

Rasterkraftmikroskopie als Methode zur Charakterisierung amphiphiler Strukturen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktorin der Naturwissenschaften“
(Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
— Chemie und Pharmazie —
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Edith Regine Schnell
aus Ebern
2002

Promotionsgesuch eingereicht am: 16.10.2002

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. G. Schmeer

Prüfungsausschuss:
Prof. Dr. H.-H. Kohler, Vorsitzender
Prof. Dr. G. Schmeer
Prof. Dr. W. Kunz
Prof. Dr. A. Götferich

“Omnium rerum principia parva sunt.”

— Der Ursprung aller Dinge ist klein. —

(Marcus Tullius Cicero, *De finibus*)

— meinen Eltern —

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von März 1998 bis Oktober 2002 am Lehrstuhl VI — Physikalische und Theoretische Chemie — der naturwissenschaftlichen Fakultät IV — Chemie und Pharmazie — der Universität Regensburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Georg Schmeer für die Anleitung der Arbeit und die stete Hilfsbereitschaft bei Problemen aller Art sowie dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dr. Werner Kunz für die Überlassung dieser interessanten und lehrreichen Herausforderung, die Finanzierung des AFM-Gerätes und die Anstellung als Wissenschaftliche Mitarbeiterin.

Herrn Prof. Dr. Achim Göpferich, Frau Dr. Andrea Lucke und Frau Claudia Fischbach danke ich für die hervorragende interdisziplinäre Zusammenarbeit im Rahmen dieser Arbeit.

Frau Barbara Widera sei gedankt für die Durchführung eines Teils der Leitfähigkeitsmessungen.

Bei Herrn Dipl. Phys. Richard Hofmann bedanke ich mich für die angeregten Fachgespräche über allgemeine technische Details.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Heiner Jakob Gores gebührt mein besonderer Dank für das kritische Probelesen der Arbeit sowie viele weitere hilfreiche Kommentare.

Den Mitarbeitern der Elektronischen und Feinmechanischen Werkstätten der Fakultät Chemie sei Dank für die zügige und gewissenhafte Ausführung aller Aufträge.

Für die kontinuierliche Versorgung mit den neuesten \TeX -Paketen sowie die Überlassung einiger selbst erstellter \TeX -Anwendungen danke ich Herrn Dipl.-Chem. Christian Blattner besonders herzlich.

Herrn Realschulrektor i.R. Heinz Schnell danke ich für das abschließende Korrekturlesen des Textes.

Allen Mitgliedern des Lehrstuhls sei Dank für die große Hilfsbereitschaft und das stets angenehme Arbeitsklima.

Naturkonstanten [1]

Avogadrokonstante	N_A	$= 6,0221367 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Boltzmannkonstante	k_B	$= 1,380658 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$= 8,854187817 \cdot 10^{-12}$	$\text{C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Elektronenmasse (Ruhemasse)	m_e	$= 0,91095345 \cdot 10^{-30}$	kg
Elementarladung	e_0	$= 1,60217733 \cdot 10^{-19}$	C
Kreiszahl	π	$= 3,1415926536$	
Plancksches Wirkungsquantum	h	$= 6,6261764 \cdot 10^{-34}$	J s
Dichte von Granit	ρ_{Granit}	$= 2,64 - 2,76 \cdot 10^{-3}$	kg m^{-3}

Symbole und ihre SI-Einheiten [2]

A	Schwingungsamplitude [m],
α	Polarisierbarkeit [$\text{C m}^2 \text{ V}^{-1}$],
C	molare Konzentration [mol m^{-3}],
D	Eintauchtiefe [m],
d	Distanz [m],
δ	Abklingkoeffizient der gedämpften Schwingung [s^{-1}],
δ_c	Auslenkung des Cantilevers aus der Ruhelage [m],
δ_p	Verformung der Probe bei Einwirkung des Cantilevers [m],
ϵ	Energieminimum des Lennard-Jones-Potentials [J],
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl (dimensionslos),
f	Frequenz [s^{-1}],
f_0	Resonanzfrequenz [s^{-1}],
F_D	Auflagekraft des Cantilevers (Deformationskraft) [N],
F_{Kap}	Kapillarkraft [N],
F_N	Normalkraft [N],
F_R	Reibungskraft [N],
γ_L	Oberflächenspannung der Flüssigkeit [N m^{-1}],
I_T	Tunnelstrom [A],
k_D	Federkonstante [N m^{-1}],
κ	spezifische Leitfähigkeit [S m^{-1}],
m	Masse [kg],
m_{eff}	effektive Masse [kg],
μ	Reibungskoeffizient (dimensionslos),

$\vec{\mu}$	Dipolmoment [D],
ν	Frequenz [s^{-1}],
ω_0	Resonanzfrequenz (Kreisfrequenz) [s^{-1}],
ϕ	mittlere Austrittsarbeit des Elektrons [J],
q	elektrische Ladung [C],
R	Radius der Sondenspitze [m],
r	Radius der Mikrospitze [m],
σ	Kontaktabstand [m],
T	absolute Temperatur [K],
T_{ist}	tatsächliche Temperatur [K],
T_{Raum}	Raumtemperatur [K],
T_{stell}	einstellende Temperatur [K],
θ	Kontaktwinkel [$^\circ$],
U_{Disp}	Londonsches Dispersionswechselwirkungspotential [J],
U_{Ind}	Dipolinduziertes Wechselwirkungspotential [J],
U_{LJ}	Lennard-Jones-Potential [J],
U_{Orient}	Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotential [J],
U_{rep}	repulsives Wechselwirkungspotential [J],
U_T	Tunnelspannung [V],
U_{VdW}	Van-der-Waals-Potential [J],
x_i	Molenbruch der Komponente i (dimensionslos).

Abkürzungen und Akronyme

ADC	Analog-Digital-Wandler, (engl.: <u>analog-to-digital converter</u>),
AES	<u>Auger-Elektronen-Spektroskop</u> (ie),
AFM	Rasterkraftmikroskop(ie), Kraftmikroskop(ie), auch atomare(s) Kraftmikroskop(ie) oder (selten) Atomkraftmikroskop(ie), (engl.: <u>atomic force microscope</u> / \sim y),
C-AFM	AFM im Kontaktmodus, (engl.: <u>contact-AFM</u>),
CCI	STM-Aufnahme bei konstantem Strom, (engl.: <u>constant current image</u> / \sim ing),
CFI	Aufnahme bei konstanter Kraft, (engl.: <u>constant force image</u> / \sim ing),
CHI	Aufnahme bei konstanter Höhe, (engl.: <u>constant height image</u> / \sim ing),
CTAB	<u>Cetyltrimethylammoniumbromid</u> , Synonym für C ₁₆ TAB,
C _n TAB	<u>C_nH_{2n+1}-Trimethylammoniumbromid</u> ; n steht für die Länge der Kohlenstoffkette,

DAC	Digital-Analog-Wandler, (engl.: <u>digital-to-analog converter</u>),
DSC	Differential-Thermoanalyse; (engl.: <u>differential scanning calorimetry</u>),
EC-AFM	elektrochemische Rasterkraftmikroskopie, (engl.: <u>electrochemical AFM</u>),
EFM	mikroskopische Detektion elektrostatischer Kräfte, (engl.: <u>electrostatic force microscope/</u> \sim <u>y</u>),
ESCA	<u>Elektronenspektroskopie</u> zur <u>Chemischen Analyse</u> ,
FFM	Reibungskraftmikroskop(ie), (engl.: <u>frictional force microscope/</u> \sim <u>y</u>), Synonym für LFM,
FFT	<u>Fast-Fourier-Transformation</u> ,
FMM	Kraftmodulations-Mikroskopie, (engl.: <u>force modulation microscopy</u>),
GPC	<u>Gelpermeationschromatografie</u> ,
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, (engl.: <u>highest occupied molecular orbital</u>),
HOPG	hoch <u>orientierter</u> <u>pyrolytischer</u> <u>Graphit</u> ,
IC-AFM	Rasterkraftmikroskopie mit kurzzeitigem Kontakt zwischen Spitze und Probe (engl.: <u>intermittent contact-AFM</u>),
IFOS	<u>Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik</u> GmbH,
IUPAC	<u>International Union for Pure and Applied Chemistry</u> ; Internationales Gremium zur Definition und Vereinheitlichung chemischer Begriffe,
Kel-F	Handelsname für Polychlortrifluorethylen, PCTFE,
LB	<u>Langmuir-Blodgett</u> ,
LFM	Lateralkraftmikroskop(ie), (engl.: <u>lateral force microscope/</u> \sim <u>y</u>),
LJ	<u>Lennard-Jones</u> ,
lps	Scangeschwindigkeit in Zeilen pro Sekunde (engl.: <u>lines per second</u>),
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, (engl.: <u>lowest unoccupied molecular orbital</u>),
Me.PEG _x -PLA _y	Abkürzung für Polyethylenglykol-Poly-(D,L-Milchsäure)-Monomethyl-ether; <i>x</i> und <i>y</i> geben den Anteil an PEG bzw. PLA in kDa (=kg/mol) an,
MFM	Magnetkraftmikroskop(ie), (engl.: <u>magnetic force microscope/</u> \sim <u>y</u>),
ML	<u>Microlever</u> TM ; Cantilever aus Siliziumnitrid,
MPI	<u>Max-Planck-Institut</u> ,
MS	<u>Massenspektrometrie</u> ,
μ -TA	Mikro-Thermoanalyse; eine Art miniaturisierte DSC, bei der die Probe lokal an definierter Stelle aufgeheizt wird,
NC-AFM	Rasterkraftmikroskopie im berührungsfreien Modus (engl.: <u>non contact-AFM</u>),
O/W	Öl-in-Wasser,
PCTFE	<u>Polychlortrifluorethylen</u> , Kel-F,

PEG	<u>Polyethylenglycol</u> ,
PLA	Polymilchsäure, (engl.: <u>poly-lactic-acid</u>),
PP	<u>Polypropylen</u> ,
PSI	Park Scientific Instruments,
Pt100	Platin-Widerstands-Temperatursonde (mit Nennwert $100\ \Omega$ bei $0\ ^\circ\text{C}$),
PTFE	<u>Polytetrafluorethylen</u> , Teflon,
PZT	Blei(<u>Pb</u>)-Zirkon-Titanat, piezokeramisches Scannermaterial,
REM	<u>Rasterelektronenmikroskop</u> (ie),
SDS	Natriumdodecylsulfat, (engl.: <u>sodium dodecyl sulfate</u>),
SEM	Rasterelektronenmikroskop(ie), REM, (engl.: <u>scanning electron microscope</u> /~y),
SetPoint	Parameter am AFM zur Vorgabe der Kraft (C-AFM) bzw. des Abstands (NC-/IC-AFM),
SFA	<u>Surface-Force-Apparat</u> ,
SFM	Rasterkraftmikroskop(ie), (engl.: <u>scanning force microscope</u> /~y),
SPM	Rastersondenmikroskop(ie), (engl.: <u>scanning probe microscope</u> /~y),
STM	Rastertunnelmikroskop(ie), (engl.: <u>scanning tunneling microscope</u> /~y),
STS	Rastertunnelspektroskopie, (engl.: <u>scanning tunneling spectroscope</u> /~y),
Teflon	Handelsname für Polytetrafluorethylen, PTFE,
TEM	<u>Transmissionselektronenmikroskop</u> (ie),
TTAB	<u>Tetradecyltrimethylammoniumbromid</u> , C_{14}TAB ,
UHV	<u>Ultra-Hoch-Vakuum</u> ,
UL	<u>Ultralever</u> TM ; Cantilever aus Silizium,
VdW	<u>Van-der-Waals</u> ,
W/O	Wasser-in-Öl,
XPS	angelsächsische Bezeichnung für ESCA, (engl.: <u>x-ray photoelectron spectroscopy</u>).

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung	1
1 Methodische und theoretische Grundlagen	5
1.1 Vergleich mikroskopischer Methoden	5
1.1.1 Rasterelektronenmikroskopie	5
1.1.2 Rastersondenmikroskopie	7
1.1.3 Überblick über die Vielfalt der SPM-Methoden	9
1.2 Schwingungsentkopplung	10
1.2.1 Störungsquellen	10
1.2.2 Ungedämpfte harmonische Oszillatoren	11
1.2.3 Gedämpfte harmonische Oszillatoren	11
1.2.4 Pneumatische Schwingungsisolatoren	11
1.2.5 Aktive Schwingungsentkopplung	12
1.3 Grundzüge der Rastertunnelmikroskopie	12
1.3.1 Tunneleffekt	13
1.3.2 Beschaffenheit der Spitze	14
1.3.3 Anforderungen an die Probe	15
1.3.4 Rastertunnelspektroskopie	15
1.4 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie	16
1.4.1 Scanner	16
1.4.1.1 Scannermaterial	16
1.4.1.2 Aufbau des Scanners	16

1.4.1.3	Lage des Scanners	17
1.4.1.4	Alterungsprozess	18
1.4.1.5	Abweichungen vom linearen Verhalten	19
1.4.1.6	Positionskorrekturen	20
1.4.2	Cantilever	21
1.4.3	Kräfte zwischen Cantilever und Probe	23
1.4.3.1	Wechselwirkung im Kontaktbereich	24
1.4.3.2	Van-der-Waals-Wechselwirkung	24
1.4.3.3	Elektrostatische Wechselwirkung	25
1.4.3.4	Kapillarkräfte	26
1.4.3.5	Gesamtpotential	27
1.4.3.6	Kräfte in Flüssigkeiten	28
1.4.4	Kraftmessung	29
1.4.5	Kraft-Abstands-Kurven	30
1.4.6	Topografiedaten	31
1.4.6.1	Kontakt-Modus	32
1.4.6.2	Dynamische Modi	33
1.4.7	Lateralkraftmikroskopie	35
1.4.7.1	Reibung im makroskopischen Maßstab	35
1.4.7.2	Reibung auf mikroskopischer Ebene	35
1.4.7.3	Interpretation des LFM-Signals	36
1.4.8	Auflösungsbegrenzung	37
1.4.9	Grundlegende Artefakte	38
1.4.9.1	Randartefakte	38
1.4.9.2	Spitzenartefakte	39
1.4.9.3	Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit	40
1.4.9.4	Falsche Feedback-Einstellung	41
1.4.9.5	Zeilenversatz	42
1.4.9.6	Störimpulse	42
1.4.9.7	Pseudoatomare Auflösung	42
1.4.9.8	Deformation	43
1.4.9.9	Test auf Artefakte	43

2 Apparativer Teil	45
2.1 Auswahl des Gerätes	45
2.2 Realisierung der Schwingungsentkopplung	47
2.2.1 Tischkonstruktion	47
2.2.2 Aufhängung	48
2.3 Spezialanfertigungen	49
2.3.1 Thermostatisierbarer Probenhalter	49
2.3.1.1 Aufbau	50
2.3.1.2 Temperatureichung	50
2.3.2 Flüssigkeitsmesszelle	52
2.3.3 Bipotentiostat	53
3 Experimentelles und Datenaufbereitung	55
3.1 Zeitlicher Rahmen	55
3.2 Kalibrierung des Scanners	56
3.3 Vorbehandlung der Oberflächen	56
3.4 Spitzenpräparation	56
3.5 Bioabbaubare Polymere	57
3.5.1 Verwendete Polymere	57
3.5.2 Herstellung der Filme	58
3.5.3 UV-Bestrahlung	58
3.5.4 Rasterkraftmikroskopie	58
3.5.4.1 Messkopfkühlung	59
3.5.4.2 Thermostatisierung	59
3.6 Tensidlösungen	59
3.6.1 Herstellung der Lösungen	60
3.6.2 Messung mit der kleinen Flüssigkeitszelle	60
3.6.3 Messung mit der großen Flüssigkeitszelle	61
3.6.4 Reinigung der Messzellen	62
3.6.5 Leitfähigkeitsmessungen	62

3.7	Darstellung der AFM-Daten	63
3.7.1	Auswertung periodischer Strukturen	63
3.7.2	Bildbearbeitung	64
3.7.3	Korrektur der Kraft-Abstands-Daten	64
4	Charakterisierung von Festkörperoberflächen	67
4.1	Oberflächenuntersuchungen an Luft	67
4.1.1	Glasoberflächen	67
4.1.2	Glimmer	68
4.1.3	Graphit	71
4.2	Festkörper in reinen Lösungsmitteln	74
5	Strukturbildung in amphiphilen Systemen	77
5.1	PEG-PLA-Diblock-Copolymerfilme an Luft	77
5.1.1	Frisch bereitete Filme	78
5.1.1.1	Allgemeines zu den gefundenen Strukturen	78
5.1.1.2	Gleichwertigkeit des Untergrundes	79
5.1.1.3	Variation des PLA-Anteils	80
5.1.1.4	Variation des PEG-Anteils	81
5.1.1.5	Verformung und Schmelzprozesse	81
5.1.2	Aufschmelzen der Filme	84
5.1.3	Alterungsprozess	85
5.1.4	Gewässerte Filme	88
5.1.4.1	PEG-Anteil und Wässerungsdauer	89
5.1.4.2	Temperaturabhängigkeit der Struktur	89
5.1.5	Einfluss der UV-Einwirkung	90
5.1.6	Interpretation der Ergebnisse	94
5.2	Messungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche	97
5.2.1	Auftretende Artefakte	97
5.2.1.1	Störschwingungen	97

5.2.1.2	Tensidkristalle	100
5.2.1.3	Wellenmuster	101
5.2.1.4	Glimmermodifizierung	103
5.2.2	Verdünnte wässrige CTAB-Lösungen	105
5.2.2.1	CTAB – Wasser – KCl auf Glimmer	105
5.2.2.2	CTAB – Wasser auf Glimmer	107
5.2.2.3	CTAB – Wasser – KCl auf HOPG	107
5.2.2.4	CTAB – Wasser auf HOPG	109
5.2.3	CTAB – Wasser – 1-Butanol	111
5.2.3.1	Messung auf Muskovit	113
5.2.3.2	Messung auf HOPG	117
5.2.4	CTAB – Wasser – 1-Heptanol	121
5.2.4.1	Messung auf Muskovit	122
5.2.4.2	Messung auf HOPG	126
5.2.5	Diskussion der Ergebnisse	129
5.2.5.1	Allgemeine Befunde	129
5.2.5.2	Resultate auf Glimmer	130
5.2.5.3	Resultate auf Graphit	132
5.2.5.4	Folgerungen für die Praxis	133
6	Zusammenfassung und Ausblick	135
A	Hinweise zur Software	137
A.1	Softwareupgrade	137
A.1.1	Overscan	137
A.1.2	Scannen in beliebige Richtung	138
A.1.3	Nachträgliches Abspeichern	138
A.1.4	Automatischer Linienausgleich	138
A.1.5	Farbskalen	139
A.2	Software-Probleme	139

A.2.1	ScanMaster-Voreinstellung	139
A.2.2	DOS-Gepflogenheiten	140
A.2.2.1	Datei- und Ordnernamen	140
A.2.2.2	Unterverzeichnisse	140
A.2.3	Speichern der Kraft-Abstands-Daten	141
A.2.3.1	Organisatorisches Problem	141
A.2.3.2	Speicherbedarf	141
A.2.3.3	Einlesen der gespeicherten Kurven	141
A.2.4	Ausdrucken der Kraft-Distanz-Kurven	141
A.2.5	Export der Kraft-Abstands-Daten	142
A.2.6	Abspeichern aufbereiteter Daten	142
A.3	Programm zur Umwandlung der Rohdaten	143
A.4	Programm zur Bildauswertung	143
B	Cantileverdaten	145
B.1	Ultralever TM	145
B.2	Microlever TM	147
C	Messdaten und Berechnungen	149
C.1	Temperaturkorrektur Peltier-Thermostat	149
C.1.1	Temperaturwerte	149
C.1.2	Temperaturberechnung	150
C.2	Leitfähigkeitsdaten	152
C.2.1	CTAB-BuOH-Wasser	152
C.2.2	CTAB-HeptOH-Wasser	154
C.3	Auswertung periodischer Strukturen	155
C.3.1	9 mM CTAB – 10 mM KCl – Wasser auf Muskovit	155
C.3.2	9 mM CTAB – Wasser auf Muskovit	156
C.3.3	9 mM CTAB – 10 mM KCl – Wasser auf HOPG	157
C.3.4	9 mM CTAB – Wasser auf HOPG	159

C.3.5	CTAB – 1-Butanol – Wasser auf Muskovit	160
C.3.6	CTAB – 1-Butanol – Wasser auf HOPG	168
C.3.7	CTAB–1-Heptanol–Wasser auf Muskovit	171
C.4	Korrektur der Kraft-Abstands-Daten	176
D	Konstruktionszeichnungen	179
D.1	Peltier-Thermostat	179
D.2	Flüssigkeitszelle	181
E	Bezugsquellennachweis	183
E.1	SPM-Hard- und Software	183
E.2	UV-Lampe	184
E.3	Schwingungsentkopplung	184
E.3.1	Aufhängung	184
E.3.2	Granitplatte	185
E.3.3	Gummiseile, Seilklemmen und Kauschen	185
E.3.4	Karabinerhaken	185
E.4	Material für Spezialanfertigungen	186
E.4.1	Magnete	186
E.4.2	Peltier-Element des Thermostatisieraufsatzes	186
E.4.3	Pt100 für den Thermostatisieraufsatz	187
E.5	Chemikalien	187
E.5.1	N-Hexadecyl-N,N,N-Trimethylammoniumbromid	187
E.5.2	Kaliumchlorid	188
E.5.3	1-Butanol	188
E.5.4	1-Heptanol	189
E.6	Verbrauchsmaterial	189
E.6.1	Cantilever	189
E.6.2	Teflonschläuche	189
E.6.3	Spritzen	190

E.6.4	Kanülen	190
E.6.5	Glimmer und Graphit	191
E.6.6	Deckgläser	191
E.6.7	Teflonband	192
Abbildungsverzeichnis		193
Tabellenverzeichnis		196
Literaturverzeichnis		197

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Rastersondenmikroskopie ist eine noch relativ junge Methode zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen. 1981 stellten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer erstmals den Prototyp ihrer bei der IBM in Zürich entwickelten Erfindung, des Rastertunnelmikroskops, vor [3, 4], wofür sie im Jahr 1986 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt wurden [5, 6]. Diese Technologie ermöglichte erstmals die Beobachtung von Oberflächenstrukturen, außerhalb eines Vakuums, die kleiner als die lichtmikroskopisch erfassbaren sind, an Luft oder sogar in Flüssigkeiten. Da das detektierende System hierbei elektrische Ströme registriert, beschränkt sich die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie jedoch auf elektrisch leitende (bzw. halbleitende) Proben.

Auf dieser Grundlage entwickelten Binnig, Quate und Gerber das 1986 veröffentlichte Rasterkraftmikroskop [7], das diese Einschränkung nicht kennt, da es über ein völlig anderes — auf atomaren Wechselwirkungskräften beruhendes — Detektionssystem verfügt.

In nur gut einem Jahrzehnt hat diese Methode so viele Ergänzungen erfahren, dass sie — kaum zur Serienreife gelangt — sich heute als ein vielseitig einsetzbares Analysewerkzeug präsentiert, das bei entsprechender Ausstattung sogar Struktur-Manipulationen auf atomarer Ebene (Nanolithographie) oder die Messung chemischer Bindungsstärken (mit Hilfe chemisch modifizierter Spitzen) zulässt.

Ziel dieser Arbeit war zunächst, den Arbeitsbereich „Rasterkraftmikroskopie“ am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Lst. Prof. Dr. W. Kunz (solution chemistry) aufzubauen, so zu gestalten, dass auch Messungen an Fest-Flüssig-Grenzflächen vorgenommen werden können, das nötige Know-how zu erwerben und die wichtigsten Erkenntnisse schriftlich zu dokumentieren. Sodann sollten erste Messungen an amphiphilen Systemen vorgenommen werden — sowohl an Luft als auch in Flüssigkeiten.

Besonderes Augenmerk wurde bei diesen Arbeiten den auftretenden Artefakten gewidmet, da deren Verständnis für eine vernünftige Interpretation der Aufnahmen von grundlegender Bedeutung ist. Die Untersuchungen hierzu reichen von elementaren (hier konnten die Ergebnisse bereits zur Veranschaulichung im Grundlagenteil (siehe 1.4.9) herangezogen werden) bis zu komplexen Problemen auf flachen Proben und in Flüssigkeiten (siehe 5.2.1).

Der Bereich der Charakterisierung amphiphiler Polymeroberflächen an Luft wurde innerhalb eines Kooperationsprojekts auf dem Gebiet der bioabbaubaren Polymere in Zusammenarbeit mit Dr. Andrea Lucke und Apothekerin Claudia Fischbach, Institut für Pharmazeutische Technologie, Lst. Prof. Dr. A. Göpferich, Universität Regensburg abgedeckt.

Da zu der ursprünglich geplanten Charakterisierung unterschiedlicher verdünnter wässriger Alkyltrimethylammoniumbromide auf Muskovit und HOPG bereits 1999 von Patrick, Warr, Manne und Aksay die Strukturbildung auf Glimmer sehr umfassend veröffentlicht worden ist [8], wurde mit dem Ausweichen auf ternäre CTAB-Alkohol-Wasser-Systeme zugleich der Sprung zur dritten Komponente und zu hohen Tensidkonzentrationen gewagt. Diese Systeme sind jedoch kompliziert, was sowohl experimentell als auch bei der Interpretation der Daten sehr viel größere Schwierigkeiten bereitet als die Untersuchung verdünnter binärer Tensidlösungen.

Neben den präsentierten Resultaten wurden im Zuge des kaum zu bewältigenden Interesses an rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen auch folgende zeitaufwändige, interdisziplinäre wissenschaftliche Beiträge erbracht¹:

- Vergleich der Rauigkeiten unterschiedlicher, nach der Langmuir-Blodgett-Technik bzw. im Spin-Coating-Verfahren auf Glasträger aufgebrachter, Zellulosederivate in Bezug auf die Struktur des reinen Glasträgers für Dr. Frank Lösscher [9] und Dipl. Chem. Stefan Jung, Lst. Prof. Dr. S. Seeger, damals Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg, nun Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Zürich.
- Charakterisierung der Oberflächenstruktur und Schichtdicke elektrochemisch abgeschiedener Zellulosederivate nach unterschiedlicher Anzahl von Abscheidzyklen auf mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Glasträgern sowie des reinen Trägermaterials für Dr. Franz Redl [10], Institut für Organische Chemie, Lst. Prof. Dr. J. Daub, Universität Regensburg;
- Untersuchung unterschiedlich präparierter Goldelektroden (diverse mit Gold besputterte oder bedampfte Si-Wafer), zum Teil mit langkettigen Thiolen beschichtet (self-assembled monolayers, SAM), teilweise mit Polyphenol versehen, für Dr. Michael Riepl [11] und Dipl.-Chem. Thomas Hirsch, Arbeitskreis Dr. habil. V. Mirsky, Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Lst. Prof. Dr. O. Wolfbeis, Universität Regensburg;
- Bestimmung von Form und Größenverteilung unterschiedlicher, auf Glasträger aufgebrachter Polystyrol-Latexpartikel für Dr. Erika Pringsheim [12] sowie Dr. Frank Lehmann und Dipl. Chem. Denis Zimin, Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Lst. Prof. Dr. O. Wolfbeis, Universität Regensburg;

¹Jede der Proben verhielt sich anders und erforderte somit eine individuelle, neu zu erarbeitende, Herangehensweise, zu der auch eine gewisse Einarbeitung in die jeweilige Thematik notwendig war.

- Charakterisierung der Mesoporosität von als Elektrodenmaterial eingesetzten Carbonfasern für Priv.-Doz. Dr. H. J. Gores, Leiter der Arbeitsgruppe Elektrochemie am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Lst. Prof. Dr. W. Kunz, Universität Regensburg;
- Vergleich der Struktur mehrerer Haarproben nach unterschiedlicher, aus Geheimhaltungsgründen nicht näher spezifizierter, Vorbehandlung, für L'Oréal Paris;
- Topografiebestimmung elektrochemisch abgeschiedener Gold- und Nickeloberflächen für Dipl.-Ing. H. Hilbinger, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Lst. Prof. Dr. W. Kunz, Universität Regensburg;
- Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften unterschiedlich gereinigter, titan- bzw. tantalbesputterter Siliziumwafer, teilweise beschichtet mit Aminopropyltriethoxysiloxan (APTES) und Untersuchung der Feinstruktur auf die Tantaloberfläche aufgebrachter Filme aus Gelatine bzw. löslichem Kollagen sowie einer Beschichtung aus fibrillärem Kollagen im Rahmen eines Projekts zur Entwicklung verbesserter medizinischer Prothesen- und Implantatmaterialien² für Dr. Rainer Müller und Dipl. Chem. Jochen Abke, Labor für Grenzflächenchemie, Lst. Prof. Heckmann, Universität Regensburg.
- Topografie- und Rauigkeitsbestimmung an Kunststoffoberflächen zur Charakterisierung der Oberflächenveränderung bei Klebstoffauftrag an der Unterseite für BMW, Werk Landshut³.

Der Gesamtumfang der Rohdaten beläuft sich auf 12 CD-ROMs zu je ca. 600 MB (die Dateigröße einer Standard-Aufnahme von 256×256 Messpunkten beträgt 144 KB). Daraus können nur wenige, ausgewählte Stellvertreter exemplarisch aufbereitet und wiedergegeben werden. Das ist ein Problem der Rastersondenmikroskopie, denn die Information über ein (unbekanntes) System lässt sich nur aus der Gesamtheit der Aufnahmen und dem Verhalten bei wechselnden Parametern wie Scanrichtung, Kraftaufwand oder Aufnahmegereschwindigkeit gewinnen. Eine weitere Schwierigkeit besteht, wie oben angedeutet, in der Interpretation der Ergebnisse. Auch der präparative Aufwand — insbesondere für Bastelarbeiten im Miniaturmaßstab — ist bei einigen Anwendungen erheblich.

Grundlagen der Kolloidchemie sind bereits Bestandteil des Chemiestudiums und werden daher als bekannt vorausgesetzt. Zum Nachlesen eignen sich beispielsweise [13, 14, 15]. Einzelne Aspekte, die zur Interpretation notwendig sind, werden direkt in den Auswertungen erläutert.

²Herzlichen Dank an die Bayerische Forschungsstiftung (FORBIOMAT) für die finanzielle Aufwandsentschädigung.

³Vielen Dank für die adäquate Bezahlung.

Kapitel 1

Methodische und theoretische Grundlagen

1.1 Vergleich mikroskopischer Methoden

Die Erfindung der Rastersondenmikroskopie stellt eine Bereicherung der Palette an mikroskopischen Methoden dar. Aufgrund der unterschiedlichen Anwendungsbereiche und Möglichkeiten ergänzen sich die einzelnen Disziplinen, ohne einander überflüssig zu machen. Zur Abgrenzung der verwendeten Methode zur Darstellung von Oberflächenstrukturen — der Rasterkraftmikroskopie — gegenüber der Rastertunnel- und der Rasterelektronenmikroskopie soll in diesem ersten Abschnitt ein kurzer Überblick über die wesentlichen Merkmale und Unterschiede gegeben werden. Auf die in Tabelle 1.1 mit aufgelistete „klassische“ Form, die Lichtmikroskopie, wird nicht näher eingegangen, da diese als allgemein bekannt angesehen werden kann.

1.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Das Grundprinzip der Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl.: scanning electron microscopy, SEM), die seit 1965 in der anwendenden Wissenschaft genutzt wird, wurde 1935 von Max Knoll erkannt und von Manfred von Ardenne 1938 zu einem Prototyp umgesetzt. Dieser war aber nur für zweidimensionale Durchstrahlungsexperimente geeignet, die bereits zu diesem Zeitpunkt mit einem weiteren elektronenmikroskopischen Verfahren, der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nach Knoll und Ruska [16], in besserer Auflösung durchgeführt werden konnten. Daher wurde die Methode erst um 1950 mit fortschreitender Entwicklung der Fernsehtechnik wieder aktuell, als auch die Darstellung dreidimensionaler Strukturen gelang. C.W. Oatley, V.E. Coslett und A.D.G. Stewart gelang es dann das Verfahren zur Serienreife zu bringen. [17]

Methode	Licht-mikroskopie	Raster-elektronen-mikroskopie	Raster-tunnel-mikroskopie	Raster-kraft-mikroskopie
laterale Auflösung	ca. 5000Å	< 100Å (TEM: < 5Å)	bei atomar ebener Probe < 1Å	bei atomar ebener Probe < 2Å
Schärfentiefe	bei 100-facher Vergrößerung ca. 2 – 3µm	300mal größer als bei Licht-mikroskopie	je nach Scanner ca. 5µm	je nach Scanner ca. 5µm
Vergrößerung	bis 10 ³	bis 2 · 10 ⁴ (TEM: 10 ⁶)	bis 10 ⁹	bis 10 ⁹
darstellbarer Bereich	mehrere cm	ca. 1mm	je nach Scanner ca. 5 – 100µm	je nach Scanner ca. 5 – 100µm
Auflösung begrenzt durch	Wellenlänge des Lichts	Wellenlänge des Elektronenstrahls	Geometrie der Sonde	Geometrie der Sonde
Vorzüge	mit Auge detektierbar, farbig	auch Darstellung innerer Oberflächen	auch in Luft oder Flüssigkeit	auch in Luft oder Flüssigkeit
Nachteile	relativ beschränkte Auflösung	nur im Hochvakuum	nur elektrisch leitende Oberflächen	Probe durch Cantilever beeinflusst

Tabelle 1.1: Exemplarischer Vergleich unterschiedlicher mikroskopischer Verfahren. Tatsächlich schwanken die Leistungsgrenzen aufgrund des Geräts, des Probenmaterials oder der Präparationsart erheblich.

Im Grunde ist der Aufbau des REM dem des Lichtmikroskops relativ verwandt. Statt einer Lichtquelle verwendet es eine Elektronenquelle, was — wie bei einer Bildröhre — die Evakuierung des Gerätes im Bereich des Elektronenstrahls, also auch der Probe, notwendig macht. An Stelle der optischen Linsen treten zur Strahlbündelung elektromagnetische, und zur Ablenkung des Elektronenstrahls (“Abrastern¹ der Probe”) benötigt man — wieder wie beim Fernseher — eine Spule. Es gibt ein Objektiv und einen Kondensor. Da man das Bild nicht direkt mit dem Auge wahrnehmen

¹Der Ausdruck „Raster“ bezeichnet somit das zeilenweise Abtasten des Objekts durch den Elektronenstrahl.

kann, ist zudem ein Detektor erforderlich, beispielsweise ein Leuchtschirm oder ein fotografischer Film. Weil diese Technologie sehr viel aufwändiger ist als die Mikroskopie mit Licht, ist die Steuerung der Elemente automatisiert und das Mikroskop über eine Konsole oder einen Rechner zu bedienen.

Da der Elektronenstrahl in die (beweglich montierte) Probe eindringen kann, wird die tatsächliche räumliche Struktur des Objekts im Bereich des Scans auf einem zweidimensionalen Bild — wie bei einer Fotografie — wiedergegeben. Auch innen liegende Oberflächen werden so sichtbar.

Nicht elektrisch leitfähige Proben werden vor der Aufnahme mit Gold bedampft. Hierdurch können feine Strukturmerkmale aber verdeckt werden.

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie eignet sich aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie auch zur chemischen Analyse der Oberfläche. Durch den Elektronenstrahl werden in den Oberflächenatomen Elektronen innerer Schalen angehoben (angeregter Zustand). Dieser Effekt wird beispielsweise in der „Auger-Elektronen-Spektroskopie“ (AES) genutzt, wo die sog. „Auger-Elektronen“² registriert werden, deren Energie für jede Atomsorte charakteristisch ist.

1.1.2 Rastersondenmikroskopie

Wie bereits angedeutet, unterscheidet sich die Rastersondenmikroskopie grundlegend von den anderen mikroskopischen Methoden. Sie ermöglicht die Darstellung des Höhenprofils einer Festkörperoberfläche mittels Messtechniken, die mit Optik oder Fotografie nichts gemeinsam haben.

Die „Rastersondenmikroskopie“ (engl.: „scanning probe microscopy“, SPM) umfasst zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren: die Rastertunnelmikroskopie (engl.: „scanning tunneling microscopy“, STM) und die Rasterkraftmikroskopie (engl.: „atomic force microscopy“, AFM; auch: „scanning force microscopy“, SFM). Dennoch lassen sich SPMs heute so ausstatten, dass beide Methoden durchgeführt werden können. Jedes Rastersondenmikroskop benötigt ein Positionierungssystem³ — den Scanner — sowie ein Detektionssystem — die Sonde (engl. „probe“).

• Die Sonde

Als Sonde fungiert eine atomar feine Spitze, die mit der Probe wechselwirkt. Nach der Art der Sonde lässt sich die SPM in die beiden Hauptzweige (STM

²Das sind Elektronen der äußeren Schale, die aufgrund der beim Übergang in den Grundzustand freiwerdenden Energie aus dem Atom emittiert werden.

³Hier wird mit „Raster“ ausgedrückt, dass die Positionierung der Sonde auf der Probe Punkt für Punkt, in Form eines Rasters, erfolgt.

und AFM) aufspalten. Während das Rastertunnelmikroskop den Tunneleffekt der Elektronen und somit die resultierende elektrische Stromstärke als bildgebendes System nutzt, werden in der Rasterkraftmikroskopie die Wechselwirkungskräfte gemessen. Die Rasterkraftmikroskopie unterteilt sich nach der Art der detektierten Kräfte in weitere Unterarten (vgl. 1.1.3), die gelegentlich auch als eigenständige Mikroskopiearten aufgeführt werden.

- **Der Scanner**

Wie eingangs erwähnt, ist der Scanner dafür verantwortlich, dass in einem Bereich der Probenoberfläche rasterförmig Punkt für Punkt angesteuert werden kann, um die gewünschten Daten zu sammeln, die zusammengesetzt die SPM-Aufnahme ergeben. Dies erfolgt zeilenweise, so dass sich eine „schnelle“ und eine „langsame“ Scanrichtung ergibt. Scanner gibt es in verschiedenen Ausführungen, sie eignen sich aber generell für alle Methoden der Rastersondenmikroskopie gleichermaßen. Siehe hierzu auch 1.4.1.

- **Die Messanordnung**

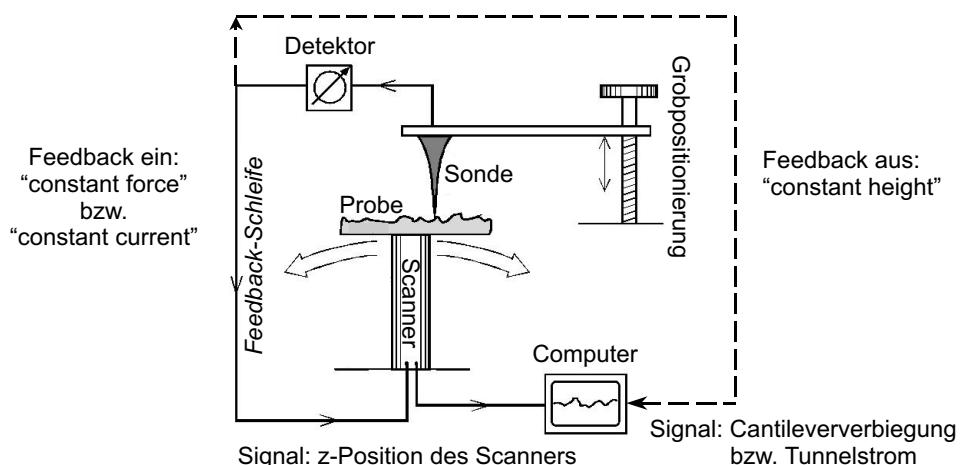


Abbildung 1.1: Signalregelung mit und ohne Feedbackschleife

Um eine rastersondenmikroskopische Aufnahme durchführen zu können, wären Scanner und Sonde mit den jeweiligen Steuerungssystemen und Detektoren bereits hinreichend. Die Qualität der Aufnahmen kann jedoch erheblich gesteigert werden, indem man ein weiteres Regelement hinzufügt, das die Konstan-

thaltung des Abstandes zwischen Spitze und Probenoberfläche ermöglicht, die „Feedbackschleife“ (siehe Abb. 1.1):

Je nachdem, ob die Feedbackschleife aktiviert ist oder nicht, unterscheidet man zwei Messmodi. Ist sie aktiv, wird der Abstand stets nachgeregelt und zwar so, dass beim STM der Stromfluss konstant bleibt („constant current imaging“, CCI) bzw. beim AFM die Kraft („constant force imaging“, CFI). Bei deaktiviertem Feedback bleibt die Höhenlage des Scanners fest und man spricht in beiden SPM-Arten von „constant height imaging“ (CHI).

1.1.3 Überblick über die Vielfalt der SPM-Methoden

Das folgende Schema (Abb. 1.2) soll einen Eindruck der Vielfalt von Möglichkeiten vermitteln, die im Rahmen der Rasterkraftmikroskopie mittlerweile verfügbar sind. Teilweise lassen sie sich simultan aufnehmen (z.B. C-AFM und LFM); für einige sind aufwändige Spezialaufbauten erforderlich (FMM, EFM, EC-AFM, μ -TA). Die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da immer wieder neue Methoden entwickelt werden. Neben AFM und STM zählen manche Quellen (z.B. [18]) auch die unterschiedlichen Nahfeldmikroskopien⁴, bei denen spitze Sonden unterschiedlicher Art über der Probe positioniert werden (beispielsweise SNOM: Scanning near-field optical microscopy oder SNAM: Scanning near-field acoustic microscopy), zu den Rastersondenmethoden.

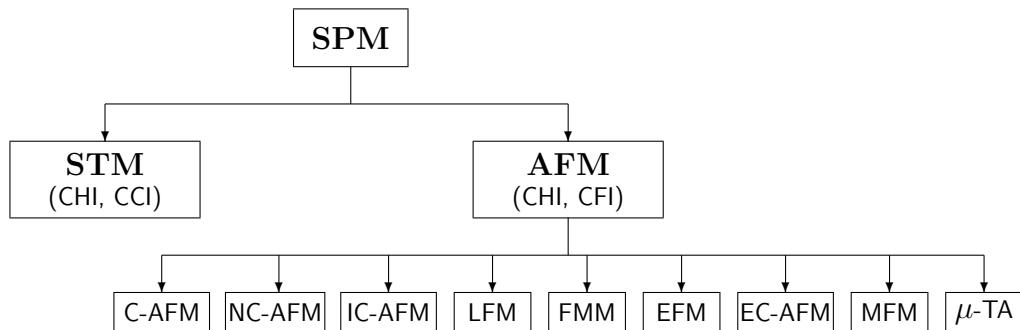


Abbildung 1.2: Übersicht der SPM-Modi.

Die in Abb. 1.2 verwendeten Abkürzungen sind im Vorspann der Arbeit unter „Abkürzungen und Akronyme“ erläutert. Sie können zwischen verschiedenen Literaturstellen etwas variieren. Einzelne Methoden — so weit sie für diese Arbeit von Interesse sind — werden in den Abschnitten 1.4.6 bis 1.4.7 vorgestellt.

⁴Im Nahfeldbereich ist die Auflösung — im Gegensatz zur herkömmlichen Mikroskopie — nicht auf $\lambda/2$ beschränkt.

1.2 Schwingungsentkopplung

Um eine brauchbare Auflösung zu erzielen, ist für das Rastersondenmikroskop — wie für das Rasterelektronenmikroskop — der Standort von großer Bedeutung. Insbesondere für Aufnahmen im Bereich atomarer Dimensionen ist es erforderlich, das Messgerät vollständig von störenden Einflüssen (Gebäudeschwingungen, Erschütterungen) zu isolieren.

Zur Schwingungsentkopplung stehen prinzipiell zwei unterschiedliche Methoden zur Verfügung — aktive oder passive Dämpfung [18].

1.2.1 Störungsquellen

Naturgemäß sind die Schwankungen eines Bauwerks im Keller am geringsten, weshalb empfindliche Messgeräte, wie optische Bänke oder Elektronenmikroskope, häufig im Keller aufgebaut werden.

Aber auch Kellerräume sind nicht vollständig erschütterungsfrei (Tür schlagen, umhergehen, vorbeifahrende Verkehrsmittel, etc.). So ist auch dort eine Schwingungsentkopplung ratsam, wenngleich sie sich leichter realisieren lässt als in höher liegenden Etagen⁵.

Die folgende Tabelle (1.2) ordnet die Größenordnungen der üblicherweise auftretenden Störsignale den Quellen zu, von denen sie ausgehen können.

Schwingungs-ursache	Schall	Straßenverkehr	Gebäude- schwingungen	Maschinen- motoren	Atom- schwingungen
Frequenz- bereich [Hz]	0,1-1	4-120	5-100	10-400	10^{12}

Tabelle 1.2: Typische Frequenzbereiche unterschiedlicher Schwingungs-ursachen [19, 20]

Für den Betrieb eines Rastersondenmikroskops im hochauflösenden Bereich ist es notwendig, alle Störschwingungen oberhalb 1-2 Hz zu eliminieren. Schallwellen lassen sich mit Hilfe einer Schutzhaube aus dem Probenbereich ausschließen.

Eine vertikale Auflösung von 1pm lässt sich nur bei Stabilität des Abstands Spitze-Probe im Bereich von 0,1 pm erzielen⁶. Hierzu ist neben der effektiven Schwingungsisolierung auch eine rigide Bauweise des Messinstrumentes erforderlich [18].

⁵Je höher das Gebäude, desto größer die Auslenkung der obersten Etage, desto langsamer schwingt es; sehr hohe Gebäude können sogar Schwingungsfrequenzen kleiner als 1 Hz erreichen [18].

⁶Typische Amplituden von Gebäudeschwingungen betragen 0,1 bis 1 μm [18].

1.2.2 Ungedämpfte harmonische Oszillatoren

Eine relativ einfache Methode, die Übertragung von Schwingungen zu verhindern, ist die Aufhängung der Apparatur an Metallfedern. Diese folgen weitgehend dem Modell des ungedämpften harmonischen Oszillators. Somit gilt mit der Federkonstante k_D und einer Masse m für die Resonanzfrequenz f_0 [21]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_D}{m}} \quad (1.1)$$

Um eine kleine Resonanzfrequenz zu erzielen ist daher eine große Masse oder entsprechend eine kleine Federkonstante notwendig.

Tatsächlich wurden SPM-Geräte schon erfolgreich auf Granitplatten gelagert, die an Garagentorfedern aufgehängt waren. Von Nachteil sind bei dieser Methode jedoch die relativ lange Ausschwingzeit, da die Schwingungsdämpfung von Hand vorgenommen werden muss, sowie die große Schwingungsamplitude, die sich negativ auf die Kippstabilität auswirken kann.

1.2.3 Gedämpfte harmonische Oszillatoren

Kombiniert man eine Metallfeder mit einem dämpfenden Element, wie dies beispielsweise bei Kfz-Stoßdämpfern der Fall ist⁷, lassen sich die Nachteile der ungedämpften Schwingung reduzieren. Man erhält einen gedämpften harmonischen Oszillatator [21]

$$f_o^{ged} = \frac{1}{2\pi} \omega_o^{ged} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\omega_o^2 - \delta^2} \quad (1.2)$$

mit dem Abklingkoeffizienten δ . Aus Gleichung 1.2 geht hervor, dass eine Dämpfung stets mit einer Verringerung der Resonanzfrequenz einhergeht.

Zur Schwingungsdämpfung gestreckter Federn kann man sie mit Gummiseilen kombinieren. Doch auch das Gummiseil selbst ist bereits ein guter gedämpfter harmonischer Oszillatator. Aufgrund einer rascheren Materialermüdung müssen Gummiseile jedoch von Zeit zu Zeit erneuert werden.

1.2.4 Pneumatische Schwingungsisolatoren

Gase verhalten sich bei Kompression wie eine ideale Feder mit geringer Federkonstante. Gemäß dem Modell des harmonischen Oszillators (Gl. 1.1) resultiert daraus eine niedrige Resonanzfrequenz. Zudem ist die Schwingungsamplitude sehr viel kleiner als bei einer normalen Metallfeder.

⁷Die Feder wird hierzu in Öl gelagert.

Luftdämpfung lässt sich auf zweierlei Arten realisieren: Zum einen passiv, indem die Arbeitsplatte auf elastisch⁸ begrenzten Luftkammern, beispielsweise Reifenschläuchen, gelagert wird; zum anderen durch die aktive Regelung auf konstanten Luftdruck⁹.

Viele kommerziell erhältliche Arbeitstische arbeiten nach dem zweiten Prinzip. Solche Tische sind für die üblichen SPM-Geräte recht gut geeignet. Sie sind jedoch nicht billig, und beim Regelvorgang kommt es zu plötzlichen, lautstarken Zischgeräuschen. Die Resonanzfrequenz dieser Systeme beträgt üblicherweise 1-2 Hz.

1.2.5 Aktive Schwingungsentkopplung

Aktive Schwingungsisolierung erfolgt durch gezieltes Gegensteuern zu allen auftretenden Kräften.

Piezoelektrische Schwingungssensoren erkennen horizontale und vertikale Schwingungen. Das Feedback erfolgt über elektromagnetische Wandler, die eine Gegenkraft erzeugen. So kann auf horizontale und vertikale Positionsänderungen äußerst rasch und präzise reagiert werden.

Vorteil: auch beim Hantieren bleibt das Gerät in Ruhe, was insbesondere bei Messungen in Flüssigkeiten günstig ist, da das System sonst durch hydrodynamische Prozesse gestört wird.

Solche elektronisch geregelten Tische lassen sich sehr kompakt konstruieren. Sie sind leise und lassen sich auch innerhalb von Vakuum- oder Reinaluftsystemen betreiben. Allerdings handelt es sich hierbei um die teuerste Alternative der Schwingungsentkopplung. Meist wird die aktive Regelung nur bis zu einer Frequenz um 100 Hz angewandt und den noch schnelleren Schwingungen durch den Einbau passiv gedämpfter Elemente entgegengewirkt. Im niederfrequenten Bereich kann eine Dämpfung ab etwa 0,5 Hz erreicht werden.

1.3 Grundzüge der Rastertunnelmikroskopie

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Rastersondenmikroskop kann auch für STM-Aufnahmen genutzt werden. Daher und des besseren Überblicks wegen soll an dieser Stelle auch kurz auf deren wichtigste Grundlagen eingegangen werden.

Weitere Details zur Rastertunnelmikroskopie lassen sich z.B. den Büchern [18], [22] und [23] entnehmen.

⁸So wird aus dem harmonischen Oszillator ein gedämpfter harmonischer Oszillator.

⁹Man spricht dennoch meist von passiver Schwingungsdämpfung, weil auch hier das Prinzip des gedämpften harmonischen Oszillators gilt.

1.3.1 Tunneleffekt

Dass kleine Teilchen wie Elektronen eine hohe Energiebarriere — wie sie die isolierende Luftsicht (bzw. das Vakuum oder die Flüssigkeit) zwischen Sonde und Probe darstellt — überwinden können, ist nach der klassischen Physik nicht erklärbar. Erst De Broglies Entdeckung des Welle-Teilchen-Dualismus [24] erlaubt mit begrenzter Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron eine dünne Barriere überwindet, da ab einem Abstand von etwa 10 Å die Atomorbitale der beiden Leiterschichten überlappen können [25]. Man sagt dann: „Das Elektron ist durch die Barriere getunnelt.“

Um diesen Effekt zu beschreiben benötigt man ein geeignetes Modell:

- Man unterscheidet zwischen elastischem und inelastischem Tunneln, wobei „elastisch“ bedeutet, dass das Elektron nach dem Tunnelvorgang den selben Energiegehalt besitzt wie zuvor.
- Während zur Beschreibung des Tunneleffektes zwischen Platten (z.B. Metall – Oxid – Metall) ein eindimensionales Modell der Potentialbarriere zur quantitativen Beschreibung ausreicht, erweist sich für die feine STM-Spitze ein dreidimensionales Modell als sinnvoller, da die Spitze nicht eben, sondern sphärisch begrenzt ist und somit der Elektronenaustritt nicht nur in eine Richtung erfolgt.
- Ebenfalls von Bedeutung ist die Form der Barriere. Im einfachsten Fall wird diese als rechteckig angenommen.
- Die Modelle lassen sich zeitunabhängig oder zeitabhängig (störungstheoretisch) mit Hilfe der entsprechenden Schrödingergleichung behandeln.

Alle diese Möglichkeiten werden in [18] sehr detailliert hergeleitet.

Im einfachsten Fall erhält man für kleine Spannungen U_T (mittlere Barriereförde $e_0 U_T \ll \phi$; e_0 = Elementarladung, ϕ = mittlere Austrittsarbeit) folgenden Tunnelstrom I_T zwischen zwei parallelen, unendlich ausgedehnten Metallplatten im Abstand d im Vakuum [26]¹⁰:

$$I_T = \frac{e_0^2}{4\pi h} \frac{B\sqrt{\phi}}{d} U_T e^{-B\sqrt{\phi}d} \quad (1.3)$$

$B = 4\pi\sqrt{2m_e}/h$. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Ruhemasse des Elektrons. Die Elektronen im Metall werden hierbei als frei angenommen.

Aus Gl. 1.3 lassen sich folgende für die Rastertunnelmikroskopie relevanten Aussagen ableiten:

¹⁰Dies entspricht dem Modell des elastischen Tunnelns durch eine eindimensionale rechteckige Potentialbarriere in zeitunabhängiger Näherung.

- Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von der Breite der Potentialbarriere (d) ergibt sich in der STM eine extreme Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Entfernung zwischen Spitze und Probe und damit eine sehr gute vertikale Auflösung des Mikroskops¹¹.
- Der Tunnelstrom hängt bei konstantem Abstand linear von der angelegten Spannung ab¹² und ist somit leicht zu regeln.

Da sich daran qualitativ auch im dreidimensionalen Fall nichts ndert, wird auf dessen Darstellung in dieser Arbeit verzichtet.

1.3.2 Beschaffenheit der Spitze

Ublicherweise besteht eine Tunnelmikroskopspitze aus einem Stück blankem Draht, an das eine Spannung angelegt werden kann. Hierzu wählt man den Draht selbst nicht zu dünn (ca. 0,5 mm), da eine gedrungene Form die Stabilität des Aufbaus gewahrleistet¹³ [6]. Als Material hat sich vor allem Wolfram bewährt. Neben seiner Stabilitat¹⁴ weist es nach dem Abreißen zwar meist eine recht ausgefranste Spitze auf; aber gerade dadurch liegt fast immer ein Einzelatom zuvorderst, das dann — wegen der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms (1.3.1) — praktisch alleine für die Abbildung verantwortlich ist. Wolfram wird wegen seiner Sauerstoffempfindlichkeit aber vor allem im Hochvakuum verwendet. An Luft bevorzugt man Platin-Iridium-Legierungen, da diese stabiler gegen Oxidationsprozesse sind.

Eine sehr scharfe Nadel erhält man durch elektrochemisches tzen¹⁵ des Drahtes. Hierbei macht man sich den Effekt zu Nutze, dass der tzvorgang an der Phasengrenze Lauge (bzw. Säure) – Luft besonders rasch abläuft [18]. Trennt man die Spitze dann durch Ziehen von der Sollbruchstelle ab, bleibt die Spitze auch frei von Oxidschichten. Für atomar flache Proben ist es oft ausreichend, den Draht mit einer Zange unter Zug abzuzwickeln. Zur Wiedergabe rauer Oberflächen kann man die Spitzen auch im fokussierten Ionenstrahl nachschärfen [28]. Spitzen zur korrekten Wiedergabe besonders steiler Strukturen erhält man durch gezieltes Aufbauen aus Wolframatomen, die mit Hilfe des Elektronenstrahls eines TEMs aufgedampft werden [29].

¹¹Eine Abstandsnderung von 1 r hat eine nderung in I_T um etwa eine Grenordnung zur Folge.

¹²Dies gilt nur für die oben postulierten kleinen Spannungen (Millivolt-Bereich), die zur Topografiebestimmung verwendet werden.

¹³hohe Resonanzfrequenz für Biegeschwingungen

¹⁴Es ist auch stabil genug, dass sich die Spitze bei gelegentlichem Kontakt mit der Probe nicht verndert.

¹⁵Wolframspitzen können z.B. in 2 mol/L NaOH bei 10 V Wechselspannung getzt werden [27].

Die so erhaltene Sonde kann in allen elektrisch isolierenden Medien direkt betrieben werden. Ausführliche Präparationsvorschriften finden sich beispielsweise in [27], [30], [31], [32] und [33]. In Elektrolytlösungen ist es aufgrund der hohen Leitfähigkeit notwendig, den in die Flüssigkeit eintauchenden Teil des Drahtes bis auf eine winzige Aussparung an der Spitze gegen das Medium zu isolieren, da sonst der faradaysche Strom den Tunnelstrom überlagern würde¹⁶. Dies kann durch Eintauchen der Spitze in Lack geeigneter Viskosität [34] oder durch Überziehen mit Apiezon-Wachs [35] geschehen, da diese Überzüge beim Trocknen bzw. Aushärten nur an der äußerst scharfkantigen Spitze aufbrechen.

1.3.3 Anforderungen an die Probe

Da mit dem STM nur elektrisch leitende oder halbleitende Materialien untersucht werden können, folgt, dass jede Form der Passivierung der Oberfläche (z.B. Oxidbildung) eine Verfälschung des Ergebnisses bewirkt. Bei der Probenvorbereitung ist also darauf zu achten, stets eine frische Oberfläche zu schaffen, was beispielsweise durch Spalten erreicht werden kann¹⁷. Wird die Probe auf einen Metallträger aufgeklebt, muss auch die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung gewährleistet sein.

1.3.4 Rastertunnelspektroskopie

Da es beim STM (wie beim REM, vgl. 1.1.1) zur Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probenmaterial kommt, können damit auch spektroskopische Analysen durchgeführt werden. Hierzu wird die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Spannung bei höheren Potentialdifferenzen (Volt-Bereich) untersucht. Bei Halbleitern ist die Abweichung von der Linearität (vgl. 1.3.1) besonders stark und charakteristisch. Neben der lokalen Bestimmung der Strom-Spannungs-Charakteristik an ausgewählten Punkten der Probe [36,37] gibt es weitere Möglichkeiten [18], spektroskopische Informationen zu erhalten. Die einfachste davon ist der Vergleich sequenzieller CCI-Aufnahmen des selben Probenbereichs bei unterschiedlicher Tunnelspannung. Ein Problem hierbei ist die Separation der elektronischen von der topografischen Struktur, weswegen weitere experimentelle Techniken entwickelt wurden. Die laterale Auflösung der Rastertunnelspektroskopie (STS) ist sehr groß; sie reicht bis zu atomarem Niveau.

¹⁶Um eine hinreichende Auflösung zu gewährleisten, muss der faradaysche Strom mindestens um den Faktor zehn kleiner sein als der Tunnelstrom [25]

¹⁷Dies geht besonders gut bei hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG), der zudem eine atomar glatte, reproduzierbare Struktur aufweist und daher meist als Eichstandard für das STM verwendet wird.

1.4 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

Bei gleichzeitiger Miniaturisierung und damit verbesserter lateraler wie vertikaler Auflösung verbindet das Rasterkraftmikroskop die Kraftsensitivität (10^{-8}N) des seit 1969 verwendeten „Surface-Force-Apparats“ (SFA)¹⁸ [38, 39] mit der Möglichkeit des bereits 1967 entwickelten „Stylus-Profilometers“¹⁹ [40], Oberflächenprofile darzustellen [18].

1.4.1 Scanner

Die Bedeutung des Scanners wurde bereits in 1.1.2 kurz erläutert. Im Folgenden soll er bezüglich Material, Funktionsweise und Korrekturen näher betrachtet werden.

1.4.1.1 Scannermaterial

In handelsüblichen Rastersondenmikroskopen verwendete Scanner bestehen aus piezoelektrischem keramischem Material, meist Blei-Zirkon-Titanat (PZT). Zur Positionierung der Spitze relativ zur Probe bedient man sich also des reziproken piezoelektrischen Effektes²⁰, d.h. durch Anlegen einer Spannung lässt sich eine definierte Verformung erzielen.

Durch Pressen und Sintern von PZT-Pulver erhält man einen polykristallinen Festkörper, in dem jeder Kristallit ein elektrisches Dipolmoment aufweist. Zunächst sind diese Dipole zufällig angeordnet; sie lassen sich jedoch ausrichten, indem man das Material auf etwa $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt²¹ und dabei eine Gleichspannung anlegt. Nach dem Abkühlen bleibt dieser Zustand erhalten. Erst dann kann sich die Keramik infolge angelegter Spannungen ausdehnen oder zusammenziehen.

1.4.1.2 Aufbau des Scanners

Kommerzielle AFM-Geräte arbeiten mit sogenannten „Röhrchenscannern“, die folgendermaßen aufgebaut sind:

¹⁸Im SFA lassen sich Van-der-Waals-Kräfte (siehe 1.4.3.2) bestimmen, indem man zwei atomar glatte, leicht gewölbte Glimmerplättchen, von denen sich eines an einer Blattfeder bekannter Härte befindet, in einer Flüssigkeit einander annähert und die Entfernung der beiden Plättchen in Abhängigkeit der aufgewandten Kraft interferometrisch misst.

¹⁹Beim Stylus-Profilometer wird eine Nadel (Spitzenradius etwa $1\mu\text{m}$) mit konstanter Kraft (typischerweise 10^{-4}N) auf die Oberfläche der Probe gesetzt und so Punkt für Punkt — durch Nachregeln der Höhenlage — das Profil (auf ca. 100nm genau) bestimmt.

²⁰Definition „Piezoelektrizität“ [41]: „Auftreten von elektr. Ladungen an der Oberfläche von Festkörpern bei Verformung durch Druck, Zug od. Torsion unter der Einwirkung mechan. Kräfte.“

²¹Die Curie-Temperatur von PZT beträgt etwa $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [42]

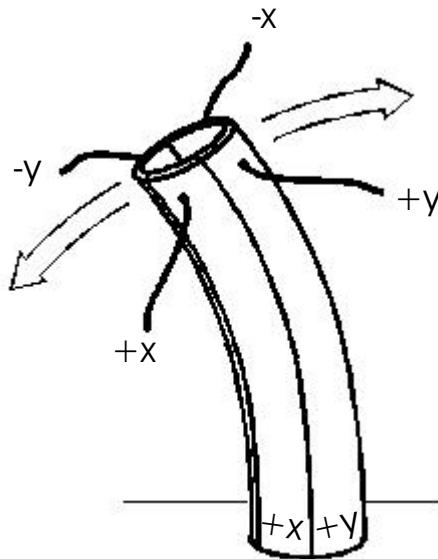


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung eines Röhrchenscanners [42]

Einzelne piezokeramische Elemente (Piezos) werden so kombiniert, dass sich ein hohes Röhrchen ergibt, an dessen Außen- und Innenseite Elektroden angebracht werden, die, je nach Vorzeichen der angelegten Spannung, Ausdehnung oder Kontraktion des PZT bewirken. Die außen liegenden Elektroden ermöglichen die Bewegung in x- und y-Richtung, die inneren die z-Bewegung.

Diese Konstruktionsweise hat zwei wichtige Folgen:

- Die Bewegung findet nicht horizontal, sondern auf dem Ausschnitt einer Kugeloberfläche statt²².
- Die laterale Bewegung wird um so größer, je höher die vom Scanner mitbewegten Aufbauten sind.

Aus der Geometrie des Scanners (Länge, Durchmesser, Wandstärke) und den Ausdehnungseigenschaften des piezokeramischen Materials ergibt sich die maximale Auslenkung des Scannerröhrchens. Typische Scannergrößen sind 5 – 100 μm lateral und 0,5 – 10 μm vertikal.

1.4.1.3 Lage des Scanners

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, den Scanner eines SPMs zu installieren:

²²Die x- bzw. y-Bewegung erfolgt, indem das eine Scannersegment zum Expandieren und das gegenüberliegende zum Kontrahieren gebracht wird.

- Methode 1: Scanner unterhalb der Probe

Bei diesen Modellen wird der Scanner in die Grundplatte des Mikroskops eingesetzt. Er trägt an der Oberseite einen Probenhalter. Diese Geräte weisen meist eine besonders stabile Konstruktion auf, was für die Auflösung bedeutsam ist. Nachteilig ist hier jedoch die Abhängigkeit der lateralen Kalibrierung von der Probenhöhe (vgl.: 1.4.1.2).

- Methode 2: Scanner oberhalb der Spitze

Da hier das Scannerröhrchen so montiert wird, dass es die Position der Spitze vorgibt, lässt sich das AFM so konstruieren, dass Proben beliebiger Größe untersucht werden können²³. Man setzt den Messkopf dann auf die Probe auf. Wegen des geringen Eigengewichts des Aufbaus kann es hier zu Stabilitätsproblemen kommen. Daneben gibt es auch massiv konstruierte SPM-Geräte mit limitiertem Probenvolumen, bei denen die Spitze bewegt wird. Diese sind den Modellen mit beweglichem Probenteller sehr ähnlich.

1.4.1.4 Alterungsprozess

Aus dem Herstellungprozess (1.4.1.1) wird ersichtlich, dass die Ausrichtung der Kristalle im Scanner eine kritische Größe ist. Da sich der Scanner in einem metastabilen Zustand befindet, ist die Tendenz der Dipole, sich wieder zufällig anzuordnen, so groß, dass er schlechend sogar bei Raumtemperatur stattfindet, wenn der Scanner nicht verwendet wird. Durch häufiges Benutzen dagegen wird die Polarisierung verstärkt²⁴ (siehe Abb. 1.4).

Für die Praxis leitet sich daraus ab:

- Nur ein gut trainierter Scanner weist eine definierte Verbiegung auf.
- Ein Scanner, der lange Zeit unbenutzt bleibt, kann unbrauchbar werden.
- Man darf den Scanner keinen Temperaturen in der Nähe der Curie-Temperatur oder darüber aussetzen.

²³Dies ist beispielsweise zur Lackuntersuchung auf Autokarosserien von Bedeutung.

