

2. Material und Methoden

2.1 Rastersondenmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie ist ein verbreitetes und umfassend beschriebenes Verfahren^{16,17,18}, um Strukturen und Eigenschaften von Oberflächen auf der nanos- und mesoskopischen Skala abbilden zu können. Eine atomar scharfe Messsonde wird dabei zeilenweise und im physikalischem Nahfeld über eine Probenoberfläche geführt. Variationen der Oberflächenstruktur werden lokal erfasst und aufgezeichnet. Binning und Rohrer erzeugten im Jahre 1986 mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM: Scanning-Tunneling-Microscopy) eine erste physikalische Abbildung der 7x7 Maschenstruktur des Siliziums.^{19,20} Der technische Kunstgriff bestand darin, die Messsonde in konstantem Abstand und mit subatomarer Präzision über die Oberfläche zu führen. Der durch sie entwickelte experimentelle Aufbau hat sich als apparatives Konzept etabliert und findet sich in modifizierter und entwickelter Form in zeitgenössischen Rastersondenmikroskopen wieder.^{21,22}

2.1.1 Funktionsprinzip der Rastersondenmikroskope und Bildanalyse

Bei dem hier verwendeten kommerziellen Mikroskop wird die Probe auf einer piezokeramischen Röhre²³ fixiert, die Röhre wird Scanner genannt. Der Scanner besteht aus drei Segmenten, die näherungsweise unabhängig voneinander angesteuert werden. Die Probe kann so (durch Anlegen von Spannungen an die x-, y- und z- Segmente) in alle Richtungen des Raumes präzise bewegt werden (Abbildung 1). Die Messsonde befindet sich raumfest über der Probenoberfläche und ist Teil einer sensiblen Messstrecke. Verringert sich der Abstand zwischen der Probenoberfläche und Sonde (Retraction) wird ein physikalischer Kontakt (jump to contact, snap in) hergestellt. Die damit einhergehenden Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Oberfläche mit denen der Sonde induzieren Störungen innerhalb der Messstrecke. Rastersondenmikroskopische Verfahren sind somit sensible Messanordnungen zwischen einzelnen Atomen im physikalischem Nahfeld.

Eine mikroskopische Abbildung im Sinne eines Bildes wird erzeugt, wenn die Probenoberfläche systematisch und zeilenweise mit der Sonde abgefahren bzw. gerastert wird. Dabei werden kontinuierlich Messdaten gewonnen und in einen Rechner eingelesen. Die Daten werden über festgeschriebene Intervalle (RMS-Amplitude) gemittelt und dann als Bildpunkte (Pixel) unterschiedlicher Intensität an einem Monitor dargestellt. Ein mikroskopisches Bild ist daher ein Mosaik aus Messpunkten. Die relative Intensität der

Messpunkte zueinander wird dabei gewöhnlich in einem zweifarbigem Kontrast dargestellt. In den Aufnahmen der folgenden Abschnitte wurden meist Brauntöne gewählt, wobei dunkel dargestellte Pixel unter hellen liegen.

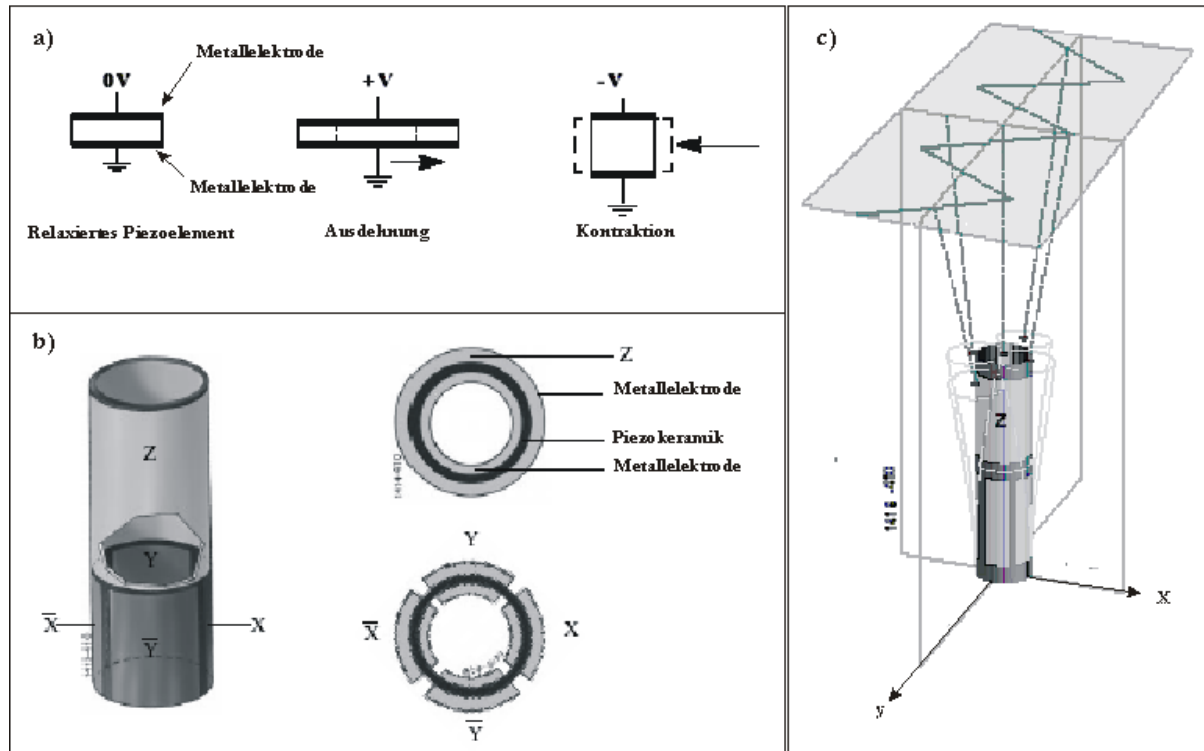


Abbildung 1: Skizzen eines Röhre scanners

Bild a zeigt schematisch das Verhalten eines piezokeramischen Werkstoffs im elektrischen Feld. In Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale wird eine Kontraktion bzw. Expansion des piezoelektrischen Elements erwirkt.

Bild b zeigt den schematischen Aufbau eines Röhre scanners sowie seine räumlich separierten Segmente im Querschnitt. Der obere Teil der Röhre ist durch das z-Segment gebildet, welches eine vertikale Bewegung der Probe ermöglicht. Der untere Teil beherbergt die x- und y- Segmente und ermöglicht Bewegungen in horizontale Richtungen.

Bild c schematisiert eine durch modulierte Wechselspannungen in Schwingung versetzte Röhre. Die Situation reflektiert schematisch den Rastervorgang selbst.

Die Abbildung der Probestopologie im Sinne einer geografischen Landschaft (height-image) wird erhalten, wenn die eingelesenen Messdaten wieder als Kontrollwerte zur Steuerung des Rastervorgangs herangezogen werden. Der Betreiber gibt dazu einen festen Messwert vor. Dieser Wert heißt Set-Point. Durch einen elektronischen Regelkreis (der Feedback-Loop) werden eingelesene Messwerte mit diesem voreingestellten Set-Point periodisch korreliert. Differenzen, die während des Rasterns durch Variation der Topologie und Struktur der Probe verursacht sind, können durch Heben oder Senken der Probenoberfläche kompensiert werden. Dies erfolgt in der Praxis durch Kompensationssignale, die in festgelegten Intervallen (Scan-

rate im Wechselspiel mit Gain) an den Scanner gesendet werden. Die Sonde kann so auf einem Profil konstanter Wechselwirkung oder „Störung“ zeilenweise über die Oberfläche bewegt werden. Die am Ort (x|y) erfolgte Scannerbewegung in z-Richtung (Expansion bzw. Kontraktion des Scanners) repräsentiert eine topologische Höheninformation (Z-Movement in nm). Das topologische Bild wird aus Pixeln gebildet, die die am Ort (x|y) erfolgte Scannerbewegung zur Aufrechterhaltung des Set-Points in nm visualisieren. Bei dem hier

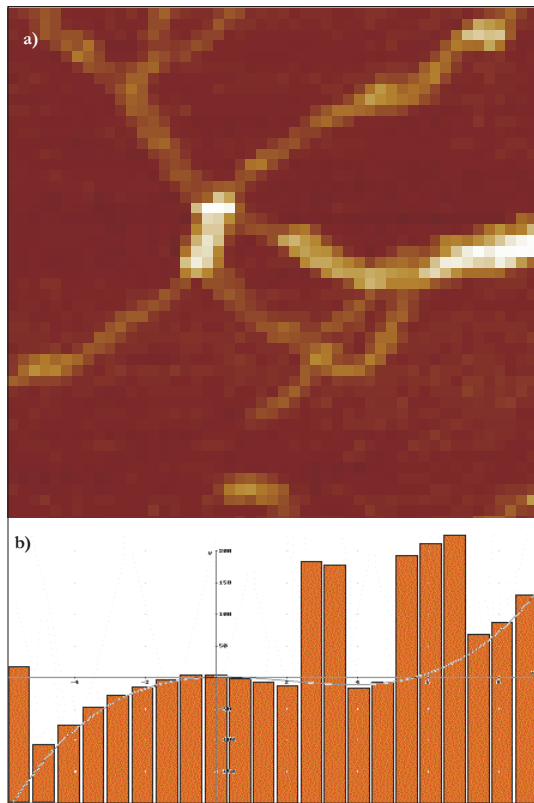


Abbildung 2:

Bild a zeigt einen fünfmal vergrößerten Ausschnitt einer topografischen Aufnahme. Einzelne Pixel sind erkennbar. Die Fläche eines Bild-Pixels entspricht dabei etwa 36 nm^2 .

