

7 Leitfähigkeit und Thermokraft

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die Wechselwirkung einer Vielzahl von Adsorbaten mit dem SWNT-Material vergleichend untersucht wurde, soll hier nun die direkte Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit des Nanorohrmaterials durch adsorbierte Gase untersucht werden. In Abhängigkeit der Stärke und Art der Gas-SWNT-Wechselwirkung kann der Mechanismus, der dieser Beeinflussung zugrunde liegt, sehr unterschiedlich sein. Neben Dotierungseffekten durch Ladungsaustausch zwischen Adsorbat und Substrat und Eröffnung neuer Ladungsträger-Streukanäle durch die Adsorption von Gasen werden auch Tribo-Effekte (Phonondrag) diskutiert. Die Desorptions- und Adsorptionsmessungen weisen für die Mehrheit der Adsorbate auf eine sehr schwache Wechselwirkung (Physisorption) mit dem SWNT-Material hin. Diese schwache Wechselwirkung sollte nicht für einen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat ausreichen, trotzdem ist eine Änderung der Leitfähigkeit aufgrund der Gasadsorption vorhanden. Zwei Alternativen bieten sich an: Entweder findet eine schwache Chemisorption mit geringem Ladungstransfer statt oder andere Mechanismen, die auch bei geringerer Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat stattfinden, sind dafür verantwortlich. Der Einfluss der Gasadsorption an Kontaktstellen zwischen SWNT-Bündeln und Metallen oder an intrinsischen Defekten im Nanorohrmaterial kann entscheidend für die Leitfähigkeitsänderung des SWNT-Materials sein. Zum Beispiel konnte für eine einzelne halbleitende Nanoröhre, die elektrisch kontaktiert wurde (Feldeffekt-Transistor (FET)), die Empfindlichkeit auf Sauerstoff-Adsorption auf eine Änderung der Schottky-Barriere zwischen der Röhre und den Metallkontakten zurückgeführt werden [Der02]. Die Art der Beeinflussung hängt natürlich vom adsorbierenden Gas ab. So wird für den starken Einfluss von NO_2 auf die SWNT-Leitfähigkeit eine Oxidation an Inhomogenitäten verantwortlich gemacht.

Nach grundlegenden Überlegungen zur Leitfähigkeit im benutzten SWNT-Material und denkbaren Mechanismen für die Gassensitivität wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (bzw. des elektrischen Widerstandes) untersucht. Daraus sind Aussagen über das Leitungsverhalten im reinen SWNT-Material möglich. Dann wird die Änderung aufgrund von Gasadsorption behandelt. Die verwendeten Gase sind: Schwefelhexafluorid (SF_6), Sauerstoff (O_2), Wasser (H_2O), Benzol (C_6H_6), Methanol (CH_4O), Ammoniak (NH_3) und Stickstoffdioxid (NO_2). Ist beim Adsorbieren der Gase eine Veränderung zu beobachten, wird mit Hilfe von Thermokraftmessungen die Richtung des

möglichen Ladungstransfers ermittelt.

Die im Ultra-Hochvakuum (UHV) vorgenommenen Messungen sind sensitiv, da sehr geringe Mengen sauberen Gases dosiert werden können. Durch die Variation der Proben temperatur entsprechend den aus den TD-Messungen bekannten Desorptionstemperaturen ist prinzipiell eine Selektion der Bindungsspezies möglich. Außerdem können Aussagen zum Einfluss des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens (wie z.B. das Benetzen) auf die Leitfähigkeitsänderung gemacht werden.

7.1 Grundlagen

Die für die Messung wichtigen Zusammenhänge sind hier angegeben. Das Ohmsche Gesetz sei angeführt [Mad96]:

$$\sigma = \varrho^{-1} = \frac{e^2 n(E) \tau(E)}{m^*}, \quad (7.1)$$

wobei σ die spezifische Leitfähigkeit, ϱ der spezifische Widerstand, n die Ladungsträger-Zustandsdichte bei der Energie E , e die Elementarladung, $\tau(E)$ die Relaxationszeit oder Lebensdauer der Ladungsträger der Energie E (τ ist ein Maß für die Anzahl der Streuprozesse, da sich bei jedem Streueignis Energie und Impuls des Ladungsträgers ändern), die von entsprechenden Elektronen-Streumechanismen abhängt, und m^* die effektive Masse der Ladungsträger der Energie E bezeichnet. Der Zusammenhang mit der makroskopischen Messgröße, dem Widerstand R ist:

$$R = \frac{\varrho l}{A}, \quad (7.2)$$

wobei l die Länge des gemessenen Films, A dessen Querschnitt ist und wiederum $R = 1/G$, mit G als die elektrische Leitfähigkeit, gilt. Eine weitere wichtige Messgröße ist die sogenannte Thermokraft S . Sie ist das Verhältnis aus Spannungsdifferenz ΔU und Temperaturdifferenz ΔT [Ash01]:

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (7.3)$$

Bei der Messung der Thermokraft wird keine zusätzliche Spannung an die Probe angelegt, da hier der Strom aufgrund einer Ladungsträgerdiffusion entlang einem Temperaturgradienten, der an der Probe angelegt wird, auftritt (Seebeck-Effekt). Mit angelegter Spannung wäre es der Peltier-Effekt.

7.1.1 Elektrische Leitfähigkeit in SWNT-Material

Elektrische Transporteigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren sind ein zur Zeit stark untersuchtes Gebiet. Neben Messungen an einzelnen Nanoröhren ([Kon00], [Mar98], [Tan98]) sind auch dünne Filme aus gebündeltem Material im Fokus ([Sum02], [Fis97], [Hon98]). Bei diesen Filmen sind die Mischung von halbleitenden und metallischen Nanoröhren, Effekte durch die Bündelung der Röhren und Verunreinigungen bei der Interpretation der Messergebnisse zu berücksichtigen. Zunächst einige Worte zur Leitung in einzelnen Röhren.

Leitung in einzelnen Röhren : Aufgrund der Einschränkung der Bewegungsrichtungen für Elektronen in einzelnen metallischen Nanoröhren (eindimensional) im Zusammenhang mit der immer geltenden Energie- und Impulserhaltung reduziert sich die Anzahl der möglichen Streuprozesse [Avo02] gegenüber denen in einem Volumenkristall. Durch die geringen Streuraten über eine typische Nanoröhrlänge (ungefähr $1 \mu m$) findet sogenannter ballistischer (streuungsfreier) Transport wenigstens bei tiefen Temperaturen statt [Dat95]. Von fundamentaler Bedeutung für intrinsische Leitungsmechanismen sind Elektronen-Elektronen (e-e)- und Elektronen-Phonon (e-ph)- Wechselwirkungen im Material. Die (e-ph)-Kopplung ist in SWNT sehr gering und begründet die ballistische Transporteigenschaft und die Verträglichkeit von SWNT mit hohen Stromdichten ($10^7 - 10^8 A/cm^2$). Auch die geringe Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur ist ein Hinweis auf die geringe Kopplung. Eine zusammenfassende Diskussion der erlaubten Phononenmoden in SWNT und der entsprechenden Streumechanismen ist in [Avo02] zu finden. Messungen zur (e-ph)-Kopplungsstärke in SWNT-Bündelmaterial, die einen geringen Wert vergleichbar zu Graphit ergaben ($\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$), wurden von Moos et al. durchgeführt [He02a] bzw. [Her02]. Für Kupfer wurde im Vergleich dazu ein Wert von $\lambda = 0.08$ ermittelt [Moo02]. Aufgrund des eindimensionalen Charakters einzelner SWNT hat die (e-e)-Streuung einen größeren Anteil am elektrischen Widerstand als bei dreidimensionalen Strukturen [Bal97]. Ballistischer Transport bei Raumtemperatur in SWNT wurde experimentell mit einer an einer Kraftmikroskopspitze (AFM) angebrachten einzelnen metallische Nanoröhre, die unterschiedlich tief in Quecksilber eingetaucht wurde, nachgewiesen [Fra98]. Der in einem solchen Fall gemessene Widerstand ist ein Kontaktwiderstand zwischen der Nanoröhre und den metallischen Messkontakten. Dieser Kontaktwiderstand wird durch die Reduktion der vielen Leitungskanäle (10^6 in $1 \mu m$ Metallkontakt) im Metall auf wenige Leitungskanäle (*electron waveguide, transverse channel*) in der Nanoröhre (die 2π -Bänder für eine metallischen Nanoröhre) verursacht. Die Leitfähigkeit G wird dann durch die Landauer-Formel beschrieben: $G = \left(\frac{2e^2}{h}\right) \sum_i T_i$,

wobei $\left(\frac{2e^2}{h}\right)$ die gequantelte Leitfähigkeit und T_i die Transmission des beitragenden Leitungschanals i sind. Daraus ergibt sich für eine metallische Nanoröhre mit 2 Bändern, die das Fermi-Niveau kreuzen und eine Transmission von 1 haben, ein Widerstand von $6.5 \text{ k}\Omega$.

