

Anwendung der Chemischen Kraftmikroskopie zur
Untersuchung der molekularen Adhäsion organischer
Moleküle an α -Al₂O₃(0001)-Grenzflächen in wässrigen
Elektrolyten

An der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereichte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Veselina Ifeacho

1. Prüfer:	Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier
2. Prüfer:	Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke
3. Prüfer:	Priv.-Doz. Dr. Hans Egold
Tag der mündlichen Prüfung	11.05.2010

Schriftenreihe Institut für Polymere Materialien und Prozesse

Band 1/2010

Veselina Ifeacho

**Anwendung der Chemischen Kraftmikroskopie
zur Untersuchung der molekularen Adhäsion
organischer Moleküle an α -Al₂O₃(0001)-Grenzflächen
in wässrigen Elektrolyten**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag
Aachen 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2010

Copyright Shaker Verlag 2010

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9504-2

ISSN 2191-2025

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

In Gedenken an meinen Vater

Atanas Popov

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier durchgeführt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier für die freundliche Unterstützung, die interessante Aufgabenstellung sowie seine stetige Diskussionsbereitschaft in wissenschaftlichen Fragestellungen und die vielen wertvollen Hinweise aus seinem reichen Erfahrungsschatz.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft. Ich danke sehr herzlich Herrn Sergiy Borodin für die Durchführung der LEED-Messungen, Herrn Dr. Miroslaw Giza, Herrn Dr. Markus Valtiner und Herrn Dr. Ralf Posner für die Unterstützung bei der Durchführung der ToF-SIMS und der XPS-Messungen und Frau Else Marie Müller-Lorenz für die Durchführung einiger rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Frau Dr. Nicole Fink bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft und die Einweisung in die AFM-, REM- und XPS-Geräte. An dieser Stelle möchte ich Dr. Peter Thissen, Rene Vlasak, Dr. Ingo Klüppel, Galina Giza, Dr. Haybat Itani, Petra Ebbinghaus, Dr. Juan Zuo, Dr. Xuemei Wang, Dr. Guoguang Sun, Dr. Tobias Titz, Özlem Özcan, Dr. Monika Santa, Berkem Özkaya, Dr. Patrick Keil, Dr. Sonnur Isik-Uppenkamp, Dr. Dimitar Borissov und Eberhard Heinen für die freundliche Zusammenarbeit und die zahlreichen konstruktiven Diskussionen auf verschiedenen Fachgebieten danken.

Herrn Dr. Ulrich Biedermann und Herrn Dr. Boris Hüning danke ich ganz herzlich für die Korrekturlesung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meinem Ehemann Dr.-Ing. Pascal Ifeacho, meiner Familie und meinem Freundeskreis, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Kurzfassung

Im Bereich der Adhäsionsforschung zeichnet sich die Nahfeld-Rastersonden-Technik als eine hervorragende Methode zur Bestimmung molekularer Haftungskräfte aus. Das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, AFM) ermöglicht nicht nur Topographieabbildungen mit einer sehr hohen Empfindlichkeit und Auflösung sondern auch die Messung intermolekularer Kräfte. In den letzten Jahren findet zudem die chemische Kraftmikroskopie (engl. Chemical Force Microscopy, CFM) eine rasant zunehmende Anwendung. Sie basiert auf der selektiven chemischen Modifikation der AFM-Cantilever- und/oder der Substratoberflächen durch Adsorption monomolekularer Schichten mit verschiedenen funktionellen Gruppen. Dies ermöglicht die Untersuchung der physikalischen oder chemischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen im Nanometerbereich. Die zielgerichtete Entwicklung neuer Werkstoffe und Werkstoffverbunde benötigt als Basis eine grundlagenorientierte Erforschung der Haftung und der Eigenschaften von atomar definierten Substratoberflächen wie beispielsweise einkristallinen Metall- bzw. Metalloxydoberflächen.