²⁴Man kann den Scanner „trainieren“, indem man ihn längere Zeit bei maximaler Scangröße und rascher Geschwindigkeit in beiden Richtungen laufen lässt.

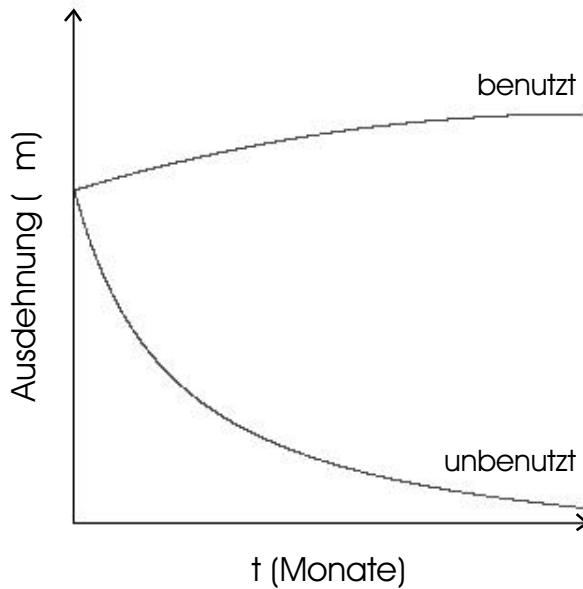


Abbildung 1.4: Alterungsprozess eines (laufend) benutzten bzw. unbenutzten Scanners (nach [42])

1.4.1.5 Abweichungen vom linearen Verhalten

- Intrinsische Nichtlinearität

Auch bei gutem Polungszustand ist die Längenänderung des piezoelektrischen Materials nur in erster Näherung linear. Diese intrinsische Nichtlinearität bewirkt, dass die Rasterpunkte nicht in gleichmäßigem Abstand angesteuert werden oder führt zu Fehlern in der Höhenmessung, falls zur Kalibrierung nur der Ausdehnungskoeffizient verwendet wird. Die Abweichung von der Linearität kann 2 bis 25% der Ausdehnung betragen.

- Hysterese

Eine weitere Eigenschaft des Scannermaterials ist, dass es sich beim Ausdehnen etwas anders verhält als beim Zusammenziehen. Dies hat zur Folge, dass der Scanner auf dem Rückweg andere Punkte anfährt als auf dem Hinweg. Um die Auswirkung dieser Hysterese zu minimieren, beginnen alle Zeilen einer SPM-Aufnahme immer auf der selben Seite. Auf dem Rückweg können Daten für ein zweites (Vergleichs-)Bild gesammelt werden. Der Versatz (beim Topografiesignal auch in den dargestellten Höhen) zwischen den beiden Aufnahmen entspricht der Scannerhysterese.

- Kriechen

Piezokeramiken reagieren auf eine Spannungsänderung in zwei Etappen. Der erste Prozess (80-99% der Bewegung) erfolgt binnen weniger als einer Millisekunde, der zweite sehr viel langsamer (Kriechen des Piezos). In den SPM-Aufnahmen macht sich dies vor allem an Stufenkanten (große Spannungsänderung) bemerkbar, die um so stärker abgerundet erscheinen, je schneller die Aufnahme erstellt wird²⁵.

- Kreuzkopplung

Die Bewegungen in x-, y- und z-Richtung können nicht vollständig voneinander separiert werden, da es aufgrund des Kontaktes der Piezo-Segmente zueinander zum „Übersprechen“ der angelegten Spannung kommen kann. Da auch wegen der Geometrie (siehe 1.4.1.2) die x-y-Bewegung stets mit einer z-Komponente behaftet ist, wird nach [42] auch dieser Einfluss, der bei weitem überwiegt, zum Effekt der Kreuzkopplung gerechnet.

1.4.1.6 Positions korrekturen

Die oben beschriebenen Störeinflüsse stellen einen hohen Anspruch an die Scannerkalibrierung. Kalibrierungen erfolgen anhand periodischer Strukturen mit bekannten Dimensionen (Kalibriergitter, Atomgitter). Hier gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, eine möglichst exakte x-y-Positionierung zu erreichen:

- Softwarekorrektur

In diesem Fall werden aus dem Vergleich der Aufnahme des Gitters mit den Sollwerten Parameter bestimmt, die - eingesetzt in vorgegebene Algorithmen - die angelegten Spannungen so korrigieren, dass die korrekten Punkte angefahren werden. Alternativ dazu gibt es auch Systeme, die zu bestimmten Positionen die korrigierten Spannungswerte in Tabellen ablegen und so (gegebenenfalls durch Interpolation) die jeweils einzustellenden Werte erhalten. Reine Softwarekorrekturen sind ohne apparativen Aufwand relativ einfach zu implementieren und daher sehr preisgünstig. Es bleibt jedoch stets ein Teil der Nichtlinearität erhalten, besonders wenn die Messung in einer anderen Position oder Größenordnung erfolgt als die Kalibrierung.

²⁵Der Scanner erreicht seine korrekte z-Position erst einige Messpunkte nach der eigentlichen Stufenkante.

- Hardwarekorrektur

Eleganter und genauer ist es, die tatsächliche Position des Scanners durch externe Sensoren zu ermitteln und so lange nachzuregeln, bis die gewünschte Position erreicht ist. Diese sogenannte Hardwarekorrektur kann mit Hilfe weiterer Piezoelemente [43], mit Dehnungsmessstreifen oder interferometrisch anhand eines Lasers [44, 45] erfolgen. Es verbleibt hier nur eine Nichtlinearität von weniger als 1%. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass man für eine Detailaufnahme exakt den gewünschten Bildausschnitt trifft. Der zusätzliche Regel-Mechanismus verteuert aber den Scanner nicht nur, er macht ihn auch langsamer; daher lassen sich die Hardwarekorrekturen in der Regel auch abschalten. Der Scanner arbeitet dann mit einer Softwarekorrektur weiter, die auf einer mit Hilfe der Positionssensoren teilautomatisierten Kalibrierung beruht.

1.4.2 Cantilever

Die Sonde des Rasterkraftmikroskops wird als „Cantilever“²⁶ (zu deutsch: „Ausleger“) bezeichnet. Es handelt sich hierbei um eine rechteckige oder v-förmige Blattfeder, die üblicherweise aus Silizium (Si), Siliziumdioxid (SiO_2) oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) besteht und an deren Unterseite sich die mit der Probe wechselwirkende Spitze befindet²⁷. Diese kann aus dem selben Material bestehen oder aus beliebigem Material an den Ausleger integriert oder geklebt werden²⁸. Häufig ist der Cantilever auf der Rückseite mit einem gut reflektierenden Metall — meist Gold — beschichtet, um auch in Flüssigkeiten ein ausreichendes Lasersignal zu gewährleisten oder bei STM-detektierten Systemen die Bildung einer Oxidschicht zu vermeiden (vgl. 1.4.4).

Wird die Spitze so weit an die Probe angenähert, dass sie mit ihr wechselwirken kann, kommt es zur Verbiegung der Feder. Für die Auflagekraft F_D (Deformationskraft) der Blattfeder gilt das Hookesche Gesetz:

$$F_D = k_D \cdot \delta_c \quad (1.4)$$

wobei k_D die Federkonstante und δ_c die Auslenkung des Federblattes aus der Ruhelage darstellen.

Je nachdem, welche Art von Kräften in der Summe auf den Cantilever einwirken (siehe 1.4.3), misst man attraktive oder repulsive Wechselwirkungen. Der Mechanismus der Detektion wird in 1.4.4 behandelt.

²⁶in der angelsächsischen Literatur auch „lever“ (Hebel) genannt

²⁷Elektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Cantileverspitzen zeigen die Abbildungen B.1 und B.3.

²⁸Der „Ur-Cantilever“ bestand aus einem Plättchen aus Goldfolie an dessen Unterseite ein kleines Stück Diamant geklebt war [7].

An den Cantilever werden folgende Anforderungen gestellt:

1. Bezuglich der Blattfeder:

- Die Federkonstante muss so klein sein, dass geringfügige Kräfte und Kraftunterschiede detektiert werden können. Außerdem wird dadurch die Veränderung von Spitze und Probe klein gehalten (vgl. 1.4.9.8).
- Die Resonanzfrequenz sollte groß genug sein, um die Empfindlichkeit gegenüber mechanischen Schwingungen zu begrenzen.

2. Bezuglich der Spitze:

- Insbesondere im Bereich atomarer Dimensionen muss die Spitze von einem Einzelatom gebildet werden und auch in den nächsten Atomlagen sehr dünn sein (vgl. 1.4.9.7).
- Bei eher rauen Oberflächen mit steilem Profil und/oder schmalen Poren ist es notwendig, dass die Spitze auch nach oben hin sehr schmal konstruiert ist.

Eine Kenngröße des Cantilevers ist auch seine Resonanzfrequenz ω_0 , die sich bei bekannter effektiver Masse²⁹ m_{eff} aus der Federkonstante ergibt:

$$\omega_0 = \left(\frac{k_D}{m_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

Um eine möglichst große Resonanzfrequenz zu erzielen, ist es somit notwendig die Eigenmasse des Cantilevers klein zu halten, da auch die Federkonstante klein sein muss (siehe oben). Dies gelingt durch Mikrofabrikation über die Geometrie des Federblattes. Cantilever werden üblicherweise in fotolithografischen Verfahren aus einkristallinen Si-Materialien (Wafern) gewonnen³⁰. An den schmalen Kanten eines ca. $1,5 \times 3,5$ mm großen Plättchens (Chip) können mehrere Cantilever unterschiedlicher Federkonstante sitzen (siehe hierzu auch Abb. B.2 oder Abb. B.4).

Folgendes Modell der Spitze (Abb. 1.5), das analog auch für STM-Sonden gilt [47], eignet sich zur Beschreibung der Abbildungseigenschaften:

Zur Charakterisierung der Spitzengeometrie wird vom Hersteller für jeden Cantilevertyp ein nominaler Spitzenradius (R) angegeben. Dieser beträgt bei Standardspitzen zwischen 10 und 50 nm. Die Spitzen sind also am unteren Ende global relativ breit. Dass auf atomar ebenen Proben - und nur auf diesen - dennoch die Anordnung der einzelnen Atome wiedergegeben werden kann, ist allein der Rauigkeit des Materials zu verdanken, die zur Bildung von Mikrospitzen führt, von denen im Idealfall eine

²⁹Die effektive Masse setzt sich additiv zusammen aus der Masse der Spitze und dem an der Stelle der Spitze wirksamen Anteil der Masse der Blattfeder.

³⁰Näheres bezüglich der Produktion entnehme man [18, 42, 46].

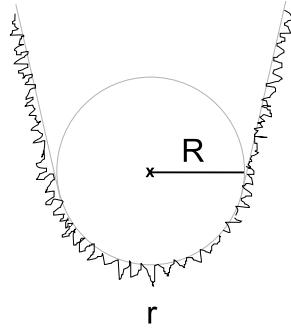


Abbildung 1.5: Modell einer Cantileverspitze mit nominalem Spitzenradius R und effektivem Radius r der abbildenden Mikrospitze

einzelne, von einem einzelnen Atom nach unten begrenzte, zur Abbildung beiträgt (r). Dies erklärt auch, warum die Auflösung im atomaren Bereich von Cantilever zu Cantilever (bei gleichem Typ) stark schwankt.

1.4.3 Kräfte zwischen Cantilever und Probe

Die Atome der Cantileverspitze wechselwirken mit denen der zu untersuchenden Probe auf atomarer Ebene. Für die Art der wirkenden Kräfte sind u.a. folgende Faktoren entscheidend:

- Der Abstand zwischen Spitze und Probe,
- das Proben- bzw. Sondenmaterial,
- die Beschaffenheit des umgebenden Mediums (Vakuum, Luft, Inertgas, Flüssigkeiten).

Man unterscheidet zwischen lang- und kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die anziehend oder abstoßend sein können³¹.

Die jeweilige Kraft \vec{F}_i erhält man aus dem ihr zu Grunde liegenden Potential U_i wie folgt:

$$\vec{F}_i = \vec{grad}(U_i) \quad (1.6)$$

Im Folgenden bleibt die Darstellung der Potentiale auf Zweiteilchenwechselwirkungen beschränkt. Tatsächlich wechselwirken bei der Rasterkraftmikroskopie stets mehr als zwei Atome miteinander³². Eine ausführliche Betrachtung der Wechselwirkung

³¹Die Zuordnung der einzelnen Wechselwirkungen zu den jeweiligen Gruppen kann zwischen unterschiedlichen Literaturstellen etwas differieren.

³²siehe hierzu auch 1.4.9.7

zwischen makroskopischen Festkörpern unterschiedlicher Geometrie³³ findet sich in [48].

Als kurzreichweitig sollen hier solche Kräfte bezeichnet werden, deren Abklinglänge weniger als 1 nm beträgt. Langreichweitige Kräfte sind im Bereich von 1 bis 100 nm für die Kraftmikroskopie von Bedeutung. Sie lassen sich unterteilen in Van-der-Waals-, elektrostatische und Kapillarkräfte [49].

1.4.3.1 Wechselwirkung im Kontaktbereich

Die kurzreichweitigen Kräfte sind stark repulsiv, da sie auf Abstoßung der Elektronenhüllen der wechselwirkenden Atome beruhen (sterische Abstoßung) [50]. Meist werden diese Kräfte mit Hilfe des weitgehend empirischen Potentialansatzes:

$$U_{rep} = \left(\frac{\sigma}{d}\right)^n; \quad n = 9, 10, \dots, 16 \quad (1.7)$$

beschrieben [51], mit d = Abstand der Atomzentren und σ = Kontaktabstand.

Die starke Potentialänderung bei Variation des Abstands gewährleistet eine hohe Auflösung im Kontakt-Modus (vgl. 1.4.6.1 und 1.4.9.7). Aufgrund der großen Wechselwirkung kommt es aber auch zu Deformationen von Spitze und Probe (siehe 1.4.9.8).

1.4.3.2 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Nach IUPAC [52] umfasst die Van-der-Waals-Kraft alle inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, die auf permanenten oder induzierten Dipolen bzw. Ladungsfluktuationen beruhen, nicht aber elektrostatische oder bindungsbildende Wechselwirkungen. Die einzelnen Kräfte können sowohl anziehend als auch abstoßend sein. Das Van-der-Waals-Potential (U_{VdW}) setzt sich also aus folgenden Anteilen zusammen:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($U_{Orient.}$): Ausrichten permanenter Dipole relativ zueinander (Orientierung),
- Dipolinduzierte Wechselwirkung ($U_{Ind.}$): Erzeugung eines Dipolmoments im Feld eines Dipols (Induktion),
- Londonsche Dispersionswechselwirkung ($U_{Disp.}$): Kraftwirkung aufgrund kurzfristiger Ladungsfluktuationen (Dispersion).

³³z.B. die Wechselwirkung einer Kugel mit einer Platte als Modell einer Sonde mit Spitzenradius R auf einer flachen Probe

Diese drei Bestandteile können als voneinander unabhängig angesehen werden und sind damit additiv (Superpositionsprinzip):

$$U_{VdW} = U_{Orient.} + U_{Ind.} + U_{Disp.} \quad (1.8)$$

Im einfachsten Fall (zwei identische polare Gasmoleküle im Vakuum³⁴) ergibt sich zum Beispiel [22]:

$$U_{VdW} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{\mu^4}{3k_B T} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}\alpha^2 h\nu \right) \frac{1}{d^6} \quad (1.9)$$

Hierin bezeichnen: α =Polarisierbarkeit, μ =Dipolmoment, $h\nu$ =erste Ionisierungsenergie, T =absolute Temperatur, k_B =Boltzmannkonstante, ϵ_0 = Dielektrizitätszahl des Vakuums.

Mit Ausnahme kleiner hochpolarer Moleküle wie H_2O überwiegt normalerweise der Dispersionsanteil³⁵, der folgendermaßen charakterisiert werden kann [51]:

- Die Dispersionskraft zählt zu den langreichweiten Wechselwirkungen.
- Im Vakuum ist sie stets attraktiv. Das umgebende Medium kann aber auch bewirken, dass sie repulsiv wird oder verschwindet³⁶.
- Die Dispersionswechselwirkung zweier Moleküle wird durch die Anwesenheit eines dritten beeinflusst.
- Es existiert kein einheitliches Kraft-Abstands-Gesetz für alle Entferungen.

1.4.3.3 Elektrostatische Wechselwirkung

Die langreichweite Coulomb-Wechselwirkung tritt zwischen geladenen Teilchen auf und kann sehr stark sein [48]. Für zwei Ladungen q_1 und q_2 im Abstand d zueinander gilt:

$$U_C = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d} \quad (1.10)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätszahl des Vakuums, ϵ_r die relative Dielektrizitätszahl (DK) des Mediums, die die Abschirmung aufgrund der Anwesenheit weiterer Ladungen berücksichtigt.

³⁴Im Vakuum ist die Van-der-Waals-Kraft immer attraktiv.

³⁵Dieser wird häufig mit Hilfe der Lifshitz-Theorie [53] beschrieben (z.B. [54]), da diese in vielen Fällen Resultate in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (SFA) liefert [55].

³⁶Voraussetzung hierfür ist, dass Spitze und Probe aus unterschiedlichem Material bestehen.

Manche Materialien, z.B. Siliziumnitrid — ein häufig verwendetes Cantilevermaterial — neigen dazu, Ladungen „einzufangen“ [56]. Hierbei kann sich der Cantilever so stark aufladen, dass aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkung eine Messung unmöglich wird.

Eine Besonderheit stellt die Bildung geladener Doppelschichten in Elektrolytlösung an Cantilever und Oberfläche dar, die eine Abstoßung bewirkt, so dass erst bei erhöhtem Kraftaufwand der Kontakt zur Oberfläche hergestellt werden kann³⁷ [50].

Hier wird zur Beschreibung die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO) verwendet [57, 58, 59, 60]:

$$U_{DLVO} = U_{VdW} + U_C \quad (1.11)$$

Durch Erhöhung der Ionenstärke lässt sich die elektrostatische Abstoßung verringern [50].

1.4.3.4 Kapillarkräfte

Unter Atmosphärenbedingungen sind praktisch alle Festkörper mit einer permanenten molekularen Wasserschicht benetzt [61]. Dieser Film entsteht durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit an der Probenoberfläche aufgrund der dort wirksamen Dispersionskräfte (vgl. 1.4.3.2). So findet man beispielsweise auf Glimmer bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von 25 - 90% eine Wasserschicht von 0,2 - 0,6 nm Dicke [62]. Diese Schicht bewirkt bei Kontaktierung der Spitze³⁸ mit der Probe eine zusätzliche Adhäsionskraft, die Kapillarkraft [51]:

$$F_{Kap} = \frac{4\pi R \gamma_L \cos\Theta}{1 + \frac{d}{D}} \quad (1.12)$$

(Θ = Kontaktwinkel Spitze – Flüssigkeit, γ_L = Oberflächenspannung der Flüssigkeit, d = Abstand Spitze – Probe, D = Eintauchtiefe der Spitze in die Flüssigkeit), die unter Atmosphärenbedingungen für gängige Spitzenradien R etwa 10-100 nN beträgt [64]. Das Vorhandensein atomar scharfer Mikrospitzen reduziert die Auflagefläche und damit die auf den Cantilever wirkende Anziehungskraft auf 1-5 nN [65]. Kontakt-Messungen mit geringerer Auflagekraft (bis zu zwei Zehnerpotenzen niedriger) lassen sich folglich nur im Vakuum, in trockener Gasatmosphäre oder in Flüssigkeiten durchführen³⁹ [50].

³⁷ Andernfalls entspricht das Dargestellte eher der Ladungsverteilung als der Topografie.

³⁸ Die Spitze hat im Allgemeinen einen Krümmungsradius kleiner 100 nm und wirkt daher als Kondensationskeim [63]; zudem kommt es an der Kontaktstelle Spitze – Probe zur Ausbildung eines Meniskus, auf den die Kapillarwirkung zurückzuführen ist.

³⁹ Besonders eindrucksvoll sieht man die starke Wechselwirkung im Bild der CCD-Kamera bei Messungen mit dem Microlever D oder E (siehe Anhang B.2) auf Glimmer an Luft, da dann der benachbarte Cantilever C so stark an der Probe anhaftet, dass er während der Scannerbewegung ständig verformt wird.

1.4.3.5 Gesamtpotential

Die jeweilige Kraft auf den Cantilever erhält man aus der Summe aller Einzelkräfte, die an der entsprechenden Stelle unter den aktuellen Gegebenheiten auf ihn einwirken. Es gilt [66]:

$$F_{ges} = F_{attr} + F_{rep} \quad (1.13)$$

Häufig findet man diese vereinfacht dargestellt in Form eines Lennard-Jones-Potentials (gilt nur im Vakuum und in Gasen):

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (1.14)$$

mit d = Abstand der Atomzentren, σ = Kontaktabstand und dem Energieparameter ϵ = Tiefe des Potentialtopfes (siehe Abb. 1.6).

Es handelt sich hierbei um ein phänomenologisches Potentialmodell [48], das sowohl die stark repulsiven Kräfte in Probennähe berücksichtigt als auch die r^{-6} -Abhängigkeit des in größerer Entfernung überwiegenden Van-der-Waals-Potentials wiedergibt (vgl. Abb. 1.6). Dies liefert bei ungeladenen Proben im Vakuum eine brauchbare Näherung. Bei geladenen Proben kommt der Coulomb-Anteil hinzu (siehe 1.4.3.3). Unter Atmosphärenbedingungen muss die Kapillarwirkung des Feuchtigkeitsfilms berücksichtigt werden (vgl. 1.4.3.4).

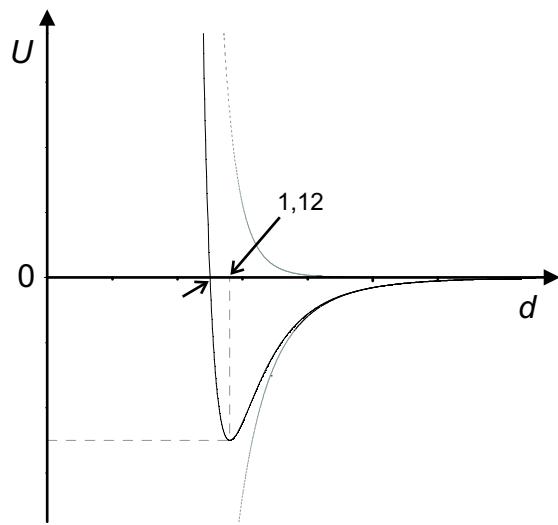


Abbildung 1.6: Lennard-Jones-Potential als Resultat der Superposition attraktiver und repulsiver Wechselwirkungsanteile

1.4.3.6 Kräfte in Flüssigkeiten

Sobald Flüssigkeiten an der Wechselwirkung beteiligt sind, zeigt sich ein von der linearen Physik abweichendes Verhalten⁴⁰. Dies gilt bereits für die Kapillarkräfte aufgrund von Flüssigkeitsfilmen (siehe 1.4.3.4). Taucht der Cantilever vollständig in ein flüssiges Medium ein, werden die Wechselwirkungen von den charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der entstehenden Fest-Flüssig-Grenzfläche beeinflusst. So kann das Verhalten der Festkörperoberfläche gegenüber der Sonde beachtlich von dem in Gasen abweichen.

Gegenüber der Messung an Luft entfällt die Kapillarkraft. Langreichweitige Wechselwirkungen hängen stark von den Eigenschaften des Dielektrikums ab. Die Columb-Wechselwirkung U_C (vgl. 1.4.3.3) zeigt diesbezüglich eine $1/\epsilon_r$ -Abhängigkeit (siehe Gl. 1.10). Van-der-Waals-Kräfte verhalten sich komplizierter, da sie von den jeweiligen statischen und dynamischen dielektrischen Eigenschaften der Spitze, der Probe und des Mediums abhängen [67]. Während sie in Vakuum oder Luft stets anziehend sind, können sie in Flüssigkeiten auch repulsiv werden, wenn Spitze und Probe aus unterschiedlichen Materialien bestehen und der effektive Brechungsindex des Mediums zwischen dem des Probenmaterials und dem des Spitzenmaterials liegt [68, 69].

Die Benetzung einer Probe mit einer geeigneten Immersionsflüssigkeit eignet sich also, durch Vermeidung der Kapillarkräfte und Verringerung der langreichweitigen Wechselwirkungen, die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe zu reduzieren und die Auflösung zu verbessern (siehe 1.4.9.7); so bleibt die VdW-Kraft in H_2O zwar attraktiv, beträgt aber für eine SiO_2 -Spitze in der Nähe einer Metalloberfläche nur 22% von der im Vakuum, in Glykol sogar nur 1,6% (Repulsive Wechselwirkungen werden in Glycerin und Formamid erhalten.) [70].

In Flüssigkeiten spielen auch Phänomene wie Hydrophilie oder hydrophobe Effekte sowie das Ausquetschen einzelner Flüssigkeitsmoleküle zwischen Spitze und Probe (bei entsprechend kurzem Abstand) eine Rolle.

Bei Anwesenheit von Ionen ist die bereits in 1.4.3.3 erwähnte Ausbildung elektrischer Doppelschichten, die sich durch Anlegen eines elektrischen Potentials auch elektrochemisch kontrollieren lassen, von großer Bedeutung.

Insbesondere in Gegenwart von Ionen, aber auch sonst, überwiegen lokale dielektrische Eigenschaften in Cantilevernähe gegenüber den Bulk-Eigenschaften der Lösung; sie bestimmen die Van-der-Waals-Kräfte zwischen Sonde und Probe und beeinflussen damit die Abbildung, falls in einem Abstand gemessen wird, in dem der VdW-Anteil überwiegt.

⁴⁰Die Gesamtkraft lässt sich nicht durch lineare Superposition der Einzelkräfte erhalten.

1.4.4 Kraftmessung

Zur Detektion der auf den Cantilever wirkenden Kräfte werden unterschiedliche Messmethoden angewandt. So war beispielsweise der Prototyp des AFM mit einer STM-Sonde oberhalb des Cantilevers ausgerüstet, die die jeweilige Lage der Blattfeder registriert. Diese Methode ist jedoch recht anfällig gegen Oxidationsprozesse oder Verschmutzung der Cantileveroberseite, was neben vollständigem Ausfall die Verfälschung von Höhenwerten zur Folge haben kann; auch die Justierung des Detektionssystems ist relativ aufwändig.

Ein weiteres Verfahren, die Federverbiegung sichtbar zu machen, zeigt Abbildung 1.7.

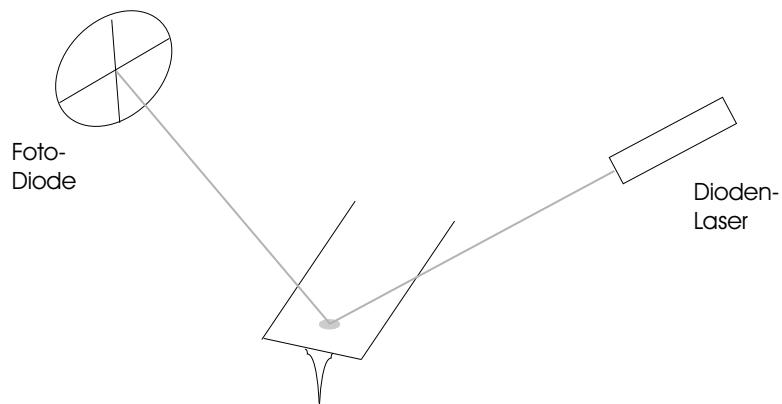


Abbildung 1.7: Kraftdetektion mit Hilfe eines Diodenlasers

Hierbei trifft ein auf dem Cantilever reflektierter Laserstrahl auf eine positionssensitive Fotodiode. Proportional zur Verbiegung der Blattfeder nach oben oder unten weicht der Strahl relativ zur Ausgangslage nach links oder nach rechts ab. Bei Verwendung einer viergeteilten Diode (wie abgebildet) kann simultan die seitliche Verdrillung (siehe hierzu auch 1.4.7) der Feder detektiert werden, da hierbei der Strahl nach oben bzw. unten abgelenkt wird. Diese Anordnung ist die derzeit gebräuchlichste in allen kommerziell erhältlichen AFM-Geräten, da hiermit eine sehr hohe Auflösung erreicht werden kann.

Weil auch der Laserstrahl erst justiert werden muss, wird daneben gelegentlich eine resistive Messung der Cantileverauslenkung angeboten. Unter Verwendung spezieller Sonden kann so die Verbiegung direkt mit Hilfe des piezoelektrischen Effektes, also ohne weitere Justierung, gemessen werden. Die Auflösung bei dieser Methode liegt bisher jedoch weit unter der der Laser-Dioden-Anordnung.

1.4.5 Kraft-Abstands-Kurven

Misst man an einem Punkt der Probenoberfläche die Cantileververbiegung in Abhängigkeit der z-Position des Scanners und trägt die über die Federkonstante ermittelte Kraft gegen die Entfernung auf, erhält man eine Kraft-Abstands-Kurve (F-d-Kurve; engl.: force-distance curve). Die ersten Kraft-Distanz-Studien mit dem AFM wurden 1988 auf LiF und Graphit durchgeführt [71].

Es sei darauf hingewiesen, dass im Folgenden nicht der tatsächliche Abstand der Spitze von der Probe dargestellt wird, sondern die z-Position des Scanners (d), die dem Abstand entspricht, die die Spitze von der Probe hätte, wenn sich weder der Cantilever verbiegen (δ_c) noch die Probe verformen (δ_p) würden. Der tatsächliche Abstand d^* ist demnach [72]:

$$d^* = d - (\delta_c + \delta_p) \quad (1.15)$$

Abbildung 1.8 zeigt eine Kraft-Abstands-Kurve, die mit relativ weichem Cantilever auf einer Glasoberfläche an Luft gewonnen wurde.

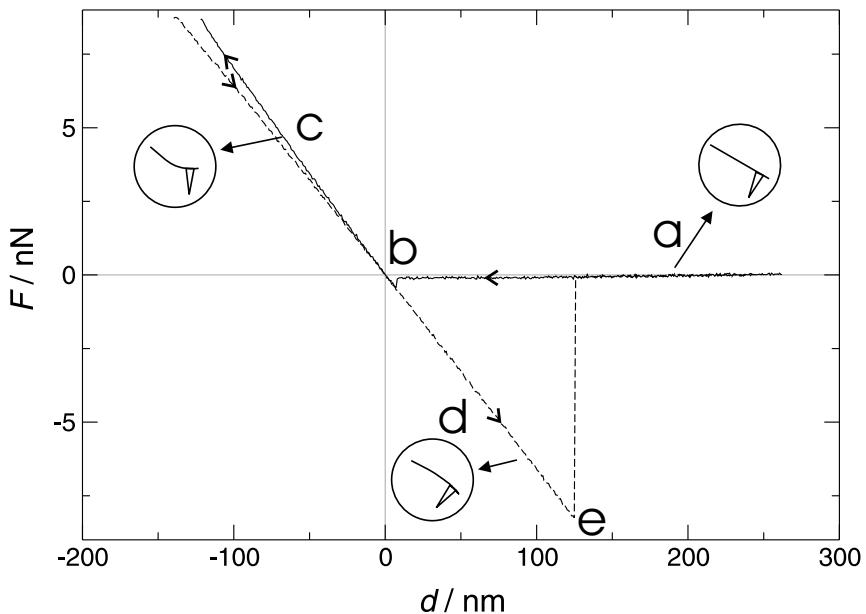


Abbildung 1.8: Kraft-Abstands-Messung auf Glas an Luft (Siliziumnitrid-Cantilever mit Federkonstante 0,1 N/m)

Es lassen sich folgende — für harte⁴¹ Oberflächen an Luft typische — Bereiche unterscheiden:

⁴¹Es findet keine erkennbare Verformung der Probe statt.

- a) Der Cantilever ist so weit von der Probe entfernt, dass er keine Krafteinwirkung detektiert; er bleibt hierbei unverformt.
- b) Bei Annäherung an die Probe wird — nach vorheriger schwacher Anziehung des Cantilevers — die Anziehungskraft⁴² an diesem Punkt so groß, dass die Federkraft überwunden wird und die Spitze in mechanischen Kontakt zur Probe gelangt (“jump in“ oder “jump to contact“).
- c) Kontaktbereich: gemäß dem Hookeschen Gesetz (Gl. 1.4) ist die Kraft beim Annähern und Entfernen proportional zur Abstandsänderung⁴³. Der Cantilever ist durchgebogen (positive Kraft).
- d) Die Adhäsion⁴⁴ bewirkt, dass die Spitze auch bei größerer Entfernung an der Probe haften bleibt; die Blattfeder wölbt sich (negative Kraft).
- e) Nach Überwindung der Adhäsionskraft springt der Cantilever in die Ruhelage zurück.

Durch Variationen in den F-d-Kurven lassen sich unterschiedliche Materialeigenschaften — auch innerhalb einer Probe — charakterisieren. Die laterale Auflösung beträgt hierbei etwa 25 nm [73], die vertikale 0,01 nm und der detektierbare Kraftunterschied 1 pn [74].⁴⁵ Aufgrund der relativ großen Abweichung der tatsächlichen Federkonstante von der nominalen und der wenig reproduzierbaren Spitzengeometrie — und damit Wechselwirkungsfläche — ist die absolute Genauigkeit der Messungen jedoch wesentlich geringer⁴⁶.

Weitere Details bezüglich Anwendung und Interpretation der Kraft-Distanz-Messungen findet man in [72].

1.4.6 Topografiedaten

Zeichnet man an jedem Punkt der Aufnahme die relative z-Lage der Probenoberfläche auf, erhält man ein Höhenprofil: die Topografie der Probe. Bei aktivierter Feedbackschleife⁴⁷ (CFI) bekommt man diese Information aus der z-Position des Scanners (Topografiesignal oder Scannersignal). Ist der Feedbackmechanismus deaktiviert (CHI), ergibt sich die Messgröße aus der Normalkraft (Cantileversignal).

⁴²hauptsächlich die Kapillarkraft des Luftfeuchtigkeitsfilms (vgl. 1.4.3.4)

⁴³Die Hysterese zwischen diesen beiden Kurvenabschnitten (“inverse path effect“) ist auf diverse Abweichungen vom idealen Verhalten wie Scannerhysterese und -kriechen oder plastische Verformung des Cantilevers zurückzuführen [18]. In den Rohdaten fallen Endpunkt der ersten Kurve und Anfangspunkt der zweiten zusammen.

⁴⁴In Atmosphärenumgebung — wie b) — hauptsächlich durch die Kapillarkräfte verursacht [67].

⁴⁵Zum Vergleich: Der SFA hat eine vertikale Auflösung von 0,1 nm und eine Kraftresolution von 10 nN [51].

⁴⁶Die Federkonstante lässt sich mit einem Aufwand kalibrieren, die aktuelle Spitzengeometrie bleibt jedoch unbekannt.

⁴⁷siehe Abb. 1.1

In der Praxis schaltet man die Rückkopplungselektronik weder ganz aus, noch lässt sie sich beliebig stark aktivieren⁴⁸. So macht es Sinn, beide Bilder simultan aufzunehmen, um die gesamte Information zu erhalten. Normalerweise arbeitet man so, dass das Scannersignal annähernd die korrekte Struktur wiedergibt. Daher wird das Cantileversignal meist als „Fehlersignal“ (engl.: error signal) bezeichnet⁴⁹. Es zeigt oft gut die Feinstruktur und die Lage der Strukturkanten der Probe⁵⁰.

Zur Topografiedarstellung unterscheidet man zwei prinzipiell verschiedene Messmodi: Den Kontakt-Modus (1.4.6.1) und die dynamischen Modi (1.4.6.2), die sich in einen berührungslosen Modus (non contact mode) und einen Modus mit kurzzeitiger Berührung (intermittent contact mode bzw. tapping-mode) unterteilen lassen. Das bisher Gesagte gilt für alle drei. Die unterschiedlichen Modi lassen sich verschiedenen Bereichen im Wechselwirkungspotential (vgl.: 1.4.3.5) zuordnen, die Abb. 1.9 veranschaulicht.

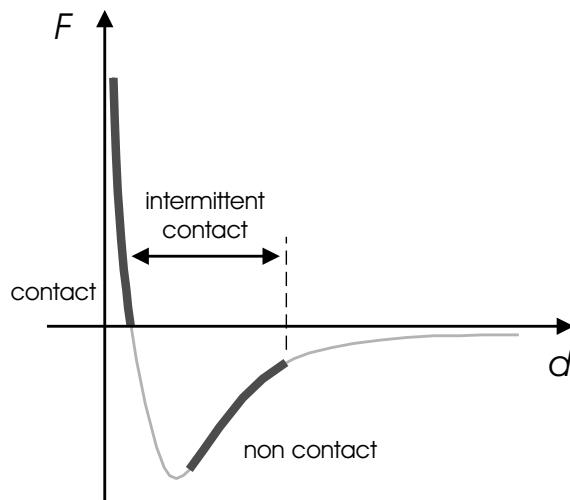


Abbildung 1.9: Kraftbereiche der verschiedenen Messmodi (nach [42])

1.4.6.1 Kontakt-Modus

Im Bereich, in dem die Blattfeder repulsive Kräfte detektiert, befindet sich die Sonde in mechanischem Kontakt zur Probe. Hier werden die Aufnahmen im Kontakt-Modus gewonnen. Wie Abb. 1.9 zeigt, ändert sich die Abstoßungskraft mit dem Abstand sehr stark. Durch diese große Abstandssensitivität ist die Auflösung in z-Richtung sehr groß (ca. 0,01 nm [61]), in x-Richtung kann etwa 0,1 nm erreicht

⁴⁸Ab einer gewissen Empfindlichkeit des Regelmechanismus beginnt das System zu schwingen.

⁴⁹Der Hersteller PSI unterscheidet zwischen dem Cantileversignal, das im Kontaktmodus die absolute Verbiegung des Federbalkens angibt, und dem Fehlersignal, das sich aus dem Cantileversignal abzüglich des eingestellten Kraftwertes (setpoint) ergibt.

⁵⁰Sehr feine Strukturen lassen sich manchmal nur im Fehlersignal darstellen.

werden⁵¹. Durch den mechanischen Kontakt ist dieser Modus relativ stabil, außerdem wird ein Feuchtigkeitsfilm, wie er unter Atmosphärenbedingungen existiert, von der Spitze durchstoßen. Nachteilig wirkt sich der mechanische Kontakt bei empfindlichen Proben aus, die durch die Belastung elastisch oder plastisch verformt werden können. Die Größenordnung der angewandten Kräfte beträgt 10^{-9} N.

1.4.6.2 Dynamische Modi

In größerer Entfernung zur Probe (ca. 10-100 nm [18]) dominieren die meist attraktiven Van-der-Waals-Kräfte (vgl. 1.4.3.2). Diese sind jedoch viel geringer (ca. 10^{-12} N) als bei C-AFM und eine Abstandsänderung bewirkt nur eine kleine Änderung der Kraft.⁵² Daher wäre die direkte Messung der Wechselwirkung sehr störanfällig. Außerdem müssen die Cantilever recht steif sein, um nicht unbeabsichtigt in Kontakt zur Probe gezogen zu werden. Deswegen regt man den Federbalken nahe seiner Resonanzfrequenz (typischerweise 100-400 kHz) zum Schwingen an und gewinnt die Höheninformation aus der Änderung der Schwingungsamplitude (nm-Bereich). Man spricht von „dynamischen Modi“. Dieses Prinzip wurde in Form des Non-Contact-Modus erstmals 1987 von Martin et al. [76] vorgestellt.

Um diese Methode zu nutzen, muss man zunächst die Resonanzfrequenz des einzelnen Cantilevers kennen. Dann wählt man die Frequenz, mit der der Cantilever zum Schwingen angeregt werden soll, und entscheidet damit, ob man eine Non- oder eine Intermittent-Contact-Messung durchführt (siehe dazu Abbn. 1.10 und 1.11).

- Non-Contact-Modus:

Regt man die Blattfeder mit einer Frequenz knapp oberhalb der Resonanzfrequenz an, erhält man folgende Situation (Abb. 1.10):

Die Schwingungsamplitude der gewählten Frequenz (schwarzer Punkt) ist bei großem Abstand von der Probe nur wenig kleiner als bei der Resonanzfrequenz f_0 . Da sich die Resonanzfrequenz mit kleiner werdendem Abstand zu niedrigeren Frequenzen verschiebt⁵³ (f'_0), nimmt die Amplitude des immer noch bei der Anregungsfrequenz schwingenden Cantilevers stark ab (grauer Punkt). So kommt es im Idealfall niemals zur Berührungsmit der Probe, was durch die Bezeichnung „non contact“ (NC) wiedergegeben wird. Die Probe bleibt in diesem Fall unverändert und wird nicht kontaminiert. Bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeitsfilmen oder Wassertröpfchen werden die darunter liegenden Strukturen jedoch verdeckt.

⁵¹sog. "atomare Auflösung"; vgl.: 1.4.9.7

⁵²Da hierdurch auch an der Bildgebung mehr Atome beteiligt sind (siehe 1.4.9.7), ist auch die Auflösung um den Faktor 10 bis 50 geringer [61]. Eine ausführliche Betrachtung der hier wirksamen Kräfte findet sich in [75].

⁵³Die Schwingung wird in Probennähe gedämpft (siehe hierzu Gl. 1.2).

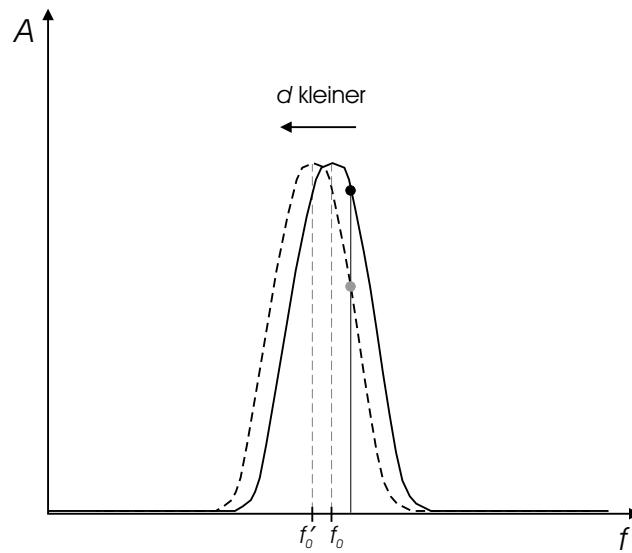


Abbildung 1.10: Non-Contact-Modus: Verhalten der Oszillation bei Annäherung an die Probe und Auswahl der Anregungsfrequenz

- Intermittent-Contact-Modus:

Man kann die Anregungsfrequenz aber auch knapp unterhalb der Resonanzfrequenz wählen (Abb. 1.11):

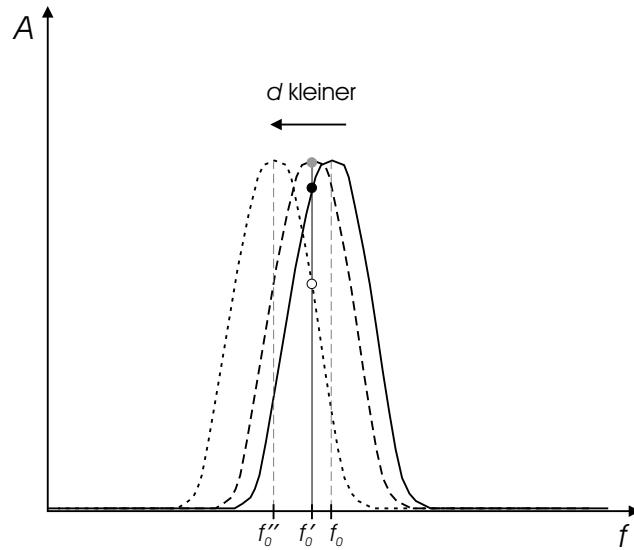


Abbildung 1.11: Intermittent-Contact-Modus: Verhalten der Oszillation bei Annäherung an die Probe und Auswahl der Anregungsfrequenz

Auch hier (schwarzer Punkt) ist die Amplitude zunächst etwas geringer als sie an der Stelle f_0 wäre, vergrößert sich jedoch zunächst bis zum Maximalwert⁵⁴ (grauer Punkt). Erst bei weiterer Annäherung wird die Schwingungsamplitude wieder kleiner (weißer Punkt). Bei günstiger Parameterwahl gelingt es so, jeweils am unteren Umkehrpunkt der Schwingung, die Spitze kurzzeitig in Berührung mit der Probe zu bringen (“intermittent contact”, IC). Diese Methode verbindet minimale Invasivität mit maximaler Auflösung. Feuchtigkeitsfilme werden durchdrungen.

1.4.7 Lateralkraftmikroskopie

Im Kontakt-Modus lassen sich simultan zu den Topografiedaten auch Informationen zur seitlichen Cantileververkippung gewinnen. Diese ist ein Maß für die laterale Kraft, die makroskopisch eine Reibungskraft darstellt [77].

1.4.7.1 Reibung im makroskopischen Maßstab

Als Reibung bezeichnet man die Kraft, die aufgebracht werden muss, um zwei sich berührende Körper gegeneinander zu verschieben [78]. Sie führt somit zu Energieverlust und bewirkt häufig einen Materialverschleiß. Da sich die Kontaktfläche aufgrund von Mikro-Rauigkeiten auf einen kleinen Teil der Oberfläche⁵⁵ beschränkt, nimmt mit zunehmender Auflagekraft⁵⁶ die Kontaktfläche und damit die Reibung zu. Der Zusammenhang zwischen der wirkenden Normalkraft F_N und der zu überwindenden Reibungskraft F_R ist annähernd linear [21]:

$$F_R = \mu \cdot F_N \quad , \quad (1.16)$$

mit dem Reibungskoeffizienten⁵⁷ μ , der vom Material (insbesondere der zwischen den Materialien wirkenden Adhäsionskraft) abhängt und typischerweise zwischen 0,01 und 1 liegt.

1.4.7.2 Reibung auf mikroskopischer Ebene

Im Nanometerbereich spielt die Oberflächenstruktur und -zusammensetzung eine große Rolle. Mikroskopische Materialunterschiede aufgrund von adsorbierten Filmen,

⁵⁴ f'_0 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit mit der Anregungsfrequenz identisch gewählt.

⁵⁵ Bei makroskopischen Körpern ist die Zahl der Kontaktstellen annähernd gleich groß.

⁵⁶ Die Kontaktpunkte verformen sich zunächst elastisch, später plastisch.

⁵⁷ Man unterscheidet zwischen der Haftreibung, die überwunden werden muss, um einen Körper aus der Ruhelage zu bewegen, und der Gleitreibung, wenn sich der Körper bereits bewegt. Meist ist der Haftreibungskoeffizient größer als der Gleitreibungskoeffizient. [79]

Verunreinigungen, Oxidschichten oder Strukturdefekten verändern die Reibung oft deutlich. Was sich im Makroskopischen nur pauschal äußert, lässt sich mit Hilfe der Lateralkraftmikroskopie (LFM) räumlich aufgelöst untersuchen. Aus dieser Möglichkeit hat sich ein ganzer Forschungszweig — die Nanotribologie — entwickelt [80].

1.4.7.3 Interpretation des LFM-Signals

In das Signal der Lateralkraftmikroskopie gehen zweierlei Informationen ein, die beide eine seitliche Verdrillung (Torsion) der Blattfeder bewirken⁵⁸: einerseits die Topografie (Strukturkanten), zum anderen das Material. Sie stellen sich im Bild auf unterschiedliche Weise dar (siehe Abb. 1.12).

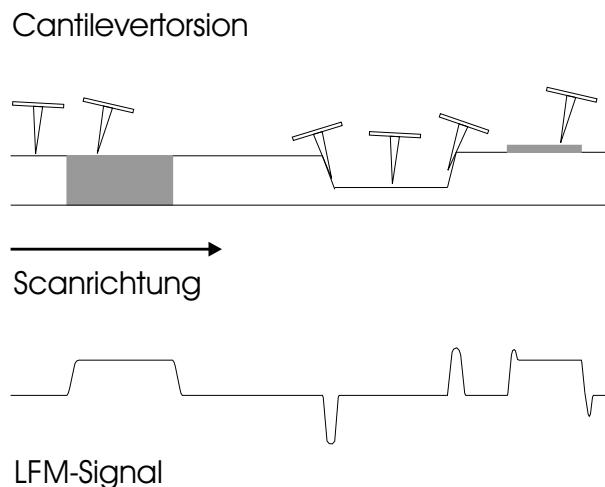


Abbildung 1.12: Zustandekommen des LFM-Signals einer Probe mit Topografie- und Materialunterschieden. Die grauen Bereiche kennzeichnen Abschnitte mit höherem Reibungskoeffizienten.

Aus dem LFM-Signal alleine lässt sich jedoch nicht unmittelbar rückschließen, ob man verschiedene Reibungskoeffizienten oder „nur“ Struktur detektiert hat. Neben dem Vergleich mit der simultan gewonnenen Topografie-Darstellung bietet es sich an, das LFM-Signal auch für die entgegengesetzte Richtung aufzuzeichnen, da dort Stellen mit Materialunterschied invers⁵⁹, Strukturmerkmale aber analog abgebildet werden.

⁵⁸Die Bildzeilen müssen hierzu in x-Richtung aufgenommen werden, damit die Nadel quer zur Blattfeder über die Probe gleitet.

⁵⁹Aufgrund der umgekehrten Bewegungsrichtung ist der Cantilever nun in die andere Richtung verdrillt. Die Verkippung verstärkt sich in Bereichen größerer Rauigkeit.

Gleichung 1.16 zeigt außerdem, dass eine Aussage über die Änderung des Reibungskoeffizienten nur bei konstanter Normalkraft (CFI) erfolgen kann.

Rechteckige Cantilever reagieren auf Lateralkräfte sensibler als v-förmige, lange mehr als kurze und weiche eher als harte.

1.4.8 Auflösungsbegrenzung

Folgende Faktoren beeinflussen, ob zwei nebeneinanderliegende Strukturelemente von einander unterschieden werden können:

1. Grundrauschen und Störungen von außen (vgl. 1.2.1);
2. minimale Schrittweite des Scanners;
3. Spitzenschärfe und -geometrie (siehe auch 1.4.9.2);
4. Anzahl der Messpunkte pro Zeile.

zu 1) Ist das SPM ausreichend von Störeinflüssen abgeschirmt, sind hier nur bei sehr flachen Proben Probleme zu erwarten, da dann das verbleibende Grundrauschen sichtbar werden kann.

zu 2) Bereits der Scanner muss passend zur Größenordnung der erwarteten Strukturen ausgewählt werden; so wird beispielsweise beim verwendeten Gerät mit dem 100- μm -Scanner aufgrund einer unzulänglichen Schrittgenauigkeit keine atomare Auflösung erreicht.

zu 3) Zur Definition der Auflösbarkeit zweier benachbarter Strukturelemente wird in der Mikroskopie üblicherweise das Rayleigh-Kriterium benutzt (siehe Abb. 1.13).

Für die SPM bedeutet dies, dass die zwischen zwei benachbarten Strukturen gemessene Höhe um mindestens 19% niedriger sein muss als die Höhe der Erhebungen, damit sie noch als getrennte Strukturen zu erkennen sind [42].

zu 4) Ist der Abstand der Messpunkte größer als der Abstand der Strukturen, kann keine Struktur mehr erkannt werden. Diese Problematik spielt vor allem dann eine Rolle, wenn aus einer Aufnahme nur ein kleiner Ausschnitt herausvergrößert wird⁶⁰ oder wenn man sehr kleine Einzelemente (z.B. Adsorbate) innerhalb einer großen Fläche suchen muss.

Insgesamt ist stets abzuschätzen, welcher Effekt die Auflösung in der aktuellen Aufnahme begrenzt. Bei der üblichen Aufnahme von 256×256 Datenpunkten pro Bild,

⁶⁰Es ist aufgrund der geringeren Wechselwirkungsduer pro Flächeneinheit manchmal von Nutzen, die Aufnahme größer zu wählen als zur Darstellung der Struktur günstig ist. Alternativ kann man auch die Zahl der Messpunkte reduzieren und zugleich die Aufnahmegeschwindigkeit steigern.

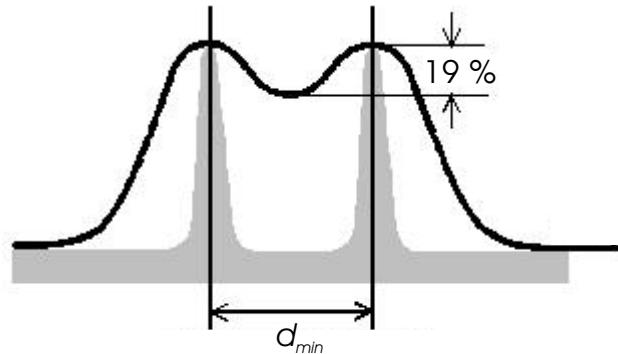


Abbildung 1.13: Auflösungsbegrenzung nach dem Rayleigh-Kriterium [42]; d_{min} bezeichnet den Mindestabstand zweier Strukturen (grau), um sie noch als getrennt wahrzunehmen; die schwarze Linie markiert den Weg der Spitze über die Probe.

ergibt sich bei einer Abbildung von $1 \mu\text{m}$ Kantenlänge eine laterale Auflösung nach (4) von $3,9 \text{ nm}$. Nimmt man eine Spitze mit Radius 10 nm (diese hat eine laterale Auflösung von etwa $2-4 \text{ nm}$), so zeigt sich, dass hier gerade ein Übergang erfolgt: in größeren Aufnahmen begrenzt der Abstand der Bildpunkte die Auflösung, in kleineren die Breite der Cantileverspitze.

1.4.9 Grundlegende Artefakte

Die hier aufgeführten Artefakte treten auch bei Standardmessungen auf. Ihre Kenntnis ist zur Interpretation bzw. Optimierung der Messergebnisse unerlässlich. Die Untersuchung spezieller Artefakte ist unter den Messergebnissen zu finden.

1.4.9.1 Randartefakte

Bei der Richtungsänderung am Anfang und am Ende jeder Zeile kehrt sich die Verdrillung, die der Federbalken aufgrund der Reibungskraft erfährt (siehe 1.4.7), zur anderen Richtung um.

Dies geht mit einer Höhenänderung einher (siehe Abb. 1.14), die am Bildrand als Anstieg (helle Färbung) bzw. Abfallen (dunkle Färbung) zu sehen ist (Abb. 1.15).

Das beschriebene Phänomen ist um so ausgeprägter, je schneller die Datenerfassung stattfindet und je stärker die Reibungskraft ist. Da sich dieses Artefakt bei der Bildbearbeitung nur durch Ausschneiden beseitigen lässt, empfiehlt es sich, einen etwas größeren Bereich aufzunehmen, als den, den man abbilden möchte (vgl. Anhang A.1.1).

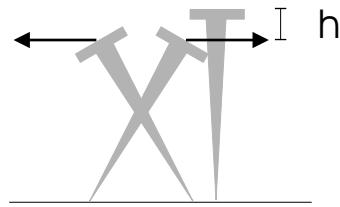


Abbildung 1.14: Höhenänderung bei der Wendung des Cantilevers

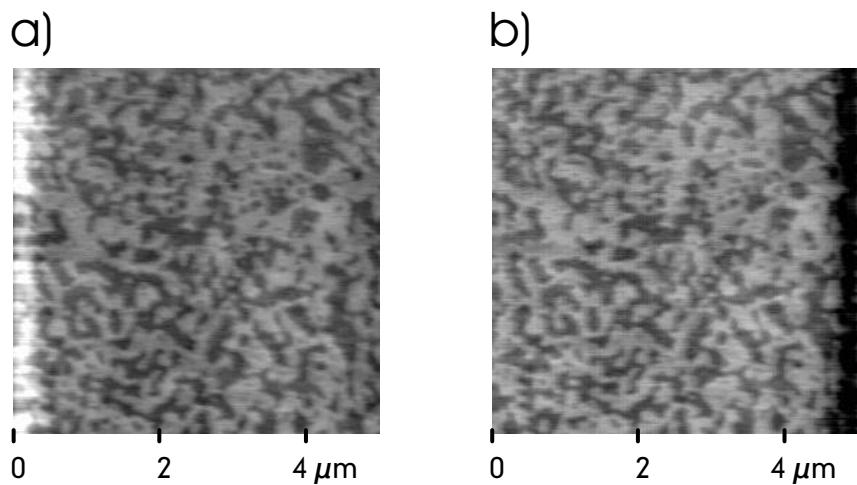


Abbildung 1.15: Randartefakte auf der Topografiedarstellung einer Glasoberfläche. Die Bildzeilen wurden a) von links nach rechts, b) von rechts nach links gewonnen. Die beiden Aufnahmen erfolgten simultan auf einem unbehandelten Deckglas.

1.4.9.2 Spitzenartefakte

Abbildung 1.16 zeigt den Weg (schwarze Linie) der AFM-Spitze über eine Probe (grau) mit scharf begrenzten Stufen und Mesoporen. Aufgrund der begrenzt scharfen Konstruktion der Cantileverspitze kommt es zur Überlagerung der Spitzengeometrie mit der Oberflächenstruktur.

An Stufenkanten bedeutet dies, dass höchstens 90° minus den Winkel der verwendeten Spitze als Anstieg aufgezeichnet werden kann. Nur kleinere Steigungen können als tatsächliche Struktur gewertet werden. Ist die Struktur zu schmal, wie die Mesopore in der Zeichnung rechts, wird auch die Höhenmessung verfälscht, da die Cantileverspitze nicht bis zum Grund dringen kann. Bei quadratisch pyramidalen Spitzen werden feine (runde) Erhebungen oder Löcher zudem viereckig dargestellt.

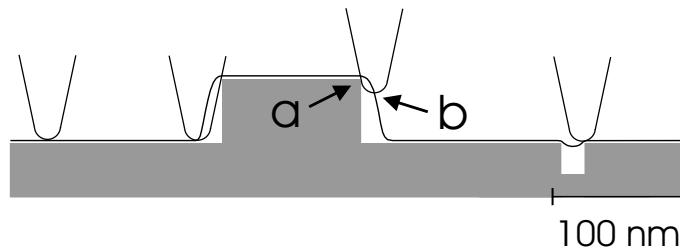


Abbildung 1.16: Auflösungsbegrenzung aufgrund der Spitzengeometrie: a) tatsächlicher Kontaktpunkt, b) scheinbarer Kontaktpunkt. Die Spezifikationen der eingezeichneten Spitze entsprechen denen eines Ultralevers (siehe Anhang B.1).

1.4.9.3 Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit

In Abb. 1.17 ist dargestellt, wie sich die Scangeschwindigkeit auf die Qualität des Topografiesignals auswirkt. Im gewählten Beispiel handelt es sich um einen sehr großen Scanbereich, und die Aufnahmen wurden bei aktivierter Hardwarekorrektur des Scanners (siehe 1.4.1.6) gewonnen. Daher ist der Unterschied zwischen den verwendeten Geschwindigkeiten 1 lps und 10 lps (bei sonst konstanten Parametern) bereits so deutlich⁶¹.

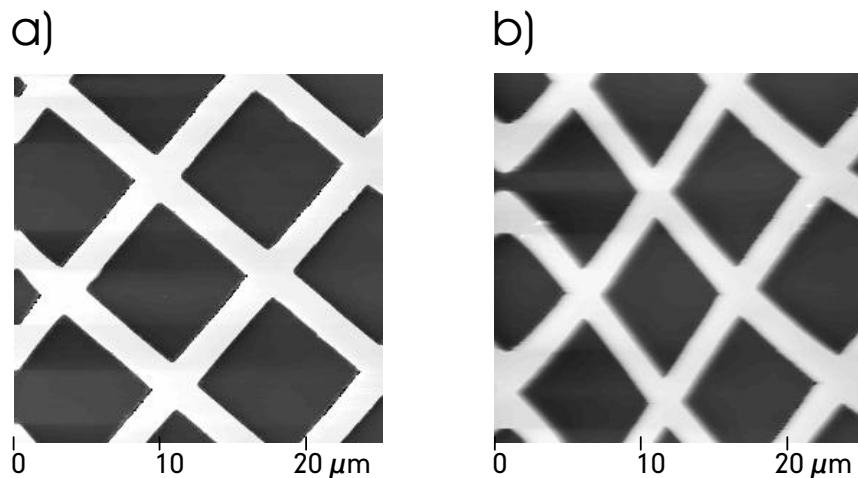


Abbildung 1.17: Beeinflussung der Bildqualität durch die Scangeschwindigkeit: zweidimensionale Topografiedarstellung des 10 μm -Kalibriegitters aus Abb. 1.18; a) 1 lps, b) 10 lps.

⁶¹1 lps = 1 Zeile pro Sekunde

1.4.9.4 Falsche Feedback-Einstellung

Folgende Topografie-Aufnahmen⁶² (Abb. 1.18) eines $10\mu\text{m}$ -Kalibriergitters veranschaulichen die Abhängigkeit der Qualität von der Einstellung des Feedback-Parameters (gain)⁶³. Während ein zu niedriger Wert die Struktur im Topografiebild nur unscharf wiedergibt (a; vgl. 1.4.6), wird bei zu hoher Einstellung das Messsignal von einer Schwingung überlagert (b), deren Anwesenheit auch auf steile Strukturkanten begrenzt sein kann. Ein weiterer Effekt einer zu geringen Feedback-Einstellung ist die Bildung sogenannter „Schatten“ an scharf begrenzten Strukturen: hier kommt es zur Aufzeichnung zu hoher Werte nach einem Anstieg bzw. zu niedriger nach einem Abstieg.

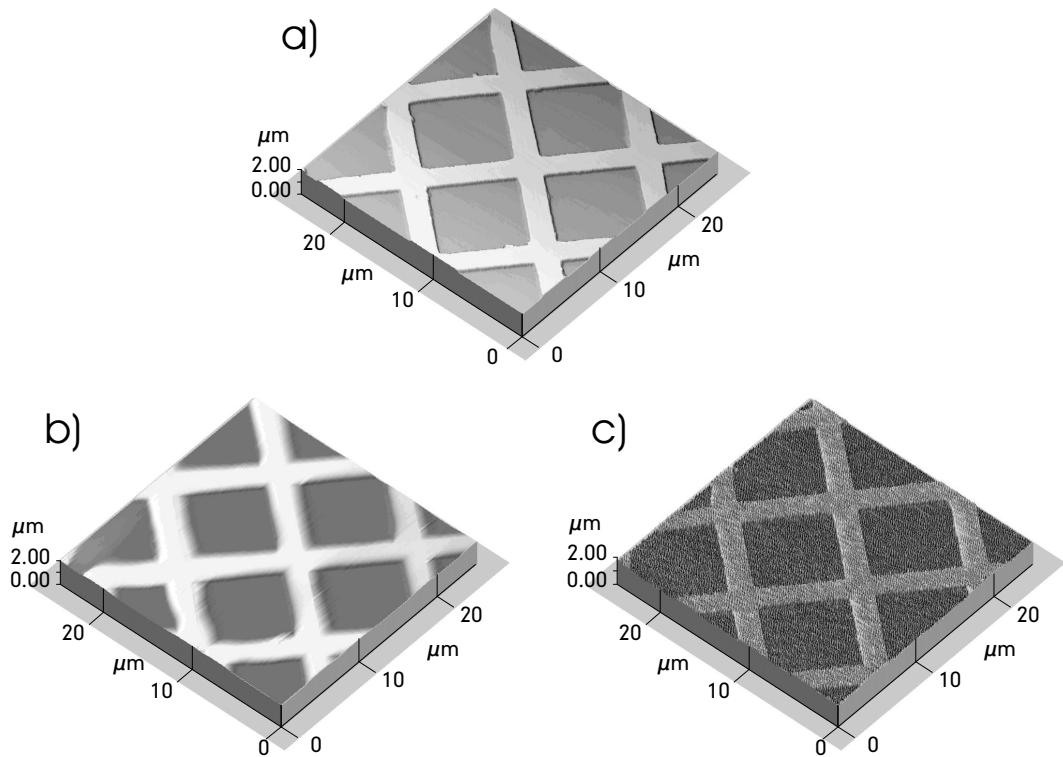


Abbildung 1.18: Auswirkung unterschiedlicher Empfindlichkeiten der Feedback-Schleife:

- optimierte Aufnahme,
- Feedback zu gering,
- Feedback-Parameter zu hoch.

⁶²Es handelt sich hier um C-AFM-Aufnahmen; für NC- und IC-AFM gilt jedoch Analoges.

⁶³Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten.

1.4.9.5 Zeilenversatz

Ein weiteres Artefakt ist besonders auf flachen Proben von Bedeutung: der Zeilenversatz. Auf Grund diverser Scannernichtlinearitäten (vgl.: 1.4.1.5 und 1.4.5) beginnen bei Signalen, die Scannerinformationen repräsentieren (z. B. Topografie), die einzelnen Zeilen einer Aufnahme nie auf exakt demselben Höhenlevel, was sich als Streifen in der schnellen Aufnahmerichtung bemerkbar macht. Sind die Strukturen relativ gleichmäßig über den Bildausschnitt verteilt, lässt sich der Fehler minimieren, indem man jede Zeile auf den gleichen durchschnittlichen Höhenwert setzt⁶⁴ (siehe 3.7.2). Das Cantileversignal weist diesen Versatz nicht auf.

1.4.9.6 Störimpulse

Ebenfalls in Richtung des Zeilenverlaufs entstehen besonders bei großen Höhenunterschieden gelegentlich kürzere oder längere Linien, weil die Nachführrelektronik vorübergehend dem Profil der Probe nicht folgen kann. Diese kurzzeitigen Störimpulse (engl.: glitches) können spontan auftreten oder mechanisch (z.B. durch Anstoßen am Messgerät) ausgelöst werden. Oft handelt es sich nur um einzelne Stellen, die bei der Nachbearbeitung aus dem Bild eliminiert werden können. Auch Sprechschall (insbesondere bei tiefer Stimme) kann Störimpulse auslösen. Dies tritt als Welle an der aktuell aufgenommenen Stelle in Erscheinung.