Im Fall einer halbleitenden Röhre, die mit Hilfe von Metallkontakten vermessen wird, kann es an den Kontaktstellen zu einer Schottky-Barriere kommen. Mit Hilfe einer solchen Schottky-Barriere konnte ein Feldeffekt-Transistor (FET) aus einer einzelnen Nanoröhre gebaut werden [Hei02]. Durch eine Felddotierung mit Hilfe einer sogenannten *back gate*-Elektrode kann die elektrische Leitung durch die Nanoröhre beeinflusst werden. Für eine allgemeine Einführung in Schottky-Barrieren und ähnliche Phänomene siehe [Lüt95] bzw. [Sze97].

Leitung in Filmen aus Bündeln : Durch die nur geringe VdW-Wechselwirkung der Nanoröhren in einem Bündel untereinander findet keine starke gegenseitige Beeinflussung der Elektronensysteme benachbarter Röhren statt. Berechnungen ergaben das Öffnen eines sogenannten *Pseudogaps* aufgrund der Nanorohr-Nanorohr-Wechselwirkung von 100 meV [Del98] (zum Vergleich: halbleitende Nanoröhren haben typischerweise Energiebandlücken von ungefähr 1 eV). Dieser Effekt konnte jedoch bis jetzt nicht durch Messungen verifiziert werden. Ein SWNT-Bündel ist also als aus parallel angeordneten Leitungskanälen, die sich elektronisch untereinander beeinflussen, aufzufassen.

Die im Rahmen dieser Arbeit elektrisch vermessenen Proben bestehen aus Bündeln, die einen dünnen Film auf einer Saphirscheibe (siehe Abschnitt 3.1.4) bilden. In diesem Material treten zusätzliche Effekte auf, die das Leitfähigkeitsverhalten dominierend beeinflussen. Das sind die Kontakte zwischen den einzelnen Bündeln im Film, Verunreinigungen wie Reste aus Katalysatormaterial (*Ni*, *Co*) von der Herstellung des SWNT-Materials und Defektstellen in den zur Leitung beitragenden Nanoröhren. Aus der Abhängigkeit des Filmwiderstandes von der Filmdicke ist zu sehen, dass R zunächst plötzlich stark mit der Dicke ansteigt und dann in eine Sättigung übergeht (siehe in-situ-Messungen zur Probenpräparation 3.1.4). Der starke Anstieg tritt auf, wenn es den ersten zusammenhängenden leitenden Pfad aus Nanorohrbündeln zwischen den Metallkontakten gibt (*percolation threshold*). Die Sättigung ist auf das Erreichen eines für das Material typischen Widerstandswertes des Films aufgrund von z.B. internen Bündel-Bündel-Kontakten zurückzuführen. Der Kontaktwiderstand im Sinne einer Schottky-Barriere sollte wegen der Mischung von metallischen und halbleitenden Nanoröhren keinen Einfluss haben. Durch die große Anzahl von leitenden Nanoröhren, die in unseren Messungen Kontakt zu einer Metallelektrode haben, sollte der

gemessene Widerstand nicht aufgrund einer Einschränkung der Elektronen-Leitungskanäle (*transverse channel*) beim Elektronen-Transport vom Metall in die SWNT-Bündel existieren. Kontaktwiderstände durch das Anbringen von Messkontakten wird durch eine 4-Punkt-Messanordnung ausgeschlossen.

Deshalb stehen bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit weiter unten Prozesse im Fokus, die mit der Überwindung von Barrieren aufgrund von Bündel-Bündel-Kontakten oder intrinsischen SWNT-Defekten zu tun haben. Das sind Tunnel- bzw. Hüpf-Mechanismen (*variable range hopping* (VRH)). Nach Mott [Mot79] lautet die Formel für das VRH das Hüpfen der Ladungsträger über Barrieren zwischen metallisch leitenden Teilen der Probe:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-(d+1)}, \quad (7.4)$$

wobei R_0 eine Konstante, T_0 eine charakteristische Temperatur und d die Dimension der Leitung ist. Das Überwinden der Barriere durch Hüpfen ist offensichtlich ein aktivierter Prozess. Das heißt, mit zunehmender Temperatur wird die Barriere für die Ladungsträger überwindbar. Auch die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Barriere nimmt mit zunehmender Temperatur zu [Ash01]. Das Schwinden der Barriere als Hindernis für die elektrische Leitung mit zunehmender Temperatur auf der einen Seite und der Zunahme des metallischen Widerstandes mit der Temperatur auf der anderen Seite führt zwangsläufig zu einem sogenannten heterogenen Leitungsverhalten. Der Übergang zwischen metallischem und nicht-metallischem Verhalten tritt temperaturabhängig auf. Ein entsprechendes Modell wurde von Kaiser et al. [Kai99] für SWNT-Material entwickelt:

$$R = aT + R_t \exp\left(\frac{T_c}{(T + T_s)}\right), \quad (7.5)$$

wobei a , R_t , T_c und T_s Konstanten sind. T_c ist die Temperatur, unterhalb derer die durch die Barriere tunnelnden Ladungsträger dominieren, ab T_s dominiert die thermisch aktivierte Leitung über die Barrieren. R_t beinhaltet die effektive Länge und den Wirkungsquerschnitt der durch die Barrieren getrennten metallischen Teilstücke, die aus SWNT-Bündeln bestehen. Der erste Term in Gleichung (7.5) ist ein in der Temperatur linearer metallischer Term. Fluktuationsinduziertes Tunneln zwischen metallischen Regionen, die durch dünne Barrieren getrennt sind, wird durch den zweiten Term beschrieben [She80].

Wie wir sehen werden, wird weiter unten ein solches heterogenes Verhalten für Filme aus SWNT-Bündeln beobachtet. Es wird ein durch die metallischen Nanoröhren dominierter Transport festgestellt. Beide Modelle (7.5) und (7.4) können den Messungen angepasst werden.

7.1.2 Thermokraft

Um die Widerstandsmessungen zu ergänzen und neben der Erhöhung oder Verringerung des Widerstandes noch Aussagen über die Art der Leitung (p- oder n-Leitung) treffen zu können, wird eine weitere Messgröße gebraucht. Eine geeignete Messgröße, die diese zusätzlichen Informationen enthält, ist die sogenannte Thermokraft S (Seebeck-Koeffizient), die auf der Diffusion von Ladungsträgern aufgrund eines Temperaturgradienten innerhalb der Probe beruht (Thermoelektrischer Effekt). Die Thermokraft von freien Ladungsträgern in Metallen kann entsprechend der Mott-Relation geschrieben werden [Kai89]:

$$S = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e|} \right) \frac{d}{dE} (\ln \sigma(E))_{E_F}, \quad (7.6)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, $\sigma(E)$ die spezifische Leitfähigkeit und $|e|$ der Betrag der Elementarladung ist. Die spezifische Leitfähigkeit σ bzw. der spezifische Widerstand ϱ kann in verschiedene additive Beiträge (entsprechend der Matthiessen-Regel) unterteilt werden:

$$\varrho = \varrho_{int} + \varrho_{ads}, \quad (7.7)$$

wobei ϱ_{int} der intrinsische SWNT-Bündelmaterial-Widerstand ist, der durch die Kontakt- oder Defektstellen der metallischen Nanoröhren dominiert wird (Entsprechende Modelle, die mit den VRH- oder Tunnel-Mechanismen für die Leitfähigkeit konsistent sind, wurden entwickelt [Kai99]). ϱ_{ads} ist ein zusätzlicher Beitrag, der aufgrund der Adsorption von Molekülen auf der SWNT-Oberfläche auftreten kann. Dieser Beitrag verursacht die Änderung in der Leitfähigkeit und der Thermokraft bei Gasadsorption auf dem SWNT-Material. Die Eröffnung eines neuen Streukanals (Änderung in $\tau(E)$) oder die Änderung der Ladungsträger-Zustandsdichte $n(E)$ durch Dotierung kann dafür Ursache sein. Nach dem Ohmschen Gesetz (Gleichung (7.1)) bestimmen aber beide Größen: Relaxationszeit τ (Streuung) und Elektronendichte n (Dotierung) die Leitfähigkeit bzw. den Widerstand des Materials. Das heißt, durch die Thermokraftmessungen ist keine Unterscheidung zwischen diesen beiden Prozessen bei einer Zunahme des Widerstandes durch Gasadsorption möglich. Beispielsweise sollte das Auftreten eines zusätzlichen Streumechanismus immer zu einer Erhöhung des Widerstandes führen, wobei eine Dotierung durch Chemisorption den Widerstand in beide Richtungen verändern kann.

Das Vorzeichen der Thermokraft ist durch das Vorzeichen der effektiven Masse (man sieht, ob Elektronenzustände in der Nähe eines Bandmaximums (Löcher) oder eines Bandminimums (Elektronen) gelegen sind) gemittelt über

die Fermi-Fläche bestimmt [Ash01]. Also gibt das Vorzeichen der Steigung der Bänder am Fermi-Niveau die Art der Majoritäts-Ladungsträger an. Das heißt, bei p-Leitung (Löcher sind die überwiegenden Ladungsträger) ist auch die Thermokraft positiv und entsprechend negativ bei n-Leitung. Wenn nun Gase an der Oberfläche adsorbieren und eine Änderung in der Leitfähigkeit stattfindet, kann man anhand der Änderung des Vorzeichens der Thermokraft die Art der Dotierung (p oder n) erkennen. Die Anwendung von Thermokraftmessungen zur Identifizierung der Majoritäts-Ladungsträger ist auch bei anderen molekularen Systemen erfolgreich [Pau03].

