

9 Gas-Oberflächen-Wechselwirkung: Adsorption und Desorption von HOPG und Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren haben eine große spezifische Oberfläche; im Prinzip ist jedes Atom ein Oberflächenatom. Nach einer Molekularmechanik-Rechnung beträgt die Oberfläche der porösen Nanorohr-Matten $140\text{ m}^2/\text{g}$; bei den verwendeten Proben ist die absolute Oberfläche etwa um zwei Größenordnungen größer als die Oberfläche der HOPG-Probe. Dies läßt eine sehr große Sensitivität der physikalischen Eigenschaften der Nanorohr-Probe, wie der Leitfähigkeit oder der thermoelektrischen Kraft, auf Adsorbate erwarten [Kon00, Sum00, Col00]. Daran knüpfen sich große Hoffnungen auf das Anwendungspotential in der Sensortechnik, beim Bau von kleinen, schnell reagierenden „Nanonasen“ [Adu01].

Als Vorarbeit zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Adsorbaten und elektronischen und phononischen Eigenschaften von Nanoröhren wurde im Rahmen dieser Arbeit studiert, wo und mit welchen Bindungsenergien einfache Adsorbate auf den Nanorohr-Proben haften. Den Einstieg bieten hier die inerten Gase: Methan, Xenon und Schwefelhexafluorid.

Den grundsätzlichen Ausgangspunkt stellt der Vergleich zwischen Graphit und Nanoröhren dar. Beide Materialien bestehen aus Graphitschichten. Der Unterschied ist deren Anordnung – planar in HOPG und „aufgerollt“ in den Nanoröhren. Die Experimente sollen zeigen, ob und wenn ja welche Unterschiede im Adsorptionsverhalten bestehen. Während Edelgase, Inertgase und molekularer Sauerstoff auf HOPG physisorbieren [Sch93] (TDS unter UHV-Bedingungen), weisen die Leitfähigkeitsmessungen von Nanoröhren in einer Sauerstoff-Atmosphäre [Col00] und *ab-initio*-Rechnungen der Adsorption von O_2 auf Nanoröhren auf eine starke Wechselwirkung und Ladungstransfer [Jhi00] zwischen Adsorbat und Substrat hin.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Adsorptionseigenschaften auf HOPG und einer Kohlenstoff-Nanorohr-Probe mit der Methode der Thermischen-Desorptions-Spektroskopie im UHV untersucht und miteinander verglichen.

9.1 Adsorption und Thermische-Desorptions-Spektroskopie

Der Prozess der Adsorption eines Gases ist in Abbildung 9.1 schematisch skizziert. Vor der Oberfläche entsteht durch Dispersions- oder Dipol-Wechselwirkung mit dem

Substrat ein attraktives Potential. Durch inelastische Stöße mit Oberflächenatomen kann ein Atom/Molekül aus der Gasphase kinetische und Schwingungsenergie abgeben (Akkommodation) und schließlich adsorbieren, wenn die Temperatur des Substrats klein genug ist. Die geringe Wechselwirkung bei der Physisorption (Adsorptionsenthalpie $\lesssim 40$ kJ/mol [Atk98]) reicht nicht aus, um chemische Bindungen zu brechen. Die Adsorbataatome und -moleküle verbleiben in ihrem ursprünglichen chemischen Zustand. Bei der Chemisorption hingegen bilden die Adsorbate eine chemische Bindung mit dem Substrat. Die Enthalpien bei der Chemisorption sind typischerweise um eine Größenordnung höher als bei der Physisorption. Weitere Kriterien für die Chemisorption eines Adsorbats sind der Ladungstransfer zum/vom Substrat und z. B. die Dissoziation des Adsorbats an der Oberfläche.

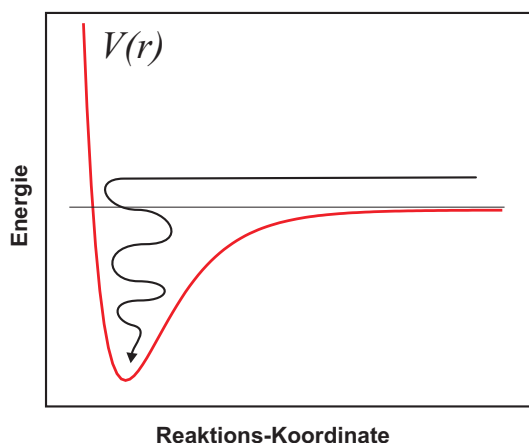


Abbildung 9.1: Potentialenergie bei der Physisorption. Die Reaktions-Koordinate entspricht dem Abstand zur Oberfläche.

Eine Standard-Untersuchungsmethode der Oberflächenphysik ist die Thermische-Desorptions-Spektroskopie zur Untersuchung der Bindungsparameter von Adsorbaten auf kristallinen Oberflächen (siehe Abb. 9.2). Dabei betrachtet man den zur Adsorption inversen Prozess, die Desorption, und beobachtet, bei welcher Temperatur und mit welcher Rate Adsorbatmoleküle von der Oberfläche desorbieren. In der Auswertung kann man auf die Bindungsenergien zwischen Adsorbat und Substrat schließen, welche unter Umständen Hinweise auf die Adsorptionsgeometrie liefern. Experimentell wird die Probe zunächst abgekühlt (hier auf 40 K) und eine definierte Adsorbatschicht präpariert. Anschließend wird die Probe mit konstanter Heizrate ($0,1$ K/s – 2 K/s) erwärmt und der Gasfluss von der Probe in einem Quadrupol-Massenspektrometer als Funktion der Temperatur detektiert.

