

Rastertunnel- und Kraftmikroskopie in der Organischen Chemie

Von Jane Frommer*

Als Kekulé aus Träumen aufwachte, in denen er sich selbst in den Schwanz beißende Schlangen gesehen hatte, konnte er nicht auf ein Rastertunnelmikroskopie-Bild zurückgreifen, um die Richtigkeit seiner Vision von Benzol als ringförmigem Molekül nachzuweisen. Die Zahl der Rastertunnelmikroskopie-Veröffentlichungen nimmt stetig zu, auch wenn diese Technik vielleicht in ihren Anfängen in den achtziger Jahren mit Versprechen wie DNA-Sequenzierung und maßgeschneiderten bimolekularen (wörtlich: zwei Moleküle) chemischen Reaktionen überschätzt wurde. Diese Publikationen schwanken zwischen Versuchen, den Prozeß, durch den Bilder von Isolatoren erhalten werden, zu erklären, und einfachen Präsentationen der fertigen Bilder als verblüffende Ansichten von Atomen und Molekülen. Während die Abbildungsmechanismen immer noch kontrovers diskutiert werden, steht die Fähigkeit der eingesetzten Instrumente, einzelne Moleküle „zu sehen“, inzwischen fest, auch wenn unsere Erwartungen nur zu einem geringen Teil erfüllt wurden. Ein Beispiel: Zur Zeit kann man mit Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen zwar noch nicht erklären, warum die Adsorption von CO die Dichte von Platinatomen an der Oberfläche eines Einkristalls dieses Metall verdoppelt, aber die Bilder zeigen sehr deutlich, daß dies tatsächlich ein realer Vorgang ist. Wie immer bei der Einführung neuer Analyseninstrumente haben auch diese abtastenden, sehr stark ortsauf lösenden mikroskopischen Methoden mit anfänglichen Schwierigkeiten wie nicht reproduzierbaren Ergebnissen und irrtümlich zu Markte getragenen Artefakten zu kämpfen. Dies soll uns jedoch nicht daran hindern, in diesem Übersichtsartikel insbesondere für den Nichtspezialisten eine Reihe sorgfältig durchgeföhrter und verlässlicher Studien zu präsentieren, um damit zu dokumentieren, wie die Rastertunnelmikroskopie und die verwandte Kraftmikroskopie Einzug in die Chemie gehalten haben, und um eine gesunde Mischung aus Idealismus und Skeptik im Hinblick auf zukünftige Arbeiten zu fördern.

1. Einführung in die Rastertunnelmikroskopie

1986 wurde ein Nobelpreis für einen fünf Jahre zuvor erreichten wissenschaftlichen Fortschritt vergeben: ein Mikroskop auf der Grundlage des Elektronentunnelns^[1]. Was an diesem Instrument war eine solche Auszeichnung wert? Die neue Abbildungstechnik ermöglichte direkte Messungen im atomaren Maßstab. Mit dieser hochauflösenden Meß- und Abbildungstechnik war eine enorme Vergrößerung möglich, so daß die Information über die Atome nicht durch Mitteilung über viele Atome zustande kam, sondern vielmehr lokal, von Atom zu Atom aufgezeichnet wurde. Diese Methode schlägt inzwischen neue Richtungen ein, ihre Entwicklung ist also noch nicht abgeschlossen^[2].

Die Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM; die Abkürzung wird für die Technik und das Instrument, das Rastertunnelmikroskop, verwendet) macht sich zunutze, daß zwischen zwei sehr nah beieinander liegenden Leitern (typischerweise mit einem Abstand im Ångströmbereich) ein elektrischer Strom fließt. Dieser Strom, der sogenannte Tunnelstrom, fließt durch eine extrem dünne isolierende Schicht, z.B. Vakuum, Luft oder eine nichtleitende Flüssigkeit. Die Elektronen „tuneln“ durch diese elektrisch isolierende Schicht, so daß es zu einem meßbaren Strom kommt, der exponentiell vom Abstand zwischen den beiden Leitern, d.h. der Dicke der isolierenden Schicht, abhängt [Gl. (a)], wobei I für den Tunnelstrom, V für den

schen den beiden Leitern aufgebauten Spannung, ϕ für die effektive Tunnelbarriere [eV] steht, c eine Konstante und s der Abstand zwischen den beiden Leitern [\AA] ist^[3]. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen den beiden Leitern (der STM-Spitze und der untersuchten Oberfläche) ermöglicht es nun, den gemessenen Strom als Oberflächenstruktur zu interpretieren, obwohl, wie die Gleichung zeigt, auch andere Faktoren den Strom beeinflussen, zum Beispiel die Bandstrukturen der beiden Leiter.

$$I \propto V \exp(-c\sqrt{\phi s}) \quad (\text{a})$$

Als die STM konzipiert wurde^[4], waren Tunneltheorien nichts Neues. Es gab sogar bereits Versuchsanordnungen, insbesondere in Form planarer Tunnelkontakte, die in Betrieb waren^[5]. Die Neuerung STM kam auf, als die Mechanik der Piezoelemente genügend verfeinert war, um eine Bewegungskontrolle im Subångströmbereich zu ermöglichen^[6]. Damit gelingt es, eine Sonde auf einem einzelnen Atom zu positionieren und mit der Sonde ein Feld von Atomen abzutasten, so daß die Oberfläche mit atomarer Auflösung analysiert wird (Abb. 1). Bei der STM ist die Sonde, einer der beiden Leiter, zu einer Spitze geformt. Ein stark lokalisierter Tunnelstrom fließt von hier aus zum zweiten Leiter, der zu untersuchenden Oberfläche. Während die Spitze an der Oberfläche entlang geführt wird, wird der Tunnelstrom an einer Reihe von Punkten Ångström für Ångström aufgezeichnet, d.h. auf atomarer Ebene. Werden diese Informationen über einzelne Atome wie Puzzlesteine aneinander gefügt, so erhält man eine Abbildung des Ganzen, z.B. eine Kristallfläche oder das Rückgrat einer Kohlenwasserstoffkette.

* Dr. J. Frommer
IBM Almaden Research Center
San Jose, CA 95120 (USA)
und
Institut für Physik der Universität
Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel (Schweiz)

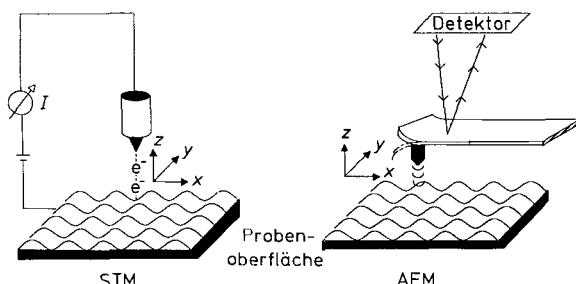


Abb. 1. Schematische Darstellung der STM- und AFM-Instrumente. Hervorgehoben ist in beiden Bildern die Sonde, die eine Oberfläche aus atomaren oder molekularen Bestandteilen abtastet und Daten direkt von sehr lokализierten Bereichen in der Größenordnung einiger Ångström bis Nanometer sammelt.

Durch Messen des Tunnelstroms an jedem Punkt (x, y) einer Oberfläche zeichnet man also deren elektronische Topographie experimentell auf. Bei homogenem Material wie Metall-Einkristallen spiegelt diese Tunnelstromverteilung die Oberflächentopographie wider; Atome erscheinen als „Hügel“ höheren Stroms und die Bindungen zwischen ihnen als „Täler“ niedrigeren Stroms. Abbildung 2 gibt den Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche wieder, wenn die Spitze piezoelektrisch über eine 7×7 -rekonstruierte Silicium(111)-Oberfläche^[*] geführt wird^[7]. Sie zeigt die atomare Oberflächenstruktur der Probe in Form einer Darstellung der einzelnen Atome, aus denen die Probe besteht. Die atomare Auflösung der Rastertunnelmikroskopie ist auf den extrem lokalisierten Tunnelstrom zurückzuführen, der auf wenige Atome an der Spitze und wenige Atome in der Probe begrenzt ist.

Informationen wie Gitterparameter können durch andere Techniken, z.B. Röntgen- und Neutronenbeugung, erhalten werden. Wo liegt dann der Vorteil von STM, wodurch werden unsere vorhandenen Kenntnisse verbessert? Ein grundlegender Unterschied liegt in der Größenordnung, in der STM Daten sammelt. Ein STM-Bild ist nicht ein Ergebnis einer Mittelung über weite Bereiche mit einer großen Anzahl von Atomen, sondern vielmehr ein zusammengesetztes Bild aus Datenpunkten, die getrennt und direkt an jedem einzelnen Atom gesammelt werden. Durch Vermeidung sowohl der Mittelung von Daten aus vielen Bereichen als auch der Fourier-Transformation aus dem reziproken Raum bleiben

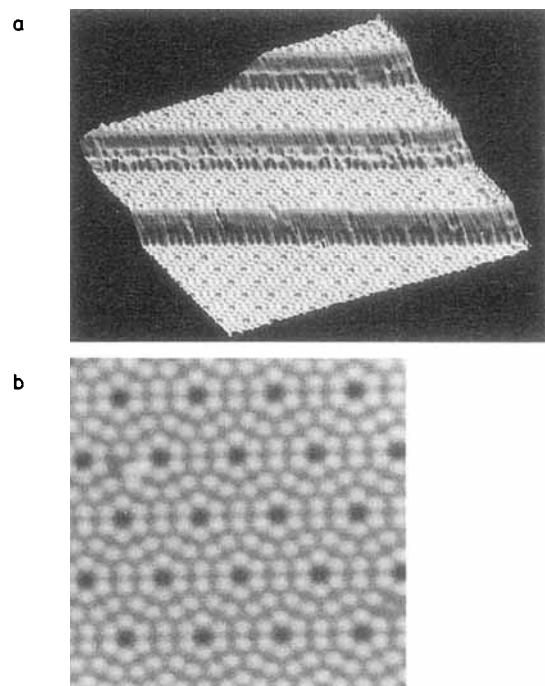


Abb. 2. STM-Bilder einer Silicium(111)-(7 \times 7)-Kristallfläche, bis auf atomaren Abstand aufgelöst[7]: a) Eine 3D-Wiedergabe einer $320 \times 360 \text{ \AA}^2$ großen Fläche, bei der drei Stufen unterschiedlicher Höhe (bis zu $\approx 12 \text{ \AA}$) erkennbar sind. Die Stufenhöhen sind Mehrfache der Höhe einer Silicium(111)-Doppelschicht (3.13 Å). b) Ein abgerasterter Bereich von $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ in Aufsicht. Es sind zwei Defekte erkennbar, oben links ein verschobenes Adatom, unten rechts ein abreakiertes Adatom oder eine Oberflächenverunreinigung.

Informationen über lokalisierte Merkmale erhalten, etwa unregelmäßige Atomanordnungen, Korngrenzen oder kleine unregelmäßig geformte Bereiche. In Abbildung 2b sind zwei Arten von Defekten in einem Siliciumgitter zu erkennen: ein verschobenes Atom und eine Freistelle oder ein abreakiertes Atom. Diese Details gingen mit Analysetechniken verloren, mit denen man Informationen über Atome durch Mittelung von Daten aus vielen Bereichen erhält.

1.1. Einheiten

In diesem Übersichtsartikel werden STM-Messungen an organischen Molekülen diskutiert. Diese Messungen liefern Informationen im Ångström- bis Submikrometerbereich, d. h. über intramolekulare Merkmale wie Bindungslängen und -winkel bis hin zu intermolekularen Abständen und Molekülpackungen mit Fernordnung. Bei Kraftmikroskopie-

[*] Bei rekonstruierten Oberflächen sind die Oberflächenatome zur Energienimierung anders als im Innern des Kristalls angeordnet. 7×7 -Rekonstruktion bedeutet im Falle von Si(111) eine rhomboedrische Elementarzelle, deren Kantenlänge sieben Atomabstände beträgt, vergleiche beispielsweise Lit. [1].



Jane Frommer wurde 1952 in New England (USA) geboren. 1975 erhielt sie ihren Bachelor of Science von der Tufts University (Massachusetts), nachdem sie am Massachusetts Institute of Technology eine Forschungsarbeit in mechanistischer Organischer Chemie durchgeführt hatte. Nach einem Jahr Forschung auf dem Gebiet der Photobiocemie von Vitamin D an der Massachusetts General Hospital Endocrine Unit ging sie ans California Institute of Technology (Pasadena), wo sie 1980 mit einer Arbeit aus der metallorganischen Chemie R. G. Bergman promovierte. Seit 1980 ist sie an Forschungseinrichtungen der Industrie tätig, zunächst bei der Allied Corporation (New Jersey) und dann bei IBM (Almaden Research Laboratory, San Jose, CA, USA). Zu ihren Forschungsinteressen gehören elektrisch leitfähige Polymere und STM- und AFM-Untersuchungen von molekularen Grenzflächen. Seit 1990 ist sie von IBM freigestellt und arbeitet am Physikalischen Institut der Universität Basel.

Messungen (*Atomic Force Microscopy*, AFM, auch Kraftmikroskop) werden Daten im Nanometer- bis Mikrometermaßstab gesammelt. Mit der AFM ist, hauptsächlich bedingt durch die Geometrie der Spitze, bei organischen Verbindungen über eine molekulare Auflösung nicht hinauszugelangen; für anorganische Salze erhält man allerdings häufig auch die Atomabstände.

Die Ergebnisse werden in Ångström (10^{-10} m) oder Nanometer (nm, 10^{-9} m) angegeben. Zum Vergleich einige Beispiele für Bindungslängen: 1.4 Å zwischen den Lithium- und Fluoratomen in einem LiF-Kristall, 2.2 Å zwischen Siliciumatomen in einem Silicium-Einkristall, 1.5 Å zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen in einem Alkan und 1.4 Å zwischen Kohlenstoffatomen in Benzol. Bei organischen Festkörpern liegen die intermolekularen Abstände in der Größenordnung von 3 bis 10 Ångström. Hierbei liegen nichtkovalente, auf van-der-Waals-Kräfte zurückzuführende bindende Wechselwirkungen vor.

1.2. Das Rastertunnelmikroskop

Ein STM-Instrument besteht aus mehreren Komponenten (Abb. 1): Die eigentliche Meßzelle befindet sich auf einer stabilen Oberfläche (z.B. einem erschütterungsfreien Tisch). Im Inneren der Meßzelle tastet eine feine Metallspitze die Oberfläche der Probe ab. Das Abtasten wird elektronisch mit Piezoelementen über Bereiche von mehreren Ångström bis hin zu mehreren hundert Mikrometern kontrolliert. Während des Abtastens wird der Tunnelstrom an jedem Probenpunkt aufgezeichnet, die Signale werden digitalisiert, und ein Computer erstellt aus der Sammlung dieser Punkte ein Bild. Kontraste in STM-Bildern basieren auf einer willkürlich gewählten Grauskala, d. h. es werden unterschiedliche Grauschattierung zwischen den Extremen schwarz und weiß erzeugt, um die Stärke der gemessenen Ströme anzuzeigen, wobei starke Ströme üblicherweise hell und schwache Ströme dunkel dargestellt werden. Gelegentlich werden auch Farben benutzt, um die Daten von verschiedenen Atomen oder Molekülteilen fürs Auge unterscheidbar zu machen. Zum STM-Instrument gehört auch die entsprechende Hardware und Software zur Datenacquisition, zur Umwandlung der elektronischen Signale in Bilder, die in verschiedenen Formaten, z.B. als Liniendarstellung oder dreidimensionale (3D) Bilder, wiedergegeben werden können, und schließlich zur Informationsspeicherung.

Die als Spalte geformte Elektrode besteht an ihrem Ende selten aus nur einem Atom; stattdessen besteht der effektiv wirksame Bereich aus mehreren Atomen am Ende einer zufälligen Wölbung der makroskopischen Spalte. STM-Spitzen werden üblicherweise hergestellt, indem ein teilweise in eine NaOH-Lösung getauchter Wolframdraht (ca. 0.25 mm Durchmesser) elektrochemisch geätzt wird, bis das Ende des Drahtes konisch geformt ist^[18]. Mit einer Zange geschnittener Platin/Iridium (80:20)-Draht kann ebenfalls als Spalte dienen. Letztendlich definiert die Abhängigkeit des Tunnelvorgangs vom Abstand s zwischen den beiden Elektroden [Gl. (a)] die funktionelle Spalte als den Punkt auf der makroskopischen Spalte, der der abgetasteten Oberfläche am nächsten ist. Unabhängig von der Herstellungsmethode für die Spalte kann die Geometrie der Spalte Einfluß auf das aufge-

nommene Bild haben und Artefakte erzeugen (siehe Abschnitt 1.5 und Abb. 3).

Bei der Aufnahme eines STM-Bildes wird die Spalte in einer x,y-Ebene über die Probenoberfläche geführt, wobei der Tunnelstrom entlang der orthogonalen z-Achse von der Probe zur Spalte fließt. In der Praxis erreicht man eine größere Kontrolle über einen breiteren dynamischen Bereich im Konstantstrombetrieb: Durch einen Regelkreis wird ein gleichbleibender Strom zwischen abtastender Spalte und Probe aufrecht erhalten, indem die Spalte ihren Abstand zur Probe elektronisch geregelt anpaßt. Die z-Bewegung wird dann als Oberflächenkontur wiedergegeben. Typische Werte für die Abtastparameter liegen zwischen einigen Millivolt und Volt für die Spannung zwischen Spalte und Probe und Pico- bis Nanoampère für den Tunnelstrom. Dies sind justierbare Parameter, die letztlich bei jeder einzelnen Probe so gewählt werden, daß eine größtmögliche Auflösung erreicht wird.

Zur Erzeugung von Abbildungen organischer Stoffe tastet das STM nur die Lage(n) ab, die der Grenzfläche mit dem leitenden Substrat am nächsten kommen. Unter ständigem Nachregeln dringt die Tunnelspalte durch elektrisch isolierendes organisches Material, bis sie einen Abstand vom Substrat erreicht, bei dem ein Tunnelstrom fließt, typischerweise 5–10 Å. Bei diesem Abstand werden die Tunnel- und Abstandsparameter optimiert, und Bilder werden aufgezeichnet. Ein direkter Kontakt zwischen der Spalte und dem Substrat ist zu vermeiden, um beide nicht zu beschädigen. Die Nähe zwischen Spalte und Substrat während des Abtastens wird durch Untersuchungen bestätigt, die zeigen, daß sowohl Bilder von Substrat als auch Absorbat (fast) gleichzeitig aufgezeichnet werden können^[9–12]. Dies geschieht durch rasches Umschalten zwischen den beiden Parametersätzen, die die Aufnahme jeweils optimieren. Unklar ist, ob dieses Verfahren die adsorbierte Schicht reversibel oder irreversibel stört^[12]; über Störungen in der Absorbatschicht wurde berichtet^[13]. Typische Werte für Spannung und Stromstärke in den Experimenten liegen bei 0.3–1 V bzw. 0.05–1 nA zur Auflösung der Absorbate und 0.1–0.3 V bzw. 0.3–10 nA zur Auflösung des Substrats^[9, 12, 13].

Üblicherweise sind mehrere Sekunden bis mehrere Minuten notwendig, um ein Bild aufzunehmen, je nach Rasterbereich, Oberflächenrauhigkeit und gewünschter Auflösung. Mit schnellen Abtastfrequenzen (kHz) lassen sich Bilderreihen erzeugen, die auf Videobändern gespeichert werden können. Beim erneuten Betrachten erscheinen die aufeinanderfolgenden Einzelbilder als „Film“^[14]. Diese Art der Datenspeicherung und -darstellung ist bei der Untersuchung dynamischer Prozesse auf der Zeitskala der STM-Messungen – Sekunden bis Stunden – von Vorteil (siehe Abschnitt 1.3).

Die meisten Rastertunnelmikroskope arbeiten bei Raumtemperatur; es wurden jedoch auch Geräte entwickelt, die bei unterschiedlichen Temperaturen arbeiten. Beispiele hierfür sind Tieftemperatur-STMs, die bei 1–4 K im Ultrahochvakuum (UHV) arbeiten^[15–17]. Leicht erhöhte Temperaturen (30–85 °C) wurden bei Instrumenten erreicht, die in Luft betrieben werden, indem unter die Probe einfach ein heizbarer Objektträger gelegt wird^[9, 19]. Um STM-Bilder bei höherer Temperatur – bis zu 750 K – aufzuzeichnen, wird das STM in eine Anlage eingebaut, die eine kontrollierte Umgebung bietet und die mit weiteren Geräten zur Oberflächen-

untersuchung bestückt ist^[20, 21]. STM-Aufnahmen von chemischen Prozessen im UHV bei variabler Temperatur (150–450 K) wurden in einer Oberflächenanalysekammer erhalten, die auch zur Untersuchung chemischer Reaktionen geeignet ist, die bei Temperaturen ablaufen, die zu hoch für ein gleichmäßiges Arbeiten des STM sind (bis zu 1200 K). Dies geschah dadurch, daß die Probe und das STM zwar nicht in thermischem Kontakt standen, sich jedoch in so großer Nähe zueinander innerhalb der Kammer befanden, daß eine rasche Kühlung (einige Grad pro Sekunde) der Probe bis zu konstanten Aufnahmetemperaturen gewährleistet war^[18, 23]. Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen vorgestellt, bei denen diese Instrumente zum Einsatz kommen.

1.3. Untersuchung dynamischer Prozesse

STM ist in der Lage, sowohl die Dynamik von Prozessen in Echtzeit zu verfolgen als auch atomare und molekulare Umlagerungen hervorzurufen. Atomare und molekulare Manipulationen wurden mehrfach beschrieben^[16, 17, 22]. So wurden beispielsweise Xenonatome^[16] und Kohlenmonoxidmoleküle^[17] in einem auf die Temperatur des flüssigen Heliums (≈ 4 K) temperierten Gerät mit einer STM-Spitze in einer vorher festgelegten Anordnung auf Metalloberflächen aufgebracht. Bei Raumtemperatur wurden einzelne Siliciumatome aus ihrem Gitterverband herausgelöst und versetzt^[22]. Phasenübergänge in Halbleiteroberflächen und organischen Adsorbaten wurden mit STM beobachtet. Zur ersten Kategorie gehören auch thermisch induzierte Phasenübergänge in Silicium^[20, 21, 24] und Germanium^[25], wobei Phänomene wie Atomdiffusion, Reaktivitäten an Stufen und Defektstabilitäten nachgewiesen wurden. Mit einem temperaturstabilen STM war es möglich, das dynamische Verhalten eines einzelnen Siliciumatoms bei Temperaturen bis 850 K *in situ* zu „beobachten“^[20]. Der zweiten Kategorie zuzuordnen ist der durch Abtasten mit einer STM-Spitze bei höheren Temperaturen induzierte Phasenübergang von einer smektischen in eine isotrope Phase in einem Flüssigkristall (siehe Abschnitt 6)^[19].

Die Dynamik bestimmter Phänomene wird auch in Form von „Vorher/Nachher“-STM-Bildern aufgezeichnet. Dazu gehören Zwischenverbindungen bei der Bildung von Graphit aus Ethen an einer Platinoberfläche^[18] (siehe Abschnitt 7.3) und Verschiebungen von Domänengrenzen an auf Graphit adsorbierten Kohlenwasserstoffen^[26].

Die Ausweitung der STM-Technik in den Bereich der Elektrochemie führt zu neuen STM-Anordnungen mit elektrochemisch aktiven Elektroden als Tunnelspitze oder als planare Sonde^[27–29]. In der Mehrzahl dieser Untersuchungen wird das STM *in situ* in der mit Elektrolyt gefüllten elektrochemischen Zelle betrieben; mit dieser Anordnung wurde z.B. die spannungsinduzierte Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche beobachtet^[29] und als ähnlich mit den im UHV durch STM beobachteten rekonstruierten Au-Oberflächen eingestuft^[30]. Eine weitere Möglichkeit, STM im Bereich der Elektrochemie einzusetzen, besteht darin, die STM-Spitze als Ultramikroelektrode aufzubauen. Die ganze Anordnung wird daher elektrochemisches Rastertunnelmikroskop genannt^[28]. Mit diesem Instrument kann nun dynamischen Prozessen wie Redoxreaktionen gebundener

Enzyme und Adsorption an Oberflächen durch elektrochemische Reaktionen zwischen der Spitze und ihrer Umgebung auf der Skala von 100 Nanometern nachgegangen werden.

1.4. Feldeffekte

Von ganz besonderer Bedeutung ist der Einfluß der angelegten Spannung über die Tunneldistanz auf das zu untersuchende Material. Wird die Spannung auf Labordimensionen übertragen, indem einfach linear vom Tunnelabstand, der mehrere Ångström umfaßt, heraufskaliert wird, erreicht man elektrische Feldstärken in der Größe von $\approx 10^8 \text{ V m}^{-1}$ (aus Spannung/Abstand $\approx 10^{-1} \text{ V}/10^{-9} \text{ m}$). Diese Feldstärke hat eine ähnliche Größenordnung wie die beim spektralen Lochbrennen in Kombination mit Stark-Experimenten gemessenen, in denen ein einzelnes Molekül einem internen Feld von 10^8 V m^{-1} ausgesetzt sein kann, das durch die umgebenden Moleküle zustande kommt^[31]. Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten wird sein, STM und spektrales Lochbrennen zu verknüpfen.

Weitere Fragen, die die zukünftige Arbeit auf diesem Gebiet vorantreiben werden, betreffen die Erstellung eines Modells für die Umgebung des Moleküls unter der STM-Spitze. Dazu gehören Themen wie die Leitfähigkeit und die Polarisierbarkeit der Umgebung^[32, 33] sowie die Bildung von Oberflächenladungen und Ladungseinfang auf dem Substrat^[34].

Es steht außer Zweifel, daß elektrische Feldstärken groß genug sein können, um Folgereaktionen hervorzurufen. Es gibt immer mehr Anzeichen für feldinduzierte und feldverstärkte Effekte im Tunnelkontakt^[35–37]. Dazu gehören Berichte über die Ablagerung von Goldpartikeln aus einer Goldspitze über feldinduzierte Verdampfung der Spitzennatome, die durch die Nähe des Substrates verstärkt wurde^[35], ebenso wie die selektive Ionisierung und Desorption von Siliciumatomen eines Siliciumkristalls durch über STM-Spitzen vermittelte feldinduzierte Verdampfung^[22] sowie die CVD (Chemical Vapor Deposition)-Lithographie flüchtiger Organogold- und Organowolfram-Vorläufersubstanzen auf Silicium-Mikroplättchen (wafer) im Tunnelkontakt^[37].

1.5. Schwierigkeiten und Artefakte

Der offensichtliche Erfolg der STM-Technik bei der Erzeugung atomar und molekular aufgelöster Bilder von Materialien geht mit einer beträchtlichen Anzahl an „Mißerfolgen“ einher. Diese Mißerfolge kann man in Experimente, die keine erkennbaren Ergebnisse liefern, und irreführende Ergebnisse einteilen. Der erste Fall bezieht sich auf die praktischen Schwierigkeiten bei der Oberflächenpräparation organischer Proben; die Schwierigkeit liegt darin, eine Molekülkonformation auf dem Substrat zu erhalten, die sowohl starr als auch so ausgerichtet ist, daß man identifizierbare und reproduzierbare Bilder erhält (siehe Abschnitte 3.2 und 4.1). Beim heutigen Stand der Technik bei der Auswertung von STM-Bildern ist es erforderlich, daß das Molekül eine leicht erkennbare Symmetrie hat, um seinen Umriß von zufällig in Erscheinung tretenden Strukturen auf der STM-Abbildung zu unterscheiden. Ein Ziel liegt natürlich darin, die

Menge bereits vorhandener STM-Bilder mit reproduzierbaren Bildern bekannter Moleküle soweit zu erweitern, daß man unbekannte Substanzen oder amorphe Proben so zuverlässig wie möglich identifizieren kann.

Die Fähigkeit der STM, hoch aufgelöste Abbildungen zu liefern, ist nicht auf die Materialien beschränkt, die man tatsächlich untersuchen möchte. Hoch aufgelöste Abbildungen werden auch von Verunreinigungen erhalten. In diesem Bereich hat die Selbstkritik eingesetzt, und gewisse veröffentlichte Ergebnisse, insbesondere aus dem Bereich der Molekularbiologie^[38, 39] und der Polymerforschung^[40], wurden in Frage gestellt. Diese Neubewertung kam zustande, als man entdeckte, daß Substrate allein Bilder hervorrufen können, die denjenigen von Molekülen ähneln^[38–41]. Dies kann man auf Defekte oder Stufen im Substratgitter, auf die Form der Spitze oder auf Spuren von Verunreinigungen zurückführen (Abb. 3). Zusätzliche Artefakte können durch die STM-Spitze eingeführt werden^[42, 43]. Ein häufig beobachteter Fall ist das Auftreten einer Faltung^[28] von der Form der Spitze mit dem Probenbild. Zum Beispiel können

im Fall einer „Doppelspitze“ Bilder mit offensichtlich Dimer-ähnlichen Strukturmerkmalen auf das gleichzeitige Abbilden eines einzigen Oberflächenmerkmals durch zwei Punkte auf der STM-Spitze zurückgeführt werden^[44]. Diese Warnzeichen sollten den Forscher dazu anhalten, bei der Auswertung der Bilder größere Sorgfalt walten zu lassen und bei der Veröffentlichung der Ergebnisse kritischer zu sein.

1.6. Untersuchung der elektronischen Fernordnung

Die Empfindlichkeit von STM gegenüber elektronischen Zuständen ist nicht auf die atomare Ebene beschränkt. STM ist ebenfalls in der Lage, die weitreichende Verteilung der Elektronendichte zu erkennen. Ein gutes Beispiel hierfür sind STM-Abbildungen von Halbleitern. Im Gegensatz zu Metallen, bei denen die elektronische Zustandsdichte der Oberfläche eng mit den Atompositionen korreliert, können bei Halbleitern bestimmte elektronische Zustände bevorzugt an spezifischen Stellen der Oberfläche lokalisiert sein. So wurden zum Beispiel die aus einer Peierls-Verzerrung (eine periodische Gitterverzerrung mit gleichzeitiger Änderung der Bandstruktur) resultierenden Ladungsdichtewellen auf TaSe_2 und TaS_2 als ein $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ -Übergitter mit einer Periodizität von $\approx 12.4 \text{ \AA}$, die dem Atomgitter mit einer Periodizität von $\approx 3.4 \text{ \AA}$ überlagert ist, aufgezeichnet^[45].

Ein anderes Beispiel einer elektronischen Überstruktur findet man bei einem der bestuntersuchten, jedoch weiterhin rätselhaften Materialien, dem Graphit. In Abbildung 4b zeigt sich bei Rb-dotiertem Graphit C_8Rb eine (2×2) -elektronische Überstruktur, die möglicherweise durch Wechselwirkungen mit darunterliegenden Alkalimetall-Ionen hervorgerufen wird^[46]. Abbildung 4c zeigt, daß Rb-dotierter Graphit ein dynamisches System ist. Innerhalb von 15–30 Minuten bei Raumtemperatur haben sich die Grenzen von einem (2×2) - zu einem $(\sqrt{3} \times 4)$ -Muster verschoben, was eine zeitabhängige Gleichgewichtseinstellung und Diffusion von Ionen wiederspiegelt. Diese gesamte Information ist dem atomar aufgelösten STM-Bild des Kohlenstoffgitters von Graphit überlagert (Abb. 4a).

