



Rasterkraftmikroskopische Untersuchung von selbstreinigenden Oberflächen aus Natur und Technik

Bachelorarbeit

angefertigt am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
der Ruhr-Universität Bochum

von **Christina Toschka**
Bochum, Oktober 2013

1. Einleitung	1
2. Rastersondenmikroskopie	3
2.1. Historische Aspekte zur Rastersondenmikroskopie	3
2.2. Definition der Rastersondenmikroskopie	3
2.3. Rastertunnelmikroskopie	4
2.4. Rasterkraftmikroskopie	5
2.4.1. Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskopes	5
2.5. Abbildungsfehler bei rastersondenmikroskopischen Messungen	9
2.6. Beschreibung der verwendeten Mikroskope	10
2.6.1. MultiMode™-SPM	10
2.6.2. easyScan E-AFM	11
2.6.3. Lichtmikroskop	11
3. Ergebnisse und Diskussion	13
3.1. Biologische Proben	13
3.1.1. Pflanzenblätter	13
3.1.2. Insektenflügel	19
3.2. Technische Proben	25
3.2.1. Farben	25
3.2.2. Fliesen	29
3.3. Vergleichende Messung der Kontaktwinkel	33
4. Zusammenfassung und Ausblick	35
5. Literaturverzeichnis	37

1. Einleitung

In einigen ostasiatischen Kulturen gilt die indische Lotusblume (*Nelumbo nucifera*) als Symbol der körperlichen und geistigen Reinheit und Erleuchtung [1-9]. Obwohl sie in schlammigen Gewässern vorkommt, weisen ihre schildförmigen Pflanzenblätter, wie in Abb. 1 erkennbar, keine Schmutzteilchen auf, da Wasser und andere Partikelablagerungen vollständig abperlen [2,7]. Diesen besonderen natürlichen Selbstreinigungseffekt erforschte Wilhelm Barthlott (Universität Bonn) 1987 erstmals anhand der Lotusblume [3]. Seine Forschungsergebnisse wurden unter dem heute weit bekannten Namen Lotus-Effect® 1998 patentiert und als eine Möglichkeit zur Übertragung auf technische Systeme gesehen [10]. Der in der Natur bei über 13 000 weiteren Pflanzen auftretende Mechanismus dient nicht nur zum Schutz vor Infektionen durch Bakterien und Pilze, sondern bewirkt gleichzeitig durch die schlechte Benetzbarkeit einen ungehinderten Gas- und Flüssigkeitsaustausch durch die Stomata auf der Blattoberfläche der im Wasser lebenden Pflanzen [1,4,11,12].

Dieser Schutzeffekt ist in der Biologie jedoch nicht nur auf pflanzliche Oberflächen begrenzt, sondern auch bei Insekten zu finden [13,14]. Bei Insekten, denen es aufgrund der Größe ihrer Flügel nicht möglich ist, diese selbstständig zu reinigen, besteht auch ein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur der Flügel und der Benetzbarkeit mit Wasser sowie dem Verhalten gegenüber Verunreinigungen [13,14]. Oberflächen, von denen Wasser abperlt, wie es unter anderem bei dem Lotusblatt der Fall ist, werden auch als ultrahydrophob bzw. superhydrophob bezeichnet [2,4,12,15-18]. Sie besitzen die Eigenschaft, durch ihre raue Oberflächenstruktur und die wirkenden Adhäsionskräfte Wasser als sphärenähnliche Tropfen zu formen, wodurch eine großflächige Benetzung der Oberfläche verhindert wird [1,12,15,19-21].

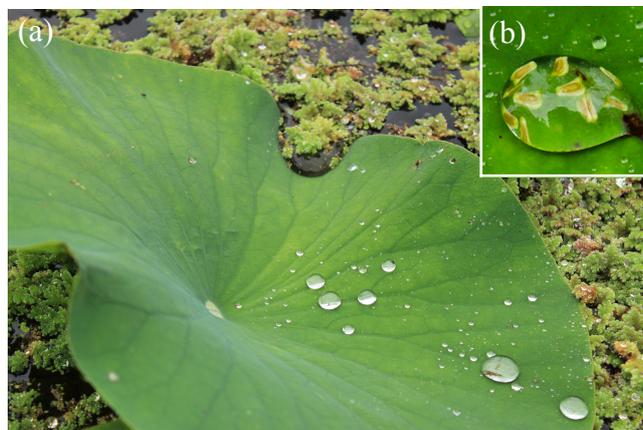


Abbildung 1: (a) Aufnahme eines Lotusblattes, (b) Nahaufnahme einiger Partikel auf der Oberfläche eines Wassertropfens auf dem Blatt einer Lotuspflanze im Botanischen Garten der Ruhr-Universität Bochum

In dieser Arbeit werden die für den Selbstreinigungseffekt charakteristischen Oberflächeneigenschaften mithilfe hochauflösender Rastersondenmikroskope untersucht. Als biologische Beispiele werden dazu Pflanzenblätter und Insektenflügel untersucht. Diese Ergebnisse werden anschließend beispielhaft mit dem nanotechnisch konstruierten Effekt durch die Fassadenfarbe „Lotusan“ mit Lotus-Effect® und dem gegenüber einer Farbe von „GeniusPro“, in der dieser Effekt nicht umgesetzt wurde, verglichen [8,12,22-25]. Als ein weiteres technisches Beispiel wird die Fliese „Carrana Nanotec“ betrachtet. Da die biologischen Mikro- und Nanostrukturen bei der anwendungsbezogene Produktion und Herstellung von Gebrauchsgütern und in der Industrie immer interessanter wurden, entwickelte sich eine Wissenschaft, die das Vorbild Natur in die Technik umsetzt, die Bionik [3,5,6,8,20]. Sie befasst sich immer mehr mit den aus der Natur gewonnenen Erkenntnissen, die durch die Nanotechnik vielseitig in der Industrie umgesetzt werden können. So hat dieser Selbstreinigungseffekt nicht nur in der Bauindustrie (Farben, Ziegelsteine), sondern auch in der Textil-, Automobilindustrie (Stoffsitze), Umwelttechnik und vielen anderen Bereichen zu einer Effizienzsteigerung geführt [3,5,6,8,26,27]. Weil der Lotus-Effect® im Alltag der Menschen zunehmende Bedeutung erlangt, ist er auch durch das Erleben in der Natur für Schule und Ausbildung ein interessanter Themenbereich. Hier können in sinnvoller Weise interdisziplinäre Verknüpfungen zwischen den Fächern Chemie, Physik, Biologie und Mathematik hergestellt werden.

2. Rastersondenmikroskopie

2.1. Historische Aspekte zur Rastersondenmikroskopie

Das Interesse, Details biologischer Objekte zu erfassen, begann schon im 15. Jahrhundert mit der Erfindung von Vergrößerungsgläsern [28]. Diese lieferten jedoch keine Abbildungen mit hoher Auflösung, da sie durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes begrenzt waren [28]. Erst durch die Erfindung der Rastersondenmikroskope konnte die Erforschung verschiedenster Oberflächentopografien auf atomarer Skala erweitert werden [29].

Mit dem Elektronenmikroskop (1931) und dem Rasterelektronenmikroskop (1938) verbesserte sich zunächst die Auflösung und das Abrastern eines bestimmten Bereiches auf der Probe wurde ermöglicht [28]. 1928 hatten Synge und 1956 O'Keefe die Grundidee für das Untersuchungsinstrument zur Oberflächenstrukturanalytik, mit dem es möglich sein sollte, durch zeilenweises Rastern mit einer Sonde im Nahfeldbereich der Probe, einen definierten Bereich zu untersuchen [30]. Jedoch war eine technische Umsetzung dessen nicht möglich. Mit dem technischen Fortschritt war es im Jahr 1972 Young et al. gelungen, ein Gerät aufzubauen, das dem späteren STM sehr ähnlich war [29-31]. Dieser Topografierasterte mit einer dünnen Metallsonde, die durch Piezostellelemente bewegt wurde, über eine Probenoberfläche, wobei eine Auflösung von 400 nm erreicht wurde [29,30]. 1981 wurde das Rastertunnelmikroskop (STM) von G. Binnig und H. Rohrer bei IBM in Zürich erfunden, mit dem es erstmals möglich war, beim Rastern der Probenoberfläche mit einer Sonde in einem Abstand kleiner als 1 nm zur Probe, atomare Auflösung zu erreichen [28,30-34]. Für diese Erfindung, auf deren Grundlage viele weitere Rasternahfeldmikroskope entwickelt wurden, erhielten Binnig und Rohrer 1986 den Nobelpreis in Physik [28,29,31,33,35]. Im Jahr 1986 wurde das Rasterkraftmikroskop (AFM) in einer Zusammenarbeit zwischen IBM Zürich und der Stanford Universität durch Binnig, Quate und Gerber entwickelt [28,31,33,35,36]. Die Technik des AFM unterscheidet sich stark von den anderen Mikroskopen, da die Abbildung der Topographie einer Oberfläche nicht durch die Fokussierung eines Lichtstrahles oder Elektronenstrahles, sondern durch die Auswertung der Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe einer Kraft auf die Probe erfolgt.

2.2. Definition der Rastersondenmikroskopie

Neben dem Rastertunnelmikroskop und dem Rasterkraftmikroskop existieren weitere Nahfeldmikroskope, die auf dem gleichen Prinzip basieren [30,32]. Sie werden in gleicher Weise klassifiziert, um die Zugehörigkeit zu dieser sich entwickelnden Familie zu ver-

deutlichen. Deswegen wird die englische Abkürzung SPM verwendet [30,32]. Dabei steht das „S“ für scanning, „P“ für probe (Sonde), also die Art der detektierten Wechselwirkungen und „M“ für microscopy [30,32]. Grundlage dieser Rastersondenmikroskope ist, dass eine mit einer piezoelektrischen Steuereinheit bewegte spitze Sonde über die Probe gerastert wird [30,32,34]. Dieses erfolgt zeilenweise über einen quadratischen Bereich der Probe, wobei die Probe oder die Spitze bewegt werden können [32]. Je nach Wechselwirkung kann der Abstand zwischen einigen Ångström bis 10 nm variieren [32,34]. Die Bewegung der Sonde erfolgt auf der Grundlage des piezoelektronischen Effektes. Dieser macht es möglich mechanische Verformungen in elektrische Signale umzuwandeln sowie umgekehrt die elektrischen Signale zur Verformung des piezoelektrischen Stellgliedes zu nutzen [30-32,34,35].

2.3. Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (STM: scanning tunneling microscope) nutzt den Tunneleffekt als Signal [30,34]. Die Methode des STM macht es möglich, elektrisch leitende sowie halbleitende Oberflächen mit bis zu atomarer Auflösung zu untersuchen [34]. Elektronen besitzen nach den Gesetzen der Quantenmechanik eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Elektroden. Legt man nun zwischen zwei Elektroden eine Spannung an, fließt für Elektrodenabstände kleiner 1 nm der so genannte quantenmechanische Tunnelstrom, der exponentiell abhängig ist vom Abstand zwischen Probe und Sonde [30,34]. Aufgrund dieser großen Empfindlichkeit des Tunnelstromes gegenüber dem Abstand wird eine Hochauflösung in z-Richtung von 10^{-4} Å erreicht [34]. Die Topographie wird durch die unterschiedliche Stärke des Tunnelstromes, die von der elektronischen Struktur der Oberfläche abhängt, abgebildet, indem jeder Datenpunkt durch die vertikale Bewegung des Piezostellgliedes erfasst wird [30]. Bei dieser Technik wird eine Spannung von einigen Millivolt bis hin zu wenigen Volt an die Probe angelegt, wodurch ein Strom von wenigen Pikoampere bis hin zu einigen Nanoampere zwischen der Spitze und der Oberfläche entsteht [30]. Die Richtung, in welche die Elektronen tunneln, hängt von der Polarität der Probenspannung ab. Bei negativer Spannung an der Probe tunneln die Elektronen aus den besetzten Energieniveaus der Probe in die unbesetzten Energieniveaus der Sonde [34].

Beim STM werden zwei Betriebsarten unterschieden [34]. Der Konstant-Strom-Modus, bei dem der Tunnelstrom durch vertikale Bewegungen der Probe oder Spitze konstant gehalten wird, wird meistens bei rauen Oberflächen angewendet [30,34]. Bei glatten Proben ist es wegen der höheren möglichen Rastergeschwindigkeit vorteilhaft den Konstant-Höhen-Modus zu verwenden, da die Spitze dabei auf einer konstanten z-Position gehalten wird [34]. Der

sich je nach Topographie und lokaler Elektronenzustandsdichte der Oberfläche verändernde Tunnelstrom wird dabei als Grundlage für die Abbildung verwendet.

2.4. Rasterkraftmikroskopie

Da das Anwendungsgebiet des Rastertunnelmikroskopes limitiert ist, wurde das Scanning Force Microscope (SFM), welches üblicherweise als Atomic Force Microscope (AFM) bezeichnet wird, entwickelt [30-32,35]. Dieses Rasterkraftmikroskop ermöglicht es nichtleitende Materialien zu untersuchen, sodass das Spektrum auf anorganische, biologische und organische Proben erweitert werden konnte [30,32,35]. Bei dieser Methode werden die bei dem Rastern der Sonde über die Probenoberfläche auftretenden Kräfte gemessen und zu einem topographischen Abbild zusammengefügt [30-32].

2.4.1. Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskopes

Für die Messung der Oberflächenstruktur mit dem Rasterkraftmikroskop wird eine an einem Hebelarm (Cantilever) angebrachte Spitze (Sonde) über einen rechteckigen Bereich der Probe gefahren. Dieser vorbestimmte Bereich wird zeilenweise abgerastert, wobei zu jedem (x,y)-Datenpunkt ein Signal gemessen und mithilfe einer Software zu einem topographischen Bild zusammengesetzt wird. Diese ausschließlich lokale Messung der Oberflächeneigenschaften erfolgt mit einem Laserstrahldetektionssystem [30,31,36]. Der Strahl eines Lasers wird dabei auf den vordersten Bereich des Hebelarmes fokussiert, sodass er vollständig reflektiert wird. Diese Reflexion wird mit einem Spiegel auf eine 4-Quadranten-Photodiode umgelenkt.

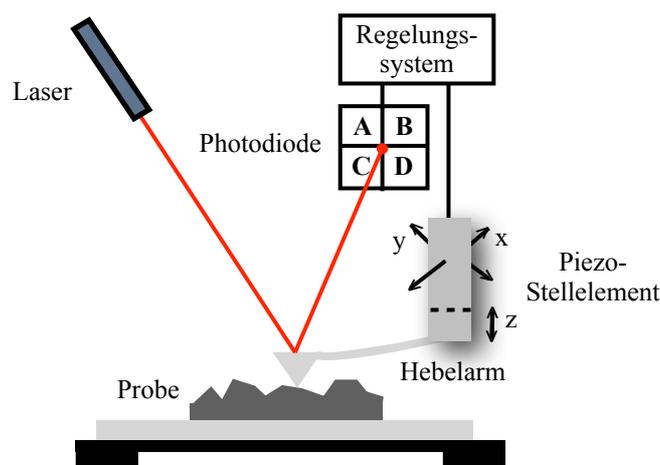


Abbildung 2: AFM-Modell mit 4-Quadranten-Photodiode. Horizontale und vertikale Bewegungen werden durch die Lage des reflektierten Laserstrahls auf den verschiedenen Quadranten ermittelt und in ein topografisches Bild umgesetzt.

Durch die Bewegung des Hebelarmes in z-Richtung, wird dieser Laserstrahl in unterschiedlichen Winkeln reflektiert. Aus dem auf der Photodiode in den vier Segmenten detektierten Differenzsignal $(A+B)-(C+D)$ wird die Oberflächentopographie abgebildet [31,36]. Für die Proben- und Spitzenbewegung ist eine Piezokeramik verantwortlich [30-32,35]. Dabei können mithilfe dieser Piezokeramiken sehr präzise Bewegungen in die x-,y- und z-Richtung erfolgen [31,35]. Diese Keramiken erzeugen einen piezoelektrischen Effekt, das heißt, sie können sich beim Anlegen einer bestimmten elektrischen Spannung ausdehnen oder zusammenziehen. Jedoch können sie auch umgekehrt durch mechanische Verformung einen Spannungsunterschied bewirken [31,35].

Für die horizontale Bewegung in x- und y-Richtung sind im unteren Bereich der häufig verwendeten röhrenförmigen Piezokeramiken jeweils zwei einander gegenüberliegende Kontakte verantwortlich. Die vertikale mechanische Verformung erfolgt durch Anlegen eines elektrischen Feldes an den radialen Elektroden der oberen Hälfte der Piezokeramiken. Die Bewegung des Hebelarmes wird dabei mit einem Rückkopplungsschleife reguliert [31]. Also kann einerseits die Probe und andererseits die Sonde mithilfe dieser Piezo-Stellelemente bewegt werden, um ein erwünschtes topographisches Profil der Materialoberfläche zu erhalten.

Topographische Betriebsarten eines Rasterkraftmikroskopes

Bei der Erfindung des Rasterkraftmikroskopes konnten Probenoberflächen zunächst in nur einem möglichen Modus untersucht werden, welches die für die Messung anwendbaren Materialien einschränkte. Die Weiterentwicklung dieses Mikroskops führte dazu, dass insgesamt zwanzig verschiedene Betriebstechniken des AFM existieren [30]. Das Kraftmikroskop produziert nicht wie ein Lichtmikroskop konventionelle Bilder, sondern stellt die Topographie der Probenoberfläche durch Höhenmessung, die an jedem Datenpunkt erfolgt, dar [30-32]. Es wird zwischen Betriebsarten unterschieden, die einerseits die quasistatische Durchbiegung des Hebelarmes messen und andererseits die Veränderungen der Schwingung des Hebelarmes durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche zur Berechnung der Oberflächenabbildung nutzen [30]. Zudem unterscheiden sich diese Methoden nicht nur in den verschiedenen experimentellen Umsetzungen, sondern auch in den bestmöglich anwendbaren Probematerialien sowie den Informationen zu unterschiedlichen Probeneigenschaften, die erhalten werden können.

