spektrum eine sehr lange Hochtemperaturflanke zusätzlich zu der Verbreiterung des Spektrums im Vergleich zu den HOPG-Spektren beobachtet. Diese Hochtemperaturflanke wird auf eine stärkere Wechselwirkung von Methanol mit Defektstellen im SWNT-Material zurückgeführt. Beginnen werden wir jedoch zunächst mit den interessanten H_2O -TD-Spektren, die von allen hier untersuchten Kohlenstoff-Oberflächen gleiche Gestalt haben.

In Abbildung 5.13 ist jeweils eine Bedeckungsserie von H_2O auf HOPG, SWNT-Material und C_{60} -Film gezeigt. Auffallend bei den Wasser-Spektren ist deren offensichtliche Unabhängigkeit vom Substrat. Die relativ starke H-Brückenbindung zwischen den Wassermolekülen verhindert ein Benetzen der Oberflächen (siehe Abschnitt 5.5). Graphit ist für sein hydrophobes Verhalten bekannt. Offensichtlich gilt dies auch für die anderen beiden Oberflächen. Nun betrachten wir die Spektren genauer.

Bei niedrigen Bedeckungen wächst in den HOPG-Spektren zunächst ein Merkmal bei ungefähr 145 K. Bei steigender Bedeckung ungefähr ab der vollständigen 1. ML wandert dieses Merkmal um 10 K zu höheren Temperaturen. Diese starke Änderung der Lage des Temperaturmaximums ist bekanntermaßen mit einer bedeckungsabhängigen Änderung der Wasserkonfiguration auf Graphit von einer amorphen (Tieftemperatur) zu einer kristallinen (Hochtemperatur) Anordnung verbunden [Cha95]. Das ist ein interessantes Phänomen, bedeutet aber auch, dass eine Trennung der Desorptionsmerkmale für die 1. ML und die Multilagen im Gegensatz zu den TD-Spektren der inerten Gase nicht möglich ist. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Bindung zwischen den Wassermolekülen stärker ist als die Bindung zwischen dem Wasser und dem Substrat. Die Bindungsenergie auf Graphit ist nach der in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Methode zu $E_B = 46 \text{ kJ/mol}$, mit einem Frequenzfaktor von $\nu = 9 \cdot 10^{14} \text{ 1/s}$, bestimmt. Als Temperaturmaximum für die 1. ML wurden 154 K benutzt. Die Desorptionsordnung wurde zu $n = 0$ bestimmt.

Die TD-Spektren von Wasser auf SWNT-Material weisen im Vergleich zu den HOPG-Spektren keine Merkmale auf, die eine amorphe Wasserkonfiguration für geringe Bedeckungen vermuten lassen. Die raue SWNT-Bündeloberfläche könnte geometrische Randbedingungen, welche die Ausbildung einer solchen amorphen Phase verhindern, darstellen. Die Bindungsenergie für eine zur 1. ML auf HOPG äquivalenten Gasmenge ergibt sich ebenfalls zu $E_B = 46 \text{ kJ/mol}$ (Frequenzfaktor und Desorptionsordnung wurden wieder vom HOPG übernommen). Die TD-Spektren von Wasser auf C_{60} -Material, die in Abbildung 5.13 (unten) zu sehen sind, zeigen eine leichte Verschie-

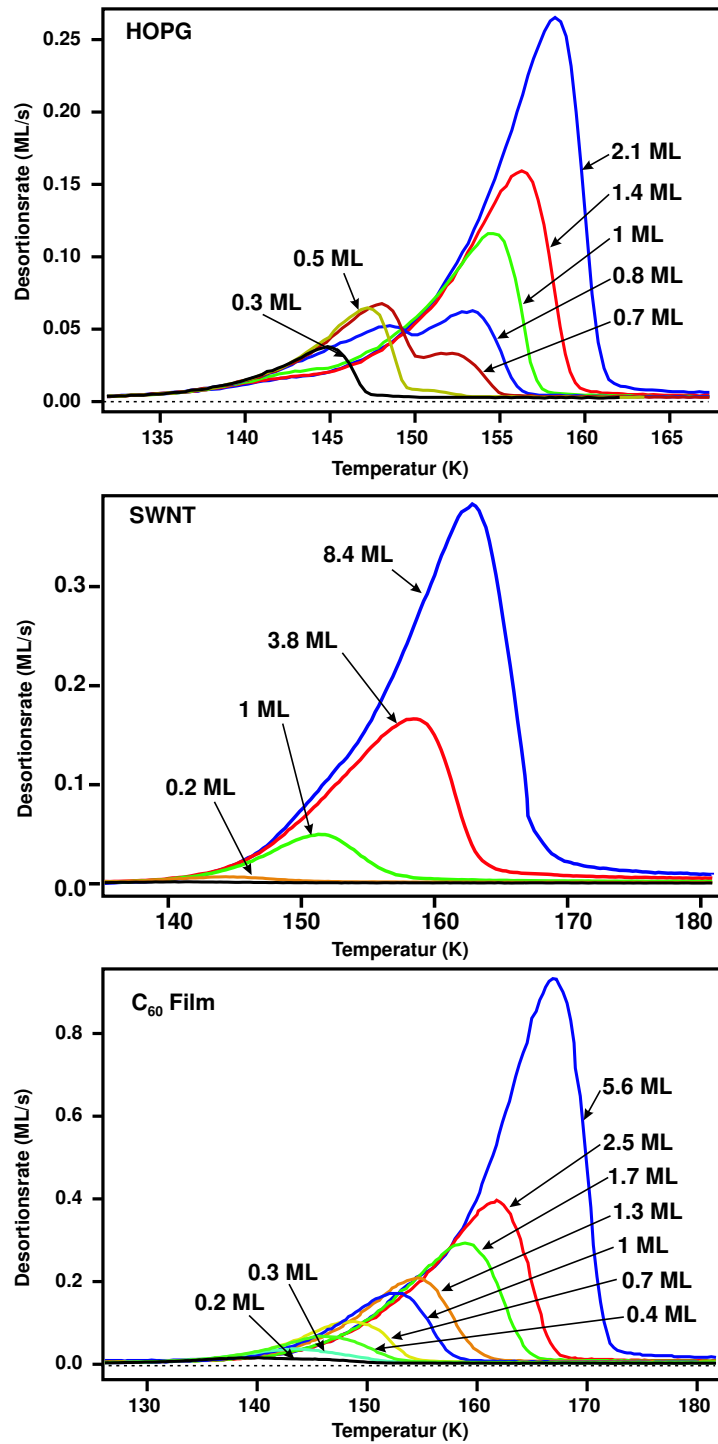


Abbildung 5.13: TD-Spektren von Wasser auf Graphit, SWNT-Material und C₆₀-Film. Die Heizraten waren 1 K/s (HOPG und SWNT) und 2 K/s (C₆₀ Film).

bung in der ansteigenden Flanke vom Übergang von niedrigen zu höheren Bedeckungen. Der Übergang ist jedoch nicht so deutlich wie bei den HOPG-Spektren, dem ein Phasenübergang zugeordnet wurde. Die Bindungsenergie für die Bedeckung, die äquivalent zur vollständigen 1. ML auf HOPG ist, ergibt sich zu $E_B = 46 \text{ kJ/mol}$. Wasser ist auf allen drei Kohlenstoffoberflächen gleich stark gebunden. Die Gestalt der Spektren ist identisch. Nun werden im Vergleich zu den Wasser-Spektren die Spektren von Methanol diskutiert.

Methanol ist auch ein polares Molekül mit einem zu Wasser vergleichbaren permanenten Dipolmoment D , dessen TD-Spektren von Graphit und SWNT-Material in Abbildung 5.14 gezeigt sind. Die HOPG-Spektren von CH_4O zeigen im Gegensatz zum Wasser eine deutliche Trennung zwischen Merkmalen der 1. ML und der Multilage. Damit ist eine genaue Bestimmung der Bedeckung in zu ML auf Graphit äquivalenten Gasmengen möglich. Für die 1. ML auf Graphit beobachtet man 0. Ordnung Desorption (steil abfallende Flanke) und für die Multilage eher 1. Ordnung. Die Bindungsenergie in der 1. ML beträgt 53 kJ/mol bei einem Frequenzfaktor von $3 \cdot 10^{18} \text{ 1/s}$. Das ständige leichte Anwachsen der 1. ML bei steigender Bedeckung zeugt von einer starken Wechselwirkung zwischen den Lagen und demzufolge von keinem Lagenwachstum (siehe Abbildung 2.9). In den Methanol-Spektren auf SWNT-Material sieht man wieder die schon bei den inerten Gasen beobachtete Verschiebung zu höheren Desorptionstemperaturen, wenn man sie mit denen von Graphit vergleicht. Die Spektren vom Nanorohrmaterial sind hier jedoch wesentlich verbreitert. Eine lang auslaufende Hochtemperaturflanke ist für dieses polare Adsorbat zu beobachten. Am Verlauf der Bedeckungsreihe ist ersichtlich, dass zuerst die Bindungsplätze innerhalb dieser langen Flanke gesättigt werden und dann ein Merkmal bei ungefähr 180 K wächst, welches sich für die gezeigten geringen Bedeckungen nicht weiter in der Temperatur verschiebt. Die lange Hochtemperaturflanke ist nicht mehr im Rahmen des CDD-Modells beschreibbar und kann somit nicht auf Diffusion durch das poröse SWNT-Material allein zurückgeführt werden. Offensichtlich handelt es sich hierbei um eine stärker gebundene Spezies auf der SWNT-Bündeloberfläche. Vermutlich sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit funktionalen Gruppen, die an Defektstellen haften können, der Grund für das Auftreten dieser Spezies (siehe Abbildung 2.4). Defektstellen sind hier Fehlstellen von mehreren C-Atomen in der Kohlenstoffstruktur. Solche Defektstellen können oxidativ erzeugt und danach mit funktionalen Gruppen (z.B. COOH, COR) besetzt werden [Kuz01]. Die Funktionalisierung unserer Proben können stark an den Kohlenstoff gebundene Gruppen sein, die intrinsisch (d.h., bevor das Material in die UHV-Kammer gelangt) im Material enthalten sind und auch durch das Heizen der Probe bis auf 1200 K nicht entfernt werden konnten. Die funktionalen Gruppen können die Nanoröhren gegen das

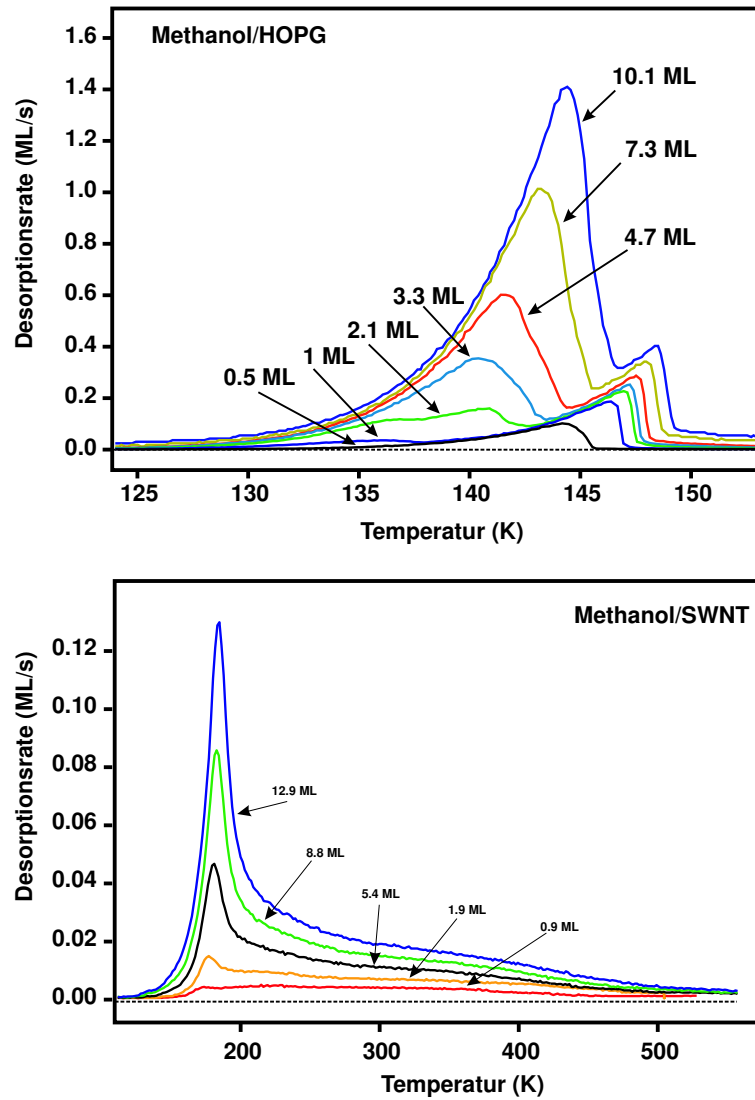


Abbildung 5.14: Bedeckungsserien von Methanol von HOPG und SWNT-Material. Die Bedeckungen sind in Monolagen Graphit angegeben. Die Heizrate betrug 1 K/s .

