

### **3.3 Selbstorganisation des Phosphonatporphyrins auf Glimmer, Darstellung segregierter molekularer Porphyrinstäbchen**

#### **3.3.1 Darstellung geeigneter Präparate bei pH = 13**

Die Glimmeroberfläche ist hydrophil, Lösungen des Porphyrins der Konzentration  $c = 10^{-4}$  mol/l in 0,1 n Natronlauge ließen sich nicht erfolgreich präparieren. Auf der Oberfläche bildeten sich Eintrocknungsfiguren, die auf dendronartig gewachsene Kristalle aus vermutlich Natriumlauge zurückgehen. Die hohe Elektrolytkonzentration stellt zunächst ein Problem dar. Blindproben zeigen, dass Natriumlauge die Oberfläche an Defekten ätzen kann. Die Glimmeroberfläche zeigt dann Furchen und Spalten (Abbildung 27 a und b). Ihre Bildung erfordert eine Einwirkzeit in der Größenordnung von etwa  $t = 2$  Stunden.

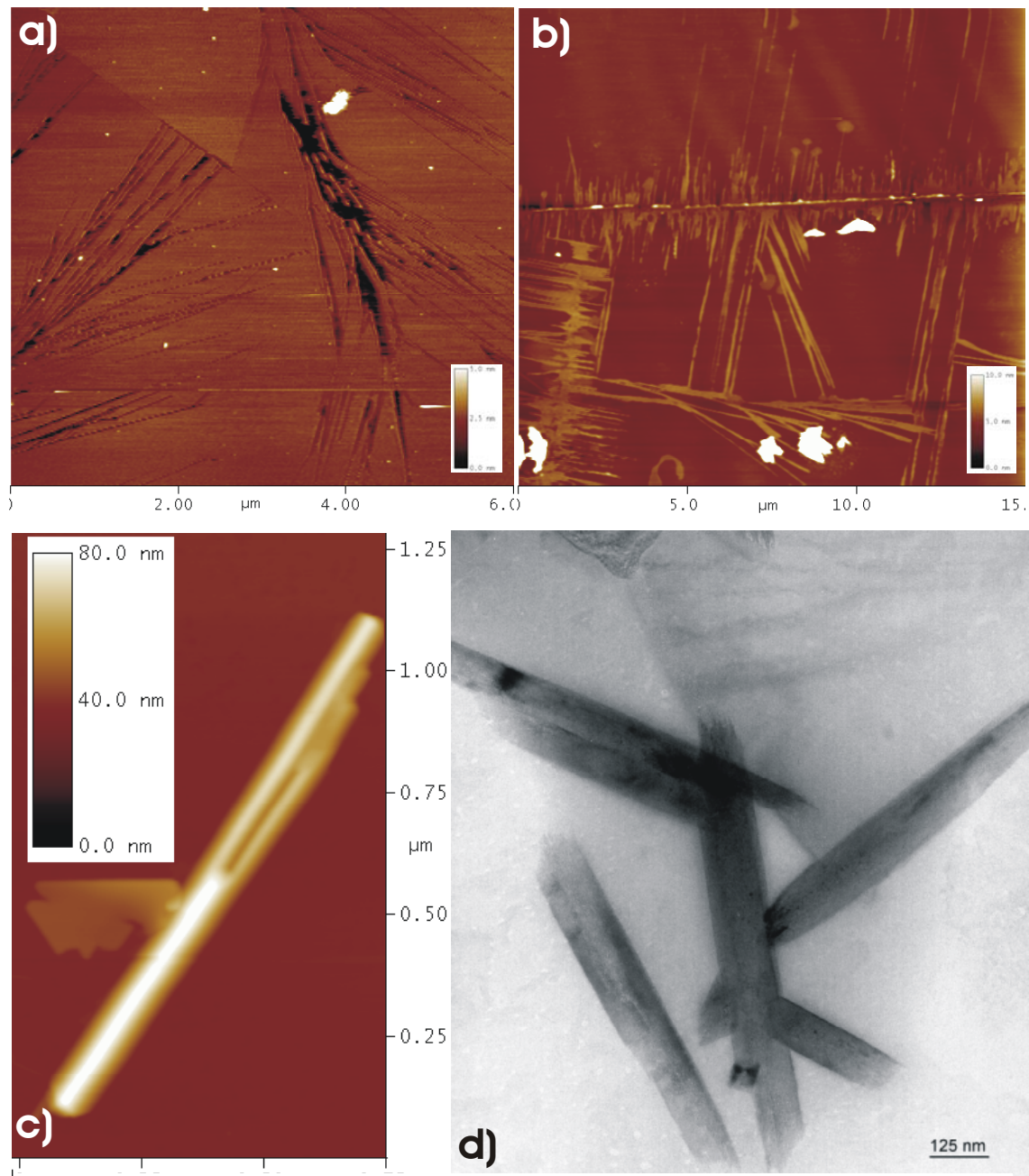
Überlässt man den Glimmer mehrere Tage einer 0,1 n NaOH quillt er. Die Lauge kann vermutlich über Defekte (Abschnitt 2.3.2) in das Silikat ein- bzw. vordringen, Schichten lösen sich ganz ab. Im Lösungsüberstand finden sich dann „Zigarren“, die aus abgelösten und dann eingerollten Glimmerlagen (Abbildung 27c und d) bestehen. Die Präparation musste folglich verfeinert werden.

Zunächst wurde die Eigenaggregation des Phosphonatporphyrins reduziert, Lösungen der Konzentration  $c = 10^{-4}$  mol/l und pH =13 wurden für zwei Stunden auf eine Temperatur von über  $T = 80^{\circ}\text{C}$  gebracht. Die Lösungen wurden heiß über Membranfilter der Porengröße  $d = 50$  nm filtriert. Die erhaltenen Lösungen wurden erneut erhitzt und bei einer Temperatur von  $T = 70^{\circ}\text{C}$  präpariert. 50  $\mu\text{l}$  der Lösung wurden mit einer hydrophoben Pipette aufgenommen und dann langsam ausgedrückt. Am Auslaß bildete sich so ein Tropfen. Dieser Tropfen wurde 1 Minute an der Luft gehalten und dann an die Oberfläche herangetragen. Dann wurden erneut 50  $\mu\text{l}$  der heißen Lösung aufgenommen und aufgetragen. Die Präparate wurden für einen Zeitraum zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten sich selbst überlassen. Sie wurden mit einer Pinzette gefasst und die Lösung auf der Oberfläche hin und her geschwemmt. Die Oberfläche wurde also mit dem Überstand gespült. Dabei sollten angelagerte Kristallisationskeime in Bewegung geraten. Die Präparate wurden dann ruckartig in eine Position gebracht, bei der sich der Lösungsüberstand in einer Ecke des Glimmers anreichern konnte. Durch einen gut getrockneten Streifen Filterpapier wurde der Überstand dann abgesaugt.

Das Absaugen nahm 2-3 Minuten Zeit in Anspruch und führte zum Gelingen der Präparation. Die Aufmerksamkeit wurde auf die Bereiche der Probenoberfläche gerichtet, an denen der

Überstand zügig ablaufen konnte. Bei gut gelungenen Präparaten kann die gesamte Oberfläche zügig vom Überstand getrennt werden (unter 20 Sekunden).

Es ist ratsam den Glimmer vor der Präparation durch optische Mikroskopie zu untersuchen.