AFM-Abbildung im Kontakt-Modus

Der Kontakt-Modus bildet die Grundlage für weitere Betriebsarten und ermöglicht es, hochauflösende Bilder einer Oberfläche zu erhalten. Im Kontakt-Modus kann mit einer großen Rastergeschwindigkeit abgebildet werden, da die Spitze, die an dem Hebelarm befestigt ist direkt über die Probe geführt wird und somit dieser ständig in Kontakt steht [30-32,35]. Bei dem quasistatischen Rastern der Probe wirken sowohl attraktive, als auch repulsive Kräfte [30]. Die Wirkungsweise des Mechanismus lässt sich mittels einer Kraft-Abstands-Kurve erklären [30,35].

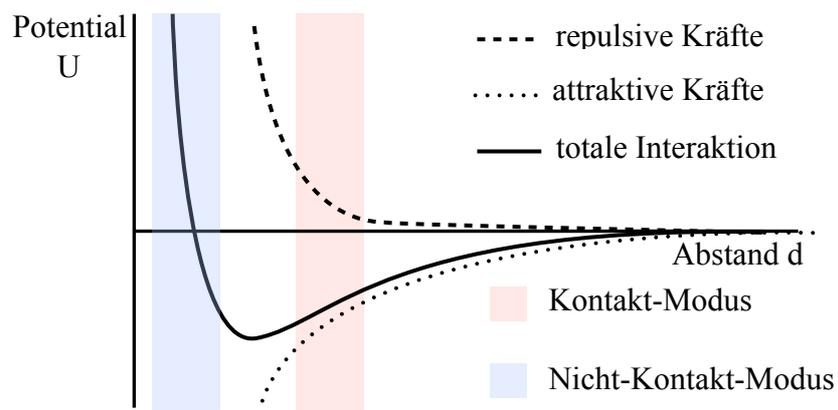


Abbildung 3: Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte im Kontakt-Modus und Nicht-Kontakt-Modus

Liegt eine große Distanz zwischen der Spitze und der zu untersuchenden Oberfläche, wirken keine starken Kräfte, sodass der Hebelarm keine Biegung erfährt. Durch die Annäherung der Sonde, wirken zunächst attraktive Kräfte und es kommt zu einem pull-in, was bedeutet, dass die Spitze zu der Probe hingezogen wird [30,31,35,36]. Durch weiteres Annähern der Spitze werden Kräfte sehr kurzer Reichweite wirksam. Diese repulsiven Kräfte wirken nach dem Pauli-Prinzip, da aus der Überlappung der Elektronenhüllen der Proben- und Spitzenatome eine interatomare Abstoßung resultiert [30,31,35,36]. Bei der Vergrößerung des Abstandes wirken wiederum Kräfte großer Reichweite (Van-der-Waals-Kräfte, magnetische Kräfte), attraktive Kräfte, wodurch die Sonde wieder so lange in Kontakt mit der Probe ist, bis dieser instabil wird und die Spitze in dem pull-off von der Oberfläche zurückgezogen wird [30,31,35,36]. Zu große Auflagekräfte können zu einer Zerstörung der Spitze oder Probe beitragen, sodass die Natur der Oberfläche in der Topographie verfälscht wird. Aufgrund dessen wird dieser Modus häufig nur bei glatten, harten Proben angewendet. Die Kraft, mit der die Spitze auf der Probe aufliegt, beträgt 1-10 nN und ist proportional zu der Auslenkung des Hebelarmes Δz [30-32,35,36]. Es gilt das Hooke'sche Gesetz $F = D \cdot \Delta z$, aus dem folgt, dass die Kraft abhängig von der Auslenkung des Hebelarmes ist mit der Federkonstante D als

Proportionalitätsfaktor [30,35]. In dem Kontakt-Modus wird diese Auflagekraft mithilfe eines Regelkreises konstant gehalten. Bei der praktischen Umsetzung wird dazu die Probe mit einer piezoelektrischen Positioniereinheit in x,y,z-Richtung bewegt [31,35]. Die daraufhin aus den attraktiven und repulsiven Kräften resultierende Auslenkung des Hebelarmes wird mit einer 4-Quadranten-Photodiode gemessen. Durch den ständigen physikalischen Kontakt zwischen der Sonde und der Probe ist einerseits eine atomare Auflösung von festen glatten Oberflächen möglich, andererseits kommt es aber zur Deformation von besonders weichen, rauen Materialien. Die Scangeschwindigkeit ist bedeutend höher als bei allen anderen Betriebsarten, jedoch bilden die möglichen lateralen Scherkräfte sowie die Intensivierung der Kräfte durch starke Kapillareffekte Nachteile für die Oberflächenabbildung [30,32].

AFM-Abbildung im Nicht-Kontakt-Modus

In dem Nicht-Kontakt-Modus wird im Gegensatz zu dem gerade beschriebenen Kontakt-Modus das Auftreten von repulsiven Kräften trotz relativ geringem Abstand von mehr als einem nm vermieden [30,31,35]. Zur Signalmessung werden attraktive Kräfte mit großer Reichweite, die Van-der-Waals-Kräfte, verwendet [30-32,35]. Der Hebelarm wird dabei zu einer Schwingung mit einer Frequenz von üblicherweise wenigen 100 kHz und einer vorgegebenen Amplitude angeregt [32]. Die Änderung der Schwingungsamplitude, die bei Annäherung an die Oberfläche gedämpft wird, ist proportional zu der Änderung der Kraft [30,32]. Diese Schwingungsamplitude wird bei dem Messvorgang durch ein Regelsystem auf dem eingestellten Wert gehalten. Die Änderung der Amplitude ist somit abhängig vom Abstand zu der Oberfläche, woraus sich ein topografisches Bild der Oberflächenstruktur ergibt. Damit die Schwingung des Hebelarmes relativ stabil gehalten werden kann, sind Hebelarme mit großen Federkonstanten von großer Bedeutung für den Nicht-Kontakt-Messvorgang [32]. Dabei ist es gerade wegen dem fehlenden Kontakt notwendig, die Rastermikroskopie im Ultrahochvakuum durchzuführen, da es ansonsten zu Verschmutzungen durch Teilchen aus der Luft und es durch Ablagern einer Wasserschicht zu verstärkenden Kapillarkräften kommen kann [30,31]. Alternativ ist ausschließlich die Analyse von hydrophoben Oberflächen möglich. Da die Sonde bei dieser Methode nahezu ohne jede Auflagekraft auf die Probenoberfläche gedrückt wird, können damit Oberflächen sehr weicher Biomaterialien analysiert werden [31]. Die Rastergeschwindigkeit muss sehr langsam gehalten werden, um eine reale Abbildung der Oberfläche zu erhalten, wobei die vertikale und laterale Auflösung nicht immer atomare Dimensionen erreicht [30].

AFM-Abbildung im Tapping-Modus

Um die Wahrscheinlichkeit einer Deformation oder Zerstörung der Materialoberfläche zu senken, wurde eine verbesserte Technik entwickelt, der Tapping-Modus. Dieser wird auch als intermittierender Modus bezeichnet und ermöglicht bei weichen Oberflächen optimale Bedingungen für eine erfolgreiche Oberflächenstrukturanalyse [30,31]. Beim Tapping-Modus wird der Hebelarm zu einer Schwingung im Bereich von einigen hundert Kiloherz angeregt, wobei die Spitze die Probe leicht antippt [30,32]. Die Schwingungsamplitude des Hebelarmes wird gedämpft, das zu der Einstellung des Abstandes zwischen Probe und Spitze führt [30,32]. Auf der Grundlage des Amplitudensignals kann die Topografie der Probe abgebildet werden. Andererseits kann bei dieser Methode auch die Phasenverschiebung zwischen der tatsächlich ausgeführten Schwingung des Hebelarmes und der Anregungsschwingung gemessen werden. Da diese Verschiebung stark von der Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze abhängt, ist es möglich Aussagen über die Oberflächenstruktur zu machen, die über die Topographie hinausgehen.

Aufgrund seiner Vorteile ist der Tapping-Modus die heutzutage meist verwendete Betriebsart [30,31]. Bei diesem Analyseverfahren werden ausschließlich Silicium-Hebelarme eingesetzt [32]. Sie werden durch anisotropes Ätzen eines Silicium-Einkristalls in einem stark alkalischen Medium (z.B. wässrige KOH- oder TMAH-Lösung) hergestellt [37]. Im Gegensatz zu den im Kontakt-Modus verwendeten Siliciumnitrid-Hebelarmen haben sie eine höhere Federkonstante sowie Resonanzfrequenz und sind steifer [32]. Da die Sonde den Bereich, in dem die repulsive Kraft wirkt durch das „Antippen“ der Probe nur selten erreicht, ist die Kraftwirkung auf der Probenoberfläche gering. Die wirkenden Wechselwirkungskräfte liegen unter 10^{-9} N [32]. Neben dieser ist vorteilhafter Weise die Kapillarwirkung geringer als im Kontakt-Modus und es treten keine Lateralkräfte auf [30,32,35]. Jedoch ist die Scangeschwindigkeit sowie die Auflösung im Vergleich zu dem Rastern mit physikalischem Kontakt geringer. Aufgrund dieser Eigenschaften werden weiche und unebene biologische Präparate meist im Tapping-Modus untersucht. Häufig wird diese rastermikroskopische Messung durch das AFM mit der optischen Untersuchung mithilfe eines Lichtmikroskops verbunden.

2.5. Abbildungsfehler bei rastersondenmikroskopischen Messungen

Messungen mit einem Rastersondenmikroskop können akustisch, mechanisch und thermisch beeinflusst werden [12,31]. Neben systematischen Fehlern sind weitere Störungen, die während dem Rastervorgang auftreten, möglich. Gerade bei der Analyse der Pflanzenblätter

fällt auf, dass die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Messspitze sehr instabil sind. Die Ursache für die große vertikale und horizontale Drift der Probenoberfläche um viele Nanometer ist vermutlich der Trocknungseffekt. Weiterhin kann es bei der Analyse von weichen Proben, wie es bei den Pflanzenblättern der Fall ist gerade im Kontakt-Modus zu Zerstörungen der Oberfläche kommen [30,32]. Die Geometrie der Messspitze ist für die Ergebnisanalyse von großer Bedeutung, da deren Einfluss in dem topografischen Abbild sichtbar wird, weshalb die reale Oberfläche nicht dargestellt wird, sondern die Messdaten eine Überlagerung der Spitzengeometrie mit der Probenoberfläche wiedergeben [12,31,35]. Das Auftreten vertikaler und horizontaler Piezodrifts, thermisch bedingter Längenänderungen der Einzelteile des Mikroskops und elektrische Störungen führen zu Fehlern bei der topografischen Aufnahme [12,31,35]. Das Rasterkraftmikroskop reagiert außerdem sehr empfindlich auf Veränderungen der Umgebungsbedingungen. Temperaturschwankungen, Änderungen der Luftfeuchtigkeit, Luftzirkulationen können zu sichtbaren Driften im Nanometerbereich führen. Auftretende periodische Störungen können durch akustische und mechanische Vibrationen sowie elektronische Störungen ausgelöst werden. Störquellen sind somit vor allem Gebäudeschwingungen, Trittschall und auftretende Geräusche. Des Weiteren beeinflusst die Ablagerung von Wasser und einzelnen Partikeln auf der Probenoberfläche die Qualität der Abbildung, wobei Wasser bei der Messung im Kontakt-Modus keinen wesentlichen Einfluss nimmt [30,35].

2.6. Beschreibung der verwendeten Mikroskope

Die Analyse der Topografie erfolgt mit den Mikroskopen MultiMode™-SPM der Firma Digital Instruments Veeco Metrology Group und easyScan E-AFM der Nanosurf AG.

2.6.1. MultiMode™-SPM

Um die Veränderung und Zerstörung weicher biologischer Probenoberflächen gering zu halten, ist eine rasterkraftmikroskopische Untersuchung im Tapping-Modus sinnvoll, die mithilfe des MultiMode™-SPM möglich ist. Da dieses Mikroskop multifunktional ist, können damit sowohl rasterkraftmikroskopische, als auch rastertunnelmikroskopische Messungen durchgeführt werden [33]. Dieses Gerät ermöglicht weitere Betriebsarten wie den Kontakt-Modus und den Tapping-Modus in Luft sowie in Flüssigkeiten. Beim Abrastern der Probenoberfläche wird durch Bewegung der Probe die Struktur der Oberfläche analysiert [33]. Der Bereich, der untersucht werden kann, liegt bei maximal $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ [33]. Die maximale Auslenkung der Piezo-Positioniereinheit beträgt bei diesem Mikroskop $4,83\ \mu\text{m}$, so

dass es nicht für Proben mit einer Rauigkeit in dieser Größenordnung geeignet ist [33]. Die Untersuchungen mithilfe dieses Mikroskops sind somit durch den Scanbereich in x-, y-Richtung und auf der z-Achse begrenzt, weshalb die Topologie der Proben zusätzlich mit dem easyScan gemessen wurde.

2.6.2. easyScan E-AFM

Dieses sehr kompakte Rasterkraftmikroskop ist im Gegensatz zu dem vorher vorgestellten SPM-Mikroskop weniger komplex. Die Messung erfolgt bei diesem Instrument, bei dem die Probenposition unverändert bleibt, durch die Bewegung des Hebelarmes. Der Vorteil liegt bei diesem Gerät in der Größe des Scanbereiches. Hierbei können zweidimensionale x-y-Bereiche von bis zu $83 \mu\text{m} \times 83 \mu\text{m}$ mikroskopiert werden [38]. Zudem ist es möglich Oberflächenstrukturen mit einem Höhenprofil von bis zu $21,80 \mu\text{m}$ abzurastern [38]. Mit dem easyScan E-AFM kann nur im Kontakt-Modus gemessen werden, sodass es vor allem bei der Abbildung von weichen biologischen Proben zu Veränderungen an der Probe und damit zu Abbildungsfehlern kommen kann.

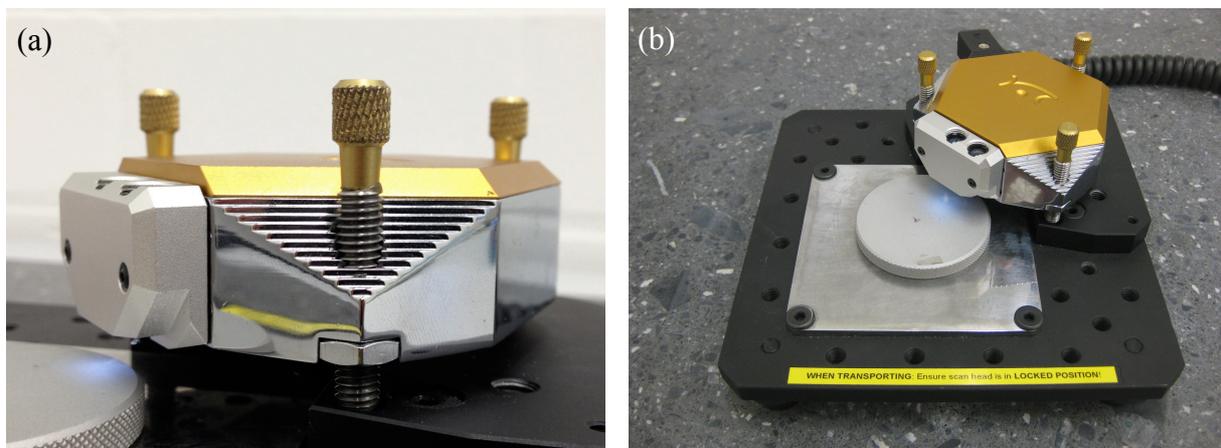


Abbildung 4: (a) seitliche Nahaufnahme, (b) Großaufnahme des easyScan E-AFM mit dem die eigenen Messungen durchgeführt wurden, mit dessen Stellschrauben eine Grobannäherung an die Probe erfolgen kann und Aufnahmen auf ungeschnittenen Flächen ermöglicht.

2.6.3. Lichtmikroskop

Um einen größeren Bereich auf der Probenoberfläche zu betrachten, auf dem wiederkehrende Strukturen mehr als $100 \mu\text{m}$ Abstand voneinander haben, wurden die Proben zusätzlich mit einem Lichtmikroskop untersucht und der sichtbare mikroskopierte Ausschnitt fotografiert. Der Vorteil des Lichtmikroskopes besteht dabei darin, dass Probenbereiche mit einer Größe

von 500 μm abgebildet werden können. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Höheninformation beim Lichtmikroskop nicht so einfach zu erhalten ist.



Abbildung 5: Lichtmikroskop mit Objektiven unterschiedlicher Vergrößerung

3. Ergebnisse und Diskussion

Viele Forschungsergebnisse zeigen, dass die Basis des Selbstreinigungseffektes von Pflanzen bei der rauen Oberflächenstruktur der Epidermiszellen (Cuticula) sowie ihrer chemischen Zusammensetzungen liegt [1-5,8,11,14,15,17,18,20,21,39-41]. Die Cuticula besteht unter anderem aus einer hydrophoben Substanz, dem Cutin, die ihr die wasserabweisende Wirkung verleiht [5,20,39]. Zudem haben oberhalb befindende Wachskristalloide Auswirkungen auf das Verhalten bei der Benetzbarkeit mit Wasser [1-5,8,11,17,20,21,39-41]. Die Erkenntnisse über diese grundlegenden Struktureinheiten wurden auf industrielle Materialien übertragen [3,5-8,26,27]. In diesem Kapitel werden Proben aus Natur und Technik mit den in Abschnitt 2.6. vorgestellten Rasterkraftmikroskopen auf charakteristische Mikro- und Nanostrukturen ihrer Oberfläche untersucht, die einen Selbstreinigungseffekt auslösen. Als biologische Proben werden Pflanzenblätter und Insektenflügel, als technische Materialien Fassadenfarben und Fliesen rasterkraftmikroskopisch untersucht.