Bild b zeigt ein Polynom ($f(x) = 0,5x^3 - 3x^2 + x + 1$) der Ordnung $n=3$ in einem Intervall von $-4 < x < 4$. Die Balken illustrieren Pixel unterschiedlicher Intensität, sie wurden dem Grafen nachträglich angepasst.

verwendeten Mikroskop konnten Aufnahmen (image) mit maximal 512×512 Pixel erhalten werden (Abbildung 2a). Die theoretisch mögliche maximale laterale Auflösung ist daher durch die Größe des gerasterten Ausschnittes vorgegeben. Eine Bildzeile der Länge $l = 1 \text{ }\mu\text{m}$ garantiert eine maximale laterale Auflösung von etwa $2 \times 2 \text{ nm}^2$. Damit die Pixel einer Aufnahme aufeinander bezogen werden können, muss eine Bezugsebene festgelegt werden. Die Bezugsebene wurde hier durch eine standardisierte Routine approximativ berechnet (Plane-Fit of the Order 3)²⁴. Dabei werden Funktionen in Form von Polynomen des Grades 3 in x-, y- und xy-Richtung als Korrekturfunktionen adaptiert (Abbildung 2b), eine mittlere schiefe Ebene berechnet. Manche der vorgestellten Aufnahmen wurden aus ästhetischen Gründen mit Rauschfiltern oder anderen Bildbearbeitungstechniken bearbeitet, sie sind an entsprechender Stelle genannt. Bei der Bildbearbeitung können prinzipiell zusätzliche Artefakte entstehen.²⁵ Die Analyse einzelner Pixel erfolgte durch ein weiteres Programm (Cross-Section-Profil)²⁴. Es verringert die Auflösung um

die Hälfte bzw. auf 256 Pixel pro Rasterzeile. Die maximal mögliche laterale Auflösung einer Rasterzeile von $1 \text{ }\mu\text{m}$ Länge beträgt dann nur noch $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}^2$. Um beispielsweise den Gang einer helikal strukturierten Faser mit einer Windungslänge (Pitch) von 5 nm durch ein Cross-Section-Profil bestimmen und diskutieren zu können, muß ein Ausschnitt von unter

200x200 nm² betrachtet werden. In der Praxis wird das laterale Auflösungsvermögen jedoch durch andere Einflüsse herabgesetzt (Abschnitt 2.1.3).

2.1.2 Das Rasterkraftmikroskop (dynamischer Modus)

Um nicht leitende Probenoberflächen zu untersuchen, eignet sich das Rasterkraftmikroskop (AFM).²⁶ Verringert sich der Abstand zwischen Sonde und Probe, können die Kraftfelder der Sondenatome die der Probenoberfläche durchdringen. Das erzeugte Potential V hängt sensibel vom Abstand r der Körper ab und wird näherungsweise durch das Leonard-Jones-Potential beschrieben (Gleichung 1).

$$V(r) = -B/r^6 + A/r^{12} \quad , \quad \text{wobei } A, B = \text{konst.} \quad \text{Gleichung 1}$$

Die dominanten Kräfte im interatomaren Abstand sind repulsiver Natur (Close-Shell-Repulsion) und durch die Elektronen der Atomrümpfe verursacht. Erst ab einem Abstand von $r = 0,2$ nm kommen die langreichweitigen van der Waals-Kräfte, die anziehend oder abstoßend sein können, zum Tragen. Sie gehen auf eine wechselseitige Induktion spontaner

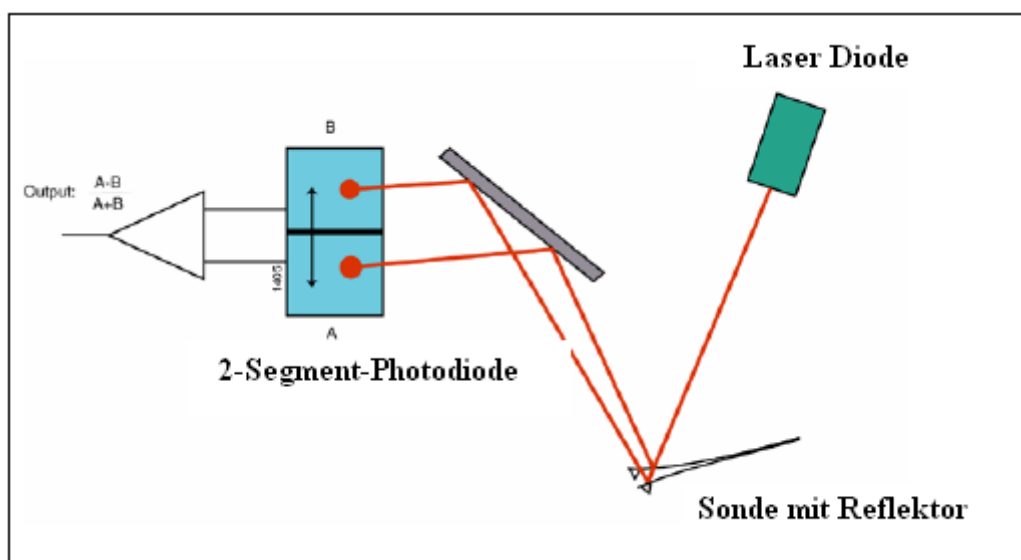


Abbildung 3: Schema eines optischen Detektionssystems

Ein Laserstrahl wird auf den „Rücken“ (am Reflektor) der Sonde fokussiert und reflektiert. Über einen Spiegel gelangt das Licht auf eine 2-Segment-Photodiode. Bei mechanischer Deformation der Sonde verändert sich der geometrische Aufbau des Strahlengangs.

Dipolmomente zurück. Ferner können Kapillarkräfte, elektrostatische oder magnetische Kräfte auftreten.²⁷

Die Messstrecke der Rasterkraftmikroskope ist darauf ausgelegt, diese Potentialänderungen zu detektieren. Dies geschieht durch mechanische Arbeit, die an einem biegbaren und die Sonde tragenden Federarm, dem Cantilever, geleistet wird. Das hier verwendete Mikroskop ist für Kräfte im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-12} N ausgelegt und eignet sich daher für die Detektion interatomarer Wechselwirkungen. In einigen modernen Kraftmikroskopen wird jedoch das theoretisch mögliche Minimum von 10^{-18} N realisiert.²⁸

Die Rasterkraftmikroskopie unterteilt sich grob in zwei unterschiedliche Messmethoden, die Contact- bzw. Tapping-Mode genannt werden. Der Contact-Mode ist dabei das klassischere Verfahren und ermöglicht die Abbildung atomar glatt strukturierter Festkörperoberflächen mit atomarer Auflösung. Die Sonde wird dabei im Permanentkontakt über die Probenoberfläche geführt und die Auslenkung des Cantilver mit Hilfe eines Laser-Optischen-Detektionssystems gemessen (Abbildung 3).²⁹ Der Contact-Mode bietet die Möglichkeit, dass die zwischen der Sonden- und Probenoberfläche wirksamen Kräfte ohne Schwierigkeiten auch quantitativ erfasst werden können (SFM).³⁰

Supramolekulare Aggregate, fluide organische Filme und auch Flüssigkeitsoberflächen können im Contact-Mode aufgrund der auftretenden Scherkräfte nicht störungsfrei ausgemessen werden. Präparate dieser Art wurden daher im sanfteren Tapping- oder auch dynamischen Modus gemessen. Der

Cantilever wird hierbei durch einen Piezokristall zur Schwingung im Ultraschallbereich angeregt. Um eine gleichförmige und stetige Cantilevervibration zu generieren, muss die Anregungsfrequenz ν nahe der Eigenfrequenz ω_0 des Cantilever liegen. Wird der so erzeugte Resonator der Probenoberfläche genähert, ändert sich durch den Kraftkontakt mit der Probenoberfläche der Resonanzraum und der Resonator verstimmt. Die

Kopplung mit der Oberfläche verschiebt die Resonanzfrequenz ω zu höheren oder niedrigeren Frequenzen.³¹ Die Messvariabel im Tapping-mode ist daher die Messung einer „Verstimmung“ in Folge eines Kraftkontakts. Der dynamische Modus wird daher auch als Ultrasonic-Microscopy bezeichnet.³²

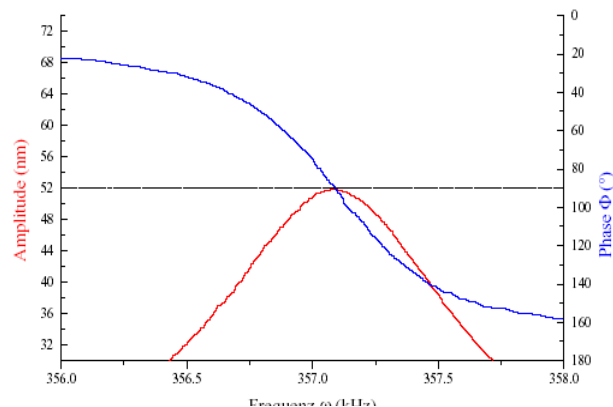


Abbildung 4: Resonanzkurve einer Siliziumsonde

Die rote Kurve zeigt die Schwingungsamplitude in unmittelbarer Umgebung der Eigenfrequenz. Die blaue Kurve zeigt die Phasenverschiebung. Die Eigenfrequenz der an Luft schwingenden Sonde liegt demnach bei $\omega_0 = 357$ kHz. Die Kurve wurde der Dissertation von Lydia Delineau entnommen.