Es sollte erwähnt werden, daß mit STM weitreichende Muster auf Graphit sogar in Abwesenheit von bewußt eingesetztem Dotierungsmittel aufgezeichnet wurden^[41]. Für diese Übergitter wurden verschiedene Erklärungen vorgebracht, z.B. die Rotation der obersten Graphitschicht gegen die darunterliegenden Schichten^[41].

Beim Abtasten der Graphitbasalfläche erhält man ein rätselhaftes Bild lokalisierter Elektronenstrukturen: Typische STM-Bilder von Graphit zeigen nur jedes zweite Kohlenstoffatom des hexagonalen Gitters. Die Erzeugung dieser „50%“-Bilder zeigt, wie empfindlich STM gegenüber den unterschiedlichen elektronischen Umgebungen der beiden Kohlenstoffpositionen ist. Es wurde postuliert, daß STM unterscheidet zwischen Kohlenstoffatomen, die direkt über einem Kohlenstoffatom in der darunterliegenden Graphitschicht angeordnet sind (α -Bindungsstellen), und Kohlenstoffatomen, die nicht direkt über einem Kohlenstoffatom in der darunterliegenden Schicht angeordnet sind (β -Bindungsstellen) (siehe Skizze zu Abb. 4a). Rechnungen sagen eine höhere elektronische Zustandsdichte am Fermi-Niveau für β - als für α -Bindungsstellen voraus^[47].

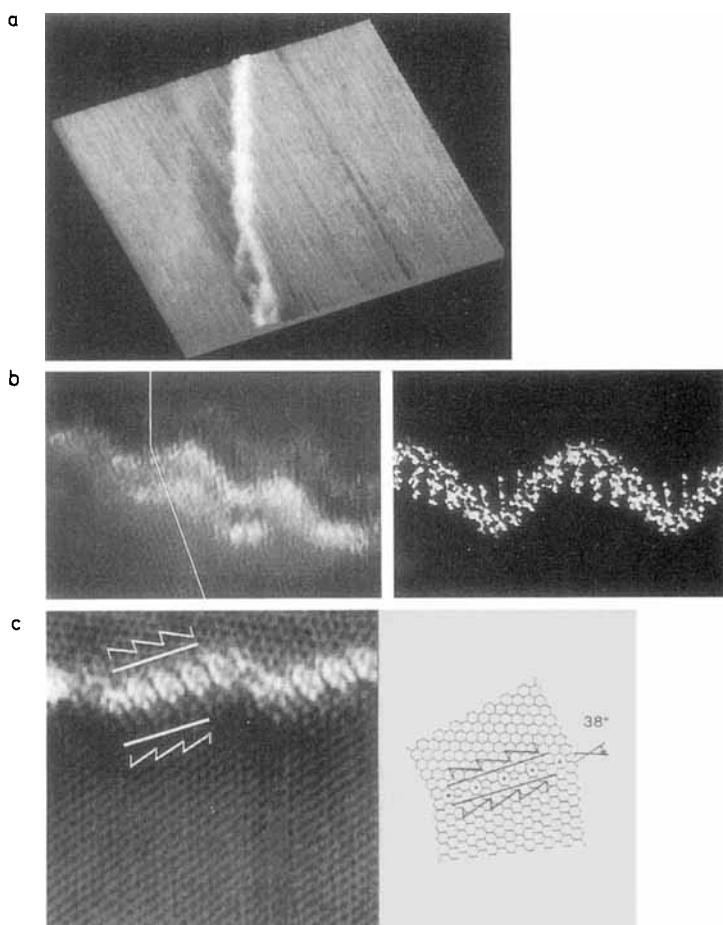


Abb. 3. STM-Aufnahmen von Strukturen in oder auf Graphit, die Strukturen von Makromolekülen nachahmen[39]. a) $190 \times 190 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Eine Korngrenze in Graphit, die mit einer „fehlerhaften“ STM-Spitze aufgezeichnet wurde; die STM-Spitze besteht aus zwei Minispitzen, die gleichzeitig messen und ein Bild erzeugen, das die gewundene Konformation zweier DNA-Stränge nachahmt. b) Bildgröße $110 \times 78 \text{ \AA}^2$. Links: Eine Korngrenze in Graphit. Diese Aufnahme ähnelt einem Bild einsträngiger DNA, das mit einem Molekülgraphikprogramm erstellt wurde und rechts gezeigt ist. c) Bildgröße $76 \times 76 \text{ \AA}^2$. Eine Graphitoberfläche, bei der die Überschneidung zweier Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung sichtbar ist. Der helle polymerartige Bereich ist auf eine Fehlorientierung um 38° zwischen den beiden Domänen zurückzuführen. Die Zeichnung rechts zeigt die Ursache dieser Fehlorientierung gegenüber den Graphitgittervektoren.

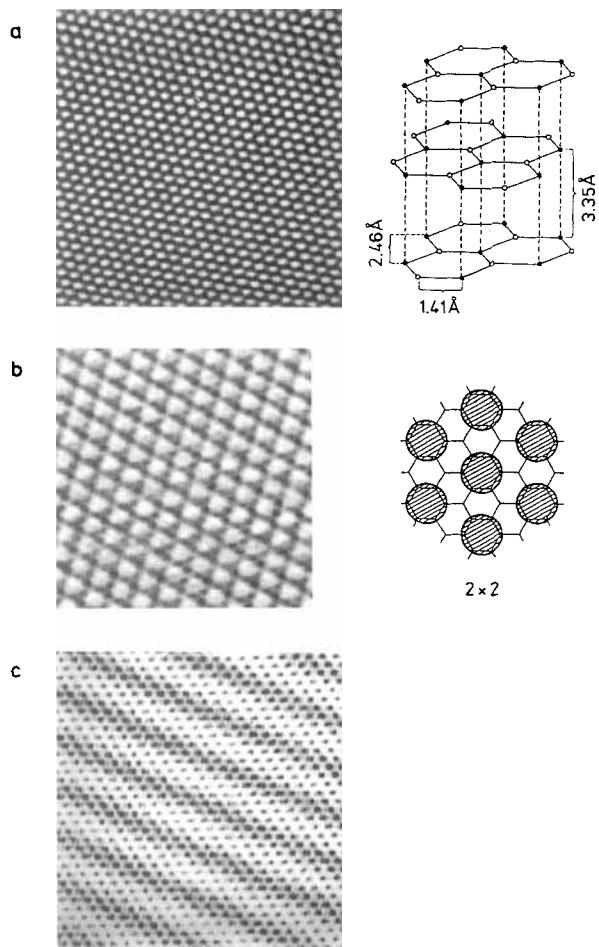


Abb. 4 STM-Aufnahme eines Intercalationsprozesses in Graphit[46]. a) $60 \times 60 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Undotierter ursprünglicher Graphit, bei dem die Lage jedes zweiten Kohlenstoffatoms (siehe Text) in einem hexagonalen Muster mit einer Gitterkonstanten von 2.46 \AA sichtbar ist. Die Zeichnung zeigt die Abstände zwischen den Ebenen und innerhalb der Ebenen. Dunkle Kreise entsprechen Kohlenstoffatomen, die direkt über/unter einem Kohlenstoffatom liegen; die leeren Kreise entsprechen den Kohlenstoffatomen, die über/unter dem Mittelpunkt eines Sechsecks der Nachbarschicht liegen. b) $50 \times 60 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Rubidium-dotierter Graphit, C_8Rb , unmittelbar nach der Dotierung. Die Zeichnung zeigt die Lage der Rb^+ -Ionen im hexagonalen Graphitgitter. c) $50 \times 60 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Der gleiche Rubidium-dotierte Graphit, C_8Rb , etwa 15–30 min nach Dotierung. Das neue Kontrastmuster des STM-Bildes, das von der Elektronenstruktur des intercalierten Graphits herrührt, belegt, daß in der Zwischenzeit eine Neuverteilung der Elektronendichte stattgefunden hat.

Ein faszinierender neuerer Befund ist die Beobachtung, daß auch bei einer Graphitmonoschicht auf einem Platin-Kristall (siehe Abschnitt 7.3) nur 50 % der Kohlenstoffatome in den STM-Bildern zu sehen sind^[18]. Damit werden vorherige Erklärungen, die die 50 %-Bilder der Graphitoberfläche auf elektronische Wechselwirkungen von Kohlenstoffatomen mit der darunter liegenden Graphitschicht zurückgeführt haben, in Frage gestellt.

1.7. Das Rastertunnelmikroskop als Instrument für lokale Spektroskopie

Eine Ausweitung von STM, die noch sehr viele Möglichkeiten birgt, ist die Spektroskopie. Es wurden bereits mehrere Versuche unternommen, um Informationen über die Bandstruktur von Proben zu erhalten. Einige Beispiele sollen kurz erwähnt werden: Die Zustandsdichten besetzter und unbesetzter π -Oberflächenzustände auf einer Silicium(111)-

Oberfläche wurden zusammen mit dotierungsinduzierten Verschiebungen in der Zustandsdichte aufgrund einer Verschiebung im Fermi-Niveau der Oberfläche aufgezeichnet^[48]; ebenfalls für Silicium wurden ganze I - V -Diagramme bei der Untersuchung einer Oberflächenreaktion mit Ammoniak mit räumlicher Auflösung erhalten^[49]; STM-Untersuchungen an den Halbleitern GaAs und ReSe_2 zeigten, daß spannungsabhängiges Abbilden ein Weg sein kann, um räumlich aufgelöste elektronische Strukturen zu verstehen^[50, 51]. Die Energielücke am Typ-II-Supraleiter NbSe_2 wurde mit einem Tief temperatur-STM bei 1–2 K gemessen^[15].

Schließlich wurden bei thematisch verwandten Untersuchungen ein STM und eine Variante, das Rasterkapazitätsmikroskop, benutzt, um die Relaxation von photoangeregten Ladungsträgern auf einer Siliciumoberfläche im Picosekundenmaßstab zu untersuchen^[52]. Mit der Instrumentenspitze als lokalem Detektor wurde durch Messung der Oberflächenphotospannung die Rückkehr des Systems zum Gleichgewicht untersucht.

2. Rastertunnelmikroskopie an anorganischen Materialien

Die Abbildung der Siliciumoberfläche (Abb. 2) ist ein Beispiel für STM-Studien an anorganischen Materialien. Tatsächlich wurden die meisten STM-Studien an Oberflächen durchgeführt, die nach der chemischen Nomenklatur als „anorganisch“ zu bezeichnen sind (um sie von den kohlenstoffhaltigen „organischen“ zu unterscheiden). Diese Oberflächen leiten sich von verschiedenen Materialklassen ab und umfassen Metall-Einkristalle, Halbleiter, Supraleiter und sogar dünne isolierende Schichten. Da der Schwerpunkt dieses Übersichtsartikels auf organischen Materialien liegt, werden anorganische Materialien lediglich anhand einiger Beispiele und Literaturstellen erwähnt. Die CO-induzierte Strukturumwandlung von Platin^[53], die Oxidation von Kupfer^[54], elektrochemische Umwandlungen an Gold mit spannungsinduzierter Rekonstruktion der Oberfläche^[29] und Kupfersbeschichtung einer Goldoberfläche im atomaren Maßstab^[55] sind Beispiele von Vorgängen auf Metalloberflächen, welche mit STM studiert wurden. Von den Halbleitern ist Silicium am besten untersucht^[2, 7, 20, 21, 22, 48, 52, 56], darüber hinaus auch GaAs^[50, 57], InSb^[58] und ReSe_2 ^[51]. STM-Untersuchungen an Oxiden und zur Oxidbildung umfassen SiO_n ^[59], ZnO_n ^[60], RuO_n ^[61], NiO_n ^[62]. Ein Übersichtsartikel^[45] behandelt umfassend die Übergangsmetall-dihalkogenide TaSe_2 , TaS_2 , NbSe_2 , VSe_2 , TiSe_2 und TiS_2 . Schließlich wurden in STM-Untersuchungen an den Supraleitern $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ^[63], $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ^[64], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^[65] und NbSe_2 ^[15] Schraubenversetzungen, Atomgitter und Flußlinien festgestellt.

3. Rastertunnelmikroskopie an organischen Materialien

In STM-Untersuchungen an organischem Material muß die auf das leitende Substrat aufgebrachte Molekülschicht

hinreichend dünn sein ($\leq 10 \text{ \AA}$), damit Elektronen zwischen der Spitze und dem leitenden Substrat tunneln können. Obwohl verschiedene Mechanismen für das Tunneln zwischen der Spitze und dem beschichteten Substrat vorgeschlagen wurden, bleibt der tatsächliche Mechanismus für den Elektronentransport durch diese isolierenden organischen Materialien umstritten (siehe Abschnitt 3.1). Dennoch wird eine rasch wachsende Zahl organischer Materialien mit STM untersucht, darunter geordnete Monoschichten^[66–68], Polypeptide^[69], (denaturierte) Polysaccharide^[70], leitfähige Polymere^[71], Fullerene^[72], Nucleinsäurebasen^[10, 73] und biologische Materialien^[67, 74, 75], was auch in mehreren Übersichtsartikeln dokumentiert ist^[76].

3.1. Mechanismus des Tunnelns durch organische Materialien

Organische Materialien wurden überwiegend in Form von dünnen Filmen untersucht. Da (normalerweise) das organische Material an sich nicht leitfähig ist, wird es als dünne Adsorbatschicht auf ein leitfähiges Substrat aufgebracht. Diese Adsorbatschicht muß dünn genug sein, damit die Elektronen zwischen der Spitze und dem Substrat tunneln können. Auf diese Weise wirkt die Kombination von Adsorbat und darunterliegendem Substrat als planare Elektrode, die von der Spitze abgetastet wird. Trotz des Isolatorcharakters, den die meisten organischen Materialien makroskopisch haben, bilden sie beim Tunnelkontakt keine unüberwindbare isolierende Barriere. Die in den STM-Experimenten angewendeten Spannungen (0.5–1.9 eV) liegen deutlich unter den Bandlücken, die charakteristisch für die Mehrzahl dieser Materialien sind (5–10 eV) und die sich aus spektroskopischen und elektrochemischen Messungen ergeben. Dennoch erhält man mit STM von diesen Proben Bilder, die die Struktur der Adsorbatmoleküle widerspiegeln.

Der Weg, auf dem man Bilder des Adsorbats auf leitfähigem Substrat erhält, ist kein geradliniger. Der Tunnelkontakt besteht aus drei Komponenten: zwei Elektroden und dem Raum zwischen ihnen, wobei letzterer bei organischen Adsorbaten durch organische Moleküle ausgefüllt wird. Anstatt diese Komponenten in einer theoretischen Behandlung des Tunnelkontaktes getrennt zu berücksichtigen, kann man das Tunneln in Zustände eines „hybriden“ Materials an dieser Grenzfläche betrachten. Dieser Hybrid besteht aus dem Material im Kontaktbereich zwischen dem Substrat und dem Adsorbat, wobei beide in engstem Kontakt zueinander stehen. Zudem ist der Hybrid nicht ein einziges definiertes Material, sondern ändert sich kontinuierlich mit dem Abstand von der Elektrodenoberfläche, ähnlich wie sich Grenzflächenbedingungen klassisch beschreiben lassen. (Der Unterschied gegenüber der klassischen Situation ist der, daß im Fall des Tunnelkontaktes, der im Bereich von wenigen Ångström liegt, die Grenzfläche der gesamte Reaktionsort ist.) Diese Beschreibung gilt nicht nur für die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, sie charakterisiert ebenfalls Zustände an der Spitze, die von der Adsorption organischer Moleküle an den Metallatomen der Spitzenelemente herrühren. Das Material an diesen Grenzflächen kann in Analogie zu Organometallkomplexen beschrieben werden, bei denen die Liganden über π -Bindungen an die Metalle gebunden sind und formal kein Ladungstransfer stattgefunden hat. In diesem Szenario voll-

zieht sich der Elektronentransport in ein oder aus einem hybriden Material mit erreichbaren Energieniveaus und einer Elektronenverteilung, die die Molekülgeometrie des Adsorbats widerspiegelt. Ein ähnliches Modell wurde bei der lokalisierten Beeinflussung der Austrittsarbeit des Substrats durch ein polarisierbares Adsorbat diskutiert^[77]. Weitere Modelle setzen sich mit Aspekten des Elektronentransports durch Adsorbate oder Lösungsmittel auseinander; darunter finden sich Berechnungen von Atom- und Molekülorbitalen^[9, 43, 78–80], Resonanztunneln^[11, 81], Separierung der Tunnelstromdaten von den Ortsdaten, um elektronische Zustandsdichten zu erhalten^[82], Ionenleitung^[83] und eine Betrachtung über Molekülkonfigurationen, die die effektive Höhe der Tunnelbarriere erniedrigen und somit den Ladungsaustausch fördern^[84].

3.2. Probenvorbereitung

Es gibt kein Standardverfahren, nach dem organische Materialien zur STM-Untersuchung vorbereitet werden können. Die Hauptanforderung ist die Immobilisierung, d.h. das organische Adsorbat soll unter der Abtastsonde seine Position beibehalten (oder es soll zumindest so erscheinen). Physisorption ist der gebräuchlichste Weg, um Moleküle auf das leitfähige Substrat aufzubringen^[85]. Aber auch die Chemisorption kann zum Zug kommen, z.B. wenn gereinigte Metallkristalle mit Submonoschichten organischer Reagentien belegt werden^[18, 80, 86, 87] oder bei dünnen Filmen, z.B. von Thiolen auf Gold^[66, 67].

In der Mehrzahl dieser STM-Untersuchungen haben sich die organischen Materialien in Monoschichten angeordnet, entweder durch Selbstorganisation oder durch Anpassung der Struktur des Adsorbats an die Gitterstruktur des Substrats. Die so gebildeten Molekülebenen sind typischerweise mehrere Tausend Ångström groß. Immer mehr STM-Untersuchungen zeigen, daß viele organische Adsorbate eine geordnete Ausrichtung annehmen, wenn sie an ein geordnetes Substrat adsorbieren, in Analogie zu epitaktischem Wachstum. Einzelne Moleküle werden durch ihre Wechselwirkungen mit der darunter liegenden Oberfläche und ihren dicht gepackten seitlichen Nachbarn fixiert. Die Ebenen werden dann als geordnete Bereiche abgebildet, die sich aus einzelnen molekularen Untereinheiten zusammensetzen. In manchen Untersuchungen wird jede molekulare Untereinheit einzeln abgebildet, wobei Molekülteile oder in Fällen besonders hoher Auflösung einzelne Atome sichtbar werden.

Alkylierung könnte ein Weg sein, um bestimmte organische Moleküle für STM-Untersuchungen zugänglich zu machen, da Alkylketten die zweidimensionale Kristallisation energetisch begünstigen (siehe Abschnitt 7.1). Natürlich ist dabei der sterische Anspruch der Stammverbindung zu berücksichtigen, damit der Kontaktbereich zwischen Molekül und Oberfläche nicht zu stark beeinträchtigt wird.

Eine wichtige Anforderung für ein gutes STM-Substrat ist neben der Leitfähigkeit seine Flachheit. Sollen Daten auf molekularer Ebene gesammelt werden, dann muß die durchschnittliche Rauigkeit des Substrats in dieser Größenordnung oder darunter liegen. Schichtmaterialien, die sich einfach spalten lassen, ergeben gute Oberflächen, insbesondere für die Probenvorbereitung an Luft. Dazu gehören Graphit^[88], MoS₂^[89, 90], WSe₂^[68e] und Glimmer (zur Leitfähig-

keit mit Metall beschichtet)^[91]. Andere Wege zur Erzeugung flacher leitfähiger Oberflächen für die Adsorption organischer Materialien basieren auf geschmolzenen Goldkügeln^[92], PtC-beschichtetem Glas^[75], Metall-Einkristallen und Halbleitern^[72c, 93], wobei die beiden letzteren unter Inertbedingungen (normalerweise Vakuum) Anwendung finden.

Zunächst bedeutet Probenvorbereitung, daß das organische Adsorbat auf das leitfähige Substrat aufgebracht wird. Dies kann mit einer Vielzahl von Techniken bewerkstelligt werden: Sublimation, Adsorption aus Lösung, Schmelzen und Auftragen der reinen Flüssigkeit. Unabhängig von der Probenvorbereitung tastet das STM nur die am nächsten an der Grenzfläche zum leitfähigen Substrat gelegene(n) Schicht(en) ab.

Eine andere Probenkonfiguration ist möglich, wenn die organische Schicht selbst, wie im Fall von Charge-Transfer-Salzen^[94], leitfähig ist und als planare Elektrode dienen kann. Es sind rätselhafte Fälle aufgetreten, in denen ein Tunneln durch relativ dicke Schichten (mehrere 10 bis mehrere 100 Ångström) organischer Materialien stattgefunden hat, die als Isolatoren angesehen wurden, z.B. Paraffine^[95], Langmuir-Blodgett(LB)-Filme^[68] und Lipide^[32]. Es wurden daher auch Alternativen für den Ladungstransport von Spalte zu leitfähigem Substrat diskutiert, wie Oberflächen- und Defektleitfähigkeit. Bis heute ist jedoch der Mechanismus, nach dem der Ladungstransport durch diese besonders dicken organischen Proben erfolgt, ein Rätsel^[96].

Wie die zuvor genannten Beispiele zeigen, ist die Abbildung von Probenoberflächen in einer Reihe von Umgebungen möglich, z.B. im Vakuum, in Lösung oder an Luft. Dennoch muß in allen diesen Fällen die Probe aus einer leitfähigen Fläche bestehen oder auf einer solchen aufgebracht sein, die dann als zweite Elektrode beim Tunnelprozeß wirkt.

4. Spezielle Untersuchungen: Raster tunnelmikroskopie an Flüssigkristallen

Wie bereits erwähnt, waren die ergiebigsten STM-Untersuchungen die an organischen, hoch geordneten Adsorbaten auf Oberflächen. Dies mag als Einschränkung erscheinen, doch nehmen tatsächlich viele Moleküle eine gewisse intermolekulare Ordnung an, wenn man sie auf ein geordnetes Substrat bringt. So ergaben Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO) auf Graphitsubstrat Bilder mit weitreichender Ordnung^[97]. Die Klasse organischer Verbindungen, die bislang am intensivsten untersucht wurde, ist die der Flüssigkristalle. Dies sind Verbindungen, die höher geordnete Phasen bilden als normale Flüssigkeiten und sich daher für STM-Untersuchungen besonders eignen, da sie durch Selbstorganisation stabile Molekülgitter bilden. Diese können über Oberflächen-Adsorbat-Wechselwirkungen auf einer Graphitbasalfläche verankert werden. STM-Abbildungen zeigen hoch geordnete zweidimensionale „Molekülkristalle“, welche von Flüssigkristallen auf Oberflächen wie Graphit und MoS₂ gebildet werden. Nach einem frühen Erfolg bei der Abbildung dieser Materialien^[98] haben viele Arbeitsgruppen^[100] zusätzliche Hinweise zur Lösung des Rätsels der Adsorbatanordnung auf Oberflächen erbracht. Die charakteristischen Muster und der hohe Ordnungsgrad

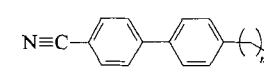
dieser Moleküle nach der Selbstorganisation auf Substraten ermöglichen die unkomplizierte Erkennung durch STM. Bei der Auswertung der Bilder spielt die Unterscheidung zwischen Adsorbatstruktur und darunterliegender Substratstruktur eine besondere Rolle. Zu diesem Zweck sind Flüssigkristalle aufgrund ihrer leicht zu identifizierenden Molekülgeometrie besonders geeignet. Zudem gestattet die Vielfalt der molekularen Zusammensetzungen bei Flüssigkristallen systematische Untersuchungen an einer großen Zahl analoger Verbindungen mit gemeinsamer Grundstruktur. Man sollte jedoch, wie in Abschnitt 4 ausgeführt wird, nicht die Rolle des Substrats bei der Bestimmung von Adsorbatbildern unterschätzen.

4.1. Vorbereitung von Flüssigkristallproben

STM-Untersuchungen an Flüssigkristallen können unter Normalbedingungen ohne spezielle Vorrichtungen durchgeführt werden. Die Probenvorbereitung hängt teilweise von der Phase des Flüssigkristalls bei Versuchstemperatur (normalerweise Raumtemperatur) ab. So kann ein Material, das sich bei Zimmertemperatur in der smektischen oder nematischen Phase befindet, als reiner, makroskopischer Tropfen auf das Substrat gebracht werden, während ein Material, das bei Zimmertemperatur kristallin ist, auf ein erwärmtes Substrat aufgeschmolzen werden kann, bevor die Probe langsam auf Versuchstemperatur gekühlt wird^[9, 11]. Alternativ dazu kann das Instrument auch bei höheren Temperaturen betrieben werden^[9, 19]. Da bei heutigen Abtast- und Abbildungsverfahren die Moleküle immobilisiert werden müssen, um zu vermeiden, daß sie ständig durch die Bewegung der Prüfspitzen verschoben werden, sind Flüssigkristalle aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaft, geordnete Phasen zu bilden, ideal für STM-Untersuchungen geeignet. Da sich STM-Untersuchungen auf die direkt am Substrat liegende(n) Monoschicht(en) konzentrieren, kann auf diese Weise neue Information über den Einfluß des Substrats auf die intermolekulare Nah- und Fernordnung erhalten werden. Die treibende Kraft für die Molekülorganisation ist auf intermolekulare Wechselwirkungen, aber auch auf Oberflächen-Substrat-Wechselwirkungen zurückzuführen; der experimentelle Nachweis von beiden wird später besprochen.

4.2. Alkylcyan biphenyle^[*]

Die erste STM-Untersuchung zur Ordnung von Flüssigkristallen auf Graphit wurde 1988 veröffentlicht^[98]. Die zunächst untersuchte Verbindung 4-n-Octyl-4'-cyan biphenyl (8CB) **1a** wurde zum beliebten Untersuchungsobjekt für das Studium organischer Adsorbate^[9, 11, 89, 90, 101, 103].



- 1a**, $n = 7$
- 1b**, $n = 9$
- 1c**, $n = 11$
- 1d**, $n = 5$
- 1e**, $n = 6$

[*] Der eingeführte Name Cyanbiphenyl und ähnlich aufgebaute Namen (Abschnitte 4.5.1, 4.5.2) werden hier als Trivialnamen akzeptiert. Nach den IUPAC-Nomenklaturregeln wäre Cyanbiphenyl als Biphenylcyanid oder Biphenylcarbonitril zu bezeichnen.

STM-Bilder von 8CB **1a** auf der Graphitbasalfläche wurden in verschiedenen Maßstäben aufgenommen, von großen Bereichen von $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ bis hin zu kleineren Bereichen von $20 \times 20 \text{ \AA}^2$ (Abb. 5)^[91]. Bei großem Rasterbereich,

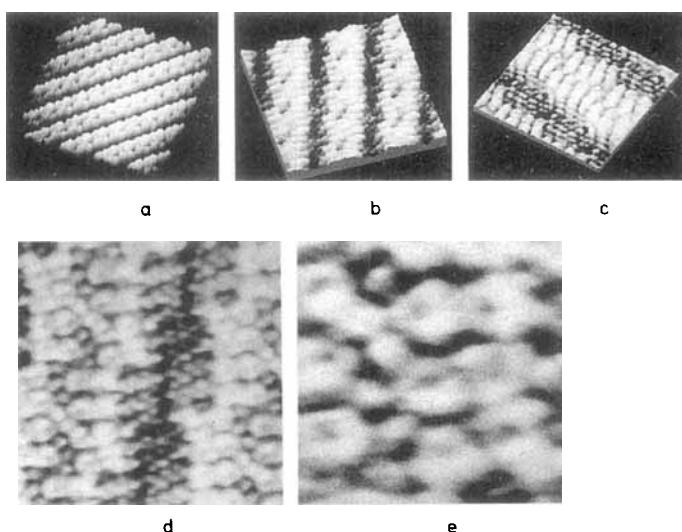


Abb. 5. STM-Aufnahmen von 8CB **1a** auf einer Graphitoberfläche[59,98,101]. a) $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Weitbereichsordnung der smektischen Ebenen, side-on. b) $114 \times 114 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Smektische Schichten als Molekülreihen aufgelöst. c) $57 \times 57 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Von den Alkylschwanzgruppen unterscheidbare Cyanbiphenylkopfgruppe. d) $57 \times 57 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Einzelne Phenylgruppen als Ringe aufgelöst. e) $25 \times 25 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Dipolanordnung bei der Verzahnung von CN-Gruppen.

$250 \times 250 \text{ \AA}^2$ (Abb. 5 a), zeigt sich die Fernordnung der Moleküle in Form von Reihen mit einer Breite von 38 \AA und einer Länge von mehreren hundert Ångström. Gelegentlich kann man beobachten, wie diese Reihe an Domänengrenzen

enden (Abb. 6 a und 6 b), die ihren Ursprung entweder in der organischen Schicht oder im Substrat haben (siehe Abschnitt 5)^[98, 105 – 107]. Wird der Rasterbereich auf $112 \times 112 \text{ \AA}^2$ und schließlich auf $57 \times 57 \text{ \AA}^2$ verkleinert, werden die Reihen soweit aufgelöst, daß man erkennt, daß sie sich aus parallel angeordneten Molekülen zusammensetzen (Abb. 5 b und 5 c). Die Cyanbiphenyl-Kopfgruppe erscheint als helles Oval, während die Alkylschwanzgruppe als dunklere Kette sichtbar wird (Stellen höheren und niederen Stroms, siehe Abschnitt 1.2). Jede Reihe steht, entsprechend des amphiphilen Charakters der Einzelmoleküle, mit den benachbarten Reihen so in Wechselwirkung, daß Kopf an Kopf und Schwanz an Schwanz liegt.