3.1. Biologische Proben

3.1.1. Pflanzenblätter

Der Lotus-Effect® wurde erstmals bei der Lotusblume entdeckt. Darüber hinaus ist dieser Selbstreinigungsmechanismus bei einer Vielzahl von Pflanzenoberflächen erforscht worden. Jedoch unterscheiden sich die Strukturen grundlegend [11,39].

Das Blattinnere wird durch eine dünne Zellschicht, die mit einer Zellwand umgeben ist, geschützt. Diese Wand ist von der Cuticula umgeben. In dieser Cuticula befinden sich Wachse, das Cutin und Lipide. Zudem befinden sich bei einigen Pflanzenblättern auf der Cuticula epicuticulare Wachskristalloide, die aufgrund ihrer chemischen Struktur die Hydrophobie der Oberfläche verstärken [2,11,18,39,40]. Die Strukturmerkmale werden in drei einander überlagernde Kategorien unterteilt, die primären, sekundären und tertiären Strukturen. Die primäre Struktur umfasst die Form der Zellen, die sekundäre die auf der Zellwand aufgesetzten hauptsächlich cuticularen Mikrostrukturen, oberflächliche Wandeneinschlüsse und Wandverdickungen und die tertiäre Struktur aufgelagerte epicuticulare Sekrete, die hauptsächlich Wachse beinhalten [42].

Die hydrophobe Oberflächenstruktur soll neben dem Schutz vor Kontamination auch einen geregelten Stoff-, Gas- und Flüssigkeitsaustausch mit der Umgebung durch die Stomata (Atemöffnungen) gewährleisten, indem ein ungehinderter Wassereintritt durch diesen

Abperleffekt verhindert wird [1,2,4,11,14,21]. Die Adhäsionskräfte sind zwischen dem Schmutzpartikel und dem Wassertropfen im Vergleich zur Oberfläche größer, wodurch die Partikel an dem Tropfen haften und abgerollt werden [1,12,15,19-21].

Efeu

Bei den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der Blattunterseite des Efeus fallen keine großen, sich wiederholenden Mikrostrukturen auf, die ein punktuellies Aufliegen eines Wassertropfens ermöglichen würden. Erkennbar sind nur längliche Zellstrukturen von wenigen Mikrometern Höhe, die sich jedoch nicht wiederholen. Interessant ist die Betrachtung der Höhenverteilung, bei der die große Spannweite von 15 μm auffällt.

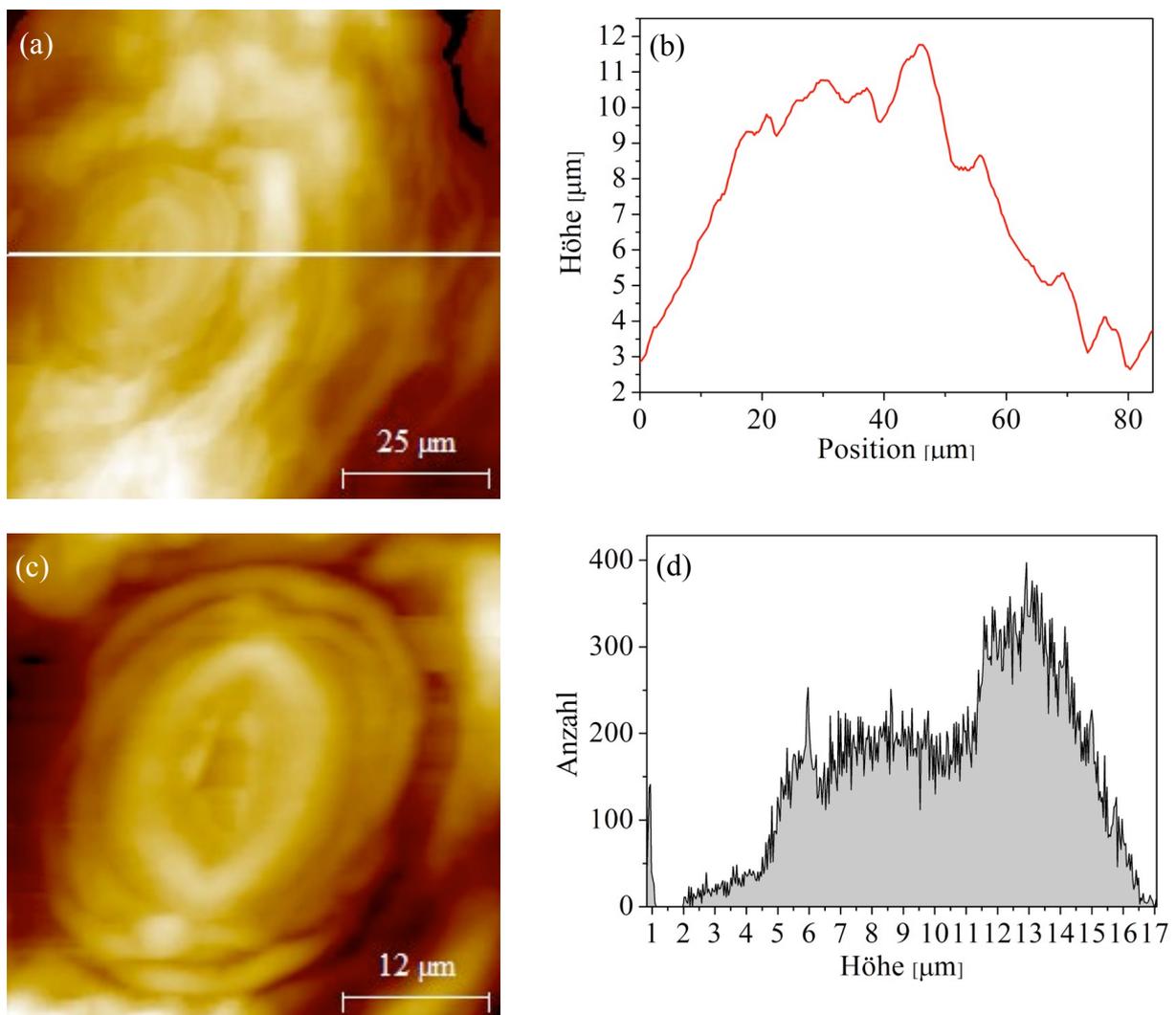


Abbildung 6: (a) AFM-Bild der Blattunterseite von Efeu, $84 \mu\text{m} \times 84 \mu\text{m}$, (b) Linienprofil zur in a eingezeichneten Linie, (c) AFM-Bild eines Stomas auf der Blattunterseite von Efeu, $41 \mu\text{m} \times 41 \mu\text{m}$, (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe

Auf der Blattunterseite kommen Höhen zwischen 6 μm und 15 μm vermehrt vor, wobei ein Maximum bei 13 μm liegt. Das Linienprofil zeigt eine 9 μm hohe, wenig symmetrische Erhöhung zwischen 20 μm und 50 μm . Anhand des Bildes lässt sich eine starke Verkippung der Probe, durch die in dem Histogramm das Intervall der Höhenverteilung den großen Bereich von 15 μm einschließt und diese Erhöhung bei dem Linienprofil entsteht, erkennen. Da das Rasterkraftmikroskop nur Untersuchungen eines quadratischen Bereiches von 84 μm ermöglicht und Strukturen, die für einen möglichen selbstreinigenden Effekt verantwortlich sind, großflächigere Mikrostrukturen sein können, die sich zusätzlich in weiten Abständen voneinander wiederholen, erfolgt ein Experiment, bei dem die Seiten eines Efeublattes mit dem Lichtmikroskop untersucht werden. Die Oberseite der Blattes zeigt eine geringe Rauigkeit (Abb. 7a). Zudem sind wiederkehrende Strukturen nicht zu erkennen. Deutlich sieht man jedoch ungleichmäßig verteilte feine Strukturen. Diese feinen Strukturierungen liegen in unterschiedlichen Höhen, das unter anderem anhand des Linienprofils zwischen den Positionen 20 μm und 45 μm bestätigt werden kann. Diese ungleichmäßige Mikrostruktur der Blattoberseite auf verschiedenen Höhen führt dazu, dass keine Aufliegepunkte für den Tropfen existieren und eine großflächige Benetzung auftritt. Auf der Blattunterseite ist jedoch eine relativ gleichmäßige Anordnung wiederkehrender Stomata mit einem Abstand von 60 μm zu erkennen (Abb. 7c). Die lichtmikroskopische Nahaufnahme des geöffneten Stomas (Abb. 7d) entspricht den AFM-Bildern (Abb. 6a,c).

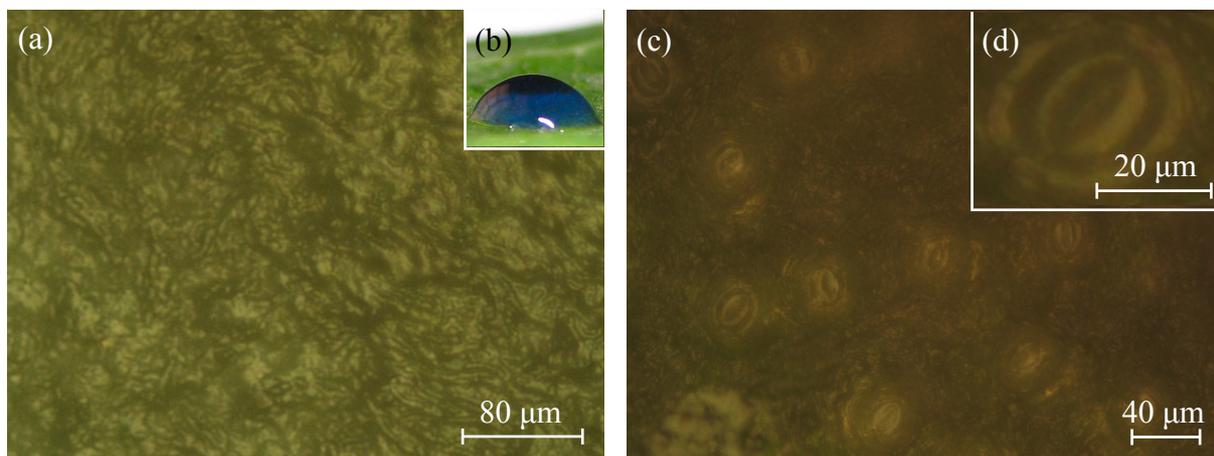


Abbildung 7: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Blattoberseite von Efeu bei 190-facher Vergrößerung, (b) gefärbter Wassertropfen auf der Efeuoberfläche, (c) Lichtmikroskopisches Bild der Unterseite des Efeublattes bei 230-facher Vergrößerung, (d) Großaufnahme eines Stomas bei 740-facher Vergrößerung

Da die Blattoberfläche der Efeuoberseite keine ausgeprägte Mikrostruktur hat, benetzt ein Wassertropfen das Blatt großflächig (Abb. 7b). Aufgrund dieser Ergebnisse ist ein selbstreinigender Effekt beim Efeu ausgeschlossen. Zudem ist eine selbstreinigende

Oberfläche nicht erforderlich, da sich die Stomata beim Efeu nur auf der Blattunterseite befinden und ein geregelter Wasseraustausch durch die von oben geschützten Spaltöffnungen immer gewährleistet ist. Dazu fällt auf, dass die Stomata ein wenig erhöht aus der Cuticulafläche liegen. Das erschwert einen Wassereintritt zusätzlich.

Rotkohl

Der Rotkohl gehört zu der Art der Brassica oleracea und hat als Art der Kohlgewächse eine selbstreinigende Oberfläche [43].

Aus den AFM-Aufnahmen der Oberseite des Rotkohlblattes lässt sich eine raue Mikrostruktur der Oberfläche erkennen. Die hexagonalen Zellen sind konvex geformt und bilden tieferliegende Verbindungen zwischen den einzelnen Zellen aus [39].

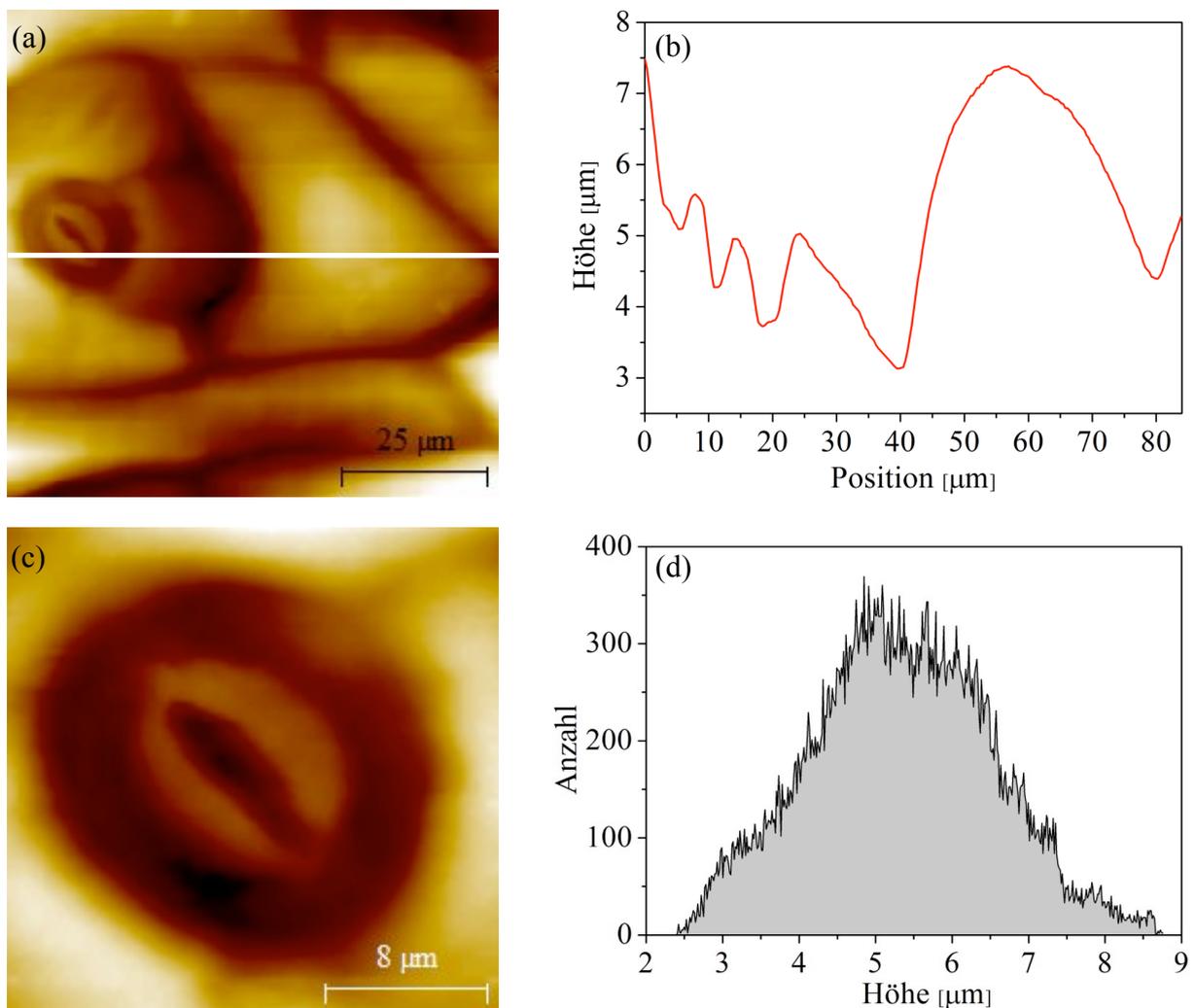


Abbildung 8: (a) AFM-Bild der Oberseite eines Rotkohlblattes, $84 \mu\text{m} \times 84 \mu\text{m}$, (b) Linienprofil zur in a eingezeichneten Linie, (c) AFM-Bild eines Stomas auf der Blattoberseite von Rotkohl, $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe

Dies bestätigt das Linieprofil (Abb. 8b), das zwischen der Position 40 μm bis 80 μm eine 4,25 μm hohe und 40 μm breite, gewölbte Zelle zeigt. Die Rauigkeit ist relativ groß, die Höhenverteilung umfasst 9,5 μm . Am häufigsten liegen die Höhen der Blattoberseite zwischen 4,5 μm und 6,5 μm . Das Histogramm belegt anhand des relativ schmalen maximalen Bereiches, dass keine häufig variierende Nanostruktur, sondern die Wölbung der Zellen für die Tropfenbildung verantwortlich ist. Selbstreinigende, wasserabweisende Oberfläche sind besonders in der Natur wichtig, damit der Gas- und besonders der Feuchtigkeitsaustausch durch die Stomata (Abb. 8a,c) kontrolliert ablaufen kann. Die Stomata liegen bei dem Rotkohl im Gegensatz zu Atemöffnungen in der Efeu-epidermis tiefer in der Cuticula. Deswegen würden besonders beim Rotkohl, der auf der Blattoberseite sowie der Blattunterseite diese Atemöffnungen hat, Regenwasser, Mikroorganismen und Umweltgifte bei offenen Poren sofort einfließen.

