

4. Aufbau und Charakterisierung von Zr(IV)–Phosphonatporphyrin-Türmen auf modifizierten Siliziumwafern

4.1 Darstellung von Siliziumwafern mit kovalent gebundenen Phosphonsäurekopfguppen und deren Zirkonierung

Zur Darstellung von Porphyrin-Türmen auf Siliziumwafern wurde zuerst nach einer Vorschrift von *Mallouk*^{1,46)} 3-(Hydroxydimethylsilyl)propanphosphonsäure **15** kovalent an Siliziumwafer **I** gebunden. Hierbei entstand Siliziumwafer **II**, dessen Oberfläche quantitativ mit Phosphonsäure-Kopfguppen bedeckt ist.

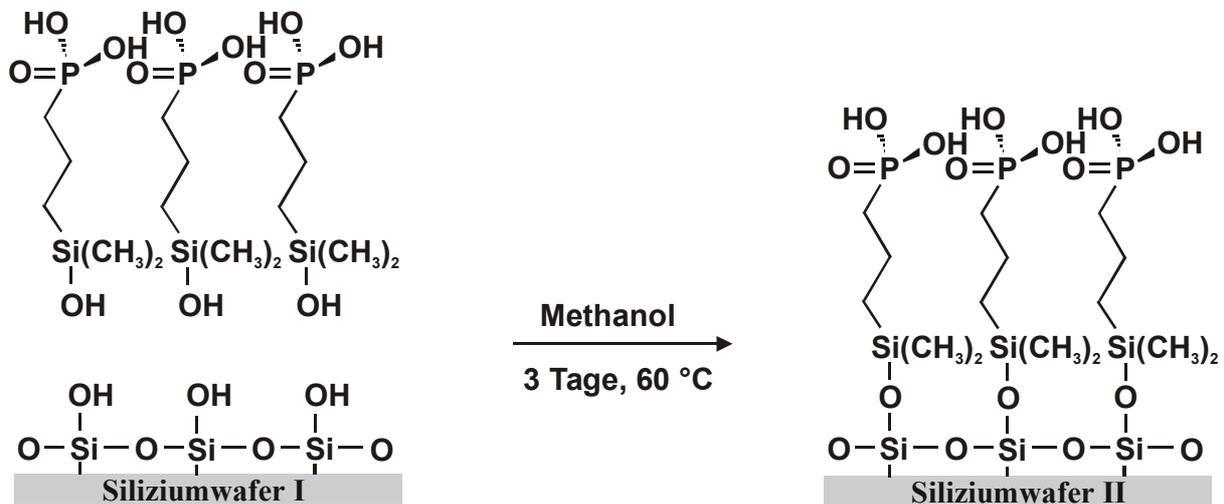


Abb. 4.1: Darstellung eines mit Phosphonsäuregruppen modifizierten Siliziumwafers **II**.

Durch self-assembly einer Zirkonylchlorid-Octahydrat-Lösung erfolgte die Zirkonierung des Siliziumwafers **II**, wobei die Phosphonsäuregruppen mit Zr(IV) - Ionen besetzt werden.

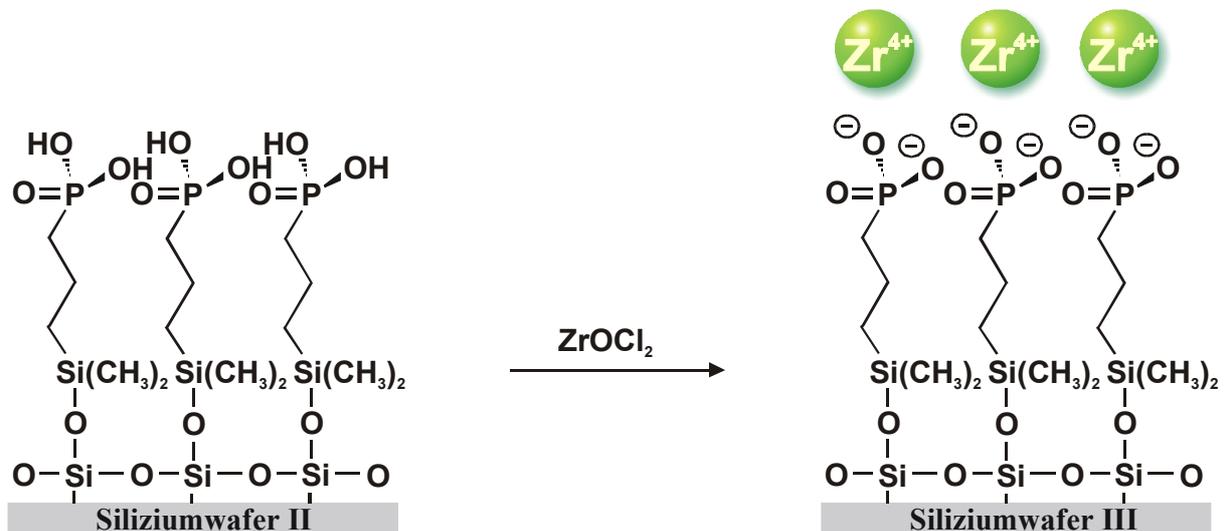


Abb. 4.2: Mit Phosphonsäuregruppen modifizierter Siliziumwafer vor und nach der Zirkonierung.

4.2 Modell der self-assembly und des Wachstums des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins **7** zu **n** Türmen auf zirkonierten Siliziumwafern **III**

n Turm

n gibt die Anzahl an Porphyrinen an, die nach **n** Porphyrin-self-assembly-Prozessen an dem Aufbau eines einzelnen Zr(IV) - Phosphonatporphyrin-Turms (**n** Turm) beteiligt sind, wenn sich ausschließlich Porphyrin-Monomere in der self-assembly-Lösung befinden.

Dies ist jedoch nicht der Fall, da in den self-assembly-Lösungen auch Di- und Trimere vorhanden sind. So können beispielsweise nach zwei self-assembly-Prozessen Türme mit einer Höhe von 2,5 bis 15 nm erhalten werden, wenn man die Höhe eines Monomers mit 2,5 nm annimmt.

Abbildung 4.3 A-D zeigt die self-assembly und das Wachstum des Octaphosphonsäureporphyrins **7** zu einem **n** Turm. Hierzu wurde der zirkonierte Siliziumwafer **III** durch eine self-assembly partiell mit Porphyrin-Monomeren bedeckt (A-B). Zirkoniert man die Phosphonsäuregruppen der Porphyrine auf der Oberfläche des Siliziumwafers (C) und wiederholt den self-assembly-Prozess, erhält man einen 2 Turm (D).

Mit fortschreitender self-assembly ist neben dem Höhenwachstum auch mit einer Verbreiterung der Türme und mit einem Anstieg des Bedeckungsgrades zu rechnen.

Die Stabilität der an die Siliziumoberfläche gebundenen Oligomere, die vorerst nur durch Wasserstoff-Brücken zusammengehalten werden, wird, wie in Abbildung 4.4 A-B am Beispiel eines Dimers dargestellt, durch den Einschub von Zr(IV)-Ionen zwischen die Phosphonat-Gruppen der Porphyrine während der Zr(IV)-self-assembly gewährleistet. Die Zirkonierung der Siliziumwafer nach jeder Porphyrin-self-assembly bewirkt also nicht nur die Zirkonierung der Turmspitzen, an denen das Wachstum fortgesetzt werden soll, sondern auch die Stabilisierung von oligomeren Porphyrinen, die bereits an der Siliziumoberfläche gebunden sind.

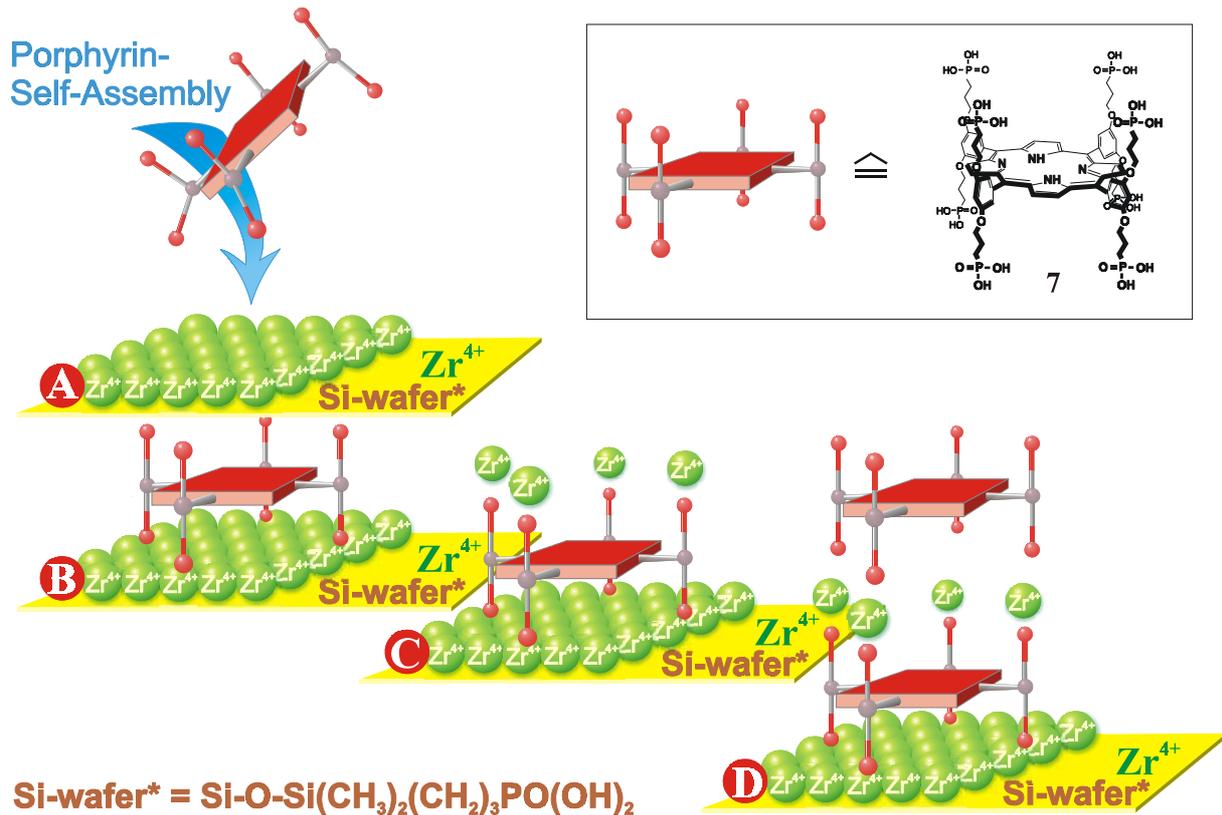


Abb. 4.3 A-D: self-assembly und Wachstum des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins 7 zu einem *meta*-2 Turm auf einem Siliziumwafer III.

- A-B: Entstehung eines *meta*-1 Turms durch self-assembly des Octaphosphonsäureporphyrins 7 an einem zirkonierten Siliziumwafer III.
- C: Zirkonierung der vier nach „oben“ gerichteten Phosphonsäuregruppen des *meta*-1 Turms.
- D: Entstehung eines *meta*-2 Turms durch wiederholte self-assembly.



Abb. 4.4: Stabilisierung der Porphyrin-Türme durch Zr(IV)-Ionen.

- A: Porphyrin-Monomere und Dimere sind während einer self-assembly auf einem Siliziumwafer gebunden worden. Das Dimer wird über Wasserstoff-Brücken der Phosphonat-Gruppen der Porphyrine zusammengehalten.
- B: Durch den Einschub von Zr(IV)-Ionen zwischen die Wasserstoff-Brücken der Phosphonat-Gruppen wird das Dimer stabilisiert.

Beim Aufwachsen von Molekülen auf festen Subphasen kann der Wachstumsprozess des Adsorbats nach drei verschiedenen Mechanismen verlaufen, die in Abbildung 4.5 dargestellt sind^{4.1)}.

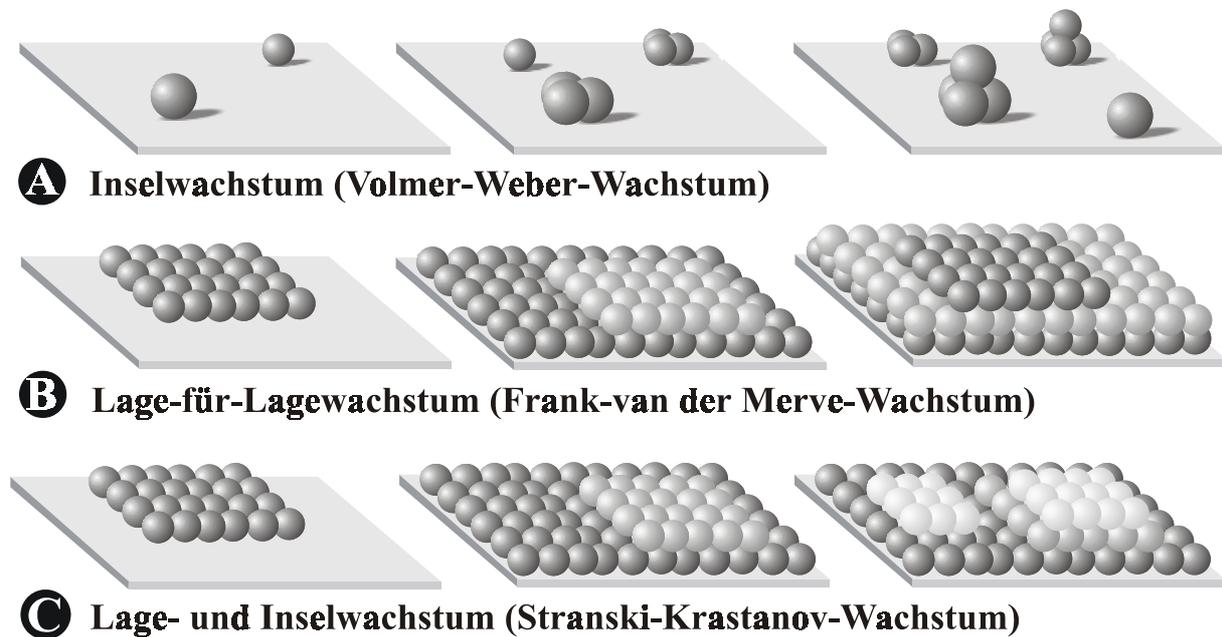


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmechanismen nach dem ersten, zweiten und dritten Wachstumsprozess.

