

# 6 Diffusion: LITD

Die Betrachtung der Desorptions- und Adsorptionskinetik in den vorherigen Abschnitten zeigt, dass diffusive Prozesse die Wechselwirkung von Gasen mit Nanorohr-Material (SWNT) beeinflussen. Die Verbreiterung der TD-Spektren, zu deren Beschreibung das CDD-Modell entwickelt wurde, und das Sättigungsverhalten des Materials bei bedeckungsabhängigen Adsorptionsmessungen weisen auf diesen Einfluss hin. Zwei unterschiedliche Diffusionsprozesse sind denkbar: zum einen die Oberflächendiffusion von adsorbierten Molekülen über die im Material innen und außen liegenden Oberflächen der SWNT-Bündel und zum anderen die Diffusion von nicht adsorbierten Gasphasen-Molekülen durch die dreidimensionalen inneren Volumina des porösen Materials. Die Begriffe innere und äußere Oberfläche sind mit dem Käsemodell in Abschnitt 2.2.1 definiert. Die in Abbildung 5.7 dargestellten Ergebnisse von Experimenten mit Sättigungsbedeckungen zeigen, dass die von uns untersuchten Proben hauptsächlich aus verschlossenen Nanoröhren bestehen und deshalb die Diffusion durch die Nanoröhren selbst vernachlässigt werden kann. Die beiden relevanten Diffusionsprozesse können durch eine oberflächensensitive Methode, in unserem Fall die Laserinduzierte Thermische Desorption (LITD), unterschieden werden. Die LITD kann Informationen über die Diffusion im oberflächennahen Bereich (hier ist die äußere Oberfläche gemeint, die vom Laser beschienen wird) des SWNT-Materials liefern. Die Messungen werden vergleichend zwischen Graphit (HOPG) und Nanorohrmaterial (SWNT) durchgeführt. Das verwendete Gas ist Xenon. Zunächst wieder einige grundlegende Gedanken.

## 6.1 Methode: Idee und Theorie

Wie wir aus dem gekoppelten Desorptions-Diffusions-Modell (CDD) in Abschnitt 2.2.1 gesehen haben, ist die Diffusion vom Gradienten der Konzentration  $\frac{\partial C}{\partial z}$  abhängig. Die Gesamtkonzentration  $C$  im SWNT-Material setzt sich aus der Oberflächenkonzentration  $C_o$  und der Gasphasenkonzentration  $C_g$  durch die Poren des Materials zusammen. Wenn sich die Oberflächenkonzentration  $C_o$  lokal ändert, setzt Oberflächendiffusion ein. Diese Oberflächendiffusion ist ein thermisch aktivierter Prozess, da die Bindung der Adsorbate an das Material entsprechend der Bewegungsrichtung über dessen Oberfläche überwunden werden muss, und wird durch eine Arrhenius-artige Gleichung