1.4.9.7 Pseudoatomare Auflösung

Im Bereich atomarer Auflösung spielt ein weiterer Effekt eine Rolle. Häufig ist mehr als ein Atom der Spitze an der Abbildung beteiligt, wie Abb. 1.19 am Beispiel zweier benachbarter Mikrospitzen (siehe auch Abb. 1.5) veranschaulicht:

Unterhalb der Doppelspitze sind die Wege der nummerierten Atome 1 und 2 über die Probenatome im zeitlichen Verlauf skizziert sowie die Summe, die auf den Cantilever wirkt, wenn das Gesamtsignal nur aus diesen beiden Wechselwirkungen besteht. Beachtet man, dass auch die dem Spitzennatom benachbarten Atome⁶⁵ (im Bild hellgrau dargestellt) noch einen (weniger starken) Beitrag zur Gesamtinformation liefern⁶⁶, sieht man, dass das fehlende Atom oft auch nicht mehr zu lokalisieren ist, wenn nur eine Mikrospitze zur Bildinformation beiträgt. So lässt sich im AFM meist nur die Periodizität eines Atomgitters, nicht aber die tatsächliche Atomlage wiedergeben⁶⁷.

⁶⁴Vorsicht geboten ist hier jedoch bei Strukturkanten oder Gitterlinien, die parallel zu den Zeilen verlaufen, da diese dann verschwinden

⁶⁵Insbesondere im Bereich der langreichweitigen Wechselwirkungen (NC- bzw. IC-AFM) sind sehr viele Atome an der Abbildung beteiligt. Im C-AFM ist die effektive Spitze vergleichsweise klein. [81]

⁶⁶Die detektierte Wechselwirkung klingt langsamer mit dem Abstand ab als der Tunnelstrom bei STM.

⁶⁷Wirkliche atomare Auflösung mit NC-AFM wurde etwa 1995 erstmals erreicht; dies ist generell

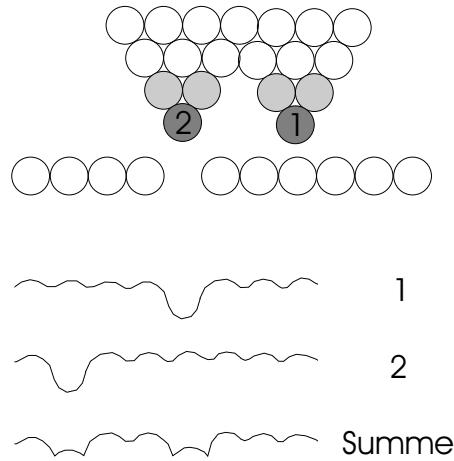


Abbildung 1.19: Signalüberlagerung bei Beteiligung mehrerer Spitzenatome an der Bildgebung.

1.4.9.8 Deformation

Während bei NC-AFM-Aufnahmen an Luft die Gefahr besteht, dass der Feuchtigkeitsfilm oder Wassertröpfchen Strukturen verdecken, muss man bei C- und auch IC-AFM stets damit rechnen, dass die Probe deformiert werden kann. In Abhängigkeit der Beständigkeit der Probe kommt es mit steigender Auflagekraft zunächst zu elastischer, dann zu inelastischer Verformung. Während sich Elastomere oder Graphit weitgehend elastisch verhalten, überwiegt beispielsweise bei Gold die plastische Deformation [85]. Dies gilt auch auf atomarer Skala (siehe 4.1.3). Der Effekt ist unter Atmosphärenbedingungen verstärkt, da die Kapillarkräfte eine beliebige Reduktion der Wechselwirkungskraft nicht zulassen (siehe 1.4.3.4).

1.4.9.9 Test auf Artefakte

Wegen der Vielzahl an möglichen Fehlerquellen ist es nicht immer trivial, zu entscheiden, ob man die korrekten Strukturen oder Artefakte aufgezeichnet hat. Folgende Schritte sind hierbei hilfreich [42]:

1. Die Aufnahme wiederholen, um die Reproduzierbarkeit sicherzustellen;
2. die schnelle Scanrichtung (x bzw. y) ändern und vergleichen;

nur im UHV möglich. Man verwendet hierzu eine besonders geringe Schwingungsamplitude in unmittelbarer Nähe zur Probe [82, 83, 84].

3. die Kantenlänge der Aufnahme variieren und nachsehen, ob die Größe der Strukturen korrekt skaliert;
4. die Probe drehen (ungleich 90°), um Spitzenartefakte pyramidaler Spitzen zu erkennen (siehe hierzu [1.4.9.2](#));
5. die Scangeschwindigkeit variieren, um periodische Strukturen von Cantilever- oder Systemschwingungen zu unterscheiden (vgl. [1.4.9.4](#)).

Kapitel 2

Apparativer Teil

2.1 Auswahl des Gerätes

Erster Teil der Aufgabe war, neben der Einarbeitung in die Thematik, die Auswahl eines zur Messung in Flüssigkeiten geeigneten, möglichst breit einsetzbaren, kommerziellen SPM-Geräts — unter der Nebenbedingung, die Gesamtkosten unterhalb der Grenze zum Großgeräteantrag zu halten.

Hierzu wurden Vertreter folgender Hersteller kontaktiert¹: NT-MDT², Triple-O, Quesant (deutsche Vertretung durch Schaefer), TopoMetrix, Park Scientific Instruments (PSI, deutsche Vermarktung damals durch ATOS inzwischen durch Veeco) und Digital Instruments / Molecular Imaging (DI/MI)³.

Konkrete Angebote wurden von Schaefer, TopoMetrix, PSI und DI/MI erhalten.

Möglichkeiten zur Messung in Flüssigkeiten boten TopoMetrix, PSI und DI/MI an, deren Geräte daraufhin vor Ort begutachtet wurden.

Entscheidungshilfe wurde bei folgenden Personen gesucht⁴: Prof. Dr. Kolb (Experte für elektrochemisches STM), Uni Ulm; Prof. Dr. Heckl (DNA-Untersuchungen in Flüssigkeiten; Schüler von Binnig), LMU München; Prof. Dr. Stratmann⁵ (Elektrochemie, Korrosionsforschung, Grenzflächenchemie), damals Uni Erlangen, seit 2000 Direktor am MPI für Eisenforschung, Düsseldorf. Zudem wurden die mit AFM arbeitenden Gruppen von Priv. Doz. Dr. Stamm (MPI für Polymerforschung, Mainz)

¹Die DPG-Frühjahrstagung vom 23.-27.03.1998 mit dem Sondersymposium „Rastersonden-Mikroskopie und -Spektroskopie bei tiefen Temperaturen“ bot hierzu günstige Gelegenheit.

²russischer Produzent, damals ohne deutsche Servicezentrale; seit Januar 2002 in Deutschland durch ATOS vertreten.

³Das Mikroskop der Firma MI wurde damals mit der Elektronik von DI betrieben und über DI vermarktet; mittlerweile ist die von Prof. Dr. Lindsay - einem SPM-Experten der ersten Stunde - gegründete Firma eigenständig.

⁴Ihnen allen herzlichen Dank.

⁵Die Korrespondenz wurde mit Frau Dr. Dakkouri (jetzt Dakkouri-Baldauf) geführt.

sowie von Herrn Dr. Kopnarski (IFOS, Kaiserslautern) nach ihren Erfahrungen befragt.

So wurde jeder der drei Hersteller mindestens einmal lobend erwähnt.

Letztlich überzeugten die Möglichkeiten der Geräte von DI/MI sowie PSI am meisten. Die Auswahl wurde schließlich anhand der beiden Angebote getroffen, die die jeweiligen Firmen im Rahmen des Budgets auf die oben genannten Anforderungen abgestimmt hatten.

Aufgrund der größeren Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten und der Tatsache, dass es sich — im Gegensatz zu der Alternative — um ein Neugerät mit aktueller Ausstattung handelte, fiel die Wahl schließlich auf das „AutoprobeCP“ von PSI⁶.

Die Messanordnung des Gerätes sieht folgendermaßen aus (Abb. 2.1):

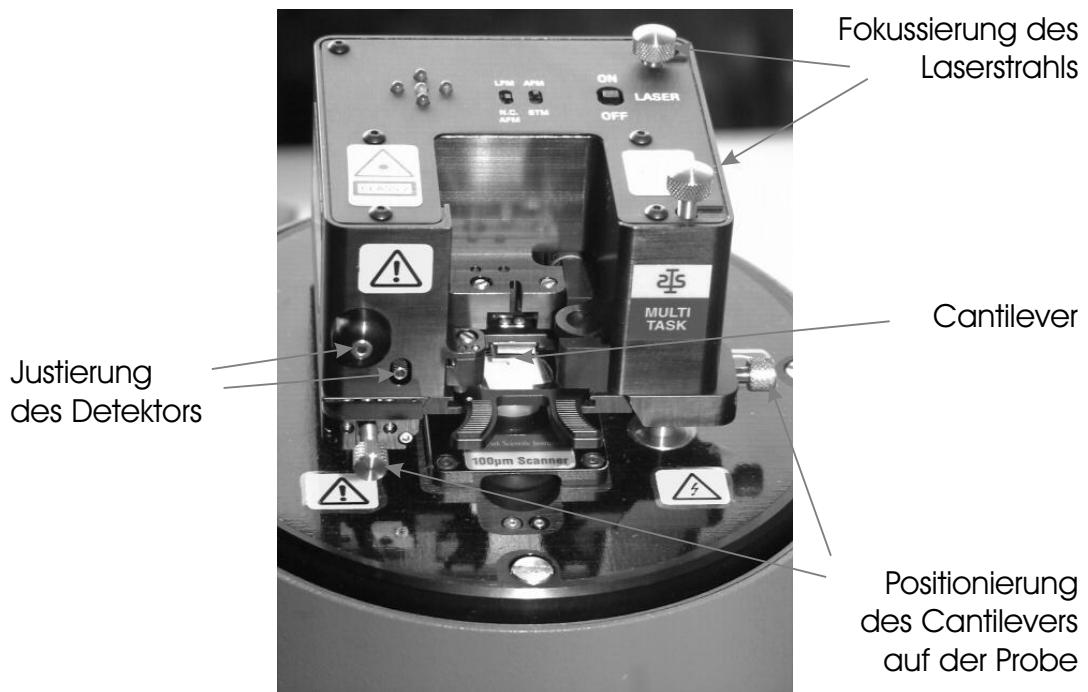


Abbildung 2.1: Messkopf des Autoprobe CP

Bei diesem Modell befindet sich der Scanner unterhalb der Probe (vgl. 1.4.1.3); der Messkopf kann mittels Schrittmotoren automatisch an die Probe angenähert werden. Über dem Cantilever kann das Objektiv einer Mikroskopkamera positioniert werden, um Cantilever und Probe im Messbereich zu beobachten.

Neben den verwendeten Modi C-AFM, LFM und NC- bzw. IC-AFM ist auch STM möglich. Zubehör für FMM und EFM wurde miterworben. Mit Hilfe des in den Uni-

⁶mittlerweile — nach Fusion mit „Topometrix“ und „Lot-Oriel“ — unter dem Namen „TM-Microscopes“ zu finden; Adressen siehe Anhang E.1

Werkstätten in Auftrag gegebenen Bipotentiostaten (siehe 2.3.3) kann auch Elektrochemie (EC-AFM oder -STM) betrieben werden.

2.2 Realisierung der Schwingungsentkopplung

Wie bereits in Kapitel 1.2 ausgeführt, ist die effiziente Eliminierung aller Streinflusse eine kritische Größe, um eine hinreichende Auflösung zu erzielen.

2.2.1 Tischkonstruktion

Zunächst wurde versucht, einen passiv gedämpften Arbeitstisch zu konstruieren. Neben diversen Lagen Dämmmaterial wie Styropor oder Schaumgummi dienten als dämpfendes Element vier über einen Verteiler verbundene⁷ Schubkarrenreifen-Schläuche, die mit einer Arbeitsplatte aus Granit (siehe Anhang E.3.2) belastet wurden.

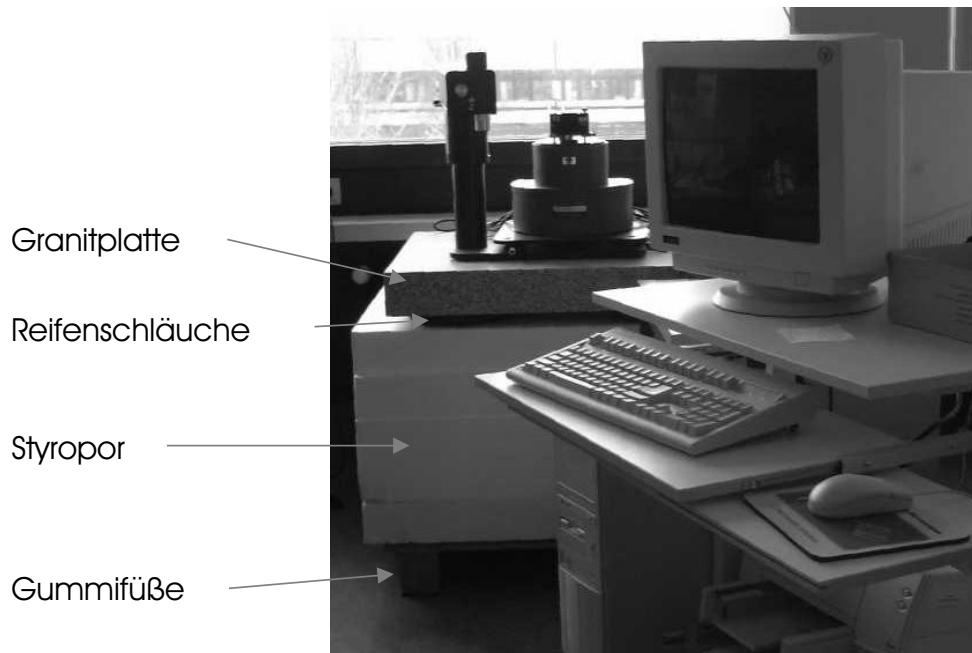


Abbildung 2.2: Beispiel einer Tischkonstruktion zur Schwingungsentkopplung

Leider hat sich auch nach Variation des Luftdrucks keine der getesteten Anordnungen (ein Beispiel zeigt Abb. 2.2) als ausreichend erwiesen. Seismographische Messungen⁸ zeigten zwar eine gute Dämpfung oberhalb 5 Hz, bei 5 Hz jedoch eine Verstärkung der Störschwingungen, also zu hoch um „atomare Auflösung“ zu erreichen.

⁷um einen gleichmigen Luftdruck zu erzielen

⁸Der Seismograph wurde während der Endabnahme von ATOS für 2 Tage zur Verfügung gestellt.

Die Verwendung größerer Reifenschläuche hätte aufgrund der niedrigeren Federkonstante wohl bessere Ergebnisse gebracht, man hätte zu Lasten der Stabilität dann aber nur noch einen Einzelnen verwenden können.

2.2.2 Aufhängung

Schließlich — nach Absprache mit dem Universitätsbauamt — wurde die Granitplatte mittels eines eigens konstruierten Stahlträgers an Gummiseilen (siehe Anhang E.3.3) unter die Decke gehängt⁹.

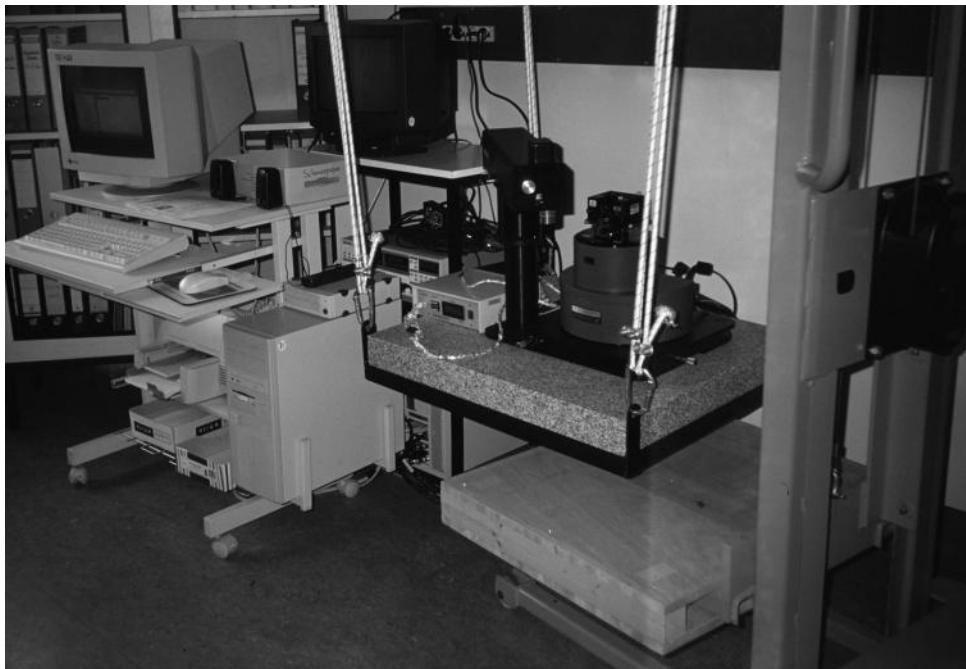


Abbildung 2.3: SPM-Anlage in Betrieb

Abbildung 2.3 zeigt die Anlage im Betriebszustand. Jeweils drei Gummiseile pro Ecke ergaben bei einem Gesamtgewicht von etwa 150 kg und einer Gummilänge von 1,6 m (entspannt) bzw. 2,6 m (gespannt) eine so weiche Federkonstante, dass die Eigenschwingungen nunmehr bei ca. 0,5 Hz vertikal und etwa 0,3 Hz in der Pendelbewegung (Pendellänge ca. 2,9 m) liegen¹⁰. Diese Werte sind niedrig genug, um die geforderte „atomare Auflösung“ (siehe 1.4.9.7, 4.1.2 und 4.1.3) zu erreichen. Trotz der großen Längenänderung der Gummis bei Belastung ist die Aufhängung bei guter Lastenverteilung erstaunlich kippstabil. Schwingungen klingen rasch ab. Um die Gummiseile zu entlasten, wird ein Hubwagen unter die Arbeitsplatte gefahren, wenn das SPM nicht in Benutzung ist (siehe Abb. 2.4).

⁹Zur Deckenbefestigung siehe Abb. 2.4, zur Aufhängung der Arbeitsplatte auch Abb. 2.3.

¹⁰Die Frequenzen wurden mit Hilfe einer Stoppuhr durch Auszählen der Schwingungen bestimmt.

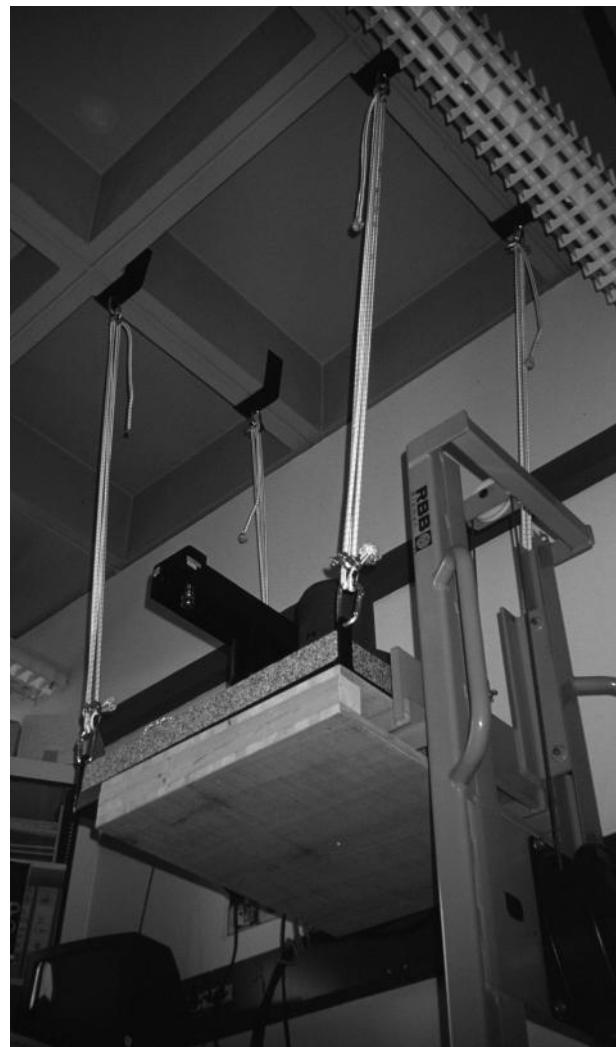


Abbildung 2.4: Aufhängung des SPM-Gerätes und Entlastung der Gummiseile

2.3 Spezialanfertigungen

Zur besseren Adaption des AFM-Gerätes an die speziellen Erfordernisse war die Entwicklung einiger spezieller Komponenten notwendig. Alle unten beschriebenen Konstruktionen wurden in den Werkstätten der Fakultät Chemie gefertigt.

2.3.1 Thermostatisierbarer Probenhalter

Während des Betriebs der SPM-Apparatur erwärmen sich Messkopf und Probenraum unkontrolliert mit der Zeit. Um Messungen bei definierter Temperatur durchführen zu können, wurde daher ein Probenhalter mit integriertem Peltier-Thermostaten entwickelt.

2.3.1.1 Aufbau

Zwischen zwei Metallkörpern befindet sich ein Peltier-Element (siehe Anhang E.4.2) zum Einsatz bei Raumtemperatur ± 30 K, das über einen Regelkreis mit einem Pt100-Temperatursensor (siehe Anhang E.4.3) verbunden ist. Die Steuerung erfolgt extern über ein Elektronikmodul, an dem sich ein Sollwert einstellen lässt und der aktuelle Istwert angezeigt wird. Wegen des geringen spezifischen Gewichts¹¹ (2,70 [1]) und der recht guten Wärmeleitfähigkeit ($2,36 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 273 K [1]) wurde der Thermostat aus Aluminium gefertigt. In den thermostatisierten Probenteller wurde ein starker Permanentmagnet (siehe Anhang E.4.1) integriert, um die gebräuchlichen magnetischen Edelstahl-Probenträger aufsetzen zu können. Der Thermostat wird in den Scanner — anstelle des normalen Probenhalters — eingeschraubt. Zu Einzelheiten der Konstruktion siehe Anhang D.1. Die Anzeige- und Einstellgenauigkeit beträgt $\pm 0,1$ K, die nominale Genauigkeit des Thermostaten ist durch die Toleranz des miniaturisierten Pt100 auf etwa $\pm 0,5$ K begrenzt (siehe Anhang E.4.3), die Reproduzierbarkeit der mittleren Temperaturen liegt jedoch bei ca. $\pm 0,1$ K (siehe Abb. 2.5)¹².

Zum Kühlen der Probe eignet sich die Konstruktion nur bedingt; bei Messungen deutlich unterhalb der Raumtemperatur kann es sein, dass der Temperaturausgleich mit der Luft nicht mehr schnell genug stattfindet und der in Scannernähe befindliche Aluminiumkörper trotz der vergrößerten Oberfläche (siehe Abb. D.2) heiß wird. Es besteht hier die Gefahr einer zu starken Scannererwärmung (siehe 1.4.1.1 und 1.4.1.4)¹³.

2.3.1.2 Temperatureichung

Da die Temperaturregelung anhand der im Inneren des Probenhalters gemessenen Temperatur erfolgt, die Probe jedoch auf einer Seite der Umgebungstemperatur ausgesetzt ist, ist es notwendig, einen von der Raumtemperatur abhängigen, vom Sollwert abweichenden, Nominalwert einzustellen. Hierzu wurden mit Hilfe einer speziellen, flachen Temperatursonde¹⁴ (Pt100) die Oberflächentemperaturen direkt auf dem Probenteller registriert sowie auf einer magnetisch festgehaltenen Metallscheibe, wie sie standardmäßig als Probenträger verwendet wird (elektronische Langzeitmessungen¹⁵ von jeweils 0,5 – 1 h).

Bei Auftragung der Abweichung der Messwerte (T_{ist}) von den eingestellten Temperaturen (T_{stell}) gegen die Differenz zwischen eingestelltem Wert und Raumtemperatur

¹¹Der Aufbau muss vom Scanner mitbewegt werden.

¹²Zur absoluten Genauigkeit siehe 2.3.1.2.

¹³Zudem kommt es unter Atmosphärenbedingungen verstärkt zur Kondensation von Luftfeuchtigkeit, die zur Bildung oft störender Wassertröpfchen auf der Probe führt (vgl. 1.4.3.4 und 1.4.6).

¹⁴wurde mit Klebefilm befestigt

¹⁵Messgerät (Rohde&Schwarz UL45) und Sonde wurden in der Elektronikwerkstatt ausgeliehen; die Messgenauigkeit beträgt $\pm 0,1$ K.

(T_{Raum}) ergibt sich der in Abb. 2.5 dargestellte Zusammenhang.

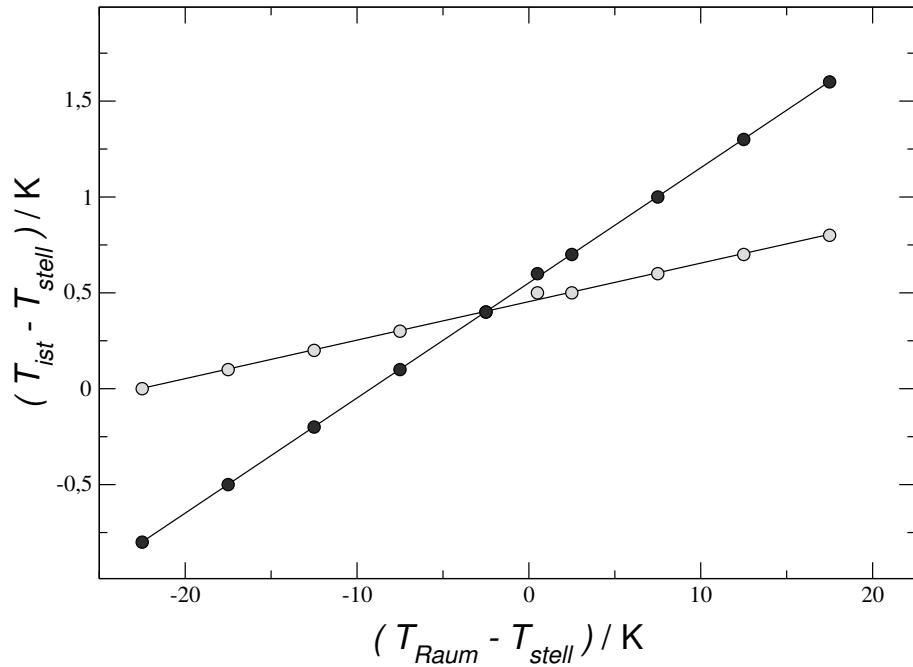


Abbildung 2.5: Temperaturkurve des Peltier-Thermostaten in Abhängigkeit von der Raumtemperatur.

hellgrau: Temperatur direkt auf der Thermostatenoberfläche,
dunkelgrau: Temperatur auf einem Metall-Probenträger.

Es zeigt sich, dass das Aufsetzen des Metallplättchens nochmals zu einem deutlichen Temperaturgradienten führt.

Nimmt man einen linearen Zusammenhang an, so erhält man den einzustellenden Wert nach folgender Formel¹⁶:

$$T_{stell} = \frac{T_{ist} - aT_{Raum} - b}{1 - a} \quad (2.1)$$

Hierin bezeichnet T_{stell} den einzustellenden Temperaturwert bei der Raumtemperatur T_{Raum} , wenn T_{ist} auf der Probe erreicht werden soll; a steht für die Steigung der Ausgleichsgerade gemäß Abb. 2.5, b für den Ordinatenabschnitt.

¹⁶Die Formel kann für Temperaturen in °C oder K verwendet werden, am Gerät ist die Temperatur in °C einzustellen.

Den Offset in der Regelelektronik (y-Achsenabschnitt) sowie die Geradensteigung für eine häufig verwendete Anordnung kann man auch nachjustieren lassen. Sobald eine Probe nicht mehr mit den vermessenen Spezifikationen übereinstimmt, muss jedoch eine neue Temperaturkurve erstellt werden, die möglichst gut mit der tatsächlichen Messsituation übereinstimmt.

2.3.2 Flüssigkeitsmesszelle

In Anlehnung an die Abmessungen der mitgelieferten elektrochemischen Zelle wurde eine spezielle Flüssigkeitszelle mit auswechselbaren Probenhaltern konstruiert, die mit dem zur Flüssigmessung mitgelieferten Cantileverhalter verwendet werden kann (siehe Abb. 2.6).

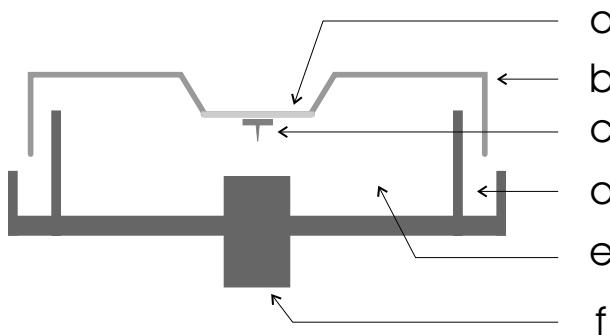


Abbildung 2.6: Schematischer Querschnitt durch die Flüssigkeitsmesszelle:

- a) Glaseinsatz,
- b) Deckel mit Cantileverhalter,
- c) Cantilever,
- d) Auffangrinne,
- e) Flüssigkeitstrog,
- f) Probenhalter.

Als Material wurde Polychlortrifluorethylen (PCTFE, Handelsname: Kel-F) gewählt, da es — ähnlich wie Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE) — relativ leicht und chemisch weitgehend inert ist, jedoch zugleich so formstabil, dass sich auch ein Gewinde einarbeiten lässt.

Die Konstruktionspläne mit detaillierten Angaben befinden sich in Anhang D.2. In den Boden der Wanne (Abb. D.3) wird der Probenhalter (Abb. D.4) eingeschraubt. Zur Abdichtung dient ein O-Ring. Die Probe kann aufgeklebt¹⁷ oder mit einem Stück gelochtem¹⁸ Teflonband festgeklemmt werden. Das Festklemmen hat den Vorteil, dass die Probe nicht durch den Kleber verändert werden kann, ist aber in der

¹⁷z.B. mit Cyanacrylatkleber (Sekundenkleber); dieser kann mit dem zugehörigen Kleberlöser wieder gelöst werden.

¹⁸Das Loch gibt einen Bereich der Probenoberfläche zur Messung frei.

Handhabung komplizierter, da es ein gewisses Geschick erfordert, keine Fingerabdrücke auf der frisch gespaltenen oder gereinigten Probe zu hinterlassen. Hat man es geschafft, spannt sich das Teflonband beim Einschrauben des Probenhalters aber so gut, dass viele übliche Proben damit festgehalten werden können.

In den Boden jedes Probenhalters ist ein extra starker Magnet (siehe Anhang E.4.1) integriert, der die gesamte Messzelle auf dem Magneten des normalen Probenträgers des AFMs so gut festhält, dass mit dem — recht hohen — Aufbau atomare Auflösung (an Luft) erreicht werden kann. Die beiden Löcher im Boden des Probenhalters sind so platziert, dass der Stempel mit dem der elektrochemischen Zelle beiliegenden Werkzeug geschraubt werden kann. Eine Besonderheit der Konstruktion ist, dass das Gewinde so angesetzt wurde, dass die Möglichkeit besteht, die Probenhöhe bis zu 1 mm zu variieren. Dies ist vor allem dann von Nutzen, wenn sich spaltbare Materialien mit der Zeit abnutzen. Man kann sie dann wieder auf Arbeitshöhe¹⁹ nachregeln. Für dickere Proben stehen kürzere Einsätze zur Verfügung. Um auch Proben vermessen zu können, die über den Probenstempel hinaus ragen²⁰, wurde der Grund der Wanne nicht in der eigentlichen Arbeitshöhe angebracht, sondern auf das Niveau des kürzesten Probenhalters abgesenkt.

Beim Befüllen der Zelle ist zu beachten, dass das Eintauchen des Cantilevers eine Flüssigkeitsverdrängung bewirkt. Es muss sich zwar so viel Flüssigkeit über der Probenoberfläche befinden, dass eine blasenfreie Füllung im Bereich des Glaseinsatzes gewährleistet ist; ist die Wanne jedoch zu voll, läuft nicht nur der Überschuss in die Auffangrinne, sondern — aufgrund der Kapillarwirkung des Spaltes zwischen Deckel und Wanne — alles, was sich oberhalb der Probenoberfläche befindet. *Vorsicht: Man übersieht dies leicht, da der Cantilever zwischen Glas und Probe mit einem Tropfen benetzt bleibt*²¹. Je nach eingesetzter Probe und verwendetem Cantileverhalter²² fasst die Zelle etwa 2,0 bis 2,5 mL.

2.3.3 Bipotentiostat

Um elektrochemische Messungen durchführen zu können, ist es nicht nur notwendig, drei Elektroden steuern zu können, auch die Spitze des AFMs muss auf ein definiertes Potential gesetzt werden. Hierzu benötigt man einen Bipotentiostaten, der nach dem Schaltplan aus [86] in der Elektronikwerkstatt in Auftrag gegeben wurde. Das Eingangspotential hierfür wird von einem Spannungsgenerator im Bereich -10 V – +10 V erzeugt.

¹⁹Der Cantilever kann nicht tiefer in die Zelle eintauchen; in größerer Höhe wird die Probe nicht mehr mit ausreichend Flüssigkeit benetzt.

²⁰Diese müssen nach dem Einschrauben des Halters aufgeklebt werden.

²¹Proben, bei denen Flüssigkeit in die Auffangrinne der Messzelle übergetreten ist, sollten generell neu angesetzt werden.

²²An Macor-Plättchen geklebte Cantilever haben eine geringere Flüssigkeitsverdrängung als in den Klemmhalter eingesetzte.

Die Möglichkeit zur Durchführung elektrochemischer AFM-Experimente ist hiermit gegeben, benötigt aber völlig anderes Know-how als die bisher notwendigen Messungen. Es sollte insbesondere eine geeigneter Messzelle mit besseren Elektroden konstruiert werden²³.

²³Laut Aussage von Herrn Dr. R. Kötz (Paul-Scherrer-Institut, Villingen, Schweiz), in dessen Arbeitsgruppe elektrochemische Messungen an einem „Autoprobe“ von PSI durchgeführt werden, kann es auf Grund des nach oben offenen Reservoirs der Ag/AgCl-Elektrode zum Flüssigkeitsaustausch zwischen der einzufüllenden KCl-Lösung mit der zu untersuchenden Lösung kommen; zudem neigt das eingebaute Diaphragma zur Verstopfung.

Kapitel 3

Experimentelles und Datenaufbereitung

3.1 Zeitlicher Rahmen

Die Durchführung der Arbeiten war in folgenden äußersten Rahmen eingebettet (siehe Tabelle 3.1). Zudem wurde von Ende 1998 bis Ende 2001 etwa ein Tag pro Woche für Servicemessungen benötigt, die für diese Arbeit nicht oder nur am Rande verwertet werden konnten (siehe hierzu auch die Auflistung in der Einleitung).

Beginn der Arbeit:	16.03.1998
DPG-Frühjahrstagung in Regensburg:	23.— 27.03.1998
Besichtigungstermine:	02.— 03.06.1998
Eingang der endgültigen Angebote:	19.06.1998
Bestellung des SPMs:	22.06.1998
Lieferung:	06.08.1998
Endabnahme:	09.-10.11.1998
Aufhängung:	Anfang Feb. 1999
erstmals atomare Auflösung:	19.02.1999
Schwerpunktsspraktikum AFM:	28.06. — 28.07.1999
Start der Flüssigmessungen:	01.08.1999
erste erfolgreiche Tensidmessung:	28.01.2000
Fertigstellung der Spezialkonstruktionen:	Februar 2000
Reparatur des Elektronikmoduls:	09.10.2000 — 06.11.2000
Letzte Messungen (bis auf einzelne):	Januar 2002

Tabelle 3.1: Zeitlicher Rahmen der Arbeit

3.2 Kalibrierung des Scanners

Die beiden verwendeten Scanner wurden gemäß der jeweiligen Vorschrift in [87] kalibriert. Als Standard wurde für den $5\mu\text{m}$ -Scanner Glimmer (Muskovit, siehe Anhang E.6.5, Abstand der dargestellten Atomlagen: $5,2 \text{ \AA}$ radial)¹, für den $100\mu\text{m}$ -Scanner das mitgelieferte $1\mu\text{m}$ -Kalibriergitter (im Abstand von $1 \mu\text{m}$ sind Gitterpunkte in eine Goldschicht geätzt) verwendet.

Für jede Probenhöhe wurde eine eigene Kalibrierung durchgeführt (vgl. 1.4.1.3).

3.3 Vorbehandlung der Oberflächen

Generell wurde darauf geachtet, möglichst staubfrei und sauber zu arbeiten.

Glasoberflächen (Deckgläser, siehe Anhang E.6.6) wurden teilweise unbehandelt direkt der Packung entnommen, teilweise in MeOH/HCl gereinigt².

Schichtminerale (Muskovit, HOPG³, siehe Anhang E.6.5) wurden vor jeder Messung frisch gespalten, indem ein Klebestreifen aufgeklebt und wieder abgezogen wurde⁴.

Alle weiteren Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, keiner Vorbehandlung unterzogen.

3.4 Spitzenpräparation

Zur Durchführung der Messungen in Tensidlösungen wurden die frischen Cantilever vor dem Einsetzen in die Zelle in Analogie zu bereits existierenden Studien, z.B. [89, 90], 30 – 60 min mit kurzwelligem UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bei einer Strahlungsleistung von ca. 9 mW/cm^2 bestrahlt⁵ (verwendete UV-Lampe: siehe Anhang E.2). Nach [89] führt dies zu besseren Ergebnissen als ohne Bestrahlung. Korrespondenz mit dem Autor Prof. Dr. W. Ducker ergab ebenfalls, dass diese Prozedur bisher nur auf der empirischen Erkenntnis beruht, dass die Aufnahmen dann etwas besser werden. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Reinigungsprozess, bei dem durch das entstehende Ozon organische Verunreinigungen entfernt werden.

Für die Messungen an Luft wurden die Cantilever nicht vorbehandelt.

¹Der Glimmer wurden in Anlehnung an [88] vermessen.

²Es ergibt sich eine unterschiedliche Grundstruktur (siehe 4.1.1).

³hoch orientierter pyrolytischer Graphit

⁴Bei dieser Prozedur ist darauf zu achten, dass mindestens eine vollständige Schicht am Klebestreifen hängen bleibt und keine losen Partikel auf der Probe verbleiben.

⁵Wieder verwendete Cantilever wurden nicht erneut bestrahlt, da sonst lt. [90] das Resultat verschlechtert wird.

3.5 Bioabbaubare Polymere

Als „bioabbaubar“ bezeichnet man solche Stoffe, die innerhalb eines — bezogen auf ein Menschenleben — kurzen Zeitraums in einem biologischen System (z.B. einem Lebewesen) ohne weitere Eingriffe abgebaut werden können. Man verwendet derartige Substanzen beispielsweise als Gerüstmaterialien im „Tissue Engineering“⁶ oder als Hilfsstoffe zur Herstellung von Arzneiformen aus denen Wirksubstanzen kontrolliert freigesetzt werden können.

3.5.1 Verwendete Polymere

Es wurden Polyethylenglykol-Poly-(D,L-Milchsäure)-Monomethylether-Diblock-Copolymere (Me.PEG x -PLA y) untersucht, welche am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie synthetisiert wurden (zur Synthese siehe [92, 93], Struktur siehe Abb. 3.1). Hierin bezeichnen x und y die jeweilige Molmasse der Komponenten Polyethylenglykol (PEG) bzw. Polymilchsäure (Polylactat, PLA) in kDa (= kg/mol), m und n geben die Anzahl der jeweils verknüpften Monomere wieder.

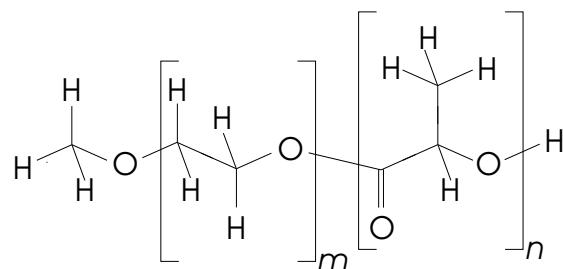


Abbildung 3.1: Strukturformel von Me.PEG_x-PLAy

Als Referenz dienten reiner Polyethylenglykol-Monomethylether (Me.PEG5, $M = 5.000$ g/mol; Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland) und Poly-(D,L-Milchsäure) mit freier endständiger Carbonsäuregruppe (PLA11H, $M = 11.000$ g/mol; Resomer R202H; Boehringer Ingelheim, Ingelheim, Deutschland) sowie Poly-(D,L-Milchsäure), deren Endgruppe mit Ethanol verestert ist (PLA17, $M = 17.000$ g/mol; Resomer R202; ebenfalls Boehringer Ingelheim).

⁶Beim Tissue Engineering (TE) werden Methoden der Biologie, Medizin und Ingenieurwissenschaften mit dem Ziel kombiniert, biologische Gewebe zu entwickeln, die ursprünglich vorhandene Funktionen wiederherstellen, erhalten oder verbessern können [91].

3.5.2 Herstellung der Filme

Nahezu alle in dieser Arbeit präsentierten Polymerfilme wurden folgendermaßen hergestellt⁷: Bei einer Drehgeschwindigkeit von 1950 (Untersuchungsreihe zur UV-Beständigkeit) bzw. 1500 (sonst) Umdrehungen pro Minute wurden 50-100 μL einer Lösung von 50 mg/mL des entsprechenden Polymers in CH_2Cl_2 (p.a., Merck, Darmstadt, Deutschland) auf einen rotierenden Untergrund aus Metall (magnetischer Edelstahl bzw. V2A-Stahl), Polypropylen oder Glas (Deckglas) aufgetropft⁸ (Spin-Coating-Verfahren). Die Präparate hatten jeweils einen Durchmesser von ein bis zwei Zentimetern.

Nach einer Antrocknungsphase von 2 h unter Atmosphärenbedingungen wurden sie mindestens 24 h bei Raumtemperatur im Vakuum (<0,1 hPa; Pumpe: RV5, Crawley, West Sussex, UK) getrocknet.

Die Filme wurden über Blaugel in einem Exsikkator unter Wasserstrahlvakuum aufbewahrt.

3.5.3 UV-Bestrahlung

Zur UV-Bestrahlung der Filme diente eine 30 W Quecksilberdampf-UV-C-Lampe (TUV 30 W LL, Philips Lighting B.V., Roosendaal, Niederlande) in einer Laminar-Air-Flow-Anlage. Der Abstand zwischen Lampe und Probe betrug 60 cm, die Bestrahlungsdauer wurde — wie jeweils angegeben — variiert.

Inklusive der unbestrahlten Kontrollfilme wurden sie anschließend 1 h bei 37 °C in Reinstwasser inkubiert, um das abgespaltene PEG auszuwaschen⁹, bei -80 °C eingefroren und anschließend gefriergetrocknet (Details siehe [95]).

3.5.4 Rasterkraftmikroskopie

Die rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Polymerfilme erfolgte in der Regel auf dem 100 μm -Scanner (Abb. 5.10 auf dem 5 μm -Scanner), im IC-, NC- oder C-Modus bei Aufnahmegeschwindigkeiten von 0,25 bis 1 lps (= Zeilen pro Sekunde)

⁷Anfangs wurden auch Filme untersucht, die nicht rotierend aufgetragen, sondern auf den Träger aufgetropft wurden, der erste Spin-Coater hatte keine Drehzahlangabe und die Konzentrationen der verwendeten Lösungen waren noch nicht standardisiert. Bei Ergebnissen aus diesem ersten Untersuchungsabschnitt wird das in der Bildbeschreibung vermerkt.

⁸Wegen des amphiphilen Charakters der Polymere beeinflussen das verwendete Lösungsmittel und das Verhältnis der Kettenlängen der beiden Blöcke im Copolymer die entstehende Struktur erheblich [94].

⁹Einige Filme wurden zuvor — also direkt nach der Bestrahlung — vermessen

und einer z-Feedback-Verstärkung (gain) von 0,25 bis 1,0 gerätespezifischen Einheiten. Cantileverzustand und eingestellte Parameter wurden anhand von Aufnahmen eines unbehandelten Deckglases¹⁰ überprüft.

3.5.4.1 Messkopfkühlung

Da im ersten Abschnitt der Messungen der Peltierthermostat (2.3.1) noch nicht zur Verfügung stand (siehe 3.1), die Strukturen sich aber recht ambivalent verhielten¹¹, wurde der Erwärmung des Messkopfes —und damit der Probe— durch Auflegen eines mit Küchenkrepp umwickelten¹² handelsüblichen Kühlakkus (aus dem Gefrierfach) entgegengewirkt. So erhaltene Aufnahmen werden mit dem Stichwort „Messkopfkühlung“ gekennzeichnet.

3.5.4.2 Thermostatisierung

Für AFM-Messungen auf dem Peltierthermostaten (2.3.1) wurden die Filme in den meisten Fällen direkt auf die magnetischen Edelstahl-Probenhalter ausgegossen. Einige auf Deckgläsern bereitete Filme wurden mit wenig Wärmeleitpaste¹³ auf die magnetischen Scheiben „geklebt“, wodurch sie ohne weitere Hilfsmittel gut genug befestigt waren. Aufnahmen, bei denen eine konkrete Temperatur angegeben ist, wurden mit Hilfe des Peltier-Thermostaten gewonnen.

3.6 Tensidlösungen

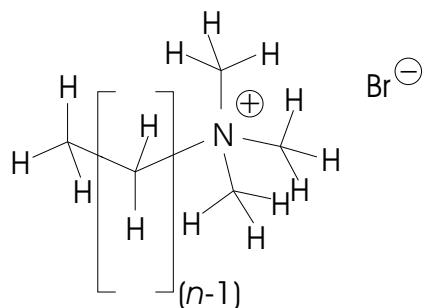


Abbildung 3.2: Strukturformel von C_nTAB

¹⁰Die Glasstruktur ist recht charakteristisch und wesentlich feiner als die vorhandenen Kalibriergitter (siehe 4.1.1), so dass eine beschädigte Cantileverspitze oder falsche Parameter (wie etwa zu großer Abstand zur Probe in den dynamischen Modi) leichter erkannt werden.

¹¹Es wurde eine Abhängigkeit von Temperatur und/oder Luftfeuchtigkeit vermutet.

¹²damit das Mikroskop nicht nass wird

¹³Spende der Elektronikwerkstatt

Das verwendete Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) gehört zur Gruppe der *n*-Alkyl-Trimethylammoniumbromide (Abb. 3.2), wobei *n* die Anzahl der Kohlenstoffatome der längsten Alkylkette angibt und im vorliegenden Fall gleich 16 ist. Zu den verwendeten Reagenzien siehe Anhang E.5; sie wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Das verwendete Reinstwasser wurde einer Milli-Q-Anlage der Millipore Corporation entnommen; es besaß einen spezifischen Widerstand von 18 MΩ cm.

3.6.1 Herstellung der Lösungen

Für den Literaturvergleich wurden jeweils 50 mL der gewünschten molaren Konzentration hergestellt, indem das Tensid und gegebenenfalls das zugesetzte Salz auf einer Analysenwaage (Mettler AT201, Ablesegenauigkeit: ±0,01 mg) in einen Erlenmeyerkolben auf ±0,25 mg exakt eingewogen und mit Reinstwasser auf 50 mL verdünnt wurden.

Die CTAB-Alkohol-Wasser-Lösungen wurden durch Einwiegen aller Komponenten hergestellt. Die Konzentrationen entlang der vermessenen Pfade (siehe Phasendiagramme 5.30 und 5.41) wurden jeweils durch Verdünnen einer Stammlösung mit Reinstwasser erhalten. Die Stammlösungen wurden aufgrund der großen benötigten Menge (ca. 350-750 g Gesamtmasse) auf einer Oberschalenwaage des Typs Mettler Toledo PB1502 (Ablesegenauigkeit ±0,1 g) hergestellt, die Verdünnungsreihen auf einer Analysenwaage (Mettler Toledo AB204, Ablesegenauigkeit: ±0,1 mg). Die so hergestellten Lösungen hatten mindestens die in Anhang C.2 angegebene Genauigkeit.

Da während der AFM-Messungen ohnehin mit geringfügigen Konzentrationsänderungen gerechnet werden muss, war eine Luftauftriebskorrektur nicht erforderlich.

3.6.2 Messung mit der kleinen Flüssigkeitszelle

Anfangs wurden die Tensidmessungen in der Mikro-Zelle durchgeführt, da diese auf dem Peltier-Thermostaten (siehe 2.3.1) thermostatisierbar ist¹⁴.

Es handelt sich hierbei um einen Cantileverhalter mit Glaseinsatz über dem Cantilever, der oben mit zwei Anschlüssen für Teflonschläuche (siehe Anhang E.6.2) zum Befüllen sowie mit einer Klemmvorrichtung für den Cantilever versehen ist. Nach unten ist die Zelle (Durchmesser am unteren Rand: 11 mm) offen und mit einer Viton-Dichtung versehen, so dass sich nach Aufsetzen auf einem glatten Untergrund

¹⁴Zunächst wurde unthermostatisiert gearbeitet, da der Thermostat erst im Februar 2000 fertiggestellt wurde (siehe 3.1).

ein geschlossenes Volumen von $50 - 100 \mu\text{L}$ ergibt¹⁵.

Gemäß der mitgelieferten Anleitung [97] wurde sie zum Befüllen zunächst mit einem hängenden Tropfen versehen und erst dann vorsichtig auf die Probe aufgesetzt, da ohne Ausnutzung der Kapillarkräfte ein blasenfreies Befüllen des Raums zwischen Cantilever und Glas nicht möglich ist.

Die Aufnahmen mit dieser Zelle wurden auf dem $100\mu\text{m}$ -Scanner (Kalibrierung siehe 3.2) durchgeführt.

Trotz Inkaufnahme dieses hohen Aufwands hat sich die Arbeit mit dieser Zelle bei Tensidlösungen nicht bewährt, da sie wegen der guten Benetzungseigenschaft der Lösungen leicht leer läuft. Aus demselben Grund konnte auch die vielversprechende Option der dynamischen Modi nicht genutzt werden, da stets Feuchtigkeit in die Halterung drang. Die Zelle konnte daher nur mit der Halterung ohne Piezoelement¹⁶ benutzt werden.

Nach Reparatur des Glaseinsatzes — dieser hatte sich herausgelöst und wurde auf Rat des Serviceteams von ATOS unter Zuhilfenahme einer Stecknadel mit Sekundenkleber wieder eingesetzt — brach die Klemmvorrichtung für den Cantilever ab, da sich trotz sehr präziser Arbeit der Draht in der Metallführung festgesetzt hatte und weder mit Kleberlöser noch durch Ultraschallreinigung in diversen Lösungsmitteln wieder lösen ließ¹⁷. Aufgrund dieser Erfahrungen wird seither der Cantilever mit Sekundenkleber eingeklebt und mit Kleberlöser wieder gelöst, was angesichts der ohnehin am Glas vorhandenen Klebestelle am vernünftigsten schien¹⁸. Es wurden die Cantilever NC-UL-A, ML-D und ML-E (siehe Anhang B) verwendet.

3.6.3 Messung mit der großen Flüssigkeitszelle

Der größte Teil der Messergebnisse an Tensidlösungen wurde in der großen Flüssigkeitszelle (siehe Kap. 2.3.2) erhalten. Diese ist nicht thermostatisierbar. Die Raumtemperatur¹⁹ lag bei allen Lösungen oberhalb der jeweiligen Krafft-Temperatur.

Diese Zelle wurde mit dem $5\mu\text{m}$ -Scanner benutzt und auf Muskovit kalibriert (siehe 3.2).

Das Flüssigkeitsvolumen der Zelle beträgt $2,0 - 2,5 \text{ mL}$.

¹⁵Eine Überschlagsrechnung führte — in Übereinstimmung mit [96] — zu dem Ergebnis, dass dieses Volumen groß genug ist, dass es bei Lösungen von mehr als 1 mmol/L zu keiner signifikanten Konzentrationsänderung im Bulk kommt, selbst wenn sich an allen Oberflächen eine Doppelschicht aus Tensidmolekülen ausbildet.

¹⁶An dem Piezoelement wird zur Erzeugung der Cantileverschwingung Hochspannung angelegt.

¹⁷Da der Schaden erst beim nächsten Cantileverwechsel bemerkt wurde, ist auch unklar, ob Kleber eingedrungen oder Tensid auskristallisiert ist.

¹⁸Eine neue Messzelle hätte etwa 4500 DM gekostet.

¹⁹Die Temperatur in der Lösung ist wegen der Erwärmung des Messkopfes etwas höher.

Die Cantilever NC-UL-A und ML-D oder ML-E (siehe Anhang B) kamen zum Einsatz, wobei die Chips der Microlever (manchmal auch der Ultralever) vor dem Einsetzen in den Cantileverhalter ca. 1 mm gekürzt werden mussten²⁰, damit der reflektierte Laserstrahl auch nach Eintauchen in die Lösung noch auf dem Fotodetektor auftraf.

3.6.4 Reinigung der Messzellen

Da die Flüssigkeitsmesszellen (bei der großen nur der Deckel) nicht mit Aceton gespült werden dürfen und der Cantilever keine mechanische Belastung wie Wasserstrahl, Lösungsmittel aus Spritzflaschen oder Trocknen im Stickstoffstrom erfahren darf, wurden sie durch Einstellen in geeignete Alkohol-Wasser-Mischungen gesäubert²¹, abschließend mit destilliertem Wasser gespült und unter Ausnutzung der Kapillarwirkung weitgehend trocken gesaugt (insbesondere die Zuleitungen und die Spalte in Cantilevernähe). Cantilever, die wieder verwendet werden sollten, verblieben hierbei in der Apparatur. Die Mikro-Zelle kann in der Halterung belassen werden, sofern diese kein Piezoelement enthält. Wichtig ist, dass die Zellen vollständig trocken und sauber sind, bevor man sie erneut einsetzt.

3.6.5 Leitfähigkeitsmessungen

Die Messung der Leitfähigkeiten erfolgte mit einem Leitfähigkeitsmessgerät vom Typ „Ion/EC Meter C733“ der Firma Consort bei $25,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Proben wurden hierzu in einen silikonölgefüllten Badthermostaten (Eigenbau [98], Temperaturkonstanz $\pm 0,002 \text{ K}$) bzw. einen wassergefüllten Kryostaten (Julabo F32 HD, Temperaturkonstanz $\pm 0,01 \text{ K}$) eingetaucht.

Das Messgerät besitzt eine mit zwei platinierten Platinelektroden und einem Pt100-Temperaturfühler ausgestattete Tauchsonde (Modell: S615T, Serien-Nr.: L99), die mit wässriger KCl-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) kalibriert wurde. Es ergab sich eine Zellkonstante von $C = 0,761 \text{ cm}^{-1}$.

Diese Methode liefert aufgrund der großen Leitfähigkeitsunterschiede der vermessenen Lösungen von kationischen Tensiden eine hinreichende Näherung des Leitfähigkeitsprofils [99, 100, 101]. Die Ergebnisse (Mittelwerte aus zwei bis drei Messungen) sind in Anhang C.2 mit der jeweiligen Ablesegenauigkeit (drei bis vier gültige Ziffern) wiedergegeben.

²⁰Hierzu wurde ein Teppichmesser verwendet.

²¹Die Zelle wurde so in ein mit Flüssigkeit gefülltes Becherglas gestellt, dass sie ganz eintaucht und der Cantilever das Glas nicht berührt; das Lösungsmittel wurde mehrmals erneuert.

3.7 Darstellung der AFM-Daten

Die in dieser Arbeit abgebildeten AFM-Aufnahmen werden alle in einer Grauskala dargestellt, der jeweilige z-Wert verläuft im gewählten Bereich also kontinuierlich von schwarz (niedriger Wert) nach weiß (hoher Wert). Bei dreidimensionalen Darstellungen kann wegen des Schattenwurfs nicht mehr jeder Grauton exakt einer Höhe zugeordnet werden. Die Skalierung in y-Richtung entspricht stets der in x-Richtung. Zur Interpretation ist noch folgendes zu erläutern:

- a) Topografiesignale: Dargestellt werden Höhenwerte relativ zueinander. Je heller der Grauton desto höher ist die Erhebung der Struktur. In der dreidimensionalen Abbildung sind alle drei Achsen mit einer Skala versehen, die zweidimensionale Abbildung erfolgt ohne explizite Angabe der Grauwertskala. Falls für die Auswertung einzelner Strukturen von Bedeutung wird zusätzlich ein Höhenprofil angegeben.
- b) Cantileversignal: Dieses Signal gibt die Verbiegung des Cantilevers wieder (siehe 1.4.6). Die Abbildung des Fehlersignals erfolgt ausschließlich zweidimensional ohne Angabe der z-Skala, da es nur die x-y-Verteilung der Oberflächen-Feinstruktur, nicht aber die Höhenwerte korrekt wiedergibt²².
- c) LFM-Signal: Die Darstellung erfolgt in Volt, d. h. direkt als das Signal, das von der Photodiode (vgl. 1.4.4) ausgegeben wird. Es werden zweidimensionale, simultan gewonnene Aufnahmen (schnelle Scanrichtung: x) in beide Richtungen gegenübergestellt²³.

3.7.1 Auswertung periodischer Strukturen

Es bestehen zwei Möglichkeiten, Abstände periodischer Strukturverläufe in den AFM-Aufnahmen zu bestimmen, die beide verwendet wurden²⁴:

- Analyse mittels Fast-Fourier-Transformation (FFT)

Wendet man auf die Messpunkte einer AFM-Aufnahme eine FFT an, erhält man eine Häufigkeitsverteilung der auftretenden Periodizitäten (Frequenzen). In der verwendeten Software (PSI ProScan Image Processing, Version 1.5) werden diese Häufigkeiten in einer Ebene grafisch durch helle Punkte (je heller, desto häufiger) angezeigt. Zu jedem Punkt lassen sich x-, y- und r-Wert ablesen, was dem Abstand (Periode) der Strukturen in x- und y-Richtung bzw. dem radialen Abstand entspricht. Bei regelmäßig angeordneten kugelförmigen Strukturen (Punkte im Fourier-Raum; siehe Abb. 4.4 und 4.7) und kurzen

²²Es wurden stets Messungen mit signifikantem Feedback durchgeführt.

²³Eine Ausnahme bilden hier Aufnahmen auf atomarem Niveau, bei denen das LFM-Signal — auch in y-Richtung(!) — eine besonders scharfe Abbildung der Atomlagen wiedergibt.

²⁴Einige dieser Analysen werden zur Veranschaulichung an geeigneter Stelle exemplarisch mit dargestellt.

Zylindern (Ausschnitt einer Kreislinie im Fourier-Raum) wurden die radialen Abstände ausgewertet, bei langgestreckten Wellenmustern bzw. bei Störfrequenzen (Linien in Scanrichtung im Fourier-Raum; siehe Abb. 5.19) die entsprechende Komponente (x- oder y-Anteil).

- Analyse entlang einer Linie

In manchen Fällen ist es günstiger, Strukturabstände direkt zu messen. Hierzu kann eine beliebige Linie bzw. der Durchschnitt mehrerer paralleler Linien dargestellt und vermessen werden (siehe Abb. 5.18, 5.20, 5.21 und 5.22). Dabei können auch Höhenunterschiede ausgewertet werden.

3.7.2 Bildbearbeitung

Die Nachbearbeitung der Rohdaten erfolgt mit Hilfe der mitgelieferten Software (PSI ProScan Image Processing, Version 1.5). Feinarbeiten wie Vergrößern der Schriften müssen in einem geeigneten Bildbearbeitungsprogramm (z.B. Corel Draw) durchgeführt werden. Um eine bessere Auflösung — sowohl der zweidimensionalen als auch der dreidimensionalen Strukturdarstellung — zu erreichen, werden globale Verkippungen oder Krümmungen aus den Rohdaten herausgenommen, so weit diese ohne wesentlichen Informationsgehalt sind. Der Versatz zwischen den einzelnen Zeilen einer Aufnahme wird — falls notwendig — ebenfalls eliminiert, da es sich hier um ein Artefakt (vgl. 1.4.9.5) handelt. Vereinzelte Störungen werden herausgenommen, indem die Stelle mit der Option „degitch“ im Grauwert der Umgebung angepasst wird. Einige Aufnahmen werden nach Ausfiltern hochfrequenter Störsignale dargestellt²⁵.

3.7.3 Korrektur der Kraft-Abstands-Daten

Da die Rohdaten der Kraft-Abstands-Untersuchungen im allgemeinen weder den Kraftnullpunkt noch die Scanner-Nulllage exakt wiedergeben, wurden die Kurven mit Hilfe der Mathematiksoftware „Maple“ in x- und y-Richtung derart verschoben, dass sie einen sinnvollen Nulldurchgang aufweisen (siehe Anhang C.4). Die korrigierten Daten wurden exportiert und unter Linux mit Hilfe des frei erhältlichen Programmes „xmGrace“ dargestellt²⁶.

Als Nullpunkt wurde der Schnittpunkt des waagrechten Kurvenverlaufs in großer Entfernung der Spitze zur Probe mit dem annähernd linearen Anstieg nach der Kontaktierung bzw. vor dem Kontaktverlust angenommen (siehe Abb. 1.8), der mittels linearer Regression der entsprechenden Kurvenabschnitte bestimmt wurde. Im Fall der Untersuchung von Adsorbatschichten muss damit gerechnet werden, dass die gewählte Nulllage nicht zwingend die blanke Glimmer- oder Graphitschicht darstellt, sondern einer besonders fest haftenden ersten Adsorbatschicht entsprechen

²⁵Filterungen werden stets in der Bildbeschreibung angegeben.

²⁶Zur Problematik des Exports der gespeicherten Rohdaten siehe A.2.3 und A.2.5.

kann [102]. Wird der z-Nullpunkt erst bei recht hoher Kraft erreicht, ist zu bedenken, dass sich eine leichte Verschiebung aufgrund der an dieser Stelle bereits flacheren Steigung ergibt.

In der Literatur wird die Kurve für das Wegziehen des Cantilevers häufig so dargestellt, dass beide Kurven am Wendepunkt — wie in den Rohdaten — zusammenhängen. Damit wird der Nulldurchgang aber abhängig davon, bis zu welcher Kraft gemessen wurde. Die absolute x-Lage dieser Kurve ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da ohnehin höchstens die maximale Adhäsionskraft (y-Achse) ausgewertet wird. Ausschlaggebend für die separate Verschiebung beider Kurven war, dass sich in einigen Fällen Strukturmerkmale, die sonst durch die zweite Kurve verdeckt würden, in der Annäherungskurve besser erkennen lassen.

Kapitel 4

Charakterisierung von Festkörperoberflächen

4.1 Oberflächenuntersuchungen an Luft

Im Folgenden werden die für diese Arbeit benötigten Oberflächen von Glas, Muskovit und hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) an Luft charakterisiert. Unter Atmosphärenbedingungen werden die in den Kraft-Abstands-Kurven gemessenen Kräfte von der Stärke der Kapillarkräfte dominiert (vgl. [1.4.3.4](#)), so dass sie bei leeren, harten Oberflächen, wie den hier vorgestellten, stärker von den äußeren Bedingungen abhängen als vom Substrat. Eine explizite Angabe macht also wenig Sinn. Ihr prinzipieller Verlauf entspricht dem in Abb. [1.8](#) wiedergegebenen.

4.1.1 Glasoberflächen

Unbehandelte Deckglasoberflächen wurden als Testobjekt eingesetzt, um die Cantilevertauglichkeit und Parameterwahl in den dynamischen Modi zu überprüfen, da die zur Verfügung stehenden Kalibriegitter sehr grob sind und damit deren Strukturen auch bei schlechtem Cantilever oft noch gut wiedergegeben werden.

Das unbehandelte Deckglas weist eine charakteristische Inselstruktur von etwa 1 nm Dicke auf (Abb. [4.1](#) (a1) bis (a3)). Im LFM (Abb. [4.1](#) (a2) und (a3)) erkennt man, dass die verschiedenen Bereiche unterschiedliche Rauigkeit aufweisen, als wäre die Glasfläche von einem schlecht benetzenden Film überzogen. Ein Anruf beim Hersteller (siehe [E.6.6](#)) ergab, dass es sich bei der anhaftenden Schicht wohl um Glasstaub aus der Produktion handelt.

Reinigt man das Glas (hier in einer Mischung aus HCl und MeOH), so verschwindet die Inselstruktur (siehe Abb. [4.1](#) (b1) bis (b3)), was im LFM (Abb. [4.1](#) (b2) und (b3)) besonders gut zu erkennen ist.