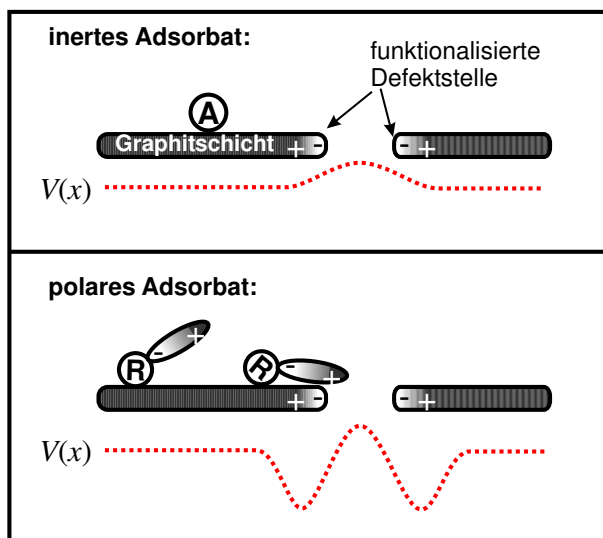


Abbildung 5.15: Zur Wechselwirkung eines inerten und eines polaren Adsorbats mit einer funktionalisierten Graphit-Defektstelle. Der Verlauf des Wechselwirkungspotentials $V(x)$ ist jeweils als gepunktete Kurve dargestellt.

Eindringen von Gasen in das Innere der Röhren verschließen. Die Defektstellen sind dann durch Sättigungsexperimente (siehe Abbildungen 5.7 und 5.16) mit hohen Gas-Bedeckungen nicht sichtbar zu machen [Kuz00]. Die Wechselwirkung von polaren Adsorbaten mit funktionalisierten Defektstellen im Kohlenstoffgitter ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Die einzelne Graphitschicht ist hier ein Modell für die Wand einer einzelnen SWNT. Der Potentialverlauf für die inerten Gase veranschaulicht, dass aufgrund der geringeren Koordination an einer Defektstelle in einer einzelnen Graphitschicht die Bindung dort schwächer ist als an defektfreien Stellen auf der Graphitschicht. Im Gegensatz dazu binden polare Adsorbate mit den funktionalisierten Rändern der Defektstelle stärker aufgrund einer dann auftretenden Dipol-Dipol-Bindung, wie in Abbildung 5.15 (unten) zu sehen ist. Der Einfluss der Krümmung der Nanoröhren (im Vergleich zur planaren Graphitschicht) auf die Reaktivität der Defektstellen wird in Kapitel 5.3 entscheidend sein.

Die Bindungsenergie für Methanol an das SWNT-Material wurde nach der in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Methode berechnet. Frequenzfaktor und Desorptionsordnung wurden von HOPG übernommen. Da aufgrund der starken Verbreiterung des TD-Spektrums keine eindeutige Zuordnung für das Temperaturmaximum einer Majoritäts-Bindungsspezies möglich ist, wird eine Temperaturverteilung zur Berechnung der Bindungsenergie benutzt. Daraus ergeben sich Bindungsenergien von 66–130 kJ/mol . Die Wechselwirkung

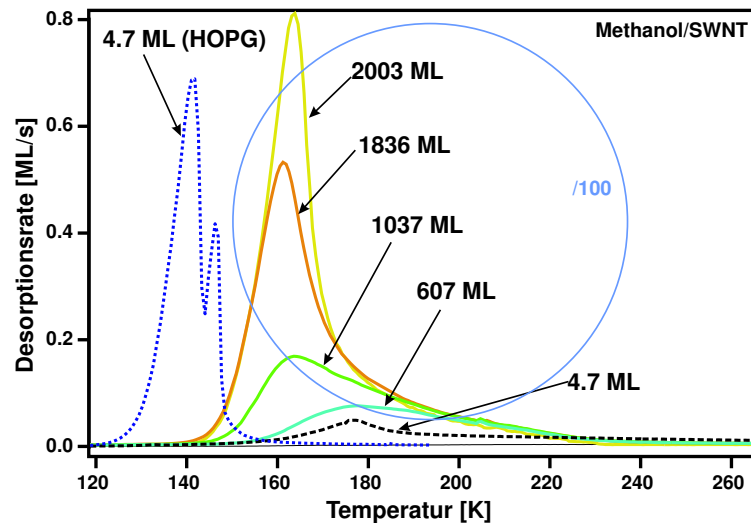


Abbildung 5.16: Hohe Bedeckungen von Methanol auf SWNT-Material. Das gepunktete Spektrum ist ein Vergleichsspektrum von HOPG von geringer Bedeckung. Das gestrichelte und das gepunktete Spektrum sind im Vergleich zu den anderen Spektren 100-fach verkleinert.

von Methanol mit der SWNT-Bündeloberfläche kann also durch einen zusätzlichen VdW-Wechselwirkungsterm (Dipol-Dipol-Bindung) erklärt werden.

Der Unterschied zwischen Wasser- und Methanol-Spektren, die ein vergleichbares permanentes Dipolmoment haben (siehe Tabelle 5.3), liegt vermutlich in der starken H-Brückenbindung zwischen den Wasser-Molekülen begründet. Das Benetzungsverhalten von Wasser und Methanol auf Graphit und SWNT-Material ist auch sehr unterschiedlich. Wie in Abschnitt 5.5 gezeigt wird, benetzt Wasser keine der Oberflächen vollständig im Gegensatz zu Methanol. Nun werden noch hohe Bedeckungen von Methanol auf dem SWNT-Material in Abbildung 5.16 gezeigt. Eine klare Trennung der Sättigungsbedeckung des SWNT-Materials, wie bei den hohen X_e -Bedeckungen (siehe Abbildung 5.7), ist nicht möglich. Ein starkes Merkmal bildet sich bei ungefähr 160 K aus, das 20 K oberhalb des Multilagenmerkmals auf dem HOPG gelegen ist.

Weitere polare Moleküle, deren TD-Spektren in Anhang A gezeigt sind, werden in Abschnitt 5.4 zusammenfassend dargestellt. Die starke Verbreiterung, die in den SWNT-Spektren von polaren Adsorbaten zu sehen war, wurde in den TD-Spektren vom C_{60} -Film nicht beobachtet (siehe z.B. das TD-Spektrum von Ethanol auf C_{60} -Film in Abbildung A.8).

Zusammenfassung: Die Desorptionseigenschaften der polaren Moleküle Wasser und Methanol von SWNT-Material, HOPG und C_{60} -Film wur-

den untersucht. Die TD-Spektren von Wasser auf allen drei Oberflächen sind sehr ähnlich und zeigen ein einzelnes Merkmal, das mit zunehmender Bedeckung wächst. Die Bindungsenergien für die Bedeckung der 1. ML (Graphit-Äquivalenzdosis) sind auf den drei Oberflächen gleich. Die TD-Spektren von Methanol auf HOPG zeigten zwei unterscheidbare Merkmale, die der 1. ML und der Multilage zugeordnet werden konnten. Auf dem SWNT-Material wurde eine starke Verbreiterung der TD-Spektren zu höheren Temperaturen hin beobachtet. Als Erklärung wurde eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit funktionalisierten Defektstellen vorgeschlagen. Der Einfluss von kovalenter Funktionalisierung des SWNT-Materials auf die TD-Spektren sollte als ein weiterführendes Experiment untersucht werden.

5.3 Inhomogenitäten und Oxidation

In den Thermischen Desorptions (TD)-Spektren vom SWNT-Material war schon für inerte Adsorbate eine deutliche Verbreiterung gegenüber den HOPG-Spektren auffällig. Für polare Adsorbate war die Verbreiterung so stark, dass sie nicht mehr mit dem CDD-Modell erklärbar ist. Neben der Diffusion könnten SWNT-Inhomogenitäten verschiedener Art die Ursache dafür sein. Die verschiedenen Inhomogenitäten sind in Abschnitt 2.1.1 vorgestellt worden. Die hier diskutierten Inhomogenitäten sind jene, die aufgrund der Defektstellen in der SWNT-Struktur und aufgrund der Reste der Katalysator-Teilchen (Nickel, Kobalt) im SWNT-Material auftreten. Ein Verständnis der Inhomogenitäten ist von großer Bedeutung für das Verständnis der Leitfähigkeitsmechanismen und deren Beeinflussung durch Adsorbate (siehe Abschnitt 7), da Inhomogenitäten die Stellen sind, an denen das SWNT-Material über das sonst weitgehend inerte Graphitgitter mit Adsorbaten stärker wechselwirkt. Eine starke Wechselwirkung ist Voraussetzung für einen signifikanten Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat, wie z.B. bei einer Oxidation für den Austausch von Elektronen in Richtung Adsorbat.

In diesem Abschnitt soll der Versuch unternommen werden, diese möglichen Inhomogenitäten genauer zu untersuchen und deren Einfluss auf die gemessenen TD-Spektren abzuschätzen. Im Fokus steht das SWNT-Material und die Frage, ob die extremen Verbreiterungen der Spektren, die für einige polare Adsorbate beobachtet wurden, und die, wie wir noch sehen werden, in den NO_2 -Spektren in einem zusätzlichen Hochtemperatur-Desorptionsmerkmal gipfeln, etwas mit Inhomogenitäten zu tun haben. Wie wir sehen werden, ist der Grund für die Verbreiterung in beiden Fällen ein anderer. Für Stickstoffdioxid kann man eine chemische Reaktion mit dem SWNT-Material nachweisen. Bei anderen polaren Adsorbaten ist dies nicht der Fall. Es kommt

da vermutlich zu einer Dipol-Dipol-Bindung mit funktionalisierten Defektstellen, wie im vorhergehenden Abschnitt besprochen. Die Untersuchungen zu der Defekthypothese werden mit NO_2 durchgeführt, da es ein ausgeprägtes Hochtemperaturmerkmal gibt, welches von einer Reaktion an Defektstellen stammen könnte. Von einem chemischen Standpunkt aus könnte ein möglicher Reaktionspfad für die Wechselwirkung von NO_2 mit den Kohlenstoffkonfigurationen aus einer Dissoziation von NO_2 zu NO und O an solchen Defektstellen, die dann die sogenannten reaktiven Zentren sind, verbunden mit einer Oxidation des Kohlenstoffmaterials unter Bildung von CO oder CO_2 sein. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind stark (chemisorbiert) an die restliche Kohlenstoffstruktur gebunden.

Der erste Schritt zum Nachweis eines solchen Reaktionspfades ist der Nachweis der Dissoziation. Die Dissoziation sollte einen Unterschied in den TD-Spektren für NO und NO_2 verursachen. Für SWNT-Spektren existiert dieser Unterschied, während in den TD-Spektren für NO neben dem Physisorptionsmerkmal bei ca. 200 K ein weiteres Merkmal bei 550 K - 600 K auftritt, fehlt dieses im NO_2 -Spektrum völlig. Das heißt, wir haben einen Unterschied in den Signalen. In den HOPG-Spektren ist so ein Unterschied nicht nachzuweisen. Das deutet zunächst auf eine geringe Defektdichte im HOPG-Material hin. Aber auch nach nachweislicher Erzeugung von Fehlstellendefekten im HOPG-Kristall durch Ionenbeschuss bleiben die NO - und NO_2 -Spektren gleich.

Ein weiterer Schritt zur Untermauerung des skizzierten Reaktionspfades ist der Nachweis eines Reaktionsproduktes der Oxidationsreaktion, des CO . Kohlenmonoxid (bzw. CO_2) desorbiert bekanntermaßen mit einem komplizierten langgezogenen Spektrum ab ca. 500 K beginnend [Fig99]. Vom SWNT-Material wurde die Desorption von CO bei 1000 K beobachtet. Wiederum konnte CO von HOPG auch nach Defekterzeugung nicht nachgewiesen werden. Dieser Unterschied zwischen den Messungen vom HOPG- und SWNT-Material weist darauf hin, dass es sich bei den Inhomogenitäten, die entscheidend für die beobachtete Reaktion sind, um Einschlüsse von Fremdatomen, z.B. Reste von Metallkatalysatoren von der SWNT-Synthese handelt. Eine alternative Erklärung sind unterschiedlich reaktive Fehlstellen-Defekte im SWNT-Material im Vergleich zu Fehlstellen-Defekten im Graphit aufgrund der SWNT-Krümmung.