Die Bewegungsgleichung des Cantilever kann näherungsweise aus der Lösung der Differentialgleichung eines harmonisch gedämpften Oszillators unter periodischer Wirkung einer konstanten äußeren Kraft abgeleitet werden.³³ Im Resonanzfall ist die Amplitude des Cantilever maximal und die Schwingung um einen Phasenwinkel von $\varphi = \pi/2$ gegenüber der Anregungsfrequenz ν verschoben. Abbildung 4 zeigt eine experimentelle Resonanzkurve.³⁴

Die Eigenfrequenz (ungestörte Resonanzfrequenz) des Cantilever ω_0 ist seiner Federkonstante k_0 direkt proportional (Gleichung 2).

$$\omega_0 = 1/2 \pi (k_0/m)^{1/2} \quad \text{Gleichung 2}$$

Eine netto-attraktive Kopplung mit der Probenoberfläche entdämpft die Cantilevervibration. Sie führt zu einer effektiv weicheren Federkonstante k_{eff} . Die Resonanzfrequenz ω verschiebt sich daher zu einer niedrigeren Frequenz.

$$\omega = 1/2 \pi (k_{\text{eff}}/m)^{1/2}, \text{ wobei } k_{\text{eff}} = k_0 - k_x.$$

Eine netto-repulsive Kopplung dämpft den Schwingungsvorgang. Sie führt zu einer formal härteren Federkonstante k_{eff} . Die Resonanzfrequenz ω verschiebt sich dann zu entsprechend höheren Frequenzen.

$$\omega = 1/2 \pi (k_{\text{eff}}/m)^{1/2}, \text{ wobei } k_{\text{eff}} = k_0 + k_x.$$

Die Abbildung 5 zeigt drei approximierte Amplituden-Frequenzkurven $A(\omega)$ für einen entdämpften, gedämpften und ungestört schwingenden Cantilever. Die Abbildung ist einem Übersichtsartikel zum dynamischen Modus entnommen.³⁵

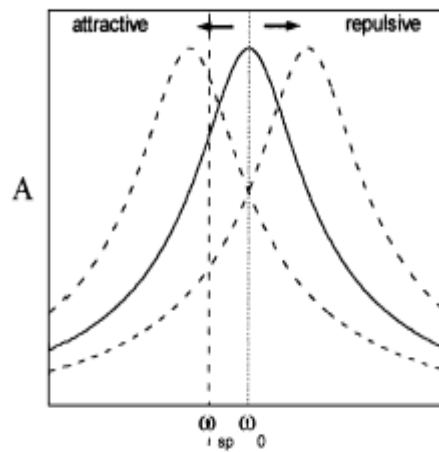


Abbildung 5: Berechnete Resonanzkurven (Amplitude als Funktion der Frequenz)

- 1) eines harmonischen Oszillators unter periodischer Wirkung einer äusseren Kraft (schwarze Linie),
- 2) sowie unter Wirkung einer zusätzlichen attraktiven bzw. repulsiven Kraft (gestrichelte Linien).

2.1.3 Messung der Topologie und der Phasenverschiebung

Die in der Arbeit vorgestellten Messungen erfolgten bei einer konstanten Anregungsfrequenz ν des Cantilever. Eine Änderung des Resonanzraums hatte zur Folge, dass nicht mehr die freien Amplituden- und Phasensignale gemessen wurden. Als Feedbacksignal diente das durch die Photodiode erzeugte RMS-Amplitudensignal (SA_{RMS}). Die topologischen Aufnahmen zeigen daher das Bewegungsprofil der Sonde mit einer konstant gedämpften Amplitude. In der Regel wurde die Probenoberfläche bei minimal möglicher Dämpfung gerastert. Dazu wurde die Sonde zunächst der Probenoberfläche genähert und dann durch Vergrößern des Set-Points auf eine minimal mögliche Dämpfung geregelt. In Einzelfällen wurde davon abgewichen, an entsprechender Stelle wird darauf hingewiesen. Die Diskussion beschränkt sich auf die Angabe von den Dämpfungsfaktoren,³⁶ die Angaben sind von qualitativem Charakter und dienen einer groben Orientierung (sanfte Dämpfung bzw. grobe Dämpfung). Die Faktoren wurden wie folgt berechnet (Gleichung 3):

$$f_{\text{Dämpf}} = SA_{RMS}(\omega) / SA_{RMS}(\omega_0). \quad \text{Gleichung 3}$$

Simultan wurde über einen weiteren Kanal der Phasenversatz bzw. die Phasenverschiebung der Anregungsfrequenz gegenüber der momentanen Cantileverfrequenz aufgezeichnet. Innerhalb eines Rastergangs wurden daher zwei Aufnahmen erhalten. Eine topologische Abbildung der Oberfläche (Height-Image) und der durch die Oberfläche induzierte Phasenkontrast (Phase-Image). Die Phasenaufnahme kann daher als ein Korrekturbild aufgefasst werden. Durch weiche FeedbackEinstellungen und eine größere Rastergeschwindigkeit verliert die topologische Oberflächenabbildung zugunsten der Phasenaufnahme an Schärfe und Kontrast. Phasenkontrastaufnahmen können bei atomar glatten Oberflächen oder in Korrelation mit der topologischen Aufnahme zur Identifizierung chemisch unterschiedlich strukturierter Oberflächenbereiche herangezogen werden.³⁷

Die Eigenfrequenz (ω_0) eines Cantilever ist eine Materialkonstante. Sie wurde experimentell bestimmt und liegt bei den hier verwendeten Sonden zwischen $\omega_0 = 200\text{-}400$ kHz. Sie steht in Zusammenhang mit der Federkonstanten (siehe Gleichung 3). Quantitative Kraftmessungen sind im dynamischen Modus nicht üblich. Die Sonde ist nicht wie im Contact-Mode in einem festen Abstand zur Oberfläche lokalisiert. Alle zwischen Sonden- und Probenoberfläche wirksamen Kräfte sind vermischt und beeinflussen die Dynamik der Sonde. Die

Schwingungsamplitude A beträgt dabei je nach gewählter Anregungsintensität I_v des Cantilever (Target-Amplitude) in der Regel zwischen $A = 5$ bis 100 nm. Um mit molekularer Auflösung mikroskopieren zu können, muss die Sondendynamik beruhigt werden. Kräfte, die eine Reichweite von unter 1 nm aufweisen müssen, die Dynamik der Sonde beherrschen.³⁸ Die Schwingungsamplitude wurde dazu auf ein gerade noch mögliches Minimum reduziert. Die Feedback-Kontrollsignale wurden weich oder vorübergehend auch ganz abgeschaltet. Auf diese Weise war es möglich, Phasenkontrastaufnahmen mit molekularer Auflösung zu erhalten.

2.1.4 Experimentelle Umgebung

Es wurde ein Nanoscope IIIa (Digital Instruments, Santa Barbara) mit Extender-Modul verwendet. Ferner stand ein Q- und Signal-Acess-Modul zur Verfügung. Über einen externen Rechner ließen sich sämtliche Mess- und Steuersignale verfolgen und visualisieren. Das Mikroskop wurde in zwei unterschiedlichen Umgebungen betrieben. Um auf der atomaren Skala zu mikroskopieren wurde das Mikroskop auf einem elektronischen Messtisch positioniert. Der Messtisch selbst befand sich luftgepolstert direkt auf dem Boden. Über das Mikroskop wurde eine 1 cm starke Filzglocke gestülpt und sofern notwendig mit zusätzlichem akustisch dämpfenden Material von der Umgebung abgeschirmt (Polsterfolien, Campingmatten, Decken). Die Messungen selbst wurden dann in der Nacht durchgeführt. Um auf der mesoskopischen Skala in Verbindung mit einem Auflichtmikroskop zu mikroskopieren, wurde das Mikroskop auf einem etwa 250 kg schweren und schwingungsgedämpften Messtisch (Eigenbau) betrieben. Der Messraum lag in einer als ruhig zu bezeichnenden, nicht klimatisierten Umgebung im Erdgeschoss eines unterkellerten zweistöckigen Hauses. Alle Messungen wurden an Luft und unter Raumbedingungen vorgenommen. Die relative Luftfeuchte war den üblichen Schwankungen unterworfen. Ein zuverlässiges Thermo- oder Kryostat stand nicht zur Verfügung. In der Regel betrug die Oberflächentemperatur um $T = 30^\circ\text{C}$. Sie konnte bei akustischer Isolierung und langer Messdauer auf bis zu $T = 50^\circ\text{C}$ steigen.

2.1.5 Kalibrierung des Mikroskops

Das Mikroskop wurde in Abständen von drei Monaten hinsichtlich seiner Scanner-Kalibrierungen geprüft. Die Prüfung der x- und y-Segmente erfolgte anhand eines nicht zertifizierten Pitch Standard (Nanosensors 2D300). Der Standard besteht aus quadratisch angeordneten quadratischen Löchern mit einem Abstand von 300 nm (Abbildung 14). Die z-Komponenten wurden anhand der Stufenhöhen von Graphit und Au(111)-Terrassen geprüft. Ein Standard zur Prüfung der z-Kalibrierungen in einer Größenordnung von 100 nm stand nicht zur Verfügung. Das etwa 7 Jahre alte Mikroskop zeigte sich hinsichtlich seiner Kalibrierungen stabil.