Neben den hexagonalen, konvexen Zellen fällt eine sehr unregelmäßige Verteilung der Stomata auf, die zwischen 180 μm und 60 μm Abstand variiert (Abb. 9c). Jedoch gibt es im Vergleich zu den Efeublättern keine starke Unterscheidung zwischen der Blattunterseite und -oberseite. Lediglich die Anzahl der Stomata ist auf der Oberseite, die bei dem Kohl nach außen zeigt, geringer.

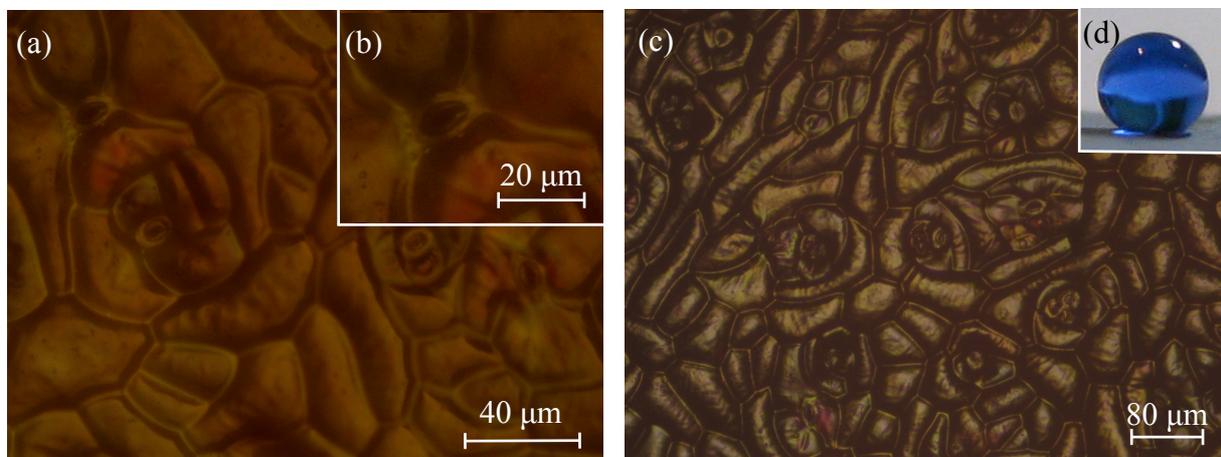


Abbildung 9: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Rotkohlblattes bei (a) 380-facher, (b) 560-facher und (c) 120-facher Vergrößerung mit Abbildung der Stomata, (d) Benetzung mit gefärbtem Wasser auf der Oberseite des Rotkohlblattes

Die konvexe Mikrostruktur der Epidermiszellen bei dem Rotkohlblatt stellt höchstwahrscheinlich die primären Struktureinheiten für den Selbstreinigungseffekt dar. Wassertropfen und andere Partikel können dabei auf den Erhöhungen, die aus den konvexen Zellstrukturen resultieren, aufliegen und dadurch den Kontakt mit der Blattfläche reduzieren. Dadurch kann es zu keinem ungewollten Wassereintritt durch geöffnete Stomata beim Regen

kommen. Zudem könnten durch die Überlagerung der einzelnen Blätter beim Wachstum des Kohls, entstandene Kontaminationen mit Pilzsporen oder Bakterien nicht mehr gereinigt werden, sobald sie von anderen Blättern umgeben wären. Neben der Mikrostruktur verstärkt die weiß schimmernde Wachsschicht auf den äußeren Blättern des Rotkohls den selbstreinigenden Effekt dieser Pflanzenart. Die Ausbildung eines sphärenähnlichen Tropfens mit geringer Kontaktfläche wird dadurch ermöglicht (Abb. 9d).

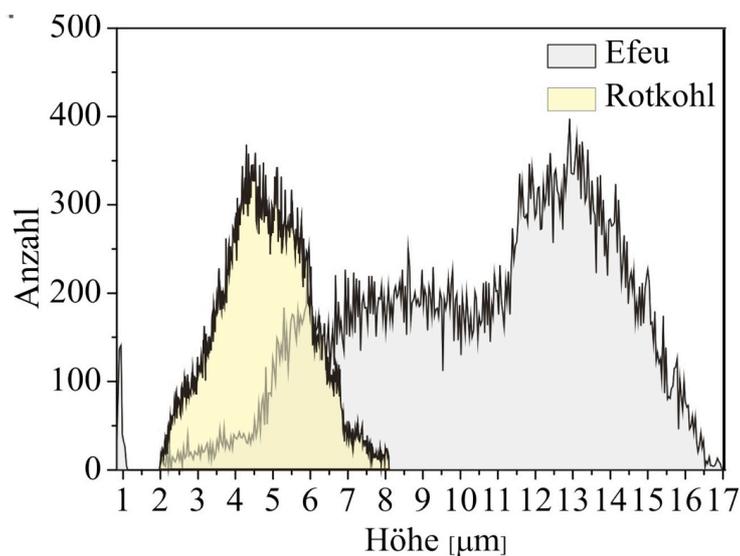


Abbildung 10: Vergleich der Histogramme von Efeu und Rotkohl

Die Gegenüberstellung der Oberflächeneigenschaften der Efeu- und Rotkohlblätter anhand des Histogramms ist schwer zu beurteilen. Das Histogramm der Efeuoberfläche weist eine viel größere Rauigkeit auf. Das Intervall, indem sich primär die Höhenverteilung des Rotkohlblattes aufhält, liegt zwischen 2,4 μm und 8,75 μm und stellt eine eingipflige, symmetrische Verteilung dar. Verglichen mit der Höhenverteilung der Unterseite des Efeublattes ergibt sich eine rechtssteile Verteilung mit einer Spannweite von 15 μm . Damit hätte die Blattoberfläche des Efeublattes eine höhere Rauigkeit. Dieses zeigt jedoch keine selbstreinigende Wirkung. Auf der Oberfläche des Rotkohlblattes wird der Lotus-Effect® sehr deutlich sichtbar. Zudem ist die Rauigkeit relativ groß. Jedoch existieren bei diesen Blättern sich wiederholende, hexagonale, konvexe Strukturen der Cuticula, die mit epicuticularen, dendritenförmigen Wachskristallen zu der Ausbildung von sphärenähnlichen Tropfen führen [40,41,46,50]. Diese beschriebenen Strukturen werden durch die dreidimensionale Darstellung der AFM-Abbildung der Rotkohloberseite und der Efeuunterseite sehr anschaulich. Für eine evolutionäre Entwicklung des Selbstreinigungseffektes bei dem Rotkohl ist möglicherweise die tiefe Einbettung der Stomata in die konvexe Zellstruktur auslösend

gewesen. Da bei der Efeuunterseite das Stoma aus der Oberfläche herausragt, ist es vor dem Wassereintritt teilweise geschützt.

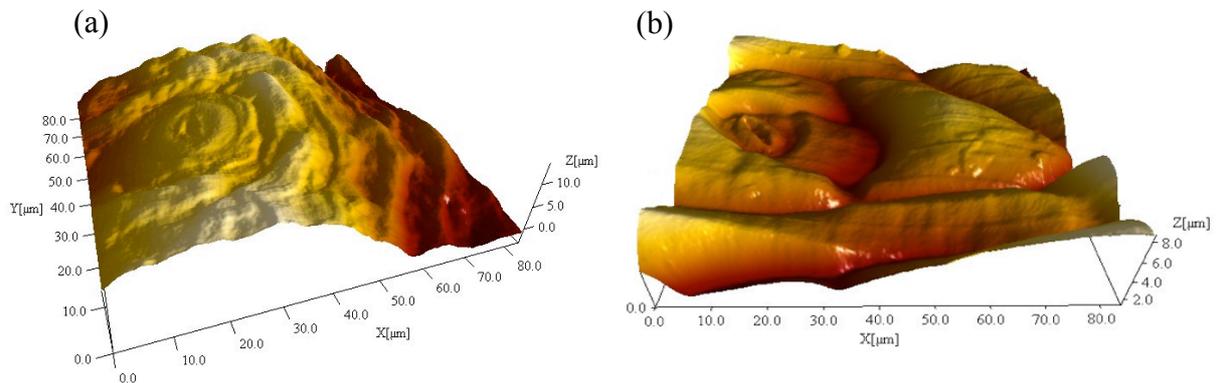


Abbildung 11: dreidimensionale Darstellung der AFM-Abbildungen (a) der Blattunterseite des Efeus mit einem Stoma aus Abb. 6a, (b) der Rotkohloberseite mit Stoma aus Abb. 8a

3.1.2. Insektenflügel

Da die selbstreinigende Oberfläche auch für andere biologische Lebewesen von großem Nutzen ist, wurde die Forschung auch auf Insektenflügel erweitert [13,14]. Die Flügel einiger Insekten sind verhältnismäßig groß und bieten somit eine große Oberfläche für Wasserablagerungen, Verschmutzungen und Einflüsse anderer Organismen [4,13,14]. Da einige Insekten im Vergleich zu ihrem Körper große Flügeloberflächen haben, sind sie nicht in der Lage, diese eigenständig zu reinigen [4,14]. Darüber hinaus bietet der Lotus-Effect® einen evolutionär bedingten Vorteil vor vielen umweltbedingten Kontaminationen, die bei diesen Insekten eine große Angriffsfläche haben [14]. In dem folgenden Abschnitt wird rasterkraft-mikroskopisch untersucht, ob die Insektencuticula der Kleidermotte und der Wespe eine wiederkehrende, spezifische Mikro- und Nanostruktur aufweist, die für die Benetzbarkeit mit Flüssigkeiten und den Kontakt mit Partikeln entscheidend ist [13, 14].

Flügel der Kleidermotte (*Tineola bisselliella*) [44]

Besonders große Flügel weisen die Arten auf, die zu der Ordnung der Schmetterlinge (Lepidoptera) gehören [14]. Dazu gehört auch die Kleidermotte, deren Flügel in diesem Abschnitt auf charakteristische Feinstrukturen untersucht werden.

Wie in der Abb. 12 deutlich zu erkennen und in rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in dem Artikel von Wagner, Neinhuis und Barthlott zu sehen, besteht die Flügeloberfläche dieser Insekten aus einer schuppenartigen Struktur von Epidermiszellen [14,45]. Die feine wellenartige Linienstruktur mit einem Linienabstand von $1,6 \mu\text{m}$ sowie die unterschiedliche Schuppenstruktur von runden und zackig endenden Kämmen, sind in Abb. 12 zu erkennen.

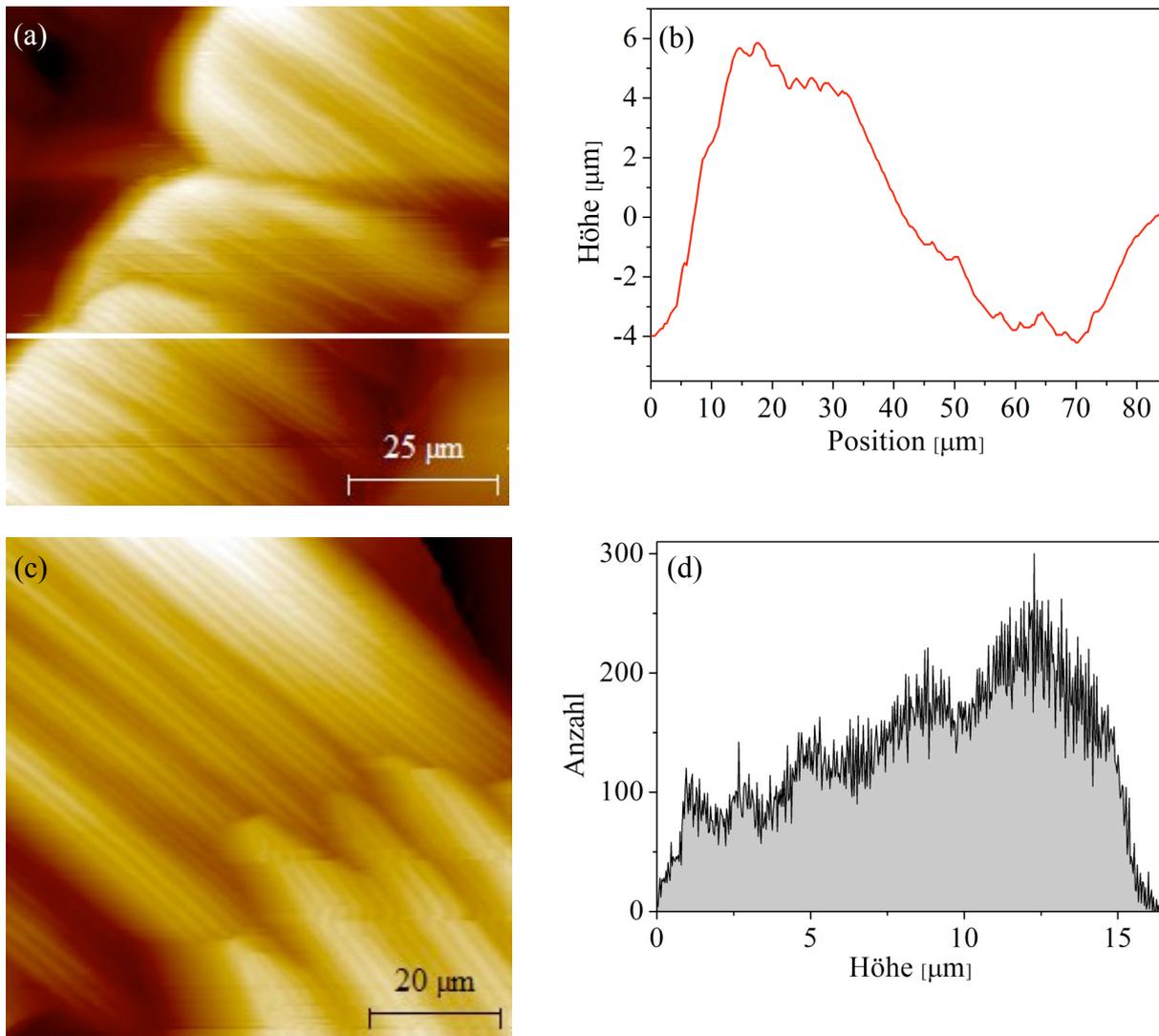


Abbildung 12: (a) AFM-Bild der Schuppen auf der Flügeloberfläche einer Kleidermotte, $84 \mu\text{m} \times 84 \mu\text{m}$, (b) Linienprofil zur in a eingezeichneten Linie, (c) AFM-Bild der zackenförmigen Enden einer Flügelschuppe, $78 \mu\text{m} \times 78 \mu\text{m}$, (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe

Das Histogramm zeigt eine deutliche Oberflächenrauigkeit bei der sich die Höhenverteilung von $0 \mu\text{m}$ bis $17 \mu\text{m}$ ausdehnt (Abb. 12d). Dabei hat jede Höhe eine hohe Auftretshäufigkeit. Am häufigsten tritt eine Höhe von $12 \mu\text{m}$ bei dieser Oberfläche auf.

Die dreidimensionale Darstellung der Schuppenoberfläche auf den Flügeln der Motte zeigt besonders gut, dass die übereinanderliegenden Schuppenlagen ungefähr $13 \mu\text{m}$ Abstand von einander haben.

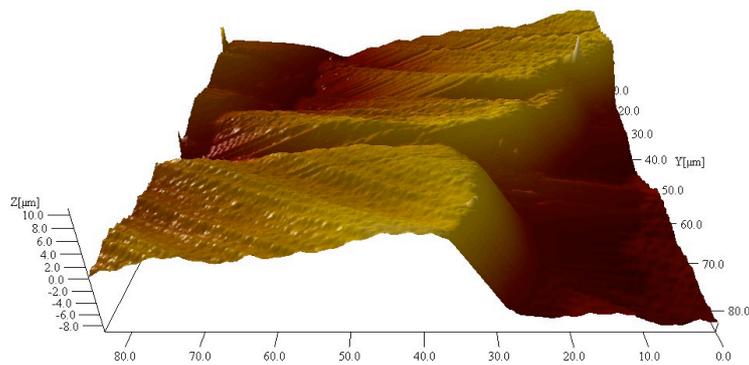


Abbildung 13: Dreidimensionale Darstellung der AFM-Abbildung der Schuppen auf der Flügeloberfläche der Kleidermotte aus Abb. 13a. Der Abstand der übereinander liegenden Schuppen liegt bei $13\ \mu\text{m}$.

Um die in den rasterkraftmikroskopischen Messungen beobachteten Strukturen auf einen größeren Oberflächenausschnitt der Flügel zu erkennen und diese linienförmigen, schuppenartigen Strukturen zu verifizieren, wird der Flügel unter dem Lichtmikroskop untersucht. Die Ergebnisse sind eindeutig. Auch in den lichtmikroskopischen Bildern wird die beschriebene wellenförmige Mikrostruktur der aufgestellten Schuppen der Mottenflügel besonders sichtbar (Abb. 14a,c). Der Wassertropfen formt sich beim Auftreffen auf die Oberfläche sphärisch (Abb. 14b) und zeigt damit sehr anschaulich die selbstreinigende Eigenschaft der Flügel.

Zusammenfassend wird für die selbstreinigende Wirkung der Insektencuticula die wellenförmige Nanostruktur der einzelnen Schuppen sowie die Schuppenstruktur auf der Mikroebene verantwortlich sein.