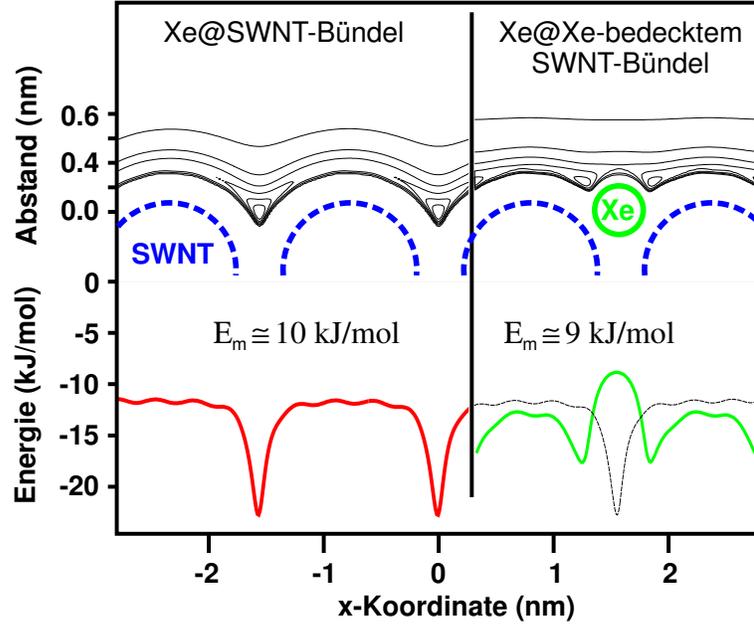


Abbildung 6.1: Potentialenergiefläche für Xenon über eine SWNT-Bündeloberfläche mit und ohne vorherige *Xe*-Bedeckung.

beschrieben.

$$D_O = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right). \quad (6.1)$$

$E_m$  ist die zur Überwindung der Diffusionsbarriere benötigte Energie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur an der Oberfläche. Die Diffusionsbarrieren auf einer defektfreien Bündeloberfläche entstehen durch das Haften des Adsorbates in den Grabenplätzen derselben. Die mit Hilfe von Molekularmechanikrechnungen (siehe Abschnitt 5.1.2) berechnete Potentialenergiefläche für *Xe* über einer reinen und einer mit Xenon vorbedeckten SWNT-Bündeloberfläche ist in Abbildung 6.1 dargestellt und gibt Auskunft über das Haften in den Grabenplätzen. Daraus ergibt sich für die Diffusion senkrecht zu den Rohrachsen eine Diffusionsbarriere von ungefähr  $E_m = 10 \text{ kJ/mol}$  für beide Oberflächen. Für die Oberflächendiffusion entlang den Nanorohrachsen ergab sich aus einer ähnlichen Berechnung eine Diffusionsbarriere von  $E_m = 1 \text{ kJ/mol}$ .

Die Gasphasendiffusion ist ein statistischer Prozess, der durch einen Zufallslauf der Gasteilchen in Abhängigkeit der Temperatur in einem Volumen beschrieben wird [Rei76]:

$$D_g = \frac{\lambda}{3} \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}. \quad (6.2)$$

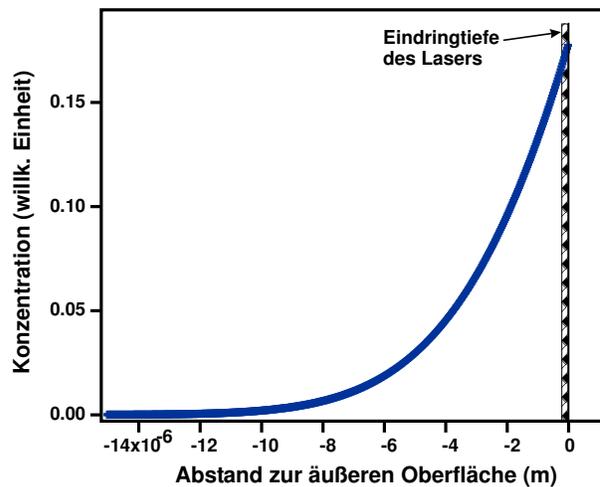


Abbildung 6.2: Konzentrationsprofil einer berechneten Xenonbedeckung. Bei 0 befindet sich die äußere Oberfläche des Materials. Die Konzentration hat einen exponentiellen Abfall in das Innere der Probe hinein.

$\lambda$  ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen und  $m$  die Masse der Teilchen. Dieser Prozess ist nicht thermisch aktiviert. Nach dem CDD-Modell dominiert die Gasphasendiffusion während des linearen Aufheizens der Probe und trägt somit wesentlich zu den Thermischen Desorptions-Spektren (TD-Spektren) bei.