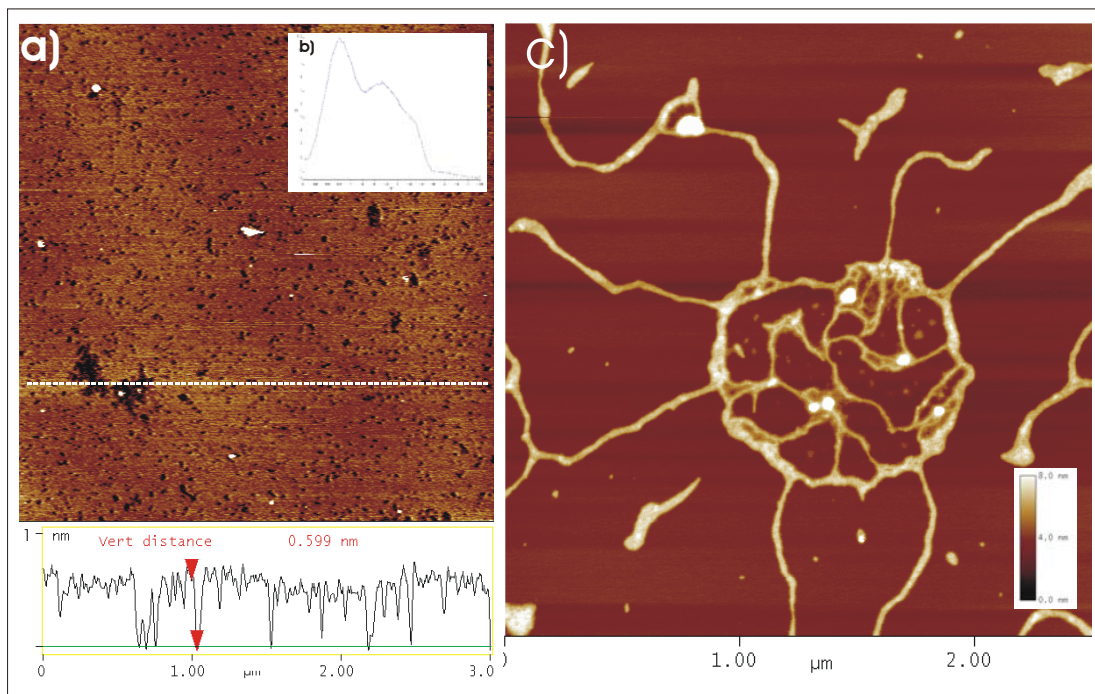


**Abbildung 27: Wirkung der Na(OH) auf Glimmer**

- topologische Aufnahme einer gereinigten Glimmeroberfläche nach zweistündiger Einwirkung von 0.1 n Na(OH). Die Glimmertopologie zeigt Lochdefekte, oft in Form von um 0.4 nm tiefen Furchen. Die Furchen entstehen meist entlang von Spannungslinien oder Verwerfungen in der Silikatschicht.
- Topologische Aufnahme einer schlechter gereinigten Glimmeroberfläche nach zweistündiger Einwirkung von 0.1 n Na(OH). In Furchen sammelt sich Material, es bilden sich Topologien, die mit Fasern verwechselt werden können.
- Topologische Aufnahme eingerollter Silikatrinne. Bei längeren Einwirkzeiten konnten sich einzelne Schichten vom Festkörper ablösen. Die abgelösten Plättchen neigten dazu sich zigarrenartig einzurollen.
- TEM-Aufnahme eingerollter Schichten.

Defektarm anmutender Glimmer zeigt keine bzw. kaum Brechungserscheinungen (->Licht). Sie sind in der Regel brauchbarer als defektreiche. Die Ausbeute lässt sich durch Verwendung von synthetischem Glimmer steigern.

Die Präparate wurden dann zwischen 30 Minuten und 10 Tagen unter Reinraumbedingungen getrocknet und dann mikroskopiert. Die Präparatoberfläche wird durch eine mehr oder weniger geschlossene Schicht, die eine Dicke von  $h = 0,5 \text{ nm}$  aufweist, gebildet (Abbildung 28a). Die Präparate fluoreszieren und zeigen bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 512 \text{ nm}$  eine für Porphyrine charakteristische Doppelbande (Abbildung 28b)<sup>6</sup>. Die spektroskopischen Eigenschaften der Probe garantieren, dass sich auf der Oberfläche Phosphonatporphyrine befinden. Das abgebildete Spektrum ist jedoch ein Mittelwert über den gesamten Bereich der



**Abbildung 28: Auf Glimmer präparierte Monoschicht des Phosphonatporphyrins bei pH = 13**

- topologische Aufnahme einer nicht geschlossenen Monoschicht. Die weiß-gestrichelte Rasterzeile korrespondiert mit dem ausgegebenen topologischen Profil. Die Dicke beträgt demnach um  $d = 0.5 \text{ nm}$ .
- Fluoreszenzanregungsspektrum des Präparats ( $\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}$ ).
- topologische Aufnahme einer kollabierten Monoschicht. Der Kollaps wurde durch Erhöhung der Luftfeuchte provoziert. Ein näherungsweise defektfrei präparierter Monofilm wurde dazu für einen Zeitraum von fünf Minuten in ein mit Wasserdampf gesättigtes Gefäß gebracht. Die Gegenwart von Wasser führte zu einer Verminderung der Monoschichtoberfläche. Die Monoschicht selbst ist in Korrelation zur Glimmeroberfläche hydrophob.

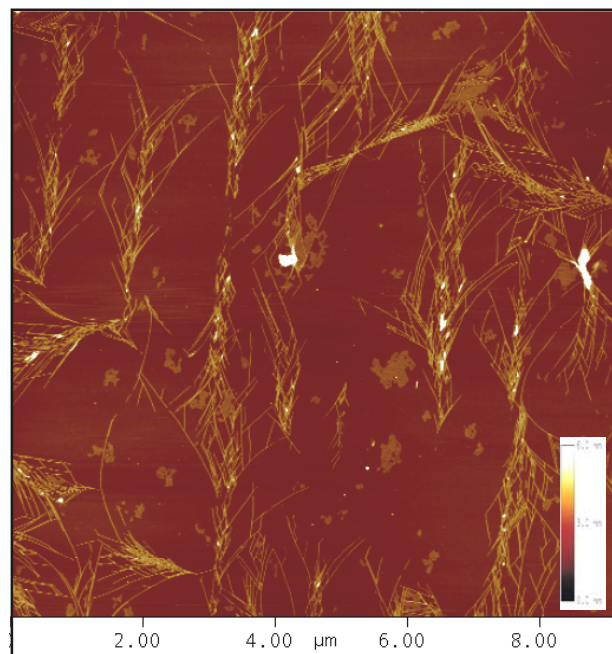
Oberfläche. Der zweifelsfreie Identitätsbeweis dafür, dass die gefundene Fluoreszenz durch die Monoschicht hervorgerufen ist, wäre die Bestimmung der spektroskopischen Eigenschaften im optischem Nahfeld, sprich SNOM (Scanning-Nearfield-Optical-

Microscopy)<sup>13</sup>. Bezügliche Experimente blieben jedoch ergebnislos, eine ortsauflösende Abbildungen der Fluoreszenzintensitäten in Korrelation mit der Proben-topologie wurde nicht erhalten. Die bei dem verfügbaren Mikroskop auftretenden Scherkräfte führten zur Kontamination der Messsonde. Fluoreszenzspektren kontaminierter Sonden zeigten Ähnlichkeit mit denen der Abbildung 28b, ihre Reproduzierbarkeit und ihr Signal-Rauschverhältnis war jedoch ungenügend, weswegen sie nicht berücksichtigt wurden. Mit einem größeren zeitlichen Verfügungsrahmen hätte man die angesprochenen Probleme jedoch lösen bzw. beherrschen können. Die Monoschicht hat eine vergleichsweise hydrophobe Oberfläche. Die Bestimmung eines Kontaktwinkels ist nicht möglich, die Monoschicht würde sich beim Messen auflösen (Abbildung 28c).

Es war angedacht, die Präparation durch Langmuir-Blodgett-Präparation zu ersetzen. Die Methode bleibt jedoch auf in Wasser schwerlösliche Verbindungen beschränkt<sup>85</sup>. Um den Präparationstrog mit genügend Lösung füllen zu können (Filmbildung erforderte  $c > 0.5 \times 10^{-5}$  mol/l), hätte man etwa 300 mg des Phosphonatporphyrins einsetzen müssen. Mit der gleichen Menge hätte man etwa 150 000 Experimente auf z.B. Graphit durchführen können!