Der kinetische Prozess der Desorption kann durch eine Ratengleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n, \quad (9.1)$$

wobei $[A]$ die Konzentration der desorbierenden Spezies A ist. Die Temperaturabhängigkeit wird in einer Arrhenius-Gleichung für die Ratenkonstante gefasst:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_B}{RT}\right). \quad (9.2)$$

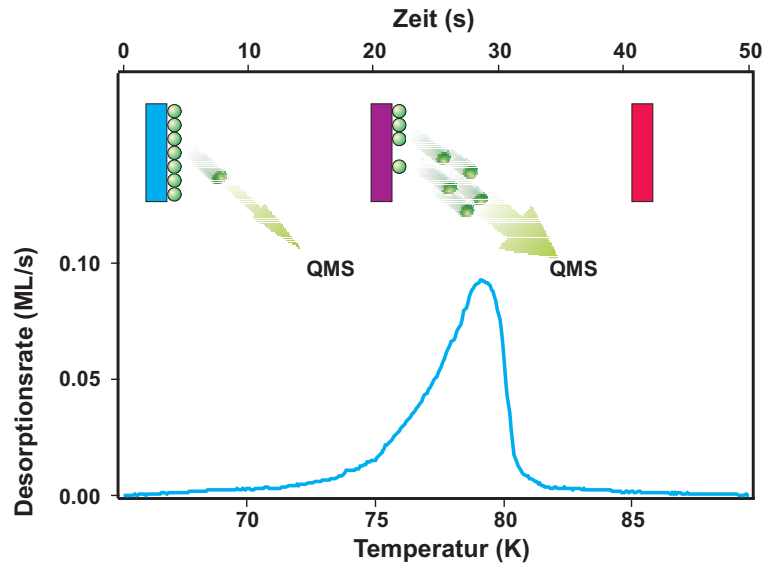


Abbildung 9.2: Thermische-Desorptions-Spektroskopie am Beispiel des Systems 1 Monolage Xe auf HOPG.

Benutzt man die übliche Notation ν_n für die Ratenkonstante k_0 , den sog. Frequenzfaktor, und schreibt die Gleichung als Funktion von Bedeckungen, erhält man die so genannte Wigner-Polanyi-Gleichung, die zur Auswertung der TD-Spektren verwendet wird. Sie beschreibt die zeitliche Änderung der Adsorbat-Bedeckung Θ , die Desorptionsrate:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu_n \Theta^n \exp\left(-\frac{\Delta E_B}{RT}\right). \quad (9.3)$$

Das Ziel der Thermischen-Desorptionsspektroskopie ist es, die Desorptionsparameter für ein Substrat/Adsorbat-System genau zu bestimmen. Dazu gehören die Bindungsenergie E_B , der Frequenzfaktor ν_n und die Reaktionsordnung n . Die einfachste Vorstellung begreift ν_n als die Frequenz, mit der das Adsorbat gegen die Oberfläche schwingt. Jede Schwingungsperiode könnte das Adsorbat dann mit der Wahrscheinlichkeit $\exp\left(-\frac{\Delta E_B}{RT}\right)$ desorbieren.

9.1.1 Xenon auf HOPG und Nanoröhren

Als einfachstes System wurde die Desorption von Xenon von Graphit-Oberflächen und Nanoröhren studiert (Abbildung 9.3, links). Die Desorption aus Xe-Multilagen von Graphit ist sehr sorgfältig untersucht [Sch93] und dient hier als Referenz-System.

Die TD-Spektren von HOPG enthalten bis zu drei Peaks, die den unterschiedlichen Adsorbat-Schichten auf dem Kristall entsprechen. Bis zu einer Adsorbat-Bedeckung von genau einer Monolage ($6,36 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² [Gri99]) sind die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen vorherrschend, und es tritt nur ein Peak im Spektrum auf. Der Peak erscheint bei der höchsten Temperatur 75 K bis 80 K¹; also hat die erste Lage die größte

¹Nach Gl. (9.3) sind die absoluten Peak-Positionen bei der Desorption nullter Ordnung neben der