Beim Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) bilden sich kleine Adsorbatinseln auf der Substratoberfläche, da die Bindung der Adsorbatmoleküle untereinander stärker ist als die Bindung zur Substratoberfläche. Die Adsorbatinseln wachsen dadurch in dreidimensionaler Form auf, wobei der Bedeckungsgrad mit fortschreitender Adsorption zunimmt.

Bei dem Lage-für-Lagewachstum (Frank-van der Merwe-Wachstum) ist die Bindung des Adsorbats zum Substrat größer als die Bindung der Adsorbatmoleküle untereinander. Dadurch bildet sich zunächst eine geschlossene Monoschicht auf der Substratoberfläche aus. Diese wird dann bei höherer Bedeckung nacheinander mit weiteren Monoschichten bedeckt.

Bei dem Schicht- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum) bilden sich anfangs eine oder mehrere geschlossene Monoschichten auf der Substratoberfläche aus, auf denen sich mit fortschreitender Bedeckung dreidimensionale Inselaggregate bilden. Dies geschieht z.B., wenn der Gitterparameter oder die Orientierung der Zwischenschicht nicht in den makroskopischen Kristall fortsetzbar ist.

Um ein vorwiegend vertikales Wachstum der Porphyrin-Türme nach dem Mechanismus des Inselwachstums (Volmer-Weber-Wachstum) zu erzielen, wurden anfangs die zirkonierten Siliziumwafer **III** partiell mit Porphyrin-Inseln bedeckt, wobei durch die Wahl einer entsprechend niedrigen Konzentration der Porphyrin-Lösung und durch geringe self-assembly-Zeiten das Höhen- und Breitenwachstum der Porphyrin-Türme durch mehrere Porphyrine aus ein und derselben self-assembly-Lösung minimiert wurde.

(Die Konzentration aller verwendeten Porphyrin-self-assembly-Lösungen betrug 10^{-6} mol/l. Bei einer Porphyrin-self-assembly-Dauer von 15 Sekunden und dem Einsatz eines Waschvolumens von 5 ml wurden die besten Ergebnisse erzielt. Bei Verwendung größerer Konzentrationen und/oder längeren self-assembly-Zeiten kommt es zu Ablagerungen von mikrometergroßen Porphyrin-Aggregaten.)

Später sollen *capping*-Reagenzien wie *tert.*-Butyl-, Phenylphosphonsäure oder Alizarin S verwendet werden, die das Entstehen neuer Porphyrin-Inseln während der nachfolgenden self-assembly-Prozesse verhindern.

4.3 Charakterisierung der *meta*- und *para*-Porphyrin-Türme auf modifizierten Siliziumwafern mit dem Rasterkraftmikroskop

Die mit dem Rasterkraftmikroskop experimentell bestimmten Breiten von Porphyrin-Aggregaten weichen aufgrund der Geometrie der Spitze von den tatsächlichen Breiten der Porphyrin-Aggregate ab. Bei allen angegebenen Breiten wurde mit Hilfe der Formel A aus Kapitel 3 diese Abweichung berücksichtigt. Hierbei wurde von einem vom Hersteller angegebenen durchschnittlichen Spitzenradius R_T von 10 nm ausgegangen. Bei der Bestimmung der Höhen wurde aufgrund der Rauigkeit der Siliziumwafer ein Fehler von $\pm 0,7$ nm und bei den experimentell ermittelten Breiten ein Fehler von ± 5 nm angenommen. Es wird sich zeigen, dass die Methode der Rasterkraftmikroskopie sich zur Bestimmung der Porphyrin-Turm-Höhen gut eignet, sie jedoch für die Bestimmung der Breiten an den Porphyrin-Türmen ungeeignet ist, da sich Fehler von weit über 100 % ergeben. Deshalb wurde zur Bestimmung der Breiten die Rasterelektronenmikroskopie (REM) herangezogen, deren Aufnahmen im Kapitel 5 besprochen werden.

4.3.1 Charakterisierung der aus der wässrigen Porphyrin-Lösung *meta*-H₂O dargestellten *meta*-1 Türme bzw. Porphyrin-Fasern auf zirkonierten Siliziumwafern III

Die self-assembly des Octaphosphonsäureporphyrins **7** wurde anfangs mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt, da

1. das Octaphosphonsäureporphyrin **7** in Wasser gut löslich ist und

2. Wasser durch seine sehr hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 82$ eine einzigartige Ionisierungs- und Solvatationskraft aufweist und damit die Hoffnung bestand, ausschließlich Porphyrin-Monomere zum Aufbau von Porphyrin-Türmen zur Verfügung zu haben. Auch sollte man durch die Einstellung eines geeigneten pH-Wertes die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken der Phosphonsäure-Substituenten reduzieren können. Wie transelektronenmikroskopische Untersuchungen jedoch zeigen, ließ sich keine eindeutige pH-Abhängigkeit in Bezug auf die Größe der

Octaphosphonsäureporphyrin **7** - Aggregate feststellen. So zeigen die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.6 sowohl bei pH 2 (A) als auch bei pH 8 (B) bis zu 10 nm große Octaphosphonsäureporphyrin **7** - Aggregate.

In Anwesenheit von Zr(IV) – Kationen bilden sich in wässriger Lösung sowohl lineare Zr(IV) - Octaphosphonatporphyrin **7** – Fasern, als auch Fasern mit starken Kurvaturen und Verdickungen (vgl. Abb. 4.7). Abbildung 4.8 zeigt Modelle, die neben der zu erwartenden Linearität der Zr(IV) – Fasern auch deren Kurvaturen erklärt. Der Grund für die ungerichtete Orientierung der Fasern ist einerseits in der Flexibilität der Propylphosphonat-Gruppen, andererseits in der Komplexität der Zr(IV) – Phosphonat-Bindung zu suchen, die am Ende dieses Kapitels näher erläutert wird. Aufgrund der Struktur der Zr(IV) – Octaphosphonatporphyrin **7** – Fasern muß beim Aufbau der Zr(IV) – Phosphonatporphyrin-Türme neben dem

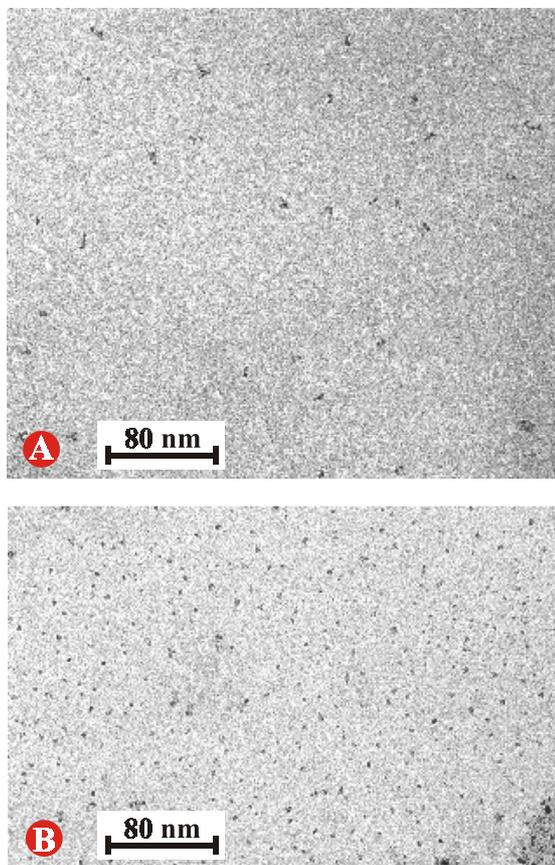


Abb. 4.6: TEM-Aufnahme von 2-10 nm großen Aggregaten des Octaphosphonsäureporphyrins **7** bei (A) pH 2 und (B) pH 8.

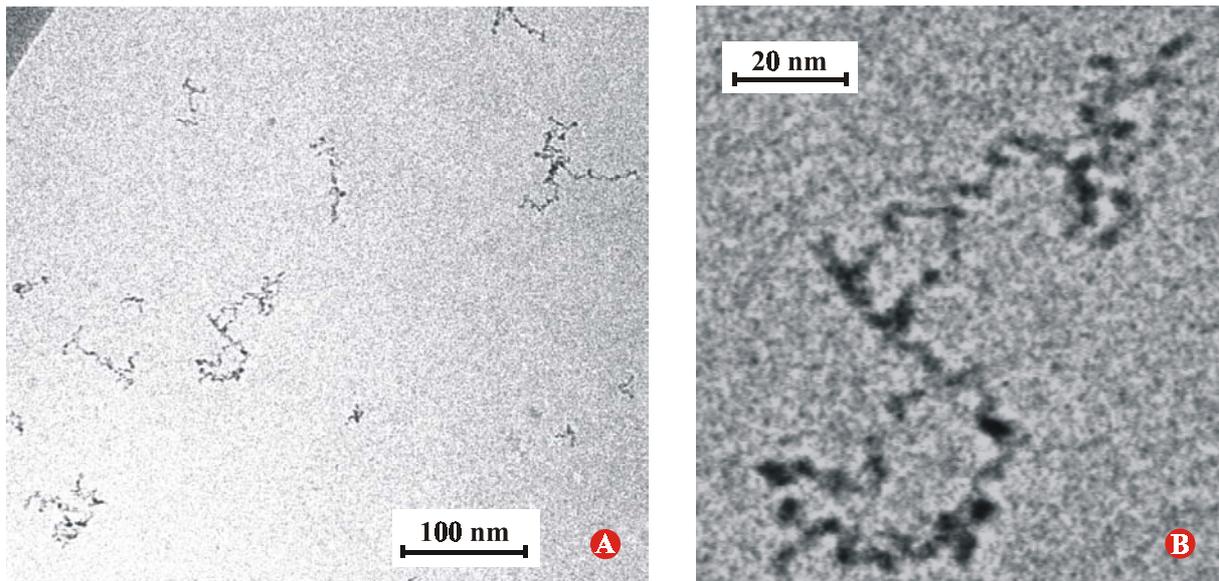


Abb. 4.7: A: Cryoskopische TEM – Aufnahme von Zr(IV) – Octaphosphonatporphyrin 7 – Faser. B: Ausschnitt von A.

Höhenwachstum der Türme mit einem seitlichen Anwachsen und damit mit einer Verbreiterung der Porpyhrin-Türme zu rechnen sein.

In wässriger Lösung wurde durch self-assembly versucht die bis zu 10 nm großen Octaphosphonsäureporphyrin 7 – Aggregate (vgl. Abb. 4.6) als Insel-Aggregate auf den zirkonierten Siliziumwafern **III** abzuscheiden. Diese Präparation wurde bei den pH-Werten 2-10 durchgeführt. Bei allen mit dem Rasterkraftmikroskop vermessenen Proben konnte keine einheitliche Bedeckung der Siliziumwafer festgestellt werden. Bei Verwendung der Porphyrin-self-assembly-Lösung *meta*-H₂O mit den pH-Werten 2, 3, 9 und 10 konnten nahezu

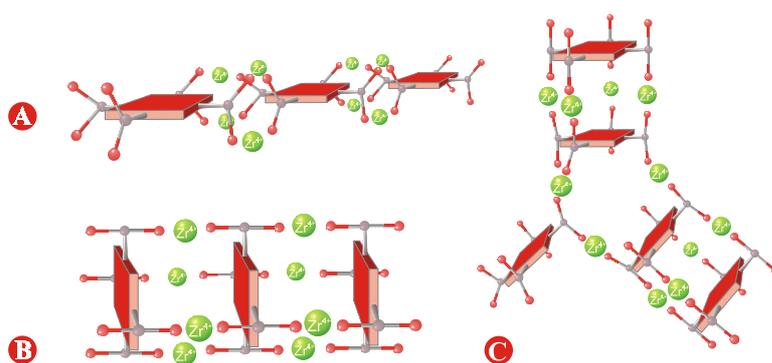


Abb. 4.8: Modelle möglicher Aggregationen des Octaphosphonsäureporphyrins 7 in Anwesenheit von Zr(IV) – Kationen.

- A: Lineare Aggregation bei head-to-tail Anordnung der Porphyrine.
- B: Lineare Aggregation bei face-to-face Anordnung der Porphyrine.
- C: Verzweigung eines linearen Zr(IV) – Porphyrin-Aggregats.

keine Porphyrin-Ablagerungen auf den Siliziumwafern festgestellt werden. Bei den pH-Werten 4-8 wurden an vereinzelt Stellen Porphyrin-Türme von bis zu 7,5 nm Höhe gefunden, die statistisch auf den Siliziumwafern verteilt sind. Auffällig ist jedoch, dass man immer wieder Porphyrin-Aggregate fand,

die in ihrer Gestalt der den im TEM charakterisierten Zr(IV)–Octaphosphonatporphyrin 7 - Fasern ähnlich sind (vgl. Abb. 4.7). Eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines solchen sich auf den Siliziumwafern bei pH 5 gebildeten Porphyrin-Aggregats zeigt Abbildung 4.9 A-D.