2.2 Abbildungsfehler und Auflösungsvermögen

Das laterale Auflösungsvermögen ist durch die Ausdehnung und Geometrie der Sonde limitiert. Eine atomare Auflösung und unverfälschte Abbildung kann nur erzielt werden, wenn alle Bereiche der Probenoberfläche durch ein und denselben Bereich der Sonde abgebildet werden können. Diese Forderung kann nur über atomar glatten Bereichen erfüllt werden. Außerhalb dieser Bereiche, also an Stufen, Kanten und Löchern, ist eine korrekte Abbildung der Oberflächentopologie ausgeschlossen. Die mikroskopisch ermittelte Oberflächentopologie ist eine Faltung aus Sondengeometrie und Oberflächentopologie (Abbildung 6).^{39,40}



Abbildung 6: Aufgrund der Sondengeometrie sind Stufen, Löcher oder die Seitenflächen einzelner Objekte nicht zugänglich. Die generierte topologische Abbildung ist eine Faltung aus Sonden- und Proben- topologie.

2.2.1 Bestimmung der Sondengeometrien

Während die vertikale Auflösung bei ca. 0.01 nm liegt und direkt zugeordnet werden kann, wird der horizontale Durchmesser d von der Oberfläche erhabener Objekte durch die Abmessungen der Sonde verfälscht. Der Fehler kann im nachhinein korrigiert werden, wenn die Geometrie der verwendeten Sonde bekannt ist.⁴¹

In der Regel wurden geätzte Siliziumcantilever (Silicon-Nanosensors NCH-W) mit einer klassisch-konischen Form verwendet. Der durch den Hersteller garantierte maximale Spitzenradius beträgt $r_{\text{tip}} = 15$ nm, der wahrscheinlichste Sondenradius wird jedoch mit $r_{\text{tip}} = 10$ nm beziffert. Die Gestalt der Sonde ist einer verzerrte viereckige Pyramide. Die Sonde ist durch zwei mal zwei unterschiedlich steil geneigte Flächen flankiert. Es finden sich daher vier Kanten, die unterschiedlich steil zueinander geneigt sind. Der Öffnungswinkel α_{Mitte} zwischen

der steilen Front- und der flacher auslaufenden Rückkante beträgt $\alpha_{\text{Mitte}} = 35^\circ$ (Kantenwinkel $\alpha_{\text{Mitte}} = 10^\circ + 25^\circ$).

In speziellen Fällen musste auf schärfer zulaufende Sonden verwendet (Silicon-Nanosensors SSS). Der durch den Hersteller garantierte Spitzenradius beträgt $r_{\text{tip}} = 5 \text{ nm}$, wobei der wahrscheinlichste Spitzenradius mit $r_{\text{tip}} = 2 \text{ nm}$ beziffert ist. Die Öffnungswinkel der Sonden

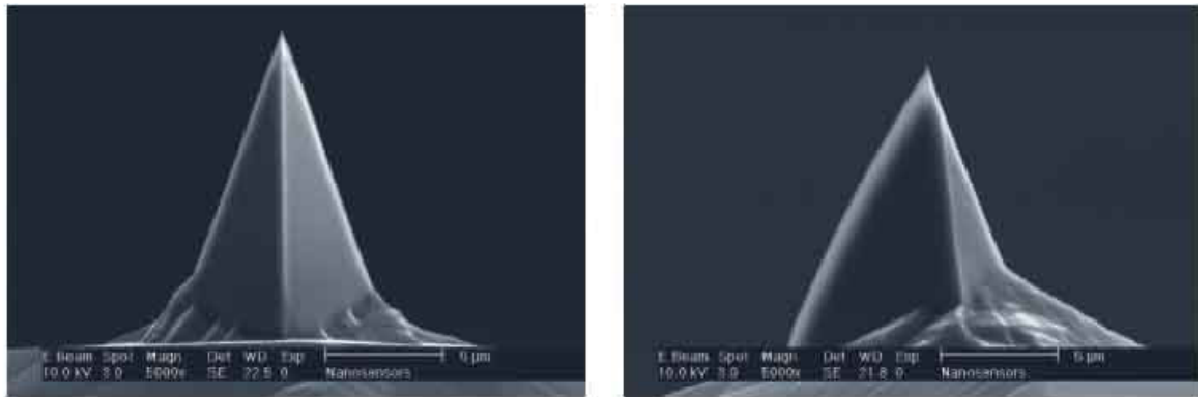


Abbildung 7: Raster-Elektronen-Mikroskopische Aufnahme einer „klassischen“ Siliziumsonde. Die Aufnahmen stammen vom Hersteller. Die linke Aufnahme ist eine Frontansicht und zeigt zwei steil zulaufende Flanken. Die rechte Aufnahme ist eine Front-Seitenansicht. Sie zeigt die „Rückseite“ der Sonde, bzw. die charakteristischen Kanten. Die Sonde hat nur eine Spiegelebene.



Abbildung 8: Raster-Elektronen-Mikroskopische Aufnahme zweier ultrascharfer Siliziumsonden. Die Aufnahmen stammen vom Hersteller. Der Spitzenradius beträgt zwischen $r_{\text{tip}} = 2$ bis 5 nm . Der Öffnungswinkel der Sonden beträgt bis zu einer Distanz von 200 nm (zur Spitze) unter $\alpha = 20^\circ$.

variieren zwischen $\alpha = 10^\circ$ bis 20° .

In konkreten Fällen wurde die individuelle Abweichung der Sonde experimentell bestimmt. Dazu wurden unterschiedliche Methoden verwendet und miteinander verglichen:

- 1.) Form und Gestalt der Sonde wurden durch TEM bestimmt (Abbildung 9).
- 2.) Die Sondengeometrie wurde aus topologischen Aufnahmen approximiert (partial-/full-blind tip estimation).

Methode 1: Die Charakterisierung der Sonde durch TEM ist die zuverlässigere aber auch aufwendigere der genannten Methode. Die Methode 2 liefert einheitliche Geometrien (Konvergenzkriterium), wenn ausreichend und sinnvolle Daten bereit gestellt werden konnten. Eine grafische Darstellung der approximierten Sonden ist aus technischen Gründen gegenwärtig nicht möglich. Die zur Verfügung stehende Approximationsroutine hatte ein wenig verbreitetes Format (daher keine Abbildung). In konkreten Fällen waren Geometrien in einem Bereich zwischen 100 nm und 2000 nm zu ermitteln. Dazu wäre eine Topologie mit über 2000 nm steilen Flanken, Verwerfungen und etwa 1000 nm langen scharfen Kanten notwendig gewesen. Ein solches Präparat (mikrokristalliner Saphir) stand nicht zur Verfügung. Man hätte die Sondengeometrie sonst an den entsprechenden Objekten selbst bestimmen müssen. Mit den auf diese Weise approximierten Daten hätte man dann dieselben Objekte wieder korrigieren können. Davon wurde Abstand genommen.

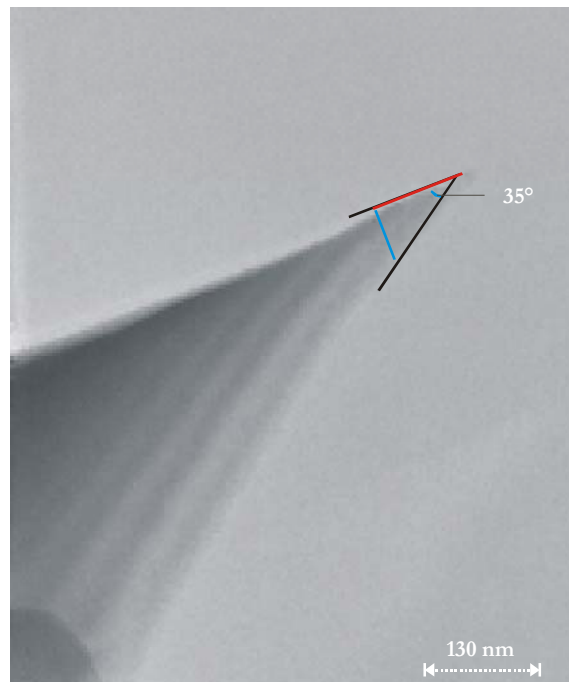


Abbildung 9: TEM-Aufnahme einer hier verwendeten Siliziumsonde (Seitenansicht). Der Öffnungswinkel beträgt $\alpha = 35^\circ$ und deckt sich mit den Angaben des Herstellers. Der Spitzenradius beträgt $r_{\text{tip}} = 11$ nm.

2.2.2 Korrektur der topologischen Breite

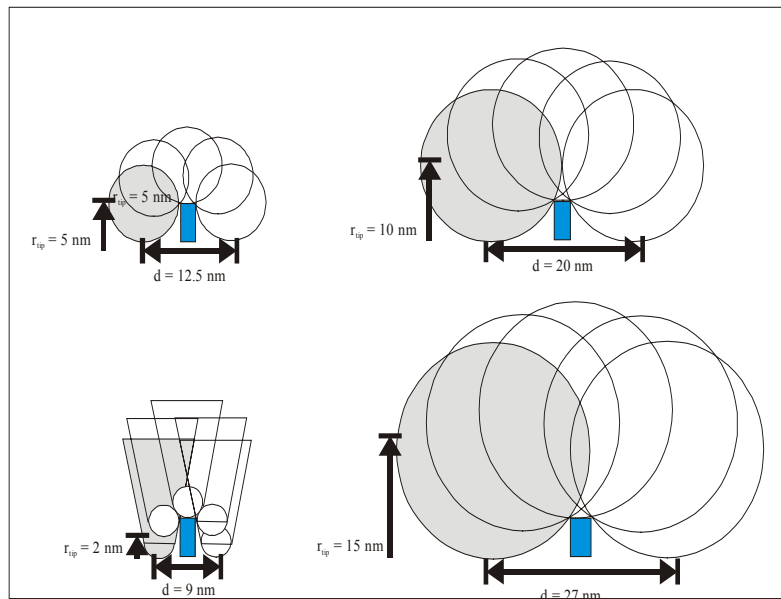
Die rechnerische Entfaltung ganzer Aufnahmen konnte durch ein Programm erfolgen. Es basiert auf einem durch Villarubia entwickelten und verbreiteten Näherungsverfahren.⁴² Dazu wurde gemäss der Methode 2 die Geometrie der verwendeten Sonde approximiert. Schließlich wurde die zu entfaltende Aufnahme geladen und korrigiert. Es zeigte sich jedoch, dass die so generierten Abbildungen häufig fehlerhaft sind. Besonders erhabene und steil flankierte Objekte (Objekte, die nur aus wenigen Bildpunkten bestehen) zeigten sich nach Korrektur meist nur noch halb so hoch wie in den Originalaufnahmen. Da der Entfaltungsvorgang selbst in keiner Weise transparent ist, kann über die eigentliche Ursache gegenwärtig nur spekuliert werden. Eine Verminderung des vertikalen Kontrast kann jedoch dadurch hervorgerufen

werden, wenn einzelne wenige Bildpunkte durch ein Stetigkeitskriterium vernachlässigt oder ihrer Umgebung angepasst werden.