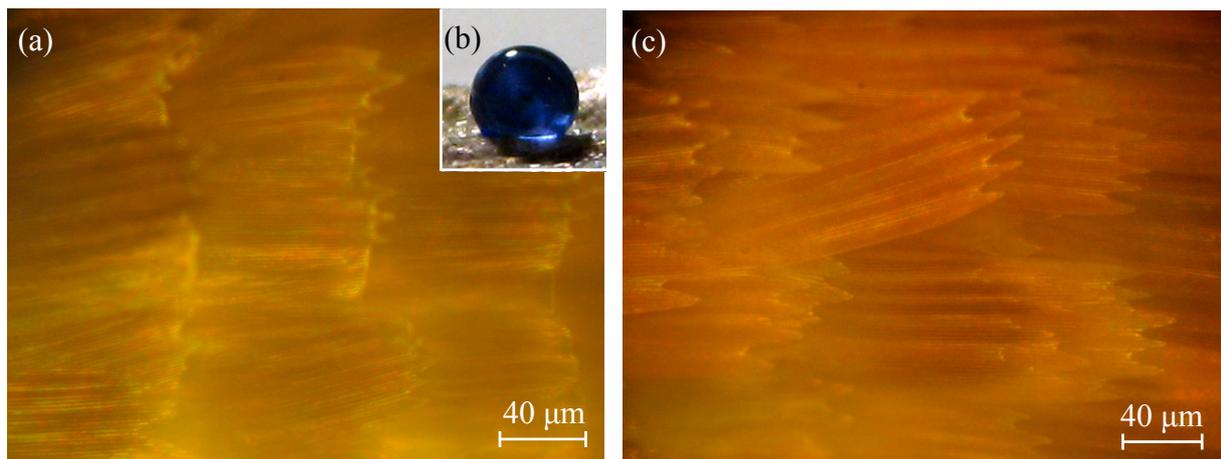


Abbildung 14: Aufnahme mit dem Lichtmikroskop von (a) der Schuppenlage bei 280-facher Vergrößerung, (b) Benetzung des Flügels mit Wasser, (c) Lichtmikroskopische Aufnahme der Flügelschuppen mit deutlich erkennbarer Zacken- und Linienform bei 260-facher Vergrößerung

Flügel der Deutschen Wespe (*Paravespula germanica*) [14]

Vergleichsweise glatt ist hingegen die Struktur der Flügel der Deutschen Wespe, die zur Gattung der Hautflügler (Hymenoptera) gehört [14]. Die AFM-Aufnahmen Abb. 15a,c zeigen eine ziemlich glatte, einheitliche Oberfläche mit geringen Höhenunterschieden auf der Mikroskala. Das Histogramm in Abb. 15d stellt eine Höhenverteilung dar, die sich in dem Intervall zwischen 0 μm und 14 μm befindet. Die relativ glatte Flügelhautoberfläche in Abb. 15a lässt zwei unterschiedlich hohe Bereiche auf der Epidermis erkennen. Der höher liegende, sich rechts und links im Ausschnitt befindende, Bereich hat eine Höhe von 3-4 μm . In der Höhenverteilung bildet diese Fläche ein schmales Maximum bei diesen Höhenwerten aus. Das zweite Maximum bei 6 μm resultiert aus der mittleren, tiefer liegenden Epidermisoberfläche.

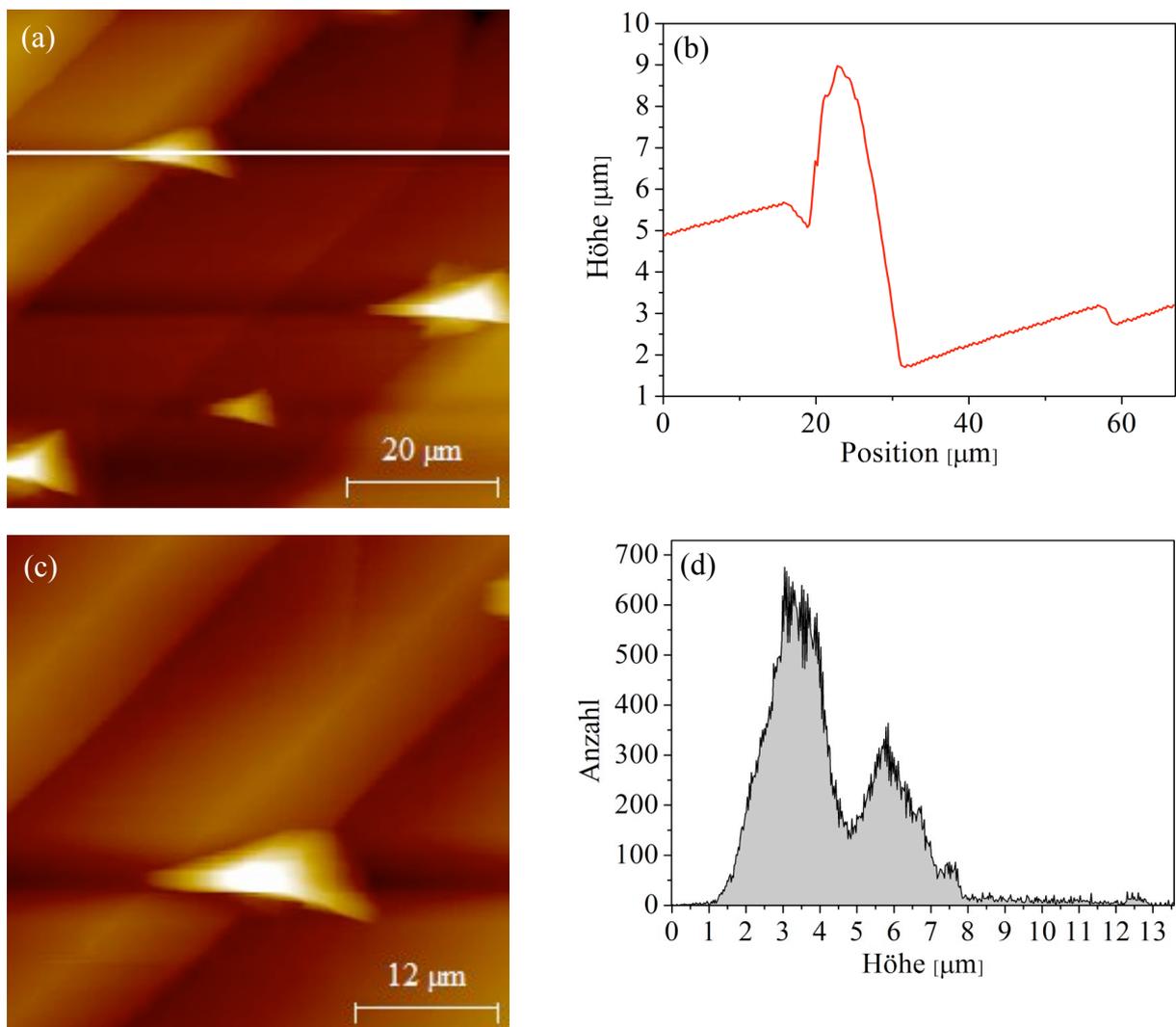


Abbildung 15: (a) AFM-Bild der Flügeloberfläche einer Deutschen Wespe , 67 $\mu\text{m} \times 67 \mu\text{m}$, (b) Linienprofil zur in a eingezeichneten Linie, (c) AFM-Bild der Flügeloberfläche mit Abbildung der dreieckigen Spitzenstruktur, 42 $\mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$, (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe

Die dreieckigen Strukturen führen zu der Ausdehnung des Histogramms bis zu einer Höhe von 14 μm . Somit kommt der Bereich ab 7,5 μm mit seiner geringen Häufigkeit durch die Abbildung der 4 kleinen dreieckigen Erhöhungen zustande. Dieses wird durch das Linienprofil bestätigt, in dem zwei unterschiedlich hohe Bereiche auf der Oberfläche dargestellt sind, die durch eine schmale Erhöhung an der Position der dreieckigen Fläche voneinander getrennt sind. Aus der Ausbildung von zwei schmalen Maxima ergibt sich für die Flügeloberseite der Wespe eine geringe Rauigkeit. Die folgende Abb. 16 gibt die Grundlage eines Deutungsansatzes für diese wiederkehrenden dreieckigen Struktureinheiten.

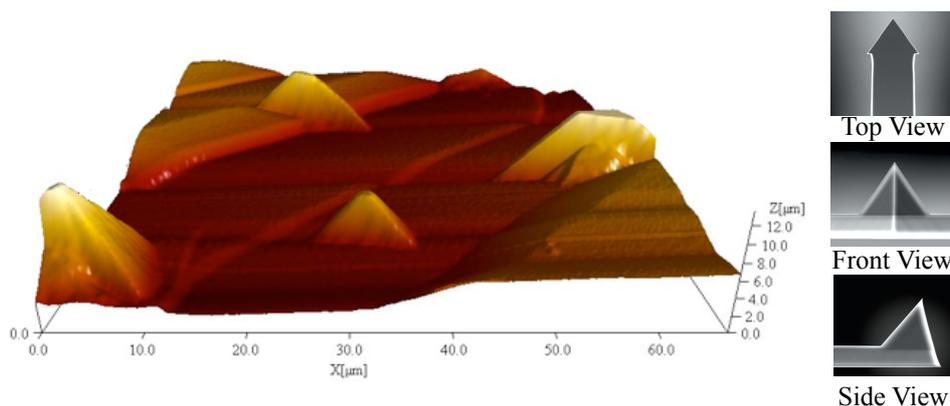


Abbildung 16: dreidimensionale Darstellung der AFM-Abbildung 15a des Wespenflügels mit Abbildung der Spitzenform der abtastenden Spitze (Abbildungsartefakt) aus einer Informationsbroschüre der NanoWorld AG zum Produkt Arrow™ Silicon-SPM-Sensors [46]

Bei der rasterkraftmikroskopischen Messung wurden dreieckige, pyramidale Strukturen von 14 μm Höhe in einem Abstand von 35 μm abgebildet. Bei dem Rasterkraftmikroskop werden die Proben mit den Arrow™ Silicon - SPM - Sensoren abgerastert. Diese eingesetzten Spitzen weisen eine pyramidale Struktur auf, wobei die Höhe zwischen 10 - 15 μm variieren kann. Somit wird in diesem Fall die Spitze abgebildet. Der Grund dieses Abbildungsartefaktes ist erst durch die lichtmikroskopischen Bilder zu ermitteln. Die Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop zeigen eine Vielzahl von feinen, eng aneinanderliegenden Haaren verschiedener Länge (Abb. 17a,c). Die anhand der Abb. 17c ermittelten Abstände liegen bei 35 μm . Im Vergleich zu den Erkenntnissen aus den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen handelt es sich bei den dreieckigen, pyramidalen Strukturen um die durch die Haare bedingte Abbildung der Hebelarmspitze. Die auf den Wespenflügeln erkennbaren Haare werden als falsche Haare bezeichnet [14]. Sie entstehen bei der Bildung der Cuticula. Auffällig beim Vergleich der Abb. 17a,c ist, dass die Dichte und Länge der Haare je nach Abschnitt auf der Oberfläche variiert. Je mehr sich die Oberfläche den Außenrändern annähert, um so näher liegen die Haare zusammen. Beim Anschauen des Tropfens auf der Flügeloberfläche wird ein

selbstreinigender Effekt, der möglicherweise durch die Haarstruktur ausgebildet wird, unwahrscheinlich, da sich kein sphärisch geformter Tropfen bildet (Abb. 17d). Entscheidend für den Lotus-Effect® auf Insektenflügeln ist der Abstand und die Größe dieser Haare [14].

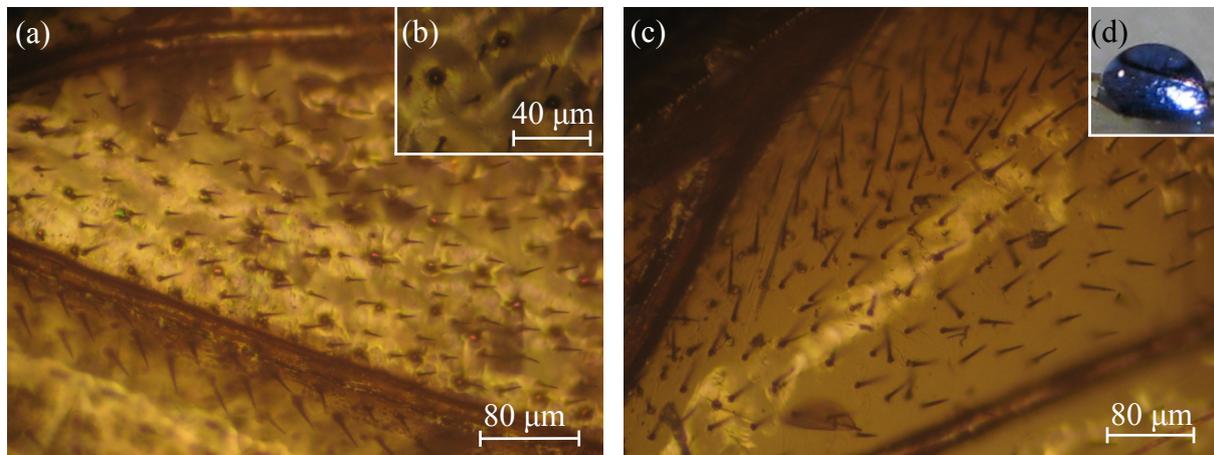


Abbildung 17: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Flügeloberfläche einer Wespe bei 170-facher, (b) 250-facher Vergrößerung mit kreisförmigen Formen, den Zellkernen, (c) Lichtmikroskopisch sichtbare feine Haare auf dem Wespenflügel bei 150-facher Vergrößerung, (d) Aufnahme eines gefärbten Wassertropfens auf einem Wespenflügel

Die in Abb. 17a sichtbaren dunklen Kreise lassen sich mithilfe der höher vergrößerten Abb. 17b erklären. Es handelt sich um hexagonale Zellstrukturen, die einen Zellkern beinhalten. Die lichtmikroskopische Abb. 17b zeigt in Übereinstimmung mit den AFM-Messungen eine glatte Oberfläche des Wespenflügels zwischen den Haaren.

Der Vergleich der Histogramme von Motten- und Wespenflügeln lässt darauf schließen, dass eine stark ausgeprägte Rauigkeit den selbstreinigenden Oberflächen diese Eigenschaft vermittelt. Zudem ist die wiederholende äußerlich geriffelte Mikrostrukturierung der Schuppen bei Schmetterlingen und Motten für den Lotus-Effect® verantwortlich [14].

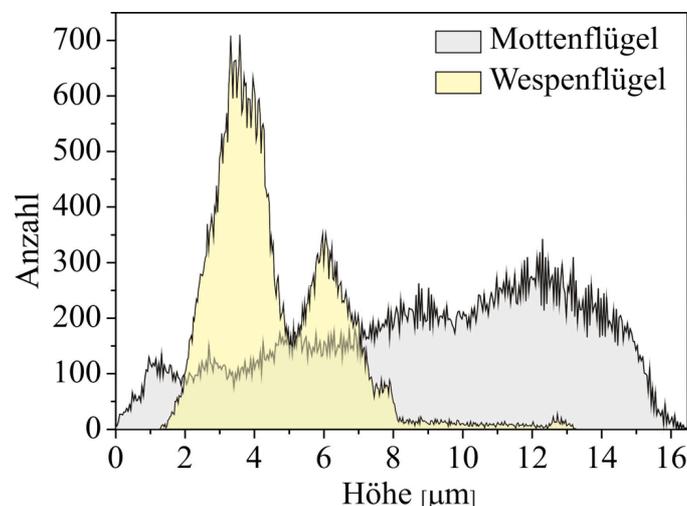


Abbildung 18: Vergleich der Histogramme von dem Wespenflügel und dem Mottenflügel

3.2. Technische Proben

Durch die Erkenntnisse aus biologischen Systemen, dass selbstreinigende Oberflächen spezielle, sich wiederholende Strukturen mit hydrophoben chemischen Eigenschaften aufweisen, wurden technische Materialien mit ultrahydrophoben Oberflächeneigenschaften und einer speziellen Mikro- und Nanostrukturierung der Oberfläche entwickelt [6-8,27].

3.2.1. Farben

Fassadenfarbe Lotusan von der Firma Sto AG

Die Firma Sto AG, die die Fassadenfarbe „Lotusan“ entwickelt hat, wirbt mit dem Leitwort „Fassadenfarbe mit Lotus-Effect®“ [22-25].