Auf diesen Bildern sieht man, daß die Moleküle auf der Graphitoberfläche liegen und ihre Längsachsen nicht wie bei LB-Filmen üblich, senkrecht zur Substratebene angeordnet sind (Abb. 7). Die Reihen sind in einzelne Molekülpakete oder Elementarzellen unterteilt, die jeweils acht Moleküle enthalten. Die aufeinander folgenden Elementarzellen sind jeweils seitlich um $\approx 7 \text{ \AA}$ gegen benachbarte Zellen innerhalb der Reihe versetzt. Diese periodische Versetzung, die bei allen acht Molekülen auftritt, ist möglicherweise ein Mechanismus, Spannung, die durch nicht kompatible Packung erzeugt wird, abzubauen. Eine genaue Untersuchung des Winkels zwischen der Biphenylgruppe und der Alkylgruppe zeigt eine ständige Zunahme des Winkels von 12° auf 35° , wenn man vom ersten zum vierten Molekül auf einer Seite der Elementarzelle geht (deutlicher in Abb. 9 zu erkennen). Diese Änderung der Bindungswinkel könnte eine Reaktion auf die Spannung zwischen Adsorbat und Substrat infolge der Gitterfehlanpassung sein, was nach jeweils acht Molekülen durch Versetzung der gesamten Elementarzelle um 7 \AA kompensiert wird: Dies ist die Beschreibung einer „molekularen Lösung“ für übermäßig dichte Packung. Die

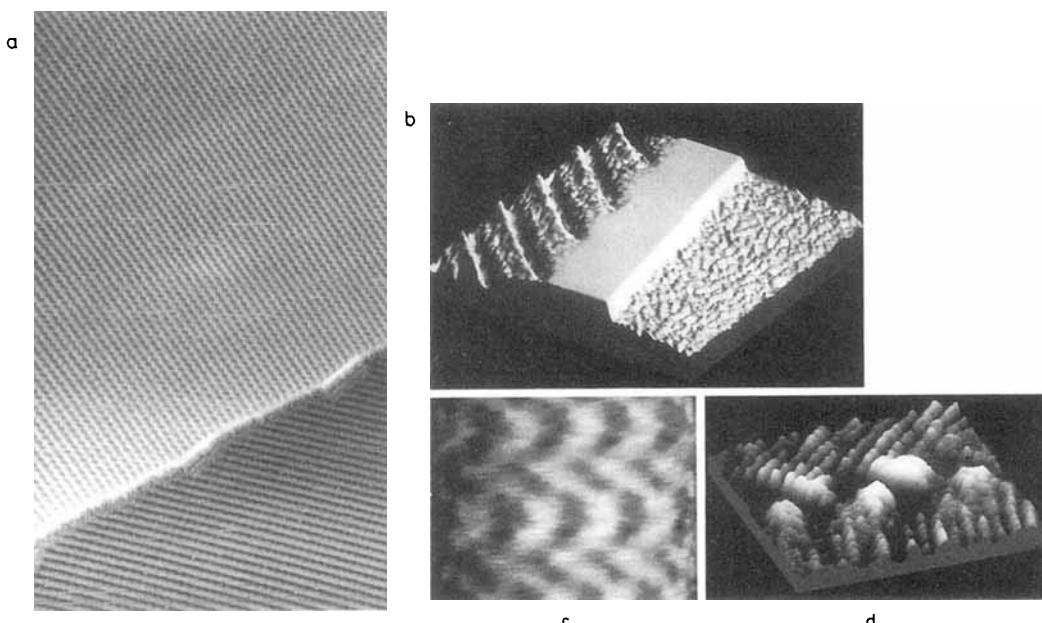


Abb. 6. STM-Aufnahmen von Korngrenzen: a) $1350 \times 2600 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. 10CB **1b** auf Graphit mit einer Stufenhöhe von 3.5 \AA (eine Graphitschicht)[106]. b) $150 \times 150 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. 8CB **1a** auf Graphit, Begrenzung einer smektischen Ebene an einer Stufe von etwa 10 \AA Höhe. Der Kontrast in dieser Aufnahme ist auf optimale Auflösung der Molekülreihen in der oberen Ebene angepaßt, so daß der höhergelegene, zentrale Bereich der Aufnahme außerhalb des dynamischen Bereiches der STM-Elektronik liegt (siehe Text). Die untere Ebene ist in Abbildung 6c mit für diese Ebene optimalen Aufnahmeparametern gezeigt. c) $105 \times 105 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Die untere Ebene von Abbildung 6b in besserer Auflösung, die für die Packung von 8CB auf Graphit ein Moiré-Muster zeigt[105]. d) $72 \times 72 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. 5CBN **6** auf Graphit mit einer Grenze zwischen zwei Domänen, die in einem Winkel auf 30° zueinander orientiert sind[98].

Anordnung von acht Molekülen in der Elementarzelle kann eine energetisch ungünstige Anpassung der Gitter nur bis zu einem bestimmten Punkt tolerieren; dann wird die Reihe gebrochen und eine neue Wiederholungseinheit aus acht Molekülen aufgebaut.

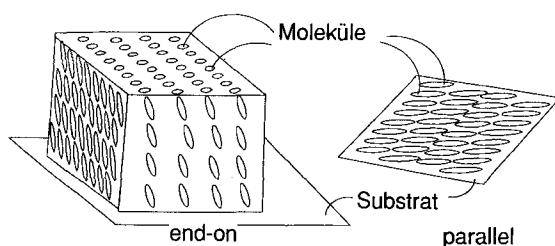


Abb. 7. Schematische Darstellung der Molekülausrichtung auf einem Substrat für die im Text behandelte Molekülklasse. Die End-on-Konformation kann in AFM-Untersuchungen an LB-Filmen (siehe Abschnitte 12.1.1 und 12.4), die Parallel-Konformation in STM-Untersuchungen an Flüssigkristallen (siehe Abschnitt 4) beobachtet werden.

In einer anderen Perspektive des $57 \times 57 \text{ \AA}^2$ -Rasterbereichs sind die einzelnen Ringe der Biphenyleinheit zu erkennen (Abb. 5d). Die Biphenylgruppen erscheinen als Paare heller Ringe und die aliphatischen Schwanzgruppen als dunklere Zickzackketten aus Punkten, von denen jeder zu einer Methylengruppe gehört (Abb. 5c, 5d, siehe auch Abb. 9). Bei Bildern von Phenylgruppen, wie diesem, in denen tatsächlich ringförmige Strukturen aufgelöst sind, kann man davon ausgehen, daß die Ringe flach auf dem Substrat liegen. Diese Schlußfolgerung läßt sich erhärten, wenn man die intermolekularen Abstände aus mehreren Aufnahmen miteinander vergleicht: Größere gemessene intermolekulare Abstände (z.B. 6.5 \AA) entsprechen flachliegenden Ringen und kleinere gemessene intermolekulare Abstände (z.B. 5.5 \AA) entsprechen geneigten Ringen (wobei der Durchmesser eines Phenylringes annähernd bei 5.4 \AA liegt^[108]). Diese Frage soll im nächsten Abschnitt am Beispiel von 6CB 1d,

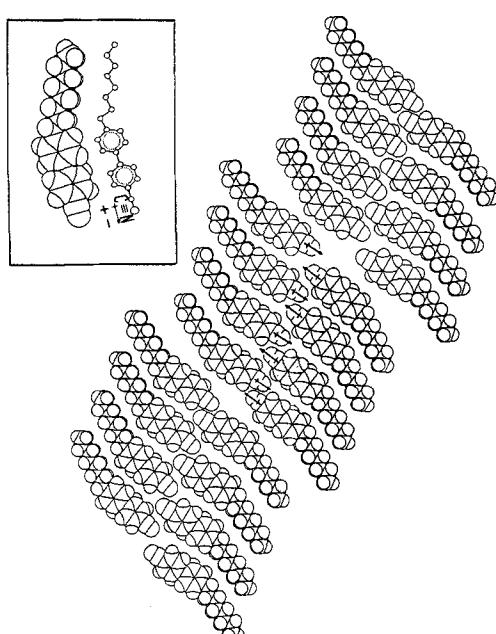


Abb. 8. Durch STM ermittelte Anordnung des Cyanobiphenyls 1a. Die Anordnung der CN-Dipole ist hervorgehoben.

weiter erörtert werden. Die Position der Cyangruppe kann auch als heller Punkt außerhalb des Phenylringes in *para*-Stellung zur Biphenyl-Verknüpfungsstelle erkannt werden.

Eines der interessantesten STM-Bilder von 8CB 1a ist in Abbildung 5e zu sehen. Gezeigt ist der Rasterbereich, der die Wechselwirkung zwischen benachbarten Kopfgruppen erfaßt ($25 \times 25 \text{ \AA}^2$). Abbildung 5e gibt eine direkte Sicht der Verzahnung, die dadurch zustande kommt, daß die CN-Gruppen nebeneinander, jedoch mit umgekehrter Ausrichtung angeordnet sind, was die elektrostatische Abstoßung zwischen den CN-Dipolen vermindert (Abb. 8). Diese Anordnung strebt nach „Aufhebung“ des Dipolmomentes der CN-Gruppe. Diese Dipolanordnung wurde als Hauptantriebskraft bei der Zusammenlagerung CN-Gruppen enthaltender Flüssigkristalle angesehen^[109]. Mit STM kann dies nun Molekül für Molekül sichtbar gemacht werden. Bilder wie Abbildung 5e zeigen deutlich, welch kraftvolles Instrument die Rastertunnelmikroskopie zur Beschreibung intra- und intermolekularer Ordnung ist.

4.3. Homologe Alkylcyanbiphenyle

Das bereits erwähnte Fehlen einer definitiven Theorie für die STM-Abbildung organischer Moleküle wird teilweise dadurch kompensiert, daß Organiker in der Lage sind, diese Verbindungen systematisch zu modifizieren und die daraus resultierenden Änderungen in den STM-Abbildungen zu verfolgen.

Tabelle 1 ist eine Liste organischer Verbindungen, die mit submolekularer Auflösung abgebildet werden konnten. Besondere Bedeutung haben hier Flüssigkristalle, insbesondere Alkylderivate von Cyanbiphenyl, die deshalb ausführlich diskutiert werden.

Tabelle 1. Tyische STM-Untersuchungen an organischen Verbindungen.

Verbindungstyp	Struktur	Lit.
Flüssigkristalle	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $x = 5 \rightarrow 11$ 1	[9, 11, 89, 90, 98, 101, 104, 107, 116]
	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_4\text{H}_9$ 2	[19, 77]
	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{c-C}_6\text{H}_{10})-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 6	[98, 116]
	$\text{N}\equiv\text{C}-(\text{c-C}_6\text{H}_{10})-(\text{c-C}_6\text{H}_{10})-\text{C}_3\text{H}_5$, 3	[19, 77]
	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR};$ $R = \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_9\text{H}_{19}$, 4, 5	[19, 77, 116]
	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ $\text{C}(\text{O})\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{13}$	[99]
n-Alkane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	[12, 118–121]
n-Alkohole	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$	[12, 120, 121]
Carbonsäuren	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	[121, 126]
Purin-Derivate	Guanin Adenin Thymin	[10] [73] [73]
Arene	Benzol Naphthalin Phthalocyanin Perylenianhydrid 1,4-Didodecylbenzol Graphitcluster	[86] [87] [80] [13] [121] [18]

4-n-Alkyl-4'-cyanbiphenyle 1 ($n\text{CB}$, n = Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylkette) sind wohlbekannte und gut untersuchte thermotrope Flüssigkristalle. Viele der bislang durch STM untersuchten $n\text{CB}$ -Moleküle ordnen sich auf Graphit ähnlich an. Sowohl das Decyl- als auch das Dode-

cylinderivat bilden ausgedehnte Reihen, die etwa zwei Moleküle breit sind (Abb. 9) und die die gleiche Kopf-an-Kopf-Ausrichtung wie 8CB zeigen (Abb. 5)^[101]. Diese Reihen entsprechen der Anordnung der Moleküle in smektischen Phasen, wenn man die Schichten senkrecht zu den Moleküllängsachsen betrachtet. In Wirklichkeit liegt jedoch eher eine kristalline Phase als eine smektische Mesophase vor, mit sehr regelmäßigen Entsprechungen zwischen den Reihen und innerhalb der Reihen. Es wäre daher präziser, die in diesen Bildern dargestellten Muster als zweidimensionale Kristalle zu bezeichnen. Es besteht jedoch die Tendenz, bei der Beschreibung der molekularen Ordnung in diesen STM-Bildern eher die Nomenklatur des traditionellen Gebiets der Flüssigkristalle anzuwenden.

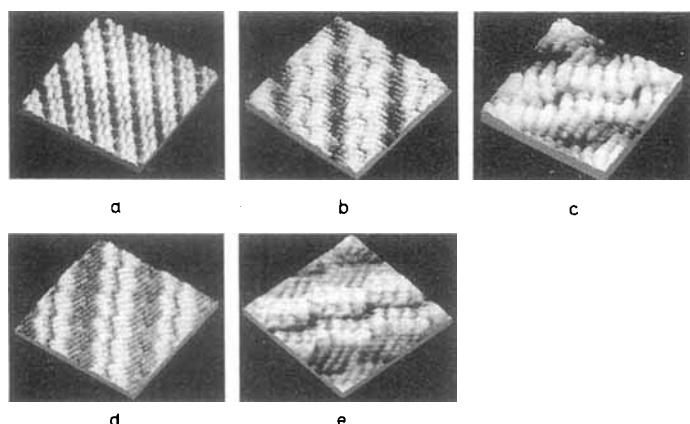


Abb. 9. STM-Aufnahmen von 10CB **1b** und 12CB **1c** auf einem Graphitsubstrat [9, 101]: a) $285 \times 285 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. 10CB-Weitbereichsordnung mit Side-on-Anordnung der smektischen Ebenen. b) $114 \times 114 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Als Molekültreihen aufgelöste smektische Schichten von 10CB mit Elementarzellen aus zehn Molekülen. c) $57 \times 57 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Die Änderung des Bindungswinkels zwischen Schwanz- und Kopfgruppen von 10CB wird deutlich, wenn man vom ersten zum fünften Molekül auf einer Seite der Einheitszelle übergeht. d) $114 \times 114 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Als Molekültreihen aufgelöste smektische Schichten von 12CB mit „Elementarzellen“ aus acht Molekülen. e) $57 \times 57 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. STM-Abbildung von 12CB.

Vergleicht man das Ordnungsverhalten von Cyan biphenyl-Derivaten mit unterschiedlich langen Alkylketten, so stellt man fest, daß der Abstand der smektischen Reihen linear mit zunehmender Länge der Alkylkette anwächst (Abb. 9 und 10^[101]).

Die Breite einer „Elementarzelle“ aus acht Molekülen in 8CB **1a**, die von der endständigen Methylgruppe über die verzahnten Kopfgruppen bis zur endständigen Methylgruppe des gegenüberliegenden Moleküls gemessen wird, liegt z.B. bei 38 \AA . Messungen am Decylderivat 10CB **1b**, mit zwei zusätzlichen Methyleneneinheiten ergaben eine Breite von 43 \AA und am Dodecylderivat 12CB **1c**, eine Breite von 47 \AA . Die stufenweise Erhöhung um jeweils $4-5 \text{ \AA}$ entspricht einer vorhersagbaren Zunahme der Kettenlänge um 1.25 \AA pro Methyleneneinheit (die Breite einer Reihe ergibt sich aus den Längen zweier Moleküle).

Geht man zu kürzeren Ketten über, so ist dies mit mehr Veränderungen verbunden als dem einfachen Schmälerwerden der Reihen. Das Hexylderivat 6CB **1d** bildet ein Muster, das dem der höheren Homologen insofern ähnlich ist, als es lange Reihen mit paralleler Anordnung der Moleküllängsachsen und Kopf-an-Kopf-Kontakte aufweist^[104, 110]; es unterscheidet sich jedoch in der Orientierung der Phenylrin-

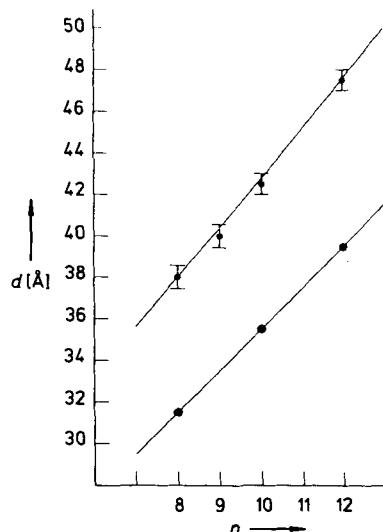


Abb. 10. Abstand d zwischen smektischen Reihen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylschwanzgruppe von Cyanbiphenyl-Derivaten **1** aus STM-Messungen (X) und Röntgenbeugung (●). Die Daten wurden Lit. [101] bzw. Lit. [109] entnommen. n = Anzahl der C-Atome in der Alkylschwanzgruppe.

ge zum Substrat (Abb. 11). Bei 6CB **1d** scheint jede zweite Biphenyleinheit gekippt und zwischen ihre beiden flach liegenden Biphenylnachbarn eingeklemmt zu sein. Die Hexylschwanzgruppen sind in diesen Bildern weniger deutlich zu erkennen als bei den höheren Homologen, was auf Wärmebewegung zurückzuführen sein könnte.

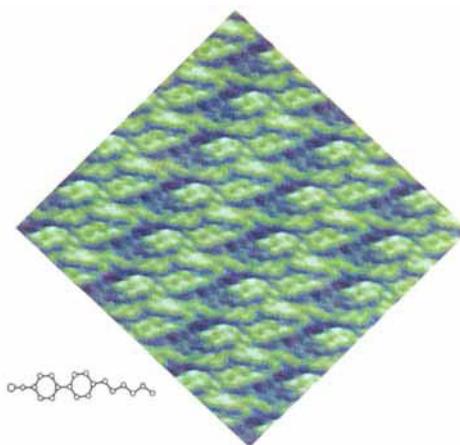


Abb. 11. STM-Abbildung von 6CB **1d** auf Graphit ($70 \times 70 \text{ \AA}^2$ Bildgröße). Die Ringstruktur ist in jedem zweiten Molekül einer Reihe aufgelöst, was als abwechselnd flach liegende und geneigte Biphenylgruppen (im Verhältnis zum flachen Graphitsubstrat) gedeutet wird [110].

Da 6CB, 8CB, 10CB und 12CB eine gemeinsame Kopfgruppe, Cyan biphenyl, aufweisen, ist zur Erklärung der unterschiedlichen Bilder der Einfluß der Schwanzgruppe zu betrachten. Die Hauptänderung ist die Verlängerung der Alkylgruppe um jeweils zwei Methyleneneinheiten ($\approx 2.5 \text{ \AA}$). Somit zeigt der eher große Unterschied der Orientierung von 6CB zur Oberfläche, daß im Falle der Hexylgruppe eine Schwelle unterschritten ist, oberhalb der die Alkylgruppe die Ordnung (oder einen gewissen Grad der Ordnung) der Cyan biphenyl-Derivate beeinflussen kann. Bei kürzeren Kettenlängen erreicht die Alkylgruppe offensichtlich die „kritische Masse“ nicht, die erforderlich ist, um einen starken Einfluß

auf die intermolekulare Ordnung auszuüben, wie dies bei 8CB, 10CB und 12CB auf Graphit der Fall ist. Das Fehlen wohlgeordneter Schwanzgruppen in 6CB nimmt den Phenylkopfgruppen vielleicht den Zwang, sich der intermolekularen Ausrichtung der Alkylschwanzgruppen anzupassen (die Breite einer Alkylkette liegt bei etwa 4 Å und die Breite einer Phenylgruppe bei etwa 5.4 Å^[108]). Die van-der-Waals-Wechselwirkungen der Kopfgruppe könnten daher die entscheidende Antriebskraft für das abweichende Packungsmuster von 6CB sein. Auf alle Fälle stimmt die beobachtete geringere Ordnung der Hexylgruppen damit überein, daß 6CB bei Raumtemperatur, d. h. der Temperatur der STM-Untersuchungen, eine nematische Phase bildet, während 8CB, 10CB und 12CB in der höhergeordneten smektischen Phase vorliegen.

STM-Untersuchungen am Heptylderivat 7CB **1e** ergaben eine weitere Packungsart für Cyanbiphenyl-Derivate auf Graphit^[11]. Diese Packungsart wird in seltenen Fällen auch für 8CB auf Graphit beobachtet (siehe Abb. 13) und bei einigen Cyanbiphenyl-Derivaten auf anderen Substraten, wie in Abschnitt 4.4 ausführlich diskutiert wird. 7CB weicht von den zuvor besprochenen höheren Homologen ab, da es eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen im Alkylteil hat, so daß es den häufig in Alkanen beobachteten „Ungerade/Gerade“-Alternierungseffekten unterworfen ist^[111]. Wie 6CB liegt auch 7CB bei Zimmertemperatur in nematischer Phase vor.

Schließlich liefern Messungen der Schichtabstände in der smektischen Phase mit STM und Röntgen- und Neutronenbeugung^[109] unterschiedliche Ergebnisse. Durchschnittlich sind diese Abstände bei 8CB, 10CB und 12CB in STM-Messungen um einen Faktor 1.2 größer (siehe Abb. 10^[101, 109]). Diese Abweichung ist nicht erstaunlich, wenn man die Umgebung der Moleküle berücksichtigt. Röntgenstrahlen und Neutronen treten mit Molekülen in Wechselwirkung, die von einer großen Zahl gleicher Moleküle umgeben sind. STM hingegen misst die Molekülabstände in der Molekülschicht am Rande dieser Molekülmenge, an der Grenzfläche zum Substrat. Der Faktor 1.2 ist auf den Einfluß des Substrats auf die Ordnung des nahegelegenen organischen Adsorbats zurückzuführen, z.B. auf energetisch ungünstige Anpassung der Gitter (siehe Abschnitt 4.4). Die kürzeren Schichtabstände in der smektischen Phase, wie sie durch Röntgenbeugung an Flüssigkristallen bestimmt wurden, könnten molekulare Ursachen haben, z.B. weniger ausgedehnte Alkylschwanzgruppen. Dieses Beispiel eines beträchtlichen Unterschieds zwischen Ergebnissen von Messungen an 3D-Kristallen und Messungen an Grenzflächen sollte bei der Interpretation von STM-Bildern zur Vorsicht mahnen. Direkte Extrapolationen von Phänomenen und Prinzipien aus dem makroskopischen Bereich auf den Ångströmmaßstab an Grenzflächen könnten in die Irre führen.

4.4. Subrateffekte

4.4.1. Graphit als Substrat

Ein Hinweis auf Subrateffekte ist die Abhängigkeit der Elementarzellengröße von der Alkylkettenlänge in der Reihe 8CB-10CB-12CB. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 9, dem STM-Bild des Decylderivates 10CB, findet man

eine Elementarzelle von zehn Molekülen – zwei mehr als im Falle von 8CB (Abb. 9). 12CB entspricht mit acht Molekülen pro Elementarzelle 8CB. Diese Änderung in der Größe der Elementarzelle aufgrund geringfügiger Änderung der Moleküllänge legt nahe, daß wir es bei der Bindung zum Substrat und der Bindung zu den nächst gelegenen Nachbarmolekülen mit ähnlichen Energien zu tun haben. Offensichtlich werden die energetisch günstigen intermolekularen Wechselwirkungen durch zunehmende Spannung zwischen Substrat und Adsorbat nach jeweils acht oder zehn Molekülen, je nach Länge der Alkylketten, aufgehoben. Der Unterschied der Adsorptionsenergie zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der Reihe 12CB-10CB-8CB-6CB (in der die Struktur der Kopfgruppe bleibt und die Länge der Alkylschwanzgruppe sich ändert) liegt bei schätzungsweise 1.6 eV ($\approx 560 \text{ kJ}$, $\approx 38 \text{ kcal}$) pro Elementarzelle (bei einer Elementarzelle aus acht Molekülen), wenn man für die Adsorptionsenergie pro Methyleneneinheit einen Näherungswert von 0.1 eV ($\approx 10 \text{ kJ}$, $\approx 2.4 \text{ kcal}$) annimmt^[112, 113].

Zu den vorgeschlagenen Mechanismen für die Einpassung in das Substrat gehört die Positionierung von Wasserstoffatomen über den Graphitringen^[113, 114]. Die Einpassung des Adsorbats in das darunterliegende Gitter kann mit Molekülmodellen verdeutlicht werden^[90], obwohl man sich davor hüten muß, Bindungsparameter von 3D-Kristallen zur Beschreibung des Geschehens an der Grenzfläche zwischen metallischer Oberfläche und Kohlenwasserstoff einzuführen. Die Anpassung dieser Parameter an Geometrien, die gegenüber Grundzustandsgeometrien (wie sie aus dem Festkörper oder aus der Gasphase bekannt sind) verzerrt sind, ist ebenso zu erwägen wie auch Wechselwirkungen der Adsorbatdipole mit dem Substrat.

4.4.2. MoS₂ als Substrat

Der Einfluß des Substrates auf die Ordnung des Adsorbats wird durch Vergleich von STM-Bildern mit zwei verschiedenen Substraten deutlich. Flüssigkristalle des Typs **1** wurden auch auf MoS₂ untersucht^[89, 90] und die erhaltenen Molekülmuster mit denjenigen auf Graphit verglichen (Abb. 12). Besonders auffällig ist die Abweichung im Falle

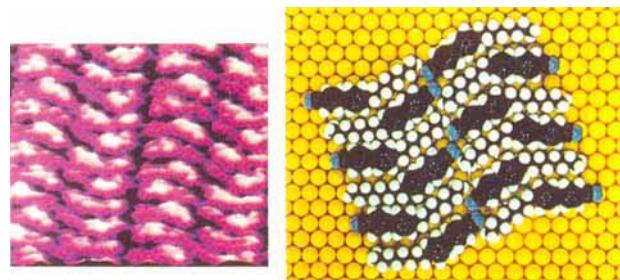


Abb. 12. STM-Aufnahme (80 × 80 Å² Bildgröße) (links) und Molekülmodell (rechts) von 8CB **1a** auf MoS₂-Substrat[89, 90].

von 8CB. Anstelle wie auf Graphit lange Reihen parallel angeordneter, durchgehend Kopf-an-Kopf-orientierter Moleküle zu bilden, liegen auf MoS₂ Reihen mit einem Muster aus parallel angeordneten, einander abwechselnden Kopf-an-Kopf- und Schwanz-an-Schwanz-Dimere vor. An-

ziehende Wechselwirkungen zwischen den Reihen kommen durch Wechselwirkungen mit benachbarten Reihen zustande, wobei an dieser Grenzfläche ebenfalls Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Wechselwirkungen abwechseln. In Abbildung 12 fällt auf, daß Details der Molekülstruktur von 8CB nicht so gut aufgelöst sind wie auf Graphit; obwohl die Alkyl- und Cyambiphenylgruppen voneinander unterscheiden werden können, ist bei beiden keine interne Struktur zu erkennen.

10CB und 12CB behalten auf MoS₂ ein ähnliches Packungsmuster wie auf Graphit bei^[89, 90]. Bei 10CB, bei dem das Packungsmuster das gleiche ist wie auf Graphit, sind die intermolekularen Abstände in den Reihen der 10CB-Moleküle auf MoS₂ mit 5.47 Å größer als auf Graphit mit 4.25 Å. Dies steht mit der größeren Gitterkonstante von MoS₂ in Einklang. Sie liegt bei 3.16 Å, die von Graphit beträgt 2.46 Å (siehe Abb. 4).

Es ist verführerisch, aus den unterschiedlichen Packungsmustern des Adsorbats auf den beiden Substraten zu schließen, daß Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen über die intermolekularen Wechselwirkungen dominieren. Dies scheint bei den meisten STM-Untersuchungen der Fall zu sein. Dennoch gibt es eine geringfügige Anzahl von Gegenbeispielen, die eine solche Verallgemeinerung nicht zulassen. In Abbildung 13 ist eine solche Ausnahme dargestellt: 8CB auf Graphit mit dem molekularen Packungsmuster, das 8CB üblicherweise auf MoS₂ zeigt^[105]. 7CB wurde ebenfalls, wie im

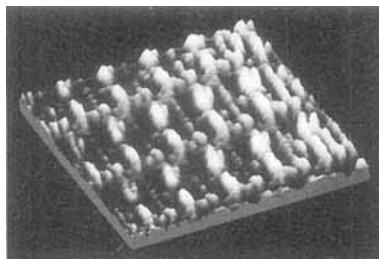


Abb. 13. Eine STM-Aufnahme [116] von 8CB **1a** auf Graphit ($105 \times 105 \text{ \AA}^2$ Bildgröße) mit dem gleichen molekularen Packungsmuster, das für 8CB auf MoS₂ (Abb. 11) beobachtet wird [89, 90].

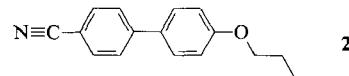
vorangegangenen Abschnitt angemerkt, mit diesem molekularen Packungsmuster auf Graphit abgebildet^[11]. Diese Beispiele legen nahe, daß ein empfindliches Gleichgewicht zwischen intermolekularen Wechselwirkungen und Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen herrscht. Bei Raumtemperatur können auf dieses Gleichgewicht deutlich erkennbare Faktoren einwirken wie die Änderung des Substrats, aber auch weniger deutlich erkennbare wie die thermische Behandlung der Probe.

4.5. Eine Sammlung unterschiedlicher und doch ähnlicher Verbindungen

STM-Untersuchungen an einigen anderen der in Tabelle 1 aufgeführten Flüssigkristallen werden im folgenden kurz diskutiert, um die Auswirkungen von Modifikationen funktioneller Gruppen auf STM-Abbildungen zu zeigen.

4.5.1. Ein Alkoxycyanbiphenyl^[*]

Bei zwei weiteren CN-Gruppen enthaltenden Flüssigkristallen tritt im einen Fall (**2**) erneut Dipolverzahnung auf, während im zweiten Fall (**3**, siehe Abschnitt 4.5.2) die provokative Frage nach den Tunnelmechanismen nicht beantwortet werden kann^[19, 67].



Im ersten Fall, dem 4-Cyan-4'-butoxybiphenyl (4OCB) **2**, hängt die Cyanbiphenyl-Kopfgruppe an einer vier Kohlenstoffatome langen Alkoxy-Schwanzgruppe. Die STM-Bilder zeigen parallel angeordnete Moleküle, die lange Kopf-an-Kopf-Paarreihen bilden (Abb. 14a). Die Cyanbiphenyl-Kopfgruppe ist soweit aufgelöst, daß man deutlich zwei Teile erkennt; ihre Lage relativ zum gegenüberliegenden Nachbarn wird durch die Verzahnung der CN-Gruppen, wie bereits für 8CB besprochen (siehe Abb. 5e und 8), bestimmt.

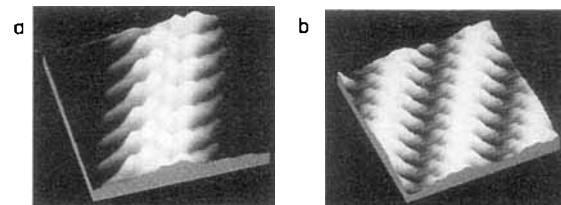


Abb. 14. STM-Aufnahmen von zwei Flüssigkristallen mit zusätzlichen CN-Gruppen, 4OCB **2** und CCH3 **3**, auf Graphitsubstrat [19, 77]. a) 4OCB **2**, $30 \times 30 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Bei der Biphenyleinheit sind deutlich zwei Bestandteile aufgelöst; die Verzahnung zweier CN-Gruppen ist erkennbar. b) CCH3 **3**, $52 \times 52 \text{ \AA}^2$ Bildgröße. Die Bicyclohexyl- und Alkylgruppen sind als durchgängiger Streifen aufgelöst. Man beachte, daß diese Verbindung keine aromatischen Struktureinheiten enthält, der Kontrast daher nicht auf Übergänge in energetisch tief liegende Orbitale der Phenyleinheit zurückzuführen ist.