Die topologische Breite einzelner Objekte wurde durch einfach gehaltene geometrische Überlegungen korrigiert oder abgeschätzt (Abbildung 10).

Abbildung 10: Geometrische Konstruktionen zur Korrektur der topologischen Breite

Bei dem gemessenen Objekt handelt es sich um einen Zylinder (blau). Er hat einen horizontalen Durchmesser von $d = 2,5 \text{ nm}$, seine Höhe beträgt $h = 5 \text{ nm}$. Die Kreise symbolisieren die Sondenspitze: Der Zylinder würde bei einem Spitzenradius von $r_{\text{tip}} = 2 \text{ nm}$ als $b = 9 \text{ nm}$ breites Objekt abgebildet werden. Bei Verwendung einer Sonde mit einem Spitzenradius von $r_{\text{tip}} = 15 \text{ nm}$ wäre eine topologische Breite von wenigstens $b = 27 \text{ nm}$ zu erwarten.



Steil flankierte Flächen wie die Seitenflächen eines Würfels oder topologische Löcher können auch im nachhinein nicht entfaltet werden. Die Sonde kann bei diesen topologischen Profilen nicht in alle Bereiche der Oberfläche vordringen und sie daher auch nicht abbilden. Das gemessene topologische Profil entspricht im Extremfall der Gestalt bzw. dem Kantenprofil der Sonde.⁴³ Säulenartige, dünne Objekte reflektieren daher den Öffnungswinkel der Sonde. Der Effekt ist Diskussionsgrundlage der im Ausgang von Abschnitt 3 vorgestellten frei und senkrecht stehenden Porphyrinsäulen (Abbildung 11).

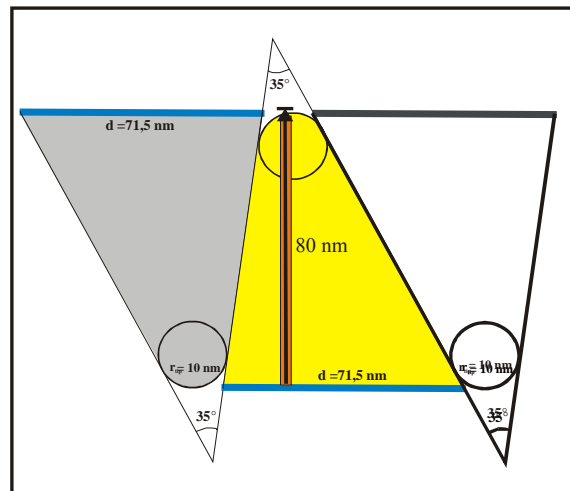


Abbildung 11: Geometrische Überlegungen zur Abschätzung des Durchmessers einer 80 nm hohen und 2,5 nm breiten Säule. Die gemessene topologische Breite würde $b = 71 \text{ nm}$ betragen, das geometrische Profil der Sonde entsprechen.

2.3 Substrate und Probenvorbereitung

Die Präparation der Proben erfolgte auf atomar glatten und einheitlich strukturierten Oberflächen, die in der supramolekularen Chemie auch als Subphasen bezeichnet werden. In der Mikroskopie wird die Messunterlage häufig auch als Substrat bezeichnet. Struktur und Eigenschaften der Substratoberfläche beeinflussen die Selbstorganisation der Moleküle auf der Oberfläche. Aggregate mit geringem Volumen und vergleichsweise großer Oberfläche können nicht losgelöst von der unmittelbaren chemischen Umgebung betrachtet werden. An der Phasengrenze Lösung/Oberfläche oder Luft/Oberfläche besteht ein von der Lösung verschiedenes chemisches Potential. Die Charakterisierung nanoskopisch strukturierter Aggregate mit großer Krümmung an Luft-Raumbedingungen ist auf vergleichsweise stabile Aggregate bzw. Oberflächenkristalle beschränkt.²⁷ Erfolgt das Studium der Selbstorganisation auf unterschiedlichen bzw. chemisch komplementären Oberflächen, kann in günstigen Fällen auf die dem Aggregat zugrundeliegenden intermolekularen Kräfte bzw. Bindungen geschlossen werden.⁴⁴

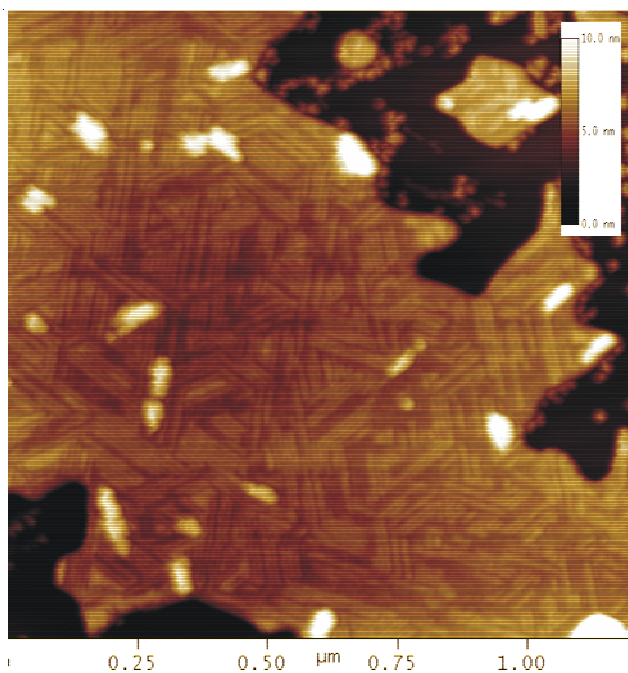


Abbildung 12: Topologische Aufnahme dicht gepackter Zylindermizellen. Die mizellaren Aggregate aus Octadecylkanamycinamid sind auf den kristallografischen Achsen des Graphit orientiert.

2.3.1 Graphit (HOPG)

Graphit, womit hier hoch-orientierter-pyrolytischer Graphit (HOPG) gemeint ist, hat eine hydrophobe, relativ elastische, leicht polarisierbare und aromatische Oberfläche. Amphiphile,⁴⁵ Porphyrine,⁴⁶ Alkane⁴⁷ oder auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe⁴⁸ bilden 2 dim. geordnete Monoschichten von kristalliner Ordnung. Alle genannten Verbindungen werden dabei bezüglich ihrer Molekülhauptachse planar auf die Oberfläche physisorbiert. Die durch die Moleküle eingenommene Ordnung reflektiert häufig kristallografische Elemente der Graphitstruktur.⁴⁹ Lamellen aus interdigitierten Amphiphilen

oder Molekülreihen aus alkylsubstituierten Benzochoronenen nehmen feste Winkel von $\alpha = 60^\circ$ zueinander ein.⁵⁰ Die Wechselwirkung des Adsorbats mit der Oberfläche geht auf Van der Waals-Kräfte und/oder auch $\pi \rightarrow \pi$ Wechselwirkung⁵¹ zurück. Häufig sind die monoschichtbildenden Moleküle nicht ausreichend fixiert, um sie kraftmikroskopisch bei Raumtemperatur charakterisieren zu können. Die durch die Moleküle eingenommene Ordnung reflektiert außerdem ein komplexes Gleichgewicht aus intermolekularen Molekül \rightarrow Molekül Wechselwirkungen sowie Packungseffekten.⁵² Auf Graphit kann, sofern eine molekulare Auflösung erzielt werden kann (STM), auf intermolekulare Wechselwirkung geschlossen werden (Abschnitt 3.2).