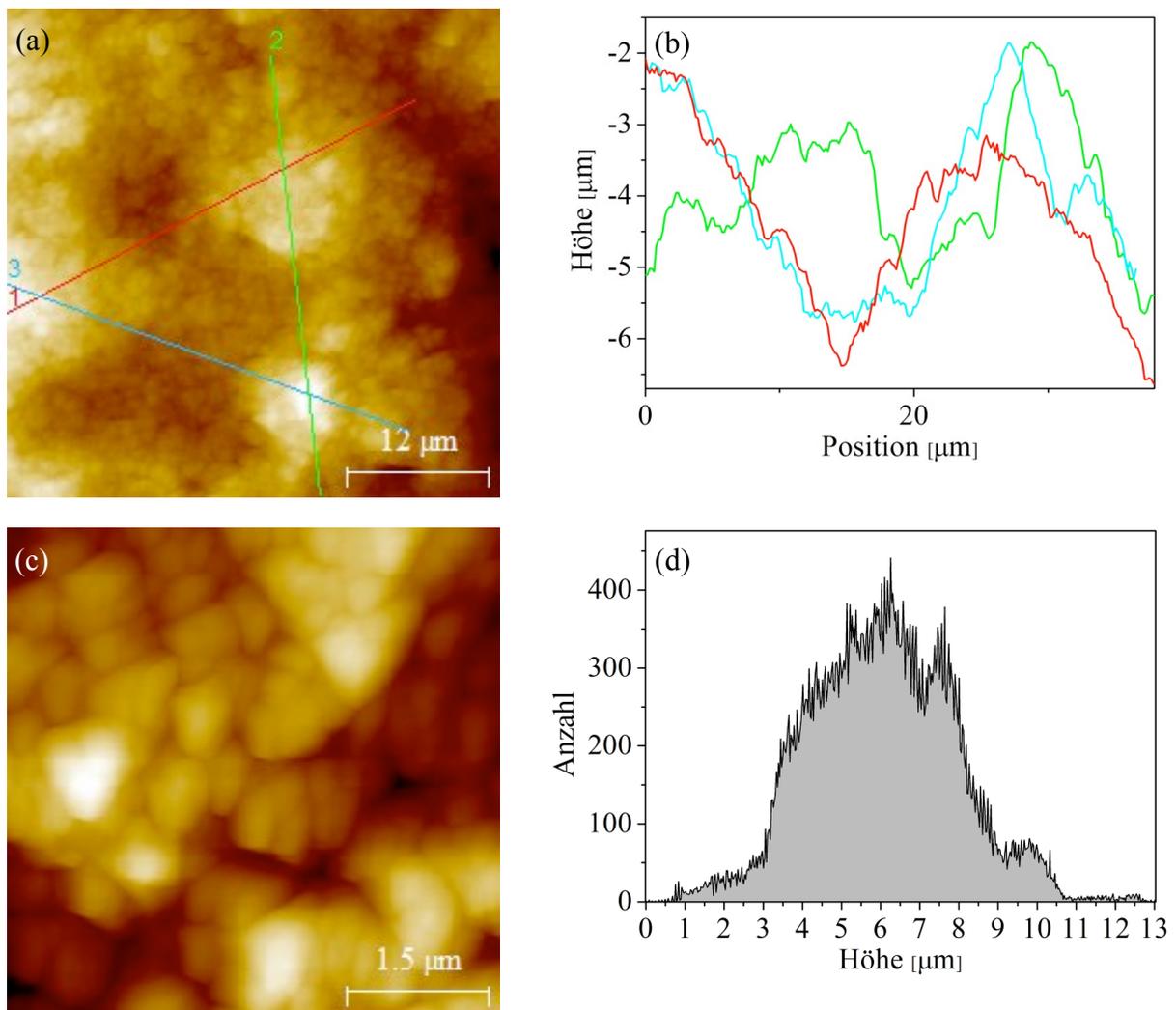


Abbildung 19: (a) AFM-Bild der Fassadenfarbe „Lotusan“ der Firma Sto AG, $42 \mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$, (b) Linienprofile zu den drei eingezeichneten Linien in a, (c) AFM-Bild der Farbpartikel der Farbe mit Lotus-Effect®, $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe

Bei dieser Farbe wurden beide Eigenschaften, die die Grundlage des Selbstreinigungseffektes bilden, umgesetzt. „Lotusan“ kombiniert die chemischen Eigenschaften der enthaltenen Materialien mit einer sich wiederholenden, speziellen Mikrostruktur, die der eines Lotusblattes ähnelt [23-25]. Da es eine Siliconharzfarbe ist, hat sie eine hydrophobe Oberfläche [22-25,47]. Neben Titandioxid, Siliciumdioxid und Wasser, sind auch Polymerdispersion, Polysiloxanemulsion sowie Additive enthalten [47]. Aus Abb. 19c werden Primärpartikelgrößen von etwa 700 nm ersichtlich, bei denen es sich unter anderem um Titandioxidpartikel handeln kann.

Um die Rauigkeit, die sich aus der speziellen Feinstruktur der Farboberfläche ergibt, zu ermitteln, werden rasterkraftmikroskopische Bilder aufgenommen. In Abb. 19a sind wiederkehrende ähnlich hohe ungefähr 20-25 μm voneinander entfernte Partikelanhäufungen zu sehen. Diese Anhäufungen besitzen eine Höhe von ungefähr 4 μm . (Abb. 19b). Die hohe Rauigkeit kann aus dem Histogramm in Abb. 19d abgelesen werden. Die Oberflächenstruktur bildet sich erst durch die Trocknung der in „Lotusan“ enthaltenen Mischung aus Sanden und Kieselgur aus [8]. Die Höhenverteilung hat eine Spannweite von 13 μm . Ein breites Maximum (Höhen mit einer Anzahl > 200) existiert bei den größeren Höhenwerten zwischen 3,5 μm und 8,25 μm . Da dieses Maximum eine Vielzahl von Höhen auf der Oberfläche enthält, kommt es zu einer starken Oberflächenrauigkeit. Die Wirkung, dass sich mithilfe von Regenwasser die mit Lotusan bestrichene Fassade selbst reinigt, wird jedoch durch die im Histogramm dargestellten Höhen von 9 μm bis 13 μm ermöglicht. Diese Höhenwerte kommen durch die Partikelanhäufungspunkte zustande und können die Fläche damit vor Verschmutzungen schützen. Dass diese nanotechnische Beschichtung eine Benetzung verhindert, lässt das in Abb. 20 eingefügte Bild eines Wassertropfens auf der Lotusanoberfläche erkennen.

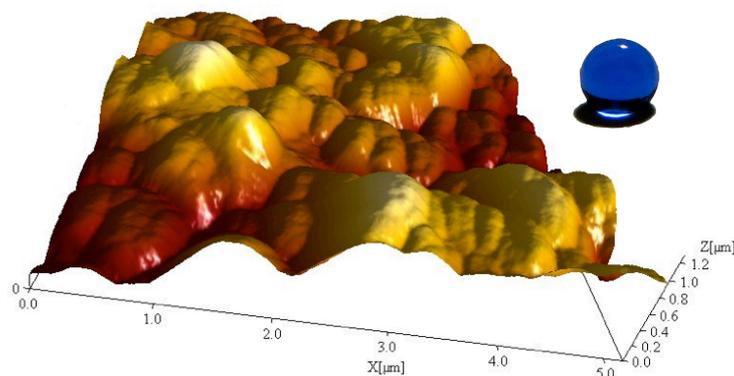


Abbildung 20: dreidimensionale Darstellung der AFM-Abbildung der Farboberfläche zu Abb. 20c mit eingefügtem Bild des Wassertropfens auf der Farboberfläche von „Lotusan“

Ob jedoch diese Feinstruktur und die Oberflächenhydrophobie ausreichen um das Anhaften starker umweltbedingter Verschmutzungen sowie die Bildung von Algen, Pilzen und anderen Mikroorganismen an der Fassade mit Lotus-Effect® zu verhindern, ist nicht ausreichend zu klären, da das einer längeren Versuchsreihe bedarf [22-25].

Wandfarbe der Firma „Genius Pro“ ohne Lotus Effect®

Eine viel geringere Oberflächenrauigkeit weist hingegen die Farbe der Firma „Genius Pro“ auf. Das Unternehmen wirbt in dieser Farbe nicht mit der technischen Verwirklichung des Lotus-Effects®. Schon in der ersten AFM-Aufnahme in Abb. 21a wird deutlich, dass die Oberfläche dieser Farbe keine besondere Mikrostruktur aufweist.

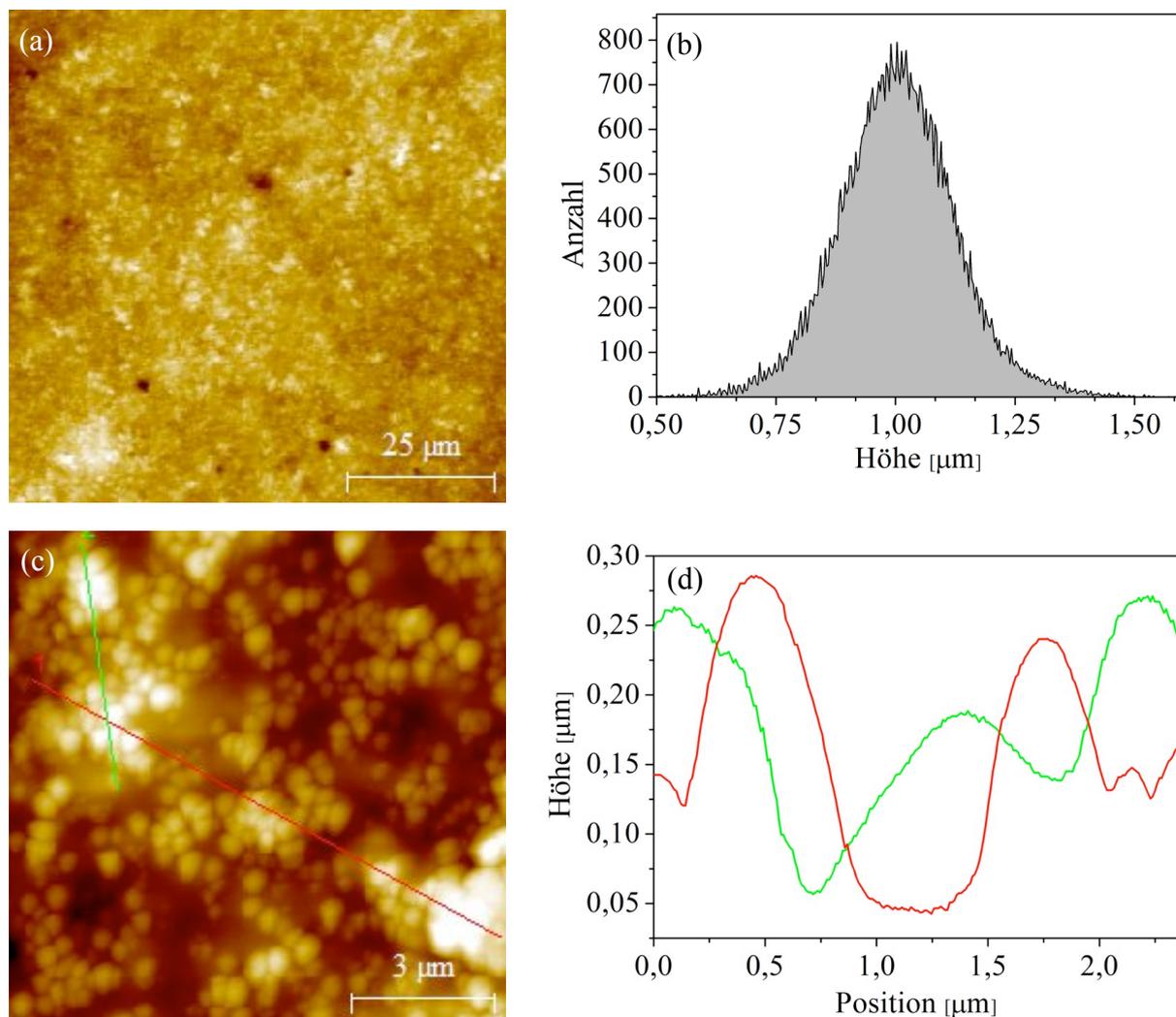


Abbildung 21: (a) AFM-Bild der Oberfläche der aufgespritzten Wandfarbe der Firma „Genius Pro“, $84\ \mu\text{m} \times 84\ \mu\text{m}$, (b) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe, (c) AFM-Bild der Farbpartikel der gleichen Farbe, $42\ \mu\text{m} \times 42\ \mu\text{m}$, (d) Linienprofile zu den zwei in c eingezeichneten Linien

Diese Erkenntnis wird durch das Histogramm in Abb. 21b bestätigt, das eine normalverteilte Höhenverteilung im Bereich von 1 μm (zwischen 0,5 μm und 1,5 μm) zeigt. Das relativ enge Maximum liegt bei 1 μm , so dass daraus geschlossen werden kann, dass größtenteils zwischen Partikeln Oberflächenhöhendifferenzen von 1 μm auftreten. Zudem werden auf Grundlage der Inhaltsstoffe dieser Farbe auch keine besonders entwickelten Technologien präsentiert, die besonders ausgebildet hydrophobe Eigenschaften hervorheben [48]. Die Linienprofile in Abb. 21d lassen bei den stärksten Partikelanhäufungen mit Primärpartikelgrößen von etwa 500 nm nur geringe Höhendifferenzen von bis zu 250 nm erkennen, die sich in unregelmäßigen Abständen von 3 μm bis 9 μm wiederfinden.

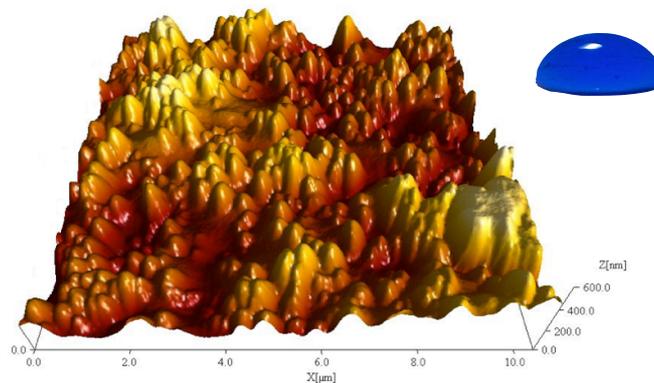


Abbildung 22: dreidimensionale Darstellung der AFM-Abbildung der Farboberfläche zu Abb. 21c mit eingefügtem Bild zur Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Wassertropfens auf dieser Oberfläche anhand eines Bildes

Zudem zeigt das Benetzungsverhalten eines Wassertropfens, das als eingefügtes Bild in Abb. 22 zu sehen ist, dass die Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und der Farboberfläche groß ist. Bei gleichzeitiger Betrachtung der abgebildeten dreidimensionalen Oberfläche wird sofort deutlich, dass eine reduzierte Benetzung schwer denkbar ist. Es existieren keine wiederkehrenden Partikelanhäufungen bestimmter Höhen, die ein partielles Aufliegen des Wassertropfens ermöglichen könnten. Somit ist ein Selbstreinigungseffekt bei dieser Farbe auszuschließen.

Bei dem Vergleich der beiden Histogramme der Fassadenfarbe „Lotusan“ und der Farbe, die nicht mit dem Lotus-Effect® wirbt, fällt deutlich der Rauigkeitsunterschied auf (Abb. 23). Bei der technischen Umsetzung der Erkenntnisse aus Strukturuntersuchungen der Oberflächen von Lotuspflanzenblätter kommt es durch versuchte Übertragung der Mikrostruktur auf die Farboberfläche von „Lotusan“ zu einer weit reichenden Höhenverteilung.

Die Höhenverteilung der Oberfläche der Wandfarbe liegt in dem kleinen Intervall zwischen 0,5 μm und 1,5 μm . Im Gegensatz dazu liegen die Höhen auf der „Lotusan“-Farboberfläche zwischen 0,5 μm bis 12,5 μm . Ein breites Maximum existiert zwar für Höhen zwischen 5 μm

und $7,5\ \mu\text{m}$, für den Selbstreinigungseffekt ist jedoch der Höhenbereich zwischen $9,5\ \mu\text{m}$ und $10,5\ \mu\text{m}$ verantwortlich. Zu der vergleichsweise hohen Rauigkeit von „Lotusan“ kommen die hydrophoben chemischen Eigenschaften einer Siliconharzfarbe und schaffen damit die Voraussetzungen, die für eine materielle, selbstreinigende Oberfläche notwendig sind [22-25].

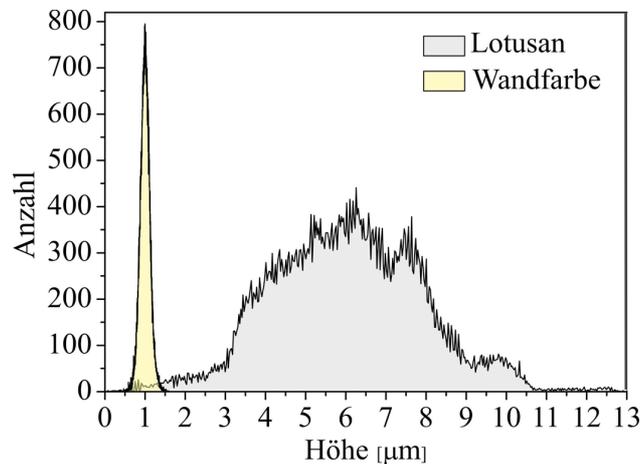


Abbildung 23: Vergleich der Histogramme von „Lotusan“ und der Farbe ohne Lotus-Effect®

3.2.2. Fliesen

Der Aufbau des easyScan-AFM's erlaubt rasterkraftmikroskopische Messungen direkt auf einer nichtgeschnittenen Fliese [38]. Durch die Übertragung des Lotus-Effects® kann die Reinigung verschiedener Oberflächen, wie beispielsweise Boden- und Wandfliesen, erleichtert werden [1,4]. Auch Nanobeschichtungen, die nachträglich auf unterschiedlichste Materialien aufgetragen werden, um eine Strukturierung auf der Nanoskala zu erhalten, können die Reinigung von Oberfläche in sanitären Anlagen erleichtern und versuchen, eine schnelle bakterielle Verbreitung zu vermeiden [1,27].