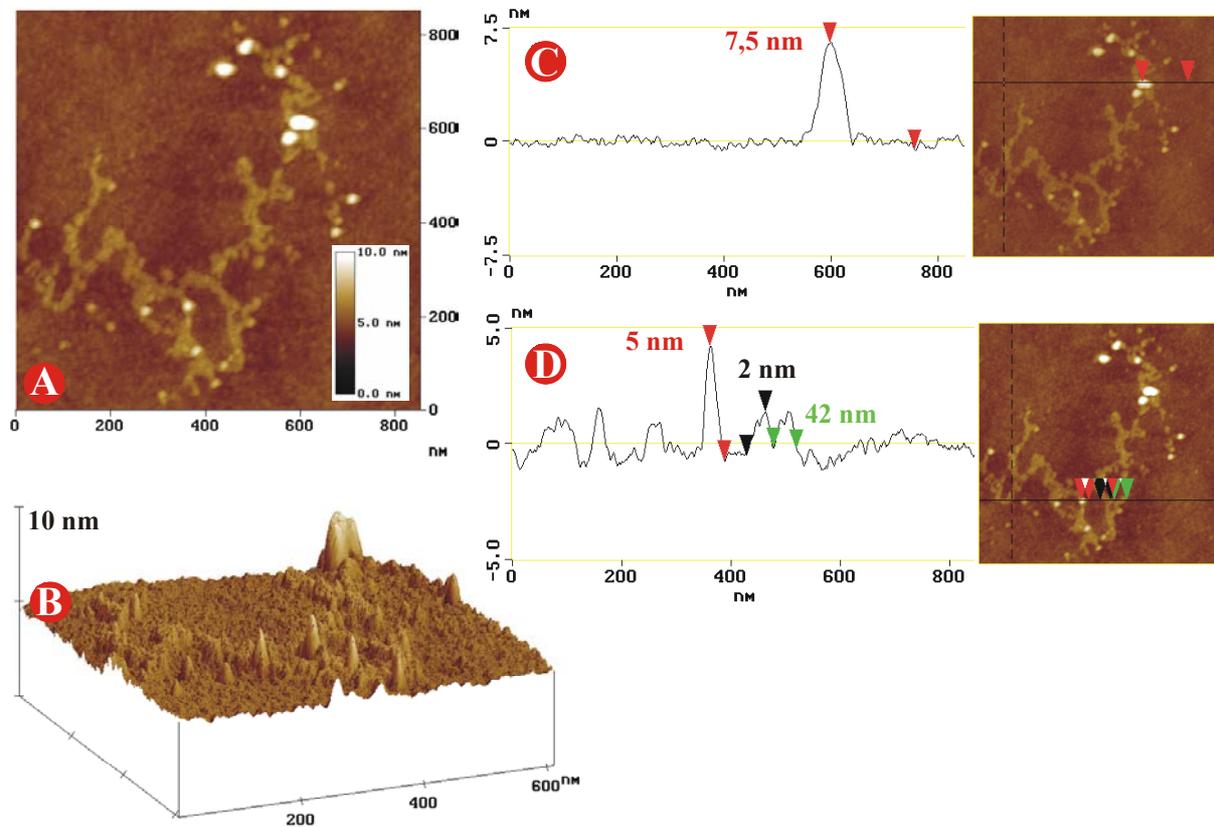


Abb. 4.9 A-B: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines durch wässrige Self-Assembly entstandenen Porphyrin 7-Aggregats auf einem Siliziumwafer bei pH 5. A: Darstellung des Porphyrin-Aggregats als Höhenbild. B: Dreidimensionale Darstellung des Porphyrin 7-Aggregats.

Abb. 4.9 C-D: Höhenprofile entlang der in den jeweiligen Höhenbildern eingezeichneten Linie einer durch wässrige Self-Assembly entstandenen Porphyrin 7-Aggregats auf einem Siliziumwafer bei pH 5. Die gefundenen Höhen entsprechen einem Vielfachen von 2,5 nm, der Höhe eines Porphyrin-Monomers.

Abbildung 4.9 C-D zeigt ein Höhenprofil entlang der im Höhenbild eingezeichneten Linie. Die gefundenen Höhen von 7 und 5 nm entsprechen, wenn man aufgrund der Rauigkeit der Siliziumwafer einen Höhenfehler von $\pm 0,7$ nm annimmt, einem Vielfachen von etwa 2,5 nm. Die Breite der Porphyrin-Faser ist uneinheitlich. Die Ausdehnung der Porphyrin-Aggregate erreichen Stellen von bis zu 800 nm.

Mit dem Modell in Abbildung 4.10 A-C lässt sich die Entstehung der beobachteten molekularen Landschaft aus Porphyrin-Aggregaten (Abb. 4.9 B) erklären:

Wie die TEM-Untersuchungen belegen (vgl. Abb. 4.6), ist bei der Verwendung einer wässrigen Porphyrin-self-assembly-Lösung mit Porphyrin-Monomern, Di- und Trimeren zu rechnen. Diese reichern sich an wenigen Stellen an der Oberfläche an, um dort schon in Form von Fasern an die Zr(IV)–Ionen zu binden. Abbildung 5.10 A zeigt das Modell einer vertikalen und horizontalen Annäherung eines Porphyrin-Trimers an die zirkonierte Oberfläche eines Siliziumwafers **III** während der self-assembly. In Abbildung 4.10 B hat sich das horizontale Trimer so weit der Oberfläche genähert, dass die Zr(IV)–Phosphonat - Wechselwirkung stark genug ist, um die intermolekularen Wasserstoff-Brücken der Phosphonat-Gruppen zu lösen und die Porphyrine an der Oberfläche zu binden (Abb. 4.10 C). Das zur Oberfläche vertikal angeordnete Porphyrin-Trimer wird unter Erhalt der intermolekularen Phosphonat-Wasserstoff-Brücken als Porphyrin-Turm an der Oberfläche fixiert und während der darauffolgenden Zirkonierung stabilisiert (vgl. Abb. 4.4).

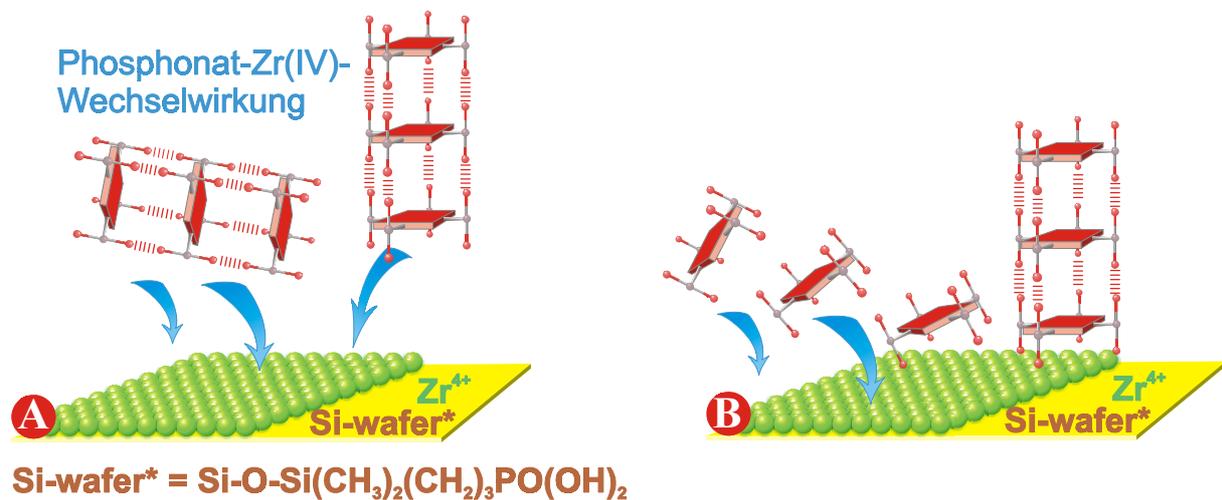
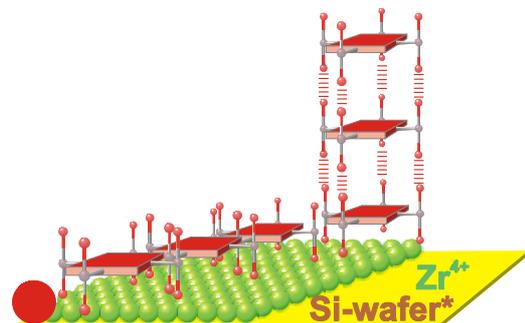


Abb. 4.10 A-C:
Modell der wässrigen self-assembly von *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin 7-Trimeren, welches die Entstehung einer molekularen Landschaft, wie sie in Abb. 4.9 B zu sehen ist, erklären kann.

A: Porphyrin-Trimere nähern sich vertikal und horizontal der zirkonierten Siliziumoberfläche.

B: Die Phosphonat-Gruppen der Porphyrine treten in Wechselwirkung mit den Zr(IV)–Ionen.

C: Die zur Oberfläche horizontal angeordneten Porphyrin-Trimere bilden Fasern aus die von vertikalen Trimeren unterbrochen werden.



Wiederholt sich diese Art von self-assembly-Mechanismus, erhält man eine Porphyrin-Faser auf dem Siliziumwafer mit uneinheitlichen Höhen und Breiten, wie sie in Abbildung 4.9 A-B zu sehen ist.

4.3.2 Charakterisierung der aus der methanolischen Porphyrin-Lösung *meta*-MeOH dargestellten *meta*-1 Türmen bzw. Porphyrin-Mauern auf zirkonierten Siliziumwafern III

Nach erfolglosen Versuchen, Porphyrin-Aggregate aus einer Wasser-DMSO-Lösung an die Oberfläche eines zirkonierten Siliziumwafers **III** zu binden, gelang es, durch self-assembly des Octaphosphonsäureporphyrins **7** in Methanol die Oberfläche mit *meta*-1 Türmen zu bedecken (DMSO, das für die Zerstörung von Wasserstoff-Brücken bekannt ist, konnte nur in verdünnter Form benutzt werden, da ein effektives Waschen der Siliziumoberfläche nicht mehr möglich gewesen wäre.).

Abbildung 4.11 A-C zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines für diese self-assembly charakteristischen Porphyrin-Aggregats. Abbildung 4.11 C zeigt ein Höhenprofil entlang der im Höhenbild eingezeichneten Linie. Die gefundene Höhe beträgt $(7,5 \pm 0,7)$ nm. Die experimentell ermittelte Breite des Porphyrin-Aggregats beträgt entlang der eingezeichneten Linie (60 ± 15) nm.

Wie schon bei der in Wasser durchgeführten self-assembly konnte auch hier bei allen mit dem Rasterkraftmikroskop vermessenen Proben keine einheitliche Bedeckung der Siliziumwafer festgestellt werden. Stattdessen wurden an vereinzelt Stellen Porphyrin-Türme von bis zu 7,5 nm Höhe gefunden, die statistisch auf den Siliziumwafern verteilt sind. Weiterhin fand man immer wieder senkrecht auf der Siliziumoberfläche fixierte Porphyrin-Türme, die so dicht nebeneinander stehen, dass sie wie eine Mauer aus Porphyrin-Türmen erscheinen (Abb. 4.11 B). Die Höhen dieser Türme entsprechen mit 5 und 7,5 nm einem Vielfachen von 2,5 nm.

Eine Erklärung für die sich während der self-assembly in Methanol gebildeten Porphyrin-Mauern liefert Abbildung 4.10 A–C. Das sehr dichte Nebeneinanderstehen der parallel angeordneten Türme könnte durch seitliche, auf Wasserstoff-Brücken basierende Wechselwirkungen zwischen den schon in der self-assembly vorhandenen Porphyrin-Türmen (Di- und Trimere) zurückzuführen sein.

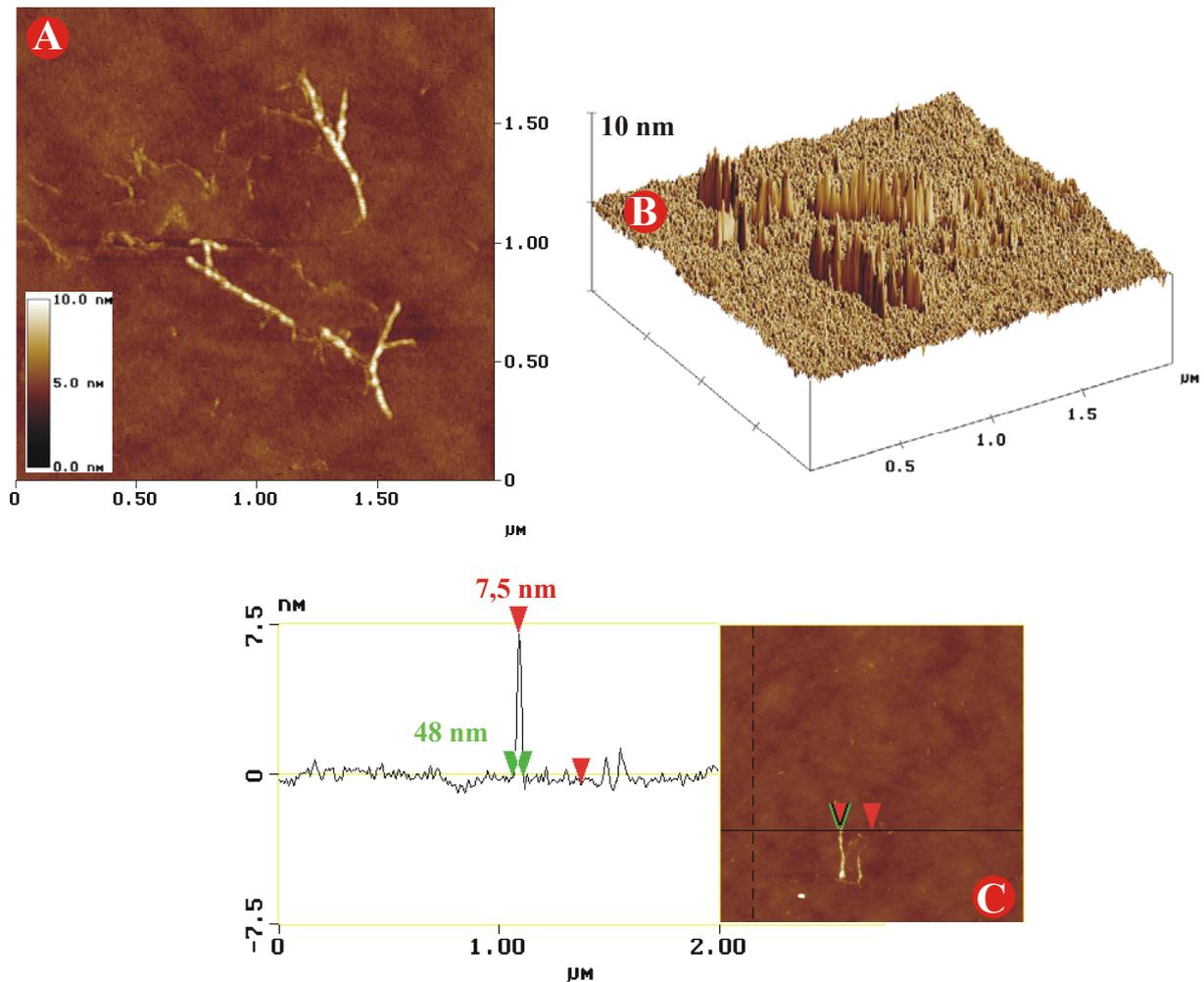


Abb. 4.11 A-B: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines durch self-assembly in Methanol entstandenen Porphyrin 7-Aggregats auf einem Siliziumwafer. A: Darstellung des Porphyrin 7-Aggregats als Höhenbild. B: Dreidimensionale Darstellung des Porphyrin 7-Aggregats erscheint als Porphyrin-Mauern.

Abb. 4.11 C: Höhenprofile entlang der in dem Höhenbild eingezeichneten Linie einer durch methanolische self-assembly entstandenen Porphyrin 7-Aggregats auf einem Siliziumwafer. Die gefundene Höhe von 7,5 nm entspricht einem Vielfachen von 2,5 nm. Die experimentell ermittelte Breite von 48 nm entspricht unter Anwendung der *Formel A* einer tatsächlichen Breite von 30 nm.