Aus physikalischer Sicht sollte durch diese ablaufende Reaktion ein signifikanter Ladungstransport zwischen Adsorbat und Substrat stattfinden, der letztlich ein detektierbares elektrisches Signal infolge der Änderung der Leitfähigkeit des Substratmaterials (SWNT-Materials) nach sich zieht. Der Einfluss von NO_2 auf die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanorohrmaterial ist bekannt [Kon00]. Eine wesentliche Frage ist, wo der dazu nötige

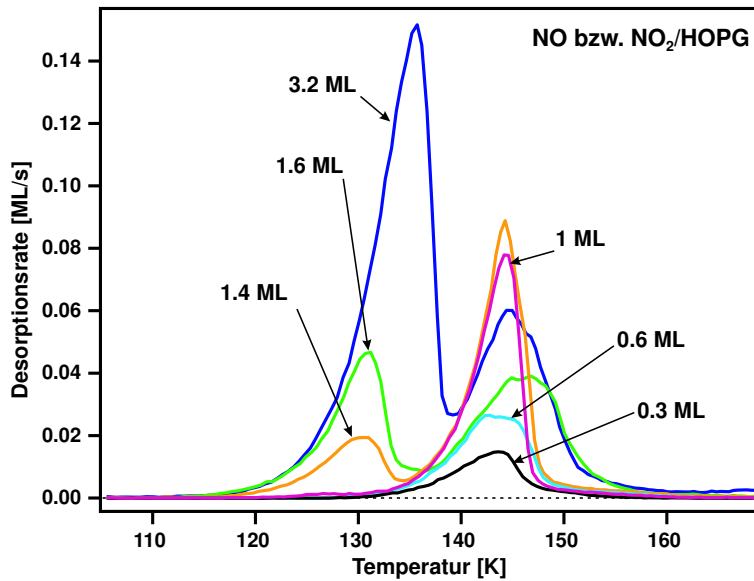


Abbildung 5.17: Bedeckungsreihe von NO_2 bzw. NO auf HOPG, adsorbiert bei 90 K Proben­temperatur. Heizrate war 0.5 K/s. Bedeckungen sind in Monolagen Graphit (ML) angegeben.

Ladungstransport stattfindet. Die vorzustellenden Messungen deuten darauf hin, dass intrinsische Defekte (wie Fehlstellen im Graphitgitter oder offene Enden) im Kohlenstoffmaterial oder die Kontakte zwischen Metall und SWNT entscheidend sind. Die Leitfähigkeit von Nanoröhren und der Einfluss von Adsorbaten darauf werden in Abschnitt 7 weiter behandelt.

Hier werden zunächst die TD-Spektren von NO_2 bzw. NO von HOPG und SWNT gezeigt und dann die Oxidationsexperimente und Experimente mit gezielter Defekterzeugung in HOPG durch Ionenbeschuss zur Änderung der Anzahl der Inhomogenitäten diskutiert. Die TD-Spektren sind nach Sättigung der UHV-Kammer durch NO_2 aufgenommen worden, damit die bekanntlich starke Reaktivität von Stickstoffdioxid mit Edelstahl die Messung nicht beeinträchtigt. Vor jedem Begasen während einer Bedeckungsreihe wurde das Gas im gesamten Gassystem erneuert, außerdem wurde zwischen den einzelnen TD-Experimenten die Probe immer bis zu 1200 K geheizt. Die Bedeckungsreihe auf HOPG-Material ist in Abbildung 5.17 zu sehen. Die TD-Spektren für NO und NO_2 zeigen keinen Unterschied, was darauf hindeutet, dass NO erst im Massenspektrometer erzeugt wird und nicht auf der Oberfläche. Es wird daher nur das Spektrum von NO_2 gezeigt. Das gemessene TD-Spektrum von HOPG ist in sehr guter Übereinstimmung mit vorherigen Messungen [Sjö90]. Zu unterscheiden sind 2 Desorptionsmerkmale, die der 1. Monolage bei 145 K und den Multilagen bei 130 K - 135 K zugeordnet wer-

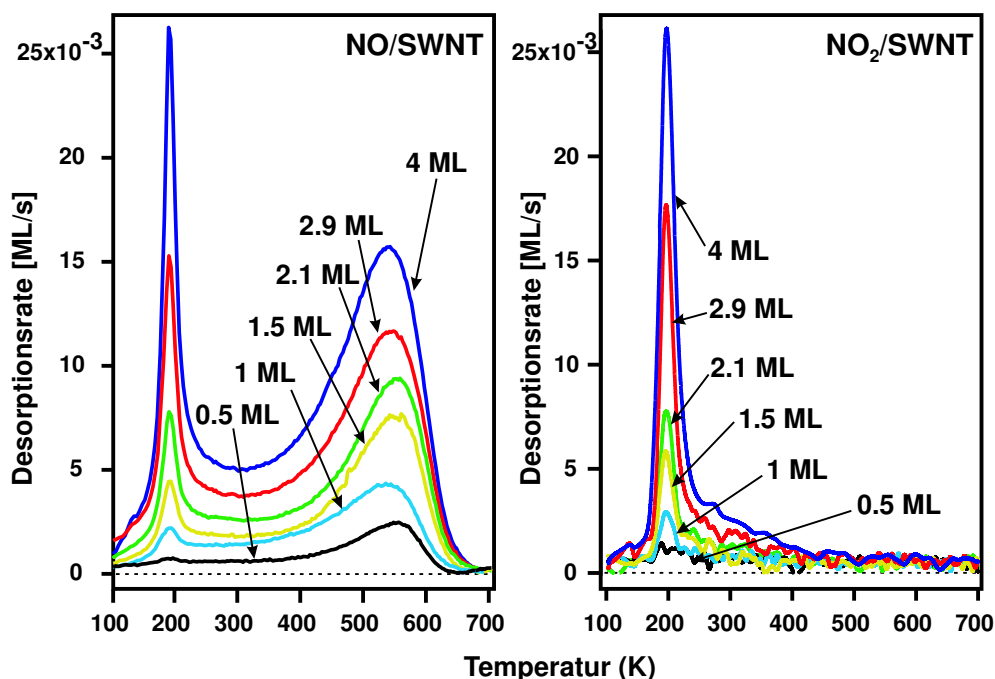


Abbildung 5.18: Thermische Desorptions-Spektren von NO_2 bzw. NO auf SWNT nach dem Dosieren von NO_2 . Heizrate war 0.5 K/s . Bedeckungen sind in Monolagen Graphit (ML) angegeben.

den. Es ist bekannt, dass NO_2 in der dimerisierten Form N_2O_4 auftritt, und das Multilagenmerkmal kann der Bildung dieses Dimers zugeordnet werden. Die Verschmierung des Merkmals der 1. ML nach Wachsen des Multilagenmerkmals hängt wahrscheinlich mit der Dimerisierung während des Hochheizens mit einer relativ langsamen Heizrate zusammen. In der Messung von Sjövall et al. [Sjö90], die mit der vierfachen Heizrate durchgeführt wurde, ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Es gibt also keinen Anlass für die Vermutung, dass NO_2 auf basalem Graphit dissoziiert. Auf dem SWNT-Material findet dagegen eine Dissoziation statt, wie in Abbildung 5.18 zu sehen ist. Die Bedeckungen von NO und NO_2 auf SWNT sind nach der dosierten Gasmenge im Vergleich zu den HOPG-Spektren kalibriert. Die abgebildeten Massen für NO (30) und NO_2 (46) sind gleichzeitig während desselben TD-Experimentes aufgenommen worden. Das Merkmal bei tieferen Temperaturen im NO -Spektrum kann mit Hilfe des NO_2 -Spektrums der Desorption aus dem physisorbierten Zustand von NO_2 zugeordnet werden. Das Hochtemperaturmerkmal im NO -SWNT-Spektrum ist eine reine NO -Spezies. Anders als bei den restlichen polaren Molekülen kann das Hochtemperaturmerkmal für NO nicht mit einer Dipol-Dipol-Bindung mit funktionalen Gruppen an

Kohlenstoff-Defektstellen erklärt werden. Das permanente Dipolmoment für NO_2 (1,47 D) und das für NO (0,16 D) stehen nicht im Einklang mit dem Auftreten des Hochtemperaturmerkmals. Dimethylformamid DMF hat mit 3,82 D ein wesentlich größeres Dipolmoment und zeigt kein solches Merkmal (siehe Abbildung A.7).

Der Unterschied in den beiden Spektren deutet darauf hin, dass eine Dissoziation stattfindet. Die Dissoziation findet nicht an den UHV-Kammerwänden oder am Probenhalter statt, sondern eindeutig auf dem SWNT-Probenmaterial, da die vergleichbaren Messungen von Graphit keine solchen Hochtemperaturmerkmale bei 600 K aufweisen. Das Auftreten des Physisorptionsmerkmals wird als eine Sättigung aller reaktiven Zentren (stärkere Bindungsplätze) verstanden, d.h., es sollten noch genügend Ausgangsstoffe für eine weitere Dissoziation zur Verfügung stehen.

Makroskopisch wurde beobachtet, dass das SWNT-Material nach längerem Experimentieren mit NO_2 deutlich dünner wurde, was darauf hindeutet, dass eine Oxidation des SWNT-Materials stattfindet. Während der Oxidation könnte sich die Anzahl der reaktiven Zentren ändern, was im Verhältnis der beiden Desorptionsmerkmale im SWNT-Spektrum zum Ausdruck kommen sollte. Bei der Oxidation von Fehlstellen im Gitter (beim Wachsen der Löcher) sollte sich die Anzahl der reaktiven Zentren erhöhen und damit mehr NO_2 dissoziiert werden, oder die Oxidation findet von den Kappen her an den Enden der Nanoröhren statt, was energetisch sinnvoll ist, da die $C - C$ -Bindung durch die stärkere Krümmung an den Enden schwächer ist. Die Nanoröhren würden kürzer, aber die Anzahl der reaktiven Zentren bliebe gleich. Bei Dissoziation und Oxidation auf Metallteilchen (Nickel, Kobalt) sollte die Zahl der reaktiven Zentren gleich bleiben. In allen Fällen könnte eine Sättigung der reaktiven Zentren auftreten, die eine Abnahme des Hochtemperaturmerkmals nach sich ziehen sollte. Die Abbildung 5.19 zeigt den Einfluss der Oxidation durch NO_2 auf das SWNT-Material. Verglichen werden die TD-Spektren von NO auf SWNT-Material von drei Messtagen [A) und B) liegen zwei Wochen auseinander, B) und C) einen Tag]. Zwischen den Messungen wurden wiederholt größere Mengen NO_2 auf der Oberfläche adsorbiert. Die Spektren sind mit denselben QMS-Parametern und derselben Heizrate aufgenommen worden. Es ist eine Sättigung der reaktiven Zentren sichtbar, da das Hochtemperaturmerkmal kleiner wird. Vermutlich ist das Oxid stark an die Kohlenstoffstruktur oder den Metallkatalysator gebunden und kann auch durch Heizen bis 1200 K nicht desorbiert werden. Da alle denkbaren reaktiven Zentren auf diese Weise passiviert werden können, ist eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Kandidaten hier nicht möglich.