Für Bedeckungen, die kleiner als die Sättigungsbdeckung des SWNT-Materials sind, ist ein mit dem CDD-Modell berechnetes Konzentrationsprofil in Abb. 6.2 dargestellt. Die Eindringtiefe des Laserlichts der Wellenlänge von  $532 \text{ nm}$  beträgt in Graphit  $51 \text{ nm}$  [Ahu97]. Für das SWNT-Material wird der gleiche Wert angenommen. Er ist in Abbildung 6.2 gezeigt und unterstreicht die Oberflächen sensitivität der LITD.

Ablauf des Experiments: Bei Probentemperaturen unterhalb der thermischen Desorptionstemperatur wird die Probe mit Gas bedeckt. Die Bedeckung entsprach einer Gasmenge, die 5 Monolagen (ML) auf Graphit entspricht, was eine geringe Bedeckung des SWNT-Materials bedeutet. Anschließend wird die Probe lokal (entsprechend der Eindringtiefe des Laserlichtes) durch Laserstrahlung erwärmt, was zur Desorption des adsorbierten Gases führt. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient in Richtung zur Oberfläche, der für die Diffusion von Gas aus dem Inneren der Probe an die äußere Oberfläche verantwortlich ist. Die abgeräumten Adsorptionsplätze werden wieder neu besetzt, falls dies thermisch erlaubt ist. Das kann durch Diffusion entlang den inneren und äußeren Oberflächen oder durch Adsorption aus der Gasphase in den Poren passieren. Durch einen nachfolgenden Laserpuls

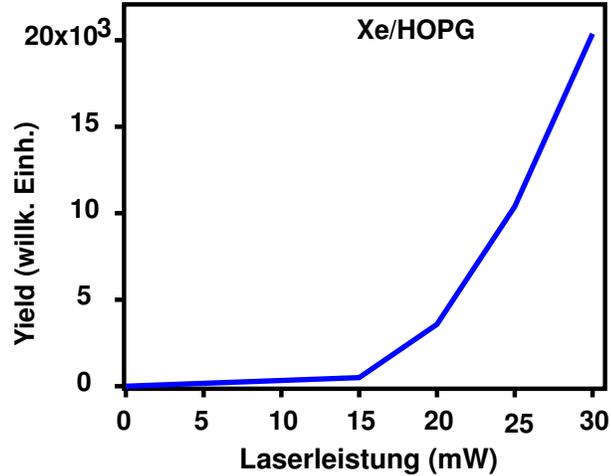


Abbildung 6.3: Pro Laserpuls desorbierte Gasmenge (*yield*) für gleiche Pulsanzahl bei veränderlicher Laserleistung. Die Charakteristik der einzelnen Pulse wurde nicht verändert.

wird das nachdiffundierte Gas desorbiert und seine Menge bestimmt. Das heißt, die Messmethode ist sensitiv auf die *Xe*-Konzentration  $C$  in der Nähe der äußeren SWNT-Material-Oberfläche im Bereich der Eindringtiefe des Laserlichts. Die Konzentration  $C$  ist von der Oberflächenkonzentration  $C_o$  zu unterscheiden, da sich diese auf die inneren und äußeren Bündeloberflächen bezieht.  $C$  setzt sich, wie schon erwähnt, aus  $C_o$  und der Gasphasenkonzentration  $C_g$  in den Poren des SWNT-Materials zusammen (siehe Käsemodell in Abschnitt 2.2.1). Durch Veränderung des zeitlichen Abstandes zwischen den Laserpulsen ist es möglich, den Abräumprozess zeitlich an die Diffusion anzupassen. Gemessen wurden Flugzeitspektren (*time of flight*, TOF) der laserinduzierten thermisch-desorbierten Gasteilchen von der Probe zum Massenspektrometer (QMS). Der benutzte experimentelle Aufbau ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