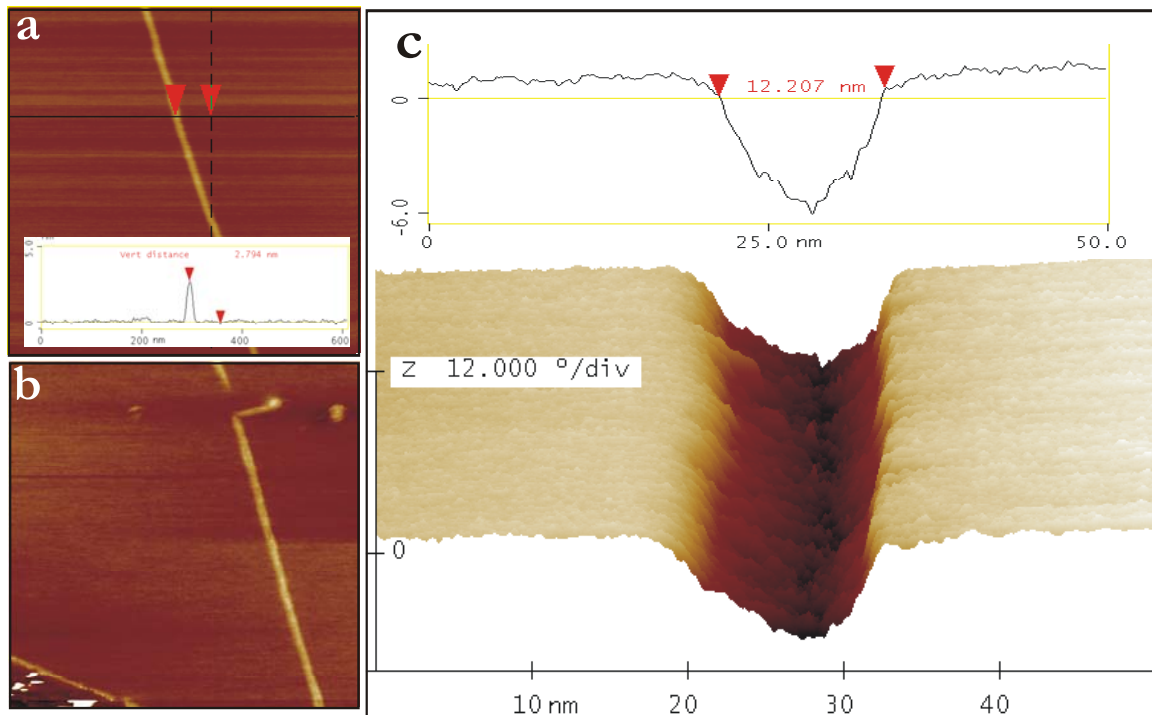
### **3.3.2 Topologie der starren und segregierten Fasern**

Die Monoschicht ist nicht langlebig, sie wandelt sich innerhalb eines Zeitraums von etwa 8 Tagen in ein Netzwerk aus ein-dimensionalen Aggregaten um (Abbildung 29). Die Fasern sind topologisch einheitlich und ihr maximaler vertikaler Durchmesser beträgt  $h = 2,8$  nm (Abbildung 30a). Die topologische Breite beträgt  $b = 12$  nm (Abbildung 30c). Es sei bemerkt, dass der letzte Wert durch die Geometrie der Sonde verfälscht ist. Er entspricht jedoch dem, was man bei einem Spitzenradius von  $r_{\text{tip}} = 5$  nm für ein Objekt von etwa  $d = 3$  nm Durchmesser erwartet (Abschnitt 2.3). Die Faser lässt sich durch die Spitze schneiden



**Abbildung 29:** Topologische Aufnahme einer präparierten Glimmeroberfläche 8 Tage nach Präparation der Monoschicht. Die Übersichtsaufnahme zeigt Fragmente der Monoschicht (Inseln) sowie gebildete Fasern.

und in gewissen Grenzen auf der Oberfläche transportieren. Abbildung 30b zeigt eine topologische Aufnahme nach Durchführung eines grob gehaltenen Manipulationsexperiments am Faseraggregat. Die Sonde wurde dazu im Permanentkontakt mit der Oberfläche von links und im rechten Winkel an die Faser heran- und hinweggeführt. Ein labiles Aggregat würde vermutlich nur eine Schnittverletzung aufweisen. Die Aggregate sind auf Glimmer topologisch einheitlich, segregiert, langlebig und stabil. .



**Abbildung 30: Topologie und Eigenschaften der Phosphonatzfasern auf Glimmer**

- die Fasertopologie ist einheitlich, der gemessene vertikale Durchmesser entspricht mit einer Höhe von  $h = 2,8$  nm dem theoretisch möglichen Maximaldurchmesser nur eines Phosphonatporphyrins.
- Topologie der Faser nach Durchführung eines unsensiblen Manipulationsexperiments. Das Faseraggregat wurde geschnitten und ein Faserfragment herausgebogen. Das Aggregat ist auf Glimmer starr.
- Dreidimensionale Darstellung eines  $(50 \times 50) \text{ nm}^2$  großen Phasenbilds zur Bestimmung der horizontalen Faserbreite. Die Faseroberfläche erzeugt bei den apparativen Einstellungen einen gegenüber der Glimmroberfläche negativen Phasenkontrast. Die Objektbreite, siehe Phasenprofil oben im Bild, betrug bei netto-attraktiver Wechselwirkung mit der Sonde 12 nm. Die verwendete Spitze hatte einen Radius  $r_{\text{tip}} = 5$  nm.

### 3.3.3 Sondeninduzierte Umlagerung und Inversion der Oberflächentopologie

#### Umlagerung einer kompakt gepackten Monoschicht aus Phosphonatporphyrin

Die frisch präparierte Monoschicht zeigt die Tendenz, sich durch den Messvorgang spontan in ein Netzwerk aus Fasern umzulagern. Dem Prozess geht ein Mess- oder Abbildungseffekt voraus<sup>86</sup>. Bereiche der Präparatoberfläche werden topologisch falsch oder invertiert abgebildet. Die Umlagerung selbst nimmt einen Zeitraum von zwischen 10 und 45 Minuten in Anspruch. Die Probenoberfläche kann während der Umlagerungen mikroskopiert werden. Die einmal in Gang gesetzte Umlagerung ist eigendynamisch. Nach beendeter Metamorphose lässt sich, die durch ein Netzwerk überspannte Oberfläche, in zwei unterschiedlichen Formen abbilden. Bei gering oder sanft gewählter Dämpfung der Amplitude (Abschnitt 2.1.3), womit hier ein Dämpfungsfaktor von  $f_{\text{Dämpf}}=0,85$  bezeichnet ist, in der topologisch erwarteten Form. Die Fasern zeigen sich dann mit denen, die unter 3.3.2 beschrieben wurden identisch. Bei größerer Dämpfung, womit ein Dämpfungsfaktor von  $f_{\text{Dämpf}} = 0,65$  bezeichnet ist, topologisch invertiert bzw. mit einer verfälschten Höhendifferenzierung. Die apparativen Einstellungen zur Erzeugung des dargestellten topologischen Kontrasts weichen von den unter 2.1.3 beschriebenen „Standardeinstellungen“ ab. Der Cantilever wurde hier weiter außerhalb seiner Eigenfrequenz  $\omega_0$  angeregt (Abschnitt 2.1.2).

Abbildung 30 zeigt fünf repräsentative Aufnahmen, die unterschiedliche Stadien der Umlagerung repräsentieren:

**Aufnahme a)** zeigt die Ausgangsbedingung, die unter 3.3.1 beschriebene initiale Monoschicht mit Lochdefekten von  $h = 0,5$  nm.

