

**„Grenzflächenchemie von ternären Metallnitridbeschichtungen im  
Kontakt mit polymeren Schmelzen und wässrigen Elektrolyten in  
der Polymerisationstechnik“**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors

der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

vorgelegt von

**Sabrina Kollmann geb. Schwiderek**

Geboren in Paderborn



Datum der mündlichen Prüfung: 17.05.2023

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing Guido Grundmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Tiemann

Hiermit bestätige ich, Sabrina Kollmann, dass die vorliegende Arbeit „Grenzflächenchemie von ternären Metallnitridbeschichtungen im Kontakt mit polymeren Schmelzen und wässrigen Elektrolyten in der Polymerisationstechnik“ von mir persönlich angefertigt worden ist und dass alle Hilfsmittel und Literaturquellen angegeben sind.

Sabrina Kollmann



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Guido Grundmeier bedanken, der mir die Möglichkeit geboten hat in dem Arbeitskreis „Technische und Makromolekulare Chemie“ zu promovieren. Die wissenschaftlichen und interessanten Diskussionen haben mir im Rahmen dieser Arbeit sehr geholfen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Tiemann für die Übernahme des Zweitreferendums bedanken.

Ein weiterer Dank geht an Frau Dr. Teresa de los Arcos und Herr Dr. Alejandro González Orive für die Unterstützung bei den unterschiedlichen Messungen und den Diskussionen über die Ergebnisse.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Arbeitskolleginnen und Arbeitskollegen für die freundliche Atmosphäre und gute Zusammenarbeit, sowie über die wissenschaftlichen Diskussionen bedanken. Besonders möchte ich Frau Chantal Theile-Rasche, Frau Rabea Schreckenbergh und Frau Giesela Jünemann-Held für die Unterstützung im Labor danken.

Zudem Danke ich meinen Kooperationspartnern, Frau Lena Patterer, Herrn Soheil Karimi Aghda und Herrn Marco Carlet.

Zum Schluss möchte ich mich besonders bei meiner Familie bedanken, die mich die ganzen Jahre unterstützt hat. Meinem Mann danke ich vom ganzen Herzen dafür, dass er mich während der Studienzeit und Promotionszeit immer unterstützt hat und für mich da gewesen ist.

## Zusammenfassung

Die Verwendung von Metallnitrid Hartstoffschichten in der Polymerverarbeitung wie zum Beispiel im Spritzgussverfahren führt zu einer Verbesserung des Herstellungsprozesses, da durch die Verwendung der Hartstoffschichten der Verschleiß reduziert wird. Neben der Verwendung bei der Verarbeitung von Polymerschmelzen sind diese Schichten auch bei wässrigen Polymerisationen von Interesse, um in diesem Bereich ebenfalls den Verschleiß durch Belagsbildung und Korrosion zu minimieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Wechselwirkungen zwischen Polymerschmelzen beziehungsweise wässrigen Polymerlösungen und Metallnitrid Hartstoffschichten in Bezug auf Belagsbildung und Grenzflächenschädigungen zu charakterisieren. Dabei werden durch den Abscheidungsprozess oder nachgeschaltete Prozesse die chemische Zusammensetzung variiert, um den Einfluss der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche auf die Belagsbildung und Grenzflächenkorrosion zu bestimmen. Die Ergebnisse sollen es ermöglichen, eine für den jeweiligen Verarbeitungsprozess optimierte Beschichtung zu entwickeln.

Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und TiAlN im wässrigen Medium und der daraus resultierende Einfluss auf die Belagsbildung wurde unter anderem mit der abgeschwächten Totalreflektion Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass es zwischen Polyacrylsäure und TiAlN zu kovalenten Bidentat-Chelat Bindungen kommt. Dabei ist der Adsorptionsprozess bzw. der Desorptionsprozess nach wenigen Minuten abgeschlossen. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Ausbildung der Bindungen zwischen Polymer und Oberfläche nicht vollständig reversibel sind. Außerdem wurde mittels Einzelmolekülspektroskopie und dynamischer Kraftspektroskopie die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Polyacrylsäure und TiAlN, welches durch elektrochemische Oxidation nachbehandelt worden ist, nachgewiesen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Desorptionskraft vom pH-Wert der wässrigen Lösung abhängt. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Hartstoffschicht durch nachgeschaltete Prozesse auf die Interaktion von Polymer und Hartstoffschicht wurde durch kolloidale Kraftspektroskopie untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Adhäsion von Polymeren von der Hydrophilie der Oberfläche abhängig ist. Durch den nachgeschalteten Prozess wurde ein

höherer Sauerstoffanteil in der oberflächennahen Randzone generiert, was zu einer signifikanten Reduktion der Adhäsionsarbeit führt.

Der Einfluss von Degradationsprodukten auf das korrosive Verhalten auf TiAlON Hartstoffschichten mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen wurde durch elektrochemische Impedanzspektroskopie und Lineare Sweep Voltammetrie untersucht. Der erhöhte Sauerstoffanteil in den Schichten führt zu einer Verbesserung der Korrosionsresistenz. Zusätzlich führen Degradationsprodukte des Polycarbonates zu Inhibierung der Korrosion. Außerdem konnte durch die Kombination von Elektrochemie und Dehnungsexperimenten der Einfluss der Passivschicht auf die elektrochemischen Eigenschaften von TiAlN und TiN/AlN Laminaten ermittelt werden.

Insgesamt konnte in der Arbeit festgestellt werden, dass ein erhöhter Sauerstoffanteil, der beim Herstellungsprozess oder durch nachgeschaltete Prozesse wie elektrochemische Oxidation erreicht wird, zu einer Reduzierung der Belagsbildung und korrosiven Angriffen führt.



## Zusammenfassung (englisch)

The use of metal nitride hard coatings in the polymer processing like injection moulding leads to an improvement of the production. The hard coatings lead to a reduction of the wear. Additionally, to the polymer melt processing, the coatings are of interest for aqueous polymerizations. In this section the wear based on polymer fouling and corrosion also has a major influence on the production.

In this thesis the interaction between polymer melts respectively aqueous polymer solution and metal nitride hard coatings are characterized in relation to polymer fouling and interfacial damage. Thereby, the influence of the deposition process of the hard coating and after treated processes on the chemical surface composition and electronic properties of the interface is analysed. The results should enable to optimize the coating for the different applications.

The interaction between polymer and TiAlN in an aqueous solution and the influence on the polymer fouling is characterized by attenuated total reflection Fourier-transformed infrared spectroscopy. The results show that the poly(acrylic acid) bind to the TiAlN covalently with a bidentate chelate bond. The adsorption and desorption is finished within a few minutes. Furthermore, the results indicate that the desorption is not completely reversible. With additional single molecule force spectroscopy and dynamic force spectroscopy the formation of covalent bonding between poly(acrylic acid) and post treated TiAlN by electrochemical oxidation is proven. Moreover, the results indicate that the desorption force is influenced by the pH-value. The influence of the chemical surface composition of the hard coating was studied with colloidal force spectroscopy. The surface compositions of the hard coating and the used polystyrene were modified with after treated oxidation processes. It is established that the adhesion of the polystyrene is influenced by the hydrophily of the surfaces. An increasing of the oxygen content in the interface leads to a strong decrease in the work of adhesion.

The influence of degradation products on the corrosive behaviour of TiAlON hard coatings with different oxygen concentrations was studied with electrochemical impedance spectroscopy and linear sweep voltammetry. A higher oxygen content in the surface provides a better corrosion resistance. Additionally, it could have been demonstrated that the degradation products of polycarbonate inhibit the corrosion attack. The influence of the

passive layer of the hard coating on the electrochemical behaviour was analysed with a combination of electrochemistry and tensile experiments.

The results from this thesis indicate that an increased oxygen content in the coating leads to a reduction of the polymer fouling and corrosion in the processing of polymers.



## Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	v
Zusammenfassung .....	vi
Zusammenfassung (englisch).....	viii
Inhaltsverzeichnis.....	xi
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Motivation und wissenschaftliche Herangehensweise .....</b>	<b>1</b>
<b>3. Stand der Literatur .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Hartstoffschichten aus Metallnitriden .....</b>	<b>5</b>
3.1.1 Schichtherstellung mittels gepulstem Hochleistung Magnetron Sputtern .....	6
3.1.2 Oxidationsmechanismen von Hartstoffschichten .....	9
3.1.3 Anwendungen von Metallnitridbeschichtungen in korrosiven Umgebungen.....	11
<b>3.2 Halbleitereigenschaften von Metalloxiden, -nitriden und -oxynitriden .....</b>	<b>13</b>
3.2.1 Physikochemische Grundlagen .....	13
3.2.2 Experimentelle Analyse der Halbleitereigenschaften .....	14
<b>3.3 Adhäsionsmechanismen auf Metalloxiden, -nitriden und oxynitriden .....</b>	<b>17</b>
<b>3.4 Mechanismen der polymeren Adsorption und der polymeren Belagsbildung .....</b>	<b>18</b>
3.4.1 Polymere Schmelzen .....	18
3.4.2 Wässrige Polymerisation .....	19
<b>4. Theoretische Grundlagen analytischer Methoden .....</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie .....</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Elektrochemische Analytik.....</b>	<b>24</b>
4.2.1 Linear Sweep Voltammetrie.....	24
4.2.2 Zykelvoltammetrie .....	26
4.2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	28
<b>4.3 Kontaktwinkelmessungen .....</b>	<b>30</b>

4.3.1 statische und dynamische Kontaktwinkel .....	30
4.3.2 Oberflächenenergien .....	30
4.3.3 „Captive bubble“ Methode .....	32
<b>4.4 Methoden der Rasterkraftmikroskopie .....</b>	<b>32</b>
4.4.1 Einzelmolekülkraftspektroskopie .....	32
4.4.2 Kolloidale Kraftspektroskopie .....	36
<b>4.5 Rasterelektronenmikroskopie .....</b>	<b>37</b>
<b>4.6 Fourier-Transform-Infrarotspektrometer in Reflexion .....</b>	<b>39</b>
4.6.1 FTIR-Polarisation Modulation Infrarot Reflexion Absorptionsspektroskopie .....	39
4.6.2 Abgeschwächte Totalreflektion .....	41
<b>5. Experimentelles .....</b>	<b>43</b>
<b>5.1 Materialien und Chemikalien .....</b>	<b>43</b>
<b>5.2 Herstellung von Hartstoffschichten .....</b>	<b>43</b>
5.2.1 Gepulstes Hochleistung Magnetron Abscheidung .....	43
5.2.2 Kombierter dcMS/HPPMS Abscheidungsprozess .....	44
5.2.3 HF-Magnetronabscheidung .....	47
<b>5.3 Elektrochemische Analytik .....</b>	<b>47</b>
5.3.1 Zyklovoltammetrie .....	47
5.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	47
5.3.3 Linear Sweep Voltammetrie .....	48
<b>5.4 Methoden der Rasterkraftmikroskopie .....</b>	<b>48</b>
5.4.1 Einzelmolekülkraftspektroskopie .....	48
5.4.2 Kolloidale Kraftspektroskopie .....	50
<b>5.5 Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie .....</b>	<b>50</b>
5.5.1 Polarisation Modulation Infrarot Reflexion Absorptionsspektroskopie .....	50
5.5.2 abgeschwächte Totalreflektion Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie .....	51

<b>5.6 Kontaktwinkelmessungen .....</b>	<b>52</b>
<b>5.7 Feldemission Rasterelektronenmikroskopie .....</b>	<b>52</b>
<b>5.8 Plasmaoxidation .....</b>	<b>53</b>
<b>5.9 Spannungs-Dehnungs-Untersuchungen .....</b>	<b>53</b>
<b>6. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>55</b>
<b>6.1 Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von Polyacrylsäure auf TiAlN .....</b>	<b>55</b>
6.1.1 Abgeschwächte Totalreflektion Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR).....	55
6.1.2 Elektrochemische ATR FTIR Spektroskopie .....	61
6.1.3 Elektrochemische Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten .....	63
6.1.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie von TiAlN .....	65
6.1.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie von elektrochemisch oxidiertem TiAlN .....	69
6.1.6 Schlussfolgerungen .....	71
<b>6.2 Charakterisierung der Desorptionskraft von Polyacrylsäure an der Grenzschicht zwischen einem Elektrolyten und elektrochemisch oxidiertem TiAlN mittels Einzelmolekülkraftspektroskopie.....</b>	<b>72</b>
6.2.1 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie.....	72
6.2.2 Bestimmung des isoelektrischen Punkts.....	75
6.2.3 Cantilever Modifikation.....	77
6.2.4 Kraftspektroskopische Untersuchungen .....	79
6.2.5 Analyse der freien Energie der Desorption .....	84
6.2.6 Schlussfolgerungen .....	86
<b>6.3 Analyse der Polymer/Elektrolyt/Hartstoffschicht Grenzfläche mittels kolloidalen Kraftspektroskopie .....</b>	<b>88</b>
6.3.1 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie.....	88
6.3.2 Randwinkelmessung und Bestimmung der Oberflächenenergie .....	90

6.3.3 In-situ „Captive Bubble“ Messung während der elektrochemischen Oxidation ....	93
6.3.4 Kolloidale Kraftspektroskopie .....	94
6.3.5 Ermittlung der Adhäsionsarbeit .....	100
6.3.6 Schlussfolgerungen .....	102
<b>6.4 Dehnungsverhalten von TiN/AlN Multilagenschichten und TiAlN Schichten.....</b>	<b>103</b>
6.4.1 Rasterelektronenmikroskopie .....	104
6.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	106
6.4.3 Linear Sweep Voltammetrie.....	107
6.4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie während Defektbildung durch Dehnung .....	108
6.4.5 Schlussfolgerungen .....	111
<b>6.5 Modelluntersuchungen zur Wechselwirkung zwischen TiAlON Multilagen mit Degradationsprodukten des Polycarbonats .....</b>	<b>112</b>
6.5.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	113
6.5.2 Linear Sweep Voltammetrie.....	115
6.5.3 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie.....	116
6.5.4 Schlussfolgerungen .....	117
<b>7. Schlussfolgerungen.....</b>	<b>119</b>
<b>8. Ausblick.....</b>	<b>122</b>
<b>9. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>123</b>
<b>10. Anhang.....</b>	<b>139</b>
10.1 Abbildungsverzeichnis .....	139
10.2 Tabellenverzeichnis .....	144
10.3 Abkürzungsverzeichnis .....	145
10.4 Liste der Publikationen .....	147
10.5 Konferenzbeiträge .....	148

## 1. Einleitung

Die Verarbeitung von Polymeren mittels des Spritzgussverfahrens weist unterschiedliche Herausforderungen an das Werkzeug auf. Durch Wechselwirkung zwischen Polymer und Werkzeug kommt es unter anderem zur Adhäsion des Polymers an der Oberfläche, was zu einer Minderung der Qualität des Produktes führt. Zudem kommt es zum Verschleiß des Werkzeuges aufgrund von Abrieb, welcher durch Interaktionen zwischen dem geschmolzenen Polymer und der Werkzeugoberfläche auftritt und zu Korrosion, die durch Degradationsprodukte des Polymers oder korrosive Gase, welche während des Verarbeitungsprozesses entstehen, hervorgerufen wird.[1,2] Darüber hinaus ist die Geschwindigkeit bei der Produktion ein wichtiger Faktor, da diese Einfluss auf die Effizienz des Herstellungsprozesses hat.[3] Aus den zuvor genannten Gründen finden Beschichtungen, die mittels physikalischer Dampfabcheidung (*Physical Vapor Deposition*, PVD) und gepulsten Hochleistung Magnetron Sputtern (*High Power Pulsed Magnetron Sputtering*, HPPMS) abgeschieden werden, Anwendung in der Beschichtung von Werkzeugen, um den Verschleiß zu reduzieren.[1,2,4] Hartstoffschichten können unter anderem zu einer Verringerung der Verschleißrate um mehr als zwei Größenordnungen im Vergleich zu anderen Behandlungen der Oberfläche, wie das Härten des Stahls durch Wärmebehandlung oder das galvanische Abscheiden von Hartchrom führen. Dabei zeigen Hartstoffschichten wie TiAlN und TiN ein gutes Verschleißverhalten durch Erhöhung der Oberflächenhärte im Vergleich zu Edelstahl.[5] Die Verringerung der Verschleißrate durch TiAlN basiert darauf, dass sich bei hohen Temperaturen ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Film auf der Oberfläche bildet.[6] Zudem führen die Schichten zu einer Verringerung der Oxidation der Oberfläche und einen höheren Korrosionsschutz.[7] Die Abscheidung von TiN und TiAlN Schichten zeigt zusätzlich eine Verringerung der Korrosionsrate um drei Größenordnungen im Vergleich zu unbehandelten Stahloberflächen.[8,9] TiAlN Schichten besitzen einen besseren Schutz als TiN Schichten aufgrund des Aluminiumgehaltes in der Schicht.[5,10] Außerdem führen Hartstoffschichten wie CrAlN [11] sowie TiAlON oder CrAlON zu einer geringen Haftung der Polymerschmelze auf der Oberfläche, da die Schichten zu einer verringerten Adsorption führen.[1] Darüber hinaus zeigen diese Hartstoffschichten eine gute Oxidationsbeständigkeit, die ebenfalls vom Aluminiumgehalt in der Schicht beeinflusst wird.[12–14]



## 2. Motivation und wissenschaftliche Herangehensweise

Die Anwendung von Metallnitrid Schichten, die durch HPPMS hergestellt werden, finden aus den zuvor genannten Gründen ein besonderes Interesse in der Verarbeitung von Polymerschmelzen und bei wässrigen Polymerisationen. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Verschleiß durch Belagsbildung und die Korrosion näher betrachtet, sodass der Herstellungsprozess der Metallnitrid Beschichtungen optimiert werden und durch geeignete nachgeschaltete Prozesse der Verschleiß weiter reduziert werden kann.

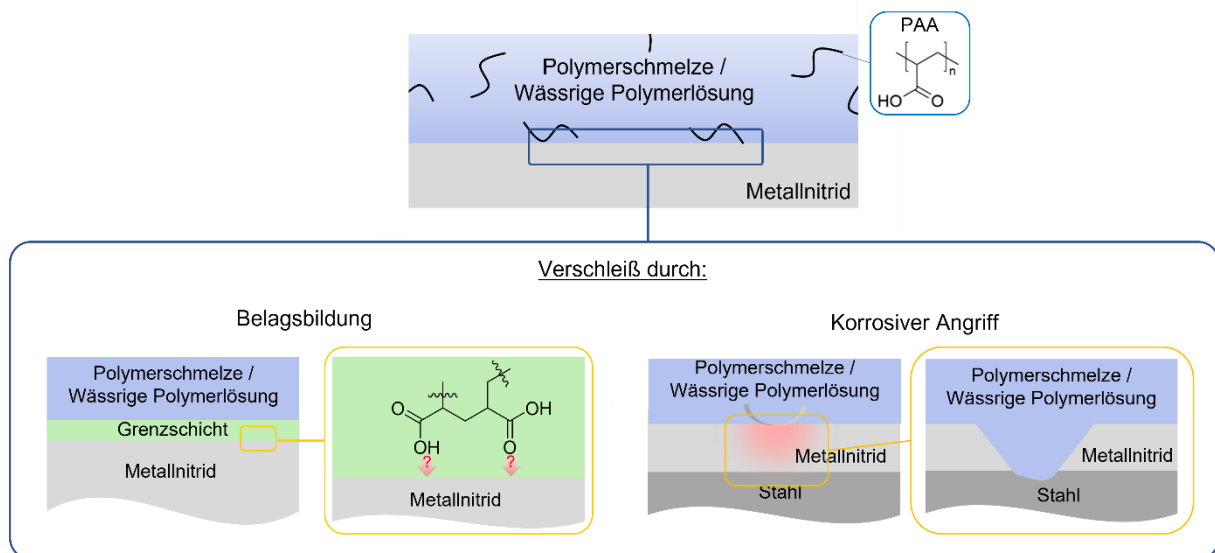


Abbildung 1: Verschleißarten von Metallnitrid Hartstoffschichten durch den Kontakt mit einer Polymerschmelze oder wässrigen Polymerlösung

Dabei muss zunächst untersucht werden, wie Polymere auf der Oberfläche adsorbieren und welchen Einfluss zum Beispiel die chemische Zusammensetzung der Hartstoffschicht auf die Wechselwirkung hat. Dafür wurden die Wechselwirkungen von Polyacrylsäure und Polystyrol mit TiAlN Hartstoffschichten charakterisiert. Zusätzlich wurde der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Randzone von TiAlN Hartstoffschichten durch gezielte nachgeschaltete Oxidationsprozesse untersucht. Der nachgeschaltete Prozess ermöglicht zudem die Wechselwirkung an der Grenzschicht mit einer definierten Oberflächenzusammensetzung zu charakterisieren. Dabei werden folgende Fragenstellungen bezüglich der Belagsbildung untersucht:

- Wie binden Polymere an TiAlN Hartstoffschichten?
- Wie ist die Kinetik des Adsorptionsprozesses beziehungsweise Desorptionsprozesses?

- Wie verändert sich die elektronische Struktur durch nachgeschaltete Prozesse (elektrochemische Oxidation)?
- Wie beeinflusst der pH-Wert in einem wässrigen Elektrolyten die Desorptionskraft zwischen Polyacrylsäure und Hartstoffschicht?
- Welchen Einfluss hat die chemische Zusammensetzung der Oberfläche auf die Adhäsionsarbeit?

In Bezug auf die Korrosion besteht ein besonderes Interesse darin, zu verstehen, welche Auswirkungen die Belagsbildung sowie Defekte in den Metallnitrid Schichten auf das elektrochemische Verhalten haben. In der Arbeit werden daher folgende Fragestellungen untersucht:

- Welchen Einfluss haben unterschiedliche Sauerstoffgehalte auf die Korrosionseigenschaften?
- Wie beeinflussen Degradationsprodukte von Polycarbonat die Korrosion an der Grenzschicht?
- Wie beeinflussen Defektbildungen die elektrochemischen Eigenschaften der Hartstoffschichten?

In bisherigen Studien wurden unter anderem die Wechselwirkungen zwischen Polymeren und ternären Hartstoffschichten im Vakuum untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Wechselwirkung zwischen TiAlN und Polycarbonat hauptsächlich auf dispersiven Wechselwirkungen beruht. Es bilden sich dabei große attraktive Wechselwirkungen aus, wodurch stabile Polymerbrücken gebildet werden. Durch die Oxidation des TiAlN kann die Bildung von Polymerbrücken gehemmt werden.[15] Im Einsatzgebiet von ternären Hartstoffschichten bei der Polymerverarbeitung ist es von Interesse, die Wechselwirkung zwischen Polymer und Hartstoffschicht unter ambienten Bedingungen unter anderem an der flüssig/fest Grenzfläche zu charakterisieren. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Wechselwirkung von Polyacrylsäure mit einer durch elektrochemische Behandlung oxidierte TiAlN Schicht mittels Einzelmolekülkraftspektroskopie untersucht.

Dies ermöglicht die Charakterisierung der Desorption von Polymeren von ternären Hartstoffschichten unter realen Bedingungen (Abbildung 2).

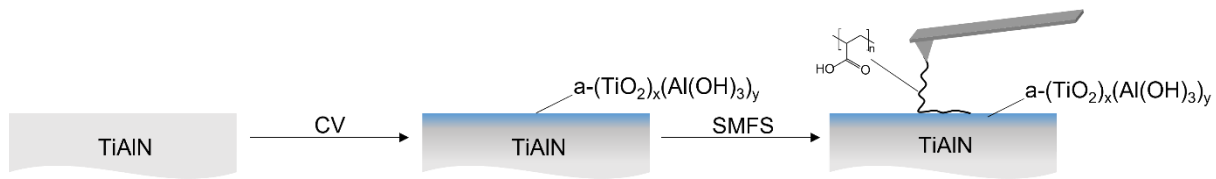


Abbildung 2: schematische Darstellung der Einzelmolekülspektroskopie Messung von Polyacrylsäure auf elektrochemisch oxidierten TiAlN [16]

Des Weiteren wurde in einer früheren Studie die Bindung von Polystyrol Partikeln mit einer ternären Metallnitrid Hartstoffschicht (VAIN) im UHV-AFM untersucht.[17] Dabei konnte zum einen gezeigt werden, dass die Wechselwirkung zwischen Polystyrol und VAIN in unterschiedlichen Oxidationszuständen durch van der Waals Wechselwirkungen bestimmt wird. Nach Oxidation des Polystyrol Partikels kommt es bei Kontakt mit den Hartstoffschichten zu einem signifikanten Anstieg der Säure-Base Wechselwirkungen.[17] In dieser Arbeit wird die Wechselwirkung zwischen Polystyrol und TiAlN Hartstoffschichten in unterschiedlichen Oxidationszuständen im wässrigen Medium charakterisiert. Dadurch sollen die bisherigen Untersuchungen auf die Polymerverarbeitung im wässrigen Medium transferiert werden. Zusätzlich werden die Untersuchungen mit Kontaktwinkelmessungen erweitert und die Adhäsionsarbeit ermittelt.

Außerdem wurde bisher der Einfluss von Degradationsprodukten des Polycarbonates auf die Grenzfläche zwischen Polymer und ternärer Hartstoffschicht (TiAlN) untersucht und die Ergebnisse mit einer Eisenoxidprobe verglichen.[18] Im Gegensatz zur Untersuchung auf der Eisenoxidprobe, bei der es zu einem katalytischen Abbau des Polycarbonates kommt, haben die Ergebnisse auf TiAlN gezeigt, dass es beim Kontakt mit der Polycarbonat Schmelze über einen Zeitraum von 20 Stunden zu keiner katalytischen Degradation des Polycarbonats kommt.[18] Neben den Eigenschaften zur Reduzierung der Degradation und Belagsbildung von ternären Hartstoffschichten werden diese auch zum Korrosionsschutz eingesetzt. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit der Einfluss von Prozessmedien auf die elektrochemischen Eigenschaften von den Hartstoffschichten untersucht. Dabei werden einerseits die elektronischen Eigenschaften von TiAlN Hartstoffschichten vor und nach der elektrochemischen Oxidation mittels Mott-Schottky charakterisiert. Zusätzlich wird die Korrosionsbeständigkeit von unterschiedlichen Schichtsystemen untersucht. Dafür wird zum einen der Einfluss von Defekten in den Hartstoffschichten untersucht, was durch

elektrochemische Impedanz Spektroskopie während der Defektbildung durch Dehnung realisiert wird (Abbildung 3). Zum anderen wird der Einfluss von Degradationsprodukten auf das elektrochemische Verhalten untersucht.

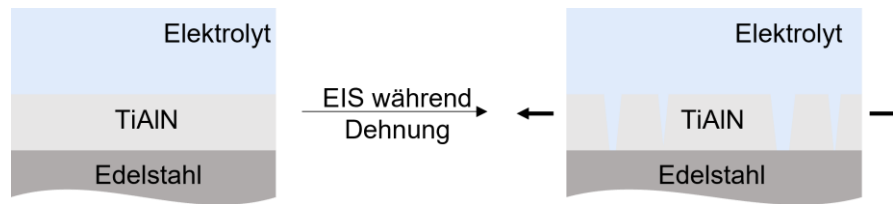


Abbildung 3: Schematische Darstellung der EIS-Messungen während der Defektbildung durch Dehnung

### 3. Stand der Literatur

#### 3.1 Hartstoffschichten aus Metallnitriden

Die Verwendung von Hartstoffschichten aus Metallnitriden wie TiAlN, die durch gepulstes Hochleistung Magnetron Sputtern (*High Power Pulsed Magnetron Sputtering*, HPPMS) hergestellt werden, führen als Beschichtung bei der Verarbeitung von Polymerschmelzen zu einer Verschleißreduzierung. Dabei zeigen die Hartstoffschichten, die durch den HPPMS Prozess hergestellt werden, im Vergleich zu anderen Methoden wie dem Gleichstrom Magnetron Sputtern (*direct current Magnetron Sputtering*, dcMS) Prozess bessere Eigenschaften in Bezug auf Verschleißresistenz.[19]

Die Mikrostruktur von mittels HPPMS hergestellten Schichten nimmt Einfluss auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Sie wird während der Abscheidung durch Diffusionsprozesse wie Oberflächendiffusion und Volumendiffusion beeinflusst. Dabei nehmen die Abscheidetemperatur und der Anteil von Additiven (z.B. Verunreinigungen) Einfluss auf den Prozess.[20] Die Mikrostruktur der Schichten kann in vier unterschiedliche Bereiche aufgeteilt werden. Diese sind in Abbildung 4 dargestellt.

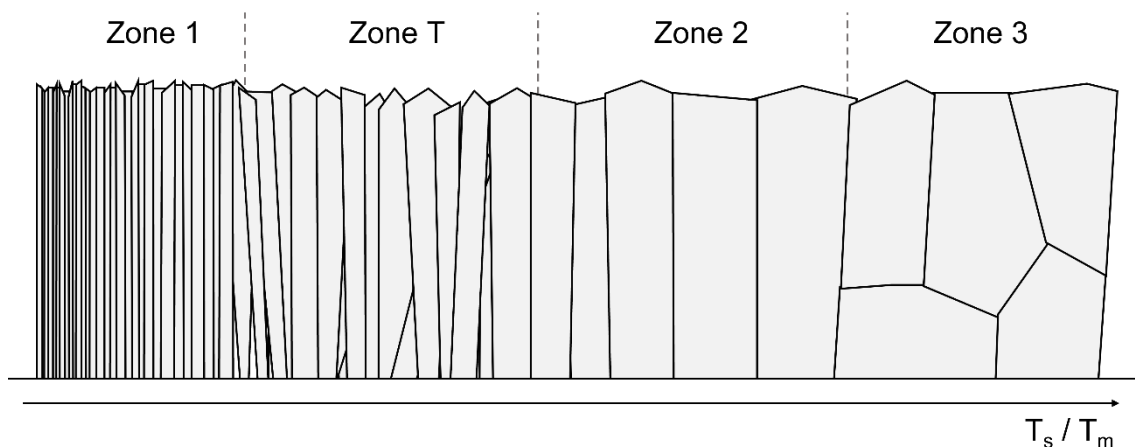


Abbildung 4: Strukturzonenmodell in Abhängigkeit der Temperatur während des Abscheidungsprozesses mittels HPPMS basierend auf der Literatur [21]

Die vier unterschiedlichen Zonen sind in Abhängigkeit der sogenannten „homogenen“ Temperatur dargestellt. Diese ergibt sich, wenn die Abscheidetemperatur  $T_s$  durch die Schmelztemperatur des zu beschichtenden Materials  $T_m$  dividiert wird.[20] Zone 1 befindet sich in einem „homogenen“ Temperaturbereich von 0 bis 0,2. Dabei besteht der Film aus Kristallen, die einen Durchmesser von 1 – 10 nm besitzen. Diese liegen in Bündeln vor, die

über die gesamte Schichtdicke eine homogene Struktur aufweisen. Es bilden sich dabei poröse Schichten mit einer signifikanten Defektdichte, da die Oberflächen- und Volumendiffusion in dem Fall vernachlässigbar ist.[21] Die Zone T liegt in einem „homogenen“ Temperaturbereich von 0,2 – 0,4.[21] In diesem Bereich kommt es zu einer Kornvergrößerung durch das Zusammenwachsen von kleineren adsorbierten Atominseln auf der Oberfläche. Dabei sind die Korngrenzen unbeweglich und es kommt zu einer breiten Korngrößenverteilung. Das Wachstum und die Größe der Kristalle werden durch die Orientierung und Größe der einzelnen Kristallite beeinflusst.[22] Die Oberflächendiffusion ist in dem Fall sehr groß, während die Korngrenzenwanderung sehr eingeschränkt ist.[21] In Zone 2 liegt die „homogene“ Temperatur über 0,4. Es kommt zur Ausbildung von homogenen Strukturen, bei denen die Korngrenzen nahezu senkrecht zur Oberfläche stehen.[21] Dabei wird eine homogene Filmstruktur erreicht, die eine flache Oberfläche bildet.[22] Im Bereich der dritten Zone kommt es zur Bildung von sphärischen, dreidimensionalen Kristallen, bei denen das Kristallwachstum blockiert wurde. Diese Struktur entsteht entweder in einem sehr hohen Temperaturbereich oder wenn Inhibitoren bei dem Beschichtungsprozess vorhanden sind. In diesem Fall entsteht diese Struktur auch unabhängig von der Temperatur.[21]

### ***3.1.1 Schichtherstellung mittels gepulstem Hochleistung Magnetron Sputtern***

Das gepulste Hochleistung Magnetron Sputtern (*High Power Pulsed Magnetron Sputtering*, HPPMS oder *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, HiPIMS) ist eine ionisierte physikalische Gasphasenabscheidungstechnik, welche es ermöglicht Filme herzustellen, die verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu im dcMS Prozess hergestellten Schichten aufweisen.[19] Dabei werden glatte und dichte Schichten erzeugt.[20] Der Abscheideprozess mittels HPPMS ermöglicht es zudem, Proben mit komplexer Geometrie homogen zu beschichten.[23]

In Abbildung 5 schematisch ist ein planarer Magnetron Sputter Aufbau dargestellt. Die Kathode, welche als Target dient, und die Anode sind parallel zueinander angeordnet. [24]

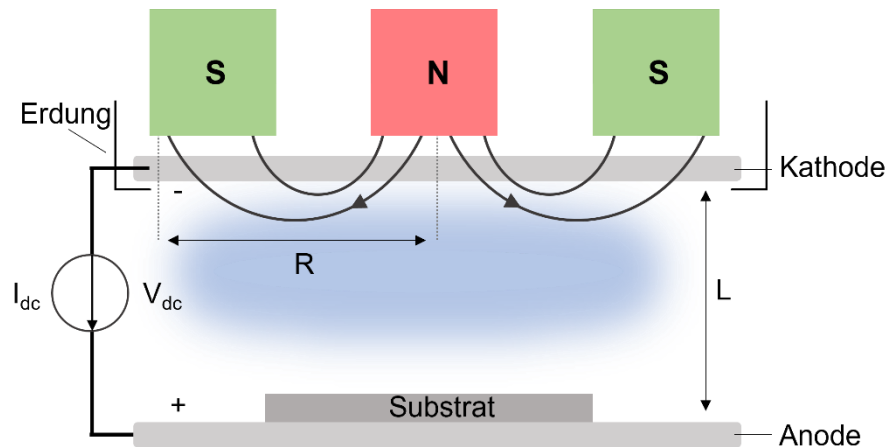


Abbildung 5: Planarer Aufbau eines Magnetron Sputtersystem basierend auf der Quelle [24]

Durch den Beschuss des Targets mit energiereichen Partikeln wie zum Beispiel Ionen, werden Atome und Sekundärelektronen vom Target emittiert.  $R$  gibt den Entladungsradius an und  $L$  die Entladungslänge. Diese ist in der Regel mehrere Zentimeter lang. Die Sekundärelektronen, die durch das Bombardement am Target erzeugt werden, ionisieren das verwendete Inertgas. Die dadurch entstehenden Ionen werden wieder in Richtung des Targets beschleunigt und erzeugen beim Auftreffen weitere Sekundärelektronen und führen zu einer weiteren Freisetzung von Atomen aus dem Target. Letztere sind größtenteils ungeladen und werden teilweise durch Kollision mit Elektronen des Plasmas ionisiert. Um einen ausreichenden Ionenstrom zu erreichen, müssen Entladungsspannungen im Bereich von 2 bis 5 kV verwendet werden. Mit Hilfe eines Magnetfeldes wird die Lebensdauer von Elektronen, die aus dem Target gelöst werden, verlängert. Zusätzlich dient dies dazu, dass die Elektronen in der Nähe des Targets verbleiben, was zu einer verbesserten Ionisation führt. Bei der planaren betriebsweise des Magnetron Sputterns werden die magnetischen Feldlinien in der Mitte von der Kathode aus kreisförmig wieder in die Kathode zurückgeleitet (siehe Abbildung 5). Die Elektronen bewegen sich entlang der Magnetfeldlinien.

Bei einer dcMS Entladung wird an der Kathode eine konstante Spannung angelegt. Durch die Sputterentladung des Magnetrons werden die Sekundärelektronen aufgrund der Potentialdifferenz zwischen dem Target und dem Volumenplasma beschleunigt. In der Regel wird Argon als Inertgas verwendet. Der Druckbereich während des dcMS Prozesses liegt zwischen 0,1 und 1,5 Pa und die angelegte Kathodenspannung liegt im Bereich von

---

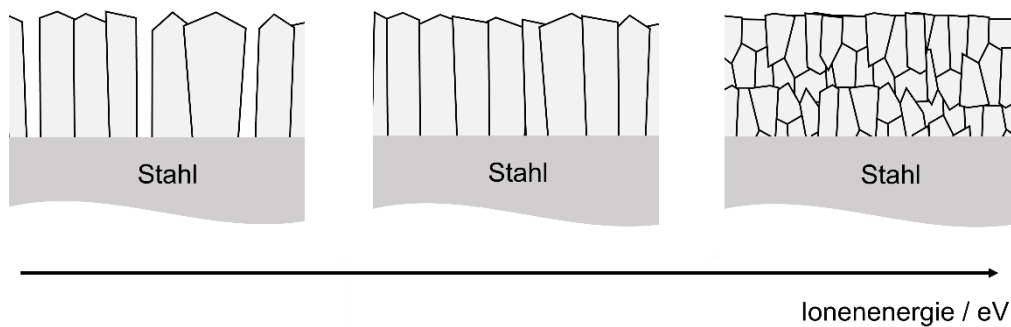
300 – 700 V. Dadurch werden Stromdichten von  $4 - 60 \text{ mA cm}^{-2}$  und Leistungsdichten von mehreren  $10 \text{ W cm}^{-2}$  erreicht.[24] Die aus dem Target gesputterten Atome werden nur zu einem geringen Teil ionisiert.[25] Dadurch kann es dazu kommen, dass Inertgas Atome in die Beschichtung eingebaut werden, was zu Gitterdefekten führt.[26,27] Zusätzlich zeigen diese Filme eine schlechte Adhäsion an der Oberfläche.[20]

Bei der HPPMS Abscheidung werden Pulse mit einer hohen Leistungsdichte verwendet, die in der Regel bei einigen  $\text{kW cm}^{-2}$  liegt. Dabei ist die gemittelte Leistungsdichte über die Zeit ähnlich wie die bei einem dcMS Prozess. Die gepulste Betriebsweise verhindert ein Überhitzen der Kathode und damit eine Beschädigung von Target und der Magnete. Für die Prozessführung wird ein Gleichstromgenerator verwendet. Die Pulse liegen in der Regel zwischen 5 und  $5000 \mu\text{s}$ . Die Pulswiederholungsfrequenz liegt bei 10 Hz bis 10 kHz. Dadurch werden zeitweise Peak-Target Stromdichten von mehreren  $\text{A cm}^{-2}$  erreicht, welche bis zu drei Größenordnungen über denen im dcMS Prozess liegen.[20] Die Ionisation im HPPMS Prozess ist um ein vielfaches größer, was zu einer verbesserten Schicht führt.[28] Durch die Wahl unterschiedlicher Prozessparameter, wie des Ionenflusses, Art der Ionen und der Winkel mit dem diese auf die Oberfläche eintreffen, kann die Filmbildung beeinflusst werden.[29,30]

Wenn die Ionenenergie bei der Schichterstellung von Metallnitriden kleiner als 80 eV ist, führt dies zu dichten säulenförmigen Kristallen, die offene Korngrenzen haben. Durch die Erhöhung der Ionenenergie auf 120 eV wird die Bildung von Hohlräumen verhindert und es kommt zu einer dichten Filmschicht. Bei Ionenenergien im Bereich von 160 – 200 eV ist die Defektdichte so groß, dass es zu einer Unterbrechung des epitaxialen Wachstums kommt. Dies führt zu einer Renukleation. Wenn die Ionenenergie zwischen 200 – 400 eV liegt, wird eine Verdichtung gekoppelt mit einer stark fehlerhaften Mikrostruktur auf Grund der Renukleation induziert.



In Abbildung 6 sind die Unterschiedlichen Kristallstrukturen dargestellt.[22]



*Abbildung 6: Änderung der Kristallstruktur von Metallnitrid Schichten durch Erhöhung der Ionenenergie basierend auf der Literatur [22]*

Des Weiteren kann die Filmstruktur und Orientierung während der Abscheidung durch die Variation des Sauerstoffgehalts beeinflusst werden, wie beispielsweise bei der Abscheidung von Aluminium. Sauerstoff reichert sich aufgrund der geringen Löslichkeit in Aluminium bevorzugt an den Oberflächen und Korngrenzen an. Dies sorgt für eine zweidimensionale Oxidschicht, wodurch die Aluminiumoberflächen und Mobilität der Korngrenzen signifikant reduziert werden. Dadurch wird die Kornvergrößerung während des Filmwachstums reduziert. Zusätzlich wird das epitaxiale Wachstum unterbrochen, was zu mehr einzelnen Kristalliten und neuer Keimbildung führt. Damit kann die Mikro- sowie die Nanostruktur der Schichten kontrolliert werden.[22]

### **3.1.2 Oxidationsmechanismen von Hartstoffschichten**

Bei der Herstellung von Hartstoffschichten wie zum Beispiel TiN und TiAlN werden diese nach dem Abscheidungsprozess durch Kontakt mit der Atmosphäre an der Grenzschicht oxidiert.[31,32] Dieser Prozess ist ebenfalls durch Restsauerstoff, welcher sich in der Abscheidungskammer befindet, während des Abkühlungsprozesses möglich. Dabei wird die oberflächennahe Randschicht von einigen Nanometern oxidiert.[32] Im Allgemeinen werden Hartstoffschichten in zwei Schritten oxidiert.

Der Mechanismus ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

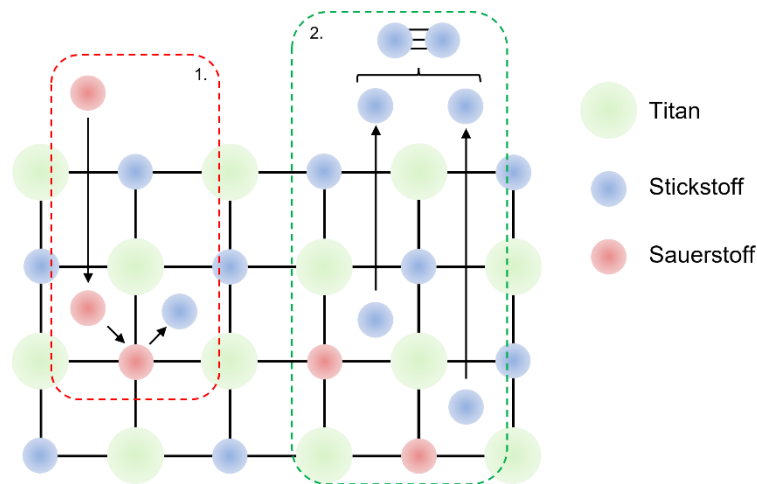
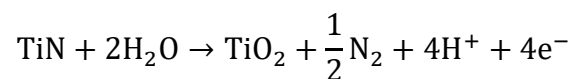


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Oxidationsprozesses von Hartstoffschichten (Bsp. TiN) basierend auf der Literatur [33]

Im ersten Schritt (roter Kasten) ist zu erkennen, dass zunächst Sauerstoff in die Schicht diffundiert und anschließend Stickstoff von seinen Gitterplätzen verdrängt. Es kommt zur Ausbildung einer Ti(O,N) Schicht. Durch weitere Oxidation kommt es zur Bildung einer Schutzschicht (Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>), die zu einer diffusionskontrollierten Oxidation führt.[34] Im nächsten Schritt bilden sich aus den verdrängten Stickstoffatomen N<sub>2</sub> Moleküle, welche irreversibel aus der Schicht verdrängt werden, was im zweiten Schritt zu erkennen ist (blauer Kasten).

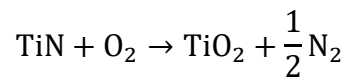
Die Oxidation von Hartstoffschichten kann zusätzlich durch nachgeschaltete Prozesse wie elektrochemische und thermische Behandlungen beeinflusst werden. Die elektrochemische Oxidation von Hartstoffschichten wie zum Beispiel von TiN Schichten geschieht nach folgender Reaktionsgleichung:[31,35]



Die Bildung der Oxidschicht an der Grenzschicht zum Elektrolyten ist abhängig vom verwendeten Potential. Bei geringeren Potentialen bilden sich Mischoxide aus Oxynitrid und Oxid aus.[31,36] Durch anodische Verschiebung des Elektrodenpotentials wird der Anteil des Stickstoffs in der Schicht verringert und ab einem Potential von circa 1200 mV (gegen SHE) kommt es zur Bildung von reinem Oxid.[35,36] Bei der Oxidation bei höheren Potentialen bildet sich dann irreversibel N<sub>2</sub>. [33] Dabei bleibt der Stickstoff teilweise weiterhin in der Schicht vorhanden.[36]

---

Der Prozess der thermischen Oxidation basiert auf der folgenden Reaktionsgleichung:[31]



Die Zusammensetzung der Grenzschicht wird durch die Wahl von passenden Parametern während der Oxidation beeinflusst. Bei Temperaturen um 450 °C kommt es zur Bildung von Mischschichten aus Oxonitrid und Oxid.[31,36] Wenn die Temperatur erhöht wird, geht der Stickstoff in die Gasphase über und es bildet sich eine reine Oxidschicht an der Oberfläche.[31,36] Zudem kommt es bei höheren Temperaturen zur Bildung dickerer Oxidschichten.[31,36] Bei TiAlN Hartstoffschichten wurde eine Oxidation bei Temperaturen von 700 °C – 750 °C untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das Oxidwachstum zunächst parabolisch ist und die Wachstumsrate ab einer Schichtdicke von circa 35 nm abnimmt.[37] Des Weiteren konnte ermittelt werden, dass sich bei einer Temperatur von 750 °C zwei unterschiedliche Schichten an der Grenzschicht ausbilden. Dabei entsteht an der äußeren Grenzschicht eine mit Aluminium angereicherte Oxidschicht und darunter eine mit Titan angereicherte. Die Stöchiometrie der TiAlN Hartstoffschicht beeinflusst die Schichtdicke der Oxidschicht. Ein hoher Aluminiumgehalt führt zu einer dickeren Aluminium angereicherten Oxidschicht, jedoch nimmt die Gesamtschichtdicke ab.[37] Zusätzlich beeinflusst der Druck die Oxidation von Hartstoffschichten. Bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa kommt es zu einer selektiven Bindung von Sauerstoff an die Titanatome und einem Einbau von Sauerstoffatomen in die Schicht, wobei sich das metallische Verhalten von TiAlN Hartstoffschichten nicht verändert.[38] Durch Erhöhung des Drucks auf  $5 \cdot 10^{-2}$  Pa bildet sich eine mehrschichtige Oxidoberfläche aus. Dabei können durch Temperaturen von 20 °C entmischte  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten hergestellt werden und bei Temperaturen von ca. 527 °C gemischte TiAlO Schichten.[38]

### ***3.1.3 Anwendungen von Metallnitridbeschichtungen in korrosiven Umgebungen***

Durch die Abscheidung von Metallnitridschichten auf Stahlsubstraten kann ein korrosiver Angriff reduziert werden. Der Korrosionsschutz solcher Schichten wird stark von der Morphologie der Schichten beeinflusst. Bei der Abscheidung von Hartstoffschichten, die auf Metallnitriden basieren, kommt es aufgrund der kristallinen Struktur zur Bildung von Defekten in Form von Poren und Korngrenzen.[37,39] Dies führt zur Diffusion des Elektrolyten zum

Stahlsubstrat, welches korrosiv angegriffen wird (wie zum Beispiel durch Lochkorrosion oder Spaltkorrosion).[8,40] Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 8 gezeigt.

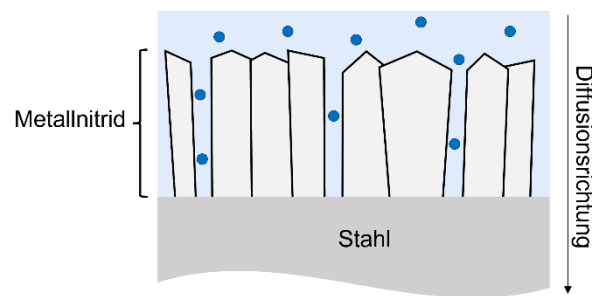


Abbildung 8: schematische Darstellung von Diffusion eines korrosiven Mediums durch Poren und Defekte in einer Metallnitrid Beschichtung

Die Korrosion des Stahlsubstrates kann zu einer anschließenden Delamination der Beschichtung führen.[39] Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, um den Korrosionsschutz durch Metallnitridschichten zu verbessern. Zum einen führen sehr dicke Schichten (ca. 10  $\mu\text{m}$ ) zu einer Verbesserung der Korrosionseigenschaften, da der Stofftransport des korrosiven Mediums reduziert wird.[40] Zudem führt die Verwendung von Mehrschichtsystemen zu einer Verbesserung. Eine weitere Möglichkeit ist das Verwenden von Legierungen mit Mg. Die Zugabe von Mg in einer TiN Schicht, sorgt für eine Reduzierung der Potentialdifferenz zwischen der Schicht und Hochgeschwindigkeitsstahl, wodurch die galvanische Korrosion reduziert wird. Das verwendete Magnesium wird aus der Schicht herausgelöst und kann dadurch die Stahloberfläche über einen bestimmten Zeitraum schützen. Des Weiteren beeinflussen Faktoren wie die Vorbehandlung des Stahls, das Verfahren der Herstellung der Metallnitridschicht und die chemische Zusammensetzung der Schichten die Korrosionsbeständigkeit.[40] Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, isolierende Schichten wie AlN zu verwenden, die im Kontakt mit dem korrosiven Medium eine schützende Aluminiumhydroxidschicht bilden.[40] In einer Studie wurde die Verwendung von TiN und TiAlN Hartstoffschichten, die mittels Hohlkathoden-Ionenplattierung hergestellt worden sind, verglichen. Dabei wurde nachgewiesen, dass das Aluminiumnitrid beim Kontakt mit sauren oder salzhaltigen Elektrolyten eine schützende Schicht bildet. Es wurde außerdem festgestellt, dass die Korrosionsbeständigkeit von TiN nach 100 Stunden signifikant abnimmt. Bei den TiAlN Schichten hat sich eine schützende AlN Schicht auf der Oberfläche gebildet, die bei Kontakt mit dem korrosiven Medium eine Barriere zum Stahlsubstrat bildet.[41] Zusätzlich hängt der Korrosionsschutz von TiAlN Hartstoffschichten vom Aluminiumgehalt in der Probe ab.[10,42] Durch die Erhöhung des Aluminiumgehaltes in den Schichten ändert sich die Morphologie von

einer säulenförmigen Kristallstruktur bei reinem TiN zu einer gleichmäßigeren und dichteren Struktur. Dadurch kommt es in der Oberflächenmorphologie zur Ausbildung von kleineren Kristallgrößen.[42] Eine weitere Möglichkeit zum Korrosionsschutz ist die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Beschichtung. Dies liegt zum einen daran, dass der Sauerstoff in den Schichten zu einer dichteren Schicht führt und sich die säulenförmige Struktur ändert, was zu einer Reduzierung der Anzahl der Defekte führt. Zusätzlich wird die elektrische Leitfähigkeit signifikant reduziert.[43]

Neben der Korrosion im Kontakt mit einem wässrigen Medium gibt es noch die hydrothermale Korrosion. Dabei haben Korablov et al. [44] die Schichten TiN, TiAlN und CrN miteinander verglichen und gezeigt, dass CrN die beste Korrosionsresistenz aufweist und TiN die schlechteste. Die Korrosionskinetik wird dabei durch die Diffusion bestimmt.