Supramolekulare Aggregate mit Krümmung, deren Bindung auf dem hydrophoben Effekt basiert, „überleben“ die Adsorption nicht, sie zerfallen zu planaren Monoschichten.⁵³ In speziellen Fällen können ausreichend stabilisierte Aggregate (Oberflächenkristalle) auf einer Schicht flach physisorbierter Monomere einen Zeitraum von zwischen $h = 6$ und 48 Stunden bestehen und bei günstig gewählten Messparametern auch mikroskopisch charakterisiert werden. Zur Demonstration zeigt Abbildung 12 eine topologische Aufnahme gepackter Zylindermizellen. Es handelt sich dabei um die erste mikroskopische Aufnahme isolierbarer Aggregate mit maximal möglicher Krümmung.⁵⁴ Das Amphiphil selbst, Octadecylkanamycinamid, bildet auf der Oberfläche eine lamellar

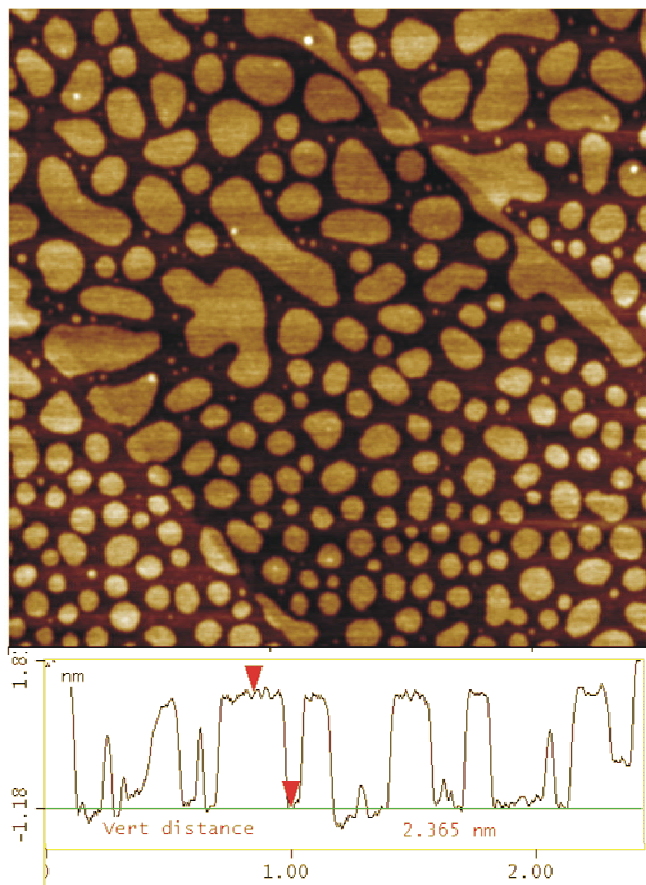


Abbildung 13: Topologische Aufnahme von Wasserinseln auf Graphit. Die Inseln haben eine Höhe von ca. $h = 2,2$ nm.

strukturierte Monoschicht. Die Mizellen ordnen sich ihrerseits darauf an und zerfallen. Dabei traten Zylindermizellen als Intermediate auf. Die für Graphit typischen kristallografischen Winkel finden sich dann auch in der Überstruktur der mizellaren Aggregate wieder.

Ein präparativer Vorteil des Graphits beruht darauf, dass sich bei der Präparation aus wässrigen Lösungen Effekte, die durch Eintrocknung hervorgerufen werden, in Grenzen

halten. Es ist davon auszugehen, dass sich auf Graphit unter Raumbedingung keine Feuchtigkeit aus der Umgebung niederschlägt. Bei hoher Luftfeuchte oder auch direkt nach der Probenpräparation finden sich Wasserinseln, die eine Höhe von $h = 2$ nm haben. Die Inseln lösen sich beim Rastern der Oberfläche meist auf (Abbildung 13).⁵⁵

2.3.2 Glimmer (engl. Mica)

Glimmer hat eine hydrophile, harte, kaum polarisierbare und ionische Oberfläche und kann in seinen chemischen Eigenschaften daher als komplementär gegenüber Graphit eingestuft werden. Glimmer ist ein Aluminosilikat mit einer Schichtstruktur (Muskovitstruktur). Die schichtbildenden Aluminosilikatpolyanionen werden dabei überwiegend durch Kaliumkationen kompensiert. Glimmer zeigt Quellvermögen, Wasser kann sich zwischen den Schichten einlagern.⁵⁶ Unter Raumbedingungen und an Luft befindet sich auf der Oberfläche ein Wasserfilm, der zur Meniskusbildung führen und Kapillarkräfte verursachen kann (Abschnitt 3.3.3 und 3.3.4).⁵⁷ Amphiphile Moleküle bilden auf Glimmer geschlossene Mono- oder Doppelschichten aus vertikal zur Oberfläche orientierten Molekülen. Hydrophile oder hydratisierte Gruppen sind zur Oberfläche gerichtet.⁵⁸ Supramolekulare Aggregate in wässrigen Lösungen sind auf Glimmer langlebiger. Die Gegenwart von Wasser hat einen konservierenden Effekt.

Die Hydrophilität und Polarität dieser Oberfläche kann sich in der Probenpräparation häufig nachteilig auswirken: Der unmittelbar nach der Präparation auf der Oberfläche haftende Film lässt sich häufig nicht zügig entfernen. Eintrocknungsfiguren in Form von Tropfenrückstände und/oder Kristallisationen machen sich auf Glimmer bemerkbar und können die kraftmikroskopische Charakterisierung der Objekte unmöglich machen (Abschnitt 3.3.1). Präparate auf Glimmer werden daher häufig durch Langmuir-Blodgett-Technik dargestellt.⁵⁹

2.3.3 Gold

Gold hat eine hydrophobe, weiche, polarisierbare und metallische Oberfläche. Gold hat im Gegensatz zu Graphit und Glimmer keine Schichtstruktur. Rastersondenmikroskopisch brauchbare Substratoberflächen müssen jedoch atomar glatt und epitaktisch strukturiert sein

(Abschnitt 2.1.3). In der Praxis wird häufig auf Einkristallobereflächen zurückgegriffen Ihre Reinigung ist aufwendig. Wagner et. al. etablierten ein für mikroskopische Zwecke eingeschränkt brauchbares Verfahren zur Darstellung von Gold-Substraten.⁶⁰

Dazu wurden Glimmerstreifen im HV mit Gold (5N) bedampft. Die Stärke der Goldfilme wurde auf ca. 200 nm eingestellt. Der mit Gold bedampfte Glimmer wurde durch einen Epoxy-Klebstoff über die bedampfte Fläche mit einem Glasträger verklebt. Unmittelbar vor der Präparation musste dann nur das Glimmer mit einer Pinzette entfernt werden. Die eigentliche Messoberfläche wurde so freigelegt. Die Substrate zeigen erhebliche Nachteile: Zum einen kann die Präparation, durch Verwendung des Epoxyharzes nur aus Tetrachlorkohlenstoff und Wasser erfolgen, zum anderen sind die Goldoberflächen hinsichtlich ihrer Rauheit nicht einheitlich. Die Rauheit der Goldoberflächen hängt sensibel von den Bedampfungsbedingungen ab. Im Trend gilt, dass bei einer Temperatur von $T = 400^\circ\text{C}$ und einer Bedampfungsrate von unter $r_{\text{ver}} = 0,1 \text{ nm/s}$ epitaktisch strukturierte Au(111)-Oberflächen mit Terrassenstruktur erhalten werden (Abbildung 14).⁶¹ Wird die Bedampfung des Glimmers bei einer Temperatur von unter $T = 100^\circ\text{C}$ vorgenommen, wird das Gold in amorpher oder polykristalliner Struktur niedergeschlagen. Für die in der Arbeit vorgestellten Objekte eignen sich polykristallin zusammengesetzte Oberflächen häufig besser, als die für tunnelmikroskopische Zwecke konzipierten Oberflächen mit ausgeprägter Au(111)-Terrassenstruktur(Abschnitt 3.6).

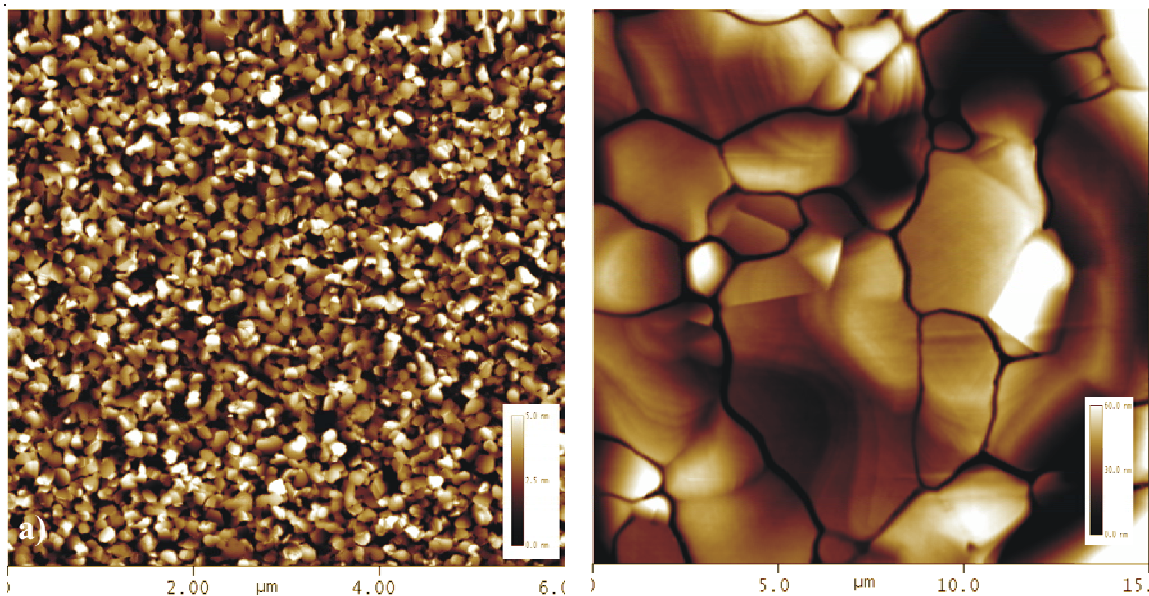


Abbildung 14: Topologische Aufnahmen unterschiedlich dargestellter Goldsubstrate

Die linke Aufnahme zeigt einen $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ großen Ausschnitt einer TSG-Oberfläche. Die Oberflächentopologie zeigt Mikrokristallite mit einer Korngröße von 150 nm. Die Au(111) Terrassenstruktur ist zu erkennen. Die rechte Aufnahme zeigt einen $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ großen Ausschnitt einer getemperten Goldelektrode. Die Oberflächentopologie geht auf mehrere μm große Goldkristallite mit Terrassenstruktur zurück.