In der vorliegenden Arbeit konnten die unterschiedlichen Kräfte (Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische oder van-der-Waals-Wechselwirkungen) zwischen chemisch modifizierten AFM-Spitzen ($-PO(OH)_2$, $-CO_2H$, $-Si(OR)_2OH$ und $-NH_2$) und $\alpha-Al_2O_3(0001)$ -Einkristall- bzw. Au(111)-Substrate im pH-Bereich zwischen 5.5 und 9.5 mittels *in-situ* chemisch kraftmikroskopischen Untersuchungen ermittelt werden. Durch kontinuierliche pH-Änderung der wässrigen Umgebung ändert sich auf Grund der unterschiedlichen Säure-Base-Eigenschaften der modifizierten AFM-Spitzen und des PZC der Substratoberflächen die Oberflächenchemie, so dass unterschiedliche Kräfte gemessen werden konnten. Während auf einkristallinen Oxidoberflächen die elektrostatischen Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen die Gesamtheadhäsionskraft dominierten, waren auf Goldoberflächen die van-der-Waals-Kräfte im gesamten pH-Bereich von entscheidender Bedeutung.

Zur chemischen Charakterisierung der erzeugten monomolekularen Schichten kamen unterschiedliche oberflächenanalytische Methoden, wie FT-IRRAS, ToF-SIMS und XPS zum Einsatz. Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens der monomolekularen Schichten wurden Kontaktwinkelmessungen herangezogen.

Inhaltsverzeichnis

1	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	1
1.1	MOTIVATION	1
1.2	ZIELSETZUNG	3
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT	5
2.1	MOLEKULARE HAFTUNG AUF ALUMINIUMOXID OBERFLÄCHEN	5
2.2	STRUKTUR UND STABILITÄT VON ALPHA- $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -EINKRISTALLOBERFLÄCHEN	6
2.3	TECHNIKEN ZUR HERSTELLUNG DÜNNER FILME	8
2.3.1	<i>Monomolekulare Schichten</i>	9
2.3.1.1	Kinetik der SAM-Bildung.....	11
2.3.1.2	Oberflächenanalytische Charakterisierung der monomolekularen Schichten	12
2.3.2	<i>Selbstorganisation auf Edelmetallen</i>	13
2.3.3	<i>Selbstorganisation auf Oxidoberflächen</i>	14
2.4	KRAFTMIKROSKOPIE	16
2.4.1	<i>Messprinzip des Rasterkraftmikroskops</i>	17
2.4.1.1	Bestimmung der Kraftkonstante und der Resonanzfrequenz des Cantilevers	20
2.4.1.2	Betriebsarten	22
2.4.2	<i>Kraft-Abstands-Mikroskopie-Messungen</i>	23
2.4.3	<i>Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe</i>	29
2.4.3.1	Langreichweitige Kräfte	29
2.4.3.2	Kurzreichweitige Kräfte.....	33
2.4.4	<i>Chemische Kraftmikroskopie (CFM)</i>	34
2.4.4.1	Anwendung der chemischen Kraftmikroskopie für Adhäsionsmessungen	35
2.4.4.2	Kraftmikroskopischen Messungen in Elektrolyten und Ausbildung von elektrischen Doppelschichten	37
2.4.4.3	Anwendung der chemischen Kraftmikroskopie für potentialabhängige Messungen.....	39
2.4.4.4	Poisson-Statistik.....	40
2.5	GRUNDLAGEN DER EINGESETZTEN OBERFLÄCHENANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGSMETHODEN	43
2.5.1	<i>IR-Spektroskopie</i>	43
2.5.2	<i>Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)</i>	44
2.5.3	<i>Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)</i>	46
2.5.4	<i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	48
2.5.5	<i>Low Energy Electron Diffraction (LEED)</i>	50
2.5.6	<i>Kontaktwinkelmessungen</i>	51
3	EXPERIMENTELLER TEIL	53
3.1	SUBSTRATE UND AFM-CANTILEVER.....	53