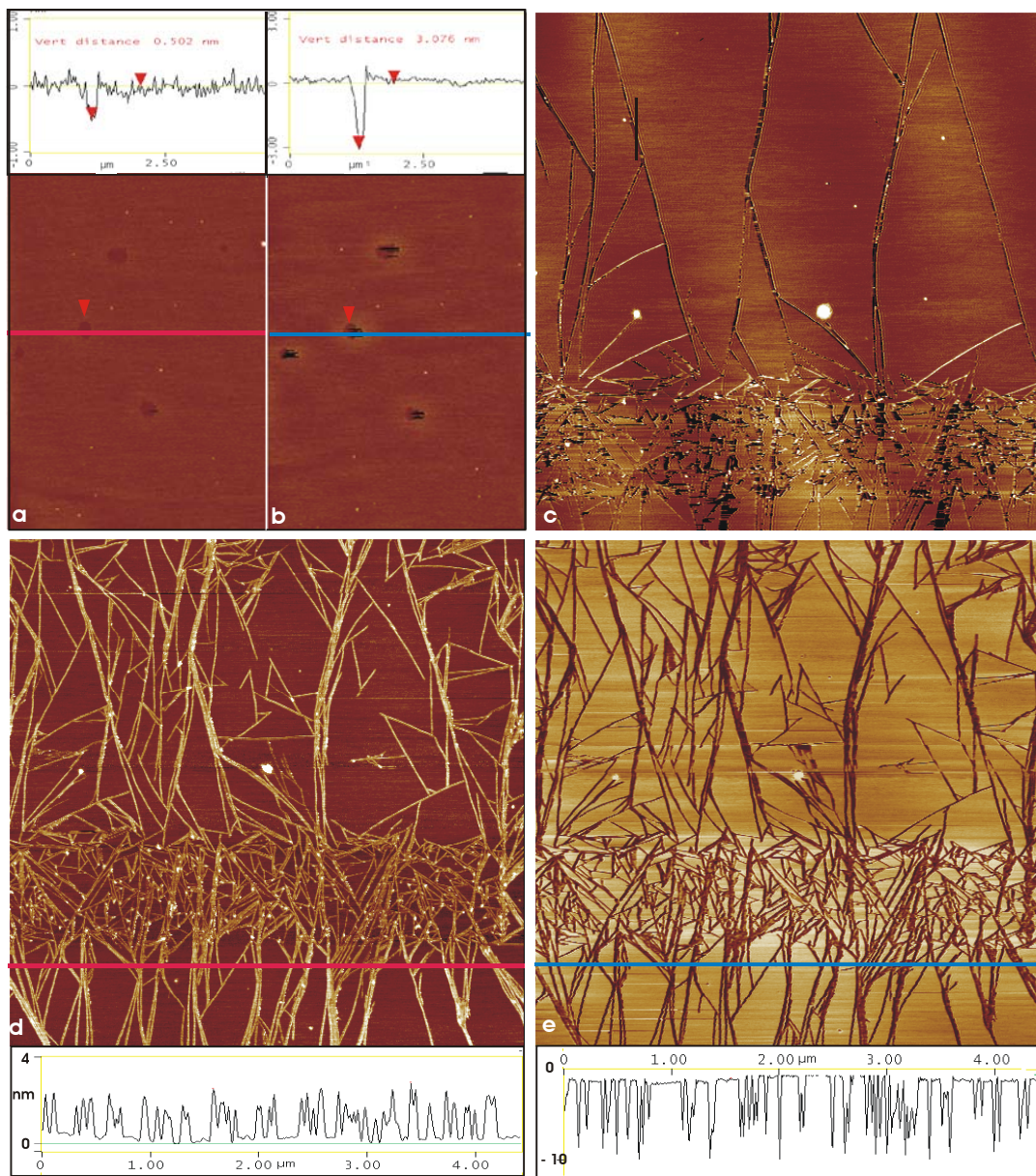
**Aufnahme b)** zeigt denselben Abschnitt, unmittelbar vor Beginn der Umlagerung. Mit Porphyrin nicht benetzte Bereiche treten durch eine verfälschte Topologie in Erscheinung. Die Monoschicht erscheint auf einmal um  $d = 2,5$  nm dicker als in Bild a).

**Aufnahme c)** dokumentiert die Situation desselben Abschnitts etwa 15 Minuten nach Einsetzen der Umwandlung. Das sich bildende Fasernetzwerk ist bereits zu erkennen. Die Oberfläche der generierten Aggregate wird sowohl invertiert als auch topologisch abgebildet und „Fasern geben vor Furchen zu sein“.

**Aufnahme d)** zeigt die Situation nach abgeschlossener Umwandlung. Die Aufnahme wurde etwa 45 Minuten nach Aufnahme b) erhalten. Die generierten Fasern sind hinsichtlich ihrer Topologie mit denen der Abbildung 30 identisch.

Aufnahme e) zeigt denselben Abschnitt wie Bild d). Die Fasertopologie ist jedoch verfälscht bzw. invertiert abgebildet. Das Bild wurde bei einer Dämpfung der Amplitude von  $f_{\text{Dämpf}} = 0,65$  erhalten. Die Faseroberfläche scheint dabei 8 nm unter der Glimmerebene zu liegen. Die

Glimmeroberfläche selbst ist jedoch bezüglich ihrer Lage „geschiftet“ und liegt um  $h = 3 \text{ nm}$  über der in Bild d). Die Höhe der Glimmeroberfläche steht in dabei in Bezug zum



**Abbildung 31: Die sondeninduzierte Umlagerung der Monoschicht in ein Netzwerk aus Phosphonatfasern**

- a) Topologische Aufnahme einer Monoschicht aus Phosphonatporphyrin auf Glimmer.
- b) Derselbe Oberflächenabschnitt. Die Lochdefekte erscheinen jedoch  $h = 2,5 \text{ nm}$  tiefer als zuvor in Bild a).
- c) Derselbe Abschnitt etwa 15 Minuten nach Einsetzen der Umwandlung. Die gebildeten Aggregate erscheinen auch als Furchen im Glimmer.
- d) Derselbe Abschnitt nach beendeter Umwandlung; erhalten nach Rasterung bei sanft gedämpfter Amplitude. Die Aggregate zeigen eine Höhe von um  $h = 2,8 \text{ nm}$ .
- e) Derselbe Abschnitt wie d); erhalten nach Rasterung bei gröber gedämpfter Amplitude. Die Aggregate erscheinen als  $h = 8 \text{ nm}$  tiefe Furchen.

höchsten Punkt aller Aufnahmen. Dieser zeigte sich bei allen erhaltenen Aufnahmen in etwa konstant (ohne eine eigene Abbildung).

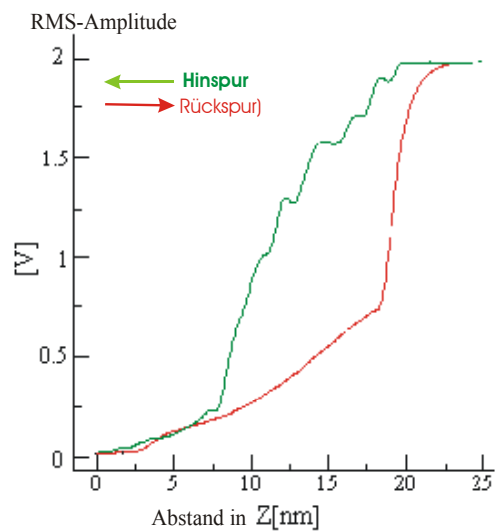
### Amplituden-Abstandsbeziehung einer sich in Umlagerung befindenden Monoschicht

Einer sich bereits in Umlagerung befindlichen Monoschicht wurde eine Siliziumsonde (dynamischer Modus) systematisch und mit konstanter Geschwindigkeit genähert (Hinspur) und nach Ruhekontakt mit der Präparatoberfläche wieder zurückgezogen (Rückspur). Das Amplitudensignal  $SA_{RMS}$  wurde als Funktion des Abstands aufgezeichnet (Abbildung 32). Nach Notierung des Kraftkontakts konnte die Sonde über einen Abstand von  $r = 20$  nm an die Präparatoberfläche bewegt werden, danach wurde kein Amplitudensignal mehr gemessen.

Nach Einsetzen des Kontakts nimmt das Signal zunächst kontinuierlich und näherungsweise linear ab. Der weitere Verlauf ist dann jedoch stufenförmig. Es finden sich Abschnitte, bei denen das Signal trotz Verringerung des Abstandes konstant bleibt oder/und sogar ansteigt. Ab einem Abstand von unter  $r = 8$  nm werden dann keine Stufen mehr beobachtet.

Dieser Zustand bleibt auch auf der Rückspur dominant. Das Signal nimmt stetig aber nicht linear zu. Stufenartige Abschnitte werden in der Regel nicht mehr beobachtet. Über einen Abstand von  $r = 17$  nm kann sich nur ein Wert von 30 % gegenüber der Ausgangslage einstellen. Dann steigt die Kurve sprunghaft an

und das Signal erreicht bei einem Abstand von  $r = 22$  nm wieder die Ausgangslage. Die erhaltene Amplituden-Abstandsbeziehung zeigt sich in ihrem Verlauf reproduzierbar. Die auf der Hinspur beobachteten Stufen sind innerhalb eines Abstands von  $8 \text{ nm} < r < 20 \text{ nm}$  häufig nicht so systematisch bzw. ordentlich verteilt, wie sie in der abgebildeten Kurve vielleicht erscheinen.