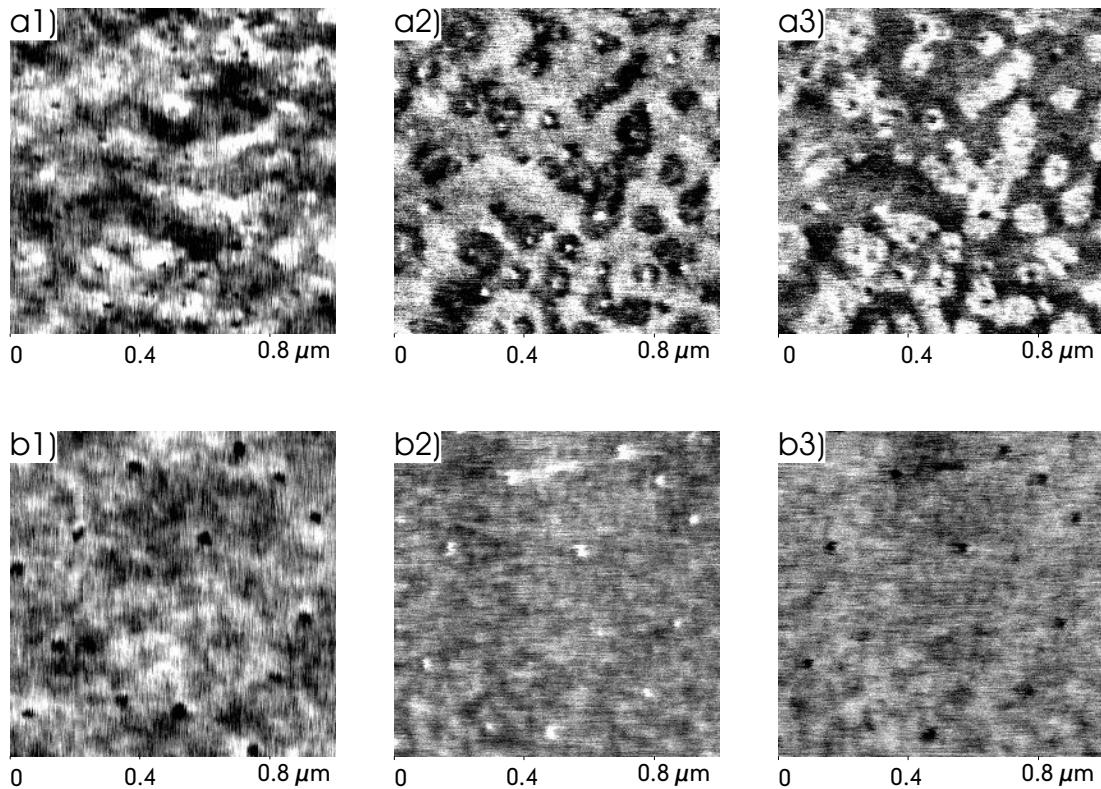


Abbildung 4.1: Aufnahmen eines unbehandelten (obere Reihe) bzw. MeOH/HCl-gereinigten (untere Reihe) Deckglases, Cantilever C-UL-B, SetPoint 10 nN; 1) hoch aufgelöste Topografie, 2) LFM von links nach rechts, 3) LFM von rechts nach links.

4.1.2 Glimmer

Aufgrund seiner atomar glatten Oberflächenstruktur wird Glimmer in der Rasterkraftmikroskopie häufig als Trägermaterial eingesetzt. Als Schichtsilikat ist er zudem leicht spaltbar (vgl. 3.3) und bietet somit jeder Probe eine frische, saubere Oberfläche. Diese ist negativ geladen und besitzt eine hydrophile Eigenschaft.

Meist kommt der hier verwendete (rosa) Muskovit ($KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$), der auch in der Elektrotechnik als Isolator genutzt wird [103], zum Einsatz. Er zeigt die in Abb. 4.2 dargestellte Schichtstruktur.

Beim Spaltprozess werden unterschiedlich viele Schichten abgetragen. So kommt es an einigen Stellen auch zur Bildung von Stufen unterschiedlicher Höhe. Auf den resultierenden Terrassen ist der Glimmer jedoch atomar eben.

Abb. 4.3 zeigt das Cantileversignal und die hoch aufgelöste Topografie einer Fläche mit 0,5 μm Kantenlänge. Dies entspricht einer typischen Ausschnittsgröße, wie sie

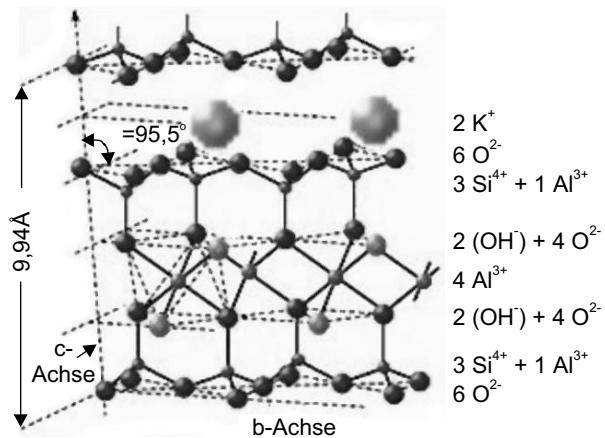


Abbildung 4.2: Gitterstruktur des Schichtsilikats Muskovit (2 Formeleinheiten $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$) [104]

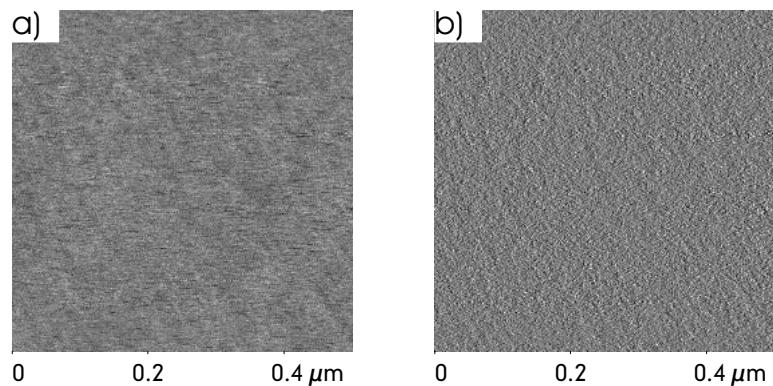


Abbildung 4.3: Glimmer an Luft (Cantilever ML-E, SetPoint 1 nN):
a) Topografie (hohe Auflösung), b) Cantileversignal.

zur Beobachtung der Tensidadsorption verwendet wird. Im abgebildeten Bereich befindet sich keine Stufenkante.

Typische rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der atomaren Struktur an Luft werden in Abb. 4.4 wiedergegeben.

Manchmal gelingt die Darstellung im hochauflösenden Topografiemodus (Abb. 4.4 (a)). Da hier der Zeilenversatz recht stark ist, ist die Darstellung im Cantileversignal (Abb. 4.4 (b)) meist einfacher. Die beste Auflösung erzielt man jedoch im LFM (Abb. 4.4 (c))¹, wobei hier die Scanrichtung keine Rolle spielt (sogar bei Scan in y -Richtung zeichnet die seitliche Verkipfung des Cantilevers die Strukturkanten scharf nach).

¹Die Aufnahmen 4.4 (b) und 4.4 (c) wurden simultan gewonnen.

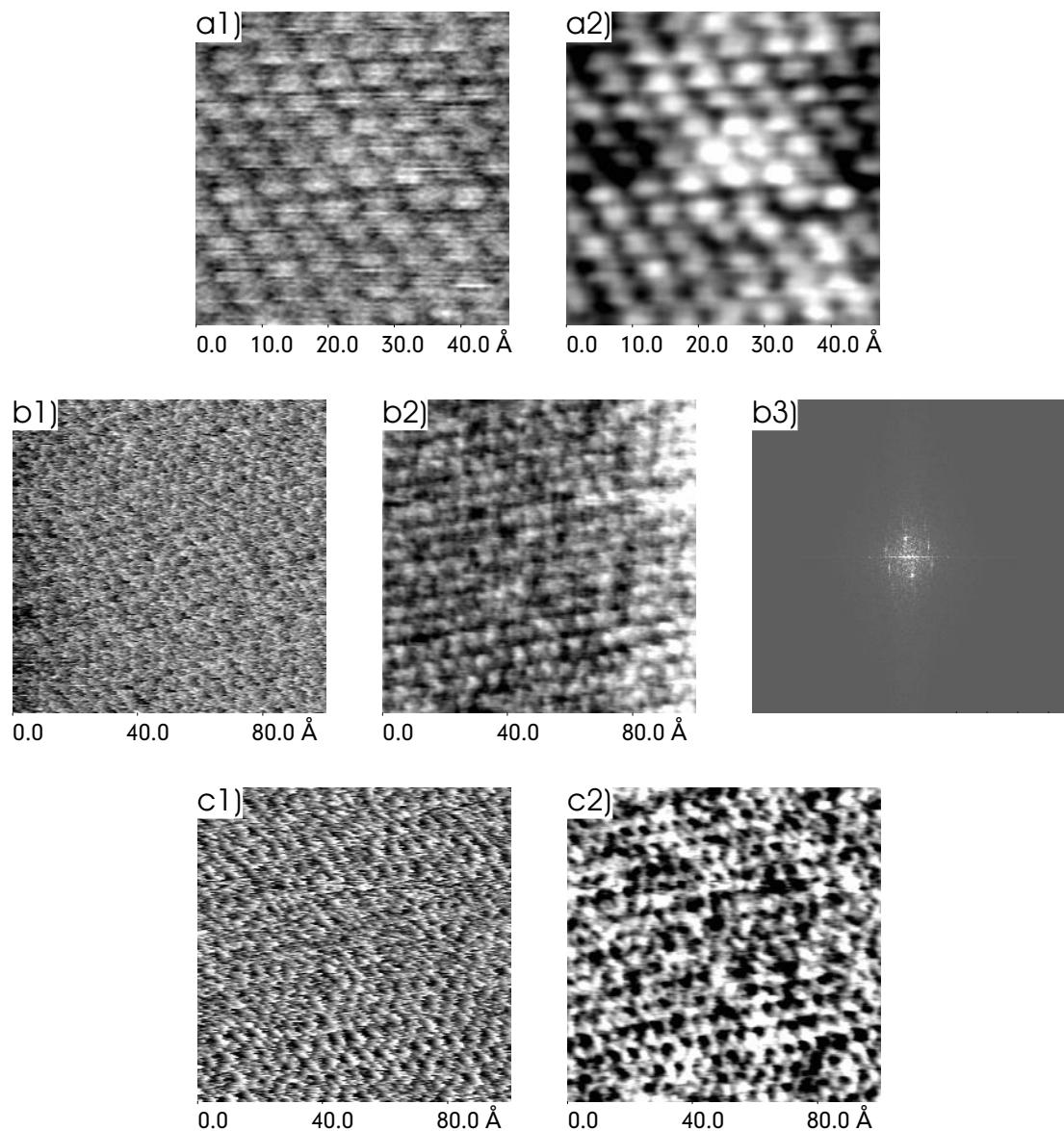


Abbildung 4.4: Atomare Auflösung auf Muskovit (C-AFM, Cantilever ML-E, SetPoint minimal (< 0,1 nN), Scangeschwindigkeit maximal (ca. 50 lps));

- a) Topografie (hohe Auflösung; a1: ungefiltert, a2: 1/f-gefiltert in x, y und r),
- b) Cantileversignal (b1: ungefiltert, b2: 1/f-gefiltert in x, y und r, b3: FFT zu b2 – radialer Abstand 5,0 bis 5,4 Å),
- c) LFM(c1: ungefiltert, c2: 1/f-gefiltert in x, y und r).

Was wird hier abgebildet?

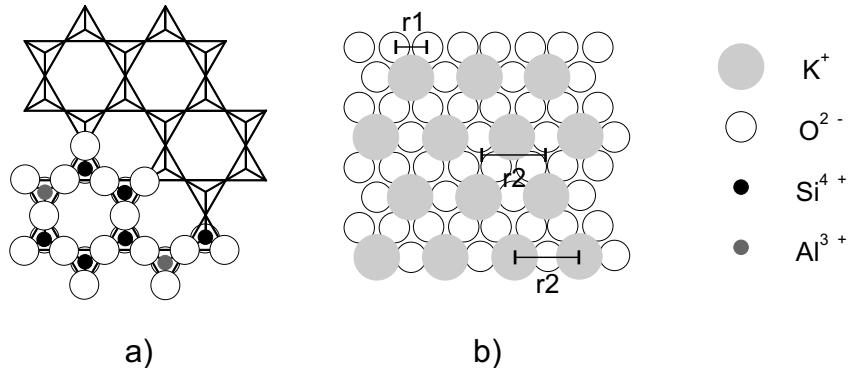


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Schichtoberfläche (001) von Muskovit:

- a) Anordnung der $(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4$ -Tetraeder,
 - b) Schichtoberfläche mit K^+ -Ionen der Zwischenschicht ($r1 = \frac{1}{2}r2$, $r2 = 5,2\text{\AA}$ [18]).

Muskovit ist ein häufig zur Kalibrierung verwendetes Substrat. Der Abstand, nach dem kalibriert wird, beträgt $r2 = 5,2 \text{ \AA}$, ein Abstand, der in diesem System häufig und immer in hexagonaler Anordnung auftritt², so z.B. als Abstand zweier Sauerstoff-Tetraeder oder als Abstand zwischen den (leeren) Ringzentren. Die Kaliumionen der Zwischenschicht liegen in Wirklichkeit weniger zentral über den Ringen (vgl. Abb. 4.2), ebenfalls im Abstand $r2$. Nach Spaltung des Glimmers sollten sich jedoch nur noch halb so viele Kaliumionen wie abgebildet zum Ladungsausgleich auf der Oberfläche befinden.

Da bei günstigen Bedingungen (niedrige Luftfeuchtigkeit, idealer Cantilever) — zumindest im LFM nach Ausfiltern der höherfrequenten Störungen ($1/f$ -Filter) — auch die tatsächliche Sechsringstruktur gefunden wird (siehe Abb. 4.4 (c2)), ist es wahrscheinlich, dass auch die anderen Muster nicht die Ionen der Zwischenschicht, sondern die Lage der Sauerstofftetraeder wiedergeben, allerdings nur jeden zweiten³. Ein ähnliches Phänomen findet man auf Graphit (siehe 4.1.3).

4.1.3 Graphit

Auch hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) besitzt eine atomar glatte, spaltbare Oberfläche. Im Gegensatz zu Glimmer ist diese jedoch ungeladen und

²und damit in der FFT relativ gut wiedergegeben wird (siehe Abb. 4.4 (b3))

³Nach [105] springt der Cantilever aufgrund sogenannter „Stick-Slip-Prozesse“ (Abwechseln von Haft- und Gleitreibung, vgl. 1.4.7.1) jeweils um eine ganze Elementarzelle (zwei über eine Ecke verknüpfte Sauerstoff-Tetraeder) weiter.

verhält sich hydrophob. Durch das Spalten ergeben sich im Allgemeinen mehr Stufenkanten als bei Glimmer.

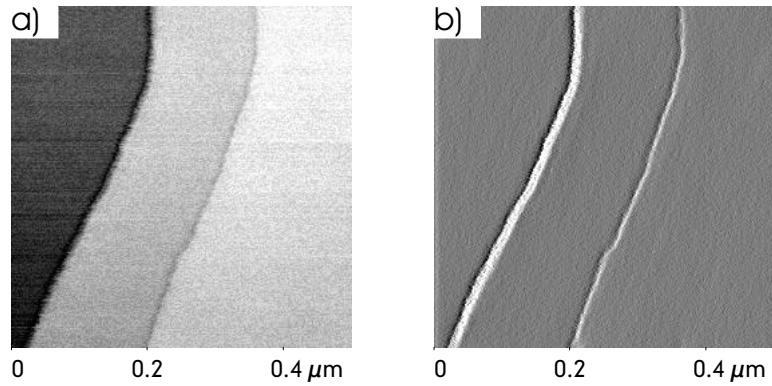


Abbildung 4.6: HOPG an Luft (Cantilever ML-D, SetPoint 1,5 nN):
a) hoch aufgelöste Topografie, b) Cantileversignal.

In Abb. 4.6 ist ein typischer Ausschnitt von $0,5 \mu\text{m}$ Kantenlänge dargestellt (hoch aufgelöste Topografie und Cantileversignal). In diesem Bereich sind zwei Stufen zu sehen.

Auf atomarer Skala ergibt sich folgendes Bild der Graphit(001)-Schicht (Abb. 4.7).

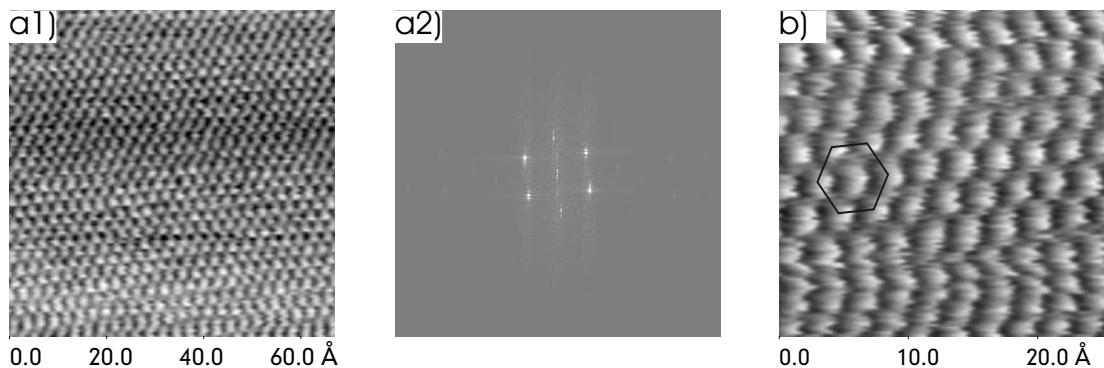


Abbildung 4.7: Atomare Darstellung einer Graphit(001)-Oberfläche unter Atmosphärenbedingungen (Cantilever ML-E, SetPoint minimal ($< 0,5 \text{ nN}$), Scangeschwindigkeit maximal (ca. 50 lps)):
a1) atomare Struktur des HOPG (LFM),
a2) zu a1 gehörige FFT – radialer Abstand 2,1 bis 2,8 Å;
b) Ausschnitt aus LFM: typischerweise gefundene Graphitstruktur, deren Abstand mit dem in der FFT (a2) ausgewerteten übereinstimmt (siehe eingezeichnetes Hexagon).

Die gefundene Struktur (Abb. 4.7 (b)) zeigt nicht die auf Graphit (001) erwartete Sechsringstruktur. Dies lässt sich folgendermaßen erklären [18] (siehe Abb. 4.8):

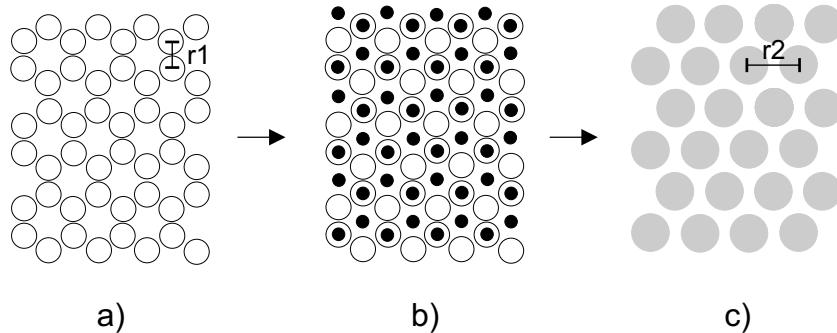


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Schichtstruktur von HOPG:

- a) Anordnung der Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht ($r_1 = \frac{1}{4}\sqrt{3}r_2$),
- b) Anordnung zweier Graphitschichten übereinander (Die dritte Schicht liegt wieder direkt über der ersten; der Abstand der ersten und dritten Schicht beträgt 6,67 Å [106]),
- c) Lage der Sites, die in jeder Schicht mit einem C-Atom besetzt sind ($r_2 = 2,456$ Å [106]).

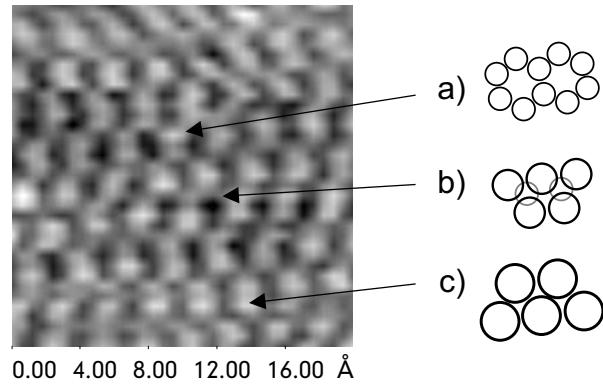


Abbildung 4.9: Atomare Darstellung einer Graphitoberfläche bei minimaler Wechselwirkung unter Atmosphärenbedingungen (Cantilever ML-E, SetPoint minimal (< 0,5 nN), Scangeschwindigkeit maximal (ca. 50 lps)):

- a) Korrekt wiedergegebene Kohlenstoff-Sechsringe,
- b) Teilweise Deformation; das nach unten gedrückte C-Atom ist noch zu erkennen,
- c) Vollständige Deformation; nur jedes zweite Atom wird erfasst (vgl. Abb. 4.7 (b) und 4.8).

Aufgrund der Anordnung der Sechsringsschichten übereinander, die stets so geartet ist, dass jedes zweite Kohlenstoffatom direkt auf einem anderen zu liegen kommt, die anderen aber über den Lücken positioniert werden (Abb. 4.8 (b)), kann es passieren, dass die Wechselwirkung zwischen (Mikro-)Spitze (vgl. Kap. 1.4.9.8 und Abb. 1.5) und Probe so stark wird, dass die C-Atome über den Lücken während des Scans nach unten gedrückt werden. Dadurch werden nur noch die Atome erkannt, die direkt auf den anderen Atomen liegen; es ergibt sich das in Abb. 4.7 (b) wiedergegebene, für Aufnahmen an Luft⁴ typische Bild (Abb. 4.8 (c)).

Bei genauem Hinsehen kann man erahnen, dass in Abb. 4.7 (a) teilweise die Kohlenstofflagen auch korrekt als Sechsringe wiedergegeben werden. Abb. 4.9 zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt, in dem der oben beschriebene Prozess nachvollziehbar ist.

4.2 Festkörper in reinen Lösungsmitteln

Die Immersion der für die Flüssigmessungen verwendeten Festkörperoberflächen Muskovit und HOPG in den reinen Lösungsmitteln Wasser, n-Butanol und n-Heptanol dient hier der Leerwertbestimmung für die Tensidstrukturbestimmungen (siehe 5.2). Generell ist diese Methode aber auch geeignet, die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe zu verringern (vgl. 1.4.3.6).

Auf einer Skala, die für die Bestimmung von Tensidstrukturen relevant ist (ca. 100–750 nm Kantenlänge), zeigt sich gegenüber der Messung an Luft kein Unterschied in der Topografie (siehe Abb. 4.3 und 4.6), weswegen auf eine Abbildung verzichtet wird; die Substrate sind also atomar glatt mit gelegentlichen Stufen. Eine Bestimmung der Atomstruktur wurde in den Flüssigkeiten nicht durchgeführt.

In den Kraft-Abstands-Kurven zeigt sich die veränderte Wechselwirkungskraft in Abhängigkeit des Lösungsmittels und des Untergrundes (siehe hierzu auch [107, 64]). Abb. 4.10 zeigt jeweils eine typische F-d-Kurve⁵ für alle mit den verwendeten Lösungsmitteln möglichen Kombinationen.

Während die Anhaftung auf Glimmer in Wasser relativ groß ist (etwa 5–10 nN; Abb. 4.10 (a1)), verschwindet sie in den Alkoholen (BuOH und HeptOH) selbst bei Verwendung eines weicheren Cantilevers fast vollständig (Abbn. 4.10 (b1) und 4.10 (c1)). Ein besonders auffälliges Verhalten und besonders starke Anhaftung des Cantilevers am Substrat zeigt die Kurve in Wasser auf HOPG (Abb. 4.10 (a2)). Möglicherweise spielen hier Benetzungsprobleme eine Rolle. In den Alkoholen zeigt sich wieder der typische Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve auf hartem Untergrund — hier mit mäßiger Cantilever-Substrat-Wechselwirkung (5–10 nN).

⁴Wegen der unter Atmosphärenbedingungen vorhandenen Kapillarkräfte kann man die Auflagekraft des Cantilevers nicht beliebig verringern (vgl. Kap. 1.4.3.4).

⁵Die Tendenzen werden dabei gut wiedergegeben; die Absolutwerte der Kräfte können in gewissen Grenzen schwanken.

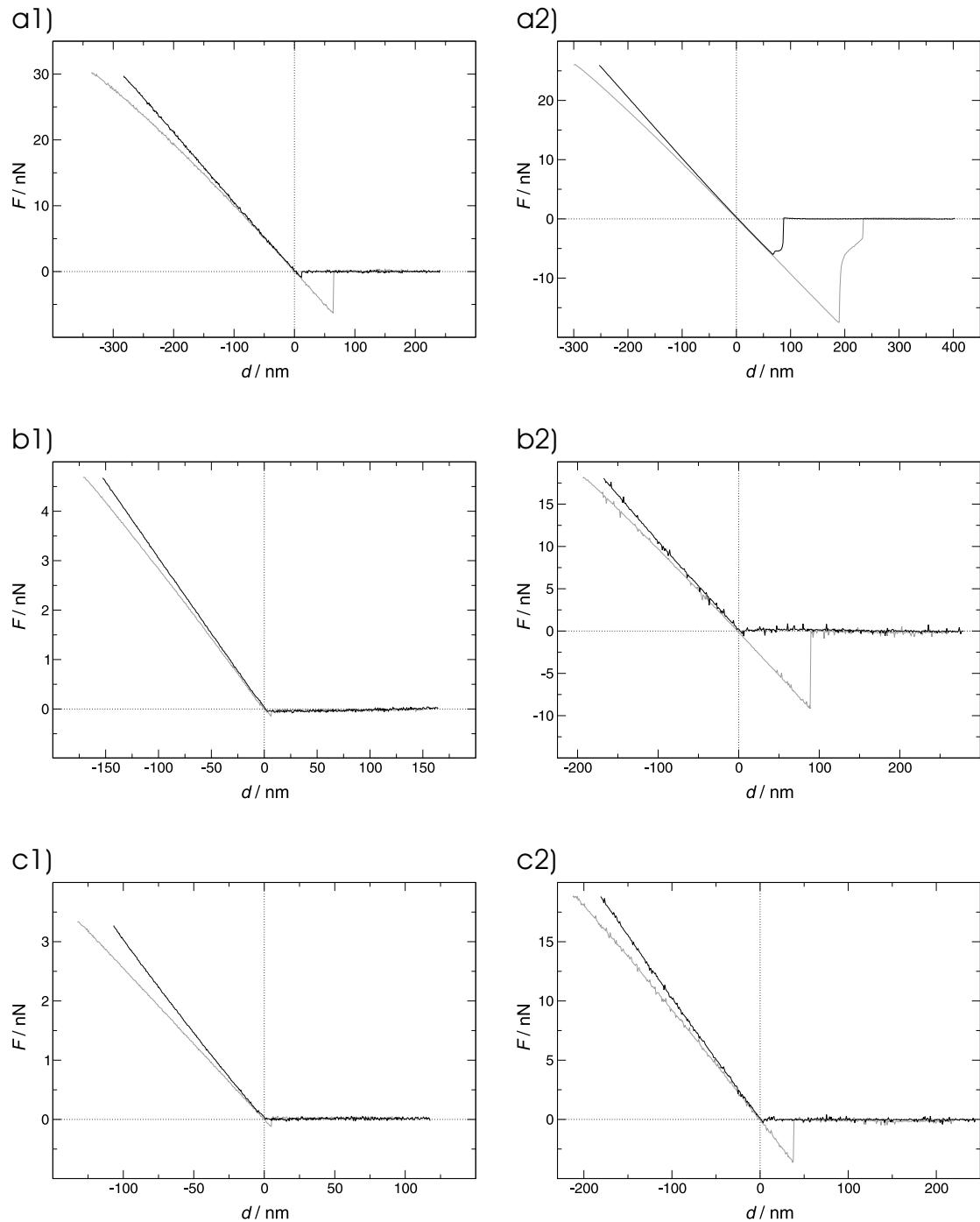


Abbildung 4.10: F-d-Kurven in reinen Lösungsmitteln auf Muskovit (linke Spalte) und HOPG (rechte Spalte):
 a) H_2O (Cantilever ML-E),
 b) 1-Butanol (Cantilever: b1) ML-D, b2) ML-E),
 c) 1-Heptanol (Cantilever: c1) ML-D, c2) ML-E).

Kapitel 5

Strukturbildung in amphiphilen Systemen

5.1 PEG-PLA-Diblock-Copolymerfilme an Luft

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit dem Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie¹ wurden systematische Untersuchungen an der Oberfläche „bioabbaubarer“ Diblock-Copolymerfilme (siehe 3.5.1) vorgenommen, deren einer Block aus Polyethylenglykol (PEG), der andere aus Polymilchsäure (Polylactat, PLA) besteht (Strukturformel siehe Abb. 3.1). Die Polymere verhalten sich amphiphil, da der PEG-Anteil hydrophile, der PLA-Anteil dagegen hydrophobe Eigenschaften besitzt. Zudem ist PEG (in den betrachteten Kettenlängen) kristallin, während das verwendete (D,L)-PLA amorphe Festkörper bildet.

Diese Copolymere wurden aus folgendem Grund Gegenstand der Forschung: reine Polymilchsäure² wird bereits als zugelassener Hilfsstoff verwendet, der im menschlichen oder tierischen Organismus durch Erosion, Quellung und Diffusion bzw. osmotische Prozesse über einen längeren Zeitraum eine kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen (engl.: drug delivery) ermöglicht (z.B. aus injizierbaren Mikropartikeln³ oder in der Krebstherapie aus Implantaten, die unmittelbar in den Tumor eingepflanzt werden) [108]. Hierbei hat sich jedoch gezeigt, dass Peptide als Wirksubstanzen stark an das Trägermaterial adsorbieren und so nur noch zu einem geringen Teil freigesetzt werden können, wodurch deren Wirksamkeit stark beeinträchtigt wird [109]. Dies soll durch den hydrophilen PEG-Anteil der untersuchten Diblock-Copolymere verhindert werden.

¹Institut für Pharmazeutische Technologie, Prof. Dr. A. Göpferich, Universität Regensburg

²Es werden auch andere Poly-(α -Hydroxyester) sowie Poly-(β -Hydroxyester), Polyanhydride, Polycyanoacrylate und weitere bioabbaubare Polymere verwendet.

³Zur Herstellung von Mikropartikeln siehe Abb. 5.17.

Somit ist die Entwicklung neuer Applikationsformen ein Ziel des Gesamtprojekts⁴, aus dem in dieser Arbeit der Aspekt der Oberflächenstrukturbildung der in Frage kommenden Materialien unter gegebenen Voraussetzungen dargelegt werden soll.

Ausgehend von der These, der PEG-Anteil reichere sich an der Oberfläche an, wurden hierzu insgesamt etwa 50 Polymerfilme untersucht, einige bei unterschiedlichen Temperaturen⁵, manche mehrfach modifiziert⁶, teilweise in verschiedenen Messmodi. Hieraus ergaben sich mehr als 100 unterschiedliche Messsituationen, in denen jeweils mehrere unterschiedliche Oberflächenausschnitte aufgenommen wurden. Erst aus dieser großen Vielfalt sowie geschickter Wahl der Parameter konnten aus den anfangs recht ambivalent wirkenden Ergebnissen die im Folgenden präsentierten Tendenzen erkannt und die Resultate mit den übrigen experimentellen Befunden korreliert werden. Die Untersuchungen wurden zwischen September 1998 und Dezember 2000 durchgeführt.

5.1.1 Frisch bereitete Filme

Zunächst wurden ausschließlich frisch zubereitete (siehe 3.5.2) Polymerfilme untersucht. Parallel zu den rasterkraftmikroskopischen Messungen wurden einige analog präparierte Filme zur ESCA-Untersuchung⁷ gebracht ($\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlenquelle; Phi 5600 XPS, Physical Electronics, Ismaning)⁸, an weiteren wurden Versuche zur Peptidasorption durchgeführt⁹, die ebenfalls mit ESCA ausgewertet wurden (zu Details siehe [92, 111]).

5.1.1.1 Allgemeines zu den gefundenen Strukturen

Die frischen, wie in Abschnitt 3.5.2 angegeben präparierten, Polymerfilme weisen bei nahezu allen untersuchten Polymerzusammensetzungen eine Oberflächenbesetzung mit sphärolitischen Strukturen auf.

Abb. 5.1 zeigt einige besonders große Exemplare¹⁰ dieser kugelkalottenförmigen Erhebungen auf einem Me.PEG5-PLA20-Polymerfilm. Diese Struktur wird auch auf

⁴Ein weiteres Ziel ist die Entwicklung von Grundgerüsten, die eine selektive Anheftung von Zellen unterstützen (ohne deren Funktion zu beeinträchtigen [110]) und sich auflösen, wenn (in vitro) aus körpereigenem Material beispielsweise neue Knochen, Knorpel oder Blutgefäße entstanden sind (engl. Tissue Engineering) [91].

⁵Da die Lagerung bzw. die bezweckten Anwendungen üblicherweise bei Raumtemperatur bzw. 37 °C stattfinden, wurden auch die weitaus meisten AFM-Messungen bei diesen Temperaturen durchgeführt.

⁶z.B. unterschiedliche Wässerungsdauer

⁷ESCA = Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (engl.: XPS = *x-ray photoelectron spectroscopy*)

⁸Margrit Dannenfeldt, Institut für Korrosion und Oberflächentechnik, Universität Erlangen

⁹Dr. Andrea Lucke, Institut für Pharmazeutische Technologie, Universität Regensburg

¹⁰Die üblicherweise gefundene Größenordnung entspricht den kleineren Strukturen im Bild.

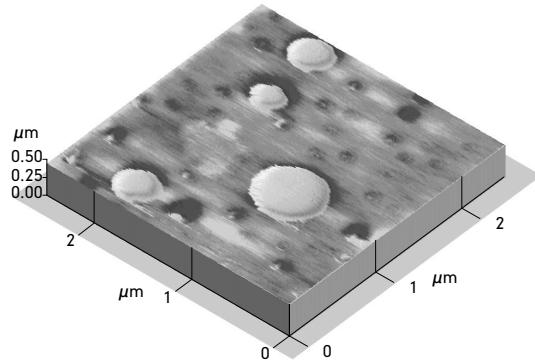


Abbildung 5.1: allgemeine Struktur der frischen Me.PEG_x-PLA_y-Filme (Me.PEG5-PLA20 (auf Glas); NC-AFM, Topografie, Cantilever NC-UL-A, Messkopfkühlung)

racemischen Gemischen aus enantiomerenreinem L-Polylactat mit Copolymeren aus PEG und D-Polylactat gefunden¹¹ und die Erhebungen dem PEG-Anteil zugeordnet [112]. Auf Diblockcopolymeren aus PEG und Polystyrol¹² werden unter bestimmten Präparationsbedingungen ebenfalls sphärolitische Strukturen erhalten, die auf die Bildung kugelförmiger (inverser) Mizellen in der aufgetropften Lösung zurückgeführt werden [94]¹³.

Bemerkenswert ist der Befund, dass bei Aufnahmen im Kontaktmodus (bei Raumtemperatur), an Stelle der Hügel, Löcher gefunden werden, und man auch bei IC- und NC-Messungen bisweilen Löcher oder Zwischenstufen detektiert (siehe hierzu 5.1.1.5).

5.1.1.2 Gleichwertigkeit des Untergrundes

Zur Überprüfung, ob die Entstehung der Oberflächenstrukturen vom Trägermaterial abhängt, auf dem die Filme bereitet werden, wurden Filme des Polymers Me.PEG5-PLA20 auf Glas, Polypropylen, V2A-Stahl sowie magnetischem Edelstahl untersucht.

Abbildung 5.2 zeigt, dass zwischen einzelnen Filmen des Polymers zwar eine gewisse Variationsbreite bezüglich Größe und Verteilung der gefundenen, hügeligen Strukturen besteht, diese aber nicht vom Material des verwendeten Untergrunds abhängt¹⁴.

¹¹ Mischt man die genannten Copolymeren dagegen mit D-Polylactat erhält man eine inhomogene Polymeroberfläche ohne diese Strukturen.

¹² Polystyrol ist — wie (D,L)-Polylactat — hydrophob und amorph.

¹³ Es werden dort auch Strukturen für dieses System aufgeführt, die aus hantel- oder fadenförmigen Mizellen resultieren.

¹⁴ Siehe auch Abb. 5.1: Dort werden die großen Strukturen auf Glas gefunden, in Abb. 5.2 (b1) auf magnetischem Edelstahl.

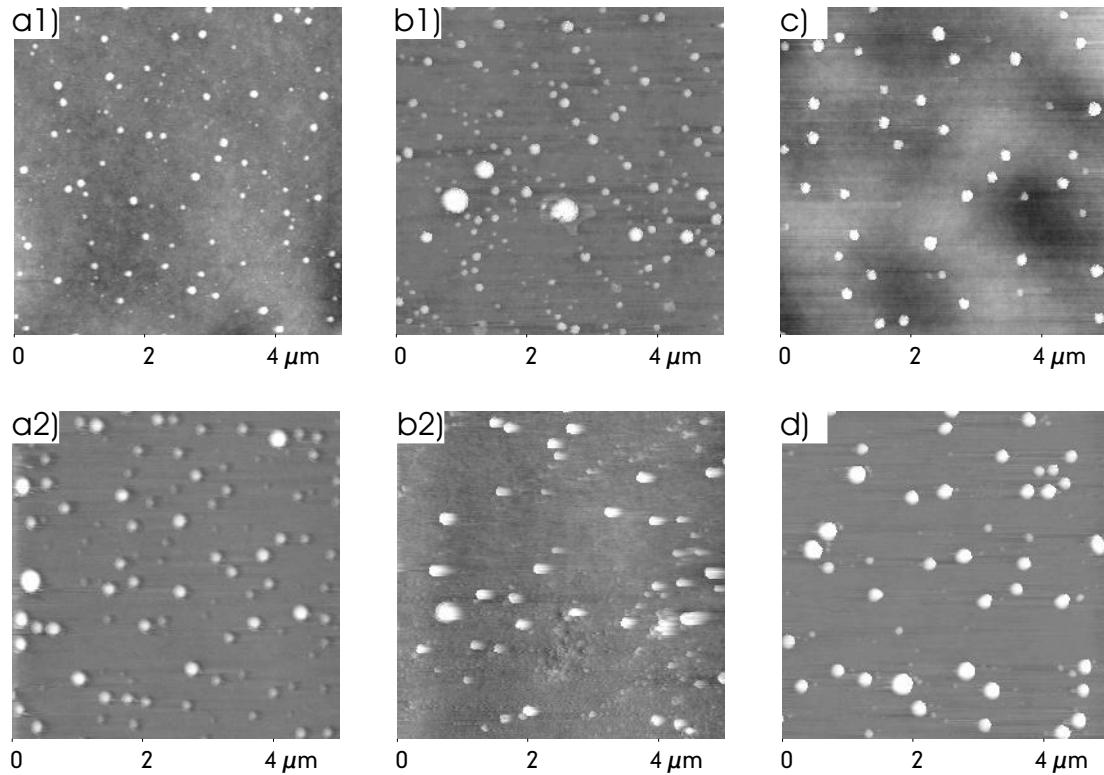


Abbildung 5.2: Me.PEG5-PLA20-Filme auf unterschiedlichen Trägermaterialien (Topografie; Cantilever NC-UL-A; Messkopfkühlung):

- a) Glas (a1: IC-AFM; a2: NC-AFM),
- b) magnetischer Edelstahl (b1: IC-AFM; b2: NC-AFM),
- c) V2A-Stahl (IC-AFM),
- d) Polypropylen (NC-AFM).

Dies ist von grundlegender Bedeutung, da für verschiedene Untersuchungsmethoden unterschiedliche Trägermaterialien notwendig sind (Zuordnung siehe [95]). Die Filme sind dick genug, um Strukturmerkmale des Trägermaterials vollständig zu überdecken. Zudem erscheinen vergleichbare Erhebungen im IC-Modus (Abb. 5.2: obere Reihe) tendenziell kleiner, unregelmäßiger und schärfer begrenzt als im NC-Modus (Abb. 5.2: untere Reihe).

5.1.1.3 Variation des PLA-Anteils

Wie sich frische Me.PEG x -PLA y -Filme in Abhängigkeit der PLA-Kettenlänge verhalten, wurde bereits in [92] veröffentlicht (dreidimensionale Darstellung).

Abbildung 5.3 zeigt die verkürzte Reihe (das Aussehen von Me.PEG5-PLA20-Filmen kann beispielsweise Abb. 5.2 entnommen werden) noch einmal in zweidimensionaler

Darstellung, diesmal in Vergleich zu reinem Me.PEG5 statt reinem PLA.

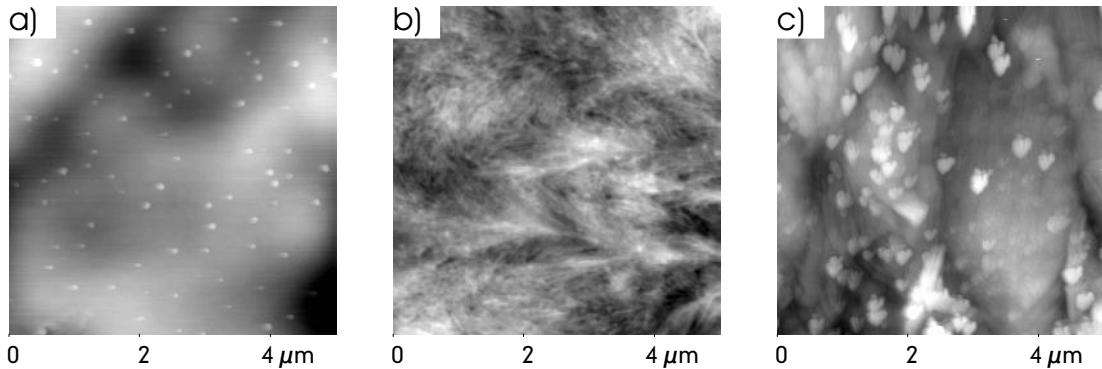


Abbildung 5.3: Me.PEG x -PLA y : Variation der PLA-Kettenlänge (Trägermaterial: V2A; Topografie; Cantilever NC-UL-A; Messkopfkühlung):
 a) Me.PEG5-PLA45 (NC-AFM),
 b) Me.PEG5-PLA10 (IC-AFM),
 c) Me.PEG5 (IC-AFM).

Während zwischen Me.PEG5-PLA45 (Abb. 5.3a) und Me.PEG5-PLA20 (z.B. Abb. 5.2) kein signifikanter Unterschied zu erkennen ist¹⁵, zeigt sich auf Me.PEG5-PLA10 (Abb. 5.3b) eine völlig andere Struktur¹⁶. Es ist anzunehmen, dass sich hier auf Grund des veränderten Kettenverhältnisses bereits in der Lösung andere Tensidstrukturen ausbilden, dem Aussehen der Filme nach wohl fadenförmige (inverse) Mizellen. Auf reinem Me.PEG5 zeigen sich polykristalline Schichten.

5.1.1.4 Variation des PEG-Anteils

Es wurde auch eine Messreihe mit Variation der PEG-Kettenlänge bei konstanter PLA-Kettenlänge durchgeführt. Hierzu wurden frische Filme der Zusammensetzung Me.PEG(0,75)-PLA20, Me.PEG2-PLA20 und Me.PEG5-PLA20 betrachtet. Da sich in allen Fällen eine Struktur zeigte, die sich von Me.PEG5-PLA20 nicht unterscheiden lässt¹⁷, wird hier auf eine Abbildung verzichtet.

5.1.1.5 Verformung und Schmelzprozesse

Die Abbildung 5.4 gibt eine Serie von AFM-Aufnahmen wieder. 5.4 (1) bis 5.4 (5) wurden unmittelbar nacheinander gewonnen, zwischen 5.4 (5) und 5.4 (6) wurde

¹⁵Auch Me.PEG5-PLA25 weist eine analoge Struktur auf.

¹⁶Es wurde auch ein Film von Me.PEG5-PLA(7,5) untersucht, der die selbe Struktur aufweist.

¹⁷Falls sich bei den kürzeren PEG-Ketten niedrigere Erhebungen ergeben, ist das aufgrund des unterschiedlichen Zustandes, der schon bei Me.PEG5-PLA20 von etwa 30 nm bis zu Löchern reicht (siehe 5.1.1.5), nicht zu erkennen.

eine weitere Messung mit 25 μm Kantenlänge getätigt¹⁸.

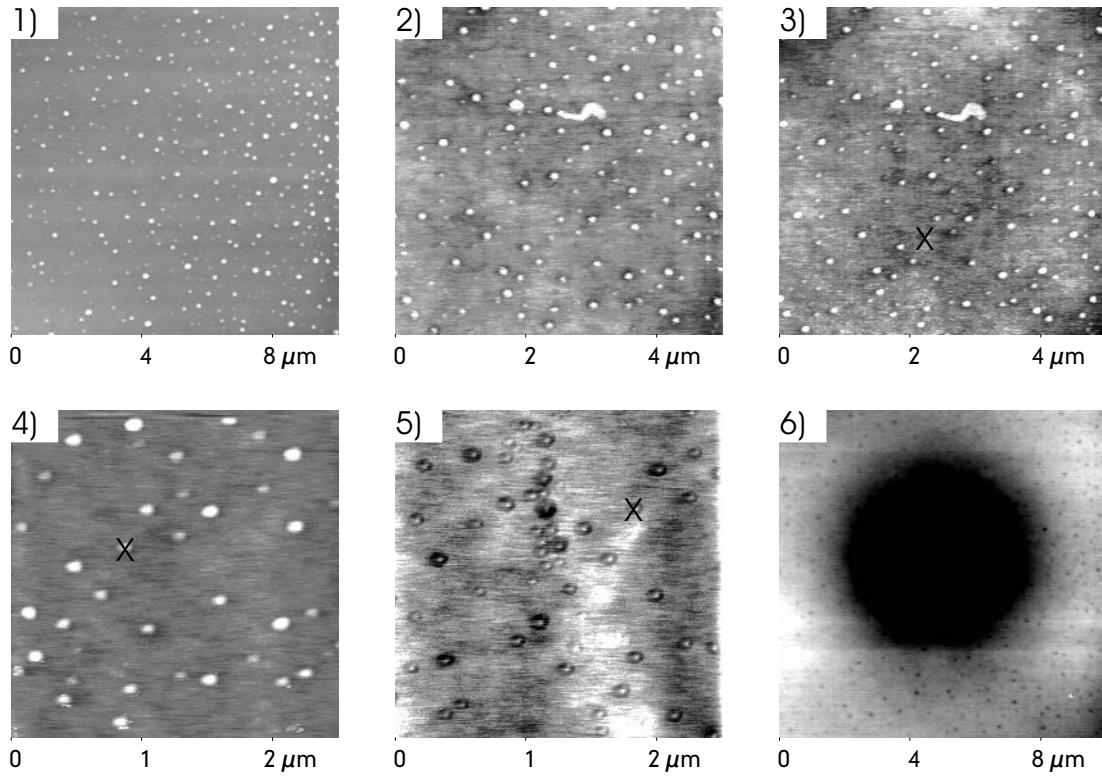


Abbildung 5.4: Me.PEG5-PLA20 auf Glas, unbehandelt, ungekühlt (Topografie, NC-AFM, Cantilever NC-UL-A):

In der Reihenfolge 1) - 6) aufgenommene Folgescans (Das „x“ markiert identische Stellen.).

Während die Messergebnisse 5.4 (1) bis 5.4 (4) Erhebungen zeigen, verändert sich der Befund plötzlich: in Aufnahme 5.4 (5) sind statt dessen Löcher mit zentraler Erhebung zu erkennen; in 5.4 (6) weist der gescannte Bereich nur noch Löcher auf, zudem ist offenbar durch das Scannen auf kleinerem Bereich eine Mulde¹⁹ im Film entstanden (5.4 (1) zeigt den selben Bereich noch völlig glatt.). Aus diesem Befund ergibt sich, dass die selben Erhebungen von etwa 30 nm über etwa 5 nm bis hin zu Löchern annehmen können. Unter den gegebenen Aufnahmebedingungen erübrigt sich somit eine Auswertung dieser Größe.

Um zu überprüfen, ob die Veränderungen reversibel sind oder auf plastischer Verformung beruhen, wurde folgendes Experiment durchgeführt (siehe Abb. 5.5):

¹⁸Diese zeigt (völlig analog zu 5.4 (6)) eine Vertiefung in der Bildmitte sowie Löcher an Stelle der ehemals vorhandenen Hügel — diese können in der gedruckten Version noch schlechter erkannt werden als die in 5.4 (6), daher wurde auf die Wiedergabe der Aufnahme verzichtet.

¹⁹Die Vertiefung beträgt nur etwa 20 nm. Um auch die Löcher erkennen zu können, musste die Grauskala entsprechend schmal gewählt werden.

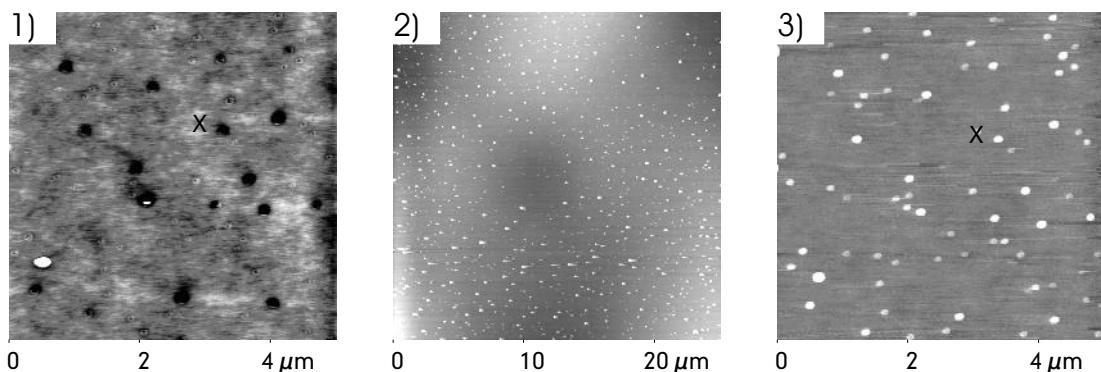


Abbildung 5.5: Me.PEG5-PLA20 auf PP, unbehandelt, ungekühlt (Topografie, NC-AFM, Cantilever NC-UL-A):

Die Aufnahmen erfolgten in der Reihenfolge 1) - 3) (Zur besseren Orientierung wurden zwei identische Stellen in 1 und 3 mit einem „x“ markiert.).

- 1) vor einer Messpause von 2 Stunden (Messkopf warm),
- 2 und 3) nach der Pause (Messkopf abgekühlt).

Nachdem beim Messen eines weiteren Me.PEG5-PLA20-Films nach einer Weile wieder Löcher auftraten (Aufnahme 5.5 (1)) wurde das Gerät für 2 Stunden abgeschaltet, ohne die Probe zu entnehmen. Nach der Pause wurde versucht, die Stelle wieder zu finden, was anhand der Delle in Aufnahme 5.5 (2) (etwas links der Mitte) gut möglich war. Mit dem abgekühlten AFM wurden an Stelle der Löcher wieder Erhebungen detektiert — diese Strukturen verhalten sich somit reversibel, die zentrale Vertiefung in Bildmitte der Abbildung 5.5 (2) deutet jedoch auf eine plastische Verformung des Untergrunds hin²⁰. Es zeigt sich somit, dass sich die Probe im Laufe der Messungen zu stark erwärmt. Da hierfür (neben unterschiedlicher Raumtemperatur) in erster Linie die Messkopferwärmung verantwortlich ist, wurde eine Methode entwickelt, dieser entgegenzuwirken²¹. Das Auflegen eines gefrorenen Kühlakkus auf den Messkopf brachte den gewünschten Erfolg (siehe auch 3.5.4.1).

In Abb. 5.6 werden der Befund der C-AFM-Messung und die LFM-Aufnahme eines anderen Me.PEG5-PLA20-Polymerfilms dargestellt. Es handelt sich hier um einen der ersten rotierend präparierten Filme, bei denen weder Konzentration noch Drehzahl bekannt ist²². Da das C-AFM Löcher aufweist, die am Rand in Hügel übergehen, ist das LFM trotz der relativ breiten Strukturen schwer zu interpretieren. Die Information über unterschiedliche Reibungskoeffizienten wird stark von der Cantileververdrillung auf Grund der Strukturkanten überlagert (siehe 1.4.7.3). Insbesondere

²⁰Außerdem wird deutlich, dass die Probe durch den Cantilever um so stärker beeinflusst wird, je mehr Messpunkte pro Flächeneinheit aufgenommen werden (Es existieren auch Aufnahmen in denen zuvor gescannte kleinere Bereiche Löcher zeigen, um die aber noch Hügel zu finden sind.).

²¹Ein Proben-Thermostat war noch nicht verfügbar.

²²Dies wird als Ursache der abweichenden Größenverteilung der Strukturen angesehen.

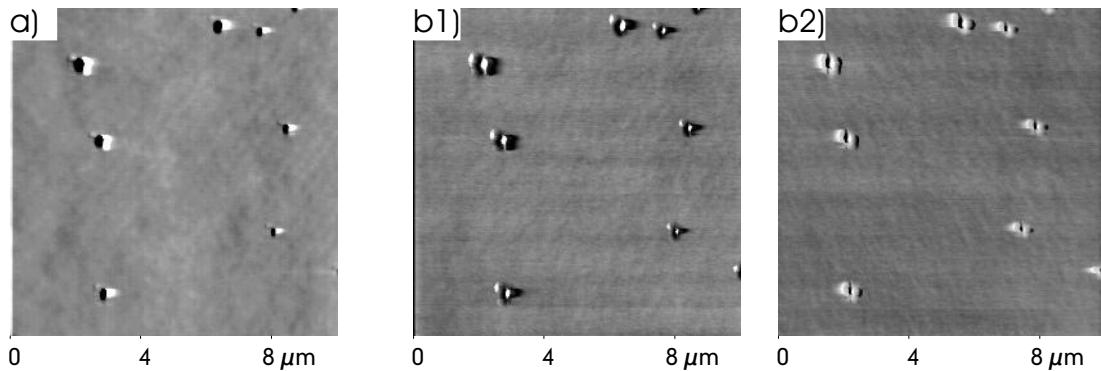


Abbildung 5.6: Me.PEG5-PLA20 auf V2A, unbehandelt; bei der Präparation abweichende Konzentration und Drehzahl; Cantilever C-UL-A (SetPoint 10,0 nN):

- a) Topografie (C-AFM, schnelle Scanrichtung: von links nach rechts),
- b) LFM (schnelle Scanrichtung: b1) von links nach rechts, b2) von rechts nach links).

an den Hügeln am Lochrand, die bei umgekehrter Scanrichtung am anderen Rand zu finden sind²³, lässt sich jedoch erkennen, dass in diesen Bereichen eine geringere Reibung ermittelt wurde als außerhalb der Löcher (dunklere Zone bei Scan von links nach rechts (5.6 (b1))). Ob dies auch in den Löchern gilt, lässt sich nur erahnen.

5.1.2 Aufschmelzen der Filme

Abbildung 5.7 zeigt einen Me.PEG5-PLA20-Film, der 3 Tage lang bei 120 °C in einem Wärmeschrank inkubiert wurde, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Dieses Polymer liegt gemäß der DSC-Analyse [92] bereits bei 55 °C vollständig geschmolzen vor.

Trotz des Aufschmelzens zeigt sich eine zu den frischen Filmen analoge Oberflächenstruktur. Ob sich Anzahl und Größe der Aggregate verändert haben, kann aufgrund der vorhandenen Schwankungsbreite nicht beurteilt werden, einige Hügel in Abb. 5.7 sehen jedoch aus, als wären zwei miteinander verschmolzen (z.B. hinten rechts). Es wurde auch ein Me.PEG2-PLA20-Film untersucht, der 2 Tage lang auf 60 °C erwärmt wurde. Dieser zeigt ebenfalls die gewohnte Hügel-Loch-Struktur.

²³Die Bereiche sind zu breit, um sogenannte „Schatten“ (Artefakt, siehe 1.4.9.4) zu sein. Auch die Form der Löcher legt den Schluss nahe, dass Lochinhalt, der im NC-AFM als zentrale Erhebung im Loch erscheint (siehe Abb. 5.4 (5)), zur Seite über den Lochrand gedrückt wurde.

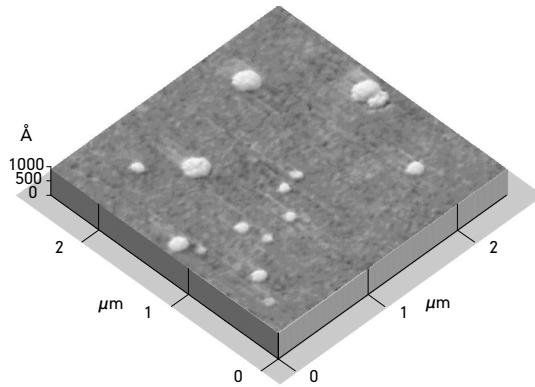


Abbildung 5.7: Me.PEG5-PLA20 auf V2A, 3 Tage bei 120 °C inkubiert; gemessen bei Raumtemperatur mit Messkopfkühlung (Topografie, IC-AFM, Cantilever NC-UL-B)

5.1.3 Alterungsprozess

Die folgende Untersuchung (siehe Abb. 5.8) zeigt das Verhalten eines Me.PEG5-PLA20-Filmes in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Der Film wurde in einem Exsikkator im Wasserstrahlvakuum über Blaugel aufbewahrt.

Der frische Film (Abb. 5.8 (a)) beginnt sich nach einiger Zeit unter den gegebenen Lagerbedingungen umzustrukturen. Zunächst entstehen einzelne — von einem Zentrum ausgehende — größer strukturierte Bereiche (Abb. 5.8 (b); zwischen diesen Regionen bleibt die ursprüngliche Struktur zunächst erhalten²⁴⁾), die sich mit der Zeit über den gesamten Film ausdehnen (Abb. 5.8 (c)).

In Abb. 5.9 sind Ausschnitte aus den umorientierten Bereichen dreidimensional wiedergegeben. Die höhere Kristallinität in Abb. 5.9 (a) wird einer niedrigeren Proben-temperatur zugeschrieben (vgl. Abb. 5.12). Da nur der PEG-Anteil kristallisieren kann, liegt der Schluss nahe, dass sich in diesen Bezirken vermehrt PEG an der Oberfläche anreichert.

Die LFM-Aufnahmen (Abb. 5.10 (b)) eines weiteren gealterten Me.PEG5-PLA20-Films (Dieser wurde 9 Monate im Exsikkator gelagert²⁵, ist aber noch nicht vollständig umorientiert²⁶.) zeigt unterschiedliche Reibungskoeffizienten für die unterschiedlichen Oberflächenbereiche²⁷. Der Befund steht in Einklang mit Abb. 5.6, wenn man

²⁴⁾Da im Topografiesignal (trotz mehrmaliger Nachbearbeitung aller Bilder) die verbleibenden kleinen Erhebungen in der gedruckten Version kaum zu erkennen sind, wird jeweils das Cantilever-signal mit angegeben.

²⁵⁾Der Exsikkator wurde in dieser Zeit nur selten geöffnet.

²⁶⁾Ein weiterer, nicht ständig im Exsikkator gelagerter, Film sah bereits nach 3 Wochen ähnlich aus.

²⁷⁾identische Bereiche haben komplementäre Färbung bei entgegengesetzter Scanrichtung

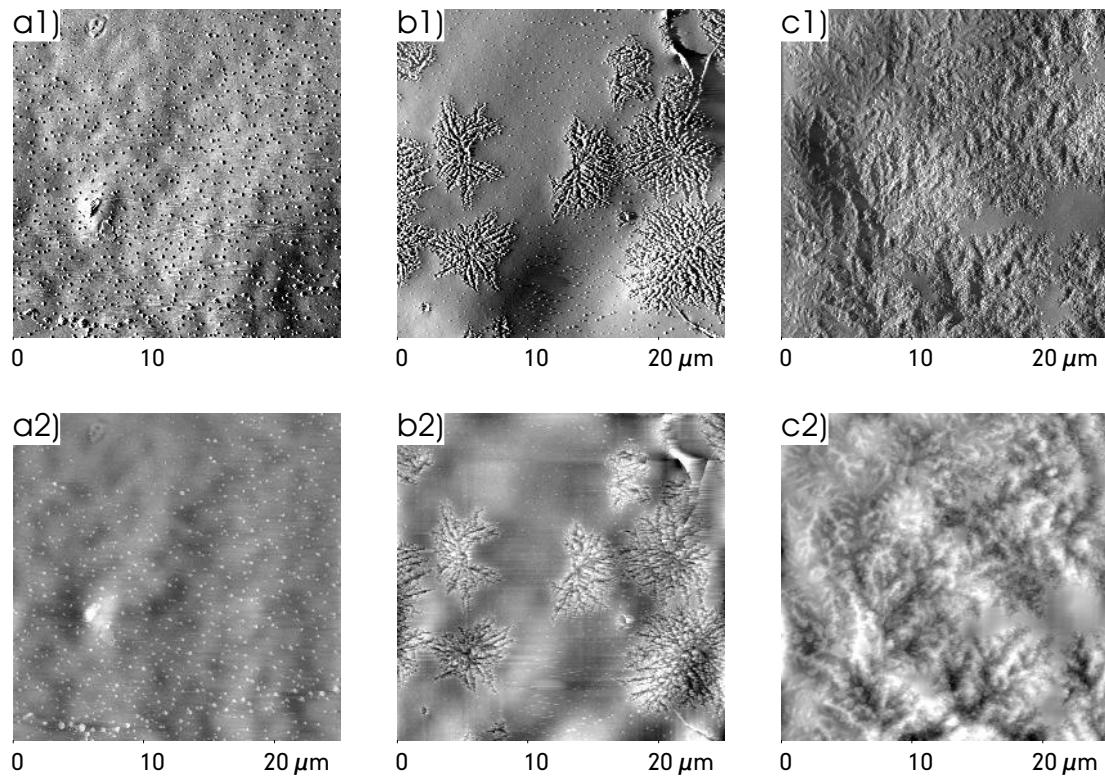


Abbildung 5.8: Me.PEG5-PLA20 auf magnet. Edelstahl, unbehandelt; Cantileversignal (obere Reihe) und Topografie (untere Reihe); Messkopfkühlung; Cantilever NC-UL-A:
 a) frischer Film (IC-AFM),
 b) nach zwei Monaten (IC-AFM),
 c) nach fünf Monaten (NC-AFM).

sowohl die Sphärolite der frischen Filme als auch die umstrukturierten Bereiche (also die Zonen geringerer Reibung²⁸) als Anreicherung von PEG an der Oberfläche betrachtet.

²⁸in den LFM-Aufnahmen, deren Zeilen von links nach rechts gewonnen wurden, dunkler

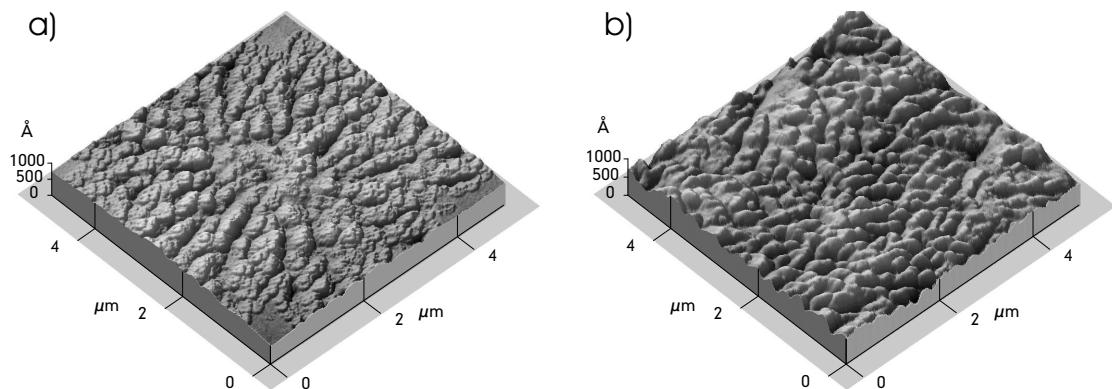


Abbildung 5.9: Me.PEG5-PLA20 auf magnet. Edelstahl, unbehandelt; Messkopfkühlung; Topografie; Cantilever NC-UL-A:
 a) 2 Monate alt (IC-AFM; $T_{Raum} < 20$ °C), Zentrum eines umstrukturierten Bereichs,
 b) 5 Monate alt (NC-AFM; $T_{Raum} > 25$ °C).

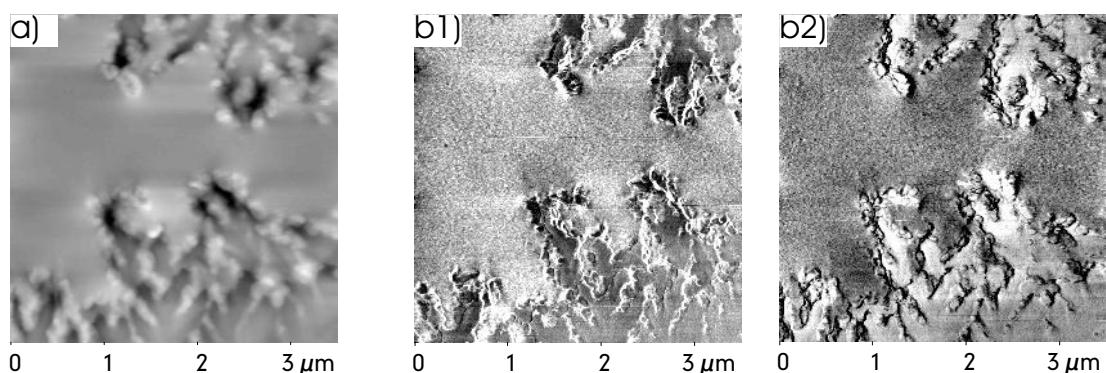


Abbildung 5.10: Me.PEG5-PLA20 auf magnet. Edelstahl, unbehandelt, 9 Monate alt; ungekühlt, $T_{Raum} = 23,5$ °C; Cantilever ML-E (SetPoint 1,5 nN):
 a) Topografie (C-AFM),
 b) LFM (schnelle Scanrichtung: b1) von links nach rechts; b2) von rechts nach links).

5.1.4 Gewässerte Filme

Wie ESCA-Messungen [92] bestätigen²⁹, zeigen nach den Erkenntnissen aus Kap. 5.1.1 bereits die frischen Filme eine gewisse Anreicherung von PEG an der Oberfläche; auch die Untersuchungen zur Peptidadsorption [92] (Inkubationszeit in wässriger Lösung 15 Minuten) liefern mit diesem Befund vereinbare Resultate. Da Versuche zur Zelladsorption (Inkubationszeit 5 h in wässrigem Medium) aber bereits auf Me.PEG5-PLA20 keine Anheftung der Zellen ergaben und der Befund der gealterten Filme auf eine Umstrukturierung zu höheren PEG-Oberflächenkonzentrationen hinweist, wurden einige Polymerfilme vor der AFM-Untersuchung gemäß 3.5.3 1 h bzw. 5 h in Reinstwasser inkubiert und anschließend gefriergetrocknet.