Ein weiterer, direkter Hinweis, dass tatsächlich eine Oxidation des Koh-

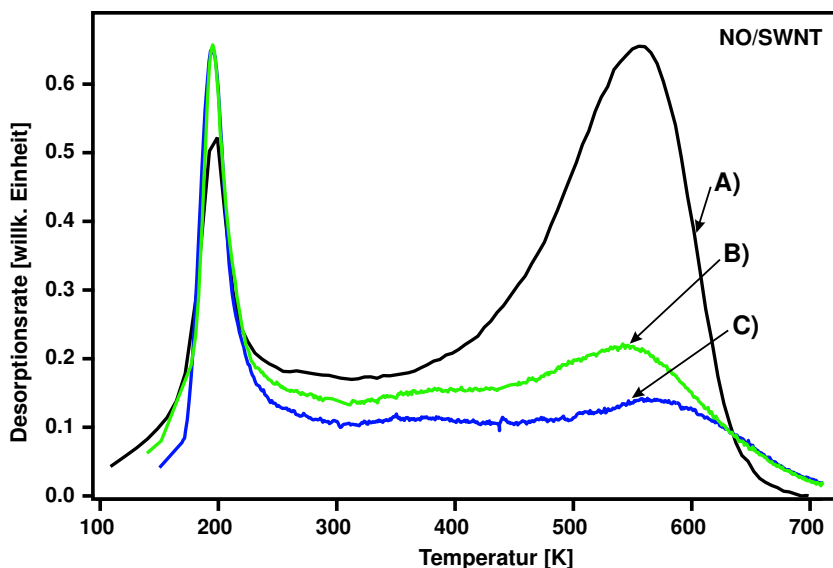


Abbildung 5.19: Veränderung in den Spektren nach 2 Wochen [A)-B)] und einem Tag [B)-C)] Experimenten mit hohen Dosen NO_2 .

lenstoffmaterials nach anfänglicher Dissoziation von NO_2 stattfindet, wäre der Nachweis eines Reaktionsproduktes. Deshalb sind die TD-Spektren von sechs verschiedenen Massen (12, 14, 28, 30, 44, 46) vom SWNT-Material in Abbildung 5.20 gezeigt. Man sieht deutlich eine Desorption bei ungefähr 1100 K bei der Masse 28. Das kann CO oder N_2 sein. Durch die zeitgleiche Aufnahme der Massen 12 (C) und 14 (N) wird klar, dass es sich bei dem Merkmal um ein CO -Merkmal handelt, da die Masse 12 (C) auch ein Merkmal bei 1000 K hat und die Masse 14 (N) keines. Damit konnte ein Reaktionsprodukt der Oxidation nachgewiesen werden. Die Massen 12 und 14 können durch das Aufbrechen entsprechend größerer Moleküle bei der Ionisation im QMS entstehen. Bei tiefen Temperaturen haben die Massen 28 und 14 zeitgleiche Merkmale, was auf die Desorption von N_2 schließen lässt. N_2 ist ein weiteres Dissoziationsprodukt von NO_2 . Gleichzeitig zur Masse 44 (CO_2 oder N_2O) sind bei ungefähr 1100 K Merkmale in den C-Spezies (12, 28) zu beobachten und bei 600 K Merkmale von C- und N-Spezies. Bei 600 K desorbieren CO_2 und N_2O parallel und bei höheren Temperaturen nur noch CO_2 . Die Bildung von N_2O ist ein denkbarer Prozess auf dem SWNT-Material. Um mögliche andere Reaktionspfade auszuschließen, wurden neben den abgebildeten (in Abbildung 5.20) Massen außerdem noch die Massen 32 (O_2), 18 (H_2O), 58 (NO_3), 63 (HNO_3), 76 (N_2O_3) und 92 (N_2O_4) gemessen, aber keine Auffälligkeiten beobachtet. Vergleichsmessungen von Graphit zeigen keine CO -Desorption.

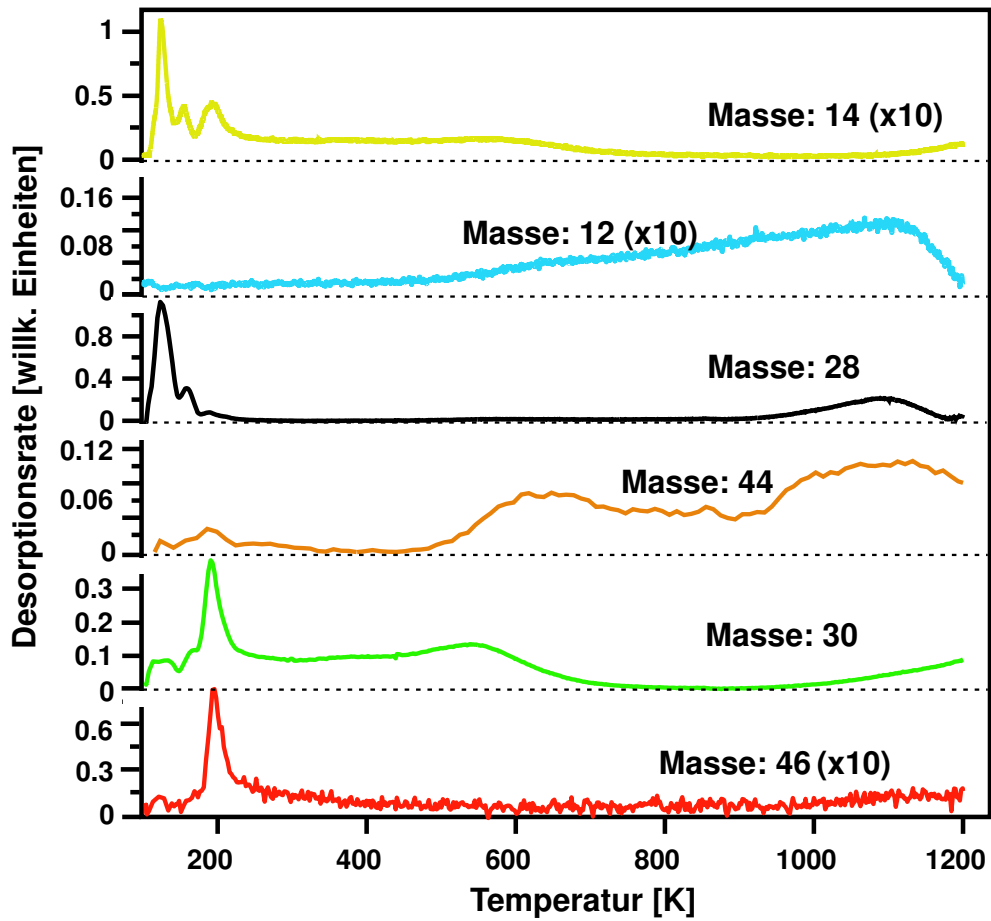


Abbildung 5.20: Gleichzeitig aufgenommene Massen bei einem TD-Experiment vom SWNT-Material nach Dosierung von NO_2 . Die adsorbierte Gasmenge war äquivalent zu 2 ML auf Graphit. Die Heizrate war $1,25 \text{ K/s}$.

Sputterzyklus	Ar-Druck [mbar]	Beschussdauer [s]	Sputterstrom [μA]	Graphitabtrag HOPG [ML]
1	$5 \cdot 10^{-7}$	20	0,35	0,005
2	$5 \cdot 10^{-7}$	40	0,35	0,01
3	$1 \cdot 10^{-6}$	20	0,7	0,01
4	$1 \cdot 10^{-6}$	40	0,7	0,02
5	$1 \cdot 10^{-6}$	60	0,7	0,03
6	$1 \cdot 10^{-6}$	60	0,7	0,03
7	$5 \cdot 10^{-6}$	40	3,5	0,1
8	$5 \cdot 10^{-6}$	60	3,5	0,15
9	$1 \cdot 10^{-5}$	20	7	0,1
10	$1 \cdot 10^{-5}$	40	7	0,2
gesamt				0,66

Tabelle 5.1: Parameter für die einzelnen Zyklen der Ar^+ -Bestrahlung. Die Beschleunigungsspannung war immer 500 V.

Falls die beobachtete Oxidationsreaktion an den Fehlstellen-Defekten passiert und diese zu Graphit-Fehlstellen vergleichbar sind, sollte es möglich sein, diese durch Erzeugen von Defekten in Graphit zu simulieren. Durch Beschuss mit Argon-Ionen wurden in HOPG Fehlstellen-Defekte erzeugt. Als Richtlinie für die Parameter für den Beschuss (Beschleunigungsspannung der Ionen, Argon-Partialdruck in der UHV-Kammer und Zeitdauer des Beschusses) wurde ein STM-Experiment von Hövel [Hov97] benutzt, da die Defektrate sehr klein gehalten werden sollte. In dem vorgestellten Experiment wurden 10 Beschuss-Zyklen mit anschließendem TD-Experiment durchgeführt. Ein solcher Zyklus bestand aus Ar^+ -Beschuss bei Raumtemperatur, dem Hochheizen der Probe auf 1200 K zur Reinigung der Probe und Abkühlen auf 90 K zum Adsorbieren von NO_2 . Die Parameter für den Argon-Ionenbeschuss sind in Tabelle 5.1 gezeigt. Aus dem Ionenstrom und der Zeitdauer des Beschusses kann man mit Hilfe der Abtragsrate von ca. 0,17 C-Atome/ Ar^+ -Ionen [Hen94] die erzeugte Defektanzahl in Graphitschichten (HOPG-ML) berechnen. An den Physisorptionsmerkmalen in den Desorptionsspektren von NO und NO_2 während dieser Sputterzyklen ist die Erzeugung von Fehlstellen-Defekten gut nachzuverfolgen, wie in Abbildung 5.21 gezeigt. Der Gesamtabtrag beträgt 2/3 einer Graphitschicht, d.h., es sollten genügend Defekte als reaktive Zentren vorhanden sein. Um eine homogene Verteilung der Defekte zu gewährleisten, wurde die Ionenstrahlposition auf der Probe von Zyklus zu Zyklus leicht verändert. Das Integral unter den einzelnen Physisorptionsmerkmalen in Abbildung 5.21 verändert sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. In den Merkmalen für die 1.

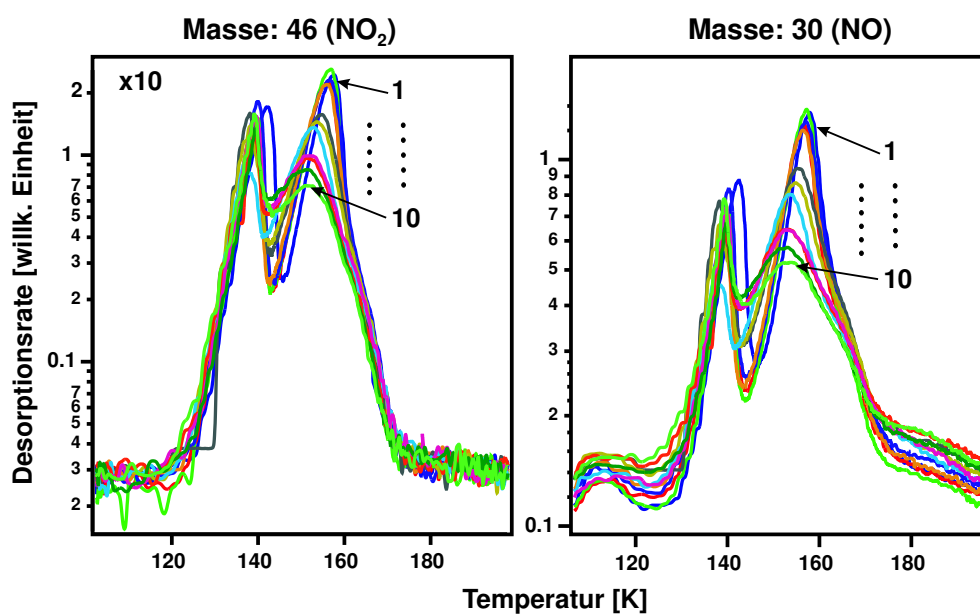


Abbildung 5.21: Veränderung des Physisorptionsmerkmals von *NO* und *NO*₂ während 10 *Ar*⁺-Beschuss-Zyklen (Das zum 1. und 10. gehörende TD-Spektrum ist gekennzeichnet.). Der Sputterstrom variierte von 0.35 μA bis 7 μA , die Beschleunigungsspannung der Ionen war 500 V. Die Bedeckungen waren jeweils 2 ML Graphit äquivalent. Die logarithmische Darstellung wurde der Deutlichkeit halber gewählt.

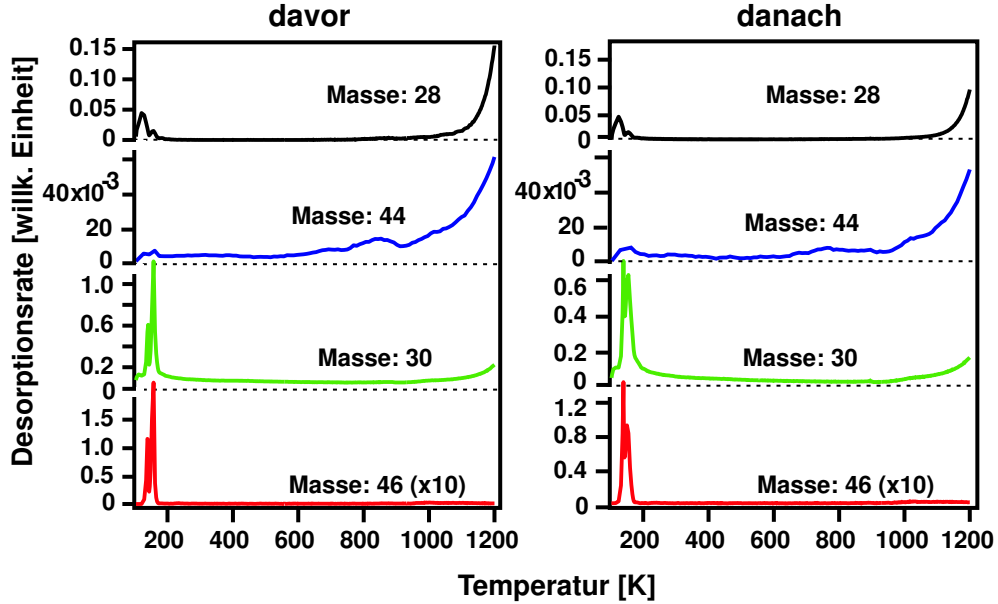


Abbildung 5.22: Thermische Desorptions-Spektren von vier Massen zeitgleich aufgenommen vor und nach Ionenbehandlung. Heizrate war 1.25 K/s . Die NO -Bedeckung entsprach jeweils 2 ML Graphit.