4.5.2. Ein Cyanbicyclohexyl^[*]

Der letzte CN-Gruppen enthaltende Flüssigkristall, der besprochen werden soll, ist 4-(4-n-Propylcyclohexyl)cyan-cyclohexan (CCH3) **3**, eine Verbindung ohne Areneinheit. Sie besteht stattdessen aus einer zentralen Einheit aus zwei Cyclohexylgruppen mit einer CN-Gruppe an einem Ende und einer kurzen Propylschwanzgruppe am anderen Ende. Auf STM-Bildern erscheinen die einzelnen Moleküle diffus, ohne Differenzierung zwischen der unverzweigten Alkyl-



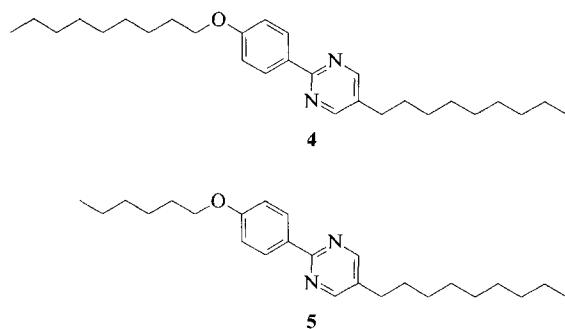
schwanzgruppe und der zentralen Einheit^[19, 77]. Möglicherweise erlaubt die Konformation der Cyclohexylgruppen keinen anhaltenden und engen Kontakt zwischen den Atomen

[*] Siehe Fußnote auf S. 1332!

des Adsorbats und des Substrats, der jedoch vermutlich notwendig für die atomare Auflösung der Adsorbate ist. Eine Reihe mit einer Breite von 26 Å wird als verzahnte Doppelschicht, die durch die CN-Gruppen ausgerichtet ist, aufgelöst. Diese spezielle Verbindung wurde in die STM-Untersuchungen an Flüssigkristallen mit einbezogen, weil sie keine aromatischen Struktureinheiten enthält. Eine Hypothese zum Tunneln bei organischen Adsorbaten beinhaltet leicht zugängliche Energieniveaus in HOMO und/oder LUMO der Phenyleinheiten^[19, 80]; dies ist in Einklang mit den Leitungsmechanismen, die für leitfähige organische Moleküle vorgeschlagen wurden^[115]. Abbildung 14 b zeigt jedoch, daß die Leitfähigkeit und damit der Kontrast, der diese Bilder erzeugt, nicht an eine bestimmte Struktureinheit gebunden ist.

4.5.3. Phenylpyrimidine

„Eine lange, durch eine zentrale aromatische Einheit unterbrochene aliphatische Kette“ ist eine Beschreibung der Substanzklasse der 2-(4-Alkoxyphenyl)-5-alkylpyrimidine (PYP). Von den beiden Mitgliedern dieser Molekülfamilie, die hier diskutiert werden, ergibt eines, 2-(4-Nonoxyphenyl)-5-nonylpyrimidin PYP909 **4**, STM-Bilder mit einer Wiederholungseinheit einer einzelnen Reihe aus parallel angeordneten Molekülen; das andere, PYP906 **5**, zeigt eine Wiederholungseinheit aus zwei Reihen, von denen jede eine unterschiedliche molekulare Ausrichtung aufweist^[19, 77, 116].



PYP909 **4** auf Graphit wird als lange Reihe parallel angeordneter Moleküle abgebildet, wobei die hellen ovalen Bereiche den zentralen Phenylpyrimidineinheiten entsprechen, von denen aus sich die dunkleren aliphatischen Seitenketten erstrecken (Abb. 15 a). Der Molekülabstand beträgt etwa 6 Å. Die beiden Substituenten gehen von der zentralen Phenylpyrimidineinheit unter Winkeln von ca. 15° und 0° aus; die Auflösung des Bildes reicht jedoch für eine Unterscheidung zwischen dem Alkyl- und dem Alkoxysubstituenten nicht aus. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Reihen sind auf Überlappungen der Alkylketten zurückzuführen, die als kleine Gebiete erhöhten Stroms abgebildet werden; es erstaunt nicht, daß die Reihen etwa 25 Å breit sind, was etwa 7 Å weniger ist als die Länge des Moleküls in gestrecktem Zustand, wenn man diese Überlappung berücksichtigt.

PYP906 **5**, das zweite untersuchte Phenylpyrimidin, ist in der Alkoxyseitenkette um drei Methyleneneinheiten kürzer als PYP909 **4**. PYP906 auf Graphit wird ebenfalls als lange Reihe von Molekülen mit paralleler Ausrichtung der Moleküle

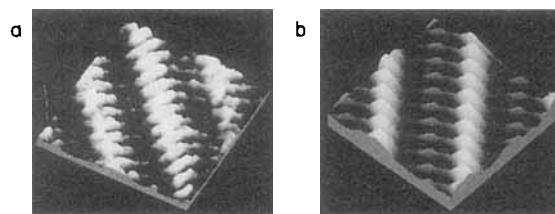


Abb. 15. STM-Aufnahmen von PYP909 **4** und PYP906 **5** auf Graphitsubstrat^[19, 77]: a) 43 × 52 Å² Bildgröße. PYP909; die *para*-disubstituierten Phenylpyrimidineinheiten sind als helle Ellipsen in geraden Reihen aufgelöst. Die Alkyl- und Alkoxysubstituenten sind als weniger helle Ketten aufgelöst, die zwischen Reihen überlappen. Die Überlappung erscheint als ein kurzer, heller Abschnitt in der Kette. b) 52 × 52 Å² Bildgröße. PYP906; unterscheidet sich von PYP909 durch ein Muster abwechselnder Reihen, das eine Wiederholungseinheit aus Doppelschichten bildet. Die Phenylpyrimidineinheiten benachbarter Reihen stehen etwa im rechten Winkel zueinander.

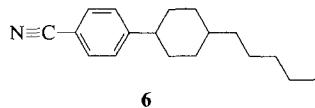
achsen abgebildet; die benachbarten Moleküle sind jeweils 6 Å entfernt, und die Alkoxy- und Alkylsubstituenten schließen mit der zentralen Einheit Winkel von 15° und 0° ein (Abb. 15 b). Damit sind die Ähnlichkeiten aber erschöpft. Das weitreichende Wiederholungsmuster der Moleküle zeigt, daß die Reihen nicht alle identisch sind, sondern daß eher zwischen zwei unterschiedlichen Packungsmustern abgewechselt und somit eine Doppelschicht-Wiederholungseinheit erzeugt wird. Die Längsachsen der zentralen aromatischen Einheit der Moleküle einer Reihe bilden einen Winkel von annähernd 180° mit der Achse der benachbarten Reihe. Der Grund für diese unterschiedliche Packung ist noch unbekannt – er könnte mit dem bereits erwähnten Ungerade/Gerade-Kettenlängeneffekt zusammenhängen.

Die Auflösung, mit der die flüssigkristallinen Verbindungen **2–5** abgebildet werden können, ist molekular oder submolekular, nicht atomar. Dennoch sind sie in vergleichenden Studien nützlich, um zu zeigen, welchen starken Einfluß chemische Modifikationen auf die STM-Abbildung von Molekülen haben können.

5. Domänengrenzen

Domänengrenzen werden gelegentlich auf STM-Bildern von Adsorbaten sichtbar^[11, 26, 98, 107]. Dies wurde bereits in Abbildung 6 b gezeigt, einem Bild von 8CB **1a** auf Graphit, in dem eine Grenze der smektischen Reihen zu sehen ist. In diesem Bild wurde der Kontrast so gewählt, daß die Auflösung der Molekültreihen optimal ist; dadurch ist der höher gelegene zentrale Bereich des Bildes gesättigt, d.h. außerhalb des dynamischen Bereichs der Elektronik, und erscheint als weiße Ebene. Wird der Kontrast der unteren Ebene in Abbildung 6 b angepaßt, so erscheint ein völlig anderes Packungsmuster für 8CB (Abb. 6 c), das sich am besten als Moiré-Muster beschreiben läßt^[116]. Dieses Moiré-Muster ist eines von mehreren Beispielen für Abweichungen^[107, 116] von der häufiger beobachteten 8CB-Anordnung aus Abbildung 5. In den Anordnungen der Abbildungen 6 a und 6 b ist die Domänengrenze wahrscheinlich auf eine Stufe im darunterliegenden Graphit zurückzuführen. Abbildung 6 a verdeutlicht dieses Phänomen in einer besonders guten Aufnahme von 10CB in großem Maßstab die sich über mehrere tausend Ångström erstreckt und die von einer 3.5 Å hohen Stufe unterbrochen wird, die einer monoatomaren Graphitstufe entspricht^[106].

Der Ursprung der Begrenzung in Abbildung 6d liegt vermutlich nicht in einem Defekt im Substrat, sondern eher in einer Verunreinigung in der darüberliegenden Adsorbat-schicht, auch wenn die Begrenzung zwei Domänen voneinander trennt, die 30° gegeneinander verdreht sind, ein Winkel, der mit der sechszähligen Symmetrie des Graphit-substrates in Einklang steht (und eventuell von ihr bestimmt wird)^[198]. Das Material in diesem Bild, 4-(4-n-Pentylcyclohexyl)benzonitril (5CBN) 6, liegt bei Raumtemperatur in einer nematischen Mesophase vor.



In diesem Bild sind keine einzelnen Molekülteile zu erkennen, mit Ausnahme eines regelmäßigen Abstandes von 2.5 \AA zwischen den abgebildeten Teilen, der dem typischen, durch STM bestimmten Abstand zwischen alternierenden Methylengruppierungen in Alkanen auf Graphit entspricht. Die großen inselartigen Bereiche konnten noch nicht zugeordnet werden. Es steht jedoch fest, daß sie mit einer Grenze zusammenhängen, von der aus sich die Moleküle reihenförmig ausrichten.

Die Bezeichnung „Domänengrenze“ für die Fälle, bei denen Diskontinuitäten auftreten, wurde aus traditionellen Forschungszweigen wie der Oberflächenchemie übernommen. Die exakten Definitionen mögen zwar auf die mit STM beobachteten topographischen Phänomene nicht anwendbar sein, doch werden diese Bezeichnungen dennoch benutzt, um die Einführung neuer Begriffe zu vermeiden. Tatsächlich könnte es sich bei den verschiedenen Domänen um unterschiedliche Phasen, Verunreinigungen oder Ordnungsgrade im Substrat oder im Adsorbat handeln.

6. Ein Phasenübergang im Ångströmmaßstab betrachtet

Flüssigkristalle eignen sich hervorragend für das Studium von Phasenübergängen, da sie deutliche, temperaturabhängige Phasenübergänge zeigen. Zur Untersuchung dieser Vorgänge eignen sich heizbare Rastertunnelmikroskope^[199]. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung des bereits erwähnten PYP906 5, das bei Raumtemperatur in der smektischen Phase vorliegt und bei 72°C makroskopisch einen isotropen Phasenübergang durchläuft. Bei Erwärmung von adsorbier-tem PYP906 auf 72°C wird keine Änderung festgestellt. Erstaunlicherweise bleibt selbst bei Erwärmung um weitere $10\text{--}15^\circ\text{C}$ die Ordnung aufrechterhalten. Im Falle von PYP906 kann die Ordnung der Mesophase bei 85°C bewußt durch Absenken der abtastenden STM-Spitze gestört werden. In Abwesenheit der störenden Spitze wird die Molekulanordnung sogar bei noch höheren Temperaturen aufrechterhalten.

Diese Beobachtungen sind ein Hinweis auf eine beträchtliche Physisorptionsenergie. Sie könnten ebenfalls eine stärker geordnete Phase auf dem geordneten Substrat als in der entsprechenden makroskopischen Phase widerspiegeln, wobei eine höhere thermische Energie für deren Störung notwendig

ist. Solche hochgeordneten Oberflächenphasen wurden postuliert, um unerwartete Befunde bei Röntgenreflexionsuntersuchungen ähnlicher Flüssigkristalle zu erklären^[117].

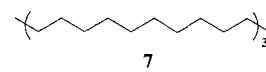
Mit dem Einfluß von Temperatur- und Druckänderungen beschäftigen sich viele aktuelle STM- und AFM-Untersuchungen. Der Großteil der veröffentlichten Arbeiten befaßt sich mit Metall- oder Halbleiteroberflächen im UHV (siehe Abschnitt 1.3); die Zahl der Publikationen über organische Systeme wird jedoch ohne Zweifel anwachsen.

7. Untersuchungen an Alkanen und Arenen

Seit den ersten Abbildungen von Flüssigkristallen sind zahlreiche andere STM-Untersuchungen an den kleineren Molekülteilen durchgeführt worden, die einen wesentlichen Teil der Molekülstruktur von Flüssigkristallen ausmachen: Alkane und Arene. Die bislang untersuchten Alkane wurden entweder in reinem Zustand oder durch selektive Adsorption aus einer Lösung mit „sterisch anspruchsvollen“ Lösungsmittelmolekülen, z.B. Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan), auf das Substrat aufgebracht. Die Bilder werden auf einer in diese Lösung eingetauchten Substratoberfläche aufgenommen. Die Untersuchungen an Arenen wurden vorwiegend im UHV an Mono- oder Submonoschichten durchgeführt, die auf Metall-Einkristalle aufgebracht sind. Mit diesen beiden unterschiedlichen Versuchsbedingungen wurden Informationen erhalten, die sowohl untereinander als auch mit unseren bisherigen Kenntnissen über organische Moleküle in Einklang sind, z.B. geradkettige oder cyclische Anordnungen und intramolekulare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

7.1. Alkane

Mit zu den beeindruckendsten STM-Abbildungen von Monoschichten gehören Untersuchungen langkettiger *n*-Alkane^[12, 118–121]. Die einfache chemische Struktur dieser Moleküle ergibt deutliche STM-Bilder der Ordnung der Kohlenwasserstoffe und deren relativer Lage zur Graphit-oberfläche (Abb. 16). Die STM-Bilder von *n*-Alkanen bestätigen zudem die Bilder von Kohlenwasserstoffkomponenten von Flüssigkristallen, wie sie aus früheren Untersuchungen bekannt waren (Abb. 5 und 9)^[9, 101]. Atomar aufgelöste Bilder zeigen, daß der Abstand zwischen parallel angeordneten Molekülen bei Dotriacontan 7 ($\text{C}_{32}\text{H}_{66}$) bei $4.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$ liegt.



Die durch Röntgenbeugung an festen langkettigen Alkanen ermittelten Abstände zwischen den Ketten liegen in dieser Größenordnung; z.B. in der triklinen Elementarzelle von $n\text{-C}_{18}\text{H}_{31}$: $a = 4.28$, $b = 4.82 \text{ \AA}$ ^[125]. (Der Gitterabstand von Graphit, a_0 , liegt bei 2.46 \AA , Abb. 4). In den STM-Bildern werden innerhalb eines einzelnen Kohlenwasserstoffmoleküls Atomabstände von 2.5 \AA aufgezeichnet. Dieser Wert entspricht dem Abstand zwischen den jeweils über-

nächsten Kohlenstoffatomen in der gestreckten Konformation eines *n*-Alkans (siehe Diagramm in Abb. 16). Die Ursache dieser 2.5 Å-Abstände ist noch umstritten: Sie wurden sowohl auf direktes Tunneln der Elektronen in Niveaus der Methyleneinheiten wie auch auf verstärktes Tunneln der Elektronen in bestimmte Stellen des Substratgitters zurückgeführt. Bei der letzteren Erklärung weist man der entsprechenden Kohlenwasserstoffsadschicht die Rolle zu, den Elektronenstrom ins Substrat zu verstärken^[119]. Wie bereits erwähnt (Abschnitt 4.4), sollte man *a priori* nicht die Grundzustandsgeometrie in der Gasphase oder im Kristall erwarten, sondern mit der Möglichkeit rechnen, daß bei der Adsorption auf das darunterliegende Substratgitter Verzerrungen auftreten können.

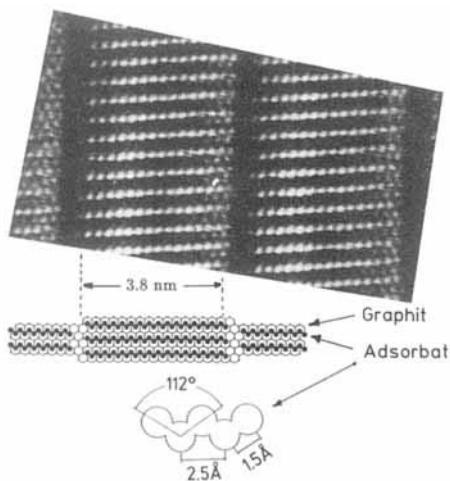


Abb. 16. STM-Aufnahmen (Bildgröße $100 \times 60 \text{ \AA}^2$) und graphische Darstellung des Alkans Dotriacantan 7 ($\text{C}_{31}\text{H}_{66}$) auf Graphit. Die Moleküle bilden dicht gepackte Reihen, wobei die Breite einer Reihe der Länge eines Moleküls (38 Å) entspricht und die hellen Punkte, die die Moleküle ergeben, jeder zweiten Methylengruppe mit einem Abstand von jeweils 2.5 Å zugeordnet werden [119].

Aus kalorimetrischen Untersuchungen^[114, 122, 123], Beugung niederergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED)^[124] und Neutronenbeugungsuntersuchungen^[124] weiß man, daß Alkane bevorzugt aus verdünnten Lösungen unpolarer organischer Lösungsmittel adsorbieren und dichtgepackte Monoschichten von Molekülen bilden, deren Längsachsen parallel zur Graphitebene angeordnet sind. Die gemessene Adsorptionswärme nimmt gleichmäßig mit der Kettenlänge zu und erreicht bei Dotriacantan 7 Werte von 209 kJ mol^{-1} ($\approx 2 \text{ eV mol}^{-1}$, $\approx 50 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[114]. Mit den Ergebnissen aus vor den STM-Untersuchungen durchgeföhrten kalorimetrischen Studien kann die bevorzugte Adsorption langkettiger Alkane entweder auf laterale intermolekulare Wechselwirkungen oder auf Adsorbat- und Substrat-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Im ersten Fall^[122] wurden die Lösungsisotherme dahingehend interpretiert, daß die Hauptantriebskraft die laterale Wechselwirkung innerhalb der Adsorbatsschicht ist. Diese Interpretation beruht auf einer Temperaturabhängigkeit, die für stark kooperative Effekte, z.B. Ausrichtung von Molekülen, charakteristisch ist. In zweiten Fall^[114] ging man davon aus, daß diese Anordnung aus der Anpassung von Methyleneinheiten des Alkans mit den darunterliegenden Kohlenstoffsechsecken des Graphits hervorgeht. Dieser Ansatz erforderte eine Verkürzung der Molekül-

ketten um 8–12 % gegenüber der Anordnung in festen langkettigen Alkanen.

Die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens einer Reihe funktionalisierter Alkane sowohl durch kalorimetrische als auch durch STM-Messungen lieferte Ergebnisse, die das erste Argument stützen. Die in den ersten STM-Untersuchungen an Alkanen verwendeten Methoden wurden erweitert und umfassen nun auch Abbildungen funktionalisierter Alkane wie Alkohole^[12, 120, 121], Carbonsäuren^[121, 126] und alkylierte Kohlenhydrate^[70]. Die Vielfalt an Packungsmustern, die man an diesen geordneten Adsorbaten beobachten kann, scheint darauf hinzu deuten, daß die Ordnung eher von der Struktur des Alkanderivats als von den unveränderten Gitterparametern des Graphitsubstrats abhängt.

Bei STM-Untersuchungen von *n*-Alkanen werden die Proben vorbereitet, indem entweder ein Tropfen reinen Alkans oder ein Tropfen einer verdünnten Isooctan- und Decanolösung auf das Graphitsubstrat getropft wird. Im letzteren Fall werden, wie bereits diskutiert, bevorzugt längerkettige Alkane aus der Lösung am Graphit adsorbiert. Adsorbatsschichten aus Flüssigkeiten können festkörperähnliche Eigenschaften annehmen^[127–129]. Wahrscheinlich haben die Kohlenwasserstoffsichten, die mit STM abgebildet werden, ebenfalls diese festkörperähnlichen Eigenschaften.

Diese STM-Abbildungen geradkettiger Kohlenwasserstoffe sind die besten Beispiele dafür, wie Isolatoren durch Messung eines Tunnelstroms untersucht werden können.

7.2. Arene

Zur Modellierung katalytisch aktiver Oberflächen wurde die (111)-Oberfläche eines Rhodiumkristalls mit gasförmigem Benzol und Kohlenmonoxid im Molverhältnis 1:2 behandelt^[130]. Diese Oberfläche wurde mit einem UHV-STM-Instrument abgebildet^[86]. Ein hochauflösendes STM-Bild dieses Systems zeigt Benzol als einen Ring mit Dreiecksform (Abb. 17). Die Dreiecksform wird auf die Anpassung des

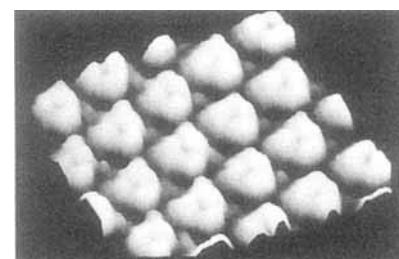


Abb. 17. STM-Aufnahme von coadsorbiertem Benzol und Kohlenmonoxid (Molverhältnis 1:2) auf der (111)-Oberfläche eines Rhodiumkristalls. Das Benzol erscheint als Ring mit Dreiecksform; das end-on über den Kohlenstoff an die Metalloberfläche gebundene CO ist nur schwach zu erkennen [86].

Benzols an das Rhodiumgitter zurückgeführt. Die kaum aufgelösten kleinen Ausbuchtungen in den dunklen Gebieten an den Ecken der Benzolmoleküle werden CO zugeordnet; aus LEED- und Hochauflösungs-Elektronenenergieverlustspektroskopie (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS)-Untersuchungen ist bekannt, daß sie an das Metall end-on gebunden sind, d. h. eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegt^[130]. Mit den heutigen Kenntnissen über

den Mechanismus des Tunnelns durch organische Adsorbate kann der beobachtete Kontrast zwischen den Benzol- und den Kohlenmonoxidmolekülen noch nicht erklärt werden. Ein ähnlicher Effekt trat bei Perylendianhydrid auf Graphit auf, wie eine kombinierte LEED-, Röntgenbeugungs- und STM-Untersuchung ergab. In dieser Untersuchung war der Tunnelstrom über den Arenringen deutlich größer als über den Anhydrideinheiten, lediglich der Perylenteil wurde abgebildet, und zwar als Doppelringstruktur. Die Sauerstoffatome enthaltenden Anhydrideinheiten konnten nicht detektiert werden.

Zusätzlich zu UHV-STM-Untersuchungen an aromatischen Adsorbaten auf Metallen wurden an Kupferphthalocyanin auf Kupfer(100)^[80] und Naphthalin auf Platin(111)-Oberflächen^[87] durchgeführt. Im ersten Fall zeigen die STM-Bilder eine Submonoschichtverteilung diskreter und deutlich vierlappiger (four-lobed) Phthalocyaninringe über der Metalloberfläche. Im Falle der zweilappigen Naphthalinmoleküle auf der Pt(111)-Oberfläche können drei Anordnungen der Naphthalinmoleküle beobachtet werden, die um 120° gegeneinander gedreht sind^[87]. Diese drei Orientierungen entsprechen dem (3 × 3)-Gittermuster des Platinsubstrates.

7.3. Die Umwandlung von Alkenen in Arene

Ein herausragendes Beispiel, wie gut sich die Rastertunnelmikroskopie zur Verfolgung chemischer Reaktionen eignet, ist eine Untersuchung des Reaktionspfades von Ethen zu Graphit auf einer Platinoberfläche^[18, 23]. In dieser Untersuchung, die mit einem heizbaren UHV-STM-Gerät durchgeführt wurde, lassen sich die einzelnen Schritte der thermisch aktivierten Reaktion dokumentieren, von der Adsorption des Ethens auf Pt(111) über Ethylidin-Zwischenprodukte, 5–10 Å große Kohlenstoffpartikel und kleine Graphitinseln als vorletzter morphologischer Stufe bis hin zu Graphit (Abb. 18). Mit dem in dieser Untersuchung eingesetzten Instrument ist es möglich, bei hohen Temperaturen (bis 1070 K) Zwischenprodukte herzustellen und diese dann durch Tief temperatur-STM (bis 180 K) zu charakterisieren. Die niedrige Temperatur (bis 180 K) ist notwendig, um absorbiertes Ethen zu beobachten, da dieses bei Temperaturen über 230 K in Ethylidin-Oberflächenspezies übergeht. Die niedrige Temperatur bewirkt wahrscheinlich auch, daß die niederfrequenten Bewegungen der Ethylidin-Oberflächenspezies die die Auflösung bei höherer Temperatur einschränken eingefroren werden.

Da die Ethenmenge, die zur Bildung der Ethenmonoschicht auf Platin erforderlich ist, kontrolliert werden kann, hat das Endprodukt Graphit die Dicke einer Monoschicht. Mehrere Überstrukturen mit Periodizitäten bis 22 Å sind auf den STM-Bildern des Endproduktes zu erkennen; sie werden auf Kommensurabilität höherer Ordnung zwischen Graphit und dem Platingitter bei unterschiedlichen relativen Orientierungen zurückgeführt.

In den STM-Bildern von Graphitmonoschichten auf Pt(111)-Oberflächen sind nur jeweils drei von sechs Kohlenstoffatomen der C₆-Ringe in der Graphitebene sichtbar. Wie bereits erwähnt (Abschnitt 1.6), wirft dies ein neues Licht auf Erklärungen für den STM-Kontrast von Graphit im Festkörper; es wurde postuliert, daß aufgrund von Wech-

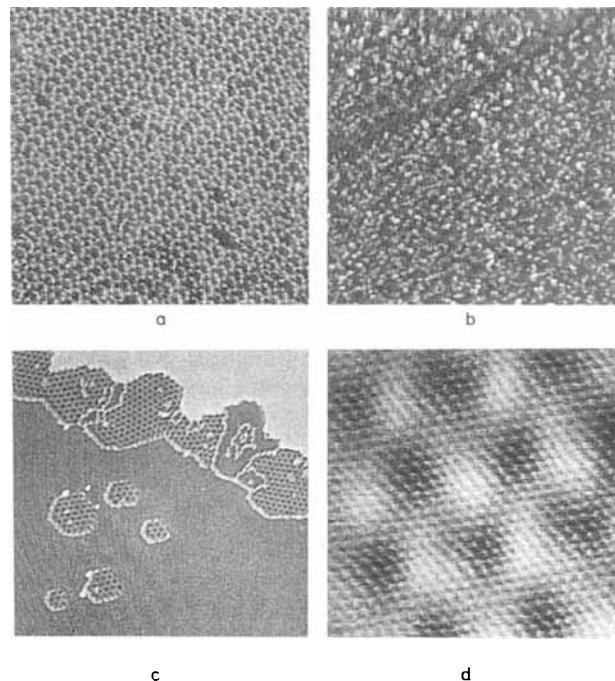


Abb. 18. STM-Aufnahmen von Zwischenstufen der Bildung von Graphit aus Ethen auf einer Platinoberfläche[18]. a) Bildgröße 200 × 200 Å². Eine in regelmäßiges Muster auf einer Platinoberfläche adsorbierte Ethenmonoschicht, Aufnahme bei 150 K. b) Bei Erwärmung auf 700 K haben sich die Kohlenstoffatome zu etwa 10 bis 15 Å großen Partikeln zusammengelagert, die keinen Wasserstoff mehr enthalten, was durch thermische Desorption nachgewiesen wurde (Bildgröße 1000 × 1000 Å²). Eine Stufe in der Platinoberfläche verläuft durch das linke obere Viertel der Aufnahme. Das Bild wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. c) Bildgröße 1000 × 1000 Å². Ausglühen bei 900 K führt zur Bildung von Graphitinseln mit einem Durchmesser von 20 bis 30 Å auf den Platinterrassen. Weitere Temperaturerhöhung bis auf 1230 K ergibt größere Graphitstrukturen insbesondere an niedrigen Stufen im Platin und einige verbleibende große, regelmäßig geformte Inseln auf den Terrassen (Abbildung). Aufnahme bei Raumtemperatur. d) Bildgröße 65 × 65 Å². Nahaufnahme eines Graphitbereichs auf der Platinoberfläche. Die hexagonale Anordnung von Punkten entspricht jedem zweiten Kohlenstoffatom im Graphitgitter (siehe Text), die jeweils 2.5 Å voneinander entfernt sind, was der Gitterkonstante von Graphit entspricht (siehe Abb. 4). Eine Überstruktur mit einer 22 Å-Periode ist der Aufnahme als hexagonale Anordnung größerer Maxima und Minima überlagert. Dies ist auf eine Fehlanpassung zwischen dem Pt(111)-Substratgitter und dem Gitter der Graphitadsorbsicht zurückzuführen.

selwirkungen mit darunterliegenden Graphitschichten nur 50 % der Kohlenstoffatome an der Oberfläche von Graphit abgebildet werden^[47]. Diese Erklärung wird nun durch die Ergebnisse der STM-Untersuchungen am System C₂H₄/Pt(111) in Frage gestellt.

8. Schlußbemerkungen zur Verwendung des Rastertunnelmikroskops in der Chemie

Die physikalische Methode Rastertunnelmikroskopie trägt in verschiedener Weise zur Chemie bei. Die natürliche Beschränkung der lateralen Auslenkung des Tunnelstroms auf den Ångströmmaßstab ermöglicht die direkte Betrachtung einzelner Atome und ihrer Bindungen. Auf diese Weise lassen sich Atome und Moleküle abbilden, von Phthalocyaninen bis hin zu langketten Alkanen und Alkylidineinheiten. Diese Methode, mit der lokale direkte Informationen über Materialien gewonnen werden können, liefert nicht nur Daten über regelmäßige Atom- und Molekulanordnungen, sondern auch über Defekte und Anomalien, z.B. Fehlstellen im Festkörper oder verformte Bindungswinkel zwischen einem Phenylring und seinem Alkylsubstituenten.

Die Rastertunnelmikroskopie ermöglicht der Chemie im atomaren Bereich die Betrachtung einer Monoschicht einer Spezies oder einer Submonoadsorbschicht. Dies sind Bereiche, die den meisten Analysetechniken verschlossen bleiben. STM ist nicht auf die passive Analyse von Substanzen beschränkt. Immer häufiger tauchen Beispiele für beabsichtigte oder unbeabsichtigte STM-induzierte Änderungen auf. STM wurde dazu benutzt, Materie Atom für Atom umzulagern, aus einzelnen Atomen oder Molekülen Oligomere zu bilden und um Phasenübergänge auszulösen.

Schließlich gibt es noch sehr viel mehr chemische Systeme, die eine innovative und unkonventionelle Nutzung dieser Technik erfordern, was kreative Chemiker und kompetente STM-Anwender zur Zusammenarbeit anregen sollte.