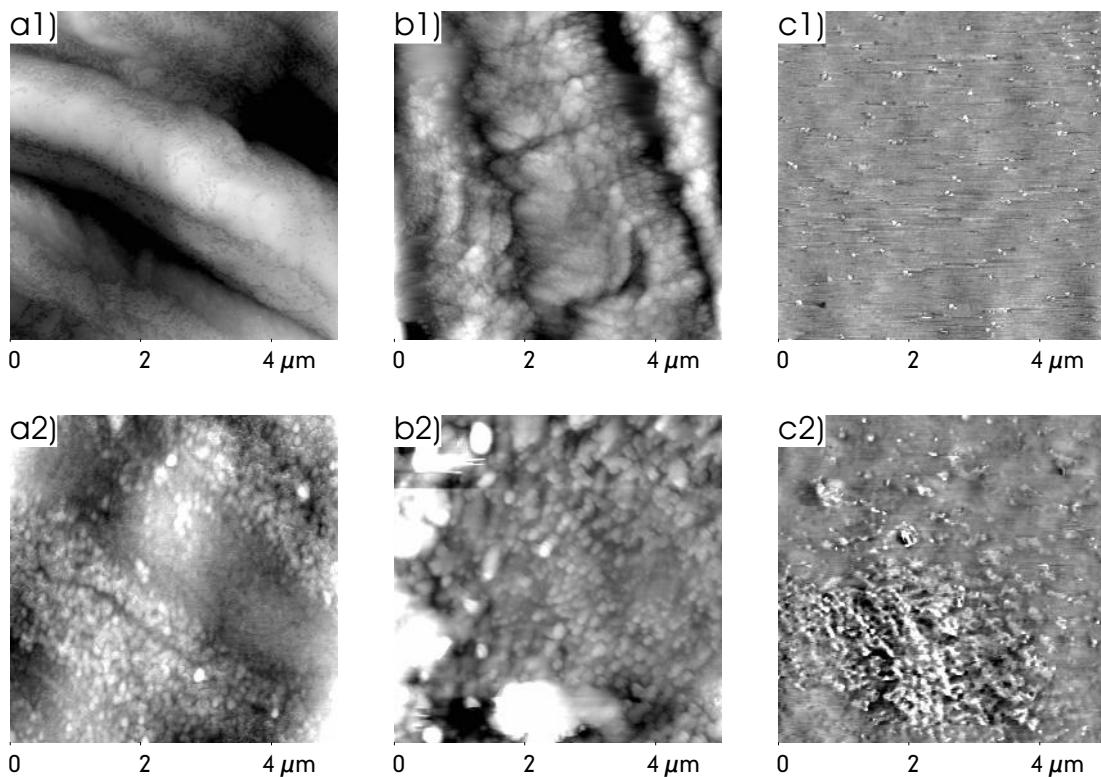


Abbildung 5.11: Polymerfilme nach Wässerung bei 37 °C und Gefrieretrocknung (Träger: magnet. Edelstahl; Topografie, gemessen bei 20 °C, Messkopf ungekühlt; IC-AFM, Cantilever NC-UL-A):
a) Me.PEG5-PLA10 (a1: 1h gewässert (evtl. $\Theta > 20$ °C),
a2: 5h gewässert),
b) Me.PEG5-PLA20 (b1: 1h gewässert, b2: 5h gewässert),
c) Me.PEG5-PLA45 (c1: 1h gewässert, c2: 5h gewässert).

²⁹Me.PEG5 weist einen höheren Kohlenstoffgehalt (66,7 %) auf als PLA (60 %). Me.PEG5-PLA20 hat einen theoretischen C-Gehalt von 61,3 %, an der Oberfläche findet man 63,6 % (ESCA).

5.1.4.1 PEG-Anteil und Wässerungsdauer

Aus der Darstellung in Abb. 5.11 wird ersichtlich, dass das Wässern der Polymerfilme eine ähnliche Auswirkung auf die Oberflächenstruktur hat wie der beobachtete Alterungsprozess (siehe Abb. 5.8). Während sich jedoch die Me.PEG5-PLA10- und Me.PEG5-PLA20-Filme bereits nach einer Stunde Wässerungsdauer vollständig umorientiert³⁰ haben, sind bei Me.PEG5-PLA45 erst nach fünf Stunden umstrukturierte Bereiche zu finden³¹. Der Oberflächenbefund in Abb. 5.11 (a1) fällt aus der Reihe. Er gleicht eher der bei 37 °C erwarteten Struktur (siehe Abb. 5.12 (c)) — wahrscheinlich ist hier ein Fehler bei der Thermostatisierung unterlaufen. Dennoch ist zu erkennen, dass die Umstrukturierung bereits erfolgt ist. Insgesamt weisen die umstrukturierten Filme — wohl aufgrund der Quellung³² — stärkere Unebenheiten auf (Faltenbildung).

5.1.4.2 Temperaturabhängigkeit der Struktur

Wird der Messkopf des Rastersondenmikroskops nicht gekühlt (bzw. die Probe thermostatisiert) kann die Probentemperatur deutlich größer als 30 °C werden (vgl. Befunde in 5.1.1.5). Daher wurde am Beispiel von Me.PEG5-PLA20 der Einfluss der Probentemperatur auf die Messergebnisse untersucht.

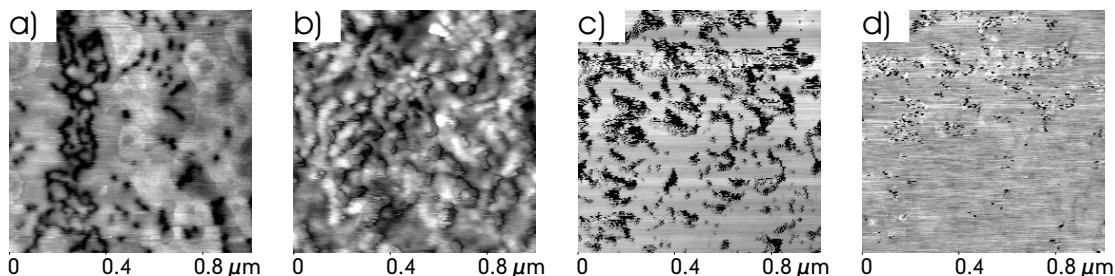


Abbildung 5.12: Me.PEG5-PLA20 auf magnet. Edelstahl, 1 h bei 37 °C gewässert, die selbe Stelle bei unterschiedlichen Temperaturen (Peltier-Thermostat und Messkopfkühlung; IC-AFM, Cantilever NC-UL-A):
a) 12 °C, b) 20 °C, c) 37 °C, d) 45 °C.

In Abb. 5.12 wird die Veränderung der Oberflächenstruktur eines gewässerten (1 h bei 37 °C) Me.PEG5-PLA20-Films in Abhängigkeit der Temperatur wiedergegeben.

³⁰Es wird davon ausgegangen, dass sich die hydrophilen PEG-Ketten aufgrund der Quellung des Polymers verstärkt zur Wasserphase hin ausrichten.

³¹Filme mit einer Me.PEG2-Kette statt Me.PEG5 verhalten sich analog, der mikroskopische Befund fällt — wohl aufgrund der kürzeren Ketten — jedoch weniger deutlich aus.

³²Die Filme quellen so stark, dass es nicht möglich ist, die Umstrukturierung direkt in Wasser zu beobachten. Bei einem entsprechenden Versuch wurde schon nach weniger als 1 Minute (ungefähr 1/3 Aufnahme bei 1 lps) der maximale z-Bereich von etwa $\pm 3,5 \mu\text{m}$ überschritten.

Die zugehörigen DSC-Thermogramme [92] zeigen einen Schmelzbereich der untersuchten Me.PEG5-PLAy-Copolymere zwischen 30 und 55 °C, beginnend mit einer Erweichung der amorphen Anteile (Glasübergang)³³ und einer Schmelztemperatur der kristallinen Anteile um 50 °C (Je höher der PLA-Anteil, desto niedriger ist die Schmelztemperatur des Me.PEG-Anteils und desto niedriger der Peak im Thermogramm; reines Me.PEG5 schmilzt bei etwa 56,5 °C.).

Da die meisten Filme bei Raumtemperatur oder 20 °C, also nahe an den experimentellen Bedingungen, jedoch unterhalb 30°C³⁴, aufgenommen wurden, dort aber offenbar deren Oberflächen bereits nicht mehr vollständig in festem Zustand vorliegen, wird in Abb. 5.13 zum Vergleich noch ein etwas größerer Ausschnitt eines gewässerten Me.PEG5-PLA20-Films bei 12 °C, also in vollständig erstarrter Form (mit kristallinem PEG-Anteil), dargestellt.

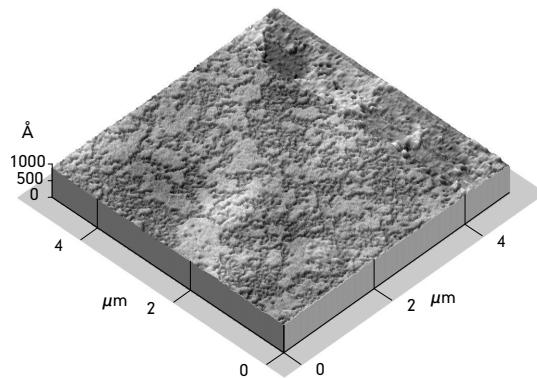


Abbildung 5.13: Me.PEG5-PLA20 auf magnet. Edelstahl, 1 h bei 37 °C gewässert, 12 °C (Peltier-Thermostat und Messkopfkühlung; IC-AFM, Cantilever NC-UL-A)

5.1.5 Einfluss der UV-Einwirkung

Die Bestrahlung mit kurzwelligem UV ist ein im medizinischen Bereich häufig angewandtes Verfahren zur Sterilisation [113] — insbesondere wenn keine hohen Temperaturen oder Drücke angewandt werden können und Autoklavierung daher nicht möglich ist [114]. Darüber hinaus ist die Kenntnis der UV-Stabilität von Substanzen auch für die Bestimmung der einzuhaltenden Lagerbedingungen von Bedeutung.

Für die folgende Messreihe wurden Filme von Me.PEG5-PLA20 unterschiedlich lang

³³Die Glastemperatur liegt um so niedriger, je höher der PEG-Anteil im Copolymer ist.

³⁴Der (Bulk-)Schmelzbereich der verwendeten Copolymere beginnt laut DSC-Thermogramm [92] erst oberhalb von 30 °C.

gemäß 3.5.3 mit UV-Licht bestrahlt, um zu untersuchen, ob und inwieweit der PEG-Anteil durch diese Behandlung reduziert wird³⁵.

Parallel zur Rasterkraftmikroskopie wurden Untersuchungen zur Anheftung von Prä-adipozyten³⁶ durchgeführt (lichtmikroskopisch: Zellzahl pro Flächeneinheit; raster-elektronenmikroskopisch: Form³⁷ der Zellen)³⁸. Es wurde auch die Menge des bei der Wässerung ausgewaschenen PEGs (Gelpermeationschromatographie (GPC), Spektrophotometrie) und die Polymerzusammensetzung der ungewässerten Filme (GPC, Massenspektroskopie (MS)) bestimmt [95].

Abbildung 5.14 zeigt den am längsten bestrahlten Film direkt nach der UV-Behandlung.

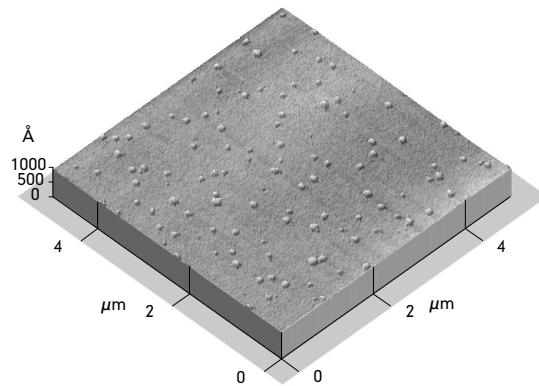


Abbildung 5.14: Me.PEG5-PLA20 auf magnet. Edelstahl, 24 h UV-bestrahlt, ungewässert (Messkopfkühlung; IC-AFM, Cantilever NC-UL-A)

Es ist keine Veränderung gegenüber den frischen, unbehandelten Me.PEG5-PLA20-Filmen zu erkennen³⁹.

In Abb. 5.15 wird die Oberflächenbeschaffenheit der bestrahlten Polymerfilme nach einer Wässerungsdauer von 1 h dargestellt. Abb. 5.15 (f) zeigt zum Vergleich einen unbestrahlten PLA17-Film, der ebenfalls 1 h in Wasser inkubiert war. Die Grauskala zur Wiedergabe der z-Richtung wurde so gewählt, dass in allen sechs Aufnahmen der Bereich von schwarz bis weiß etwa 30 nm beträgt.

³⁵Der Verdacht einer PEG-Abspaltung bestand auf Grund der Beobachtung eines verstärkten Adhäsionsverhaltens von Zellen auf UV-sterilisierten Filmen.

³⁶Fettgewebs-Vorläuferzellen

³⁷Die Form der anhaftenden Zellen korreliert mit deren Funktionsfähigkeit [110].

³⁸Apothekerin Claudia Fischbach, Institut für Pharmazeutische Technologie, Universität Regensburg

³⁹Gleiches gilt für alle anderen — kürzer bestrahlten — Filme.

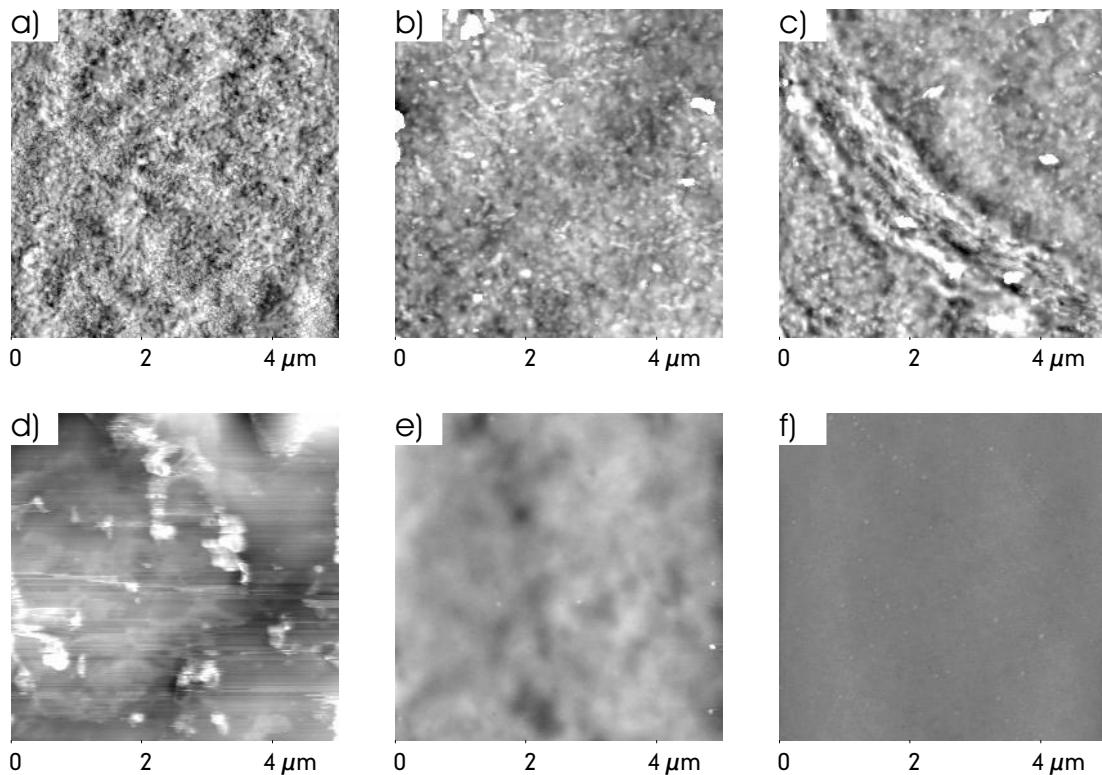


Abbildung 5.15: Me.PEG5-PLA20 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer, 1 h bei 37 °C gewässert, aufgenommen bei 20 °C (auf magnet. Edelstahl; Messkopfkühlung; IC-AFM, Cantilever NC-UL-A)
 UV-Behandlung: a) 0 h, b) 2 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 24 h;
 Referenz: f) PLA17 (1h gewässert, nicht UV-bestrahlt).

Man sieht, wie mit zunehmender Bestrahlungsdauer die Oberflächenstruktur der gewässerten Filme immer glatter wird. Während anfangs kaum Veränderungen wahrzunehmen sind, zeigen sich nach 10 h Bestrahlungsdauer bereits ausgedehnte glatte Zonen. Nach 24 h ähnelt der Film dem reinen PLA. Die Me.PEG5-PLA20-Oberflächen (Abb. 5.15 (a-e)) zeigen sich gegenüber den ungewässerten Filmen verändert. Reines PLA17 (unbestrahlt, Abb. 5.15 (f)) verändert sich beim Wässern nicht. Im Waschwasser der gewässerten Polymerfilme nimmt mit steigender Bestrahlungsdauer nicht nur die Menge an PEG zu, es werden auch vermehrt kürzere PEG-Ketten nachgewiesen (siehe GPC-Analyse [95]). Die Polymerzusammensetzung zeigt sich bereits vor dem Wässern verändert (GPC, MS [95]).

Ergänzend wird auch das Resultat der C-AFM- und LFM-Messungen wiedergegeben (Abb. 5.16)⁴⁰.

⁴⁰Obwohl die Filme 9 Monate im Exsikkator lagen, ist hier keine weitere Strukturänderung zu erwarten, da die Filme bereits zuvor gewässert waren.

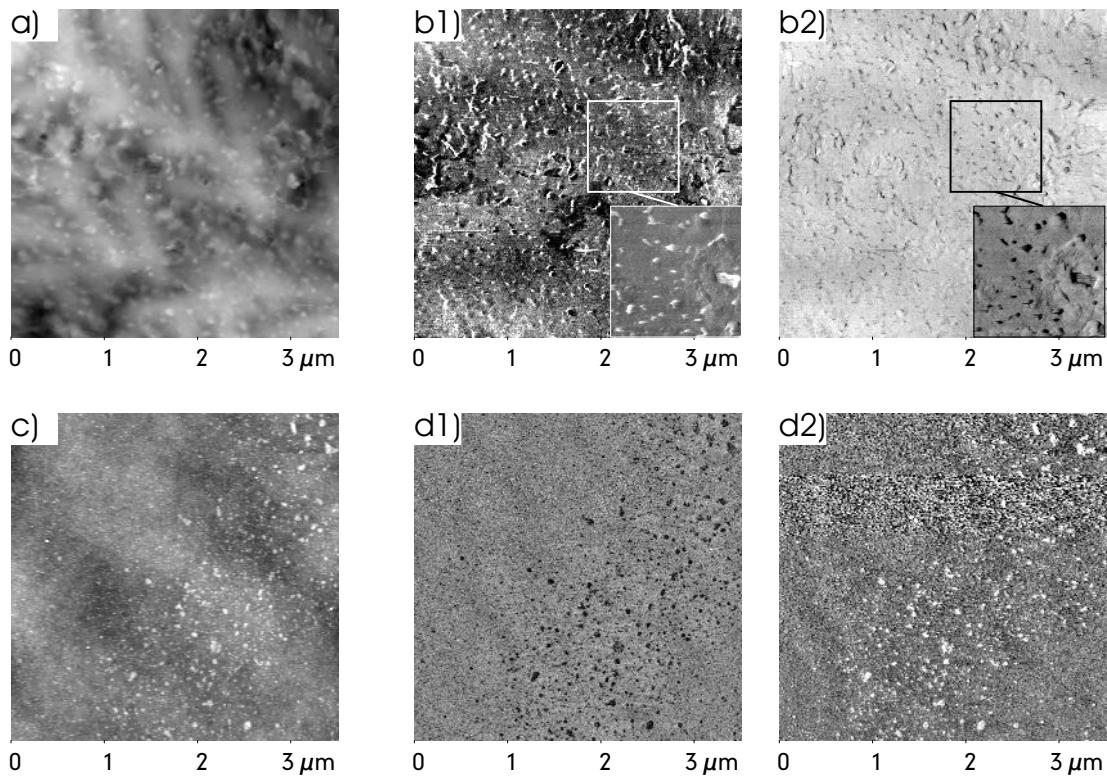


Abbildung 5.16: Me.PEG5-PLA20, 9 Monate alt (ungekühlt, $T_{Raum} = 23,5^\circ\text{C}$; Cantilever ML-E, SetPoint 1,5 nN)
 obere Reihe (a bis b2): unbestrahlt, 5 h bei 37°C gewässert,
 untere Reihe (c bis d2): 24 h UV-bestrahlt, 1h bei 37°C gewässert,
 a und c: C-AFM,
 b und d: LFM (schnelle Scanrichtung: b1/d1: von links nach rechts, b2/d2: von rechts nach links).

Unten rechts sind in [5.16](#) (b1) und [5.16](#) (b2) die markierten Ausschnitte in höherer Auflösung dargestellt, um die farblich unterschiedlichen Bereiche besser zu erkennen.

Während auf der unbestrahlten Polymeroberfläche bei Aufnahme der Zeilen von links nach rechts (Abb. [5.16](#) (b1)) die dunklen Zonen (= glattere Bereiche) überwiegen, findet man nach 24 h UV-Bestrahlung die entgegengesetzte Farb- und damit Rauigkeitsverteilung (Abb. [5.16](#) (d1)). Dies ist konsistent mit der zuvor gemachten Annahme, dass die glatteren Zonen einer PEG-Anreicherung entsprechen, die rauen dem PLA (vgl. LFM-Aufnahmen in [5.1.1.5](#) und [5.1.3](#)) sowie dem Befund, dass bei UV-Einwirkung PEG abgespalten wird (siehe oben).

5.1.6 Interpretation der Ergebnisse

Durch das rotierende Aufbringen der Polymerlösungen erhält man relativ gleichmäßige Filme, aus denen das leicht flüchtige Lösungsmittel rasch verdunstet. Die Konzentration der verwendeten Lösungen ist etwa zehnmal höher als die von Polymerwissenschaftlern zur Bestimmung der Feinstruktur verwendete. Für die vorliegende Untersuchung macht es jedoch Sinn, die dickeren Filme zu betrachten, da hier ein Einfluss des Untergrunds ausgeschlossen werden kann (vgl. 5.1.1.2) und die Ergebnisse so auch auf reine Polymermatrices, wie sie als Gerüst zur Zelladhäsion oder als Arzneimittelträger Verwendung finden, angewandt werden können.

Die primär auftretenden Oberflächenstrukturen scheinen im Großen und Ganzen von der Struktur der Lösung dominiert zu sein (siehe 5.1.1.3). Die dort gemachte Zuordnung zu kugelförmigen bzw. fadenförmigen Mizellen ist mit der üblichen Abschätzung anhand der Volumenverhältnisse⁴¹ der beiden Blöcke des Copolymers zueinander [14] konsistent (siehe Tabelle 5.1).

Volumenverhältnis	bis etwa 1:3	bis etwa 1:2	bis etwa 1:1
erwartete Struktur	kugelförmige Mizellen	fadenförmige Mizellen	ebene Doppelschichten

Tabelle 5.1: Stabilitätsbereiche amphiphiler Strukturen in Abhängigkeit der Volumenanteile der unterschiedlichen Gruppen (Obige Tabelle geht von einem Überschuss der hydrophilen Komponente und Wasser als Lösungsmittel aus; überwiegt der hydrophobe Anteil bilden sich in unpolarem Lösungsmittel entsprechend inverse Mizellen.)

Die Untersuchung in 5.1.1.5 legt nahe, dass es sich bei dem plastisch (irreversibel) verformbaren Untergrund um den amorphen PLA-Anteil handelt, während die sphärischen Strukturen aufgrund ihrer Reversibilität dem kristallisierbaren PEG-Anteil zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird durch die LFM-Untersuchungen (Abbn. 5.6, 5.10) gestützt, wenn man annimmt, dass das PEG in diesen Aufnahmen in erweichtem bis flüssigem Zustand vorliegt und somit dem Cantilever weniger Reibungswiderstand entgegengesetzt⁴².

Dass es sich bei den Sphäroliten um Blasen aus dem Produktionsprozess handeln könnte, wird ebenfalls durch den Nachweis der Reversibilität sowie durch den Schmelzbefund (5.1.2) ausgeschlossen. Das Erwärmen und anschließende Abkühlen der Filme

⁴¹Es wurde hierzu angenommen, dass die beiden Bestandteile eine so ähnliche Dichte besitzen, dass die Volumenverhältnisse mit den Massenverhältnissen vergleichbar sind. Es handelt sich hier um ungeladene Polymere. Bei geladenen Tensiden ist die Berechnung des Volumens der Kopfgruppe komplizierter (siehe dazu [115]).

⁴²PEG ist (mäßig) hygroskopisch, daher dürften sich die Bereiche im vorliegenden Zustand relativ „seifig“ verhalten.

zeigt keinen Einfluss auf die Oberflächenstruktur (reversibles Schmelzen der PEG-Kristalle), kann aber den Film als Ganzen zumindest zu einem gewissen Grad glätten (plastische Verformung des PLA).

Es wurde gezeigt, dass die primär gebildeten Strukturen nicht stabil sind (siehe 5.1.3). Unterschiedliche Umstrukturierungsdauer bei unterschiedlicher Probenlage rung sowie die Ausbildung ähnlicher Strukturen bei Wässerung der Filme (Abschnitt 5.1.4) machen die Annahme plausibel, dass die Luftfeuchtigkeit⁴³ für eine verstärkte Anreicherung des PEGs an der Oberfläche verantwortlich ist. Man spricht hier von einer Entnetzung⁴⁴ der (Bulk-)Struktur an der Grenzfläche zur Luft. Möglicherweise kommt es bereits bei der Produktion der Filme in beschränktem Umfang zu Entnetzungsphänomenen — dies wäre eine Erklärung für die relativ starke Schwankung in der Größenverteilung der sphärolitischen Strukturen.

Mit der hygroskopischen Eigenschaft von PEG lässt sich auch erklären, dass die dem PEG zugeordneten Oberflächenstrukturen bereits unterhalb des im Bulk gemessenen Schmelzpunktes des PEG-Anteils zerfließen können, wenn anhaftendes Wasser den Schmelzpunkt herabsetzt.

In Anwesenheit von Wasser richtet sich Me.PEG also stark zum Wasser hin aus. Da bei der Bereitung von Mikropartikeln aus den Polymeren der Wirkstoff in Wasser gelöst wird, besteht somit eine große Chance, dass der gewünschte Effekt, das Festhaften von Peptiden am Trägermaterial zu verhindern, erzielt werden kann (siehe Abb. 5.17).

Zur Herstellung der Mikropartikel wird zunächst der Wirkstoff (Peptid) in Wasser (W_i) und das Me.PEG x -PLA y -Copolymer in CH_2Cl_2 gelöst (O). Dispergiert man die innere Phase (W_i) mit Ultraschall in der Äußeren (O), entsteht eine erste Emulsion (W_i/O), bei der sich die Copolymere mit dem PEG-Anteil zur Wasserphase hin ausrichten. Die Dauer und Intensität der Ultraschallbehandlung beeinflusst die Verkapselungseffizienz des Wirkstoffs im Polymer. Gibt man die Emulsion dann in eine tensidhaltige Wasserphase, entsteht spontan eine Doppelemulsion⁴⁵ ($W_i/O/W_a$), aus der man unter Rühren das organische Lösungsmittel verdunsten lässt. Die so entstandenen Mikropartikel werden abzentrifugiert und gefriergetrocknet. Die Partikelgröße lässt sich durch die Viskosität der Polymerlösung (Ölphase) sowie das Volumenverhältnis der einzelnen Phasen zueinander beeinflussen.

Die Polymerzusammensetzung verändert sich bei UV-Einwirkung signifikant — bis zur vollständigen Abspaltung der PEG-Ketten (siehe 5.1.5). Jedoch ist das Polymer nach 2 Stunden UV-Behandlung, was zur Sterilisation ausreicht [116], noch so wenig verändert, dass keine Beeinflussung der Zelladhäsion erfolgt. Die UV-Bestrahlung

⁴³Auch bei der Lagerung der Filme im Exsikkator (im Wasserstrahlvakuum über Blaugel) kann der Kontakt mit Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden.

⁴⁴Entnetzung ist das Pendant zu Benetzung.

⁴⁵Die Darstellung in Abb. 5.17 ist schematisiert, üblicherweise werden in einem Mikropartikel mehrere „Wassertröpfchen“ zusammengefasst.

kann also unter Einhaltung dieses Zeitlimits zur Oberflächensterilisation der Filme angewandt werden. Zur Lagerung der Polymere ist ein zuverlässiger UV-Schutz notwendig, um eine Zersetzung zu vermeiden.

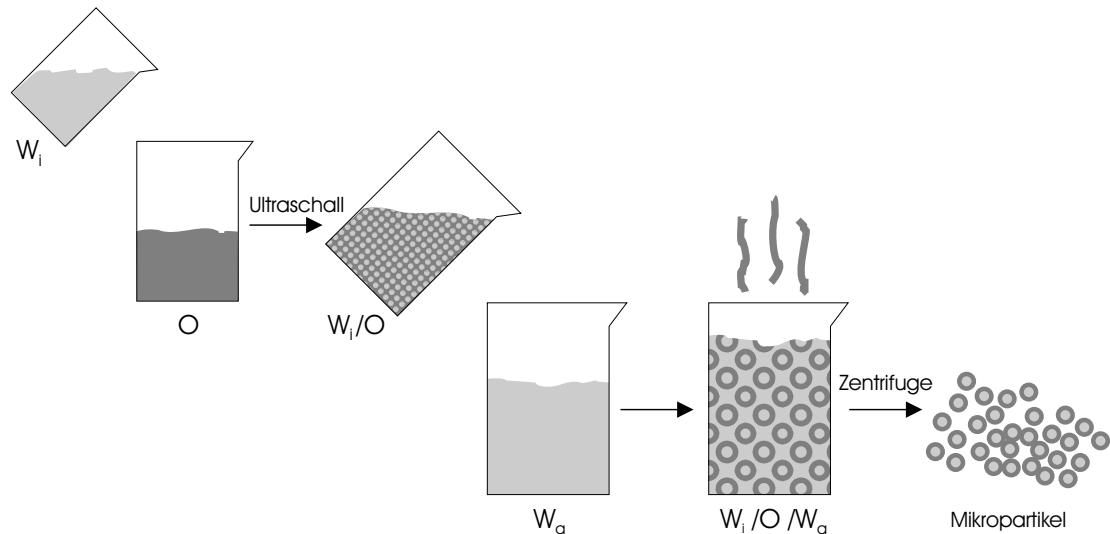


Abbildung 5.17: Herstellung von Mikropartikeln aus amphiphilen Polymeren (schematische Darstellung):

W_i : innere Wasserphase (Wirkstoff in wässriger Lösung),
 O : Ölphase (Polymer in organischem Lösungsmittel),
 W_i/O : Wasser-in-Öl-Emulsion,
 W_a : äußere Wasserphase (H_2O mit Tensidzusatz),
 $W_i/O/W_a$: Wasser-in-Öl-in-Wasser-Doppelemulsion.

5.2 Messungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche

5.2.1 Auftretende Artefakte

Bei der Messung von Tensidadsorbaten stören eine Reihe von Faktoren, die nur auf sehr flachen Proben oder in Lösungen in Erscheinung treten. Einige dieser Störungen können auch an Luft gefunden werden. Ihnen gemeinsam ist, dass sie mit Tensidstrukturen verwechselt werden können. Alle aufgetretenen Artefakte wurden systematisch untersucht und, so weit möglich⁴⁶, charakterisiert.

5.2.1.1 Störschwingungen

Es konnten mehrere Störungen aufgrund von Schwingungen gefunden werden. Störschwingungen erkennt man anhand folgender Charakteristika:

Sie skalieren nicht, sondern treten bei gleicher Aufnahmgeschwindigkeit unabhängig von der gescannten Ausschnittsgröße mit gleicher Häufigkeit im Bild auf. Bei Änderung der Scangeschwindigkeit verändert sich die Periodizität proportional dazu, während der resultierende Streifenverlauf aufgrund eines anderen Zeilenversatzes im Allgemeinen die Richtung ändert. Gegenläufige Aufnahmen zeigen gegenläufigen Streifenverlauf.

Als atomar flaches Substrat für diese Untersuchungen wurde HOPG gewählt.

- Deckenbeleuchtung

Abb. 5.18 zeigt die beiden simultan gewonnenen Aufnahmen des Cantileversignals während des folgenden Experiments⁴⁷: wie in 5.18 (a) eingetragen, wurde die Messung bei eingeschalteter Deckenbeleuchtung (Leuchtstoffröhren) gestartet, im Verlauf wurde dann das Licht ausgeschaltet und wieder eingeschaltet. Während der Beleuchtungsphasen zeigt sich im Bild ein deutliches Streifenmuster, das bei umgekehrter Scanrichtung anders herum verläuft. Wie die Auswertung einer Scanline (5.18 (b)) zeigt, hat die Störung eine Frequenz von exakt 50 Hz (0: Gesamtstand, 1: Abstand von 10 Schwingungen). Der gegenläufige Streifenverlauf lässt sich (je nach Wahl des z-Feedbackparameters) auch im hochauflösenden Topografiesignal erkennen.

Das Artefakt kann durch Auflegen des Gerätedeckels (geht nicht bei allen Messungen, da dann keine Kamerakontrolle möglich ist und keine Zuleitungen zum Probenraum⁴⁸ geführt werden können) oder die Raumbeleuchtung durch Glühlampen vermieden werden.

⁴⁶Aufgrund der Vielzahl in Frage kommender Parameter ist dies eine große Herausforderung.

⁴⁷Die schwarzen (5.18 (a)) bzw. weißen (5.18 (b)) Querstreifen bilden Stufenkanten der HOPG-Oberfläche ab (vgl. Abb. 4.6).

⁴⁸z.B. für die Verwendung der kleinen Flüssigkeitszelle erforderlich

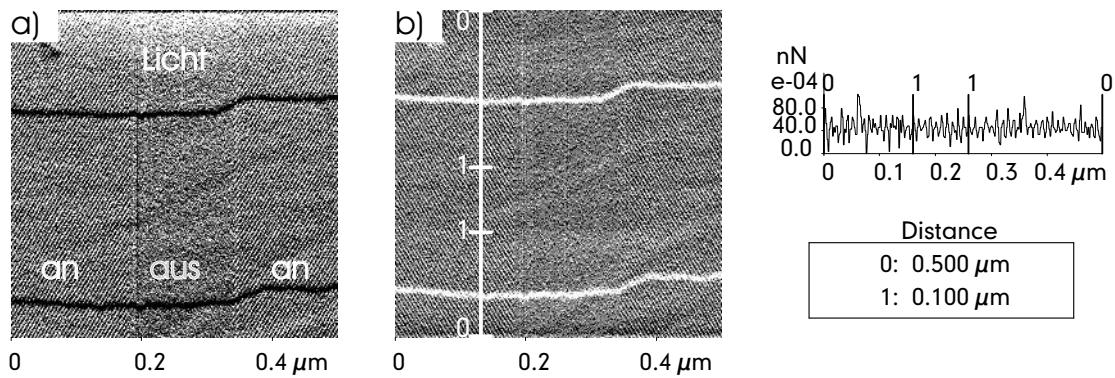


Abbildung 5.18: Störschwingung von 50 Hz bei eingeschalteter Deckenbeleuchtung (Leuchtstoffröhren) (Aufnahmegeschwindigkeit: 1 lps; $5\text{ }\mu\text{m}$ -Scanner; Messung in großer Flüssigkeitszelle; Substrat: HOPG, frisch gespalten, trocken; Cantileversignal; Cantilever ML-E, SetPoint 1,5 nN, kein Overscan)

a) schnelle Scanrichtung: von oben nach unten,
b) schnelle Scanrichtung: von unten nach oben.

Unklar bleibt, ob die elektromagnetische Strahlung den Cantilever zum Schwingen anregt oder das Flackern des Lichts den Laserstrahl moduliert.

In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss der Monitore (Bildschirm der Mikroskopkamera und Computerbildschirm) sowie der Betrieb eines Handys (D2-Netz) auf die Messergebnisse getestet. Das Handy störte nicht, und das Abschalten der Monitore ergab keine weitere Verbesserung der Aufnahmequalität.

- Höherfrequente Störungen

Bei Scangeschwindigkeiten über 2 lps treten bisweilen⁴⁹ Störfrequenzen auf, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Sie sind weder durch Variation des z-Feedback-Parameters (gain) noch durch Veränderung des SetPoints beeinflussbar. Auch das Aufsetzen des Gerätedeckels schafft keine Abhilfe.

Die in Abb. 5.19 wiedergegebenen Aufnahmen wurden mit einem Overscan von 50 % gewonnen⁵⁰, um bei der hohen Scangeschwindigkeit die Randartefakte (vgl. 1.4.9.1) zu minimieren. Die in den Aufnahmen unten rechts angegebene FFT zeigt (im Wesentlichen) zwei Störfrequenzen in Scanrichtung (y). Verdoppelt man die Scangeschwindigkeit, verdoppelt sich die Breite der gefundenen Strukturen. Es handelt sich also um eine Schwingung. Die Kantenlänge der Aufnahmen spielt nur insofern eine Rolle, als auch die Periodizität in nm

⁴⁹manchmal erst oberhalb von 5 lps (lines per second) und manchmal gar nicht

⁵⁰Die Scanlinien, auf die sich die Aufnahmegeschwindigkeit bezieht, waren also um 50 % länger als die abgebildete Kantenlänge.

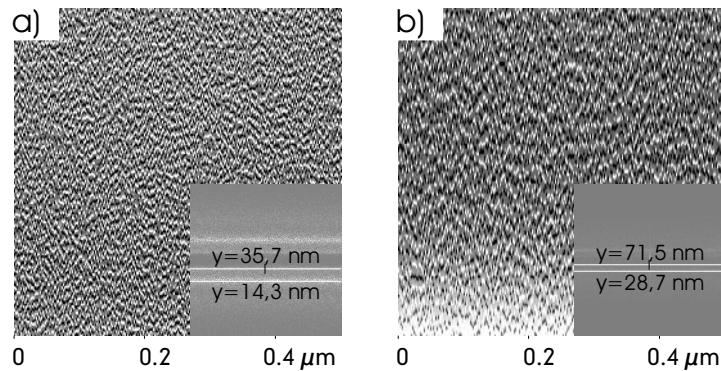


Abbildung 5.19: höherfrequente Störungen (5 μ m-Scanner; Messung in großer Flüssigkeitszelle; Substrat: HOPG, frisch gespalten, trocken; Cantileversignal, Cantilever ML-E, SetPoint 0,5 nN, Over-scan 50%); unten rechts ist jeweils die zur Aufnahme gehörende FFT abgebildet.
 a) 25 lps (Störfrequenzen: 525 Hz und 1311 Hz),
 b) 50 lps (Störfrequenzen: 524 Hz und 1307 Hz).

ausgewertet wird. Mit dem bekannten Overscan und der Scangeschwindigkeit lassen sich daraus die in der Bildunterschrift angegebenen Störfrequenzen berechnen. Die (nominale) Eigenfrequenz des verwendeten Cantilevers beträgt 38 kHz, liegt also wesentlich höher.

- Sprechschall

Eine weitere Störschwingung wird durch Sprechschall verursacht, insbesondere bei sonoren Stimmen. Dies kann in der Anzeige der aktuellen Scanlinie während der Messung direkt verfolgt werden. Die Störung endet spontan, wenn das Gespräch abgebrochen wird, ihre Frequenz entspricht der Schallfrequenz. Aufsetzen des Gerätedeckels kann dieses Artefakt verhindern; leise Gespräche stören auch ohne Deckel nicht.

- Leerlaufen der Flüssigzelle

Beide Flüssigzellen können bisweilen unbemerkt leerlaufen, d.h. es bleibt ein Tropfen zwischen der Glasscheibe über dem Cantilever und der Probe, ohne dass Luftblasen in diesen Bereich eindringen. Auch in diesem Fall kann eine Störschwingung auftreten. Diese hat meist eine einheitliche Frequenz, aber wachsende und fallende Amplituden. Möglicherweise wird hier der Flüssigkeitstropfen zum Schwingen angeregt. In diesem Fall hilft nur, die Zelle zu reinigen und die Messung neu anzusetzen.

5.2.1.2 Tensidkristalle

Abb. 5.20 gibt eine weitere Messstörung wieder:

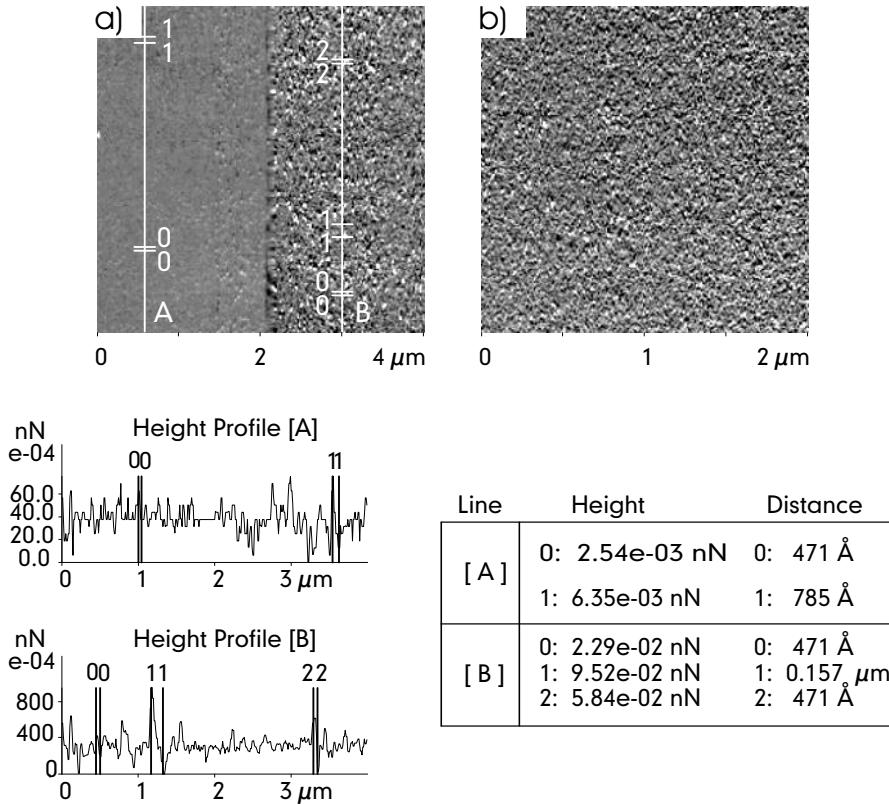


Abbildung 5.20: Bildung von Tensidkristallen im Bereich des Laserstrahls (CTAB/H₂O/HeptOH ($x_{CTAB} = 0,125$; $x_{HeptOH} = 0,30$) auf Muskovit; $T_{Raum} = 19$ °C; schnelle Scanrichtung: y; Aufnahmegeschwindigkeit 1 lps; 100 μm-Scanner; Messung in großer Flüssigkeitszelle; Cantileversignal; Cantilever C-UL-A, Overscan 20 %)
a) Auftreten der Störung in Bildmitte (SetPoint 0,25 nN),
b) halber Scanbereich (SetPoint 0,5 nN).

In der Mitte der Aufnahme (Abb. 5.20 (a)) wird das detektierte Signal plötzlich um den Faktor 10 stärker (siehe Auswertung der Scanlinien A und B) und entspricht damit etwa der üblichen Signalstärke bei Tensidsorbaten. Man hat somit zunächst den Eindruck, der Cantilever ist aus dem Kontakt zum Untergrund auf eine Adsorbatsschicht gesprungen. Ändert man jedoch die Größe der Aufnahme (siehe Abb. 5.20 (b)), skaliert die vermeintliche Struktur nicht. Genaueres Betrachten der Messzelle zeigte, dass sich am Rand des Glaseinsatzes Tensidkristalle gebildet hatten, die in den Verlauf des Laserstrahls ragten und die Messung störten.

Dieses Artefakt wurde nur bei relativ konzentrierten Tensidlösungen beobachtet. Das Fenster wurde daraufhin von Zeit zu Zeit mit etwas Sekundenkleber nachgedichtet, um das Austreten von Flüssigkeitsspuren zu vermeiden.

5.2.1.3 Wellenmuster

Auch das folgende Artefakt (Abbn. 5.21 und 5.22) wurde zunächst bei einer Tensidmessung entdeckt, in der ein größerer Bereich als bei verdünnten Lösungen üblich betrachtet wurde. Da es für eine Tensidstruktur zu flach und zu breit schien, wurde kontrolliert, ob es auch ohne Anwesenheit von Tensiden zu finden ist. Die abgebildeten Messungen wurden auf Glimmer an Luft durchgeführt, das Artefakt konnte aber auch in anderen Medien und auf HOPG beobachtet werden. Es wurde in diesen Fällen immer der $5\mu\text{m}$ -Scanner mit der großen Flüssigkeitszelle benutzt.

Das Aufsetzen des Deckels auf den Messkopf hat keinerlei Einfluss auf die Strukturen. Simultan, also in entgegengesetzter schneller Scanrichtung, gewonnene Aufnahmen zeigen den selben Streifenverlauf.

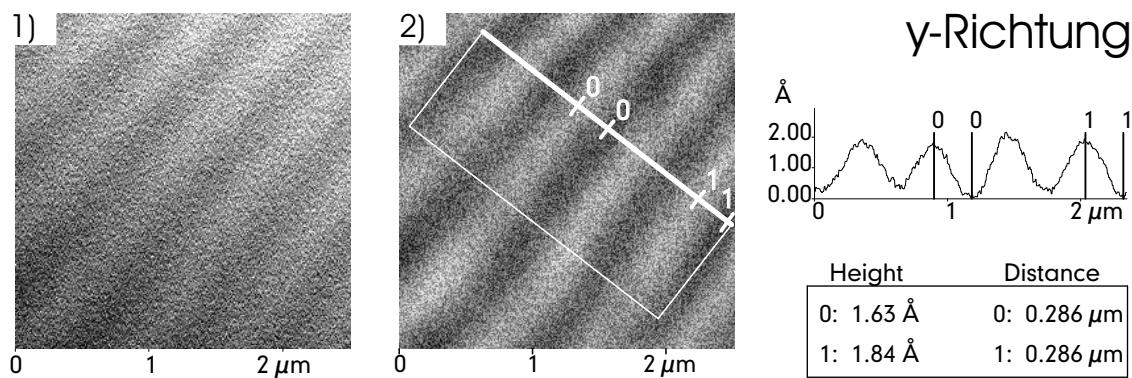


Abbildung 5.21: Wellenmuster-Artefakt (Teil 1): Aufnahmen mit y als schneller Scanrichtung (langsame Scanrichtung: von unten nach oben; $5\mu\text{m}$ -Scanner; Messung in großer Flüssigkeitszelle; Substrat: Muskovit, frisch, trocken, mit Teflonband festgehalten; Cantilever C-UL-A, SetPoint 0,5 nN)
 1) Cantileversignal,
 2) Topografie (hohe Auflösung).

Wie den Abbildungen 5.22 und 5.21 zu entnehmen ist, zeigt sich in Abhängigkeit der Scanrichtung eine jeweils andere Periodizität. Es kann sich daher nicht um Strukturen handeln, obwohl die Größe der Streifen bei gleicher Scanrichtung mit dem Bildausschnitt skaliert (Abb. 5.22 (a) und (b)). Der Effekt ist um so deutlicher zu erkennen, je größer der abgebildete Ausschnitt ist. Dort wirkt auch die Bildmitte weniger gewellt als der Bildrand. Außerdem macht sich das Phänomen im (hoch

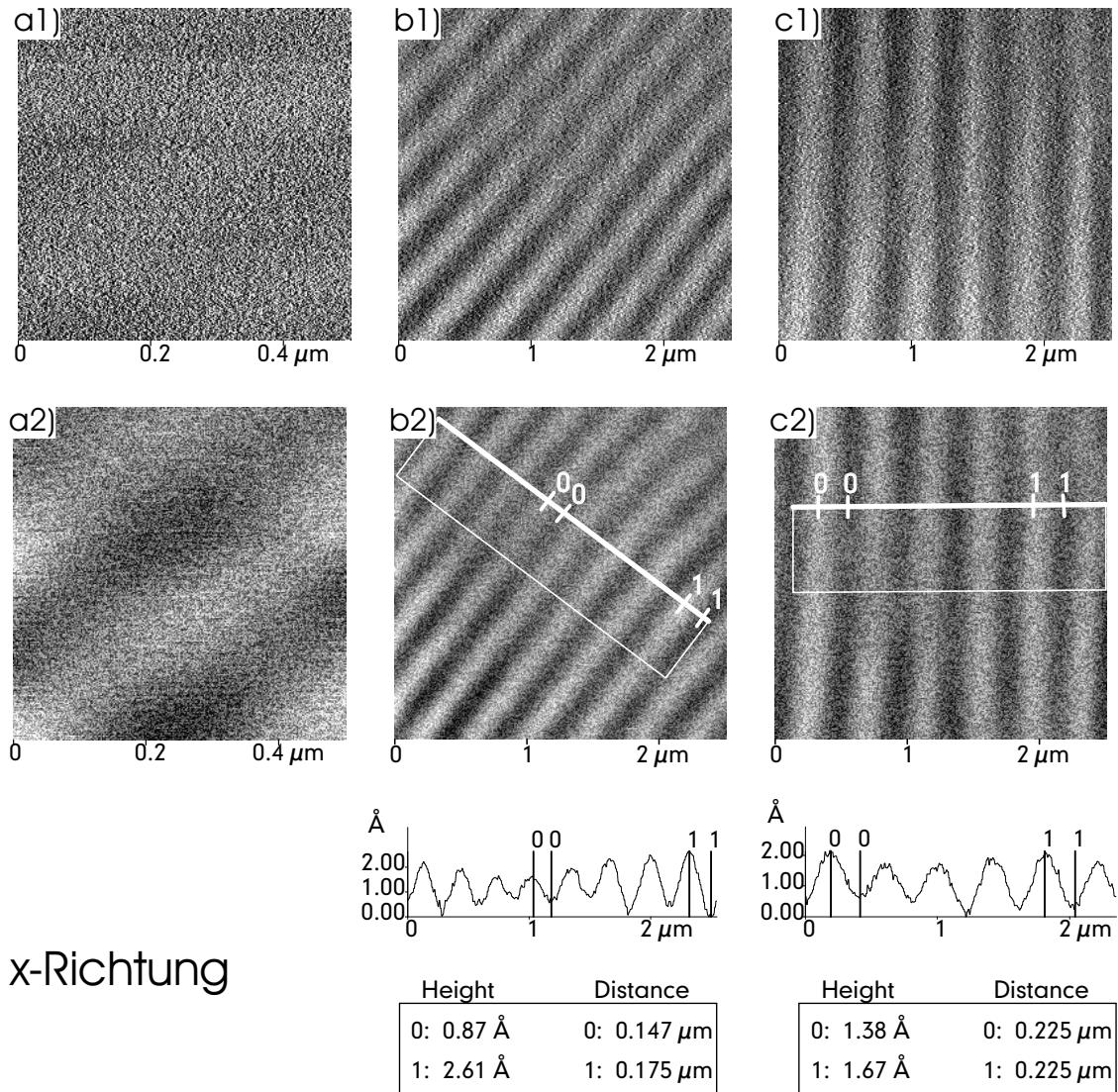


Abbildung 5.22: Wellenmuster-Artefakt (Teil 2): Aufnahmen mit x als schneller Scanrichtung (5μm-Scanner; große Flüssigkeitszelle; Substrat: Muskovit, frisch, trocken, mit Teflonband festgehalten; Cantilever C-UL-A, SetPoint 0,5 nN); obere Reihe: Cantileversignal, untere Reihe: Topografie (hohe Auflösung),
a) 500 nm Kantenlänge (langsame Scanrichtung: von unten nach oben),
b) 2500 nm Kantenlänge (langsame Scanrichtung: von unten nach oben),
c) 2500 nm Kantenlänge (langsame Scanrichtung: von oben nach unten).

aufgelösten) Topografiesignal (Scannersignal) stärker bemerkbar als im Cantilever-signal.

Da die Kalibrierung für die Tensidmessungen auf Glimmer durchgeführt wurde⁵¹ (also bei einer Ausschnittsgröße von nur 10 bis 20 nm) und der 5 μm -Scanner keine Hardwarekorrektur besitzt, kann es sich hierbei nur um eine Auswirkung der Scanner-Nichtlinearität (vgl. hierzu 1.4.1.5 und 1.4.1.6) handeln.

5.2.1.4 Glimmermodifizierung

Ein besonderes Problem wurde bei Verwendung von Glimmer als Grundlage beobachtet. Nachdem in einer der Tensidlösungen durch Scannen auf kleiner Fläche eine Struktur „produziert“ wurde (siehe Abb. 5.23), wurden einige Tests durchgeführt, um herauszufinden, was die Ursache hierfür sein könnte.

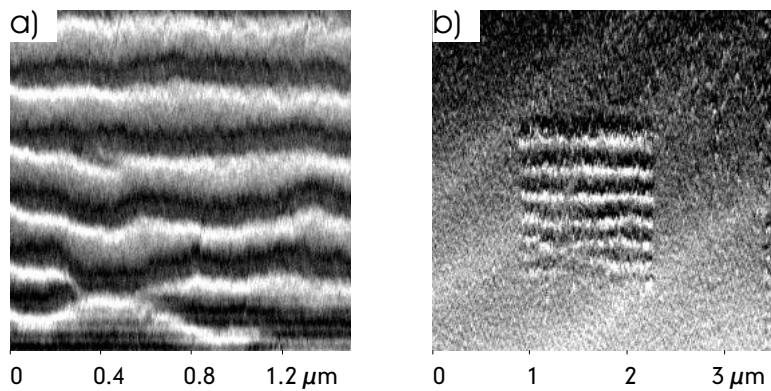


Abbildung 5.23: Glimmerveränderung (Teil 1): CTAB/H₂O/BuOH ($x_{CTAB} = 0,125$, $x_{BuOH} = 0,10$) auf Muskovit, der mit Cyanacrylatkleber in der Zelle befestigt wurde; (schnelle Scanrichtung: y; 5 μm -Scanner; Messung in großer Flüssigkeitszelle; Cantilever C-UL-A, SetPoint 10 nN, 2,5 lps)
 a) bei 1,5 μm an frischer Stelle gefundene Struktur,
 b) anschließender Scan von 3,5 μm Kantenlänge.

Ein ähnlicher Effekt wurde auf der selben Glimmerscheibe (frisch gespalten) auch an Luft gefunden (Abb. 5.24).

Der hierbei verwendete Glimmer war in die große Flüssigkeitszelle mit Cyanacrylatkleber (Sekundenkleber) eingeklebt⁵². Offenbar zeigte dieser Glimmer eine Verän-

⁵¹Dies war notwendig, um im Literaturvergleich (siehe 5.2.2.1) eine Übereinstimmung mit den dort gefundenen Werten zu erzielen.

⁵²Er hatte sich nach einigen erfolgreichen Messungen aus der Zelle gelöst und musste neu angeklebt werden.

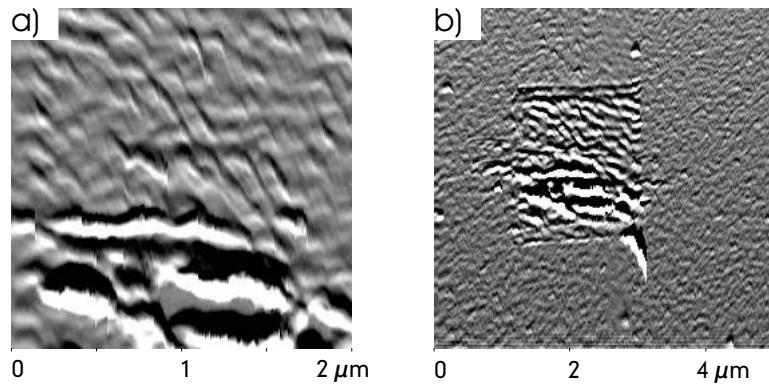


Abbildung 5.24: Glimmerveränderung (Teil 2): Muskovit (nach der Messung aus Abb. 5.23 frisch gespalten) an Luft (schnelle Scanrichtung: y; $5\mu\text{m}$ -Scanner; Messung in großer Flüssigkeitszelle; Cantilever C-UL-A, SetPoint 10,4 nN, 1,5 lps);
 a) bei $2\mu\text{m}$ an frischer Stelle gefundene Struktur,
 b) anschließender Scan von $5\mu\text{m}$ Kantenlänge.

derung. Um die Ursache hierfür zu ergründen und die weitere Vorgehensweise zu ermitteln wurden folgende Tests durchgeführt⁵³:

- Es wurde ein weicherer Cantilever benutzt. Auch hier trat die Veränderung beim Scannen auf, wenn auch etwas weniger ausgeprägt.
- Eine frische Glimmerscheibe wurde mit doppelseitigem Klebeband aufgeklebt und an Luft vermessen. Sie zeigte sich glatt und unverändert (wie in Abb. 4.3).
- Da die Konzentration der Lösung, in der der Effekt auftrat, höher war als die zuvor vermessenen, wurde eine frische Glimmerscheibe einen Monat lang in der CTAB-BuOH-Wasser-Stammlösung eingeweicht, mit doppelseitigem Klebeband aufgeklebt und an Luft vermessen. Auch hier zeigte sich keine Strukturveränderung durch die Einwirkung des Cantilevers.
- Mehrere frische Glimmerscheiben wurden mit Cyanacrylatkleber aufgeklebt. Hier zeigten insbesondere die Proben, die mit relativ viel Klebstoff angeklebt wurden und außerdem eine relativ lange Trockenzeit aufwiesen (eher über Nacht als in Sekunden), was recht häufig der Fall war, die abgebildete Veränderung.
- Ein mit doppelseitigem Klebeband in die Zelle geklebtes Glimmerstück zeigte auch in Wasser eine glatte Oberfläche. Wie zu erwarten war, lösten sich in Butanol und Heptanol jedoch Klebstoffbestandteile aus dem Film, die dann auf der Oberfläche adsorbiert gefunden wurden.

⁵³Der Glimmer wurde vor der Messung immer frisch gespalten.

Es sieht also tatsächlich so aus, als ob Cyanacrylatkleber den Glimmer in seiner Struktur beeinflusst und zwar insbesondere dann, wenn er relativ langsam trocknet. Was hierbei vor sich geht, konnte nicht geklärt werden. So wurden im weiteren Verlauf der Messungen nur solche Glimmerproben verwendet, die nach dem Einkleben in die Messzelle mit Cyanacrylat keine Veränderung zeigten, bis die Erfindung gemacht wurde, die Glimmerscheibe mit Hilfe eines gelochten Teflonband-Stückes in der Zelle mechanisch festzuklemmen.

5.2.2 Verdünnte wässrige CTAB-Lösungen

5.2.2.1 CTAB – Wasser – KCl auf Glimmer

Zum Literaturvergleich [117] wurde eine Lösung von 9 mmol/L CTAB und 10 mmol/L KCl in Wasser auf Glimmer vermessen. Die Form der gefundenen Strukturen (siehe Abb. 5.25) entspricht den in der genannten Literatur beschriebenen gewinkelt angeordneten, zylinderförmigen Aggregaten. Nach Kalibrierung des verwendeten Scanners ($5 \mu\text{m}$) auf Muskovit (vgl. 4.1.2) erhält man eine gute Übereinstimmung der Strukturbreite⁵⁴ (Periodizität) im Rahmen der in [117] angegebenen Genauigkeit⁵⁵ (Literatur: $6,5 \pm 0,5 \text{ nm}$; Messwert: $6,4 \pm 0,5$).

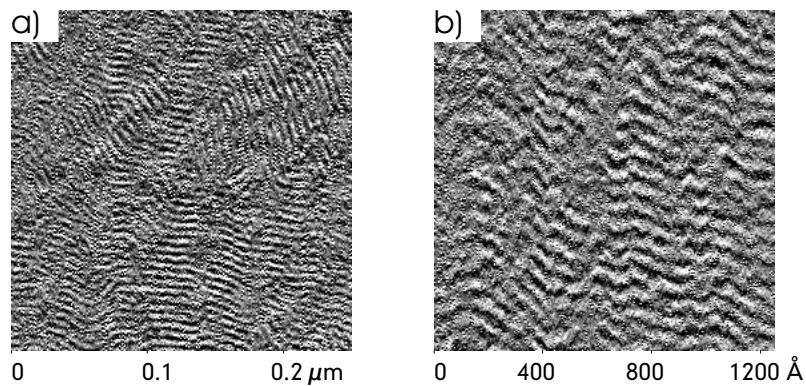


Abbildung 5.25: 9 mmol/L CTAB, 10 mmol/L KCl in Wasser auf Muskovit (schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint (Kraft) minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=20,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)
a) 250 nm Kantenlänge (2,5 lps); Strukturbreite: 6,0-6,9 nm,
b) 125 nm Kantenlänge (5 lps); Strukturbreite: 6,0-7,0 nm.

⁵⁴Die angegebenen Strukturbreiten wurden aus FFT-Analysen der Aufnahmen gewonnen (siehe Kap. 3.7.1), die einzelnen Messdaten befinden sich in Anhang C.3.1.

⁵⁵In der Literaturstelle findet sich keine Angabe über den verwendeten Kalibrierstandard. Nach Kalibrierung auf ein $1\mu\text{m}$ -Gitter wurden um etwa 20 % größere Strukturen gefunden (siehe Anhang C.3.1). Zu dieser Problematik siehe auch 1.4.1.6.

Die in Abb. 5.25 wiedergegebenen Ausschnitte entsprechen der tatsächlich aufgenommenen Bildgröße. Es handelt sich hier — wie im Folgenden — also um separate Scans, die demonstrieren, dass die Strukturen mit dem Bildausschnitt skalieren, also keine Schwingungen oder ähnliche Artefakte darstellen.

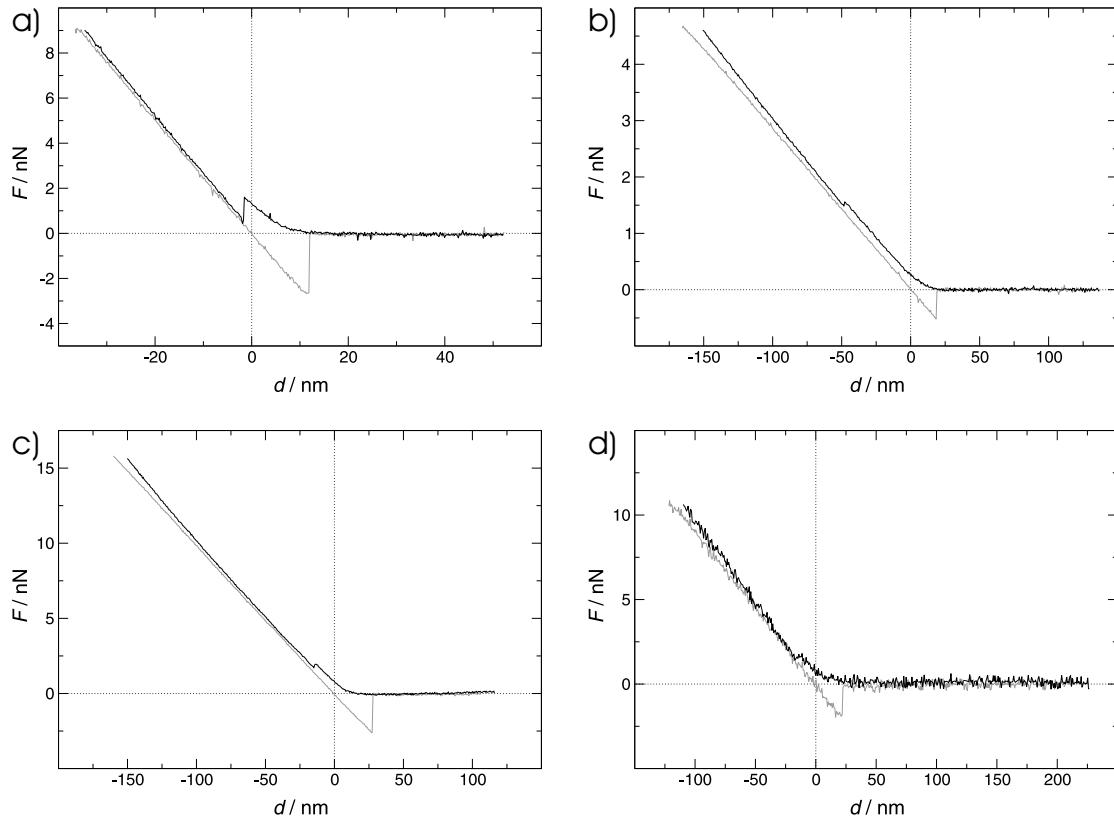


Abbildung 5.26: F-d-Kurven verdünnter wässriger CTAB-Lösungen:

- 9 mmol/L CTAB, 10 mmol/L KCl auf Glimmer; C-UL-A,
- 9 mmol/L CTAB, 10 mmol/L KCl auf Glimmer; ML-D,
- 9 mmol/L CTAB, 10 mmol/L KCl auf HOPG; ML-E,
- 9 mmol/L CTAB auf HOPG; ML-E.

Im Verlauf der zu diesem System gehörenden Kraft-Abstands-Kurven (Abb. 5.26 (a) und (b)) lässt sich deutlich ein Sprung erkennen, der eine Schicht auf der Grundfläche anzeigt, welche bei einem Kraftaufwand von etwa 1,0-1,5 nN durchstoßen wird. Ab einem Abstand von etwa 11 nm erfährt der Cantilever eine repulsive Wechselwirkung. Der Sprung von der Adsorbatschicht auf den Untergrund beträgt ungefähr 6 nm. Durch die Auswahl der beiden Kurven (härtester und weichster verwendeter Cantilever) kann auch das Verhalten bei unterschiedlicher Federkonstante illustriert werden: während die Kraft, die zum Schichtdurchbruch führt, in der selben Größen-

ordnung liegt⁵⁶, erscheinen Sprünge bei Verwendung eines härteren Cantilevers (hier C-UL-A) deutlicher, da zum Aufwenden der selben Kraft eine kürzere Wegstrecke zurückgelegt werden muss.