Ein Nachteil, der bereits angedeutet wurde, ist in der geringen Toleranz des Klebstoffs gegenüber klassischen organischen Lösungsmitteln, speziell Chloroform, zu sehen⁶². Die Umgehung dieser Problematik durch „Elektroplating“ oder der Verwendung von keramischen Klebstoffen (Cerastil C-7, Panacol) liefern keine ausreichend resistenten oder besser brauchbare Substrate.⁶³ Dies ist insofern unbefriedigend, als dass sich Goldoberflächen für sich konkurrenzlos einfach durch Thiole modifizieren lassen.⁶⁴ In der Probenpräparation möchte man häufig die chemischen Eigenschaften der Substratoberfläche genau einstellen und sie der Objektoberfläche anpassen (Biokompatibilität).⁶⁵ Um z.B. eine mit Carboxylgruppen bedeckte Oberfläche zu generieren müsste lediglich eine Lösung aus z.B. 11-Mercapto-Undecansäure der Konzentration $c = 10^{-4}$ in Chloroform über einen Zeitraum von 2 Tagen auf die Oberfläche einwirken können. Die Aufarbeitung der Oberfläche beschränkt sich in der Regel auf intensives Spülen der Oberfläche und Begasen mit reinen Inertgasen. Auch die Charakterisierung der Monoschicht ist unkompliziert, ein sicherer Hinweis kann quasi insitu erfolgen, da sich auf der Goldoberfläche kleine Ätzlöcher bilden, die die Tiefe einer Au(111)-Lage bzw. $h = 0,23$ nm haben.⁶⁶

Eine vergleichbare Möglichkeit bieten sonst Siliziumoberflächen, die durch Organosilylchloriden oder-alkoxide modifiziert werden können. Um jedoch einheitlich und dichtgepackte Membranen oder Monoschichten zu erhalten, muss die Oberfläche zunächst mit Pyranhalösung behandelt und oxidiert werden. Die Chemisorption erfordert eine Inertgasatmosphäre und muss, sofern qualitativ hochwertige Filme erhalten werden sollen, in

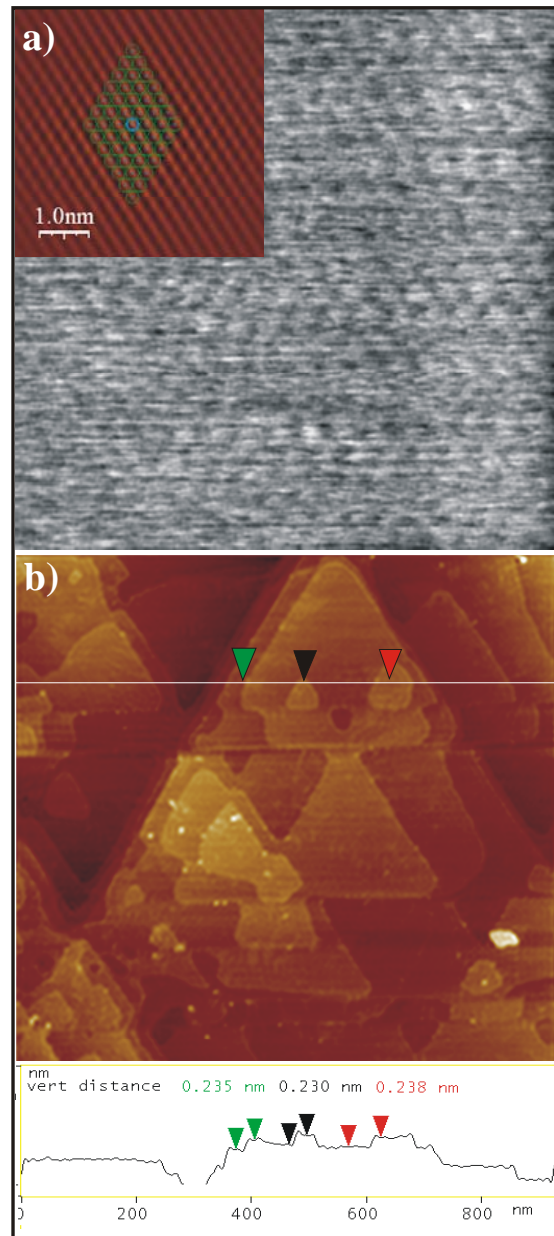


Abbildung 15: atomare Struktur der getemperten Goldelektroden. **Bild a** zeigt einen $5 \times 5 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt einer Au(111)-Terrasse ohne und nach Filterbearbeitung. Die Aufnahme wurde im Contact-Mode erhalten (Deflektionsbild). **Bild b** zeigt die Oberflächentopologie eines Kristalliten. Die Terrassenstruktur ist zu erkennen, die Stufenhöhe ist $h = 0,23$ nm.

drei Stufen vorgenommen werden.⁶⁷ Die Charakterisierung der Membran ist dann auf spektroskopische Methoden angewiesen.

Da Goldatome ab einer Temperatur von $T = 100^\circ \text{C}$ mobil sind, können epitaktisch strukturierte und atomar glatte Mikrokristallite aus amorphen Goldfilmen durch Tempern kristallisieren. Die Methode ist in der Elektrochemie verbreitet und wurde durch die Gruppe um Kolb umfassend und reproduzierbar beschrieben.⁶⁸ Dazu wird zunächst ein Stück Glas mit einer 20 nm starken und adhäsionssteigernden Schicht aus Chrom bedampft. In einem weiteren Schritt wird eine um $d = 1000 \text{ nm}$ dicke Schicht Gold durch thermisches Verdampfen im HV niedergeschlagen. Die Darstellung geeigneter Substrate erfordert Erfahrung, fertige Substrate konnten jedoch auch kommerziell bezogen werden. Das Tempern wurde in einer nicht rauschenden, nicht leuchtenden Wasserstoffflamme vorgenommen. Brauchbare Oberflächen wurden erhalten, wenn die Substrate nach einer kurzen Abkühlphase von etwa 60 s mit einem Tropfen hochreinem Wasser abgeschreckt wurden. Die so generierten Oberflächen zeigen Mikrokristallite mit einer Korngröße von 1 bis 3 μm . Die Kristallite waren dann weitgehend spannungs- bzw. defektfrei. Die Kristallitoberflächen bestehen aus Au(111) Terrassen, die häufig von dreizähliger Symmetrie sind. Ihre Ausdehnung kann die der Glimmersubstrate spielend um einen Faktor von 15 übersteigen (Abbildung 14). Die Stufenhöhe der Terrassen entspricht mit $h = 0,23 \text{ nm}$ dem, was man für eine Au(111)-Lage erwartet (Abbildung 15b).⁶⁹Abbildung 15a zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche mit atomarer Auflösung. Die Elementarzelle entspricht einer Au(111)-Anordnung. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass bei einer Temperatur von über $T = 800^\circ\text{C}$ wesentlich größere Kristallite erhalten werden. Diese zeigt jedoch durch vermutlich

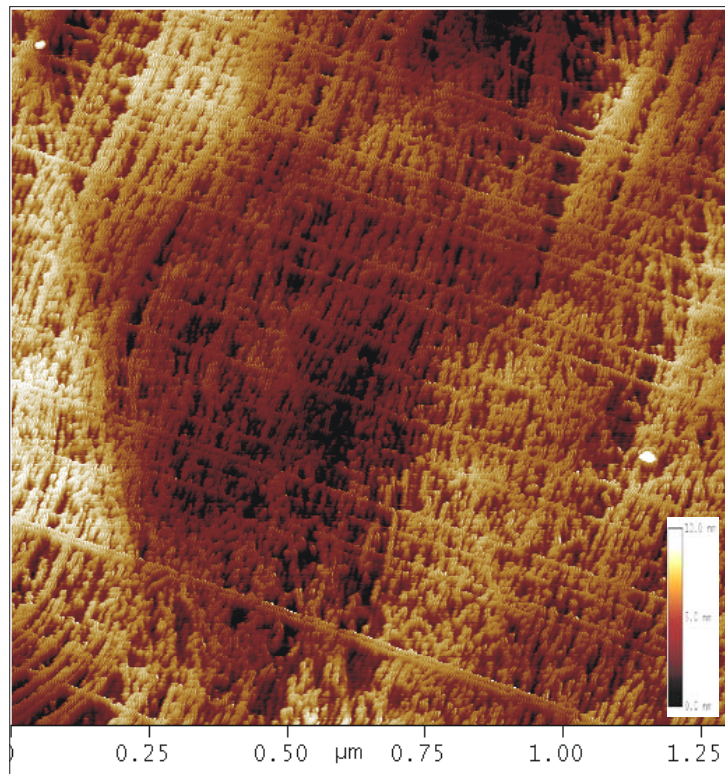


Abbildung 16: Topologische Aufnahme einer überhitzten und im Anschluss mit Dodecanthiol geätzten Goldelektrode.

entstehende Spannungen ausgeprägte Defekte und war nach Modifizierung durch Thiole als Substrat zu rau (Abbildung 16).