9. Einführung in die Kraftmikroskopie

Fünf Jahre nach den ersten STM-Experimenten wurde ein STM neuartiger Bauweise zusammenmontiert, nämlich mit einer als Hebelarm dienenden Feder (Cantilever)^[131]. Auf der Unterseite des Cantilevers wurde ein Diamantsplitter als Proben spitze angebracht. Eine Probe wurde dann auf einem Objekträger mit Piezoantrieb unter die Spitze gebracht und in der xy -Ebene abgetastet. Abstoßende und anziehende Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wurden als Ausschlag des Cantilevers registriert und vom darüber positionierten STM aufgezeichnet. Bei diesem Experiment wurden die direkte Aufzeichnung der Oberflächenstruktur mit der Feinkontrolle im Subnanometerbereich durch Stellsysteme mit Piezoantrieb auch auf nicht leitfähige Proben ausgeweitet, ohne Zweifel eine größere Klasse von Materialien als die leitfähigen. Im Gegensatz zum STM, das einen Tunnelstrom zwischen einer Abtastspitze und einer Probe detektiert, ist es beim Kraftmikroskop nicht notwendig, daß die untersuchten Oberflächen elektrisch leitfähig sind. Stattdessen mißt das AFM Wechselwirkungen zwischen der Abtastspitze und der Oberfläche aufgrund von beispielsweise elektrostatischen, van-der-Waals-, Reibungs-, Kapillar- und magnetischen Kräften. Wie beim STM werden die Messungen auf einem kleinen Bereich, typischerweise in der Größenordnung von einigen Nanometern, durchgeführt. Bei Untersuchungen größerer Topographien lassen sich die gleichen experimentellen Techniken einsetzen.

Zu den Proben, die bislang mit AFM untersucht wurden, gehören anorganische, organische und biologische Materialien sowie technische Proben. Da dieses Instrument der Detektion spezifischer Kräfte angepaßt werden kann, ist kaum eine Klasse von Materialien nicht für diese Untersuchungsmethode geeignet, insbesondere, da sie auch empfindlich gegenüber den allgegenwärtigen van-der-Waals-Kräften ist. Kraftmikroskope wurden auch in ganz unterschiedlichen Umgebungen eingesetzt. Da das Instrument auch verlässlich arbeitet, wenn die Grenzfläche zwischen Spalte und Probe z.B. in Flüssigkeit getaucht ist, wurden Messungen an Arbeitselektroden^[132], hydratisierten Proteinen^[133, 134] und geschmierten Magnetspeicherplatten^[135] durchgeführt. Eine Reihe von Übersichtsatikeln^[2, 136–138, 142] berichtet über die rasch zunehmende Nutzung von AFM in der Physik und in der Chemie; andere konzentrieren sich auf die Biologie^[74, 139]. Der Schwerpunkt der folgenden Abschnitte liegt

auf Kraftmikroskopie-Untersuchungen an organischen Molekülen und Molekülverbänden.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sollte erwähnt werden, daß dieses Instrument ursprünglich als Atomic Force Microscope (AFM) bekannt wurde. Mit Ausweitung seiner Nutzung auf die Detektion von Kräften in verschiedenen Maßstäben und von unterschiedlichen Wechselwirkungen begann die Nomenklatur zu variieren. Der Begriff „Scanning Force Mikroskop“ (SFM) bezieht sich auf die Klasse von Instrumenten, die Oberflächen abrastert und lokal Daten sammelt, und beinhaltet „Magnetische Kraftmikroskopie“ (MFM), „Elektrostatische Kraftmikroskopie“ (EFM), „Reibungskraftmikroskopie“ (FFM) usw. Es wurde versucht, die rasch wachsende Anzahl von Akronymen durch Schaffung eines Überbegriffs sowohl für Kraft- als auch Rastertunnelmikroskopie zu vereinfachen: SXM oder SPM (Scanning Probe Microscope) für Rastersondenmikroskope.

9.1. Einheiten

Wie auch bei der Diskussion der im Abschnitt über Rastertunnelmikroskopie vorgestellten Längeneinheiten ist es sinnvoll, kurz die Kraft- und Druckeinheiten sowie die entsprechenden Energien darzustellen, bevor Techniken behandelt werden, die mit diesen Parametern zu tun haben. Die von der AFM-Prüfspitze ausgeübte Kraft liegt im Bereich von 10^{-9} – 10^{-6} Newton (N). 1 N ist gleich der Kraft, die einem Körper der Masse 1 kg die Beschleunigung 1 m s^{-2} erteilt. Zur Verdeutlichung: Ein kleiner Apfel an einem Baum erfährt aufgrund der Erdanziehung eine Kraft von etwa einem Newton^[140]. Bei der Abbildung mit einem Stylus-Profilometer übt die Spitze eine Kraft von $\approx 10^{-4}$ N auf die Probenoberfläche aus.

Ein Gegenstand, der als Feder (Cantilever) ausgelegt ist, hat eine charakteristische Federkonstante (Kraftkonstante), aus der sich die durch die Feder ausgeübte Kraft berechnen läßt, wenn die Verbiegung oder Auslenkung bekannt ist (Hooke'sches Gesetz). So hat ein Stück Aluminiumfolie der Größe $4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ eine Federkonstante von 1 N m^{-1} ^[142]; ein „Slinky toy“^[141] etwa die gleiche. Eine Bindung zwischen zwei Atomen kann als Feder mit einer typischen Federkonstante (Kraftkonstante) von 10 N m^{-1} angesehen werden, die sich anhand der Schwingungsfrequenzen bestimmen läßt. Typische AFM-Cantilever haben Federkonstanten von 0.1 bis 100 N m^{-1} .

Druck ist definiert als die Kraft, die auf eine bestimmte Fläche wirkt, z.B. Nm^{-2} . Die Druckeinheiten beinhalten bereits den Flächenterm, z.B. $1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ Pascal(Pa)}$ ($\approx 10^{-5}$ atm $\approx 7.5 \times 10^{-3}$ mm Hg). Im AFM-Experiment wird der ausgeübte Druck über eine näherungsweise bekannte Kontaktfläche zwischen Sonde und Probe abgeschätzt: $\approx 10^{-9}$ – 10^{-8} N ergibt, auf eine Fläche von 10 – 100 nm^2 ausgeübt, einen Druck von $\approx 10 \text{ MPa}$ – 1 GPa (10^7 – 10^9 Pa). Um die Größenordnung der während einer AFM-Untersuchung auf chemische Systeme ausgeübten Kräfte zu verdeutlichen, ist es schließlich sinnvoll, auch Energieeinheiten und

[*] Eine längliche, elastische Spiralfeder; im englischen Sprachraum ein populäres Kinderspielzeug.

ihre Beziehungen zu Kraft und Druck darzustellen. 1 Joule (J) ist die Energiemenge, die notwendig ist, um eine Masse mit einer Kraft von 1 N über eine Strecke von 1 m zu bewegen ($1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$). ($1 \text{ kcal} = 4.18 \text{ J}$ und $1 \text{ eV} = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die von einer AFM-Sonde ausgeübte Energie liegt schätzungsweise im Bereich von $0.1\text{--}50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert kommt zustande, wenn man eine typische Kraft von $10^{-9}\text{--}10^{-8} \text{ N}$ wählt, die über eine vertikale Strecke von $1\text{--}5 \text{ \AA}$ auf eine Oberfläche von $25\text{--}100 \text{ nm}^2$ ausgeübt wird (dies entspricht $100\text{--}400$ Molekülen, die einen intermolekularen Abstand von 5 \AA und eine End-on-Ausrichtung wie in Abbildung 7 und 22 aufweisen). Zum Vergleich sei die Größenordnung chemischer Bindungsenergien genannt: van-der-Waals-Kräfte $\approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, Wasserstoffbrückenbindungen $\approx 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ und kovalente Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen 350 kJ mol^{-1} ^[141]. Beispiele gezielter Modifizierungen von LB-Filmen mit AFM belegen, daß AFM in der Tat in einem Energiebereich von $0.1\text{--}50 \text{ kJ mol}^{-1}$ arbeitet: Molekulanordnungen, die durch van-der-Waals-Kräfte zusammen gehalten werden, können durch sorgfältige Anpassung der ausgeübten Kraft in diesem Energiebereich getrennt und verschoben werden (siehe Abschnitt 12.5).

9.2. Das Kraftmikroskop

Ein AFM-Bild enthält Informationen, die von jedem Punkt der Probenoberfläche gewonnen werden. Die Auslenkung des Cantilevers über der Probe wird aufgezeichnet, während die Probe unter der Sonde abgerastert wird, was je nach Rasterbereich, Oberflächenrauhigkeit und Auflösungsgrad mehrere Sekunden bis mehrere Minuten pro Bild dauert. Die in xy-Richtung aufgezeichneten Daten werden dann in einer 2D-Oberflächenkarte zusammengestellt, wie bereits bei der Beschreibung eines STM-Gerätes beschrieben. Im Gegensatz zur STM-Karte lokal registrierter Tunnelströme ist ein AFM-Bild jedoch eine Karte von Kräften, die an jedem Punkt der Probe gemessen wurden. Diese Kraftkarte wird als Abbildung der Oberflächenstruktur interpretiert, wobei es sich je nach Art der Kraftmikroskopie um die magnetische, die elektrostatische oder geometrische Topographie handelt.

Der Kontrast in einer topographischen AFM-Abbildung beruht auf einer willkürlich gewählten Grauskala, die dazu dient, die relativen Höhen von Oberflächenbestandteilen anzuzeigen, wobei helle Abstufungen hohen Bereichen und dunkle Abstufungen niedrigen Bereichen entsprechen. Analog wird in modifizierten AFM-Geräten die Grauskala auf jegliche gemessene Kraft angewendet: So werden beim Reibungskraftmikroskop Bereiche hoher Reibung durch hellere Abstufungen und Bereiche geringerer Reibung durch dunklere Abstufungen dargestellt.

Mit dem AFM werden Kräfte von $10^{-13}\text{--}10^{-6} \text{ N}$ gemessen. Typische Kräfte bei konventionellen Stylus-Profilometern liegen bei 10^{-4} N über Submikrometerbereichen. Im AFM-Experiment wird die Sondenspitze mit einem Cantilever verbunden (Abb. 1). Während des Abrasters schlägt die Einheit aus Spitze und Cantilever in Abhängigkeit von den von der Probe ausgeübten Kräften aus. Diese Auslenkung wird mit einem Sensor (von der Rückseite des Cantilevers aus) erfaßt, wobei Ausschläge bis zu einer Untergrenze von

10^{-2} \AA detektiert werden können. Der erste Auslenksensor, der bereits erwähnt wurde, basierte auf Tunneleffekten. Später wurden Sensoren auf der Grundlage von optischer Interferometrie^[143], optischer Strahlablenkung^[144] oder von Kapazitätsmessungen eingeführt. Die momentan gebräuchlichsten Kraftmikroskope basieren auf optischen Detektionsmethoden aufgrund der einfachen Positionierung des Sensors relativ zum Cantilever. Die Mehrzahl der heute verwendeten Cantilever und Spitzen wird durch Mikrolithographie aus Silicium oder Siliciumnitrid hergestellt. Cantilever werden auf eine Länge von $\approx 100\text{--}200 \text{ Mikrometer}$, eine Breite von $10\text{--}20 \text{ Mikrometer}$ und eine Dicke von 0.5 Mikrometer ausgelegt. Spitzen sind üblicherweise wenige Mikrometer hoch und erreichen je nach Herstellungsmethoden und -materialien eine makroskopische Punktspitze mit einem Neigungswinkel von 108° . Für besondere Anwendungen wurden auch Spitzen mit unterschiedlichen Geometrien, z.B. schmale Spitzen mit Öffnungswinkeln von bis zu 20° , angefertigt. Die mit dieser Geometrie zusammenhängenden Kraftkonstanten und Resonanzfrequenzen liegen in Bereichen von $\approx 0.1\text{--}100 \text{ N m}^{-1}$ bzw. $1\text{--}100 \text{ kHz}$. Um Störungen durch Vibrationen der Umgebung zu vermeiden, werden die Geräte mechanisch so ausgelegt, das die Resonanzfrequenz des gesamten Gerätes möglichst hoch ist. Dies läßt sich erreichen, indem das Gerät so kompakt wie möglich gebaut wird und ein Cantilever möglichst hoher Resonanzfrequenz verwendet wird.

9.3. Gekoppelte Rastertunnel- und Kraftmikroskopie-Messungen

Es werden auch Sondergeräte angefertigt, die in der Lage sind, gleichzeitig Tunnelströme und Kräfte zu messen^[32, 146]. Ein Ziel bei Messungen mit diesen Geräten liegt darin, zwischen der physikalischen Topographie einer Probe und ihrer elektronischen Struktur unterscheiden zu können. Ein anderes Ziel ist, herauszufinden, welche Rolle der Druck für den Tunnelkontakt bei der Gewinnung von STM-Bildern spielt. Gleichzeitig macht die theoretische Behandlung der wechselseitigen Beziehungen zwischen Tunneleffekt und Kraft in dem mehrere Ångström großen Tunnelbereich Fortschritte; so wurde beispielsweise eine Deformation von Spitze und Probe in einem Spitzen-Proben-Kräftemodell postuliert, um die in STM-Messungen aufgezeichneten ungewöhnlich niedrigen Tunnelbarrieren zu erklären^[147]. Gleichzeitig wurden vergleichende AFM- und STM-Untersuchungen desselben Molekülsystems fortgesetzt^[148, 149]; z.B. wurden mit beiden Methoden ähnliche Periodizitäten erhalten, obwohl die Entstehung der Kontraste unklar blieb.

9.4. Kraftmikroskopie-Varianten

Die meisten Kraftmikroskope arbeiten unter Normalbedingungen. Verfeinerte, speziell zugeschnittene Systeme ermöglichen Messungen im UHV, in kontrollierbaren Gasatmosphären und bei tiefen Temperaturen und enthalten hochentwickelte Software und Elektronikbausteine und/oder Schnittstellen mit anderen Analyseinstrumenten. Das Funktionsprinzip des Kraftmikroskops läßt vielfältige Variationen zu. So enthält das magnetische Kraftmikroskop

(MFM) eine Spitze mit magnetischem Moment und ist daher in der Lage, auf das Feld einer magnetisierten Probe anzusprechen^[150]. Auf diese Weise können magnetische Charakteristika der Probenoberfläche abgebildet werden. Ein elektrostatisches Kraftmikroskop (EFM) reagiert auf Ladungen auf Oberflächen, indem es die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der geladenen Spitze und der Probe registriert^[151]. Dies hat sich z.B. als hilfreich für die Abbildung der Ladungen auf einer Polymeroberfläche erwiesen. In den beiden letztgenannten Fällen ist die Detektionsmethode des AFM so geändert, daß weitreichendere magnetische und elektrostatische Kräfte aufgezeichnet werden können. Anstatt einzelne Ausschläge eines Cantilevers zu messen, wird ein schwingender Cantilever benutzt und die gemessene Größe ist die Änderung seiner Resonanzfrequenz, während er mit dem Feld der Probe in Wechselwirkung steht. Bei dieser Meßmethode steht die Sonde nicht in direktem physikalischen Kontakt mit der Probe, und die Auflösung ist auf mehrere Nanometer beschränkt^[152]. Bei Untersuchungen mit höherer Auflösung werden kurzreichweite Kräfte durch Benutzung des AFM im Kontaktmodus detektiert. Dabei werden abstoßende Kontaktkräfte aufgezeichnet. Obwohl die Spitze mit einer Höhe von 3 Mikrometern und einem Spitzendurchmesser von 300 Å fast makroskopische Dimensionen hat, wird versucht, den Kontaktspitzenpunkt mit der Probe zu begrenzen, indem sehr kleine Kräfte auf die Spitze in der Größenordnung von $\approx 10^{-10}$ – 10^{-8} N angewendet werden.

9.5. Grundlagen topographischer Messungen

Wie bei der Rastertunnelmikroskopie (STM) an organischen Molekülen entwickeln sich gleichzeitig auch theoretische Erklärungen für die rasch wachsende Zahl von Ergebnissen aus AFM-Experimenten^[153, 154]. Modelle für die Grenzfläche zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche beinhalten Oberflächenkräfte und intermolekulare Kräfte, die zueinander in Beziehung stehen^[158, 155]. Erstere werden unter die Phänomene der Kapillarkräfte Adhäsion, Reibung usw. eingeordnet, letztere sind auf anziehende van-der-Waals-Kräfte und abstoßende Wechselwirkungen zurückzuführen. Schließlich verschmelzen im Bereich, in dem die meisten Kontakt-AFM-Messungen durchgeführt werden, beide Typen von Kräften.

AFM kann im Nichtkontaktmodus oder im Kontaktmodus, bei denen anziehende bzw. abstoßende Kräfte auftreten, betrieben werden. Die meisten topographischen AFM-Bilder von organischen Systemen wurden im Kontaktmodus aufgenommen. Unter diesen Bedingungen beschreibt der abstoßende Term des Lennard-Jones-Potentials die Wechselwirkung zwischen zwei Körpern, die auf einen Abstand von einigen Ångström gebracht werden, was als Modell für die Grenzfläche zwischen der AFM-Sonde und der Probenoberfläche dient. Diese Abstoßung, die mit $1/r^2$ -kleiner wird, ist die Grundlage für die Fähigkeit des AFM-Gerätes, Kraftgradienten über kleine intermolekulare Abstände hinweg zu detektieren. Rechnungen mit idealisierten Spitzen und mehrere Atome umfassenden Oberflächenschnittflächen wurden durchgeführt^[147]; sie wurden auch auf größere Bereiche ausgedehnt, für die während plastischer Deformation ein Austausch von Atomen der Spitze und Atomen des Sub-

strats vorgeschlagen wird^[154]. Es bleibt zu hoffen, daß noch weitere theoretische Studien folgen werden.

Wie bei STM muß auch der Einfluß der Abtastspitze auf die gemessenen Ergebnisse berücksichtigt werden, da ein örtlich begrenzter Druck schätzungsweise ein Gigapascal erreichen kann (siehe Abschnitt 9.1). Dieser Wert ähnelt der Energie von Wasserstoffbrückenbindungen (20 kJ mol^{-1}) und anziehenden van-der-Waals-Kräften (Dispersionskräften) ($\approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$), die Moleküle in nichtkovalenten Anordnungen zusammenhalten^[141]. Tatsächlich gibt es immer mehr Beispiele für Oberflächenmodifikationen mit AFM, insbesondere in Untersuchungen zur Mikrolithographie (siehe Abschnitt 12.5).

9.6. Eine verwandte Technik: Surface Force Apparatus

Schließlich ist es wichtig, die AFM-Ergebnisse mit denjenigen eines „Surface Force Apparatus“ (SFA) zu vergleichen, der auf denselben oder ähnlichen Phänomenen basiert^[108, 128, 129]. Ein SFA besteht aus zwei rechtwinklig zueinander stehenden zylindrischen Oberflächen, die eine kleine, in molekularen Dimensionen flache Kontaktfläche (10^{-4} – 10^{-1} mm^2) aufweisen. Dazwischen werden die zu untersuchenden Materialien angebracht und die Kraft zwischen den beiden Oberflächen interferometrisch als Funktion der Materialdicke gemessen. Mit diesen Untersuchungen war es möglich, viele Eigenschaften bis in den molekularen Bereich hinein zu bestimmen, wobei interessante Nichtlinearitäten auftraten. Bei der Untersuchung der Viskosität einer Flüssigkeit kann man zum Beispiel, wenn man vom makroskopischen Bereich zur Monoschicht übergeht, bei den letzten Schichten einen Übergang zu festkörperähnlichem Verhalten feststellen^[129]. Solche Ergebnisse zeigen nachdrücklich, daß man nicht einfach von Eigenschaften aus dem makroskopischen Bereich auf Eigenschaften von Monoschichten schließen kann.

10. Kraftmikroskopie an anorganischen Materialien

Wie bei STM wurden die meisten AFM-Untersuchungen an Materialien durchgeführt, die als „anorganisch“ eingestuft würden, obwohl sich dies ändern könnte, da AFM auch in wäßrigen (biologischen) Medien angewendet werden kann. Kristallgitterparameter wurden direkt an freistehenden, makroskopischen Kristallen von Salzen und Mineralien bestimmt. Bei NaCl^[156], LiF^[157] und AgBr^[158] zeigen die Bilder in regelmäßigen Abständen (4.0, 2.8 bzw. 4.1 Å) helle Flecken, die jedem zweiten Atom im Gitter entsprechen (Abb. 19); diese Periodizität deutet darauf hin, daß das Instrument nur auf eine der beiden Atomarten anspricht. In den AFM-Bildern dieser Ionenkristalle wurden diese Flecken anhand eines Modells der Kristalloberflächen auf der Basis sich berührender starrer Kugeln dem größeren der beiden Ionen im Salz zugeordnet: Cl[–] in NaCl, F[–] in LiF und Br[–] in AgBr^[157]. Im Gegensatz dazu wurde in einer AFM-Untersuchung an KBr in einem UHV-Gerät bei Temperatur des flüssigen Heliums sowohl das Anion als auch das Kation abgebildet^[159]. AFM-Bilder von Mineralien, z.B. den Schichtverbindungen Glimmer^[160] und Molybdänit

MoS_2 ^[161, 162], zeigen Atomabstände, die zu den Elementen in der obersten Schicht der gespaltenen Proben gehören. Bei MoS_2 wird die oberste Schicht von Schwefelatomen abgebildet, bei Glimmer die oberste Schicht von SiO_4 -Tetraedern.

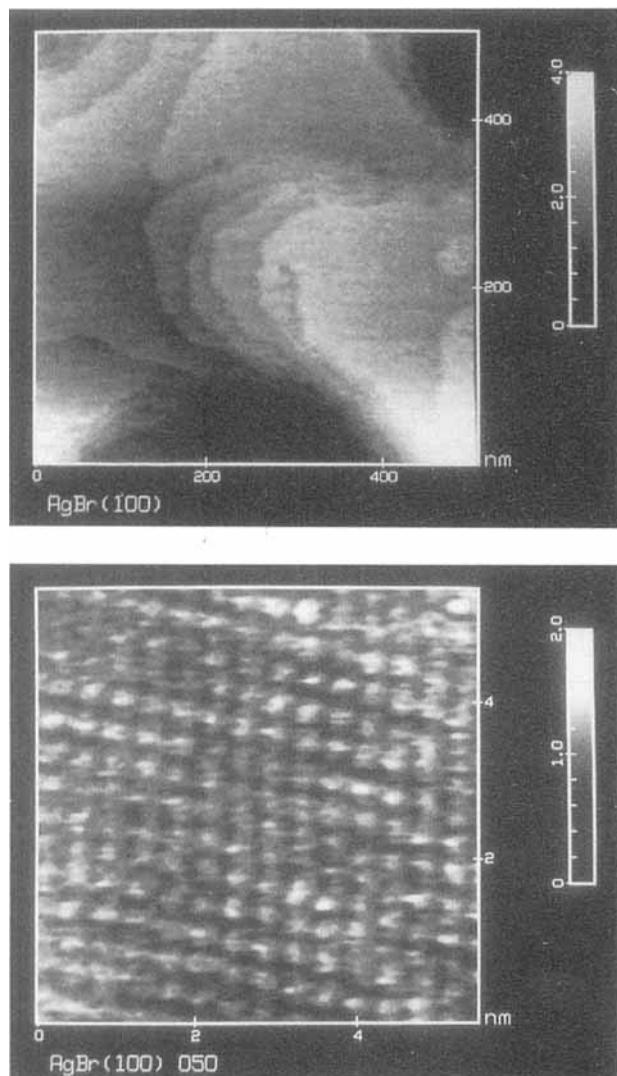


Abb. 19. AFM-Aufnahme einer $\text{AgBr}(100)$ -Fläche^[158]. Oben: Bildgröße $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Kristalloberfläche mit monoatomaren Stufen (2.9 \AA) und einer Schraubenversetzung in der Mitte. Unten: Kristallgitterfläche mit Abständen von 4.1 \AA zwischen sich wiederholenden Flecken, die jedem zweiten Ion im Kristallgitter entsprechen (wahrscheinlich handelt es sich um die Bromid-lonen, siehe Text).

Atomare Wellung wurde ebenfalls in AFM-Bildern von Graphit beobachtet^[162, 163], einem Schichtmaterial, das vielfach als Substrat für STM-Aufnahmen an organischen Molekülen verwendet wird^[76].

Weitere AFM-Untersuchungen an anorganischen Materialien umfassen BN ^[162], TaSe_2 ^[164], Kupfer auf Gold^[132] und ReSe_2 ^[51].

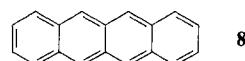
11. Kraftmikroskopie an organischen Materialien

Die ersten AFM-Untersuchungen an organischen Materialien wurden vor allem an Makromolekülen durchgeführt, z.B. an Fibrin^[129] und Polydiacetylenen^[165]. In einigen Fällen

wurden Periodizitäten beobachtet, die mit den Abständen zwischen kleineren Molekülen übereinstimmen, beispielsweise dem 5 \AA -Abstand in Kristallen der Aminosäure Leucin^[166]. Erst kürzlich konnte mit AFM-Untersuchungen eine Auflösung erreicht werden, die es ermöglichte, zwischen verschiedenen Molekülausrichtungen zu unterscheiden^[133, 167] oder Informationen über Gitter zu liefern, die nicht schon durch andere Techniken verfügbar waren^[168].

Im ersten Beispiel ergab eine Phospholipidmembran Bilder mit Wiederholungseinheiten, die den Seitenverhältnissen der Größe einzelner Kopfgruppen ($2 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$) entsprachen^[133]. Das in Wasser aufgelöste Lipid wird für die Messung auf alkyliertem Glimmer aufgebracht und während des Abtastens in wäßriger Umgebung gehalten.

Die nächsten Beispiele entstammen Studien, die sich mit der Rekonstruktion von Oberflächen organischer Kristalle befassten. Oberflächenvorgänge unter Beteiligung von Photonen, Excitonen und nichtlineares optisches Verhalten haben in Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften organischer Festkörper eine Rolle gespielt; eine physikalische Ursache konnte jedoch nicht gefunden werden, teilweise aufgrund der Schwierigkeiten bei der Begrenzung der Aufnahmetiefe auf die obere(n) Schicht(en) von Molekülen im Kristal. Eine vergleichende Untersuchung an mehreren Molekülkristallen hat gezeigt, daß AFM in der Lage ist, zwischen Rekonstruktionen auf Kristalloberflächen und innerer Struktur von Kristallen zu unterscheiden^[167, 168]. Bei Untersuchungen einer Reihe kondensierter Arene zeigte sich, daß auf der Oberfläche frisch gespaltener Kristalle von Tetracen **8** Gitterabstände auftraten, die den



Strukturparametern von 3D-Kristallen entsprechen^[167]. In Tabelle 2 sind Röntgenstrukturanalyse- und AFM-Daten von Tetracen **8** zusammengefaßt.

Tabelle 2. Glitterparameter von Tetracen **8** und Pyren **9** aus Röntgenbeugung am Kristall und AFM-Messungen an Oberflächen (Werte in Klammern) [a].

Verb.	Kantenlängen [\AA]			Winkel [$^\circ$]		
	a	b	c	α	β	γ
8	7.90 (8.0)	6.03 (6.3)	13.53	100.3	113.2	86.3 (85.5)
9	13.65 (6.2)	9.26 (6.0)	8.47	90.0	100.28	90 (58)

[a] Röntgenbeugungsdaten wurden Lit. [169, 170] und AFM-Daten Lit. [167, 168] entnommen.

Das AFM-Bild der Tetracenoberfläche bestätigt nicht nur, daß die intermolekularen Abstände auf der Tetracenoberfläche die gleichen sind wie im 3D-Kristall^[169], sondern unterscheidet auch zwischen den beiden translationsinäquivalenten Molekülen, die in der Tetracen-Elementarzelle vorliegen (Abb. 20). Die letztere Fähigkeit resultiert aus der unterschiedlichen Wechselwirkung der AFM-Proben spitze mit den beiden unterschiedlich ausgerichteten Molekülen an der Oberfläche der Elementarzelle: Innerhalb der Elementarzel-

le stehen sie nicht parallel (die Ebenen ihrer σ -Elektronensysteme bilden einen Winkel von 90°) zueinander, und ihre kurzen Achsen schneiden die abgebildete ab -Schnittebene unter zwei Winkeln. Aus diesem Grund „sieht“ die AFM-Probenspitze eine unterschiedliche Oberflächengeometrie für die beiden Ausrichtungen der Tetracenmoleküle: es stehen nicht nur die breiten, flachen σ -Elektronensysteme nicht parallel zueinander, sondern die Moleküle sind auch so geneigt, daß ihre kurzen Achsen unterschiedliche Winkel mit der abgebildeten Schnittebene bilden.

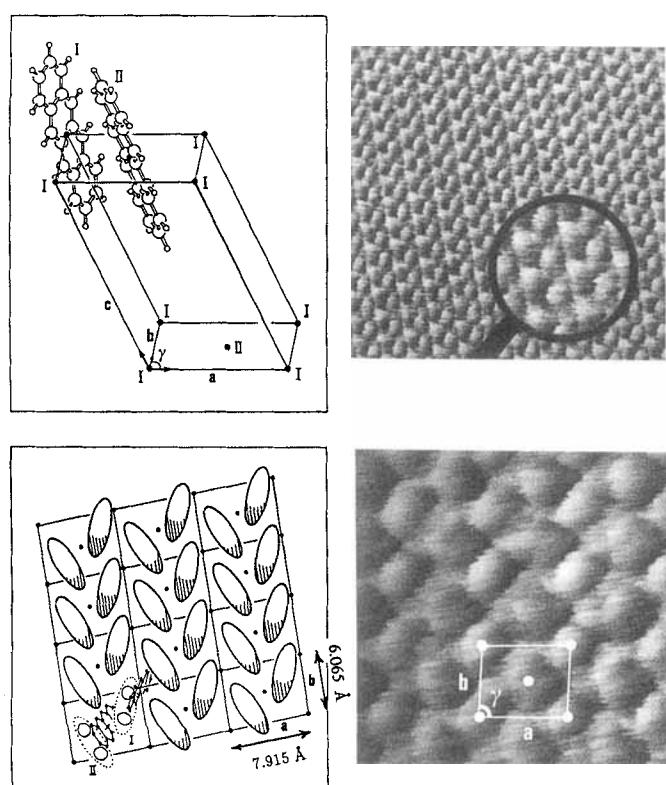
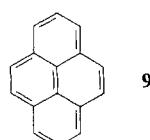


Abb. 20. Vergleich von AFM-Aufnahmen mit der Kristallpackung von Tetrcen 8 [167]. Oben: Bildgröße $100 \times 100 \text{ \AA}^2$. Die abgebildete Kristalloberfläche ist die ab -Spaltungsebene. Die Reihen haben eine Breite von 8 \AA , was der Breite einer Elementarzelle entspricht. Die kreisförmige Vergrößerung hat einen Durchmesser von 20 \AA . Unten: Bildgröße $30 \times 30 \text{ \AA}^2$. Die auf der Oberfläche des Kristalls ermittelten Elementarzellenparameter, die auf dem Bild markiert sind, entsprechen den makroskopischen Parametern (siehe Tabelle 2).