4.3.3 Charakterisierung der aus der methanolischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid *meta*-N-MeOH dargestellten *meta*-1 Türmen auf zirkonierten Siliziumwafern III

Mit den folgenden self-assembly-Versuchen gelang es, durch den Zusatz von Tetrabutylammoniumhydroxid zur Porphyrin-self-assembly-Lösung die intermolekularen Wasserstoffbrücken der Phosphonsäure-Gruppen zu reduzieren: Das Fluoreszenzspektrum in Abbildung

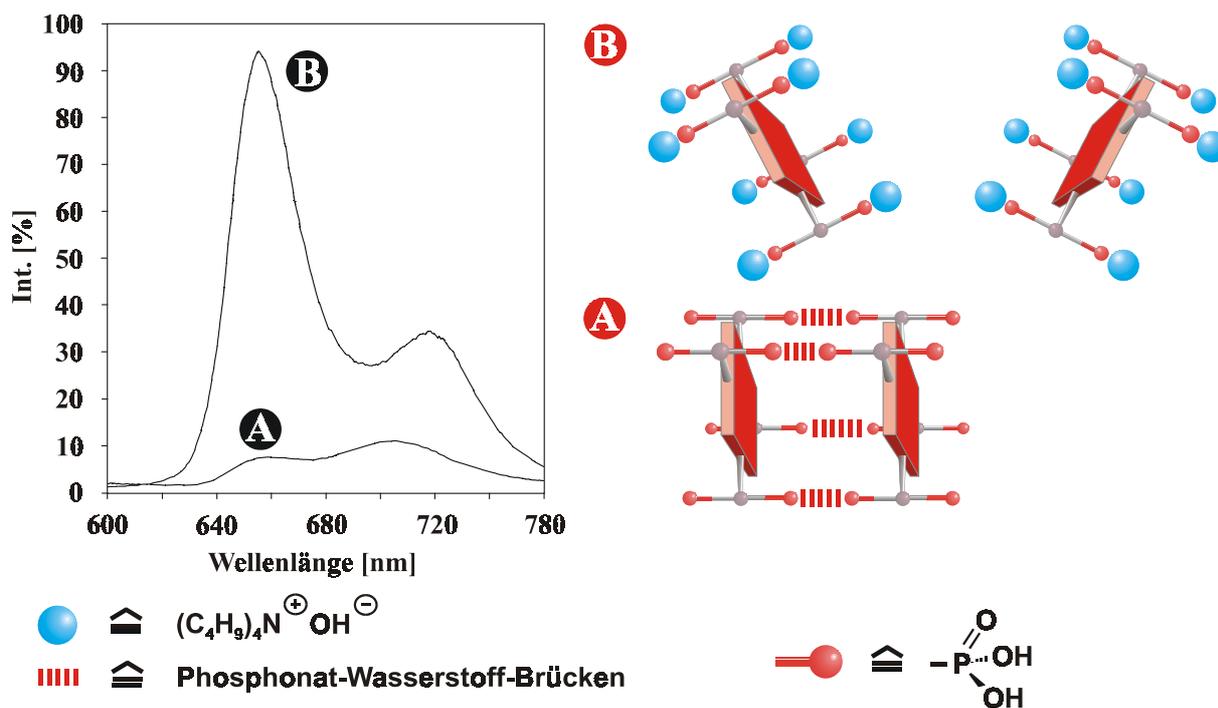


Abb. 4.12:

Fluoreszenzspektrum einer 10^{-5} molaren, Acetonitril-Lösung Octaphosphonsäureporphyrin 7 - Lösung ohne (Kurve A) und mit Tetrabutylammoniumhydroxid (Kurve B). Die Emission wurde in der Soretbande bei 417 nm angeregt.

Das Modell rechts neben dem Fluoreszenzspektrum zeigt die Anlagerung der sterisch gehinderten Tetrabutylammonium-Kationen an die Phosphonat-Gruppen der Porphyrine, die die Wasserstoff-Brücken-Bildung verhindern.

4.12 zeigt das Octaphosphonsäureporphyrin 7 in Ab- und Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid (Kurve A und B). Durch die Anlagerung der Tetrabutylammonium-Kationen an die Phosphonat-Gruppen der Porphyrine wird die Wasserstoff-Brücken-Bildung zwischen den Porphyrin-Molekülen verringert und damit auch die Fluoreszenzlöschung durch Aggregation.

In Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid wurden die zirkonierten Siliziumwafer III durch self-assembly des Octaphosphonsäureporphyrins 7 in Methanol mit *meta*-1 Türmen bedeckt. Wie auch schon bei der self-assembly aus wässriger Lösung konnte auch hier bei allen mit dem Rasterkraftmikroskop vermessenen Proben keine einheitliche Bedeckung der Siliziumwafer festgestellt werden.

Während man an einigen Stellen bis zu 2,5 μm große Porphyrin-Aggregate fand, zwischen denen vereinzelt bis zu 10 nm hohe Porphyrin-Türme stehen (Abb. 4.13 A), beobachtete man an anderen Stellen gar keine Aggregate oder eine gleichmässige Bedeckung mit 2,5, 5, 7,5 und 10 nm hohen Porphyrin-Türmen (Abb. 4.13 B-C und Abb. 4.15 A-C).

Wie aus der hochaufgelösten rasterkraftmikroskopischen Aufnahme eines 5 nm hohen Porphyrin-Turms (Abbildung 4.14 A-B) und aus den Höhenprofilen der in Abbildung 4.15 A-C dargestellten Porphyrin-Türme zu erkennen ist, sind die Porphyrin-Türme mit ca. 40-130 nm Breite nicht monomolekular.

Anzunehmen ist, dass sich trotz der Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid Porphyrin-Monomere und höherwertige Oligomere in der self-assembly-Lösung befinden und während der self-assembly so an die Siliziumoberfläche binden, dass sie senkrecht über Wasserstoff-Brücken wechselwirkend nebeneinander stehen.

Durch die Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid konnte das dichte Nebeneinanderstehen der Porphyrin-Türme, also die Bildung von Porphyrin-Fasern oder Porphyrin-Mauern, wie sie in Abb. 4.11 A-C zu sehen sind, eingeschränkt werden. Es bildeten sich erstmals isolierte Porphyrin-Inseln, deren Breite die eines Porphyrin-Monomers jedoch weit überschreiten.

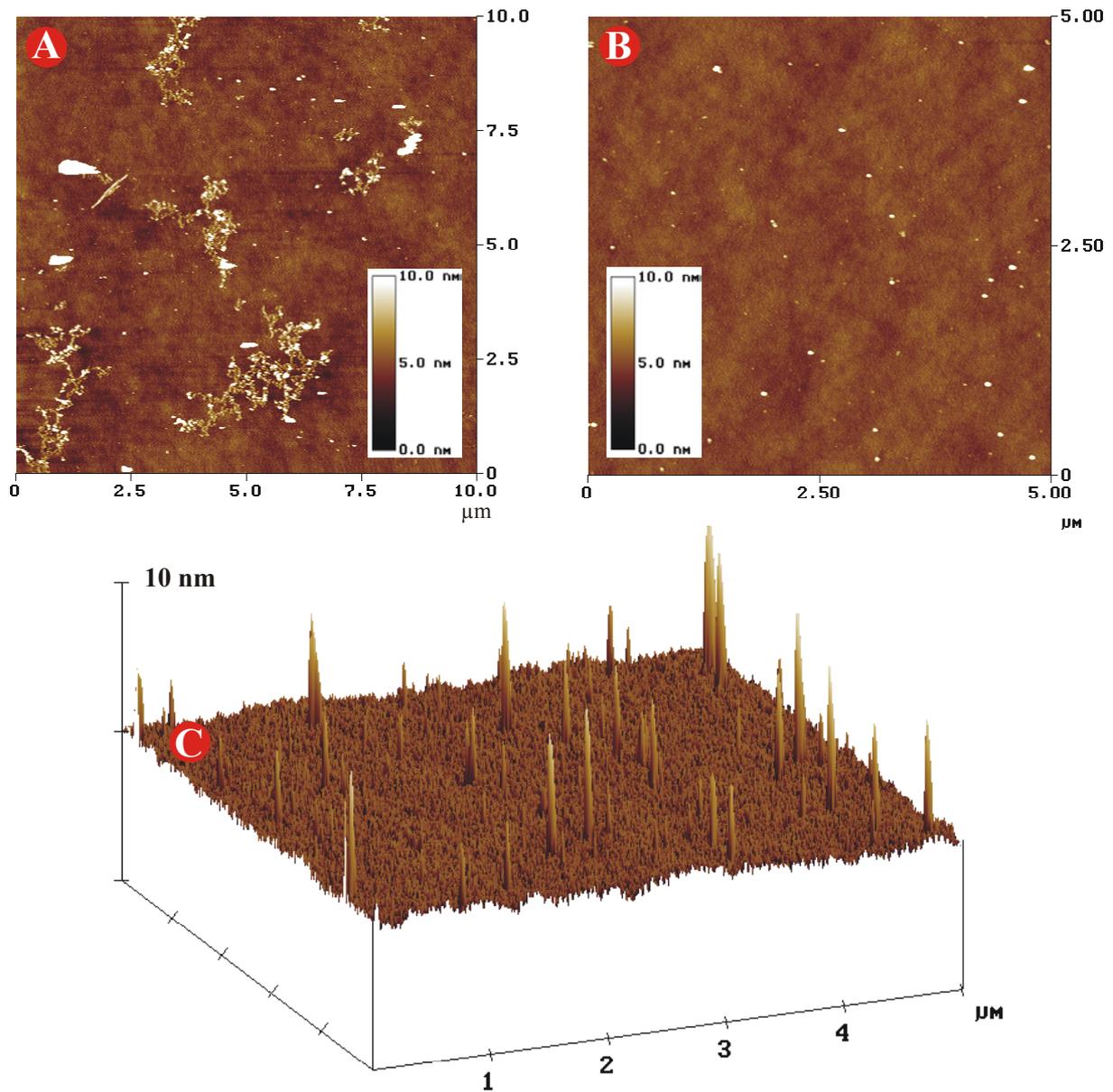


Abb. 4.13: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von Porphyrin 7-Aggregaten auf einem Siliziumwafer entstanden durch methanolische Self-assembly des Octaphosphonsäureporphyrins 7 bei Anwesenheit bei Tetrabutylammoniumhydroxid.

A: An einigen Stellen finden sich bis zu 2,5 μm große Porphyrin-Aggregate, zwischen denen vereinzelt bis zu 10 nm hohe Porphyrin-Türme stehen.

B: Höhenbild einer Stelle eines Siliziumwafers, die gleichmässig mit 2,5, 5, 7,5 und 10 nm hohen Porphyrin-Türmen bedeckt ist.

C: Dreidimensionale Darstellung von B.

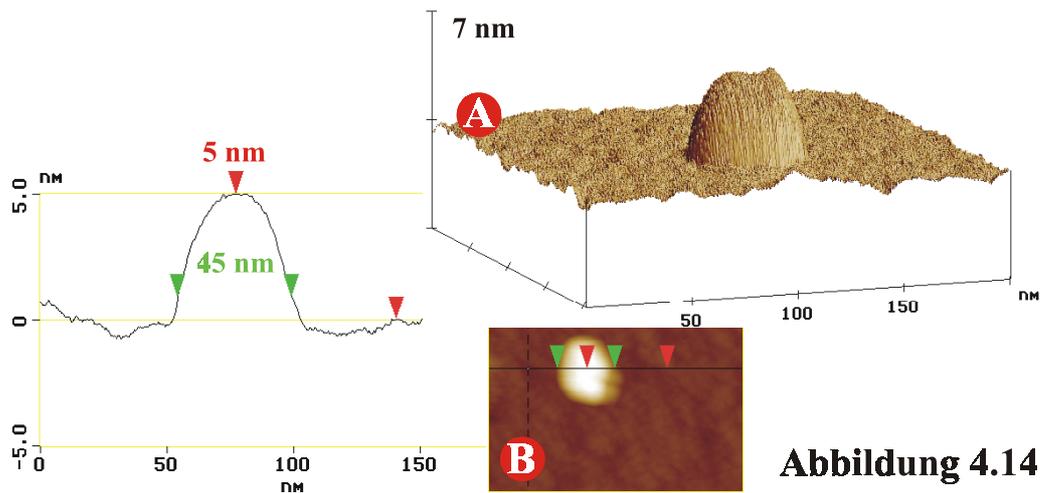


Abbildung 4.14

A: Hochaufgelöste rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines 5 nm hohen *meta*-Porphyrin-Turms.
B: Höhenprofil entlang der in dem Höhenbild eingezeichneten Linie des 5 nm hohen *meta*-Porphyrin-Turms.