5.2.2.2 CTAB – Wasser auf Glimmer

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu den übrigen Systemen herzustellen, wurde die CTAB-Lösung auch ohne Salzzusatz vermessen. Dies konnte nur oberhalb der Kraft-Temperatur von 25 °C geschehen (bei vorthermostatisierter Lösung war das auf Grund der Messkopferwärmung bereits bei einer Raumtemperatur von 20 °C möglich), da das Tensid sonst auskristallisiert wäre⁵⁷.

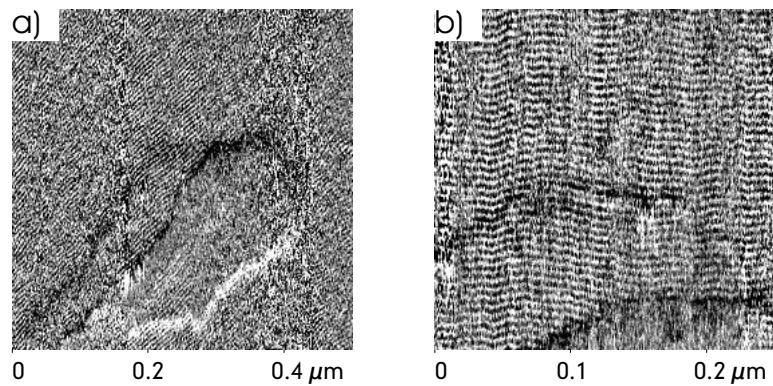


Abbildung 5.27: 9 mmol/L CTAB in Wasser auf Muskovit (schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=20$ °C)

- a) 500 nm Kantenlänge (3,26 lps); Strukturbreite 5,9-6,4 nm,
- b) 250 nm Kantenlänge (3 lps; Aufnahmerichtung um 45° gedreht); Strukturbreite 6,0-6,5 nm.

Auch in diesem Fall (siehe Abb. 5.27) findet man auf Muskovit — analog zu der Messung aus 5.2.2.1 — zylinderförmige Aggregate, diesmal jedoch langgestreckter. Sie weisen einen Abstand von etwa $6,3 \pm 0,5$ nm auf. Dass die Abstände auch hier unabhängig vom Strukturverlauf sind, zeigt die Aufnahme in Abb. 5.27 (b), die durch Drehung der Scanrichtung um 45° gewonnen wurde.

5.2.2.3 CTAB – Wasser – KCl auf HOPG

Die CTAB-Wasser-KCl-Lösung aus 5.2.2.1 wurde zum Vergleich auch auf HOPG vermessen.

⁵⁶Da alle Cantilever auf ihre nominalen Federkonstanten kalibriert wurden und außerdem Spitzen mit unterschiedlicher Geometrie verwendet wurden, sind die Kraftwerte nur grob vergleichbar.

⁵⁷Dies war bei einem Messversuch (Raumtemperatur 18 °C) auch unübersehbar der Fall.

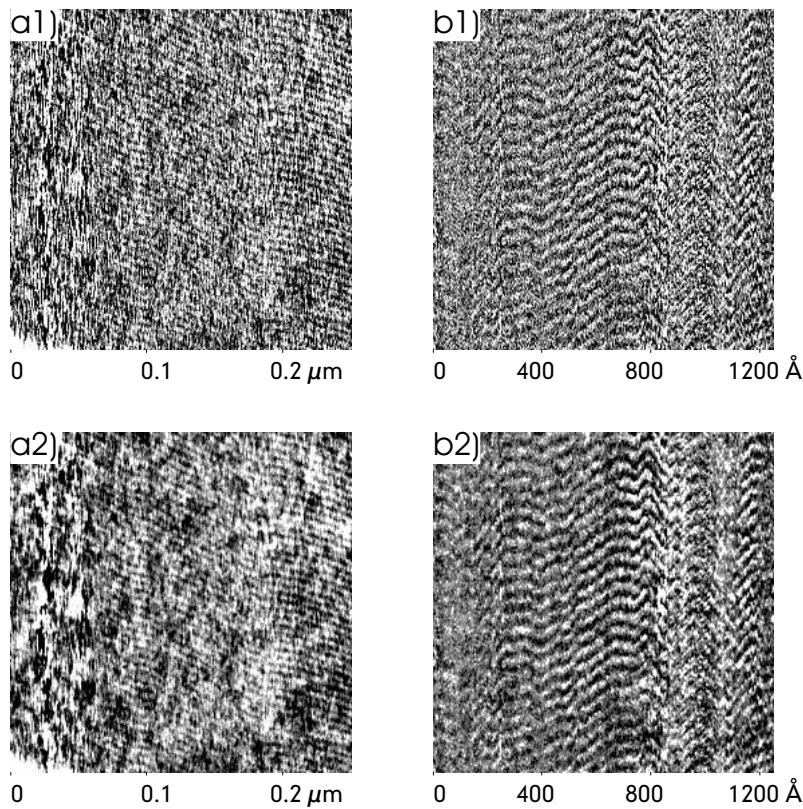


Abbildung 5.28: 9 mmol/L CTAB, 10 mmol/L KCl in Wasser auf HOPG (schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 a) 250 nm Kantenlänge (5 lps; a1: ungefiltert, a2: radial 1/f-gefiltert); Strukturbreite 5,8-6,0 nm,
 b) 125 nm Kantenlänge (1,25 lps; b1: ungefiltert, b2: radial 1/f-gefiltert); Strukturbreite 5,0-5,7 nm.

Um einmal zu dokumentieren, welchen Einfluss der bei einigen Tensidmessungen gewählte radiale 1/f-Filter auf die Messergebnisse hat, werden in Abb. 5.28 sowohl die ungefilterten als auch die gefilterten Daten wiedergegeben.

In Abb. 5.28 (a) sprang der Cantilever im letzten Viertel der Messung von der Adsorbschicht in den Kontaktbereich (linker Rand). Die Strukturen in 5.28 (b) wurden am linken und rechten Rand der Aufnahme merklich vom Cantilever beeinflusst⁵⁸.

Auf der Graphitoberfläche zeigen sich wiederum fadenförmige Strukturen, die jedoch langgestreckter verlaufen und einen deutlich geringeren Durchmesser aufweisen als auf Glimmer. Man findet hier Abstände von $5,6 \pm 0,5$ nm (siehe Anhang C.3.3).

⁵⁸Je kleiner die Kantenlänge der Aufnahme, desto dichter liegen die Messpunkte; folglich ist auch der Einfluss des Cantilevers auf die Probe größer.

Die zugehörige Kraft-Abstands-Kurve (Abb. 5.26 (c)) zeigt einen zu der auf Glimmer gefundenen (siehe 5.2.2.1) analogen Verlauf, also bei Annäherung des Cantilevers an die Probe zunächst eine repulsive Wechselwirkung und bei etwa 1,5 nN einen Sprung in den Kontaktbereich.

5.2.2.4 CTAB – Wasser auf HOPG

Auch die Lösung ohne KCl-Zusatz wurde auf Graphit vermessen. In Analogie zu den Messungen auf Muskovit (vgl. 5.2.2.1 und 5.2.2.2) findet man auch hier zylinderförmige Aggregate, die denen in der KCl-haltigen Lösung (5.2.2.3) ähnlich sind.

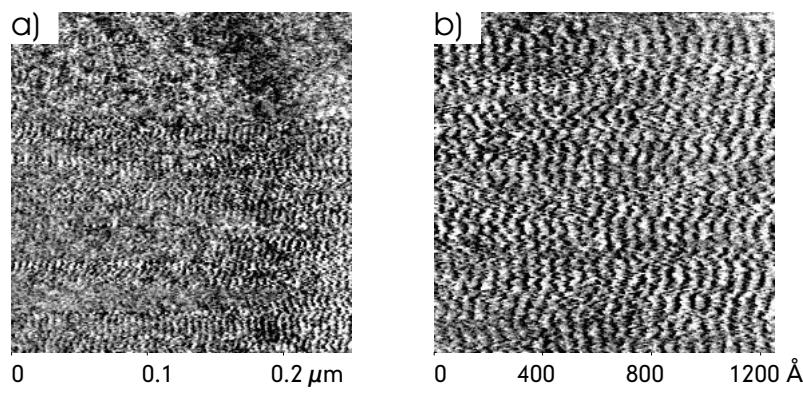


Abbildung 5.29: 9 mmol/L CTAB in Wasser auf HOPG (1,5 lps, schnelle Scanrichtung x; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- a) 250 nm Kantenlänge (radial 1/f-gefiltert); Strukturbreite: 5,0-5,4 nm,
- b) 125 nm Kantenlänge (radial 1/f-gefiltert); Strukturbreite: 5,0-5,7 nm.

In Abb. 5.29 wurden die Scanlinien in x-Richtung gewonnen⁵⁹. Man erkennt, dass in dieser Richtung die Strukturen nicht so scharf begrenzt abgebildet werden — wohl auf Grund einer geringeren Cantileverstabilität in dieser Richtung (seitliche Verkipfung). Es ergibt sich jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit die selbe Periodizität der Strukturen wie bei Scan in y-Richtung (siehe Anhang C.3.4). Man erhält für dieses System etwa $5,2 \pm 0,5$ nm.⁶⁰

⁵⁹Je nach Verlauf der Zylinder ist die Abbildung oft nur bei Aufnahme in x- oder y-Richtung möglich; scannt man parallel zum Strukturverlauf, findet man keine Strukturen, da auf Grund der Scannernachführung (Feedback-Schleife) der Höhenunterschied dann im Cantileverbild nicht detektiert wird (vgl. Kap. 1.4.6). Am besten gelingen Aufnahmen senkrecht zum Strukturverlauf.

⁶⁰Für dieses System wurden innerhalb längerer Messreihen nur sehr wenige auswertbare Ergebnisse erzielt (siehe Anhang C.3.4). Dennoch wurden sowohl Cantilever als auch Scangröße und Scanrichtung variiert, wodurch die Reproduzierbarkeit verhältnismäßig gut belegt werden kann.

Die Kraft-Abstands-Kurve hierzu (Abb. 5.26 (d)) zeigt ebenfalls einen Schichtdurchbruch bei einer Auflagekraft von zirka 1,5 nN, der trotz der relativ stark verrauschten Daten deutlich zu erkennen ist. Auch der übrige Verlauf entspricht dem bereits in Abschnitt 5.2.2.1 näher beschriebenen.

5.2.3 CTAB – Wasser – 1-Butanol

Entlang eines Pfades mit konstantem Tensid-Alkohol-Verhältnis im ternären Phasendiagramm CTAB – Wasser – 1-Butanol wurden die in Abb. 5.30 markierten Zusammensetzungen vermessen. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass die zugehörigen Pfade die entsprechenden Achsen bei glatten Molenbruchwerten⁶¹ schneiden. Die Benennung der Konzentrationen erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit nach diesen Achsenwerten, die nicht den Drei-Komponenten-Molenbrüchen an den Messpunkten entsprechen, aber jeweils das Verhältnis zweier Komponenten zueinander korrekt wiedergeben. Der Schnittpunkt zweier Pfade ist somit eindeutig bestimmt. Es gelte:

$$x_{CTAB} = \frac{n_{CTAB}}{n_{BuOH} + n_{CTAB}} \quad \text{und} \quad x_{BuOH} = \frac{n_{BuOH}}{n_{H_2O} + n_{BuOH}} \quad (5.1)$$

Darin bezeichnen x_i Molenbrüche und n_i Molzahlen; $CTAB \equiv C_{16}TAB = \text{Cetyltrimethylammoniumbromid}$, $H_2O = \text{Wasser}$ und $BuOH = 1\text{-Butanol}$.

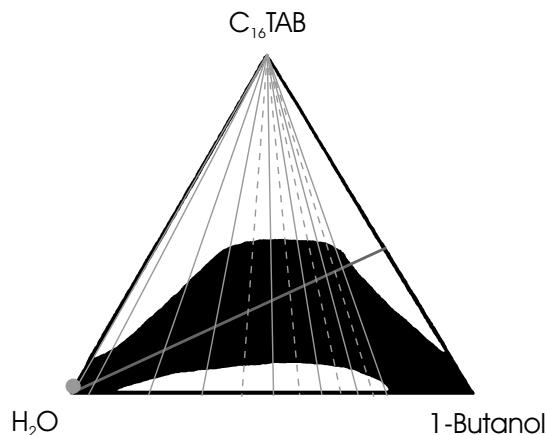


Abbildung 5.30: Ternäres Phasendiagramm von CTAB in 1-Butanol und Wasser (bei $p = 1\text{ atm}$ und $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; aufgetragen: Zusammensetzung in Gew.-%) [118]: die Schnittpunkte der Linien geben die Lage der Messpunkte wieder (gestrichelt: nur Leitfähigkeit; durchgezogen: Leitfähigkeit und AFM; schwarzer Bereich: flüssiges 1-Phasen-Gebiet; grauer Punkt: ungefähre Tensidkonzentration der Lösungen aus Kap. 5.2.2.1 bis 5.2.2.4)

Entlang des Pfades $x_{CTAB} = 0,125$ wurden die Leitfähigkeiten⁶² folgender Lösungen bestimmt: $x_{BuOH} = \{0,001; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5\}$,

⁶¹Das Phasendiagramm gibt die Zusammensetzung jedoch in Gew.-% an.

⁶²Zu den Leitfähigkeitsmessungen siehe Kap. 3.6.5, zur Herstellung der Lösungen siehe 3.6.1.

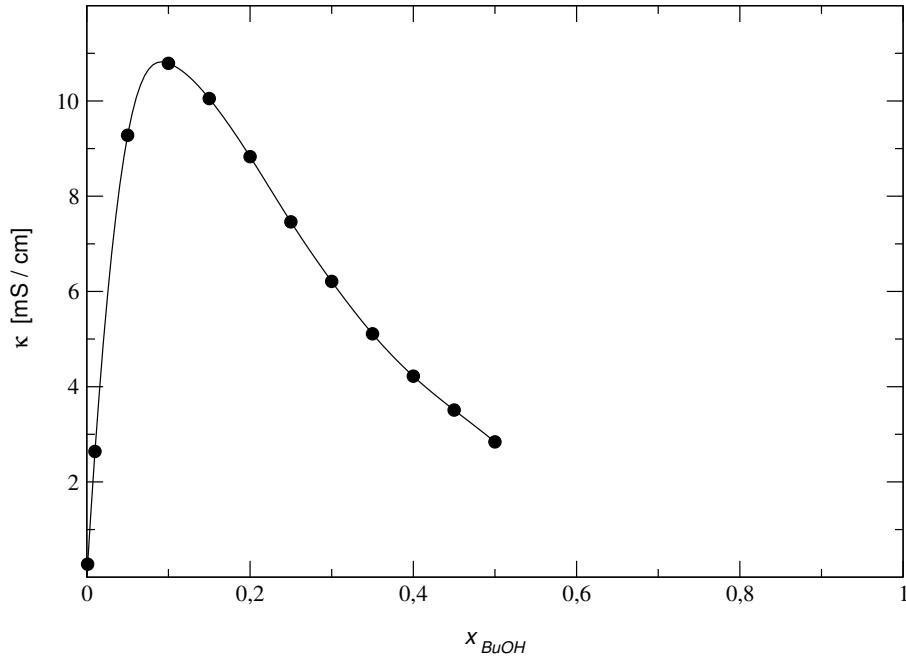


Abbildung 5.31: Leitfähigkeiten in CTAB – 1-Butanol – Wasser; $x_{CTAB} = 0,125$; stoffmengenbezogene Darstellung (Daten siehe Anhang C.2).

die in Abb. 5.31 aufgetragen sind. Die expliziten Ergebnisse befinden sich in Anhang C.2.

Um einen besseren Gesamteindruck zu erhalten, wurden für das System CTAB – 1-Butanol – Wasser darüber hinaus weitere Leitfähigkeitsprofile ermittelt, deren Ergebnisse ebenfalls in Anhang C.2 aufgeführt sind. Grafisch dargestellt sind sie in Abb. 5.32. Hierzu wurden die Lösungen massenbezogen angesetzt. Die Pfade 1 bis 5 repräsentieren folgende Massenverhältnisse (m_{CTAB}/m_{BuOH}): Pfad 1: 2,000; Pfad 2: 0,702; Pfad 3: 0,500; Pfad 4: 0,286; Pfad 5: 0,125.

Pfad 2 ist identisch mit dem stoffmengenbezogenen aus Abb. 5.31; die Zusammensetzungen wurden umgerechnet.

Zu den Konzentrationen $x_{BuOH} = \{0,001; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5\}$ bei $x_{CTAB} = 0,125$ wurden rasterkraftmikroskopische Untersuchungen auf Muskovit und HOPG durchgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten wiedergegeben werden. Für alle AFM-Messungen zu diesem System wurde die große Flüssigkeitszelle auf dem $5\mu\text{m}$ -Scanner verwendet (Kalibrierung auf Glimmer; vgl. 3.6.3). Die quantitative Auswertung periodischer Strukturen befindet sich in Anhang C.3.5 und C.3.6.

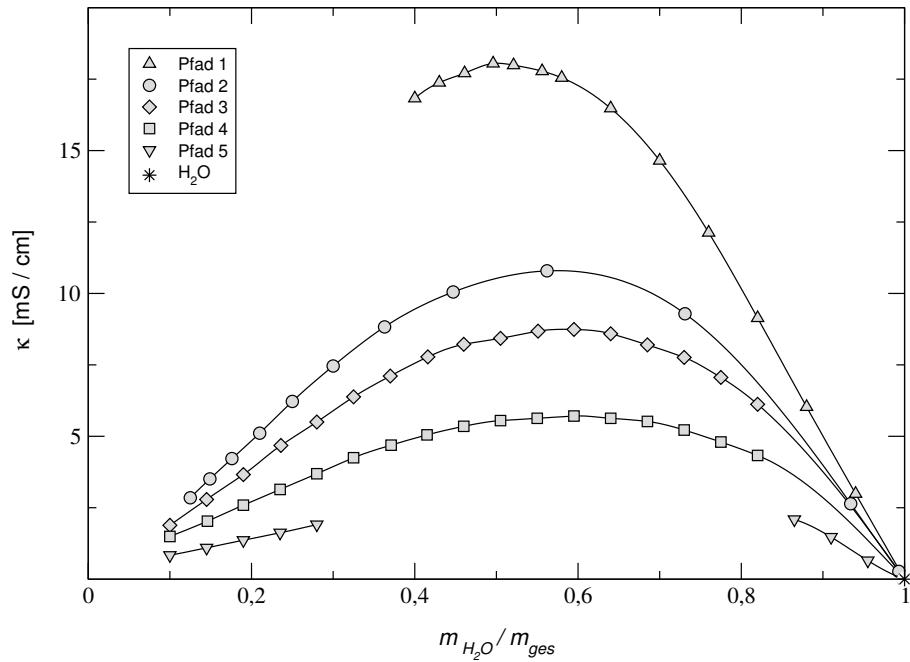


Abbildung 5.32: Leitfähigkeiten im Einphasengebiet des ternären Systems CTAB – 1-Butanol – Wasser; verschiedene Pfade mit konstantem CTAB-BuOH-Verhältnis; massenbezogene Darstellung der tatsächlichen H_2O -Konzentration (Daten siehe Anhang C.2).

Die Leitfähigkeitskurven (Abbn. 5.31 und 5.32) zeigen auf allen vermessenen Pfaden den typischen Verlauf durch ein Maximum, da zunächst die Erhöhung der Tensidkonzentration⁶³ eine größere Leitfähigkeit bewirkt, diese jedoch durch die Strukturänderung in der Lösung (bis hin zur Phasenumkehr) bei weiterem Tensidzusatz wieder abnimmt.

5.2.3.1 Messung auf Muskovit

Abb. 5.33 zeigt einen typischen Befund für die Lösung mit $x_{\text{BuOH}}=0,001$ auf Muskovit. Die CTAB-Konzentration dieser Lösung ist in etwa vergleichbar mit der in Kap. 5.2.2.1 bis 5.2.2.4 untersuchten. Man erkennt fadenförmige Aggregate, die denen in der 9 mmol/L wässrigen CTAB-Lösung (siehe Kap. 5.2.2.2) stark ähneln, jedoch einen größeren Durchmesser besitzen. Typischerweise (Messungen 1, 3 und 4; siehe Anhang C.3.5) wurden Werte von $7,6 \pm 0,5$ nm erhalten, Messung 2 ergab abweichend

⁶³Es handelt sich um ein ionisches Tensid.

$9,8 \pm 0,6$ nm. Die Unabhängigkeit der Strukturabstände von der Scanrichtung wurde in Messung 4 durch Drehung der Scanebene um -10° bzw. 45° nachgewiesen (siehe Anhang C.3.5).

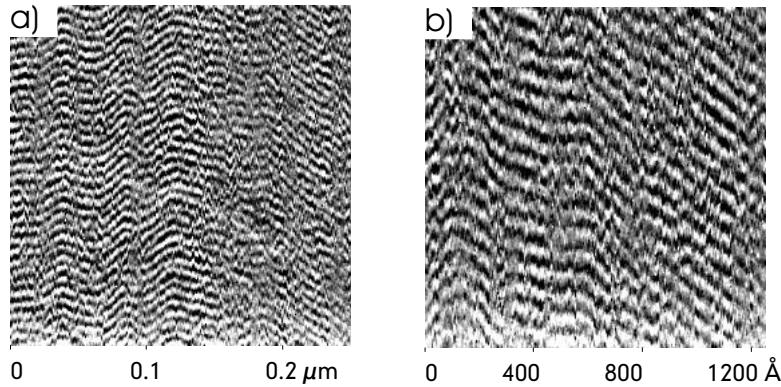


Abbildung 5.33: CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,001$) auf Muskovit (schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=20$ °C)

a) 250 nm Kantenlänge (15 lps), Strukturabstand 7,6-7,8 nm;

b) 125 nm Kantenlänge (25 lps), Strukturabstand 7,4-8,3 nm.

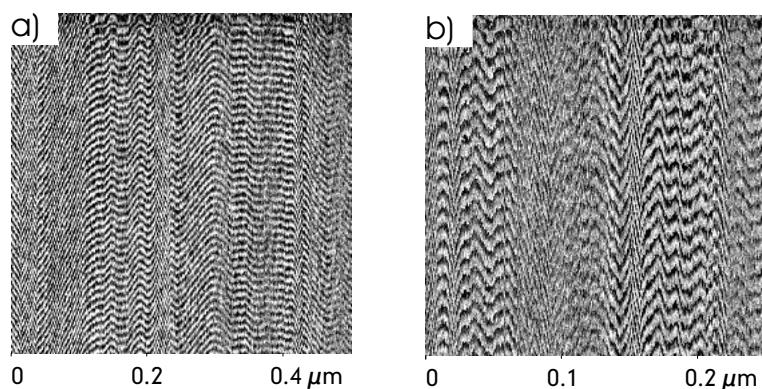


Abbildung 5.34: CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,01$) auf Muskovit (5 lps, schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=20$ °C)

a) 500 nm Kantenlänge, y-Periode 11,6-12,2 nm;

b) 250 nm Kantenlänge, y-Periode 12,5-13,2 nm.

In der Lösung mit $x_{BuOH}=0,01$ findet man auf Glimmer Strukturen, die einen mäanderförmigen Verlauf aufweisen (siehe Abb. 5.34). Es fällt auf, dass hier der Linienabstand bei schrägem Verlauf deutlich schmäler ist als senkrecht zur Scanrichtung, während die Periodizität innerhalb der Scanlinien unabhängig vom Versatz konstant bleibt⁶⁴. Auch eine Drehung der Scannerbewegung um 5° (Messung 2; siehe Anhang C.3.5) ergab einen geringeren Strukturabstand. Der Abstand der Linien ist deutlich breiter als bei $x_{BuOH}=0,001$. Er beträgt senkrecht zur schnellen Scanrichtung $11,5 \pm 0,7$ nm (Messung 1 abweichend $12,4 \pm 0,7$ nm)⁶⁵.

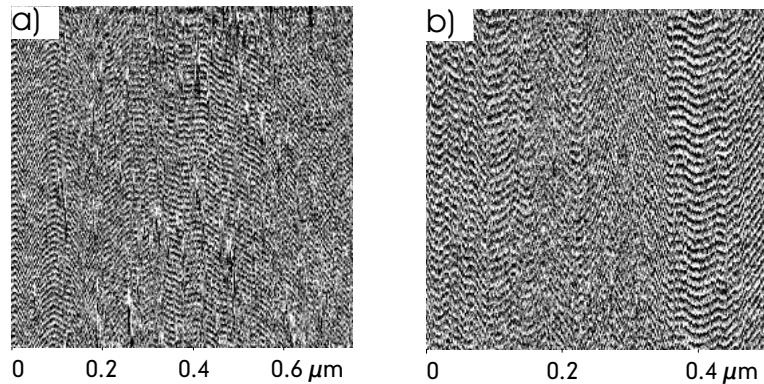


Abbildung 5.35: CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,05$) auf Muskovit (5 lps, schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=20$ °C)
a) 750 nm Kantenlänge, y-Periode 13,6-14,7 nm;
b) 500 nm Kantenlänge, y-Periode 13,5-14,7 nm.

Bei $x_{BuOH}=0,05$ (siehe Abb. 5.35) erhält man einen ähnlichen Strukturverlauf wie bei $x_{BuOH}=0,01$. Die Messergebnisse fielen hier sehr unterschiedlich aus (siehe Anhang C.3.5), sie reichen von $8,5 \pm 0,3$ nm (Messung 5) bis $14,5 \pm 1,0$ nm (Messung 1). Im Durchschnitt erhält man etwa $11,2 \pm 3,0$ nm. Auch hier ist der Abstand der Strukturen abhängig von der Verlaufsrichtung, während innerhalb der Scanlinien die Periodizität konstant bleibt. Es waren nur Aufnahmen in y-Richtung ohne Drehung der Scanebene erfolgreich.

Für weitere Systeme dieser Messreihe wurden auch bei wiederholten Messungen keine Strukturen gefunden, daher wird auf weitere Abbildungen verzichtet⁶⁶.

⁶⁴Dass es sich nicht um eine Störschwingung handelt, ist durch die Unabhängigkeit von der Scanrate und das Skalieren der Strukturen mit der Ausschnittsgröße gewährleistet.

⁶⁵Daten siehe Anhang C.3.5

⁶⁶Exemplarisch sind einige negative Befunde in Kap. 5.2.4 für das System CTAB–Wasser–1-Heptanol abgebildet.

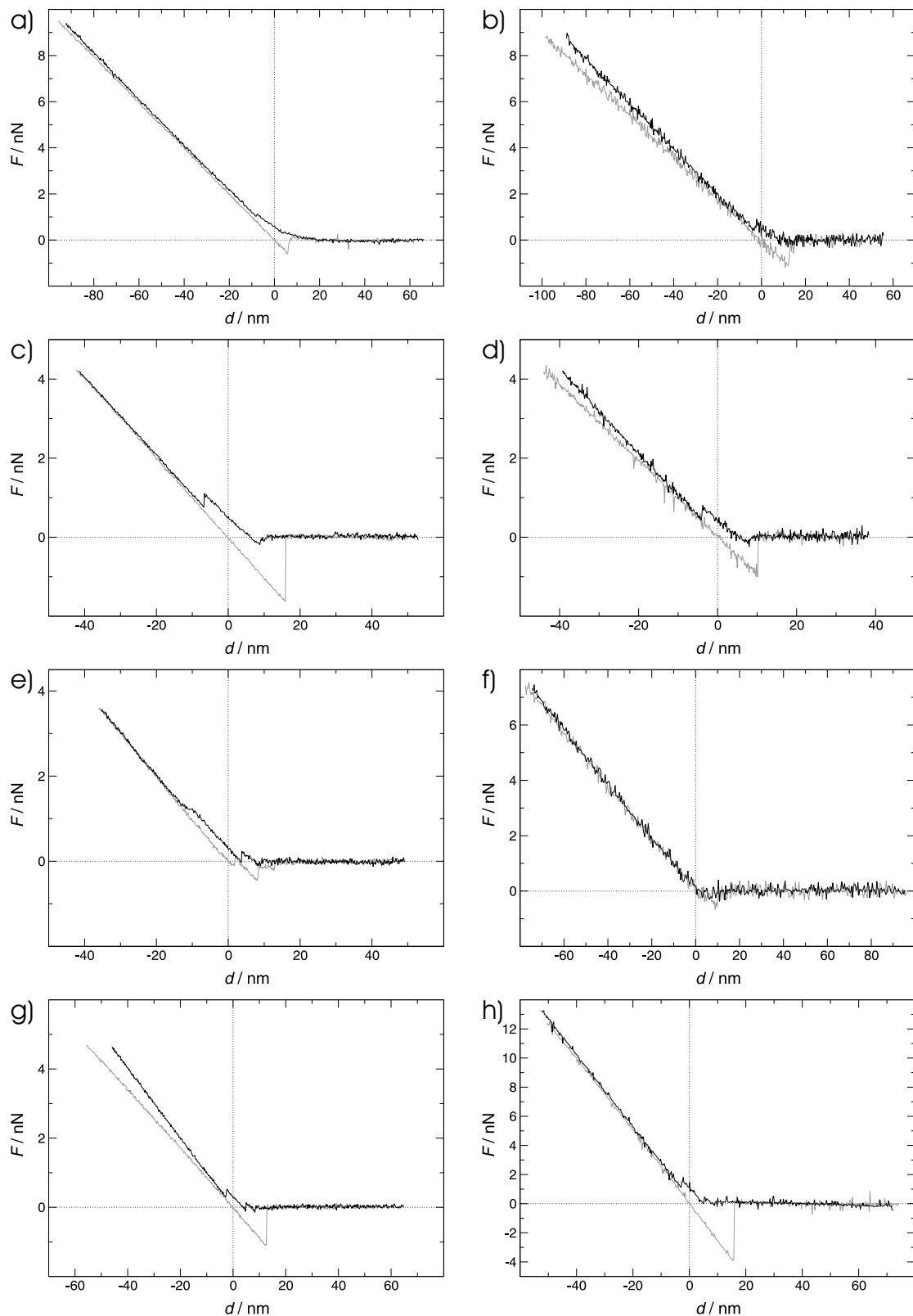


Abbildung 5.36: F-d-Kurven CTAB/1-Butanol/Wasser auf Muskovit:

- a) $x_{BuOH} = 0,001$ (ML-E); b) $x_{BuOH} = 0,01$ (ML-E);
- c) $x_{BuOH} = 0,05$ (ML-E); d) $x_{BuOH} = 0,1$ (ML-E);
- e) $x_{BuOH} = 0,2$ (ML-E); f) $x_{BuOH} = 0,3$ (ML-E);
- g) $x_{BuOH} = 0,4$ (ML-E); h) $x_{BuOH} = 0,5$ (C-UL-A);

Die Kraft-Abstands-Kurven zeigen in den beiden verdünntesten Lösungen ($x_{BuOH} = 0,001$ und $x_{BuOH} = 0,01$; Abb. 5.36 (a) und (b)) den typischen Verlauf, der auch in den verdünnten Lösungen ohne Alkoholzusatz gefunden wurde (vgl. Abb. 5.26; Beschreibung siehe Kap. 5.2.2.1). Die Konzentrationen $x_{BuOH} = 0,05$ und $x_{BuOH} = 0,1$ (Abb. 5.36 (c) und (d)) zeigen einen abweichenden Verlauf⁶⁷: hier ist die erste detektierbare Wechselwirkung attraktiv (“jump in” auf die Adsorbatschicht); der Sprung in den Kontaktbereich erfolgt schließlich wiederum bei ungefähr 1 nN. Bei der Zusammensetzung $x_{BuOH} = 0,2$ (Abb. 5.36 (e)) wird eine zusätzliche Schicht gefunden, die jedoch schon bei etwa 0,25 nN zerstört wird⁶⁸. Ein ähnlicher Kurvenverlauf ergibt sich auch für die Lösungen $x_{BuOH} = 0,4$ und $x_{BuOH} = 0,5$ (Abb. 5.36 (g) und (h)); für $x_{BuOH} = 0,3$ wurde jedoch keine Schicht gefunden — möglicherweise war das Grundrauschen in den zugehörigen Messungen zu groß.

5.2.3.2 Messung auf HOPG

Das Resultat der Messung von $x_{BuOH}=0,001$ auf HOPG wird in Abb. 5.37 wiedergegeben. Es zeigen sich wiederum langgestreckte fadenförmige Aggregate. In Abb. 5.37 (a) und (b) sind Bereiche unterschiedlicher Orientierung erkennbar (sowie unstrukturierte Stellen). Es wurden Aufnahmen in beide Richtungen (x, y) gewonnen. Auch ein Drehen der Scanebene war möglich. Die gefundenen Strukturbreiten schwanken jedoch relativ stark. Es ergeben sich Abstände zwischen $5,3 \pm 0,3$ nm (Messung 3) und $7,5 \pm 0,7$ nm (Messung 2).⁶⁹ Als Durchschnitt aller Messungen erhält man etwa $6,4 \pm 1,2$ nm. Es existiert zudem eine Überstruktur, die entweder als alleinige Struktur (siehe Messung 5 (1) und (2), Anhang C.3.6) oder in Koexistenz mit den kleineren Aggregaten (siehe Abb. 5.37 (c) und (d) gefunden werden kann. Diese hat eine Periodizität von $12,7 \pm 1,4$ nm.

Abbildung 5.38 gibt die raupenförmigen Aggregate wieder, die in der Lösung von $x_{BuOH}=0,01$ auf HOPG gefunden werden. Die Auswertung der Messdaten (siehe Anhang C.3.6) ergibt $5,3 \pm 0,4$ nm. In Abbildung 5.38 (a) laufen zwei Stufenkanten der Graphitunterlage vom linken Rand schräg nach unten zum rechten Rand. In der linken Hälfte kam es spontan zu einem Zeilenversatz.

Abb. 5.39 zeigt eine unspezifische Struktur für $x_{BuOH}=0,05$, die in den relativ großen Ausschnitten (2500 nm und 1500 nm) sichtbar wird. Regelmäßige Aggregate wurden nicht gefunden.

In den weiteren Lösungen ($x_{BuOH}=\{0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5\}$) konnte — analog zu den Messungen auf Glimmer — keine Strukturbildung erkannt werden.

⁶⁷Eventuell ist dieser Verlauf auch bei $x_{BuOH} = 0,01$ bereits angedeutet; das kann aufgrund des ausgeprägten Rauschens schlecht beurteilt werden.

⁶⁸Interessant ist, dass hier auch das Zurückspringen des Cantilevers häufig — wie abgebildet — in zwei Stufen erfolgte; es wurden aber auch Messergebnisse erhalten, in denen dies in einem Schritt geschah.

⁶⁹Daten siehe Anhang C.3.6.

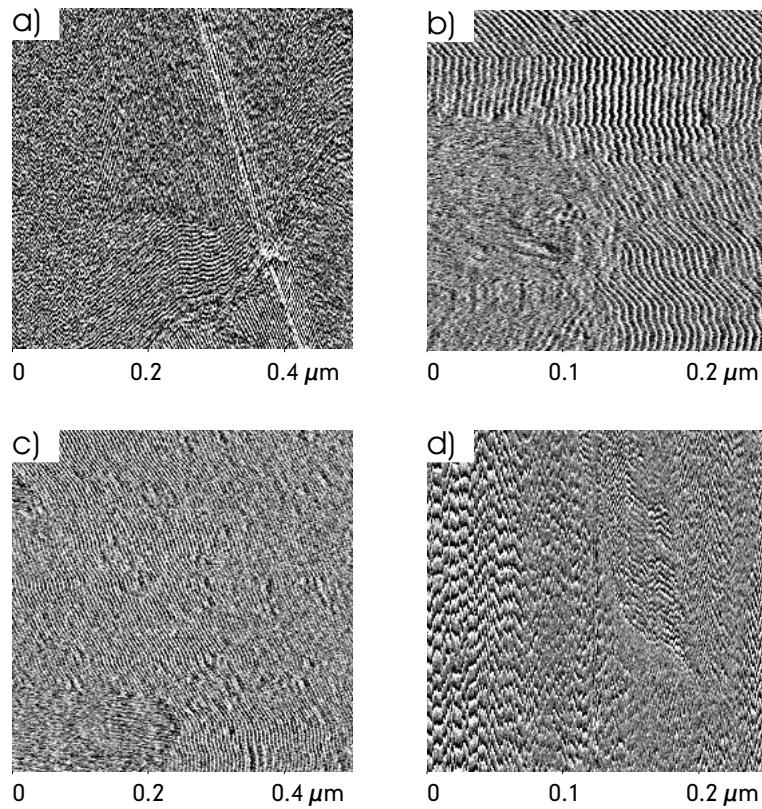


Abbildung 5.37: CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,001$) auf HOPG (große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=25$ °C)

- a) 500 nm Kantenlänge (1,5 lps), schnelle Scanrichtung y, Strukturabstand 6,7-7,0 nm;
- b) 250 nm Kantenlänge (1,75 lps), schnelle Scanrichtung x, Strukturabstand 5,7-6,2 nm;
- c) 500 nm Kantenlänge (1,75 lps), schnelle Scanrichtung x, Strukturabstand 5,2-5,7 nm;
- d) 250 nm Kantenlänge (1,25 lps), schnelle Scanrichtung y, Strukturabstand 5,2-5,5 nm bzw. 11,4-14,7 nm.

Die Kraft-Abstands-Kurven der Konzentrationen $x_{BuOH}=\{0,001; 0,01; 0,05\}$ zeigen die Ausbildung einer Schicht an, die bereits bei einer Kraft von etwa 0,5 nN vom Cantilever durchbrochen wird. Dies gilt auch für $x_{BuOH}=\{0,2; 0,5\}$. Dort wirkt jedoch beim Annähern zunächst eine deutliche Anziehungs kraft auf den Cantilever.

Die Kurvenverläufe für $x_{BuOH}=0,1$ (Abb. 5.40 (d)) und $x_{BuOH}=0,3$ (Abb. 5.40 (f)) zeigen keine Schichtbildung, sind aber auch stark ver rauscht. Auch bei $x_{BuOH}=0,4$ ist keine Schicht erkennbar, jedoch wirkt beim Annähern der Spitze an die Probe eine geringe repulsive Kraft.

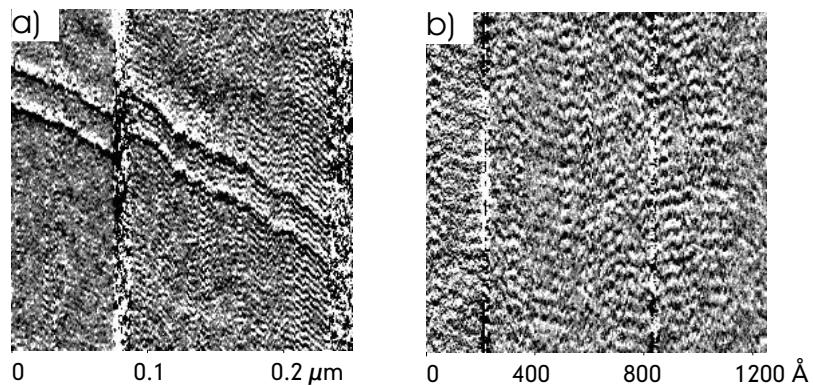


Abbildung 5.38: CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,01$) auf HOPG (schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal)
 a) 250 nm Kantenlänge ($T_{Raum}=22,5$ °C, 1,25 lps, ML-E), Strukturabstand 5,4-5,6 nm;
 b) 125 nm Kantenlänge ($T_{Raum}=21,0$ °C, 1,5 lps, ML-D), Strukturabstand 5,2-5,7 nm.

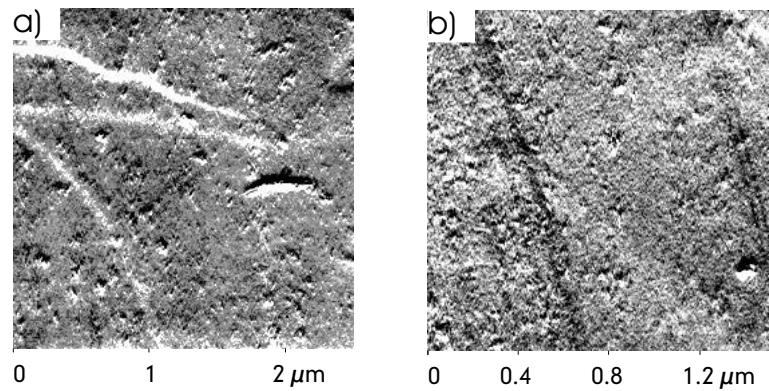


Abbildung 5.39: CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,05$) auf HOPG (schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=20$ °C; radial 1/f-gefiltert)
 a) 2500 nm Kantenlänge (1 lps);
 b) 1500 nm Kantenlänge (2 lps).

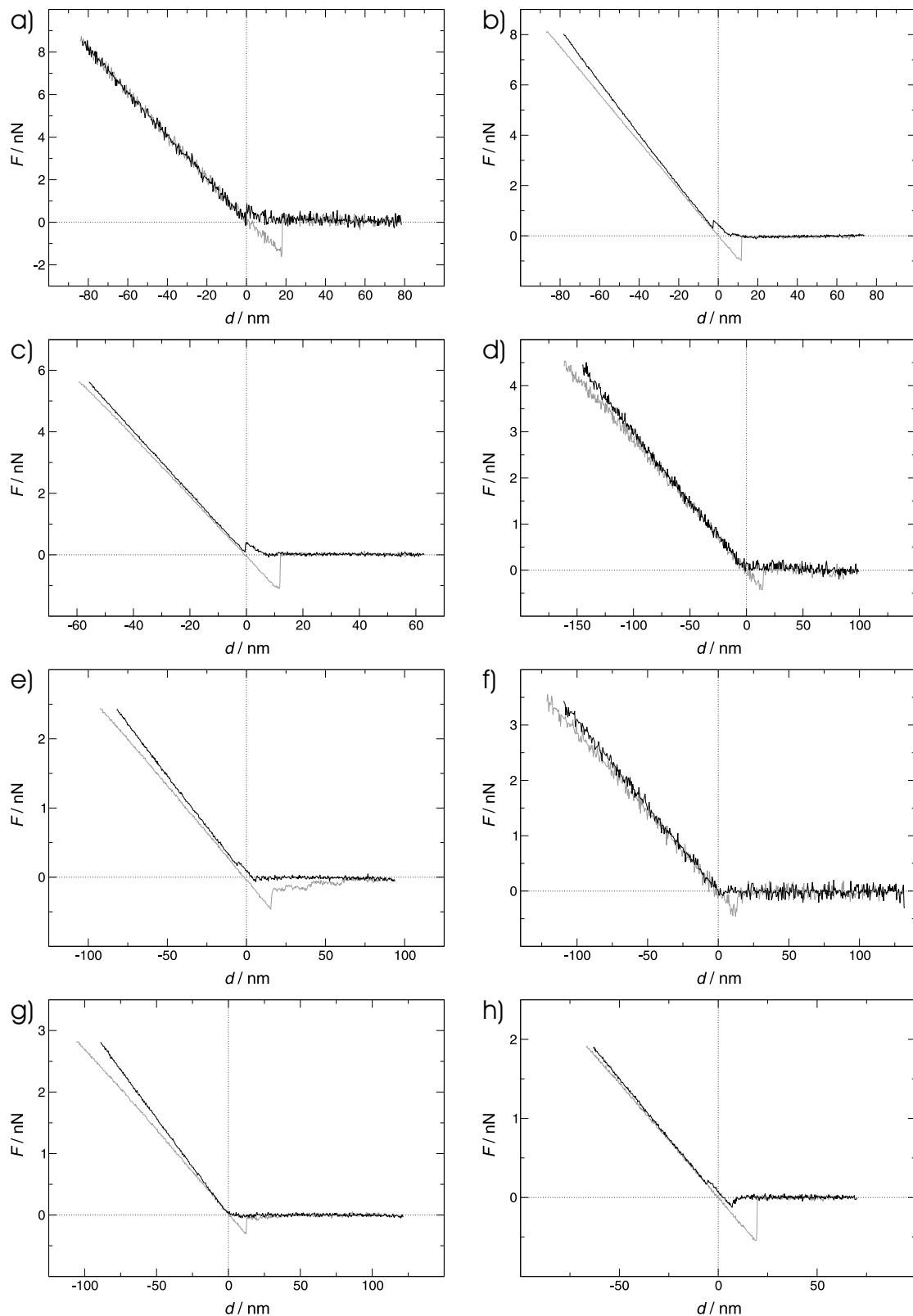


Abbildung 5.40: F-d-Kurven CTAB/1-Butanol/Wasser auf HOPG:

- a) $x_{BuOH} = 0,001$ (ML-E); b) $x_{BuOH} = 0,01$ (ML-E);
- c) $x_{BuOH} = 0,05$ (ML-E); d) $x_{BuOH} = 0,1$ (ML-D);
- e) $x_{BuOH} = 0,2$ (ML-D); f) $x_{BuOH} = 0,3$ (ML-D);
- g) $x_{BuOH} = 0,4$ (ML-D); h) $x_{BuOH} = 0,5$ (ML-D);

5.2.4 CTAB – Wasser – 1-Heptanol

Um vergleichbare Werte zu dem in Kap. 5.2.3 dargestellten System zu erhalten, wurde im System CTAB – Wasser – 1-Heptanol entlang des gleichen molaren Tensid-Alkohol-Verhältnisses gemessen. Für die Benennung der vermessenen Konzentrationen gilt analog zu 5.2.3:

$$x_{CTAB} = \frac{n_{CTAB}}{n_{HeptOH} + n_{CTAB}} \quad \text{und} \quad x_{HeptOH} = \frac{n_{HeptOH}}{n_{H_2O} + n_{HeptOH}} \quad (5.2)$$

mit x_i = Molenbrüche, n_i = Molzahlen, CTAB \equiv C₁₆TAB = Cetyltrimethylammoniumbromid, H₂O = Wasser und HeptOH = 1-Heptanol.

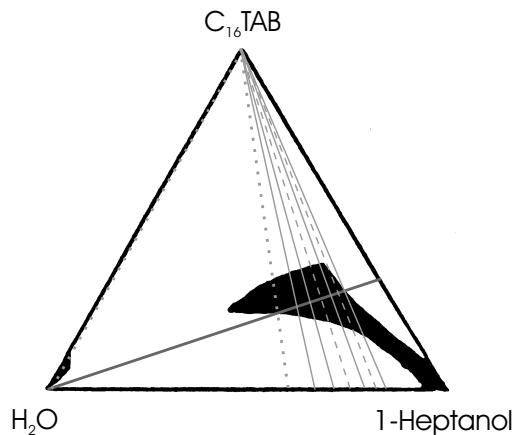


Abbildung 5.41: Ternäres Phasendiagramm von CTAB in 1-Heptanol und Wasser (bei $p = 1\text{ atm}$ und $T = 25^\circ\text{C}$; aufgetragen: Zusammensetzung in Gew.-%) [118]: die Schnittpunkte der Linien geben die Lage der Messpunkte wieder (gestrichelt: nur Leitfähigkeit; durchgezogen: Leitfähigkeit und AFM; gepunktet: Lösung unbrauchbar, da zweiphasig; schwarze Bereiche: flüssige 1-Phasen-Gebiete)

Es wurden entlang des Pfades $x_{CTAB} = 0,125$ bei den Konzentrationen $x_{HeptOH} = \{0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5\}$ Leitfähigkeiten gemessen und bei $x_{HeptOH} = \{0,25; 0,3; 0,4; 0,5\}$ AFM-Untersuchungen auf Muskovit und HOPG durchgeführt.

Auch bei sehr starker Verdünnung wurde auf diesem Pfad kein Punkt im wasserreichen einphasigen Gebiet getroffen, so dass nur Messungen bei Konzentrationen durchgeführt werden konnten, für die im System CTAB – Wasser – 1-Butanol keine strukturierten Adsorbate gefunden wurden⁷⁰.

⁷⁰Da das Heptanol-System (auf Glimmer) zuerst vermessen wurde, war dies nicht vorherzusehen.

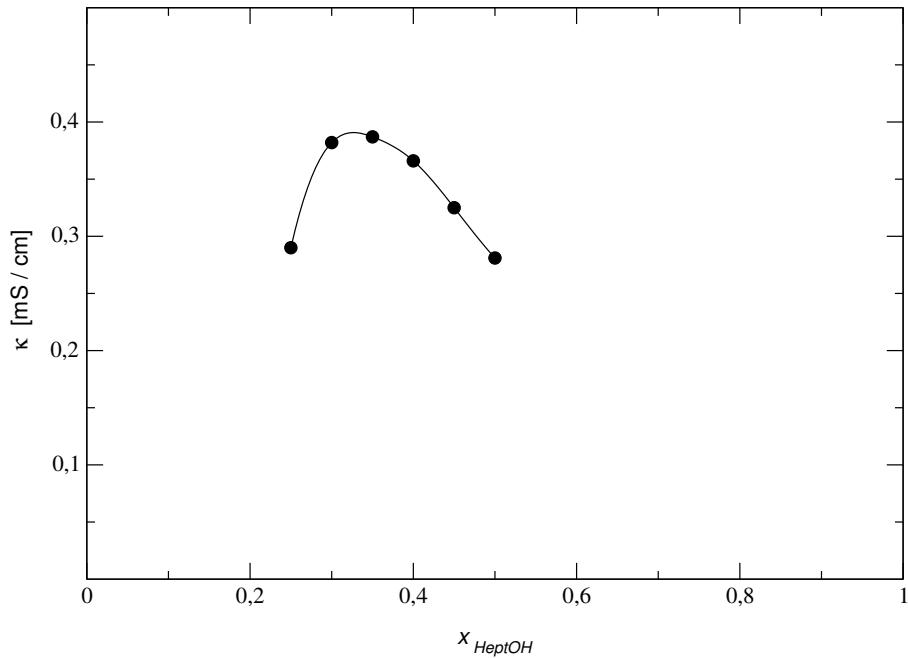


Abbildung 5.42: Leitfähigkeiten in CTAB – 1-Heptanol – Wasser; $x_{CTAB} = 0,125$; stoffmengenbezogene Darstellung (Daten siehe Anhang C.2).

Die Leitfähigkeitskurve zu diesem Pfad (Abb. 5.42) weist auch hier ein Maximum auf (vgl. Abbn. 5.31 und 5.32), das Strukturänderungen in der Lösung anzeigen.

5.2.4.1 Messung auf Muskovit

Dieses System wurde zuerst untersucht - größtenteils mit der Mikro-Zelle, teilweise thermostatisiert auf 25 °C. Da diese Methode eine Reihe von Nachteilen und sehr viele Fehlversuche mit sich brachte (siehe Kap. 3.6.2), wurden die weiteren Messungen mit der großen Messzelle (unthermostatisiert) durchgeführt (vgl. Kap. 3.6.3). Die Kompatibilität der Ergebnisse wurde anhand der Lösung mit $x_{HeptOH}=0,30$ überprüft. Es wurden in beiden Fällen vergleichbare Periodizitäten ermittelt (siehe Anhang C.3.7). Da die meisten Aufnahmen hierzu aus der Anfangsphase der Flüssigmessungen stammen, existieren nicht zu jedem System Kraft-Abstands-Kurven.

Für $x_{HeptOH}=0,25$ konnten keine Strukturen gefunden werden. Der abgebildete negative Befund (Abb. 5.43) zeigt gleiche „Feinstruktur“ für unterschiedliche Ausschnittsgrößen. Es wurde also nur das Grundrauschen wiedergegeben.

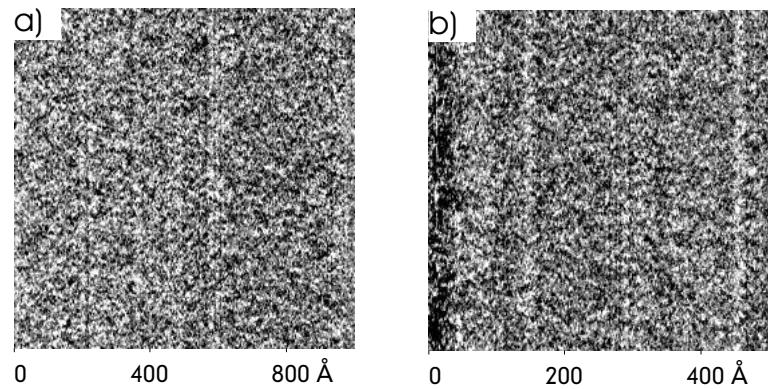


Abbildung 5.43: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,25$) auf Muskovit (5 lps; schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, radial 1/f-gefiltert, $T_{Raum}=20$ °C)

- a) 125 nm Kantenlänge;
- b) 75 nm Kantenlänge.

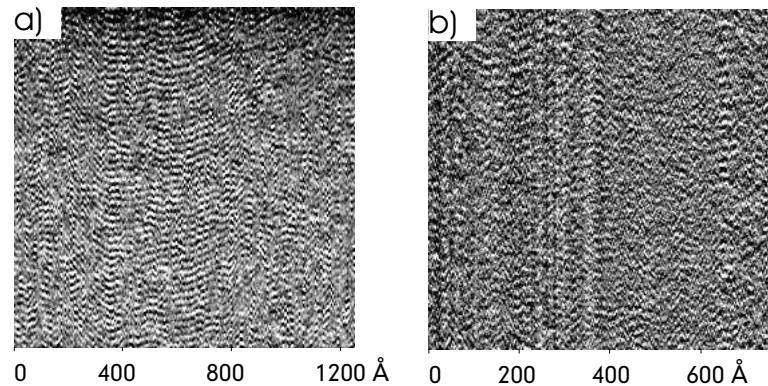


Abbildung 5.44: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,30$) auf Muskovit (schnelle Scanrichtung y; SetPoint minimal, Cantilever ML-E, radial 1/f-gefiltert)

- a) 125 nm Kantenlänge, y-Periode 2,5-3,0 nm (10 lps; Mikro-Zelle, $T = 25$ °C);
- b) 75 nm Kantenlänge, y-Periode 2,2-2,6 nm (1,5 lps; große Flüssigzelle, $T_{Raum}=20,5$ °C).

Zylinderförmige Aggregate wurden in der Lösung von $x_{HeptOH}=0,30$ auf Glimmer gefunden (siehe Abb. 5.44), die jedoch einen ungewöhnlich geringen Durchmesser aufweisen. Es wurden Messungen in drei unterschiedlichen Anordnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der gleichen Größenordnung liegen ($3,5 \pm 0,1$ nm; $2,8 \pm 0,3$ nm; $2,6 \pm 0,2$ nm; siehe Anhang C.3.7).

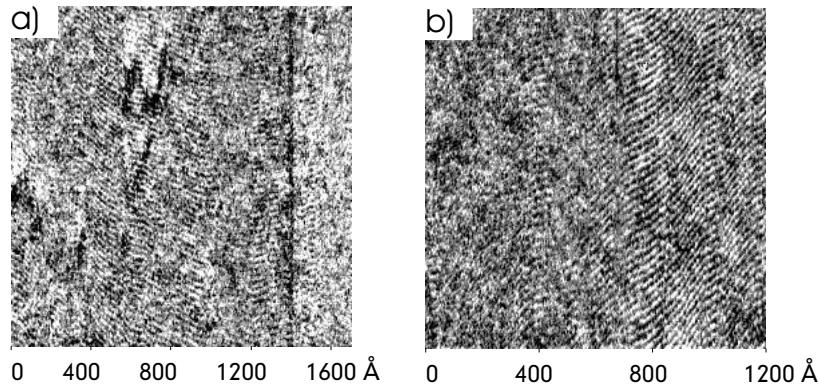


Abbildung 5.45: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,40$) auf Muskovit (5 lps; schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, Set-Point minimal, Cantilever ML-D, $T_{Raum}=20$ °C; radial 1/f-gefiltert)

a) 170 nm Kantenlänge, y-Periode 2,9-3,1 nm;
 b) 120 nm Kantenlänge, y-Periode 2,9-3,1 nm.

In $x_{HeptOH}=0,40$ (Abb. 5.45) sind ebenfalls fadenförmige Aggregate erkennbar. Ihr Abstand zueinander beträgt auch hier ungefähr $3,3 \pm 0,7$ nm. In einer weiteren Messung (Messung 3, Anhang C.3.7) wurden kurzzeitig (nur zwei auswertbare Aufnahmen) größere Strukturen von $9,9 \pm 0,6$ nm gefunden, die eventuell einer Überstruktur entsprechen.

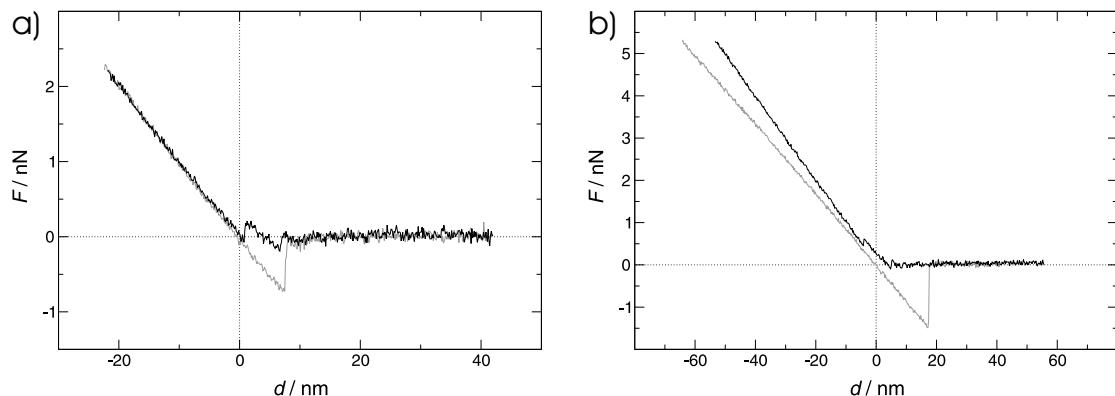


Abbildung 5.46: F-d-Kurven CTAB/1-Heptanol/Wasser auf Muskovit:

a) $x_{HeptOH}=0,3$ (ML-E);
 b) $x_{HeptOH}=0,5$ (ML-E);

Für das System $x_{HeptOH}=0,50$ wurden nur in einer Messung zylinderförmige Adsorbate beobachtet (siehe Abb. 5.47 (a) und (b)). Diese sind mit einem Abstand

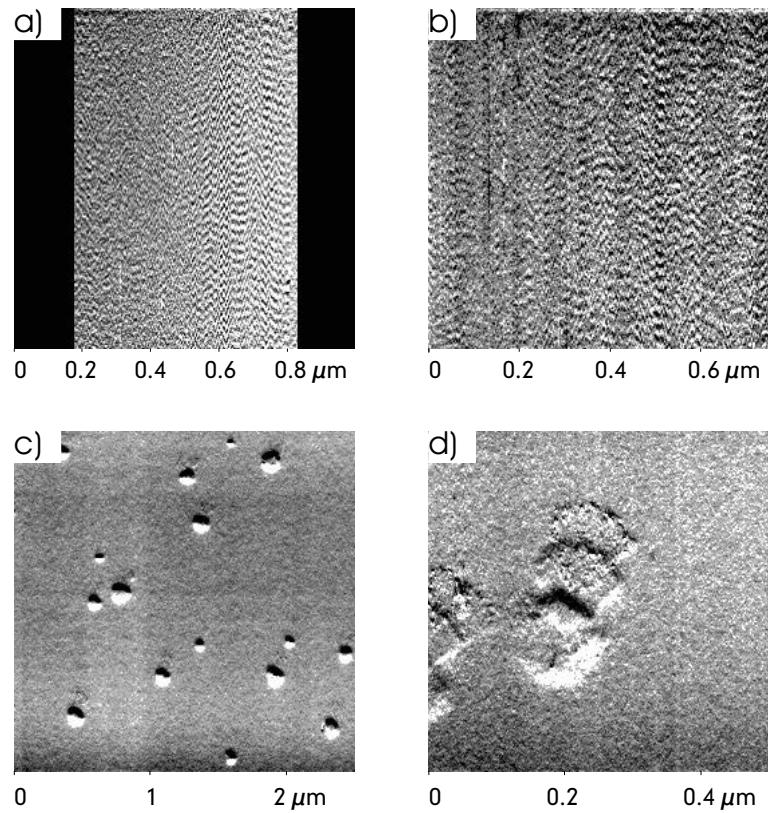


Abbildung 5.47: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,50$) auf Muskovit (schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-E, $T_{Raum}=23\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- a) 1000 nm Kantenlänge (1,25 lps), y-Periode 27,0-29,3 nm;
- b) 750 nm Kantenlänge (2 lps), y-Periode 25,9-28,8 nm; radial 1/f-gefiltert;
- c) 2500 nm Kantenlänge (1 lps), Kristallbildung nach 5 h;
- d) 500 nm Kantenlänge (1 lps), Kristallbildung nach 5 h.

von $25,9 \pm 2,2$ nm ungewöhnlich groß⁷¹. Da die Konzentration dieser Lösung direkt am Rand des homogenen Einphasengebietes liegt (siehe Abb. 5.41), kann die zunehmende Auskristallisierung von CTAB ab etwa 1 h Messzeit als Hinweis auf eine vorhandene Konzentrationsänderung in der Messzelle gedeutet werden (Die Abb. 5.47 (c) und (d) zeigen gleichmäßig verteilte, gut erkennbare CTAB-Kristalle nach etwa 5 h Messzeit.). Mit zunehmendem Kristallwachstum verringert sich der Abstand der Adsorbate deutlich (siehe Anhang C.3.7).

Die beiden Kraft-Abstands-Kurven für $x_{HeptOH}=0,3$ (Abb. 5.46 (a)) und x_{HeptOH}

⁷¹Während der Aufnahme von Abb. 5.47 (a) ging der Kontakt zwischen Spitz und Probe verloren; es wurde daher der brauchbare Bereich ausgeschnitten. Die beiden schwarzen Ränder füllen den fehlenden Bereich auf.

$=0,5$ (Abb. 5.46 (b)) ähneln einander stark. Beide detektieren eine Adsorbatschicht, die bereits bei $0,25$ bis $0,5$ nN durchstoßen wird. Beim Annähern der Sonde an die Adsorbatschicht wird zunächst eine attraktive Wechselwirkung detektiert, wie das auch im System CTAB – 1-Butanol – Wasser⁷² bei den höheren Tensidkonzentrationen der Fall ist.

5.2.4.2 Messung auf HOPG

Um die Messreihen zu vervollständigen, wurde abschließend noch je ein Messversuch der Heptanolösungen auf Graphit unternommen. Hierzu wurde stets die große Flüssigzelle auf dem $5\mu\text{m}$ -Scanner verwendet. Aus Zeitgründen wurde auf eine Wiederholung verzichtet. Die gefundenen Ergebnisse sind daher provisorisch.

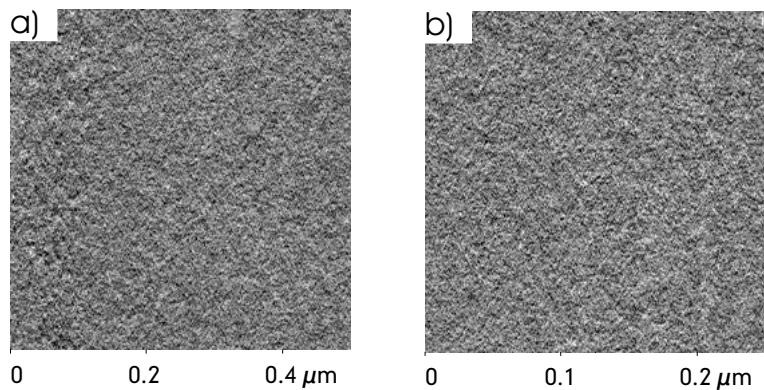


Abbildung 5.48: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,25$) auf HOPG (1 lps; schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-D, $T_{Raum}=20$ °C; radial 1/f-gefiltert)
a) 1000 nm Kantenlänge; b) 500 nm Kantenlänge.

Die Ansätze mit $x_{HeptOH}=0,25$ und $x_{HeptOH}=0,30$ liefern keine Strukturinformationen. Die Abbildungen geben nur das Grundrauschen wieder⁷³, das relativ stark war, wie auch die zugehörigen Kraft-Abstands-Kurven zeigen (Abbn. 5.52 (a) und (b)); dort ist keine Adsorbatschicht zu erkennen. Diese könnte aber auch vom Rauschen verdeckt sein (vgl. Abb. 5.52 (d)).

Für das System $x_{HeptOH}=0,40$ findet man auf HOPG große, unspezifische Adsorbaten⁷⁴, die in Abb. 5.50 wiedergegeben werden⁷⁵. Eine Schicht wurde bei der Kraft-

⁷²sowohl auf Muskovit (siehe Abb. 5.36) als auch auf HOPG (siehe Abb. 5.40)

⁷³Es zeigt sich eine scheinbar gleiche „Feinstruktur“, die nicht mit der Größe des Ausschnitts skaliert.

⁷⁴Bei den von rechts oben nach links unten verlaufenden Linien handelt es sich um Stufenkanten des HOPG.

⁷⁵Schräg durch die Aufnahmen verlaufen mehrere Stufenkanten.

Abstands-Messung (Abb. 5.52 (c)) jedoch nicht durchstoßen; unterhalb einer Distanz von etwa 10 nm erfährt der Cantilever eine deutliche Anziehungs kraft.