### **3.2 Halbleitereigenschaften von Metalloxiden, -nitriden und -oxynitriden**

#### **3.2.1 Physikochemische Grundlagen**

Bei Halbleitern handelt es sich um Feststoffe, die eine kristalline Struktur besitzen. Elektronen sind paarweise zwischen benachbarten Atomen angeordnet und bilden Elektronenbrücken. Durch einen äußeren Einfluss wie Wärme oder Licht kommt es dazu, dass die Elektronenbrücken aufgebrochen werden und die Elektronen beweglich sind.[45] Ein Halbleiter besitzt ein besetztes Valenzband (VB) und ein nicht besetztes Leitungsband (LB). Durch das Aufbrechen der Elektronenbrücken können Elektronen bei hinreichend kleinem Abstand der Energien durch thermische Energie vom VB in das LB übergehen. Durch die Elektronen, die sich dann im LB befinden kommt es zu einer elektrischen Leitfähigkeit des Halbleiters.[46] Zusätzlich entstehen durch den Wechsel von Elektronen in das LB Löcher im VB. Die Leitfähigkeit eines Halbleiters ist um 5 bis 10 Größenordnungen geringer als die eines Metalls.[45,46] Es wird bei den Halbleitern zwischen intrinsischen Halbleitern, n-Halbleitern und p-Halbleitern unterschieden.

Das Fermi-Niveau liegt zwischen VB und LB. Ein intrinsischer Halbleiter besitzt nach thermischer Anregung Elektronen im LB und Löcher im VB. Dabei ist die Anzahl der Elektronen und Löcher gleich und es kommt zu Eigenleitung des Halbleiters.[45,46] Bei n-Halbleitern bzw. p-Halbleitern kommt es zum Einbau von Fremdatomen. Diese können Entweder als Elektronendonatoren wirken, wenn sie mehr Valenzelektronen als die eigentlichen

Gitteratome besitzen. Es handelt sich dann um einen n-Halbleiter. Das Fermi-Niveau ist dann dicht unterhalb des LB. Wenn die Anzahl der Valenzelektronen kleiner als die der Gitteratome ist, handelt es sich um Elektronenakzeptoren (p-Halbleiter). In dem Fall ist das Fermi-Niveau dicht oberhalb des VB.

Im weiteren Verlauf wird die Halbleiter-Elektrolyt Grenzfläche eines n-Halbleiters betrachtet. In der Abbildung 9 sind die Bänderschemata im Kontakt mit einem Elektrolyten für einen n-Halbleiter dargestellt.

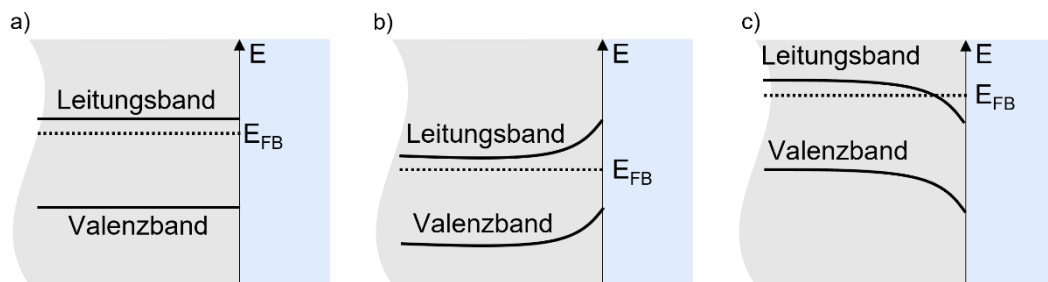


Abbildung 9: Bänderschema für einen n-Halbleiter, der im Kontakt mit einem Elektrolyten ist a) am PZC der Elektrode b) Verarmungsschicht c) Akkumulationsschicht, auf Basis der Literatur [47]

Beim Kontakt mit einem Elektrolyten können drei unterschiedliche Fälle auftreten. Im ersten Fall kompensieren sich die positiven Ladungen der Donatorenzustände durch die negativen Elektronen. Dies geschieht am Punkt der Nullladung (*point of zero charge*, PZC) der Elektrode. Es kommt zu keiner Bandverbiegung von LB und VB. Zudem bildet sich kein elektrisches Feld aus. Das Potential, das dort gemessen wird, ist das Flachbandpotential  $E_{fb}$ . [47,48] Kommt es zu einer positiven Überschussladung durch die Donatoren, wird diese durch die negativen Ladungen der Ionen aus dem Elektrolyten ausgeglichen. Dabei bildet sich an der Grenzschicht des Halbleiters zum Elektrolyten eine Verarmungsschicht, da in diesem Bereich die Anzahl der Elektronen verringert wird. Die positive Überschussladung dehnt sich im Halbleiter aus. Dadurch werden das LB und VB nach unten gebogen. Wenn eine negative Überschussladung vorhanden ist, kommt es zu einer positiven Ladung an der Grenzschicht durch die Ionen des Elektrolyten. Es handelt sich dabei um die so genannte Akkumulationsschicht und es folgt eine Bandverbiegung nach oben. [47]

### 3.2.2 Experimentelle Analyse der Halbleitereigenschaften

Die Halbleitereigenschaften können durch die Mott-Schottky Gleichung charakterisiert werden. Dadurch kann eine Aussage darüber getroffen werden, um welche Art von Halbleiter

es sich handelt. Zusätzlich kann mit der Gleichung das Flachbandpotential  $V_{fb}$  und im Fall eines n-Halbleiters die Donatorendichte  $N_D$  ermittelt werden. Für die Verwendung dieser Gleichung werden einige Annahmen getroffen, wie, dass die Kapazität der Helmholtzschicht vernachlässigt werden kann.[49] Darüber hinaus wird unter anderem angenommen, dass die Grenzfläche perfekt planar ist, die räumliche Verteilung der Defekte homogen ist und es nur eine Art von Defekten, entweder Akzeptoren oder Donatoren, gibt. Außerdem sollte es keine isolierende Grenzflächenschicht geben.[50]

Die Mott-Schottky Gleichung leitet sich aus der Poisson Gleichung (Gleichung 1) ab.

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{d^2v}{dx^2} \quad (1)$$

Dabei ist  $\Phi$  das Potential,  $x$  der Abstand,  $\rho$  die Ladungsdichte,  $\epsilon$  die Permittivität,  $\epsilon_0$  die Permittivität im Vakuum und  $v$  ist die Potentialdifferenz. Bei einem n-Halbleiter sind die Anzahl der Löcher vernachlässigbar und die Dichte der Elektronen im Volumen des Halbleiters entspricht der Donatorendichte. Dadurch ergibt sich Gleichung 2 für die Ladungsdichte.

$$\rho = eN_D \left( 1 - \exp\left(\frac{-ev}{kT}\right) \right) \quad (2)$$

$N_D$  ist die Donatorendichte. Durch Einsetzen der Gleichung  $\rho$  in die Poisson Gleichung und Integration durch Multiplikation von  $2 \left(\frac{dv}{dx}\right)$  ergibt sich Gleichung 3.

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{2eN_D}{\epsilon\epsilon_0} \left( v + \frac{kT}{e} \exp\left(-\frac{ev}{kT}\right) \right) + C' \quad (3)$$

$C'$  ist die Integrationskonstante. Im Halbleiter kommt es zu keiner Potentialdifferenz in der Bulkphase. Somit ergibt sich, dass  $v = v_s$  ist und die Bedingung gilt, dass  $v_s \gg \frac{kT}{e}$  ist. Durch den Kontakt des Halbleiters mit dem Elektrolyten, ist die Ladung im Halbleiter Richtung Elektrolyten gerichtet und die Fläche entspricht der Grenzschicht zwischen Elektrolyten und Halbleiter. Die Ladung im Halbleiter folgt somit Gleichung 4.

$$Q = \sqrt{\left( 2\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D \left( v_s - \frac{kT}{e} \right) \right)} \quad (4)$$

Das Potential des Halbleiters  $V$  in der Volumenphase ist bei einer Messung gegen eine Referenzelektrode gegeben durch  $V = v_s + (\phi_s - \phi_{ref})$ . Wenn das Potential dem

Flachbandpotential  $V_{fb}$  entspricht, ist  $v_s = V - V_{fb}$ . Die Kapazität ergibt sich aus  $Q$  und  $v_s$  (Gleichung 5)

$$C = \frac{dQ}{dv_s} \quad (5)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4 und der genannten Annahme für  $v_s$  ergibt sich die Mott-Schottky Gleichung für einen n-Halbleiter (Gleichung 6).[51]

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (6)$$

Das Flachbandpotential wird von der Zusammensetzung des Halbleiters beeinflusst. In der Studie von Li et al. [52] wurde unter anderem die Zusammensetzung variiert, indem TiN für unterschiedliche Zeiten bei 500 °C gesintert wurde, wodurch TiO<sub>2</sub> gebildet worden ist. Es konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter TiN Anteil in den Schichten zu negativeren Flachbandpotentialen führt.[52] Das gleiche Verhalten wurde von Eid et al.[53] festgestellt, die das Flachbandpotential für Titannitrid bzw. -oxynitrid Nanotubes untersucht haben.[53]



### 3.3 Adhäsionsmechanismen auf Metalloxiden, -nitriden und oxynitriden

Die Adhäsion beschreibt unterschiedliche Arten von Mechanismen, wie zwei Medien miteinander wechselwirken. Dabei finden die Wechselwirkungen auf makroskopischer, mikroskopischer, molekularer und atomarer Ebene statt. Die Adhäsion beruht in der Regel nicht nur auf jeweils einem Mechanismus, sondern ist eine Kombination aus mehreren.[54] In Abbildung 10 sind die unterschiedlichen Adhäsionsmechanismen dargestellt.

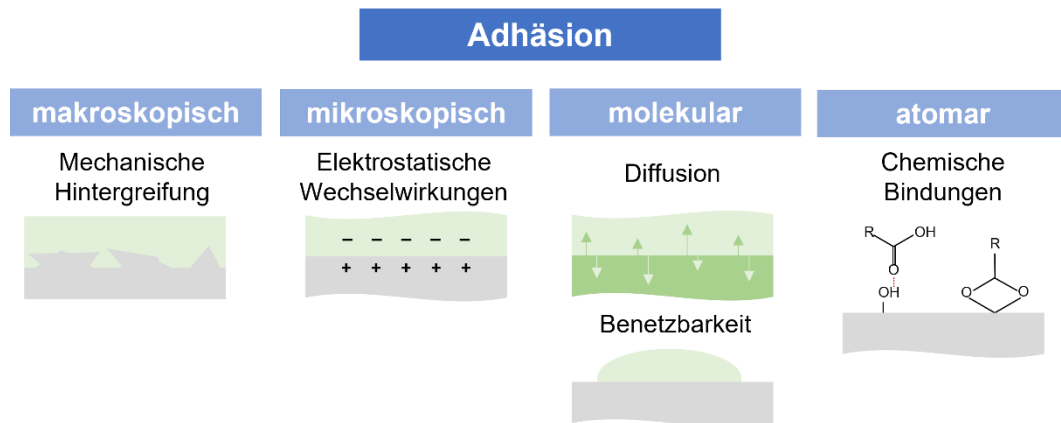


Abbildung 10: Adhäsionsmechanismen

Mechanische Hintergreifung führt dadurch zur Adhäsion, dass ein Medium (z.B. ein Polymer) in Poren oder Defekte der Oberfläche eindringt und dabei die Luft verdrängt. Die elektrostatische Adhäsion beruht auf einem Elektronentransfer zwischen den beiden Medien aufgrund von unterschiedlichen Bandstrukturen. Dabei bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus, die zu elektrostatischen Kräften führt. Wenn zwei Polymere miteinander wechselwirken, kommt es zur Diffusion der Moleküle und es bildet sich eine Grenzschicht zwischen den beiden Medien aus. Deren Dicke ist abhängig vom Anteil der Moleküle, welcher diffundiert und liegt zwischen 1 – 100 nm. Es handelt sich dabei um Adhäsion durch Diffusion. Bei der Benetzbarkeit werden die entstehenden Oberflächenkräfte betrachtet. Dafür müssen Grenzflächenkräfte zwischen den beiden Medien vorhanden sein und ein Medium vom anderen benetzt werden. Die Oberflächenspannung der beiden beeinflusst die Benetzung der Oberflächen und somit die Adhäsion. Die chemische Adhäsion basiert auf Wasserstoffbrückenbindungen, kovalenten Bindungen sowie Lifshitz van-der-Waals Kräften und Säure-Base Wechselwirkungen.[54,55]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Adhäsion von Polymeren auf Hartstoffschichten charakterisiert, weshalb im Weiteren die Adhäsion auf Metalloxiden, -nitriden und -oxynitriden betrachtet wird. Ein Prinzip der Adhäsion beruht auf Säure-Base

Wechselwirkungen. Diese werden durch das Harte und Weiche Säuren und Basen Prinzip beschrieben (*Hard and Soft Acids and Bases*, HSAB).[56] Dabei reagieren bevorzugt weiche Säuren mit weichen Basen und harte Säuren mit harten Basen. Metalloxide gehören anders als Metalle häufig zu den harten Säuren und Basen.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist beispielsweise eine harte Säure und reagiert somit bevorzugt mit Carboxylatgruppen. Die Wechselwirkungen werden stark von der Acidität beziehungsweise Basizität beeinflusst.[56]

Die Adhäsion von Polymeren auf ternären Metallnitriden wurde von Wiesing et al. [15] charakterisiert. Dabei wurde die Adhäsion zwischen Polycarbonat und TiAlN Hartstoffschichten im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht. Die Adhäsionskraft basiert im Wesentlichen auf van der Waals Kräften. Diese sind auf Wechselwirkungen zwischen dem Polycarbonat mit der nur teilweise oxidierten und stark polarisierbaren Oberfläche zurückzuführen. Durch Oxidation der Oberfläche bildet sich eine TiAlO-Oberfläche, die zu einer Reduzierung der Kräfte führt.[15] In einer weiteren Studie wurden die adhäsiven Eigenschaften von Polystyrol und einer VAlN Hartstoffschicht im UHV analysiert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Adhäsion auf van der Waals und Säure-Base Wechselwirkungen beruht und abhängig vom Oxidationszustand des Polystyrols ist. Bei der Interaktion des unbehandelten Polystyrols mit VAlN im nicht oxidierten und oxidierten Zustand beruht die Adhäsion nur auf van der Waals Kräften, was auf die hohe Polarisierbarkeit der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Oxidation des Polystyrols und die daraus resultierenden funktionellen Gruppen führen zu zusätzlichen Säure-Base Wechselwirkungen.[17]

### **3.4 Mechanismen der polymeren Adsorption und der polymeren Belagsbildung**

#### **3.4.1 Polymere Schmelzen**

Die Adsorption von Polymeren aus der Schmelze wird durch fünf verschiedene Faktoren beeinflusst. Zum einen binden Polymerketten, die zu Beginn der Belagsbildung an der Oberfläche adsorbieren, mehr Kontakte mit der Oberfläche aus als Polymerketten, die später mit der Oberfläche in Kontakt treten. Zudem ist es möglich, dass unterschiedliche Adsorptionsmechanismen gleichzeitig auftreten. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Polymerkette, die weit von der Oberfläche entfernt ist, an dieser adsorbiert ist gering, da diese zunächst zur Oberfläche gelangen muss. Des Weiteren ist das gesamte Polymer auf der

Oberfläche adsorbiert, sobald sich eine Monomereinheit auf der Oberfläche befindet. Insgesamt nimmt die adsorbierte Menge an Polymer nur dann zu, wenn eine neue Polymerkette an der Oberfläche adsorbiert und nicht durch Kontakt einer weiteren Monomereinheit einer Polymerkette, die schon an anderer Stelle auf der Oberfläche adsorbiert ist.[57] Bei der Adsorption von Polymeren aus der Schmelze kommt es an der Grenzschicht zwischen der Oberfläche und dem Polymer, die sich im Gleichgewicht befinden, zu zwei unterschiedlichen Nanoarchitekturen. Dabei bildet sich zum einen ein innerer Bereich des adsorbierten Polymers, in welchem durch Adsorption mehrerer Monomereinheiten der jeweiligen Ketten diese flach auf der Oberfläche haften. Währenddessen sind im äußeren Bereich die Polymerketten nur durch wenige Monomereinheiten an der Oberfläche adsorbiert.[57,58] In Abbildung 11 sind die beiden Nanostrukturen schematisch dargestellt.

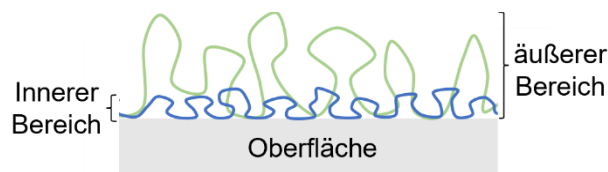


Abbildung 11: Polymeradsorption aus Polymerschmelzen an einem Festkörper basierend auf Napolitano et al. [57]

Die Adsorption des Polymers findet nacheinander an unbedeckten Stellen der Oberfläche statt. Die Geschwindigkeit der Adsorption folgt bei dem Beispiel der Polymeradsorption von Polystyrol auf einer Siliziumoxid Oberfläche einer Kinetik 1. Ordnung. Dabei lässt sich die Adsorption zeitlich betrachtet in zwei unterschiedliche Bereiche einteilen. Zunächst kommt es bei einer kurzen Kontaktzeit zu einem linearen Wachstum der Polymerschicht an der Oberfläche, da die Adsorptionsgeschwindigkeit zunächst unabhängig von der Oberflächenbedeckung ist. Nach längerer Zeit ist der Verlauf logarithmisch, da es nur noch eine begrenzte Anzahl an unbedeckten Stellen auf der Oberfläche gibt, auf der weiteres Polymer adsorbieren kann.[59,60]

### 3.4.2 Wässrige Polymerisation

Bei der Herstellung von Polymeren, kommt es zur unerwünschten Belagsbildung auf der Oberfläche von Reaktoren, Wärmetauschern und Leitungen.[61] Dabei ist insbesondere die Bildung von Schichten, die dicker als 10  $\mu\text{m}$  sind, problematisch. Bei Emulsionspolymerisationen ist dies eine besondere Herausforderung, weshalb diese in einem

Batchprozess durchgeführt werden müssen und ein kontinuierlicher Prozess nicht realisierbar ist.[61] Die Belagsbildung im wässrigen Medium kann durch Adsorption von Ausgangsstoffen an der Oberfläche auftreten. Außerdem können Reaktionsprodukte zu einer Belagsbildung führen. Dies kann auf zwei unterschiedlichen Wegen geschehen. Im ersten Fall kommt es zu einer Reaktion der Reaktanten in der Lösung und anschließender Adsorption auf der Oberfläche. Im zweiten Fall adsorbieren Edukte an der Oberfläche und die Reaktion findet danach statt.[62] Die beiden Mechanismen zur Belagsbildung sind in Abbildung 12 dargestellt.

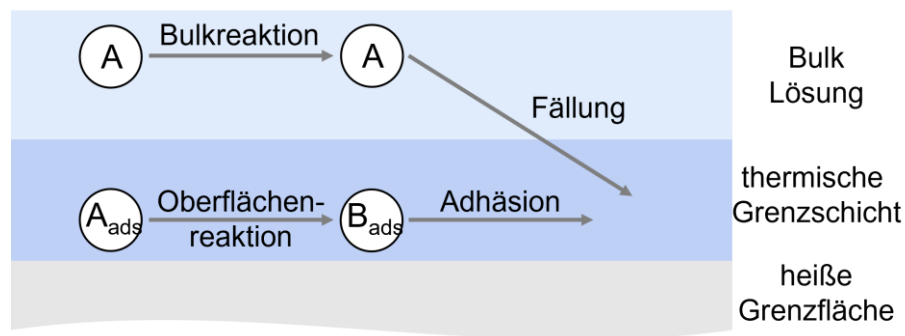


Abbildung 12: Belagsbildung im wässrigen Medium gemäß Böttcher et al. [61]

Bei chemischen Reaktionen von organischen Systemen kann die Belagsbildung in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Dazu gehören die Autoxidation, Polymerisation und thermische Zersetzung. Die Autoxidation kann auch ohne eine Belagsbildung stattfinden.[62] Die Belagsbildung kann reaktionsseitig durch Wahl des Initiators, des Dispergiermittels und pH-Wertes reduziert werden.[63] Im Folgenden wird die Adsorption von Polyacrylsäure (PAA) auf Metalloxidschichten betrachtet, da die Charakterisierung der Adsorption dieses Polymers auf den in dieser Arbeit verwendeten Schichten im Fokus liegt. Die Carboxylat-Gruppen der Polyacrylsäure können auf zwei unterschiedliche Arten Komplexe mit den Metalloxiden bilden. Zum einen können zwischen der funktionellen Gruppe des Polymers und der Metalloxidoberfläche Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. Diese werden als „äußere Sphäre“ Adsorptionskomplexe bezeichnet.

Es handelt sich dabei um einzähnige oder zweizähnige Monoschichten, die sich im wässrigen Medium bilden (siehe Abbildung 13).

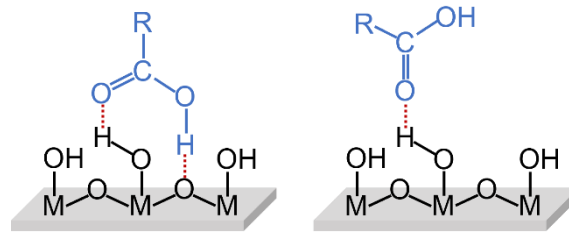


Abbildung 13: schematische Darstellung der „äußere Sphäre“ Adsorptionskomplexe durch Wasserstoffbrückenbindungen auf Basis der Literatur [64]

Bei der zweiten Art von Metalloxidkomplexen handelt es sich um koordinative Bindungen zwischen der Carboxylatgruppe des Polymeren und dem Sauerstoff am Metallatom. Diese Art von Adsorptionskomplexen wird als „innere Sphäre“ Adsorptionskomplexe bezeichnet. Dabei kann es entweder zu einer Monodentat-Bindung, einer Bidentat Chelat-Bindung oder einer Bidentat Brücken-Bindung kommen (Abbildung 14).[64]

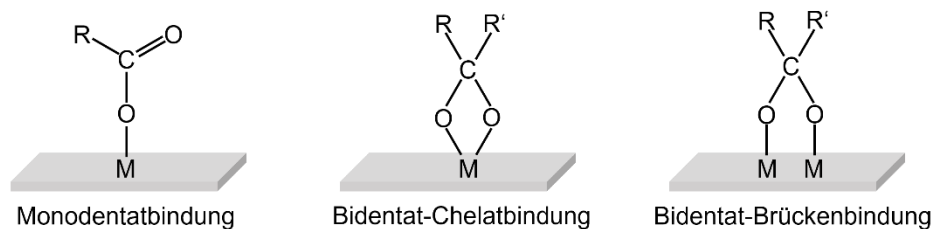


Abbildung 14: schematische Darstellung der „innere Sphäre“ Komplexbildung durch koordinative Bindungen basierend auf der Literatur [64]

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Bindung der Carboxylat-Gruppen an die Metalloxidoberflächen sind Lewis Säure-Base Wechselwirkungen.[65–67] Dabei hat der isoelektrische Punkt (IEP) der Metalloxidschicht einen wichtigen Einfluss. Dieser gibt die Konzentration an Ionen an, die an der Metalloxidoberfläche gebunden sein müssen, sodass das Zeta-Potential  $\xi$  null ist.[68] Dabei ist  $\xi$  das Potential, was gemessen wird, wenn sich bei einem fließenden Elektrolyten die Moleküle bewegen und nicht an der Oberfläche gebunden sind.[68] Dadurch weist die Oberfläche je nach pH-Wert ein saures, neutrales oder basisches Verhalten auf. Wenn die Oberfläche stark sauer ist, entstehen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und der Metalloxidoberfläche. An schwach basischen Oberflächen entstehen Carboxylat-Komplexe und an stark basischen Oberflächen kommt es zu einem

nucleophilen Angriff des Acyl-Kohlenstoffes. Die unterschiedlichen Bindungen zwischen dem Polymer und einer Metalloxidoberfläche sind in Abbildung 15 zu sehen.

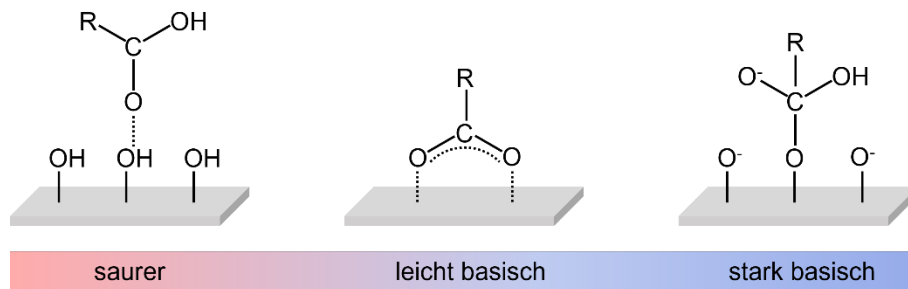


Abbildung 15: Einfluss des pH-Wertes der Oberfläche auf das Adsorptionsverhalten von Carbonsäuregruppen auf Basis von [65]

Die Adsorption von Polyacrylsäure auf Metalloxid Oberflächen wurde unter anderem von Kirwan et al. untersucht. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Polyacrylsäure bei einem pH-Wert von 2 irreversibel auf eine Hämatit Oberfläche adsorbiert. Dabei bildet sich zwischen Polymer und Oberfläche ein Bidentat Chelat Komplex aus. Bei der Adsorption wird Wasser von der Hämatit Oberfläche verdrängt.[69] In einer anderen Studie wurde die Wechselwirkung zwischen organischen Säuren und einer Kaolinit Oberfläche betrachtet. Es konnte ebenfalls die Bildung von Chelat-Bindungen ermittelt werden. Bei der Adsorption von aromatischen Komponenten kommt es zu Monodentaten oder Bidentaten Chelatbindungen, die zu „inneren Sphären“ oder „äußeren Sphären“ Komplexen führen.[70] Alexander et al. hat die Interaktion von Polyacrylsäure und Aluminiumhydroxid untersucht. Hier wurde die Bildung von Monodentaten Strukturen nachgewiesen.[71]

## 4. Theoretische Grundlagen analytischer Methoden

### 4.1 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie

Bei der Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) handelt es sich um eine Messmethode, die die chemische Zusammensetzung von Oberflächen charakterisiert. Die Messung ist sehr oberflächensensibel, in der Regel werden nur die oberen 10 nm einer Schicht vermessen. Es können alle Elemente außer Wasserstoff und Helium bis zu Anteilen von > 0.1 at.% detektiert werden. Durch die Untersuchungen kann die chemische Schichtzusammensetzungen bestimmt werden.[72] Für die Charakterisierung werden Photonen auf die Probe geleitet und dadurch Elektronen aus dem Atom emittiert (Photoemission).[73] Dies ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt.

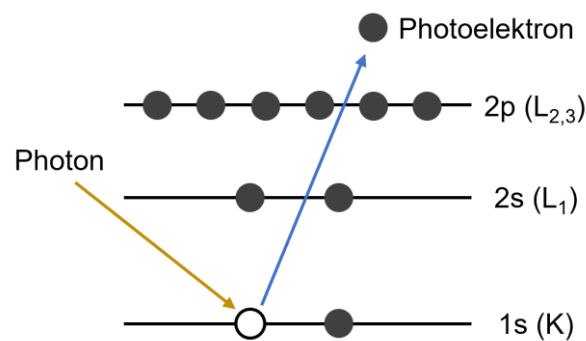


Abbildung 16: Emission eines Elektrons durch ein Photon

Als Röntgenstrahlen werden in der Regel Mg K $\alpha$  (1253,6 eV) oder Al K $\alpha$  (1486,6 eV) verwendet.[72,74] Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  des aus dem Atom emittierten Photoelektrons wird durch ein Elektronenspektrometer analysiert und ist abhängig von der verwendeten Röntgenquelle und keine intrinsische Größe der Elemente. [73] Um die genauen Eigenschaften zu bestimmen, muss die kinetische Energie in eine Bindungsenergie umgerechnet werden, welche von der Photonen-Energie  $h\nu$  und der Arbeitsfunktion des Spektrometers  $\phi_s$  abhängt.

$$E_{\text{BE}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi_s \quad (7)$$

Das aufgenommene Spektrum stellt die elektronische Struktur eines Elementes dadurch sehr genau dar, dass Elektronen detektiert werden, die eine Bindungsenergie kleiner als die Photonenenergie besitzen. Elektronen, die ohne Energieverlust die Schicht verlassen, bilden die charakteristischen Peaks für die jeweiligen Elemente. Elektronen, die beim Hinausgelangen aus der Schicht Energieverluste durch inelastische Stöße erfahren haben,

bilden den Hintergrund der Messung.[73,74] Es können die Bindungszustände der jeweiligen Elementen auf Basis von Änderungen in der Peak-Position, -Breite und -Form bestimmt werden. Dies ermöglicht die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung. Bei der sogenannten „chemischen Verschiebung“ führt die Bindung zwischen zwei Atomen, bei dem eines der Atome eine höhere Elektronegativität besitzt als das andere, zu einer Ladungsübertragung auf das elektronegravere Atom. Dadurch kommt es zu einer positiven Ladung des Atoms mit der niedrigeren Elektronegativität. Dies führt zu einer Verschiebung in Richtung höherer Bindungsenergien. Dies erklärt die Verschiebung von Metalloxiden zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zum reinen Metall.[75]

## 4.2 Elektrochemische Analytik

### 4.2.1 Linear Sweep Voltammetrie

Die Lineare Sweep Voltammetrie (LSV) ist eine Messmethodik, bei der ein Potential an eine Arbeitselektrode angelegt wird und vom Initialpotential  $E_i$  bis zu einem Endpotential  $E_f$  linear über die Zeit geändert wird. Dabei wird der Potentialbereich so gewählt, dass bei  $E_i$  keine elektrochemische Reaktion stattfindet. Für die Untersuchung befindet sich die Arbeitselektrode in einem nicht bewegten Elektrolyten. Dieser besitzt einen Überschuss an Leitelektrolyten und es kommt zu einer Übertragung der elektroaktiven Spezies an die Elektrodenoberfläche auf Basis von Diffusion. Das momentane Potential zu einer bestimmten Zeit  $E_t$  ist gegeben durch Gleichung 8.

$$E_t = E_i \pm vt \quad (8)$$

$v$  ist die gewählte Scanrate und  $t$  ist die Zeit. Während des Potentialverlaufes wird der Strom gemessen, was zu einer Strom-Potential Kurve führt. Bei der LSV-Messung wird ein maximaler Stromwert erreicht, mit welchem unterschiedliche Informationen aus der Kurve ermittelt werden können.

Auf Basis von den Stromdichte-Potentialkurven können unter Anwendung der Butler-Volmer Gleichung die Korrosionsstromdichten und die Korrosionspotentiale ermittelt werden.



Die Butler-Volmer Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen Teilstromdichten der Hin- und Rückreaktion in Abhängigkeit der Überspannung  $\eta$  an und ist gegeben durch Gleichung 9.[76]

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\left(\frac{(1 - \beta) n F}{RT} \eta\right)\right) \right] \quad (9)$$

Dabei ist  $i$  die Stromdichte,  $i_0$  die Austauschstromdichte,  $\beta$  der Symmetriefaktor,  $n$  die Anzahl an Elektronen,  $F$  die Faradaykonstante,  $R$  die ideale Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $\eta$  die Überspannung. Für die Herleitung der Gleichung wird zunächst die Annahme getroffen, dass die Reaktion bei einem bestimmten Potential stattfindet. Zudem führt ein schneller Stofftransport zu keiner Änderung der Konzentration an der Elektrodenoberfläche. Es ergeben sich daraus ein anodischer Strom und ein kathodischer Strom, die in Gleichung 10a und 10b dargestellt sind.[45]

$$i_{\text{an}} = n F c_{\text{Ox}} k_0^+ \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \quad (10a)$$

$$i_{\text{kat}} = -n F c_{\text{Red}} k_0^- \exp\left(-\frac{(1 - \beta) n F}{RT} \eta\right) \quad (10b)$$

Die beiden Gleichungen beschreiben die jeweilige Teilstromdichte bei jedem Potential. Im Ruhepotential, wenn kein Strom fließt, sind die beiden entgegengesetzten Teilstromdichten gleich groß und können als Austauschstromdichte  $i_0$  bezeichnet werden. Durch Anwendung der Nernst-Gleichung führt die Betrachtung der Hin- und Rückreaktion zur Butler-Volmer Gleichung.[45] Mit dieser können die Austauschstromdichte sowie die Transferkoeffizienten  $\alpha$  durch die Verwendung der Tafelauftragung (Abbildung 17) ermittelt werden.[76]

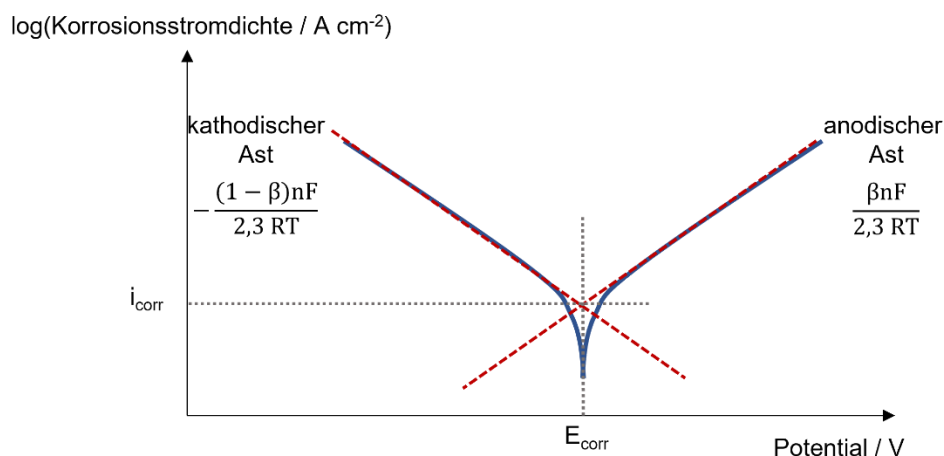


Abbildung 17: Tafelauftragung einer Stromdichte-Potentialkurve zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte und des Korrosionspotentials

Der Transferkoeffizient  $\alpha$  ergibt sich aus der Steigung des kathodischen Astes bzw. des anodischen Astes und wird für die kinetische Untersuchung von Elektrodenprozessen verwendet.[77] Auf Basis dieser Auftragung können die Korrosionsströme und das Korrosionspotential durch das Anlegen von Tangenten an den linearen Bereich des kathodischen und anodischen Ast detektiert werden, indem das Potential und die Stromdichte am Schnittpunkt der beiden Achsen entnommen wird.[76]

#### 4.2.2 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie (engl. *Cyclic voltammetry*, CV) ist eine geeignete Methode, um unter anderem das Redox-Verhalten zu charakterisieren.[78] Dabei können auf Basis dieser Messmethodik Aussagen über das elektrochemische Verhalten sowie Grenzflächenphänomene an der Elektrodenoberfläche getroffen werden.[79] Darüber hinaus findet die CV Anwendungen in den Bereichen der anorganischen und organischen Chemie.[80,81] Für die Untersuchungen wird ein drei Elektrodenaufbau verwendet, welcher aus der Arbeitselektrode (AE), Referenzelektrode (RE) und Gegenelektrode (GE) besteht. An die Arbeitselektrode wird ein Potential angelegt, das linear über die Zeit variiert wird und zum ursprünglichen Potential zurückkehrt, was zu einem dreieckförmigen Potential-Zeit Verlauf führt. Der Potentialbereich wird dabei so gewählt, dass dieser zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung liegt. Es wird die Stromantwort gemessen, wodurch sich ein Strom-Spannungsdiagramm ergibt.[45] In der Regel werden keine bis geringe Unterschiede zwischen dem ersten und den danach folgenden Zyklen beobachtet. Mögliche Änderungen im Verlauf werden durch chemische Reaktionen hervorgerufen.[80] Bei einfachen Messungen im stationären Zustand wird die Messung von der Diffusion der Reaktanden zur Elektrodenoberfläche und der anschließenden Durchtrittsreaktion beeinflusst.[45,80] Aufgrund von langsamen Massentransport zur Oberfläche kommt es zur Bildung einer Verarmungsschicht an der Elektrodenoberfläche, welche mit der Zeit zunimmt, da die Moleküle einen längeren Weg zurücklegen müssen, um zur Oberfläche zu gelangen. Dadurch nimmt die Massentransportrate ab. Dabei ist der Massentransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und führt zum Erreichen eines Peak Maximums.[78,80] Anschließend kommt es zu einem raschen Abfall der Konzentration der reagierten Spezies und die Diffusionsschicht wächst an.[45]

In Abbildung 18 ist ein Zykelvoltammogramm mit den dazugehörigen Konzentrationsprofilen dargestellt.

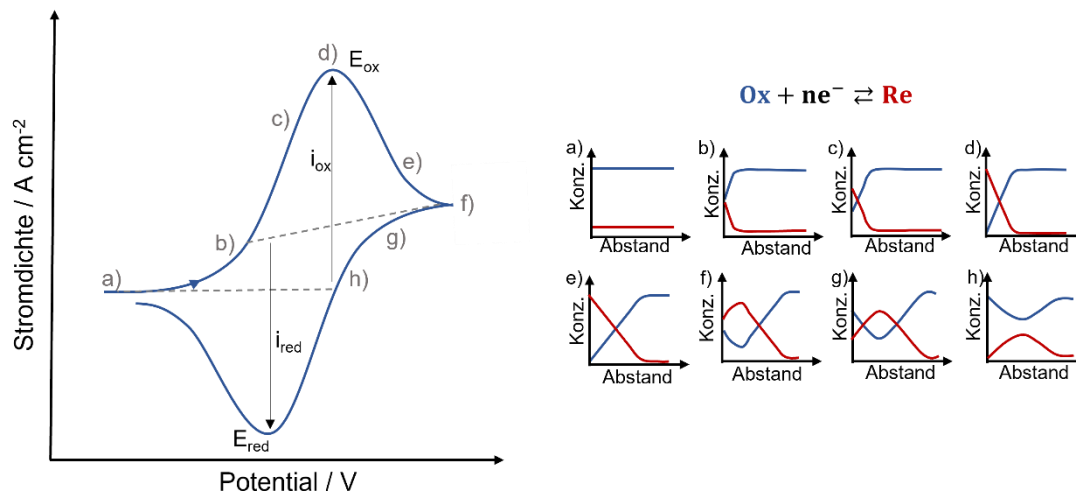


Abbildung 18: Stromdichte Potential Kurve mit den dazugehörigen Konzentrationsprofilen

Wird die Spannungsrichtung umgedreht, kommt es zu einer Oxidation der zuvor reduzierten Spezies. Anhand der Strompeaks kann unter anderem die Konzentration der Reaktanden bestimmt werden. Zudem kann eine chemische Reaktion anhand der anodischen und kathodischen Peaks charakterisiert werden.[78,80]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Zykelvoltammetrie als ein Nachbehandlungsprozess von TiAlN Hartstoffschichten verwendet, um die Oberfläche zu oxidieren. Dabei kommt es zu einem mehrlagigen Filmwachstum. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich die Stromantwort zu größeren positiven Potentialen.[82]

### 4.2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine Messmethode, mit welcher unter anderen dünne Oxidfilme, Korrosionsprozesse sowie Eigenschaften von Polymer- oder Farbbeschichtungen charakterisiert werden können.[45] Dabei wird die Untersuchung mit Wechselstrom betrieben. Dafür wird ein periodisches Potential angelegt, welches eine kleine Amplitude von 5 bis 10 mV besitzt.[83,84] Für die Analyse werden zwei periodische Wellen betrachtet, die zum einen das Stromsignal in Abhängigkeit der Zeit und zum anderen das Potentialsignal in Abhängigkeit der Zeit darstellen. Der Verlauf ist in der Abbildung 19 zu sehen.

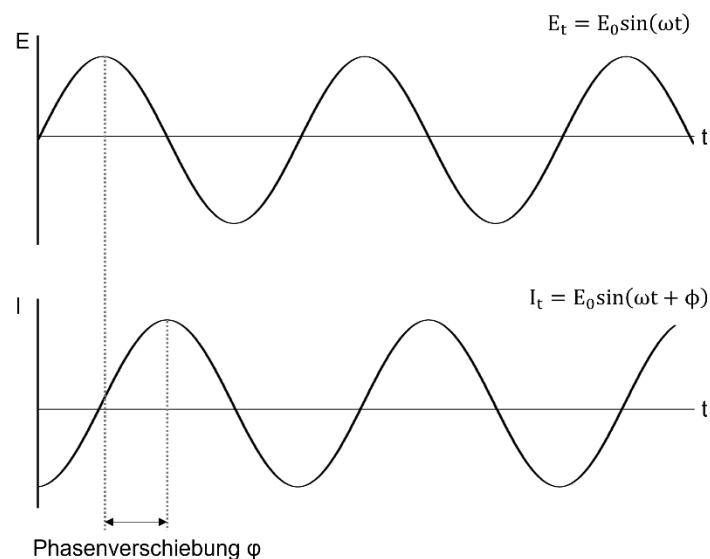


Abbildung 19: Periodisches Strom- und Potentialsignal in Abhängigkeit der Zeit mit Darstellung der Phasenverschiebung basierend auf der Literatur [84]

Beide Wellen schwingen mit der gleichen Amplitude und derselben Frequenz, wobei es zwischen den beiden eine konstante Zeitverschiebung bei einem bestimmten Winkel gibt. Dieser wird als Phasenwinkelverschiebung bezeichnet und liegt zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Dabei kann das Spannungssignal als folgende Gleichung 11 angegeben werden:[84]

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (11)$$

Bei  $E_t$  handelt es sich um das Potential zu einer Zeit  $t$ ,  $E_0$  ist die Amplitude des Signals und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Der Strom bei maximaler Amplitude ist phasenverschoben und ergibt sich aus der folgenden Gleichung 12.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (12)$$

Durch die Verwendung des ohmschen Gesetzes kann auf Basis der beiden Größen die Impedanz bestimmt werden (Gleichung 13).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \quad (13)$$

Dabei ist  $Z_0$  die Impedanz. Diese besteht aus Widerständen, Kondensatoren und Induktivitäten. Die Impedanz ist gegeben als eine komplexe Funktion und basiert auf einem imaginären Anteil und einem realen Anteil.[84] Die Auftragung des imaginären Anteils der Impedanz gegen den realen Anteil der Impedanz führt zum Nyquist-Plot (Abbildung 20a). Dabei ist an jedem Punkt eine andere Frequenz dargestellt. Die Impedanz wird bei den unterschiedlichen Frequenzen durch einen Vektor des Betrages des imaginären und realen Anteiles der Impedanz in Abhängigkeit der Phase dargestellt. Zudem können die Ergebnisse der EIS Messungen durch den Bode-Plot dargestellt werden (Abbildung 20b). Dabei werden zum einen die Impedanz und die Phase gegen die Frequenz aufgetragen und zusammen in einem Diagramm dargestellt. Dadurch kann die Frequenzabhängigkeit der Impedanz dargestellt werden.[83]

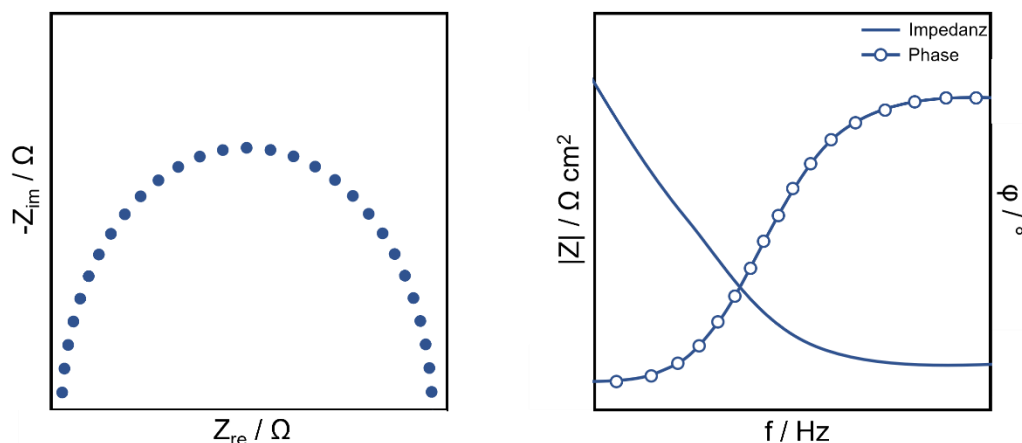


Abbildung 20: Darstellung der Elektrochemischen Impedanzmessungen durch a) Nyquist-Plot b) Bode-Plot

### 4.3 Kontaktwinkelmessungen

#### 4.3.1 statische und dynamische Kontaktwinkel

Die Kontaktwinkelmessung ermöglicht es, die Benetzbarkeit einer Oberfläche zu untersuchen. Dabei werden die Wechselwirkungen eines Dreiphasensystems aus Festkörper, Flüssigkeit und Gas charakterisiert. Hierfür wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf eine Oberfläche aufgebracht und der Winkel gemessen, der sich am Schnittpunkt aller drei Phasen mittels einer Tangentenlinie ergibt.[85] In Abbildung 21 ist dies schematisch dargestellt.

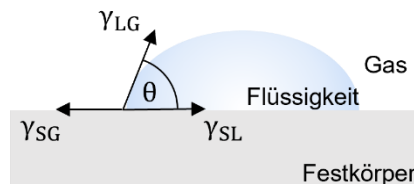


Abbildung 21: Flüssigkeitstropfen auf Oberfläche zur Bestimmung des Kontaktwinkels gemäß der Literatur [86]

Dabei handelt es sich bei  $\gamma_{LG}$  um die Flüssigkeiten-Oberflächenspannung,  $\gamma_{SG}$  um die Festkörper-Oberflächenspannung und bei  $\gamma_{SL}$  um Flüssig-Fest Grenzflächenspannung. Die Youngsche Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Parametern her (Gleichung 14).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (14)$$

Die Gleichung basiert auf einem idealen Zustand, bei dem es sich bei der Oberfläche um eine flache, nicht reaktive, inerte, homogene Probe handelt, die zusätzlich unlöslich, glatt und porös ist. Bei der Verwendung von nicht idealen Oberflächen kommt es zu Abweichungen des gemessenen Kontaktwinkels.

#### 4.3.2 Oberflächenenergien

Die Berechnung der Oberflächenenergie eines Festkörpers kann durch unterschiedliche Methoden erfolgen. Eine Methode zur Berechnung der Oberflächenenergie ist der Ansatz von Owen, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK). Hierbei wird die Oberflächenenergie in einen dispersen und einen polaren Anteil aufgeteilt und die Summe ergibt die gesamte Oberflächenenergie.[87–89] Die Grenzflächenenergie zwischen zwei Phasen kann beschrieben werden durch Gleichung 15.

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{(\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d)} - 2\sqrt{(\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p)} \quad (15)$$

Wobei  $\gamma_L^d$  der disperse Anteil der Flüssigkeit und  $\gamma_S^d$  der disperse Anteil der Oberfläche ist. Bei  $\gamma_L^p$  handelt es sich um den polaren Anteil der Lösung und bei  $\gamma_S^p$  um den polaren Anteil des Festkörpers. Durch Einsetzen von Gleichung 15 in die Gleichung von Young 14 ergibt sich Gleichung 16, mit der die Oberflächenenergie des Festkörpers ermittelt werden kann.

$$\frac{(1 + \cos\theta) \cdot \gamma_L}{2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (16)$$

In der Regel sind die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bekannt. Durch die Wahl von mindestens zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten mit bekannten Werten können durch eine lineare Auftragung von  $\frac{(1+\cos\theta)\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$  gegen  $\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$  die Anteile für den Feststoff ermittelt werden.[88,89]

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Oberflächenenergie ist der Ansatz von van Oss, Chaudhury und Good (vOCG). Hierbei wird die Oberflächenenergie durch die Säure-Base Wechselwirkungen und Lifshitz van der Waals Wechselwirkungen ermittelt.[87,90,91] Die Oberflächenenergie ist durch Gleichung 17 gegeben.

$$\gamma_s = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad (17)$$

Auf Basis der Oberflächenenergie ist es möglich, die Adhäsionsarbeit  $W_{ad}$  zu bestimmen. Diese setzt sich aus den einzelnen Oberflächenspannungen der Grenzflächen fest/flüssig, fest/gasförmig und flüssig/gasförmig zusammen und ist gegeben durch Gleichung 18.[91,92]

$$W_{ad} = \gamma_{SL} + \gamma_{GL} - \gamma_{SG} \quad (18)$$

Durch Verwendung von Gleichung 15, die die Oberflächenenergie zwischen zwei Phasen beschreibt, kann die Adhäsionsarbeit durch Einsetzen in Gleichung 18 berechnet werden.

### 4.3.3 „Captive bubble“ Methode

Bei der „Captive bubble“ Methode wird das Substrat in eine Flüssigkeit gegeben und mittels einer Luftblase der Kontaktwinkel gemessen. In Abbildung 22 ist eine schematische Darstellung gezeigt.