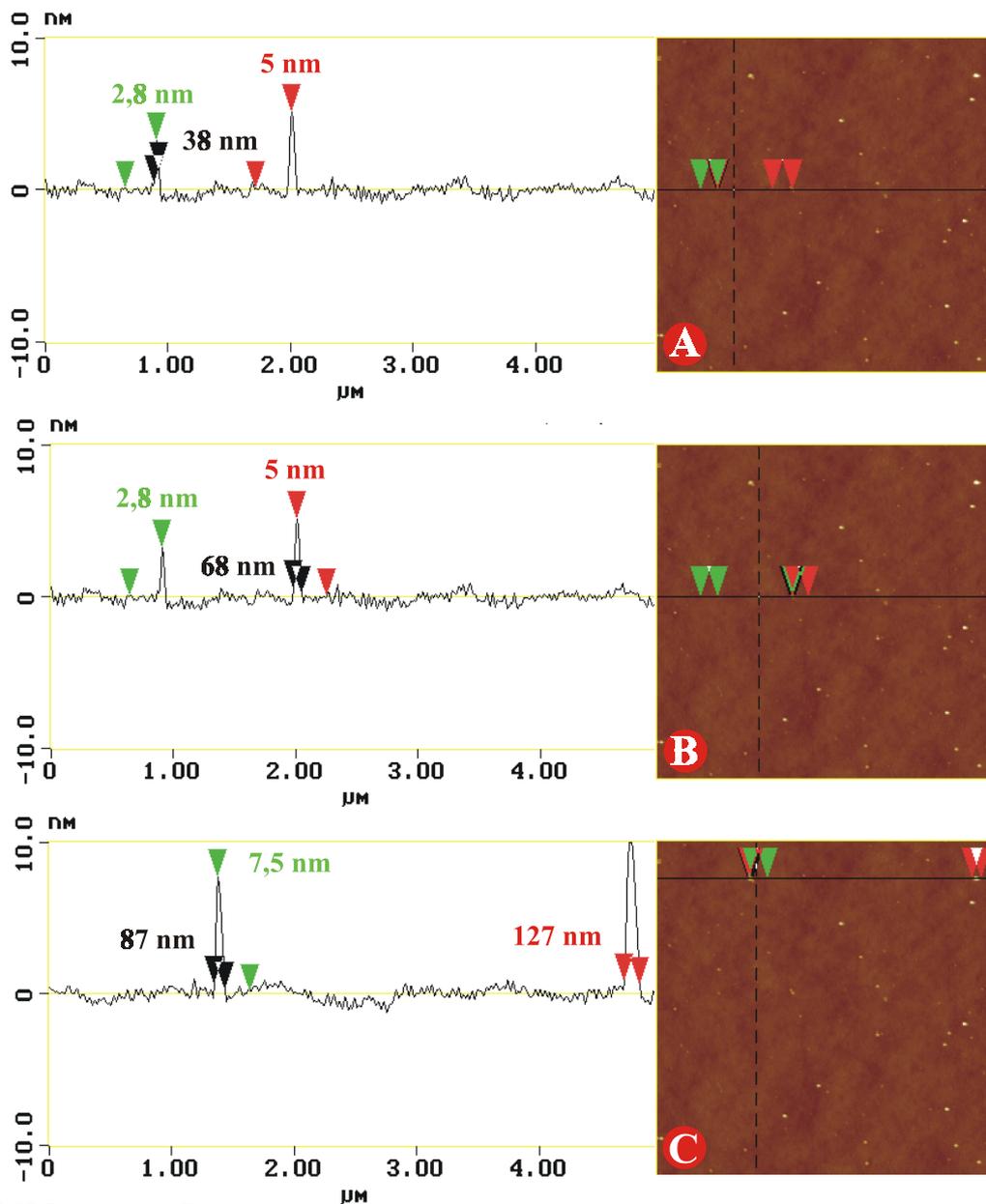


Abbildung 4.15 A-C: Höhenprofile entlang der in den Höhenbildern eingezeichneten Linie eines Siliziumwafers mit *meta*-Porphyrin-Türmen verschiedener Höhen.

4.3.4 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid *meta*-N-Acetonitril dargestellten *meta*-1-, 2-, 4-, 8- und 16 Türmen auf zirkonierten Siliziumwafern III

Durch Verwendung des polaren, aprotischen Lösungsmittels Acetonitril während der folgenden self-assembly-Versuche gelang es erstmals die Siliziumwafer III repräsentativ mit Porphyrin-Türmen zu bedecken und die Türme durch weitere self-assembly-Prozesse in die Höhe wachsen zu lassen.

Die zirkonierten Siliziumwafer III wurden durch wiederholte self-assembly des Octaphosphonsäureporphyrins 7 in Acetonitril in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid und durch wiederholtes Zirkonieren der vorhandenen Porphyrin-Türme mit *meta*-1-, 2-, 4-, 8- und 16 Türmen bedeckt. Hier konnte erstmals bei allen mit dem Rasterkraftmikroskop vermessenen Proben eine einheitliche Bedeckung der Siliziumwafer mit Porphyrin-Türmen festgestellt werden.

Abbildung 4.18 A-E zeigt die Höhenbilder und deren dreidimensionale Darstellung von rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der Siliziumwafer, die mit *meta*-1-, 2-, 4-, 8- und 16 Türmen bedeckt sind. Abbildung 4.19 A-E zeigt die dazugehörigen, charakteristischen Höhenprofile der *meta*-1-, 2-, 4-, 8- und 16 Türme.

4.3.4.1 Beschreibung der *meta*-1 Türme (Abbildung 4.18 A und 4.19 A)

Die meisten *meta*-1 Türme haben eine Höhe von 2,5 und 5 nm. Einige wenige Türme haben eine Höhe von 7,5 nm, wobei die 5 nm hohen Türme unter Berücksichtigung der Spitzegeometrie des Cantilevers (Formel A) eine Breite von (12 ± 20) nm und die 7,5 nm hohen Türme eine Breite von (18 ± 25) nm aufweisen. Da der Fehler bei der Breitenbestimmung weit über 100 % liegt, ist eine Aussage, ob die Porphyrin-Türme vorwiegend von monomolekularer Breite sind, nicht möglich. Ein Vergleich mit den 5 nm hohen Porphyrin-Türmen, die während der self-assembly in Acetonitril und Methanol entstanden sind, zeigt, dass die während der self-assembly in Acetonitril entstandenen Porphyrin-Türme wesentlich schmaler sind (vgl. Abb. 4.15).

4.3.4.2 Beschreibung der *meta-2* Türme (Abbildung 4.18 B und 4.19 B)

Die *meta-2* Türme weisen Höhen von 2,5, 5, 7,5 und 10 nm auf, wobei jetzt eindeutig mehr 7,5 nm hohe Türme zu finden sind als unter den *meta-1* Türmen, was auf ein Höhenwachstum der 2,5 und 5 nm hohen *meta-1* Türme zurückzuführen ist.

4.3.4.3 Beschreibung der *meta-4* Türme (Abbildung 4.18 C und 4.19 C)

Die *meta-4* Türme weisen Höhen von bis zu 27,5 nm auf, wobei auch hier wieder jede Höhe ein Vielfaches von 2,5 nm darstellt. Die Höhen und Breiten der Porphyrin-Türme verhalten sich so zueinander, dass man auch hier nicht von einer monomolekularen Breite der Türme ausgehen kann. So wurde z.B. für einen 20 nm hohen Turm eine experimentelle Breite von 38 nm ermittelt (vgl. Abb. 4.11 C). Berechnet man mit Formel A die reale Breite, so erhält man einen Wert von (18 ± 23) nm. Aufgrund des sehr großen Fehlers bei der Bestimmung der Breiten werden bei den folgenden Beschreibungen nur noch experimentell bestimmte Breiten angegeben.

Abbildung 4.16 zeigt, dass ein Vergleich der experimentell ermittelten Breiten von unterschiedlich hohen Türmen nicht direkt möglich ist, da die Geometrie der AFM-Spitze unterschiedlich hohe Objekte trotz gleicher Breite unterschiedlich breit erscheinen lässt. Vergleicht man jedoch die experimentell ermittelten Breiten von gleichhohen *meta-1*-, 2-, 4-, 8- und 16 Türmen, stellt man fest, dass deren Breiten um nicht mehr als 5-10 nm differieren (vgl. Abb. 4.17). Damit kann man also eine Verbreiterung der Türme um mehr als 10 nm während der self-assembly-Prozesse ausschließen. Eine Verbreiterung von 2-10 nm nachzuweisen ist hingegen nicht möglich, da bei der Bestimmung der Breiten ein Fehler von ca. ± 5 nm eingeräumt werden muß und die Rauheit des Siliziumwafers eine exakte Breitenbestimmung nicht zulässt.

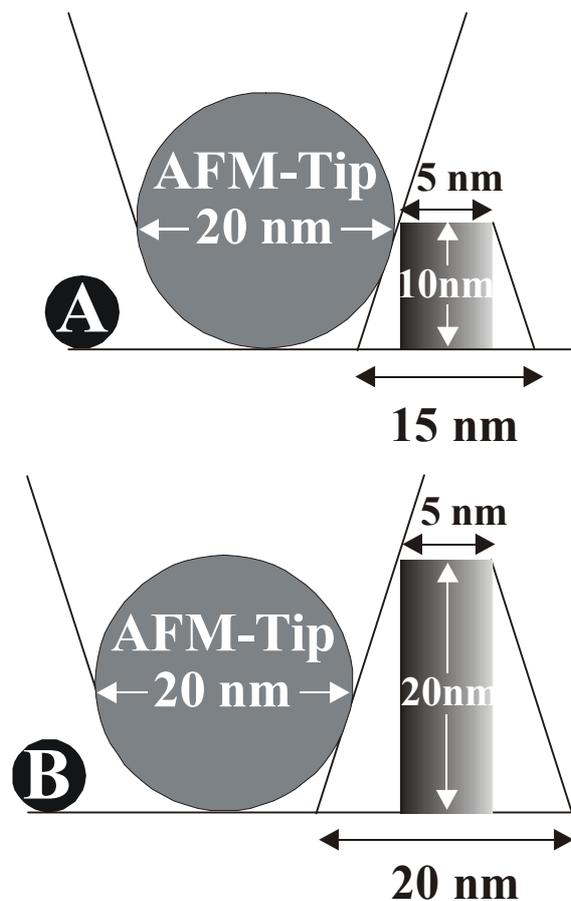
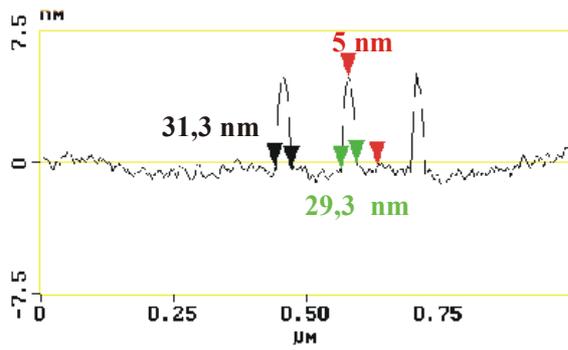
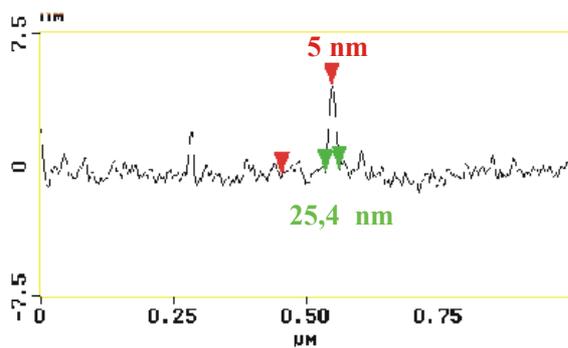
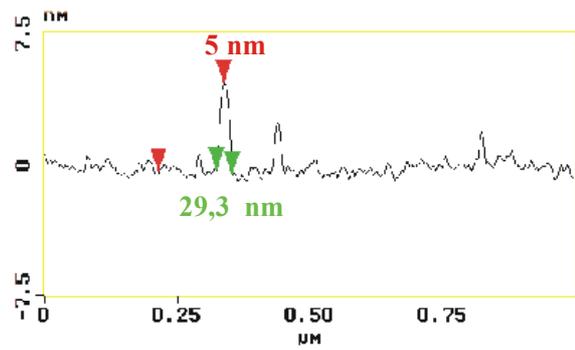


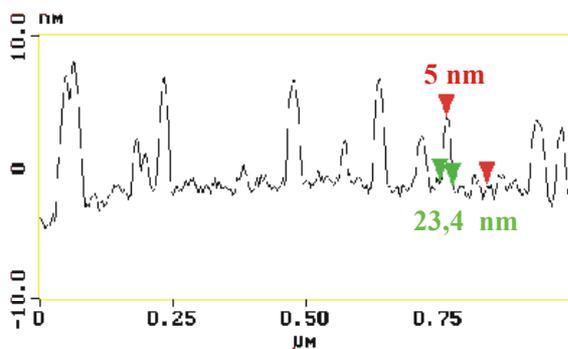
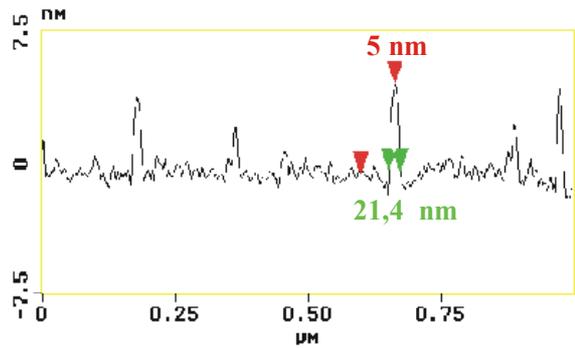
Abb. 4.16: Einfluss der AFM-Spitzengeometrie auf die Abbildung von Objekten unterschiedlicher Höhen.



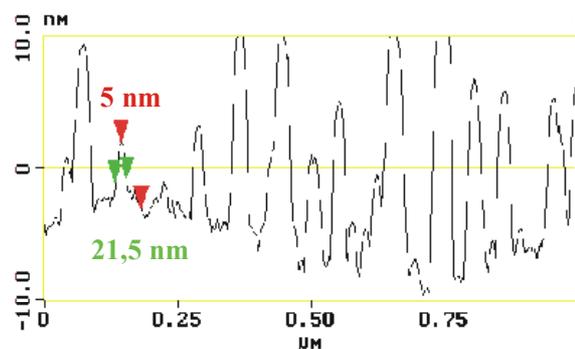
A *meta-2* Türme



B *meta-4* Türme



C *meta-8* Türme



D *meta-16* Türme

Abb. 4.17: Vergleich der experimentell ermittelten Breiten am Beispiel von 5 nm hohen *meta-2*-, 4-, 8- und 16 Türmen, die auf einem zirkonierten Siliziumwafer III aufgewachsen sind. Die Breiten variieren zwischen 20 und 30 nm, unabhängig nach welcher Porphyrin-self-assembly sie entstanden sind. Sollte eine Verbreiterung der Porphyrin-Türme während der self-assembly stattfinden, so ist diese so gering (< 10 nm), dass sie nicht nachweisbar ist.

4.3.4.4 Beschreibung der *meta*-8 Türme (Abbildung 4.18 D und 4.19 D)

Die *meta*-8 Türme weisen zusätzlich zu den Höhen der *meta*-4 Türme 30 und 35 nm hohe Porphyrin-Türme mit einer experimentell bestimmten Breite von 43 bzw. 39 nm auf.

4.3.4.5 Beschreibung der *meta*-16 Türme (Abbildung 4.18 E und 4.19 E)

Zusätzlich zu den Höhen der *meta*-8 Türme weisen die *meta*-16 Türme nur sehr wenige Porphyrin-Türme auf, die höher als 35 nm sind. Beispiel hierfür ist ein 45 nm hoher Turm mit einer experimentell bestimmten Breite von 45 nm.