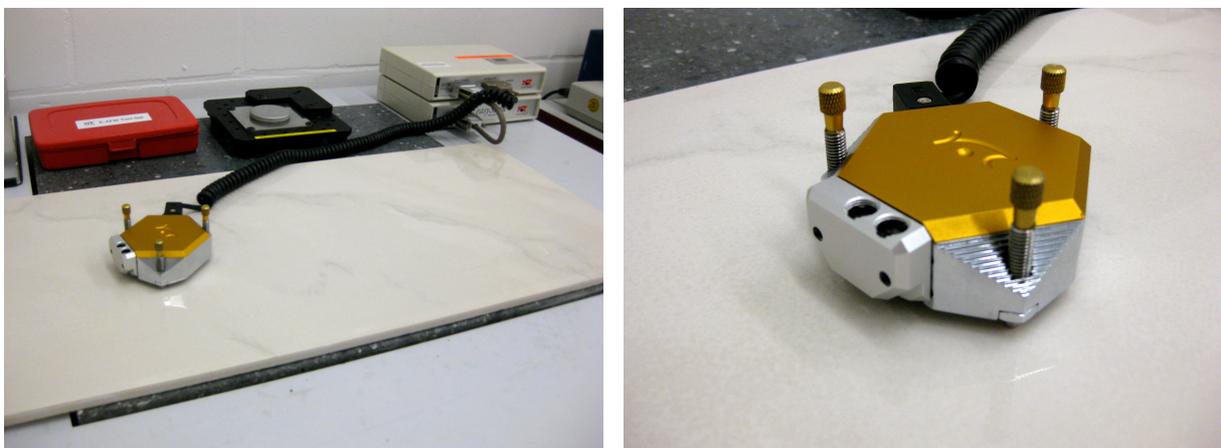


Abbildung 24: easyScan E-AFM bei der Messung der Fliesenoberfläche

Fliese „FZG Carrara Nanotec“

Mithilfe der in dieser Arbeit getätigten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen ist es schwer, charakteristische Mikro- oder Nanostrukturen auf Fliesen zu bestimmen. Bei Betrachtung der Abb. 25a ist eine Strukturierung im Mikrometerbereich anzunehmen, da zwei Erhöhungen an den Enden der weiß eingezeichneten Linie auftreten. Diese haben über eine relativ geringe Höhe von 225 nm (Abb. 25b). Weiterhin sind wiederkehrende Strukturen im Bereich rechts unten und links oben zu erkennen. Dass eine Feinstruktur der Fliesenoberfläche existiert, ist auch auf Abb. 25c erkennbar, die einen Ausschnitt der Fliese mit höherer Auflösung zeigt. Die Bildpunkthöhen-Verteilung (Abb. 25d) liegt im Bereich zwischen 0 nm und 400 nm auf, wobei am häufigsten eine Höhe von 240 nm vorliegt, jedoch kein isoliertes Maximum existiert.

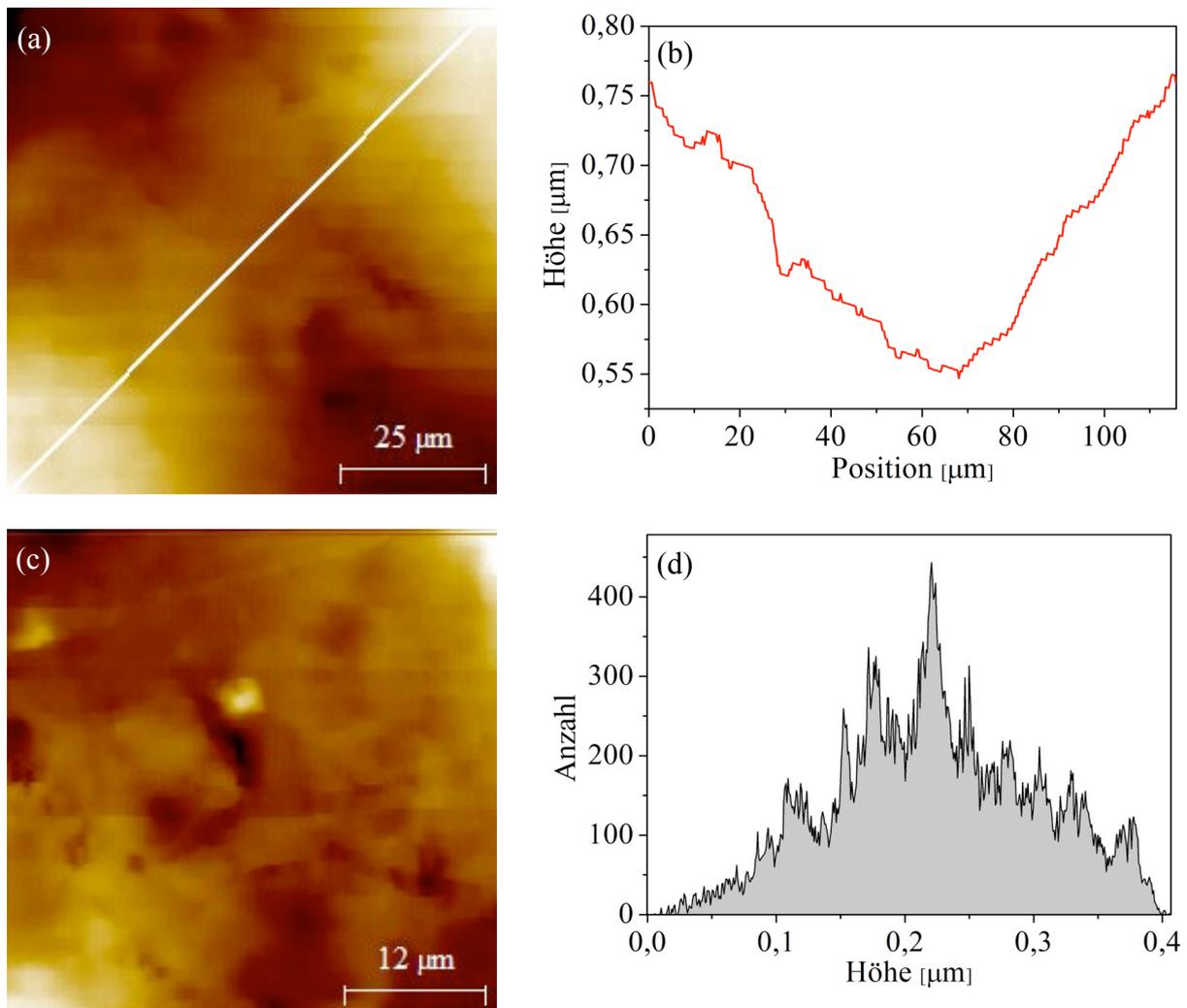


Abbildung 25: (a) AFM-Bild der Oberfläche „FZG Carrara Nanotec“, $84 \mu\text{m} \times 84 \mu\text{m}$, (b) Linienprofil zu der in a eingezeichneten Linie, (c) AFM-Bild eines $42 \mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$ großen Fliesenausschnitts, (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe

Mit den Ergebnissen der AFM-Untersuchung kann keine besondere Strukturierung der Fliesenoberfläche im Nanometerbereich festgestellt werden, auf die die Reduzierung der Benetzbarkeit der „Carrara Nanotec“-Fliese zurückgeführt werden kann. Eine Untersuchung des Benetzungsverhaltens in Abb. 27 zeigt jedoch, dass die Oberfläche der „Carrara Nanotec“-Fliese wasserabweisende Eigenschaften aufweist.

Wandfliese von „Villeroy & Boch“

Auch die im Folgenden dargestellten AFM-Untersuchungen zeigen für die Oberfläche der Fliese von „Villeroy & Boch“ eine ähnliche Strukturierungen wie bei der Fliesenoberfläche der „Carrara Nanotec“-Fliese.

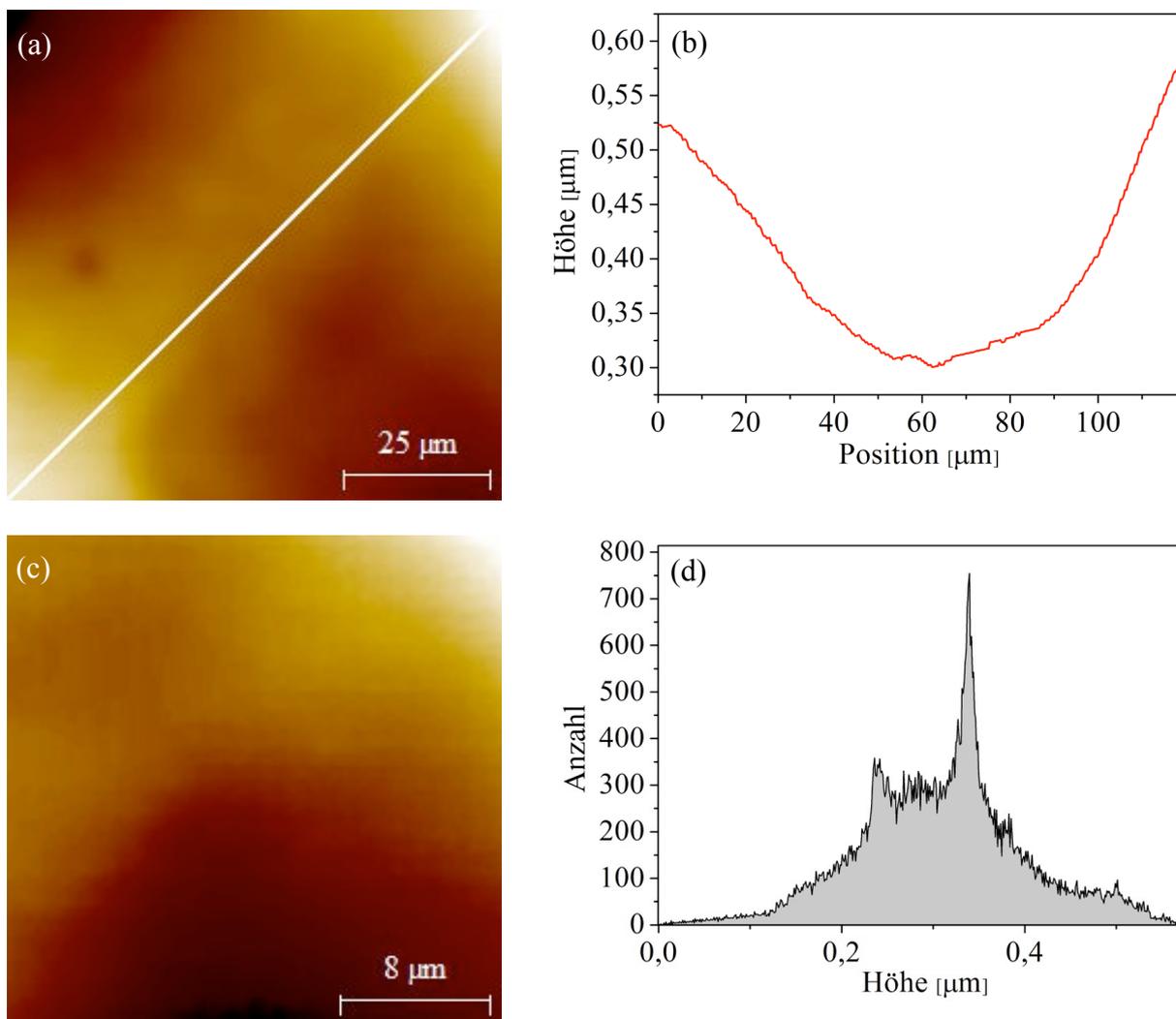


Abbildung 26: (a) AFM-Bild der Oberfläche einer Fliese von „Villeroy & Boch“, $84 \mu\text{m} \times 84 \mu\text{m}$, (b) Linienprofil zu der in a eingezeichneten Linie, (c) AFM-Bildausschnitt dieser Fliese, $26 \mu\text{m} \times 26 \mu\text{m}$, (d) Histogramm zu Teilabb. a: Auftragung der Anzahl der Bildpunkte einer bestimmten Höhe gegen die Höhe

In Abb. 26a sind zwei Erhöhungen an den Linienenden der eingezeichneten weißen Linie zu erkennen. Da die Information über 225 nm hohe Erhöhungen (Abb. 26b) mit den Werten bei der Untersuchung der vorherigen Fliese „Carrara Nanotec“ übereinstimmt, ergibt sich, dass dieser Faktor als Strukturmerkmal für einen möglichen Selbstreinigungseffekt auszuschließen ist.

Trotzdem zeigen die rasterkraftmikroskopischen Abbildungen im Bereich der Nano-Rauheit eine weniger feinstrukturierte Oberfläche. Abb. 26d zeigt die Bildpunkthöhen-Verteilung der Fliesenoberfläche. Die Oberfläche hat Höhen zwischen 0 nm und 600 nm. Das relativ zu der Spannweite des Histogramms breite Maximum liegt in dem Intervall von 230 nm und 370 nm. Die Höhe von 340 nm ist sehr oft (750 Bildpunkte) auf der Oberfläche zu messen.

In einem schlussfolgernden Vergleich anhand der gerade beschriebenen experimentellen Ergebnisse ist es nicht möglich, Aussagen zu der Selbstreinigung dieser Oberflächen zu machen. Das Intervall der Höhenverteilung ist bei der Fliese von „Villeroy & Boch“ etwa 200 nm größer als das der „Carrara Nanotec“-Fliese. Des Weiteren liegt das Maximum bei der Fliese mit nanotechnischer Bearbeitung bei kleineren Höhen. Jedoch unterscheiden sich beide Fliesen in ihrer Struktur nicht wesentlich.

Anhand dieser Ergebnisse können keine Aussagen über einen möglichen Lotus-Effect® gemacht werden. Beim Benetzungsexperiment mit einem Wassertropfen beobachtet man jedoch auf den verschiedenen Fliesenoberflächen deutliche Unterschiede (Abb. 27b,c): Der Tropfen auf der „Villeroy & Boch“-Fliese benetzt fast die gesamte Oberfläche im Gegensatz dazu formt sich auf der „Carrara Nanotec“-Fliese ein halbrunder Tropfen aus.

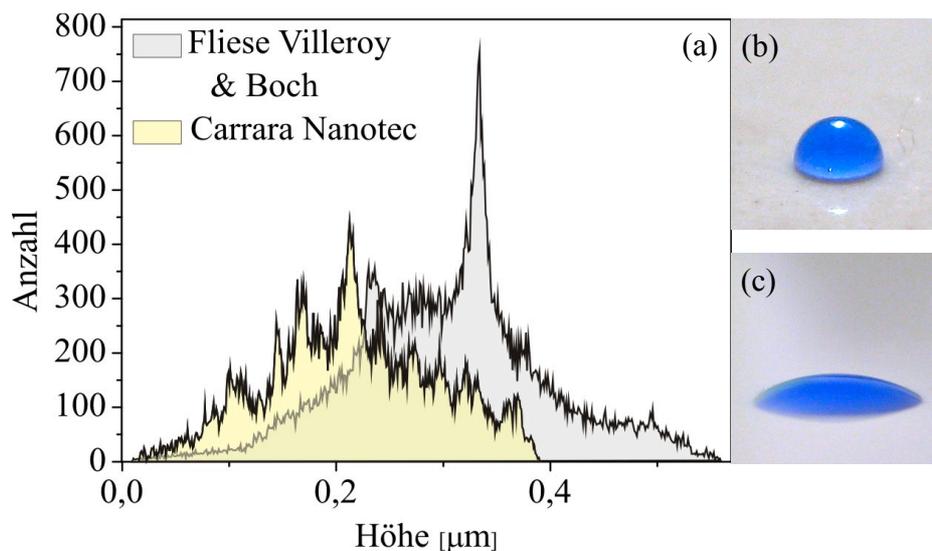


Abbildung 27: (a) Vergleich der Histogramme von den Fliesen „FZG Carrara Nanotec“ und „Villeroy & Boch“, Benetzungsverhalten eines Wassertropfens auf (b) „Carrara Nanotec“, (c) Fliese von „Villeroy & Boch“

Die anhand des Benetzungsverhaltens erkennbare leicht hydrophobe Eigenschaft der Fliese von „FZG“ lässt sich möglicherweise auch mit einer Oberflächenversiegelung, die aus hydrophoben Materialien zusammen gesetzt ist, erklären. Falls eine Struktur auf der Nanoskala für diesen Effekt, der nicht mit dem Selbstreinigungseffekt bei der Lotuspflanze zu vergleichen ist, verantwortlich sein sollte sind zur Aufklärung dieser Struktur weitere AFM-Untersuchungen nötig.

3.3. Vergleichende Messung der Kontaktwinkel

Das aus der Oberflächenstruktur resultierende Verhalten gegenüber Wassertropfen wird in diesem Abschnitt als weiteres Charakteristikum von selbstreinigenden Oberflächen herangezogen, um die Erkenntnisse aus den vorherigen Abschnitten 3.1. und 3.2. zu bestätigen. In der Wissenschaft werden für die Bezeichnung der Oberflächeneigenschaften unterschiedliche Begriffe verwendet. Ich beziehe mich im Folgenden auf die gebräuchlichste Einteilung [4]. Theoretisch existieren bei der Benetzung von Oberflächen mit Wasser zwei Grenzwerte. Zum Einen die vollständige Benetzung, die einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ bedingt und im Gegensatz dazu die Ausbildung eines zu einer Kugel geformten Wassertropfens, der die Oberfläche lediglich in einem einzigen Punkt berührt und einen Winkel von $\theta = 180^\circ$ ausbildet [2,21,49]. Diese beiden Grenzwerte existieren in der Realität jedoch nicht. Die Beziehung des Kontaktwinkels zu der Oberflächenstruktur wird in Abb. 28 dargestellt [4].

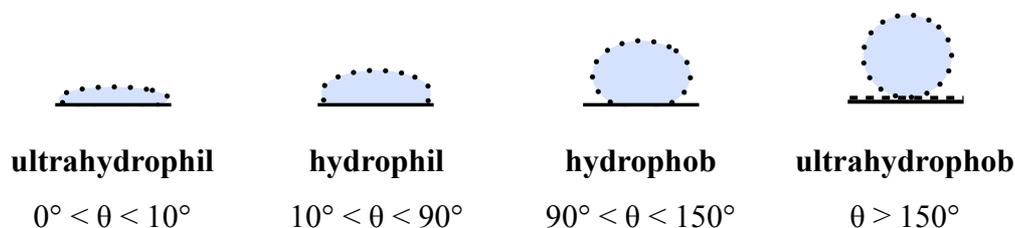


Abbildung 28: Einteilung der Oberflächenbenetzbarkeit in vier Kategorien anhand des Kontaktwinkels [4]

Bei der experimentellen Bestimmung des Kontaktwinkels auf den bereits vorgestellten Probenoberflächen wird ein gefärbter Wassertropfen mit einer Spritze aufgetragen, fotografiert und anschließend der Kontaktwinkel ermittelt. Die Messung des statischen Kontaktwinkels erfolgt mithilfe des Tangentenverfahrens, wobei zwei Tangenten an den sich auf den Oberflächen formenden Tropfen gelegt werden (Abb. 30a) [1,2,4,43]. Der durch die Tangenten eingeschlossene Winkel θ wird gemessen und in Beziehung mit der Benetzbarkeit gebracht.