7.1.3 Ablauf des Experiments

Die Messungen werden an dünnen Filmen ($d = 14 \mu\text{m}$) von SWNT-Bündel-Material auf speziell präparierten Saphirscheiben (3.1.4) mit Hilfe eines eigens zu diesem Zweck konstruierten Probenhalters, der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wurde, unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird eine 4-Punkt-Messung bei Variation der Temperatur durchgeführt. Dabei ist es nötig, einen Strom von ungefähr $I = 1 \text{ mA}$ durch den dünnen Film fließen zu lassen. Bei der Thermokraftmessung wurde kein Strom ($I = 0$) angelegt, die hierzu erzeugte Temperaturdifferenz über die Probe war typischerweise einige K .

Die Messung zum Einfluss der Adsorbate auf die Leitfähigkeit wurde bei einer Proben temperatur von ungefähr 130 K durchgeführt. Diese Temperatur liegt im nicht-metallischen Bereich der Leitfähigkeit und unterhalb der Desorptionstemperatur, die aus den TD-Messungen bekannt ist, für die meisten der Gase. Nach jeder Begasung wird die Probe für 20 min auf 500 K erhitzt, um das Gas zu desorbieren und die Probe zu reinigen, und dann wieder abgekühlt. In einem weiteren solchen Zyklus ohne Stromfluss wird die Thermokraft gemessen. Alle Messungen zur Gassensitivität wurden mit ein und derselben Probe durchgeführt. Die Gase wurden über mehrere Tage verteilt in der Reihenfolge mit zunehmender Stärke ihrer Bindungsenergie angeboten.

7.2 Temperaturabhängigkeit

Widerstand : Nun werden die temperaturabhängigen Messungen des elektrischen Widerstandes eines typischen SWNT-Films auf der Saphirscheibe vorgestellt. In Abbildung 7.1 ist der Widerstand für einen dünnen (gestrichelte Linie) und einen dicken (durchgezogene Linie) Film über der Proben temperatur vergleichend gezeigt. Die absoluten Widerstände für den dickeren Film

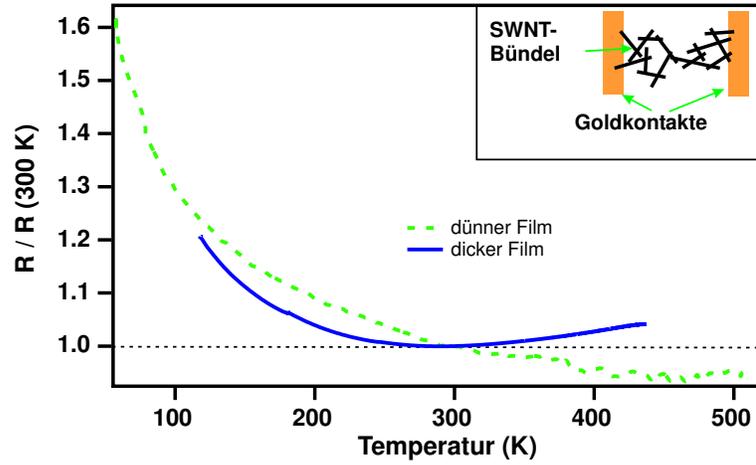


Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, der auf den Widerstand bei 300 K normiert ist, für zwei unterschiedlich dicke Filme. Die Messung wurde im Ultra-Hochvakuum (UHV) durchgeführt. Im Einsatz ist eine schematische Darstellung eines Films aus SWNT-Bündeln dargestellt.

lagen zwischen $0.75 \text{ k}\Omega$ und $0.9 \text{ k}\Omega$. Bei einem Querschnitt $A = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ und einer Länge $l = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ des Films ergibt sich ein spezifischer Widerstand von $\rho = 3.7 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ bzw. eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 272 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 300 K (Die Dicke des Films wurde während der Filmpräparation bestimmt, siehe Abschnitt 3.1.4). Beim dünneren Film variierte der Widerstand zwischen $0.64 \text{ k}\Omega$ und $1.1 \text{ k}\Omega$. Dieser Film war ungefähr halb so dick wie der andere; es ergibt sich ein spezifischer Widerstand von $\rho = 6.8 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ bzw. eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 146 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 300 K (zum Vergleich: Kupfer hat eine Leitfähigkeit von $6 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Der dünnere Film zeigt mit steigender Temperatur ein abfallendes Verhalten und eine Sättigung ab 400 K, jedoch keine Zunahme bis 500 K mit Erhöhung der Temperatur. Für den dickeren Film ist deutlich ein Wechsel des Verhaltens bei 290 K zu beobachten. Bei tieferen Temperaturen sinkt der Widerstand mit zunehmender Temperatur, was typisch für ein nicht-metallisches Verhalten ist. Bei höheren Temperaturen wächst der Widerstand mit der Temperatur. Die maximale Änderung beim dicken Film beträgt 20 % gegenüber dem Wert bei 300 K. Bei dem dünneren Film ist der Umkehrpunkt möglicherweise nach jenseits von 500 K verschoben. Ab 290 K ist der Anstieg des Widerstandes im dickeren Film nahezu linear und beträgt bis 450 K nur ungefähr 5 %. Die gemessene geringe Elektron-Phonon-Kopplung [Her02] für das SWNT-Material ist mit dieser geringen Temperaturabhängigkeit konsistent, der lineare Anstieg weist möglicherweise darauf hin, dass nur eine

spezielle Phononmode (transverse akustische Phononen) für die Nanoröhren erlaubt ist, die mit den Elektronen wechselwirken kann (in die die Elektronen streuen können). Auch der für einzelne metallische Nanoröhren vorgeschlagene Widerstand aufgrund von (e-e)-Streuung ist linear in der Temperatur [Avo02], im Gegensatz zu Volumenkristallen wie z.B. Silber. Das Auftreten des Wechsels von metallischem zu nicht-metallischem Verhalten in Abhängigkeit von der Filmdicke wurde auch von Shiraishi et al. [Shi02] beobachtet. Welche Mechanismen sind für diesen Wechsel zwischen metallischem und nicht-metallischem Verhalten verantwortlich?

Wechselwirkung zwischen Nanoröhren im Bündel scheiden aus, da diese von der Dicke des Films unabhängig sein sollten, aber für den dünnen Film zumindest bis 500 K kein Wechsel zu beobachten ist, der beobachtete Übergang aber von der Dicke des Films abhängig ist. Vermutlich ist bei den dünnen Filmen die Kontaktbarriere zwischen den SWNT-Bündeln höher, was einen Übergang zum metallischen Verhalten bei höheren Temperaturen erklären würde. Hone et al. [Hon98] haben die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von gesinterten (Proben wurden längere Zeit bei hohen Temperaturen gehalten, um den Kontakt zwischen den Bündeln zu beeinflussen) und ungesinterten SWNT-Proben untersucht. Die gesinterten Proben zeigen im Gegensatz zu den ungesinterten Proben keinen Wechsel zwischen metallischem und nicht-metallischem Verhalten. Man schließt daraus, dass das Umkehrverhalten des Widerstandes auf die Kontakte zwischen den Röhren zurückzuführen ist.

Konkurrierende Beiträge von halbleitenden und metallischen Nanoröhren sind mit dem beobachteten Verhalten nicht konsistent, da gerade bei tiefen Temperaturen (anders als beobachtet) das metallische Leitungsverhalten dominieren sollte, falls alternative metallische und halbleitende Pfade zwischen den Metallkontakten existieren. Das Leitungsverhalten von SWNT-Bündeln sollte von den darin enthaltenen metallischen SWNT dominiert werden. Das SWNT-Material besteht aus einer Zwei Drittel-Ein Drittel-Mischung von halbleitenden und metallischen Nanoröhren. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit können Bündel existieren, die ausschließlich aus halbleitenden Röhren bestehen. Bei sehr dünnen Filmen aus SWNT-Bündeln könnte es sein, dass der einzige leitende Pfad (oder einige wenige) zwischen den Metallkontakten ein solches halbleitendes Bündel enthält. Dieses würde dann den Transport durch den gesamten Film dominieren und ein abfallendes Verhalten des Widerstandes mit steigender Temperatur erklären. Sobald jedoch der Film dicker wird und mehr alternative Pfade zur Verfügung stehen, dominieren wieder die metallischen Bündel. Das heißt, das nicht-metallische Verhalten für solche Filme bei tiefen Temperaturen ist mit dieser Vorstellung nicht zu erklären. Das nicht-metallische Verhalten ist nicht durch eine einfache $\ln(R)$

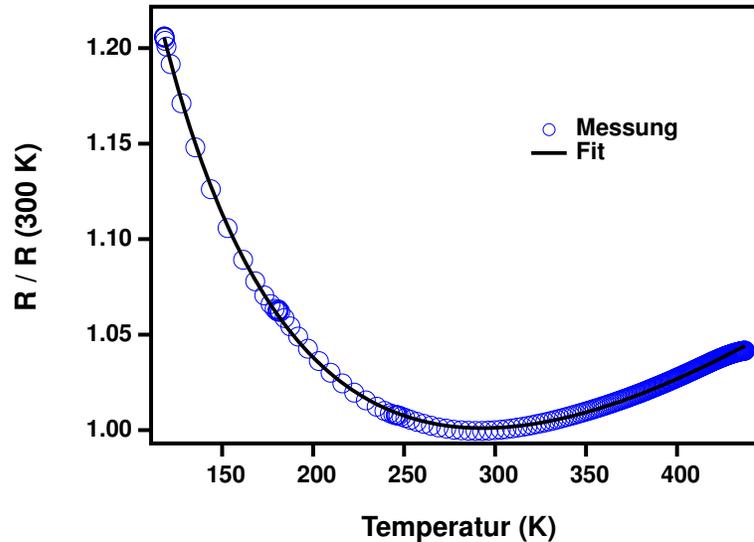


Abbildung 7.2: Temperaturabhängiger Widerstand des dickeren Films mit Gleichung (7.5) gefittet.

von $1/T$ -Abhängigkeit erklärbar (siehe Abbildung 7.3), die auf halbleitende Beiträge deuten würde.