Neben der thermisch angeregten Desorption kann das Laserlicht natürlich auch eine elektronisch angeregte Desorption verursachen. Für eine Einführung in solche elektronischen Prozesse siehe [Has95]. Um elektronische Reaktionspfade auszuschließen, wurde die Abhängigkeit der Anzahl der pro Puls desorbierten Gasteilchen (*yield*) von der Laserleistung gemessen. Der *yield* ist das Integral über ein Flugzeitspektrum. Die Messung zur Abhängigkeit von der Laserleistung ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Der Verlauf der Abhängigkeit ist nicht linear zur Anzahl der Photonen, daher kann man einen DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions)-Prozess ausschließen. Bei einem DIET-Prozess sollte jede Anregung durch ein Photon zur Desorp-

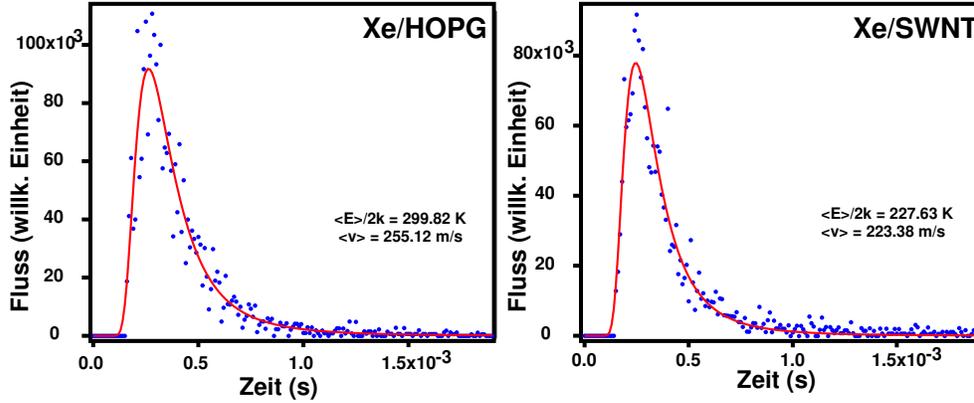


Abbildung 6.4: Flugzeitspektren (TOF) von  $Xe$  von HOPG und SWNT nach einem Laserpuls von  $20 \text{ mW}$ . Die durchgezogene Kurve wurde nach Modell 6.3 angepasst und ergab für die lokale mittlere Proben­temperatur nach Laserbeschuss  $\langle T \rangle = 230 \text{ K}$  bzw.  $\langle T \rangle = 300 \text{ K}$  und eine mittlere Fluenz von  $\langle F \rangle = 0.5 \text{ mJ/cm}^2$ .

tion eines Gasteilchens führen. Für einen DIMET (Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions)-Prozess, der auch ein nichtlineares Verhalten des *yield* in Abhängigkeit der Fluenz zeigt, sind die hier benutzten Laserleistungen zu gering [Her03]. Die Desorptionsdynamik solcher elektronisch vermittelten Prozesse wird typischerweise durch das Menzel-Gomer-Redhead (MGR)- [Men64], [Red64] bzw. das Antoniewicz-Modell [Ant80] beschrieben. Nach diesem Modell wird das Adsorbat durch Photonen in einen repulsiven Zustand angeregt, kann von dort direkt desorbieren oder aufgrund der Verschiebung der Minima des angeregten und des Grundzustandes gegeneinander in einen höheren Schwingungszustand des Grundzustandes relaxieren und durch mehrfache solcher Anregungen desorbieren. Bei einer thermischen Desorption, die in den vorliegenden Experimenten stattfindet, wird das Adsorbat durch temperaturabhängige Phononenstöße des Substrats desorbiert.

In Abbildung 6.4 sind typische Flugzeitspektren (TOF) für HOPG- und SWNT-Material gezeigt. Jeder abgebildete Punkt entspricht der nach einer festen Flugzeit detektierten Anzahl von laserdesorbierten  $Xe$ -Atomen; daher entspricht die Höhe des Signals der Teilchendichte (oder der Teilchenflussdichte) der desorbierten Teilchen für eine bestimmte Flugzeit. Die gezeigten Flugzeitspektren sind jeweils das Resultat eines einzigen Laserpulses. Das Flugzeitspektrum vom SWNT-Material ist bei gleicher Laserleistung (jeweils ungefähr  $20 \text{ mW}$ ) mit dem von HOPG vergleichbar. Die Ausgleichskurven in Abb. 6.4 sind aus einer Boltzmann-Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung angepasst [Has95], [Com85]. Die Flussdichte  $n_{Fluss}$  der desorbierenden Teilchen