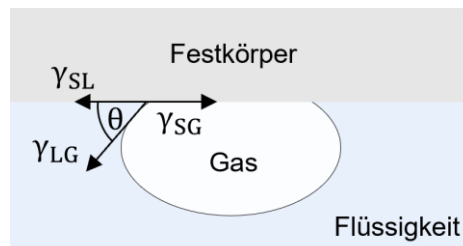


Abbildung 22: Schematische Darstellung der "Captive bubble" Methode gemäß der Literatur [93]

Die Messmethodik bietet die Möglichkeit den Einfluss von Kontaminationen der Oberfläche auf den Kontaktwinkel zu reduzieren. Zudem ist es möglich, den Kontaktwinkel im Gleichgewicht nach längerem Kontakt der Probe mit der wässrigen Phase zu messen. Zusätzlich kann dadurch der Einfluss der Temperatur auf die Kontaktwinkel charakterisiert werden.[85] Im Vergleich zwischen „sessile drop“ und „captive bubble“ Methode kommt es zudem zu keiner Änderung des Kontaktwinkels, was zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse führt.[94]

## 4.4 Methoden der Rasterkraftmikroskopie

### 4.4.1 Einzelmolekülkraftspektroskopie

Die Einzelmolekülkraftspektroskopie (engl. *single molecule force spectroscopy*, SMFS) bietet die Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen zu charakterisieren.[95] Die Messmethodik findet unter anderem Anwendung in der Biologie [96–98] sowie in der Interaktion zwischen Polymeren und Metalloxidschichten.[99,100]

Das Prinzip der Messung besteht darin, dass ein Molekül durch Annähern auf einer Oberfläche adsorbiert und anschließend durch das Wegfahren des modifizierten Cantilevers von der Probe mechanisch verformt wird und das Molekül von der Oberfläche desorbiert.[95,101] Das Brechen der Bindung ist irreversibel und geschieht, wenn die freie Energiebarriere überschritten wird.[95,102] Dabei wird die verwendete Kraft, die zum Aufbrechen der Bindung benötigt wird, detektiert.[45,103] Bei der Modifikation des Cantilevers wird ein Linker zwischen dem Polymer und dem Cantilever verwendet, der eine kovalente Anbindung des



Polymers gewährleistet. Dadurch kann sichergestellt werden, dass es sich bei den gemessenen Desorptionskräften um das Brechen der Bindung zwischen Polymer und Oberfläche und nicht zwischen Polymer und Cantilever handelt.[45] Zusätzlich bietet diese Art der Modifikation die Möglichkeit, die Messung der Desorptionskraft über einen längeren Zeitraum mit einem Molekül durchzuführen, was mögliche Unterschiede in den Untersuchungen durch Wechsel des Cantilevers minimiert. Es hat sich gezeigt, dass die Funktionalisierung von Gold-Cantilevern mittels Thiolchemie im Vergleich zu der Silanisierung von Cantilevern zu einer Reduzierung des Verschleißes und der Abnutzung führt, was eine Verbesserung der Stabilität der modifizierten Cantilever über einen längeren Zeitraum zur Folge hat.[95] Die durch die Desorption des Polymers detektierte Kraft kann entweder zu Plateau-Events oder einzelnen Bruchereignissen führen.

In der Abbildung 23 sind die Kurvenverläufe für beide Arten von Events dargestellt.

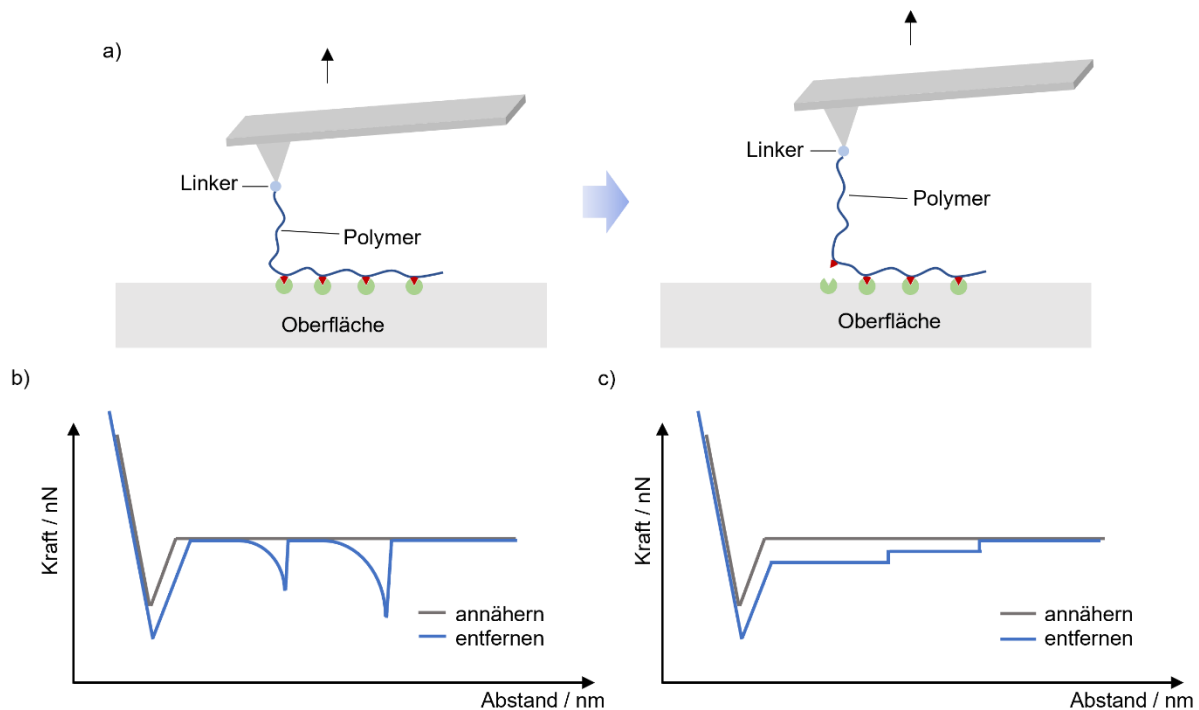


Abbildung 23: Entstehung der unterschiedlichen Abzugsevents beim Entfernen des Polymers von der Oberfläche a)

Darstellung des Aufbrechens von Bindungen zwischen Oberfläche und funktioneller Gruppe des Polymers b) Kraft-Abstands-

Kurve mit Bruch Events c) Kraft-Abstandskurve mit Plateau Events gemäß der Literatur [95]

Zu Bruchereignissen kommt es, wenn Nichtgleichgewichtsbedingungen vorherrschen und die Zeit, die benötigt wird, um die Bindung zu brechen, der natürliche Lebensdauer der Bindung entspricht. Dabei ist die gemessene Kraft abhängig von der Beladungsrate. Das Entstehen von Plateau Events kann auf zwei unterschiedlichen Ursachen beruhen. Zum einen kann es sein, dass der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Bruchereignissen so gering ist, dass sie nicht mehr als solche zu detektieren sind, da sich die Ereignisse überlagern. In dem Fall befindet sich das System ebenfalls nicht im Gleichgewicht. Oder der Prozess, in dem das Polymer von der Oberfläche entfernt wird, ist langsamer als die Bindungen dissoziieren und assoziieren. Dies führt zu keinen einzelnen Bruchereignissen und das System befindet sich im thermischen Gleichgewicht.[95] Die verwendeten Moleküle können mittels Modellierung mathematisch angepasst werden. Dabei sind die häufigsten Ansätze das *Freely Jointed Chain* (FJC) und das *Worm Like Chain* (WLC) Modell.[101,104] Bei dem FJC Modell wird das Polymer in eine Anzahl  $n$  von starren Elementen unterteilt, die jeweils eine definierte Länge  $l_k$  besitzen. Diese können sich flexibel bewegen und weisen keine Wechselwirkungen auf. Dieses Modell ist eine gute Beschreibung für flexible Moleküle. Bei dem WLC-Modell wird angenommen,

dass das Polymer eine homogene Kette ist, die eine konstante Biegeelastizität besitzt und als eine wurmartige Kette beschrieben werden kann. Das Polymer besitzt eine bestimmte Persistenzlänge.[104]

Aus den durch die Bruchereignisse ermittelten Desorptionskräften kann mittels der Bell-Evans Gleichung eine Aussage darüber getroffen werden, wie groß die Lebensdauer einer schwachen, nicht kovalenten Bindung ist. Dabei wird gezeigt, dass der Mittelwert der maximalen Desorptionskräfte  $F_B$  mit der Beladungsrate  $L_R$  zunimmt.[105] Die gemessene Desorptionskraft  $F_B$  hängt mit der Beladungsrate nach Gleichung 19 zusammen.

$$F_B = \frac{k_B T}{x_B} \log\left(\frac{x_B}{k_{\text{off}} k_B T}\right) + \frac{k_B T}{x_B} \log(L_R) \quad (19)$$

Bei  $k_B$  handelt es sich um die Boltzmann-Konstante,  $T$  ist die Temperatur,  $x_B$  der Übergangszustandsabstand und  $k_{\text{off}}$  ist die kinetische Abbruchrate.[106] Der ermittelte Übergangszustand ermöglicht die Bestimmung der freien Energiebarriere mit Gleichung 20.[107]

$$\Delta G = -k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{K_{\text{off}}}{A}\right) \quad (20)$$

Dabei ist  $\Delta G$  die freie Energiebarriere und  $A$  der Arrheniusfaktor, der ungefähr bei  $10^6 \text{ s}^{-1}$  liegt.[107]

#### 4.4.2 Kolloidale Kraftspektroskopie

Durch die kolloidale Kraftspektroskopie ist es möglich, die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Oberflächen zu charakterisieren und damit ein Verständnis der Adhäsionsphänomene zu bekommen.[108] In Abbildung 24 ist dies schematisch für die Messung in Flüssigkeit dargestellt.

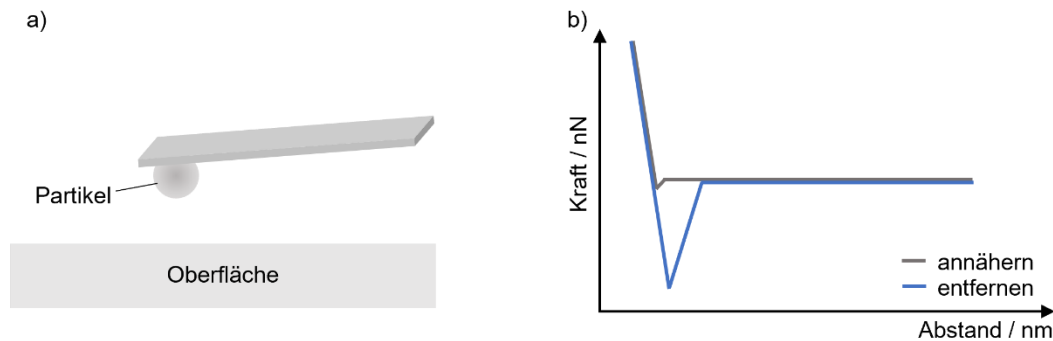


Abbildung 24: a) Schematische Darstellung der kolloidalen Kraftspektroskopie b) typische Kraft-Abstandskurve bei der kolloidalen Kraftspektroskopie gemäß der Quelle [108]

Für die Untersuchung wird ein Partikel an die Spitze eines Cantilevers angebracht und die Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Partikel und Oberfläche wird wie eine klassische AFM-Messung durchgeführt. Bei der Adhäsion des Partikels auf der Oberfläche kommt es zur Verformung der beiden Körper und die dazwischen wirkenden Oberflächenkräfte werden ermittelt. Diese hängen von der einwirkenden Kraft und der Geometrie des Körpers ab. Die Adhäsionskraft kann durch unterschiedliche Modelle beschrieben werden. Die beiden bekanntesten sind das Johnson-Kenadall-Roberts Modell (JKR) und das Derjaguin-Muller-Toporov Modell (DMT). Bei beiden Modellen hängt die Adhäsionskraft linear vom Durchmesser des Partikels ab. Bei dem JKR Modell wird angenommen, dass sowohl die Oberfläche als auch der Partikel elastisch verformt werden und die Wechselwirkungen nur an der Kontaktfläche gemessen werden.[108,109] Dabei gibt das Modell einen Zusammenhang der Adhäsionskraft  $F_{ad}$  zum Trennen des Partikels von der Oberfläche in Abhängigkeit der Adhäsionsarbeit  $W_{132}$  an (Gleichung 21).[110]

$$F_{ad} = -\frac{3}{2} \cdot \pi \cdot R \cdot W_{132} \quad (21)$$

$R$  ist der Radius des Partikels. Das JKR Modell findet Anwendung für Systeme, bei denen es zu starken Haftkräften zwischen Partikel und Oberfläche kommt und die Partikel eine geringe Steifigkeit und großen Spitzenradius besitzen.[109] Bei dem DMT Modell werden auch

Oberflächenwechselwirkungen außerhalb des Kontaktbereiches berücksichtigt, was zu einer größeren Adhäsionskraft führt.

Durch die kolloidale Kraftspektroskopie kann der Einfluss von hydrophilen und hydrophoben Oberflächen auf die wirkenden Kräfte in einem wässrigen Medium charakterisiert werden. Die Wechselwirkungen zwischen hydrophilen Oberflächen kann durch die Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO) beschrieben werden.[111] Die DLVO Theorie beschreibt die Wechselwirkungen auf Basis von attraktiven van der Waals Kräften und repulsiven elektrostatischen Doppelschicht Kräften.[68,112] Die Wechselwirkungen werden von der Ionenstärke im Elektrolyten beeinflusst. Eine niedrige Konzentration an Salz führt zu einer repulsiven elektrostatischen Barriere, da in dem Fall die Energiebarriere sehr groß ist und nicht überwunden werden kann. Durch Erhöhung der Salzkonzentration nimmt die repulsive Barriere ab. Bei einer hohen Salzkonzentration sinkt die Energiebarriere schließlich drastisch ab und die van der Waals Wechselwirkungen dominieren.[68] Die Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Oberflächen basieren auf hydrophoben Kräften.[111]

#### 4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie findet unter anderem Anwendungen zur Bestimmung der Topographie, Morphologie, Zusammensetzung und kristallographischer Informationen einer Oberfläche.[113] Für die Charakterisierung wird ein fokussierter Elektronenstrahl verwendet, der auf die Oberfläche geleitet wird. Die Elektronen interagieren mit den Atomen der Probe und erzeugen somit Signale, die Detektiert werden können. Dazu wird zunächst ein Elektronenstrahl mittels einer Elektronenkanone, in der ein Wolframdraht durch elektrischen Stromfluss erhitzt wird, erzeugt und anschließend durch eine Anode beschleunigt. Der entstehende Strahl wird fokussiert und so auf die Probe gelenkt, dass dieser die Probe abrastern kann. Dabei kann der Strahl zwischen weniger als 100 nm bis hin zu etwa 10 µm tief in die Oberfläche eindringen und unterschiedliche Signale wie Sekundärelektronen, zurückgestreute Elektronen, Röntgenstrahlen und Kathodolumineszenz erzeugen. Letzteres geschieht, indem der Primärelektronenstrahl mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt und die Elektronen aufgrund von zufälliger Streuung und Absorption Energie verlieren. In

Abbildung 25 sind die Eindringtiefe des Elektronenstrahls und die daraus resultierenden Signale dargestellt.[113]

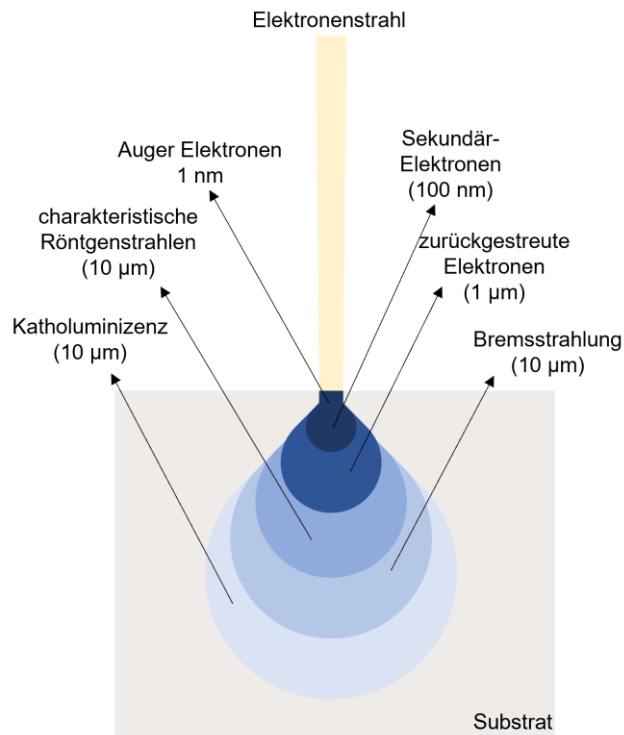


Abbildung 25: Darstellung der unterschiedlichen Signale, die durch den Elektronenstrahl erzeugt werden können, basierend auf Quelle [113]

Die Wechselwirkungen können dabei in zwei unterschiedliche Arten unterteilt werden. Zum einen kommt es zu inelastischen Wechselwirkungen, bei denen niederenergetische Sekundärelektronen von der Probe emittiert werden und zum anderen elastische Wechselwirkungen, bei denen die Primärelektronen auf Atomkerne oder Elektronen mit vergleichbarer Energie treffen.[114]

Die entstehenden Bilder können in unterschiedlichen Modi aufgenommen werden. Dabei wird am häufigsten der Sekundärelektronenmodus verwendet. Bei diesem haben die auf die Probe treffenden Elektronen eine relativ niedrige Energie, was dazu führt, dass nur die oberen Nanometer der Oberfläche vermessen werden. Dabei gelangen nur die Sekundärelektronen an den Detektor. Kommt es zur Blockierung dieser Elektronen, wird ein dunkler Kontrast erzeugt. Diese Methode ermöglicht eine genaue Messung der Oberflächenstruktur und der Rauigkeit der Probe.[114]

## 4.6 Fourier-Transform-Infrarotspektrometer in Reflexion

### 4.6.1 FTIR-Polarisation Modulation Infrarot Reflexion Absorptionsspektroskopie

Die Polarisation Modulation Infrarotspektroskopie ermöglicht die Charakterisierung von adsorbierten Molekülen auf metallischen Oberflächen. Bei den untersuchten Molekülen werden dabei Schwingungen induziert, sofern es bei diesen zu einer Änderung des Dipolmomentes kommt. Das Dipolmoment ändert sich sowohl bei der adsorbierten Spezies als auch dem Material, auf dem es adsorbiert ist. Wenn sich der Dipol der adsorbierten Moleküle senkrecht zur Oberfläche ändert, ist dieser parallel zum Dipol der Oberfläche angeordnet. Ändert sich das Dipolmoment der adsorbierten Spezies in paralleler Ausrichtung zur Metalloberfläche, bildet sich in dieser ein entgegengesetztes Dipolmoment und es kommt zur Kompensation der Dipole. (Abbildung 26).

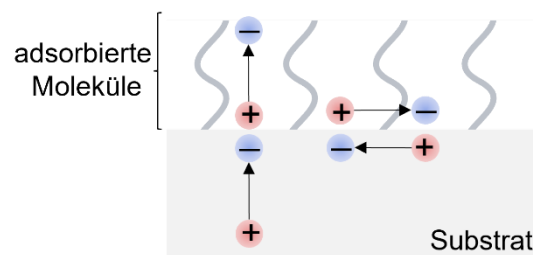


Abbildung 26: Dipoländerung in Abhängigkeit der Orientierung basierend auf der Literatur [115]

Bei der IRRAS Messung wird IR-Strahlung, die entweder parallel oder senkrecht zur Einfall-Reflexionsebene polarisiert ist, verwendet.[116] Die elektrische Feldstärke des parallel einfallenden Lichtes ist abhängig vom Einfallswinkel. Die Intensität erreicht bei einem streifenden Einfall ein Maximum. Für das senkrecht einfallende Licht ist die elektrische Feldstärke unabhängig von Einfallswinkel vernachlässigbar klein. Daher tritt in diesem Fall keine Absorption durch die adsorbierten Moleküle auf, sondern nur durch Moleküle in der Gasphase. Bei dem parallel polarisierten Licht wird die Absorption der adsorbierten Moleküle und der Gasphasenmoleküle detektiert. Durch das Subtrahieren der Absorption des senkrecht polarisierten Lichtes von der des parallel polarisierten Licht, ist es möglich, die Absorption der adsorbierten Moleküle zu erhalten, ohne eine Referenzmessung durchzuführen.[115]

In Abbildung 27 ist die Reflexion von IR-Strahlung an einer Oberfläche mit adsorbierten Molekülen schematisch gezeigt.

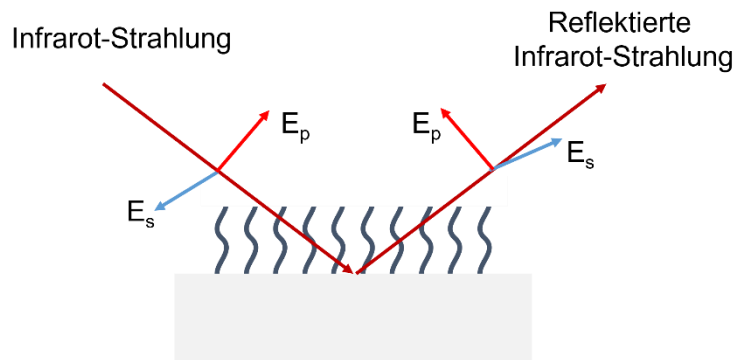


Abbildung 27: Schematische Darstellung der PM-IRRAS Messung auf einer Oberfläche an der eine Monolage von Molekülen adsorbiert ist, basierend auf der Literatur [115]

Bei der Messung mit PM-IRRAS werden gleichzeitig parallel und senkrecht polarisierte IR-Strahlen unter streifendem Einfall gemessen. Für die Modulation der IR-Strahlung wird ein Hochfrequenz photoelastischer Modulator verwendet. Dabei wird die Polarisation des IR-Strahls mit einer Frequenz gedreht, die der mechanisch eingeführten Doppelbrechungsmodulation in einem Zink-Selenit Kristall entspricht. Nach Fourier Transformation des Messsignals können das gemittelte Spektrum  $I_A(\omega)$  und das Differenzspektrum  $I_D(\omega)$  mit den Gleichungen (22a) bzw (22b) berechnet werden.

$$I_A(\omega) = \frac{(I_p + I_s)}{2} \quad (22a)$$

$$I_D(\omega) = \frac{(I_p - I_s)}{2} \quad (22b)$$

Dabei ist  $\omega$  die Wellenzahl,  $I_p$  die Intensität des p-polarisierten Licht und  $I_s$  die Intensität des s-polarisierten Licht. Das differentielle Reflexionsspektrum kann dann mit Gleichung (23) berechnet werden.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{I_D(\omega)}{I_A(\omega)} \cdot J_2(\Phi_0) \quad (23)$$

$J_2(\Phi_0)$  ist die Bessel Funktion 2. Ordnung.[115]



#### 4.6.2 Abgeschwächte Totalreflektion

Die abgeschwächte Totalreflektion Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) wird unter anderem in der Biologie, analytischen Chemie und organischen Chemie, wie bei der Charakterisierung von biologischen Materialien und Membranen, sowie bei der Analyse von Bindungsmechanismen bei der Adsorption von organischen Molekülen auf Metalloxidoberflächen in flüssigen Medien angewendet.[117–119] Die Untersuchungen mittels ATR-FTIR können unter anderem an festen und flüssigen Medien durchgeführt werden.[118] Zudem bietet diese Methode die Möglichkeit, stark adsorbierende Medien, wässrigen Medien und Polymere zu vermessen.[120]

Bei der Charakterisierung werden IR-Strahlen durch ein inneres Reflexionsmedium mit einem größeren Brechungsindex als das zu charakterisierende Medium geleitet, welches für die IR-Strahlen transparent ist.[117,120] Dabei ist die Auswahl des Materials von der jeweiligen Anwendung abhängig. Typische Materialien sind unter anderem Diamant, Zinkselenid und Silizium.[119] Der Einfallswinkel  $\theta$  muss so gewählt werden, dass eine totale Reflexion im inneren des Reflexionsmediums stattfindet. Es handelt sich hierbei um den kritischen Einfallswinkel  $\theta_c$ , welcher mittels Gleichung 24 berechnet wird.[117,119]

$$\theta_c = \sin^{-1} \cdot \frac{n_2}{n_1} \quad (24)$$

Bei  $n_1$  handelt es sich um den Brechungsindex des inneren Reflexionsmediums und bei  $n_2$  um den Brechungsindex der zu messenden Probe. Abbildung 28 zeigt eine schematische Darstellung der Reflexion von den IR-Strahlen.

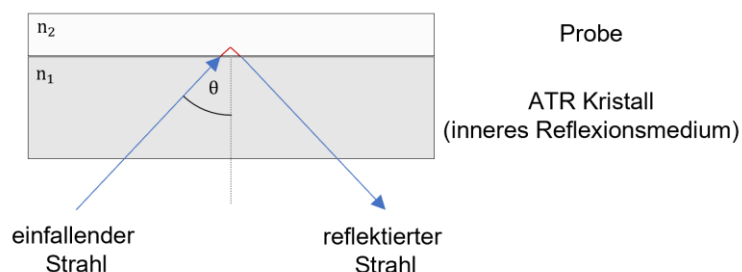


Abbildung 28: Schematische Darstellung des IR-Strahlengangs durch das innere Reflexionsmedium

Dadurch, dass die IR-Strahlen im inneren Reflexionsmedium komplett reflektiert werden, gelangen diese nicht in das Probenmedium. Es wird stattdessen an der reflektierenden Stelle ein evaneszentes Feld ausgebildet. Dieses ermöglicht die Charakterisierung des

Probenmaterials. Dabei muss die zu messende Probe im engen Kontakt mit dem inneren Reflexionsmedium sein.[117,118]

## 5. Experimentelles

### 5.1 Materialien und Chemikalien

Im Nachfolgenden werden alle Materialien und Chemikalien, die verwendet worden sind, aufgelistet. Ein Silikon ATR Kristall von Irubis GmbH mit den Maßen 11 mm x 9 mm x 0,5 mm, Natriumperchlorat (99,99 %) und Polyacrylsäure in Wasser (35 %) von Sigma-Aldrich, Reinstwasser von Roth (HPLC) und 1 M Natriumhydroxid-Lösung, Borsäure (für Analyse) und Natriumsulfat (99 %) von Merck, Natriumtetraborat-Decahydrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) (99,5 %),  $\alpha$ -Mercapto- $\omega$ -aminopoly(ethylenglycol) (PEG) hydrochlorid ( $\text{HS-PEG-NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ;  $M_w = 10000$  Da) von Rapp Polymer GmbH, N-Hydroxysulfonsuccinimid-Natriumsalz (S-NHS), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid-Hydrochlorid (EDC-Hydrochlorid) beides von Sigma Aldrich, 4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinethan-sulfonsäure (HEPES)-Puffer von Amresco, Polyacrylsäure (PAA) ( $450000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz ( $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ ) von Sigma Aldrich, Gold beschichtete Cantilever (HQ:CSC17/Cr-Au, 10 – 17 Hz,  $0,2 \text{ N m}^{-1}$ ) von MicroMash, Natriumhydroxid von Merck. Cantilever (HQ:NSC 15/AIBS ( $325 \text{ kHz}$ ,  $40 \text{ N m}^{-1}$ ) von MicroMasch, Diiodmethan (für Synthese) von Merck, Dimethylsulfoxid (99,9 %) und Polystyrol Granulat von Sigma Aldrich, Toluol, Cantilever (CP-PNPL-PS-B,  $17 \text{ kHz}$   $0,08 \text{ N m}^{-1}$ ) mit Polystyrolpartikel ( $3,6 \text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser) von NanoANdMore GmbH, das verwendete Reinstwasser wurde mittels des Systems SG Ultra Clear UV Plus (Evoqua Water Technologies, Günzburg, Deutschland) gefiltert.

### 5.2 Herstellung von Hartstoffschichten

#### 5.2.1 Gepulstes Hochleistung Magnetron Abscheidung

Die in der Arbeit verwendeten TiAlN Hartstoffschichten wurden an der RWTH Aachen am Lehrstuhl Material Chemie hergestellt. Die Hartstoffschichten wurden mittels HPPMS hergestellt. Dafür wurde ein Ceme Con CC-800/9, der einen Melec SIPP2000USB-10-500-S-Pulser und eine 10-kW-ADL-GX-100/1000 Gleichstromversorgung besitzt, verwendet. Die Geometrie des verwendeten  $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ -Target war  $8,8 \times 50 \text{ cm}^2$ . Im System war ein Basisdruck von  $0,70 \text{ mPa}$  ( $5,25 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ ) vorhanden. Zur Abscheidung wurde ein  $\text{Ar}/\text{N}_2$ -Flussratenverhältnis von 4:1 verwendet, was dazu führte, dass der Gesamtdruck auf  $0,45 \text{ Pa}$  ( $3,37 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$ ) angestiegen ist. Die zu beschichtenden Si-Wafer wurden in einem Abstand von 8 cm zum Magnetron in der Kammer fixiert und auf  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die gemittelte

Kathodenleistung betrug 3 kW und die Pulszeit  $\tau_{\text{HPPMS}}$  50  $\mu\text{s}$ . Die Pulsfrequenz lag bei 800 Hz. Es wurde insgesamt für 35 min abgeschieden, was zu einer Filmdicke von ungefähr 1,2  $\mu\text{m}$  führte. Die Schichten wurden für die Mott-Schottky, SMFS, Kontaktwinkelmessungen und CFS-Messungen verwendet. Für die Messungen mittels ATR-FTIR wurden Schichten mit einer Schichtdicke von circa 18 nm hergestellt.

### 5.2.2 Kombierter dcMS/HPPMS Abscheidungsprozess

Die TiN/AlN Laminats sowie die TiAlON Schichten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten, die für diese Arbeit verwendet worden sind, wurden an der RWTH Aachen von dem Lehrstuhl Institut für Oberflächentechnik hergestellt. Für die Abscheidung wurde die Anlage CC800/9 HPPMS CemeCon AG (Würselen, Deutschland) verwendet. Die Beschichtungseinheit besaß vier dcMS Kathoden und zwei HPPMS Kathoden. Die verwendeten Targets hatten eine Größe von 500 x 88 mm. In Abbildung 29 ist der Aufbau dargestellt.

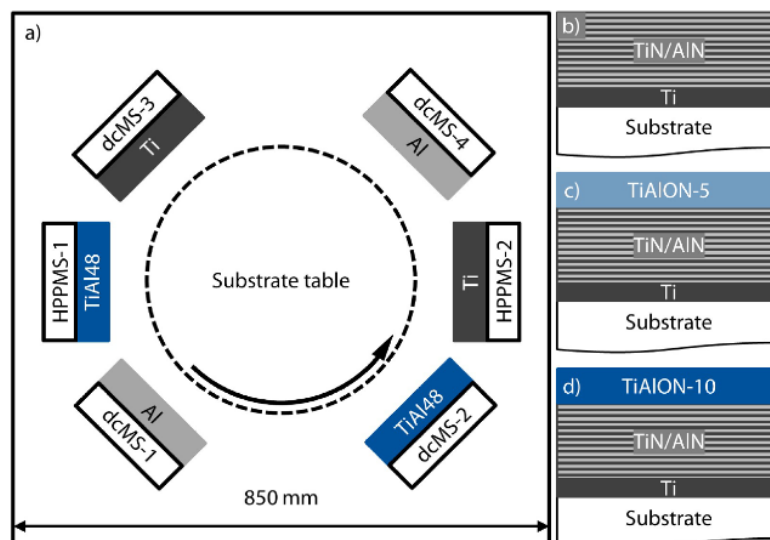


Abbildung 29: Aufbau zur Abscheidung der Hartstoffschichten a) Aufbau im Reaktor b) Schichtaufbau des TiN/AlN Laminats c) Schichtaufbau TiAlON-5 Schicht d) Schichtaufbau TiAlON-10 Schicht [121]

Für die Abscheidungen vom TiN/AlN wurden die dcMS-Kathoden dcMS-1, dcMS-3 und dcMS-4 und die HPPMS-Kathode HPPMS-2 benutzt und für die TiAlON Schichten wurden die Kathoden dcMS-2 und HPPMS-1 verwendet. Diese Kathoden hatten TiAl48 Targets. Es handelt sich dabei um Titantargets die zusätzlich 48 Aluminium-Stopfen besitzen, welche eine Größe von  $\pi \cdot \left(\frac{15}{2} \text{ mm}\right)^2$  haben und sich in der Mitte befinden. Die Substrate haben sich auf einer

rotierenden Substratscheibe befunden. Dadurch wurden die Substrate nacheinander zu jeder Kathode gerichtet. Die Tischdrehzahl betrug  $3 \text{ min}^{-1}$ . Die verwendeten Prozessparameter befinden sich in Tabelle 1.

*Tabelle 1: Prozessparameter der Abscheidung der Schichten für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen*

Prozessparameter	TiN/AlN	TiAlON-5	TiAlON-10
Depositionszeit Ti Schicht / s	430	430	430
Depositionszeit TiN/AlN Laminat / s	3200	3200	3200
Depositionszeit TiAlON Schicht / s	-	3200	3200
Gesamtdruck / mPa	480	480	480
Argonfluss / sccm	200	200	200
Stickstofffluss / sccm	Druck kontrolliert	Druck kontrolliert	Druck kontrolliert
Sauerstofffluss / sccm	0	5	10
Heizleistung / kW	4	4	4
Vorspannung / V	-150	-150	-150
Durchschnittliche Kathodenleistung von HPPMS-1- Kathode / kW	6	0	0
Durchschnittliche Kathodenleistung von HPPMS-2- Kathode / kW	0	3	3
Leistung der dcMS-1-Kathode / kW	3	3	3
Leistung der dcMS-2-Kathode / kW	0	3	3
Leistung der dcMS-3-Kathode / kW	4	0	0
Leistung der dcMS-4-Kathode / kW	3	0	0
Pulsfrequenz / Hz	1000	1000	1000
Impulsdauer / $\mu\text{s}$	40	40	3

Es wurde für alle Beschichtungen zunächst eine bindende Titan Schicht auf das Substrat abgeschieden und anschließend das TiN/AlN Laminat. Zusätzlich wurde während der Abscheidung Stickstoff als Reaktivgas verwendet. Der Druck in der Kammer wurde während

des gesamten Abscheidungsprozesses mittels des Stickstoffflusses konstant gehalten. Bei der Herstellung der TiAlON Schichten wurde zusätzlich Sauerstoff als Reaktivgas zugesetzt. Dabei betrug der Sauerstofffluss für die TiAlON-5 Schichten 5 sccm und für die TiAlON-10 Schichten 10 sccm. Die Schichten wurden auf einen Stahl Substrat (X42Cr13) abgeschieden.

Für die Zugexperimente wurde eine TiN/AlN Laminat Schicht und eine TiAlN Schicht auf Edelstahl abgeschieden. Die dafür verwendeten Parameter befinden sich in Tabelle 2. Dabei handelt es sich bei dem HPPMS-1 Target um TiAl<sub>2</sub>O, bei dem HPPMS-2 Target um Ti, bei dem dcMS-1 und dem dcMS-4 um Aluminium, bei dem dcMS-2 um TiAl<sub>2</sub>O und bei dem dcMS-3 um ein Titan Target.

Tabelle 2: Abscheidungsparameter für die Untersuchung von Dehnungsexperimenten

Prozessparameter	TiN/AlN	TiAlON-5
Gesamtdruck / mPa	480	480
Argonfluss / sccm	200	200
Stickstofffluss / sccm	Druck kontrolliert	Druck kontrolliert
Heizleistung / kW	4	4
Vorspannung / V	-150	-70
Durchschnittliche Kathodenleistung von HPPMS-1-Kathode / kW	0	4
Durchschnittliche Kathodenleistung von HPPMS-2-Kathode / kW	6	0
Leistung der dcMS-1-Kathode / kW	1,5	0
Leistung der dcMS-2-Kathode / kW	0	3
Leistung der dcMS-3-Kathode / kW	5	0
Leistung der dcMS-4-Kathode / kW	1,5	0
Pulsfrequenz / Hz	1000	1000
Impulsdauer / $\mu$ s	40	40

---

### 5.2.3 HF-Magnetronabscheidung

Mittels eines HF-Magnetrons wurden  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten hergestellt. Die Temperatur während der Abscheidung lag bei 22 °C. Die Substrate wurden mit einem Abstand von 45 mm zum Target angebracht. Der Durchmesser der verwendeten Targets betrug 2 Zoll. Für die Abscheidung wurde ein Argon-Sauerstoff Gemisch im Verhältnis 29:1 für die Herstellung von  $\text{TiO}_2$  Schichten und von 27:3 für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten verwendet. Für die Herstellung der  $\text{TiO}_2$  Schichten wurde eine Vorwärtsleistung von 60 W und eine reflektierte Leistung von 2 W benutzt. Die Abscheiderate lag bei 0,09 nm s<sup>-1</sup>. Für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten wurden Vorwärtsleistungen von 10 W und reflektierte Leistungen von 0 W verwendet. In dem Fall betrug die Abscheiderate 0,02 nm s<sup>-1</sup>.

## 5.3 Elektrochemische Analytik

### 5.3.1 Zykelvoltammetrie

Die TiAlN Hartstoffschichten wurden elektrochemisch mittels Zykelvoltammetrie in einem Boratpuffer (0,2 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0,05 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) mit einem pH-Wert von 8,3 oxidiert. Hierfür wurde ein Reference 3000 Potentiostat (Gamry Instruments, USA) verwendet. Es wurde ein 3-Elektroden Aufbau verwendet, bei dem eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) als Referenzelektrode und ein Golddraht als Gegenelektrode gedient hat. Die Oxidation wurde im Spannungsbereich zwischen -2 V und 2 V (gegen Ag/AgCl) mit einer Scanrate von 200 mV s<sup>-1</sup> durchgeführt. Für die Mott-Schottky Untersuchungen, die Randwinkelmessungen sowie die kolloidale Kraftspektroskopie wurden jeweils 15 Zyklen durchlaufen, während für Proben, die später in der Einzelmolekülkraftspektroskopie Verwendung fanden, 60 Zyklen durchgeführt wurden.

### 5.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemischen Impedanzmessungen für die Mott-Schottky Plots wurden einem Referenz 3000 Potentiostat (Gamry Instruments) durchgeführt. Dafür wurde ein Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Silber/Silberchlorid Elektrode als Referenzelektrode und Golddraht als Gegenelektrode verwendet. Als Elektrolyt diente eine 0,1 M Natriumperchlorat-Lösung bei den pH-Werten 4, 7 und 10, wobei der pH-Wert entweder mit einer 0,1 M Perchlorsäure oder 0,1 M Natriumhydroxidlösung eingestellt worden ist. Bei dem

pH-Wert von 7 wurde außerdem eine Messung durchgeführt, bei der der Elektrolyt zusätzlich mit 0,08  $\mu\text{M}$  Polyacrylsäure versetzt wurde. Die Messungen wurden in einem Potentialbereich von -0,3 V bis 0,1 V (gegen Ag/AgCl) in 0,05 V Schritten durchgeführt. Die rms Amplitude betrug für die Messungen 10 mV.

Die Messungen für das elektrochemische Verhalten des TiN/AlN Laminats sowie der Multilag mit TiAlON als Topschicht wurden ebenfalls am Referenz 3000 Potentiostat in einem 3-Elektroden-Aufbau mit einer rms Amplitude von 10 mV durchgeführt. Als Elektrolyt wurde einmal ein Boratpuffer (pH 8,3), eine 0,1 M Natriumperchlorat-Lösung (pH 6,0) und eine 0,1 M Natriumperchlorat-Lösung mit 1 mM Benzoesäure verwendet.

### **5.3.3 Linear Sweep Voltammetrie**

Die Linear Sweep Voltammetrie zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der Schichten wie in Kapitel 5.3.2 wurden mit den gleichen Elektrolyten durchgeführt, wobei ebenfalls ein Referenz 3000 Potentiostat mit einem 3-Elektroden-Aufbau verwendet wurde. Es wurde eine Scan Rate von 0,5  $\text{mV s}^{-1}$  mit einer Schrittgröße von 1 mV gewählt.

## **5.4 Methoden der Rasterkraftmikroskopie**

### **5.4.1 Einzelmolekülkraftspektroskopie**

Zunächst wurden mit Gold beschichtete Cantilever nach der Methode von Mosebach et al.[122] funktionalisiert. Die Cantilever wurden dazu für sechs Stunden in einer wässrigen Lösung aus HS-PEG-NH<sub>2</sub> · HCl (0,05 mol) in Reinstwasser gelagert. Daraufhin wurde eine Stammlösung aus S-NHS (26 mmol) und EDC (96 mol) mit 5 mL eines 10 mM HEPES Puffers (mit einem pH-Wert von 7,1, welcher mit NaOH eingestellt worden ist) hergestellt. Von dieser Stammlösung wurden 100  $\mu\text{L}$  mit 10 mL einer Polyacrylsäure-Lösung, welche mit HEPES Puffer (10 mM) hergestellt wurde, gemischt. Diese Mischung wurde durch Schütteln homogenisiert. Die modifizierten Cantilever wurden für 100 min in diese Polyacrylsäure-Lösung eingetaucht. Anschließend wurden die Cantilever über Nacht in einer 1 mM EDTA Lösung und daraufhin für sechs Stunden in Reinstwasser gelagert. Die fertig modifizierten Cantilever wurden in einer EDTA (100 mM) Lösung aufbewahrt. Zusätzlich wurde für die Charakterisierung mittels PM-IRRAS ein mit Gold beschichteter Si-Wafer auf gleiche Weise modifiziert.



Für die Einzelmolekülkraftspektroskopie wurde ein JPK Nano Wizard (II) AFM (JPK Instruments, Deutschland) verwendet. Dabei wurde ein Kraft-Volumen Rastern im Kontaktmodus durchgeführt. Für die Messung wurde eine Flüssigkeitszelle (JPK Instruments) verwendet. Die wässrige Lösung wurde mittels einer peristaltischen Pumpe durch die Flusszelle geleitet. Die Flussrate betrug während des Befüllens  $600 \mu\text{L min}^{-1}$  und wurde für die Messungen auf  $50 \mu\text{L min}^{-1}$  reduziert. Die Messungen wurden in einer 1 mM  $\text{NaClO}_4$  Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit einer 1 mM NaOH oder einer 1 mM  $\text{HClO}_4$  Lösung eingestellt, sodass die Ionenstärke der Lösung in allen Messungen gleich war. Bei  $\text{NaClO}_4$  handelt es sich um ein inertes Salz, wodurch eine Wechselwirkung zwischen der Lösung und der Oberfläche ausgeschlossen werden kann. Der pH-Wert wurde zwischen pH 5 und pH 9 in Einerschritten variiert. Vor Beginn der Messung wurde der Elektrolyt für 15 min mit Argon gespült. Die Temperatur bei den Messungen betrug 298 K. Die Geschwindigkeit des Cantilevers um sich der Probe anzunähern und zu entfernen betrug  $0,5 \mu\text{m s}^{-1}$  in z-Richtung. Zunächst wurde der Cantilever unter trockenen Bedingungen der Probe angenähert. Anschließend wurde dieser 100  $\mu\text{m}$  von der Probe entfernt und die Zelle mit der wässrigen Lösung gefüllt und der Cantilever wieder der Probe angenähert. Die Auslenkungssensitivität und die Federkonstante wurden bei 298 K kalibriert. Die Federkonstante des mit Polyacrylsäure modifizierten Cantilevers lag zwischen  $0,3$  und  $0,4 \text{ N m}^{-1}$ , welche mittels der thermalen (kontaktfreien) Tune-Methode, die in der JPK Software vorhanden ist, bestimmt. Es wurde keine Variation größer als 3 % für die modifizierten Cantilever bestimmt. Die Messungen wurden in einem Bereich von  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  und  $16 \times 16$  Pixel an vier unterschiedlichen Positionen auf der Probe durchgeführt. Dadurch wurden von jeder Probe 1024 Kraft-Abstandskurven aufgenommen. Die quantitative Untersuchung der freien Desorptionsenergie wurde in einer 1 mM  $\text{NaClO}_4$  Lösung bei pH 7 mit zwischen  $0,25 \mu\text{m s}^{-1}$  und  $1,25 \mu\text{m s}^{-1}$  in  $0,25 \mu\text{m s}^{-1}$  Schritten variierender Lade-/Rückzugsgeschwindigkeit durchgeführt. Die Cantileverspitze wurde für 0,5 s in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Es konnten unter den experimentellen Bedingungen bei 20 bis 50 % der Kraft-Abstandskurven Abzugskräfte detektiert werden. Die Nullladungsspannung (PZC) wurde mit einem Si/SiO<sub>2</sub> Cantilever gemessen. Zur Bestimmung der maximalen Abzugskraft der einzelnen Kraft-Abstandskurven wurde die JPK data Software verwendet. Dabei wurde von jeder Kurve der jeweiligen Datensätze die maximale Abzugskraft bestimmt und für jeden pH-

---

Wert in ein normalisiertes Histogramm aufgetragen. Die maximale Abzugskraft wurde mit einem Gauß Fit bestimmt, um die wahrscheinlichste Abzugskraft zu ermitteln.

#### **5.4.2 Kolloidale Kraftspektroskopie**

Die kolloidale Kraftspektroskopie wurde an einem JPK Nano Wizard III AFM (JPK Instruments, Deutschland) durchgeführt. Die Messungen wurden im Kraft-Volumen Rasterkontakt Modus durchgeführt. Es wurde eine Flüssigzelle verwendet, durch die mit Hilfe einer persitalischen Pumpe Boratpuffer mit einer Durchflussgeschwindigkeit von  $50 \mu\text{L min}^{-1}$  hindurch geleitet wurde. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Für das Annähern des Cantilevers zur Probe wurde eine Geschwindigkeit von  $0,5 \mu\text{m s}^{-1}$  in z-Richtung unter trockenen Bedingungen gewählt. Anschließend wurde der Cantilever wieder für  $100 \mu\text{m}$  von der Oberfläche entfernt, der Elektrolyt in die Zelle geleitet, der Cantilever an die Probe angenähert und kalibriert. Die Kraftkonstante des Cantilevers lag bei  $0,08 \text{ N m}^{-1}$ . Für die Messung wurde eine Rückzugsrate von  $0,5 \mu\text{m s}^{-1}$  und eine Verweilzeit von 0,5 s gewählt. Die loading rate betrug  $0,04 \text{ nN s}^{-1}$  basierend auf der Rückzugsrate und Federkonstanten (Rückzugsrate x Federkonstante). Die Kraft-Abstandskurven wurden in einem Bereich von  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  mit jeweils  $16 \times 16$  Pixeln an vier unterschiedlichen Positionen durchgeführt. Somit wurden pro System 1024 Kurven aufgenommen, wovon 30 – 50 % für die Auswertung verwendet werden konnten. Die Auswertung der Kraft-Abstandskurven wurde mit der JPK data processing Software durchgeführt.

#### **5.5 Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie**

##### **5.5.1 Polarisation Modulation Infrarot Reflexion Absorptionsspektroskopie**

Für die Polarisation Modulation Infrarot Reflexion Absorptionsspektroskopie (PM-IRRAS) Messungen wurde ein Bruker Vertex 70 Spektrometer (Bruker Optics, Deutschland) verwendet. Die Analyse wurde bei einem Winkel von  $80^\circ$  und einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Ein ZnSe photoelastischer Modulator (PMA50, Bruker, Deutschland) wurde verwendet, um p-polarisiertes Licht bei 50 kHz zu modulieren. Durch ein ZnSe-Linse wurde das reflektierte Licht an einem mit Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid (LN-MCT) Detektor detektiert.

---

### ***5.5.2 abgeschwächte Totalreflektion Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie***

Die in-situ ATR-IR Messungen wurden an einem Bruker Vertex 70 Spektrometer (Bruker Optics GmbH) mit einer zusätzlichen Single-Bounce ATR Einheit (IRUBIS GmbH) durchgeführt. Es wurde ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektor (MCT), welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, verwendet. Das FTIR wurde kontinuierlich mit einem Luftstrom gespült. Für die Messungen wurde eine 2 mM NaClO<sub>4</sub> Lösung mit einem pH-Wert von ca. 6 und 2 mM NaClO<sub>4</sub> Lösungen mit zusätzlich 0,8 µM Polyacrylsäure mit jeweils einem pH von 4 und einem pH von 7 (die Einstellung des pH-Wertes wurde mit einer 1 molaren Natriumhydroxid Lösung durchgeführt) hergestellt. Für die Messung wurden entsprechende IRUBIS Kristalle mit einer 18 nm dicken TiAlN Hartstoffschicht beschichtet. Der Elektrolyt wurde mit einer peristaltischen Pumpe (Watson Marlow 205U) mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,8 mL min<sup>-1</sup> durch die Zelle geleitet. Das Volumen der Zelle lag bei 0,1 mL. Als ein internes Reflexionselement (IRE) wurde ein Siliziumkristall verwendet, welcher mit nativem SiO<sub>2</sub> beschichtet ist. Die Messungen wurden mit einem äußeren Winkel von 20 ° durchgeführt. Das Spektrum wurde in einem Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 600 cm<sup>-1</sup> mit 64 Scans und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und einer Apertur von 1,5 mm aufgenommen. Die Temperatur bei der Messung betrug 295 K. Für die Hintergrund Referenzmessung wurde die Probe unter trockenen Bedingungen gemessen. Anschließend wurde die Kammer kurz geöffnet und nach dem Schießen fünf Minuten gewartet und die Messung wiederholt. Das Spektrum wurde verwendet, um das Wasser und das CO<sub>2</sub> zu korrigieren. Danach wurde die Probe für eine Stunde mit dem Elektrolyten (NaClO<sub>4</sub>) gespült, sodass sich ein Gleichgewicht einstellte. Daraufhin wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen, sodass der Elektrolyt von den eigentlichen Spektren abgezogen werden kann. Dadurch kann die Adsorbierte Spezies untersucht werden. Zur Untersuchung der Kinetik der Adsorption wurde der Elektrolyt durch den entsprechenden Elektrolyten mit zusätzlicher PAA ausgetauscht. Davon wurde für die ersten 30 min jede Minute ein Spektrum aufgenommen und anschließend alle fünf Minuten. Nach 60 Minuten wurde wieder reine NaClO<sub>4</sub> verwendet und die Kinetik der Desorption zu untersuchen. Die Auswertung erfolgte mit der OPUS Software (V6.5 Bruker Optics GmbH).

## 5.6 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit OCA 15 plus (Fa. Dataphysics) durchgeführt. Die statischen Kontaktwinkel wurden mit der „sessile drop“ Methode gemessen. Als Flüssigkeiten wurden Reinstwasser, Diiodmethan und Dimethylsulfoxid verwendet. Die Proben wurden an fünf unterschiedlichen Positionen pro Flüssigkeit gemessen. Mit Hilfe der Kontaktwinkelmessungen wurde die Oberflächenenergie nach dem Modell von Owen, Wendt, Rabel und Kaeble (OWRK) ermittelt.[123]

Die „captive bubble“ Messmethode [124] wurde für die in-situ Kontaktwinkelmessungen bei der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt.