In [Fis97] wird die Vermutung geäußert, dass das abfallende Verhalten bei tiefen Temperaturen aufgrund von Lokalisierung der Elektronen [Dat95] im eindimensionalen Leiter bzw. im dreidimensionalen Bündelmaterial auftritt. Diese Lokalisierung wirkt als Barriere zwischen den metallischen Teilen des Pfades. Der Effekt im eindimensionalen Leiter sollte in defektfreien SWNT-Bündeln bei Temperaturen unterhalb 20-40 K auftreten, was unterhalb der von uns erreichten Temperaturen liegt. Somit bleiben intrinsische Nanoröhrendefekte und die Kontakte zwischen den Bündeln als Orte der Lokalisierung übrig. Aus dem dickenabhängigen Verhalten sieht man, dass die Verschiebung des Übergangs von metallischem zu nicht-metallischem Leitungsverhalten in der Temperatur stark von den Kontakten zwischen den SWNT-Bündeln abhängt. Die Defektdichte an intrinsischen SWNT-Defekten ist bei beiden unterschiedlich dicken Filmen gleich. Damit bleiben die Kontakte zwischen den SWNT-Bündeln als den elektrischen Transport durch das SWNT-Material dominierende Orte, an denen sich Barrieren ausbilden, die von den Ladungsträgern z.B. durchtunnelt werden müssen.

Das Modell in Gleichung (7.5) beinhaltet solche durch Barrieren getrennten metallischen Leiter. In Abbildung 7.2 ist die Angleichfunktion für das Tunnel-Modell (7.5) eingezeichnet. Die beste Angleichung wurde erzielt mit den Parametern $a = 9 \cdot 10^{-5} 1/T$, $R_t = 0.44$, $T_c = 196 K$ und $T_s = 97 K$.

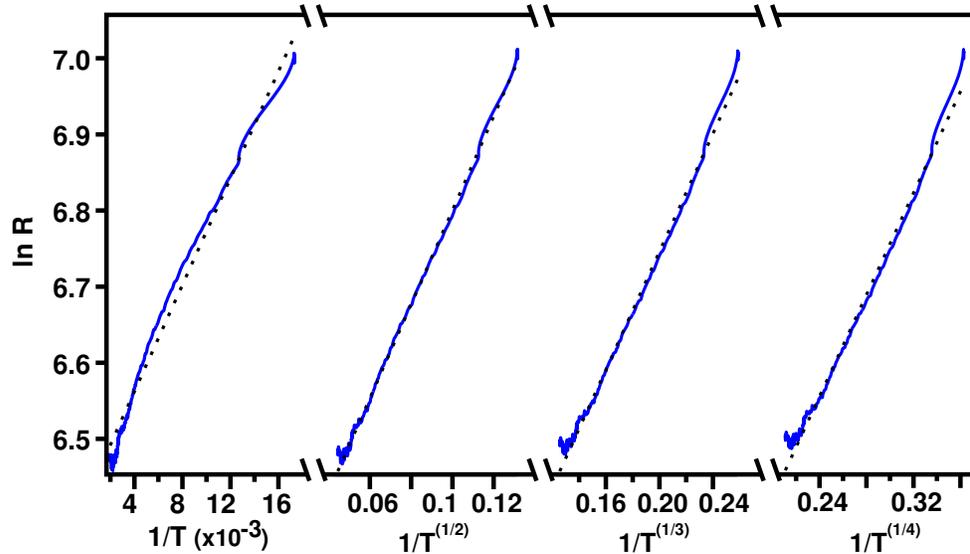


Abbildung 7.3: *Variable Range Hopping* (VRH) über Bündel-Bündel-Kontaktstellen oder intrinsischen Röhrendefekten in verschiedenen Dimensionen d . Die gestrichelten Linien sind zur Orientierung. Die Auftragungen entsprechen dem Modell für verschiedene Dimensionen d , das heißt, den entsprechenden gebrochenen Potenzen der inversen Temperatur $1/T^{(1+d)}$. Außerdem ist noch das $1/T$ -Verhalten gezeigt.

Nun kommen wir zur Anpassung nach dem Modell des VRH als Alternative, die Kontaktbarrieren zu überwinden. In Abbildung 7.3 sind die Messwerte für die dünne Probe zur Überprüfung der Übereinstimmung mit Gleichung (7.4) dargestellt. Das abfallende Verhalten für den dünnen Film kann am besten mit einem eindimensionalen VRH-Mechanismus erklärt werden, wie die $1/T^{1/2}$ -Abhängigkeit den natürlichen Logarithmus der Temperatur zeigt. Die zwei- bzw. dreidimensionalen Modelle weisen etwas höhere Abweichungen zur Messkurve auf. Das reine Abfallverhalten des Widerstandes mit steigender Temperatur ist prinzipiell auch mit einem Hüpfmechanismus über die Barrieren erklärbar. Mit dem Tunnelmechanismus konnte auch der Anstieg und der Umkehrpunkt für das dickere Material beschrieben werden, was auf den metallischen Term in Gl. (7.5) zurückzuführen ist. Eine Erweiterung des VRH-Modells mit einem metallischen Term führt zu ähnlichen Ergebnissen [Kai99]. Die wesentliche Aussage dieses Abschnittes ist, dass der elektronische Transport im SWNT-Bündelmaterial durch die metallischen Nanoröhren in den Bündeln und die Kontaktstellen zwischen den einzelnen Bündeln dominiert wird. An den Kontaktstellen bilden sich Barrieren aus, die den Widerstand des SWNT-Films ausmachen. Diese Barrieren können in

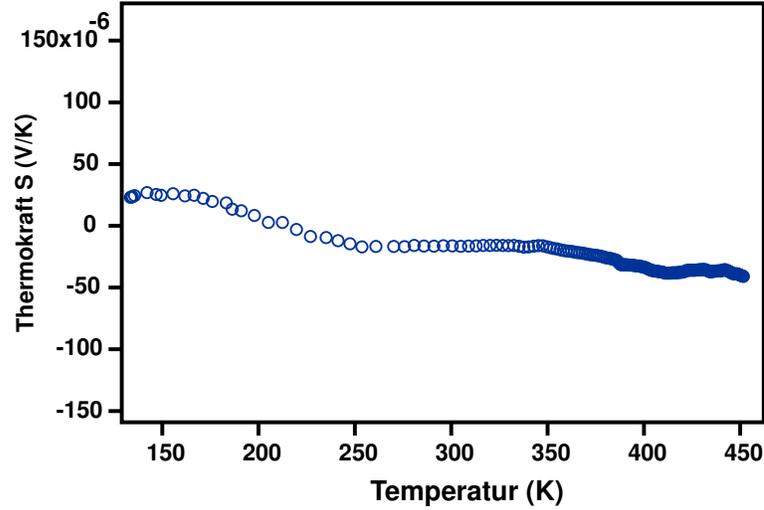


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der Thermokraft S unseres dickeren Films

Abhängigkeit von der Temperatur durchtunnelt oder Übersprungen (VRH) werden. Eine Unterscheidung oder Favorisierung dieser beiden Mechanismen ist hier nicht möglich. Für Graphit wurde eine starke Temperaturabhängigkeit des Widerstandes [Cha96] festgestellt, jedoch ohne Wechsel zu negativem dR/dT .

Thermokraft : Unsere Filme zeigten p-leitende Eigenschaft bei 130 K, der Temperatur, wo die Messungen zur Gassensitivität durchgeführt wurden, und liegen zwischen 50 - 200 $\mu V/K$. In Abbildung 7.4 ist die Temperaturabhängigkeit unserer Probe gezeigt. Sie fällt mit zunehmender Temperatur von positiven (p-leitend) zu negativen (n-leitend) Werten. Der Übergang findet bei ungefähr 250 K statt. Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft in SWNT-Proben wurde von Hone et al. [Hon98], Bradley et al. [Bra00] und Kaiser et al. [Kai99] diskutiert. Für mit unseren Proben vergleichbare Materialien konnte eine von den metallischen Nanoröhren im Bündel, die durch Barrieren getrennt sind, dominierte Abhängigkeit durch Anpassung von entsprechenden Modellen verifiziert werden. Das ist in Übereinstimmung mit den Messungen der Temperaturabhängigkeit des Filmwiderstandes oben. Die Werte der Thermokraft liegen im Vergleich zu unseren Werten bei 300 K bei einigen 10 $\mu V/K$ (p-leitend) für dünne Filme bzw. für über sehr lange Zeit ausgegaste Proben bei einigen $-10 \mu V/K$ (n-leitend) für relativ dicke Filme. Das heißt, das Ausgasen der Proben ist für die Ermittlung der Thermokraft der reinen Proben wichtig, deshalb werden unsere Experimente unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Nominell ist die Thermokraft in SWNT größer als in Graphit (5 $\mu V/K$) [Kel81].