setzt sich wie folgt zusammen:

$$n_{Fluss}dt = 2 \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^2 d^4 t^{-5} \exp \left( -\frac{m}{2k_B T} \left( \frac{d}{t} \right)^2 \right) dt, \quad (6.3)$$

wobei  $t$  die Zeit,  $m$  die Masse der desorbierenden Teilchen,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Proben temperatur,  $d$  der Abstand zwischen Probe und Massenspektrometer sind. Die angegebene mittlere Proben temperatur  $\langle T \rangle$  errechnet sich aus dem Erwartungswert für die Translationsenergie  $\langle E_{trans} \rangle = 2k_B T$  der desorbierenden Teilchen aus der modifizierten Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung (siehe [Has95]). Im allgemeinen ist die laserinduzierte Desorptionsintensität noch winkelabhängig nach dem Modell von Knudsen [Com85], was hier jedoch nicht untersucht wurde. Laserinduzierte Thermische Desorption (LITD) ist eine bekannte Methode zur Messung der Diffusion über Metall-Einkristalloberflächen [Geo85]. Diffusion durch inhomogene Medien, wie es das SWNT-Material ist, ist ein breit gefächertes Arbeitsgebiet; siehe [Bou90] für eine Übersicht.

## 6.2 Messungen auf HOPG und SWNT

Die LITD-Messungen wurden vergleichend an HOPG- und SWNT-Material durchgeführt. Als Gas wurde  $Xe$  verwendet. Gemessen wurde der Laseryield in Abhängigkeit von der Proben temperatur  $T$  und der Wiederholungsrate der Laserpulse. Das Laserlicht beleuchtete die gesamte äußere Probenoberfläche, so dass für das HOPG-Material keine Diffusion zu beobachten sein sollte. Die Kalibrierung des Zeitnullpunktes der Flugzeitmessung erfolgte durch Variation des Abstandes zwischen Probe und Massenspektrometer (siehe Abschnitt 3.3).

Von beiden Oberflächen wurde die Mehrheit der im Bereich der Eindringtiefe des Lasers gelegenen Gasteilchen durch den ersten Laserpuls desorbiert. Danach stellt sich für das SWNT-Material in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate des Lasers ein Gleichgewicht zwischen nachdiffundierender und laserdesorbierter Gasmenge ein. Um eine Aussage über die Diffusion im SWNT-Material zu erhalten, wurde hier über den *yield* der ersten 10 Pulse ohne den des 1. Pulses gemittelt. Die Messung wurde für verschiedene  $T$  wiederholt. Die Anzahl an laserdesorbierten  $Xe$ -Atomen (*yield* 10-1.) ist in Abb. 6.5 über der Proben temperatur  $T$  aufgetragen. Im Insert von Abbildung 6.5 ist die Messung des *yield* der Summe der ersten 10 Pulse (*yield* 10) von Graphit gezeigt. Unterhalb der Desorptionstemperatur ist ein nahezu konstantes, von der Proben temperatur unabhängiges Laserdesorptionssignal