3.2	ORGANISCHE MONOMERE UND CANTILEVERPRÄPARATION	57
3.3	VERWENDETE CHEMIKALIEN.....	59
3.4	DATEN DER EINGESETZTEN ANALYSEVERFAHREN.....	60
4	ERGEBNISSE	67
4.1	OBERFLÄCHENANALYTISCHE ÜNTERSUCHUNGEN DER MONOMOLEKULAREN SCHICHTEN	67
4.1.1	<i>Chemische Modifikation durch Adsorption von [12-(12-Phosphonododecyl)disulfanyl]dodecyl]phosphonsäure (12-(12-PDD)PA).....</i>	<i>67</i>
4.1.1.1	KBr-Spektrum.....	68
4.1.1.2	Oberflächenspektrum	70
4.1.1.3	XP-Spektren	71
4.1.1.4	ToF-SIMS	75
4.1.2	<i>Chemische Modifikation durch Adsorption von 11-Mercaptoundecansäure (11-MUA)..</i>	<i>76</i>
4.1.2.1	KBr-Spektrum.....	76
4.1.2.2	Oberflächenspektrum	78
4.1.2.3	XP-Spektren	79
4.1.2.4	ToF-SIMS	81
4.1.3	<i>Chemische Modifikation durch Adsorption von (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (3-MPT)</i>	<i>82</i>
4.1.3.1	KBr-Spektrum	82
4.1.3.2	Oberflächenspektren.....	84
4.1.3.3	XP-Spektren	87
4.1.3.4	ToF-SIMS	90
4.1.4	<i>Chemische Modifikation durch Adsorption von 4-Aminothiophenol (4-ATP)</i>	<i>93</i>
4.1.4.1	KBr-Spektrum	93
4.1.4.2	Oberflächenspektrum	96
4.1.4.3	XP-Spektren	97
4.1.4.4	ToF-SIMS	99
4.1.5	<i>Diskussion</i>	<i>102</i>
4.2	KONTAKTWINKELMESSUNGEN DER MONOMOLEKULAREN SCHICHTEN	104
4.3	KRAFT-ABSTANDS-MIKROSKOPIE MESSUNGEN UNTER PH-KONTROLLE	107
4.3.1	<i>Kraftmikroskopische Untersuchungen am α-Al₂O₃(0001)-Einkristall</i>	<i>107</i>
4.3.1.1	Versuchsbedingungen	107
4.3.1.2	Chemische Krafttitration mit 12-MDPA funktionalisierter AFM-Messsonden auf α -Al ₂ O ₃ (0001)-Einkristalloberflächen	111
4.3.1.3	Chemische Krafttitration mit 11-MUA funktionalisierter AFM-Messsonden auf α -Al ₂ O ₃ (0001)-Einkristalloberflächen	114
4.3.1.4	Chemische Krafttitration mit Silanol funktionalisierter AFM-Messsonden auf α -Al ₂ O ₃ (0001)-Einkristalloberflächen.....	118
4.3.1.5	Chemische Krafttitration mit 4-ATP funktionalisierter AFM-Messsonde auf α -Al ₂ O ₃ (0001)-Einkristalloberflächen.....	120
4.3.1.6	Diskussion	123
4.3.1.7	Stabilität der monomolekularen Schichten in wässriger Umgebung unter den Messbedingungen.....	124

4.3.2	<i>Vergleichsmessungen</i>	133
4.3.2.1	Vergleichsmessungen auf ultra-glaten Au(111)-Oberflächen	133
4.3.2.2	Kraftmikroskopische Untersuchungen einer Au AFM-Messsonde auf α -Al ₂ O ₃ (0001)- Einkristalloberflächen	141
4.3.2.3	Diskussion.....	143
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	147
6	LITERATURVERZEICHNIS	153

Nomenklatur der verwendeten Symbole

Symbol	Bezeichnung	SI-Einheit
$[A]$	Konzentration	mM
\AA	Ångstrom	100 pm
E_{kin}	kinetische Energie	$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
F_{adh}	Adhäsionskraft	nN
H	Stunde	$1 \text{ h} = 3.600 \text{ s}$
$H\nu$	Photonenergie	eV
k_c	Kraftkonstante	$\frac{N}{m}$
L	Liter	$1 \text{ l} = 10^3 \text{ ml}$
M	Meter	$1 \text{ m} = 10^6 \text{ }\mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} = 10^{12} \text{ pm}$
M	Molarität	$\frac{mol}{l}$
P	Druck	$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa} = 100 \frac{N}{m^2}$