Durch die Verwendung des polaren, aprotischen Lösungsmittels Acetonitril ist es erstmals gelungen isolierte Porphyrin-Inseln repräsentativ auf den zirkonierten Siliziumwafern **III** aufwachsen zu lassen und durch wiederholte self-assembly in die Höhe wachsen zu lassen. Diese Porphyrin-Türme sind ca. 50 % schmaler als die Porphyrin-Türme, die während der self-assembly in Methanol entstanden sind (vgl. Abb. 4.15 und 4.17). Neben dem Höhenwachstum ist auch eine Verbreiterung der Porphyrin-Türme denkbar, die jedoch während den self-assembly-Prozessen nicht mehr als 10 nm betragen kann. Weiterhin ist bei einem Vergleich der Höhenbilder der *meta*-1-, 2-, 4-, 8- und 16 Türme zu beobachten, dass der Bedeckungsgrad der Siliziumwafer mit fortschreitender self-assembly zunimmt (Abb. 4.18 A-E).

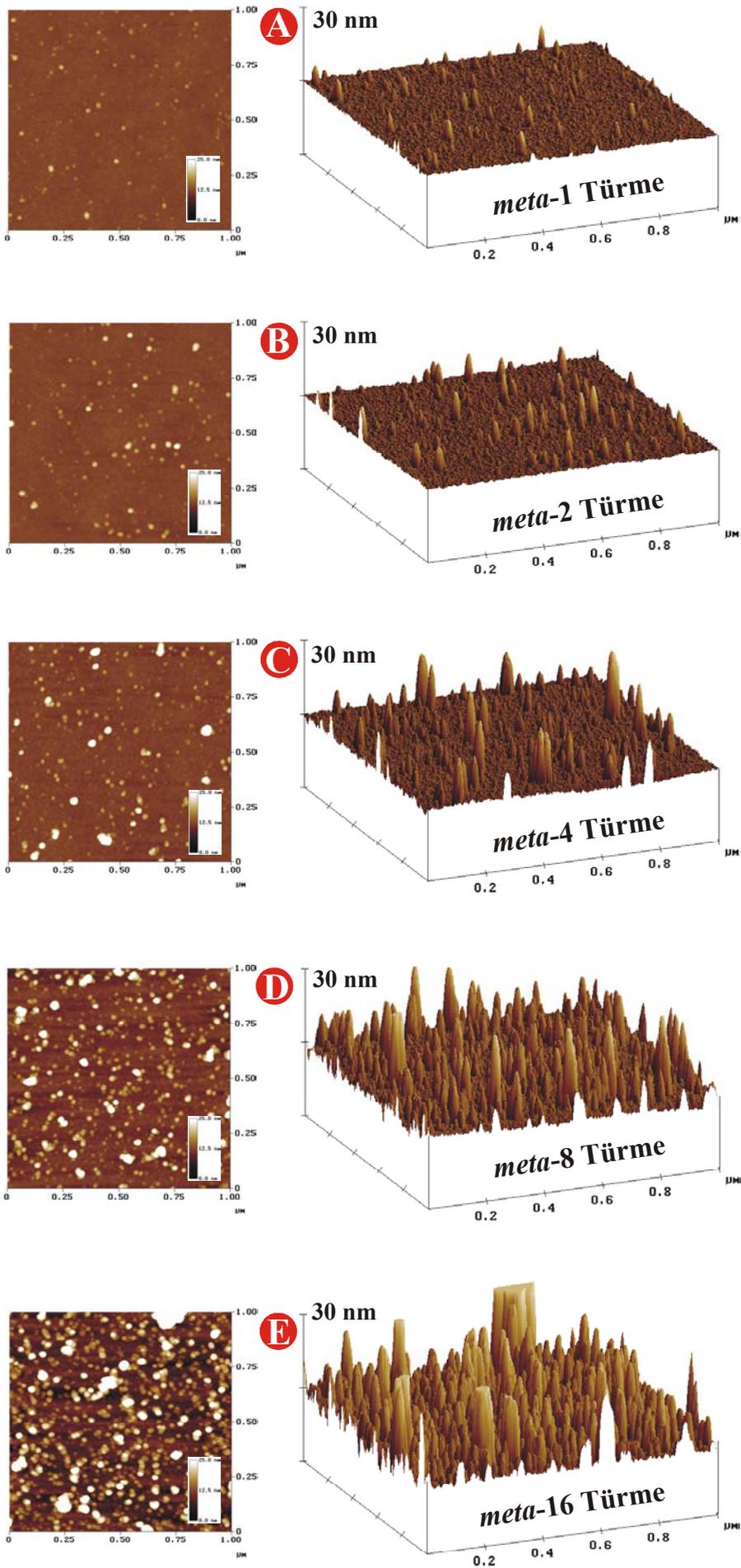
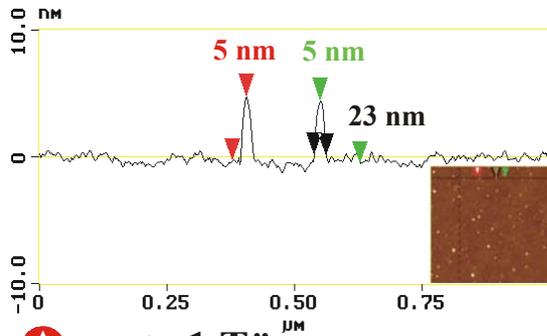
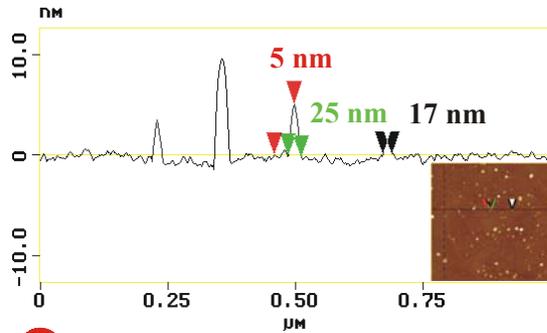
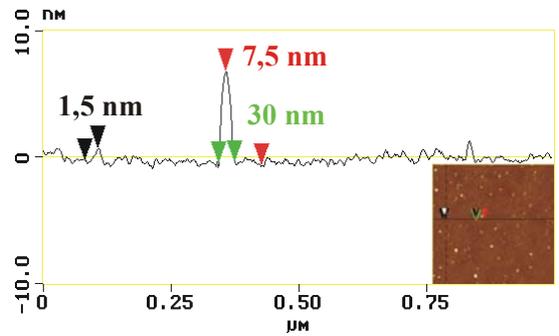


Abb. 4.18:

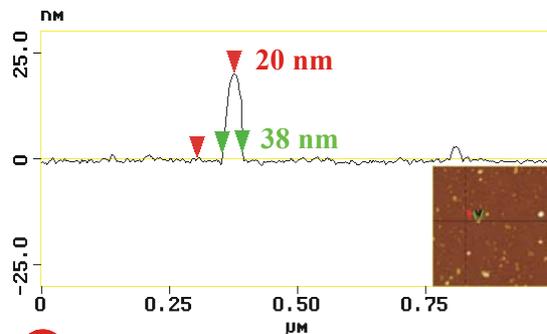
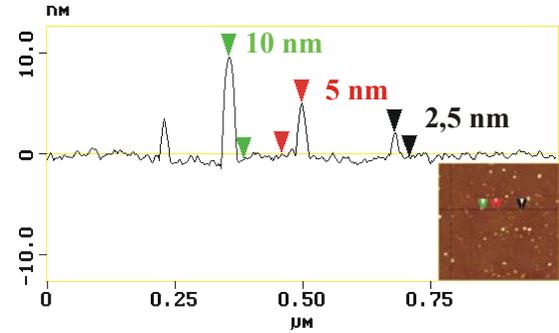
A-E zeigt rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von *meta-1* - 16 Türmen auf einem Siliziumwafer entstanden durch self-assembly in Acetonitril des Octaphosphorsäureporphyrins 7 bei Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid. Neben einem deutlichen Höhenzuwachs der Türme ist mit fortschreitender self-assembly auch ein Anstieg des Bedeckungsgrades zu verzeichnen.



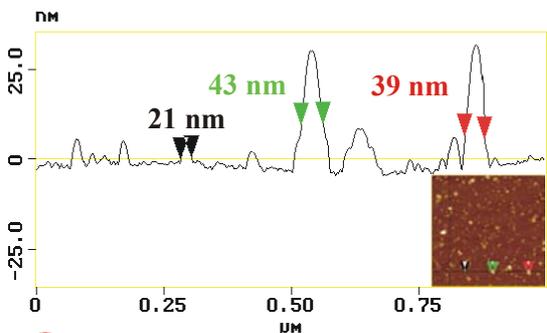
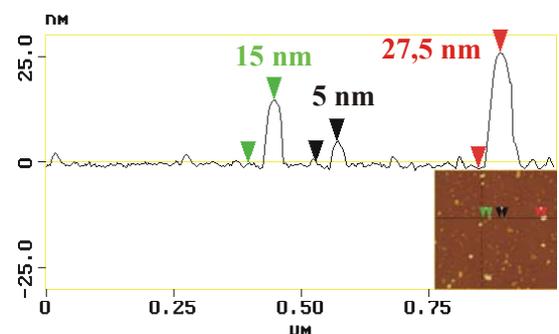
A meta-1 Türme



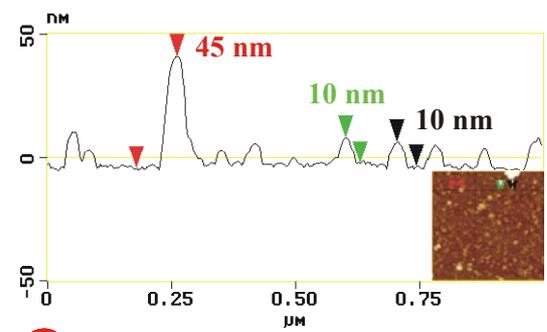
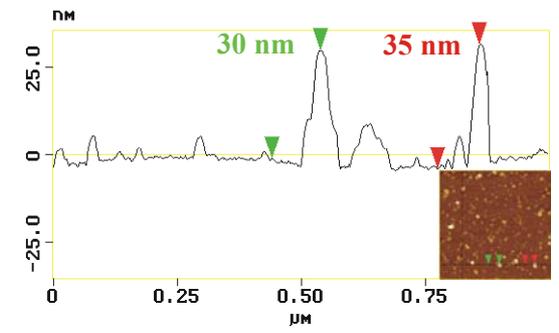
B meta-2 Türme



C meta-4 Türme



D meta-8 Türme



E meta-16 Türme

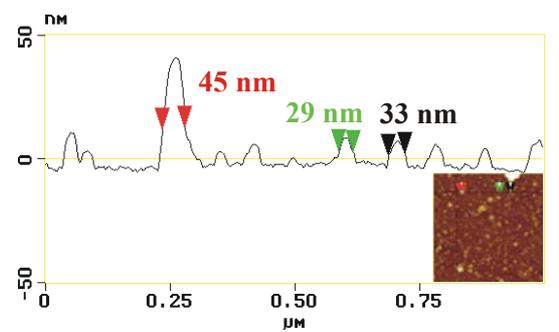


Abb. 4.19 A-E: Die Höhenprofile entlang der in den Höhenbildern eingezeichneten Linien wurden aus denselben Höhenbildern ermittelt, die in Abb. 4.18 dargestellt sind.

4.3.5 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin 7-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid *meta*-N-Acetonitril dargestellten *meta*-2- und 4 Türmen auf *tert*-Butylphosphonsäure – beschichteten bzw. Phenylphosphonsäure – beschichteten Siliziumwafern

Da der Bedeckungsgrad der Siliziumwafer mit jeder self-assembly zunimmt (vgl. Abb. 4.18 A-E), wurde versucht, nach der ersten Porphyrin-self-assembly die reaktiven Zr(IV)-Ionen zwischen den vorhandenen Porphyrin-Türmen jeweils mit *tert*-Butyl- und mit Phenylphosphonsäure zu komplexieren. Bei fortschreitender self-assembly sollten die Porphyrine dann nur an den schon vorhandenen Porphyrin-Türmen binden können (Abb. 4.20).

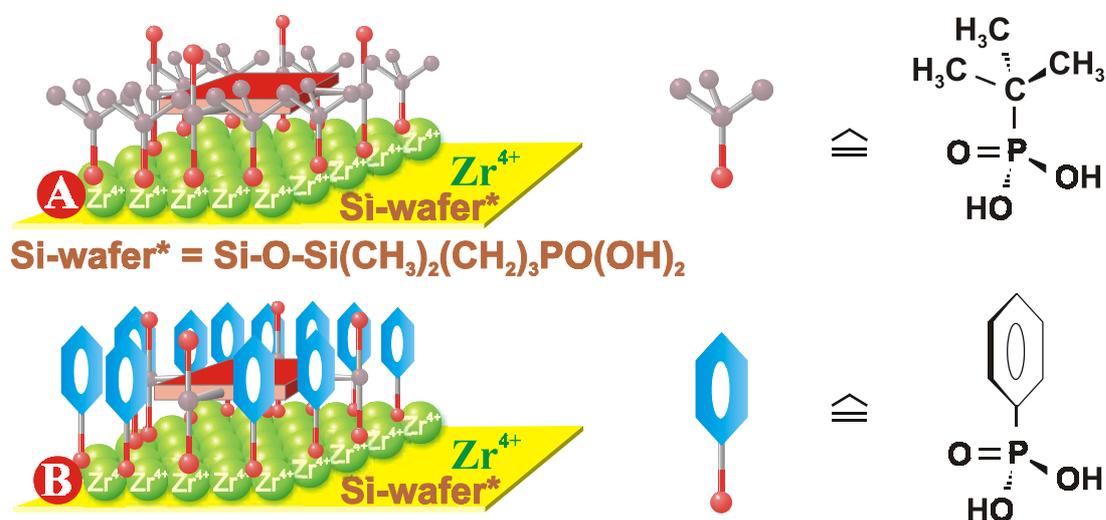


Abb. 4.20:

Durch die Komplexbildung der Zr(IV)-Ionen zwischen den *meta*-1 Türmen mit *tert*-Butyl- (A) oder Phenylphosphonsäure (B) sollte eine Zunahme des Porphyrin-Bedeckungsgrades nicht mehr möglich sein.

Hierfür wurden die zirkonierten Siliziumwafer **III** durch wiederholte self-assembly des Octaphosphorsäureporphyrins **7** in Acetonitril in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid und durch wiederholtes Zirkonieren der vorhandenen Porphyrin-Türme mit *meta*-2- und 4 Türmen bedeckt. Nach der Darstellung der *meta*-1 Türme wurden die Siliziumwafer durch self-assembly in Wasser jeweils mit *tert*-Butyl- und Phenylphosphonsäure beschichtet.