Ein anderes tetracyclisches Aren, Pyren 9, weist jedoch keine solche Entsprechung zwischen Oberflächenstruktur und Festkörperstruktur auf^[168]. Im Festkörper besteht Pyren aus Dimerpaaren mit Gitterabständen von 8.47 \AA und



9.26 \AA in der ab -Ebene (Tabelle 2), wobei die Moleküle eines Paares untereinander einen Abstand von 3.5 \AA aufweisen. AFM-Abbildungen der Oberfläche eines Pyrenkristalls enthalten keinen Hinweis auf Dimerpaare; die Oberfläche besteht vielmehr aus Monomeren, die in regelmäßigen Abstän-

den von $6.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (Abb. 21 und Tabelle 2) angeordnet sind. Eine Bestätigung, daß es sich hierbei um Monomere handelt, erhält man, wenn man die Packungsdichte der Moleküle auf der Oberfläche abschätzt: Sie entspricht recht gut der Packungsdichte von Dimerpaaren im Kristall. Diese Än-

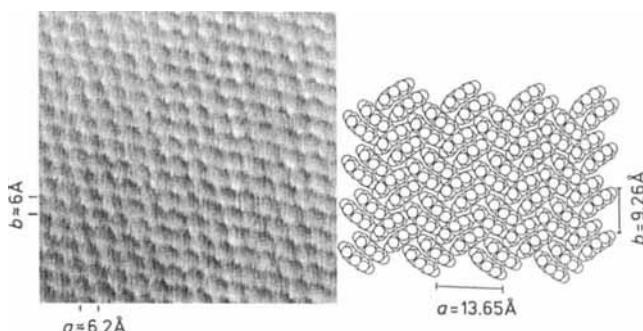


Abb. 21. Vergleich von AFM-Aufnahme (Bildgröße $30 \times 30 \text{ \AA}^2$) mit der Kristallpackung von Pyren 9 [168,170]. Links: Die abgebildete Kristalloberfläche ist die ab -Spaltungsebene; die auf der Oberfläche des Kristalls gemessenen (im Bild markierten) Elementarzellenparameter entsprechen jedoch nicht den makroskopischen Parametern. Die Oberflächendichte der auf dem Bild erscheinenden regelmäßig angeordneten Strukturen beweist, daß den Oberflächenspezies Monomere zugeordnet werden können. Zum Vergleich sind rechts die makroskopischen Kristallstrukturen von Dimerpaaren, die rechtwinklig zueinander stehen, und ihre Parameter gezeigt [168,170].

derung der Molekülabstände auf der Oberfläche ist vielleicht nicht überraschend, wenn man die dielektrische Umgebung der Oberflächenschicht mit jener eines inneren makroskopischen Bereichs im 3D-Kristall vergleicht. Es ist jedoch noch schwierig, vorauszusagen, wann und wie eine Oberfläche rekonstruiert wird. Die Kristalldaten zeigen uns zusammen mit der endgültigen Molekülkonfiguration an der Oberfläche, die man durch AFM erhält, „Anfangs“- und „End“zustand eines physikalischen Vorgangs. Man bemüht sich zur Zeit, ein Modell für den Ablauf dieses Prozesses aufzustellen^[168].

12. Spezielle Untersuchungen: Kraftmikroskopie an dünnen organischen Filmen

Die Zahl der Publikationen über maßgeschneiderte organische Filme nimmt ständig zu^[171]. Diese Filme dienen häufig als Modell für komplexere Systeme, z.B. als idealisierte Membranen für die Proteinadsorption und die selektive Permeation. Sie werden auch immer häufiger als maßgeschneiderte Molekülsysteme für 2D-Grenzflächenprozesse genutzt, unter anderem für die nichtlineare Optik und die Mikrolithographie.

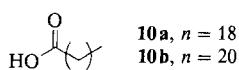
Hochgeordnete Filme aus amphiphilen Molekülen treten in biologischen Systemen in Form von Membranen und Micellen auf. Synthetische Filme werden mit einer Reihe von Techniken hergestellt, darunter Selbstorganisation und gesteuerte Adsorption. Unter den maßgeschneiderten Filmen spielen die Langmuir-Blodgett(LB)-Filme eine besondere Rolle: Es handelt sich um 3D-Anordnungen 2D-geordneter Schichten amphiphiler Moleküle, die mit hoher Präzision und Verlässlichkeit dargestellt werden können (siehe Abb. 2)^[171]. Die LB-Technik beinhaltet, kurz gesagt, die Ausrichtung amphiphiler Moleküle an einer hydrophoben/

hydrophilen Grenzfläche in flüssigem Medium mit anschließendem Transfer der Moleküle in Form einer Monoschicht von der flüssigen Oberfläche zum eingetauchten festen Substrat. Mehrmaliges Eintauchen ergibt Filme mit einer kontrollierten Anzahl von Monoschichten. LEED, HREELS, RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) und ATR-FTIR-Spektroskopie (ATR = *Attenuated Total Reflectance*, gedämpfte Totalreflexion) zählen zu den vielen Analysetechniken, mit deren Hilfe Informationen über die Gitterstruktur der Filme, wie Ausrichtung der Molekülachsen zur Substratfläche und Schichtabstände, gewonnen werden konnten^[171].

Es bestehen jedoch noch Lücken in unseren Kenntnissen über Molekülsysteme in bestimmten Längenbereichen, die konventionellen Analysetechniken unzugänglich sind. So können bestimmte Merkmale nicht detektiert werden, weil die Proben nicht kristallin oder zu empfindlich sind, um der Probenvorbereitung und/oder einfallender Strahlung zu widerstehen^[172]. Hinzu kommt, und dies ist vielleicht der wichtigste Punkt, daß Merkmale mit zufälliger Verteilung über die Probe mit Methoden, die über die verschiedenen Bereiche einer Probe mitteln, nicht detektiert werden können. Bei der Röntgenbeugung und ähnlichen Techniken werden Daten in erster Linie aus der geordneten Struktur kristalliner Bereiche gewonnen. AFM hat wie auch STM die Fähigkeit, Daten in einem stark begrenzten Bereich und direkt in sehr kleinen Dimensionen, von Mikrometern bis Ångström, zu gewinnen. In dieser Weise haben AFM-Untersuchungen Informationen über dünne Filme in Dimensionen erschlossen, die bisher nicht zugänglich waren, z.B. im Größenbereich von Korngrenzen, Löchern und Inseln, Stufenhöhen, die Monoschichten, Doppelschichten und Mehrfachschichten entsprechen, sowie von wohldefinierten Grenzflächen, nicht nur zwischen Film und Substrat, sondern auch zwischen Domänen innerhalb von Filmen, die aus mehreren Komponenten aufgebaut sind (Abschnitt 12.8). Dünne organische Filme bieten nicht nur eine Topographie für AFM-Untersuchungen auf atomarer wie auf makromolekularer Ebene, sondern sie werden auch vielfach für lokale Änderungen von Oberflächenstrukturen und Reibungsuntersuchungen benutzt. Auch diese sollen im folgenden behandelt werden.

12.1. Dünne Langmuir-Blodgett-Filme am Beispiel von Cadmiumarachinat-Doppelschichten

Einer der am meisten untersuchten Langmuir-Blodgett-Filme besteht aus dem Cadmiumsalz der Arachinsäure (Eicosansäure) **10a**, $\text{Cd}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}]_2$.



Für diese speziellen AFM-Untersuchungen werden Silicium(111)-Wafer so vorbehandelt^[173], daß ihre Oberflächen hydrophob werden^[174]. Die Abscheidung der Fettsäure während des Eintauchens ins LB-Bad erfolgt so, daß die „Alkylschwanzgruppen“ zur hydrophobierten Oberfläche ausgerichtet werden und die Carboxylatkopfgruppen von

der Oberfläche wegweisen. Beim Herausnehmen lagert sich eine zweite Monoschicht auf der ersten ab, so daß das Substrat von einem Doppelschichtfilm bedeckt ist, dessen Carboxylatkopfgruppen ins Innere des Films ragen, während die Alkylschwanzgruppen nach außen hin zu den beiden Grenzflächen Luft und Substrat ausgerichtet sind (Abb. 22). Die Dicke dieses Films entspricht mit $\approx 54 \text{ \AA}$ etwa zweimal der Länge des Arachinsäuremoleküls. Man erhält zweifache Doppelschichten mit einer Dicke von $\approx 108 \text{ \AA}$ durch Wiederholung des beschriebenen Verfahrens.

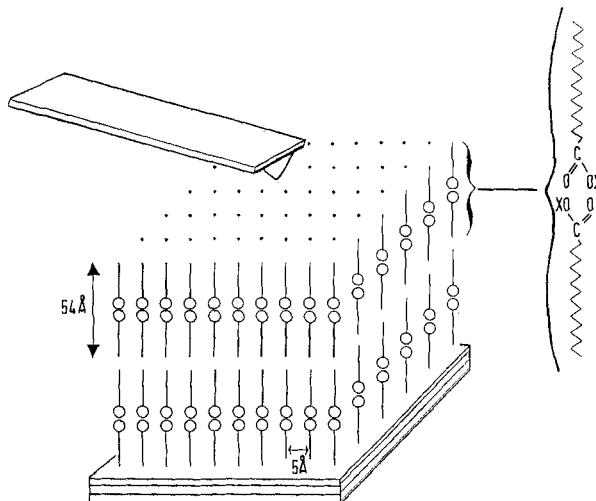


Abb. 22. Schematische Darstellung eines LB-Films für AFM-Studien. Der dargestellte Film besteht aus einer auf ein hydrophobiertes Silicium-Mikroplättchen aufgebrachten zweifachen Doppelschicht aus Cadmiumarachinat [175, 177]. $2X \triangleq Cd$.

AFM-Bilder des in dieser Weise erzeugten LB-Films von Cadmiumarachinat enthalten weite Flächen glatten Films über 95% der Probenoberfläche (Abb. 23, siehe auch Abb. 25a)^[175-177]. Diese Ebenen erstrecken sich über mehrere hundert Mikrometer. Die Grenzlinie zwischen dem organischen Film und dem anorganischen Substrat lässt sich mit einer Küste vergleichen. Die Aufnahmen der Filmränder gleichen topographischen Karten der Geologen mit Inseln, Meeresarmen, Halbinseln und Buchten, was die vorangegan-

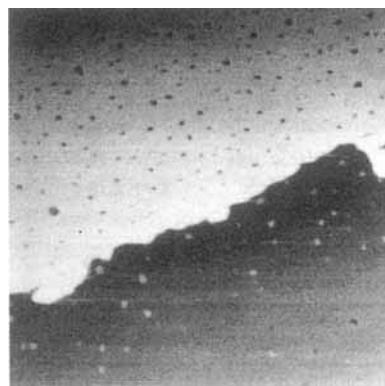


Abb. 23. AFM-Aufnahme (Bildgröße $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$) der Kante eines LB-Films aus einer zweifachen Doppelschicht Cadmiumarachinat. Die flachen Terrassen erstrecken sich über mehrere Mikrometer und bedecken 90 % des Substrats. Die Stufenhöhe beträgt 54 Å, was einer Doppelschicht entspricht. Die Stufen sind gebogen und haben keine bevorzugte Ausrichtung. Auf den flachen Terrassen sind Poren, auf dem Siliciumsubstrat runde Filminseln erkennbar [175, 177].

gene fluide Phase widerspiegelt (Abb. 24). Die Ähnlichkeit zwischen der Geographie im tausend Kilometer- und der Strukturchemie im tausend Ångströmmaßstab verdeutlicht den fraktalen Charakter der Natur.

Man beobachtet Stufenhöhen von 54 wie auch von 108 Å, die einer einfachen bzw. zweifachen Bedeckung durch eine Doppelschicht entsprechen. Dies ist insbesondere in Bildern mit größerem Maßstab sichtbar, die man bei Filmen mit Regionen unvollständiger Doppelschichtbedeckung erhält. Einzelne Monoschichtstufen von 27 Å werden an den Kanten von einzelnen Doppelschichten in Experimenten gemessen, bei denen eine Hälfte einer Doppelschicht geziert mit der AFM-Sonde „weggeschält“ wurde (siehe Abschnitt 12.5).

Die großen atomar flachen Cadmiumarachinatebenen werden von „Poren“ (Löchern) mit der Tiefe einer Doppelschicht und einem Durchmesser von zehn bis hundert Nanometer unterbrochen (Abb. 23 und 24). Bei Filmen aus zwei

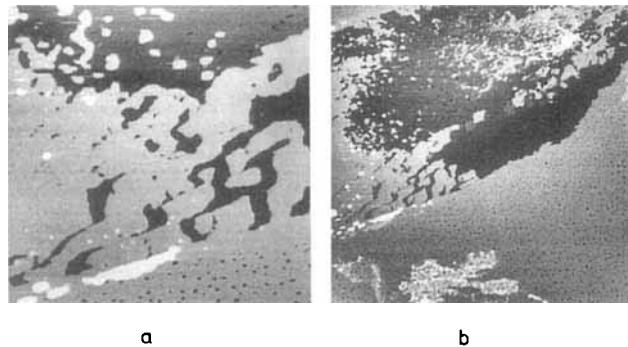


Abb. 24. Weitere AFM-Aufnahmen des LB-Films aus einer zweifachen Doppelschicht Cadmiumarachinat aus Abbildung 23, die Weitbereichsmorphologie und Filmgrenzen zeigen. Die auf den flachen Terrassen des Films verstreuten Inseln haben Höhen, die in der Größenordnung der Doppelschicht liegen (54 Å). Die Umrisse der Filmkanten erinnern an Luftaufnahmen von Küstenlinien [175, 177]. Links beträgt die Bildgröße $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$, rechts $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Doppelschichten sind die Poren eine Doppelschicht tief, obwohl man gelegentlich auch zwei Doppelschichten tiefe Poren beobachtet. Diese Poren konnten mit anderen Analysemethoden nicht detektiert werden, da sie statistisch verteilt sind; Methoden, bei denen über größere Bereiche gemessen wird, mitteln üblicherweise Signale regelmäßiger Filmmerkmale heraus, und auf diese Weise werden Daten erhalten, bei denen die Signale der großen Mehrheit der geordneten Moleküle vorherrschen. Im besonderen Fall des untersuchten Cadmiumarachinatsystems macht die Gesamtfläche der Löcher $\leq 10\%$ der Filmoberfläche aus. Löcher wurden auch in den Oberflächen anderer LB-Filme gefunden, obwohl auch lochfreie Filme beobachtet wurden (siehe Abschnitte 12.4 und 12.8). Der Ursprung dieser örtlich begrenzten Leerstellen bei der Bildung des Films ist zur Zeit nicht bekannt. Sie könnten ein Ausdruck der Zusammensetzung des Tauchbads sein, wie sie während der Ablagerung auf die Filme übertragen wird. Sie könnten sich aber auch nach der Ablagerung bilden, z.B. zur Verringerung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen geordnetem Film und Luft. Um diese Fragen zu klären, sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig. Hier bieten sich auch vielfältige Möglichkeiten, die grundlegenden Eigenschaften von 2D-

Filmen zu untersuchen und Moleküldynamikrechnungen durchzuführen.

12.1.1. Molekulare Auflösung

Erhöht man die Auflösung bei der Untersuchung der im atomaren Bereich flachen Cadmiumarachinatamazonen, so können einzelne Moleküle sichtbar gemacht werden (Abb. 25)^[1175]. Helle Stellen mit einem regelmäßigen Ab-

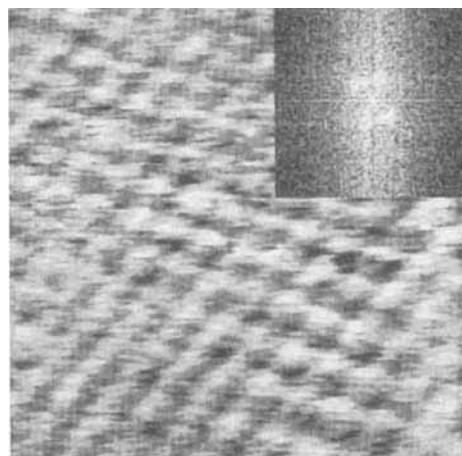


Abb. 25. Höher aufgelöste AFM-Abbildung (Bildgröße $53 \times 51 \text{ \AA}^2$) des LB-Films der zweifachen Cadmiumarachinat-Doppelschicht von Abbildung 23 sowie die entsprechende 2D-Fourier-transformierte Darstellung. Die Abstände zwischen den Vorwölbungen liegen bei $\approx 5 \text{ \AA}$ und entsprechen damit sehr gut den intermolekularen Abständen der Alkylschwanzgruppen. Ein weiteres Beispiel für atomare Auflösung auf einem LB-Film findet sich in Abbildung 28 [175, 177].

stand von ungefähr 5 Å werden den Methylenen der dicht gepackten Alkylschwanzgruppen zugeordnet. Die Präzision dieser Messung ($\pm 5\%$) lässt keine genauere Zuordnung einer Raumgruppe zur beobachteten pseudohexagonalen Packung der Moleküle zu. Da der Radius der wirksamen Abtastspitze wahrscheinlich nicht im Nanometerbereich liegt, entspricht der Molekülabstand von 5 Å vermutlich einer lokalen Mittelung über viele Ångström, d.h. über mehrere Moleküle. Diese 5 Å-Periodizität weist dennoch auf einen gewissen Ordnungsgrad dieser Filme im molekularen Maßstab hin. Die Packungsdichte (Fläche pro Molekül) von $24 \pm 2 \text{ \AA}^2$ stimmt mit Werten für geordnete Cadmiumarachinatfilme auf Metall-Einkristallen, wie sie anhand von LEED-Messungen bestimmt wurden, zufriedenstellend überein^[177]. Sie gleicht auch der aus STM-Bildern von LB-Filmen auf den geordneten Substraten Graphit und WS_2 bestimmten Packungsdichten^[68]. Die fehlende lokale Ordnung auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats verhindert offensichtlich nicht die regelmäßige Anordnung der Moleküle in der Nähe der Adsorbat-Substrat-Grenzfläche; auf der Oberfläche einer einzelnen Doppelschicht beobachtet man in einem Abstand von 54 Å von Siliciumsubstrat eine dichte und regelmäßige Packung. Diese Beobachtung einer Weitbereichsordnung in dünnen LB-Filmen auf einer amorphen Oberfläche belegt, daß die Antriebskraft der Ordnung aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen ausreicht, um den Einfluß der Unordnung der Substratoberfläche zu überwinden.

12.2. Dickere Langmuir-Blodgett-Filme am Beispiel von Cadmiumbehenaten

AFM-Untersuchungen wurden ebenfalls an LB-Filmen durchgeführt, die auf der Grundlage des Cadmiumsalzes der Behensäure **10b**, $\text{Cd}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}]_2$, erzeugt wurden^[179]. Die Cadmiumbehenatfilme sind dicker als die zuvor diskutierten Cadmiumarachinatfilme. Es handelt sich um sieben Doppelschichten auf einem hydrophobierten Siliciumsubstrat^[180]. Man beobachtet auch hier ausgedehnte, flache, dichtgepackte Filme, die sich über 100 μm erstrecken (Abb. 26). Bei einem $100 \times 100 \mu\text{m}$ -Scan treten im insge-

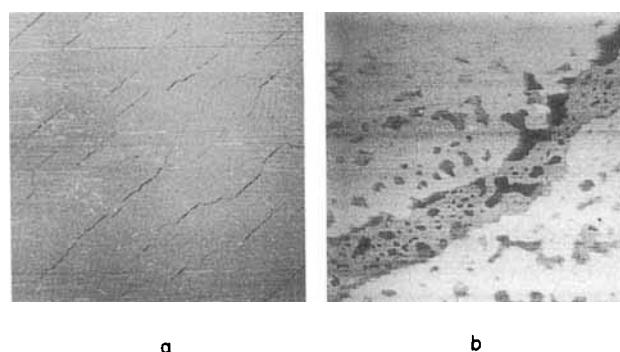


Abb. 26. AFM-Aufnahmen eines LB-Films aus sieben Cadmiumbehenat-Doppelschichten auf hydrophobiertem Silicium [180]. a) Bildgröße $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Man erkennt eine sehr flache Weitbereichsmorphologie, die regelmäßig von nahezu in einer Richtung verlaufenden Spalten unterbrochen wird. b) Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Eine stärkere Auflösung dieser Spalten zeigt, daß sie lediglich eine Doppelschicht tief sind. Das verstreute Auftreten von Löchern mit der Tiefe einer Doppelschicht in LB-Filmen ist ein häufig beobachtetes Phänomen in AFM-Abbildungen.

samt flachen Film große unregelmäßige „Spalten“ (cracks) mit einer Länge von 10–40 Mikrometern auf, die alle in die gleiche Richtung weisen. Bei einer stärkeren Vergrößerung ($5 \times 5 \mu\text{m}$) erweisen sich diese Spalten als flach mit einer Tiefe von lediglich einer Doppelschicht und einer Breite von 0.5–1 μm (Abb. 26). Die Bodenfläche einer Spalte hat eine ähnliche Morphologie verteilter unregelmäßiger Löcher wie die eigentliche Oberfläche des Films. Der Ursprung dieser Spalten ist noch unbekannt. Sie könnten während der Ablagerung oder später aufgrund von Alterung oder bei der Handhabung der Proben entstehen.

12.3. Vergleichende Untersuchungen der Filmbeschaffenheit an Langmuir-Blodgett-Filmen von Flüssigkristallen

Mit einer Voruntersuchung, bei der man die Oberflächenstruktur zweier Filme der gleichen Molekülzusammensetzung, aber unterschiedlicher Dicke untersuchte, wurde gezeigt, daß AFM nützlich zum Nachweis qualitativer Filmunterschiede ist. Die LB-Technik, die benutzt wurde, um die beiden zuvor diskutierten Fettsäurefilme zu erzeugen,

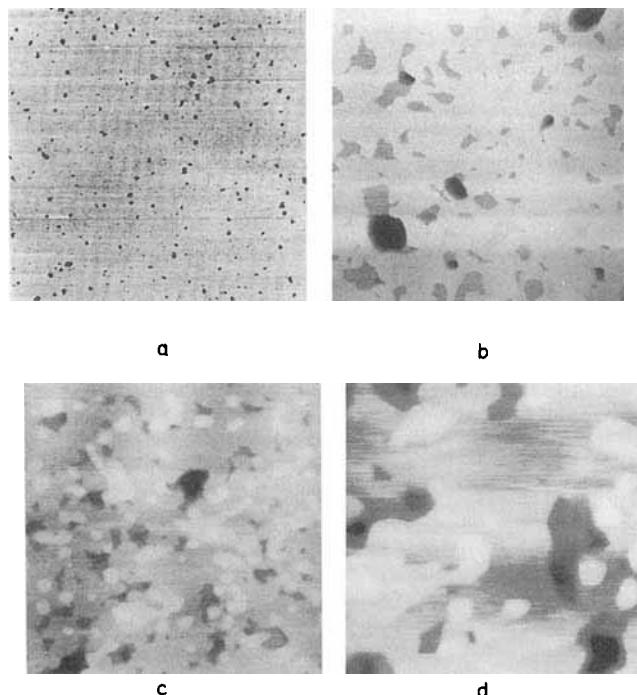


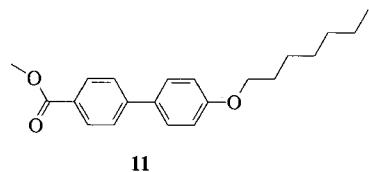
Abb. 27. AFM-Abbildungen von LB-Filmen aus dem flüssigkristallinen Alkoxybiphenylester **11**, die unterschiedlich dick sind und auf unterschiedliche Weise hergestellt wurden[181]. a) Bildgröße $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Ein 12-Doppelschichten-Film mit durchgängig flacher Morphologie und regelmäßig verteilten Löchern, die in der Mehrzahl eine Doppelschicht (40 \AA) tief sind. b) Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Kleinerer Aufnahmebereich von a). c) Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Ein 20-Doppelschichten-Film, der zusätzlich zur flachen Morphologie und zu den oben abgebildeten 12-Doppelschichten-Films Inseln aus zusätzlichem Material mit einer Höhe von ebenso einer Doppelschicht aufweist. d) Bildgröße $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Kleinerer Aufnahmebereich von c).

wurde auch auf eine andere Molekülklasse angewendet, die flüssigkristallinen Alkoxybiphenylcarbonsäureester^[181]. Kristalline Filme des Heptoxyderivats 4'-*n*-Heptoxybiphenylcarbonsäuremethylester **11** auf hydrophobiertem Silicium wurden für AFM-Untersuchungen 12 und 20 Doppelschichten dick (≈ 480 bzw. 800 \AA)^[179, 182] hergestellt.

Unterschiede in den AFM-Bildern dieser beiden Proben ermöglichen einen Vergleich der relativen Filmeigenschaften (Abb. 27). So zeigt ein $5 \times 5 \mu\text{m}$ -Bild der Oberfläche des 12 Doppelschichten dicken Films den bereits bekannten durchgängig flachen Film, der gelegentlich durch Löcher von der Tiefe einer Doppelschicht (40 \AA) durchbrochen wird^[182]. Aufnahmen des 20 Doppelschichten dicken Films zeigen ebenfalls die Lochmorphologie. Beim dickeren Film jedoch sind zusätzlich zu diesen Löchern auch verstreute „Inseln“ mit der Höhe einer Doppelschicht und einem Durchmesser von 100–500 nm auf der Filmoberfläche zu sehen. Diese Inseln könnten auf Verunreinigungen bei der Filmherstellung zurückzuführen sein. Obwohl die Dicken von 12 und 20 Doppelschichten nur zwei Punkte im Kontinuum der vielen Stufen bei der Bildung von Filmen sind, zeigt der Vergleich ihrer Abbildungen doch, wie nützlich das Kraftmikroskop zur Untersuchung der Filmbeschaffenheit während der Filmerzeugung ist.

12.4. Freitragende Filme

Eine ähnliche Verbindung wie der für zwei LB-Filme eingesetzte Alkoxybiphenylester **11** wurde in anderer Weise



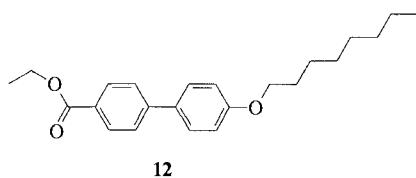
11



a b c

Abb. 28. AFM-Aufnahmen von frei suspendierten Flüssigkristallfilmen von **12**, die auf ein hydrophobisiertes Siliciumsubstrat aufgebracht wurden. **12** ist wie **11**, aus dem der LB-Film in Abbildung 27 aufgebaut ist, ein Alkoxybiphenylester, allerdings mit geringfügiger Abwandlung der Substituenten [183,184]. a) Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Die Aufnahme zeigt flache, lochfreie, unregelmäßig geformte Filmoberflächen. Der Film ist insgesamt $\approx 18\text{--}22 \text{ nm}$ dick, was acht Schichten entspricht. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 24 \AA . b) Bildgröße $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Bei einem großen Aufnahmefeld ähnelt der Film einer Halbinsel, das umgebende freiliegende Siliciumsubstrat ist ebenfalls sichtbar. Man beachte die verstreuten kleinen Inseln auf dem Substrat (siehe Text). Dunklere, quadratische Bildelemente, die an den Rändern der Halbinsel überlagert sind, röhren von örtlichen Manipulationen her, wie sie in Abschnitt 12.5 beschrieben und in Abbildung 30 gezeigt werden. c) Bildgröße $12 \times 12 \text{ nm}^2$. Molekulare Auflösung, auf deren Grundlage Gitterkonstanten von $7.3 \text{ \AA} \times 5.8 \text{ \AA}$ und einem einschließenden Winkel von 71° gemessen werden können (die Maßbalken sind auf der Aufnahme eingezeichnet).

behandelt, um freitragende Filme zu erzeugen^[181]: Freitragende Filme des Octoxyderivats 4'-*n*-Octoxybiphenylcarbonsäureethylester **12** werden durch Ziehen eines dünnen



Films einer zweidimensionalen Flüssigkeit durch eine Öffnung bei 100°C gebildet^[184]. Anschließend wird der Film auf ein hydrophobiertes Substrat übertragen, abgekühl und seine kristalline Phase mit AFM abgebildet^[182, 185]. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Filmen sind diese lochfrei. Man beobachtet große, atomar flache Ebenen im Mikrometerbereich mit einer Dicke von $\approx 18\text{--}22 \text{ nm}$ (acht Schichten) (Abb. 28). Diese Flächen haben eine unregelmäßige Form und sind übereinander gelagert, d.h. sie ähneln Eisschollen. Die gemessene Stufenhöhe von 24 \AA ist mit den durch Röntgenbeugung bestimmten Schichtabständen^[182] und der Moleküllänge in Einklang. Die angrenzende Oberfläche des geschmolzenen (hydrophobisierten) Quarzes ist in weiten Bereichen mit zufällig angeordneten Inseln übersät. Diese könnten auf das Substrat selbst, das Silanisierungsmittel (Octadecyltrichlorsilan) oder den Film zurückzuführen sein^[186]. Molekulare Auflösung auf einer der Filmoberflächen ergibt eine Elementarzellengröße von $7.3 \text{ \AA} \times 5.8 \text{ \AA}$ mit einem Winkel von 71° zwischen den Elementarzellen. Diese Werte stimmen nicht exakt mit denen aus Elektronenbeugungsuntersuchungen an diesem Film überein, was auf Substrateffekte oder Umlagerungen auf der Oberfläche hindeutet^[182].

12.5. Örtlich begrenzte, gezielte Veränderungen

Die von einer AFM-Spitze auf eine Probe ausgeübte Kraft schwankt zwischen 10^{-6} und 10^{-9} N . Dies entspricht – in

einer Chemikern vertrauter Einheit – einem Druck von 100 MPa – 100 GPa . Der Cantilever wird so gewählt, daß er die notwendige „Nachgiebigkeit“ aufweist, um detektierbar auf Wechselwirkungen mit der abgetasteten Oberfläche zu reagieren, gleichzeitig aber „starr“ genug ist, um reversibel seinen ursprünglichen Zustand aufrecht zu halten, d.h., um zwischen Wechselwirkungen in eine Gleichgewichtsstellung zurückzukehren. Durch Änderung der Federkonstante und/oder der Abtastbedingungen kann das AFM von einem relativ passiven Aufnahmegerät zu einem Instrument für gezielte Veränderungen gemacht werden. Mit starren Cantilevern und Änderung der Spitzenpositionen war es zum Beispiel möglich, einen Polycarbonatfilm zu „durchpfügen“ (Abb. 29), und in den Submikrometerdimensionen der Cantileverspitze Linien, Punkte und andere Bildelemente zu „malen“^[187, 188]. Örtlich begrenzte plastische Deformatio-

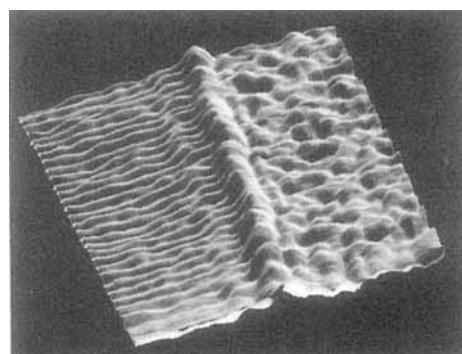


Abb. 29. AFM-Aufnahme (Bildgröße $1.35 \times 1.35 \mu\text{m}^2$) eines Musters, das mit der AFM-Sonde auf einem Polycarbonatfilm erzeugt wurde. Die Spuren wurden durch laterale Bewegung einer mit größerer als zum Abrastern erforderlicher Kraft (10^{-7} N) aufgesetzten Federspitze erzeugt. Nach Erstellung des Bildes wurde es mit geringerer Kraft ($5 \times 10^{-9} \text{ N}$) vermessen. Eine einzelne Spur ist üblicherweise 10 nm tief und 70 nm breit [188].

nen gelangen auch an Actinfasern und AgBr^[134, 177]. In manchen Fällen sind die von der AFM-Sonde erzeugten Bildelemente instabil und ordnen sich zu stabileren Oberflächenkonfigurationen um. Geschieht dies auf der Zeitskala der AFM-Messung (ein Bild mit 250 Zeilen pro Minute über

Nanometerbereiche), kann AFM dazu benutzt werden, die Diffusionskinetik aufzuzeichnen^[177].