ML auf Graphit ist eine deutliche Veränderung aufgrund der Defektstellen-Anreicherung zu beobachten; die Merkmale verringern ihre Intensität und verbreitern sich etwas in Richtung Multilagenmerkmal. Aufgrund der Zunahme der Defekte verringert sich die Anzahl der 1. ML-Bindungsplätze und die TD-Spektren verschmieren leicht zu höheren Temperaturen. In Abbildung 5.22 sind die Massen 28, 30, 44 und 46 desorbierend von HOPG vor und nach allen 10 Beschuss-Zyklen gezeigt. Auch bei einem Defektanteil von 66 % der obersten Graphitschicht findet unter den UHV-Bedingungen keine Oxidation des Graphits statt. Es sind keine Hochtemperaturmerkmale für NO oder NO_2 zu sehen, und auch CO ist nicht nachweisbar. Hövel [Hov97] gibt die Bedingungen an, bei denen zuvor erzeugte Löcher in Graphit durch Sauerstoff oxidiert werden können und also größer werden: z.B. 800 K , 213 mbar Sauerstoffpartialdruck für 20 s . Da Stickstoffdioxid offensichtlich ein stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff ist, ist die Betrachtung eine untere Abschätzung der Reaktivität. Das Wachsen des Durchmessers d eines existierenden Loches in einer Graphitschicht kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$d = C \exp\left(-\frac{E_O}{RT}\right) p_{\text{O}_2} t, \quad (5.9)$$

wobei $C = 4 \cdot 10^4 \text{ nm}/(\text{mbar} \cdot \text{s})$ eine Konstante nach [Yan90], $E_O = 1.27 \cdot 10^5$

J/mol die Aktivierungsenergie für die Oxidation nach [Chu91], p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck und t die Begasungszeit sind. Für typische Bedingungen in der UHV-Kammer, d.h., einer Temperatur von 1000 K und einem O_2 -Partialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar für 60 s, ergibt sich ein Durchmesserwachstum von $5,5 \cdot 10^{-18}$ nm. Das heißt, es sollte nahezu unmöglich sein, unter den Bedingungen in einer UHV-Kammer eine Oxidation der Graphit-Defektstellen zu erreichen. Das spricht eher dafür, dass die beim SWNT-Material beobachtete Reaktion eine Reaktion mit Hilfe der Metallteilchen im Nanorohrmaterial (Nickel, Kobalt) ist oder an Nanorohrdefekten, die aufgrund der Rohrkrümmung von den Graphitdefekten energetisch stark unterschiedlich sind, stattfindet. Interessant wäre eine exakte Berechnung der krümmungsabhängigen Unterschiede für Bindungsenergien an Defektstellen in Graphit und SWNT-Material.

Zusammenfassung : Anders als in den SWNT-Spektren anderer polarer Adsorbate konnte das Hochtemperaturmerkmal für NO auf eine Dissoziation mit anschließender Oxidation zurückgeführt werden. Die Reaktion läuft vermutlich an intrinsischen Fehlstellen-Defekten des SWNT-Materials ab (siehe Abschnitt 2.1.1). Eine Reaktion mit Hilfe von Metallteilchen, die im SWNT-Material enthalten sind, konnte aber nicht ausgeschlossen werden. Die Sättigung der reaktiven Zentren wurde beobachtet, die vermutlich von einer stark bindenden Oxidationsspezies herrührt, die nicht desorbiert werden konnte. Für quantitative Aussagen über die beobachtete Reaktion sind weitere Untersuchungen nötig. Zur genaueren Identifizierung der Oxidationsspezies sind schwingungsspektroskopische Messungen denkbar; eine experimentelle Untersuchung zum Einfluss von gezielt kovalent funktionalisierten (in-situ oder vor-UHV) Nanoröhren wäre interessant. Unsere Messungen legen nahe, dass die beobachtete Sensitivität von Kohlenstoff-Nanoröhren auf NO_2 [Kon00] durch eine Oxidationsreaktion mit entsprechendem Ladungstransfer begründet ist (siehe Abschnitt 7).

5.4 Systematik: VdW-Wechselwirkung

In den vorherigen drei Kapiteln wurde die Wechselwirkung von inerten und polaren Gasen mit SWNT-Material, HOPG und C_{60} -Film mit Hilfe von TD-Messungen untersucht. Die Wechselwirkung von NO_2 war im Gegensatz zu den Wechselwirkungen aller anderen Gase auf dem SWNT-Material sehr stark. Es kam zu einer chemischen Reaktion von NO_2 mit Inhomogenitäten im SWNT-Material. In diesem Abschnitt soll die Wechselwirkung zwischen einer Vielzahl an Gasen (19) mit den oben genannten Materialien systematisch untersucht werden. Die Wechselwirkung für die meisten der

Adsorbate, mit der Ausnahme von NO_2 , ist eine Physisorption, die durch VdW-Terme beschrieben werden kann. Polare und nicht-polare Moleküle werden auf die verschiedenen möglichen Beiträge zum VdW-Potential hin untersucht. Für die polaren Moleküle wird der Einfluss der Wechselwirkung mit Inhomogenitäten (Defektstellen) durch lange Hochtemperaturflanken in den TD-Spektren sichtbar. Die TD-Spektren der 1. Monolage (1. ML) aller Adsorbate auf den Kohlenstoffoberflächen werden zusammenfassend gezeigt und die Bindungsenergien nach der Methode, die in Abschnitt 5.1.1 vorgestellt wurde, berechnet. Die vollständigen Bedeckungsserien der einzelnen Adsorbate von den verschiedenen Oberflächen werden im Anhang A gezeigt.

Beginnen wir also mit einem graphischen Überblick über die TD-Spektren aller auf den drei Kohlenstoffoberflächen gemessenen Adsorbate. In Abbildung 5.23 sind die TD-Spektren der 1. ML aller Moleküle zusammengefasst. Gezeigt sind TD-Spektren nicht-polarer Moleküle wie Xenon (Xe), Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Schwefelhexafluorid (SF_6), Kohlendioxid (CO_2) und Methan (CH_4), die TD-Spektren von schwach polaren Molekülen wie Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffdioxid (NO_2) und von polaren Molekülen wie Wasser (H_2O), Methanol (CH_4O), Ethanol (C_2H_6O), Dimethylformamid (C_3H_7NO), Chloroform ($CHCl_3$), Dichlorethan ($C_2H_4Cl_2$), 1,2-Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$), Toluol (C_7H_8) und Ammoniak (NH_3) und die TD-Spektren des aromatischen Benzols (C_6H_6) und schließlich die des (C_{60})-Moleküls von HOPG, SWNT und C_{60} -Film (für die permanenten Dipolmomente μ_0 siehe Tabelle 5.3). Alle TD-Spektren vom HOPG zeigen scharfe Merkmale, denen meist 0. Desorptionsordnung zugeordnet werden kann. Ausnahmen sind NO_2 , C_6H_6 , $C_6H_4Cl_2$ und C_7H_8 mit Desorption 1. Ordnung. Das Temperaturmaximum der Multilagenmerkmale ist durch senkrechte Striche in Abbildung 5.4 markiert.

Mit der Ausnahme von Wasser zeigen alle TD-Spektren vom SWNT-Material eine Verbreiterung und eine Verschiebung zu höheren Temperaturen im Vergleich zu den HOPG-Spektren. Wasser zeigt keine Verbreiterung, was bereits in Abschnitt 5.2.3 diskutiert wurde. Die normale Verbreiterung, wie sie schon bei den Xe -TD-Spektren in Abschnitt 5.2.1 festgestellt wurde, ist auf diffusive Prozesse durch das SWNT-Material erklärbar (CDD-Modell). Die extremen Verbreiterungen durch das Auftreten von langen Hochtemperaturflanken bis zu 500 K , die deutlich in den Spektren der polaren Moleküle NH_3 , CO , Dimethylformamid (DMF) und Methanol, Ethanol zu sehen sind, können nicht durch Diffusion erklärt werden. Wie bereits in Abschnitt 5.2.3 am Beispiel von Methanol diskutiert, ist diese extreme Verbreiterung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit funktionalisierten Defektstellen in der SWNT-Struktur erklärbar. Das gezeigte NO -Spektrum, das nach der Dosierung von NO_2 aufgenommen wurde, zeigt ein deutliches Hochtem-

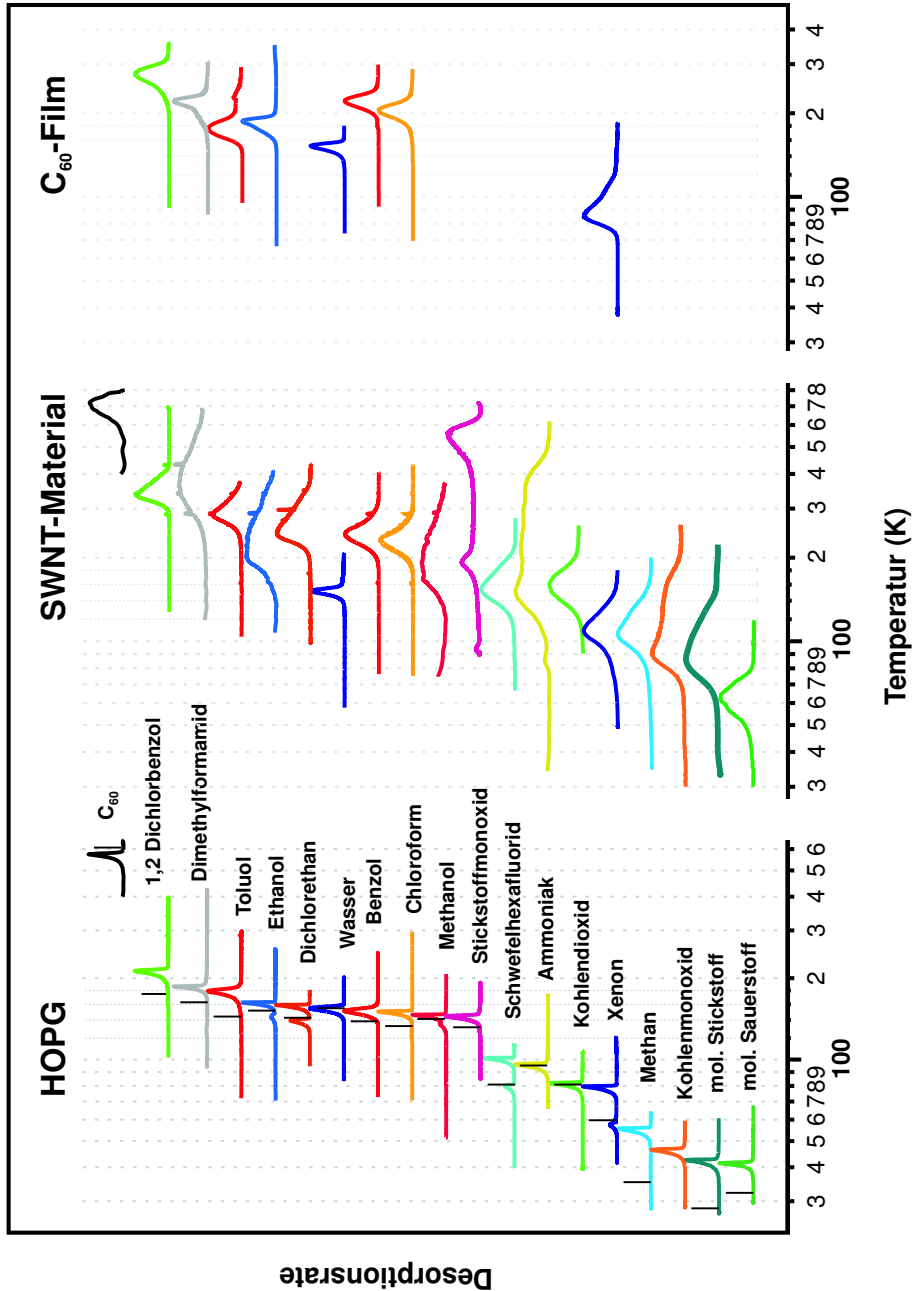


Abbildung 5.23: TD-Spektren aller untersuchten Moleküle auf HOPG (links), SWNT-Material (Mitte) und C_{60} -Film (rechts), die der Bedeckung von 1 ML auf Graphit des jeweiligen Adsorbates entspricht. Die senkrechten Striche in den HOPG-Spektren bezeichnen die Temperaturposition des Multilagenmerkmals.

peraturmerkmal, das auf eine chemische Reaktion hinweist (siehe Abschnitt 5.3). Die TD-Spektren vom C_{60} -Material sind im Vergleich zu den SWNT-Spektren schmaler und zeigen diese extremen Verbreiterungen für keines der Adsorbate. Wasser ist auch hier wieder eine Ausnahme, da keine Veränderung im Vergleich zu den Spektren von den anderen Oberflächen auftritt. Die Temperaturmaxima der Desorptionsmerkmale auf dem C_{60} -Material liegen unterhalb derer vom SWNT-Material.