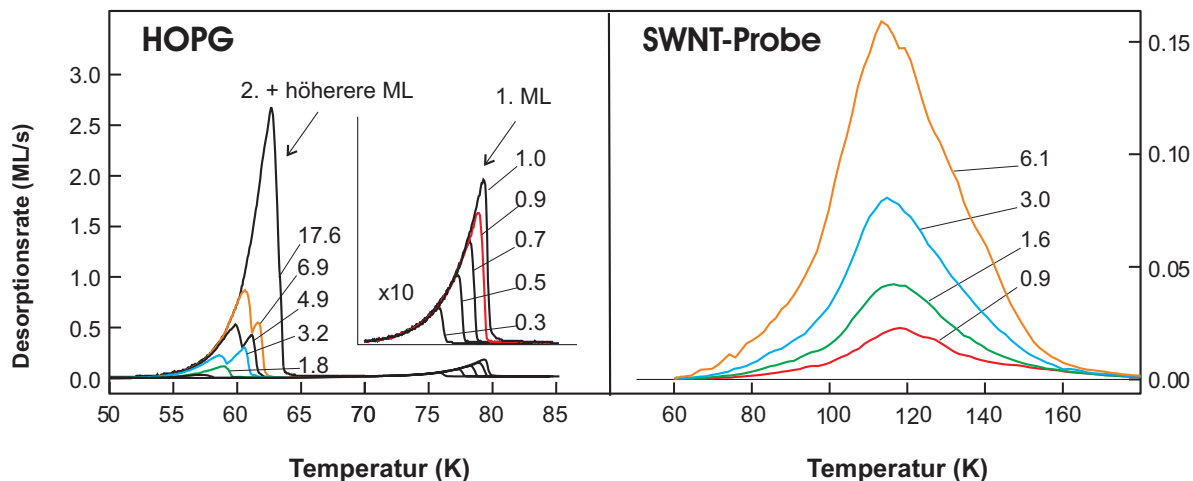


Abbildung 9.3: Bedeckungsserie der Desorption von Xe von HOPG der Nanorohr-Probe. Adsorption bei 40 K, Heizrate 0,5 K/s. Die Bedeckung ist in Einheiten von Monolagen auf HOPG ($6,3610^{14}$ Atome/cm²) angegeben.

Bindungsenergie. Die Form des Desorptionssignals entspricht einer Kinetik nullter Ordnung nach Gleichung (9.3).² Für die zweite und höhere Adsorbatlagen ist die Bindungsenergie niedriger als für die Monolage, und es resultieren die Peaks unterhalb von 65 K. Die zweite Lage ist durch die Wechselwirkung mit dem Substrat noch etwas stärker gebunden als die Multilagen, deren Bindungsstärke durch die Xe–Xe-Wechselwirkung (Sublimationsenthalpie) gegeben ist ($E_B = 15,4$ kJ/mol). In der Bedeckungsserie kann man erkennen, dass Xenon auf HOPG lagenweise aufwächst, weil mit steigender Adsorbat-Dosis zuerst der Monolagenpeak sättigt, dann der Peak der zweiten Lage und anschließend die Multilagen.

Die Bindungsenergie und den Frequenzfaktor für die erste Monolage auf Graphit erhält man mit einer graphischen Auswertung durch eine Arrhenius-Auftragung des Desorptionssignals $\ln(\frac{d\Theta}{dt})$ über $(1/k_B T)$ aus der Steigung bzw. dem Achsenabschnitt des Graphen. Die Werte von $(21,9 \pm 0,2)$ kJ/mol und $\nu = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{13 \pm 0,2}$ Hz fallen in den in der Literatur angegebenen Bereich [Rui91, Bie77].

Die TD-Spektren von Xenon auf der Kohlenstoff-Nanorohr-Probe (Abb. 9.3, rechts) dagegen bestehen nur aus einem breiten Peak, der im Vergleich mit HOPG zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. Mit steigender Bedeckung steigt auch das integrierte Desorptionssignal, also die Fläche unter dem Peak, linear an. Eine Sättigung tritt für die in diesem Experiment verwendete Dicke der Nanorohr-Matte erst bei einer Adsorbat-Dichte entsprechend dem Äquivalent zu 200 Monolagen auf HOPG ein. Durch die poröse Struktur der Nanorohr-Probe ist die effektive Oberfläche der Probe deutlich größer als die Kristalloberfläche von HOPG, wodurch auch die hohe Adsorptionskapazität erklärbar

Bindungsenergie auch von der Heizrate und der gesamten Bedeckung abhängig.

²Bei niedrigen Temperaturen wachsen Inertgase bis zu einer Monolage in Form von zweidimensionalen Inseln [Hon89]. Aus dem Gleichgewicht der Adsorption und Desorption von Xenon-Atomen auf freien Substrat-Flächen und aus der zweiten Lage entsteht die beobachtete Desorption nullter Ordnung [Ven76, Rui91].

wird.

Die Reaktionsordnung der Desorption von der Nanorohr-Probe kann aus den Spektren nicht eindeutig bestimmt werden. Geht man jedoch der Einfachheit halber von der Desorption erster Ordnung aus und formt die Polanyi-Wigner-Gleichung mit der Heizrate β um, so erhält man [Chr91]:

$$E_B = RT_{max} \left(\ln \frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} - 3,64 \right). \quad (9.4)$$

Wertet man die Temperatur am Desorptionsmaximum für $n = 1$ bei einer Bedeckung entsprechend Gl. (9.4) mit dem Frequenzfaktor aus den HOPG-Spektren aus, so erhält man die Bindungsenergie $(25,9 \pm 1) \text{ kJ/mol}$. Trotz der stark vereinfachenden Annahme, dass die Diffusion der Adsorbate in der porösen Probe keine Bedeutung für die Desorptionskinetik hat, liegt der ermittelte Wert für die Bindungsenergie nur wenig niedriger als das Ergebnis (27 kJ/mol) aus [Ulb02], bei dem die Diffusion berücksichtigt ist.