Zusammenfassung und Ausblick: Beim elektrischen Transport durch SWNT-Bündel dominieren die enthaltenen metallischen Nanoröhren. Eine mögliche Erklärung des Temperaturverhaltens des elektrischen Widerstandes R vom SWNT-Material ist ein in den gebündelten Röhren auftretender ballistischer Transport, der durch Kontakte zwischen den SWNT-Bündeln behindert wird (gestreute oder lokalisierte Ladungsträger). Die entsprechenden Barrieren können durchtunnelt oder übersprungen (VRH) werden. Entsprechende Modelle können die Messung qualitativ reproduzieren. Das heißt, das hier verwendete SWNT-Material verhält sich nicht wie ein zwei- bzw. dreidimensionales Material. Elektronen können nicht ohne weiteres von einer Röhre auf die andere übergehen, sie bewegen sich entlang den eindimensionalen Röhren.

Zum direkten Nachweis des Defektstelleneinflusses könnten in einem nächsten Schritt im SWNT-Material Defekte erzeugt werden (z.B. durch Oxidation mit HNO_3 in Lösung) und die Veränderung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des mit diesem defektangereicherten SWNT-Material erzeugten Films von vergleichbarer Dicke untersucht werden.

7.3 Adsorbateinfluss

Während der Einfluss von stark gebundenen bzw. interkalierten Alkalimetallen auf die Leitfähigkeit des SWNT-Materials bekannt ist [Lee97], [Gri98] (ähnlich wie beim Graphit [Dre81]), ist der Einfluss von schwach gebundenen Gasen auf die Leitfähigkeit von SWNT weniger verstanden. Zunächst werden einige Mechanismen für diese Einflussnahme diskutiert. Für die Sensitivität von einzelnen Nanoröhren (FET) auf schwach bindende Gase konnte eine Erklärung durch die Veränderung der Austrittsarbeit am Schottky-Kontakt zwischen halbleitender Röhre und Metallkontakt gefunden werden [Der02]. Die hier benutzten Proben bestehen jedoch aus einer Vielzahl von SWNT-Bündeln, die elektrisch kontaktiert sind. Eine Schottky-Barriere sollte keinen Einfluss auf den elektrischen Transport durch solche Bündelmaterialien haben, da diese nur zwischen halbleitenden Röhren und Metallkontakten auftritt.

Durch Berechnungen vorgeschlagene Effekte von adsorbatinduziertem Phonondrag [Kra99] bzw. Bildladungen [Kra01] sind vermutlich zu klein und konnten in unserem Experiment nicht gemessen werden. Unter Phonondrag versteht man die Anregung von Phononen im Substrat aufgrund eines gerichteten Adsorbatflusses, die über (e-ph)-Kopplung einen elektrischen Strom erzeugen. Besteht der Adsorbatfluss aus polaren Molekülen, können diese, wenn sie sich über die Oberfläche bewegen, einen Strom der Bildladungen

im Substrat erzeugen. Da bei den vorgestellten Messungen der Adsorbatfluss über die Oberfläche keine ausgezeichnete Richtung hatte, vernachlässigen wir diese Effekte.

Nach Messungen von Nienhaus et al. [Nie99] ist unter besonderen Umständen möglich, dass die Energie, die vom Adsorbat auf das Substrat bei Adsorption übertragen wird, in die Bildung von e-Loch-Paaren, die dann einen sogenannten Chemistrom (von einigen pA) bilden, umgesetzt wird. Die dazu nötigen Energien (Wasserstoff-Bindungsenergie an Metall-Oberfläche: $2.5 eV$) werden bei unseren Experimenten jedoch nicht erreicht. Außerdem müsste zur Messung dieses Chemistromes eine Spannung angelegt werden, um die Ladungsträger abzusaugen.

Als Hauptkandidaten für die Einflussnahme der Adsorbate bleiben schwache Dotierungseffekte (siehe Abschnitt 2.3), zusätzliche Streueffekte an Adsorbaten [Sum00] oder eine Veränderung der Barriere zwischen den Bündel-Bündel-Kontakten, die schon den elektrischen Transport durch das SWNT-Material dominierten. Diese Veränderung der Barriere kann durch eine Änderung der Austrittsarbeit des SWNT-Bündels durch Adsorption auf der Kontaktstelle hervorgerufen werden [Lüt95]. Nach detaillierten Diskussionen von Sauerstoff und Stickstoffdioxid werden die Ergebnisse der restlichen Gase gezeigt. Außer NO_2 binden alle Gase schwach an das SWNT-Material, wie TD-Messungen weiter oben ergaben. Falls Änderungen in der Leitfähigkeit beobachtet wurden, werden die möglichen Mechanismen dazu diskutiert.

Neben der Geschwindigkeit (Kinetik) der ablaufenden Reaktion steht die Frage im Mittelpunkt, ob man einen Trend in der Einflussnahme in Abhängigkeit von der Polarität (permanentes Dipolmoment D) der Moleküle beobachten kann.

7.3.1 Sauerstoff

Der Einfluss von molekularem Sauerstoff auf die Leitfähigkeit von SWNT wurde nach den Messungen von Collins et al. [Col00] viel diskutiert. Eine extrem starke Beeinflussung wurde behauptet. Die Temperatur, bei der die Experimente von Collins et al. vorgenommen wurden, liegen mit ungefähr $300 K$ oberhalb der Desorptionstemperatur für die Physisorptionsspezies, die von uns gemessen wurde. Das physisorbierte Gas hat also eine sehr geringe Verweildauer auf der Oberfläche (Adsorptionsmessungen ergaben eine Haftwahrscheinlichkeit von $r_0 = 0$ für Temperaturen oberhalb von $80 K$, siehe Abbildung 4.7) oder wird an SWNT-Defektstellen stärker gebunden (Chemisorption). Für eine stark gebundene Spezies gibt es in unseren TD-Messungen keine Anzeichen.

In Abbildung 7.5 ist der elektrische Widerstand R in Abhängigkeit von der

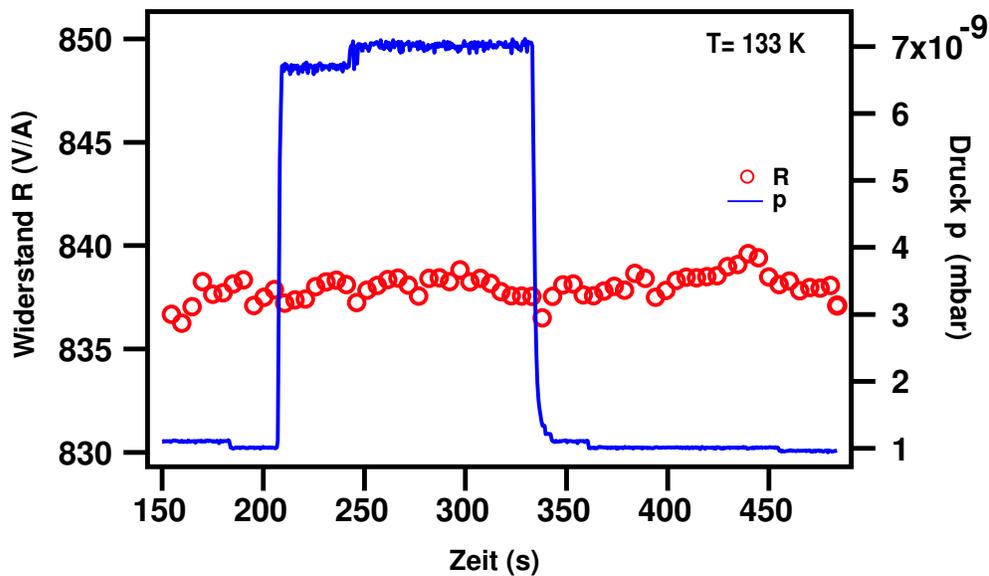


Abbildung 7.5: Elektrischer Widerstand des SWNT-Films bei O_2 -Dosierung. Der angegebene Druck ist der O_2 -Hintergrunddruck in der UHV-Kammer. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Druckverlauf in der UHV-Kammer bei Dosieren, die gepunktete Linie (offene Kreise) den elektrischen Widerstand.

Sauerstoff-Dosierung bei 133 K gezeigt. Es ist keine Veränderung im Widerstand in Abhängigkeit der O_2 -Dosierung zu erkennen. Aus den TD-Spektren (siehe Abbildung A.12) wissen wir, dass die Bindungsenergie der Mehrheit der Sauerstoffmoleküle (physisorbierte Spezies) an das SWNT-Material nur 18 kJ/mol (187 meV) beträgt und mit Hilfe des CDD-Modells eindeutig auf reine Van der Waals (VdW)-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann [U102a]. Die von Jhi et al. [Jhi00] berechnete Bindungsenergie (mit DFT-LDA), bei der ein Ladungstransfer von 0.1 Elektron pro O_2 -Molekül vom SWNT-Material zum Sauerstoff stattfindet, beträgt 250 meV für O_2 mit einer einzigen halbleitenden (8,0)-Röhre. Die Bindung wird von Jhi et al. als schwache Chemisorption bezeichnet. Unsere gemessene Bindungsenergie ist geringer, obwohl die Bindung mit mehreren (im Grabenplatz auf Nanorohrbündel) Nanoröhren besteht. Das heißt, molekularer Sauerstoff ist auf dem SWNT-Material physisorbiert.