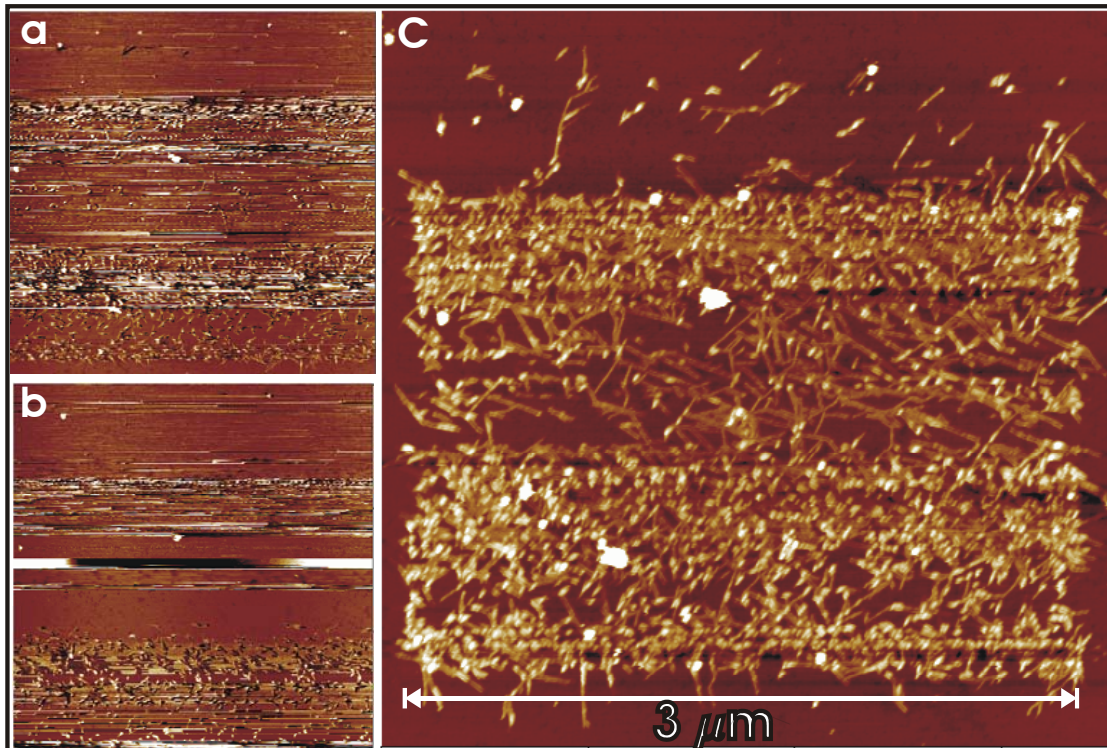
**Abbildung 32: Amplituden-Abstandsbeziehung**

Die y-Achse zeigt das Amplitudensignal  $SA_{RMS}$ , die x-Achse den „Abstand“ von der Oberfläche. Der Cantilever hatte demnach eine Schwingungsamplitude von um  $A = 20$  nm. Die Oberfläche wurde der schwingenden Spitze genähert (grün) und wieder entfernt (rot). Ein Amplitudensignal von  $SA_{RMS} = 0$  V entspricht einer auf/durch die Oberfläche vollkommen gebremsten bzw. ruhenden Sonde.



### Umlagerung einer weniger geschlossenen Monoschicht

Eine frisch präparierte defektreichere bzw. nicht ganz so kompakte Monoschicht wurde gerastert (Abbildung 28). Der spontan erfolgenden Umlagerung geht ein Mess- und Abbildungseffekt voraus (Abbildung 33a und b). Bereiche der Präparatoberfläche wurden



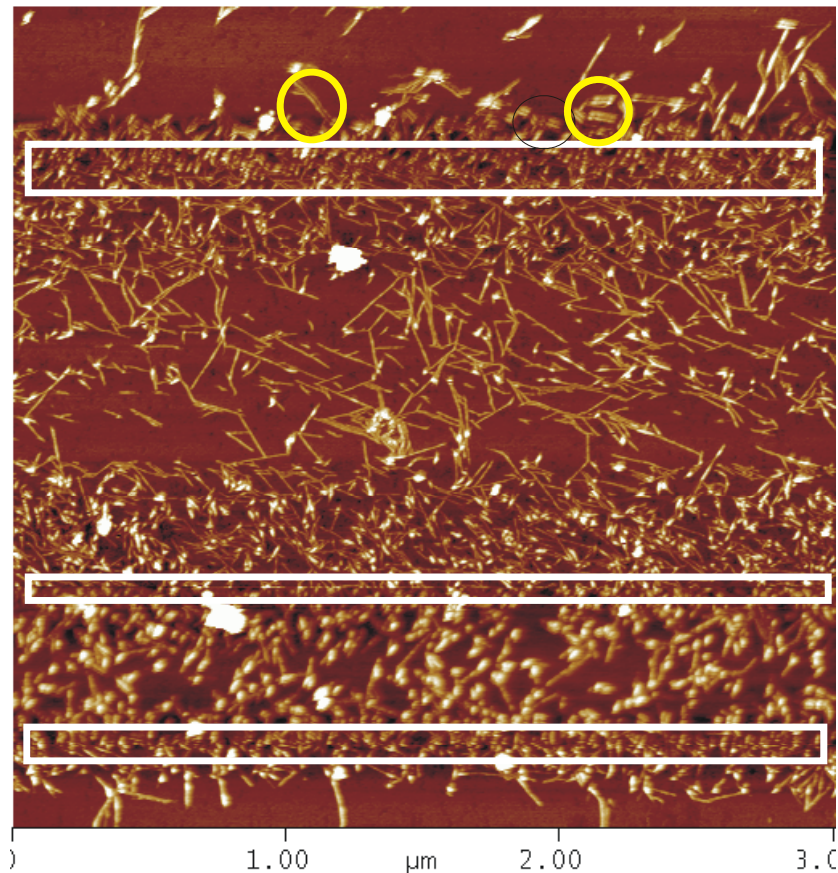
**Abbildung 33: Topologische Aufnahmen einer lokal begrenzten Umlagerung**

- a) und b) zeigen einen  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  großen Abschnitt einer mit Phosphonatporphyrin beschichteten Probe während einer Umlagerung. Sich bereits gebildete Faseraggregate traten vereinzelt mit invertierter Topologie in Erscheinung.
- c) zeigt den selben Oberflächenabschnitt wie a) bzw. b) sowie die unmittelbare Umgebung. Der Übergang begrenzt sich auf den zuvor gerasterten Ausschnitt.

topologisch falsch und invertiert abgebildet. Sich bildende Fasern erscheinen als Furchen. Die durch die Sonde katalysierte Umlagerung nimmt einen Zeitraum von um  $t = 15$  Minuten in Anspruch. Die sich umlagernde Oberfläche konnte daher nur eingeschränkt mikroskopiert werden. Die Umlagerung zeigte sich eigendynamisch und ließ sich, einmal in Gang gesetzt, auch apparativ kaum steuern. Die erhaltenen Aufnahmen unterscheiden sich nicht wesentlich von denen, die bereits vorgestellt wurden. Im Vergleich begrenzt sich hier die Bildung der Fasern jedoch strenger auf den gerasterten Ausschnitt (Abbildung 33c).