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	SI-Einheit
θ	Kontaktwinkel	°
ν_0	Resonanzfrequenz	Hz

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Wert
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Symbol	Bezeichnung	Wert
k_B	Boltzmann-Konstante	$1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
m_e	Ruhemasse des Elektrons	$9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	$8.85 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <u>A</u> tom <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aluminiumnitrat Nonahydrat
Atom-%	Atomprozent
4-ATP	4-Aminothiophenol, HS-C ₆ H ₄ -NH ₂
BE	Bindungsenergie
CFM	Chemische Kraftmikroskopie (engl. <u>C</u> hemical <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy)
Epi	Epitaxie (geordnetes Kristallwachstum, bei der die kristallographische Orientierung des wachsenden Kristalls derjenigen eines anderen Kristalls entspricht, auf dem der wachsende Kristall aufwächst)
FE-REM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (engl. <u>F</u> ield <u>E</u> mission <u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope, FE-SEM)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (engl. <u>F</u> ourier <u>T</u> ransform <u>I</u> nfrared Spectroscopy)
FR	Fermi-Resonanz
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <u>F</u> ull <u>W</u> idth at <u>H</u> alf <u>M</u> aximum)
Gew.-%	Gewichtsprozent
Glimmer	engl. mica (Muskovit, $\text{KA}_2(\text{OH},\text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$)

Abkürzung	Bezeichnung
HClO ₄	Perchlorsäure
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
IR-Spektroskopie	Infrarot-Spektroskopie (engl. <u>I</u> nfrared- <u>S</u> pectroscopy)
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. <u>I</u> nfrared <u>R</u> eflection <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectroscopy)
LEED	Low Energy Electron Diffraction
NaClO ₄	Natriumperchlorat
NH ₃	Ammoniak
NaOH	Natriumhydroxid
12-MDPA	12-Mercaptododecylphosphonsäure, HS-(CH ₂) ₁₂ -PO(OH) ₂
3-MPT	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan, HS-(CH ₂) ₃ -Si(OCH ₃) ₃
11-MUA	11-Mercaptoundecansäure, HS-(CH ₂) ₁₀ -CO ₂ H
12-(12-PDD)PA	[12-(12-Phosphonododecylsulfanyl)dodecyl]phosphonsäure, (HO) ₂ OP-(CH ₂) ₁₂ -S-S-(CH ₂) ₁₂ -PO(OH) ₂
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (engl. <u>P</u> hysical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition)
PZC	Nullladungspunkt (engl. <u>P</u> oint of <u>Z</u> ero <u>C</u> harge)
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop (engl. <u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope, SEM)
RMS-Rauigkeit	Standardabweichung der Rauigkeitswerte von einem Mittelwert (engl. <u>R</u> oot <u>M</u> ean <u>S</u> quare Roughness)
SAM	monomolekulare Schicht (engl. <u>S</u> elf- <u>A</u> ssembled- <u>M</u> onolayer)
SA-Filme	Self-Assembly-Filme
SA-Technik	Self-Assembly-Technik

Abkürzung	Bezeichnung
SNOM	Optisches Rasternahfeldmikroskop (engl. <u>S</u> canning <u>N</u> ear-Field <u>O</u> ptical <u>M</u> icroscope)
SPM	Rastersondenmikroskopie (engl. <u>S</u> canning <u>P</u> robe <u>M</u> icroscopy, SPM)
STM	Rastertunnelmikroskop (engl. <u>S</u> canning <u>T</u> unnelling <u>M</u> icroscope)
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. <u>T</u> ime <u>o</u> f <u>F</u> light- <u>S</u> econdary <u>I</u> on <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry)
UHV	Ultrahochvakuum (engl. <u>U</u> ltra <u>H</u> igh <u>V</u> acuum)
WW	Wechselwirkung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <u>X</u> -ray <u>P</u> hoto-electron <u>S</u> pectroscopy)