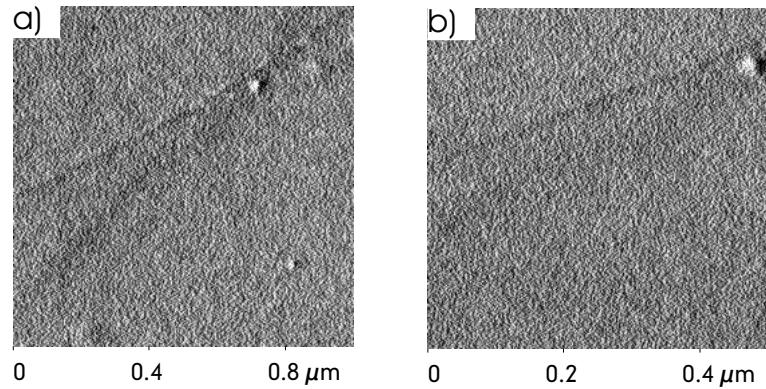


Abbildung 5.49: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,30$) auf HOPG (2 lps; schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-D, $T_{Raum}=18$ °C; radial 1/f-gefiltert)
a) 1000 nm Kantenlänge; b) 500 nm Kantenlänge.

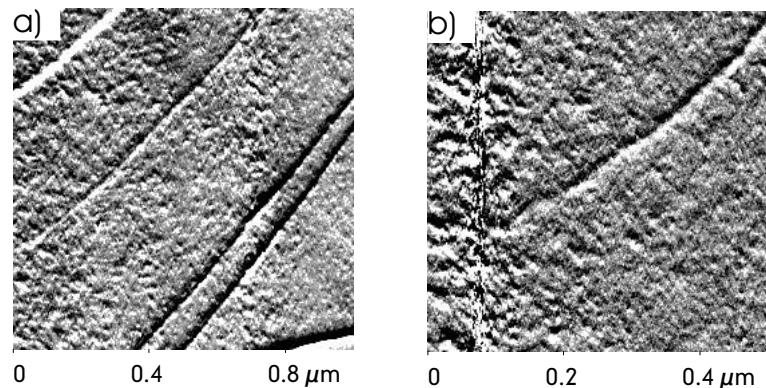


Abbildung 5.50: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,40$) auf HOPG (1 lps; schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-D, $T_{Raum}=18$ °C; radial 1/f-gefiltert)
a) 1000 nm Kantenlänge; b) 500 nm Kantenlänge.

Abb. 5.51 zeigt, dass auch im Ansatz mit $x_{HeptOH}=0,50$ auf HOPG keine Strukturen⁷⁶ erkannt werden konnten⁷⁷, obwohl hier die Kraft-Abstands-Kurve eine Adsorbschicht anzeigt. Diese wird jedoch bereits bei sehr geringem Kraftaufwand durchbrochen (etwa 0,2 nN). Auch für dieses System findet man ab etwa 10 nm Abstand eine attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe.

⁷⁶In den Bildern sind lediglich Stufenkanten (Graphit-Terrassen) zu erkennen.

⁷⁷Dies gilt auch für kleinere als die abgebildeten Ausschnitte.

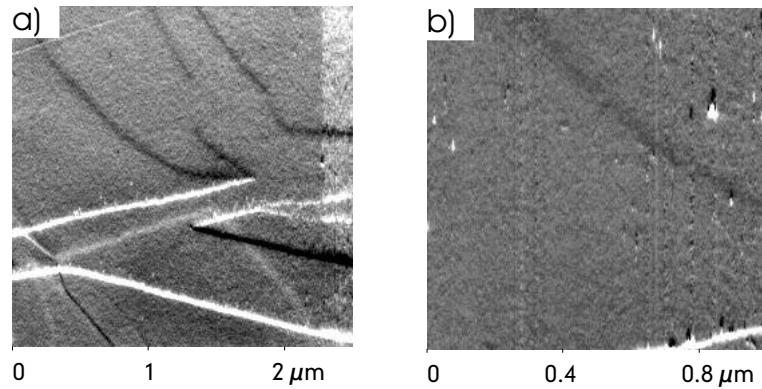


Abbildung 5.51: CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,50$) auf HOPG (1 lps; schnelle Scanrichtung y; große Flüssigzelle, SetPoint minimal, Cantilever ML-D, $T_{Raum}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; radial 1/f-gefiltert)
 a) 2500 nm Kantenlänge; b) 1000 nm Kantenlänge.

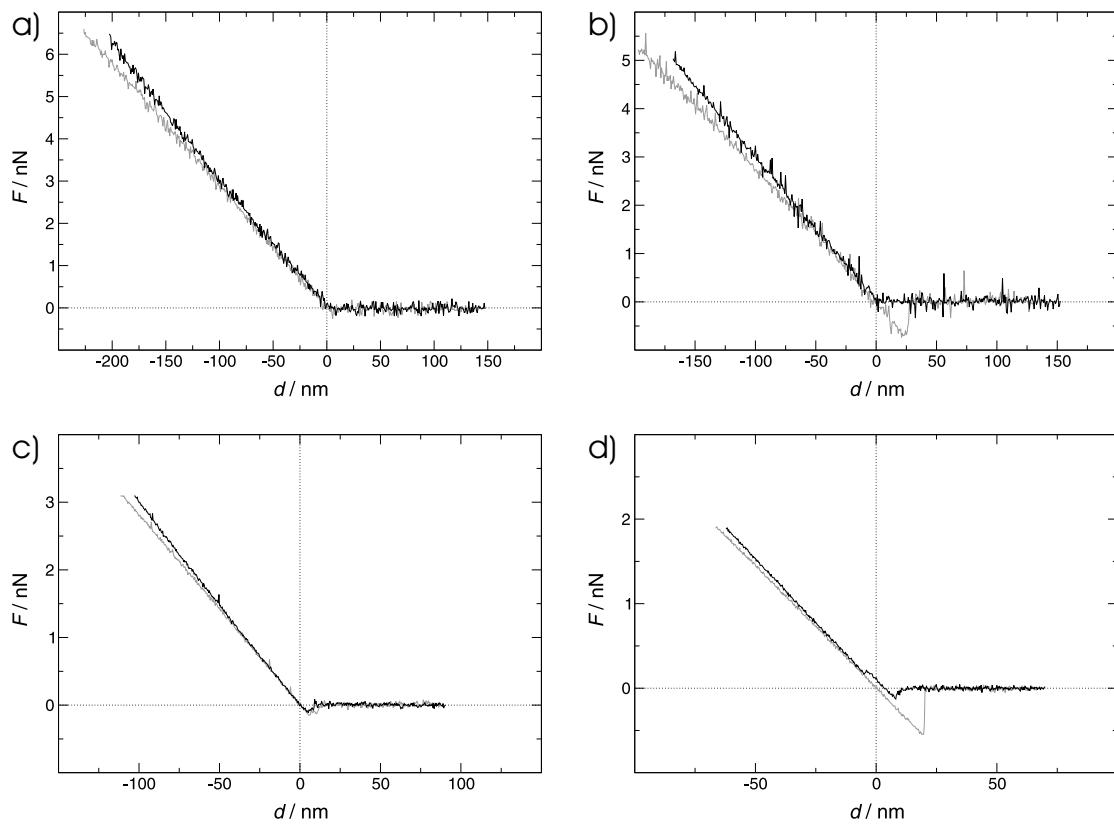


Abbildung 5.52: F-d-Kurven CTAB/1-Heptanol/Wasser auf HOPG:
 a) $x_{HeptOH} = 0,25$ (ML-D); b) $x_{HeptOH} = 0,3$ (ML-D);
 c) $x_{HeptOH} = 0,4$ (ML-D); d) $x_{HeptOH} = 0,5$ (ML-D);

5.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die verwendeten Untergrundmaterialien (Muskovit und HOPG) wurden nicht nur ausgewählt, da sie durch ihre Spaltbarkeit eine reproduzierbare Oberfläche liefern und bereits in vielen veröffentlichten Studien verwendet wurden, was für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Bedeutung ist; sie passen auch komplementär zum amphiphilen Charakter des untersuchten kationischen Tensids (CTAB): die Kohlenwasserstoffkette wechseltwirkt gut mit der hydrophoben Graphitoberfläche, die positiv geladene Kopfgruppe mit der negativ geladenen Glimmeroberfläche. Bei der Interpretation zu berücksichtigen ist auch die Wechselwirkung des Tensids mit dem Cantilevermaterial, das durch seine negative Oberflächenladung⁷⁸ ebenfalls eine starke Wechselwirkung mit der Kopfgruppe bewirkt.

Während die Abbildung von Adsorbatstrukturen stark verdünnter wässriger Tensidlösungen auf geeigneten Substraten (z.B. Glimmer für kationische Tenside, HOPG für anionische, kationische und nichtionische Tenside) relativ gut möglich ist und derartige Untersuchungen in der Literatur häufig vertreten sind, werden Messung und Interpretation sowohl bei hoher Tensidkonzentration als auch durch Zusatz einer dritten Komponente deutlich erschwert. Daher erfolgt die Interpretation der Ergebnisse anhand aus der Literatur bekannter Befunde einfacherer Systeme.

5.2.5.1 Allgemeine Befunde

Ein Molekül des untersuchten Tensids (CTAB, siehe Abb. 5.53) hat bei gestreckter Kohlenstoffkette eine Länge von etwa 2,16 nm (kristallographische Daten [121])⁷⁹.

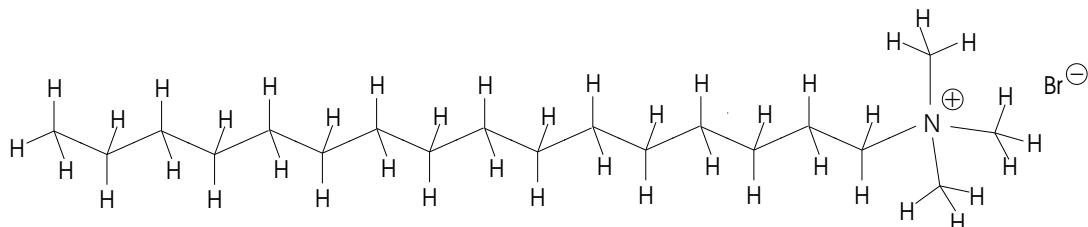


Abbildung 5.53: Strukturformel von Cetyltrimethylammoniumbromid

In der vorliegenden Untersuchung wurden nur Systeme oberhalb der CMC betrachtet ($CMC_{CTAB} = 0,92 \text{ mmol/L}$ bei 25°C [123]).

⁷⁸Bei Siliziumnitrid kann die Oberflächenladung durch die Anwesenheit von basischen NH-Gruppen an der Oberfläche, deren Zahl stark schwankt [119], pH-abhängig (im Sauren) auch positiv werden [120].

⁷⁹Berechnung nach [122] ergibt $(0,15 + 0,1265 \cdot n) \text{ nm} = 2,17 \text{ nm}$; mit $n = 16$ als Anzahl der C-Atome der Kohlenwasserstoffkette und 0,15 als Durchmesser der $\text{N}(\text{Me})_3^+$ -Kopfgruppe.

Das übliche Modell zur Interpretation der Strukturen stark verdünnter wässriger Lösungen kationischer Tenside auf Glimmer entspricht einer vollen Mizelle⁸⁰ (Kugeln, Zylinder oder auch ebene Doppelschichten) [8, 124, 125, 126], während auf HOPG Halbzyylinder⁸¹ angenommen werden⁸² [89, 90]. Da sich auch am Cantilever Adsorbatenschichten ausbilden, entsprechen bei der Untersuchung ionischer Tenside die gefundenen Strukturen der Ladungsverteilung, die unter Ausnutzung der repulsiven Doppelschichtwechselwirkung zwischen Adsorbat an der Sonde und Adsorbat auf der Probe abgebildet wird [120].

Die Abhängigkeit der Strukturbreite von der Verlaufsrichtung (vgl. v.a. Abbn. 5.28, 5.33, 5.34, 5.35, 5.37), wird in [127] durch eine Drift erklärt, die bewirkt, dass nur Scans senkrecht zum Strukturverlauf die tatsächliche Periodizität wiedergeben.

Für die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse dieser Arbeit gilt im Großen und Ganzen: Je breiter die gefundenen Strukturen, desto stärker schwanken die absoluten Messwerte (vgl. Wertetabellen in Anhang C.3).

Bei Langzeitmessungen verändert sich die Periodizität der Strukturen im Allgemeinen geringfügig, was einer moderaten Lösungsmittel-Verdunstungs-Rate zugeschrieben wird, die in Abb. 5.47 (Kap. 5.2.4.1) visualisiert wurde⁸³.

5.2.5.2 Resultate auf Glimmer

Die Befunde der wässrigen CTAB-Lösungen auf Glimmer stehen, wie in den Kapiteln 5.2.2.1 und 5.2.2.2 beschrieben, mit der Literatur in Einklang und sollen auch hier nach dem üblichen Modell paralleler (teils gewinkelter) zylinderförmiger Mizellen interpretiert werden, deren Abstand zueinander — wohl auf Grund der Abstoßung zwischen den außen liegenden positiv geladenen Kopfgruppen — mehr als die doppelte gestreckte Länge eines Tensidmoleküls beträgt. Die Erhöhung der Ionenstärke durch den Zusatz von KCl hat im vorliegenden Fall praktisch keinen Einfluss auf den Abstand der Adsorbate, jedoch erscheinen die Strukturen der salzfreien Lösung weniger gewinkelt, was auch anhand der Resultate aus [126] nachvollzogen werden kann, wo u.a. 1,8 mmol/L CTAB mit und ohne Zusatz von 10 mmol/L KBr auf Glimmer untersucht wurden. Die Periodizität der fadenförmigen Mizellen ist auch dort in beiden Lösungen gleich, beträgt aber aufgrund der niedrigeren Tensidkonzentration etwa 7 nm statt der bei 9 mmol/L gefundenen 6,5 nm.

Im verdünnten Bereich des in der vorliegenden Arbeit untersuchten CTAB-Wasser-BuOH-Systems (siehe Kap. 5.2.3.1) ist eine Strukturverbreiterung mit zunehmendem Alkoholgehalt zu beobachten. Dieser Befund zeigt gute Übereinstimmung zu den

⁸⁰Wechselwirkung der positiv geladenen Kopfgruppe mit der negativ geladenen Glimmeroberfläche

⁸¹Halbkugeln wurden nie gefunden [8].

⁸²Wechselwirkung der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette mit der hydrophoben Graphitoberfläche

⁸³Dort ändert sich die Strukturbreite auf Grund des ausfallenden Tensids sehr stark.

Resultaten aus [117], wo zu einer wässrigen 9mmol/L CTAB-Lösung verschiedene Mengen unterschiedlicher Alkohole gegeben wurden. Da entlang des vermessenen Pfades (Kap. 5.2.3) das Tensid-Alkohol-Verhältnis konstant gehalten wurde, nimmt hier jedoch zugleich der Gehalt an CTAB zu. Offenbar spielt aber die Verringerung des Strukturabstandes aufgrund der höheren Tensidkonzentration in diesem System keine, oder nur eine untergeordnete, Rolle.

Nach [117] bewirkt der Zusatz von Alkohol zu einer Tensidlösung auf Glimmer ein Aufquellen der mizellaren Strukturen. Zugleich werden die Strukturen immer schlechter abbildbar⁸⁴.

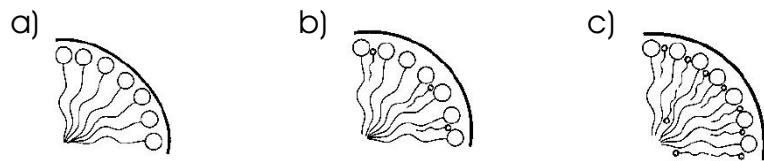


Abbildung 5.54: Modell des Alkoholeinbaus in die Mizelle [117]

a) reine wässrige Tensidlösung, b) wenig Alkoholzusatz (Alkohol als Cotensid), c) mehr Alkoholzusatz (Alkohol als Co-tensid und solubilisiert in der Mizelle)

Der Einbau von Alkohol als Cotensid in die Mizelle gemäß [128] (siehe Abb. 5.54) verringert deren Oberflächenladung (vgl. [100]), was eine Abnahme des Krümmungsradius (Strukturverbreiterung) begünstigt. Durch die Einlagerung des Alkohols vergrößert sich auch der hydrophile Anteil des Systems (bei Butanol stärker als bei Heptanol), was nach Abschätzung anhand der Packungsparameter (vgl. Tab. 5.1) den Übergang von fadenförmigen Zylindern zu ebenen Doppelschichten zur Folge haben kann.

Bei höheren Konzentrationen des CTAB-BuOH-Wasser-Systems zeigen die Kraft-Abstands-Kurven die Bildung einer weiteren Adsorbatschicht an (siehe Abb. 5.36).

Das Adsorptionsverhalten von CTAB auf Glimmer (in wässriger Lösung) unterhalb der CMC wurde in [129] untersucht. Es wurde dort auch der Einfluss des pH-Wertes berücksichtigt⁸⁵. Bei geringer Tensidkonzentration werden die Oberflächen von Spitze und Probe hydrophobiert, was eine initiale Anziehungskraft ab etwa 5 nm Abstand in der Kraft-Abstands-Kurve anzeigt⁸⁶. Bei zunehmender Konzentration wird diese

⁸⁴In der genannten Veröffentlichung wird zudem versucht, eine Strukturänderung von Zylindern zu Kugeln zu beschreiben, was aber mit jedem der konsultierten Modelle in Widerspruch steht. Möglicherweise sind die Abbildungen aber gar nicht als kugelförmige Mizellen zu interpretieren, sondern als durch den Cantilevereinfluss zerstörte zylinderförmige, was insofern Sinn macht, als der steigende Alkoholeinbau als Cotensid die Mizelle zunehmend destabilisiert.

⁸⁵Es wurde ein Si-Nitrid-Cantilever verwendet; ein höherer pH-Wert vergrößert die negative Ladung von Substrat und Cantilevermaterial.

⁸⁶Dies wurde auch anhand von Kontaktwinkelmessungen bestätigt.

erste Monolage zunehmend zur Doppelschicht (dies wird auch in [130] bestätigt), die Oberfläche wird hydrophil (repulsive Wechselwirkung in der Kraft-Abstands-Kurve). Etwa ab der CMC sind raupenförmige Aggregate zu erkennen.

Oberhalb der CMC findet man laut [8] für verdünnte wässrige Lösungen kationischer Tenside auf Glimmer eine gute qualitative Übereinstimmung der Adsorbatstrukturen mit der anhand des Packungsparameters für die Bulklösung erwarteten Morphologie, wobei ein leichter Shift zu niedrigeren Krümmungsradien⁸⁷ beobachtet wurde. Dass die negative Ladung einer Oberfläche die Adsorbatstruktur nicht unbeeinflusst lässt, ist auch in [131] zu erkennen, wo in einer wässrigen Tetradecyltrimethylammoniumbromid(TTAB)-Lösung auf Kaolinit⁸⁸ kugelförmige, auf Glimmer jedoch zylinderförmige Mizellen beschrieben werden.

Für das System CTAB-Wasser-HeptOH (Kap. 5.2.4) wurden auf Glimmer ebenfalls fadenförmige Strukturen gefunden. Diese sind jedoch bei $x_{HeptOH} = \{0,3; 0,4\}$ ungewöhnlich schmal (im Bereich der einfachen gestreckten Moleküllänge von CTAB). Da es sich hier um Lösungen mit hohem Tensid- und Alkoholgehalt handelt, können die üblichen Befunde aus der Literatur nicht ohne weiteres übertragen werden. Möglicherweise handelt es sich hier um eine erste Adsorbatsschicht, die die Glimmeroberfläche hydrophobiert⁸⁹.

Die bei $x_{HeptOH} = 0,5$ gefundenen außergewöhnlich breiten Strukturen werden als inverse Mizellen im Lösungsmittel Heptanol interpretiert, in denen die Wasserphase eingeschlossen ist. Dieses Modell steht auch in Einklang mit der niedrigen Leitfähigkeit bei hoher Tensidkonzentration (vgl. Abb. 5.42).

5.2.5.3 Resultate auf Graphit

In einer Untersuchung von CTAB auf Graphit [89] (untersucht wurden Konzentrationen von 0,3 bis 5 mmol/L) wurden langgestreckte halbzyylinderförmige Aggregate in Domänen mit paralleler Ausrichtung gefunden, deren Verlauf nur in 3 Richtungen, die von den Symmetriearchsen des Graphitsubstrats abhängen, möglich ist. Damit stimmt der Befund der untersuchten 9 mmol/L CTAB-Lösungen gut überein (siehe Kap. 5.2.2.3 und 5.2.2.4), die in [89] angegebenen Strukturabstände sind jedoch um etwa 1 nm geringer als die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten.

Lange, rigide, parallel angeordnete Zylinder, die an Strukturgrenzen im 120°-Winkel aneinander stoßen, werden auf Graphit auch für anionische Tenside (z.B. SDS [90, 127]) und nichtionische Tenside (z.B. Polyethylenglykole [132], Zuckertenside [133]) gefunden. Diese Vorzugsrichtung auf Graphit entlang der Symmetriearchsen des Substrats ist in den vorliegenden Ergebnissen besonders gut in Abb. 5.37 zu erkennen.

⁸⁷Ladungsausgleich zwischen positiver Außenladung der Mizelle und negativ geladener Substratoberfläche

⁸⁸Kaolinit hat eine geringere Oberflächenladung.

⁸⁹Da im diesem Bereich trotz steigender Tensidkonzentration die Leitfähigkeit beginnt abzunehmen, sollte der Alkohol bereits als Lösungsmittel fungieren.

Eine MD-Simulation zu CTAB in Wasser auf einer hydrophoben Oberfläche findet sich in [134]. Ausgehend von einer homogenen Monolage als Oberflächenbelag wurde eine Umstrukturierung zu Hemizylindern gefunden. Bei Hemizylindern als Ausgangssituation wurde nur eine Änderung des Querschnittes von halbrund auf halbellipsoid beobachtet.

Die Auswirkung des Butanolzusatzes (siehe Kap. 5.2.3.2) fällt auf HOPG nicht so eindeutig aus wie auf Glimmer (vgl. 5.2.5.2). Bis auf einzelne Messungen finden sich in beiden adsorbathaltigen Lösungen ($x_{BuOH} = \{0,001; 0,01\}$) nahezu die selben Periodizitäten wie in der alkoholfreien Lösung (5.2.2.3 und 5.2.2.4). Auch die höhere Tensidkonzentration wirkt sich nicht merklich auf die Strukturbreite aus.

Als Vergleich⁹⁰ hierzu sei die Auswirkung von 1-Dodekanol (DoOH) auf Adsorbatstrukturen des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) aus wässriger Lösung auf HOPG angeführt [135]: oberhalb der CMC (CMC_{SDS} = 8,1 mM) bei 16 mM wird keine Strukturänderung der Halbzyylinder außer einer geringfügigen Abnahme des Abstands (von 5,3 nm auf 5,0 nm bei Zusatz der maximalen Konzentration von 3,7 mmol/L DoOH) erkennbar; unterhalb der CMC bei 4 mM quellen die Halbzyylinder jedoch deutlich auf; zugleich findet man einen zunehmenden Anteil unstrukturierter Bereiche (max. 0,5 mM DoOH; dort fast keine Strukturen mehr). Bei erhöhter Kraft wurden doppelt so viele fadenförmige Strukturen gefunden, die vermutlich den Kopfgruppen der ersten Adsorbatschicht entsprechen.

Da alle vermessenen Lösungen in dieser Arbeit deutlich oberhalb der CMC lagen, stimmt der Befund des Alkoholeinflusses bezüglich der Periodizitäten gut mit dem in [135] beschriebenen überein. Dennoch werden für $x_{BuOH} = 0,001$ flache Domänen gefunden, die dort nur unterhalb der CMC auftraten (siehe Abb. 5.37). Möglicherweise sind die unspezifischen Strukturen in $x_{BuOH} = 0,05$ (Abb. 5.39) entsprechend kleine strukturierte Bereiche⁹¹. Somit ist hier entlang des Pfades (bei steigender Tensid- und Alkoholkonzentration) ein Übergang von zylindrischen Strukturen zu ebenen Schichten bis zur Phasenumkehr wahrscheinlich. Dass diese erfolgt ist, zeigt sich spätestens bei der Stammlösung $x_{BuOH} = 0,5$ in der Kraft-Abstands-Kurve (Abb. 5.40 (h)) an der deutlichen initialen Anziehungskraft⁹² bei Annäherung.

5.2.5.4 Folgerungen für die Praxis

Aus den gewonnenen Erfahrungen lässt sich unter Zuhilfenahme der Literatur folgende Vorgehensweise ableiten:

⁹⁰Die Vergleichbarkeit ist hier nur bedingt gewährleistet, da das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Tensid kationisch — nicht anionisch — ist, und zudem die verwendeten Alkohole eine deutlich kürzere Kettenlänge als der hydrophobe Anteil des Tensids aufweisen.

⁹¹Die Aufnahmen ähneln einigen in der beschriebenen Literaturstelle.

⁹²Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffketten der Adsorbate an der Sonde mit den Kohlenwasserstoffketten an der Oberfläche der Adsorbate (vgl. Interpretation der Anziehungskraft bei hydrophobierter Glimmeroberfläche unterhalb der CMC in [129])

Um die Drift des SetPoints (thermische Drift) zu minimieren⁹³, muss die Lösung bei eingetauchtem Cantilever einige Zeit im Gerät äquilibrieren (etwa 30 min).

Danach ist es erforderlich, über die wiederholte Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven den Kraftnullpunkt so exakt wie möglich zu justieren⁹⁴. Hierbei erfährt man zugleich Näheres über die Existenz und Stabilität der Adsorbatschichten.

Je nach Aussehen der Kurve und beabsichtigter Untersuchung, wählt man dann eine geeignete Kraft als SetPoint (ausreichend kleine Drift vorausgesetzt). Bereits bei den üblichen verdünnten Tensidlösungen ergeben sich daraus drei mögliche Messsituationen (vgl. [136]):

- die Messung der Oberfläche im Kontaktbereich, also bei einer Kraft, die größer ist als die Belastbarkeit der Adsorbatschicht,
- die Messung auf der Adsorbatschicht⁹⁵ (Diese Methode wird zur Abgrenzung gegen den „normalen“ Kontakt-Modus in der Literatur auch „pre-contact“ [137], „soft contact“ (v.a. bei Untersuchung der Adsorption nichtionischer Tenside [132]) bzw. „non contact“⁹⁶ [89, 136] genannt.) und
- die Messung unter Ausnutzung der Adhäsion⁹⁷.

Es ist zu empfehlen, eine besser abgedichtete Zelle zu konstruieren, da bei beiden existierenden Zellen eine (bei zügiger Befüllung und nicht allzu langer Messdauer moderate) Änderung der Konzentration in Kauf genommen werden muss (siehe Kap. 5.2.4.1).

⁹³Aufgrund der Goldbeschichtung der Cantileveroberseite verbiegt sich der Federbalken bei Temperaturänderung wie ein Bimetallstreifen.

⁹⁴Da dies meist nicht in zufriedenstellendem Umfang möglich ist, sollte an diesem Punkt dringend gearbeitet werden — eventuell hilft es, den Cantilever in die Zelle einzukleben statt, wie vom Hersteller vorgesehen, festzuklemmen (Erhöhung der Stabilität des Aufbaus).

⁹⁵Hierbei ist zu beachten, dass die Kraft bereits bei der Annäherung der Spitze an die Probe erreicht werden muss.

⁹⁶Diese Bezeichnung hat nichts mit dem gleichnamigen dynamischen Modus (siehe Kap. 1.4.6.2) zu tun.

⁹⁷Dazu wird zunächst die Adsorbatschicht durchstoßen (hoher SetPoint) und anschließend die Kraft verringert.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Beginnend mit Auswahl und Anschaffung wurde ein Rastersondenmikroskop auf die speziellen Anforderungen zur Messung empfindlicher Adsorbate an der Fest-Flüssig-Grenzfläche abgestimmt.

Die Wirksamkeit der hierzu konstruierten Schwingungsisolierung wurde anhand von Aufnahmen der atomaren Strukturen von Glimmer (Muskovit) und Graphit (HOPG) nachgewiesen.

Neben der Erarbeitung geeigneter Arbeitstechniken wurden die Hintergründe der Methode recherchiert und dokumentiert.

In einer systematischen Untersuchung von Filmen aus bioabbaubaren Polyethylen-glykol-Poly-(D,L-Milchsäure)-Monomethylether-Diblock-Copolymeren (Me.PEG_x - PLAy) wurde die Anreicherung des PEG-Anteils an der Oberfläche untersucht:

- Auf frischen Filmen wurden in Abhängigkeit der Zusammensetzung zwei qualitativ unterschiedliche Strukturen gefunden, die mit den anhand des Packungsparameters in der Lösung erwarteten Mizellen korrelieren.
- Es wurde erkannt, dass die Struktur der frischen Filme unter Atmosphärenbedingungen nicht stabil ist, sondern eine langsame Umstrukturierung zu höheren PEG-Oberflächengehalten erfolgt, die durch Wässern der Filme beschleunigt abläuft.
- Bestrahlung der Filme mit UV-Licht bewirkt in Abhängigkeit der Expositions-dauer eine Abspaltung der PEG-Ketten, die erst nach Wässern der bestrahlten Filme — und damit Umstrukturierung mit Auswaschen der Spaltprodukte — sichtbar wird.

Im Rahmen der Messungen an Fest-Flüssig-Grenzflächen wurde eine ausführliche Studie zu Störungen und Artefakten durchgeführt, die sich auf atomar glatten Substraten bemerkbar machen können. Diese Voruntersuchungen sind von essentieller

Bedeutung, da sonst eine Überdeckung von Strukturen durch Störsignale oder Verwechslung der Artefakte mit Strukturen möglich sind.

Entlang je eines Pfades mit konstantem Alkohol-Tensid-Verhältnis in den Phasendiagrammen der Systeme CTAB – 1-Butanol – Wasser und CTAB – 1-Heptanol – Wasser wurden AFM- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

- Für das System CTAB – 1-Butanol – Wasser beobachtet man auf Glimmer für die verdünnten, wasserreichen Lösungen ein Aufquellen der fadenförmigen Mizellaren Strukturen mit steigendem Alkohol- (und Tensid-) Gehalt.
- Im Gegensatz dazu bleiben die Abstände der auf HOPG gefundenen rigiden Halbzyylinder in etwa konstant. Wahrscheinlich erhöht sich dort der Anteil flacher Bereiche mit steigendem Alkohol- und Tensidanteil.
- Für die höher konzentrierten Lösungen wurden keine strukturierten Adsorbate gefunden, die Kraft-Abstands-Kurven zeigen jedoch (mit Ausnahme des Bereichs ähnlicher Alkohol- und Wassergehalte) das Vorhandensein einer oder mehrerer Adsorbatschichten an.
- Im System CTAB – 1-Heptanol – Wasser sind entlang des gewählten Pfades nur relativ konzentrierte Lösungen homogen. Dennoch konnten hier auf Glimmer faden- bzw. zylinderförmige Strukturen nachgewiesen werden.

Der Anhang umfasst, neben den expliziten Messdaten, Konstruktionszeichnungen, Cantileverdaten und einem Bezugsquellenachweis, auch eine ausführliche Dokumentation aufgetretener Besonderheiten der Software sowie Maple-Routinen für häufig anfallende Berechnungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen zur systematischen Untersuchung von Tensidadsorbaten an Fest-Flüssig-Grenzflächen gelegt. Der allgemeine Teil soll dem Anfänger die Einarbeitung in die Thematik erleichtern und Zusammenhänge darlegen; der Anhang, sowie zahlreiche Anmerkungen im Text, Hilfestellung für das praktische Arbeiten bieten.

Da zur Interpretation komplexer Systeme stets eine Vielzahl einfacherer Untersuchungen vorliegen müssen, ist zu empfehlen, weitere Messungen von Dreikomponentensystemen zunächst auf den verdünnten wasserreichen Bereich zu beschränken. Dies hat zudem den Vorteil, dass parallel dazu Informationen über die Bulk-Struktur der Lösung gewonnen werden können (z.B. durch Licht- bzw. Neutronenstreuung oder Dielektrische Relaxation). Besonderes Augenmerk sollte stets auf Veränderungen in den Kraft-Abstands-Kurven gelegt werden, weil diese in vielen Fällen (z.B. bei ebenflächigen Adsorbaten oder Problemen mit der Krafteinstellung) mehr Informationen liefern als die Aufnahmen selbst. Interessant wäre auch die Verwendung weiterer Untergrundmaterialien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften, um generelle Tendenzen herauszuarbeiten, da über die Mechanismen der Adsorption trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch wenig bekannt ist.

Anhang A

Hinweise zur Software

Zur Anwendung der mitgelieferten Software im Allgemeinen sei auf die Handbücher [87, 138, 139, 140] zum verwendeten AFM-Gerät (siehe Anhang E.1) verwiesen. Im Folgenden werden nur darüber hinaus gehende Auffälligkeiten, Neuerungen sowie zusätzliche Programme beschrieben.

A.1 Softwareupgrade

Im Oktober 1999 wurde uns von ThermoMicroscopes die neueste Softwareversion zur Datenaufnahme zur Verfügung gestellt (ProScanTM, Version 1.6.0102). Diese enthält einige nützliche Zusatzoptionen gegenüber dem ursprünglich mitgelieferten Programm (ProScanTM, Version 1.5.1b). Es handelt sich hierbei um eine „Beta-Version“ ohne Dokumentation. Daher sollen an dieser Stelle die wesentlichen Neuerungen kurz aufgelistet werden.

A.1.1 Overscan

Von unmittelbarem Nutzen ist die nun vorhandene Möglichkeit, die tatsächliche Cantileverbewegung größer zu wählen als den Bereich, der aufgezeichnet wird. Damit vermeidet man die — vor allem im Kontaktmodus vorhandenen — Randartefakte (1.4.9.1), die durch das Wenden des Cantilevers entstehen und bei der Aufbereitung der Daten kaum zu eliminieren sind. Je stärker die Auflagekraft und je schneller die Aufzeichnungsfrequenz, desto größer ist der benötigte „Overscan“. Einstellen kann man diesen Wert (in Prozent der Aufnahmegröße) unter dem Menüpunkt „Setup — Scan config“.

A.1.2 Scannen in beliebige Richtung

Während bisher nur die Möglichkeit bestand, Proben in x oder y als schnelle Scanrichtung zu untersuchen, können nun Aufnahmen in jeder Richtung durchgeführt werden. Hierzu muss nur unter dem Menüpunkt „Setup — Scan config“ ein Winkel zwischen -45° und $+45^\circ$ angegeben werden. Mit der weiterhin bestehenden Auswahlmöglichkeit zwischen x- und y-Richtung als Grundeinstellung, kann so jede gewünschte Bewegungsrichtung der Probe unter der Sonde erreicht werden. Es ist jedoch zu beachten, dass sich hierbei weder die Probe noch der Scanner wirklich drehen, sondern das Signal, das an den Scanner weitergegeben wird, stets x- und y-Anteile zugleich enthält. So muss beispielsweise die Verkipfung der Probe stets bei einem Winkel von Null Grad herausgeregelt werden, und erst anschließend wird der gewünschte Winkel gewählt.

A.1.3 Nachträgliches Abspeichern

Ein weiterer Vorzug der neuen Software ist, dass man auch nach erfolgter Bildaufnahme noch entscheiden kann, ob man die Daten speichern möchte. Hierzu braucht man nur auf den Knopf mit dem Fotoapparat zu klicken (oder man wählt im Menü den Punkt: „File“ — „Save images now“). Dieses Zeichen stand auch zuvor für „abspeichern“, musste aber bereits vor Ende der Aufnahme gedrückt sein. Es wurde gegen eine Kamera für „automatisches Speichern“ ausgetauscht, die nun ebenfalls vor oder während des Scans aktiviert werden kann (alternativ: „Mode“ — „Save to buffer“). Wenn diese Einstellung nicht rechtzeitig erfolgte, das Bild aber dennoch gelungen ist, kann man mit Hilfe der neuen Option die Daten noch so lange sichern, bis eine neue Aufnahme gestartet wird. Danach speichert man das angefangene neue Bild — die vorherigen Daten sind aus dem Puffer gelöscht. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn man mit Hilfe der Option „repeat“ Bildsequenzen aufzeichnet. Hier ist ein verspätetes Abspeichern praktisch unmöglich.

A.1.4 Automatischer Linienausgleich

Es besteht nun die Möglichkeit, bereits bei der Bildaufnahme einen Teil der Bildaufbereitung mit vorzunehmen (auszuwählen unter „Setup“ — „Input config“). Alle topografischen Modi haben seitdem als Voreinstellung einen automatischen Linienausgleich zweiter Ordnung, bei dem alle aufgenommenen Zeilen auf einen mittleren Grauwert nivelliert werden. Dies hat einerseits den Vorteil, dass die Aufnahmen auch ohne weitere Aufbereitung gut erkennbar sind; sie können aber auch signifikant verfälscht werden, insbesondere wenn periodische Strukturen wie Kalibriergitter parallel zu Gitterlinien aufgenommen werden oder globale Verkippungen von Bedeutung sind. Wenn es sich nicht gerade um Routineaufnahmen gut bekannter Proben handelt, ist es daher in den meisten Fällen besser, diesen Ausgleich zu deaktivieren und

die reinen Rohdaten aufzunehmen, zumal er mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware jederzeit nachgeholt werden kann. Bei Aufnahmen im hochauflösenden Topografiemodus „Topo \times 16“ kann die Voreinstellung dennoch Sinn machen, weil dadurch der Wertebereich nicht so leicht überschritten wird und somit auch leicht verkippte Proben noch detailliert dargestellt werden können.

A.1.5 Farbskalen

Zudem sind unter „View“ — „Color table“ nun auch vier unterschiedliche Farbskalen zur Anzeige der aufgenommenen oder eingelesenen Bilder wählbar. Da in den Dateien nur Zahlenwerte abgelegt werden, hat dies auf die gespeicherten Daten keinen Einfluss. Die Aufnahmen sind stets in beliebiger Farbskala darstellbar.

A.2 Software-Probleme

Die im Anschluss beschriebenen Auffälligkeiten treten sowohl in der alten als auch in der neuen Softwareversion auf.

A.2.1 ScanMaster-Voreinstellung

In Kapitel 1 des Handbuchs III (Software-Manual) [139] wird beschrieben, wie man bei Scannern mit „ScanMaster“¹ die Hardwarekorrektur ein- und ausschalten bzw. die eingestellten Werte verändern kann. Es heißt dort auch, dass bei Neustart des Programmes der ScanMaster automatisch eingeschaltet wird. Hierauf sollte man sich nicht verlassen, denn es wird zwar tatsächlich die Hardwarekorrektur auf „ein“ zurückgesetzt, es kann aber passieren, dass hierbei die eingetragenen Werte auf Null (Integral gain) bzw. einen Wert nahe Null (Integral ratio) gesetzt werden; der ScanMaster ist effektiv also ausgeschaltet. Ein Test hat ergeben, dass dies genau dann erfolgt, wenn das Datenaufnahmeprogramm (ProScan) bei ausgeschaltetem AFM-Gerät gestartet wird (beispielsweise um bereits abgespeicherte Aufnahmen zu betrachten und auszuwerten). Es empfiehlt sich also, diese Einstellung vor Beginn einer Messreihe zu überprüfen.

Eine sinnvolle Einstellung — im Software-Manual als „default“ bezeichnet — ist:

„Integral gain“: 0,2 und „Integral ratio“: 0,4
(jeweils sowohl für den x- als auch für den y-Filter).

¹Das betrifft im vorliegenden Fall den 100 μ m-Scanner.

A.2.2 DOS-Gepflogenheiten

Da bei Anwendungen unter Windows 9x nicht jeder Anwender damit rechnet, mit der Syntax von DOS konfrontiert zu werden, sei hier an zwei Einschränkungen erinnert, auf die man bei der Benutzung der AFM-Software treffen kann.

A.2.2.1 Datei- und Ordnernamen

Sollen innerhalb des Datenaufnahmeprogramms Verzeichnisse angelegt oder Dateinamen vergeben werden, ist darauf zu achten, dass diese gemäß der unter DOS geltenden Regeln benannt werden. Dateinamen bestehen also aus maximal acht zulässigen Zeichen (Buchstaben, Ziffern, Bindestrich, Unterstrich) sowie einer Fileerweiterung aus drei Zeichen, die mit einem Punkt vom Dateinamen abgetrennt wird. Ordnernamen bestehen nur aus bis zu acht gültigen Zeichen. In beiden Fällen muss das erste Zeichen immer ein Buchstabe oder eine Ziffer sein. Außerhalb des Programmes angelegte längere Datei- oder Verzeichnisnamen erscheinen im Programm abgekürzt, werden aber reibungslos erkannt und können somit verwendet werden.

A.2.2.2 Unterverzeichnisse

Unterverzeichnisse anzulegen ist bei der großen Datenmenge im Allgemeinen unverzichtbar, um den Überblick über den Inhalt der Aufnahmen zu bewahren. Doch sollte man damit nicht übertreiben, da das Programm — wie unter DOS üblich — nur eine Verzeichnistiefe bis acht kennt, das Stammverzeichnis mitgerechnet. So kann man den Ordner

C: \UnterVz1 \UnterVz2 \UnterVz3 \UnterVz4 \UnterVz5 \UnterVz6 \UnterVz7
noch benutzen, das Verzeichnis

C: \UnterVz1 \UnterVz2 \UnterVz3 \UnterVz4 \UnterVz5 \UnterVz6 \UnterVz7
\UnterVz8 jedoch nicht mehr.

Wird zur Datenaufnahme ein Verzeichnis gewählt, das tiefer liegt, stürzt das Programm nach der ersten Aufnahme — beim Versuch die Daten zu speichern — ab. In diesem Fall befindet sich normalerweise die Messspitze in Kontakt zur Probe und die Regelelektronik der Feedback-Schleife fällt aus. *Ein unverzüglicher Neustart des Programmes — gegebenenfalls des Rechners — kann den Cantilever in den meisten Fällen retten.*

Auch beim Hereinladen abgespeicherter Datensätze darf sich das Unterverzeichnis, das die Daten enthält, nicht tiefer als beschrieben befinden, da es sonst nicht erkannt wird und die Aufnahmen nicht eingelesen werden können. Auch in diesem Fall kommt es zum Programmabsturz.

A.2.3 Speichern der Kraft-Abstands-Daten

A.2.3.1 Organisatorisches Problem

Kraft-Abstands-Kurven werden in der Datei abgelegt, die die zuletzt aufgezeichneten Bilddaten beinhaltet. Daher sind Dateien, die F-d-Daten enthalten, ausschließlich durch den höheren Speicherbedarf von den anderen zu unterscheiden. Da dies nicht immer eindeutig ist (auch eine höhere Rasterpunktanzahl bewirkt einen erhöhten Speicherbedarf) und bei der Vielzahl der Aufnahmen je Probe sehr schnell unübersichtlich werden kann, empfiehlt es sich, unmittelbar nach dem Speichern der Kraft-Abstands-Daten eine Kopie der entsprechenden Datei in einem eigenen Unterordner abzulegen. Das Original sollte an Ort und Stelle verbleiben, um die vollständige Verfügbarkeit aller Aufnahmen im Originalordner zu gewährleisten.

A.2.3.2 Speicherbedarf

Um nicht unnötig Speicherplatz zu verschenken, sollte man zum Abspeichern der aufgezeichneten Kraft-Distanz-Kurven nur einmal den Button „Save“ aktivieren. Mehrmaliges Drücken bewirkt, dass die Daten jedes Mal erneut abgespeichert werden und die Datei entsprechend größer wird. Es ist jedoch in der Software keine Möglichkeit vorgesehen, „überschriebene“ Datensätze zu rekonstruieren. Daher macht es auch keinen Sinn, mehrere Datensätze (à 16 Kurven) zu einer Aufnahme abzuspeichern.

A.2.3.3 Einlesen der gespeicherten Kurven

Während gespeicherte SPM-Aufnahmen auch bei abgeschaltetem Messgerät jederzeit in die Software eingelesen und betrachtet werden können, ist es leider unmöglich, in diesem Zustand die Kraft-Abstands-Funktion zu nutzen. Das bedeutet, dass die Kraft-Abstands-Daten ausschließlich bei laufendem AFM-Gerät eingesehen werden können und somit zu deren Auswertung zwingend der Messrechner benötigt wird.

A.2.4 Ausdrucken der Kraft-Distanz-Kurven

Möchte man von der im Programm vorgesehenen Möglichkeit Gebrauch machen, einzelne Kraft-Abstands-Kurven auszudrucken, ist es besser, auf bereits abgespeicherte Daten zurückzugreifen, die wieder hereingeladen wurden. Bei den aktuell aufgenommenen Kurven kann es vorkommen, dass das falsche Bild mit ausgedruckt wird oder das Kreuz nicht wirklich die Stelle markiert, an der die Kurve aufgenommen wurde.

A.2.5 Export der Kraft-Abstands-Daten

Es ist vom Hersteller vorgesehen, mit Hilfe der Option „copy“ die numerischen Daten der Kraft-Abstands-Kurven zu exportieren. Sie lassen sich dann in einen Texteditor einfügen und zur weiteren Bearbeitung als mehrspaltige Tabelle abspeichern, oder man kopiert sie direkt in ein Tabellenkalkulationsprogramm hinein. *Aber Vorsicht: im Allgemeinen werden bei diesem Prozess die Abstandsdaten verfälscht*, da offenbar hierzu - anstelle der korrekt abgespeicherten Werte - der in den Feldern „extend“ und „retract“ (zufällig) eingestellte z-Bereich durch die Anzahl der Messpunkte geteilt wird, um die x-Skala zu erhalten. *Daher ist vor dem Export folgendes Procedere notwendig:*

1. Ausmessen des tatsächlichen Abstandsbereiches in der Grafik mit der Option „measure“.
2. Eintragen der so ermittelten korrekten Werte in die Felder „extend“ und „retract“².

A.2.6 Abspeichern aufbereiteter Daten

Das Programm zur Aufbereitung der Rohdaten (PSI ProScan Image Processing) sieht vor, fertige Bilder auszudrucken oder abzuspeichern. Hierbei geschieht das direkte Ausdrucken in sehr viel besserer Qualität als das Abspeichern, da beim Speichern alle Schriften in Pixelformate umgewandelt werden (auf dem Drucker erscheinen sie als glatte Schrift) — und zwar mit der selben Auflösung wie das eigentliche Bild. *Manche Zahlenwerte sind so nur mit Mühe zu entziffern* und für Präsentationen völlig ungeeignet. *Aus diesem Grund ist es von Vorteil, einen post-script-fähigen Farbdruckertreiber so zu installieren, dass eine Ausgabe als EPS-Datei möglich ist.* So werden Schriften als Schriften abgespeichert, und die Schriftgrößen lassen sich in geeigneten Bildbearbeitungsprogrammen verändern; außerdem ist jedes Bildelement einzeln zugänglich. Die Größe der Dateien kann erheblich vermindert werden, indem man vor dem „Ausdrucken in Datei“ in der Systemsteuerung den Bildschirm auf 256 Farben zurücksetzt³. Sollen schwarz-weiße Bilder erzeugt werden, empfiehlt sich die Verwendung eines PS-Druckertreibers ohne Farbausgabe; die Dateigröße ist dann von der Bildschirmeinstellung unabhängig.

²Falls nach dem Export ohnehin eine Nullpunktskorrektur durchgeführt wird, was meist notwendig ist, kann man auch einen Wert auf Null setzen und in das andere Feld den Gesamtbetrag des vermessenen z-Bereiches eintragen.

³Die Software verwendet nur 256 Farben.

A.3 Programm zur Umwandlung der Rohdaten

Aufgrund einer Anfrage, wie sich die Rohdaten (*.hdf) aus dem Hexadezimalformat in dezimale Daten umwandeln lassen, steht uns die Demo-Version einer weiteren Bildbearbeitungssoftware von „Park Scientific Instruments“ zur Verfügung („ScanActiveXDemo Version 1.0“). Hiermit können alle Datenpunkte oder Teile davon (ein zu spezifizierender Ausschnitt) als x-y-z-Daten abgespeichert werden, um sie dann in ein beliebiges Tabellenkalkulations- oder Datenverarbeitungsprogramm einzulesen. Neben der Wandelfunktion („File — SaveAs...“) eignet es sich auch, um einzelne Aufnahmen anzusehen. Es ist daher sinnvoll, die Fileerweiterung „*.hdf“ im „Explorer“ mit diesem Programm zu verknüpfen. Auch ein paar einfache Funktionen der Bildbearbeitung, nämlich drehen, spiegeln und kippen, stehen zur Verfügung. Außerdem lassen sich die bereits eingegebenen Kommentare abrufen.

A.4 Programm zur Bildauswertung

Weiterhin wurde — in der Programmiersprache Delphi — ein kleines Programm zur Berechnung radialer (zweidimensionaler) Paarkorrelationsfunktionen geschrieben. Diese Verteilungen bilden die Grundlage zur Berechnung thermodynamischer Größen. Die Positionen der Sites sind von Hand zu markieren (durch Anklicken wird ein Kreuz an die gewünschte Stelle gesetzt). Da es für diese Arbeit nicht benötigt wurde, wurde es auch nicht weiter entwickelt. Es ist jedoch beliebig ausbaufähig. Die lauffähige Datei trägt den Namen „Verteilung.exe“, der Quellcode ist unter „Verteilung.pas“ zu finden.

Anhang B

Cantileverdaten

In der vorliegenden Arbeit wurden Cantilever der Firma „ThermoMicroscopes“, Sunnyvale, CA (Bezugsadresse siehe [E.6.1](#)) verwendet, deren Spezifikationen unter den entsprechenden Handelsnamen im Folgenden aufgelistet sind. Die Maße und Daten sowie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden den Original-Datenblättern entnommen, die als Pdf-Dateien im Internet unter „<http://www.thermomicro.com/products/probes.htm>“ zu finden sind.

B.1 UltraleverTM

Bei den Ultralevern handelt es sich um goldbeschichtete Silizium-Cantilever mit hochauflösender, konischer Spitze, die auch auf Proben mit starken Höhenunterschieden die Spitzen-Artefakte ([1.4.9.2](#)) in Grenzen hält.

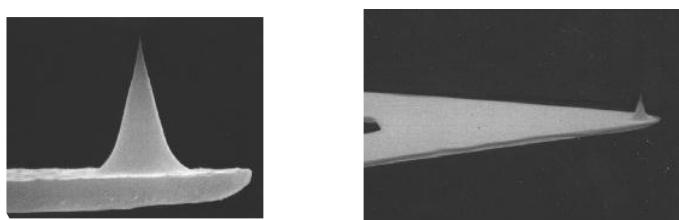


Abbildung B.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Ultralever-Spitze [\[141\]](#)

An jedem Chip sitzen vier Cantilever stark unterschiedlicher Federkonstante. Es gibt Chips für Aufnahmen im Kontaktmodus mit vergleichsweise niedrigen Federkonstanten und steifere für den Non- bzw. Intermittent-Contact-Mode. Letztere wurden — bei sonst gleichen Spezifikationen — mit einer doppelt so dicken Blattfeder versehen.

Für Spezialanwendungen gibt es diese Cantilever auch ohne Spitze oder mit einer kobaltbeschichteten Spitze für MFM-Aufnahmen.

Spezifikationen

Bezeichnung: C-ULx (contact), NC-ULx (non contact), x = A bis D

Material: mit Bor dotiertes Silizium ($0,001 \Omega/\text{cm}$)

Spitzenform: konisch

Spitzenradius: ca. 10 nm

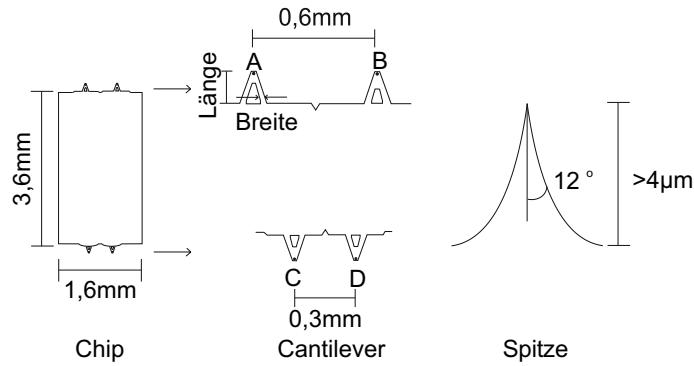


Abbildung B.2: Abmessungen der Ultralever

Cantilevertyp (x)	A	B	C	D
Form	Trigon	Trigon	Trigon	Trigon
Länge [μm]	180	180	85	85
Breite [μm]	25	38	18	28
Dicke [μm]	1	1	1	1
Federkonstante [N m^{-1}]	0,26	0,40	1,6	2,1
Resonanzfrequenz [kHz]	40	45	140	160

Tabelle B.1: Ultralever für den Kontaktmodus (Abk.: C-UL)

Cantilevertyp (x)	A	B	C	D
Form	Trigon	Trigon	Trigon	Trigon
Länge [μm]	180	180	85	85
Breite [μm]	25	38	18	28
Dicke [μm]	2	2	2	2
Federkonstante [N m^{-1}]	2,1	3,2	13	17
Resonanzfrequenz [kHz]	80	90	280	320

Tabelle B.2: Ultralever für die dynamischen Modi (IC- bzw. NC-AFM; Abk.: NC-UL)

B.2 MicroleverTM

Microlever sind Siliziumnitrid-Cantilever zum Gebrauch im Kontaktmodus. Zum Betrieb im dynamischen Modus sind deren Federkonstanten normalerweise zu gering. Sie sind größtenteils noch weicher als die Kontakt-Ultralever und daher für empfindliche Proben besser geeignet. Durch die pyramidale Form ist die Auflösung von Stufen oder Löchern jedoch weniger präzise. Microlever decken einen großen Bereich an Federkonstanten ab. Es gibt sie in verschiedenen Ausführungen (geschärft, ungeschärft, goldbeschichtet, unbeschichtet). In der vorliegenden Arbeit wurden Microlever ausschließlich goldbeschichtet und geschärft verwendet, für biologisches Probenmaterial eignen sich die ungeschärften im Allgemeinen besser.

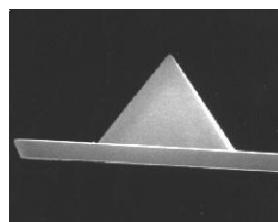


Abbildung B.3: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Microlever-Spitze (ungeschärft) [141]; eine entsprechende Abbildung einer geschärften Spitze findet sich in [94].

Spezifikationen

Bezeichnung: MLx, x = A bis F

Material: Siliziumnitrid, Si_xN_y (nicht stöchiometrisch [142])

Spitzenform: pyramidal

Spitzenradius (geschärft): < 20 nm

Spitzenradius (ungeschärft): < 50 nm

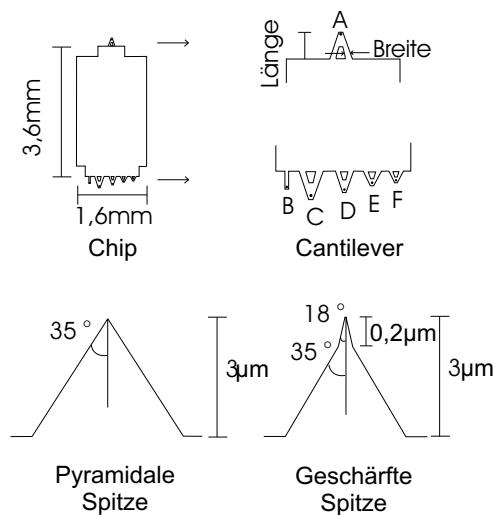


Abbildung B.4: Abmessungen der Microlever

Cantilevertyp (x)	A	B	C	D	E	F
Form	Trigon	Balken	Trigon	Trigon	Trigon	Trigon
Länge [μm]	180	200	320	220	140	85
Breite [μm]	18	20	22	22	18	18
Dicke [μm]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Federkonstante [N m^{-1}]	0,05	0,02	0,01	0,03	0,10	0,50
Resonanzfrequenz [kHz]	22	15	7	15	38	120

Tabelle B.3: Microlever (Abk.: ML; nur Kontaktmodus)

Anhang C

Messdaten und Berechnungen

C.1 Temperaturkorrektur Peltier-Thermostat

C.1.1 Temperaturwerte

Die Messungen wurden bei einer Raumtemperatur von $T_{Raum} = 22,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Messgenauigkeit und die mittlere Reproduzierbarkeit des Thermostaten betragen je $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

a) Messreihe 1:

$T_{stell}/ \text{ K}$	5,0	10,0	15,0	20,0	22,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0
$T_{ist}/ \text{ K}$	5,8	10,7	15,6	20,5	22,5	25,4	30,3	35,2	40,1	45,0

Tabelle C.1: Oberflächentemperatur des Peltier-Thermostaten

b) Messreihe 2:

$T_{stell}/ \text{ K}$	5,0	10,0	15,0	20,0	22,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0
$T_{ist}/ \text{ K}$	6,6	11,3	16,0	20,7	22,6	25,4	30,1	34,8	39,5	44,2

Tabelle C.2: Oberflächentemperatur auf metallischem Probenträger

C.1.2 Temperaturberechnung

Der im Folgenden wiedergegebene Maple-Code erlaubt eine einfache Auswertung des einzustellenden Temperaturwertes sowie die Berechnung der Probentemperatur anhand des eingestellten Temperaturwertes¹:

```

#
#
# Temperaturkorrektur fuer Peltier-Thermostaten
#
#
> restart;
#
# Messwerte:
> Tstell:=[5,10,15,20,22,25,30,35,40,45]:
> Tist_Me:=[6.6,11.3,16.0,20.7,22.6,25.4,30.1,34.8,39.5,44.2]:
> RT:=22.5:
#
# Berechnungen:
> dTsoll:=[seq(RT-Tstell[-i],i=1..nops(Tstell))];

dT soll :=

[-22.5, -17.5, -12.5, -7.5, -2.5, .5, 2.5, 7.5, 12.5, 17.5]

> dT_Me:=[seq(Tist_Me[-i]-Tstell[-i],i=1..nops(Tstell))];

dT_Me := [-.8, -.5, -.2, .1, .4, .6, .7, 1.0, 1.3, 1.6]

#
# Auftragungen:
> with(plots):
> with(stats):
> fit_Me:= fit[leastsquare[[x,y],y=a*x+b,{a,b}]]([dT soll,dT_Me]);

fit_Me := y = .06003580664 x + .5520787746

> p1:=plot([seq([dT soll[i],dT_Me[i]],i=1..nops(dT soll))],y=-1..2,
> style=point,symbol=diamond):
> p2:=plot(rhs(fit_Me),x=-25..25, color=blue):
> plots[display]({p1,p2},labels=[["RT - T_stell [K]", "T_ist - T_stell

```

¹Die verwendete Messreihe gilt für dünne Proben unmittelbar auf einem der üblichen Metall-Probenhalter (z.B. Polymerfilme und Flüssigmessungen mit der Mikro-Zelle).

```

> [K]",title="Peltierthermostat mit
> Metallplaettchen",labelfont=[TIMES,BOLD,10]);

#
# Temperaturkorrektur fuer duenne Proben  auf Metallplaettchen:
#
#
# Eingabe der Solltemperatur [Grad C]:
> T_soll:=25.0;
#
# Eingabe der Raumtemperatur [Grad C]:
> T_raum:=20.5;
#
# Steigung a und Achsenabschnitt b aus der Fitgerade:
> a:=op(1,op(1 rhs(fit_Me)));

a := .06003580664

> b:=op(2, rhs(fit_Me));

b := .5520787746

# Folgender Temperaturwert muss eingestellt werden:
> T_einstell:=(T_soll-a*T_raum-b)/(1-a);

T_einstell := 24.70007619

#
# Umrechnung der eingestellten Temperatur:
#
# Eingabe der eingestellten Temperatur [Grad C]:
> Einstelltemp:=24.7;
# Eingabe der Raumtemperatur [Grad C]:
> Raumtemp:=20.5;
# Die Probe hat folgende Temperatur [Grad C]:
> T_Probe:=subs(x=Raumtemp-Einstelltemp, rhs(fit_Me))+Einstelltemp;

T_Probe := 24.99992839

>

```

C.2 Leitfähigkeitsdaten

Alle Leitfähigkeiten wurden bei $25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ bestimmt (vgl. Kap. 3.6.5).

C.2.1 CTAB-BuOH-Wasser

Im ternären Phasendiagramm $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$ wurden folgende Leitfähigkeiten ermittelt:

- a) Entlang des untersuchten Pfades $x_{\text{CTAB}} = 0,125$ siehe Abb. 5.31 (Kap. 5.2.3) und Tabelle C.3.

x_{BuOH}	0,001	0,010	0,050	0,100	0,150	0,200
Phasen	1	1	1	1	1	1
$\kappa \text{ [mS cm}^{-1}\text{]}$	0,272	2,64	9,28	10,79	10,05	8,83
x_{BuOH}	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
Phasen	1	1	1	1	1	1
$\kappa \text{ [mS cm}^{-1}\text{]}$	7,46	6,21	5,11	4,22	3,51	2,84

Tabelle C.3: Leitfähigkeiten in CTAB-BuOH-Wasser; $x_{\text{CTAB}} = 0,125$

Es gelte: $x_{\text{BuOH}} = \frac{n_{\text{BuOH}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{BuOH}}}$; $x_{\text{CTAB}} = \frac{n_{\text{CTAB}}}{n_{\text{BuOH}} + n_{\text{CTAB}}}$.

Dieser Pfad wurde stoffmengenbezogen angesetzt und ist identisch mit dem unter b) massenbezogenen wiedergegebenen Pfad 2.

- b) Massenbezogenes Leitfähigkeitsprofil über das gesamte Einphasengebiet siehe Abbildung 5.32 und Tabelle C.4.²

²Die Pfade 3 und 4 wurden gemessen von: Barbara Widera, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Prof. Dr. W. Kunz, Universität Regensburg; zwei weitere Pfade zwischen den Pfaden 1 und 2 konnten wegen Dateninkonsistenz nicht verwendet werden.

Pfad 1: $m_{CTAB}/m_{BuOH}=2,000$							
m_{H_2O}/m_{ges}	0,400	0,431	0,461	0,496	0,521	0,556	0,580
κ [mS cm $^{-1}$]	16,83	17,38	17,71	18,05	17,99	17,78	17,55
m_{H_2O}/m_{ges}	0,640	0,700	0,760	0,820	0,880	0,940	
κ [mS cm $^{-1}$]	16,48	14,65	12,13	9,14	6,03	2,99	
Pfad 2: $m_{CTAB}/m_{BuOH}=0,702$							
m_{H_2O}/m_{ges}	0,125	0,149	0,176	0,210	0,250	0,300	0,363
κ [mS cm $^{-1}$]	2,83	10,05	10,79	9,28	2,64	0,272	8,83
m_{H_2O}/m_{ges}	0,447	0,562	0,731	0,934	0,993		
κ [mS cm $^{-1}$]	6,21	5,11	4,22	3,51	2,84		
Pfad 3: $m_{CTAB}/m_{BuOH}=0,500$							
m_{H_2O}/m_{ges}	0,100	0,145	0,190	0,236	0,280	0,325	0,370
κ [mS cm $^{-1}$]	1,885	2,79	3,66	4,68	5,50	6,38	7,11
m_{H_2O}/m_{ges}	0,416	0,460	0,505	0,551	0,595	0,640	0,685
κ [mS cm $^{-1}$]	7,78	8,22	8,43	8,68	8,74	8,59	8,20
m_{H_2O}/m_{ges}	0,730	0,775	0,820				
κ [mS cm $^{-1}$]	7,76	7,06	6,12				
Pfad 4: $m_{CTAB}/m_{BuOH}=0,286$							
m_{H_2O}/m_{ges}	0,100	0,146	0,190	0,235	0,280	0,325	0,371
κ [mS cm $^{-1}$]	1,495	2,03	2,59	3,14	3,69	4,25	4,69
m_{H_2O}/m_{ges}	0,415	0,460	0,505	0,550	0,595	0,640	0,685
κ [mS cm $^{-1}$]	5,05	5,35	5,55	5,63	5,71	5,63	5,52
m_{H_2O}/m_{ges}	0,730	0,775	0,820				
κ [mS cm $^{-1}$]	5,22	4,80	4,33				
Pfad 5: $m_{CTAB}/m_{BuOH}=0,125$							
m_{H_2O}/m_{ges}	0,100	0,146	0,190	0,235	0,280		
κ [mS cm $^{-1}$]	0,836	1,096	1,363	1,624	1,912		
m_{H_2O}/m_{ges}	0,865	0,910	0,955				
κ [mS cm $^{-1}$]	2,09	1,473	0,650				

Tabelle C.4: Leitfähigkeiten im ternären System CTAB-BuOH-Wasser

C.2.2 CTAB-HeptOH-Wasser

Im ternären Phasendiagramm $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{HeptOH}/\text{H}_2\text{O}$ wurden entlang des Pfades $x_{CTAB} = 0,125$ folgende Leitfähigkeiten ermittelt (siehe Abb. 5.42 in Kap. 5.2.4 und Tabelle C.5):

x_{HeptOH}	0,001	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
Phasen	2	2	1	1	1	1	1	1
κ [mS cm ⁻¹]	—	—	0,290	0,382	0,387	0,366	0,325	0,281

Tabelle C.5: Leitfähigkeiten in CTAB-HeptOH-Wasser; $x_{CTAB} = 0,125$

Es gelte: $x_{HeptOH} = \frac{n_{HeptOH}}{n_{H_2O} + n_{HeptOH}}$; $x_{CTAB} = \frac{n_{CTAB}}{n_{HeptOH} + n_{CTAB}}$.

C.3 Auswertung periodischer Strukturen

An dieser Stelle werden die Ergebnisse aller auswertbaren Messergebnisse mit periodischen Strukturen tabellarisch wiedergegeben. Bei simultan gewonnenen Aufnahmen wurde stets nur eine ausgewertet, da alle anderen identische Resultate liefern. Die Spalte „Rotation“ gibt den Winkel an, um den die Scanrichtung gedreht wurde³.