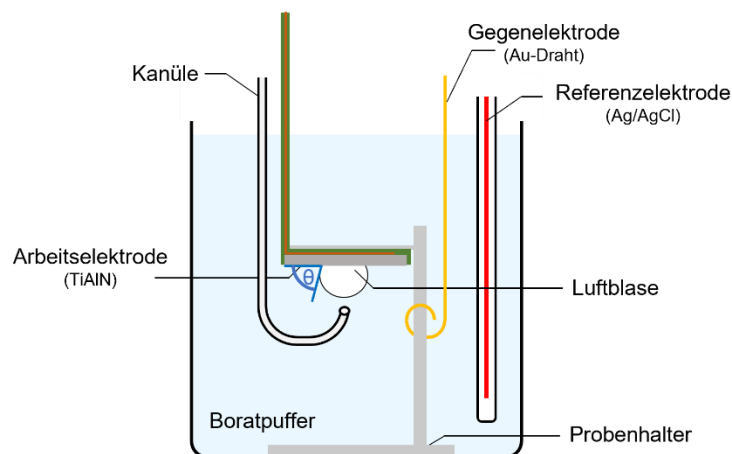


Abbildung 30: schematische Darstellung der in-situ Kontaktwinkelmessung bei der elektrochemischen Oxidation mittels der „captive bubble“ Methode

Als Elektrolyt wurde ein Boratpuffer verwendet. Die Messungen wurden mit einem Potentiostat Ref. 1000 durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid Elektrode und als Gegenelektrode ein Golddraht. Der Kontaktwinkel der Luftblase wurde vor Beginn der elektrochemischen Oxidation gemessen und nach jedem Zyklus des CV. Dabei wurde die Blase nach jeder Messung von der Oberfläche entfernt.

## 5.7 Feldemission Rasterelektronenmikroskopie

Für die Feldemission Rasterelektronenmikroskopie wurde ein NEON 40 FE-SEM Mikroskop (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen, Deutschland) verwendet. Die Aufnahmen wurden mit einem InLens und einem SE2 Detektor mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV aufgenommen.

### 5.8 Plasmaoxidation

Die Plasmaoxidation wurde mit einem Plasmaglockenaufbau durchgeführt. Dieser ist in der Literatur beschrieben.[125] Der Druck in der Kammer lag unter  $10^{-5}$  mbar. Für die Oxidation wurde ein Gasgemisch aus Argon und Sauerstoff verwendet. Die einzelnen Partialdrücke lagen für Argon bei 0,1 mbar und für Sauerstoff bei 0,2 mbar. Der Druck des Argons wurde durch einen Argon Fluss von  $j(\text{Ar}) = 0,6$  sccm eingestellt. Anschließend wurde Sauerstoff dem Gasfluss zugefügt und mit einem Ventil ein Gesamtdruck von 0,3 mbar eingestellt. Die Oxidation wurde für eine Minute durchgeführt. Dafür wurde eine Frequenz von  $f = 3,5$  Hz auf einer Audiofrequenz Spannungsquelle und einer effizienten Output Spannung von  $U = 320$  V gewählt.

### 5.9 Spannungs-Dehnungs-Untersuchungen

Den Einfluss der Defektbildung auf das elektrochemische Verhalten von TiN/AlN Laminat und TiAlN Schichten wurden durch Spannungs-Dehnungs-Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurde eine Zuganlage von Kammrath und Weiss verwendet. Die Proben wurden um 15 % gedehnt. Vor und nach der Dehnung wurden REM-Aufnahmen sowie EIS-Messungen und LSV-Messungen durchgeführt. Als Substrat wurde ein Edelstahl (1.4301) verwendet. Die Probengeometrie ist in Abbildung 31 gezeigt.

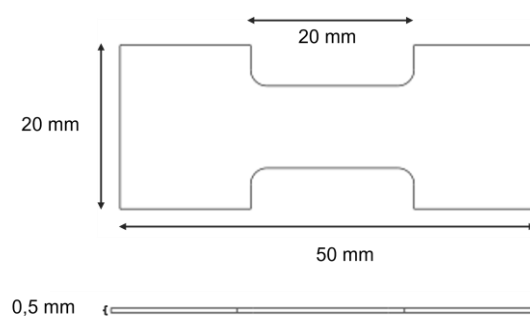


Abbildung 31: Geometrie der Zugproben

Darüber hinaus wurden die Dehnungsmessungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie verbunden und in-situ durchgeführt.

Dafür wurde der in Abbildung 32 dargestellte Aufbau verwendet.

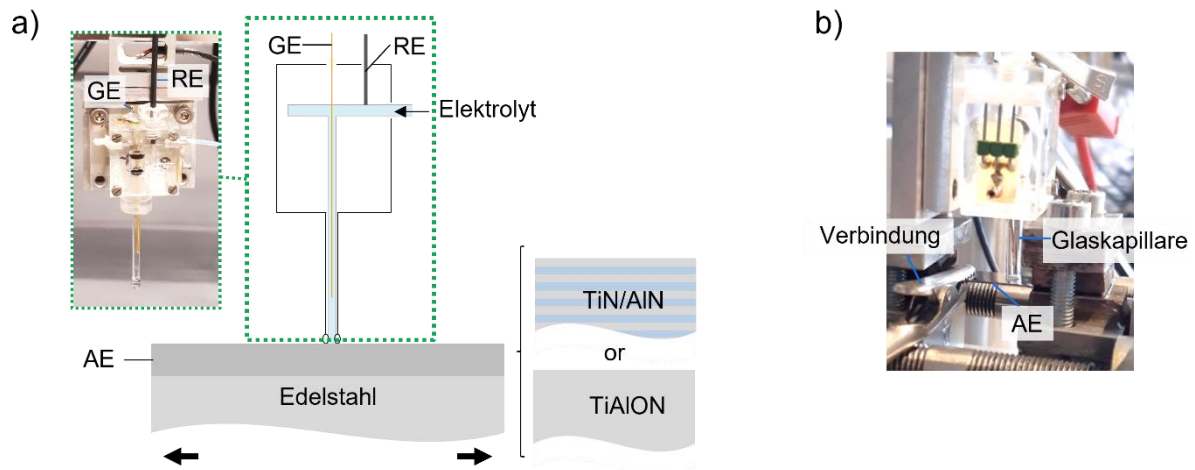


Abbildung 32: Versuchsaufbau für die in-situ Dehnungsversuche mit Elektrochemie a) Kapillare mit schematischen Versuchsaufbau b) Kontaktierung der Arbeitselektrode

Für die elektrochemische Untersuchungen wurde ein Referenz 1000 Potentiostat (Gamry Instruments) verwendet und sie wurden in einem 3-Elektroden Aufbau wie in der Abbildung 32a) durchgeführt. Es wurde dafür eine Kapillarzelle verwendet, die an die Probe angedrückt worden ist. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid Elektrode und als Gegenelektrode ein Golddraht. In Abbildung 32b) ist dargestellt, wie die Arbeitselektrode für die Messung verbunden worden ist. Die Untersuchungen wurden bei einer rms Amplitude von 10 mV in einem Frequenzbereich von 100 kHz – 1 Hz durchgeführt. Als Elektrolyt wurde einmal ein Boratpuffer und einmal Boratpuffer mit NaCl verwendet. Nach je 1 % Dehnung wurde eine Impedanz aufgenommen. Dies wurde bis zu einer Dehnung von 15 % durchgeführt.

---

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von Polyacrylsäure auf TiAlN

Die Verwendung von TiAlN Hartstoffschichten stößt in der Polymerverarbeitung auf ein besonderes Interesse, da sie zur Reduzierung von Verschleiß, der durch Belagsbildung hervorgerufen wird, führen.[2] In der Studie von Wiesing et al. konnte gezeigt werden, dass der Kontakt zwischen einer Polycarbonat Polymerschmelze mit einer TiAlN Hartstoffschicht zu einer Inhibierung der Polymerdegradation im Vergleich zu Eisenoxid führt.[18]

Die Bindungsart zwischen Polymeren und Oberflächen kann durch abgeschwächte Totalreflexion Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie bestimmt werden.[69] Darüber hinaus ermöglicht diese Messmethode die Kinetik der Adsorption und Desorption zu ermitteln.[126] In diesem Teil wird die Adsorption und Desorption von Polyacrylsäure auf TiAlN Hartstoffschichten in-situ durch ATR-FTIR Messungen in Abhängigkeit des pH-Wertes charakterisiert. Zusätzlich wird die Bindungsform zwischen dem Polymer und Hartstoffschicht untersucht. Außerdem wird der Einfluss der pH-Wert Variation und das Vorhandensein von Polyacrylsäure auf das elektrochemische Verhalten von TiAlN Hartstoffschichten ermittelt. Die Messungen wurden vor und nach der elektrochemischen Oxidation durchgeführt, um den Einfluss von nachgeschalteten Prozessen auf das Verhalten zu bestimmen.

#### 6.1.1 Abgeschwächte Totalreflektion Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)

Mittels der ATR-FTIR Messungen wurde die Kinetik der Adsorptions- und Desorptionsprozesse von Polyacrylsäure auf TiAlN Hartstoffschichten charakterisiert. Dabei ermöglicht der fließende Elektrolyt eine direkte Messung der Absorbanzänderung bei Austausch des Elektrolyten von NaClO<sub>4</sub> Lösung mit zugesetzter PAA zu reiner NaClO<sub>4</sub> Lösung.

Die Messungen werden im sauren Bereich (bei pH 4) und neutralen Bereich (bei pH 7) durchgeführt. Die bei einem pH-Wert von 4 aufgenommenen ATR-FTIR Spektren sind in Abbildung 33 dargestellt. Abbildung 33a) präsentiert das Spektrum über den gesamten Wellenzahlbereich und Abbildung 33b) den für Polyacrylsäure charakteristischen Bereich. Es sind Spektren während des Adsorptionsprozesses und nach 60 min Desorption dargestellt.

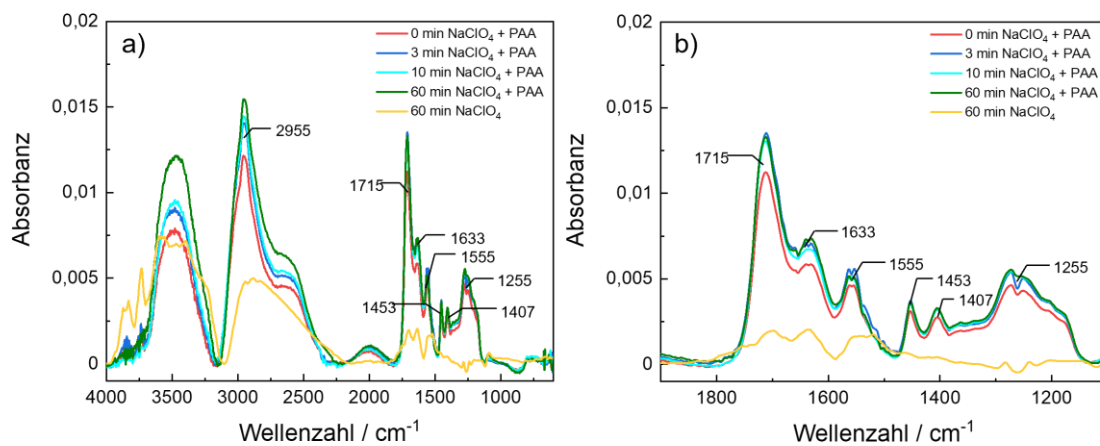


Abbildung 33: ATR-IR Spektren mit einem fließenden Elektrolyten bei pH 4 a) komplettes Spektrum b) vergrößertes Spektrum des Polyacrylsäurebereichs

Die breite Bande bei einer Wellenzahl von  $3471\text{ cm}^{-1}$  ist dem Wasser zuzuordnen.[127] Bei einer Wellenzahl von  $2955\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich eine Bande die auf  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}$ -Vibrationen zurückzuführen ist. Diese Bande überlappt mit einer weiteren breiten Bande, die im Wellenzahlbereich von  $3170\text{ cm}^{-1}$  bis  $2200\text{ cm}^{-1}$  liegt und auf die  $\text{OH}$ -Vibrationen der Polyacrylsäure hinweist.[71,128] Die charakteristische Carbonylverbindung ( $\text{C}=\text{O}$ ) der Polyacrylsäure kann bei einer Wellenzahl von  $1715\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.[69,71,128] Des Weiteren weisen die Banden bei  $1555\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1407\text{ cm}^{-1}$  auf symmetrische und asymmetrische Vibrationen der Carboxylat-Gruppe ( $\text{COO}^-$ ) hin.[69,71] Bei einer Wellenzahl von  $1453\text{ cm}^{-1}$  kann die  $\text{CH}_2$  Deformationsvibration detektiert werden, welche das Rückgrat der Polyacrylsäure zeigt.[69,71,128] Die Bande bei  $1255\text{ cm}^{-1}$  präsentiert  $\text{C-O}$  und  $\text{C-H}$  Streckungen.[71,128]

Aus Abbildung 33 ist ersichtlich, dass bei den Messungen mit der  $\text{NaClO}_4$  Lösung mit zusätzlichem PAA die Absorbanz der entsprechenden Banden mit der Zeit steigt. Dies ist auf eine Adsorption der PAA auf der  $\text{TiAlN}$  Hartstoffschicht zurückzuführen. Nachdem die Oberfläche für eine Stunde dem Elektrolyten mit PAA ausgesetzt war, wird anschließend für



eine Stunde mit einem reinen  $\text{NaClO}_4$  Elektrolyt gespült. Im ATR-FTIR Spektrum ist zu erkennen, dass sich die Absorbanz signifikant verringert hat. Dabei können auch noch nach 60 min Banden des PAA im Spektrum detektiert werden. Daraus lässt sich schließen, dass bei der Adsorption der PAA auf der TiAlN Hartstoffschicht ein Teil der PAA auf die Oberfläche chemisorbiert ist. Der restliche Anteil der PAA ist durch Physisorption an der Oberfläche gebunden und wurde durch das Spülen mit reiner  $\text{NaClO}_4$  Lösung von der Oberfläche entfernt. Da durch die ATR-FTIR Messung einige hundert Nanometer bis einige Mikrometer tief gemessen werden kann, ist es möglich, dass bei der Untersuchung der Adsorption von PAA auf der TiAlN Hartstoffschicht nicht nur adsorbierte PAA gemessen worden ist, sondern auch Anteile, die sich im Elektrolyten befindet.[129] Dies führt dazu, dass eine höhere Absorbanz für die Adsorption auf der TiAlN Hartstoffschicht detektiert wird, was eine quantitative Analyse der adsorbierten PAA ausschließt.

Das Vorhandensein von Carboxylat-Bindungen deutet ebenfalls auf eine Chemisorption der PAA auf der TiAlN Hartstoffschicht hin, da der  $\text{pK}_a$ -Wert der PAA zwischen 5 und 6 liegt [100] und somit die PAA bei einem pH Wert von 4 protoniert vorliegen müsste. Zudem kann anhand der Carboxylat-Banden ermittelt werden, welche Bindung zwischen dem Polymer und der Hartstoffschicht ausgebildet wird. Auf Basis der Separation der antisymmetrischen und symmetrischen Bande  $\Delta\nu$  der gemessenen Carboxylatgruppen im Vergleich für die Separation des Salzes  $\Delta\nu_{\text{Salz}}$  kann eine Aussage über die Bindungsart getroffen werden.[69] Dabei kann zwischen den Komplexen die in Abbildung 34 dargestellt werden je nach Verhältnis unterschieden werden.

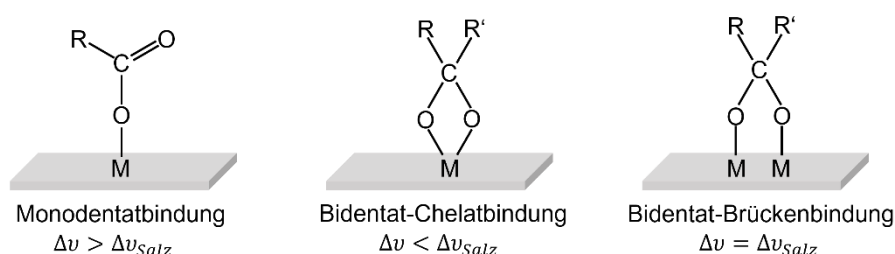


Abbildung 34: Darstellung der möglichen Komplexbildungen zwischen einer Carboxylatgruppe und einer metallischen Oberfläche in Abhängigkeit von der antisymmetrischen und symmetrischen Vibration der  $\text{COO}^-$  Gruppe der adsorbierten Spezies im Vergleich zum Salz. Basierend auf der Literatur [69]

Der Wert für  $\Delta\nu_{\text{Salz}}$  liegt bei  $154 \text{ cm}^{-1}$ . [69] Aus den gemessenen Spektren bei pH 4 ergibt sich ein Abstand der Banden von  $148 \text{ cm}^{-1}$  und somit ist dieser etwas kleiner der Wert des Salzes. Daraus kann geschlossen werden, dass die PAA mit einer Bidentat-Chelatbindung an die TiAlN Hartstoffschicht bindet.

Die Spektren für die Charakterisierung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse von PAA auf TiAlN Hartstoffschichten bei pH 7 sind in Abbildung 35 gezeigt, wobei Abbildung 35b) wieder den relevanten Teil für die PAA zeigt.

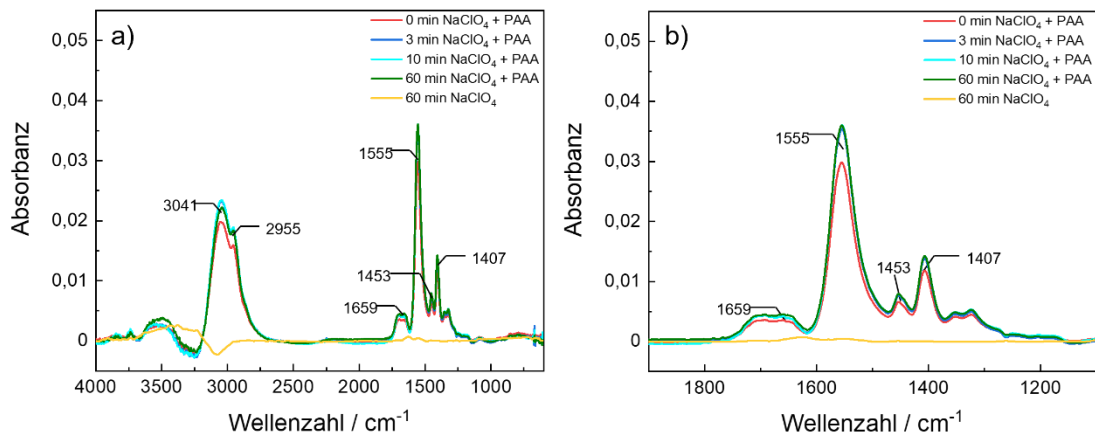


Abbildung 35: ATR-IR Spektren mit einem fließendem Elektrolyten bei pH 7 a) komplettes Spektrum b) vergrößertes Spektrum des Polyacrylsäurebereichs

Die Spektren zeigen eine geringere Ausprägung der Wasser Bande bei einer Wellenzahl von  $3471\text{ cm}^{-1}$ . Es entsteht eine zusätzliche Bande bei  $3041\text{ cm}^{-1}$ . Die C-O und C-H Streckungen bei  $1255\text{ cm}^{-1}$  können nicht mehr detektiert werden. Die Carboxylat-Bande dominiert die Spektren, was darauf zurückzuführen ist, dass die PAA bei einem pH von 7 deprotoniert ist, was auch erklärt, warum die Carbonyl-Bande bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  signifikant reduziert ist. Bezüglich der Adsorptionsprozesse und Desorptionsprozesse können die gleichen Trends festgestellt werden wie bei pH 4. Zudem wird der gleiche Wert für die Separation der antisymmetrischen und symmetrischen Bande der Carboxylat-Gruppe ermittelt wie bei pH 4, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die PAA ebenfalls durch eine Bidentat-Chelatbindung an die Oberfläche bindet.

Um den Unterschied zwischen der Adsorption und Desorption der PAA auf den TiAlN Hartstoffschichten in Abhängigkeit des pH-Wertes zu vergleichen, sind in Abbildung 36 zum einen die Adsorptionsspektren nach 60 min mit dem Elektrolyten NaClO<sub>4</sub> mit zusätzlicher PAA (Abbildung 36a) und die Desorptionsspektren nach 60 min mit dem reinen NaClO<sub>4</sub> Elektrolyten (Abbildung 36b) dargestellt.

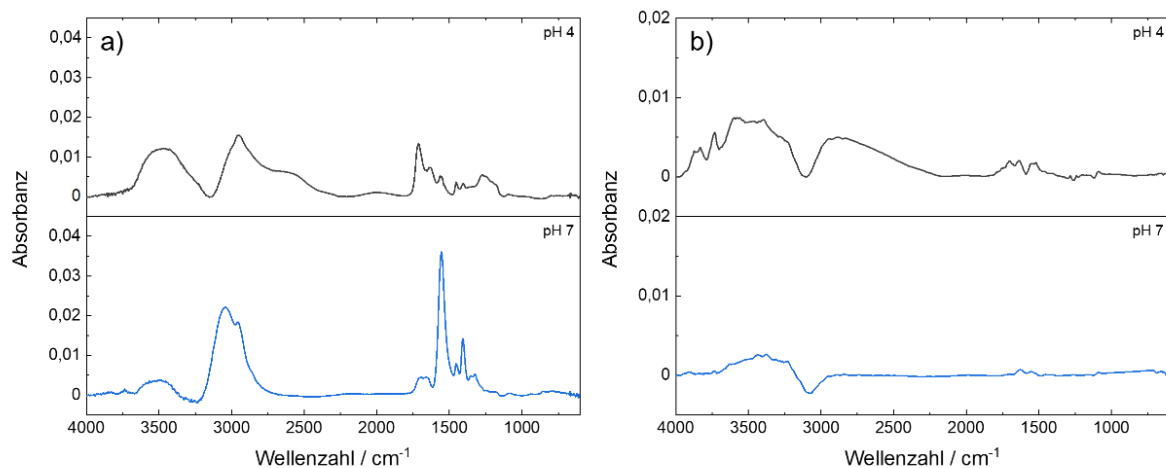


Abbildung 36: ATR-IR Spektren a) nach 60 min im fließenden Elektrolyten aus NaClO<sub>4</sub> und Polyacrylsäure b) nach 60 min Spülen im fließenden Elektrolyten aus NaClO<sub>4</sub>

Beim Vergleich der Adsorptionsprozesse der PAA auf der TiAlN Hartstoffschicht bei den pH-Werten von 4 und 7 ist ersichtlich, dass die Absorbanz bei pH 7 deutlich größer ist als bei pH 4. Wird dabei angenommen, dass in beiden Fällen gleich viel PAA aus dem Elektrolyten mitgemessen wird, kann die Annahme getroffen werden, dass bei pH 7 mehr PAA auf der Oberfläche adsorbiert als bei pH 4. Bei Betrachtung der Desorptionsspektren ist zu erkennen, dass die Absorbanz der Banden bei pH 4 größer sind als bei einem pH-Wert von 7. Dies deutet daraufhin, dass bei einem pH 4 mehr PAA auf der Oberfläche chemisorbiert und nach dem Spülen auf der Oberfläche verbleibt, während bei einem pH-Wert von 7 ein größerer Anteil auf der Oberfläche physisorbiert und nach dem Spülen mit dem reinen NaClO<sub>4</sub> von der Oberfläche entfernt wird.

Die Spektren bei einem pH-Wert von 4 weisen einen größeren Wasseranteil auf als bei pH 7. Zudem ist in Abbildung 36a zu erkennen, dass während des Adsorptionsprozesses die Absorbanz des Wassers steigt. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass bei diesem pH-Wert zum einen die PAA aber auch die TiAlN Hartstoffschicht protoniert ist. Während des Adsorptionsprozesses entsteht eine koordinative Bindung, bei der Wasser abgespalten wird.

Ein weiterer Grund für die stärkere Chemisorption von PAA bei einem pH-Wert von 4 liegt darin, dass die Desorptionskraft zwischen PAA und elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschichten bei niedrigeren pH-Werten größer ist.[16] In Kapitel 6.2.4 wird darauf näher eingegangen.

Zur Charakterisierung der Kinetik der Adsorptions- und Desorptionsprozesse von der PAA auf der TiAlN Hartstoffschicht wird die Absorbanz gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 37). Dabei ist je nach pH-Wert der dominierende Peak gewählt worden. Bei einem pH-Wert von 4 wurde der Carbonyl-Peak verwendet (Abbildung 37a) und bei einem pH-Wert von 7 der Carboxylat-Peak (Abbildung 37b).

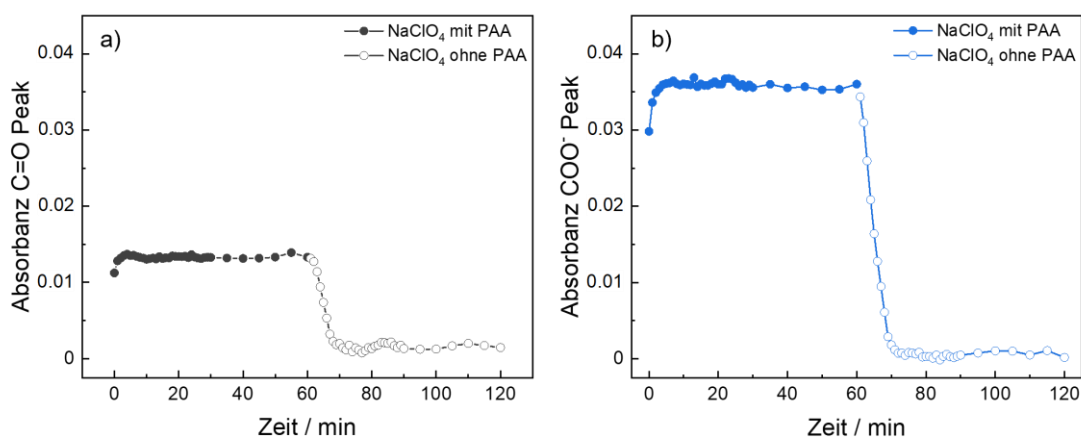


Abbildung 37: maximale Peak Absorbanz der Polyacrylsäure a) Carboxylgruppe bei pH 4 b) Carboxylatgruppe bei pH 7

In beiden Fällen ist für die ersten paar Minuten ein Anstieg der Absorbanz zu erkennen. Anschließend wird ein Plateau erreicht. Wird das Substrat mit dem reinen NaClO<sub>4</sub> Elektrolyten gespült, sinkt die Absorbanz schnell wieder und erreicht ebenfalls nach circa 10 Minuten ein Plateau. Dabei erreicht der Wert für die Absorbanz nicht null, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass ein Teil der PAA fest an die Oberfläche adsorbiert ist.

### 6.1.2 Elektrochemische ATR FTIR Spektroskopie

Zusätzlich zu den in-situ ATR-FTIR Messungen bei den unterschiedlichen pH-Werten wurde bei einem pH-Wert von 7 die Messungen mit Impedanzmessungen kombiniert. Dabei wird neben den Adsorptions- und Desorptionsprozessen auch das elektrochemische Verhalten der TiAlN Hartstoffschicht untersucht. In Abbildung 38 ist die Impedanz bei einer Frequenz von 1 Hz und die Absorbanz der Carboxylat-Gruppe dargestellt.

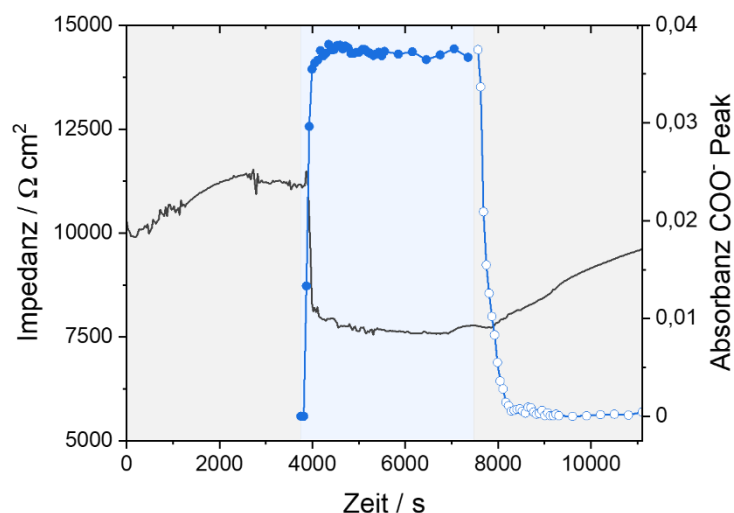


Abbildung 38: Kombinierte ATR-IR Messung mit Impedanzmessung in Abhängigkeit der Zeit auf TiAlN nur mit NaClO<sub>4</sub> (grauer Bereich) NaClO<sub>4</sub> mit Polyacrylsäure (blauer Bereich). Die graue Kurve stellt die Impedanz dar und die blaue Kurve die Absorbanz

Zunächst wurde die Impedanz gemessen, während die Probe mit reinem NaClO<sub>4</sub> Elektrolyten gespült wird. Dies ist im ersten grauen Bereich dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Impedanz zu Beginn steigt, bis sich ein Plateau einstellt. In diesem Bereich befindet sich die TiAlN Hartstoffschicht mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht. Nach einer Stunde wurde der Elektrolyt mit der zugesetzten PAA verwendet. Dabei wurde die Impedanzmessung nicht unterbrochen und zusätzlich die ATR-IR Messung gestartet (blauer Bereich). Nach einer weiteren Stunde wurde die Probe wieder mit einem reinen NaClO<sub>4</sub> Elektrolyten gespült und die Impedanzmessung sowie die ATR-FTIR Messung fortgeführt (zweiter grauer Bereich).

Bei Hinzugabe der PAA ist ein starkes Absinken der Impedanz zu erkennen, bis sich nach einigen Minuten ein Plateau einstellt. Dabei stellt sich für beide Messmethoden nach ungefähr der gleichen Zeit ein Plateau ein, die jeweils darauf hinweisen, dass die Adsorption von PAA auf der Oberfläche abgeschossen ist. Da die Impedanzmessung eine oberflächensensitive

---

Methode ist und daher davon ausgegangen werden kann, dass nicht noch zusätzlich die PAA, die sich im Elektrolyten befindet, Einfluss auf die Messung nimmt, kann geschlussfolgert werden, dass der Adsorptionsprozess nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Die Ergebnisse der Impedanzmessung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der ATR-FTIR Messung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch die vorherigen in-situ ATR-FTIR Messungen bei den anderen pH-Werten, die nicht mit Impedanzmessungen kombiniert wurden, die Kinetik der Adsorption gut darstellen. Bei Änderung des Elektrolyten zu der reinen  $\text{NaClO}_4$  Lösung ist bei der Impedanzmessung zu erkennen, dass kein unmittelbarer Anstieg der Impedanz erfolgt, sondern dass es erst nach einigen Minuten zu einem langsamen Anstieg kommt. Bei der ATR-FTIR Messung wird hingegen direkt eine Änderung detektiert. Dies darauf zurückzuführen, dass bei der ATR-FTIR Messung auch Anteile der Polyacrylsäure, die im Elektrolyten vorhanden ist, mitgemessen werden und auch die physisorbierte PAA detektiert wird. Bei der Impedanz ist zu erkennen, dass nach einer Stunde spülen nicht wieder die Startimpedanz erreicht wurde.

Die kombinierte Messung aus Impedanz und ATR-FTIR zeigt eine hohe Eignung, um die Kinetik der Adsorptions- und Desorptionsprozesse zu charakterisieren.

### 6.1.3 Elektrochemische Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten

#### 6.1.3.1 Zyklovoltammetrie

Die elektrochemische Oxidation der TiAlN Hartstoffschicht wurde durch Zyklovoltammetrie im Boratpuffer durchgeführt. Die dazugehörigen Zyklen sind in Abbildung 39 dargestellt.

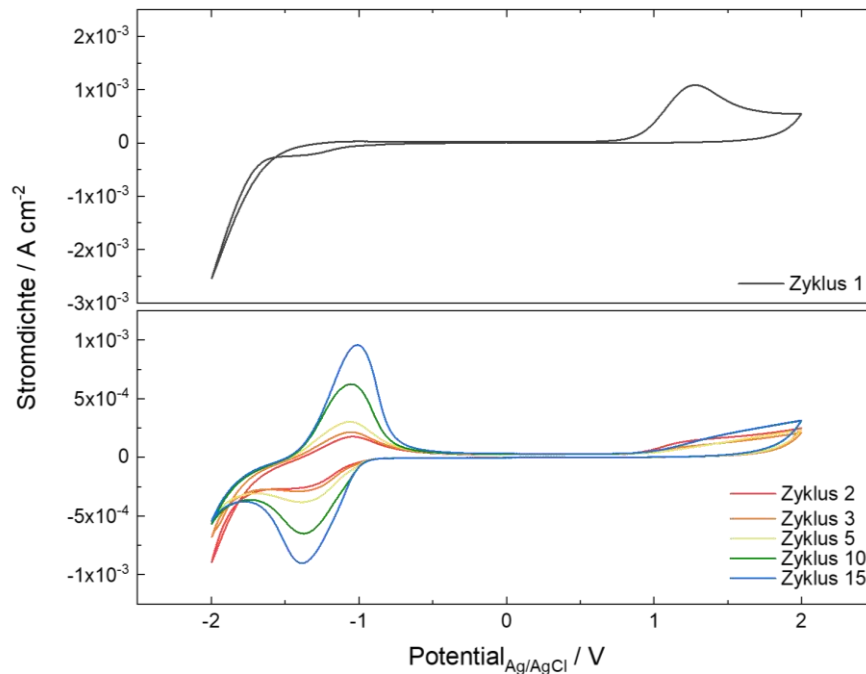


Abbildung 39: Zyklovoltammogramme bei der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten

Im ersten Zyklus ist ein irreversibler Peak bei einem Potential von circa 1,3 V zu erkennen, welcher auf eine Oxidation der Oberfläche hindeutet. Bei weiteren Zyklen ist ein reversibles Redoxpaar in einem Potentialbereich von ungefähr – 1,5 V und -1,0 V zu erkennen. Es handelt sich bei dem Redoxpaar um  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  welches zur Bildung einer  $\text{TiAl}(\text{O},\text{N})$  Schicht führt. Durch weitere Zyklen bildet sich an der Oberfläche eine  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  Grenzschiicht.[33]

### 6.1.3.2 Röntgenphotoelektron Spektroskopie

Der Einfluss der elektrochemischen Oxidation von den TiAlN Hartstoffschichten auf die chemische Zusammensetzung wurde mittels Röntgenphotoelektron Spektroskopie charakterisiert. Die Einzelspektren für die unterschiedlichen Elemente sind in Abbildung 40 dargestellt.

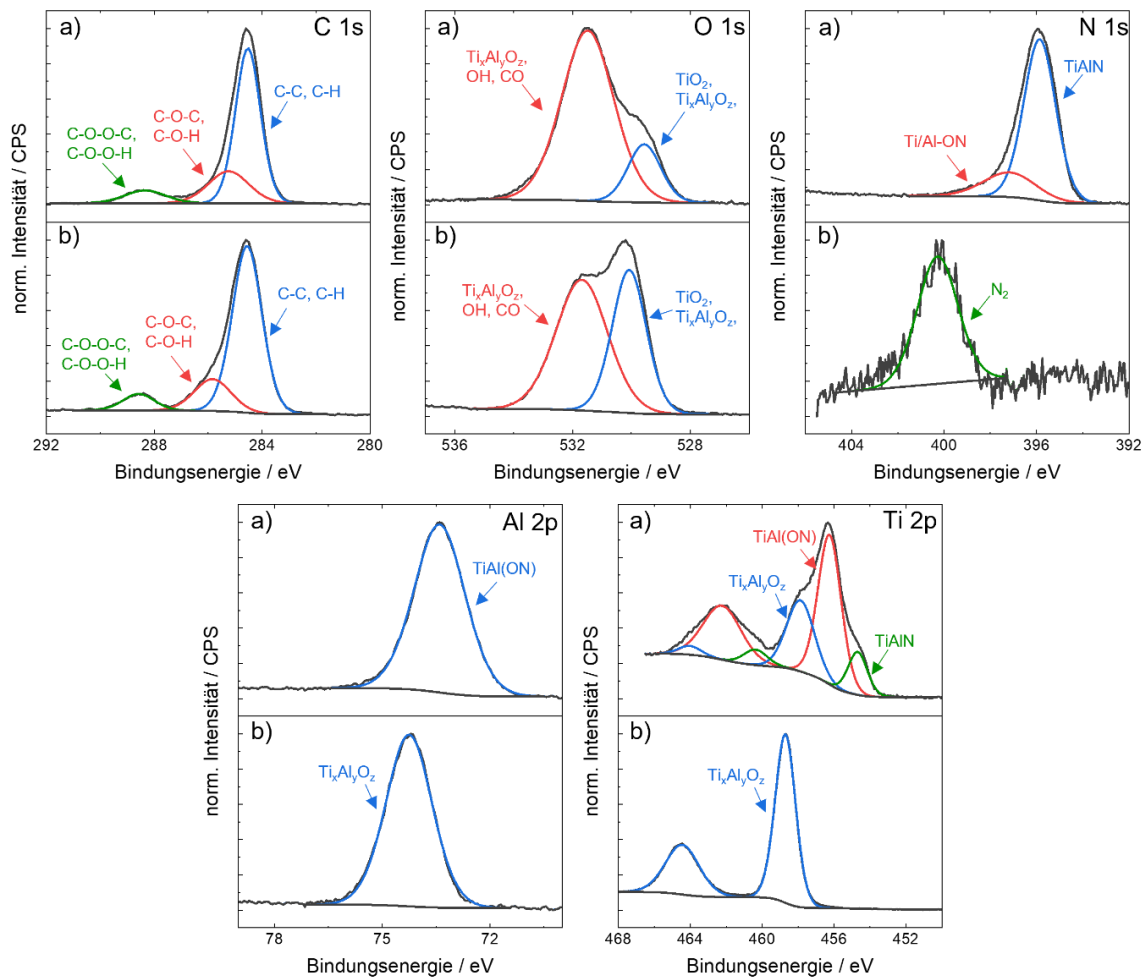


Abbildung 40: XPS-Spektren vor und nach der elektrochemischen Oxidation a) TiAlN Hartstoffschicht b) elektrochemisch oxidiertes TiAlN

Das C1s Spektrum von der TiAlN Hartstoffschicht vor der elektrochemischen Oxidation zeigt einen Peak bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV und kann C-C sowie C-H Bindungen zugeordnet werden. Zusätzlich zeigt das Spektrum einen Peak bei 285,3 eV, was auf C-O-C und C-O-H Bindungen hinweist und einen Peak bei 288,4 eV was auf C-O-O-C und C-O-O-H hindeutet. Nach der elektrochemischen Oxidation werden die gleichen Peaks detektiert, diese sind aber leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Peaks des C1s weisen auf Kontamination auf der Oberfläche hin. Im O1s Spektrum der TiAlN Hartstoffschicht ist ein Peak



bei 529,6 eV zu finden, welcher  $O^{2-}$  in der Schicht zeigt, die von  $TiO_2$  oder  $Al_2O_3$  stammen und weist damit auf eine  $Ti_xAl_yO_z$  Oberfläche hin.[12] Zudem ist ein Peak bei 531,5 eV erkennbar, welcher  $OH^-$  Gruppen identifiziert und auf Kontaminationen in der Oberfläche hindeutet.[130] Die elektrochemische Oxidation führt zu einer Verschiebung der Peaks zu höheren Werten. Zudem verändert sich das Verhältnis von  $O^{2-}$  und  $OH^-$  nach der elektrochemischen Oxidation. Das N1s Spektrum für die TiAlN Hartstoffschichten hat einen Peak bei 395,9 eV und einen bei 397,2 eV. Diese können TiAlN und Ti/Al-ON Bindungen zugeordnet werden.[32,33,131] Nach der elektrochemischen Oxidation sind diese Peaks nicht mehr vorhanden. Das Spektrum zeigt einen Peak bei 400,3 eV, der auf  $N_2$  zurückzuführen ist, welches sich auf der Oberfläche befindet.[33] Im Al2p Spektrum der TiAlN Hartstoffschicht ist ein Peak bei 73,4 eV vorhanden der TiAl(O,N) Bindungen nachweist. Durch die elektrochemische Oxidation verschiebt sich der Peak zu 74,3 eV und zeigt  $Ti_xAl_yO_z$ . Bei dem Ti2p Spektrum können Peaks bei 454,7 eV, 456,3 eV und 457,9 eV gemessen werden. Diese weisen auf TiN, TiAl(O,N) und  $Ti_xAl_yO_z$  Bindungen hin. Durch die elektrochemische Oxidation kann nur noch der  $Ti_xAl_yO_z$  detektiert werden.[32] Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 zu sehen.

*Tabelle 3: chemische Zusammensetzung vor und nach der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten*

Substrat	C1s / at. %	O1s / at. %	Al2p / at. %	Ti2p / at. %	N1s / at. %
TiAlN	36,8	21,3	18,7	6,6	16,6
El. Ox. TiAlN	32,8	44,2	14,2	8,4	0,5

Die elektrochemische Oxidation führt zu einer Verdopplung im Sauerstoffanteil und einer signifikanten Reduzierung des Stickstoffanteils. Das Verhältnis von Al zu Ti verändert sich von 2,83 zu 1,69. Dies weist auf einen erhöhten Ti-Gehalt in der Schicht hin.

#### **6.1.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie von TiAlN**

Die EIS-Messungen dienen zur Untersuchung des elektrischen Verhaltens von TiAlN Hartstoffschichten vor und nach der elektrochemischen Oxidation. Dabei wird zum einen der Einfluss des pH-Wertes durch Messungen im sauren, neutralen und basischen Bereich charakterisiert, sowie der Einfluss von PAA im Elektrolyten. Zudem wurde das Potential während der EIS-Messungen variiert, sodass mittels des Mott-Schottky Plots die Halbleitereigenschaften untersucht werden können. In Abbildung 41 sind die EIS-Messungen

auf TiAlN Hartstoffschichten bei den unterschiedlichen pH-Werten und mit zusätzlichem Polymer im Elektrolyten dargestellt.

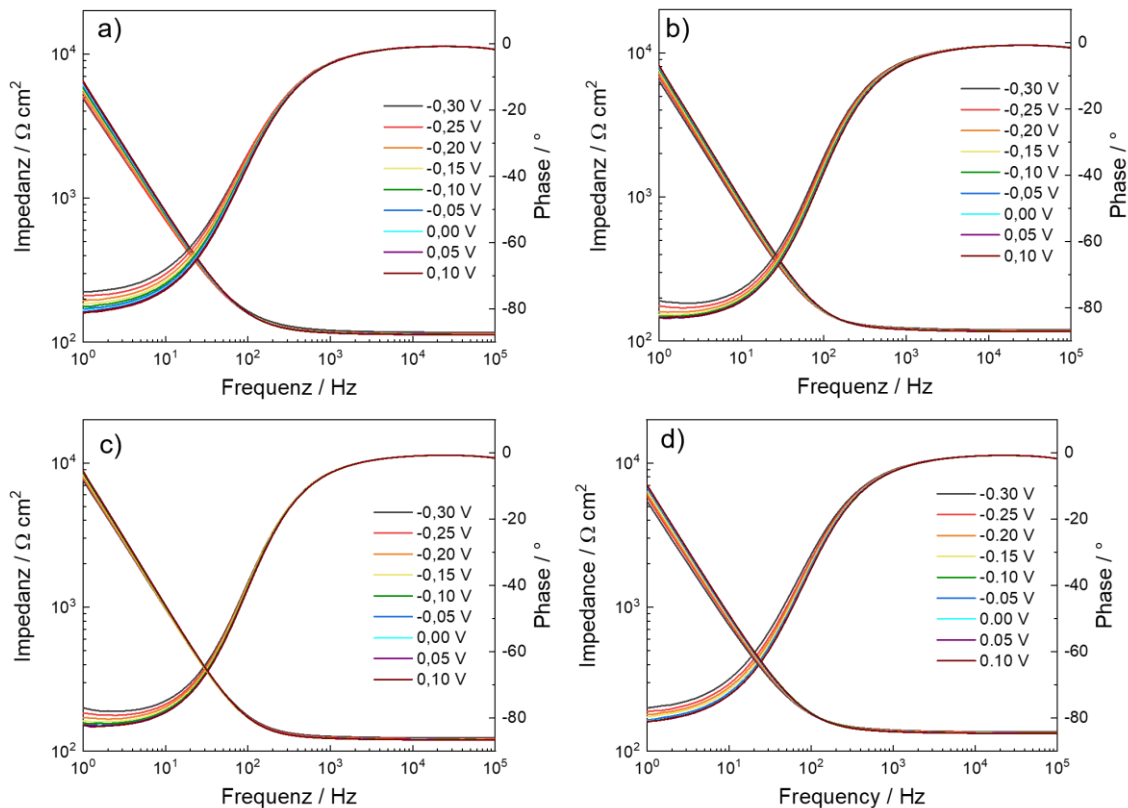


Abbildung 41: Elektrochemische Impedanz Spektren auf TiAlN bei unterschiedlichen Potentialen in NaClO<sub>4</sub> Elektrolyt a) pH 4 b) pH 7 c) pH 10 d) pH 7 mit PAA

In allen Spektren ist zu erkennen, dass die Impedanz bei kleinen Frequenzen immer weiter steigt und die Phase auf einen Wert von circa -80 ° sinkt. Zudem ist zu erkennen, dass ein Anstieg des Potentials zu höheren Impedanzen und niedrigeren Phasen führt. Die Impedanzmessungen können mit folgendem Modell gefittet werden (Abbildung 42).

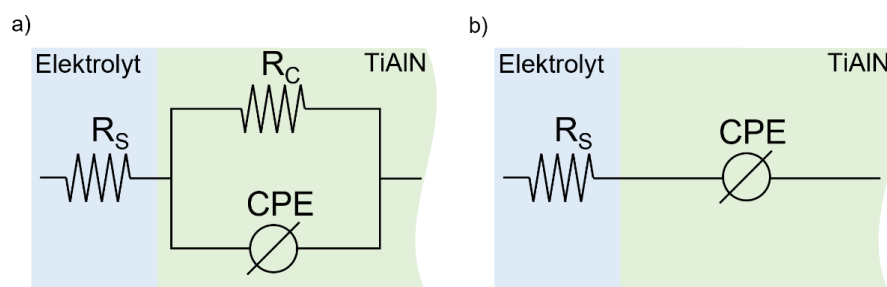


Abbildung 42: Schaltkreis Fit für die Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie Messungen a) normaler Schaltkreis b) vereinfachter Schaltkreis

Dabei ist der Widerstand der Schicht sehr groß, sodass die Kapazität der Schicht dominierend ist. Aus dem Grund wurde in der Auswertung der EIS-Messungen mit einem vereinfachten Modell gearbeitet, das in Abbildung 42b) gezeigt ist. Dadurch kann die effektive Kapazität mittels Gleichung 25 berechnet werden.[132] Diese gilt, wenn die Beschichtung einen sehr hohen Widerstand aufweist.

$$C_{\text{eff}} = Q_{\alpha} \cdot R_S \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \quad (25)$$

Dabei wurde eine effektive Kapazität für TiAlN Hartstoffschichten bei der Variation der pH-Wert zwischen  $14 \mu\text{F cm}^{-2}$  und  $19 \mu\text{F cm}^{-2}$  ermittelt. Diese Werte liegen im selben Bereich, wie schon in einer vorherigen Studie gezeigt worden ist.[33] Dabei haben die unterschiedlichen pH-Werte und die zusätzliche PAA keinen Einfluss auf die ermittelten Werte. Da die Impedanz von der Kapazität dominiert wird, ist die Kapazität für die Mott-Schottky Kalkulation nach Gleichung 26 durchgeführt worden.[133]

$$C = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot |Z|} \quad (26)$$

Dabei ist  $f$  die Frequenz und  $|Z|$  setzt sich aus dem imaginären und realen Teil der EIS-Messung zusammen. Für die Berechnung wurde eine Frequenz von 1 Hz gewählt, da hier die Phase am geringsten gewesen ist. Anschließend wurde auf Basis der berechneten Kapazitäten der Mott-Schottky Plot berechnet. Die Plots der Kapazität in Abhängigkeit des Potentials und der Mott-Schottky Plot sind in Abbildung 43 gezeigt.

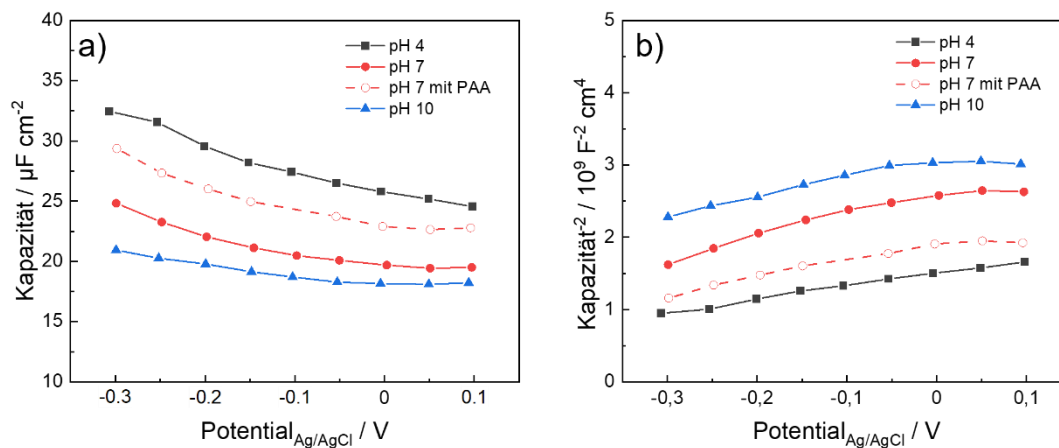


Abbildung 43: TiAlN Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten und mit PAA bei pH 7 a) Kapazität b) Mott-Schottky Plot

Aus dem Mott-Schottky Plot (Abbildung 43b) ist zu erkennen, dass sich es bei TiAlN Hartstoffschichten um n-Halbleiter handelt, da die Kurven eine positive Steigung besitzen.