Abbildung 34 zeigt ein topologisches Abbild der Oberfläche, das im Ausgang der Umlagerung erhalten wurde. Die Fasern sind darin innerhalb eines Bildaufbaus unterschiedlich scharf und vorübergehend auch mehrfach abgebildet worden. Doppel- und

Mehrfachabbildungen eines Objekts werden erwartet, wenn die Sonde nicht durch eine erhobene Spitze, sondern aus mehreren „Minispitzen“ gebildet ist.<sup>24</sup> Die Mehrfachabbildung



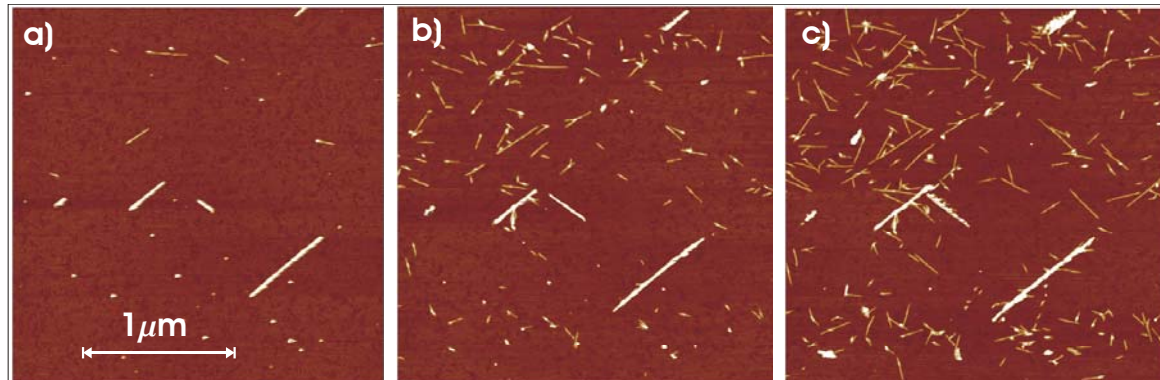
**Abbildung 34: Bildung von Minispitzen**

Die topologische Aufnahme wurde während eines sondeninduzierten Monoschicht- -> Faser -Übergangs aufgenommen. Topologisch einheitliche Fasern sind uneinheitlich abgebildet. Die weißen Markierungen umrahmen Bereiche, an denen sich die Struktur der Sondenoberfläche verändert hat. Es wurden scharfe Mehrfachabbildungen (z.B. gelbe Markierungen) erhalten. Die Aufnahme ist ein deutlicher Hinweis auf sich bildende oder abfallende Minispitzen.

eines Objekts verfälscht alle topologischen Messwerte. In der Regel ist ungewiss, welche der Spitzen den momentanen physikalischen Kontakt mit der Präparatoberfläche herstellt. Eine topologische Auswertung der Oberflächenstruktur ist schwierig bzw. unmöglich. Es bleibt festzuhalten, dass einzelne Fasern vorübergehend mehrfach aber scharf abgebildet wurden. Die horizontale Distanz einiger scharf und doppelt abgebildeter Fasern (gelbe Umrandungen) betrug zeitweise über  $r = 50$  nm. Die Spitze selbst hatte einen Radius von  $r_{\text{tip}} = 10$  nm. Defekte in der Monoschicht sind außerdem schärfer aufgelöst.

### Umlagerungen in Gegenwart einer ultrascharfen Sonde

Wurde die Monoschicht mit einer ultrascharfen Siliziumsonde gerastert, werden keine Umlagerungstendenzen mehr festgestellt. Eine Inversion der Topografie tritt dann nicht mehr in Erscheinung. Die Umlagerung konnte jedoch apparativ induziert werden. Die Dämpfung



**Abbildung 35: Systematisch wachsende Fasern unter Wirkung einer ultrascharfen Siliziumsonde**

Die Aufnahmen sind ausgewählte Punkte einer Bilderserie. Zwischen den Aufnahmen a) und c) liegt ein Zeitraum von etwa  $t = 6$  Stunden. Faserwachstum wurde nur beobachtet, wenn die Oberfläche zuvor mit grober Dämpfung gerastert wurde.

der Amplitude wurde dazu von etwa  $f_{\text{Dämpf}} = 0,85$  (Messbedingung) auf  $f_{\text{Dämpf}} = 0,5$  vergrößert. Der mittlere Abstand der konstant vibrierenden Sonde wurde verringert. Die Oberfläche wurde mit diesen harten Einstellungen gerastert und ein Bild aufgebaut, jedoch nicht aufgenommen. Die Situation wurde dann wieder relaxiert. Dazu wurden die üblichen bzw. sanfteren Einstellungen gewählt. Es wurde ein Bild aufgebaut und aufgenommen. Die in Abbildung 35 vorgestellten Aufnahmen sind Teil einer Serie aus etwa 35 Aufnahmen (ein AFM-Film). Sie wurden nacheinander und über einen Zeitraum von etwa  $h = 10$  Stunden so erhalten. Es wurde also grob gerastert und nach Relaxation gemessen.

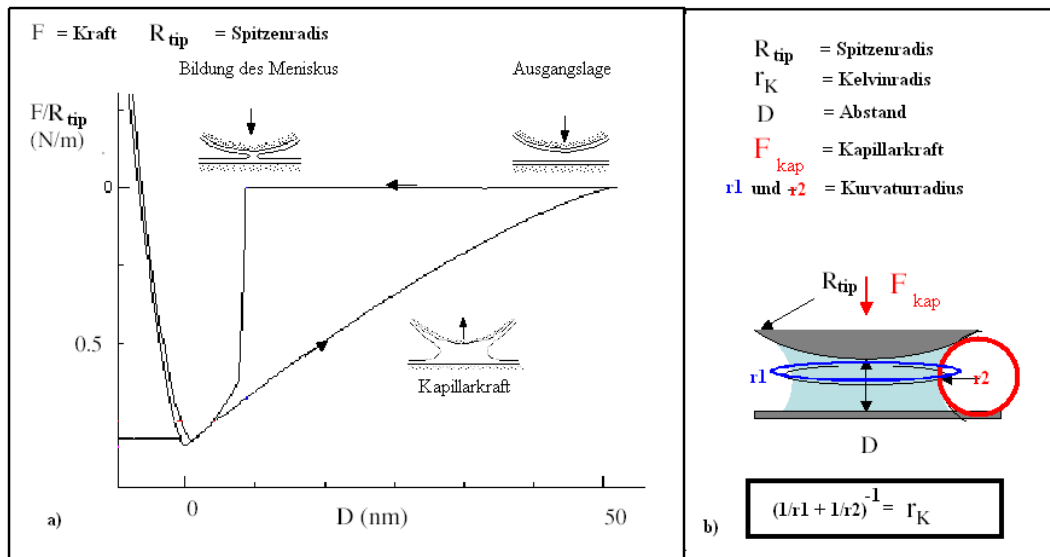
### **3.3.4 Diskussion und Mechanismus der Umlagerungen**

Eine Abbildung als topologisches Loch entsteht, wenn sich Sonde und Probenoberfläche über einem Bereich der Oberfläche nähern, um den Set-Point zu reproduzieren (Abschnitt 2.1). In der Abbildung 31a ließ die Dämpfung der Amplitude über unbenetzten Regionen der Oberfläche nach. Zur Reproduzierung des Set-Points bewegte der Scanner die Probenoberfläche daher um  $h = 0,5$  nm dichter zur Sonde. In Abbildung 31b erscheinen dieselben Regionen der Oberfläche kurze Zeit später  $\Delta h = 2,5$  nm tiefer. Die lokalisierte nachlassende Dämpfung der Sondenamplitude muss auf eine durch andere Einflüsse veränderte Dynamik der Sonde zurückgeführt werden.

Mit Abbildungseffekten ist zu rechnen, wenn die Cantileverdynamik durch anharmonisch wirkende Kräfte dominiert ist<sup>87</sup>. Eine Inversion der Topologie wird beobachtet, wenn sich zwischen Sonden- und Präparatoberfläche eine Flüssigkeitsbrücke gebildet hat<sup>88</sup>. Die Verbrückung des Cantilever mit der Oberfläche führt zu einer merklich anders strukturierten Resonanzumgebung, oder anders ausgedrückt, der Cantilever verstimmt relativ stark (Abschnitt 2.1.2).

Dieser oft unerwünschte Effekt wurde zur Kartografie hydrophober bzw. hydrophiler Domänen genutzt<sup>86, 89</sup>. Die Kondensation einer möglichst feinen Flüssigkeitsbrücke oder – kapillare ist außerdem eine Grundvoraussetzung der kraftmikroskopischen Nanolithografie, wo die räumliche Dimension der Kapillare die Präzision der Methode limitiert<sup>90</sup>. Auf dieser Präparatoberfläche kann eine Inversion der Topologie in ausgesprochen schöner Weise und reproduzierbar beobachtet werden. Zeitgleich verändert sich die Struktur der Probenoberfläche, Material wird in einem zunächst eigendynamischen Prozess umorganisiert. Rozhok et. al. studierten die Bildung von Flüssigkeitsbrücken auf einer einkristallinen Natriumchloridoberfläche mit Hilfe der Atomkraftspektroskopie<sup>91</sup>. Unabhängig von den chemischen Eigenschaften der Sonde oder der relativen Luftfeuchte erforderte die Kondensation bzw. Bildung einer Brücke einen Abstand von unter  $d < 10$  nm. Abbildung 36a zeigt eine ältere Kraft-Abstandskurve (Contact-Mode), sie wurde von Crassous et. al. nach Kondensation von Decan auf einer einkristallinen Kobaltoberfläche im HV aufgezeichnet<sup>92</sup>. Auch hier erfordert die Verbrückung einen Abstand von  $r < 10$  nm. Auf der Rückspur muss ein Abstand von  $r = 50$  nm hergestellt werden, um die Sonde von der Oberfläche zu lösen. Die Sonde „klebt“ also förmlich auf der Oberfläche.