Die Proben temperatur liegt bei unseren Widerstandsmessungen mit 133 K oberhalb der Desorptionstemperatur für Sauerstoff vom SWNT-Material (62 K). Damit kann leider nicht entschieden werden, ob keine Änderung beobachtet wurde, weil eine Physisorption nicht stattfinden konnte oder weil die starke Reaktion mit Defektstellen (Oxidation) unter UHV-Bedingungen nicht aktiviert werden konnte. Denn eine ähnliche Oxidationsreaktion wie

für NO_2 (siehe Abschnitt 5.3) konnte für O_2 unter den UHV-Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise ist ein aktivierter Prozess wie eine Oxidation an Defektstellen des SWNT-Materials (der ratenlimitierende Teil könnte die Desorption von CO oder CO_2 sein) die Ursache des von Collins et al. beobachteten Signals. Die Reaktion von Sauerstoff mit Defekten in Graphit bei Atmosphärendruck und ungefähr 800 K ist bekannt [Hov97], eigene Experimente mit SWNT-Material unter ähnlichen Bedingungen führten ebenfalls zu einer Reaktion.

Hochaufgelöste Photoemissionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung - (XPS) konnte keine Änderung im C-1s-Orbital bei O_2 -Adsorption auf SWNT-Material feststellen, was keinen Ladungstransfer bedeutet [Lar03]. Die energetische Position des 1s-Orbitals relativ zum Vakuumniveau (Bindungsenergie) ist bekanntermaßen sensitiv auf Ladungstransfer zwischen Kohlenstoffatomen [Sai98]. Die Messungen wurden jedoch auch bei 150 K durchgeführt.

7.3.2 Stickstoffdioxid

Für NO_2 konnte eine Oxidationsreaktion mit dem SWNT-Material nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 5.3), und als reaktive Zentren konnten Inhomogenitäten identifiziert werden. Aufgrund des dabei stattfindenden Ladungstransfers sollte eine relativ starken Änderung der Leitfähigkeit und der Thermokraft beobachtet werden. Solche starke Änderungen wurden zuerst von Kong et al. beobachtet [Kon00]. In Abbildung 7.6 sind unsere Leitfähigkeitsmessungen für NO_2 gezeigt. Beim Öffnen des Gasdosers ist ein Abfall des Widerstandes R über ungefähr 100 s , der bis zum Abpumpen des Gases aus der UHV-Kammer nicht sättigt, zu beobachten. Dies entspricht einer Zunahme der Leitfähigkeit G um 17% . Die Thermokraft steigt ebenfalls an, was auf eine p-Dotierung durch NO_2 zurückzuführen ist. Also ist NO_2 ein e-Akzeptor. Bei der Oxidation gibt der Kohlenstoff Elektronen an das Molekül ab. Das SWNT-Material war vor dem Dosieren des Gases p-leitend; deshalb führte die p-Dotierung durch NO_2 zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit G .

Die relativ langsame Reaktion des SWNT-Materials auf das Dosieren von NO_2 ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Beeinflussung nur an bestimmten Orten am SWNT-Material stattfindet. In Übereinstimmung mit den Oxidationsexperimenten (siehe Abschnitt 5.3) findet die Reaktion an Defektstellen (oder anderen Inhomogenitäten) statt. Vermutlich braucht das Gas einige Zeit, um zu diesen Defekten zu diffundieren. Eine alternative Erklärung ist eine aktivierte Reaktion an den Defekten, die bei 130 K nur langsam abläuft.

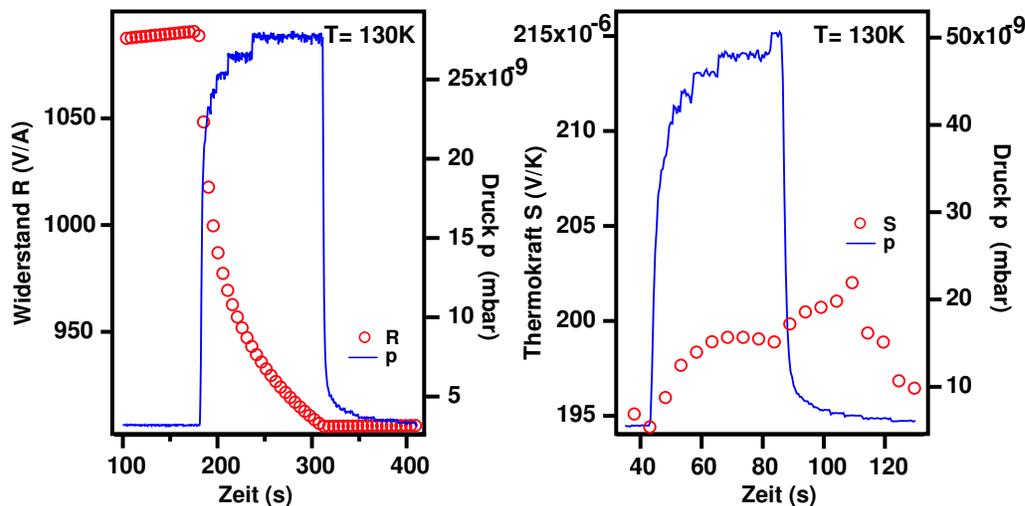


Abbildung 7.6: Widerstand (links) und Thermokraft (rechts) des SWNT-Materials bei NO_2 -Dosierung. p ist der Hintergrunddruck in der UHV-Kammer. Die Messungen wurden bei 130 K durchgeführt.

7.3.3 Andere Gase

Außer den oben diskutierten Gasen wurden noch das inerte SF_6 , das aromatische C_6H_6 und die polaren Gase: CH_4O , NH_3 und H_2O vermessen.

Schwefelhexafluorid: In Abbildung 7.7 sind Widerstand R und Thermokraft S des SWNT-Materials beim Begasen mit SF_6 zu sehen: Es ist eine sehr geringfügige (0.1 %) Änderung von R zu beobachten. Die Änderung korreliert jedoch nicht offensichtlich mit dem Drucksignal. Bei der Thermokraft gibt es keinen eindeutigen Trend. Das heißt, dass keine Änderung aufgrund der SF_6 -Dosierung nachgewiesen werden konnte. Aus den TD-Messungen wissen wir, daß SF_6 ein inertes Gas ist, welches schwach an das SWNT-Material gebunden ist (51 kJ/mol). Die Probertemperatur liegt mit 135 K genau auf dem Temperaturmaximum des SF_6 -Desorptionsmerkmals, das nur ein Teil des auf die Oberfläche treffenden Gases auch dort haften bleibt.

Benzol: In Abbildung 7.8 ist die Messung mit Benzol dargestellt. Die Verringerung des Widerstandes beträgt 0.7 %. Das SWNT-Material war vor dem Dosieren p-leitend und wurde durch C_6H_6 p-dotiert, was den Anstieg der Leitfähigkeit erklärt. Der Prozess ist nach Ausgasen der Probe wiederholbar.

Messungen von Sumanasekera et al. [Sum02] ergaben ebenfalls eine Leitfähigkeitsänderung aufgrund der Adsorption von aromatischen Molekülen auf SWNT-Material. Sie interpretierten diese Änderung mit einem zusätzlichen Streukanal durch die physisorbierten Moleküle (mit schwacher π -Elektronen-Kopplung). Das Auftreten eines zusätzlichen Streumechanismus ist mit un-

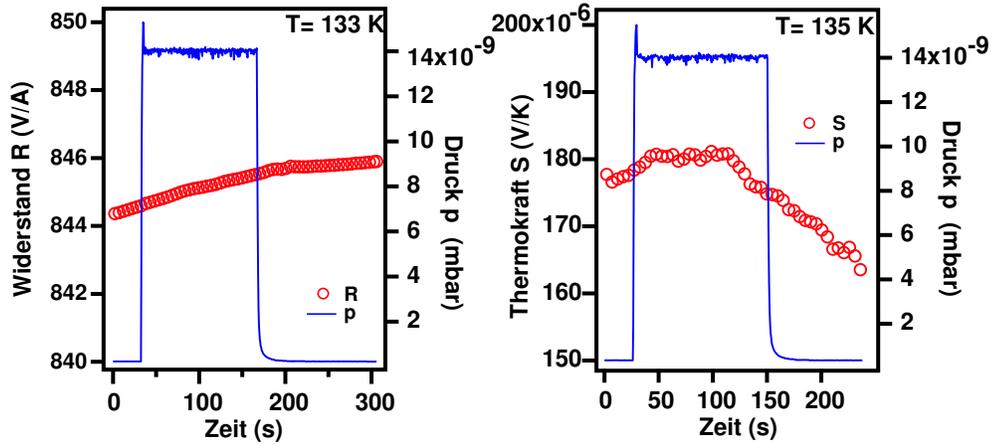


Abbildung 7.7: Widerstand (links) und Thermokraft (rechts) bei SF_6 -Dosierung. Der angegebene Druck ist der Hintergrunddruck in der UHV-Kammer. Die mittlere Proben temperatur betrug ungefähr 135 K.