Dabei ist dies vom pH-Wert und zusätzlicher PAA unabhängig. Anhand der Steigung der Kurven kann mittels Gleichung 27 das Flachbandpotential  $E_{FB}$  und die Donatorendichte  $N_D$  der Schicht ermittelt werden.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A^2 \cdot e \cdot N_D} \cdot \left( E - E_{FB} - \frac{k_B \cdot T}{e} \right) \quad (27)$$

Dabei ist  $\varepsilon$  die Permittivität der Schicht und  $\varepsilon_0$  die Permittivität im Vakuum,  $A$  ist die Elektrodenfläche,  $e$  ist die Elektronenladung,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  ist die Temperatur. Die sich daraus ergebenen Werte für das Flachbandpotential und die Donatorendichte für die unterschiedlichen pH-Werte und der zusätzlichen PAA sind in Tabelle 4 aufgelistet. Zur Berechnung der Donatorendichte wurde für die Permittivität der Schicht der Mittelwert der Werte von  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $AlN$  verwendet.[134–138]

*Tabelle 4: Flachbandpotential und Donatorendichte bestimmt durch den Mott Schottky Plot für TiAlN Hartstoffschicht bei Variation des pH Wertes und zusätzlicher Polyacrylsäure*

pH-Wert	Flachbandpotential ( $E_{FB}$ ) / V	Donatorendichte ( $N_D$ ) / $10^{20} \text{ cm}^{-3}$
4	$-0,86 \pm 0,03$	0,11 – 1.41
7	$-1,00 \pm 0,10$	0,08 – 0.98
7 mit PAA	$-0,95 \pm 0,09$	0,10 – 1.27
10	$-1,50 \pm 0,18$	0,10 – 1.26

In der Donatorendichte ist keine signifikante Änderung bei den unterschiedlichen Parametern zu erkennen. Bei dem Flachbandpotential ist zu erkennen, dass dieses mit steigendem pH-Wert kleiner wird. Der PZC von elektrochemisch oxidierten TiAlN liegt bei ca. 6.5.[16] Da die Schichten bei Kontakt mit der Atmosphäre eine Oxidschicht auf der Oberfläche bilden, kann die Annahme getroffen werden, dass TiAlN Hartstoffschichten einen ähnlichen PZC besitzen. Bei einem pH-Wert von 4 kommt es zu einem positiven Potential-Shift der Helmholtzschicht. Es kommt zu keiner Änderung des Potentials wenn der pH-Wert 7 ist, da er ungefähr dem des PZC entspricht und zu einem Potential-Shift zu negativen Werten bei einem pH-Wert von 10.[139] Aus den Ergebnissen geht zudem hervor, dass das Potential pro pH-Wert um  $81 \pm 30 \text{ mV}$  sinkt. Das Ergebnis ist in einem ähnlichen Bereich wie für reine  $TiO_2$  Schichten bei einer Frequenz von 100 Hz. Hier liegt der Wert bei  $59 \pm 2 \text{ mV}$ .[140] Dass der Wert für die TiAlN Hartstoffschicht größer ist als für die reine  $TiO_2$  Schicht, kann auf die andere Schichtzusammensetzung zurückzuführen sein. Bei zusätzlicher PAA im Elektrolyten kommt es

zu einer Potentialverschiebung zu höheren Werten. Eine mögliche Ursache hierfür kann sein, dass Teile der PAA auf der TiAlN Hartstoffschicht adsorbiert werden und dadurch eine lokale pH-Wert Änderung hervorrufen.

### 6.1.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie von elektrochemisch oxidiertem TiAlN

Zudem wurde das elektrische Verhalten von elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschichten bei den unterschiedlichen pH-Werten und zusätzlicher PAA bei einem pH-Wert von 7 charakterisiert. Die dazugehörigen EIS-Messungen sind in Abbildung 44 dargestellt.

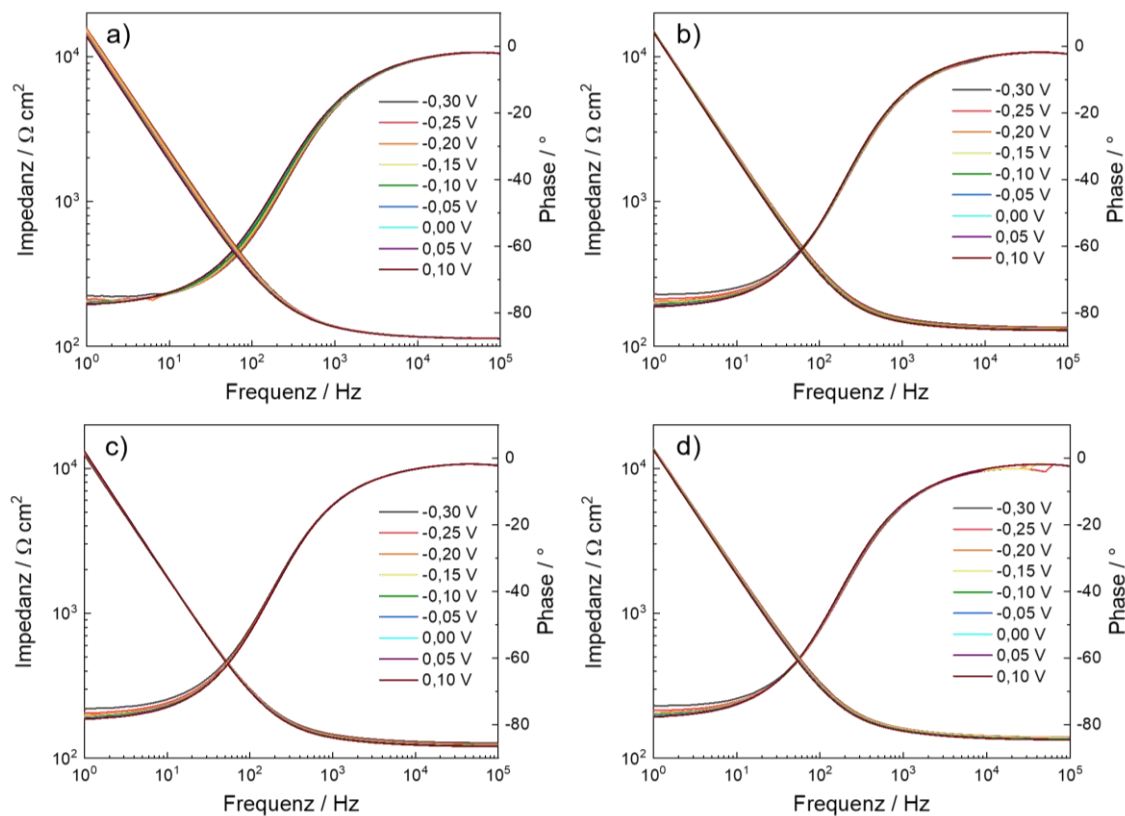


Abbildung 44: elektrochemische Impedanz Spektren auf elektrochemisch oxidiertem TiAlN bei unterschiedlichen Potentialen in NaClO<sub>4</sub> Elektrolyt a) pH 4 b) pH 7 c) pH 10 d) pH 7 mit PAA

Aus den EIS-Messungen geht, wie für die nicht oxidierten TiAlN Hartstoffschichten hervor, dass die Impedanz mit kleiner werdender Frequenz steigt und die Phase sinkt. Die Phase wird mit zunehmendem Potential kleiner, wobei in der Impedanz bei kleineren Frequenzen kaum eine Änderung zu erkennen ist. Die EIS-Messungen für die elektrochemisch oxidierten TiAlN

Schichten können mit dem gleichen Schaltkreis wie die TiAlN Hartstoffschichten gefettet werden. Die effektive Kapazität dieser Schichten liegt zwischen  $4 \mu\text{F cm}^{-2}$  und  $6 \mu\text{F cm}^{-2}$  und ist um circa ein vierfaches kleiner als für die TiAlN Hartstoffschicht. Aufgrund dessen, dass die Kapazität die Impedanz dominiert, wird die Kapazität für den Mott-Schottky Plot mit Gleichung 27 berechnet.

Die dazugehörige Kapazität und der Mott-Schottky Plot sind in Abbildung 45 gezeigt.

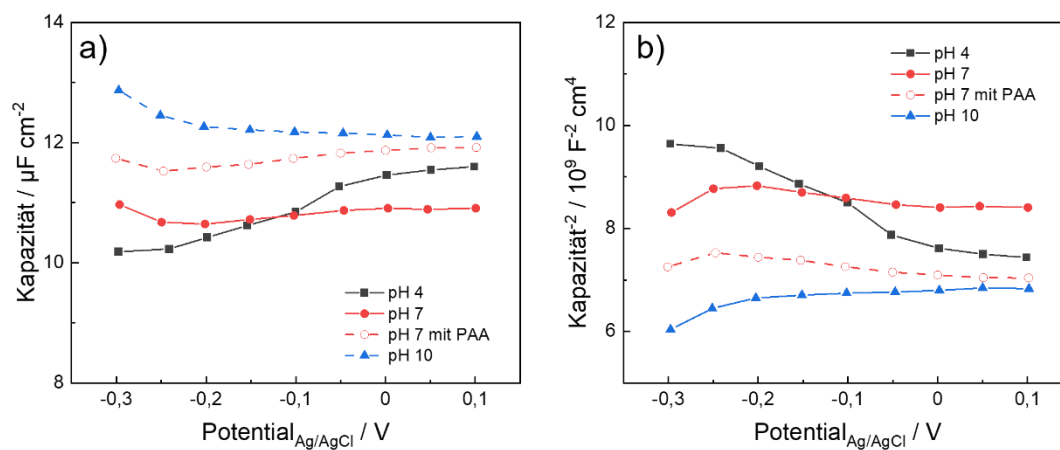


Abbildung 45: elektrochemisch oxidierte TiAlN Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten und mit PAA bei pH 7 a)  
Kapazität b) Mott-Schottky Plot

In Abbildung 45a) ist kein spezifischer Trend für die elektrochemisch oxidierte TiAlN Hartstoffschicht zu erkennen. Bei der Betrachtung des Mott-Schottky Plots können keine genauen Aussagen über die Halbleitereigenschaften der Schicht bei den unterschiedlichen pH-Werten getroffen werden. Es kann die Hypothese getroffen werden, dass die Schicht nach 15 Zyklen inhomogen oxidiert ist, weshalb es unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche gibt.

---

### 6.1.6 Schlussfolgerungen

Die Adsorption von Polyacrylsäure auf TiAlN Hartstoffschichten in einem sauren und einem neutralen wässrigen Medium konnte mittels ATR-FTIR charakterisiert werden. Die Polyacrylsäure bindet an die TiAlN Hartstoffschicht mittels der Carbonsäuregruppe bzw. Carboxylatgruppe durch eine Bidentat-Chelat Bindung. Die Bindung ist dabei unabhängig vom pH-Wert. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Adsorption sowie die Desorption nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Dabei ist die Polyacrylsäure zu einem Teil an der Oberfläche irreversibel chemisorbiert und zum größten Teil reversibel physisorbiert. Die Kinetik der Adsorption ist ebenfalls unabhängig vom pH-Wert. Darüber hinaus konnten die Halbleiter Eigenschaften der TiAlN Hartstoffschicht in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Oxidationszustandes der TiAlN Hartstoffschicht ermittelt werden. Bei den TiAlN Schichten handelt es sich um n-Halbleiter, die ein ähnliches Verhalten wie TiO<sub>2</sub> Schichten aufweisen. Die Halbleitereigenschaften der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht konnten nicht ermittelt werden.

---

## 6.2 Charakterisierung der Desorptionskraft von Polyacrylsäure an der Grenzschicht zwischen einem Elektrolyten und elektrochemisch oxidiertem TiAlN mittels Einzelmolekülkraftspektroskopie

Die Wechselwirkung zwischen Polymeren an der Elektrolyt/Substrat Grenzschicht bezüglich der Adsorption und Desorption kann mit Hilfe von AFM basierender Einzelmolekülkraftspektroskopie untersucht werden.[100,103,104,141–143] Dabei wird eine Cantilever-Spitze mit einem Polymer modifiziert und die Interaktion zwischen Polymer und Oberfläche bezüglich der Kraft als Funktion des Abstandes charakterisiert. Dadurch können Informationen über Materialeigenschaften, Oberflächenwechselwirkungen und Bindungsenergien bestimmt werden.[103,142] Zusätzlich kann die Stärke der Bindung zwischen Polymer und Substrat und der Einfluss der chemischen Funktionalitäten ermittelt werden. Dabei dient Polyacrylsäure als schwacher Polyelektrolyt mit Carboxyleinheiten zur Bestimmung der Polymer-Oberflächenwechselwirkungen.[141,144,145] Die Methode bietet zudem die Möglichkeit Gleichgewichtsdesorptionseignisse und Nichtgleichgewichtsdesorptionseignisse in Abhängigkeit der Oberflächenchemie zu betrachten, welche signifikant von der Oberflächenorientierung des Metalloxids und des pH-Werts abhängt.[99,100] Zudem können Wechselwirkungen wie van-der Waals Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Bindungen ermittelt werden.[99,100,146]

Die Wechselwirkung zwischen Polyacrylsäure und einer elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht in Abhängigkeit des pH-Wertes wird mittels Einzelmolekülspektroskopie und dynamischer Kraftspektroskopie untersucht. Dabei dient die elektrochemische Oxidation dazu, die chemische Oberflächenzusammensetzung an der Oberfläche zu kontrollieren. Die Ergebnisse werden mit Referenzsystemen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ) verglichen, um den Einfluss der Titan- beziehungsweise Aluminiumatome auf die Wechselwirkung von Polymer und Oberfläche zu bestimmen.

### 6.2.1 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie

Die elektrochemische Oxidation der TiAlN Hartstoffschicht wurde durchgeführt, um für die Einzelmolekülkraftspektroskopie einen homogenen Oxidationszustand der Oberfläche und damit ein gleichmäßiges Adsorptionsverhalten der PAA zu gewährleisten. Die elektrochemische Oxidation der TiAlN Hartstoffschicht wurde mittels XPS charakterisiert und



mit der nicht oxidierten Schicht verglichen. Darüber hinaus wurden auch die chemischen Zusammensetzungen der Referenzschichten von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakterisiert. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Schichten sind in Tabelle 5 dargestellt.

*Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten ohne Betrachtung des Kohlenstoffes, da dieser auf Kontaminationen der Oberflächen basiert. Die Verunreinigungen wurden aus dem Sauerstoffanteil entfernt[16]*

Substrat	O1s / at.%	Ti2p / at.%	Al2p / at.%	N1s / at.%	$\text{OH}^- / \text{O}_2^-$
TiAlN	25,5	11,6	34,9	28,0	2,38
el. oxidiertes TiAlN	60,8	13,6	24,3	1,3	1,04
$\text{TiO}_2$	68,5	31,5	-	-	0,13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	52,6	-	47,4	-	0,65

Es ist zu erkennen, dass sich der Sauerstoffanteil nach der Oxidation mehr als verdoppelt hat, während sich der Anteil an Stickstoff stark reduziert. Dies zeigt, dass es im TiAlN Gitter zu einem Austausch der Stickstoffatome durch Sauerstoffatome gekommen ist und damit der Stickstoff von der Oberfläche entfernt worden ist. Das Verhältnis von Aluminium zu Titan hat sich durch die elektrochemische Oxidation von 3,6 zu 2,6 verringert.

Die zu den XPS-Messungen gehörenden Einzelspektren für die TiAlN Hartstoffschicht vor und nach der elektrochemischen Oxidation sind in Abbildung 46 aufgetragen.

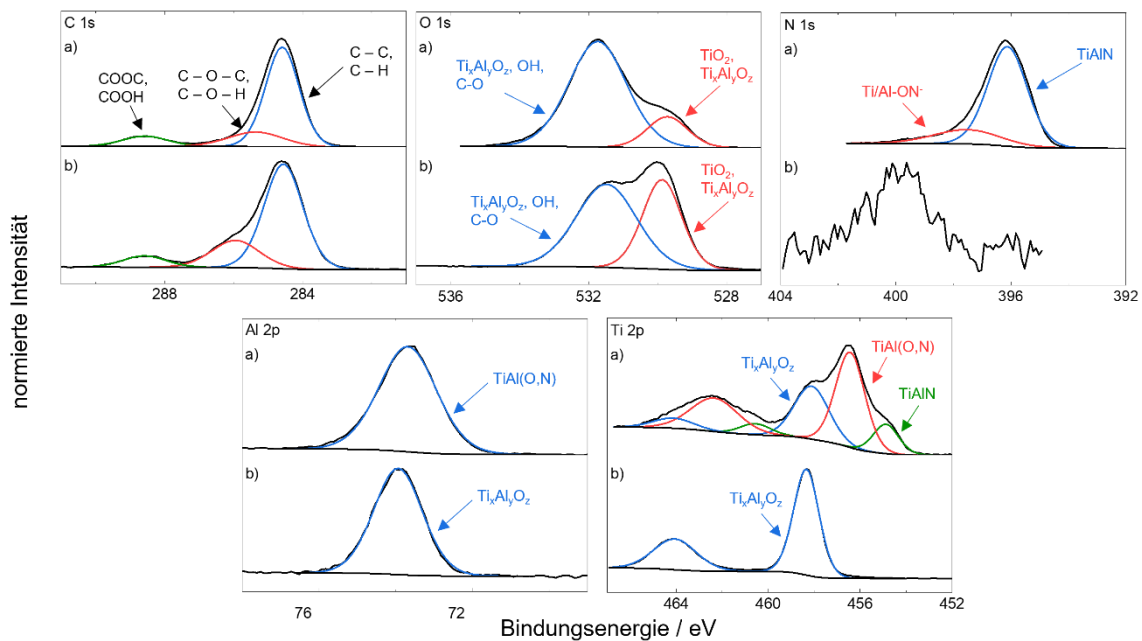


Abbildung 46: XPS Single-Spektren der einzelnen Elemente a) TiAlN Hartstoffschicht b) elektrochemisch oxidiertes TiAlN[16]

Das O1s Spektrum zeigt in beiden Fällen einen Peak bei einer Bindungsenergie von  $529,2 \pm 0,1$  eV, welche auf die Bindungen zwischen Titan und Aluminium zurückzuführen sind. Die Annahme beruht auf dem gemessenen Abstand zwischen dem O1s Peak und dem Ti2p Peak beziehungsweise dem Al2p Peak, welche in den Referenzsystemen gemessen worden sind. Des Weiteren ist im O1s Spektrum ein Peak bei  $531 \pm 0,1$  eV zu erkennen. Es handelt sich dabei zum einen um die Hydroxidgruppen der TiAlN Hartstoffschichten sowie um Verunreinigungen auf der Probe.[12] Zur Berechnung des Verhältnisses von  $\text{OH}^- / \text{O}_2^-$  wurde der Anteil, der im Peak durch die Verunreinigungen hervorgerufen wird, auf Basis des Kohlenstoffanteils in der Schicht subtrahiert. Dadurch ist zu erkennen, dass die Oberfläche der TiAlN Hartstoffschicht stark hydroxyliert ist und diese durch die elektrochemische Oxidation reduziert wird. Die beiden Referenzsysteme weisen eine geringere Hydroxylierung der Oberfläche auf. Die in Abbildung 46c) dargestellten N1s Spektren zeigen für die TiAlN Hartstoffschicht zwei Peaks. Einer liegt bei einer Bindungsenergie von 396,1 eV und repräsentiert TiAlN und ein Peak bei 397,1 eV, welcher auf  $\text{TiAl-ON}^-$  Bindungen zurückzuführen ist.[32,33,131] Nachdem die elektrochemische Oxidation durchgeführt worden ist, verschwinden diese beiden Peaks und es entsteht ein neuer Peak bei 399,6 eV. Dabei handelt es sich um  $\text{N}_2$ , welches sich auf der Oberfläche der Hartstoffschicht befindet.[33] Im Ti2p Einzelspektrum sind Peaks bei

Bindungsenergien von 454,9 eV, 456,5 eV und 458,2 eV zu erkennen. Diese weisen TiAlN, TiAl(O,N) und  $Ti_xAl_yO_z$  Bindungen nach.[32] Nach der elektrochemischen Oxidation verschwinden die Peaks des TiAlN und TiAl(O,N) und es kommt zu einer leichten Verschiebung des  $Ti_xAl_yO_z$  Peaks um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien. Die Al2p Spektren zeigen vor der elektrochemischen Oxidation einen Peak bei 73,3 eV. Es handelt sich dabei um TiAl(O,N). Durch die elektrochemische Oxidation kommt es zu einer Verschiebung um 0,3 eV zu höheren Werten und der Peak kann  $Ti_xAl_yO_z$  zugeordnet werden.[32] Aus den XPS Ergebnissen geht hervor, dass die Oberfläche nach der elektrochemischen Oxidation aus einer  $Ti_xAl_yO_z$  Schicht besteht. Die XPS-Spektren, die nach der Einzelmolekülspektroskopie durchgeführt wurden, weisen keine Veränderungen auf. Demnach führen die Messungen zu keiner Änderung in der Oberflächenchemie.

### ***6.2.2 Bestimmung des isoelektrischen Punkts***

Für die Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen der Polyacrylsäure und der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht ist es wichtig, das Nullladungspotential zu kennen. In Abbildung 47 sind die Annäherungskurven eines Si/SiO<sub>2</sub> Cantilevers an die Hartstoffschicht bei Variation des pH-Wertes dargestellt. Dabei wird die Änderung von repulsiven zu attraktiven Kräften gemessen.

Dies führt zu einer Änderung der Nettoladung der elektrochemischen Doppelschicht des Substrates und der PZC kann dadurch ermittelt werden.[144,147]

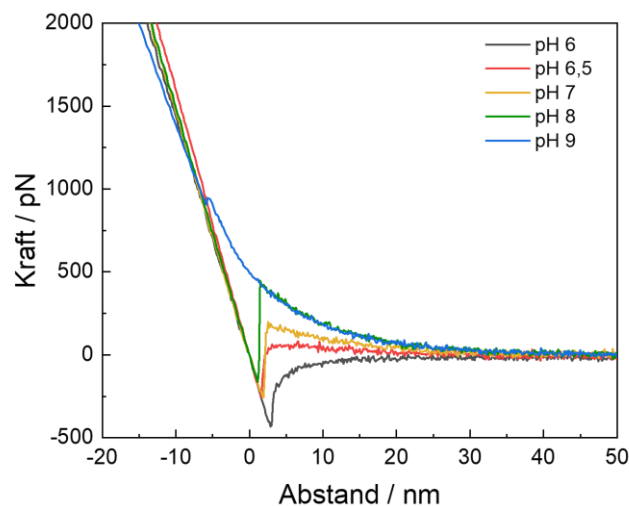


Abbildung 47: Bestimmung des PZC der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht durch Annäherungskurven des Si/SiO<sub>2</sub> Cantilevers an die Oberfläche bei Variation des pH-Wertes[16]

Aus der Abbildung geht hervor, dass bei einem pH-Wert von 9 nur repulsive Kräfte zwischen dem Substrat und dem Cantilever wirken. Das Potential der Nullladung von SiO<sub>2</sub> liegt zwischen pH 3 und 5.[148] Dies bedeutet, dass bei pH 9 sowohl Cantilever als auch das Substrat negativ geladen sind. Durch Verringerung des pH-Wertes können auch attraktive Wechselwirkungen detektiert werden. Ab einem pH-Wert von 6,5 treten ausschließlich attraktive Kräfte auf. Daraus kann geschlossen werden, dass das Nullladungspotential der Schicht bei ungefähr 6,5 liegt, da sich die Oberflächenladung von negativ zu positiv ändert und es zu einer Anziehung zwischen Cantilever und Substrat kommt. Bei einem pH-Wert von 6 ist zu erkennen, dass die repulsiven Kräfte größer werden. Das Potential der Nullladung von reinem TiO<sub>2</sub> liegt zwischen 6,2 und 6,7 [107,149] und für reines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 9.5.[150]

### 6.2.3 Cantilever Modifikation

Die Cantilever wurden nach der Modifikation mittels PM-IRRAS charakterisiert, um festzustellen, ob diese erfolgreich gewesen ist. Das dazugehörige Spektrum ist in Abbildung 48 dargestellt.

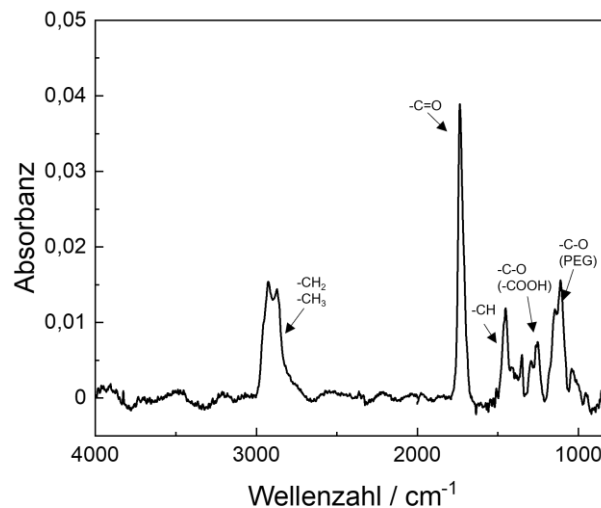


Abbildung 48: PM-IRRAS Spektrum zur Charakterisierung der Cantilever Modifikation mit Polyacrylsäure[16]

Bei einer Wellenzahl von  $1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1256\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden der Carbonsäuregruppe der PAA zu erkennen.[151] Somit kann nachgewiesen werden, dass die Modifikation mit der PAA erfolgreich gewesen ist. Zudem tritt eine Bande bei einer Wellenzahl von  $1115\text{ cm}^{-1}$  auf, welche die C-O Streckung der PEG-Kette darstellt.[151] Im Bereich von  $1250\text{ cm}^{-1}$  bis  $1450\text{ cm}^{-1}$  können die Methyloxidketten des PEGs detektiert werden.[151]

Zudem wurde die Funktionsweise der Cantilever durch eine Kraftmessung auf einem Gold Referenzsubstrat gemessen. Eine beispielhafte Kraft-Abstandskurve hierfür ist in Abbildung 49 gezeigt.

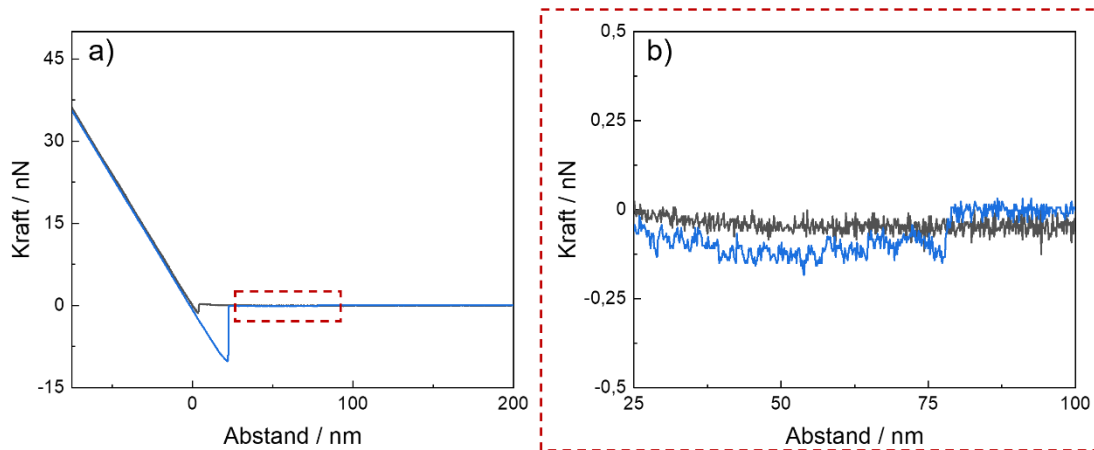


Abbildung 49: Kraft-Abstandskurve vom Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf einem Gold Substrat als Referenzmessung[16]

Bei der Wechselwirkung zwischen Gold und dem mit PAA modifizierten Cantilever werden Plateau Events ausgebildet, deren Kräfte unter 75 pN liegen. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass die Abzugskräfte, die bei den Messungen zwischen der elektrochemisch oxidierten Hartstoffschicht und den Referenzsubstraten  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Wechselwirkungen zwischen modifiziertem Cantilever und Substrat hervorgerufen werden.

### 6.2.4 Kraftspektroskopische Untersuchungen

Die Desorptionskraft von PAA auf elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschichten wurde mittels SMFS bei Variation des pH-Wertes charakterisiert. Zudem wurden diese Ergebnisse mit Messungen auf reinen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Referenzsysteme verglichen. Die Kraft-Abstandskurven für die Messungen zwischen elektrochemisch oxidiertem TiAlN und PAA sind in Abbildung 50 dargestellt. Dabei wurde für jeden pH-Wert eine repräsentative Kurve gewählt.

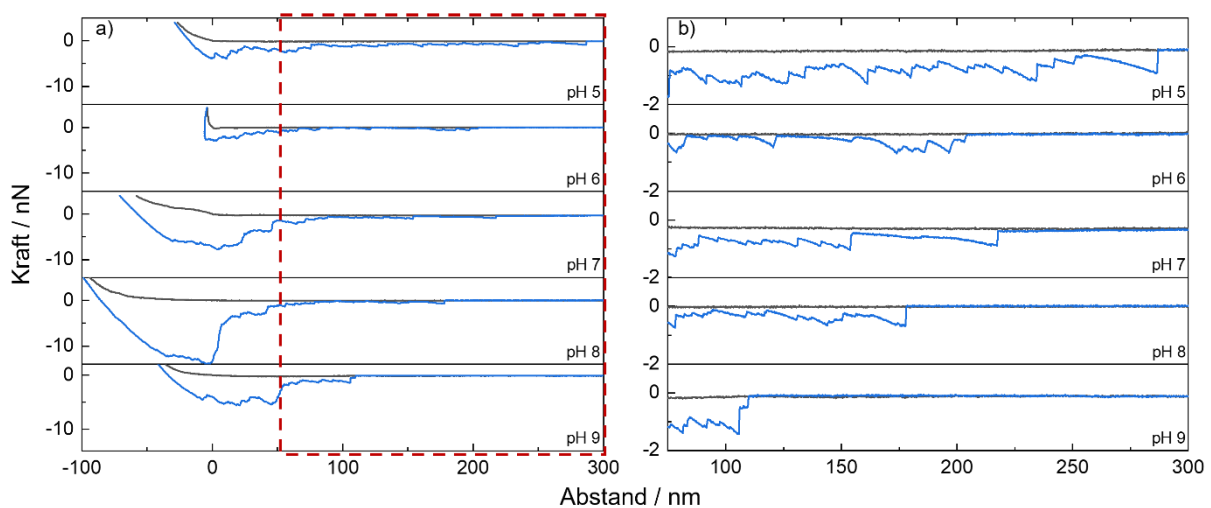


Abbildung 50: Kraft-Abstandskurven bei unterschiedlichen pH Werten zwischen mit Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN a) komplette Kraft-Abstandskurve b) Vergrößerter Bereich der Abzugskräfte[16]

In Abbildung 50a sind jeweils die kompletten Kraft-Abstandskurven gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass es in den Abzugskurven zunächst einen großen Peak gibt. Dabei handelt es sich um eine nicht spezifische Interaktion zwischen dem Cantilever und dem Substrat, welche für die Auswertung vernachlässigt wird.[152] Der relevante Bereich ist in Abbildung 50b aufgetragen. In der Abbildung sind in den Rückzugskurven Events zu erkennen, die auf eine irreversible Desorption der PAA-Kette von der Oxidoberfläche zurückzuführen ist. Die Kurven wurden mittels der JPK *data processing* Software mit dem *Freely Jointed Chain* (FJC) Modell gefittet.[153] Dabei wurde eine Kontourlänge zwischen 170 und 230 nm detektiert. Da die Länge des PEG-Linkers circa 90 nm beträgt kann somit davon ausgegangen werden, dass die Modifizierung mit der PAA erfolgreich gewesen ist. Zudem weisen die Kurven ein charakteristisches Verhalten auf, wenn eine PAA Kette, die sich an einer Cantilever-Spitze befindet mit einer Oxidoberfläche in Kontakt tritt.[100] Die Abzugsevents, die in den Kraft-Abstandskurven zu erkennen sind, sind darauf zurückzuführen, dass sich die zunächst

gebildeten Bindungen zwischen der Carboxylat-Gruppe der PAA und der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht gebrochen werden. Dabei kommt es auf Basis der Anzahl an Carboxylat-Gruppen des Polymers zu Mehrfachbindungen zwischen einer Polymerkette und der Oberfläche.[95,99,100] Zudem wurde in der Literatur gezeigt, dass Titanoxide und Aluminiumoxide mit Carboxylatgruppen stark miteinander Wechselwirken und koordinative Bindungen ausbilden.[154,155] Anhand der Form der Events ist zu erkennen, dass sich die PAA nicht mit dem elektrochemisch oxidierten TiAlN im Gleichgewicht befindet. In der Abbildung 50 sind die Kraft-Abstandskurven bei unterschiedlichen pH-Werten zwischen 5 und 9 dargestellt. Dabei ist zum einen zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert der gemessene Abstand der adsorbierten funktionellen Gruppe des Polymers sinkt. Dies liegt daran, dass mit steigendem pH-Wert die Oberfläche des elektrochemisch oxidierten TiAlN immer stärker negativ geladen wird. Damit es zu einer Bindung zwischen der PAA und der Oberfläche kommt, wird die elektrostatische Coulomb-Abstoßung durch dreidimensional-ähnliche Konformationen minimiert und somit können koordinative Bindungen ausgebildet werden. Durch die veränderte Konformation der PAA bei der Bindung an die Oberfläche wird eine geringere Fläche eingenommen und somit wird der Abstand reduziert.

Zur Bestimmung der maximalen Abzugskraft der PAA von der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht wurden aus den gemessenen Kraft-Abstands Kurven bei den unterschiedlichen pH Werten die maximalen Abzugskräfte ermittelt und mittels einer Gaußverteilung die wahrscheinlichste Maximalkraft ermittelt.



Die dazugehörigen Histogramme für die unterschiedlichen pH-Werte sind in Abbildung 51 gezeigt.

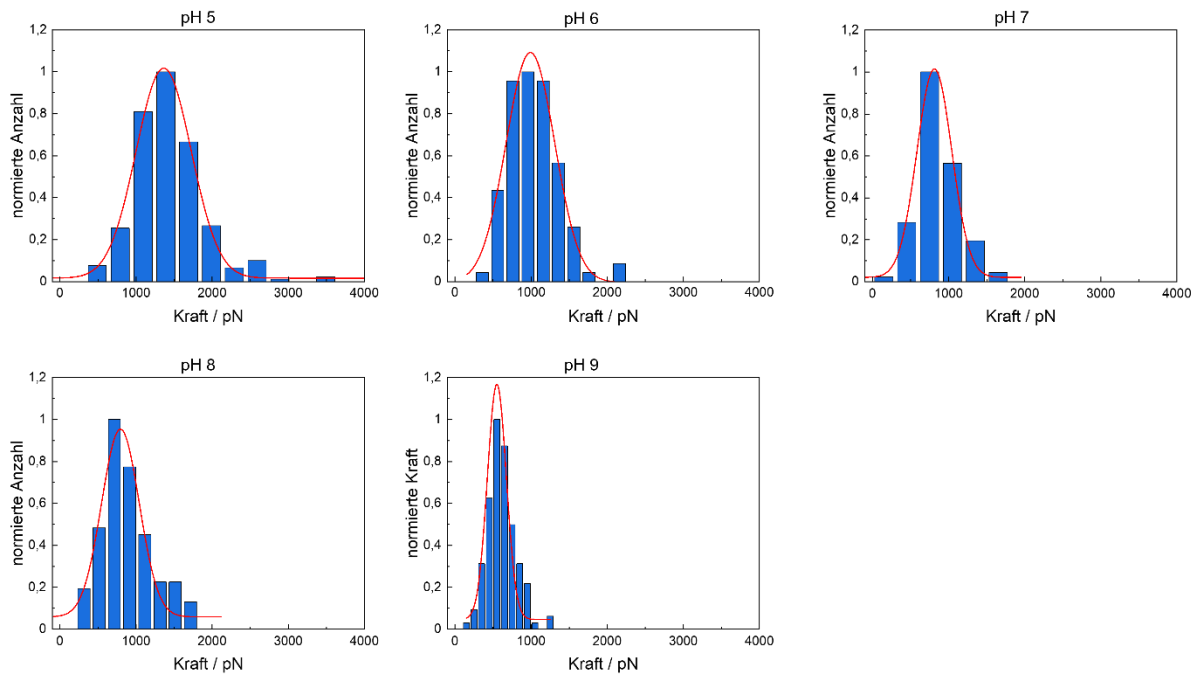


Abbildung 51: Histogramme der maximalen Kraft bei unterschiedlichen pH-Werten zwischen Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN[16]

Die gleichen Untersuchungen bei Variation des pH-Wertes wurden auch auf den beiden Referenzsubstraten  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt und ausgewertet. Die maximalen Abzugskräfte bei den unterschiedlichen pH-Werten der drei unterschiedlichen Schichtsysteme sind in Abbildung 52 aufgetragen.

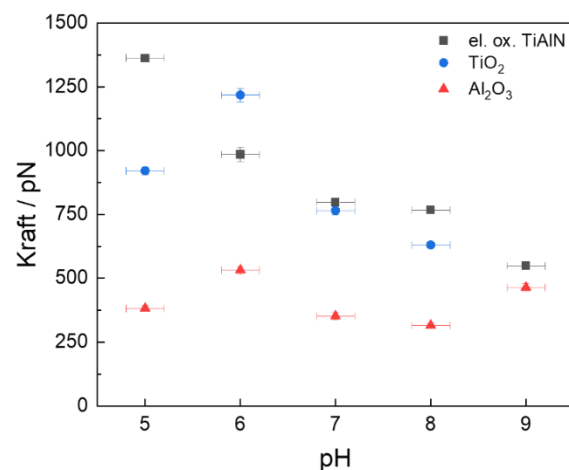


Abbildung 52: Maximale Abzugskraft bei den unterschiedlichen pH-Werten im Vergleich zwischen elektrochemisch oxidierten TiAlN mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [16]

Es kann festgestellt werden, dass die maximale Abzugskraft ungefähr in einem Bereich zwischen 0,5 nN und 1,3 nN liegt. Dies deutet darauf hin, dass sich zwischen den metallischen Oxidschichten und der PAA-Kette koordinative Bindungen ausbilden. Zudem kann der Abbildung entnommen werden, dass elektrochemisch oxidiertes TiAlN ein ähnliches Verhalten wie TiO<sub>2</sub> aufweist, wenn der pH-Wert größer als 6 ist. Bei dem elektrochemisch oxidierten TiAlN sinkt die Kraft kontinuierlich mit steigendem pH-Wert. Währenddessen erreicht TiO<sub>2</sub> bei einem pH-Wert von 6 ein Maximum. Dass es zu einer Reduktion der maximalen Kraft kommt, kann dadurch erklärt werden, dass mit steigendem pH-Wert die elektrostatische Repulsion steigt. Wenn der pH-Wert unter dem pK<sub>a</sub>-Wert der PAA liegt, wird die PAA protoniert, wodurch ein höherer Anteil an Carbonsäuren vorhanden sind. Dadurch, dass bei einem pH-Wert von 5 auch die TiO<sub>2</sub> Oberfläche positiv geladen ist, kommt es ebenfalls zu einer Erhöhung der repulsiven Kräfte zwischen der elektrochemisch oxidierten TiAlN Oberfläche und der PAA. Zudem wird eine größere Energie benötigt, um die Carbonsäure bei diesem pH-Wert zu deprotonieren, sodass diese an die Oxidoberfläche binden kann. Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird ein ähnliches Verhalten detektiert. Die Adhäsionskräfte sind jedoch geringer als die für TiO<sub>2</sub> und elektrochemisch oxidiertes TiAlN. Dadurch wird die Aussage bekräftigt, dass die Linienladungsdichte der PAA auf die Wechselwirkungen bezüglich des pH-Wertes Einfluss nimmt. Ähnliche Ergebnisse konnten auch schon in anderen Studien gezeigt werden. [141,147] Die höheren Werte der Adsorptionskraft des elektrochemisch oxidierten TiAlN und des TiO<sub>2</sub> im Vergleich zu den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können dadurch erklärt werden, dass durch die Oxidation des TiAlN das Verhältnis von Titan zu Aluminium steigt. Dadurch erhöhen sich die Polarisierbarkeit und somit die van der Waals Adhäsionskräfte. [15,33] Bei einem pH-Wert von 9 können für das TiO<sub>2</sub> keine Adhäsionskräfte mehr gemessen werden. Durch die negativen Ladungen der Oberfläche und des Polymers sind bei diesem pH-Wert nur noch elektrostatische Abstoßungen vorhanden. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt bei diesem pH-Wert noch Adhäsionskräfte, wobei es sich um Coulomb Wechselwirkungen handelt. Das Oxid ist bei dem pH-Wert noch negativ geladen und interagiert mit den Carboxylat-Gruppen der PAA. Die ebenfalls messbare Adhäsionsarbeit bei dem elektrochemisch oxidierten TiAlN kann auf Al-Atome an der Oberfläche zurückzuführen sein. Da auch bei hohen pH-Werten erwartungsgemäß noch große Werte messbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass es bei der Wechselwirkung zwischen der PAA und dem elektrochemisch oxidierten TiAlN zu koordinativen Säure-Base Wechselwirkungen kommt. Die Adhäsionsarbeit für die elektrochemisch oxidierte TiAlN Schicht nimmt mit niedriger

werdenden pH-Wert immer weiter zu und verläuft somit nicht wie für die beiden Referenzschichten. Dass sich die Schicht nicht wie die  $\text{TiO}_2$  Schicht verhält, könnte unter anderem dadurch erklärt werden, dass bei niedrigen pH-Werten die Hydroxyldichte höher ist und es sich um eine Mischoxidschicht handelt. Zudem wurde das Leerlaufpotential der elektrochemisch oxidierten TiAlN Schicht und des  $\text{TiO}_2$  gemessen, welche in Abbildung 53 zu sehen sind.

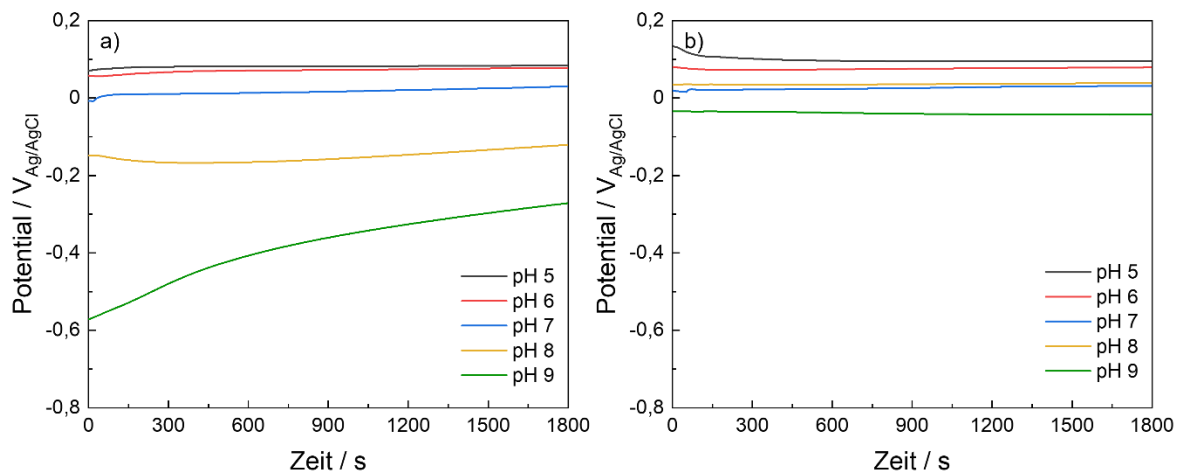


Abbildung 53: OCP Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten in einer Natriumperchlorat-Lösung a) elektrochemisch oxidiertes TiAlN b)  $\text{TiO}_2$ [16]

Dabei kommt es zur Bildung einer Sperrschicht von der n-Halbleiter Oxidschicht. Beide Faktoren können die höheren Adsorptionskräfte bei einem pH-Wert unterhalb des PZC erklären. Es wird davon ausgegangen, dass es zwischen dem Polymer und der Oberfläche zu den gleichen Bindungen kommt, wie schon bei den ATR-FTIR Messungen diskutiert wurden.

Dabei kommt es bei dem elektrochemisch oxidierten TiAlN zu einem stärkeren Potentialanstieg bei niedriger werdenden pH-Wert im Vergleich zum  $\text{TiO}_2$ . Der Einfluss der Hydroxylierung der Oberfläche wurde in der Literatur auch schon auf  $\text{TiO}_2$  gezeigt.[156]

### 6.2.5 Analyse der freien Energie der Desorption

Zur Charakterisierung der freien Energie der Desorption bei einem pH-Wert von 7 wurden Kraft-Abstandskurven bei unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten aufgenommen. Abbildung 54 präsentiert für jede Geschwindigkeit eine beispielhafte Kraft-Abstandskurve. Der rot eingerahmte Bereich in Abbildung 54a) ist in Abbildung 54b) vergrößert dargestellt.

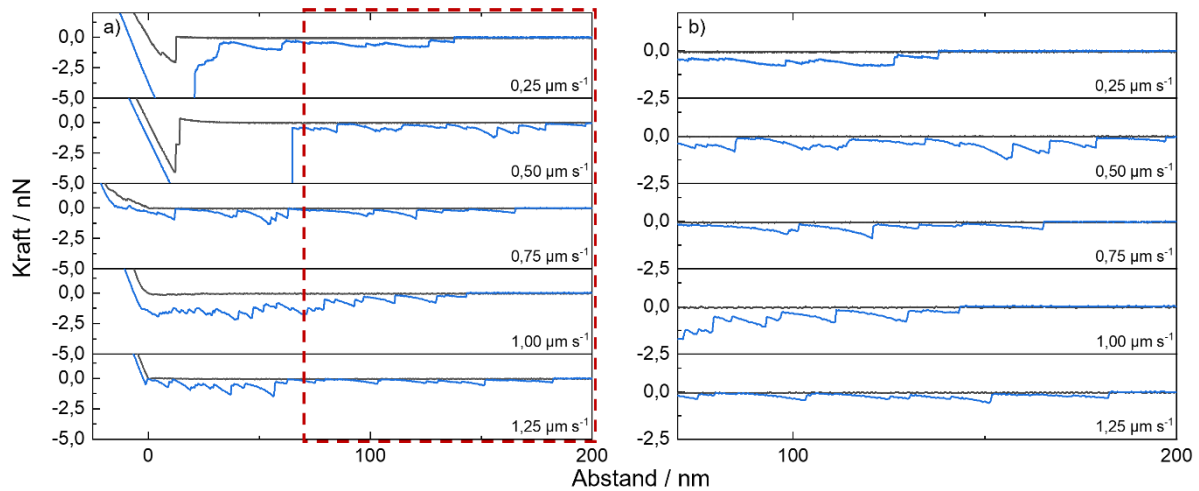


Abbildung 54: Kraft-Abstandskurven bei unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten zwischen mit Polyacrylsäure modifiziertem Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN a) komplette Kraft-Abstandskurve b) Vergrößerter Bereich der Abzugskräfte[16]

Die ermittelten maximalen Kräfte für die unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 55 als Histogramme gezeigt und wurden wieder mittels einem Gauß-Fit gefittet, um die maximale Desorptionskraft zu bestimmen.

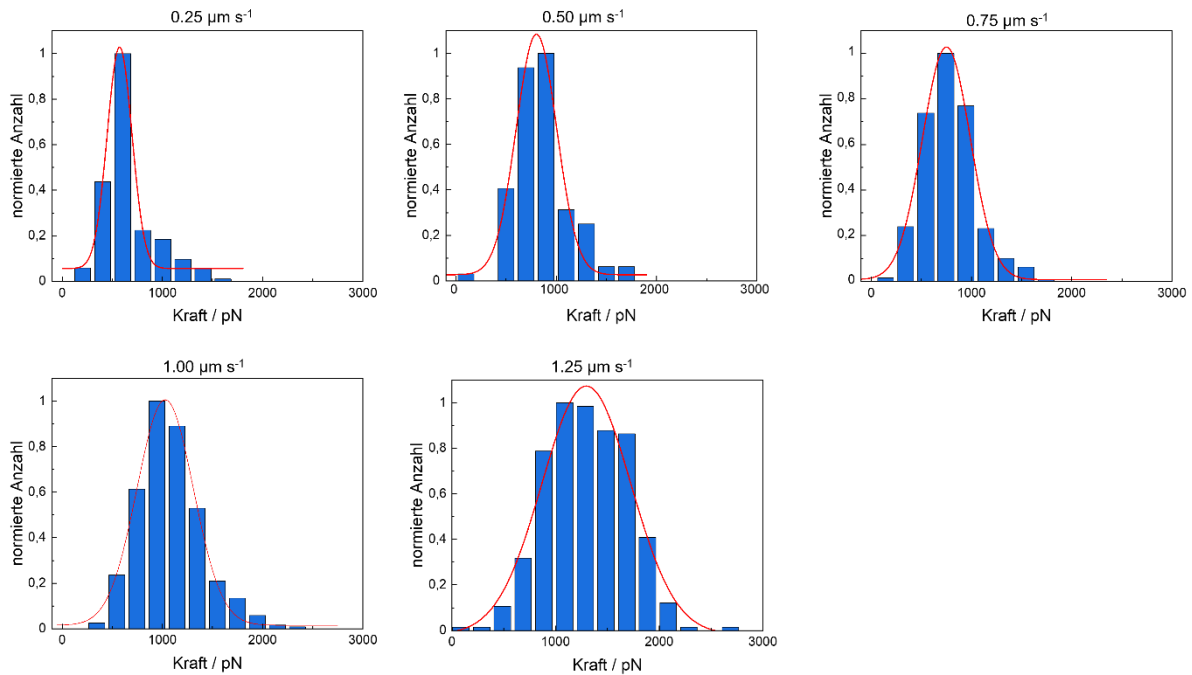


Abbildung 55: Histogramme der maximalen Kraft bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten zwischen Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN[16]

Die Histogramme zeigen, dass die Kräfte mit steigender Abzugsgeschwindigkeit steigen. Dass die Kraft bei nicht-Gleichgewichtsprozessen zunimmt, wurde schon in der Literatur festgestellt.[157] Die Bestimmung der freien Barriere Energie der PAA von dem elektrochemisch oxidiertem TiAlN wurde bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Hierfür wurde die Adsorptionskraft gegen die Ladungsrate aufgetragen, was in Abbildung 56 gezeigt ist.