Zum Verständnis der Spektrenform und der Bindungsenergie von Xenon auf Nanoröhren im Vergleich zu HOPG trägt eine Molekularmechanik-Rechnung bei. Darin wurde die Bindungsenergie des Adsorbates als Summe aller Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen gebildet. Das Wechselwirkungs-Paar-Potential wurde durch ein Lennard-Jones-Potential $V(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$ angenähert. Die Van der Waals-Parameter für Xenon und graphitischen Kohlenstoff $\epsilon_{Xe} = 221 \text{ K}$, $\sigma_{Xe} = 4,1 \text{ \AA}$, $\epsilon_C = 28 \text{ K}$, $\sigma_C = 3,4 \text{ \AA}$ wurden [Sta00b] entnommen. Abbildung 9.4 zeigt das Ergebnis an der Oberfläche eines hexagonal dicht gepackten Bündels aus (10,10)-Nanoröhren.

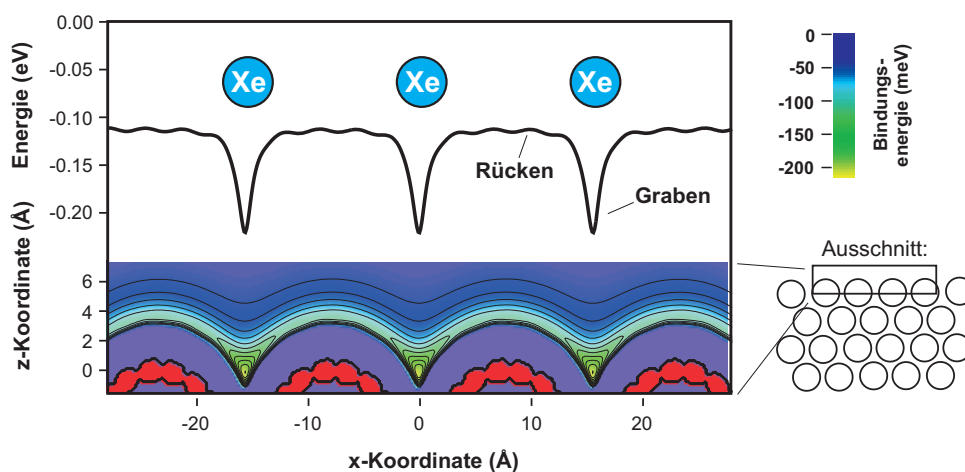


Abbildung 9.4: Molekularmechanik-Simulation der Van der Waals-Bindung von Xenon an der Oberfläche eines Nanorohr-Bündels in Abhängigkeit des Bindungsplatzes. Im oberen Teil ist das Potential im Xe-Bindungsabstand von der Oberfläche senkrecht zu den Röhrenachsen gezeigt.

An der Oberfläche eines Nanorohr-Bündels gibt es Bindungsplätze unterschiedlich großer Koordination und folglich unterschiedlicher Bindungsenergie. Am stärksten ist die Bindung in einem „Graben“ zwischen zwei Röhren, weil dort die effektive Koordination

am höchsten ist. Am schwächsten ist die Bindung auf einem „Rücken-Platz“ auf einer Röhre am Bündelrand. Dort ist die Koordination durch die Krümmung der Röhre noch geringer als auf der planaren HOPG-Oberfläche. Xenon ist zu groß, um im Inneren eines Bündels zwischen drei Röhren Platz zu finden; die Wechselwirkung ist nach der Rechnung repulsiv, wenn der Röhrenabstand festgehalten wird. Sollten die Röhrenden geöffnet sein, könnten die Xe-Atome auch endohedrale Plätze einnehmen.

Die hier gemessene, im Vergleich zu HOPG um ca. 18% höhere Bindungsenergie von Xenon auf den Nanorohr-Bündeln ließe sich z. B. durch die erhöhte Koordination von Xe in den Graben-Plätzen erklären. Bei zunehmender Bedeckung verschiebt das Desorptionsmaximum von den Nanoröhren zu geringeren Temperaturen und geringeren Bindungsenergien³. Bei niedriger Bedeckung sind vornehmlich Graben-Plätze mit höherer Bindungsenergie besetzt. Mit steigender Bedeckung sind diese von Xenon-Atomen eingenommen, und nach und nach werden auch schwächere Bindungsplätze befüllt. Im Verlauf des TDS-Experiments desorbieren zuerst die Xenon-Atome aus schwächer gebundenen Plätzen und anschließend Atome, die eine größere Aktivierungsenergie zur Desorption benötigen. Je höher die Bedeckung ist, desto mehr verschiebt sich also das Maximum des Spektrums zu niedrigeren Temperaturen. Der Peak im Spektrum könnte durch die verschiedenen Bindungsenergien in den unterschiedlichen Adsorptionsplätzen breit erscheinen. Es ist zu beachten, dass der aus den Spektren-Maxima abgeschätzte Wert von $25,9 \text{ kJ/mol}$ dann die bei geringer Bedeckung (etwa 5 ML-Äquivalente) am wahrscheinlichsten vorliegende Bindungsenergie wiedergibt.

Allein die unterschiedlichen Bindungsplätze können die gemessene Breite des Spektrums jedoch nicht erklären. Wären bei kleinen Bedeckungen nur isoenergetische Graben-Plätze besetzt, sollte ein schmaler Desorptionspeak von 2 K bis 6 K Breite sichtbar werden. Mit ansteigender Bedeckung würde dann die Breite des Desorptionspeaks zunehmen. In den TD-Spektren verändert sich die Breite des Desorptionspeaks mit der Bedeckung hingegen kaum. Es gibt jedoch auch andere mögliche Erklärungsmuster für die Breite des Desorptionsmerkmals. Zum einen könnten Defekte in der Probenoberfläche, wie Fehlstellen, amorpher Kohlenstoff oder Fremdatome, zu Inhomogenitäten der Bindungsenergien führen. Zum anderen kann insbesondere die Diffusion des Adsorbats auf der Nanorohr-Probe das Desorptionsverhalten bedingen. Ein Modell, das von einer einzigen Bindungsenergie ausgeht und die Diffusion entlang den Bündeln und durch den Raum zwischen den Bündeln über die Diffusionsgleichung und die Desorption nach Gl. (9.3) berücksichtigt, kann die Form der TD-Spektren ebenfalls wiedergeben [Ul02].