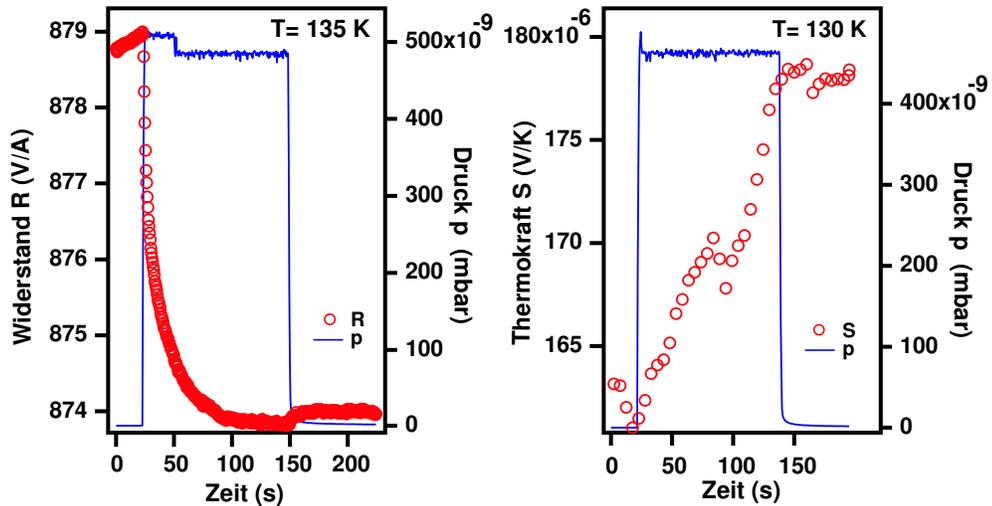


Abbildung 7.8: R (links) und S (rechts) während der Dosierung von C_6H_6 . Der Benzolpartialdruck wurde über den Kammer-Hintergrunddruck gemessen.

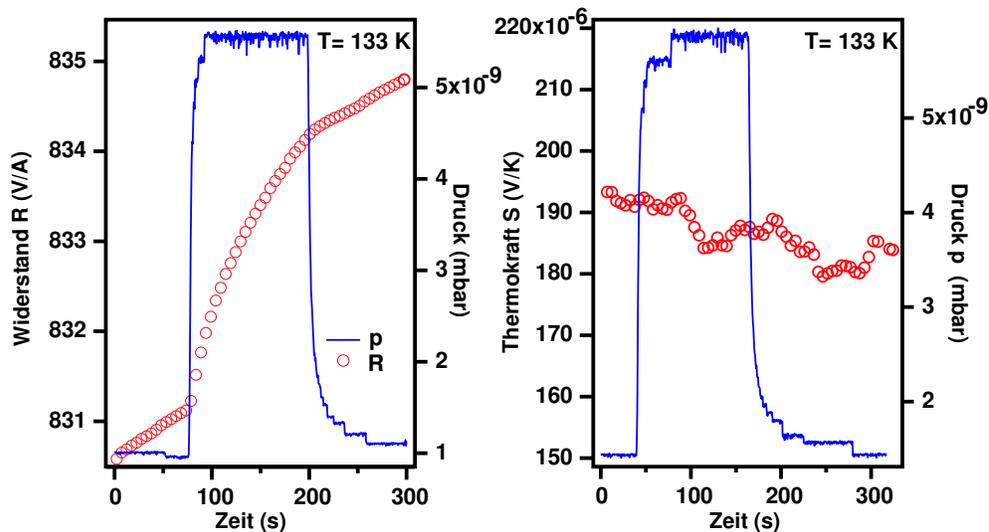


Abbildung 7.9: Widerstand (links) und Thermokraft (rechts) während Dosieren von H_2O . Der Druck ist der Hintergrunddruck in der UHV-Kammer.

seren Messungen nicht konsistent, da diese immer nur zu einer Erhöhung des Widerstandes (bzw. Verringerung der Leitfähigkeit) führen können. Unsere Messungen deuten (unter Ausschluss von exotischen Mechanismen wie Phonondrag) auf eine sehr schwache Chemisorption von Benzol auf SWNT mit einem geringen Ladungstransfer an jeder beliebigen Stelle der SWNT-Materials hin. Die Bindungsenergie von 86 kJ/mol ist relativ hoch, jedoch auf eine reine VdW-Wechselwirkung zurückzuführen. Eine alternative Erklärung für den Einfluss von Benzol auf die elektronischen Eigenschaften ist die Veränderung der Austrittsarbeit an Bündel-Bündel-Kontaktstellen aufgrund der Adsorption von Benzol auf diesen Kontaktstellen. Für beide Mechanismen (an Kontaktstellen und Dotierung an beliebigen Stellen des SWNT-Materials) ist ein Ladungstransfer nötig.

Das Widerstandssignal sättigt nach ungefähr 100 s, einer relativ langen Zeit. Das ist ein Hinweis auf eine nicht-VdW-Wechselwirkung von Benzol mit speziellen Orten im SWNT-Material (Defektstellen oder Kontaktstellen). Benzol benetzt die SWNT-Oberfläche vollständig und kann somit auch alle diese speziellen Orte erreichen. In den TD-Spektren von C_6H_6 (Benzol hat ein typisches Inertgas-Spektrum auf SWNT-Material, siehe Abbildung A.3) auf SWNT-Material gibt es allerdings keinen Hinweis auf eine wesentlich stärkere Wechselwirkung mit Inhomogenitäten (Defektstellen). Dies spricht für eine Beeinflussung an den Bündel-Kontaktstellen.

Wasser: In Abbildung 7.9 sind die Leitfähigkeit und die Thermokraft bei H_2O -Dosierung gezeigt. Der Widerstand erhöht sich nach dem Öffnen nur um

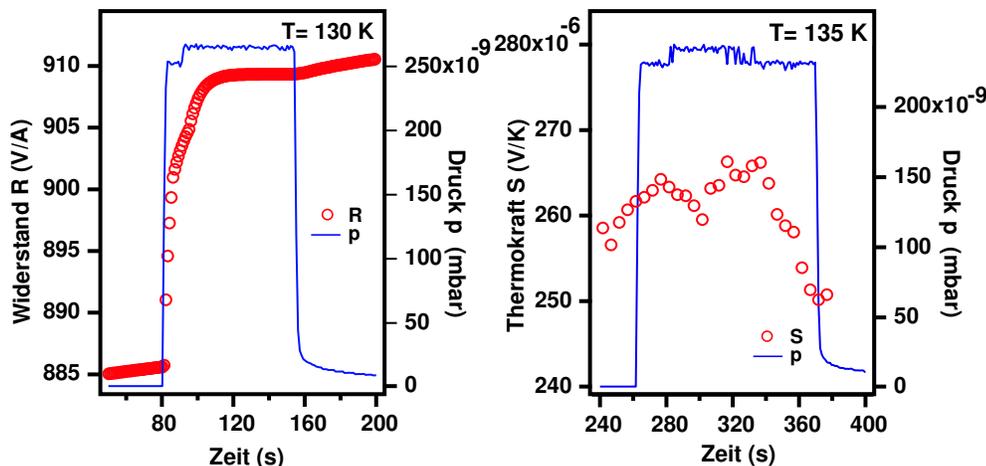


Abbildung 7.10: Widerstand (links) und Thermokraft (rechts) beim Dosieren von CH_4O .

0.2% . Das ist eine sehr geringe Änderung. Die Messung der Thermokraft ergibt eine intrinsische p-Leitung des SWNT-Materials vor der H_2O -Dosierung. Das Thermokraftsignal ist sehr schwach mit dem Wasser-Partialdruck korreliert. Da die Thermokraft vor dem Dosieren jedoch positiv ist und der Widerstand zunimmt, ist Wasser ein e-Donator. Die Änderung war bei Abbruch der Gaszufuhr nicht in Sättigung, das heißt, die Reaktion auf das Dosieren des Gases war langsam. Wie wir aus Abschnitt 5.5 wissen, benetzt Wasser die SWNT-Oberfläche nicht. Das heißt, das Wasser verteilt sich nicht über die Oberfläche und findet somit im beobachteten Zeitraum auch nicht alle Defektstellen darauf.