Damit die Bindung zwischen dem Polymer und der Oxidoberfläche gebrochen werden kann, muss eine Aktivierungsbarriere überwunden werden.[104] Die dazu benötigte freie Energiebarriere kann mittels des Bell-Evans Models ermittelt werden.[158]

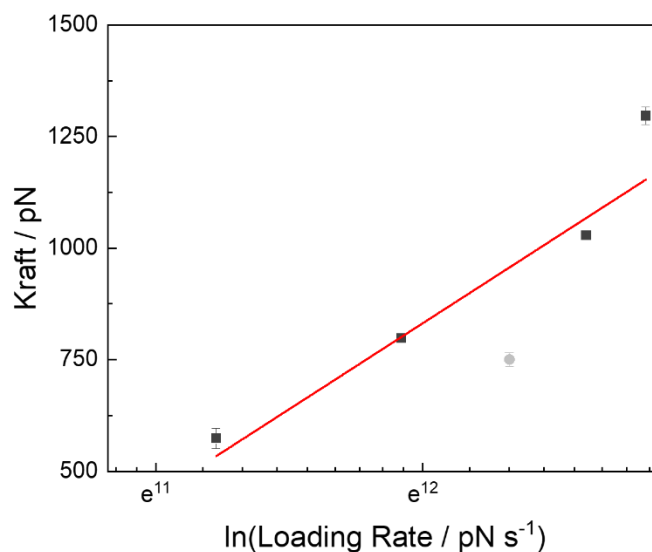


Abbildung 56: Auftragung der maximalen Kraft bei den unterschiedlichen Geschwindigkeiten gegen den Ln der Loading Rate zur Untersuchung der freien Barriere Energie[16]

Die Bestimmung des Übergangszustandsabstandes  $x_b$  und der kinetischen Off-Rate  $k_{off}$  erfolgt mittels Gleichung 19, wobei diese durch die Steigung der Geraden und den Schnittpunkt mit der y-Achse ermittelt werden. Für  $x_b$  ergibt sich ein Wert von 12,4 pm. Dieser beruht auf den koordinativen Bindungen. Für  $k_{off}$  wurde ein Wert von  $0,029 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Durch die Verwendung von Gleichung 20 kann die freie Energiebarriere kalkuliert werden. Es ergibt sich ein Wert von  $17,36 \pm 0,44 \text{ k}_B\text{T}$ , die benötigt wird, um die Bindung zwischen der PAA und der elektrochemisch oxidierten Oberfläche zu brechen und ist ähnlich zu den Ergebnissen aus der Literatur.[107] Diese Ergebnisse stützen die Vermutung, dass es zwischen dem Polymer und der Oberfläche zu koordinativen Bindungen kommt.

### 6.2.6 Schlussfolgerungen

Durch die Messung der Einzelmolekülspektroskopie zwischen Polyacrylsäure und der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht konnte der Einfluss des pH-Wertes auf die Bindung charakterisiert werden. Die XPS-Messungen haben gezeigt, dass die elektrochemische Oxidation zu einer Anreicherung von Aluminium an der Oberfläche führt und zur Bildung eines titanreichen Oberflächenoxides, welches hauptsächlich in der

---

hydroxylierten Form vorliegt. Die Messung des PZC und die Desorptionskraft der PAA von der Oberfläche zeigen ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu dem Referenzsystem  $\text{TiO}_2$ . Die Desorptionskraft ist mit steigendem pH-Wert kleiner geworden, was auf die negativen Oberflächenladungen bei einem pH-Wert oberhalb des PZC und auf den Hydroxylierungszustand der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Desorptionskräfte sind abhängig von den Coulomb-Wechselwirkungen, die entweder anziehend oder abstoßend sein können, sowie von der Polymerladungsdichte und der Oberflächenladungsdichte. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Polyacrylsäure koordinativ an die elektrochemisch oxidierte TiAlN Hartstoffschicht bindet. Zusätzlich wurde bei einem pH-Wert von 7 eine freie Energiebarriere für die Desorption von  $17,36 \pm 0,44 \text{ k}_\text{B}\text{T}$  ermittelt. Es konnte somit festgestellt werden, dass bei der Adsorption koordinative Säure-Base Wechselwirkungen auftreten. Der pH-Wert beeinflusst dabei die Stärke der Desorptionskraft aufgrund der resultierenden Oberflächenladung und des Protonierungszustandes der Polyacrylsäure.

---

### **6.3 Analyse der Polymer/Elektrolyt/Hartstoffschicht Grenzfläche mittels kolloidaler Kraftspektroskopie**

Die Oberflächenpolarisierbarkeit von ternären Metallnitridbeschichtungen nimmt Einfluss auf die Wechselwirkungen an der Polymer/Hartstoffschicht Grenzfläche. Bei Untersuchungen im Vakuum verursacht die Oxidation der Hartstoffschicht keine Änderung der Adhäsion.[17] Die Wechselwirkungen auf TiAlN Hartstoffschichten in einem wässrigen Medium wurden in bisherigen Studien nicht charakterisiert. Dabei beeinflusst das Vorhandensein eines Elektrolyten die Interaktion zwischen Polymer und Hartstoffschicht. Diese Systeme sind von Relevanz, wenn Polymere in Lösung hergestellt werden,[159] oder wenn bei der Extrusion von Polymeren mit feuchtem Polymerpulver gearbeitet wird.[160] Die kolloidale Kraftspektroskopie dient als eine wichtige Methode zur Untersuchung der Partikel/Oberflächen Wechselwirkungen.[111,161]

In diesem Abschnitt wird der Einfluss eines wässrigen Mediums bei der Wechselwirkung von Polymer/Hartstoffschichten in Abhängigkeit der jeweiligen Oxidationszustände mittels kolloidaler Kraftspektroskopie ermittelt. Zusätzlich wird aus den Ergebnissen die Adhäsionsarbeit kalkuliert und mit Werten auf Basis von Oberflächenenergien verglichen. Außerdem wird der Einfluss der elektrochemischen Oxidation auf die Benetzbarkeit der Oberfläche durch in-situ „captive bubble“ Kontaktwinkelmessungen charakterisiert.

#### **6.3.1 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie**

Die elektrochemische Oxidation der TiAlN Hartstoffschichten durch Zyklovoltammetrie, sowie die Charakterisierung der Schichten durch Photoelektronen Spektroskopie ist in Kapitel 6.1.3 erklärt.



Der Einfluss der Plasmaoxidation auf die Polystyrol Schicht wurde mittels ebenfalls mit Photoelektronen Spektroskopie untersucht die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 57 zu sehen.

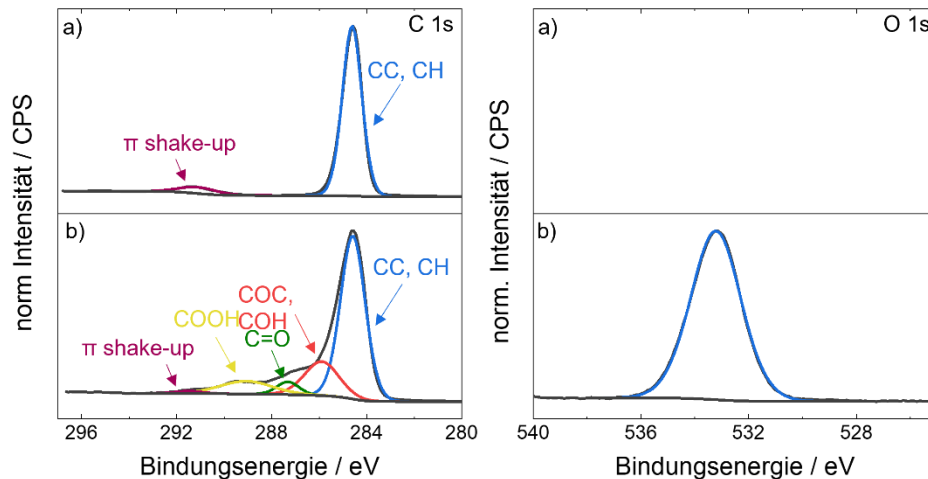


Abbildung 57: XPS-Spektren zur Plasma Oxidation von Polystyrol a) Polystyrol b) Plasma oxidiertes Polystyrol

Im C1s Spektrum zeigt das Polystyrol einen Peak bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV. Dieser ist den C-C und C-H Bindungen im Polystyrol zuzuordnen. Zusätzlich enthält das Spektrum einen  $\pi$  shake-up bei einer Bindungsenergie von 291,3 eV. Nach der Plasmaoxidation können noch zusätzliche Peaks bei 285,9 eV, 287,3 eV und 289,1 eV detektiert werden. Diese weisen auf C-O-C, C-O-H und C=O Bindungen hin, die durch die Plasmaoxidation entstehen. Im O1s Spektrum kann vor der Plasmaoxidation kein Peak gemessen werden. Nach der Plasmaoxidation zeigt das Spektrum einen Peak bei 533,2 eV. Dieser ist auf die funktionellen Gruppen in der Schicht zurückzuführen.[17]

### 6.3.2 Randwinkelmessung und Bestimmung der Oberflächenenergie

Mittels Randwinkelmessungen auf der TiAlN Hartstoffschicht und dem Polystyrol bei unterschiedlichen Oxidationszuständen wurde die unterschiedliche Benetzbarkeit ermittelt. Zudem wurden mittels der Owens, Wendt, Rabel und Kaeble (OWRK) Methode die Oberflächenenergien der Schichten ermittelt.[86] Die Messungen mit Wasser, Dimethylsulfoxid und Diiodmethan auf der TiAlN Hartstoffschicht und der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht sind in Abbildung 58 dargestellt.

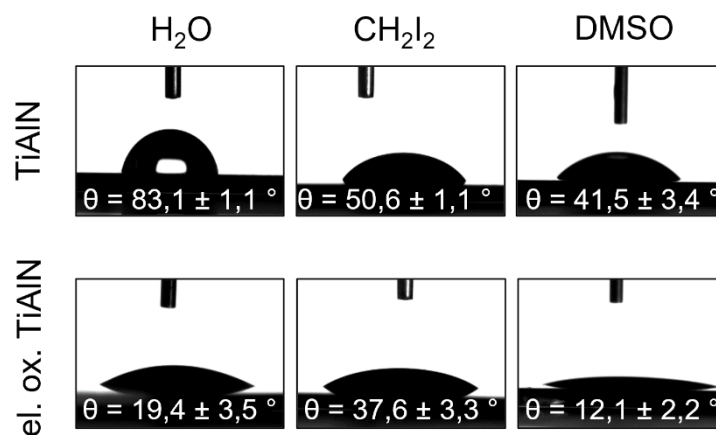


Abbildung 58: Randwinkelmessungen auf TiAlN (oben) und elektrochemisch oxidiertem TiAlN (unten) mit Wasser, Diiodmethan und Dimethylsulfoxid

Der Randwinkel auf der TiAlN Hartstoffschicht liegt für Wasser bei  $83,1 \pm 1,1^\circ$ . Durch die elektrochemische Oxidation wird dieser signifikant kleiner und beträgt  $19,4 \pm 3,5^\circ$ . Die starke Änderung lässt sich darauf zurückführen, dass durch die elektrochemische Oxidation der Sauerstoffanteil der Schicht verdoppelt wird, was im Vorherigen schon diskutiert wurde. Dadurch wird die Schicht hydrophiler und es kommt zu einer größeren Benetzung mit Wasser. Bei den anderen beiden Flüssigkeiten kommt es ebenfalls zu einer Reduzierung des Randwinkels, wenn die TiAlN Hartstoffschicht oxidiert wird. Dieser Effekt ist allerdings kleiner als für Wasser, was auf die hohe Polarität des Wassers zurückzuführen ist.

Die Messung mit den drei unterschiedlichen Flüssigkeiten ermöglicht die Kalkulation der Oberflächenenergie nach der OWRK-Methode. Dabei teilt sich die Oberflächenenergie in einen dispersen und einen polaren Anteil, die addiert die Gesamt-Oberflächenenergie ergeben.

Zur Berechnung wird Gleichung 16 verwendet.

$$\frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (16)$$

Dabei handelt es sich bei  $\gamma_l$  um die Oberflächenenergie der Flüssigkeit,  $\theta$  ist der gemessene Randwinkel,  $\gamma_l^d$  ist der disperse Anteil der Oberflächenenergie für die Flüssigkeit,  $\gamma_s^p$  ist der polare Anteil der Oberflächenenergie der Schicht,  $\gamma_l^p$  ist der polare Anteil der Oberflächenenergie der Flüssigkeit und  $\gamma_s^d$  ist der disperse Anteil der Oberflächenenergie der Schicht. Durch eine lineare Auftragung können aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse und der Steigung der Geraden die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie der Schicht ermittelt werden. Die Plots sind in Abbildung 59 gezeigt.

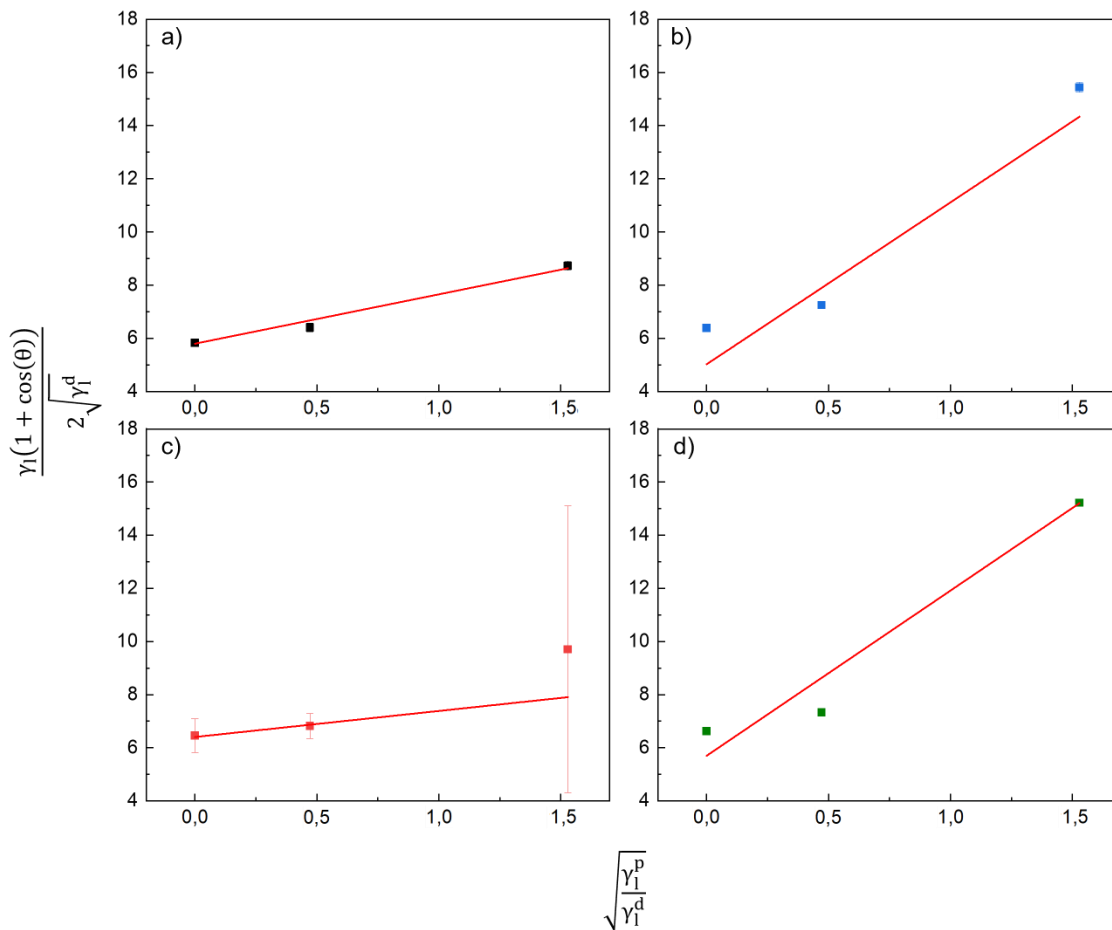


Abbildung 59: Bestimmung der dispersen und polaren Oberflächenenergien mit der Owen, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) a) TiAlN b) elektrochemisch oxidiertes TiAlN c) Polystyrol d) Plasma oxidiertes Polystyrol

Die daraus ermittelten Oberflächenenergien sind in Tabelle 6 gezeigt.

*Tabelle 6: Bestimmung der Oberflächenenergie mittels der OWRK-Methode*

Substrat	$\gamma^d / \text{mN m}^{-1}$	$\gamma^p / \text{mN m}^{-1}$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$
TiAlN	33,7	3,4	37,1
el. ox. TiAlN	25,3	37,0	62,3
Polystyrol	41,0	1,0	42,0
ox. Polystyrol	38,6	32,5	71,1

Aus der Tabelle geht hervor, dass die nicht oxidierten Schichten eine geringere gesamte Oberflächenenergie aufweisen als die oxidierten Schichten. Dies beruht darauf, dass sich nach den Oxidationsprozessen der polare Anteil der Oberfläche auf Grund des erhöhten Sauerstoffanteils signifikant vergrößert.

### 6.3.3 In-situ „Captive Bubble“ Messung während der elektrochemischen Oxidation

Bei den in-situ „captive bubble“ Messungen wurde jeweils ein Zyklus mittels Zyklovoltammetrie durchgeführt und anschließend der Kontaktwinkel gemessen. Durch das Entfernen der Blase nach jeder Messung konnte gewährleistet werden, dass es zu einer Oxidation auf der gesamten Probe gekommen ist und dass der Kontakt zwischen Blase und TiAlN Oberfläche die Oxidation der Oberfläche nicht behindert. Die jeweiligen Zyklen sind in Abbildung 60 dargestellt.

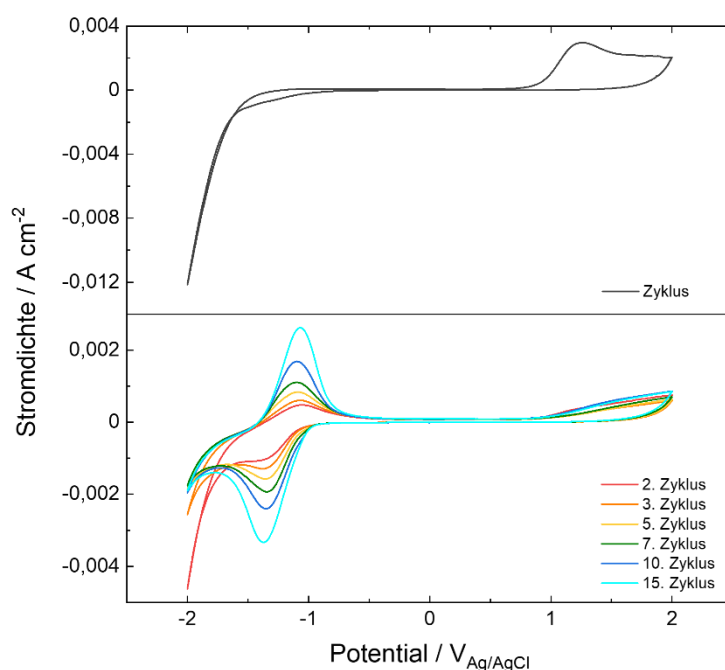


Abbildung 60: Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten während der in-situ „Captive bubble“ Messung

Der Verlauf der Zyklen verhält sich gleich zu denen, die in der Literatur bereits besprochen sind.[33] Beim ersten Zyklus ist ein irreversibler Peak bei einem Potential von  $1,3 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  zu erkennen. Es kommt zu einer Oxidation der TiAlN Hartstoffschicht. Die weiteren Zyklen zeigen einen reversiblen Redox-Peak bei einem Potential bei ungefähr  $-1,0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ . Es handelt sich um die Änderung von  $\text{Ti}^{3+}$  zu  $\text{Ti}^{4+}$  und wieder zurück. Dies führt zu einer fortschreitenden Oxidation der TiAlN Schicht. Dabei wird die Stromdichte für die Peaks mit zunehmender Anzahl der Zyklen immer größer, was für das Wachstum der Oxidschicht spricht.

Die Kontaktwinkel, die nach den jeweiligen Zyklen bestimmt worden sind, um die Änderung der Benetzbarkeit der Hartstoffschicht zu untersuchen, sind in Abbildung 61 zu sehen. Dabei wurden die gemessenen Kontaktwinkel umgerechnet ( $180^\circ - \text{gemessener Kontaktwinkel}$ ),

sodass diese mit Kontaktwinkeln verglichen werden können, die mittels der „sessil drop“ Methode bestimmt werden. Zudem ist ein beispielhaftes Bild für den Kontakt zwischen der TiAlN Hartstoffschicht und der Luftblase im Elektrolyten dargestellt.

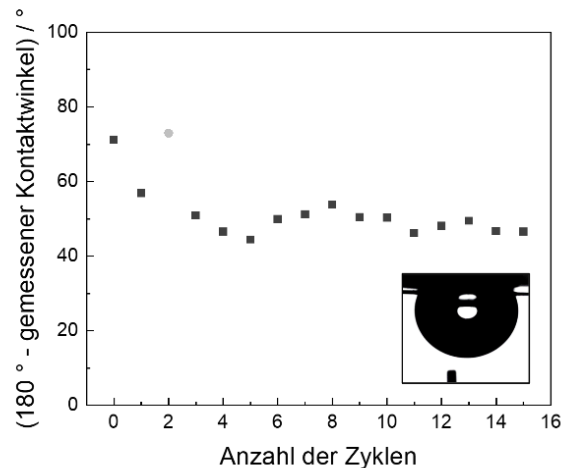


Abbildung 61: in-situ "captive bubble" Messungen während der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten

Es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel nach dem ersten Zyklus kleiner wird. Dabei sinkt der Wert von 71 ° zu 57 °. Daraus kann der Rückschluss getroffen werden, dass die TiAlN Hartstoffschicht aufgrund der sich bildenden Oxidschicht hydrophiler wird. Durch weitere Zyklen werden die Luftblasen vermehrt von der Oberfläche abgestoßen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es durch die fortschreitende Oxidation der Oberfläche zu einer stärkeren Benetzung der Oberfläche mit dem wässrigen Elektrolyten kommt und die Luftblase diesen nicht mehr verdrängen kann. Des Weiteren kann es zu einer elektrostatischen Repulsion zwischen Hartstoffschicht und Luftblase kommen. Bei dem pH-Wert des Elektrolyten von 8,3 ist die Hartstoffschicht negativ geladen. Zudem sind Blasen in wässrigen Elektrolyten negativ geladen, da es zur Adsorption von OH<sup>-</sup> Gruppen an der Oberfläche kommt.[162,163] Dies führt ebenfalls dazu, dass die Luftblase nicht an der Oberfläche haften bleibt.[164]

#### 6.3.4 Kolloidale Kraftspektroskopie

Die kolloidale Kraftspektroskopie ermöglicht die Bestimmung der Kontaktkraft zwischen der TiAlN Hartstoffschicht und eines Polystyrol Partikels. Dabei wurden die Oxidationszustände der Hartstoffschicht und des Partikels variiert. Die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen wurden aufgrund der hohen Ionenstärke des Elektrolyten gemäß der

DLVO-Theorie reduziert,[112] da die hohe Ionenstärke zu einer kleinen Debye-Länge führt. Es wurden REM-Aufnahmen vor und nach der Messung aufgenommen. Diese sind in Abbildung 62 dargestellt.

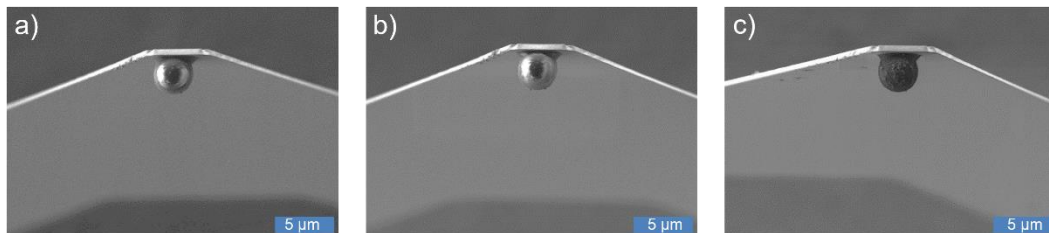


Abbildung 62: REM-Bilder der mit einem Polystyrol präparierten Cantilever-Spitzen a) unbehandelter PS-Partikel vor CFS Messungen b) unbehandelter PS-Partikel nach CFS Messungen c) Plasma behandelter PS-Partikel nach CFS Messung

Zum einen ist anhand der Abbildungen zu erkennen, dass es zu keiner Ablösung des Partikels durch die CFS-Messungen gekommen ist. Darüber hinaus ist keine Änderung des unbehandelten Partikels vor und nach der Messung zu erkennen. Die Plasma-Behandlung des Partikels führt zu einer sichtbaren Änderung des Partikels. Es wurde noch zusätzlich die Änderung der Rauigkeit von Polystyrol vor und nach der Plasmabehandlung gemessen. Dabei wurden die Messungen auf einer *spin coated* Polystyrol Probe als Referenzsystem durchgeführt und mit der Rauigkeit der TiAlN Hartstoffschichten vor und nach der elektrochemischen Oxidation verglichen. Die dazugehörigen Ergebnisse befinden sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Rauigkeit der Schichten, gemessen mit AFM

Schicht	Rauigkeit (RMS) / nm
TiAlN	1,87
elektrochemisch oxidiertes TiAlN	2,11
Polystyrol	0,42
Plasma oxidiertes Polystyrol	1,17

Die Rauigkeiten der Partikel sind sowohl vor und nach der elektrochemischen Behandlung kleiner als die der TiAlN Schichten, weshalb die Annahme getroffen wird, dass Rauigkeitseffekte keinen signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkungen nehmen.

In Abbildung 63 ist eine exemplarische Kraft-Abstandskurve für die Interaktionen zwischen der TiAlN Hartstoffschicht und dem Polystyrol-Partikel dargestellt, sowie das dazugehörige Histogramm der ausgewerteten Kurven.

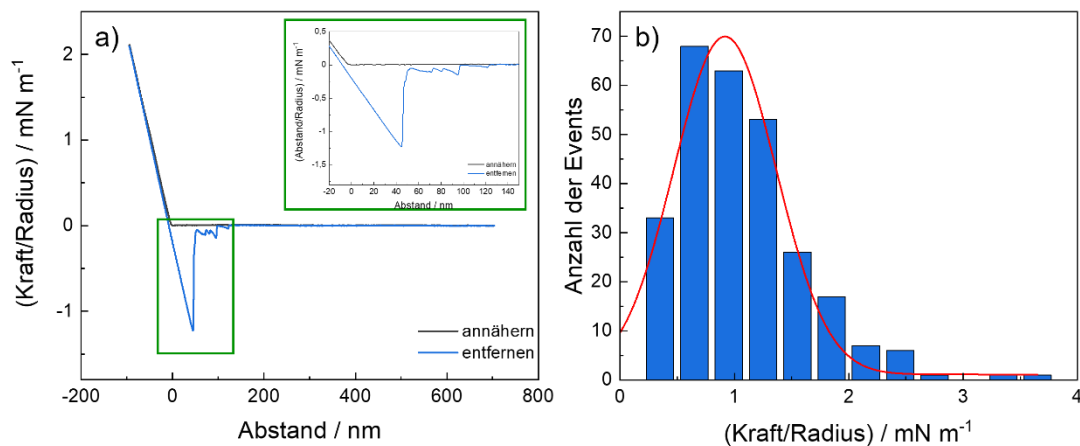


Abbildung 63: kolloidale Kraftspektroskopie von TiAlN Hartstoffschicht PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft

Dabei ist die Kraft, die zwischen dem Partikel und der Oberfläche gemessen wird, auf den Radius des Partikels normiert. Bei der Kraft-Abstandskurve (Abbildung 63a) ist ein ausgeprägtes „jump off“ zu erkennen. Zusätzlich weist die Kurve weitere Events auf, die Ähnlichkeiten mit denen einer Einzelmolekülkraftspektroskopie Messung besitzen. Dieses Verhalten lässt sich auf mögliche Seitenketten des Polystyrols zurückführen, die ebenfalls in Kontakt mit der Oberfläche kommen. Durch das Entfernen des Cantilevers kommt es zu den zusätzlichen Events.[17,165] Die maximale Abzugskraft zwischen dem TiAlN und dem Polystyrol kann dem Histogramm entnommen werden, welches mit einer Gauß-Verteilung gefittet worden ist. Somit ergibt sich eine Kraft von  $0,92 \pm 0,03 \text{ nN m}^{-1}$ . Basierend auf der gemessenen Kraft kann davon ausgegangen werden, dass van der Waals Kräfte bei der Interaktion zwischen TiAlN und Polystyrol dominieren.



Bei der Messung zwischen plasmaoxidierten Polystyrol und der TiAlN Hartstoffschicht kommt es zu einer signifikanten Verkleinerung des „jump off“ Events. Eine beispielhafte Kraft-Abstandskurve, sowie das dazugehörige Histogramm ist in Abbildung 64 dargestellt.

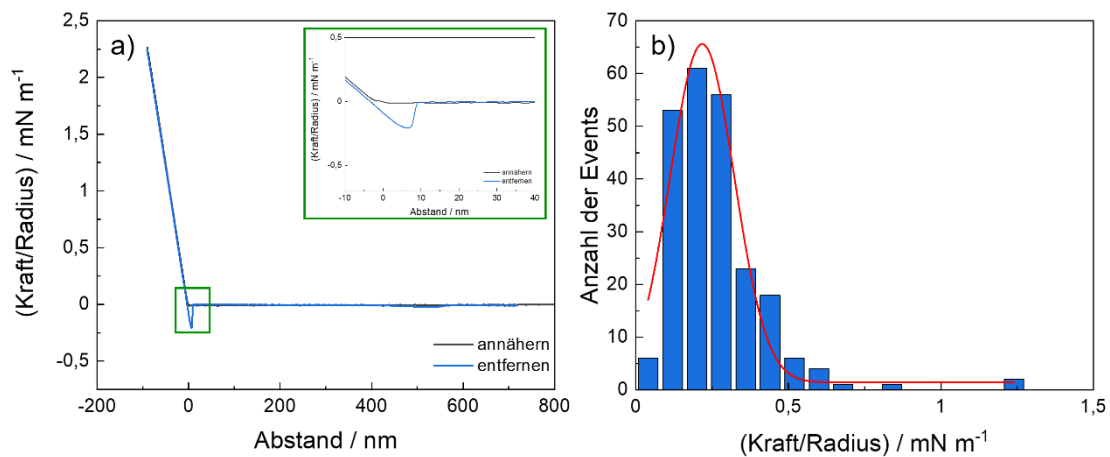


Abbildung 64: : kolloidale Kraftspektroskopie von TiAlN Hartstoffschicht ox. PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft

In der Kraft-Abstandskurve sind in diesem Fall keine zusätzlichen Events zu erkennen. Durch die Plasma Oxidation des Polystyrol-Partikels werden die Seitenketten des Polystyrols entfernt und somit kommt es zu keinen weiteren Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Polymer. Die ermittelte Abzugskraft zwischen TiAlN und Plasma oxidiertem Polystyrol liegt bei  $0,22 \pm 0,009 \text{ nN m}^{-1}$ . Die Abzugskraft ist somit um einen Faktor von 4,2 kleiner als bei der Wechselwirkung zwischen TiAlN und dem hydrophoben Polystyrol.

Die Wechselwirkung zwischen elektrochemisch oxidiertem TiAlN und einem Polystyrol Partikel ist in der Kraft-Abstandskurve in Abbildung 65a dargestellt. Zudem wurde die maximale Kraft wieder mittels einer Gauß-Verteilung ermittelt, was in Abbildung 65b zu sehen ist.

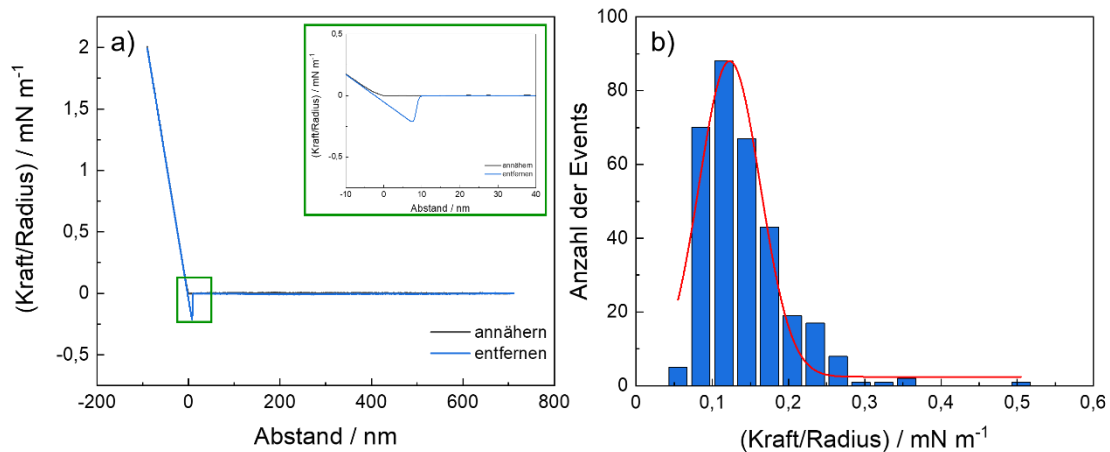


Abbildung 65: : kolloidale Kraftspektroskopie von el. ox. TiAlN Hartstoffschicht PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft

Die Adhäsionskraft zwischen dem Polystyrol Partikel und der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht liegt bei  $0,12 \pm 0,004 \text{ nN m}^{-1}$ . Die Adhäsionskraft ist nur halb so groß wie die zwischen dem TiAlN und dem Plasma oxidierten Polystyrol. Dass es zu einer kleinen Kraft kommt, kann eventuell darauf zurückzuführen sein, dass der polare Anteil der Oberflächenenergie bei dem elektrochemisch oxidierten TiAlN größer ist als bei dem Plasma oxidierten Polystyrol. Dies führt zu einer besseren Wechselwirkung zwischen Elektrolyten und Oberfläche.

Eine typische Kraft-Abstandskurve, sowie das dazugehörige Histogramm für die Wechselwirkung zwischen elektrochemisch oxidiertem TiAlN und plasmaoxidiertem Polystyrol ist in Abbildung 66 gezeigt.

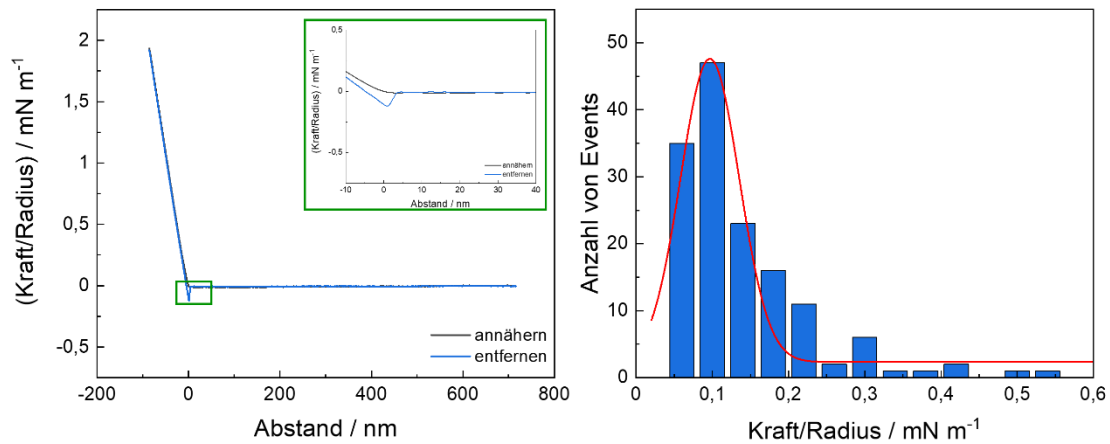


Abbildung 66: : kolloidale Kraftspektroskopie von el. ox. TiAlN Hartstoffschicht ox. PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft

Die gemessene Kraft beträgt  $0,10 \pm 0,005 \text{ nN m}^{-1}$  und hat wie zu erwarten den kleinsten Wert. Dies liegt daran, dass Wasser stark an den beiden hydrophilen Oberflächen adsorbiert und dadurch repulsive Kräfte zu erwarten sind.[166] Dadurch, dass die Ionenstärke bei diesen Messungen relativ hoch gewesen ist, werden die Kräfte der elektrochemischen Doppelschicht abgeschirmt und attraktive Wechselwirkungen sind zu messen.[109]

Der Vergleich der wirkenden Kräfte zwischen den unterschiedlichen Systemen ist in Abbildung 67 dargestellt.

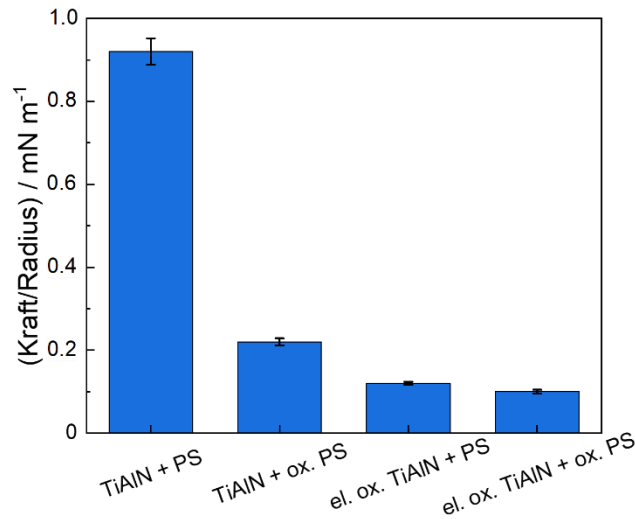


Abbildung 67: Maximale normierte Abzugskräfte zwischen dem Substrat und dem Partikel in Abhängigkeit von dessen Oxidationszustand, die mittels kolloidaler Kraftspektroskopie bestimmt wurden

Dabei ist zu erkennen, dass die Interaktion zwischen der TiAlN Hartstoffschicht und dem Polystyrol deutlich größer ist als in den anderen Fällen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es durch die Oxidation der TiAlN Hartstoffschicht oder des Polystyrols zu starken Wechselwirkungen zwischen den wässrigen Elektrolyten und der Oberfläche kommt. Da die adsorbierten Wassermoleküle zunächst von der Oberfläche entfernt werden müssen, kommt es zu der Verringerung in der Kraft.

### 6.3.5 Ermittlung der Adhäsionsarbeit

Die Adhäsionsarbeit  $W_a$ , die benötigt wird, um das Partikel von der Oberfläche zu entfernen, wurde zum einen auf der Basis der mit den Kontaktwinkeln ermittelten Oberflächenenergien berechnet und mit den Ergebnissen, die sich aus den kolloidalen Kraftmessungen ergeben haben, verglichen. Für die Berechnung der Adhäsionsarbeit aus der Oberflächenenergie wird die folgende Gleichung 28 verwendet.

$$W_a = 2 \cdot \left[ \gamma_3 - \left( \sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_3^d} + \sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_3^p} \right) - \left( \sqrt{\gamma_2^d \cdot \gamma_3^d} + \sqrt{\gamma_2^p \cdot \gamma_3^p} \right) + \left( \sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p} \right) \right] \quad (28)$$

Die Indizes stehen für das jeweilig verwendete Medium, von welchem die berechnete Oberflächenenergie verwendet worden ist. Dabei handelt es sich bei (1) um das Substrat, bei

(2) um das Partikel und (3) um das wässrige Medium. Bei der Berechnung wurde dabei für (3) die Oberflächenenergien des Wassers angenommen. Die berechnete  $W_a$ , die sich aus den CFS-Messungen ergeben, wurden mit dem JKR-Modell berechnet, welches bereits erklärt worden ist. In der Tabelle 8 sind die berechneten Werte für die unterschiedlichen Systeme eingetragen.

*Tabelle 8: Bestimmung der Adhäsionsarbeit durch die Oberflächenenergien aus der Kontaktwinkelmessung und dem JKR Modell aus den Kräften der kolloidalen Kraftspektroskopie*

(1)	System		$F_{\text{pull-off}} / \text{mN m}^{-1}$	$W_a / \text{mN m}^{-1}$	
	(3)	(2)		Kontaktwinkel	AFM <sub>JKR</sub>
TiAlN	Wässriger Elektrolyt	Polystyrol	$0,92 \pm 0,03$	54,3	0,21
el. ox. TiAlN	Wässriger Elektrolyt	ox. Polystyrol	$0,22 \pm 0,009$	14,8	0,046
TiAlN	Wässriger Elektrolyt	Polystyrol	$0,12 \pm 0,004$	13,0	0,026
el. ox. TiAlN	Wässriger Elektrolyt	Ox. Polystyrol	$0,10 \pm 0,005$	4,3	0,019

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die  $W_a$  für die TiAlN Hartstoffschicht und den Polystyrolpartikel am größten ist. Das Ergebnis ist auf Grund der großen Abzugskraft, die gemessen worden ist, zu erwarten. Zudem ist durch die Berechnungen mit den beiden Messmethoden ein gleicher Trend für die Interaktion zwischen hydrophober-hydrophober, hydrophiler-hydrophober und hydrophiler-hydrophiler Oberfläche zu erkennen, wie er auch schon bei den Abzugskräften bestimmt worden ist. Dabei weichen die  $W_a$  Werte, die jeweils mit den beiden Methoden bestimmt worden sind, um drei Zehnerpotenzen voneinander ab. Der signifikante Unterschied zwischen den beiden Messmethoden kann auf unterschiedliche Gründe zurückzuführen sein. Zum einen wurden bei der Berechnung von  $W_a$  mittels der Oberflächenenergien die Werte von Wasser verwendet und nicht die des Boratpuffers. Zudem führt die große Ionenstärke des Boratpuffers wie schon zuvor erwähnt zur Beeinflussung der Abzugskraft in der kolloidalen Kraftspektroskopie, die bei einer großen Ionenstärken geringer wird. Dies führt zu den kleinen berechneten Werten.

---

### 6.3.6 Schlussfolgerungen

Es konnte in den Untersuchungen durch in-situ „*Captive Bubble*“ Messungen gezeigt werden, dass die Benetzbarkeit der TiAlN Hartstoffschicht mit zunehmender Oxidation durch Zyklovoltammetrie steigt. Durch die Bestimmung der Oberflächenenergie mittels statischen Kontaktwinkelmessungen ergibt sich, dass die Oberflächenenergie durch die Oxidation stark ansteigt. Zudem wurde die Wechselwirkung von Polystyrolpartikeln und TiAlN Hartstoffschichten in unterschiedlichen Oxidationszuständen durch kolloidale Kraftspektroskopie gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Kräfte stark von den Oxidationszuständen abhängen. Sobald entweder das Substrat oder der Partikel hydrophil ist, sinkt die gemessene Kraft signifikant. Die geringste Kraft konnte ermittelt werden, wenn sowohl Partikel und Oberfläche hydrophil sind. Dabei hat die Oxidation der TiAlN Hartstoffschicht einen größeren Einfluss als die Oxidation des Polystyrolpartikels. Der Trend der gemessenen Kräfte stimmt mit der Adhäsionsarbeit, die mittels der Oberflächenenergie und mittels des JKR-Modells aus den Kräften berechnet worden ist, überein.

---

#### 6.4 Dehnungsverhalten von TiN/AlN Multilagenschichten und TiAlN Schichten

Im Verarbeitungsprozess von Polymeren kann es unter anderem zu Ermüdungsbrüchen des Werkzeuges kommen. Dabei zeigen Hartstoffschichten aus TiAlN und TiAlN/CrN, die Schichtdicken von circa 3 beziehungsweise 2,5  $\mu\text{m}$  besitzen keinen Einfluss auf die Bruchbelastung.[167] Durch die Defektbildung wie Ermüdungsbrüche wird die Passivschicht der Metallnitrid Oberfläche verletzt. Dadurch wird der Kontakt zwischen Polymerschmelze oder wässriger Polymerlösung zur Bulkphase der Hartstoffschicht ermöglicht, was zu einem verstärkten korrosiven Angriff führen kann.

In diesem Teil wird der Einfluss von Defektbildung durch Dehnung auf die elektrochemischen Eigenschaften eines TiN/AlN Laminats und einer TiAlN Schicht auf einem Edelstahl charakterisiert. Dabei werden die Defekte mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Der Einfluss der Defekte auf das elektrochemische Verhalten wird ex-situ durch Elektrochemische Impedanz Spektroskopie und Linear Sweep Voltammetrie analysiert. Zusätzlich wird ein kombinierter Ansatz aus Dehnungsexperimenten und elektrochemischen Untersuchungen verwendet, um den Einfluss der Defektbildung auf die Wechselwirkung zwischen einem wässrigen Elektrolyten und der Bulkphase der Hartstoffschicht zu charakterisieren.

#### 6.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Defektbildung von TiN/AlN Laminaten und TiAlN Schichten durch Belastung mittels 15 % Dehnung wurde durch REM charakterisiert. Dafür wurden zunächst Aufnahmen der Schichten vor der Dehnung gemacht, die in Abbildung 68 gezeigt sind.

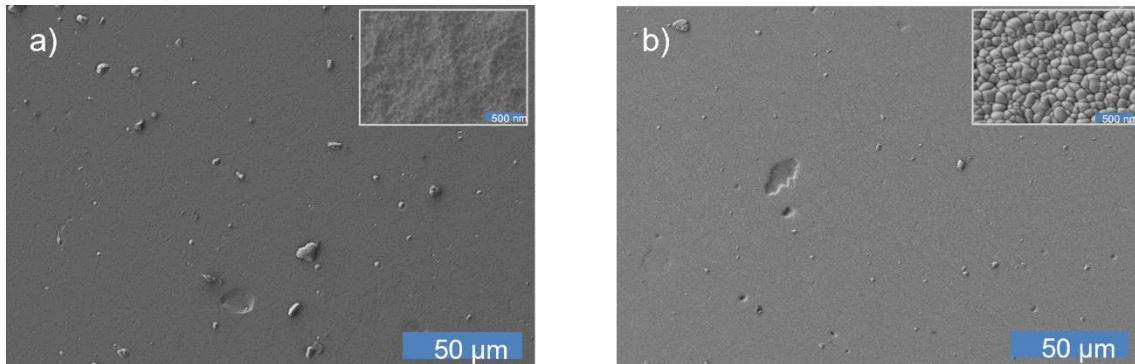


Abbildung 68: REM Aufnahmen der Schichten vor der Dehnung a) TiN/AlN b) TiAlN

Abbildung 68a) zeigt die Morphologie der TiN/AlN Hartstoffschicht. Es handelt sich dabei um eine glatte Oberfläche, bei der es zu keinen Defekten in der Schicht kommt. Zudem sind an manchen Stellen „partikelähnliche“ Strukturen zu erkennen. Diese können durch mögliche Verunreinigungen des Substrates vor der Abscheidung entstanden sein. In Abbildung 68b) ist die TiAlN Schicht dargestellt. Dabei sind hier ebenfalls teilweise „partikelähnliche“ Strukturen zu erkennen, die auch auf mögliche Verunreinigungen zurückzuführen sein können. In der vergrößerten Abbildung ist zudem zu erkennen, dass bei der Abscheidung einzelne Stäbchen ähnliche Strukturen entstehen.



Die beiden Schichten nach der Dehnung sind in Abbildung 69 gezeigt, dabei geben die Pfeile die Dehnungsrichtung der Proben an.

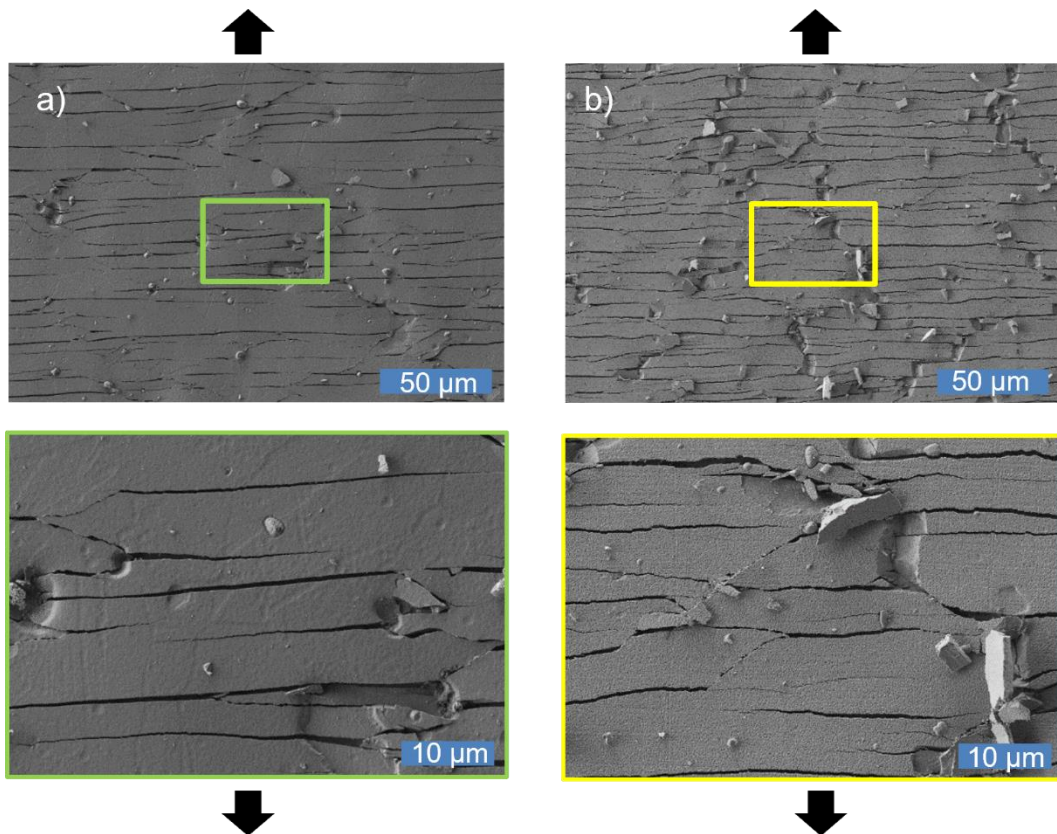


Abbildung 69: REM-Aufnahmen der Substrate nach 15 % Dehnung in Pfeilrichtung a) TiN/AlN b) TiAlN

Auf beiden Schichten kommt es durch die Dehnung um 15 % zu Rissbildung in den Schichten. Bei den TiAlN Schichten kommt es außerdem zum teilweisen Herausbrechen der Beschichtung. Dies ist bei den TiN/AlN Laminat Schicht nur minimal zu erkennen. Somit weisen TiN/AlN Laminat-Schichten eine bessere Haftung auf den verwendeten Stahlsubstrat auf.

### 6.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Der Einfluss der Dehnung und der daraus resultierenden Defekte auf das elektrochemische Verhalten der beiden Schichtsysteme TiAlN und TiN/AlN Laminate wurden mittels EIS Messungen ex-situ untersucht. Die dazugehörigen Diagramme sind in Abbildung 70 zu sehen.