Weiterhin vernachlässigt die Annahme von homogenen Bündeln von (10,10)-Nanoröhren die tatsächliche Verteilung von Durchmessern und Chiralitäten der Nanoröhren in der Probe (siehe Abbildung 6.5) und eine mögliche Verteilung von Polarisierbarkeiten im Nanorohr-Substrat.

³Bei Desorption erster Ordnung ist die Position des Desorptions-Maximums bei einer festen Bindungsenergie von der absoluten Bedeckung unabhängig.

9.1.2 Methan und Schwefelhexafluorid

Die Auswirkung der Koordination auf die Bindungsenergie wurde genauer untersucht, indem das TD-Experiment mit Gasen unterschiedlicher Größe und Polarisierbarkeit wiederholt wurde. Dazu wurden die Inertgase SF₆ und CH₄ verwendet.

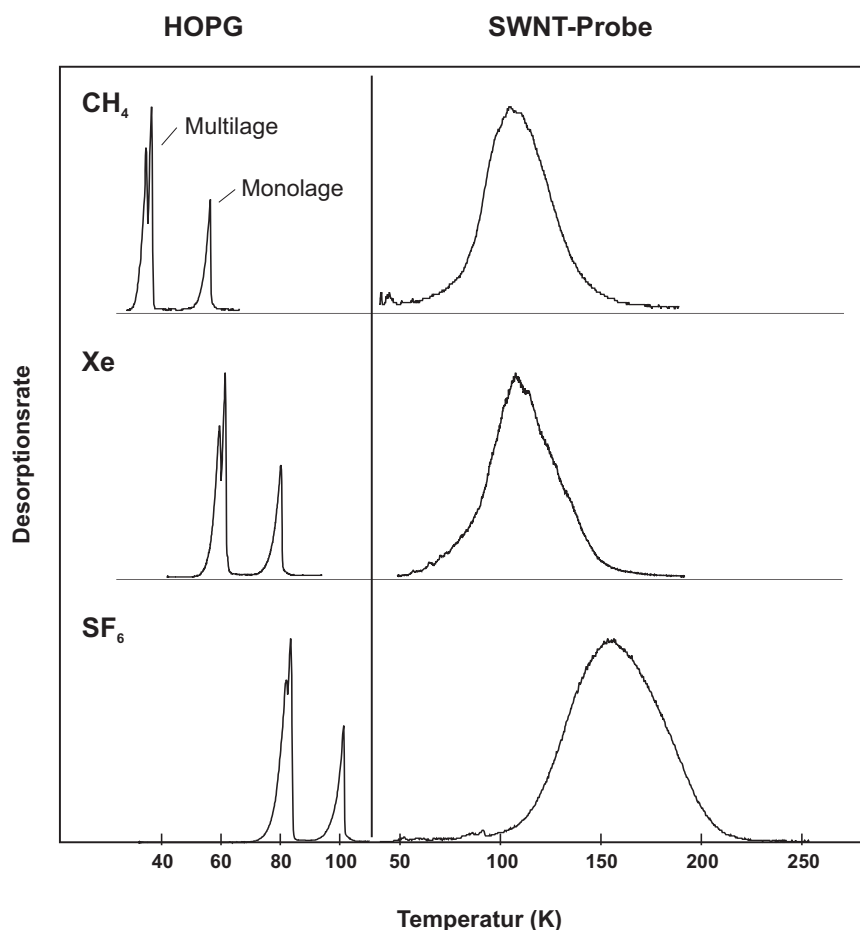


Abbildung 9.5: Thermische-Desorptions-Spektren von Methan, Xenon und Schwefelhexafluorid auf HOPG und Nanoröhren im Vergleich. Experimentelle Details: Heizrate und Dosis aus Dosierdruck im Reservoir und Dosierzeit. CH₄/HOPG: Heizrate 60 K/s, Dosis 120 mbar s; Xe/HOPG: Heizrate 30 K/s, Dosis 240 mbar s; SF₆/HOPG: Heizrate 60 K/s, Dosis 240 mbar s; CH₄/SWNT: Heizrate 1,5 K/s, Dosis 360 mbar s; Xe/SWNT: Heizrate 1 K/s, Dosis 480 mbar s; SF₆/SWNT: Heizrate 2 K/s, Dosis 480 mbar s.