Eine Flüssigkeitskapillare kann sich nur bilden, wenn der Sondenabstand den möglichen Kelvinradius unterschreitet<sup>27</sup>. Der mögliche Kelvinradius ist hier durch die Geometrie der Sonde ( $r_{\text{tip}} = 10 \text{ nm}$ ) limitiert (Abbildung 36b). Die hier gemessene Amplituden-Abstandsbeziehung zeigt mit Atomkraftspektren, die im Contact-Mode gemessen werden,



**Abbildung 36: Kapillarkräfte**

- zeigt eine durch Kapillarkräfte dominierte Kraft-Abstandskurve wie sie 1993 durch Crassous et. al. nach Kondensation einer Flüssigkeitsbrücke aufgezeichnet wurde. Die Bildung einer stabilen Brücke erforderte einen Sonde-Probe-Abstand von um  $r = 8 \text{ nm}$ . Beim Zurückziehen wurde die Sonde durch die attraktiv wirkende Kapillarkraft über eine Distanz von um  $r = 50 \text{ nm}$  auf der Oberfläche gehalten.
- zeigt das Modell einer Flüssigkeitsbrücke. Über die Definition des Kelvinradius wurden unterschiedliche Darstellungen gefunden. In vielen Fällen wird die Flüssigkeitsbrücke durch zwei Krümmungsradien beschrieben.

Gemeinsamkeiten. Die Unterschiede begründen sich aus dem experimentellen Aufbau der Messstrecke (Abschnitt 2.1). Um die Auswirkung der Verbrückung im dynamischen Modus genauer verstehen zu können, muss der Einfluss von Flüssigkeitsbrücken auf die Cantileverdynamik gegenwärtig sein:<sup>93,94</sup>

Wenn sich zwischen Präparat- und Sondenoberfläche eine Brücke bilden kann, dann passiert das oder es passiert nicht! Zwei experimentelle Zustände existieren als Kann-Möglichkeiten oder Potentiale nebeneinander. Das schwingende System kann jedoch nur einen Zustand momentan realisieren<sup>33</sup>. Bei Distanzen oberhalb eines kritischen Abstandes (sanfte Dämpfung) wird mit größerer Wahrscheinlichkeit die Topologie der Präparatoberfläche abgebildet (Abbildung 31a und d). Bei Distanzen innerhalb des kritischen Abstandes erfolgt ein mehr oder weniger chaotisches Wechseln (Abbildungen 31b und c), während unterhalb

des möglichen Kelvinradius (grober Dämpfung) die Oberfläche in einem invertierten topologischen Kontrast abgebildet wird.

Die Verbrückung führt hier zu einer experimentellen Umgebung, die eine größere Schwingungsamplitude, einen H-(High)Zustand, generiert. Der nicht verbrückte Zustand muss daher als ein L-(Low) Zustand bezeichnet werden<sup>35</sup>. Der Cantilever wurde dazu bei einer Frequenz angeregt, die „außerhalb“ seiner Eigenfrequenz liegt. Anders ausgedrückt, es wurde schlecht gestimmt und die Verbrückung führte zu einer besseren Stimmung mit einer entsprechend größeren Amplitude.

Im H-Zustand muss zur Aufrechterhaltung des Set-Points (konstante Dämpfung der Amplitude) die Distanz zwischen Sonde und Probe verringert werden. Die mit dem Cantilever verbrückten Regionen erscheinen daher tiefer als sie topologisch sind. Aufnahme 31e ist wohl die erste Aufnahme überhaupt, bei der ein ganzer Oberflächenausschnitt im dynamischen Modus in einem flüssig verbrücktem Zustand einheitlich ausgemessen wurde. In der Regel treten sonst nur einzelne Regionen der Probenoberfläche topologisch unsinnig in Erscheinung, diese Regionen sind meist verschmiert<sup>35</sup>. Hier ist in der xy- Ebene das Fasernetzwerk deutlich zu erkennen. Der Effekt führt in der Tat zu einer kontrastreichereren und einheitlichen Abbildung einer nanoskopischen Oberfläche<sup>95</sup>.

Die Aufnahmen zeigen, dass das Phosphonatporphyrin ein mit einer flachen Scheibe vergleichbares Amphiphil ist. Die initiale Monoschicht aus flach gebundenen Molekülen konnte in keinem Fall durch einen verbrückten Zustand abgebildet werden. Die aus der Umlagerung hervorgehenden Fasern zeigen dann jedoch eine hydrophile oder vielleicht auch hygroskopische Oberfläche.

Ein experimenteller Nachweis der Verbrückung kann durch direkte Ermittlung der Resonanzverschiebung erfolgen<sup>96</sup>. Diese Observable war hier nicht direkt zugänglich. Die leicht zugängliche Amplituden-Abstandsbeziehung kann die Verschiebung der Resonanzlage aber auch indizieren<sup>35</sup>. Verschieben sich die Resonanzbedingungen, kann bei konstanter Anregungsfrequenz nicht mehr die gleiche Amplitude gemessen werden (Abschnitt 2.1.2); bzw. der Cantilever wechselt zwischen H - und L-Zuständen (Stufen). Erst ab einem Abstand von  $r = 8$  nm kann eine stabile experimentelle Situation entstehen. Sie bleibt beim Zurückziehen der Sonde länger erhalten. Die Sonde „klebt“ förmlich auf der Oberfläche und kommt schließlich ruckartig frei (Abbildung 32).

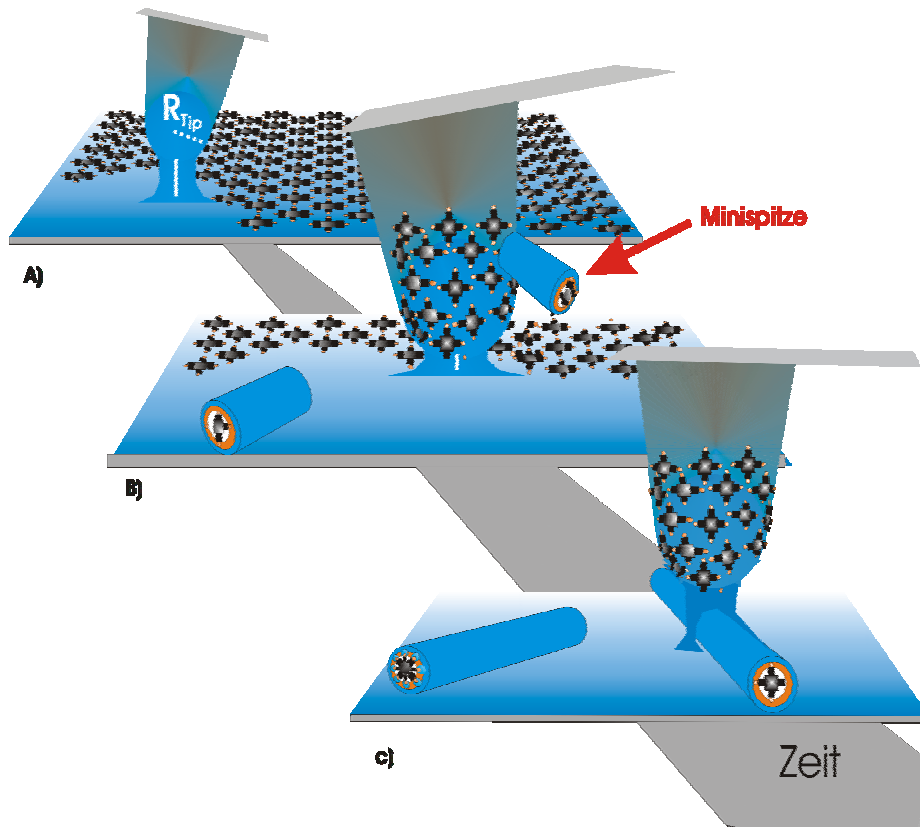
Eine Flüssigkeitskapillare ermöglicht außerdem den Austausch von Material zwischen Sonde und Probenoberfläche. Die kraftmikroskopische Nanolithografie erfolgt im Contact-Mode, die