Methanol: Die Messung von CH_4O (siehe Abbildung 7.10) ist mit dieser Benetzungshypothese konsistent, da die Beiträge zur Bindungsenergie (siehe Abschnitt 5.4.2) vergleichbar zur Bindungsenergie von H_2O mit SWNT-Material sind, aber Methanol im Gegensatz zu Wasser die Oberfläche sehr gut benetzt. Der Widerstand R steigt um 3% an und sättigt nach ungefähr 30 s. Die Thermokraftänderung ist nicht deutlich zum Drucksignal korreliert, hat aber eine fallende Tendenz, was auf eine n-Dotierung des p-leitenden Materials durch CH_4O hindeutet. Das permanente Dipolmoment von Methanol ist vergleichbar mit dem von Wasser. In den TD-Spektren von Methanol war die lange Hochtemperaturflanke auf eine stärkere Wechselwirkung an möglicherweise funktionalisierten Defektstellen zurückgeführt worden (siehe Abschnitt 5.4.2). Das heißt, der Einfluss von Methanol auf die Leitfähigkeit vom SWNT-Material ist vermutlich in einem Dotierungseffekt an Defektstellen, da nur dort die Bindung stark genug für einen Ladungstransfer ist, be-

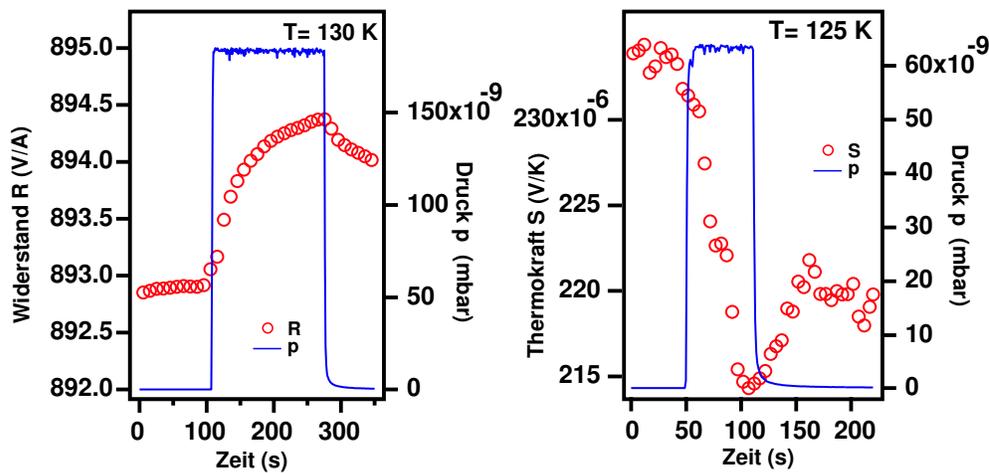


Abbildung 7.11: Widerstand (links) und Thermokraft (rechts) bei Dosieren von NH_3 . Der NH_3 -Partialdruck wurde über den Hintergrunddruck in der UHV-Kammer bestimmt.

gründet. Innerhalb von 30 s sind alle Defektstellen mit Methanol bedeckt. Eine Beeinflussung der Bündel-Kontaktbarriere durch Methanol-Adsorption kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Ammoniak: In Abbildung 7.11 ist die Änderung des Widerstandes R und der Thermokraft S während der Adsorption von NH_3 gezeigt. Der Widerstand erhöht sich um 0.2% . Das Material war vor dem Begasen p-leitend und wurde durch Ammoniak leicht n-dotiert, was zu einer Erhöhung des Widerstandes führte. NH_3 ist ein e-Donor. Erste Messungen mit Ammoniak wurden von Kong et al. durchgeführt [Kon00]. Das Signal der Thermokraft korreliert in unserer Messung mit dem Drucksignal, welches um den Faktor 2 kleiner als bei den Widerstandsmessungen ist. Die Reaktion ist langsam und sättigt nicht. Die Adsorptionsmessungen ergaben, dass es für das Wachstum des NH_3 -Kristalls auf der SWNT-Oberfläche vermutlich Kondensationskeime bedarf (siehe Abbildung 4.6). Diese Kondensationskeime könnten wiederum stärker bindende Inhomogenitäten (Defekte) sein. Die TD-Spektren zeigen deutlich eine lange Hochtemperaturflanke, die von der Wechselwirkung mit solchen Inhomogenitäten stammt. Das heißt, die Dotierung des SWNT-Materials durch Ammoniak findet an intrinsischen Nanorohr-Defektstellen statt aufgrund einer stärkeren Bindung an diesen Stellen. Die geringe Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung deutet auch darauf hin, dass NH_3 nicht ohne weiteres zu diesen Inhomogenitäten gelangen kann.

Gas	ΔG [%]	Dotierung	E_B [kJ/mol]
O_2	0	-	18
NO_2	17	p	46-175
SF_6	0	-	51
H_2O	0.2	n	46
C_6H_6	0.7	p	86
CH_4O	3	n	66-130
NH_3	0.2	n	36-132

Tabelle 7.1: Für die verschiedenen Gase sind die Stärke der Änderung der Leitfähigkeit und die Art ihrer Dotierung (p oder n) aufgelistet. Die Änderungen in der Leitfähigkeit berücksichtigen nicht die leicht unterschiedlichen Gasdosen und die Zeitdauer der Dosierung.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Trend für verschiedene Adsorbate : In diesem Abschnitt wurden Leitfähigkeit und Thermokraft von reinen und adsorbatbedeckten SWNT-Filmen untersucht. Die elektrische Leitung in reinem SWNT-Material ist durch die metallischen Nanoröhren und die Barrieren an Bündel-Kontaktstellen dominiert. Es konnten Änderungen in der Leitfähigkeit von SWNT-Filmen für Adsorbate beobachtet werden, deren Desorptionstemperatur (aus TD-Experimenten) oberhalb der bei der Messung verwendeten Probertemperatur lag. Aus den durchgeführten Messungen ist eine Dotierung aufgrund schwacher Chemisorption an Defektstellen oder den SWNT-Bündel-Kontakten der wahrscheinlichste Prozess, der zu den beobachteten Veränderungen bei Gasadsorption führte. Bei einer Abnahme des Widerstandes war eine klare Trennung zwischen dem Effekt von zusätzlichen Streukanälen und einer Dotierung möglich. In Tabelle 7.1 sind die gemessenen Änderungen in der Leitfähigkeit und die Art der Dotierung durch das entsprechende Gas gezeigt. Die Stärke der Beeinflussung der Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Bindungsenergie der Gase an das SWNT-Material an. Die stärkste Veränderung der Leitfähigkeit fand aufgrund von NO_2 -Dosierung statt. Dies konnte mit Hilfe von TD-Experimenten (siehe Abschnitt 5.3) auf eine Oxidationsreaktion an Inhomogenitäten (z.B. Defektstellen) zurückgeführt werden. Nach NO_2 hatte das polare Methanol den stärksten Einfluss auf die Leitfähigkeit. Auch hier sind Defektstellen, an denen das Gas stärker bindet, die Orte der Beeinflussung. Defektstellen sind, aufgrund der Störung in den $C - C$ -Bindungen im Kohlenstoffgitter, Orte höherer Bindung mit dem Adsorbat. Daher ist dort ein Ladungsaustausch zwischen Adsorbat und Substrat am ehesten möglich.

Ein genereller Trend für eine stärkere Beeinflussung der Leitfähigkeit durch polare Moleküle konnte nicht festgestellt werden. Einige der polaren Gase (Methanol, Ammoniak) binden jedoch mit Defektstellen stärker als mit der reinen SWNT-Oberfläche, wie aus den TD-Spektren ersichtlich ist (siehe Abschnitt 5.2.3). Benzol beeinflusst die Leitfähigkeit z.B. stärker als Ammoniak und Wasser im beobachteten Zeitraum. Benzol ist ein nicht-polares Molekül, für das keine starke Wechselwirkung mit Defektstellen beobachtet wurde. Vermutlich erlaubt die hohe Bindungsenergie von C_6H_6 einen geringen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Molekül.

Geschwindigkeit der Gasreaktion : Für alle Adsorbate wurde eine relativ langsame Änderung (30-200 s) der Leitfähigkeit aufgrund der Gasdosierung beobachtet. Dies ist erstaunlich, da Adsorptionsprozesse und die entsprechenden elektronischen Prozesse schneller, zumindest im *ms*-Bereich, ablaufen sollten. Eine langsamere Änderung ist vorstellbar, sobald die Beeinflussung der Leitfähigkeit nur an bestimmten Orten stattfindet, zu denen das Gas erst gelangen muss. Das heißt, Diffusionsprozesse zu Defektstellen oder Bündel-Kontaktstellen bzw. aktivierte chemische Reaktion (wie im Fall von NO_2) sind die ratenlimitierenden Prozesse der Reaktion. Die Adsorptionskinetik, im Speziellen das Benetzungsverhalten verschiedener Moleküle, beeinflusst daher die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung. Lagenwachstum (siehe Abbildung 2.9), wobei sich das Adsorbat über die gesamte Substratoberfläche verteilt, ist eine Voraussetzung dafür, dass das Adsorbat alle Defektstellen bzw. Kontaktstellen erreicht. Für Moleküle, die das SWNT-Material vollständig benetzten (Methanol, Benzol), wurden die schnellsten Leitfähigkeitsänderungen beobachtet.

Ausblick : Auf der Grundlage der hier vorgestellten Messungen und der dazu entwickelten Apparaturen ist es möglich, weiterführende Experimente durchzuführen. Möglich ist eine gezielte Erzeugung von Defekten im SWNT-Material und die Messung des Einflusses dieser Defekte auf die Leitfähigkeit des SWNT-Materials. Die Messung des Einflusses solcher Defektstellen auf die Gassensitivität des Nanorohr-Films ist ebenfalls möglich. Eine kovalente Funktionalisierung dieser Defekte ist vermutlich eine interessante Methode, um den Film auf ein bestimmtes Gas sensitiv zu machen. Messungen mit getrennten metallischen und halbleitenden Nanoröhren ([Kru03]) könnten das Verständnis für die ablaufenden Prozesse sowohl bei der elektrischen Leitung und als auch bei der Beeinflussung durch Adsorbate vertiefen.