Zur Untersuchung des Trends in der Stärke der Wechselwirkung in Abhängigkeit von den Adsorbaten wurden mit Hilfe von Dampfdruckkurven die Frequenzfaktoren ν und nach der Methode in Abschnitt 5.1.1 die Bindungsenergien berechnet. Für das SWNT-Material und den C_{60} -Film wurden die Frequenzfaktoren ν und die Desorptionsordnung n aus der HOPG-Auswertung übernommen. In Tabelle 5.2 sind die für den Antoine-Fit (siehe Gl. (5.4)) verwendeten Parameter, um die Dampfdruckkurven zu extrapolieren, die resultierenden Frequenzfaktoren ν und die Desorptionsordnung n für die Adsorbate angegeben. Das CDD-Modell wurde, außer für Xe und O_2 , nicht für die Bestimmung der Bindungsenergien auf dem SWNT-Material verwendet. Der starke Einfluss der Diffusion durch das poröse SWNT-Material auf die TD-Spektren war anhand der Xe -Spektren verdeutlicht worden (siehe Abschnitt 5.2.1). Hier geht es um die Stärke der Bindung (Bindungsenergie), für deren Bestimmung im Rahmen der Genauigkeit der Frequenzfaktoren aus den Dampfdruckwerten die Temperaturmaximum-Methode (siehe Gl. (5.5)) ausreicht. Für die besonders breiten Spektren, bei denen nicht alle Bindungsspezies durch die Bindungsenergie aus den Temperaturmaxima repräsentiert werden, werden Intervalle der vorkommenden Bindungsenergien angegeben. Die Fehler der Frequenzfaktoren wurden aus der Abweichung von zwei möglichen Fitkurven durch die Dampfdruckdaten (siehe Abbildung 5.1) bestimmt. Durch Fehlerfortpflanzung ergibt sich daraus der Fehler für die Bindungsenergien, der zwischen 8–10 % liegt. Alle Heizraten β , mit denen die TD-Experimente durchgeführt wurden, und die Bindungsenergien auf allen drei Oberflächen sind in Tabelle 5.3 eingetragen. Nun werden die Trends in den Bindungsenergien für die einzelnen Substrate getrennt untersucht. Durch Auftragen der Bindungsenergien über den statischen Polarisierbarkeiten α_0 der Adsorbate ist eine Unterscheidung der Einflüsse der verschiedenen VdW-Wechselwirkungsterme möglich.

5.4.1 Gase auf HOPG

Zunächst behandeln wir die HOPG-Spektren. In den vorherigen Abschnitten haben wir festgestellt, dass die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten und Graphit schwach ist. Es handelt sich um eine Physisorption, welche ty-

Gas	ν [1/s]	n	A	B [K]	C [K]
O_2	$1.4 \cdot 10^{14 \pm 0.3})^a$	0	14	976	9
N_2	$5 \cdot 10^{10 \pm 1}$	0	4	94324	711
Xe	$3.2 \cdot 10^{13 \pm 0.2})^a$	0	15	1611	-10
SF_6	$3 \cdot 10^{15 \pm 1}$	0	4	2523	-1107
NH_3	$5 \cdot 10^{13 \pm 1}$	0	16	2935	13
NO_2 bzw. NO	$3 \cdot 10^{12 \pm 2}$	1	22	6615	87
H_2O	$9 \cdot 10^{14 \pm 1}$	0	25	7725	32
CO	$2 \cdot 10^{14 \pm 1}$	0	13	578	-11
CO_2	$6 \cdot 10^{14 \pm 1}$	0	14	1464	-39
$CHCl_3$	$1 \cdot 10^{19 \pm 1}$	0	14	2524	-56
CH_4	$4 \cdot 10^{15 \pm 1}$	0	14	1027	-2
CH_4O	$3 \cdot 10^{18 \pm 2}$	0	17	3761	-30
$C_2H_4Cl_2$	$7 \cdot 10^{22 \pm 3}$	0	13	2792	-5
C_2H_6O	$2 \cdot 10^{23 \pm 3}$	0	16	3258	-64
C_3H_7NO	$1 \cdot 10^{14 \pm 1}$	0	26	12905	173
$C_6H_4Cl_2$	$1 \cdot 10^{21 \pm 3}$	1	14	3697	-65
C_6H_6	$9 \cdot 10^{15 \pm 3}$	1	27	7638	30
C_7H_8	$1 \cdot 10^{19 \pm 2}$	1	14	3339	-39
C_{60}	$1.6 \cdot 10^{13 \pm 0.3})^b$	0	-	-	-

Tabelle 5.2: Antoine-Fit Parameter (siehe Gl. (5.4)) zur Extrapolation der Dampfdruckdaten für die gemessenen Gase, die resultierenden Frequenzfaktoren ν nach Gl. (5.2) und die Desorptionsordnungen n , die aus der Gestalt der HOPG-Spektren bestimmt wurden. Die mit a) gekennzeichneten Werte für die Frequenzfaktoren ν wurden mit alternativen Methoden (Arrhenius-Plot) überprüft und können daher genauer angegeben werden. b) Der Dampfdruckwert für C_{60} ist [Abr92] entnommen. Für NO und NO_2 wurden dieselben Frequenzfaktoren angenommen.

Gas	μ_0 [D]	β HOPG [K/s]	E_B 1. ML HOPG [kJ/mol]	E_B 2. ML HOPG [kJ/mol]	β SWNT [K/s]	E_B SWNT [kJ/mol]	β C_{60} [K/s]	$E_B C_{60}$ [kJ/mol]
O_2	0	0.25	12.3) ^a	9.5	0.5	18) ^b	-	-
N_2	0	1	13	-	2	20.53	-	-
Xe	0	0.5	21.9) ^a	17	0.5	27) ^b	1	25.09
SF_6	0	1	31	25	2	51.16	-	-
NH_3	1.47	1	25	25	2	36.14 - 132.22	-	-
NO	0.16	0.5	-	-	0.5	175.52	-	-
NO_2	0.32	0.5	37	33	0.5	46.79	-	-
H_2O	1.85	1	46	46	1	46	2	46
CO	0.11	1	13	-	2	22.35 - 56.2	-	-
CO_2	0	1	24	23	2	51.07	-	-
$CHCl_3$	1.04	0.75	57	50	0.75	94.56	2	82.41
CH_4	0	1	17	10.6	1.5	35.73	-	-
CH_4O	1.7	1	53	51	1	66.14 - 130.52	-	-
$C_2H_4Cl_2$	2.06	1.25	71	63	1.25	158.07	-	-
C_2H_6O	1.69	1	74	70	2	91.89 - 208.41	2	89.93
C_3H_7NO	3.82	1	53	46	1.5	88.77 - 166.84	2	67.21
$C_6H_4Cl_2$	2.5	0.75	90	73	0.75	153.89	2	122.20
C_6H_6	0	0.75	48	44	0.75	86.21	2	76.46
C_7H_8	0.38	1	68	54	0.75	177.68	2	70.12
C_{60}	0	2	164	159	2	164) ^b	-	-

Tabelle 5.3: Heizraten β , Bindungsenergien E_B von verschiedenen Substraten und permanente Dipolmomente μ_0 sind für alle Adsorbate gezeigt. Die relativen Fehler der Bindungsenergien liegen zwischen 8–10 %. a) bezeichnet die Bindungsenergien, die mit alternativen Methoden (Arrhenius-Plot) ausgewertet wurden und deshalb genauer angegeben werden können. b) kennzeichnet die mit dem CDD-Modell (siehe Abschnitt 2.2.1) ermittelten Bindungsenergien.

physischerweise durch Van der Waals (VdW)-Potentiale beschrieben wird. Die Physisorption beruht auf einer Störung in der elektronische Struktur des adsorbierten Gases, woraufhin sich ein elektrischer Dipol ausbildet, welcher mit der Oberfläche wechselwirkt. Die Wechselwirkung wird über das Bildladungsmodell beschrieben (siehe Abbildung 2.6). Zur VdW-Wechselwirkung können verschiedene Terme, in Abhängigkeit von den Polarisierbarkeitseigenschaften der beteiligten Medien, beitragen. Jedes Molekül hat eine Polarisierbarkeit α , die sich aus einer statischen Polarisierbarkeit α_0 und einer Orientierungspolarisierbarkeit, falls ein permanentes Dipolmoment μ_0 vorhanden ist, zusammensetzt.

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3k_B T}. \quad (5.10)$$

Aufgrund der statischen Polarisierbarkeit wird, durch ein elektrisches Feld \vec{E} einer äußeren Ladungsverteilung, ein Dipolmoment μ_{ind} induziert. Die statische Polarisierbarkeit ist nicht von der Frequenz des Feldes \vec{E} abhängig: $\vec{\mu}_{ind} = \alpha_0 \vec{E}$. Aufgrund dieser dielektrischen Eigenschaften ergeben sich folgende mögliche VdW-Potentiale: die Dispersionswechselwirkung, die nur von den statischen Polarisierbarkeiten der beteiligten Teilchen α_{01}, α_{02} abhängt:

$$V_{dis} \propto \alpha_{01} \alpha_{02}, \quad (5.11)$$

die Orientierungswechselwirkung (oder Keesom-WW), die nur von den permanenten Dipolmomenten abhängt:

$$V_{or} \propto \mu_{01}^2 \mu_{02}^2, \quad (5.12)$$

und die induzierte Wechselwirkung (der Dipol des einen Teilchens induziert einen Dipol in dem anderen Teilchen):

$$V_{in} \propto \mu_{01}^2 \alpha_{02}. \quad (5.13)$$

Im Falle der geeigneten Konfiguration von Wasserstoff kann es theoretisch noch zur H-Brückenbindung kommen. Eine detaillierte Darstellung der VdW-Wechselwirkungsterme ist in [Isr92] zu finden.

Die durch die Thermische Desorption (TD) gemessene Bindungsenergie in der 1. ML hat i.Allg. Beiträge von der Bindung des Adsorbates an das Substrat E_{ad-sub} und der Bindung im zweidimensionalen Adsorbatkristall E_{bu} , da diese bei der Desorption aufgebrochen werden müssen. Das Abfallverhalten der VdW-Potentiale ist für die Bindung zwischen den Molekülen $\propto 1/r^6$, wobei r der Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten ist, und für die Bindung zwischen Adsorbat und Substrat $\propto 1/z^3$, wobei z der senkrechte Abstand des Adsorbats zur Oberfläche des Substrats ist, wie man sich aus

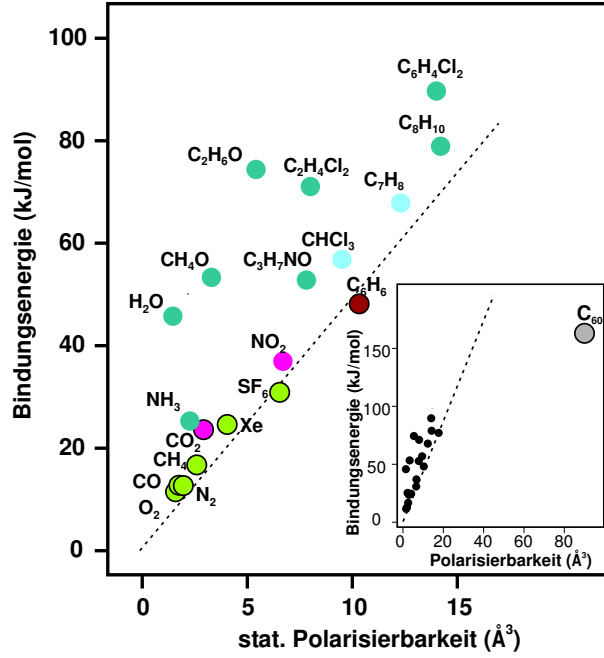


Abbildung 5.24: Bindungsenergien in der 1. ML auf HOPG über statischen Polarisierbarkeiten dargestellt. Im Insert ist ein größerer Skalenbereich dargestellt, um die Lage des C_{60} -Moleküls darzustellen.

der geometrischen Anordnung überlegen kann (siehe Abbildung 2.6). Alle oben genannten Beiträge werden als additiv zur Bindungsenergie E_B angenommen. Zusammenfassend ergeben sich die Beiträge zu:

$$E_B = -(E_{ad-sub} + E_{bu}), \quad (5.14)$$

$$E_{ad-sub} = V_{dis} + V_{in} \quad (5.15)$$

$$E_{bu} = V_{dis} + V_{or} + V_{in} + V_H. \quad (5.16)$$

Die Idee ist nun, die gemessenen, unterschiedlich starken Desorptionsenergien der verschiedenen Adsorbate qualitativ aufgrund dieser unterschiedlichen Beiträge zu erklären. Dazu sind die aus den TD-Spektren berechneten Desorptionsenergien E_B über deren statischen Polarisierbarkeiten α_0 in Abbildung 5.24 dargestellt. Die nicht-polaren (inerten) Moleküle (Punkte mit Rand) liegen, bis auf CO_2 , auf einer Geraden. Die Beiträge zur VdW-Wechselwirkung lauten: $E_{ad-sub} = V_{dis}$, $E_{bu} = V_{dis}$. Das heißt, der hier beitragende Term ist der Dispersionsterm V_{dis} , der proportional zur statischen Polarisierbarkeit (siehe Gl. (5.11)) ist (gestrichelte Linie). Das C_{60} -Molekül folgt dem Trend der höheren Bindungsenergie bei höherer statischer Polarisierbarkeit α_0 , fällt jedoch von der zu α_0 proportionalen Gerade (gestrichel-

te Linie) der inerten Moleküle in Richtung zu geringeren Bindungsenergien ab. Dieser Trend wurde auch für andere große Moleküle, wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe, beobachtet [Zac03]. Vermutlich sind diese Moleküle und C_{60} aufgrund ihres großen VdW-Radius nicht im Minimum des VdW-Potentials der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung gelegen.