Die dreidimensionalen Darstellungen der Höhenbilder der *meta*-2- und 4 Türme lassen erkennen (Abb. 4.21 A-D), dass der Bedeckungsgrad der Siliziumwafer trotz der Bedeckung mit *tert*-Butylphosphonsäure bzw. mit Phenylphosphonsäure nicht konstant gehalten werden konnte, sondern im Vergleich zu den Proben ohne *tert*-Butyl- bzw. Phenylphosphonsäure (Abb. 4.18 B-C) sich sogar vergrößert hat.

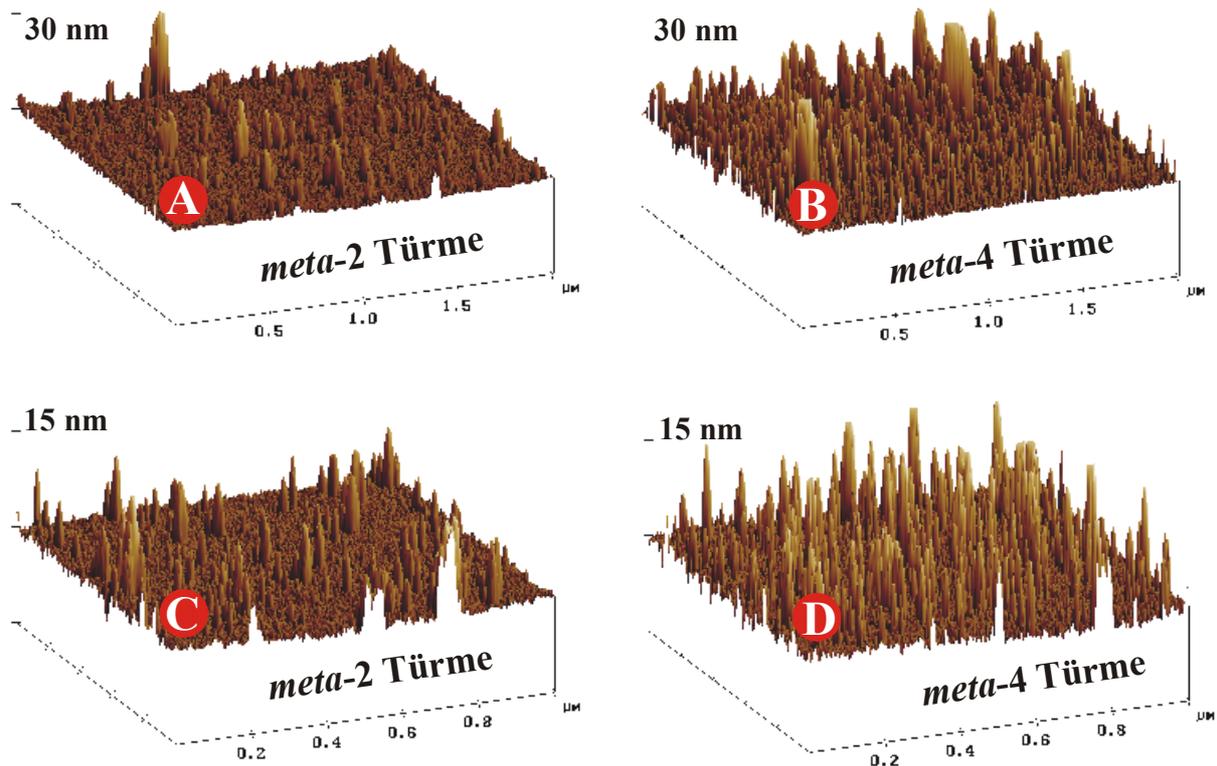
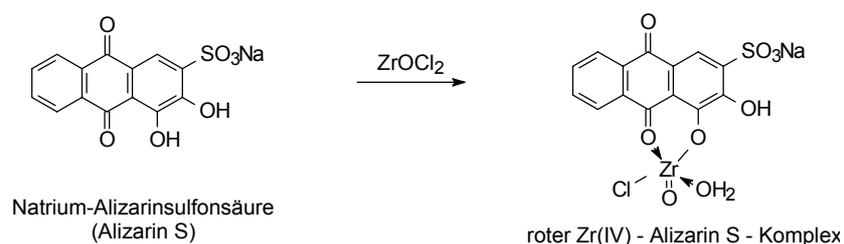


Abb. 4.21: A-D zeigt rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von *meta-2* – bzw. *meta-4* Türmen auf einem Siliziumwafer entstanden durch self-assembly in Acetonitril des Octaphosphonatporphyrins 7 unter Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid. Um den Bedeckungsgrad einzuschränken wurde nach der ersten Porphyrin 7-self-assembly die Proben mit *tert.*-Butyl- (A-B) bzw. mit Phenylphosphonsäure (C-D) behandelt.

4.3.6 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid *meta-N*-Acetonitril dargestellten *meta-1*-, *meta-2*- und *meta-4* Türmen auf Alizarin S – beschichteten Siliziumwafern IV

Da sowohl die Verwendung von *tert.*-Butyl- als auch Phenylphosphonsäure nicht zu der gewünschten Einschränkung des Bedeckungsgrads der Porphyrin-Türme führte, wurden die Reaktivität der Zr(IV)-Ionen auf dem Siliziumwafer III durch die Verwendung von Natrium-Alizarinsulfonsäure (Alizarin S) herabgesetzt (vgl. Abb. 4.22).

Bei der Verwendung von Alizarin S als *capping*-Reagenz wurde einerseits die intensive, rote Komplexierung des Zr(IV) - Ions durch Alizarin S nach der Gleichung



ausgenutzt^{4.2)} und andererseits das Wissen, dass Alizarin- bzw. Anthrachinon-Moleküle auf verschiedenen anorganischen Materialien nahezu senkrecht aufwachsen^{4.3)}.

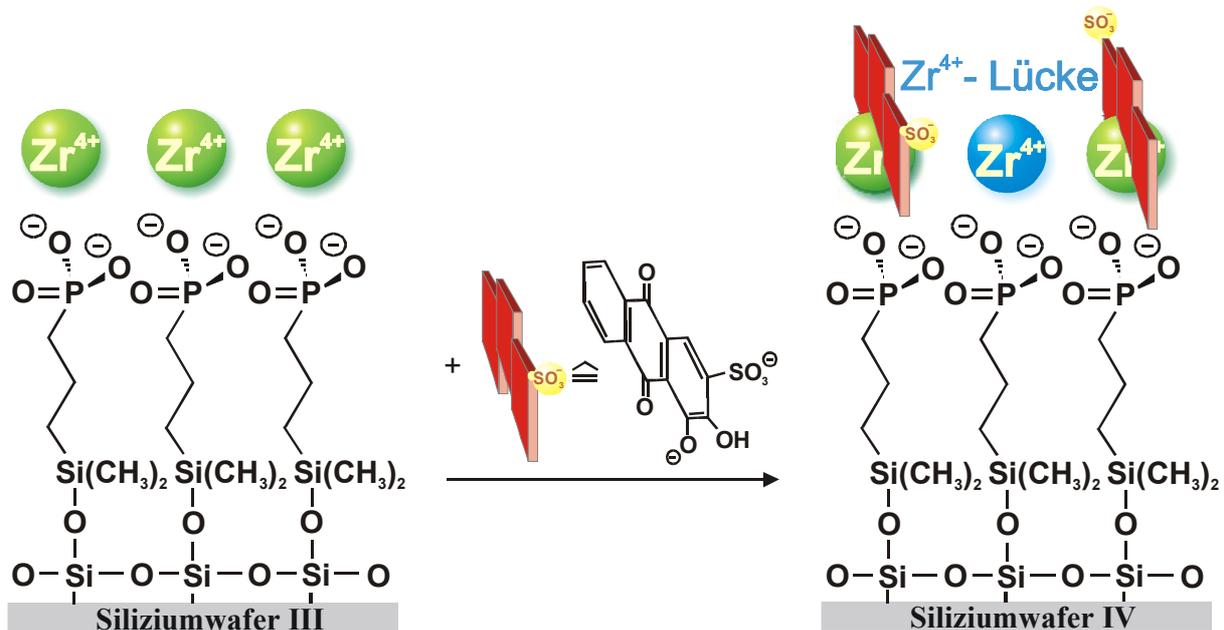


Abb. 4.22:

Idealisiertes Modell eines mit Alizarin S beschichteten Siliziumwafers IV. Durch die intermolekulare, elektrostatische Abstoßung der Alizarinsulfonatgruppen wird die Möglichkeit einer quantitativen Komplexierung der Zr^{4+} -Ionen auf der Oberfläche des Siliziumwafers III unwahrscheinlich, so dass die entstehende Alizarin S - Monoschicht von einzelnen Zr^{4+} -Ionen-Lücken unterbrochen wird.

Bei der Komplexierung der Zr(IV) – Ionen durch die Alizarin S – Moleküle entsteht eine Alizarin S – Monoschicht, die "Zr (IV) – Lücken" aufweist. Für die Annahme dieser mit Zr (IV) – Lücken durchbrochenen Alizarin S – Landschaft gibt es folgende Gründe:

1. Die Alizarin S - Monoschicht weist statistische Lücken auf.
2. Durch intermolekulare, elektrostatische Abstoßung der Alizarinsulfonatgruppen wird die Möglichkeit einer quantitativen Komplexierung der Zr(IV)-Ionen auf der Oberfläche des Siliziumwafers III unwahrscheinlich, so dass die Alizarin S - Monoschicht von einzelnen Zr(IV)-Ionen unterbrochen wird.

3. Aus dem Abstand zweier benachbarter Zr(IV)-Ionen eines zirconierte Siliziumwafers III von etwa 0,5 nm ($a_{Zr-Zr} = 0,53$ nm; *Alberti*^{1.45)}, *Mallouk*^{4.4)}) und einer Alizarin S - Moleküllänge von ca. 1 nm

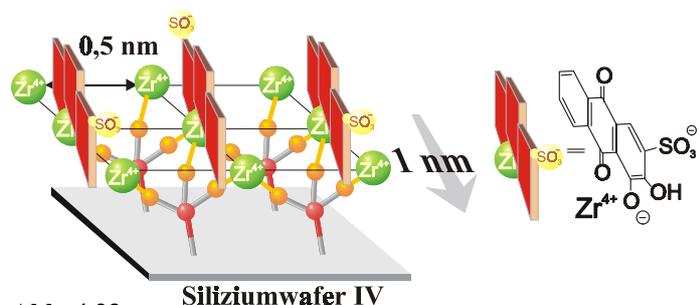


Abb. 4.23:

Da der Abstand von zwei benachbarten Zr(IV)-Ionen 0,5 nm beträgt, kann nur $\frac{1}{3}$ der Zr(IV)-Ionen des Siliziumwafers III mit den 1 nm langen Alizarin S – Molekülen bedeckt werden.

(Molekül-Simulationen^{4.5-4.6}) können aus sterischen Gründen wahrscheinlich nur $\frac{1}{3}$ der Zr(IV) -Ionen von Alizarin S – Molekülen komplexiert werden (vgl. Abb. 4.23).

4. Jeder Zirkonierungs-Prozess, der nach der Alizarin S - self-assembly erfolgt, kann Alizarin S - Moleküle aus der Monoschicht herauslösen und neue Zr(IV)-Lücken entstehen lassen. (Auch können Waschprozesse für das Ablösen von Molekülen, die an die Oberfläche des Siliziumwafers gebunden sind, verantwortlich sein. So wurde z.B. in einer Waschlösung die für das Octaphosphonsäureporphyrin **7** charakteristische Fluoreszenz nachgewiesen.)

An diesen Zr(IV)-Lücken wurden die Phosphonat-Substituenten der Porphyrine während der ersten Porphyrin-self-assembly an dem Siliziumwafer **IV** gebunden und es entstanden Porphyrin-Inseln, deren Höhenwachstum kontrollierter verlief als ohne Alizarin S – Beschichtung. Auch der Bedeckungsgrad ließ sich einschränken.

Da Phosphonate die Zr(IV)-Alizarin S – Komplexierung verhindern^{4.2}), erfolgte neben der Zr(IV)-Lückenbesetzung auch eine Substitution von Alizarin S – Molekülen an der Oberfläche des Siliziumwafers **IV** durch die Phosphonat-Gruppen der Porphyrine (Abb. 4.24).

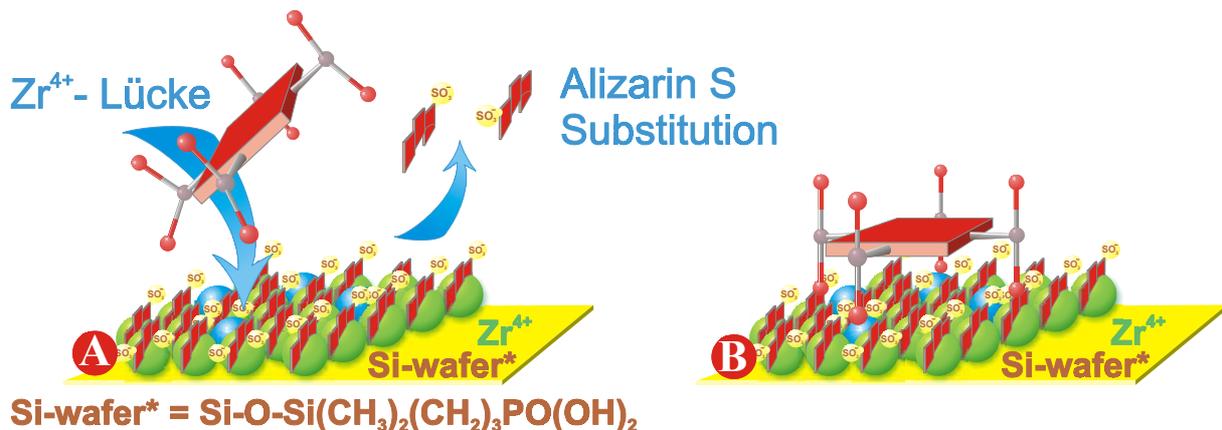


Abb. 4.24: Die Besetzung der Zr⁴⁺-Lücken und die Alizarin S – Substitution während einer Porphyrin-self-assembly (A) lässt einen *meta-1* Turm auf dem Siliziumwafer **IV** entstehen (B).

Bei den nachfolgenden self-assembly-Prozessen werden die Porphyrine bevorzugt an die vorhandenen Porphyrin-Inseln binden, so dass mit einer quantitativen Substitution Alizarin S – Moleküle erst bei fortschreitenden self-assembly-Prozessen zu rechnen ist.

Ausserdem sollte die Alizarin S – Substitution aus sterischen Gründen und aufgrund der negativ geladenen Sulfonsäure-Gruppen so langsam verlaufen, dass das Wachstum der Porphyrin-Türme gegenüber der Alizarin S – Substitution bevorzugt wird.