Werden die Aufnahmebedingungen so geändert, daß die ausgeübte Kraft (von 10^{-8} auf 10^{-7} N) und die Aufnahmefrequenz (von 0.5 auf $5 \mu\text{m s}^{-1}$) erhöht werden, können Löcher mit der Tiefe einer Mono- oder Doppelschicht gezielt im Film erzeugt werden^[189]. Abbildung 30 zeigt Bereiche mit einer Größe von 0.5–1 μm , die daher röhren, daß die oberste Doppelschicht der zweifachen Doppelschicht des zuvor besprochenen Cadmiumarachinats beiseite gepflügt wurde, was die darunterliegende Doppelschicht freilegt. Wird diese Abschleiftechnik ein zweites Mal, d. h. auch auf die untere Doppelschicht angewendet, so entstehen Löcher mit einer Tiefe von zwei Doppelschichten, und das darunterliegende Siliciumsubstrat wird freigelegt. Auf diese Weise entsteht ein Loch, das zwei Lagen tief ist, wobei die Höhe einer Lage der Dicke einer Doppelschicht entspricht (Abb. 30c).

Es wurde beobachtet, daß der Film auf diese Deformation auf zweierlei Weise reagiert: Entweder durch Ansammlung aufgehäufter Trümmer (üblicherweise eine Doppelschicht dick) an den Rändern des Loches (Abb. 30) oder durch Verringerung der Dichte der natürlich vorkommenden Löcher in der Nähe des gezielt erzeugten Loches (Abb. 30a). Im

den Untersuchungen können relative Adhäsionskräfte ermittelt werden, wobei sich eine relative Zunahme der Adhäsion beim Übergang von Wechselwirkungen zwischen Ebenen zu Wechselwirkungen zwischen Schichten und schließlich zu Wechselwirkungen an Grenzflächen zeigt. Zusätzliche Verschiebungsexperimente wurden an Mehrschichtfilmen aus Molekülen, die unterschiedlichen Molekülklassen angehören, durchgeführt, z.B. zum Vergleich von Fettsäuren^[190], Alkoxybiphenylcarbonsäureestern^[182] und fluorierten Alkanen^[191]. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Filmzusammensetzung einen Einfluß auf die Leichtigkeit hat, mit der gezielte Veränderungen im Film der AFM-Sonde erzeugt werden können.

12.6. Stark örtlich begrenzte Reibung

Die Fähigkeit der AFM-Sonde, örtlich begrenzt Adsorbate vom Substrat zu entfernen, führte zu einer neuen Probenoberfläche – einer heterogenen Oberfläche aus anorganischem Silicium und einer organischen Doppelschicht. Diese Oberfläche wurde mit einem leicht modifizierten AFM-Gerät, einem Reibungskraftmikroskop (*Lateral Force Micro-*

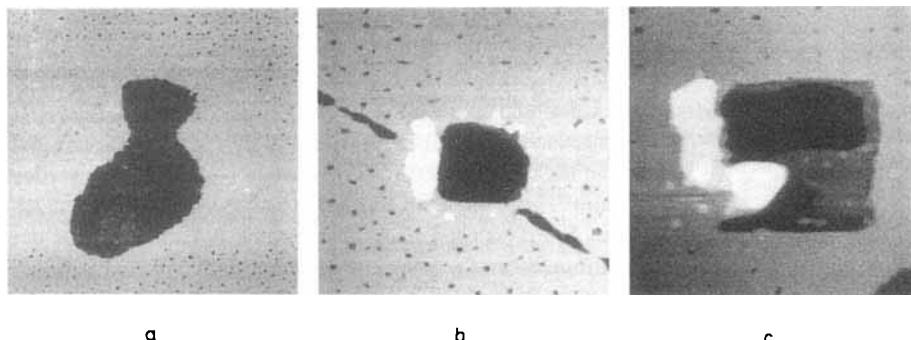


Abb. 30. AFM-Aufnahmen von Manipulationen des Films aus einer zweifachen Cadmiumarachinat-Doppelschicht von Abbildung 23 [175, 177]. a) Bildgröße $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$. Ein absichtlich eingerissenes Loch, das innerhalb einiger Stunden seine Konturen veränderte. Man beachte die abnehmende Porenichte um das Loch. Diese Abnahme könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Poren während der Locherzeugung mit der AFM-Sonde als „Schockabsorber“ wirken. b) Bildgröße $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Ein absichtlich erzeugtes Loch, das einem natürlich vorkommenden linearen Defekt des Films, der vom Substrat hervorgerufen wird, überlagert ist. Man beachte, daß sich das bei der Locherzeugung verschobene Material am Rand des Loches ansammelt. Das Loch ist typischerweise eine Doppelschicht tief. c) Bildgröße $1.35 \times 1.35 \mu\text{m}^2$. Ein Loch in einem Loch. Das erste Loch wurde erzeugt, indem man eine Doppelschicht über einer Fläche von $\approx 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ entfernte, und so die darunterliegende Doppelschicht freilegte. Das zweite Loch, $\approx 0.25 \times 0.25 \mu\text{m}^2$, wurde dann in die freigelegte Schicht gerissen und so das Substrat freigelegt. Das dabei verschobene Material wird am linken Rand des Loches angehäuft.

letzteren Fall scheinen sich die Löcher als „Puffer“ oder „Schockabsorber“ zu verhalten, indem sie das verschobene Material aus der Filmebene aufnehmen. Bei manchen Löchern, die in die Cadmiumarachinatfilme gerissen wurden, konnte man beobachten, daß sie ineinander diffundierten und über mehrere Stunden hinweg sogar verschmolzen.

Es wurden ebenfalls Löcher mit der Tiefe einer Monoschicht erzeugt, wenn die Ausgangsoberfläche von nur einer Doppelschicht bedeckt ist. In diesem Fall ist die Adhäsion zwischen Substrat und der direkt aufliegenden Monoschicht stark genug, daß die oberste Hälfte einer Doppelschicht entfernt werden kann, ohne die untere Hälfte zu beschädigen. Insgesamt wurden mit einem AFM Schichten auf verschiedenen Ebenen „verschoben“: zwischen Doppelschichten, innerhalb von Doppelschichten und zwischen Substrat und erster Doppelschicht. Auf der Grundlage dieser vergleichen-

cope, LFM)^[192], das gleichzeitig die lateralen und die normalen, senkrechten Ausschläge des Cantilevers mißt, untersucht^[190]. In diesem Gerät sind der Cantilever und die Detektionseinheit so ausgelegt, daß Kräfte, die sowohl senkrecht als auch parallel zur vermessenen Ebene verlaufen, auf den Cantilever wirken und gemessen werden können^[193]. Dies steht im Gegensatz zum üblichen Detektionsmodus, bei dem lediglich senkrecht zur Oberfläche verlaufende Ausschläge des Cantilevers aufgezeichnet werden. Normale Ausschläge liefern Informationen über die Oberflächentopographie, die laterale Drehung und Biegung des Cantilevers kann Informationen über die elastischen und inelastischen (oder vielleicht präziser ausgedrückt über die adiabatischen und dissipativen) Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche liefern. Diese Messungen der lateralen Kräfte sind von großem Interesse für Untersuchungen der Schmiereigen-

schaften und der Reibung, mit denen sich die Tribologie beschäftigt^[194].

Die gemischte Oberfläche aus freigelegtem Substrat und organischem Adsorbat wurde durch Messung sowohl der normalen als auch der lateralen Kraft abgebildet (Abb. 31)^[177, 190]. Auf der Grundlage der normalen Kräfte

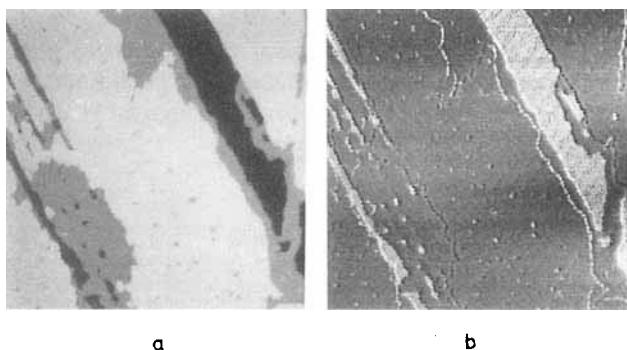


Abb. 31. AFM-Aufnahmen an der zweifachen Doppelschicht des Cadmiumarachinatfilms von Abbildung 23, im normalen Kraftmodus sowie im lateralen Kraftmodus zur Messung der Reibung [190]. a) Bildgröße $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Topographische Abbildung. Prinzipiell werden drei Niveaus beobachtet: Das Substrat (am dunkelsten), eine Doppelschicht (grau) und eine weitere Doppelschicht (weiß). Der Großteil des Films besteht aus zweifachen Doppelschichten. Die Höhendifferenz zwischen diesen Niveaus steht im Einklang mit der Dicke einer Doppelschicht ($\approx 54 \text{ \AA}$). Gelegentlich befinden sich Inseln fremder Doppelschichten auf den zweifachen Doppelschichten. b) Bildgröße $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Reibungsabbildung. Der Unterschied der lateralen Kräfte zwischen den Doppelschichten und zweifachen Doppelschichten ist gering. Tatsächlich wird häufig nur an der Schnittstelle (Stufe) zwischen den beiden Doppelschichten ein Unterschied beobachtet. Der Unterschied zwischen den Signalen von lateralen Kräften der organischen Schichten und des Siliciumsignals ist dagegen beträchtlich, das Intensitätsverhältnis beträgt 1:10. Vergleicht man Aufnahmen im Normalkraft- und im lateralen Kraftmodus, so zeigt sich, daß letztere Methode empfindlich gegenüber Materialeigenschaften aufgrund der chemischen Zusammensetzung ist (siehe Text).

(Abb. 31 a) entsteht eine topographische Karte, auf der zwei Filmebenen auf einem Substrat zu erkennen sind; die Graustufungen sind so eingestellt, daß der obere Film hellgrau, der untere Film dunkelgrau und das Substrat schwarz erscheinen. Der Höhenunterschied zwischen benachbarten Ebenen liegt, in Übereinstimmung mit der Dicke eines Cadmiumarachinat-LB-Films mit Doppelschicht, bei 54 \AA . Auf der obersten Oberfläche des Film findet man vereinzelt kleine Inseln aus Fremdmaterial. Aus diesem Bild lassen sich jedoch keine Informationen über die Zusammensetzung erhalten, d. h. das untere Substrat und der obere organische Film werden nur durch ihre absolute Höhendifferenz unterschieden. Die Messung der Reibungskraft (Abb. 31 b) hingegen liefert zusätzlich Informationen über Materialeigenschaften der Oberfläche aufgrund der Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten, die während der Messung in dynamischem Kontakt miteinander stehen, nämlich der Sonde und des speziellen Bereichs auf der Oberfläche. Bei diesem Aufnahmemodus reagiert die Spitze deutlich unterschiedlich auf Wechselwirkungen mit dem organischen Film und Wechselwirkungen mit dem Silicium, was sich in Abbildung 31 in dunkleren und helleren Bereichen niederschlägt. Die auf dem Siliciumsubstrat gemessene Reibung ist zehnmal höher als diejenige auf dem organischen Film und spiegelt den Unterschied zwischen den Materialeigenschaften der anorganischen und der organischen Schichten recht gut wieder. Man beachte auch, daß die laterale Reaktion auf

den organischen Film die gleiche für einfache wie für zweifache Doppelschichtebenen ist. Gäbe es eine laterale Reaktion auf die Kante der oberen Doppelschicht während des Abtastens nicht, (als dünne Konturlinien an Rändern und Punkten an Löchern zu sehen), so wäre dem LFM-Bild kein Hinweis auf die Existenz einer zweiten Doppelschicht zu entnehmen. Die Reibungskräfte zwischen der Sonde und dem Silicium sind etwa zehnmal höher als zwischen der Sonde und den darüberliegenden organischen Schichten. Eine Abnahme der Reibung in dieser Größenordnung beim Überziehen einer Oberfläche mit einer organischen Schicht steht in Einklang mit Ergebnissen von Messungen, die zur Untersuchung der Schmierereigenschaften von Grenzflächen in einem traditionellen Gebiet der Materialwissenschaften, der Tribologie, durchgeführt wurden^[195, 196].

Die Interpretation dieser ersten Bilder, die Hinweise auf örtliche Variationen des Reibungskoeffizienten im Mikrometer- sowie im molekularen Maßstab geben, ist noch vorläufig. Es wird ohne Zweifel notwendig sein, sich auf bereits bestehende Kenntnisse über makroskopische Phänomene wie „Stick-slip“-Verhalten bei der Schmierung zu stützen und sie anschließend den neuartigen Dimensionen dieser Messungen anzupassen.

12.7. Vergleichende Untersuchungen an Fluorkohlenwasserstoff- und Kohlenwasserstoffoberflächen

LB-Filme aus fluorierten Carbonsäuren ergeben fluorierte Oberflächen, an denen die Reaktion der AFM-Sonde auf chemisch veränderte Oberflächen untersucht werden kann^[191, 197]. Die im folgenden vorgestellten, repräsentativen Filme wurden nach bewährten LB-Techniken aus der teilfluorierten Carbonsäure **13**, hergestellt^[198]. Als Subphasse dient *N*-methyliertes Polyvinylpyridin **14**^[199].

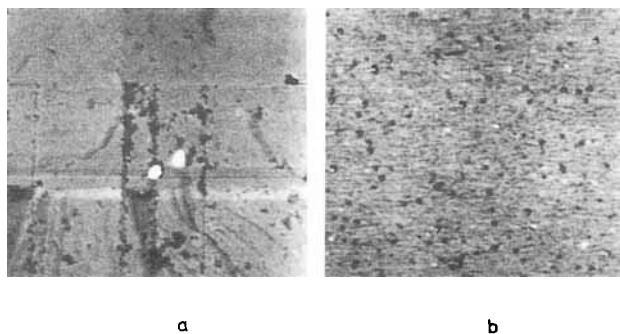
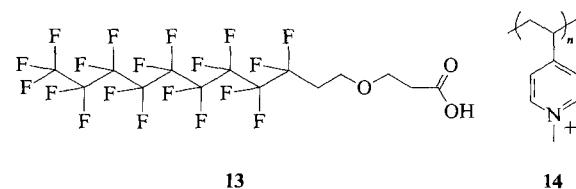


Abb. 32. AFM-Aufnahmen, in denen die LB-Filme des Anions der normalen Fettsäure **10a** mit denen der teilfluorierten Fettsäure **13** verglichen werden. Beide Filme wurden auf die gleiche Weise mit *N*-methyliertem Polyvinylpyridin **14** als Subphase auf hydrophobiertem Silicium(100) präpariert [198] (siehe die schematische Zeichnung in Abbildung 33). a) Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Ein Film vom Anion von **10a** zeigt eine weitreichende, flache Morphologie, die unregelmäßig mit Defekten und Löchern überzogen ist. b) Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Ein Film vom Anion von **13** mit teilfluorierter Alkylkette zeigt eine weitreichende, homogene Morphologie.

LB-Filme von Arachinsäure **10a** auf der gleichen Polyvinylpyridin-Subphase wurden zu Vergleichszwecken ebenfalls vermessen. Aus der Gegenüberstellung beider Abbildungen ergibt sich ein höherer Grad an kohäsiver Bindung innerhalb der Ebene des Fluorkohlenwasserstoff-Films als im Kohlenwasserstoff-Film (Abb. 32). Beide Filme verhalten sich während der AFM-Messung deutlich verschieden. Der Fluorkohlenwasserstoff-Film zeichnet sich durch seine Resistenz gegenüber Deformationen, seine Robustheit und seine relative Homogenität aus. Der Kohlenwasserstoff-Film ist durch statistisch verteilte Spalten und Löcher beschädigt und leichter zu deformieren. Frühere Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften fluorhaltiger LB-Filme ergaben ebenfalls eine größere Bruchresistenz beim Gleiten als ihre wasserstoffhaltigen Analoga^[196].

12.8. Unterscheidung von Domänengrenzen in Mischmonoschichten

Auf die Fähigkeit von AFM zur Erkennung von Oberflächenstrukturen dünner, gewissermaßen flüssiger organischer Filme wurde in diesem Übersichtsartikel bereits mehrfach hingewiesen. Eine Herausforderung ist nun, sehr geringfügige Eigenschaftsänderungen, z.B. Änderungen der Zusammensetzung innerhalb eines Filmes zu registrieren. Ein ideales System zum Testen der Empfindlichkeit der Reibungskraftmikroskopie auf Materialunterschiede ist eine Mischmonoschicht aus zwei Verbindungen. Bei der Erzeugung solcher Filme ergeben sich viele Probleme, unter anderem bezüglich der Mischbarkeit von Molekülen und der Separierung in Domänen. In Zusammenhang mit der Frage nach der Domänengröße steht die Frage nach dem Ursprung der makroskopischen Eigenschaften: Wie werden aus örtlich begrenzten Eigenschaften von Molekülen oder Domänen makroskopische Eigenschaften?

Inzwischen wurden örtlich begrenzte Adhäsions- und Reibungseigenschaften innerhalb einzelner Domänen in LB-Filmen aus Molekülmischungen mit Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenwasserstoff-Anteilen mit einem Kraftmikroskop untersucht^[191, 197]. Im folgenden soll beispielhaft ein Film vorgestellt werden, der mit bewährten LB-Techniken aus einer 1:1-Mischung aus Arachinsäure **10a** und der teilfluorierten Carbonsäure **13**, hergestellt wurde^[198]. Als Subphase wurde *N*-methyliertes Polyvinylpyridin **14** eingesetzt^[199]. Dieser Mischfilm besteht also aus den beiden Molekülarten der zuvor beschriebenen Untersuchung an Fluorkohlenwasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Filmen. Die Abbildungen der Mischfilme lassen unterschiedliche Domänen mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften erkennen, die klar voneinander separiert sind (Abb. 33). Aus der topographischen Abbildung geht hervor, daß die Grenzen innerhalb des Films kreisförmige abgeflachte Domänen mit Durchmessern von 500–1000 nm umschließen, die um $\approx 16 \text{ \AA}$ höher als der umgebende flache Film sind. Aufgrund der unterschiedlichen Moleküllänge zwischen den beiden Komponenten (Arachinsäure **10a** ist etwa 25 Å lang, die teilfluorierte Carbonsäure **14** etwa 20 Å), werden die höheren kreisförmigen Domänen dem Kohlenwasserstoffanteil zugeordnet. Weitere Untersuchungen mit besser definierten Monoschichten der beiden Komponenten werden zur Zeit durchgeführt^[191].

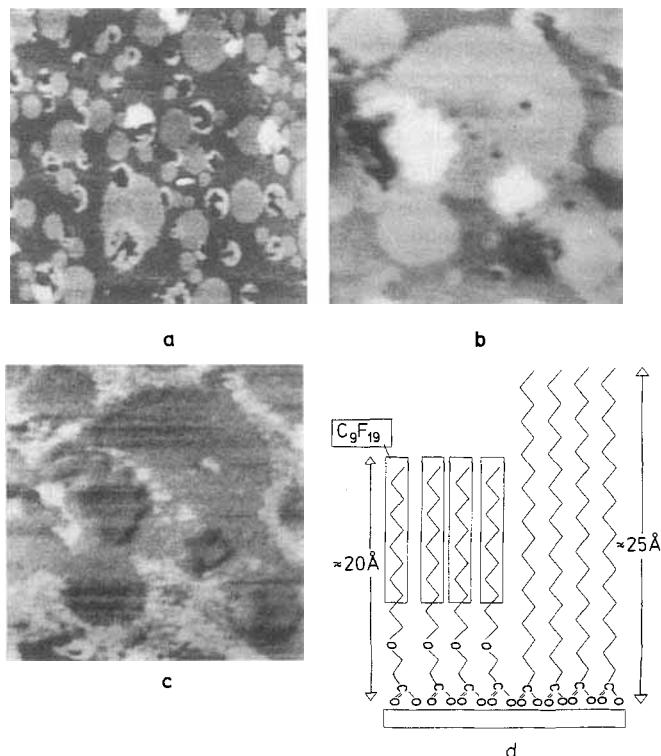


Abb. 33. AFM-Abbildungen eines LB-Filmes, der aus einer gemischten Schicht der zwei Komponenten der beiden Filme von Abbildung 32 besteht, dem Anion der Säure **10a** und dem der teilfluoruierten Säure **13**. Die Aufnahmen im normalen Kraftmodus werden mit denen im lateralen Kraftmodus verglichen; beide liefern unterschiedliche Informationen [191, 197]. Die dazugehörige Schemazeichnung soll die Komponenten der LB-Filme quantitativ wiedergeben und vernachlässigt solche Charakteristika wie Kippwinkel und intermolekulare Abstände. a) Bildgröße $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Topographische Abbildung. Die flachen, kreisförmigen Domänen sind etwa 16 Å höher als der umgebende flache Film. Sie werden dem Anion von **10a** zugeordnet. Man beachte, daß nur in diesen Kohlenwasserstoffdomänen Löcher auftreten, in Einklang mit dem Kohlenwasserstoff-Film aus Abbildung 32, und diese sich bis zum Substrat hin erstrecken (dunkelste Stellen). Der umgebende flache Film weist keine Löcher auf, was seine Zuordnung als Fluorkohlenwasserstoff stützt (siehe Abb. 32). Über den gesamten Film verteilt finden sich gelegentlich Inseln (höchste, hellste Stellen), deren Ursache diesem topographischen Bild nicht zu entnehmen ist. b) Bildgröße $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Topographische Abbildung des gleichen Films wie in a). c) Simultan aufgezeichnete Reibungsaufnahme des gleichen Bereichs wie in b). Durch Messung der lateralen Kraft kann die Zusammensetzung der Domänen unterschieden werden. Die fluorhaltigen Bereiche zeigen höhere Reibung als die Kohlenwasserstoffbereiche (siehe Text). Bei diesem Aufnahmemodus ist es möglich, die Natur der verstreu liegenden Inseln zu ermitteln, da sie die gleiche Reibung wie die kreisförmigen Kohlenwasserstoffdomänen zeigen. Die höchste Reibung (hellste Bereiche) wird über dem Siliciumsubstrat registriert, das auf dem Boden der Löcher freigelegt ist. d) Schematischer Aufbau der gemischten Schicht aus dem Anion von **10a** und von **13** auf einem Polymer mit kationischen Zentren.

Löcher im Film beschränken sich auf die großen kreisförmigen Domänen, die als Kohlenwasserstoffdomänen identifiziert wurden. Dies ist nicht überraschend, da im zuvor erwähnten Kontrollexperiment Löcher nur im Kohlenwasserstoff-Film auftreten, während der fluorhaltige Film nahezu einheitlich bleibt. Die Löcher in den Mischfilmen haben eine unregelmäßige Form und erstrecken sich bis zum Substrat (Tiefe $\approx 50 \text{ \AA}$). Wird die AFM-Spitze zum Einkerbten verwendet, so zeigt sich, daß die Kohlenwasserstoffbereiche stärker deformierbar sind als Fluorkohlenwasserstoffbereiche, was wiederum im Einklang mit den Kontrollexperimenten und einer offensichtlich stärkeren Bindung innerhalb der Ebenen der fluorierten Ketten steht.

Messungen der lateralen Kraft (Abb. 33c) belegen eine viermal größere Reibung über den fluorhaltigen Bereichen.

Dies widerspricht vielleicht unseren alltäglichen Erfahrungen mit Teflonpfannen und Laborgeräten; auf molekularer Ebene könnte dies jedoch eine geringere lokale Elastizität aufgrund der höheren Starrheit der Fluorkohlenwasserstoffketten widerspiegeln. Dieses Ergebnis wird durch frühere Untersuchungen der Gleitreibung zwischen Monoschichten gestützt, bei denen man fand, daß fluorhaltige Langmuir-Blodgett-Filme ein höheres Schubmodul haben als ihre wasserstoffhaltigen Analoga^[196]. Aus diesen Untersuchungen geht ebenfalls hervor, daß trotz des hohen Schubmoduls die fluorierten Filme eine hohe Bruchresistenz während des Gleitens aufweisen, was mit der Beobachtung vereinbar ist, daß es sehr schwierig ist, die fluorierten Oberflächen mit der AFM-Sonde gezielt zu durchbohren.

Schließlich erscheinen auf der topographischen Abbildung einzelne Inseln aus Fremdmaterial als höhere (hellere) Punkte auf den Kohlenwasserstoffdomänen. Die Messung der lateralen Kraft weist sie aufgrund ihres niedrigen Reibungssignals, das mit dem Signal der Kohlenwasserstoffdomänen übereinstimmt, als Kohlenwasserstoffe aus. Dies ist eine Zuordnung, die bei Aufnahmen im Topographiemodus nicht möglich ist. Bei Topographiemessungen wird nur die Geometrie registriert, die fast vollständig unabhängig von der Materialzusammensetzung ist, während Messungen der lateralen Kraft auf innigeren Wechselwirkungen zwischen der Sonde und der abgetasteten Oberfläche basieren, was wiederum bestimmte Materialeigenschaften wiederspiegelt.

Dieses letzte Beispiel einer Studie von Kohlenwasserstoff-Fluorkohlenwasserstoff-Mischfilmen ist ein passender Abschluß über den Einsatz von AFM und verwandten Techniken zur Untersuchung von Filmoberflächen: Die Topographie einer Oberfläche mit ausgedehnten Ebenen, Löchern und unterscheidbaren Domänen wurde mitaufgezeichnet. Diese Ergebnisse wurden durch Messung der lateralen Kraft, die Informationen über die Zusammensetzung liefert, vervollständigt. Dabei ließ sich eine höhere Reibung fluorhaltigen Regionen zuordnen und Verunreinigungen als Kohlenwasserstoffe identifizieren.

13. Schlußbemerkung zur Verwendung des Kraftmikroskop in der Chemie

Betrachtet man die monomolekulare Grenzfläche zwischen zwei Medien, so läßt sich der Einfluß des einen Materials auf das andere abschätzen. Dies ist grundlegend für Reibung und Schmierung, Adhäsion und Diffusion, für Rheologie und Tribologie. AFM findet in diese Disziplinen Eingang, obwohl es sicher berechtigt ist zu fragen, welche Eigenschaften auf molekularer Ebene denn nun bestimmt werden und mit welchen Phänomenen man es eigentlich zu tun hat.

Beim Abtasten dürfen die Kräfte, die von der Sonde selbst ausgeübt werden, nicht vernachlässigt werden. Eine solche örtlich begrenzte Störung kann kaum mit einer anderen Methode nachgewiesen werden, da mit den meisten anderen Analysetechniken im makroskopischen Maßstab gemessen wird. Die fehlende Quantifizierung dieser Kräfte ist jedoch kein Hinderungsgrund dafür, mit der AFM-Sonde gezielt Material zu verschieben, um winzige, selbst entworfene Muster zu erzeugen, was bereits an Polymeren, Membranen und Salzen durchgeführt wurde.

Die auf die obersten Nanometer eines Materials begrenzte Empfindlichkeit des AFM-Geräts ist Stärke und Schwäche zugleich. Dieser Oberflächenbereich ist häufig mit anderen Analysetechniken nicht zugänglich, die über größere Tiefen und laterale Abstände mitteln. AFM liefert direkte Informationen über Oberflächenstrukturen bis hin zur molekularen Ebene. Optimistisch gesehen bedeutet der Nachteil der Beschränkung auf die Oberflächenschicht(en) auch die Herausforderung, Experimente zu entwerfen, mit denen es möglich ist, die Feinauflösung von AFM auch bei den inneren Zwischenräumen von 3D-Proben zu erreichen.

14. Schlußbemerkungen zum Einfluß von Rastertunnel- und Kraftmikroskopie auf die Chemie – oder des Kaisers neue Kleider

STM und AFM sind in der Lage, Informationen über molekulare Umgebungen zu liefern, die zuvor nicht direkt beobachtet werden konnten. Beide Methoden sind nicht redundant. Sie bestimmen unterschiedliche Eigenschaften in unterschiedlichen Maßstäben. STM untersucht elektronische Niveaus von Atomen und Molekülen in einem Meßbereich, der durch den Tunnelstrom begrenzt wird, d. h. im Ångströmmaßstab. Durch STM erhält man die atomare Topographie, wenn die elektronische Struktur mit der atomaren Struktur übereinstimmt. AFM erkennt Kräfte, die in Oberflächen auftreten: van-der-Waals-Kräfte, magnetische Kräfte, elektrostatische Kräfte usw. Der wirksame Meßbereich eines AFM-Geräts wird durch den interaktiven Bereich mit der Spitze, der typischerweise in einer Größenordnung von mehreren hundert Ångström liegt, bestimmt. Durch AFM erhält man Karten der Molekültopographie, wenn die Materialeigenschaft, z.B. die Elastizität, mit der Molekülstruktur übereinstimmt. Das AFM kann modifiziert werden, so daß ganz bestimmte Kräfte gemessen werden können und man beispielsweise Abbildungen der Ladungsverteilung oder der Reibung auf einer Oberfläche erhält. Mit STM ist es möglich, lokale Spektroskopie zu betreiben. Durch Aufnahme der elektronischen Struktur eines oder zweier Atome wird die topographische Information durch eine „chemische Analyse“ ergänzt. Die Tatsache, daß die STM-Probe leitend ist oder leiterähnliche Eigenschaften haben muß, schränkt die Zahl der Proben, die untersucht werden können, etwas ein. Dies gilt nicht für AFM, so daß AFM für die meisten organischen Materialien und biologischen Systeme besser geeignet ist. AFM kann unter physiologischen Bedingungen eingesetzt werden, ein besonderer Vorteil bei der Untersuchung biologischer Systeme. Die untersuchten Proben entstammen so unterschiedlichen Bereichen wie der Katalyse, der Optik, der Oberflächenphysik und -chemie sowie der Tribologie.

Die STM- und AFM-Untersuchungen dieser Proben haben gezeigt, daß auf molekularer Ebene eine derartige Einteilung künstlich wird und die Moleküle ungeachtet ihrer Herkunft „nackt und bloß“ sind – wie der Kaiser im Märchen von des Kaisers neuen Kleidern. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die künstlichen Schranken zwischen Chemie, Physik und Biologie zu überwinden, und stattdessen nach Gemeinsamkeiten auf molekularer Ebene zu suchen. Dies bedeutet nicht, die wunderbare Vielfalt der Stoffe zu stark zu vereinfachen, sondern fördert vielmehr eine breitere Per-

spektive, wenn man über die Ergebnisse, die diese Techniken liefern, und noch zu untersuchende Systeme nachdenkt.