Die polaren Moleküle, durch nicht-umrandete Punkte dargestellt, sind erwartungsgemäß stärker gebunden und sind oberhalb der gestrichelten Linie, welche die Proportionalität des Dispersionsterms zur VdW-Wechselwirkung verdeutlicht. Bei den polaren Molekülen erwarten wir die Beiträge: $E_{ad-sub} = V_{dis} + V_{in}$, $E_{bu} = V_{dis} + V_{in} + V_{or}$ zur VdW-Wechselwirkung. Das heißt, zusätzliche Terme aufgrund der permanenten Dipole tragen bei, was die höhere Bindungsenergie erklärt. Wasser gefolgt von Ethanol und Methanol haben den größten senkrechten Abstand zur gestrichelten Gerade. Die permanenten Dipolmomente μ_0 dieser drei Moleküle sind vergleichbar (siehe Tabelle 5.3). Dimethylformamid (C_3H_7NO), das Molekül mit dem größten μ_0 , hat jedoch einen geringeren Abstand zu der gestrichelten Linie in Abbildung 5.24. Dies deutet darauf hin, dass zumindest für Wasser die H-Brückenbindung die Wechselwirkung beeinflusst. Für die polaren Moleküle mit ihrer asymmetrischen Struktur ist der Einfluss von verschiedenen Anordnungen (Adsorbat-Kristallstruktur) der Adsorbateilchen auf der HOPG-Oberfläche zueinander auf die Stärke der Bindungsenergie zu berücksichtigen. Das Ergebnis aus dem Vergleich der Bindungsenergien in Abbildung 5.24 ist, dass für alle Adsorbate auf HOPG eine mit VdW-Wechselwirkungstermen erklärbare Wechselwirkung stattfindet, wobei die nicht-polaren Adsorbate die Proportionalität zur statischen Polarisierbarkeit zeigen und die polaren Moleküle stärker gebunden sind.

5.4.2 Gase auf SWNT-Material

Nun kommen wir zur analogen Betrachtung der Bindungsenergien auf dem SWNT-Material. In Abbildung 5.25 sind die Bindungsenergien, die in Tabelle 5.3 zusammengefasst sind, für die gemessenen Gase über der statischen Polarisierbarkeit α_0 aufgetragen. Für die nicht-polaren Gase, die durch Punkte mit Rand dargestellt sind, gibt es wieder einen Trend, der proportional zu α_0 ist (gestrichelte Linie). Das heißt, die Dominanz des Dispersionsterms V_{dis} im VdW-Potential ist auch hier offensichtlich. Die Wechselwirkung der nicht-polaren Adsorbate auf SWNT-Material ist eine Physisorption. C_{60} hat, wie schon auf HOPG, eine verhältnismäßig geringe Bindungsenergie bei hoher statischer Polarisierbarkeit. Die Bindungsenergien auf dem SWNT-Material aller Adsorbate liegen ungefähr 50 % höher als die Bindungsenergien auf der HOPG-Oberfläche. Der Grund für diese höhere Bindungsenergie war am

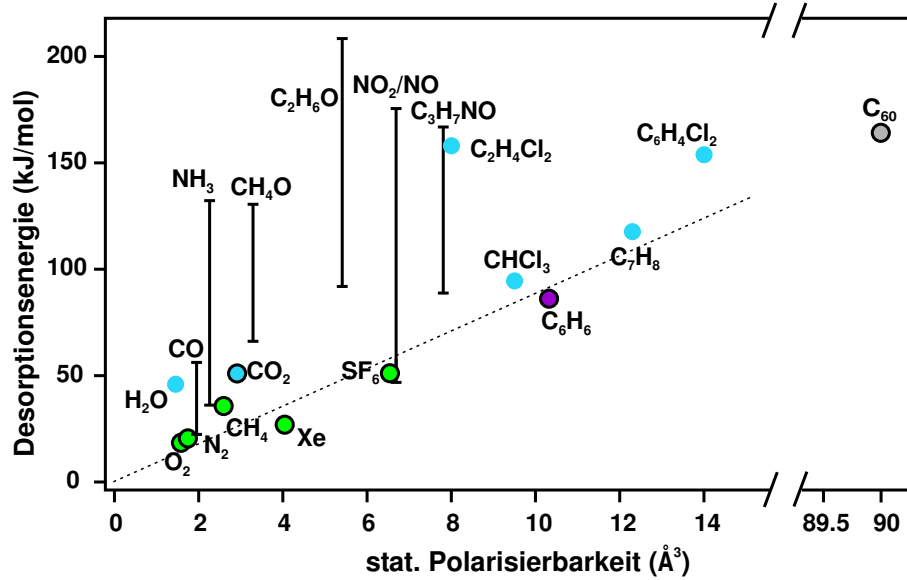


Abbildung 5.25: Bindungsenergien E_B der Adsorbate auf SWNT-Material über der statischen Polarisierbarkeit α_0 aufgetragen. Die extrem verbreiterten Spektren sind entsprechend als Balken dargestellt.

Beispiel von Xenon (siehe Abschnitt 5.2.1) durch Diffusion durch das poröse SWNT-Material (CDD-Modell) und eine höhere Koordination in den Grabenplätzen auf den SWNT-Bündeln erklärt worden. Der konsistente Trend für alle Adsorbate in der Erhöhung der Bindungsenergien auf dem SWNT-Material im Vergleich zum HOPG legt nahe, dass Diffusion und Koordination der Grund für die Erhöhung der Bindungsenergie aller Adsorbate sind.

Die polaren Moleküle sind generell wieder stärker als die nicht-polaren Moleküle gebunden, was durch zusätzliche Terme im VdW-Potential (siehe Gl.(5.14)) erklärbar ist. Eine Ausnahme bilden einige polare Moleküle (Ammoniak, Methanol, Ethanol, DMF und Kohlenmonoxid), die eine Bindungsenergie-Verteilung aufgrund der extrem breiten TD-Spektren auf dem SWNT-Material haben und durch Balken abgebildet sind. Diese Moleküle haben Bindungsenergien, die mehr als 50 % über denen vom HOPG liegen. Diese höhere Bindung wurde in Kapitel 5.2.3 auf eine Dipol-Dipol-Bindung (also einen zusätzlichen Beitrag zum VdW-Potential) dieser Adsorbate mit funktionalisierten Defektstellen zurückgeführt. Wasser bildet, wie schon erwähnt, eine Ausnahme, da keine Veränderung in den TD-Spektren bei Substratwechsel zu beobachten ist. Das Reaktionsverhalten von NO_2 bzw. NO auf SWNT-Material wurde im Abschnitt 5.3 behandelt.

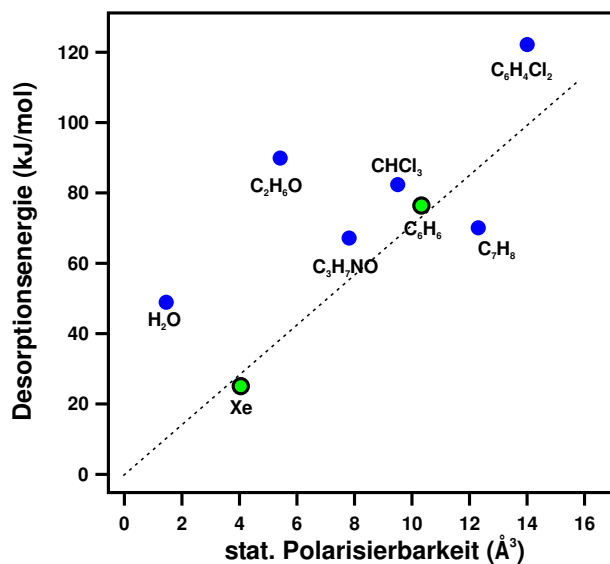


Abbildung 5.26: Bindungsenergien über statischen Polarisierbarkeiten für Gase von C_{60} -Filmen.

5.4.3 Gase auf C_{60} -Film

In Abbildung 5.26 sind die Bindungsenergien der Adsorbate auf dem C_{60} -Film über der statischen Polarisierbarkeit aufgetragen. Die Linearität in der statischen Polarisierbarkeit mit den von den HOPG-Spektren bekannten Abweichungen für polare Moleküle ist ein Indiz, dass auch für die C_{60} -Filme eine VdW-Wechselwirkung mit den Adsorbaten vorherrscht. Die leichte Verbreiterung in den Spektren hier sollte von den unterschiedlich koordinierten Bindungsplätzen auf dem C_{60} -Film herrühren (siehe Abschnitt 5.2.1). Überraschenderweise liegt die Bindungsenergie des leicht polaren Toluols (C_7H_8) unterhalb der gestrichelten Linie, welche die Proportionalität zu α_0 darstellen soll. In den Darstellungen für die HOPG- (Abbildung 5.24) und SWNT-Bindungsenergien (Abbildung 5.25) lag Toluol immer über dieser Linie. Toluol ist ein gutes Lösungsmittel für C_{60} -Pulver.

Zusammenfassung: In der Systematik wurden geringe Bedeckungen von HOPG-, SWNT- und C_{60} -Oberflächen berücksichtigt. Die Wechselwirkung der Gase (bis auf NO_2 mit SWNT-Material) ist auf eine Physisorption (VdW-Wechselwirkung) zurückzuführen. Die Bindungsenergie von Adsorbaten auf dem SWNT-Material erhöht sich typischerweise um 50 % im Vergleich zu den Bindungsenergien auf der Graphit-Oberfläche. Die starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an Defektstellen, die sich in den langen Desorptionsmerkmalen polarer Moleküle äußern, sind entscheidend für die Beeinflussung

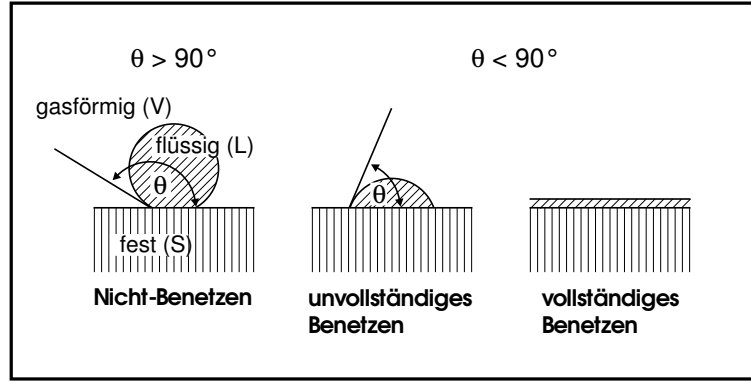


Abbildung 5.27: Verschiedene Benetzungsarten in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel.

der elektronischen Eigenschaften. Vor kurzem ist es gelungen, metallische und halbleitende Nanoröhren zu trennen [Kru03]. Eine TD-Messung mit reinen metallischen bzw. halbleitenden Nanoröhren wäre interessant.