Die mit Alizarin S beschichteten Siliziumwafer **IV** wurden durch wiederholte self-assembly des Octaphosphonsäureporphyrins **7** in Acetonitril in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid und durch wiederholtes Zirkonieren der vorhandenen Porphyrin-Türme mit *meta*-1-, 2- und 4 Türmen bedeckt. Auch hier konnte bei allen mit dem Rasterkraftmikroskop vermessenen Proben eine einheitliche Bedeckung der Siliziumwafer mit Porphyrin-Türmen festgestellt werden.

Abbildung 4.25 A-E zeigt die Höhenbilder und deren dreidimensionale Darstellung von rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der Alizarin S beschichteten Siliziumwafer **IV**, die mit *meta*-1-, 2- und 4 Türmen bedeckt sind. Abbildung 4.26 A-E zeigt die dazugehörigen, charakteristischen Höhenprofile der *meta*-1-, 2- und 4 Türme.

4.3.6.1 Beschreibung der *meta*-1 Türme (Abbildung 4.25 A und 4.26 A)

Die *meta*-1 Türme weisen ausschließlich Höhen von 2,5 nm und experimentell bestimmte Breiten von ca. 15 nm auf.

4.3.6.2 Beschreibung der *meta*-2 Türme (Abbildung 4.25 B und 4.26 B)

Die *meta*-2 Türme weisen Höhen von 5 bzw. 7,5 nm auf. Die dazugehörigen experimentell bestimmten Breiten betragen 17,5 bzw. 25 nm.

4.3.6.3 Beschreibung der *meta*-4 Türme (Abbildung 4.25 C und 4.26 C)

Die *meta*-4 Türme weisen Höhen von bis zu 12,5 nm auf. Die Höhen von 7,5 nm sind häufiger zu beobachten als bei den *meta*-2 Türmen, was auf das Höhenwachstum der Porphyrin-Türme zurückzuführen ist.

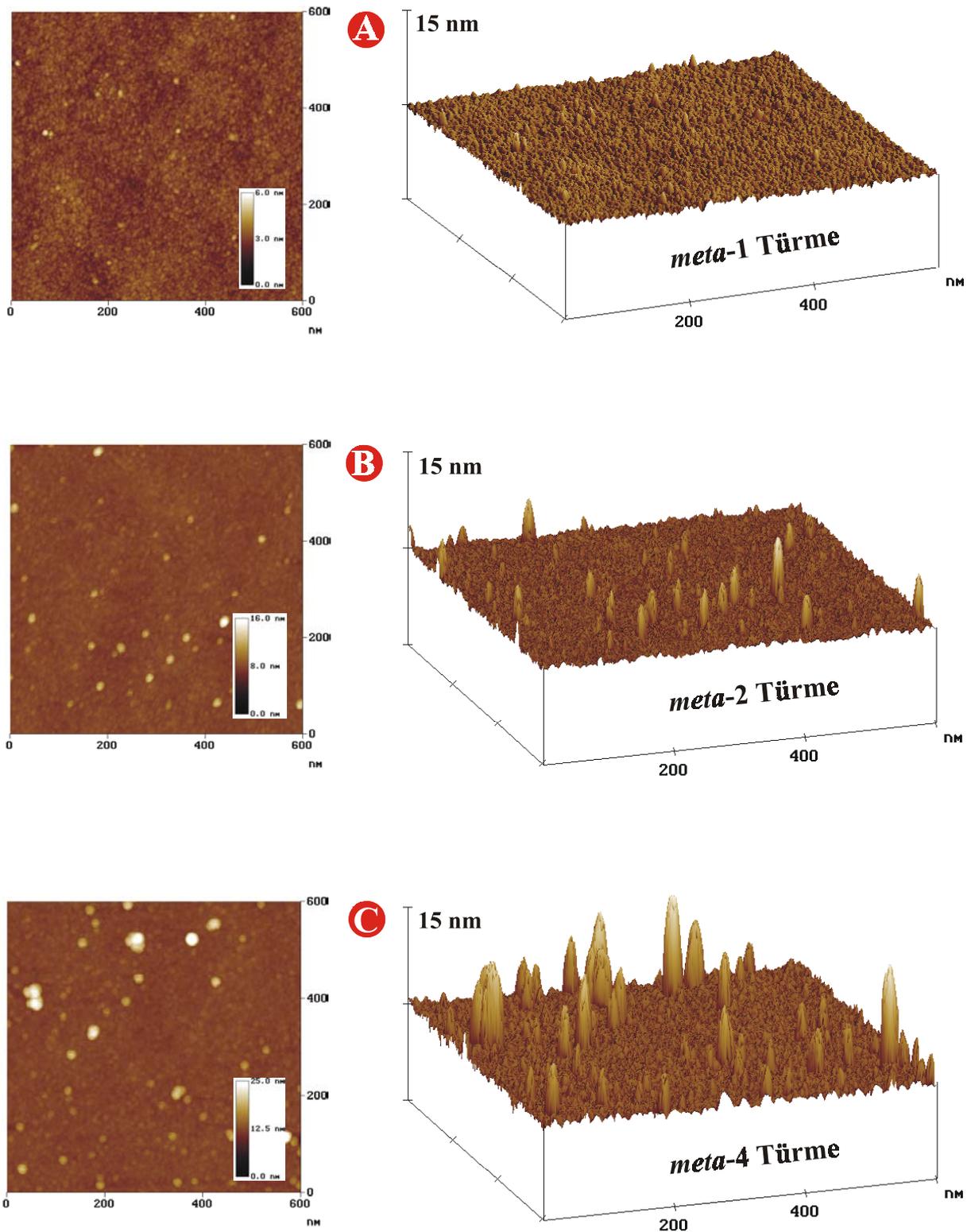


Abb. 4.25: A-C zeigt rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von *meta-1*-, *2*- und *4* Türmen auf einem mit Alizarin S beschichteten Siliziumwafer IV entstanden durch self-assembly in Acetonitril des Octaphosphonsäureporphyrins 7 bei Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid.

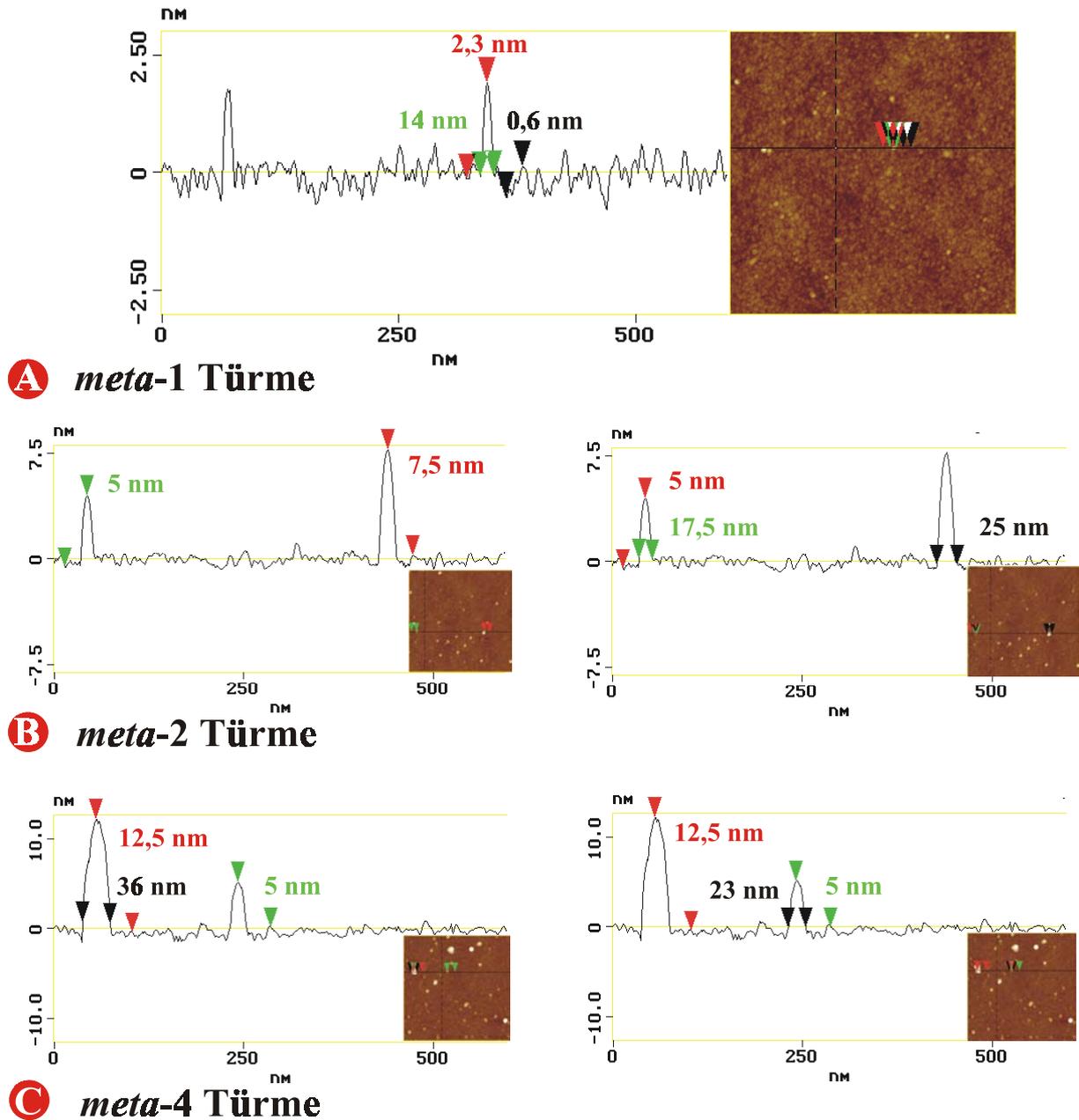


Abb. 4.26 A-C: Die Höhenprofile entlang der in den Höhenbildern eingezeichneten Linien wurden aus denselben Höhenbildern ermittelt, die in Abb. 4.25 dargestellt sind.

Die Alizarin S - Beschichtung der Siliziumwafer IV bewirkt:

1. Der Höhenzuwachs der *meta*-Türme nach jeder Porphyrin-self-assembly ist geringer und verläuft damit kontrollierter als in Abwesenheit einer Alizarin S -Beschichtung. Geht man davon aus, dass auf einem Quadrat-mikrometer des Siliziumwafers ca. 100 Porphyrin-Türme aufgewachsen sind, so erhält man nach vierfacher Porphyrin-self-assembly auf einer Fläche von 1 cm² eine Anzahl von 10 Milliarden Porphyrin-Türmen, die wahlweise Höhen von 2,5 –

12,5 nm (mit Alizarin S – Beschichtung) oder 2,5 – 35 nm (ohne Alizarin S –Beschichtung) aufweisen.

2. Der Bedeckungsgrad der mit *meta*-4 Türmen bedeckten Siliziumwafer nimmt trotz Alizarin S - Beschichtung nach jeder Porphyrin-self-assembly zu, ist aber im Vergleich zu den Proben, die nicht mit Alizarin S und *tert.*-Butyl- bzw. Phenylphosphonsäure beschichtet worden sind, wesentlich geringer. Abbildung 4.27 A-D zeigt die Gegenüberstellung von *meta*-4 Türmen auf Siliziumwafer mit Alizarin S –Beschichtung (A), ohne Alizarin S –Beschichtung (B) und mit Phenylphosphonsäure (D).

3. Eine quantitative Erfassung der Verbreiterung mit fortschreitender self-assembly ist nicht möglich. Auffällig ist jedoch, dass viele der höheren Türme keine sphärische Form mehr aufweisen, was auf ein seitliches Anwachsen der Porphyrine an vorhandene Porphyrin-Türme hinweist (vgl. zweidimensionale Darstellungen in Abb. 4.18 und 4.25).

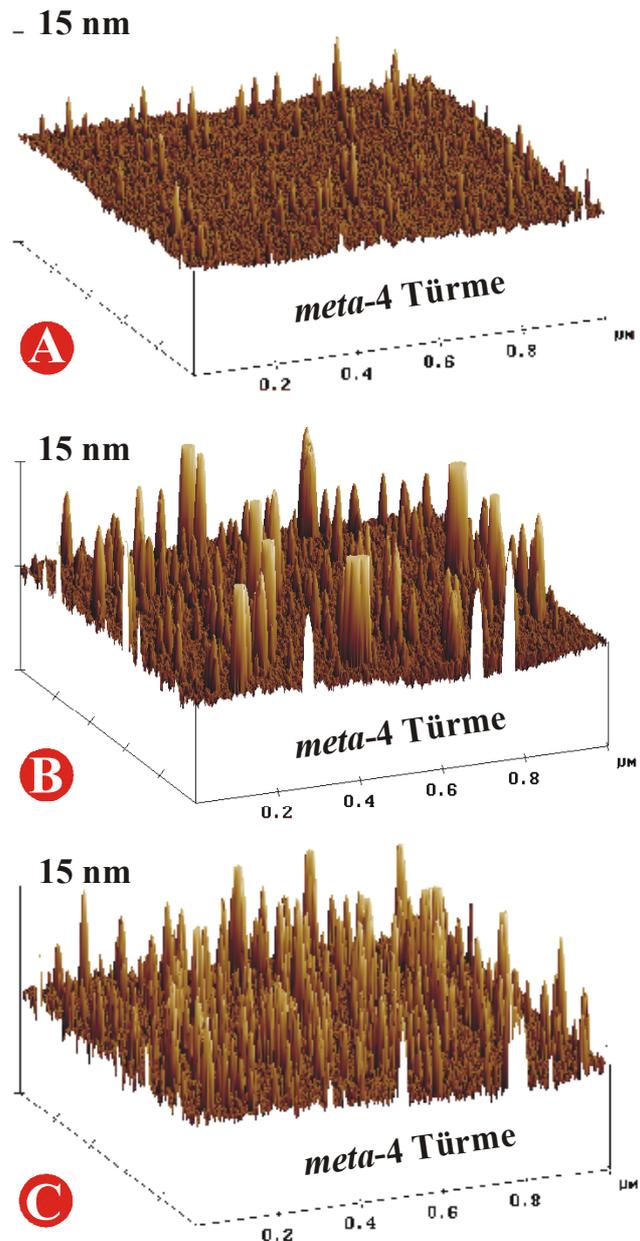


Abb. 4.27 A-D:

meta-4 Türme aufgewachsen auf Siliziumwafern III

- A) mit Alizarin S
- B) ohne Alizarin S
- C) mit Phenylphosphonsäure.