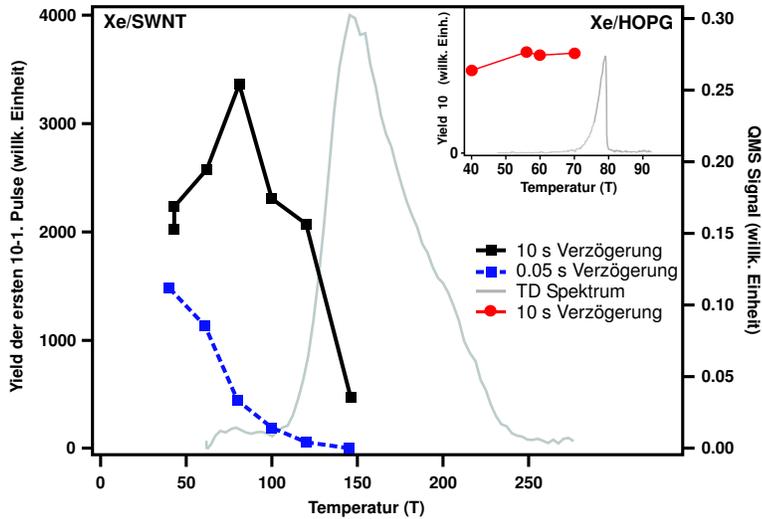


Abbildung 6.5: Gezeigt ist Laseryield der ersten 10-1. Pulse auf SWNT-Material über Temperatur für 2 verschiedene Verzögerungszeiten zwischen den Laserpulsen. Außerdem ist noch ein Thermisches Desorptionsspektrum von *Xe* von SWNT-Material dargestellt. Im Insert ist eine Messung des *yield* von HOPG für die Summe der ersten 10 Laserpulse unterhalb der Desorptionstemperatur gezeigt.

zu beobachten. Es ist keine Diffusion über die Graphitoberfläche zu messen, da die gesamte Probe beleuchtet wird. Mit einer nur partiell beleuchteten Oberfläche sollte die Oberflächendiffusion über Graphit messbar sein.

Die gestrichelte Kurve verbindet die Temperaturen, die bei einer hohen Laser-Wiederholungsrate (Verzögerung zwischen den Laserpulsen von 0,05 s) auf dem SWNT-Material durchgeführt wurden. Die durchgezogene Linie entspricht einer Verzögerung von 10 s zwischen zwei Laserpulsen. Die beiden Kurven unterscheiden sich deutlich. Während der zur längeren Zeitverzögerung gehörende Laseryield, nach vorherigem Anstieg, erst bei ca.  $T = 80$  K abfällt, fällt die zu dem hochfrequenten Laserbeschuss gehörende Kurve auch schon bei tieferen Temperaturen. Durch die hohe Wiederholungsrate sinkt die Menge des nachdiffundierten Gases aus dem Inneren der Probe in den Bereich der Eindringtiefe des Lasers unter die Nachweisgrenze der Messung und die Probe wird erwärmt. Über das Thermoelement wurde dabei eine globale Erwärmung der Probe um 5 K gemessen. Das Abfallverhalten ist durch den einsetzenden Desorptionsprozess zu erklären. Bei Erhöhung der Proben temperatur durch Widerstandsheizern setzt thermische Desorption ein, was zu einer Abnahme des Laseryield bei entsprechend höheren Temperaturen führt. In Abb. 6.6 ist die Änderung des Konzentrationsprofils  $C$  durch Oberflächen- und Gasphasendiffusion, berechnet mit dem CDD-Modell 2.2.1,

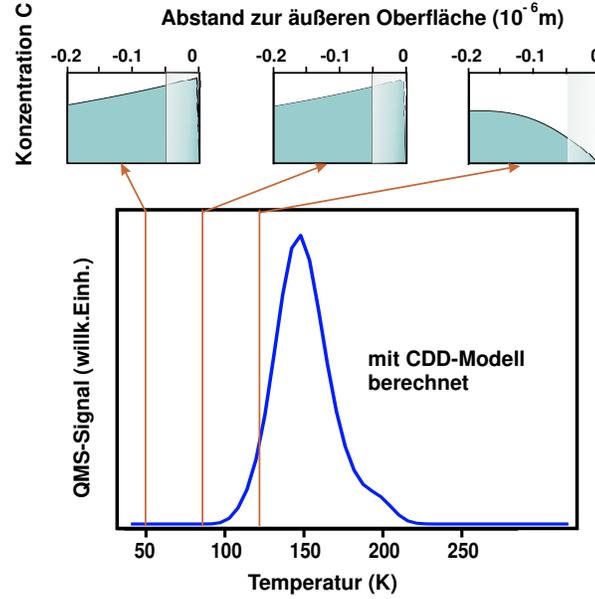


Abbildung 6.6: Temperaturabhängige Änderung des Konzentrationsprofils  $C$  mit dem CDD-Modell berechnet und mit einem ebenfalls berechneten TD-Spektrum verglichen.