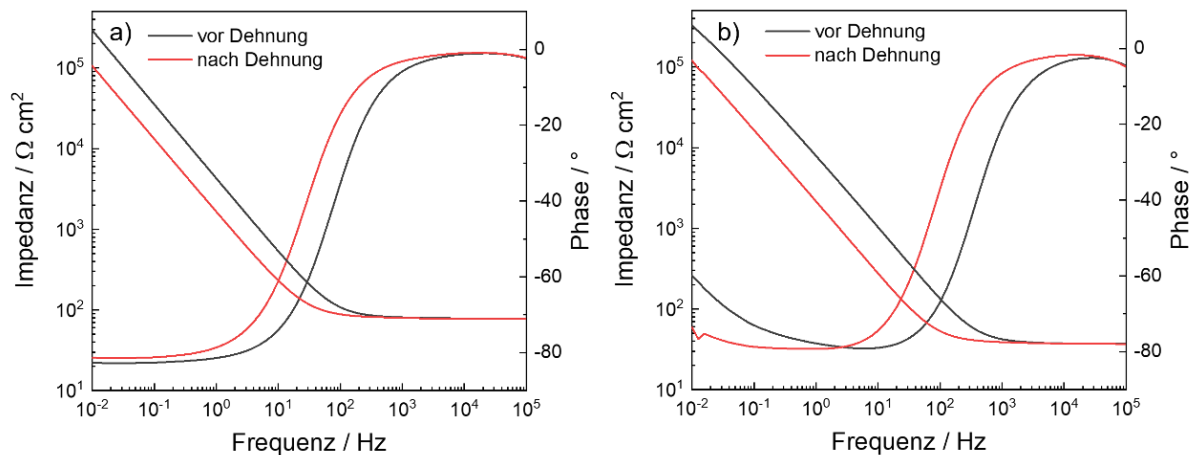


Abbildung 70: Elektrochemische Impedanz Spektroskopie vor und nach der Dehnung a) TiN/AlN b) TiAlN

Es ist für beide Schichtsysteme zu erkennen, dass diese bei niedrigen Frequenzen eine hohe Impedanz aufweisen. Dies deutet auf eine Passivschicht auf der Oberfläche hin. Diese entsteht typischerweise bei Kontakt mit der Atmosphäre nach Abscheidungsprozessen, wobei eine Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet wird.[32] Nach der Dehnung sinkt die Impedanz, wobei die Schichten immer noch ein passives Verhalten zeigen. Der Rückgang kann darauf zurückzuführen sein, dass die Defekte nach der Dehnung um 15 % bis zum Stahlsubstrat reichen, was durch die REM-Aufnahmen in Kapitel 6.5.1 gezeigt worden ist, sodass nicht mehr nur die Hartstoffschicht, sondern auch das darunter liegende Stahlsubstrat die Impedanz beeinflusst. Durch die ex-situ Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass sich erneut eine Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet hat, was die Ergebnisse der Impedanzmessungen mit beeinflusst.

### 6.4.3 Linear Sweep Voltammetrie

Neben den Impedanzmessungen wurden die Proben zusätzlich vor und nach der Dehnung mittels LSV charakterisiert. Die dazugehörigen Tafelauftragungen sind Abbildung 71 zu sehen.

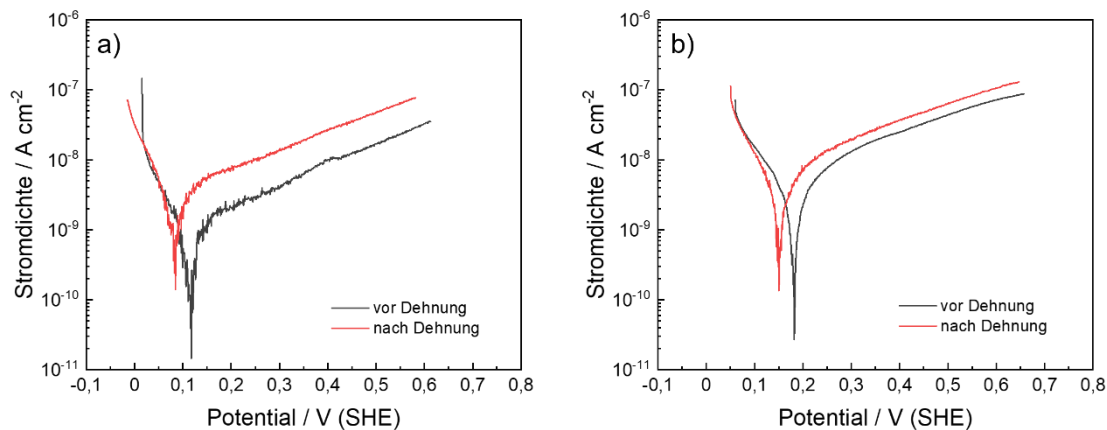


Abbildung 71: Linear Sweep Voltammetrie vor und nach der Dehnung a) TiN/AlN b) TiAlN

Durch das Anlegen einer Tangente an den anodischen und einer weiteren an den kathodischen Ast der Probe wurden das Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichte aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden ermittelt. Die Werte befinden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Bestimmung der Korrosionsstromdichte und des Korrosionspotentials aus der Tafelauftragung der LSV Messungen

Substrat	$E_{\text{corr}} / V_{\text{Ag/AgCl}}$	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$
TiN/AlN Laminat vor Dehnung	0,11	$0,5 \cdot 10^{-9}$
TiN/AlN Laminat nach Dehnung	0,08	$1,9 \cdot 10^{-9}$
TiAlN vor Dehnung	0,18	$2,5 \cdot 10^{-9}$
TiAlN nach Dehnung	0,15	$2,9 \cdot 10^{-9}$

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass das Korrosionspotential vor der Dehnung für beide Schichten größer ist als nach der Dehnung. Es wurde gezeigt, dass Korrosion bei der Verwendung von TiAlN Schichten dadurch zustande kommt, dass der Elektrolyt durch Defekte wie Poren in der Schicht zum Substrat gelangt.[8] Dadurch, dass durch die Dehnung des Substrates Defekte bis zum Substrat entstehen, kommt es zu einer Verschlechterung der Korrosionsresistenz. Zusätzlich ist zu erkennen, dass TiAlN die beste Korrosionsresistenz zeigt. Die Korrosionsstromdichte ist für das TiN/AlN Laminat kleiner als für die TiAlN Beschichtung, wobei in beiden Fällen die Korrosionsstromdichte nach der Dehnung zunimmt. Dieser Effekt

ist für das TiAlN Substrat kleiner als für das TiN/AlN Laminat. Somit findet die Korrosion bei dem TiN/AlN Laminat langsamer statt als bei TiAlN.

#### 6.4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie während Defektbildung durch Dehnung

Es wurden zusätzlich in-situ Untersuchungen durchgeführt, bei der die elektrochemische Impedanzspektroskopie mit der Dehnung der Substrate verbunden wurde. Hierfür wurden die Proben um je ein Prozent gedehnt und anschließend eine Impedanz gemessen. Diese Messungen wurden mit dem Stahlsubstrat als Referenzsubstrat sowie auf dem TiN/AlN Laminat und dem TiAlN durchgeführt. Die Untersuchungen wurden in einem Boratpuffer und in einem Boratpuffer mit zugesetztem Natriumchlorid durchgeführt. Mittels dieser Charakterisierung soll ermittelt werden, wie sich die Schichten unter Defektbildung verhalten. Zudem ist die gekoppelte Messmethode von Dehnung und Elektrochemie sensitiver bezüglich der beginnenden Rissbildung in den Schichten. In Abbildung 72 sind die Bode-Plots der EIS-Messungen für die drei unterschiedlichen Substrate in Abhängigkeit der Dehnung dargestellt.

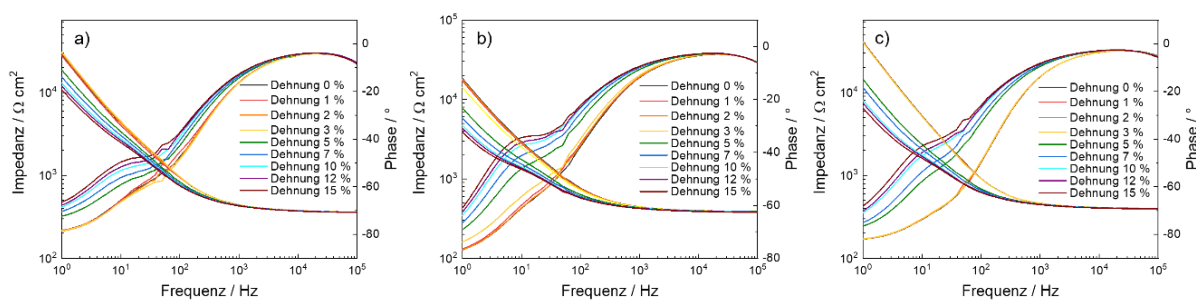


Abbildung 72: EIS Messungen während der Dehnung in Boratpuffer a) Edelstahl b) TiN/AlN c) TiAlN

Bei allen drei Substraten ist zu erkennen, dass die Impedanz mit kleiner werdender Frequenz steigt. Mit zunehmender Dehnung sinkt die Impedanz, was darauf zurückzuführen ist, dass die Dehnung zu Defekten in der Schicht führt. Zusätzlich wurde die Impedanz bei einer Frequenz von 1 Hz sowie das gemessene Potential aus den OCP-Messungen gegen die Dehnung aufgetragen. Die Diagramme sind in Abbildung 73 dargestellt.

Dadurch kann der Einfluss der Dehnung auf die drei Proben direkt miteinander verglichen werden.

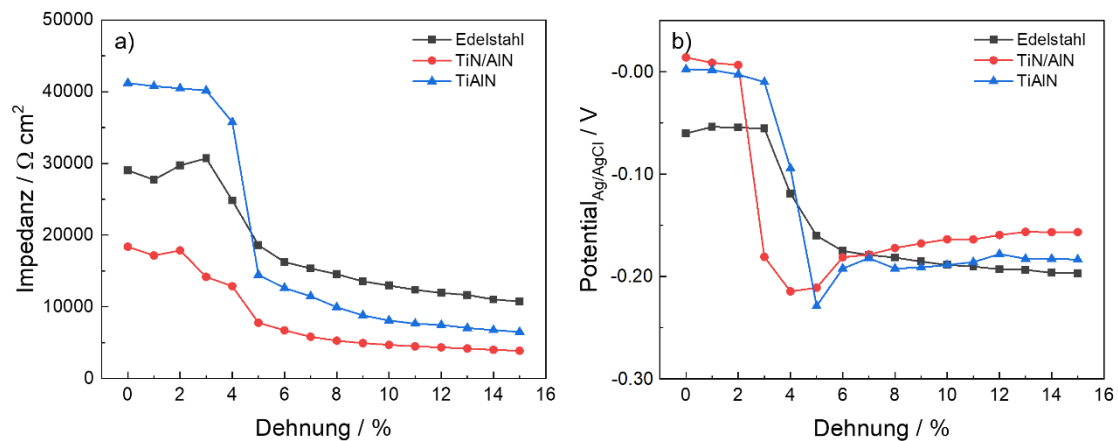


Abbildung 73: Abhängigkeit der Impedanz und des Potentials bezüglich der Dehnung des Substrates in Boratpuffer a) Impedanz b) Potential

Bei der Impedanz (Abbildung 73a) ist zu erkennen, dass die TiAlN Schicht bei 0 % Dehnung den höchsten Wert hat und das TiN/AlN Laminat den geringsten Wert. Die Stahlprobe liegt zwischen den beiden Hartstoffschichten. Die TiAlN Probe und die Stahlprobe zeigen für die ersten 4 % Dehnung keine signifikante Änderung in der Impedanz. Ab einer Dehnung von 5 % wird die Impedanz in beiden Fällen kleiner. Dadurch kann die Annahme getroffen werden, dass sich bei 5 % Dehnung die ersten Defekte in der Passivschicht bilden. Bei dem TiN/AlN Laminat kommt es schon nach 4 % Dehnung zu einer Reduzierung der Impedanz. Die frühere Entstehung der Defekte kann auf die Schichtzusammensetzung zurück zuführen sein. In der Veröffentlichung von Bobzin et al.[168] sind Querschnitte der TiAlN Schicht und TiN Schicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die TiAlN Schicht eine dichte Morphologie aus Stäbchen hat. TiN/AlN hingegen besitzt eine feine kristalline Struktur. Dies ermöglicht beim TiN/AlN-Laminat eine schnellere Defektbildung in der Passivschicht, was zu einer Reduzierung der Impedanz führt. Bei Betrachtung des Potentials in Abhängigkeit der Dehnung (Abbildung 73b) haben sowohl das TiN/AlN Laminat wie auch die TiAlN Schicht ein höheres Potential im Vergleich zum Edelstahl. Mit den Hartstoffschichten kann die Korrosionsbeständigkeit verbessert werden, solange noch keine Defekte in der Schicht vorhanden sind. Das Potential der drei Schichtsysteme sinkt äquivalent mit den Impedanzen. Dabei ist das Potential bei 15 % Dehnung für die TiAlN Schicht (-0,18 V) und das Stahlsubstrat (-0,20 V) ähnlich. Bei einer Dehnung von 15 % konnte in den REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass es bei den TiAlN zu

einer vermehrten Delamination der Schicht vom Substrat kommt. Dadurch kommt es zu einer größeren Elektrolyt-Stahlschicht-Wechselwirkung.

Die Charakterisierung wurde zudem mit zusätzlichem Natriumchlorid im Elektrolyten durchgeführt. Die gemessenen Impedanzen bei Variation des Potentials auf den drei Substraten ist in der Abbildung 74 dargestellt.

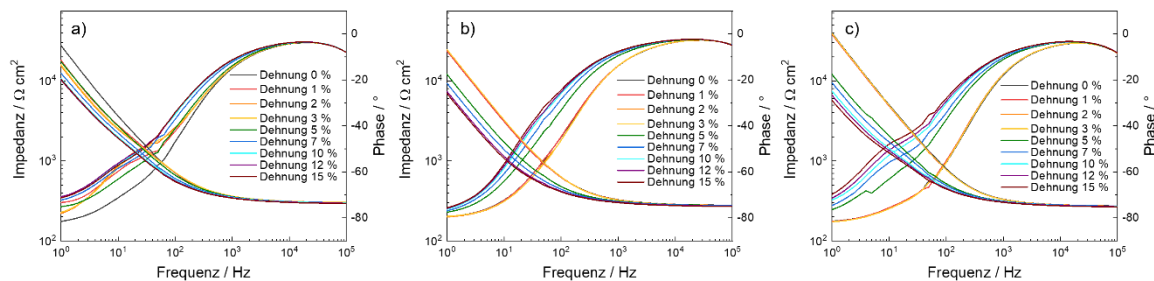


Abbildung 74: EIS Messungen während der Dehnung in Boratpuffer mit NaCl a) Edelstahl b) TiN/AlN c) TiAlN

Die EIS-Messungen zeigen ein ähnliches Verhalten, wie bei der Messung mit einem Boratpuffer. Die Impedanz wurde ebenfalls bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Dehnung in Abbildung 75a aufgetragen, sowie auch die Potentiale gegen die Dehnung (Abbildung 75b), die aus den OCP-Messungen resultieren.

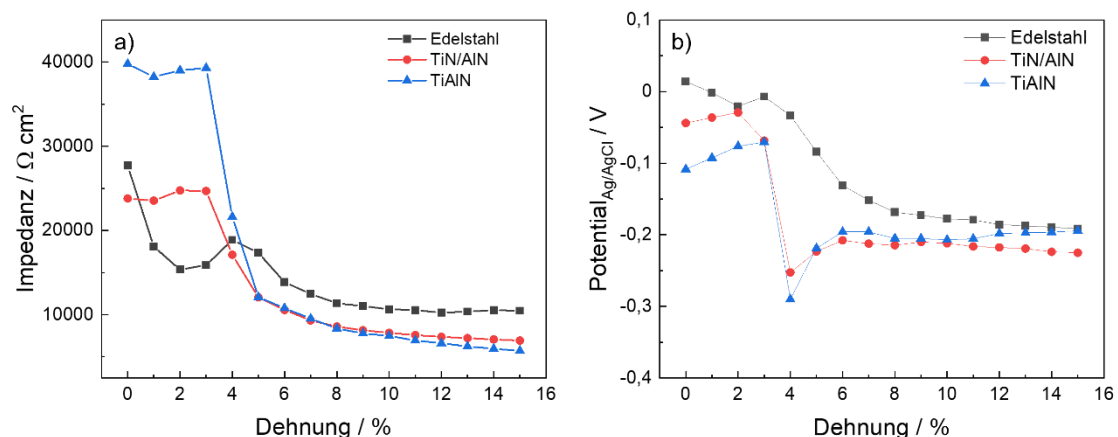


Abbildung 75: Abhängigkeit der Impedanz und des Potentials bezüglich der Dehnung des Substrates in Boratpuffer mit NaCl

a) Impedanz b) Potential

Bei Betrachtung der Dehnung ist für die TiAlN Schicht wieder zu erkennen, dass die Impedanz nach 4 % Dehnung stark reduziert wird, was Aufgrund der Defektbildung in der Passivschicht erfolgt. TiN/AlN zeigt in diesem Fall ebenfalls erst eine Reduktion der Impedanz ab 5 %

Dehnung. Die Impedanz für den Edelstahl liegt zu Beginn unterhalb der beschichteten Substrate. Es kann davon ausgegangen werden, dass das TiN/AlN Laminat sowie auch die TiAlN Schicht eine schützende Eigenschaft im korrosiven Medium zeigen. Die gemessenen Potentiale zeigen für alle drei Systeme ähnliche Werte, wobei für die beiden Beschichtungen zunächst bei 5 % Dehnung ein Minimum im Potential detektiert wird und dieses wieder ansteigt. Dies kann auf eine mögliche Repassivierung der Schichten zurückzuführen sein.

#### **6.4.5 Schlussfolgerungen**

Der Einfluss der Defektbildung im TiN/AlN Laminat sowie in der TiAlN Schicht durch Dehnung auf die elektrochemischen Eigenschaften konnten ex-situ und in-situ charakterisiert werden. Es wurde gezeigt, dass es nach einer Dehnung der Proben um 15 % zu einer starken Ausbildung von Defekten gekommen ist. Die elektrochemischen Untersuchungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Linear Sweep Voltammetrie haben gezeigt, dass die Passivität der Schicht nach der Dehnung geringer ist und die Korrosionsschutzeigenschaften der Schichten abnehmen. Die in-situ Dehnungen haben zusätzlich gezeigt, dass es nach 5 % Dehnung zu einer Defektbildung in der Schicht kommt. Die Schichten weisen ab diesem Bereich keine verbesserte Passivität im Vergleich zum Edelstahlsubstrat mehr auf.

---

### **6.5 Modelluntersuchungen zur Wechselwirkung zwischen TiAlON Multilagen mit Degradationsprodukten des Polycarbonats**

Bei der Verarbeitung von Polymeren wie Polycarbonat kommt es zum thermischen Abbau des Polymers und zu einer Belagsbildung auf den Bauteilen.[1] Die Degradation von Polycarbonat an einer Eisenoxidoberfläche führt zu Verfärbung des Polymerproduktes und zu einer Verkohlung.[18]

Dabei stellt sich die Frage, wie Degradationsprodukte den korrosiven Angriff von Elektrolyten beeinflussen. Dazu wurden elektrochemische Impedanz Spektroskopie und Linear Sweep Voltammetrie auf TiN/AlN Laminat und auf Multilagen mit einer TiAlON Topschicht mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten durchgeführt. Es wurde der Einfluss des Elektrolyten und das Vorhandensein von Degradationsprodukten von Polycarbonat, welche durch Benzoesäure simuliert wurden, auf die Korrosionsbeständigkeit ermittelt. Zusätzlich wurde die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Grenzschicht mittels Röntgenphotoelektronen Spektroskopie charakterisiert.



### 6.5.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden als Elektrolyten Borat-Puffer (pH 8,3), Natriumperchlorat (pH 6,0) und Natriumperchlorat mit zugesetzter Benzoesäure (pH 3,5) verwendet. Die Benzoesäure wurde zur Simulation eines möglichen Degradationsproduktes des Polycarbonates verwendet. Die Messungen wurden auf dem TiN/AlN Laminat, auf der Multilagenschicht mit TiAlON-5 und der Multilagenschicht mit TiAlON-10 als Deckschicht durchgeführt. Die gemessenen Bode-Plots der EIS-Messungen sind in der Abbildung 76 zu sehen.

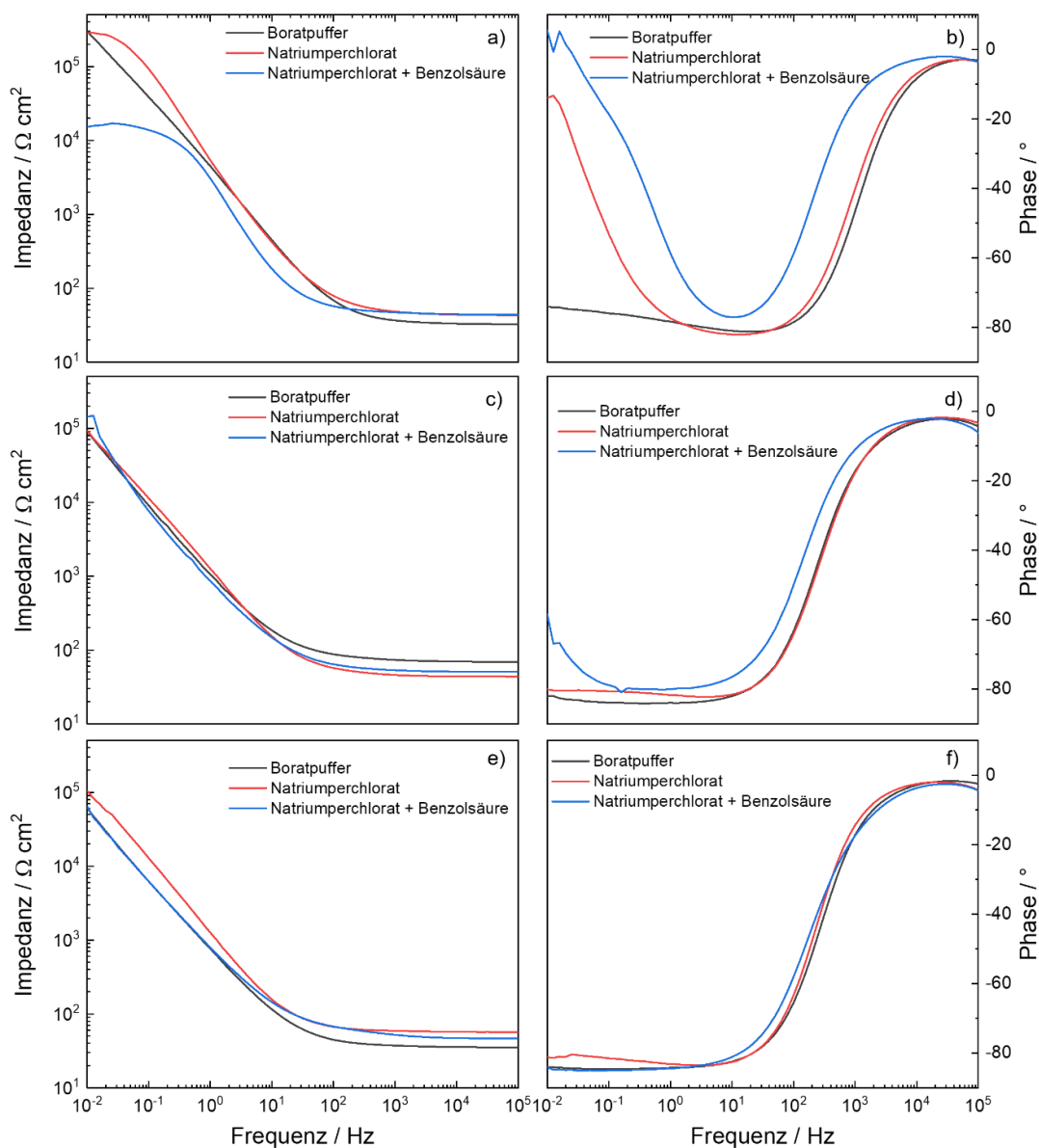


Abbildung 76: Elektrochemische Impedanzmessung in Boratpuffer (pH 8,3), Natriumperchlorat (pH 6) und Natriumperchlorat mit Benzoesäure (pH 3,5) a) Impedanz TiN/AlN b) Phase TiN/AlN c) Impedanz TiAlON-5 d) Phase TiAlON-5 e) Impedanz TiAlON-10 f) Phase TiAlON-10[121]

Aus den Diagrammen geht hervor, dass sich auf der Oberfläche eine schützende Oxidschicht bildet, da die Messungen durch das kapazitive Verhalten dominiert sind. Bei der Verwendung des Elektrolyten mit der zugesetzten Benzoesäure zeigen die TiN/AlN Laminat Schicht eine Reduzierung der Impedanz bei niedriger werdenden Frequenzen. Zusätzlich wird ein kleinerer Phasenwinkel gemessen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Messung im sauren Bereich zu Ladungstransferprozessen führt. Bei der Verwendung der beiden Multilaggen kann bei dem Elektrolyten eine höhere Impedanz bei niedrigen Frequenzen detektiert werden. Somit führt der Sauerstoffanteil in der Schicht zu einer besseren Resistenz der Ladungstransferprozessen.

### 6.5.2 Linear Sweep Voltammetrie

Zusätzlich zu den EIS-Messungen wurden die drei unterschiedlichen Proben mit Linear Sweep Voltammetrie untersucht. Hierfür wurden die gleichen Elektrolyten verwendet. Zusätzlich zu den Schichten wurde die TiAlON-5 noch für eine Messung mittels Plasmas oxidiert, um den Einfluss eines erhöhten Sauerstoffgehaltes zu analysieren. Die dazugehörigen LSV-Kurven befinden sich in Abbildung 77.

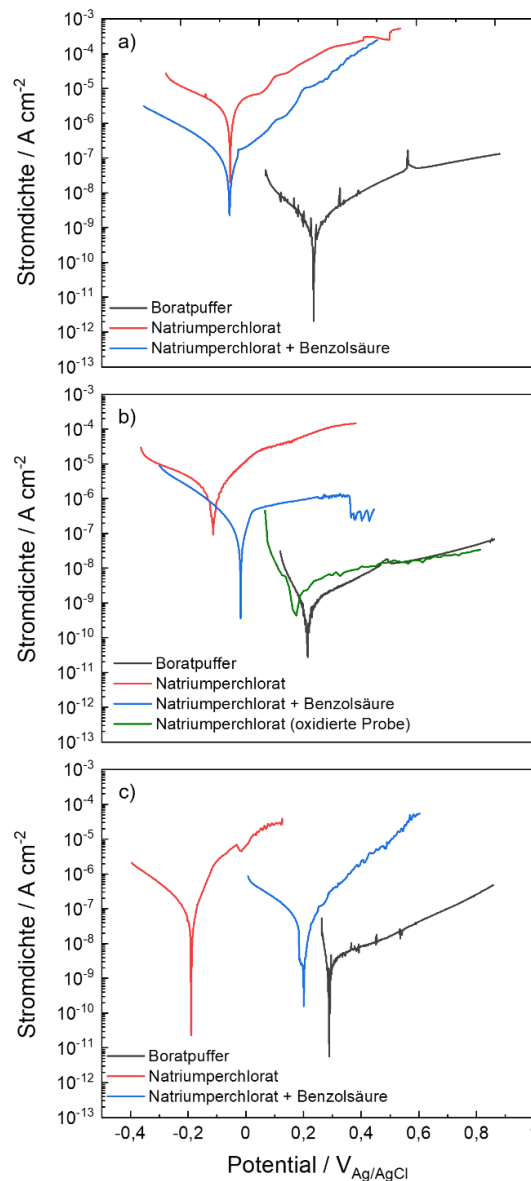


Abbildung 77: Linear Sweep Voltammetrie in Boratpuffer (pH 8,3), Natriumperchlorat (pH 6) und Natriumperchlorat mit Benzoesäure (pH 3,5) a) TiN/AlN b) TiAlON-5 c) TiAlON-10[121]

Die Messungen zeigen für alle drei Schichtsysteme die geringste Korrosionsstromdichte im Boratpuffer. Bei der Messung in der reinen Natriumperchlorat-Lösung ist die Korrosionsstromdichte am höchsten. Durch weitere Reduzierung des pH-Wertes nach

Hinzufügen von der Benzoesäure wird diese verringert. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Benzoesäuremoleküle auf der Oberfläche adsorbieren und somit die Oberfläche schützen. Insgesamt zeigt die TiAlON-10 Schicht im neutralen und sauren Bereich die geringsten Werte im Vergleich zu den beiden anderen Schichtsystemen. Dies kann auf den erhöhten Sauerstoffgehalt in der Schicht zurückzuführen sein. Um diese Hypothese zu stärken, wurde zusätzlich die plasmaoxidierte TiAlON-5 Probe in Natriumperchlorat vermessen. Die Plasma Oxidation der Probe führt zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes. Das Verhältnis von  $O/(O + N)$  steigt dabei von 0,64 auf 0,71. Die Oxidation führt zu einer Verringerung der Korrosionsstromdichte von  $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$  zu  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ . Dieses Ergebnis stärkt die Annahme, dass der erhöhte Sauerstoffgehalt einen positiven Effekt auf den Korrosionsschutz hat.

### 6.5.3 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie

Den Einfluss der elektrochemischen Charakterisierung der Proben auf die Oberflächenzusammensetzung wurde mittels XPS untersucht. Die Verhältnisse von  $O/(O + N)$  und  $Al/(Al + Ti)$  für die unterschiedlichen Schichtsysteme vor und nach den Messungen mit den drei unterschiedlichen Elektrolyten sind in Tabelle 10 aufgetragen.

*Tabelle 10: Die Verhältnisse zwischen  $O/(O+N)$  und  $Al/(Al+Ti)$  für die unterschiedlichen Schichten vor und nach den EIS und LSV Messungen in den unterschiedlichen Elektrolyten, ermittelt aus den XPS Ergebnissen[121]*

	Al/(Al + Ti)			O/(O + N)		
	TiN/AlN	TiAlON-5	TiAlON-10	TiN/AlN	TiAlON-5	TiAlON-10
Referenz	0,93	0,79	0,76	0,69	0,64	0,74
Boratpuffer	0,92	0,78	0,75	0,71	0,67	0,75
NaClO <sub>4</sub>	0,91	0,79	0,75	0,66	0,61	0,69
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0,93	0,78	0,75	0,70	0,64	0,72

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die elektrochemischen Messungen keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Schichten haben. Durch die elektrochemischen Messungen kommt es zu Änderungen in den N1s Spektren. Die Einzelspektren für die drei unterschiedlichen Schichtsysteme sind in Abbildung 78 gezeigt.

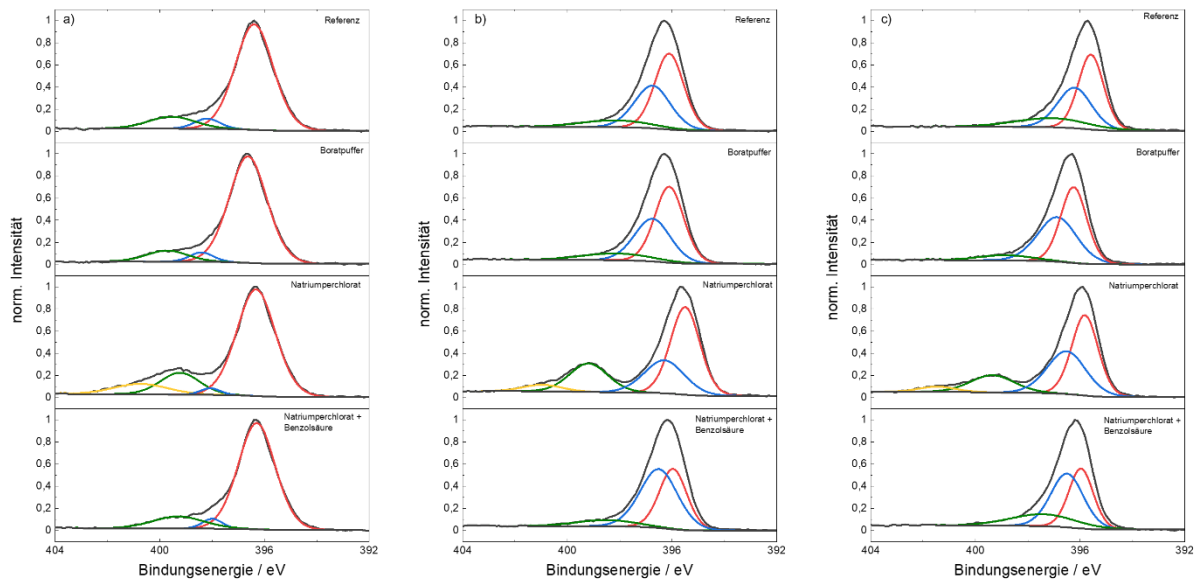


Abbildung 78: XPS-Einzelspektren von N1s vor und nach den elektrochemischen Untersuchungen a) TiN/AlN b) TiAlON-5 c) TiAlON-10[121]

Die Spektren von TiAlON-5 und TiAlON-10 zeigen einen Peak bei einer Bindungsenergie von 395,6 eV, welcher auf eine TiAl(O,N) Bindung hinweist. [32,33] Der Peak bei 396,4 eV präsentiert TiAlN in den Schichten. Zudem kann ein Peak im Bindungsenergiebereich von 398,4 eV und 399,3 eV detektiert werden der Ti-NO<sup>-</sup> und Al-NO<sup>-</sup> Bindungen zeigt.[33] Zusätzlich kann bei den Spektren nach der Messung mit Natriumperchlorat ein zusätzlicher Peak bei 401,0 eV gemessen werden. Dieser kann auf adsorbierten Stickstoff auf der Oberfläche zurückzuführen sein.[33] Die TiN/AlN Peaks sind alle zu höheren Bindungsenergien verschoben. Der zusätzliche Peak bei der Messung in Natriumperchlorat weist darauf hin, dass die Oberflächen der Proben oxidiert werden. Dadurch, dass bei der Messung mit zusätzlicher Benzoesäure kein zusätzlicher Peak detektiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass sich diese auf der Oberfläche befindet und somit eine Oxidation gehemmt wird. Außerdem kann aus den Spektren entnommen werden, dass sich das Verhältnis von TiAl(O,N) und TiAlN nach der elektrochemischen Charakterisierung mit Natriumperchlorat und zusätzlicher Benzoesäure im Vergleich von der jeweiligen Referenzprobe verringert.

#### 6.5.4 Schlussfolgerungen

Zusätzlich zu den elektrochemischen Untersuchungen und der XPS-Charakterisierung wurden noch Rasterelektronenmikroskopie, Elektronensondenmikroanalyse und Röntgenbeugung

---

durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich in der Literatur.[121] Aus den Untersuchungen geht hervor, dass alle Schichten eine gute Korrosionsresistenz aufweisen, wobei die TiALON-10 Schicht mit dem höchsten Sauerstoffgehalt die besten Ergebnisse im sauren Medium gezeigt. Die Verwendung von Benzoesäure als Degradationsprodukt hat in den Korrosionsmessungen gezeigt, dass die Moleküle eine schützende Schicht auf der Oberfläche bilden und die Korrosion hemmen. Zudem wurde gezeigt, dass die Messung in reiner Natriumperchlorat Lösung zu einem oxidativen Angriff der Schicht führt. Es lässt sich insgesamt sagen, dass ein erhöhter Sauerstoffanteil in der Schicht zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit führt.

## 7. Schlussfolgerungen

Ziel dieser Arbeit ist es gewesen, die Grenzflächen von Metallnitridschichten im Kontakt mit Polymeren auf deren chemische und elektronische Eigenschaften hin zu untersuchen. Dabei lag der Fokus zum einen auf der Adsorption beziehungsweise der Desorption von Polymeren in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Oxidationszustandes der Hartstoffschicht und zum anderen auf den Korrosionseigenschaften der Schichten abhängig vom Vorhandensein von Degradationsprodukten oder der Bildung von Defekten in der Hartstoffschichten. Diese Untersuchungen wurden zudem in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Schichten durchgeführt.

Die Adsorption von Polymeren (als Referenzpolymer wurde Polyacrylsäure verwendet) auf Hartstoffschichten wurden unter anderem mittels Abgeschwächte Totalreflektion Fourier Transformation Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) und mit der Einzelmolekülspektroskopie (SMFS) charakterisiert. Die ATR-FTIR Messungen haben im sauren Elektrolyten (pH 4) und neutralem Elektrolyten (pH 7) gezeigt, dass die Polyacrylsäure an TiAlN koordinativ über eine Bidentat-Chelatbindung anbindet.

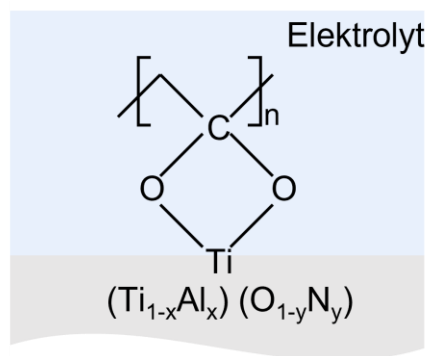


Abbildung 79: Bidentat-Chelatbindung von Polyacrylsäure an  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{O}_{1-y}\text{N}_y)$

Sowohl die Adsorption als auch die Desorption war nach wenigen Minuten abgeschlossen. Bei beiden pH-Werten konnte gezeigt werden, dass die Polyacrylsäure nach einer Stunde nicht komplett von der Oberfläche desorbiert war, woraus geschlossen werden kann, dass es teilweise zu irreversiblen Anbindung der Polyacrylsäure an die Oberfläche kommt. Die Bindung zwischen Polyacrylsäure und TiAlN Hartstoffschichten konnte durch die SMFS-Messungen bestätigt werden. Mit dieser Methode wurde die freie Desorptionsenergie von Polyacrylsäure auf elektrochemisch oxidiertem TiAlN mittels der Bell-Evans Theorie charakterisiert. Dabei wurde eine freie Desorptionsenergie von  $\Delta G = 17,36 \pm 0,44 \text{ k}_B\text{T}$

---

ermittelt, was im Bereich von koordinativen Bindungen liegt. Zusätzlich hat die SMFS-Untersuchung gezeigt, dass die Desorptionskraft der Polyacrylsäure vom pH-Wert abhängig ist und mit niedriger werdendem pH-Wert größer wird. Im Vergleich der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Referenzsysteme wurde festgestellt, dass sich die elektrochemisch oxidierte TiAlN Hartstoffschicht ähnlich zu der  $\text{TiO}_2$  Referenzschicht bezüglich der Desorptionskraft und dem PZC, der für die Hartstoffschicht bei ungefähr 6,5 liegt, verhält.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung von TiAlN wurde mittels kolloidaler Kraftspektroskopie (CFS) im wässrigen Medium untersucht. Als Partikel wurde Polystyrol verwendet und die Wechselwirkungen wurden in Abhängigkeit des Oxidationszustandes der TiAlN Hartstoffschicht und des Polystyrols untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Adhäsion von Polystyrol auf TiAlN stark durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst wird. Der erhöhte Sauerstoffgehalt nach der elektrochemischen Oxidation der TiAlN Hartstoffschicht führt zu einer erhöhten Oberflächenenergie und besseren Benetzbarkeit durch Wasser aufgrund des steigenden polaren Anteils. Dies führt zu einer signifikanten Reduzierung der Kräfte im Vergleich zur nicht oxidierten Probe. Die Plasmaoxidation des Polystyrols hat den gleichen Effekt bezüglich der Oberflächenenergie und somit der Kraft zwischen Hartstoffschicht und Polymer. Die geringste Kraft konnte festgestellt werden, wenn beide Oberflächen hydrophile Eigenschaften besitzen. Zusätzlich konnten die ermittelten Kräfte durch Verwendung des JKR-Models in Adhäsionsarbeiten umgerechnet werden. Diese wurden mit Werten, die durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt worden sind, verglichen und haben das gleich Verhalten gezeigt. Die größte Adhäsionsarbeit konnte für die Wechselwirkung zwischen hydrophober Hartstoffschicht und hydrophoben Polymer und die geringste bei der hydrophilen Hartstoffschicht mit dem hydrophilen Polymer ermittelt werden.

Darüber hinaus wurde der Einfluss des pH-Wertes (pH 4, 7 und 10) und der Adsorption von Polyacrylsäure auf die elektronischen Eigenschaften von TiAlN vor und nach der elektrochemischen Oxidation durch die Anwendung des Mott-Schottky Plots charakterisiert. Die TiAlN Hartstoffschicht vor der elektrochemischen Oxidation weist n-Halbleiter Eigenschaften auf. Das Flachbandpotential nimmt mit steigendem pH-Wert ab und verhält sich ähnlich im Vergleich mit  $\text{TiO}_2$ . Die zusätzliche Polyacrylsäure weist keinen Einfluss auf die



---

Halbleitereigenschaften der Hartstoffschicht auf. Nach der elektrochemischen Oxidation ist keine genaue Bestimmung der Halbleitereigenschaften mehr möglich.

Den Einfluss unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen der TiAlN Hartstoffschicht auf die Korrosionsbeständigkeit wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes und zusätzlich abhängig von Simulationsdegradationsprodukten des Polycarbonats durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie und Linear Sweep Voltammetrie charakterisiert. Zusätzlich wurde der Einfluss des Elektrolyten auf die chemische Zusammensetzung der Schichten nach den Untersuchungen durch Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (XPS) analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion des pH-Wertes von 8,3 auf 6 für die unterschiedlichen Schichtsysteme zu einer verschlechterten Korrosionsbeständigkeit geführt hat. Bei Hinzugabe von Benzoesäure als Degradationsprodukt des Polycarbonats konnte festgestellt werden, dass die Korrosionsbeständigkeit wieder steigt, was auf eine mögliche Adsorption der Säure auf der Oberfläche zurückzuführen ist, die eine schützende Wirkung gegenüber Korrosion aufweist. Die XPS-Messungen haben zudem gezeigt, dass Benzoesäure bei einem pH-Wert von 6 Änderungen im N1s Spektrum hervorruft, was auf einen Angriff auf die Schicht hindeutet, bei dem Stickstoffatome aus der Oberfläche gelöst werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Sauerstoffgehalt in den Schichten zu einer verbesserten Korrosionsresistenz führt.

Der Einfluss der Defektbildung auf die elektrochemischen Eigenschaften von TiAlN konnten durch ex-situ und in-situ Dehnungsexperimente mit elektrochemischen Untersuchungen (EIS und LSV) bestimmt werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die TiAlON Schichten im Vergleich zu dem TiN/AlN Laminat bei den ersten 5 % Dehnung eine bessere Schutzschicht bilden. In beiden Fällen kommt es nach 5 % Dehnung zur Rissbildung in den Schichten, was dazu führt, dass die Passivschicht beschädigt wird und somit ein korrosiver Angriff des Elektrolyten möglich ist.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Sauerstoffgehalt in den Schichten, der entweder durch den Beschichtungsprozess oder durch nachträgliche Behandlung der Hartstoffschicht durch Oxidation erfolgt, zu verbesserten Eigenschaften in Bezug auf Adsorption und Korrosion führen.

## 8. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die Adsorption von Polymeren auf TiAlN Hartstoffschichten und die Korrosion der Hartstoffschichten bei Vorhandensein von Degradationsprodukten charakterisiert. Dabei haben die Hartstoffschichten auf Grund von Abkühlungsprozessen oder durch Kontakt mit der Atmosphäre und durch nachgeschaltete Prozesse, wie die elektrochemische Oxidation, eine passivierende Oxidschicht auf der Oberfläche. Während Verarbeitungsprozessen von polymeren Schmelzen und wässrigen Elektrolyten kann es zu einer Defektbildung kommen. Wie schon gezeigt nehmen diese Defekte unter anderem Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Schichten, da die Passivschicht verletzt wird. In diesem Bereich kommt es zu einer veränderten Wechselwirkung zwischen Polymer und Hartstoffschicht, die den Verarbeitungsprozess beeinflussen. Daher besteht das Interesse, die Wechselwirkung zwischen Polymeren und der Volumenphase der Hartstoffschichten im Hinblick auf deren Adsorption und Korrosion zu untersuchen. Dadurch können die Prozessparameter zur Reduzierung des Verschleißes nach Defektbildung angepasst werden. Die Korrosionsuntersuchungen können mit dem bisherigen Ansatz der elektrochemischen Untersuchung in Kombination mit Dehnungsexperimenten durchgeführt werden.

Durch Variation des Elektrolyten kann zusätzlich der Einfluss von Degradationsprodukten in den Defektbereichen auf das elektrochemische Verhalten ermittelt werden. Die Wechselwirkungen von Polymer und Defektbereich der Hartstoffschicht kann möglicherweise durch Nano-FTIR Messungen untersucht werden. Diese Messmethodik erlaubt es, Oberflächen mit einer lateralen Auflösung von wenigen Nanometern zu charakterisieren und somit mögliche Änderung in den Banden des Polymers zu messen, die auf eine Adsorption des Polymers hindeuten.

Neben den Wechselwirkungen in den Defekten zwischen Polymerschmelzen sowie wässrigen Elektrolyten und der Hartstoffschicht, ist ein wesentlicher Aspekt die Repassivierung der Hartstoffschichten nach Defektbildung in der Passivschicht. Hierzu können mit Tribokorrosionsuntersuchungen durchgeführt werden. Durch das Reiben eines Objektes auf der Probe im wässrigen Elektrolyten kommt es zu einer Abtragung der Passivschicht. Durch gleichzeitige elektrochemische Messungen kann die Bildung der Passivschicht in Abhängigkeit der Zeit ermittelt werden.

---

## 9. Literaturverzeichnis

1. Bobzin, K.; Nickel, R.; Bagcivan, N.; Manz, F.D. PVD—Coatings in Injection Molding Machines for Processing Optical Polymers. *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, S144-S149, doi:10.1002/ppap.200730507.
2. Bienk, E.J.; Mikkelsen, N.J. Application of advanced surfacetreatment technologies in the modern plastics moulding industry. *Wear* **1997**, *207*, 6–9.
3. Lin, Y.X.; Lin, H.; Han, Z.W. Effect of Cutting Speed on Wear Property of TiAlN PVD Coated Tools in High-Speed Milling of AISI P20 Mold Steel. *KEM* **2014**, *621*, 75–81, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.621.75.
4. Silva, F.; Martinho, R.; Andrade, M.; Baptista, A.; Alexandre, R. Improving the Wear Resistance of Moulds for the Injection of Glass Fibre–Reinforced Plastics Using PVD Coatings: A Comparative Study. *Coatings* **2017**, *7*, 28, doi:10.3390/coatings7020028.
5. Kayali, Y. The corrosion and wear behavior of TiN and TiAlN coated AISI 316 L stainless steel. *Prot Met Phys Chem Surf* **2014**, *50*, 412–419, doi:10.1134/S207020511403006X.
6. Çalışkan, H.; Panjan, P.; Paskvale, S. Monitoring of Wear Characteristics of TiN and TiAlN Coatings at Long Sliding Distances. *Tribology Transactions* **2014**, *57*, 496–502, doi:10.1080/10402004.2014.884254.
7. Cunha, L.; Andritschky, M.; Pischow, K.; Wang, Z.; Zarychta, A.; Miranda, A.S.; Cunha, A.M. Performance of chromium nitride and titanium nitride coatings during plastic injection moulding. *Surface and Coatings Technology* **2002**, *153*, 160–165.
8. Souto, R.M.; Alanyali, H. Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings. *Corrosion Science* **2000**, *42*, 2201–2211.
9. Wongpinij, T. Corrosion Behavior of TiAlN film on AISI 4140 Steel. *Journal of Metals, Materials and Minerals* **2013**, *23*, 59–65.
10. Larijani, M.M.; Manouchehrian, M.; Seyedi, H.; Yari, M. Corrosion behavior of solid solution (Ti, Al) N as a function of Al concentration. *Cryst. Res. Technol.* **2012**, n/a-n/a, doi:10.1002/crat.201200039.
11. Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Gillner, A.; Hartmann, C.; Holtkamp, J.; Michaeli, W.; Klaiber, F.; Schöngart, M.; Theiß, S. Injection molding of products with functional surfaces by micro-

- 
- structured, PVD coated injection molds. *Prod. Eng. Res. Devel.* **2011**, 5, 415–422, doi:10.1007/s11740-011-0319-9.
12. Esaka, F.; Furuya, K.; Shimada, H.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Kikuchi, T.; Ichimura, H.; Kawana, A. Composition dependence of the initial oxidation behaviour of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N (x = 0.20, 0.45, 0.65) films studied by XAS and XPS. *Surf. Interface Anal.* **1999**, 27, 1098–1106, doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199912)27:12<1098:AID-SIA684>3.0.CO;2-I.
  13. Huang, J.-L.; Shew, B.-Y. Effects of Aluminum Concentration on the Oxidation Behaviors of Reactively Sputtered TiAlN Films. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, 82, 696–704, doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01819.x.
  14. Hofmann, S.; Jehn, H.A. Selective oxidation and chemical state of Al and Ti in (Ti, Al)<sub>n</sub> coatings. *Surf. Interface Anal.* **1988**, 12, 329–333, doi:10.1002/sia.740120602.
  15. Wiesing, M.; los Arcos, T. de; Gebhard, M.; Devi, A.; Grundmeier, G. Analysis of dispersive interactions at polymer/TiAlN interfaces by means of dynamic force spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 20, 180–190, doi:10.1039/c7cp05373h.
  16. Schwiderek, S.; Orive, A.G.; Karimi Aghda, S.; Schneider, J.M.; Los Arcos, T. de; Grundmeier, G. Single-Molecule Desorption Studies of Poly(acrylic acid) at Electrolyte/Oxide/TiAlN Interfaces. *Langmuir* **2020**, 36, 9489–9498, doi:10.1021/acs.langmuir.0c00188.
  17. Wiesing, M.; Los Arcos, T. de; Grundmeier, G. UHV AFM based colloidal probe studies of adhesive properties of VAlN hard coatings. *Applied Surface Science* **2018**, 428, 767–774.
  18. Wiesing, M.; los Arcos, T. de; to Baben, M.; Rueß, H.; Schneider, J.M.; Grundmeier, G. Analysis of the inhibition of thermal degradation of molten polycarbonate at tool steel interfaces by thin TiAlN coatings. *Polymer Degradation and Stability* **2017**, 143, 196–206.
  19. Lundin, D.; Sarakinos, K. An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering. *J. Mater. Res.* **2012**, 27, 780–792, doi:10.1557/jmr.2012.8.
  20. Sarakinos, K.; Alami, J.; Konstantinidis, S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology* **2010**, 204, 1661–1684, doi:10.1016/j.surfcoat.2009.11.013.