experimentellen Erfahrungen im dynamischen Modus sind zur Zeit noch überschaubar<sup>95,97</sup>. 2003 erschien eine erste systematische Studie<sup>98</sup>. Die Studie erhärtet die Notwendigkeit der Brücke (= Kapillare). Es wurde außerdem gezeigt, dass durch Variation der Schwingungsamplitude zwischen Materialabscheidung (größere Amplitude) und dem ungestörten Messvorgang (geringere Amplitude) gewichtet werden kann. Der Effekt wurde der sich vergrößernden Verweilzeit der Sonde auf der Präparatoberfläche zugeschrieben<sup>99</sup>. Die Sonde muss demnach einen kritischen Zeitraum innerhalb einer Schwingungsphase auf der Oberfläche verweilen, damit das Material von der Sonde auf die Oberfläche diffundieren kann. Die hier beobachtete Umlagerung kann an die Erfahrung dieser Arbeit anknüpfen. Der Materialtransfer läuft hier jedoch in die umgekehrte Richtung. Schwach auf die Oberfläche gebundenes Phosphonatporphyrin wird auf die Sondenoberfläche transferiert. Der Vorgang ist thermodynamisch begünstigt, über Kontamination von Siliziumsonden durch Octadecylphosphonate wurde in vergleichbaren Zusammenhang bereits berichtet<sup>86</sup>. Hier kann davon ausgegangen werden, dass die Faserbildung bereits auf der Sondenoberfläche erfolgt, denn scharfe Doppel- und Mehrfachabbildungen werden beobachtet (Abbildung 34). Ein und dasselbe Objekt wird durch mehrere Spitzen nacheinander erfasst und abgebildet<sup>100</sup>. Die Spitzen sind 50 nm weit auseinander (Luftlinie). Die dafür notwendige experimentelle Voraussetzung, eine größere Amplitude, konnte sich das System hier auch selbst erzeugen, denn die Bildung der Brücke mündet, wie bereits gezeigt wurde, in einem H-Zustand (= größere Amplitude).

Durch Verwendung einer schärferen Sonde kann die Umlagerung von der Eigendynamik befreit werden. Eine Inversion der Topografie wird nicht mehr beobachtet. Vermutlich erschwert der auf  $r_{\text{tip}} = 2$  bis 5 nm verringerte Spitzenradius die Bildung einer Brücke. Eine Umlagerung lässt sich nun dadurch herbeiführen, dass die Dämpfung der Amplitude von etwa  $f_{\text{dämpf}} = 0,7$  (Messbedingung) auf um  $f_{\text{dämpf}} = 0,5$  erhöht wurde. Der mittlere Abstand der konstant vibrierenden Sonde wird apparativ verringert. Die mittlere Verweilzeit der Sonde kann sich schließlich auch so auf das zeitliche Limit erhöhen (Abbildung 35). An einer Ausrichtung oder Orientierung der Fasern im Sinne einer Nanolithografie wurde nicht experimentiert. Dazu hätte man die Oberfläche mit der Sonde vorstrukturieren oder ritzen müssen<sup>98</sup>, was mit dem zur Verfügung stehendem Mikroskop eine vermutlich sondenintensive Angelegenheit geworden wäre.

Die experimentellen Ergebnisse wurden in einer Übersicht zusammengefasst (Abbildung 37). Zu Beginn des Experiments befindet sich auf Glimmer eine Monoschicht flach physisorbiertes Phosphonatporphyrine. Die Monoschicht hat hydrophoben Charakter. An Defekten kann sich

zwischen hydrophilem Glimmer und der Sonde eine Flüssigkeitskapillare bzw. -Brücke bilden. Die Brücke führt zu einer Verschiebung der Resonanzlage. Bei günstig gewählter Anregungsfrequenz des Cantilever kann sich ein H-Schwingungszustand ausbilden. Der H-



**Abbildung 37: Reaktionsschema der sondenkatalysierten Umlagerung**

- zeigt die Ausgangssituation, für die postulierte Struktur der flach gebundenen Porphyrine auf der hydrophilen Oberfläche (blau) gibt es gegenwärtig keine Hinweise. Sie hat mehr schematischen Charakter.
- Situation wie in Abbildung 31c oder 34),
- illustriert die stabile Endsituation.

Zustand entspricht einer größeren Schwingungsamplitude des Cantilever. Mit der Oberfläche verbrückte oder hydrophile Bereiche werden zu tief bzw. topologisch invertiert abgebildet. Die größere Amplitude erhöht die mittlere Verweilzeit der Sonde auf der Probenoberfläche (innerhalb einer Schwingungsphase). Thermodynamisch ungünstig auf die Oberfläche gebundene Phosphonatporphyrine können über die Flüssigkapillare auf die Sondenoberfläche diffundieren. Sie wird im Zuge weiteren Rastern durch Phosphonatporphyrine bedeckt. Auf der Sondenoberfläche bilden sich initiale Kristallisationskeime, die im Zuge weiterer Materialaufnahme zu Minispitzen heranwachsen können. Sie führen zu einer



Mehrfachabbildung einzelner Fasern. Die auf der Sondenoberfläche gebildeten Faserfragmente oder Stümpfe haben eine hydratisierte Oberfläche. Durch Faserbruch im Zuge des eigendynamischen Rastervorgangs, gelangen Faserfragmente wieder auf die Oberfläche. Es entsteht ein eigendynamischer Kreislauf aus Brückenbildung und Materialaustausch. Zum Ende der Umlagerung hat sich eine vollkommen hydrophile und mit Wasser benetzte Oberfläche gebildet, die stabil und einheitlich mit und ohne Kapillarkräften abgebildet werden kann.

- 
- <sup>85</sup> Komatsu, T.; Yanagimoto, T.; Tsuchida, E.; Siggel, U.; Fuhrhop, J.-H. *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 6759
- <sup>86</sup> Neves, B.R.A.; Leonard, D.N.; Salmon, M.E.; Russell, P.E.; Troughton, E.B., *Nanotech.* **1999**, 10, 399
- <sup>87</sup> Math, M.; Maier, D.; Honerkamp, J., Brandsch, R.; Bar, G. J., *Appl. Phys.*, **1999**, 85, 7031
- <sup>88</sup> Water, W.; Molenaar, J., *Nanotechnology*, **2000**, 11, 192
- <sup>89</sup> Sauer, B.B.; McLean, R.S.; Thomas, R.R., *Langmuir*, **1998**, 14, 3045
- <sup>90</sup> Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, 283, 661
- <sup>91</sup> Rozhok, S.; Sun, P.; Piner, R.; Liebermann, M., Mirkin, C.A.; *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 7814
- <sup>92</sup> Crassous, J.; Charlaix, E.; Gayvallet, H.; Loubet, J.L.; *Langmuir* **1993**, 9, 1995
- <sup>93</sup> Stifter, T.; Marti, O.; Bushhan, B.; *Phys. Rev. B*, **2000**, 13667
- <sup>94</sup> Hartmann, U.; *Ultramicroscopy* **1992**, 42-44, 59-65
- <sup>95</sup> Garcia, R.; Calleja, M.; Rohrer, H.; *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 1898
- <sup>96</sup> Dinte B.P.; Watson G.S.; Dobson, J.F.; Myhra, S.; *Ultramicroscopy* **1996**, 63, 115
- <sup>97</sup> Wilson, D. L.; Martin, R.; Hong, S.; Cronin-Golomb, M.; Mirkin, C.; Kaplan, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, 98, 13 660-13 664
- <sup>98</sup> Agarwal, G.; Sowards, L. A.; Naik, R. R.; Stone, M. O., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 580
- <sup>99</sup> Tamayo, J.; Garcia, R.; *Langmuir* **1996**, 12, 4430
- <sup>100</sup> Thornton, J.; *Scanning Probe Microscopy Training Notebook*, Digital Instruments Santa Barbara. Version 3 - 2000