für drei verschiedene Proben temperaturen dargestellt. Der transparente Bereich in den drei Profilbildern stellt die Eindringtiefe des Laserlichts dar. Zum Vergleich ist ein mit dem CDD-Modell berechnetes Thermisches Desorptionsspektrum (TD-Spektrum) für  $Xe$  von SWNT-Material im unteren Teil der Abbildung gezeigt. Der bei den LITD-Messungen beobachtete Abfall des *yield* ab  $80\text{ K}$  ist mit dem berechneten Konzentrationsprofil qualitativ erklärbar. Die Gaskonzentration im Bereich der Lasereindringtiefe nimmt mit zunehmender Proben temperature ab, was auf den gekoppelten Desorptions-Diffusions-Mechanismus zurückzuführen ist. Das ist der Temperaturbereich, in dem nach dem CDD-Modell die Gasphasendiffusion durch die Poren des SWNT-Materials, die  $60\%$  des Proben volumens bilden, dominiert. Aus den Formeln (6.1) und (6.2) für die Oberflächendiffusion ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit zu:  $D_o \propto \exp(-1/T)$  und für die Gasphasendiffusion zu:  $D_g \propto \sqrt{T}$ . Das heißt, die Gasphasendiffusion ist stärker von der Temperatur abhängig und sollte daher stärker beitragen. Die Diffusionsrichtung ist aber durch den Zufallsprozess statistisch gleich verteilt. Das heißt, nicht alles Gas tritt aus der Probe und wird vermessen. Es findet parallel ein Diffusionsprozess in das Innere der (nur gering mit Gas befüllten) Probe statt. Erst bei ausreichend hohen Temperaturen ist die Gasphasendiffusion schnell genug, so

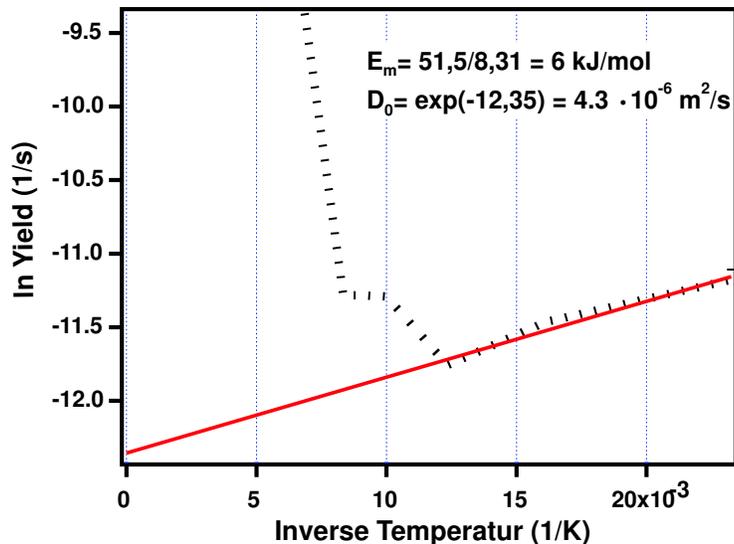


Abbildung 6.7: Der natürliche Logarithmus des normierten *yield* über der inversen Temperatur (Arrhenius-Plot) zur Ermittlung der Diffusivität und der Diffusionsbarriere. Gestrichelt ist die Messkurve und durchgezogen der lineare Fit.

dass das gesamte Gas aus dem Material findet. Aus den TD-Spektren kann man ein solches Einsetzen der Gasphasendiffusion bei 80 - 100 K ablesen (siehe Abbildung 5.3).