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, Substrate mit noch größeren und einheitlicheren Oberflächen darzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass die chemische Nachbehandlung der Oberflächen, z.B. durch chemisches Polieren mit Kaliumcyanid in Gegenwart von Komplexbildnern,⁷⁰ hier zu glatten, jedoch kontaminierten Oberflächen führte. Goldoberflächen sind im Vergleich zu Graphit- oder Glimmeroberflächen wesentlich anfälliger gegenüber Kontaminationen aus der Umgebung. Präparationen auf Gold sind daher aufwendiger. Um diese unerwünschten Erscheinungen so gering wie möglich zu halten, erfolgte die Präparation direkt auf kurz zuvor „geglühten“ Oberflächen. Die noch heißen Substrate wurden durch die Präparationslösung abgeschreckt.

2.2.4 Probenvorbereitung und Reproduzierbarkeit

Sofern in der Arbeit nicht auf eine modifizierte Vorgehensweise hingewiesen wird, wurde wie folgt präpariert (Standardpräparation der TEM): 25 µl der Präparationslösung wurden mit einer Pipette aufgenommen und auf eine frisch freigelegte Glimmer- bzw. Graphitoberfläche getropft. Nach $t = 45$ s wurde der Tropfen durch einen Streifen Filterpapier von der Oberfläche entfernt. Das Papier wurde seitlich an den Tropfen herangeführt und der Tropfen durch die Kapillarwirkung der Zellulose aufgesaugt. Präparate auf Graphit wurden unmittelbar nach der Präparation untersucht. Präparate auf Glimmer wurden für einen Zeitraum von $t = 120$ Minuten in einer Petrischale gelagert und dann untersucht. Vor der sondenmikroskopischen Untersuchung wurde die Präparatoberfläche durch ein optisches Auflichtmikroskop betrachtet und die Sonde über einheitlich anmutenden Bereichen niedergelassen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Reproduzierbarkeit nicht losgelöst von den bestehenden experimentellen Möglichkeiten betrachtet werden kann. Auf „allen“ auf diese Weise dargestellten Präparaten lassen sich auch vollkommen unbrauchbare Abschnitte finden. Tropfenrückstände oder durch kristallografische Unregelmäßigkeiten der Unterlage verursachte Materialansammlungen sind praktisch unvermeidbar (Optisches Mikroskop). Alle vorgestellten und diskutierten Ergebnisse wurden in einem Abstand von etwa einem Jahr noch einmal reproduziert. Die in Abschnitt 3.2 und 3.3 vorgestellten Ergebnisse wurden außerdem durch „Dritte“ anhand einer schriftlicher Anleitungen reproduziert.

- ¹⁶ Hamann, C.; Hietschold, M.; *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag, Berlin **1991**
- ¹⁷ Güntherodt, H.-J.; Wiesendanger, R.; *Scanning Tunneling Microscopy* 1-3, Springer Verlag **1992**
- ¹⁸ Wickramasinghe, H.K.; *Spektrum der Wissenschaft* **1989**, 12, 62
- ¹⁹ Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch. und Weibel, E.; *Phy. Rev.Lett.* **1982**, 49-1, 57
- ²⁰ Binnig, G. und Rohrer, H.; *Rev. Mod. Phy.* **1987**, 59-3, 615 (Vortrag zur Verleihung des Nobelpreises)
- ²¹ Pohl, D.W.; *IBM J. Res&Develop.* **1986**, 30,4,417
- ²² Kuk, Y.; *Rev. Sci. Instr.* **1989**, 60, 2,165
- ²³ Basedo, R.W. und Cocks,T.D.; *J.Phy. E13* **1989**, 8, 840
- ²⁴ Elings, V.; *Digital Instruments Nanoscope Commando Reference Manual*, Santa Barbara/CA, **1995**
- ²⁵ Park, S.; Quate, C.F.; *J Appl Phys.* **1987**, 62, 1, 312
- ²⁶ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch.; *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 9, 930
- ²⁷ Israelachvili, J.; *Intermolecular & Surface Forces*; Academic Press: London, **1994**
- ²⁸ Rugar, D.; Mamin, H.J.; Budakian, R.; Chui, B. W.; *Book of Abstracts*, 12th inter. Conference, **2003**
- ²⁹ Meyer, G.; Amer, N. M.; *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 12, 1045
- ³⁰ Takano, H.; Kenseth J.K.; Wong, S.-S.; O'Brien, J.L.; Porter M.D.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2845
- ³¹ Martin, Y.; Williams, H.K.; Wickramasinghe, J. *Appl. Phys.* **1987**, 61, 472
- ³² Albrecht, T. R.; Grütter, P.; Horne, D.; Rugar, D.; *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 668
- ³³ Friche, B.; Schäfer, K.; *JOOS- Lehrbuch der theoretischen Physik*, Aula-Verlag Wiesbaden **1989**, 99
- ³⁴ Dissertation von Lydie Delineau , Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg, November **2001**
- ³⁵ Garcia, R.; Perez, R.; *Surface Science Reports* , **2002**, 47, 197-301
- ³⁶ Whangbo, M.-W.; Bar, G.; Brandsch, R.; *Surf. Sci.* **1998**, 14, 3045
- ³⁷ Magonov, S.N.; Elings, V.; Whangbo, M.-H.; *Surf. Sci.* **1998**, 411, L749
- ³⁸ Morita, S.; Eds " *A noncontact Atomic Force Microscopy* ", Springer Verlag: Berlin **2002**
- ³⁹ Murray, M. N.; Hansma, H. G.; Bezanilla, M.; Sano, T.; Ogletree, D.F.; Kolbe, W.; Smith, C. L.; Cantor, C. R.; Spengler, S.; Hansma, P. K.; Salmeron, M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 3811.
- ⁴⁰ Markiewicz, P.; Goh C.; *Langmuir* **1994**, 10, 5
- ⁴¹ Keller, D.; *Surface Science* **1991**, 253, 353
- ⁴² Villarrubia, J. S.; *Surface Science* **1994**, 321, 287
- ⁴³ www.siliconmdt.com/freeware.
- ⁴⁴ Messerschmidt, C.; Draeger, C.; Schulz, A.; Rabe, J. P.; Fuhrhop, J.-H.; *Langmuir* **2001**, 17, 3526
- ⁴⁵ Stevens, F.; Beebe, T.P. Jr.; *Langmuir* **1999**, 15, 6884
- ⁴⁶ Qiu, X.H.; Wang, C.; Zeng, Q.D.; Xu, B.; Yin, S. X.; Wang, H. N.; Xu, S. D.; Bai, C.; *J. Am.Chem. Soc.* **2000**, 122, 5550
- ⁴⁷ Rabe, J. P.; Buchholz, S.; *Science* **1991**, 253, 424
- ⁴⁸ Samorí, P.; Fechtenkötter, A.; Jäckel, F.; Böhme, T.; Müllen, K.; Rabe, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11462
- ⁴⁹ Müller, U.; *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher Chemie **1996**
- ⁵⁰ Smith, D. P. E.; Hörber, J.K.H.; Binnig G.; Nejh, H.; *Nature* **1990**, 344, 641
- ⁵¹ Hunter A. C.; Sanders, J. K. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 112, 5525
- ⁵² Böhme, T.; *Dissertation* , HU zu Berlin: **2002**
- ⁵³ Draeger, C.; Böttcher, C.; Messerschmidt, C.; Schulz, A.; Ruhlmann, L.; Siggel, U.; Hammarström, L.; Berglund-Baudin, H.; Fuhrhop, J.-H.; *Langmuir* **2000**, 16, 2068
- ⁵⁴ Gouzy, M.-F.; Lauer, M.; Gonzaga, F.; Schulz, A.; Fuhrhop, J.-H.; *Langmuir* **2002**; 18, 10091-10094
- ⁵⁵ Gil, A.; Colchero, J.; Luna, M.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M.; *Langmuir* **2000**, 16, 5086
- ⁵⁶ Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; *Lehrbuch für anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**
- ⁵⁷ Xu, L.; Lio, A.; Hu, J. ;Ogletree, D.F.; Salmeron, M.; *J Phy. Chem. B* **1998**, 102,504
- ⁵⁸ Zhang, Y. J.; Ming, J.; Lu,R.; Song, Y.; Jiang, L.; Zhao, Y.; Li,H T. J.; *J. Phy. Chem. B.* **2002**, 106(8),1960
- ⁵⁹ Blodgett, K. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 495
- ⁶⁰ Wagner, P.; Hegner, M.; Güntherodt, H.-J., Semenza, G.; *Langmuir* **1995**, 11, 3867
- ⁶¹ Golan, Y.; Margulis, L.; Rubinstein, I.; *Surface Science* **1992**, 246,312
- ⁶² Lauer, M.; *Diplomarbeit* FU-Berlin: **2000**
- ⁶³ Samori, P.; Diebel, H.; Löwe, H.; Rabe, J.P.; *Langmuir* **1999**, 15, 2592
- ⁶⁴ Poirier, G.E.; *Chem. Rev.* **1997**, 1117
- ⁶⁵ (a) Andrade, J. D. In *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*; Andrade, J. D., Ed.; Plenum Press: New York, **1985**; Vols. 1 and 2. (b) Thoden van Velzen, E. U.; Engbersen, J. F. J.; Reinhoudt, D. N. J. *Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3597
- ⁶⁶ Sondag- Huethorst, J.A. M.; Schönberg, C.; Fokkink, L.G.; *J Phys. Chem.* **1994**, 98, 6826
- ⁶⁷ Ingall, M.D.K.; Honeyman, C. H.; Mercure, J. V.; Bianconi, P. A.; Kunz, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3607

⁶⁸ Kolb, D. M.; *Progress in Surface Science*, Vol 30,109

⁶⁹ Poirier, G.E.; *Chem. Rev.* **1997**, 1117

⁷⁰ Tergart, W.J.; *The Electrolytic and Chemical Polishing Metals*, Pergamon, London, **1956**, 57