5.5 Benetzen

Um eine maximale Kontaktfläche zwischen Adsorbat und Substrat zu erreichen, ist das Benetzen des Substrats durch das Adsorbat erforderlich. Zum Beispiel ist das Benetzen eines Lösungsmittels entscheidend für das Auflösen der schwach aneinander gebundenen SWNT in den Bündeln. Das Benetzen ist also eine notwendige Bedingung an ein geeignetes Lösungsmittel, wenn man die Bündel auflösen will. Hier wird gezeigt, wie man Informationen über das mikroskopische Benetzungsverhalten von Graphit, SWNT-Material und C_{60} -Filmen durch verschiedene Adsorbate aus deren TD-Spektren gewinnen kann. Zunächst einige allgemeine Bemerkungen zum Benetzungsphänomen.

Allgemein klassifiziert man das Benetzen einer Oberfläche nach dem Benetzungswinkel θ , den ein Adsorbat (typischerweise ein Flüssigkeitstropfen) mit der Oberfläche bildet. In Abbildung 5.27 ist der Benetzungswinkel θ für die verschiedenen Möglichkeiten des Benetzens dargestellt. Die verschiedenen Benetzungsfälle lassen sich formal durch die sogenannte Young-Laplace-Gleichung [deG85] unterscheiden:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta), \quad (5.17)$$

wobei γ_{SV} die Freie Oberflächenenergie an der fest-gasförmigen Grenzfläche ist, γ_{SL} die Freie Oberflächenenergie an der fest-flüssigen Grenzfläche und γ_{LV} die Freie Oberflächenenergie an der flüssig-gasförmigen Grenzfläche. Die

Bedingung für vollständiges Benetzen lautet dann:

$$\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}. \quad (5.18)$$

Ein Tropfen aus zwei Teiltropfen ohne eine Oberfläche bildet sich, wenn gilt:

$$2\gamma_{LV} = V_{LL}, \quad (5.19)$$

wobei V_{LL} die Bindungsenergie zwischen den beiden Teiltropfen ist. Für das Auftreffen eines Tropfens auf eine Oberfläche gilt die Energiebilanz:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - V_{SL}, \quad (5.20)$$

mit der Bindungsenergie des Tropfens an die Oberfläche V_{SL} . Mit Hilfe der Gleichungen (5.19) und (5.18) kann man die Bedingung für vollständiges Benetzen in die anschauliche Form:

$$V_{SL} > V_{LL} \quad (5.21)$$

bringen. Das heißt, eine Oberfläche wird durch ein Adsorbat vollständig benetzt, wenn die Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche stärker ist als die Bindung zwischen den Adsorbateilchen. Die Idee ist nun, die Unterscheidung dieser Bindungsenergien aus den TD-Spektren abzulesen. Die Adsorbat-Adsorbat-Bindungsenergie entspricht der aus dem Multilagen-TD-Merkmal bestimmten Bindungsenergie bei ausreichend hoher Bedeckung (> 5 ML). Analog kann die Adsorbat-Substrat-Bindungsenergie aus dem Merkmal der 1. Monolage der TD-Spektren ermittelt werden. Anschaulich bedeutet somit eine Trennung von Merkmalen der 1. Monolage und der Multilage in den TD-Spektren eine vollständige Benetzung durch das Adsorbat. Ein Lagenwachstum (Frank v. d. Merwe, siehe Abbildung 2.9) ist mit vollständiger Bedeckung synonym. Falls beide Merkmale nicht zu trennen sind, kann man maximal unvollständige Benetzung durch das entsprechende Adsorbat daraus folgern. In Abbildung 5.28 sind die Bindungsenergien der Multilagen (2. ML) über denen der 1. Monolage (1. ML) für alle auf HOPG vermessenen Adsorbate aufgetragen. Alle Adsorbate bis auf H_2O , NH_3 und CO_2 benetzen die HOPG-Oberfläche vollständig. Ammoniak, Wasser und Kohlendioxid bilden eine Inselstruktur auf Graphit aus. Das Nicht-Benetzen durch Wasser ist die bekannte Hydrophobizität von Graphit und ist vermutlich in der starken H-Brückenbindung im Wasserkristall begründet. Die Ammoniakmoleküle sind ebenfalls durch H-Brückenbindung untereinander gebunden. Die Bindung im CO_2 -Kristall ist ebenfalls mindestens ebenso stark wie die Bindung mit dem Graphit.

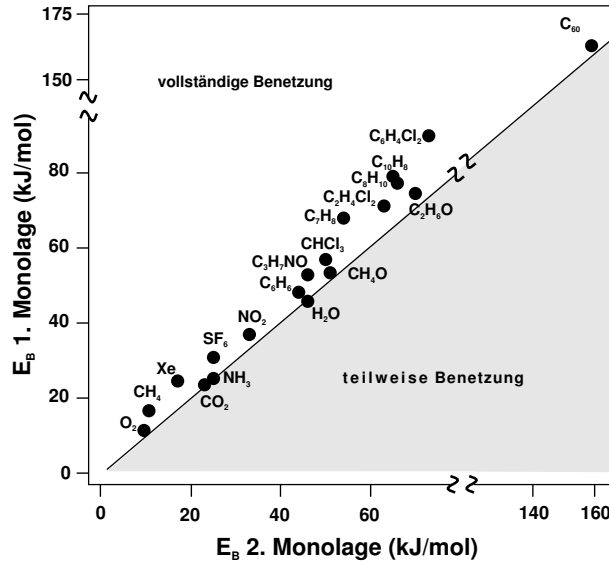


Abbildung 5.28: Benetzungsplot für Graphit. Bindungsenergie der 1. ML ($E_{B1.ML}$) über der Bindungsenergie der Multilage ($E_{B2.ML}$).

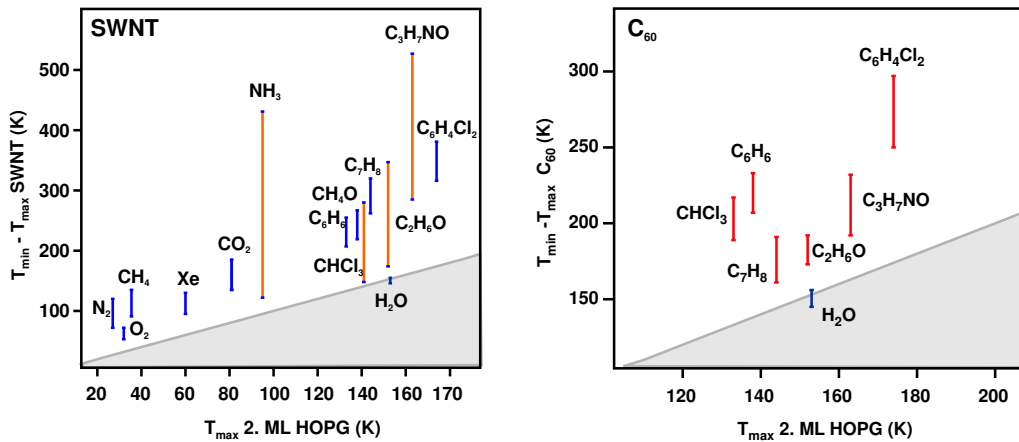


Abbildung 5.29: Darstellung zum Benetzungsverhalten der SWNT- (links) und der C_{60} -Oberfläche (rechts). Hier sind die Temperaturmaxima anstelle der Bindungsenergien gegeneinander aufgetragen. Dies ist möglich, da dieselben Frequenzfaktoren sowohl für die Multilagen-Bindungsenergie als auch für die Bindungsenergie der 1. Monolagen angenommen wurden. Es sind Temperaturintervalle ($T_{max} - T_{min}$) der SWNT-TD-Merkmale über der Multilagen-Temperatur $T_{max} 2. ML$ aus den HOPG-Spektren angegeben, da die Maximaltemperatur nicht für alle Bindungsspezies repräsentativ ist.

In Abbildung 5.29 sind die Benetzungsverhältnisse für das SWNT-Material und die C_{60} -Oberfläche gemeinsam gezeigt. Das C_{60} -Molekül ist in der Abbildung 5.29 (links) nicht gezeigt. Es benetzt aber die SWNT-Oberfläche auch vollständig. Interessant ist, dass Wasser keine der Kohlenstoffoberflächen benetzt. Selbst die Dipol-Dipol-Bindung zu den im SWNT-Material enthaltenen Inhomogenitäten, die polar funktionalisiert sein können [Kuz00], wie die langen abfallenden Hochtemperaturflanken in den TD-Spektren vermuten lassen, ist nicht stark genug, dieses Verhalten zu ändern. Eine interessante Frage ist, von welcher Defektdichte an zum Beispiel Graphit hydrophil (wenigstens lokal) wird und wie dies dann in den TD-Spektren zum Ausdruck kommt.

5.6 Zusammenfassung

Alle untersuchten Gase physisorbieren auf den SWNT-, HOPG- und C_{60} -Oberflächen. Eine Ausnahme bildet NO_2 , welches auf dem SWNT-Material dissoziiert, was durch den Nachweis von NO nach dem Dosieren von NO_2 in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde. Typischerweise sind Adsorbate auf dem SWNT-Material mit 50 % stärker gebunden als auf der HOPG-Oberfläche. Die Verbreiterung der TD-Spektren der nicht-polaren (inerten Gase) vom SWNT-Material im Vergleich zu den HOPG-Spektren konnte mit Hilfe des CDD-Modells mit der Diffusion durch das poröse SWNT-Material (SWNT-Material besteht zu 60 % aus inneren Volumina) erklärt werden. Die Diffusion wird in Kapitel 6 mit der Hilfe der Laserinduzierten Thermischen Desorption (LITD) genauer untersucht werden. Aufgrund der höher koordinierten Bindungsplätze, von denen der Grabenplatz zwischen Nanoröhren an der Außenseite der SWNT-Bündel der bevorzugte Adsorptionsplatz ist, erhöht sich die Bindungsenergie der Gase auf dem SWNT-Material im Vergleich zum HOPG. Die Mehrheit der in unseren Proben vorhandenen Nanoröhren sind verschlossen, d.h. defektfrei, wie Messungen mit hohen Bedeckungen verschiedener Gase auf SWNT-Material, die eine Sättigung der erwähnten Grabenplätze zeigten, ergaben. Die TD-Spektren vom C_{60} -Material liegen energetisch zwischen denen vom SWNT-Material und vom HOPG und weisen eine geringere Verbreiterung als die TD-Spektren vom SWNT-Material auf, was mit unterschiedlichen Bindungsplätzen auf dem Volmer-Weber-artig gewachsenen C_{60} -Kristall erklärbar ist.

Als wahrscheinlichster Mechanismus für die Einkapselung von C_{60} -Molekülen in das Innere von Nanoröhren für den Fall, dass die Nanoröhren geöffnet sind, wurde mit Hilfe von Molekularmechanik-Rechnungen bestimmt. Danach adsorbiert das C_{60} -Molekül zunächst in einem Grabenplatz auf der

Außenseite eines SWNT-Bündels, um dann nach Diffusion entlang dem Graben in das Innere einer geöffneten und in demselben Graben angeordneten Nanoröhre zu gelangen (siehe Abschnitt 5.2.2).

Polare Adsorbate sind generell stärker auf den drei untersuchten Oberflächen gebunden als die nicht-polaren Adsorbate, was mit zusätzlichen Termen, die aufgrund der Dipol-induzierten Dipol-Wechselwirkung bzw. der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftreten, qualitativ erklärt werden konnte. Die TD-Spektren einiger polarer Adsorbate zeigten auf dem SWNT-Material extreme Verbreiterungen (lang abfallende Flanken), die nicht im Rahmen des CDD-Modells erklärt werden können. Eine zusätzliche, stärkere Wechselwirkung mit Defektstellen im SWNT-Material kann diese Verbreiterung erklären, wenn diese Defektstellen (Fehlstellen im Kohlenstoffgitter) mit funktionalen Gruppen dekoriert sind. Zwischen polaren Molekülen und diesen funktionalisierten Defekten tritt dann eine zusätzliche Dipol-Dipol-Bindung auf. Diese stärkere Wechselwirkung an Defektstellen ist für die Beeinflussung des elektrischen Widerstandes des SWNT-Materials durch auf diesem Material adsorbierte Gase entscheidend, wie in Kapitel 7 gezeigt wird. Aus den TD-Spektren konnten Aussagen über das Benetzen der drei Oberflächen durch die Adsorbate gemacht werden. Wasser sei hier als herausstechendes Beispiel genannt. Keine der untersuchten Kohlenstoffoberflächen wird durch Wasser benetzt. Die TD-Spektren von allen drei Oberflächen sind fast identisch. Die starke H-Brückenbindung zwischen den Wassermolekülen verhindert die Bildung einer Lagenstruktur von Wasser auf diesen Oberflächen.

Im Anhang A sind die Bedeckungsserien der nicht explizit diskutierten Adsorbate zusammengefasst.