Wie aber ist der Anstieg des *yield* zwischen 50 K und 80 K bei langer Verzögerungszeit in Abbildung 6.6 zu erklären? Eine mögliche Erklärung ist ein durch die Oberflächendiffusion dominierter Transportprozess, der entsprechend der thermischen Aktivierung in das durch den Laser freigeräumte Gebiet stattfindet. Diese Oberflächendiffusion erfolgt vermutlich stärker entlang der Achsenausrichtung der SWNT-Bündel. Damit ist eine Ermittlung der Diffusionsbarriere  $E_m$  und der Diffusivität  $D_0$  dieser Oberflächendiffusion durch eine Arrhenius-artige graphische Methode möglich. In Abbildung 6.7 wird Gl. (6.1) graphisch ausgewertet. Dazu wurde die durch den Laser erreichbare spezifische Oberfläche auf  $0.001 \text{ m}^2$  abgeschätzt und der *yield* auf Teilchen pro Sekunde normiert. Aus der Steigung der linearen Anpassungsfunktion ergibt sich eine Diffusionsbarriere von  $E_m = 6 \text{ kJ/mol}$ . Das stimmt gut mit der durch Molekularmechanikrechnungen ermittelten Diffusion über die äußere SWNT-Bündeloberfläche (6.1) überein. Der Wert liegt zwischen den  $1 \text{ kJ/mol}$  für die Diffusion entlang der Bündelachse und den  $10 \text{ kJ/mol}$  für Diffusion quer zur Bündelachse. Der dazu gehörende Wert für die Diffusivität ist  $D_0 = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Inhomogenitäten (Defektstellen) sind als Ursache für das beobachtete

temperaturabhängige Verhalten des Laseryield auszuschließen, da *Xe* ein inertes Gas ist und die TD-Messungen keinen Grund für einen starken Einfluss von Inhomogenitäten auf die *Xe*-SWNT-Wechselwirkung liefern.

### 6.3 Zusammenfassung

Mit der Methode der Laserinduzierten Thermischen Diffusion (LITD) ist es generell möglich, die Diffusion durch das SWNT-Material zu messen, jedoch ist die Zuordnung der beobachteten Trends zu den jeweiligen Diffusionsprozessen (Oberflächendiffusion oder Gasphasendiffusion) schwierig. Der Laserspot misst die gesamte oberflächennahe Konzentration  $C$  des SWNT-Materials, die sich in Abhängigkeit von der Proben temperatur verändert. Die gemessene Abnahme des Laseryield ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem CCD-Modell 2.2.1. Aus dem Anstieg im Laseryield bei tiefen Temperaturen und einer geringen Laserpuls-Wiederholungsrate konnten eine Diffusionsbarriere ( $E_m = 6 \text{ kJ/mol}$ ) und eine Diffusionskonstante ( $D_0 = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ermittelt werden, die einer thermisch aktivierten Oberflächendiffusion zugeordnet wurden. Auf dem Graphitkristall wurde keine Diffusion beobachtet.

Inhomogenitäten (Defektstellen) sind als Ursache für das beobachtete temperaturabhängige Verhalten des Laseryield auszuschließen, da *Xe* ein inertes Gas ist, und die TD-Messungen keinen Grund für einen starken Einfluss von Inhomogenitäten auf die *Xe*-SWNT-Wechselwirkung liefern. Um die Gasphasen-Rückdiffusion in das Innere der Probe zu blockieren, könnten Experimente mit gesättigten (vollkommen mit Gas befüllten) Proben vorgenommen werden. Vorstellbare Experimente, um mehr über die Diffusion durch das SWNT-Material zu erfahren, sind druckabhängige Adsorptionsexperimente durch (Filter aus SWNT-Material) oder auf das SWNT-Material.