Die Form der Spektren für CH₄ und SF₆ weicht kaum von den Xenon-Spektren ab. Die Positionen der Peaks sind für Methan auf beiden Substraten zu geringeren Temperaturen als für Xenon und für Schwefelhexafluorid zu höheren Temperaturen verschoben. Die aus den Spektren erhaltenen Bindungsenergien sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Sie steigen mit der Polarisierbarkeit und somit mit der Größe der Adsorbatmoleküle an. Die Frequenzfaktoren für CH₄ und SF₆ wurden durch eine Arrhenius-Auftragung aus der Bedeckungsserie bis zu einer Monolage auf HOPG bestimmt. Die durchgeführte Aus-

	ν (Hz)	1. ML / HOPG: E_B (kJ/mol)	SWNT-Maximum: E_B (kJ/mol)
CH ₄	$2,4 \cdot 10^{11}$	$12,5 \pm 0,5$	$20,4 \pm 1$
Xe	$3,2 \cdot 10^{13}$	$21,9 \pm 0,2$	$25,9 \pm 1$
SF ₆	$2,3 \cdot 10^{15}$	$30,7 \pm 0,5$	$41,9 \pm 1$

Tabelle 9.1: Inertgas-Bindungsenergien auf HOPG und Nanoröhren.

wertung des Maximums der Desorptionsspektren von der Nanorohr-Probe nach Gl. (9.4) vernachlässigt gerade die oben angesprochenen Diffusionseffekte und Inhomogenitäten, zeigt jedoch die Trends im Vergleich der Adsorbate auf.

Im Diagramm 9.6 sind die experimentellen Ergebnisse und Molekularmechanik-Rechnungen (Parameter aus [Sta00b]) für die drei behandelten Gase gegenübergestellt. Dabei wurde die Bindungsenergie auf der Nanorohr-Probe jeweils relativ zur Bindungsenergie der Monolage auf HOPG aufgetragen. Dadurch fällt die Polarisierbarkeit als Parameter in erster Näherung heraus⁴, und der Effekt der effektiven Koordination der Adsorbate wird deutlich.

In der Rechnung ist das Verhältnis der Bindungsenergien $\frac{E_B^{SWNT}}{E_B^{HOPG}}$ in einem Rücken-Platz auf einer einzelnen Röhre nahezu unabhängig von der Adsorbatgröße. In den Graben-Plätzen sinkt hingegen die Bindungsenergie mit der Molekülgröße, weil die effektive Koordination abnimmt, wenn das Molekül wegen seiner Größe weiter aus dem Graben herausgehoben wird. Im Extremfall sähe ein beliebig großes Molekül eine glatte Oberfläche, und das Verhältnis $\frac{E_B^{SWNT}}{E_B^{HOPG}}$ wäre allein durch die relativen Dichten $\frac{\rho^{SWNT}}{\rho^{HOPG}}$ gegeben. Auf einem endohedralen Platz steigt die Koordination des Adsorbates mit zunehmender Größe an, wenn sich der Innenradius einer Röhre und der Van der Waals-Radius eines Moleküls annähern. Übersteigt die Adsorbatgröße den Röhrendurchmesser bei etwa 1 nm, kehrt sich der Trend um, und die Wechselwirkung wird repulsiv. In einem Zwischengitter-Platz ist das Potential für alle drei Gase repulsiv.

Der Trend der experimentellen Ergebnisse (schwarze Linie) stimmt am ehesten mit der Rechnung für die Graben-Plätze überein. Bei den geringen Bedeckungen sind demnach vornehmlich diese Plätze besetzt und dominieren das Desorptionsverhalten. Es gibt keine Hinweise auf die Adsorption im Inneren der Nanoröhren; vermutlich sind die Röhren an den Enden geschlossen. Die Grafik 9.6 vergleicht die Ergebnisse von Messungen an einer Nanorohr-Probe. Die absoluten Bindungsenergien schwanken zwischen verschiedenen Nanorohr-Proben, jedoch ist die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der Rechnung für die Adsorption in den Graben-Plätzen bei allen Mess-Serien am größten (siehe z.B. [Her01, Ulb02]). Vermutlich sind unterschiedlich häufige Inhomogenitäten im Nanorohr-Material eine Ursache für die Abweichungen zwischen verschiedenen Proben.

Die experimentell ermittelten Bindungsenergien und die Änderung der Bindungsenergien mit der Adsorbatgröße sind weitgehend konsistent mit Molekularmechanik-

⁴Die Annahme isotroper Polarisierbarkeiten impliziert, dass die Ladungsverteilung der Moleküle kugelsymmetrisch ist.