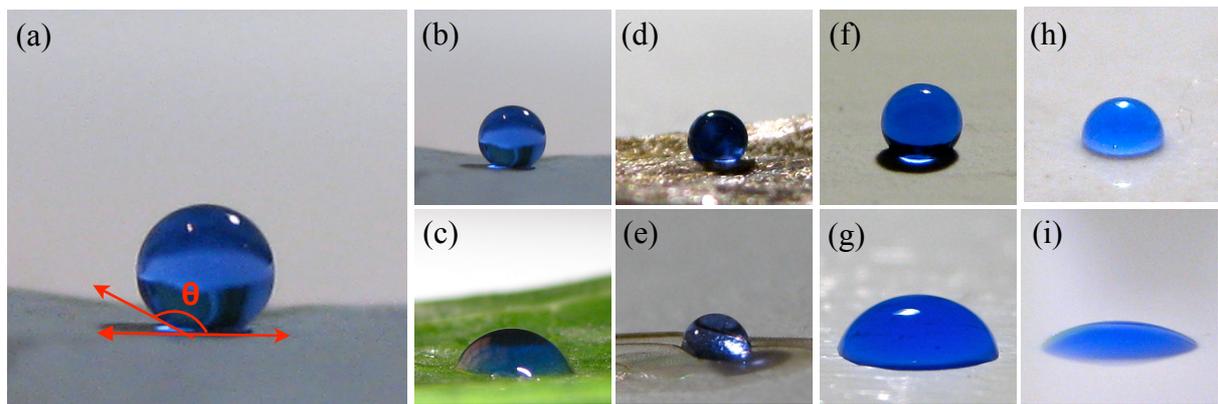


Abbildung 29: (a) Beispielhafte Messung des statischen Kontaktwinkels θ mittels Tangenten-Verfahren anhand der Tropfenbildung auf der Rotkohloberfläche, Bildung der Wassertropfen auf (b) Rotkohl $\theta = 153^\circ$, (c) Efeu $\theta = 60^\circ$, (d) Mottenflügel $\theta = 160^\circ$, (e) Wespenflügel $\theta = 87^\circ$, (f) Fassadenfarbe Lotusan $\theta = 155^\circ$, (g) Wandfarbe $\theta = 63^\circ$, (h) FZG Carrara Nanotec Fliese $\theta = 109^\circ$, (i) Wandfliese von Villeroy & Boch $\theta = 32^\circ$

Drei der insgesamt acht Proben zeigen ultrahydrophobe Oberflächeneigenschaften. Die Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf dem Rotkohlblatt, dem Mottenflügel und der aufgetragenen Fassadenfarbe „Lotusan“ betragen über 150° . Im Vergleich dazu weisen das Efeublatt, der Wespenflügel, die Wandfarbe von „Genius Pro“ keine selbstreinigenden, ultrahydrophoben Oberflächen auf. Der Kontaktwinkel zwischen dem Wassertropfen und der Probe ist bei diesen Oberflächen klein ($60^\circ < \theta < 87^\circ$). Daher sind das Efeublatt, der Wespenflügel und die Wandfarbe von „Genius Pro“ als hydrophil zu bezeichnen. Dagegen ist die „Carrara Nanotec“-Fliesenoberfläche gesondert zu betrachten, da bei dieser ein Kontaktwinkel von $\theta = 109^\circ$ gemessen wird und sie dadurch lediglich als hydrophob eingestuft werden kann. Jedoch ist im Vergleich zu der Fliese von „Villeroy & Boch“, die keine nanotechnische Struktur aufweist ($\theta = 32^\circ$, hydrophil), der Kontaktwinkel deutlich größer. Die Übertragung des natürlichen Lotus-Effects® ist zwar sichtbar, die Umsetzung auf diese Oberfläche aber nicht optimal gelungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Kontaktwinkel von Wasser auf biologischen Oberflächen werden durch Kontaktwinkelmessungen von Holloway sowie Wagner, Neinhuis und Barthlott bestätigt [14,43]. Das angewendete Verfahren zur Bestimmung des Kontaktwinkels lässt aber einige methodische Schwierigkeiten erkennen [14]. Da bei rauen Oberflächen keine mathematischen Zusammenhänge existieren, wie diese in der Youngschen Gleichung für glatte Oberflächen gelten, ist eine exakte Bestimmung des Kontaktwinkels schwierig [1,12,15,16]. Zudem können möglicherweise zwischen der rauen Oberfläche und dem Tropfen Lufttaschen ausgebildet werden, wodurch die Benetzung mit diesem geometrischen Verfahren nicht hinreichend gut charakterisiert werden kann [2,21,50]. Da die vorliegenden selbstreinigenden Oberflächen sehr verschiedene Mikrostrukturen aufweisen,

kann sich sogar die Interaktion zwischen Wasser und Oberfläche bei derselben Probe unterscheiden. Die Ausbildung von Lufttaschen ist besonders gut bei den Lotusblättern anhand der glänzend schimmernden Oberfläche unter einem Wassertropfen zu erkennen. Trotz der genannten methodischen Einschränkungen ist die Messung des Kontaktwinkels als Kriterium zur Einschätzung selbstreinigender Oberflächen in Natur und Technik hilfreich, um die Erkenntnisse zu den selbstreinigenden Oberflächen aus den Abschnitten 3.1. und 3.2. zu bestätigen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an selbstreinigenden Oberflächen aus Biologie und Technik ergaben im Rahmen dieser Arbeit viele interessante Erkenntnisse über die Mikro- und Nanostruktur der betrachteten Proben. Das Rotkohlblatt, der Mottenflügel und die Fassadenfarbe „Lotusan“ erfüllen die Grundlage des Selbstreinigungseffektes, die in der Biologie eine stark aufgeraute, hydrophobe Cuticulaoberfläche ist. Neben konvexen Epidermiszellen bewirken vor allem hydrophobe epicuticulare Wachskristalloide diesen Effekt.

Der Rotkohl hat eine ultrahydrophobe Oberfläche, die neben sich wiederholenden, hexagonal, konvex geformten Epidermiszellen dendritenförmige epicuticulare Wachskristalle auf der Cuticula hat. Da auf diesen Erhöhungen Wassertropfen mit der Oberfläche nur in partiellem Kontakt stehen, ergibt sich dieser selbstreinigende Effekt. Hingegen führt die feine, schmale Strukturierung der Cuticula der Ober- und Unterseite des Efeublattes mit ihrer stark variierenden Höhe zu einer hydrophilen Oberflächeneigenschaft.

Die beeindruckende Epidermisstruktur der Mottenflügel hat als Auswirkung eine starke Ultrahydrophobie. Diese entsteht durch eine schuppenartige Flügelstruktur mit wellenförmiger Mikrostruktur der einzelnen Schuppen. Im Gegensatz dazu beträgt der Kontaktwinkel bei der sehr glatten Epidermis der Wespenflügel trotz der feinen, sich dicht nebeneinander befindenden cuticularen Haarstruktur, auf der Partikel und Flüssigkeitstropfen liegen könnten, nur 87° . Dadurch ist die Oberfläche hydrophil und nicht selbstreinigend. Diese unterschiedlichen Mikrostrukturen und Oberflächeneigenschaften haben eine besondere evolutionäre Entwicklungsgeschichte. Bei den biologischen Probenoberflächen kann der Erkenntnisgewinn durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen gesteigert werden, da diese unter anderem die Struktur der epicuticularen Wachskristalloide erkennen lassen [1-4,11,14,18,20,21,39,40-42,51,52]. Interessieren würde mich zusätzlich, wie die chemische

Zusammensetzung der epicuticularen Wachskristalle ist.

Dem Werbespruch „Fassadenfarbe mit Lotus-Effect®“ [22-25] der Firma Sto AG kann bei der Oberfläche der Farbe „Lotusan“ durch die in dieser Arbeit ermittelten Erkenntnisse zugestimmt werden. Die große Rauigkeit sowie die ultrahydrophobe Eigenschaft werden durch sich bei der Trocknung bildende etwa 4 µm hohe und 25 µm voneinander entfernte Partikelanhäufungen der chemisch hydrophoben Siliconharzfarbe bewirkt. Die Farbe von „Genius Pro“ hat eine vergleichsweise glatte Oberfläche ohne Partikelanhäufungspunkte, so dass eine reduzierte Kontaktfläche für Flüssigkeiten nicht ermöglicht werden kann. Leider haben die Untersuchungen der Fliesenoberflächen keine spezifischen mikro- und nanostrukturellen Ergebnisse ergeben. Jedoch müssen dem unterschiedlichen Benetzungsverhalten der Fliese „Carrara Nanotec“ und der Fliese von „Villeroy & Boch“ Strukturen auf der Nanoskala zu Grunde liegen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch noch nicht aufgeklärt werden konnten. Die topografische Untersuchung des Lotus-Effects® in der Technik führte zu einer grundlegenden Erkenntnis. Die Übertragung von Strukturelementen der hydrophoben, mikrostrukturierten Oberflächen selbstreinigender Pflanzen auf technische Materialien ist anhand der Untersuchungsergebnisse im Rahmen dieser Arbeit bereits erkennbar. Es gibt jedoch viele weitere Ansatzpunkte, um die grundlegenden Strukturmerkmale aus der Natur auf technisch vielseitige Proben optimal zu übertragen, damit der Material- und Energieverbrauch gesenkt werden kann. Der Wissenschaftsbereich Bionik arbeitet weiter, so dass durch eine nachhaltige, naturverträgliche, ressourceneffiziente Produktion und Herstellung von einer Vielzahl verschiedenster Gebrauchsgüter in eine umweltschonende Zukunft gegangen werden kann.

5. Literaturverzeichnis

- [1] W. Barthlott, C. Neinhuis: Lotus-Effekt und Autolack: Die Selbstreinigungsfähigkeit mikrostrukturierter Oberflächen, *Biologie in unserer Zeit* **28/5** (1998) 314-321
- [2] S. S. R. Challa, Kumar: Biomimetic and Bioinspired Nanomaterials, *Nanomaterials for the Life Sciences* (2010)
- [3] T. Speck, C. Neinhuis: Bionik, Biomimetik, *Naturw Runds* **57/4** (2004) 177-191
- [4] B. Karthick, R. Maheshwari: Lotus-Inspired Nanotechnology Applications, *Resonance* (2008) 1141-1145
- [5] W. Nachtigall: Bionik-Lernen von der Natur, *C. H. Beck* (2008) 30-33
- [6] S. Schäfer, B. Briegert, S. Menzel: Bionik im Bauwesen, *Bionik-Aktuelle Forschungsergebnisse in Natur-, Ingenieur- und Geisteswissenschaft* (2004) 123-143
- [7] Schmutzabweisende Oberflächen: Nanotechnologie auf dem Brillenglas, *Innovation* **14** (2004)
- [8] W. Nachtigall: Herausforderung Bionik, *Themenheft Forschung* **4** (2008) 42-50
- [9] J. Manshardt: Die acht Glückssymbole und ihre Bedeutung, *Tibet und Buddhismus* **78** (2006) 6-7
- [10] www.lotus-effekt.de/faq/index.php
- [11] W. Barthlott, E. Wollenweber: Zur Feinstruktur, Chemie und taxonomischen Signifikanz epicuticularer Wachse und ähnlicher Sekrete, *Tropische und Subtropische Pflanzenwelt* **32** (1981) 7-67
- [12] M. Flemming: Dissertation-Methoden der Simulation und Charakterisierung von nanostrukturierten ultrahydrophoben Oberflächen für optische Anwendungen (2006), Universität Ilmenau
- [13] J. A. Watson, H.-M. Hu, B. W. Cribb, G. S. Watson: Anti-Wetting on Insect Cuticle-Structuring to Minimise Adhesion and Weight, *On Biomimetrics*, Chapter **18** (2011) 395-418
- [14] T. Wagner, C. Neinhuis, W. Barthlott: Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures, *Acta Zool* **77** (1996) 213-225
- [15] D. Quéré, M. Reyssat: Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials, *Phil Trans R Soc A* **366** (2008) 1539-1556
- [16] M. Qu, J. He, J. Zhang: Syperhydrophobicity, Learn from the Lotus Leaf, *Biomimetics Learning from Nature*, Chapter **16** (2010) 325-342

-
- [17] K. Koch, B. Bhushan, Y. C. Jung, W. Barthlott: Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter* **5** (2009) 1386–1393
- [18] A. Duparré, M. Flemming, G. Notni: Lotuseffekt, Kohlrabiblatt, Mottenaue? Nanostruktur-Design für ultrahydrophobe Oberflächen, *Jahresbericht Fraunhofer IOF* (2004) 52-57
- [19] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton: Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter* **4** (2008) 224-240
- [20] N. Pütz: Der Lotuseffekt-Handlungsorientierte Annäherung an die Bionik, *PdN-BioS* **5/52** (2003) 12-15
- [21] W. Barthlott, C. Neinhuis: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta* **202** (1997) 1-8
- [22] Firmenbroschüre der Sto AG: Lotusan® Fassadenbeschichtungen mit Lotus-Effekt®, *Sto Bewusst bauen*. (2003)
- [23] U. Jacob: Lotusan - Fassadenfarbe mit Lotus- Effekt®, *Innovationen für die Umwelt DBU*
- [24] Firmenbroschüre der Sto AG: Lotusan® Lotusan® G Intelligente Farben mit Lotus-Effect®-Technologie, *Sto Bewusst bauen*. (2011)
- [25] Firmenbroschüre Südwest: Lotusan mit Lotus-Effect® Schmutz perlt mit dem Regen ab!, *Südwest Lacke-Farben-Bautenschutz*
- [26] V. von Arnim, G. Schmeer-Lioe, A. Scherrieble, T. Stegmaier: Sitzbezüge. Schmutzabweisung und Komfort, *Kunststoffe* **3** (2006) 112-115
- [27] L. Coriand, M. Mitterhuber, A. Duparré: Rauheitsstrukturen für Ressourcensparende Benetzungseigenschaften, *Jahresbericht Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik IOF* (2009) 38-41
- [28] Philipp Ritt: Facharbeit aus der Physik-Das Rastertunnelmikroskop und seine Verwandten (2002)
- [29] R. Young, J. Ward, F. Scire: The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography, *Rev. Sci. Instrum.* **43** (1972) 999-1011
- [30] Obmann, G. Friedbacher, H. Fuchs: Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren, *Angew. Chem.* **115** (2003) 5804-5820
- [31] P. Eaton, P. West: Atomic Force Microscopy, *Oxford University Press* (2010)
- [32] H. Fuchs: SXM-Methoden-nützliche Werkzeuge für die Praxis?, *Phys. Bl.* **50** Nr. 9 (1994) 837-843
- [33] Scanning Probe Microscopy-Training Notebook, Digital Instruments

-
- [34] H. Fuchs: Strukturen-Farben-Kräfte: Wanderjahre der Raster-Tunnelmikroskopie, *Phys. Bl.* **45** Nr. 4 (1989) 105-115
- [35] V. J. Morris, A. R. Kirby, A. P. Gunning: Atomic Force Microscopy for Biologists, *Imperial College Press* (2004)
- [36] A. Ikai: Mechanical Imaging and Measurement by Atomic Force Microscopy, *The World of Nano-Biomechanics* (2008)
- [37] Technische Informationen: Ätzen von Silizium, MicroChemicals GmbH (2012)
- [38] R. Sum, P. van Schendel, V. Connolly: easyScan E-AFM (Version 1.0), Operating Instructions nanoSurf (2003)
- [39] W. Barthlott, N. Ehler: Raster-Elektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten, *Tropische und Subtropische Pflanzenwelt* **19** (1977) 6-105
- [40] C. Neinhuis, W. Barthlott: Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces, *Ann Botany* **79** (1997) 667-677
- [41] A. G. Netting: The Physico-chemical Basis of Leaf Wettability in Wheat, *Planta* **114** (1973) 289-309
- [42] W. Barthlott: Scanning electron microscopy of the epidermal surface plants, *Scanning Electron Microscopy in Taxonomy and Functional Morphology* (1990) 69-94
- [43] P. J. Holloway: Surface factors affecting the wetting of leaves, *Pest Sci* **1** (1970) 156-163
- [44] http://www.schaedlingskunde.de/Steckbriefe/htm_Seiten/Kleidermotte-Tineola-bisselliella.htm
- [45] M. Tögeli, G. Pass, A. Paululat: Herzen beflügeln Fliegen, *BIO spektrum* **16** (2010) 516-519
- [46] Produktinformationsbroschüre der Firma NanoWorld AG: Arrow™ Silicon-SPM-Sensors
- [47] Sto AG: Technisches Merkblatt Lotusan® G (2013)
- [48] Produktinformation der Farbe „Standardweiss“, Genius Pro
- [49] H. F. Linskens: Quantitative Bestimmung der Benetzbarkeit von Blattoberflächen, *Planta* **38** (1950) 591-600
- [50] B. Krummheuer, S. Herminghaus: Mal Schicht, mal nicht, *Forschung Max-Planck-Gesellschaft* (2013)
- [51] C. Neinhuis, K. Koch, W. Barthlott: Movement and regeneration of epicuticular waxes through plant cuticles, *Planta* **213** (2001) 427-434
- [52] P. J. Holloway: The chemical and physical characteristics of leaf surfaces, *Ecology of leaf surface micro-organisms* (1971) 39-53