- 
21. Barna, P.B.; Adamik, M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films* **1998**, *317*, 27–33, doi:10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
  22. Petrov, I.; Barna, P.B.; Hultman, L.; Greene, J.E. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2003**, *21*, S117-S128, doi:10.1116/1.1601610.
  23. Alami, J.; Persson, P.O.Å.; Music, D.; Gudmundsson, J.T.; Bohlmark, J.; Helmersson, U. Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2005**, *23*, 278–280, doi:10.1116/1.1861049.
  24. Gudmundsson, J.T.; Brenning, N.; Lundin, D.; Helmersson, U. High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2012**, *30*, 30801, doi:10.1116/1.3691832.
  25. Christou, C.; Barber, Z.H. Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2000**, *18*, 2897–2907, doi:10.1116/1.1312370.
  26. Janssen, G.C.A.M.; Kamminga, J.-D. Stress in hard metal films. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3086–3088, doi:10.1063/1.1807016.
  27. Y. Lifshitz; S. R. Kasi; and J. W. Rabalais. Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1290–1293.
  28. Kouznetsov, V.; Maca'k, K.; Schneider, J.M.; Helmersson, U.; Petrov, I. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface and Coatings Technology* **1999**, *122*, 290–293.
  29. Dalla Torre, J.; Gilmer, G.H.; Windt, D.L.; Kalyanaraman, R.; Baumann, F.H.; O'Sullivan, P.L.; Sapjeta, J.; La Díaz de Rubia, T.; Djafari Rouhani, M. Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 263–271, doi:10.1063/1.1579112.
  30. Petrov, I.; Barna, P.B.; Hultman, L.; Greene, J.E. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2003**, *21*, S117-S128, doi:10.1116/1.1601610.

- 
31. Milošević, I.; Strehblow, H.-H.; Navinšek, B.; Metikoš-Huković, M. Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS. *Surf. Interface Anal.* **1995**, *23*, 529–539, doi:10.1002/sia.740230713.
  32. Gnoth, C.; Kunze, C.; Hans, M.; to Baben, M.; Emmerlich, J.; Schneider, J.M.; Grundmeier, G. Surface chemistry of TiAlN and TiAlNO coatings deposited by means of high power pulsed magnetron sputtering. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46*, 84003, doi:10.1088/0022-3727/46/8/084003.
  33. Wiesing, M.; to Baben, M.; Schneider, J.M.; Los Arcos, T. de; Grundmeier, G. Combined Electrochemical and Electron Spectroscopic Investigations of the Surface Oxidation of TiAlN HPPMS Hard Coatings. *Electrochimica Acta* **2016**, *208*, 120–128.
  34. Avasarala, B.; Haldar, P. Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 9024–9034, doi:10.1016/j.electacta.2010.08.035.
  35. Milosev, I.; Strehblow, H.-H.; Navinšek, B. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation. *Thin Solid Films* **1997**, *303*, 246–254.
  36. Francois, J.C.; Massiani, Y.; Gravier, P.; Grimblot J.; Gengembre, L. Characterization TiN coatings and optical properties during electrochemical of thin films formed treatments. *Thin Solid Films* **1993**, *223*, 223–229.
  37. Panjan, P.; Navinšek, B.; Cekada, M.; Zalar, A. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature. *Vacuum* **1999**, *53*, 127–131.
  38. Wiesing, M.; Los Arcos, T. de; Grundmeier, G. The Thermal Oxidation of TiAlN High Power Pulsed Magnetron Sputtering Hard Coatings as Revealed by Combined Ion and Electron Spectroscopy. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4*, 1600861, doi:10.1002/admi.201600861.
  39. Cunha, L.; Andritschky, M.; Rebouta, L.; Pischow, K. Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres. *Surface and Coatings Technology* **1999**, *116-119*, 1152–1160, doi:10.1016/S0257-8972(99)00270-4.
  40. Fenker, M.; Balzer, M.; Kappl, H. Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts. *Surface and Coatings Technology* **2014**, *257*, 182–205, doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.069.

- 
41. Li, Y.; Qu, L.; Wang, F. The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution. *Corrosion Science* **2003**, *45*, 1367–1381, doi:10.1016/S0010-938X(02)00223-8.
  42. Jin, J.; He, Z.; Zhao, X. Effect of Al content on the corrosion resistance and conductivity of metal nitride coating in the cathode environment of PEMFCs. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *245*, 122739, doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122739.
  43. Fenker, M.; Balzer, M.; Kappl, H. Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering – Tests and improvements. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 27–32, doi:10.1016/j.tsf.2005.12.020.
  44. Korablov, S.; Ibrahim, M.A.M.; Yoshimura, M. Hydrothermal corrosion of TiAlN and CrN PVD films on stainless steel. *Corrosion Science* **2005**, *47*, 1839–1854, doi:10.1016/j.corsci.2004.08.009.
  45. Hamann, C.H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4th ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.
  46. Huebener, R. *Leiter, Halbleiter, Supraleiter Eine kompakte Einführung in Geschichte, Entwicklung und Theorie der Festkörperphysik*, 2. Auflage; Springer Spektrum: Deutschland, 2017.
  47. Gerischer, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1677–1699.
  48. Hankin, A.; Alexander, J.C.; Kelsall, G.H. Constraints to the flat band potential of hematite photo-electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16176–16186, doi:10.1039/c4cp00096j.
  49. Albery, W.J.; O'Shea, G.J.; Smith, A.L. Interpretation and use of Mott-Schottky plots at the semiconductor/ electrolyte interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 4083–4085.
  50. Cardon, F.; Gomes, W.P. On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot. *Journal of Physics D* **1978**, *11*.
  51. K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation. *Journal of Chemical Education* **2007**, *84*, 685–688.
  52. Li, C.-T.; Li, S.-R.; Chang, L.-Y.; Lee, C.-P.; Chen, P.-Y.; Sun, S.-S.; Lin, J.-J.; Vittal, R.; Ho, K.-C. Efficient titanium nitride/titanium oxide composite photoanodes for dye-sensitized

- 
- solar cells and water splitting. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4695–4705, doi:10.1039/C4TA05606J.
53. Eid, K.; Sliem, M.H.; Abdullah, A.M. Tailoring the defects of sub-100 nm multipodal titanium nitride/oxyntiride nanotubes for efficient water splitting performance. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 5016–5026, doi:10.1039/d1na00274k.
54. Ebnesajjad, S. Introduction and Adhesion Theories. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*; Elsevier, 2011; pp 3–13, ISBN 9781437744613.
55. Fourche, G. An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: Fundamentals. *Polymer Engineering and Science* **1995**, *35*, 957–967.
56. Lee, L.-H. Molecular Bonding and Adhesion at Polymer-Metal Interphases. *The Journal of Adhesion* **1994**, *46*, 15–38, doi:10.1080/00218469408026646.
57. Napolitano, S. Irreversible adsorption of polymer melts and nanoconfinement effects. *Soft Matter* **2020**, *16*, 5348–5365, doi:10.1039/d0sm00361a.
58. Gin, P.; Jiang, N.; Liang, C.; Taniguchi, T.; Akgun, B.; Satija, S.K.; Endoh, M.K.; Koga, T. Revealed architectures of adsorbed polymer chains at solid-polymer melt interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 265501, doi:10.1103/PhysRevLett.109.265501.
59. Housmans, C.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Kinetics of Irreversible Chain Adsorption. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3390–3393, doi:10.1021/ma500506r.
60. Simavilla, D.N.; Huang, W.; Vandestruck, P.; Ryckaert, J.-P.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Mechanisms of Polymer Adsorption onto Solid Substrates. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 975–979, doi:10.1021/acsmacrolett.7b00473.
61. Böttcher, A.; Petri, J.; Langhoff, A.; Scholl, S.; Augustin, W.; Hohlen, A.; Johannsmann, D. Fouling Pathways in Emulsion Polymerization Differentiated with a Quartz Crystal Microbalance (QCM) Integrated into the Reactor Wall. *Macro Reaction Engineering* **2022**, *16*, 2100045, doi:10.1002/mren.202100045.
62. Watkinson, A.P.; Wilson, D.I. Chemical Reaction Fouling: A Review. *Experimental Thermal and Fluid Science* **1997**, *14*, 361–374.
63. Urrutia, J.; Peña, A.; Asua, J.M. Reactor Fouling by Preformed Latexes. *Macromol. React. Eng.* **2017**, *11*, 1600043, doi:10.1002/mren.201600043.
64. Pujari, S.P.; Scheres, L.; Marcelis, A.T.M.; Zuilhof, H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2014**, *53*, 6322–6356, doi:10.1002/anie.201306709.



- 
65. Leadley, S.R.; Watts, J.F. The Use of Monochromated XPS to Evaluate Acid-Base Interactions at the PMMA/Oxidised Metal Interface. *The Journal of Adhesion* **1997**, *60*, 175–196, doi:10.1080/00218469708014418.
  66. McCafferty, E. Acid-base effects in polymer adhesion at metal surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2002**, *16*, 239–255, doi:10.1163/156856102317295478.
  67. McCafferty, E.; Wightman, J.P. Determination of the acid-base properties of metal oxide films and of polymers by contact angle measurements. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1999**, *13*, 1415–1436, doi:10.1163/156856199X00569.
  68. Butt, H.-J.; Graf, Karlheinz, Kappl, Michael. *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2nd ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2006.
  69. Kirwan, L.J.; Fawell, P.D.; van Bronswijk, W. In Situ FTIR-ATR Examination of Poly(acrylic acid) Adsorbed onto Hematite at Low pH. *Langmuir* **2003**, *19*, 5802–5807, doi:10.1021/la027012d.
  70. Specht, C.H.; Frimmel, F.H. An in situ ATR-FTIR study on the adsorption of dicarboxylic acids onto kaolinite in aqueous suspensions Dedicated to Professor F. Dörr on the occasion of his 80th birthday. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5444–5449, doi:10.1039/b105712j.
  71. Alexander, M.R.; Payan, S.; Duc, T.M. Interfacial interactions of plasma-polymerized acrylic acid and an oxidized aluminium surface investigated using XPS, FTIR and poly(acrylic acid) as a model compound. *Surf. Interface Anal.* **1998**, *26*, 961–973, doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199812)26:13<961:AID-SIA432>3.0.CO;2-7.
  72. Geng, S.; Zhang, S.; Onishi, H. XPS Applications in Thin Films Research. *Materials Technology* **2002**, *17*, 234–240, doi:10.1080/10667857.2002.11752992.
  73. Watts, J.F.; Wolstenholme, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, Second edition; Wiley: Hoboken, NJ, 2020, ISBN 9781119417583.
  74. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. *Handbook of x-ray photoelektron spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota, 1992.
  75. Hofmann, S. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2013.
  76. Lang, P.; Liu, Y. *Soft Matter at Aqueous Interfaces*; Springer International Publishing: Cham, 2016, ISBN 978-3-319-24500-3.

- 
77. Guidelli, R.; Compton, R.G.; Feliu, J.M.; Gileadi, E.; Lipkowski, J.; Schmickler, W.; Trasatti, S. Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86*, 245–258, doi:10.1515/pac-2014-5026.
78. Dennis H. Evans/Kathleen M. O'Connell/Ralph A. Petersen/Michael J. Kelly. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*.
79. Rusling, J.F.; Suib, S.L. Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 922–930, doi:10.1002/adma.19940061204.
80. Mabbott, G.A. An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 697–702.
81. Kissinger, P.T.; Heineman, W.R. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 702–706.
82. Conway, B.E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. *Progress in Surface Science.* **1995**, *49*, 331–452.
83. Bredar, A.R.C.; Chown, A.L.; Burton, A.R.; Farnum, B.H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 66–98, doi:10.1021/acsaem.9b01965.
84. Herrera Hernández, H.; Ruiz Reynoso, A.M.; Trinidad González, J.C.; González Morán, C.O.; Miranda Hernández, J.G.; Mandujano Ruiz, A.; Morales Hernández, J.; Orozco Cruz, R. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels **2020**.
85. Hebbar, R.S.; Isloor, A.M.; Ismail, A.F. Contact Angle Measurements. *Membrane Characterization*; Elsevier, 2017; pp 219–255, ISBN 9780444637765.
86. Annamalai, M.; Gopinadhan, K.; Han, S.A.; Saha, S.; Park, H.J.; Cho, E.B.; Kumar, B.; Patra, A.; Kim, S.-W.; Venkatesan, T. Surface energy and wettability of van der Waals structures. *Nanoscale* **2016**, *8*, 5764–5770, doi:10.1039/c5nr06705g.
87. Zhong, Z.; Yin, S.; Liu, C.; Zhong, Y.; Zhang, W.; Shi, D.; Wang, C.'a. Surface energy for electroluminescent polymers and indium-tin-oxide. *Applied Surface Science* **2003**, *207*, 183–189, doi:10.1016/S0169-4332(02)01328-4.
88. Zhang, Z.; Wang, W.; Korpacz, A.N.; Dufour, C.R.; Weiland, Z.J.; Lambert, C.R.; Timko, M.T. Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy. *Langmuir* **2019**, *35*, 12317–12325, doi:10.1021/acs.langmuir.9b01252.

- 
89. Gao, Y.; Guo, R.; Fan, R.; Liu, Z.; Kong, W.; Zhang, P.; Du, F.-P. Wettability of pear leaves from three regions characterized at different stages after flowering using the OWRK method. *Pest Manag. Sci.* **2018**, *74*, 1804–1809, doi:10.1002/ps.4878.
  90. Kafi, A.A.; Magniez, K.; Cinquemani, C.; Fox, B.L. Influence of Atmospheric Helium Plasma on the Surface Energy of Jute Fibres and the Performance of Resulting Composites. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2012**, *26*, 151–162, doi:10.1163/016942411X569363.
  91. Clint, J.H. Adhesion and components of solid surface energies. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, *6*, 28–33.
  92. Clint, J.H.; Wicks, A.C. Adhesion under water: surface energy considerations. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **2001**, *21*, 267–273.
  93. Montes Ruiz-Cabello, F.J.; Rodríguez-Valverde, M.A.; Marmur, A.; Cabrerizo-Vílchez, M.A. Comparison of sessile drop and captive bubble methods on rough homogeneous surfaces: a numerical study. *Langmuir* **2011**, *27*, 9638–9643, doi:10.1021/la201248z.
  94. Baek, Y.; Kang, J.; Theato, P.; Yoon, J. Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study. *Desalination* **2012**, *303*, 23–28, doi:10.1016/j.desal.2012.07.006.
  95. Friedsam, C.; Seitz, M.; Gaub, H.E. Investigation of polyelectrolyte desorption by single molecule force spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S2369-S2382, doi:10.1088/0953-8984/16/26/010.
  96. Zlatanova, J.; Lindsay, S.M.; Leuba, S.H. Single molecule force spectroscopy in biology using the atomic force microscope. *Progress in Biophysics & Molecular Biology* **2000**, *74*, 37–61.
  97. Koti Ainaravapu, S.R.; Wiita, A.P.; Dougan, L.; Uggerud, E.; Fernandez, J.M. Single-molecule force spectroscopy measurements of bond elongation during a bimolecular reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6479–6487, doi:10.1021/ja800180u.
  98. Carrion-Vazquez, M.; Oberhauser, A.F.; Fisher, T.E.; Marszalek, P.E.; Li, H.; Fernandez, J.M. Mechanical design of proteins studied by single-molecule force spectroscopy and protein engineering. *Progress in Biophysics & Molecular Biology* **2000**, *74*.
  99. Meinderink, D.; Orive, A.G.; Ewertowski, S.; Giner, I.; Grundmeier, G. Dependence of Poly(acrylic acid) Interfacial Adhesion on the Nanostructure of Electrodeposited ZnO Films. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 831–843, doi:10.1021/acsanm.8b02091.

- 
100. Valtiner, M.; Grundmeier, G. Single molecules as sensors for local molecular adhesion studies. *Langmuir* **2010**, *26*, 815–820, doi:10.1021/la9022322.
101. Wei, H.; van de Ven, T.G.M. AFM-Based Single Molecule Force Spectroscopy of Polymer Chains: Theoretical Models and Applications. *Applied Spectroscopy Reviews* **2008**, *43*, 111–133, doi:10.1080/05704920701831254.
102. Dudko, O.K.; Hummer, G.; Szabo, A. Theory, analysis, and interpretation of single-molecule force spectroscopy experiments. *PNAS* **2008**, *105*, 15755–15760.
103. Noy, A.; Friddle, R.W. Practical single molecule force spectroscopy: how to determine fundamental thermodynamic parameters of intermolecular bonds with an atomic force microscope. *Methods* **2013**, *60*, 142–150, doi:10.1016/j.ymeth.2013.03.014.
104. Janshoff, A.; Neitzert, M.; Oberdörfer, Y.; Fuchs, H. Force Spectroscopy of Molecular Systems—Single Molecule Spectroscopy of Polymers and Biomolecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3212–3237, doi:10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3212:AID-ANIE3212>3.0.CO;2-X.
105. Uhlig, M.R.; Amo, C.A.; Garcia, R. Dynamics of breaking intermolecular bonds in high-speed force spectroscopy. *Nanoscale* **2018**, *10*, 17112–17116, doi:10.1039/c8nr05715j.
106. Utzig, T.; Raman, S.; Valtiner, M. Scaling from single molecule to macroscopic adhesion at polymer/metal interfaces. *Langmuir* **2015**, *31*, 2722–2729, doi:10.1021/la504542f.
107. Leader, A.; Mandler, D.; Reches, M. The role of hydrophobic, aromatic and electrostatic interactions between amino acid residues and a titanium dioxide surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29811–29816, doi:10.1039/c8cp05775c.
108. Kappl, M.; Butt, H.-J. The Colloidal Probe Technique and its Application to Adhesion Force Measurements. *Particle & Particle Systems Characterization* **2002**, *19*, 129–143.
109. Capella, B.; Dietler, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* **1999**, *34*, 1–104.
110. Brant, J.A.; Childress, A.E. Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces. *Journal of Membrane Science* **2004**, *241*, 235–248, doi:10.1016/j.memsci.2004.04.036.
111. am Freitas; Sharma, M.M. Detachment of Particles from Surfaces: An AFM Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *233*, 73–82, doi:10.1006/jcis.2000.7218.
112. Hillier, A.C.; Kim, S.; Bard, A.J. Measurement of Double-Layer Forces at the Electrode/Electrolyte Interface Using the Atomic Force Microscope: Potential and Anion Dependent Interactions. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 18808–18817.

- 
113. Subramanian, K.S.; Janavi, G.J.; Marimuthu, S.; Kannan, M.; Raja, K.; Haripriya, S. Jeya Sundara Sharmila, D.; Sathya Moorthy, P. Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology. *Daya Pub. House* **2018**.
114. Abd Mutalib, M.; Rahman, M.A.; Othman, M.H.D.; Ismail, A.F.; Jaafar, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. *Membrane Characterization*; Elsevier, 2017; pp 161–179, ISBN 9780444637765.
115. Grundmeier, G.; Keudell, A. von; Los Arcos, T. de. Fundamentals and Applications of Reflection FTIR Spectroscopy for the Analysis of Plasma Processes at Materials Interfaces. *Plasma Process. Polym.* **2015**, *12*, 926–940, doi:10.1002/ppap.201500087.
116. Monyoncho, E.A.; Zamlynny, V.; Woo, T.K.; Baranova, E.A. The utility of polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS) in surface and in situ studies: new data processing and presentation approach. *Analyst* **2018**, *143*, 2563–2573, doi:10.1039/c8an00572a.
117. Goormaghtigh, E.; Raussens, V.; Ruysschaert, J.-M. Attenuated total reflection infrared spectroscopy of proteins and lipids in biological membranes. *Biochimica et Biophysica Acta* **1999**, *1422*, 105–185.
118. Ramer, G.; Lendl, B. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R.A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006, ISBN 9780470027318.
119. Larramendy, M.L.; Soloneski, S. *Emerging Pollutants in the Environment - Current and Further Implications*; InTech, 2015, ISBN 978-953-51-2160-2.
120. Jennifer Schuttlefield and Vicki Grassian. ATR-FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory: Part I. Fundamentals and Examples. *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*.
121. Brögelmann, T.; Bobzin, K.; Grundmeier, G.; los Arcos, T. de; Kruppe, N.C.; Schwiderek, S.; Carlet, M. Durability of nanolayer Ti–Al–O–N hard coatings under simulated polycarbonate melt processing conditions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2022**, *55*, 35204, doi:10.1088/1361-6463/ac2e31.
122. Mosebach, B.; Ozkaya, B.; Giner, I.; Keller, A.; Grundmeier, G. Analysis of acid-base interactions at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11-20) interfaces by means of single molecule force spectroscopy. *Applied Surface Science* **2017**, *420*, 296–302.

- 
123. Zhu, Y.-q.; Yu, C.-x.; Li, Y.; Zhu, Q.-q.; Zhou, L.; Cao, C.; Yu, T.-t.; Du, F.-P. Research on the changes in wettability of rice (*Oryza sativa*.) leaf surfaces at different development stages using the OWRK method. *Pest Manag. Sci.* **2014**, *70*, 462–469, doi:10.1002/ps.3594.
124. Jung, Y.C.; Bhushan, B. Wetting behavior of water and oil droplets in three-phase interfaces for hydrophobicity/philocity and oleophobicity/philocity. *Langmuir* **2009**, *25*, 14165–14173, doi:10.1021/la901906h.
125. Grundmeier, G.; Stratmann, M. Interfacial processes during plasma polymer deposition on oxide covered iron. *Thin Solid Films* **1999**, *352*, 119–127, doi:10.1016/S0040-6090(99)00282-5.
126. Neßlinger, V.; Orive, A.G.; Meinderink, D.; Grundmeier, G. Combined in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy and single molecule force studies of poly(acrylic acid) at electrolyte/oxide interfaces at acidic pH. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *615*, 563–576.
127. Bouhekka, A.; Bürgi, T. In situ ATR-IR spectroscopy study of adsorbed protein: Visible light denaturation of bovine serum albumin on TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science* **2012**, *261*, 369–374, doi:10.1016/j.apsusc.2012.08.017.
128. Dong, J.; Ozaki, Y.; Nakashima, K. Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid). *Macromolecules* **1997**, *30*, 1111–1117.
129. Mojet, B.L.; Ebbesen, S.D.; Lefferts, L. Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4643–4655, doi:10.1039/c0cs00014k.
130. Ketteler, G.; Yamamoto, S.; Bluhm, H.; Andersson, K.; Starr, D.E.; Ogletree, D.F.; Ogasawara, H.; Nilsson, A.; Salmeron, M. The Nature of Water Nucleation Sites on TiO<sub>2</sub> (110) Surfaces Revealed by Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8278–8282, doi:10.1021/jp068606i.
131. Baltrusaitis, J.; Jayaweera, P.M.; Grassian, V.H. XPS study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8295–8305, doi:10.1039/b907584d.
132. Hirschorn, B.; Orazem, M.E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element

- parameters. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6218–6227, doi:10.1016/j.electacta.2009.10.065.
133. Alissawi, N.; Peter, T.; Strunskus, T.; Ebbert, C.; Grundmeier, G.; Faupel, F. Plasma-polymerized HMDSO coatings to adjust the silver ion release properties of Ag/polymer nanocomposites. *J Nanopart Res* **2013**, *15*, doi:10.1007/s11051-013-2080-9.
134. Birey, H. Thickness dependence of the dielectric constant and resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Journal of Applied Physics* **1977**, *48*, 5209–5212, doi:10.1063/1.323603.
135. Catellani, A.; Calzolari, A. Plasmonic properties of refractory titanium nitride. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, doi:10.1103/PhysRevB.95.115145.
136. Jakschik, S.; Schroeder, U.; Hecht, T.; Gutsche, Martin, Seidl, Harald; Bartha, J.W. Crystallization behavior of thin ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Thin Solid Films* **2003**, *425*, 216–220.
137. Takeuchi, M.; Itoh, T.; Nagasaka, H. Dielectric properties of sputtered TiO<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films* **1973**, *51*, 83–88.
138. Zhang, L.D.; Zhang, H.F.; Wang, G.Z.; Mo, C.M.; Zhang, Y. Dielectric behaviour of nano-TiO<sub>2</sub> bulks. *phys. stat. sol. (a)* **1996**, *157*, 483–491, doi:10.1002/pssa.2211570232.
139. Koo, E.; Yoon, S.; Atre, S.V.; Allara, D.L. Robust, functionalizable, nanometer-thick poly(acrylic acid) films spontaneously assembled on oxidized aluminum substrates: structures and chemical properties. *Langmuir* **2011**, *27*, 3638–3653, doi:10.1021/la104840c.
140. Watson, D.F.; Marton, A.; Stux, A.M.; Meyer, G.J. Influence of Surface Protonation on the Sensitization Efficiency of Porphyrin-Derivatized TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11680–11688, doi:10.1021/jp048182x.
141. Sonnenberg, L.; Parvole, J.; Kühner, F.; Billon, L.; Gaub, H.E. Choose sides: differential polymer adhesion. *Langmuir* **2007**, *23*, 6660–6666, doi:10.1021/la063682y.
142. Butt, H.-J.; Capella, B.; Kappl, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports* **2005**, *59*, 1–152.
143. Liu, K.M.; Preece, J.A.; York, D.; Bowen, J.; Zhang, Z. Measurement of the adhesion between single melamine-formaldehyde resin microparticles and a flat fabric surface using AFM. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2013**, *27*, 973–987, doi:10.1080/01694243.2012.727169.

- 
144. Kunze, C.; Valtiner, M.; Michels, R.; Huber, K.; Grundmeier, G. Self-localization of polyacrylic acid molecules on polar ZnO(0001)-Zn surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12959–12967, doi:10.1039/c1cp20913b.
145. Zhulina, E.B.; Borisov, O.V.; van Male, J.; Leermakers, F.A.M. Adsorption of Tethered Polyelectrolytes onto Oppositely Charged Solid–Liquid Interfaces. *Langmuir* **2001**, *17*, 1277–1293, doi:10.1021/la000064n.
146. Pletincx, S.; Mol, J.M.C.; Terryn, H.; Hubin, A.; Hauffman, T. An in situ spectro-electrochemical monitoring of aqueous effects on polymer/metal oxide interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *848*.
147. Valtiner, M.; Borodin, S.; Grundmeier, G. Stabilization and acidic dissolution mechanism of single-crystalline ZnO(0001) surfaces in electrolytes studied by in-situ AFM imaging and ex-situ LEED. *Langmuir* **2008**, *24*, 5350–5358, doi:10.1021/la7037697.
148. Sabia, R.; Ukrainczyk; Ljerka. Surface chemistry of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>±SiO<sub>2</sub> glasses as determined by titration of soot particles. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *277*, 1–9.
149. Chou, J.-C.; Liao, L.P. Study on pH at the point of zero charge of TiO<sub>2</sub> pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method. *Thin Solid Films* **2005**, *476*, 157–161, doi:10.1016/j.tsf.2004.09.061.
150. Goldberg, S.; Glaubig, R.A. Effect of Saturating Cation, PH, and Aluminum and Iron Oxide on the Flocculation of Kaolinite and Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **1987**, *35*, 220–227.
151. Miyazawa, T.; Fukushima, K.; Ideguchi, Y. Molecular Vibrations and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *37*, 2764–2776, doi:10.1063/1.1733103.
152. Razvag, Y.; Gutkin, V.; Reches, M. Probing the interaction of individual amino acids with inorganic surfaces using atomic force spectroscopy. *Langmuir* **2013**, *29*, 10102–10109, doi:10.1021/la4015866.
153. Nunes-Alves, A.; Arantes, G.M. Mechanical Unfolding of Macromolecules Coupled to Bond Dissociation. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 282–290, doi:10.1021/acs.jctc.7b00805.



- 
154. Zhang, G.; Kim, G.; Choi, W. Visible light driven photocatalysis mediated via ligand-to-metal charge transfer (LMCT): an alternative approach to solar activation of titania. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 954, doi:10.1039/c3ee43147a.
155. Bauer, T.; Schmaltz, T.; Lenz, T.; Halik, M.; Meyer, B.; Clark, T. Phosphonate- and carboxylate-based self-assembled monolayers for organic devices: a theoretical study of surface binding on aluminum oxide with experimental support. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6073–6080, doi:10.1021/am4008374.
156. Liufu, S.; Xiao, H.; Li, Y. Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 155–163, doi:10.1016/j.jcis.2004.08.075.
157. Amo, C.A.; Perrino, A.P.; Payam, A.F.; Garcia, R. Mapping Elastic Properties of Heterogeneous Materials in Liquid with Angstrom-Scale Resolution. *ACS Nano* **2017**, *11*, 8650–8659, doi:10.1021/acsnano.7b04381.
158. E. Evans; K. Ritchie. Dynamic strength of molecular adhesion bonds.
159. Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 2083–2134.
160. Nelson, P.A.; Kutty, S.K.N. Studies on Maleic Anhydride Grafted Reclaimed Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* **2003**, *19*, 171–188, doi:10.1177/147776060301900303.
161. Freitas, A.M.; Sharma, M.M. Effect of Surface Hydrophobicity on the Hydrodynamic Detachment of Particles from Surfaces. *Langmuir* **1999**, *15*, 2466–2476, doi:10.1021/la9807107.
162. Karakashev, S.I.; Grozev, N.A. The Law of Parsimony and the Negative Charge of the Bubbles. *Coatings* **2020**, *10*, 1003, doi:10.3390/coatings10101003.
163. Kelsall, G.H.; Tang, S.; Yurdakul, S.; Smith, A.L. Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 3887–3893.
164. Tabor, R.F.; Morfa, A.J.; Grieser, F.; Chan, D.Y.C.; Dagastine, R.R. Effect of gold oxide in measurements of colloidal force. *Langmuir* **2011**, *27*, 6026–6030, doi:10.1021/la200166r.

- 
165. Thormann, E.; Simonsen, A.C.; Hansen, P.L.; Mouritsen, O.G. Interactions between a polystyrene particle and hydrophilic and hydrophobic surfaces in aqueous solutions. *Langmuir* **2008**, *24*, 7278–7284, doi:10.1021/la8005162.
166. Donaldson, S.H.; Røyne, A.; Kristiansen, K.; Rapp, M.V.; Das, S.; Gebbie, M.A.; Lee, D.W.; Stock, P.; Valtiner, M.; Israelachvili, J. Developing a general interaction potential for hydrophobic and hydrophilic interactions. *Langmuir* **2015**, *31*, 2051–2064, doi:10.1021/la502115g.
167. Ibrahim, R.N.; Rahmat, M.A.; Oskouei, R.H.; Singh Raman, R.K. Monolayer TiAlN and multilayer TiAlN/CrN PVD coatings as surface modifiers to mitigate fretting fatigue of AISI P20 steel. *Engineering Fracture Mechanics* **2015**, *137*, 64–78, doi:10.1016/j.engfracmech.2015.01.009.
168. Bobzin, K.; Kalscheuer, C.; Grundmeier, G.; los Arcos, T. de; Schwiderek, S. Design of a TiAlON multilayer coating: Oxidation stability and deformation behavior. *Surface and Coatings Technology* **2021**, *421*, 127417.

## 10. Anhang

### 10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verschleißarten von Metallnitrid Hartstoffschichten durch den Kontakt mit einer Polymerschmelze oder wässrigen Polymerlösung.....	1
Abbildung 2: schematische Darstellung der Einzelmolekülspektroskopie Messung von Polyacrylsäure auf elektrochemisch oxidierten TiAlN [16] .....	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung der EIS-Messungen während der Defektbildung durch Dehnung .....	4
Abbildung 4: Strukturzonenmodell in Abhängigkeit der Temperatur während des Abscheidungsprozesses mittels HPPMS basierend auf der Literatur [21] .....	5
Abbildung 5: Planarer Aufbau eines Magnetron Sputtersystem basierend auf der Quelle [24] .....	7
Abbildung 6: Änderung der Kristallstruktur von Metallnitrid Schichten durch Erhöhung der Ionenenergie basierend auf der Literatur [22] .....	9
Abbildung 7: Schematische Darstellung des Oxidationsprozesses von Hartstoffschichten (Bsp. TiN) basierend auf der Literatur [33] .....	10
Abbildung 8: schematische Darstellung von Diffusion eines korrosiven Mediums durch Poren und Defekte in einer Metallnitrid Beschichtung .....	12
Abbildung 9: Bänderschema für einen n-Halbleiter, der im Kontakt mit einem Elektrolyten ist a) am PZC der Elektrode b) Verarmungsschicht c) Akkumulationsschicht, auf Basis der Literatur [47] .....	14
Abbildung 10: Adhäsionsmechanismen .....	17
Abbildung 11: Polymeradsorption aus Polymerschmelzen an einem Festkörper basierend auf Napolitano et al. [57].....	19
Abbildung 12: Belagsbildung im wässrigen Medium gemäß Böttcher et al. [61] .....	20
Abbildung 13: schematische Darstellung der „äußere Späre“ Adsorptionskomplexe durch Wasserstoffbrückenbindungen auf Basis der Literatur [64] .....	21
Abbildung 14: schematische Darstellung der „innere Sphäre“ Komplexbildung durch koordinative Bindungen basierend auf der Literatur [64] .....	21
Abbildung 15: Einfluss des pH-Wertes der Oberfläche auf das Adsorptionsverhalten von Carbonsäuregruppen auf Basis von [65] .....	22
Abbildung 16: Emission eines Elektrons durch ein Photon.....	23

---

Abbildung 17: Tafelauftragung eine Stromdichte-Potentialkurve zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte und des Korrosionspotentials.....	25
Abbildung 18: Stromdichte Potential Kurve mit den dazugehörigen Konzentrationsprofilen	27
Abbildung 19: Periodisches Strom- und Potentialsignal in Abhängigkeit der Zeit mit Darstellung der Phasenverschiebung basierend auf der Literatur [84] .....	28
Abbildung 20: Darstellung der Elektrochemischen Impedanzmessungen durch a) Nyquist-Plot b) Bode-Plot.....	29
Abbildung 21: Flüssigkeitstropfen auf Oberfläche zur Bestimmung des Kontaktwinkels gemäß der Literatur [86] .....	30
Abbildung 22: Schematische Darstellung der "Captive bubble" Methode gemäß der Literatur [93] .....	32
Abbildung 23: Entstehung der unterschiedlichen Abzugsevents beim Entfernen des Polymers von der Oberfläche a) Darstellung des Aufbrechens von Bindungen zwischen Oberfläche und funktioneller Gruppe des Polymers b) Kraft-Abstands Kurve mit Bruch Events c) Kraft-Abstandskurve mit Plateau Events gemäß der Literatur [95] .....	34
Abbildung 24: a) Schematische Darstellung der kolloidalen Kraftspektroskopie b) typische Kraft-Abstandskurve bei der kolloidalen Kraftspektroskopie gemäß der Quelle [108] .....	36
Abbildung 25: Darstellung der unterschiedlichen Signale, die durch den Elektronenstrahl erzeugt werden können, basierend auf Quelle [113] .....	38
Abbildung 26: Dipoländerung in Abhängigkeit der Orientierung basierend auf der Literatur [115] .....	39
Abbildung 27: Schematische Darstellung der PM-IRRAS Messung auf einer Oberfläche an der einer Monolage von Molekülen adsorbiert ist, basierend auf der Literatur [115].....	40
Abbildung 28: Schematische Darstellung des IR-Strahlengangs durch das innere Reflexionsmedium.....	41
Abbildung 29: Aufbau zur Abscheidung der Hartstoffschichten a) Aufbau im Reaktor b) Schichtaufbau des TiN/AlN Laminats c) Schichtaufbau TiAlON-5 Schicht d) Schichtaufbau TiAlON-10 Schicht [121] .....	44
Abbildung 30: schematische Darstellung der in-situ Kontaktwinkelmessung bei der elektrochemischen Oxidation mittels der "captive bubble" Methode.....	52
Abbildung 31: Geometrie der Zugproben .....	53

---

Abbildung 32: Versuchsaufbau für die in-situ Dehnungsversuche mit Elektrochemie a) Kapillare mit schematischen Versuchsaufbau b) Kontaktierung der Arbeitselektrode.....	54
Abbildung 33: ATR-IR Spektren mit einem fließenden Elektrolyten bei pH 4 a) komplettes Spektrum b) vergrößertes Spektrum des Polyacrylsäurebereichs.....	56
Abbildung 34: Darstellung der möglichen Komplexbildungen zwischen einer Carboxylatgruppe und einer metallischen Oberfläche in Abhängigkeit von der antisymmetrischen und symmetrischen Vibration der COO- Gruppe der adsorbierten Spezies im Vergleich zum Salz. Basierend auf der Literatur [69] .....	57
Abbildung 35: ATR-IR Spektren mit einem fließendem Elektrolyten bei pH 7 a) komplettes Spektrum b) vergrößertes Spektrum des Polyacrylsäurebereichs.....	58
Abbildung 36: ATR-IR Spektren a) nach 60 min im fließenden Elektrolyten aus NaClO <sub>4</sub> und Polyacrylsäure b) nach 60 min Spülen im fließenden Elektrolyten aus NaClO <sub>4</sub> .....	59
Abbildung 37: maximale Peak Absorbanz der Polyacrylsäure a) Carboxylgruppe bei pH 4 b) Carboxylatgruppe bei pH 7.....	60
Abbildung 38: Kombinierte ATR-IR Messung mit Impedanzmessung in Abhängigkeit der Zeit auf TiAlN nur mit NaClO <sub>4</sub> (grauer Bereich) NaClO <sub>4</sub> mit Polyacrylsäure (blauer Bereich). Die graue Kurve stellt die Impedanz dar und die blaue Kurve die Absorbanz .....	61
Abbildung 39: Zykelvoltammogramme bei der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten.....	63
Abbildung 40: XPS-Spektren vor und nach der elektrochemischen Oxidation a) TiAlN Hartstoffschicht b) elektrochemisch oxidiertes TiAlN .....	64
Abbildung 41: Elektrochemische Impedanz Spektren auf TiAlN bei unterschiedlichen Potentialen in NaClO <sub>4</sub> Elektrolyt a) pH 4 b) pH 7 c) pH 10 d) pH 7 mit PAA.....	66
Abbildung 42: Schaltkreis Fit für die Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie Messungen a) normaler Schaltkreis b) vereinfachter Schaltkreis .....	66
Abbildung 43: TiAlN Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten und mit PAA bei pH 7 a) Kapazität b) Mott-Schottky Plot.....	67
Abbildung 44: elektrochemische Impedanz Spektren auf elektrochemisch oxidiertem TiAlN bei unterschiedlichen Potentialen in NaClO <sub>4</sub> Elektrolyt a) pH 4 b) pH 7 c) pH 10 d) pH 7 mit PAA .....	69
Abbildung 45: elektrochemisch oxidierte TiAlN Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten und mit PAA bei pH 7 a) Kapazität b) Mott-Schottky Plot .....	70

Abbildung 46: XPS Single-Spektren der einzelnen Elemente a) TiAlN Hartstoffschicht b) elektrochemisch oxidiertes TiAlN[16] .....	74
Abbildung 47: Bestimmung des PZC der elektrochemisch oxidierten TiAlN Hartstoffschicht durch Annäherungskurven des Si/SiO <sub>2</sub> Cantilevers an die Oberfläche bei Variation des pH-Wertes[16] .....	76
Abbildung 48: PM-IRRAS Spektrum zur Charakterisierung der Cantilever Modifikation mit Polyacrylsäure[16] .....	77
Abbildung 49: Kraft-Abstandskurve vom Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf einem Gold Substrat als Referenzmessung[16] .....	78
Abbildung 50: Kraft-Abstandskurven bei unterschiedlichen pH Werten zwischen mit Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN a) komplette Kraft-Abstandskurve b) Vergrößerter Bereich der Abzugskräfte[16] .....	79
Abbildung 51: Histogramme der maximalen Kraft bei unterschiedlichen pH-Werten zwischen Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN[16] .....	81
Abbildung 52: Maximale Abzugskraft bei den unterschiedlichen pH-Werten im Vergleich zwischen elektrochemisch oxidierten TiAlN mit TiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [16] .....	81
Abbildung 53: OCP Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten in einer Natriumperchlorat-Lösung a) elektrochemisch oxidiertes TiAlN b) TiO <sub>2</sub> [16] .....	83
Abbildung 54: Kraft-Abstandskurven bei unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten zwischen mit Polyacrylsäure modifiziertem Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN a) komplette Kraft-Abstandskurve b) Vergrößerter Bereich der Abzugskräfte[16] .....	84
Abbildung 55: Histogramme der maximalen Kraft bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten zwischen Polyacrylsäure modifizierten Cantilever auf elektrochemisch oxidierten TiAlN[16]	85
Abbildung 56: Auftragung der maximalen Kraft bei den unterschiedlichen Geschwindigkeiten gegen den Ln der Loading Rate zur Untersuchung der freien Barriere Energie[16] .....	86
Abbildung 57: XPS-Spektren zur Plasma Oxidation von Polystyrol a) Polystyrol b) Plasma oxidiertes Polystyrol .....	89
Abbildung 58: Randwinkelmessungen auf TiAlN (oben) und elektrochemisch oxidiertem TiAlN (unten) mit Wasser, Diiodmethan und Dimethylsulfoxid .....	90
Abbildung 59: Bestimmung der dispersen und polaren Oberflächenenergien mit der Owen, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) a) TiAlN b) elektrochemisch oxidiertes TiAlN c) Polystyrol d) Plasma oxidiertes Polystyrol .....	91

Abbildung 60: Zykelvoltammogramm der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten während der in-situ "Captive bubble" Messung.....	93
Abbildung 61: in-situ "captive bubble" Messungen während der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten .....	94
Abbildung 62: REM-Bilder der mit einem Polystyrol präparierten Cantilever-Spitzen a) unbehandelter PS-Partikel vor CFS Messungen b) unbehandelter PS-Partikel nach CFS Messungen c) Plasma behandelter PS-Partikel nach CFS Messung.....	95
Abbildung 63: kolloidale Kraftspektroskopie von TiAlN Hartstoffschicht PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft .....	96
Abbildung 64: : kolloidale Kraftspektroskopie von TiAlN Hartstoffschicht ox. PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft.....	97
Abbildung 65: : kolloidale Kraftspektroskopie von el. ox. TiAlN Hartstoffschicht PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft.....	98
Abbildung 66: : kolloidale Kraftspektroskopie von el. ox. TiAlN Hartstoffschicht ox. PS Partikel a) Kraft-Abstandskurve b) Histogramm der Adhäsionskraft.....	99
Abbildung 67: Maximale normierte Abzugskräfte zwischen dem Substrat und dem Partikel in Abhängigkeit von dessen Oxidationszustand, die mittels kolloidalen Kraftspektroskopie bestimmt wurden.....	100
Abbildung 68: REM Aufnahmen der Schichten vor der Dehnung a) TiN/AlN b) TiAlN .....	104
Abbildung 69: REM-Aufnahmen der Substrate nach 15 % Dehnung in Pfeilrichtung a) TiN/AlN b) TiAlN .....	105
Abbildung 70: Elektrochemische Impedanz Spektroskopie vor und nach der Dehnung a) TiN/AlN b) TiAlN .....	106
Abbildung 71: Linear Sweep Voltammetrie vor und nach der Dehnung a) TiN/AlN b) TiAlN	107
Abbildung 72: EIS Messungen während der Dehnung in Boratpuffer a) Edelstahl b) TiN/AlN c) TiAlN .....	108
Abbildung 73: Abhängigkeit der Impedanz und des Potentials bezüglich der Dehnung des Substrates in Boratpuffer a) Impedanz b) Potential .....	109
Abbildung 74: EIS Messungen während der Dehnung in Boratpuffer mit NaCl a) Edelstahl b) TiN/AlN c) TiAlN.....	110
Abbildung 75: Abhängigkeit der Impedanz und des Potentials bezüglich der Dehnung des Substrates in Boratpuffer mit NaCl a) Impedanz b) Potential .....	110

Abbildung 76: Elektrochemische Impedanzmessung in Boratpuffer (pH 8,3), Natriumperchlorat (pH 6) und Natriumperchlorat mit Benzoesäure (pH 3,5) a) Impedanz TiN/AlN b) Phase TiN/AlN c) Impedanz TiAlON-5 d) Phase TiAlON-5 e) Impedanz TiAlON-10 f) Phase TiAlON-10[121] .....	113
Abbildung 77: Linear Sweep Voltammetrie in Boratpuffer (pH 8,3), Natriumperchlorat (pH 6) und Natriumperchlorat mit Benzoesäure (pH 3,5) a) TiN/AlN b) TiAlON-5 c) TiAlON-10[121] .....	115
Abbildung 78: XPS-Einzelspektren von N1s vor und nach den elektrochemischen Untersuchungen a) TiN/AlN b) TiAlON-5 c) TiAlON-10[121].....	117
Abbildung 79: Bidentat-Chelatbindung von Polyacrylsäure an $(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x)(\text{O}_{(1-y)}\text{N}_y)$ .....	119

## 10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Prozessparameter der Abscheidung der Schichten für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen .....	45
Tabelle 2: Abscheidungsparameter für die Untersuchung von Dehnungsexperimenten .....	46
Tabelle 3: chemische Zusammensetzung vor und nach der elektrochemischen Oxidation von TiAlN Hartstoffschichten .....	65
Tabelle 4: Flachbandpotential und Donatorendichte bestimmt durch den Mott Schottky Plot für TiAlN Hartstoffschicht bei Variation des pH Wertes und zusätzlicher Polyacrylsäure .....	68
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten ohne Betrachtung des Kohlenstoffes, da dieser auf Kontaminationen der Oberflächen basiert. Die Verunreinigungen wurden aus dem Sauerstoffanteil entfernt[16] .....	73
Tabelle 6: Bestimmung der Oberflächenenergie mittels der OWRK-Methode .....	92
Tabelle 7: Rauigkeit der Schichten, gemessen mit AFM .....	95
Tabelle 8: Bestimmung der Adhäsionsarbeit durch die Oberflächenenergien aus der Kontaktwinkelmessung und dem JKR Modell aus den Kräften der kolloidalen Kraftspektroskopie .....	101
Tabelle 9: Bestimmung der Korrosionsstromdichte und des Korrosionspotentials aus der Tafelauftragung der LSV Messungen .....	107
Tabelle 10: Die Verhältnisse zwischen $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ und $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ti})$ für die unterschiedlichen Schichten vor und nach den EIS und LSV Messungen in den unterschiedlichen Elektrolyten, ermittelt aus den XPS Ergebnissen[121] .....	116



---

### 10.3 Abkürzungsverzeichnis

AFM	<i>atomic force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflektion Fourier Transformation Infrarotspektroskopie
CV	<i>cyclic voltammetry</i> , Zyklovoltammetrie
CFS	<i>colloidal force spectroscopy</i> , kolloidale Kraftspektroskopie
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FJC	<i>freely jointed chain</i> Modell
HPPMS	<i>High Power Pulsed Magnetron Sputtern</i> , gepulstes Hochleistung Magnetron Sputtern
IEP	Isoelektrischer Punkt
JKR	Johnson-Kendall-Roberts Modell
LSV	Linear Sweep Voltammetrie
OWRK	Owen-Wendt-Rabel-Kaelble Methode
PAA	Polyacrylsäure
PC	Polycarbonat
PS	Polystyrol
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
PZC	<i>point of zero charge</i> , Potential der Nullladung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SMFS	<i>single molecule force spectroscopy</i> , Einzelmolekülspektroskopie
TiAlN	Titanaluminiumnitrid

---

TiO <sub>2</sub>	Titanoxid
WLC	<i>worm like chain</i> Modell
XPS	Röntgenphotoelektronen Spektroskopie

#### 10.4 Liste der Publikationen

1. C. Theile-Rasche, M. Wiesing, **S. Schwiderek**, M. Noeske, G. Grundmeier, *How self-assembled organophosphonic acid monolayers on Ti0.5Al0.5N hard coatings affect the adsorption of polycarbonate melt*, Applied Surface Science (**2020**), 513, 145701
2. **S. Schwiderek**, A. G. Orive, S. Karimi Aghda, J. M. Schneider, T. de los Arcos, G. Grundmeier, *Single-Molecule Desorption Studies of Poly(acrylic acid) at Electrolyte/Oxide/TiAlN Interfaces*, Langmuir (**2020**), 36, 9489–9498
3. Y. Yang, M. Yu, F. Böke, Q. Qin, R. Hübner, S. Knust, **S. Schwiderek**, G. Grundmeier, H. Fischer, A. Keller, *Effect of nanoscale surface topography on the adsorption of globular proteins*, Applied Surface Science (**2021**), 535, 147671
4. Y. Yang, S. Knust, **S. Schwiderek**, Q. Qin, Q. Yun, G. Grundmeier, A. Keller, *Protein Adsorption at Nanorough Titanium Oxide Surfaces: The Importance of Surface Statistical Parameters beyond Surface Roughness*, Nanomaterials (**2021**), 11, 357
5. J.A. Garcia Diosa, A. Gonzalez Orive, C. Weinberger, **S. Schwiderek**, S. Knust, M. Tiemann, G. Grundmeier, A. Keller, R.J. Camargo Amado, *TiO<sub>2</sub> nanoparticle coatings on glass surfaces for the selective trapping of leukemia cells from peripheral blood*, Journal of Biomedical Materials Research B (**2021**), 109, 2142
6. K. Bobzin, C. Kalscheuer, G. Grundmeier, T. de los Arcos, **S. Schwiderek**, M. Carlet, *Design of a TiAlON multilayer coating: Oxidation stability and deformation behavior*, Surface and Coatings Technology (**2021**), 421, 127417
7. Y. Yang, **S. Schwiderek**, G. Grundmeier, A. Keller, *Strain-Dependent Adsorption of Pseudomonas aeruginosa-Derived Adhesin-like Peptides at Abiotic Surfaces*, Micro (**2021**), 1, 129
8. T. Brögelmann, K. Bobzin, G. Grundmeier, T. de los Arcos, N.C. Kruppe, **S. Schwiderek**, M. Carlet, *Durability of nanolayer Ti–Al–O–N hard coatings under simulated polycarbonate melt processing conditions*, Journal of Physics D: Applied Physics (**2022**), 55, 035204
9. T. de los Arcos, C. Weinberger, F. Zysk, V. Raj Damerla, **S. Kollmann**, P. Vieth, M. Tiemann, T. D. Kühne, G. Grundmeier, *Challenges in the interpretation of gas core levels for the determination of gas-solid interactions within dielectric porous films by ambient pressure XPS*, Applied Surface Science (**2022**) 604, 154525

- 
10. K. Bobzin, C. Kalscheuer, G. Grundmeier, T. de los Arcos, **S. Kollmann**, M. Carlet, *Oxidation stability of chromium aluminum oxynitride hard coatings*, Surface and Coatings Technology (**2022**), 449, 128927

### 10.5 Konferenzbeiträge

1. 3<sup>rd</sup> International Conference on Applied Surface Science: “*Surface chemistry of TiAlN HPPMS hard coatings under conditions of polymer processing*” by **S. Schwiderek**, M. Wiesing, C. Theile-Rasche, S. Agdha, J. M. Schneider, T. de los Arcos, G. Grundmeier; Pisa Italien, **2019**