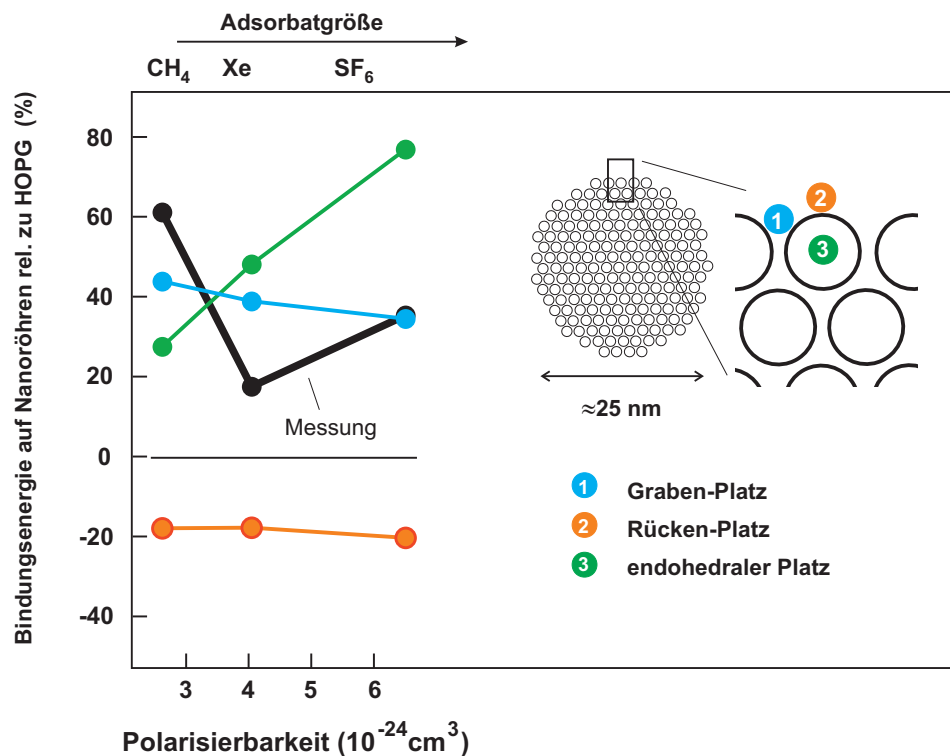


Abbildung 9.6: Bindungsenergien von Gasen unterschiedlicher Polarisierbarkeit und Größe für verschiedene Bindungsplätze auf der Nanorohr-Probe (relativ zur ersten ML auf HOPG) im Vergleich zwischen Experiment und Rechnung. Punkte: Molekularmechanik-Rechnungen; Experiment: schwarze Punkte und Linie.

Rechnungen für die Van der Waals-Bindung auf HOPG und Nanoröhren. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Inertgase Xe, CH₄ und SF₆ nicht nur auf Graphit, sondern auch auf den Nanoröhren physisorbieren und nicht chemisorbieren.

9.1.3 Adsorptionskinetik und Diffusion

Zusätzliche Informationen über die Bindungseigenschaften erhält man aus Adsorptions-Experimenten (Diagramm 9.7).

Zur Messung der Haftkoeffizienten eines Gases auf der Probe wird der Nadelloch-Dosierer (siehe Abb. 3.1) direkt vor die Probe gefahren, so dass das Adsorbat möglichst ausschließlich auf diese trifft und nicht auf den Probenhalter. Das Dosier-Gas wird in den Dosierer eingelassen, und zunächst wird der Gasfluss auf die Probe noch durch eine Blende verhindert, und das Gas strömt in das Restgas der Kammer. Wird die Blende geöffnet, strömt das Gas auf die Probe, und ein Teil bleibt dort haften. Die Differenz des Partialdruckes im Hintergrund zwischen beiden Blendenstellungen ist proportional zum Haftkoeffizienten. Die Kalibrierung der Messung geschieht über ein Gas mit bekanntem Haftkoeffizienten σ (Xe auf HOPG bei 40 K, $\Theta \ll 1$, $\sigma \approx 1$).

Auf Graphit haftet ein Xenon-Atom nahezu mit der Wahrscheinlichkeit $\sigma = 1$. Steigt die Bedeckung an, treffen die Xenon-Atome auf immer weniger freie Plätze und desor-

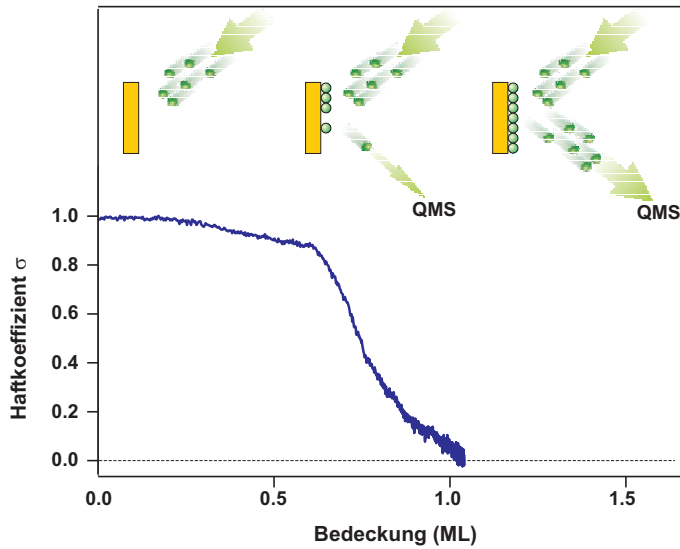


Abbildung 9.7: Haftkoeffizient von Xenon auf HOPG bei $T = 70$ K als Funktion der Bedeckung.

bieren wieder, da bei der Proben­temperatur $T = 70$ K keine Atome in der zweiten Lage haften. Der Haftkoeffizient nimmt ab und verschwindet, wenn die Monolage ganz gefüllt ist.