Schließlich befinden sich sowohl STM als auch AFM immer noch in einer Phase ständiger Weiterentwicklung und Veränderungen. Mit beiden wurden Moleküle während dynamischer Prozesse wie Umlagerungen und Rekonstruktionen von Oberflächen erfaßt. Die Zahl verlässlicher Aufnahmen wächst, so daß sicher schon bald auch unbekannte Substanzen identifiziert werden können. Damit einher geht die Entwicklung lokal arbeitender Sonden, die in den Meßkopf eingebaut werden können und grundlegende Informationen liefern werden. Der Einsatz neuartiger, einander sich ergänzender Techniken wird es schließlich ermöglichen, mit Stolz den Kaiser neu zu kleiden.

Es ist mir eine große Freude, meinen Dank gegenüber meinen Kollegen John Foster, Jackie Spong, Ed Barall, Bob Twieg, Doug Smith, Wolfgang Heckl, Ernst Meyer, Rene Overney, Dario Anselmetti, Gero Decher, Doug Thomson, Masamichi Fujihira, Terry Lang, John Hemminger und George Comsa auszudrücken für die Bedienung der Geräte und die Aufnahme verlässlicher Bilder und/oder ihren Enthusiasmus und ihr Engagement, diese neuen Instrumente auch in der Chemie einzusetzen. Ich danke ebenfalls für die Unterstützung vieler Fachkollegen und meiner Familie während der Abfassung dieses Artikels. Diese Arbeiten wurden vom IBM Research Center und der Universität Basel (H.-J. Güntherodt) unterstützt.

Eingegangen am 7. Januar 1992 [A 880]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Harald Schwalbe, Steinbach/Taunus

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 606.
- [2] Hintergrundinformationen zu STM und Kraftmikroskopie (AFM) sowie einen Überblick über neuere Entwicklungen findet man in zwei Bänden mit Fortschrittsberichten von STM-Kongressen: a) *Proc. Int. Conf. Scanning Tunneling Microscopy (STM'91)* Interlaken, Switzerland, August 1991 (*Ultramicroscopy* **1992**, *42*–*44*) und b) *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 401–1411.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 236.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [5] D. Walmsley, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 1.
- [6] Elektronisch gesteuerte Piezoröhren arbeiten auf der Basis des (inversen) piezoelektrischen Effekts: eine kontrollierte Änderung der Geometrie eines Materials bei Anwendung einer kontrollierten Spannung: G. Binnig, D. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, *57*, 1688; C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 132; C. Chen in [2a], S. 1653.
- [7] R. Wiesendanger, G. Tarrach, D. Bürgler, H. Güntherodt, *Europhys. Lett.* **1990**, *12*, 57.
- [8] H. Lemke, T. Göddenhenrich, H. Bochem, U. Hartmann, C. Heiden, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 1538; R. Penner, M. Heben, T. Longin, N. Lewis, *Science* **1990**, *250*, 1118; A. Bryant, D. Smith, C. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 832.
- [9] D. Smith, J. Hörrer, G. Binnig, H. Nejoh, *Nature* **1990**, *344*, 641.
- [10] W. Heckl, D. Smith, G. Binnig, H. Klagges, T. Hänsch, J. Maddocks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 8003.
- [11] W. Mizutani, M. Shigeno, Y. Sakakibara, K. Kajimura, M. Ono, S. Tanishima, K. Ohno, N. Toshima, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8*, 675.
- [12] K. Yackoboski, Y. Yeo, G. McGonigal, D. Thomson, in [2a], S. 963.
- [13] C. Ludwig, B. Gompf, W. Glatz, J. Petersen, W. Eisenmenger, *Z. Phys. B* **1992**, *86*, 397.
- [14] A. Bryant, D. Smith, G. Binnig, W. Harrison, C. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 936.
- [15] H. Hess, R. Robinson, R. Dynes, J. Valles, J. Waszak, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 214.
- [16] D. Eigler, E. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524; D. Eigler, C. Lutz, W. Rudge, *ibid.* **1991**, *352*, 600.
- [17] J. Stroscio, D. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319.
- [18] T. Land, T. Michely, R. Behm, J. Hemminger, T. Comsa, *Appl. Phys. A* **1991**, *A53*, 414; *Surf. Sci.* **1992**, *264*, 261.
- [19] J. Spong, L. LaComb, M. Dovek, J. Frommer, J. Foster, *J. de Phys.* **1989**, *50*, 2139.
- [20] J. Zandvliet, H. Elswijk, E. van Loenen, *Surf. Sci.* **1992**, im Druck.
- [21] S. Kitamura, T. Sato, M. Iwatsuki, *Nature* **1991**, *351*, 215.
- [22] I. Lyo, P. Avouris, *Science* **1991**, *253*, 173.
- [23] K. Besocke, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 145.
- [24] R. Feenstra, M. Lutz, *Surf. Sci.* **1991**, *243*, 151.
- [25] R. Feenstra, A. Slavin, G. Held, M. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 3257.
- [26] J. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2096.
- [27] H. Siegenthaler, R. Christoph, in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* (Hrsg.: R. Behm, N. Garcia, H. Rohrer), Kluwer, Dordrecht, **1990**, S. 315; R. Christoph, H. Siegenthaler, H. Rohrer, H. Wiese, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1011.
- [28] A. Bard, F. Fan, D. Pierce, P. Unwin, D. Wipf, F. Zhou, *Science* **1991**, *254*, 68.
- [29] X. Gao, A. Hamelin, M. Weaver, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6993; X. Gao, A. Hamelin, M. Weaver, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 618.
- [30] J. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. Behm, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1990**, *42*, 9307.
- [31] L. Kador, S. Jahn, D. Haarer, R. Silbey, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1990**, *41*, 12215; A. Meixner, A. Renn, S. Bucher, U. Wild, *J. Phys. Chem.* **1986**, *30*, 6777; A. Meixner, A. Renn, U. Wild, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 75.
- [32] M. Specht, F. Ohnesorge, W. Heckl, *Surf. Sci. Lett.* **1991**, *257*, L653.
- [33] H. Nejoh, *Nature* **1991**, *353*, 640.
- [34] M. Fox, *Nature* **1992**, *355*, 500, zit. Lit.
- [35] H. Marin, P. Guethner, D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2418.
- [36] I. Lyo, P. Avouris, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4479; C. Whitman, J. Stroscio, R. Dragoset, R. Celotta, *Science* **1991**, *251*, 1206.
- [37] M. McCord, D. Kern, T. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 1877.
- [38] C. Clemmer, T. Beebe, *Science* **1991**, *251*, 640.
- [39] W. Heckl, G. Binnig, in [2a], S. 1073.
- [40] H. Chang, A. Bard, *Langmuir* **1991**, *7*, 1143.
- [41] C. Liu, H. Chang, A. Bard, *Langmuir* **1991**, *7*, 1138, zit. Lit.
- [42] H. Mamin, E. Ganz, D. Abraham, R. Thomson, J. Clarke, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1986**, *34*, 9015.
- [43] M. Ramos, A. Sutton, A. Stoneham, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, *3*, S127.
- [44] T. Albrecht, H. Mizes, J. Nogami, S. Park, C. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 362.
- [45] R. Coleman, R. Giambattista, P. Hansma, A. Johnson, W. McNairy, C. Slough, *Adv. Phys.* **1988**, *37*, 559.
- [46] D. Anselmetti, V. Geiser, G. Overney, R. Wiesendanger, H. Güntherodt, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1990**, *42*, 1848; D. Anselmetti, V. Geiser, D. Brodbeck, G. Overney, R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Synth. Met.* **1990**, *38*, 157; S. Kelty, C. Lieber, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5983.
- [47] P. Batra, N. Garcia, H. Rohrer, H. Salemkir, E. Stoll, S. Ciraci, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 126; D. Lawunmi, M. Payne, *J. Phys. Condens. Matt.* **1990**, *2*, 3811; D. Tomanek, S. Louie, H. Mamin, D. Abraham, R. Thomson, E. Ganz, J. Clarke, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1987**, *35*, 7790; D. Tomanek, S. Louie, *ibid.* **1988**, *37*, 8327; J. LaFemina, J. Lowe, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 769; M. Soto, *J. Microsc. (Oxford)* **1988**, *152*, 779.
- [48] R. Feenstra, J. Stroscio, A. Fein, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 295.
- [49] R. Hamers, P. Avouris, F. Bozso, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, *6*, 508.
- [50] R. Feenstra, J. Stroscio, J. Terstoff, A. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 1192.
- [51] B. Parkinson, J. Ren, M. Whangbo, *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7832.
- [52] R. Hamers, D. Cahill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 514; D. Cahill, R. Hamers, *Phys. Rev. B* **1992**, *44*, 1387.
- [53] T. Gritsch, D. Coulman, R. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1086.
- [54] F. Chua, Y. Kuk, P. Silverman, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 386; D. Coulman, J. Winterlin, R. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1761.
- [55] O. Magnussen, J. Hotlos, R. Nichols, D. Kolb, R. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2929. For STM images of clean gold surfaces, see [30].
- [56] X. Wang, J. Goldberg, N. Bartelt, T. Einstein, E. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2430.
- [57] L. Whitman, J. Stroscio, R. Dragoset, R. Celotta, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1338, zit. Lit.
- [58] L. Whitman, J. Stroscio, R. Dragoset, R. Celotta, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 770.
- [59] J. Pelz, R. Koch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 775; W. Kobayashi, K. Sugii, *ibid.* **1991**, *9*, 748.
- [60] G. Rohrer, D. Bonnell, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 783.
- [61] R. Behm, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, *3*, S117.
- [62] E. Kopatzki, R. Behm, *Surf. Sci.* **1991**, *245*, 255.
- [63] M. Kirk, J. Nogami, A. Baski, D. Mitzi, A. Kapitulnik, T. Geballe, C. Quate, *Science* **1988**, *242*, 1673.
- [64] X. Wu, C. Lieber, D. Ginley, R. Boughmann, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2129.
- [65] C. Gerber, D. Anselmetti, J. Bednorz, J. Mannhart, D. Schlom, *Nature* **1991**, *360*, 279; M. Hawley, I. Raistrick, J. Beery, R. Houlton, *Science* **1991**, *251*, 1587; H. Lang, T. Frey, H. Güntherodt, *Europhys. Lett.* **1991**, *15*, 667.
- [66] C. Widrig, C. Alves, M. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2805.
- [67] L. Häussling, B. Michel, H. Ringsdorf, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 569.
- [68] STM-Abbildungen von LB-Filmen: a) D. Smith, A. Bryant, C. Quate, J. Rabe, C. Gerber, J. Swalen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 969; b) W. Mizutani, M. Shigeno, K. Saito, K. Watanabe, M. Sugi, M. Ono,

- K. Kajimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, 1803; c) C. Lang, J. Hörber, T. Hänsch, W. Heckl, H. Möwald, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, 6, 368; d) H. Fuchs, *Phys. Scr.* **1988**, 38, 264; e) H. Fuchs, S. Akari, K. Dransfeld, Z. *Phys. B. Condens. Matter* **1990**, 80, 389.
- [69] T. McMaster, H. Carr, M. Miles, P. Cairns, V. Morris, *Macromolecules* **1991**, 24, 1428.
- [70] I. Lee, E. Atkins, M. Miles in [2a], S. 1107
- [71] R. Yang, K. Naoi, D. Evans, W. Smyrl, W. Hendrickson, *Langmuir* **1991**, 7, 556.
- [72] STM-Untersuchungen an Buckminsterfullerenen: a) R. Wilson, G. Meijer, D. Bethune, R. Johnson, D. Chambliss, M. de Vries, H. Hunziker, H. Wendt, *Nature* **1990**, 348, 621; b) J. Wragg, J. Chamberlain, H. White, W. Krätschmer, D. Huffman, *Nature* **1990**, 348, 623; c) Y. Li, M. Chander, J. Patrin, J. Weaver, L. Chibante, R. Smalley, *Science* **1991**, 253, 429; d) T. Chen, S. Howells, M. Gallagher, L. Yi, D. Sarid, D. Lichtenberger, K. Nebesny, C. Ray, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 2461; e) H. Lang, V. Thommen-Geiser, J. Frommer, A. Zahab, P. Bernier, H. Güntherodt, *Europhys. Lett.* **1992**, 18, 29.
- [73] M. Allen, M. Ballooch, S. Subbiah, R. Tench, W. Siekhaus, R. Balhorn, *Scanning Microsc.* **1991**, 5, 625.
- [74] Ausgewählte neuere Übersichtsartikel über STM- und AFM-Untersuchungen an biologischen Materialien: A. Engel, *Annu. Rev. Biophys. Chem.* **1991**, 20, 79–108; A. Engel in *STM and SFM in Biology* (Hrsg.: O. Marti), Academic Press, London, **1992**, im Druck; W. Heckl, *Thin Solid Films* **1992**, 207, im Druck.
- [75] R. Guckenberger, W. Wiegräbe, A. Hillebrand, T. Hartmann, Z. Wang, W. Baumeister, *Ultramicroscopy* **1989**, 31, 327.
- [76] Ausgewählte neuere Übersichtsartikel über STM- und AFM-Untersuchungen an organischen Materialien: S. Chiang in *Scanning Tunneling Microscopy, Vol. 1* (Hrsg.: H. Güntherodt, R. Wiesendanger), Springer, Berlin, **1991**, Kap. 7; J. Rabe, *Ultramicroscopy*, May **1992**; D. Smith, J. Frommer in *STM and SFM in Biology* (Hrsg.: O. Marti), Academic Press, London, **1992**, im Druck.
- [77] J. Spong, H. Mizes, L. La Comb, M. Dovek, J. Frommer, J. Foster, *Nature* **1989**, 338, 137.
- [78] M. Youngquist, R. Driscoll, T. Coley, W. Goddard, J. Baldeschwieler, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1304; T. Coley, W. Goddard, J. Baldeschwieler, *ibid.* **1991**, 9, 470.
- [79] D. Eigler, P. Weiss, E. Schweizer, N. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1189.
- [80] P. Lippel, R. Wilson, M. Miller, C. Wöll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 171.
- [81] S. Lindsay, O. Sankey, L. Li, C. Herbst, A. Rupprecht, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4655.
- [82] C. Chen in [2a], S. 147.
- [83] J. Yuan, Z. Shao, C. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 863.
- [84] J. Sass, J. Gimzewski, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, 3, S 121.
- [85] Beispiele von Physisorption siehe Lit. [9] und [119]; zusätzlich zu den Übersichtsartikeln von Lit. [76].
- [86] H. Ohtani, R. Wilson, S. Chiang, C. Mate, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 2398; S. Chiang, R. Wilson, C. Mate, H. Ohtani, *Vacuum* **1990**, 41, 118.
- [87] V. Hallmark, S. Chiang, J. Brown, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 48.
- [88] Da die meisten STM-Untersuchungen an physisorbierten Molekülen auf Graphitsubstraten durchgeführt wurden, können nicht alle aufgelistet werden. Daher sei auf weitere Literaturzitate im Text, insbesondere solche über Artefakte auf Graphit [38–41] sowie die Übersichtsartikel über das Abbilden organischer [76] und biologischer Materialien [74] verwiesen.
- [89] Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A. Garito, H. Sasabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, 2542; *ibid.* **1990**, 29, L2243; M. Hara, Y. Iwakabe, K. Tochigi, H. Sasabe, A. Garito, A. Yamada, *Nature* **1990**, 344, 228.
- [90] D. Smith, W. Heckl, *Nature* **1990**, 346, 616.
- [91] R. Emch, J. Nogami, M. Dovek, C. Lang, C. Quate, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 79.
- [92] J. Wiechers, T. Twomey, D. Kolb, R. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 248, 451; J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *ibid.* **1989**, 107, 205; A. Hamelin in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: B. Conway, R. White, J. Bockris), Plenum, New York, **1986**, Kap. 1.
- [93] R. Möller, R. Coenen, A. Esslinger, B. Koslowski, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 659.
- [94] T. Sleator, R. Tycko, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 1418.
- [95] B. Michel, G. Travaglini, H. Rohrer, C. Joachim, M. Amrein, *Z. Phys. B Condens. Matter* **1989**, 76, 99.
- [96] R. Garcia, N. Garcia, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 44.
- [97] J. Hubacek, R. Brockenbrough, R. Gammie, S. Skala, J. Lyding, *J. Microsc. (Oxford)* **1989**, 152, 221.
- [98] J. Foster, J. Frommer, *Nature* **1988**, 333, 542.
- [99] M. Hara, T. Umemoto, H. Takezoe, A. Garito, H. Sasabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, 2052.
- [100] STM-Abbildungen von Flüssigkristallen siehe Lit. [9, 11, 19, 77, 89, 90, 101–104] sowie die Übersichtsartikel von Lit. [76].
- [101] D. Smith, H. Hörber, C. Gerber, G. Binnig, *Science* **1989**, 245, 43.
- [102] W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono, K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 1974.
- [103] T. McMaster, H. Carr, M. Miles, P. Cairns, V. Morris, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 672.
- [104] S. Brand, D. DiLella, R. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1115.
- [105] J. Foster, J. Frommer, unveröffentlicht.
- [106] D. Anselmetti, C. Gerber (IBM Zürich), unveröffentlicht.
- [107] D. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119.
- [108] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, **1985**, Durchmesser des Phenylrings siehe S. 88.
- [109] G. Brownsey, A. Leadbetter, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 44, 1608; A. Leadbetter, J. Frost, J. Gaughan, G. Gray, A. Mosley, *J. Phys. (Paris)* **1979**, 40, 375.
- [110] D. Smith, H. Klagges, W. Heckl (IBM München), unveröffentlicht.
- [111] A. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**, S. 48–62.
- [112] N. Avgul, A. Kiselev in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 6 (Hrsg.: P. Walker), Dekker, New York, **1970**, S. 1–124.
- [113] F. Hansen, H. Taub, *Phys. Rev. B S. Condens. Matter* **1979**, 19, 6542.
- [114] A. Groszek, *Nature* **1962**, 196, 531; *Nature* **1964**, 204, 680; *Proc. R. Soc. London A* **1970**, 314, 473.
- [115] J. Frommer, R. Chance in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 5, Wiley, Chichester, **1986**, S. 462–507; J. Frommer, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 2.
- [116] J. Foster, J. Frommer, J. Spong, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, 1080, 200.
- [117] P. Pershan, A. Breslau, A. Weiss, *Phys. Rev. A Gen. Phys.* **1987**, 35, 4800.
- [118] R. Bernhardt, G. McGonigal, R. Schneider, D. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 667.
- [119] G. McGonigal, R. Bernhardt, D. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 28.
- [120] G. McGonigal, R. Bernhardt, Y. Yeo, D. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1107.
- [121] J. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, 253, 424.
- [122] G. Findenegg, M. Liphard, *Carbon* **1987**, 25, 119, zit. Lit.
- [123] C. Brown, D. Everett, A. Powell, P. Thorne, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1975**, 97.
- [124] J. Krim, J. Suzanne, H. Shechter, R. Wang, H. Taub, *Surf. Sci.* **1985**, 162, 446.
- [125] A. Müller, K. Lonsdale, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 129; siehe auch die ausgezeichnete Darstellung über Kristallographische Untersuchungen an Paraffin in Lit. [111], Kap. 1.
- [126] R. Kuroda, E. Kishi, A. Yamano, K. Hatanaka, H. Matsuda, K. Eguchi, T. Nakagiri, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1180.
- [127] D. Everett, G. Findenegg, *Nature* **1969**, 223, 52.
- [128] J. Israelachvili, P. McGuigan, M. Gee, A. Homola, M. Robbins, P. Thompson, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, 2, SA89.
- [129] M. Gee, P. McGuigan, J. Israelachvili, A. Homola, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 1895; H. Hu, G. Carson, S. Granick, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2758.
- [130] C. Mate, G. Somorjai, *Surf. Sci.* **1985**, 160, 542; R. Lin, G. Blackmann, M. VanHove, G. Somorjai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, 43, 368.
- [131] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.
- [132] S. Manne, P. Hansma, J. Massie, V. Elings, A. Gewirth, *Science* **1991**, 251, 183.
- [133] M. Egger, F. Ohnesorge, A. Weisenhorn, S. Heyn, B. Drake, C. Prater, S. Gould, P. Hansma, H. Gaub, *J. Struct. Biol.* **1990**, 103, 89.
- [134] A. Weisenhorn, B. Drake, C. Prater, S. Gould, P. Hansma, F. Ohnesorge, M. Egger, S. Heyn, H. Gaub, *Biophys. J.* **1990**, 58, 1251.
- [135] H. Heinzelmann, E. Meyer, L. Scandella, P. Grüter, T. Jung, H. Hug, H. Hidber, H. Güntherodt, *Wear* **1989**, 135, 107.
- [136] J. Frommer, E. Meyer, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, 3, S1.
- [137] H. Heinzelmann, E. Meyer, H. Rudin, H. Güntherodt in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* (Hrsg.: R. Behm), Kluwer, Dordrecht, **1990**, S. 443–467.
- [138] N. Burnham, R. Colton in *Scanning Tunneling Microscopy: Theory and Application* (Hrsg.: D. Bonnell), VCH Publishers, New York, **1992**, im Druck.
- [139] S. Gould, B. Drake, C. Prater, A. Weisenhorn, S. Manne, H. Hansma, P. Hansma, J. Massie, M. Longmire, V. Elings, B. Dixon, B. Mukherjee, C. Peterson, W. Stoeckenius, T. Albrecht, C. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 369; B. Drake, C. Prater, A. Weisenhorn, S. Gould, T. Albrecht, C. Quate, D. Cannell, H. Hansma, P. Hansma, *Science* **1989**, 243, 1586; M. Miles, *Phys. World* **1990**, 3 (10), 28; W. Heckl, *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 64.
- [140] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**, S. 23–24; *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1987**, S. 15.
- [141] P. W. Atkins, *General Chemistry*, Scientific American Books, New York, **1989**, S. 354 und 850.
- [142] D. Rugar, P. Hansma, *Phys. Today* **1990**, 43 (10), 23.
- [143] D. Rugar, H. Mamin, R. Erlandsson, J. Stern, B. Terris, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, 59, 2337.
- [144] G. Meyer, N. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 1045.
- [145] T. Göddenhenrich, H. Lemke, U. Hartmann, C. Heiden, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 383; G. Neubauer, S. Cohen, G. McClelland, D. Horne, C. Mate, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, 61, 2296.

- [146] D. Anselmetti, Ch. Gerber, B. Michel, H. Güntherodt, H. Rohrer, *Rev. Sci. Instrum.*, im Druck.
- [147] C. Chen, R. Hamers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 503.
- [148] L. Eng, H. Fuchs, K. Jandt, J. Petermann, in [2a], S. 989.
- [149] H. Yamada, S. Akamine, C. Quate, in [2a], S. 1044.
- [150] Y. Martin, H. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*, 1455; P. Grütter, T. Jung, H. Heinzelmann, A. Wadas, E. Meyer, H. Hidber, H. Güntherodt, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 1437; D. Rugar, J. Mamin, P. Gütthner, S. Lambert, J. Stern, I. McFadyen, T. Yogi, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *68*, 1169.
- [151] B. Terris, J. Stern, D. Rugar, H. Mamin, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2669; J. Stern, B. Terris, H. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 2717.
- [152] Y. Martin, C. Williams, H. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 4729.
- [153] S. Ciraci in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* (Hrsg.: R. Behm), Kluwer, Dordrecht, **1990**; G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 479.
- [154] U. Landman, W. Luedtke, N. Burnham, R. Colton, *Science* **1990**, *248*, 454.
- [155] R. Rand, V. Parsegian, *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *988*, 351.
- [156] G. Meyer, N. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 2100.
- [157] E. Meyer, H. Heinzelmann, D. Brodbeck, G. Overney, R. Overney, L. Howald, H. Hug, T. Jung, H. Hidber, H. Güntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1329.
- [158] E. Meyer, H. Güntherodt, H. Haefke, G. Gerth, M. Krohn, *Europhys. Lett.* **1991**, *15*, 319.
- [159] F. Giessibl, G. Binnig, in [2a], S. 281.
- [160] R. Erlandsson, G. Hadzioannou, C. Mate, G. McClelland, S. Chiang, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5190.
- [161] W. Heckl, F. Ohnesorge, G. Binnig, M. Specht, M. Hashmi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1072.
- [162] T. Albrecht, C. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, *6*, 271.
- [163] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. Albrecht, C. Quate, *Europhys. Lett.* **1987**, *3*, 1281.
- [164] E. Meyer, D. Anselmetti, R. Wiesendanger, H. Güntherodt, F. Levy, H. Berger, *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 695.
- [165] O. Marti, H. Ribi, B. Drake, T. Albrecht, C. Quate, P. Hansma, *Science* **1988**, *239*, 51.
- [166] S. Gould, O. Marti, B. Drake, L. Hellemans, C. Bracker, P. Hansma, N. Keder, M. Eddy, G. Stucky, *Nature* **1988**, *332*, 332.
- [167] R. Overney, L. Howald, J. Frommer, E. Meyer, H. Güntherodt, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8441.
- [168] R. Overney, L. Howald, J. Frommer, E. Meyer, D. Brodbeck, H. Güntherodt, in [2a], S. 983.
- [169] R. Campbell, J. Robertson, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 289; C. Truscott, B. Ault, *J. Phys. Chem.* **1984**, *89*, 1741.
- [170] A. Camerman, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 636.
- [171] Publikationen über geordnete dünne organische Filme und analytische Methoden: A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, **1991** sowie J. Swalen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1991**, *21*, 373.
- [172] P. Laibinis, R. Graham, H. Biebuzek, G. Whitesides, *Science* **1991**, *254*, 981.
- [173] M. Schreck, D. Schmeisser, W. Goepel, H. Schier, H. Habermeier, S. Roth, L. Dolog, *Thin Solid Films* **1989**, *175*, 95.
- [174] W. Kern, *RCA Engineer* **1983**, *28*, 99; G. Trucks, K. Raghavachari, G. Higashi, Y. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 504.
- [175] E. Meyer, L. Howald, R. Overney, H. Heinzelmann, J. Frommer, H. Güntherodt, T. Wagner, H. Schier, S. Roth, *Nature* **1991**, *349*, 398.
- [176] L. Bourdieu, P. Silberzan, D. Chatenay, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2029; H. Fuchs, L. Chi, L. Eng, K. Graf, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 655.
- [177] E. Meyer, L. Howald, R. Overney, D. Brodbeck, R. Lüthi, H. Haefke, J. Frommer, H. Güntherodt, in [2a], S. 274.
- [178] V. Vogel, C. Wöll, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5200.
- [179] Diese Filme wurden freundlicherweise von G. Decher und seinen Mitarbeitern H. Merle, J. MacLennan, J. Reibel, P. Quint und U. Sohling (Universität Mainz) zur Verfügung gestellt.
- [180] Cadmiumbehenat-LB-Filme wurden mit Standard-LB-Techniken [171] hergestellt.
- [181] G. Decher, U. Sohling, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1538.
- [182] R. Overney, E. Meyer, J. Frommer, H. Güntherodt, G. Decher, J. Reibel, U. Sohling, *Langmuir*, im Druck.
- [183] J. MacLennan, G. Decher, U. Sohling, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 917; G. Decher, J. MacLennan, J. Reibel, U. Sohling, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 617.
- [184] G. Decher, J. MacLennan, U. Sohling, J. Reibel, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 504.
- [185] AFM-Untersuchungen an freitragenden Filmen werden zur Zeit durchgeführt. E. Meyer, J. Frommer (Universität Basel), unveröffentlicht.
- [186] Diese Inseln ähnelnde Strukturen wurden mit AFM auch auf Glasoberflächen allein gefunden.
- [187] E. Hamada, R. Kaneko, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1992**, *25*, A53; in [2a], S. 1446.
- [188] T. Jung, A. Moser, H. Hug, D. Brodbeck, R. Hofer, H. Hidber, U. Schwarz, in [2a], S. 1446.
- [189] Nach unseren Befunden sind zur Deformation der Filme – je nach Art der Moleküle, aus denen die Filme zusammengesetzt sind – unterschiedliche Bedingungen nötig. So ist es bei manchen Filmen erforderlich, die Abstastgeschwindigkeit zu erhöhen und bei anderen zu verringern. Wir führen dies auf Kapillar- und Adhäsionskräfte zurück.
- [190] E. Meyer, R. Overney, D. Brodbeck, L. Howald, R. Lüthi, J. Frommer, H. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.*, im Druck
- [191] E. Meyer, R. Overney, R. Lüthi, D. Brodbeck, L. Howald, J. Frommer, H. Güntherodt, O. Walter, M. Fujihara, H. Takano, Y. Gotoh, *Thin Solid Films*, im Druck.
- [192] Ausgewählte neuere Übersichtsartikel über Reibung im atomaren Maßstab: G. McClelland, S. Cohen, *Tribology at the Atomic Scale in Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII* (Hrsg.: R. Vanselow, R. Rowe), Springer, Berlin, **1990**, S. 419; G. McClelland, J. Glosli, *Friction at the Atomic Scale in Friction*, (Hrsg.: H. Pollok, I. Singer), Kluwer, Dordrecht, **1992**, im Druck; G. McClelland, *Friction at Weakly Interacting Interfaces in Springer Series in Surface Sciences Vol. 17 (Adhesion and Friction)* (Hrsg.: M. Grunze, H. Kreuzer), Springer, Berlin, **1988**, S. 1.
- [193] C. Mate, G. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 1942; G. Meyer, N. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 2100; O. Marti, J. Colchero, J. Mlynek, *Nanotechnology* **1990**, *1*, 141; T. Miyamoto, R. Kaneko, S. Miyake, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1336.
- [194] Neuerer Übersichtsartikel über Tribologie: Spezialausgabe von *MRS Bull.* zu diesem Thema: *MRS Bull.* **1991**, *16*, S. 30–58 und 69.
- [195] A. Bailey, J. Courtney-Pratt, *Proc. R. Soc. London A* **1954**, *227*, 501; J. Israelachvili, D. Tabor, *Wear* **1973**, *24*, 386.
- [196] B. Briscoe, D. Evans, *Proc. R. Soc. London A* **1982**, *380*, 389.
- [197] R. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, L. Howald, H. Güntherodt, M. Fujihira, H. Takano, Y. Gotoh, *Nature* **1992**, *359*, 133.
- [198] M. Fujihira, Y. Gotoh in *Nanostructures Based on Molecular Materials* (Hrsg.: W. Göpel, C. Ziegler), VCH, Weinheim, **1992**.
- [199] Ausgewählte Veröffentlichungen über vielfach an Ionen komplizierte LB-Filme: J. Umemura, Y. Hishiro, T. Kawai, T. Takenaka, Y. Gotoh, M. Fujihira, *Thin Solid Films* **1989**, *178*, 281; K. Nishiyama, M. Fujihira, *Chem. Lett.* **1988**, *1257*; K. Nishiyama, M. Kurihara, M. Fujihira, *Thin Solid Films* **1989**, *179*, 477.