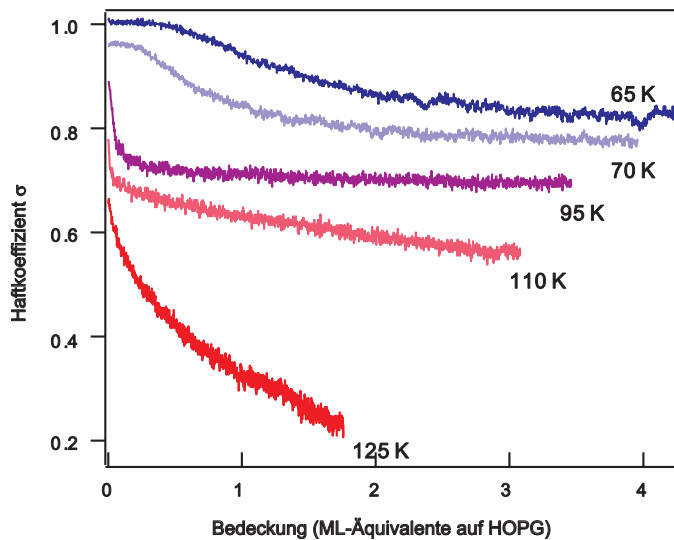


Abbildung 9.8: Haftkoeffizient von Xenon auf der Nanorohrprobe bei unterschiedlichen Proben­temperaturen. Die Bedeckung ist in Einheiten von Monolagen auf HOPG angegeben.

Auf der Nanorohr-Probe sinkt der Haftkoeffizient bei 70 K nach dem Angebot von einem Äquivalent von 1 ML Xenon auf HOPG von Eins auf etwa 0,8 ab. Danach bleibt die Haftwahrscheinlichkeit lange Zeit konstant. Lediglich bei Temperaturen oberhalb 100 K ist im Bereich bis zu 10 ML-Äquivalenten eine deutliche Sättigung erkennbar. Die Adsorptionskapazität wie auch die Haftwahrscheinlichkeiten lassen sich verstehen, wenn man die Diffusion von Xenon auf den Nanorohr-Proben berücksichtigt. Die Nanorohr-Bündel bilden eine poröse Struktur, deren effektive Oberfläche wesentlich größer ist als eine glatte HOPG-Oberfläche. Treffen die Xe-Atome aus der Gasphase auf besetzte Adsorptionsplätze, können sie auch in das Innere der Probe vordringen und dort adsorbieren. Bei höheren Temperaturen ($T > 100$ K) können die Xe-Atome nur auf effektiv

höher koordinierten Bindungsplätzen haften und der Haftkoeffizient sinkt schneller ab.

In den TD-Experimenten gibt es weitere Hinweise auf Diffusion in die Nanorohr-Proben und entlang den Bündeln, d.h. darauf, dass die TD-Spektren nicht ausschließlich durch die Desorptionskinetik, sondern auch durch die Diffusionskinetik bestimmt sind. Dazu zählen neben der erwähnten Breite der TD-Spektren von der Nanorohr-Probe auch Experimente, bei denen nur ein Teil des Adsorbatfilms desorbiert wird und die verbleibenden Atome/Moleküle in einem zweiten TD-Spektrum detektiert werden [Ul02].

9.2 Zusammenfassung und Ausblick

Die Adsorptionskinetik und Desorptionskinetik von Inertgasen (Xe, CH₄, SF₆) auf HOPG und Kohlenstoff-Nanoröhren wurden mit Haftkoeffizienten-Messungen und Thermischer-Desorptions-Spektroskopie untersucht. Methodisch stellen die Arbeiten einen Beitrag zur Erweiterung des TDS-Anwendungsbereichs von Einkristallobersflächen auf poröse Nanostrukturen dar.

Während in den TD-Spektren von HOPG die einzelnen Adsorbatlagen aufgelöst werden können, enthalten die TD-Spektren von der Nanorohr-Probe nur einen breiten Desorptionspeak, der im Vergleich zu HOPG und zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Die Bindungsenergie der ersten Monolage Xe auf HOPG beträgt $(21,9 \pm 0,2)$ kJ/mol. Auf den Nanoröhren ist die häufigste Bindungsenergie $(25,9 \pm 1)$ kJ/mol. Im Vergleich der Adsorbate untereinander steigt die Bindungsenergie auf beiden Proben mit dem Van der Waals-Radius der Adsorbate an. Mit Hilfe einer Molekularmechanik-Rechnung auf der Basis der Van der Waals-Bindung zwischen Adsorbat und Substrat konnte der Unterschied zwischen den Bindungsenergien auf HOPG und Nanoröhren als Koordinationseffekt gedeutet werden. Aus der weitgehenden Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung kann man schließen, dass die Inertgase auf beiden Proben physisorbieren. Aus der Analyse für die unterschiedlichen Bindungsplätze folgt, dass die Gase bei niedrigen Bedeckungen auf der Nanorohr-Probe vornehmlich in sog. „Graben-Plätzen“ zwischen zwei Röhren an der Oberfläche eines Bündels adsorbieren. Der breite Desorptionspeak von der Nanorohr-Probe ist nicht nur durch die unterschiedlichen Bindungsplätze auf den Bündeln zu erklären. Inhomogenitäten, unterschiedliche Röhrentypen und die Diffusion aus der porösen Probe könnten die Desorptionskinetik ebenso bestimmen.

In weiterführenden Untersuchungen wurde die Diffusion entlang den Nanorohr-Bündeln mit einbezogen, indem ein gekoppeltes Diffusions- und Desorptions-Modell auf der Basis der Diffusions- und Polanyi-Wigner-Gleichung erstellt wurde [Ul02]. Als nächste Schritte zur „Nano-Nase“ könnte die Leitfähigkeitsänderung bei Adsorption/Desorption auf einer dünnen Nanorohr-Probe untersucht werden. Durch kovalente Funktionalisierung [Won98, Hir02] könnte eine hohe Spezifität auf einzelne Adsorbate erreicht werden.