C.3.1 9 mM CTAB – 10 mM KCl – Wasser auf Muskovit

Messung 1: <i>Vorsicht! Kalibrierung auf 1µm-Gitter, statt Muskovit</i> große Messzelle, 5µm-Scanner, $T_{Raum}=20,5$ °C, Cantilever ML-D					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	75	10	y	0	68-75
2	100	10	y	0	67-83
3	100	10	y	0	72-82
4	150	10	y	0	70-80
5	200	10	y	0	73-84
6	250	10	y	0	71-83
7	500	10	y	0	74-81
8	500	10	y	0	74-79
9	250	10	y	0	74-81
10	250	10	y	0	76-86
11	250	10	y	0	76-83
12	200	10	y	0	74-80
13	150	10	y	0	74-88
14	150	10	y	0	75-88
Mittelwert und Standardabweichung:					77,5±5,8

³Die Scannerbewegung erhält dadurch x- und y-Anteile.

Messung 2: große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	5	y	0	60-69
2	250	2,5	y	0	60-66
3	125	2,5	y	0	59-70
4	125	2,5	y	0	62-69
5	200	1,5	y	0	57-62
6	150	1,5	y	0	60-68
7	100	1,75	y	0	59-71
8	200	1,5	y	0	61-65
9	100	1,5	y	0	59-71
Mittelwert und Standardabweichung:					$63,8 \pm 4,8$

C.3.2 9 mM CTAB – Wasser auf Muskovit

Messung 1: große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	4	y	0	59-65
2	250	4	y	0	55-65
3	250	3	y	0	60-70
4	250	3	y	45	60-65
5	125	3	y	45	60-65
6	125	2,5	y	45	57-66
7	300	2,5	y	45	59-64
8	300	5	y	45	60-64
9	300	10	y	45	58-65
10	200	4	y	45	59-65
11	200	3,5	y	45	59-65
12	500	3,5	y	0	59-66
13	500	3,25	y	0	70
Mittelwert und Standardabweichung:					$62,4 \pm 4,0$

Messung 2: große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	3,25	y	0	65-70
2	500	3,26	y	0	59-61
3	500	3,26	y	0	64-66
4	500	2,75	y	0	58-66
5	250	2,75	y	0	58-72
6	125	5	y	0	65-75
7	125	5	y	0	55-65
8	500	5	y	0	63-65
9	400	5	y	0	61-66
10	300	5	y	0	62-66
11	300	5	y	45	61-65
Mittelwert und Standardabweichung:					$64,0 \pm 4,6$

C.3.3 9 mM CTAB – 10 mM KCl – Wasser auf HOPG

Messung 1: große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=19\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cantilever ML-D					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	1,5	y	0	51-56
2	250	1,25	y	-25	52-56
3	250	1,5	y	0	53-57
4	125	1,25	y	0	52-54
5	125	5	y	10	60
6	250	5	y	10	58-62
7	250	1,5	y	10	60
8	250	15	y	10	60-64
9	250	15	y	10	60-65
10	250	1,5	y	0	56
Mittelwert und Standardabweichung:					$57,4 \pm 4,2$

Messung 2: große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	1,75	y	0	51-54
2	250	1,75	y	0	54
3	250	1,75	y	0	53-54
4	250	1,75	y	0	54-56
5	200	1,75	y	0	54-57
6	350	1,75	y	0	55-56
7	350	1,75	y	0	56-57
Mittelwert und Standardabweichung:					54,7±1,7

Messung 3: große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	125	1,5	x	0	53-57
2	250	1,75	x	0	64-68
3	125	1,25	y	0	52-62
4	125	1,25	x	0	58-62
5	250	1,25	x	0	58-66
6	250	1,75	x	0	58-62
7	500	1,75	x	0	60-61
8	250	1,75	x	0	61-64
9	125	1,75	x	0	60-69
10	250	1,5	x	0	52-54
11	500	1	x	5	53-56
12	250	1	x	0	50-58
13	250	1	x	0	53-60
14	125	1,5	x	0	52-60
15	250	1	x	0	53-60
16	250	1	x	0	52-62
17	250	1	x	0	52-62
18	250	1	x	0	49-58
19	250	1	x	0	52-56
20	250	0,75	x	0	53-65

21	250	0,75	x	0	54
22	250	0,75	x	0	52-61
23	250	0,75	x	10	52-57
24	125	0,75	x	15	52-54
Mittelwert und Standardabweichung:					57,4±5,0

C.3.4 9 mM CTAB – Wasser auf HOPG

Messung 1:					
große Messzelle, 5µm-Scanner, $T_{Raum}=21$ °C, Cantilever ML-D					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	125	1,5	y	0	50-52
2	125	1,5	y	0	50-52
3	250	1,5	y	0	48-56
Mittelwert und Standardabweichung:					51,3±2,7

Messung 2:					
große Messzelle, 5µm-Scanner, $T_{Raum}=21$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	1,5	x	0	48-54
2	125	1,5	x	0	48-56
3	125	1,5	x	0	48-57
Mittelwert und Standardabweichung:					51,8±4,3

C.3.5 CTAB – 1-Butanol – Wasser auf Muskovit

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 1):					
große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	2,25	y	0	76-78
2	500	2	y	0	76-78
3	500	2	y	0	71-74
4	250	2	y	0	71-76
5	750	1,5	y	0	69-75
6	750	1,25	y	0	71-74
7	500	1,25	y	0	71-76
8	250	1,5	y	0	69-78
9	250	1,5	y	0	71-76
Mittelwert und Standardabweichung:					$73,9 \pm 3,1$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 2):					
große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	1,5	y	0	93-104
2	500	1,5	y	0	96-102
3	500	1,75	y	0	98-104
4	500	2,75	y	0	100-106
5	500	5	y	0	102-106
6	500	7	y	0	102-106
7	500	10	y	0	102-106
8	250	5	y	0	93-104
9	250	5	y	0	93-96
10	125	5	y	0	96
11	750	5	y	0	90-95
12	500	5	y	0	93-98
13	500	5	y	0	91-96
14	1000	2,5	y	0	86-94
15	500	3	y	0	88-96
Mittelwert und Standardabweichung:					$97,8 \pm 5,8$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 3): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	3	y	0	74-78
2	500	2,25	y	0	75-78
3	350	5	y	0	74-78
4	350	5	y	0	78
5	250	5	y	0	78
6	150	5	y	0	79
7	500	5	y	0	76-78
8	250	10	y	0	78
9	250	10	y	0	78
10	250	15	y	0	78
11	250	25	y	0	78
12	350	25	y	0	78-80
13	500	25	y	0	77-79
14	500	25	y	0	77-79
15	750	25	y	0	77
16	750	15	y	0	76-78
17	150	25	y	0	79
18	150	25	y	0	79
19	250	25	y	0	76-78
20	250	15	y	0	76-78
21	250	5	y	0	76
22	500	5	y	0	76
23	500	10	y	0	76
24	350	10	y	0	76
25	500	1	y	0	74-76
26	250	5	y	0	76
Mittelwert und Standardabweichung:					$77,2 \pm 1,5$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 4): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	15	y	0	74-76
2	500	15	y	0	74-75
3	500	5	y	0	72-74
4	350	5	y	0	73-76
5	350	5	y	0	73-76
6	350	25	y	0	76-78
7	350	15	y	0	76
8	250	15	y	0	76-78
9	125	15	y	0	78
10	125	25	y	0	74-83
11	125	5	y	0	74-78
12	125	25	y	-10	66-89
13	125	25	y	45	66-89
Mittelwert und Standardabweichung:					76,0±5,3

$x_{BuOH}=0,01$ (Messung 1): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	2,25	y	0	119-126
2	500	5	y	0	119-128
3	350	7	y	0	125-135
4	350	15	y	0	117-130
5	500	10	y	0	119-122
6	500	10	y	0	116-122
7	500	10	y	0	122-128
8	750	1	y	0	111-124
9	500	2,25	y	0	119-128
10	350	5	y	0	113-125
11	350	3	y	0	117-130
12	250	1,5	y	0	119-132

13	250	5	y	0	114-139
14	250	5	y	0	125-132
15	125	5	y	0	125-139
16	250	5	y	0	125-132
17	500	5	y	0	119-125
Mittelwert und Standardabweichung:					124,1±6,9

$x_{BuOH}=0,01$ (Messung 2): große Messzelle, 5 μ m-Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	5	y	0	109-114
2	350	5	y	0	117-125
3	350	2,5	y	0	109-121
4	350	5	y	5	(88-92)
5	500	1,5	y	0	111-119
Mittelwert und Standardabweichung:					115,6±5,9

$x_{BuOH}=0,01$ (Messung 3): große Messzelle, 5 μ m-Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	1,5	y	0	104-114
2	500	5	y	0	116-122
3	500	5	y	0	106-116
4	500	2,5	y	0	114-122
5	500	5	y	0	104-114
6	500	5	y	0	111-119
7	500	2,5	y	0	106-119
8	350	2,5	y	0	121
9	350	2,5	y	0	106-117
Mittelwert und Standardabweichung:					113,6±6,3

$x_{BuOH}=0,01$ (Messung 4): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	5	y	0	102-109
2	500	5	y	0	106-114
3	250	5	y	0	109-125
4	250	10	y	0	119-125
5	250	2,5	y	0	114
6	350	5	y	0	109-117
7	250	5	y	0	119
8	250	2,5	y	0	119-125
9	125	2,5	y	0	114
10	125	5	y	0	114-125
Mittelwert und Standardabweichung:					$115,6 \pm 7,1$

$x_{BuOH}=0,01$ (Messung 5): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	125	5	y	0	114-125
2	250	5	y	0	109-125
3	250	2,5	y	0	114-119
4	350	2,5	y	0	113-121
5	350	5	y	0	121-130
6	500	5	y	0	111
7	500	2,5	y	0	114-119
8	750	2,5	y	0	107-119
9	1000	2,5	y	0	106-118
10	1000	2,5	y	0	105-118
11	750	2,5	y	0	114-121
12	500	2,5	y	0	109-114
13	250	2,5	y	0	114
Mittelwert und Standardabweichung:					$115,8 \pm 6,3$

$x_{BuOH}=0,05$ (Messung 1): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	5	y	0	125-143
2	350	3	y	0	140-152
3	350	15	y	0	135-146
4	350	10	y	0	135-152
5	350	10	y	0	146-152
6	750	2,5	y	0	134-147
7	750	5	y	0	125-147
8	750	5	y	0	136-147
9	500	5	y	0	135-147
10	250	5	y	0	139-167
11	500	5	y	0	135-156
12	750	5	y	0	139-156
13	750	5	y	0	134-156
14	750	7	y	0	142-156
15	750	7	y	0	139-160
16	750	2,5	y	0	147-160
17	500	2,5	y	0	135-156
18	500	7	y	0	143-161
19	500	2,5	y	0	135-156
Mittelwert und Standardabweichung:					$145,2 \pm 10,3$

$x_{BuOH}=0,05$ (Messung 2): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	2,5	y	0	119-128
2	500	5	y	0	128-139
3	250	5	y	0	132
4	250	10	y	0	139

5	750	10	y	0	127-134
6	750	5	y	0	129-139
7	500	5	y	0	119-132
8	1000	5	y	0	122-135
9	750	5	y	0	121-139
10	750	5	y	0	119-136
11	500	5	y	0	125-135
Mittelwert und Standardabweichung:					129,9±7,2

$x_{BuOH}=0,05$ (Messung 3): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	750	5	y	0	115-134
2	500	5	y	0	128-132
3	250	5	y	0	119-139
4	250	10	y	0	139
Mittelwert und Standardabweichung:					129,4±9,4

$x_{BuOH}=0,05$ (Messung 4): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	5	y	0	86-93
2	500	5	y	0	86-93
3	750	5	y	0	85-99
Mittelwert und Standardabweichung:					90,3±5,6

$x_{BuOH}=0,05$ (Messung 5): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	750	5	y	0	81-86
2	500	5	y	0	81-86
3	250	5	y	0	86
4	500	10	y	0	85-88
5	500	25	y	0	89
Mittelwert und Standardabweichung:					$85,3 \pm 2,9$

$x_{BuOH}=0,05$ (Messung 6): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	5	y	0	82-89
2	750	5	y	0	84-88
3	350	5	y	0	85-92
4	250	5	y	0	83-89
5	250	25	y	0	93
Mittelwert und Standardabweichung:					$87,2 \pm 3,9$

$x_{BuOH}=0,05$ (Messung 7): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	5	y	0	109-122
2	750	5	y	0	110-119
3	250	5	y	0	109-119
4	250	10	y	0	119-135
Mittelwert und Standardabweichung:					$117,8 \pm 8,7$

C.3.6 CTAB – 1-Butanol – Wasser auf HOPG

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 1): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=24$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	2,5	x	0	60-68
2	200	1,25	x	0	59-82
3	200	1,25	x	0	55-69
4	500	1,5	y	0	51-56
Mittelwert und Standardabweichung:					$62,5 \pm 10,0$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 2): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=24$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	125	2,5	y	0	66-74
2	500	1,5	y	0	63-68
3	500	1,5	x	0	75-78
4	250	1,75	x	0	76-81
5	250	1,75	x	0	71-89
6	125	1,75	x	0	74-83
Mittelwert und Standardabweichung:					$74,8 \pm 7,4$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 3): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=24$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	250	1,5	x	0	49-54
2	250	1,5	y	-45	52-57
3	125	2	y	-45	54-57
4	125	1,75	x	0	48-52
5	125	1,75	x	0	50-54
Mittelwert und Standardabweichung:					$52,7 \pm 3,1$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 4): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=25$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	1,5	y	0	65-69
2	500	1,5	y	0	67-70
3	750	1,5	x	0	61-68
Mittelwert und Standardabweichung:					$66,7 \pm 3,3$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 5): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=25$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	1,25	x	0	59-65
2	500	1,25	y	0	55-58
3	250	1,25	y	0	71-78
4	125	1,25	y	0	69-78
5	250	1,25	y	0	76-85
Mittelwert und Standardabweichung:					$69,4 \pm 10,0$

$x_{BuOH}=0,001$ (Messung 6): große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum}=25$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	1,25	y	0	(109-125)
2	250	1,25	y	0	(119-132)
3	250	1,25	y	0	52-55 (114-147)
4	250	1,5	y	0	66-69 (125-147)
5	250	1,25	x	0	54-60
6	125	1,75	x	0	54-60
7	125	1,75	x	0	52-62

8	250	1,75	x	0	57-62
9	250	1,75	x	10	52-58
10	500	1,75	x	0	52-57
Mittelwert und Standardabweichung:					57,6±5,2
					(127,3±14,1)

$x_{BuOH}=0,01$ (Messung 1):					
große Messzelle, 5 μ m-Scanner, $T_{Raum}=22,5$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	1	y	0	54-57
2	250	1	y	0	54-57
3	125	1	y	0	54-57
4	250	1	y	0	51-53
5	250	2	y	0	51-53
6	125	1	y	0	52
7	250	2	y	0	51
8	250	1,5	y	0	57
9	250	1,25	y	0	54-56
Mittelwert und Standardabweichung:					54,1±2,3

$x_{BuOH}=0,01$ (Messung 2):					
große Messzelle, 5 μ m-Scanner, $T_{Raum}=21$ °C, Cantilever ML-D					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	125	0,75	y	0	53
2	250	1	y	0	51
3	500	1,25	y	0	52
4	125	1,5	y	0	52-57
5	250	1	y	0	50
6	125	1	y	0	50-52
7	250	1	y	0	50-52
8	250	1	y	0	51
9	250	1	y	0	50-52
10	125	1	y	0	50-52
Mittelwert und Standardabweichung:					51,6±1,8

C.3.7 CTAB–1-Heptanol–Wasser auf Muskovit

$x_{HeptOH} = 0,30$ (Messung 1): Micro-Cell, 100 μ m-Scanner, $T_{Raum} = 20$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	125	7	y	0	32-35
2	125	9	y	0	33-35
3	125	12	y	0	33-35
4	125	12	y	0	33-35
5	125	30	y	0	34-35
6	125	30	y	0	33-36
7	125	35	y	0	34-37
8	125	35	y	0	34-37
9	250	35	y	0	33-35
10	250	35	y	0	33-36
11	125	35	y	0	34-37
12	125	35	y	0	34-36
13	100	35	y	0	34-36
14	100	35	y	0	34-36
15	50	15	y	0	33-36
16	50	25	y	0	33-38
17	50	35	y	0	36
18	100	35	y	0	34-36
19	125	35	y	0	35-36
20	125	35	y	0	35-36
21	125	35	y	0	35-36
22	250	35	y	0	34-36
23	250	35	y	0	34-36
24	125	35	y	0	35-37
25	50	35	y	0	36
26	125	35	y	0	35-36
27	125	35	y	0	34-36
28	125	35	y	0	35-36
29	125	35	y	0	35-36
30	125	35	y	0	35-36
31	125	35	y	0	35-36
Mittelwert und Standardabweichung:					35,0±1,2

$x_{HepTOH}=0,30$ (Messung 2): Micro-Cell, 100 μ m-Scanner, $\Theta=25$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	125	10	y	0	25-30
2	125	10	y	0	25-30
3	125	10	y	0	26-30
4	125	10	x	0	24-33
5	125	10	x	0	23-35
6	50	10	y	0	26-29
7	100	10	y	0	27-30
8	250	10	y	0	27-28
9	125	10	y	0	24-33
10	125	10	y	0	25-32
11	125	10	y	0	26-30
12	125	30	y	0	25-30
13	125	20	y	0	27-28
14	125	20	y	0	27-28
15	50	25	y	0	25-38
16	50	25	y	0	26-36
17	100	25	y	0	28
18	100	25	y	0	28-29
19	125	5	y	0	26-28
20	250	5	y	0	26-27
21	125	25	y	0	27-28
22	125	25	y	0	27-29
23	100	25	y	0	28
24	100	25	y	0	26-29
25	50	25	y	0	26-36
26	150	25	y	0	27-34
27	200	25	y	0	28
28	125	25	y	0	25-28
29	250	25	y	0	25
Mittelwert und Standardabweichung:					$28,2 \pm 3,3$

$x_{HeptOH} = 0,30$ (Messung 3): große Messzelle, $100\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum} = 20,5$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	100	2	y	0	22-26
2	75	1,5	y	0	22-26
3	100	7	y	0	25-28
4	100	3	y	0	24-29
5	50	5	y	0	26
6	50	5	y	0	25-28
Mittelwert und Standardabweichung:					$25,5 \pm 2,3$

$x_{HeptOH} = 0,40$ (Messung 1): Micro-Cell, $100\mu\text{m}$ -Scanner, $\Theta = 20$ °C, Cantilever ML-D					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	100	5	y	0	24-28
2	50	5	y	0	25
3	100	5	y	0	25-27
4	250	5	y	0	25-27
5	100	10	y	0	25-27
6	50	10	y	0	25-27
7	75	10	y	0	25-28
8	75	10	y	0	25-29
9	75	10	y	0	26-28
10	75	15	y	0	26-29
11	150	10	y	0	26-27
12	150	15	y	0	26-28
13	150	25	y	0	28-29
14	150	10	y	0	26-28
15	150	5	y	0	24-27
16	100	5	y	0	25-28
17	250	5	y	0	26-28
18	250	5	y	0	26-28
19	100	5	y	0	26-29
20	100	10	y	0	26-29
21	150	10	y	0	27-29

22	250	10	y	0	27
23	150	10	y	0	27-29
24	200	10	y	0	27-28
25	100	10	y	0	27-29
26	120	10	y	0	27-29
27	120	10	y	0	27-29
28	90	10	y	0	27-30
29	50	10	y	0	28-31
30	50	25	y	0	31
31	125	10	y	0	29-31
32	150	5	y	0	28-31
33	150	5	y	0	28-29
34	120	5	y	0	29-31
35	120	7	y	0	29-31
36	120	5	y	0	29-32
37	170	5	y	0	29-31
38	200	5	y	0	30-31
39	150	5	y	0	31-33
40	150	5	x	0	28-32
41	250	5	x	0	29-31
42	100	5	x	0	28-32
43	100	5	y	0	31-34
44	150	5	y	0	32-36
45	100	5	y	0	32-37
46	100	5	y	0	31-37
47	100	5	y	0	32-37
48	50	5	y	0	33-36
49	50	5	y	0	36
Mittelwert und Standardabweichung:					28,9±3,0

$x_{HeptOH}=0,40$ (Messung 2): Micro-Cell, 100 μ m-Scanner, $\Theta=25$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	15	y	0	39-42
2	250	5	y	0	32-37
3	250	10	y	0	34-37
4	125	10	y	0	32-37
5	125	25	y	0	36-40
6	125	5	y	0	31-35
7	125	1	y	0	28-34
8	50	1	y	0	26-31
9	50	10	y	0	33-36
10	50	10	y	0	33-38
11	50	7,5	y	0	31-38
12	50	5	y	0	33
13	500	10	y	0	42
14	250	10	y	0	42-43
15	125	10	y	0	42-48
Mittelwert und Standardabweichung:					36,2±5,1

$x_{HeptOH}=0,40$ (Messung 3): Micro-Cell, 100 μ m-Scanner, $\Theta=25$ °C, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	500	5	y	0	104
2	250	5	y	0	93-100
Mittelwert und Standardabweichung:					99,0±5,6

$x_{HeptOH} = 0,50$: große Messzelle, $5\mu\text{m}$ -Scanner, $T_{Raum} = 23^\circ\text{C}$, Cantilever ML-E					
Bild Nr.	Kantenlänge [nm]	Scanrate [lps]	schnelle Scanrichtung	Rotation [°]	Abstand [Å]
1	750	2	y	0	259-288
2	750	7	y	0	234-268
3	1000	7	y	0	238-258
4	750	7	y	0	227-250
5	750	2,5	y	0	278-288
Mittelwert und Standardabweichung:					$258,8 \pm 21,8$
Ab Bild Nr. 6 kristallisiert CTAB aus!					
6	1500	2,5	y	0	200-231
7	500	2	y	0	152-179
8	250	2,5	y	0	125-167
9	250	2,5	y	0	96-119
10	500	2	y	0	98-119
11	750	2	y	0	100-114
12	500	3	y	0	88-100
13	500	3	y	0	88-100

C.4 Korrektur der Kraft-Abstands-Daten

Der folgende Maple-Code wurde geschrieben, um eine komfortable Nullpunktkorrektur der Kraft-Abstands-Daten zu erzielen. Es müssen nur an drei Stellen Eingaben gemacht werden. Die zu linearisierenden Bereiche lassen sich anhand einer Auftragung in Abhängigkeit der Punktnummer leicht abschätzen.

```

#
# Korrektur der F-d-Kurven
#
> restart;
> with(stats):
> with(plots):
#
# Einlesen der Kraft-Abstands-Daten (a=Annäherung, b=Entfernung)
#

```

```

# -> Eingabe: Angabe des Filenamens ohne Extension (die Datei muss
# sich im selben Verzeichnis befinden wie dieses Worksheet und die
# Erweiterung ".dat" tragen):
#
> filename:="F-d-Daten":
> l1:=readdata("./filename.dat",6):
> l1a:=[seq([l1[i,2]*1e3,l1[i,3]*1e9],i=1..nops(l1))]:
> l1b:=[seq([l1[i,5]*1e3,l1[i,6]*1e9],i=1..nops(l1))]:
#
# Darstellung der Rohdaten in Abhängigkeit von der Punktnummer
# (zur leichteren Auswahl der Fitbereiche):
#
> Punktzahl:=nops(l1);

> p1a:=plot([seq([i,l1a[i,2]],i=1..nops(l1a))]):
> p1b:=plot([seq([i,l1b[i,2]],i=1..nops(l1b))],color=black):
> display([p1a,p1b],labels=["d [Punkt-Nr]",
> "F [nN]"],labelfont=[TIMES,BOLD,10]);

#
# Bestimmung der Verschiebung des Kraftnullpunkts
#
# -> Eingabe: Fitbereiche für Ausgl1a_1 und Ausgl1b_1 und
# Zeichenbereiche der Fitgeraden:
#
> Fitbereich_a_1:=10..100:
> Fitbereich_b_1:=10..100:
> Zeichenbereich_a_1:=0..400:
> Zeichenbereich_b_1:=0..400:
#
> Ausgl1a_1:=fit[leastsquare[[y],y=b,{b}]][[seq([l1a[i,2]],
> i=Fitbereich_a_1)]];

> Ausgl1b_1:=fit[leastsquare[[y],y=b,{b}]][[seq([l1b[i,2]],
> i=Fitbereich_b_1)]];

> p_Ausgl1a_1:=plot(rhs(Ausgl1a_1),x=Zeichenbereich_a_1,color=blue):
> p_Ausgl1b_1:=plot(rhs(Ausgl1b_1),x=Zeichenbereich_b_1,color=black):
#
# Bestimmung des Abstandes d=0
#
# -> Eingabe: Fitbereiche für Ausgl1a_2 und Ausgl1b_2 und
# Zeichenbereiche der Fitgeraden:
#

```

```

> Fitbereich_a_2:=400..500:
> Fitbereich_b_2:=300..400:
> Zeichenbereich_a_2:=100..600:
> Zeichenbereich_b_2:=100..600:
#
> plot1a:=plot(l1a):
> plot1b:=plot(l1b):
> Ausgl1a_2:=fit[leastsquare[[x,y],y=a*x+b,{a,b}]]([[seq(l1a[i,1],
> i=Fitbereich_a_2)], [seq(l1a[i,2],i=Fitbereich_a_2)]]);
#
> p_Ausgl1a_2:=plot(rhs(Ausgl1a_2),x=Zeichenbereich_a_2,color=blue):
> Ausgl1b_2:=fit[leastsquare[[x,y],y=a*x+b,{a,b}]]([[seq(l1b[i,1],
> i=Fitbereich_b_2)], [seq(l1b[i,2],i=Fitbereich_b_2)]]);
#
> p_Ausgl1b_2:=plot(rhs(Ausgl1b_2),x=Zeichenbereich_b_2,color=green):
> display([plot1a,plot1b,p_Ausgl1a_1,p_Ausgl1b_1,p_Ausgl1a_2,
> p_Ausgl1b_2],labels=["d [nm]","F [nN]"],labelfont=[TIMES,BOLD,10]);
#
> Nullpkt1a:=solve(rhs(Ausgl1a_1)=rhs(Ausgl1a_2),x);
> Nullpkt1b:=solve(rhs(Ausgl1b_1)=rhs(Ausgl1b_2),x);
#
# Korrekturen:
#
> l1a_korr:=[seq([-l1a[i,1]-Nullpkt1a],l1a[i,2]-rhs(Ausgl1a_1)],
> i=1..nops(l1a))]:
> l1b_korr:=[seq([-l1b[i,1]-Nullpkt1b],l1b[i,2]-rhs(Ausgl1b_1)],
> i=1..nops(l1b))]:
> p1a_korr:=plot(l1a_korr,color=black):
> p1b_korr:=plot(l1b_korr,color=blue):
> display([p1a_korr,p1b_korr],labels=["d [nm]","F [nN]"],
> labelfont=[TIMES,BOLD,16]);
#
# Export der korrigierten Daten:
#
> string_l1a_korr:=[seq([convert(-(l1a[i,1]-Nullpkt1a),string),
> convert(l1a[i,2]-rhs(Ausgl1a_1),string)],i=1..nops(l1a))]:
> string_l1b_korr:=[seq([convert(-(l1b[i,1]-Nullpkt1b),string),
> convert(l1b[i,2]-rhs(Ausgl1b_1),string)],i=1..nops(l1b))]:
> writedata("./filename._korri1.dat",string_l1a_korr,string);
> writedata("./filename._korri2.dat",string_l1b_korr,string);

```

Anhang D

Konstruktionszeichnungen

D.1 Peltier-Thermostat

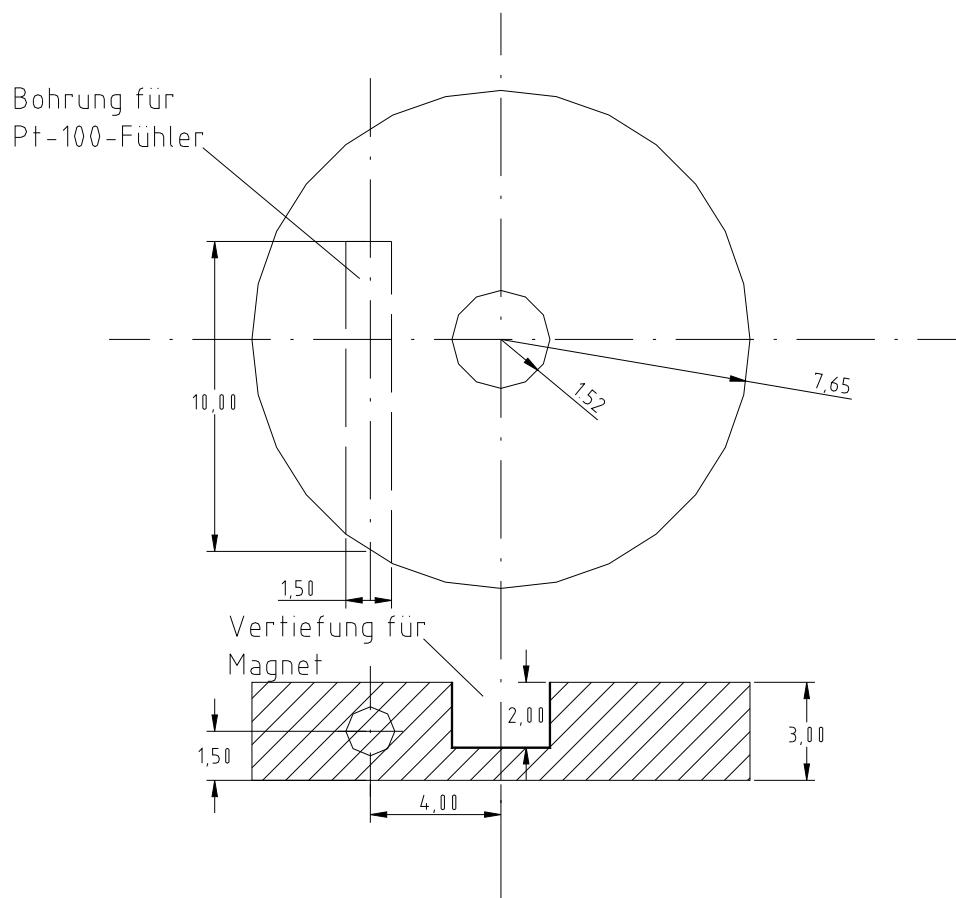


Abbildung D.1: Peltier-Thermostat — oberer Teil; Material: Aluminium; Be-
maßung in mm.

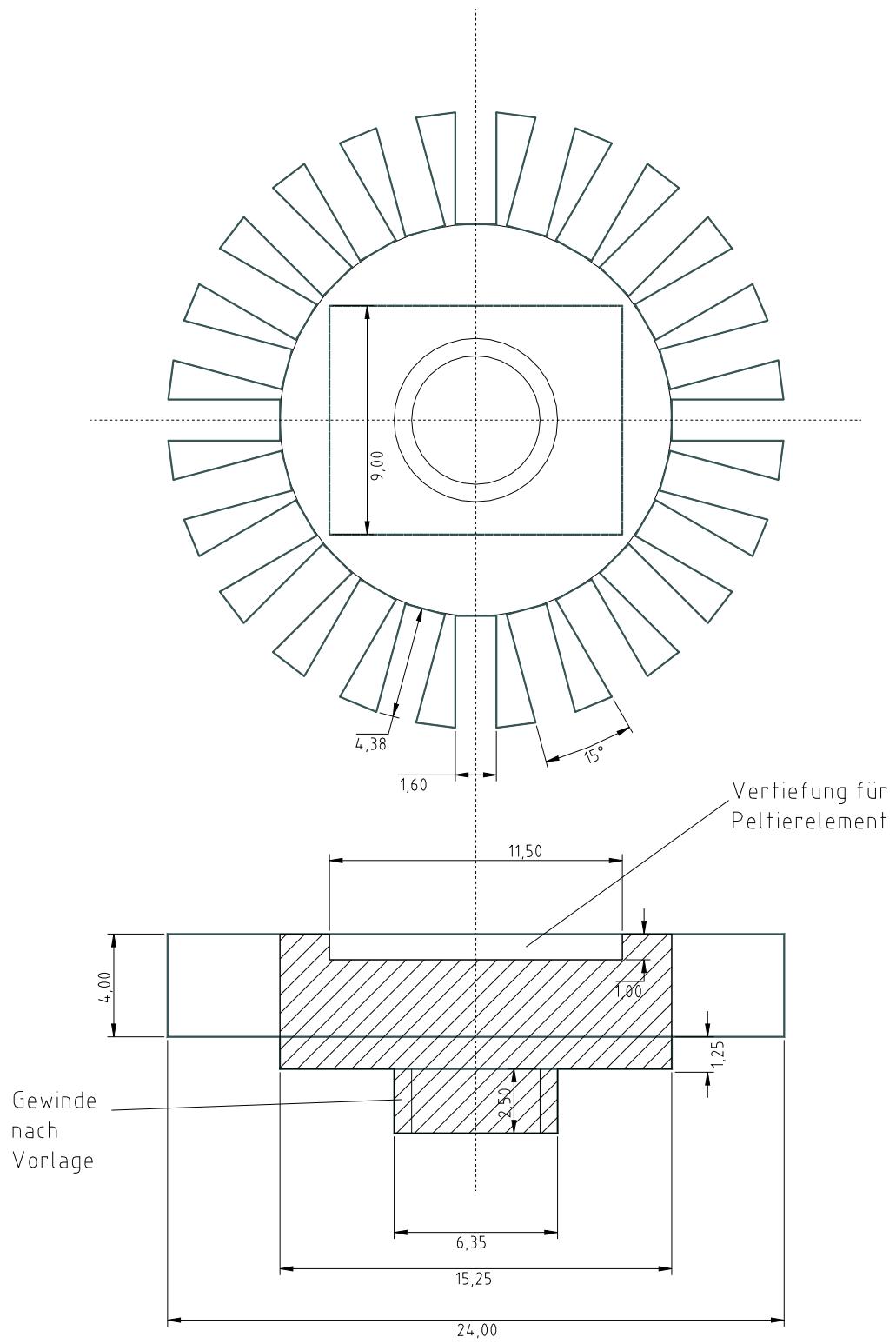


Abbildung D.2: Peltier-Thermostat — unterer Teil; Material: Aluminium;
Bemaßung in mm.

D.2 Flüssigkeitsszelle

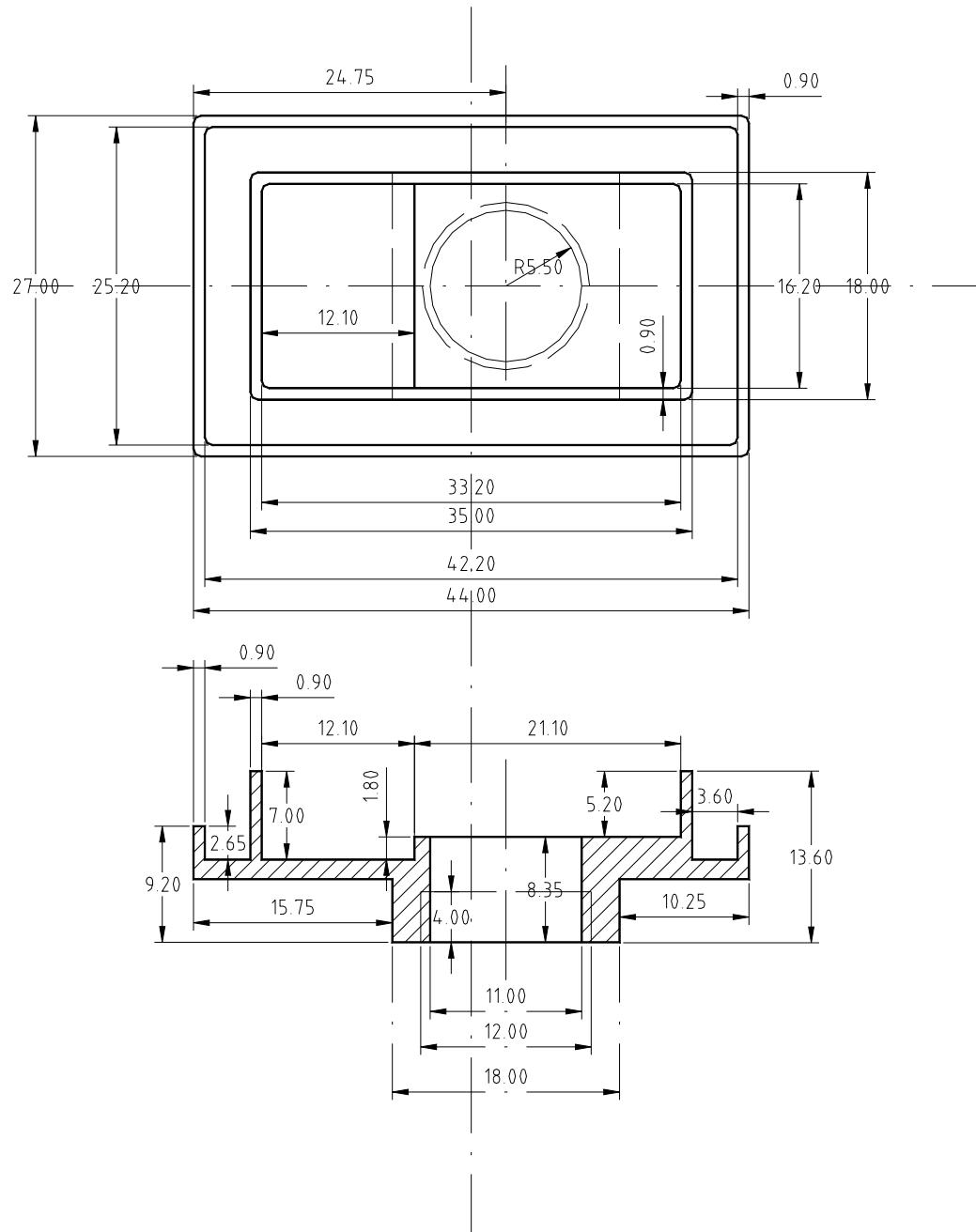


Abbildung D.3: Große Flüssigkeitsszelle — Teil 1: Flüssigkeitstrog; Material: Kel-F; Bemaßung in mm.

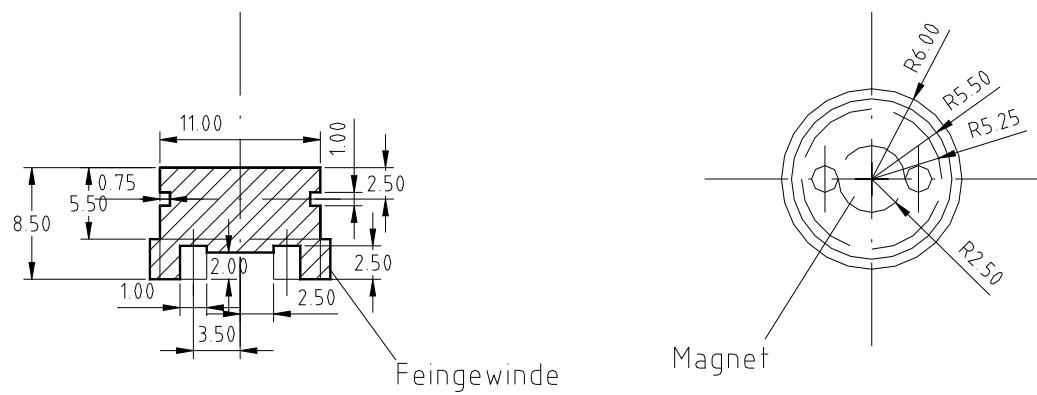


Abbildung D.4: Große Flüssigkeitszelle — Teil 2: Probenhalter; Material: Kel-F; Bemaßung in mm.

Vielen Dank an Prof. Dr. G. Schmeer für die Übertragung der Entwürfe in Auto-CAD-Zeichnungen.

Anhang E

Bezugsquellennachweis

E.1 SPM-Hard- und Software

Typ: Autoprobe CP

Ausstattung: Multifunktionskopf (AFM/STM)

Scanner: 100 µm mit ScanMaster und 5 µm ohne ScanMaster

Software: ProScanTM, Versionen 1.5.1b und 1.6.0102

Hersteller:

Park Scientific Instruments

(Seit Fusion mit Topometrix und Veeco unter dem Namen „TM Microscopes“)

1171 Borregas Avenue

Sunnyvale, California 94089

Tel: +1/408/747/1600

Fax: +1/408/747/1601

E-Mail:info@thermomicro.com

Homepage: www.tmmicro.com

Bezugsadresse:

ATOS GmbH

Robert-Bosch-Str. 14

D-64319 Pfungstadt

Tel.: +49(0)6157/9503-0

Fax: +49(0)6157/85990

E-Mail: info@atos-online.de

Homepage: www.atos-online.de

aktuelle Serviceadresse:

Veeco GmbH
Janderstr. 9
D-68199 Mannheim
Tel.: +49(0)621/842-10-0
Fax: +49(0)621/842-10-22
E-Mail: aweinbach@veeco.de
Homepage: www.veeco-europe.com

E.2 UV-Lampe

Zur Bestrahlung der Cantilever wurde eine UV-Lampe mit folgenden Spezifikationen erworben:

Wellenlängen: 254 nm (kurzwelliges UV) und 366 nm (langwelliges UV)

Austrittsleistung: 14 mW/cm²

Bezugsadresse:

neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs-GmbH
Rischerstr. 7-9
69123 Heidelberg
Tel.: +49(0)6221/8442-0
Fax: +49(0)6221/8442-9933
E-Mail: info@neolab.de
Homepage: www.neolab.de

E.3 Schwingungsentkopplung

E.3.1 Aufhängung

Die Deckenmontage der Aufhängevorrichtung erfolgte durch:

Universitätsbauamt Regensburg
Universitätsstr. 82
D-93053 Regensburg
Tel.: +49(0)941/9928-0
Fax: +49(0)941/9928-188
E-Mail: poststelle@ubaur.bayern.de
Homepage: www.ubaur.bayern.de

E.3.2 Granitplatte

Die Arbeitsplatte aus Granit hat die Maße 75 cm×65 cm×10 cm und eine Masse von etwa 132 kg.

Bezugsadresse:

Gebr. Knüpfer
Steinmetzbetrieb
Rotteneckstr. 17
93053 Regensburg
Tel.: +49(0)941/91229
Fax: +49(0)941/949445

E.3.3 Gummiseile, Seilklemmen und Kauschen

Die verwendeten Gummiseile haben einen Durchmesser von 12 mm und wurden zusammen mit dem passenden Zubehör zur Montage bezogen bei:

Otto Tönshoff GmbH
Kölner Str. 87
D-45481 Mülheim an der Ruhr
Tel.: +49(0)208/4695311-13
Fax: +49(0)208/4695350
E-Mail: info@tseil.de
Homepage: www.tseil.de

E.3.4 Karabinerhaken

Die verwendeten Aluminium-Karabinerhaken wurden im Sportfachhandel erworben.

Hersteller:

Salewa Sportgeräte GmbH
Saturnstr. 63
85609 Aschheim bei München
Tel.: +49(0)89/90993110
Fax: +49(0)89/90993195
E-Mail: christian.morgenroth@salewa.de
Homepage: www.salewa.de

E.4 Material für Spezialanfertigungen

Alle nicht aufgeführten Bauteile und Werkstoffe waren in den Werkstätten der Universität Regensburg oder am Lehrstuhl vorhanden.

E.4.1 Magnete

Als Probenhalter auf dem Peltier-Thermostaten und zur Montage der Flüssigkeitszelle auf dem Probenteller wurden extra starke Rundmagnete aus (Sm Co₁₇) verwendet.

Typbezeichnung: DeltaMagnet 22

Bezugsadresse:

IBS Magnet
Kurfürstenstr. 92
D-12105 Berlin
Tel.: +49(0)30/7063005
Fax: +49(0)30/8022094
E-Mail: Vertrieb@ibsmagnet.de
Homepage: www.ibsmagnet.de

E.4.2 Peltier-Element des Thermostatisieraufsatzes

Es wurde ein Peltierelement folgender Charakteristik eingesetzt:

Abmessungen: 9,8 mm × 11,4 mm × 2,4 mm
 $I_{max} = 0,8$ A, $Q_{max} = 3,56$ W, $U_{max} = 7,98$ V, $\Delta T_{max} = 67$ K
Versiegelung beidseitig mit Silikon zum Schutz gegen Feuchtigkeit.

Katalog-Nr.: OT 0.8-66-F0 mit Ho/Co-RTV

Bezugsadresse:

AMS Technologies GmbH
ThermoTech Division
Fraunhoferstr. 22
D-82152 Martinsried/München
Tel.: +49(0)89/89577-9
Fax: +49(0)89/89577-199
E-Mail: thermotech@ams.de
Homepage: www.ams.de

E.4.3 Pt100 für den Thermostatisieraufsatz

Als Temperatursonde dient ein miniaturisierter Platin-Glas-Sensor mit einem Nennwert von $100\ \Omega$ bei $0\ ^\circ\text{C}$ nach DIN EN 60 751 (Toleranzklasse B, d.h. Genauigkeit: $\pm(0,3 + 0,005 \cdot |T|^\circ\text{C}|)\ \text{K}$).

Typbezeichnung: PG 1.1308.1

Bezugsadresse:

M. K. Juchheim GmbH & Co
Moltkestr. 13-31
D-36039 Fulda
Tel.: +49(0)661/6003-724
Fax: +49(0)661/6003-601
E-mail: mail@jumo.net
Homepage: www.jumo.de

E.5 Chemikalien

E.5.1 N-Hexadecyl-N,N,N-Trimethylammoniumbromid

Synonyme: Cetyltrimethylammoniumbromid,
Palmityltrimethylammoniumbromid, Cetrimoniumbromid

Abkürzungen: CTAB, C₁₆TAB

Summenformel: C₁₉H₄₂NBr

Molmasse: 364,5 g/mol

CAS-Nr.: 57-09-0

Reinheit: > 99 %

Hersteller: Sigma

Vertrieb:

Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Grünwalder Weg 30
D-82041 Deisenhofen
Tel.: +49(0)89/6513-0
Fax: +49(0)89/6513-1169
E-mail: deorders@eurnotes.sial.com
Homepage: www.sigma-aldrich.com

E.5.2 Kaliumchlorid

Summenformel: KCl

Molmasse: 74,56 g/mol

CAS-Nr.: 7447-40-7

Reinheit: 99,5 % (p.a.)

Hersteller:

Merck-Schuchardt

Merck KGaA

Frankfurter Str. 250

D-64293 Darmstadt

Tel.: +49(0)6151/720

Fax: +49(0)6151/722000

E-Mail: service@merck.de

Homepage: www.merck.de

E.5.3 1-Butanol

Synonym: n-Butanol, n-Butylalkohol

Abkürzung: BuOH

Summenformel: C₄H₁₀O

Molmasse: 74,12 g/mol

Dichte: ρ (20 °C) = 0,809 g/mL

CAS-Nr.: 71-36-3

Reinheit: > 99 %

Hersteller:

Merck-Schuchardt

Merck KGaA

Frankfurter Str. 250

D-64293 Darmstadt

Tel.: +49(0)6151/720

Fax: +49(0)6151/722000

E-Mail: service@merck.de

Homepage: www.merck.de

E.5.4 1-Heptanol

Synonym: n-Heptanol

Abkürzung: HeptOH

Summenformel: C₇H₁₆O

Molmasse: 116,20 g/mol

Dichte: ρ (20 °C) = 0,822 g/mL

CAS-Nr.: 111-70-6

Reinheit: 98 %

Hersteller: Aldrich

Vertrieb:

Sigma-Aldrich Chemie GmbH

Grünwalder Weg 30

D-82041 Deisenhofen

Tel.: +49(0)89/6513-0

Fax: +49(0)89/6513-1169

E-mail: deorders@eurnotes.sial.com

Homepage: www.sigma-aldrich.com

E.6 Verbrauchsmaterial

E.6.1 Cantilever

Zu den verwendeten Cantilevern siehe Anhang B.

Hersteller: PSI

Bezugsadresse: siehe [E.1](#)

E.6.2 Teflonschläuche

Zum Betrieb der kleinen Flüssigkeitszelle (“Micro-Cell“) werden sehr feine Teflonschläuche benötigt. Verwendet wurde:

Typbezeichnung: AWG 26L

Material: PTFE

Innendurchmesser: 0,46 mm

Wandstärke: 0,15 mm

bezogen bei:

Habia Teknofluor Deutschland
Zweigniederlassung der Chr. Berghöfer GmbH
Elisabethenstr. 14
D-72461 Albstadt/Tailfingen
Tel.: +49(0)7432/8141
Fax: +49(0)7432/7883
E-Mail: habia-albstadt@t-online.de

E.6.3 Spritzen

Zum Befüllen der kleinen Flüssigzelle werden Einwegspritzen benutzt. Wichtig ist, dass sie leichtgängig sind und einen kleinen Querschnitt besitzen. Verwendet wurden 1-mL-Kunststoffspritzen, wie sie auch zur Insulininjektion benutzt werden, jedoch mit einer Skalierung in mL. Sie waren in der Glaswarenausgabe der chemischen Fakultät erhältlich.

Hersteller:

B. Braun Melsungen AG
Carl-Braun-Str. 1
D-34212 Melsungen
Tel.: +49(0)5661/71-0
Fax: +49(0)5661/71-4567
E-Mail: info@bbraun.com
Homepage: www.bbraun.de

E.6.4 Kanülen

Die Kanülen sollten im Durchmesser passend zu den Teflonschläuchen gewählt werden, also mit 0,5 mm Außendurchmesser. Dies entspricht bei den Einwegkanülen dem Farbcode „blau“. Verwendet wurden:

Hersteller:

Terumo (Deutschland) GmbH
Lyonerstrasse 11a
D-60528 Frankfurt am Main
Tel.: +49(0)69/66-44-20
Fax.: +49(0)69/66-66-826
E-Mail: info@terumo-europe.com
Homepage: www.terumo-europe.com

bezogen bei:

Merck Eurolab GmbH
Neuburger Str. 26
90451 Nürnberg
Telefon: 0911/64280-0
Fax: 0911/64280-11
E-Mail: nuernberg@merckeulab.de
Homepage: www.merckeulab.de

E.6.5 Glimmer und Graphit

HOPG:

Maße: 10 mm × 10 mm × 2 mm
Bestell-Nr.: G3389

Muskovit: beste Qualität

- a) Scheiben für AFM, 9,9 mm Durchmesser (Best.-Nr.: 50)
- b) Platten 25 mm × 76 mm × 0,2 mm (Best.-Nr.: 53)

Bezugsadresse:

PLANO W. Plannet GmbH
Elektronenmikroskopie
Ernst-Befort-Str. 12
D-35578 Wetzlar
Tel.: +49(0)6441/97650
Fax: +49(0)6441/976565
E-Mail: plano@plano-em.com
Homepage: www.plano-em.com

E.6.6 Deckgläser

Deckgläser, wie sie auch in der Lichtmikroskopie benutzt werden, wurden über die Glaswarenausgabe der Fakultät Chemie bezogen.

Hersteller:

Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG
Postfach 3157
D-38021 Braunschweig
Tel: +49(0)531/590080
Fax: +49(0)531/509799
E-Mail: marketing@menzel.de
Homepage: www.menzel.de

E.6.7 Teflonband

Zur klebstofffreien Befestigung der Proben in der großen Flüssigkeitszelle wurde Teflonband nach DIN EN 751-3/ DIN 30660 KTW verwendet.

Breite: 12 mm

Dicke: 0,1 mm

Bezugsquelle:

Glaswarenausgabe der Fakultät Chemie

Abbildungsverzeichnis

1.1	Feedbackschleife	8
1.2	Übersicht der SPM-Modi	9
1.3	Aufbau des Scanners	17
1.4	Alterung des Scanners	19
1.5	Modell einer Cantileverspitze	23
1.6	Lennard-Jones-Potential	27
1.7	Kraftdetektion mit Hilfe eines Diodenlasers	29
1.8	Kraft-Abstands-Kurve	30
1.9	Kraftbereiche der Messmodi	32
1.10	Non-Contact-Modus	34
1.11	Intermittent-Contact-Modus	34
1.12	LFM-Signal	36
1.13	Auflösungsbegrenzung	38
1.14	Cantileverwendung	39
1.15	Randartefakte	39
1.16	Spitzenartefakte	40
1.17	Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit	40
1.18	Falsche Feedback-Einstellung	41
1.19	Pseudoatomare Auflösung	43
2.1	Messkopf des Autoprobe CP	46
2.2	Schwingungsentkopplung: Tischkonstruktion	47
2.3	SPM-Anlage in Betrieb	48

2.4	Aufhängung des SPM-Gerätes	49
2.5	Temperaturkurve des Peltier-Thermostaten	51
2.6	Schematischer Aufbau der Flüssigkeitsmesszelle	52
3.1	Strukturformel von Me.PEG x -PLA y	57
3.2	Strukturformel von C $_n$ TAB	59
4.1	Deckglas, unbehandelt bzw. gereinigt	68
4.2	Strukturgitter von Muskovit	69
4.3	Glimmer an Luft	69
4.4	Atomare Auflösung auf Muskovit	70
4.5	Schichtoberfläche von Muskovit	71
4.6	HOPG an Luft	72
4.7	Atomare Auflösung auf HOPG	72
4.8	Schichtstruktur von HOPG	73
4.9	Echte atomare Auflösung auf HOPG	73
4.10	F-d-Kurven in reinen Lösungsmitteln auf Muskovit und HOPG	75
5.1	Me.PEG x -PLA y : allgemeine Struktur	79
5.2	Me.PEG5-PLA20: Variation des Trägermaterials	80
5.3	Me.PEG x -PLA y : Variation der PLA-Kettenlänge	81
5.4	Me.PEG5-PLA20: Folgescans (ungekühlt)	82
5.5	Me.PEG5-PLA20: Reversibilität der Strukturen	83
5.6	Me.PEG5-PLA20: unbehandelt (LFM)	84
5.7	Me.PEG5-PLA20: erhitzt	85
5.8	Me.PEG5-PLA20: Alterung (Topografie)	86
5.9	Me.PEG5-PLA20: Alterung (3d)	87
5.10	Me.PEG5-PLA20: Alterung (LFM)	87
5.11	gewässerte Polymerfilme: PEG-Anteil und Wässerungsdauer	88
5.12	Me.PEG5-PLA20 (1 h gewässert): Temperaturabhängigkeit	89
5.13	Me.PEG5-PLA20 (1 h gewässert): Struktur bei 12 °C	90

5.14 Me.PEG5-PLA20: UV-bestrahlt, ungewässert	91
5.15 Me.PEG5-PLA20: UV-bestrahlt, gewässert	92
5.16 Me.PEG5-PLA20: LFM in Abhängigkeit der UV-Bestrahlung	93
5.17 Herstellung von Mikropartikeln	96
5.18 Artefakt: Leuchtstoffröhren	98
5.19 Artefakt: höherfrequente Störungen	99
5.20 Artefakt: Tensidkristalle	100
5.21 Artefakt: Wellenmuster (Teil 1)	101
5.22 Artefakt: Wellenmuster (Teil 2)	102
5.23 Glimmerveränderung (Teil 1)	103
5.24 Glimmerveränderung (Teil 2)	104
5.25 9 mmol/L CTAB, 10 mmol/L KCl in Wasser auf Muskovit	105
5.26 F-d-Kurven, verdünnte wässrige CTAB-Lösungen	106
5.27 9 mmol/L CTAB in Wasser auf Muskovit	107
5.28 9 mmol/L CTAB, 10 mmol/L KCl in Wasser auf HOPG	108
5.29 9 mmol/L CTAB in Wasser auf HOPG	109
5.30 Phasendiagramm CTAB – 1-Butanol – Wasser	111
5.31 Leitfähigkeiten in CTAB – 1-Butanol – Wasser; $x_{CTAB} = 0,125$	112
5.32 Leitfähigkeiten in CTAB – 1-Butanol – Wasser (massenbezogen)	113
5.33 CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,001$) auf Muskovit	114
5.34 CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,01$) auf Muskovit	114
5.35 CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,05$) auf Muskovit	115
5.36 F-d-Kurven CTAB/1-Butanol/Wasser auf Muskovit	116
5.37 CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,001$) auf HOPG	118
5.38 CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,01$) auf HOPG	119
5.39 CTAB – 1-Butanol – Wasser ($x_{BuOH}=0,05$) auf HOPG	119
5.40 F-d-Kurven CTAB/1-Butanol/Wasser auf HOPG	120
5.41 Phasendiagramm CTAB – 1-Heptanol – Wasser	121
5.42 Leitfähigkeiten in CTAB – 1-Heptanol – Wasser; $x_{CTAB} = 0,125$	122

5.43 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,25$) auf Muskovit	123
5.44 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,30$) auf Muskovit	123
5.45 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,40$) auf Muskovit	124
5.46 F-d-Kurven CTAB/1-Heptanol/Wasser auf Muskovit	124
5.47 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,50$) auf Muskovit	125
5.48 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,25$) auf HOPG	126
5.49 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,30$) auf HOPG	127
5.50 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,40$) auf HOPG	127
5.51 CTAB – 1-Heptanol – Wasser ($x_{HeptOH}=0,50$) auf HOPG	128
5.52 F-d-Kurven CTAB/1-Heptanol/Wasser auf HOPG	128
5.53 Strukturformel von CTAB	129
5.54 Modell des Alkoholeinbaus in die Mizelle	131
B.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Ultralever-Spitze	145
B.2 Abmessungen der Ultralever	146
B.3 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Microlever-Spitze	147
B.4 Abmessungen der Microlever	148
D.1 Konstruktionszeichnung Peltier-Thermostat — oberer Teil	179
D.2 Konstruktionszeichnung Peltier-Thermostat — unterer Teil	180
D.3 Konstruktionszeichnung Flüssigkeitszelle — Teil 1	181
D.4 Konstruktionszeichnung Flüssigkeitszelle — Teil 2	182

Tabellenverzeichnis

1.1	Mikroskopische Methoden im Überblick	6
1.2	Schwingungsquellen	10
3.1	Zeitlicher Rahmen der Arbeit	55
5.1	Stabilitätsbereiche amphiphiler Strukturen in Abhängigkeit der Volumenanteile der unterschiedlichen Gruppen	94
B.1	Ultralever für den Kontaktmodus	146
B.2	Ultralever für die dynamischen Modi	147
B.3	Microlever	148
C.1	Oberflächentemperatur des Peltier-Thermostaten	149
C.2	Oberflächentemperatur auf metallischem Probenträger	149
C.3	Leitfähigkeitsdaten CTAB-BuOH-Wasser; $x_{CTAB} = 0,125$	152
C.4	Leitfähigkeitsdaten CTAB-BuOH-Wasser (massenbezogen)	153
C.5	Leitfähigkeitsdaten CTAB-HeptOH-Wasser; $x_{CTAB} = 0,125$	154

Literaturverzeichnis

- [1] Weast, R.C. (Editor); *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 58. Aufl. (1978).
- [2] Mills, I.; Cvitas, T.; Homann, K.; Kallay, N.; Kuchitsu, K.; *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [3] Binnig, G.; Rohrer, H.; *Scanning apparatus for surface investigation using vacuum-tunnel effect at cryogenic temperatures*, Eur. Pat. Appl. (1981) 37.
- [4] Binnig, G.; Rohrer, H.; *Scanning Tunneling Microscopy*, Helv. Phys. Acta **55** (1982) 726-735.
- [5] Binnig, G.; Rohrer, H.; *Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie (Nobel-Vortrag)*, Angew. Chem. **99** (1987) 622-631.
- [6] Binnig, G.; Rohrer, H.; *Scanning tunneling microscopy — from birth to adolescence*, Prix Nobel (1987) Volume Date 1986, 91-111.
- [7] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch.; *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930-933.
- [8] Patrick, H.N.; Warr, G.G.; Manne, S.; Aksay, I.A.; *Surface Micellization Patterns of Quaternary Ammonium Surfactants on Mica*, Langmuir **15** (1999) 1685-1692.
- [9] Löscher, F.; *Die Herstellung biologisch aktiver, supramolekularer Architekturen auf Oberflächen und deren Anwendung in der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie*, Dissertation, Regensburg (1999).
- [10] Redl, F.; *Funktionelle Polymere der Cellulose — Synthese und spektroskopische Charakterisierung — Azulen-, Porphyrin-, Anthrachinon-, Pyrrol- und Dihydroazulenderivate*, Dissertation, Regensburg (2001).
- [11] Riepl, M.; *New capacitive (bio)sensors based on self-assembled monolayers on gold and palladium*, Dissertation, Regensburg (2000).
- [12] Pringsheim, E.; *Novel polymer beads and films for use in optical assays*, Dissertation, Regensburg (2000).

- [13] Evans, D.F.; Wennerström, H.; *The colloidal domain — where physics, chemistry, biology, and technology meet*, Wiley-VCH, New York (1999).
- [14] Myers, D.; *Surfactant Science and Technology*, VCH, Weinheim (1992).
- [15] Pfüller, U.; *Mizellen — Vesikel — Mikroemulsionen. Tensidassoziate und ihre Anwendungen in Analytik und Biochemie*, Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis **22**, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [16] Knoll, M.; Ruska, E.; *Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik*, Ann. der Physik **12** (1932) 607-661.
- [17] Ohnsorge, J.; Holm, R.; *Rasterelektronenmikroskopie — Eine Einführung für Mediziner und Biologen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973).
- [18] Wiesendanger, R.; *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, University Press, Cambridge (1994).
- [19] Newport; *Vibration Control*, Katalog, Irvine, CA (1998).
- [20] Physik Instrumente (PI) GmbH&Co; *Honeycomb Tables, Vibration Isolation Systems, Opto-Mechanical Components*, Katalog, Waldbronn (1997).
- [21] Kuchling, H.; *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 12. Auflage (1989).
- [22] Bonnell, D.A.; *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH Publishers Inc., New York (1993).
- [23] Güntherodt, H.-J.; Wiesendanger, R.; *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Verlag, Berlin (1992).
- [24] de Broglie, L.; *Waves and quanta*, Nature **112** (1923) 540-540.
- [25] Ward, M.D.; White, H.S.; *Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopy of Electrochemical Interfaces*, in: *Chemical Analysis*, Winefordner, J.D. (Hrsg.); John Wiley and Sons, Inc., New York **139** (1996) 107-149.
- [26] Simmons, J.G.; *Generalized formula for the electric tunneling effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*, J. Appl. Phys. **34** (1963) 1793-1803.
- [27] Pitsch, M.; *Aufbau eines Rastersondemikroskops zur Untersuchung der Adsorption auf Festkörperoberflächen*, Dissertation, Regensburg (1990).
- [28] Vasile, M.J.; Grigg, D.A.; Griffith, J.E.; Fitzgerald, E.A.; Russell, P.E.; *Scanning probe tips formed by focused ion beams*, Rev. Sci. Instrum. **62** (1991) 2167-2171.

- [29] Ichihashi, T., Matsui, S.; *In situ observation on electron beam induced chemical vapor deposition by transmission electron microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **6** (1988) 1869-1872.
- [30] Bard, A.J.; Fan, F.-R.; in: Bonnell, D.A. (Hrsg.), *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH, New York (1993).
- [31] Binh, V.T.; Marien, J.; *Characterization of Microtips for Scanning Tunneling Microscopy*, Surface Science **202** (1988) L539-L549.
- [32] Bryant, P.J.; Kim, H.S.; Zheng, Y.C.; Yang, R.; *Technique for Shaping Scanning Tunneling Microscope Tips*, Rev. Sci. Instrum. **58** (1987) 1115-1115.
- [33] Fink, H.W.; *Mono-atomic tips for scanning tunneling microscopy*, IBM J. Res. Develop. **30** (1986) 460-465.
- [34] Trevor, D.J.; Chidsey, C.E.D.; Loiacono, D.N.; *In Situ Scanning-Tunneling-Microscope Observation of Roughening, Annealing, and Dissolution of Gold (111) in an Electrochemical Cell*, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 929-932.
- [35] Nagahara, L.A.; Thundat, T.; Lindsay, S.M.; *Preparation and characterization of STM tips for electrochemical studies*, Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 3128-3130.
- [36] Feenstra, R.M.; Thompson, W.A.; Fein, A.P.; *Real-space observation of pi-bonded chains and surface disorder on Si(111)2x1*, Phys. Rev. Lett **56** (1986) 608-611.
- [37] Stroscio, J.A.; Feenstra, R.M.; Fein, A.P.; *Electronic structure of the Si(111)2x1 surface by scanning-tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2579-2582.
- [38] Israelachvili, J.N.; Tabor, D.; *Measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm*, Proc. R. Soc. London, Ser. A, **331** (1972) 19-38.
- [39] Tabor, D.; Winterton, R.H.S.; *Direct measurement of normal and retarded van der Waals forces*, Proc. R. Soc. London, Ser. A **312** (1969) 435-450.
- [40] Williamson, J.B.P.; Proc. Inst. Mech. Eng. London **182** (1967) 21.
- [41] Falbe, J.; Regitz, M.; *Römpf Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995).
- [42] Howland, R.; Benatar, L.; *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA (1993).
- [43] Hues, S.M.; Draper, C.F.; Lee, K.P.; Colton, R.J.; *Effect of PZT and PMN actuator hysteresis and creep on nanoindentation measurements using force microscopy*, Rev. Sci. Instrum. **65** (1994) 1561-1565.

- [44] Riis, E.; Simonsen, H.; Worm, T.; Nielsen, U.; Besenbacher, F.; *Calibration of the electrical response of piezoelectric elements at low voltage using laser interferometry*, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 2530-2531.
- [45] Yoshida, S.; *Nanometrology*, Metrologia **28** (1991/92) 433-441.
- [46] Albrecht, T.R.; Akamine, S.; Carver, T.E.; Quate, C.F.; *Microfabrication of Cantilever Styli for the Atomic Force Microscope*, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 3386-3396.
- [47] Reiss, G.; Schneider, F.; Vancea J.; Hoffmann, H.; *Scanning tunneling microscopy on rough surfaces: deconvolution of constant current images*, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 867-869.
- [48] Sarid, D.; *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York (1994).
- [49] Sarid, D.; *Review of scanning force microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 431-437.
- [50] Magonov, S.N.; Whangbo, M.-H.; *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim (1996).
- [51] Israelachvili, J.N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York (1985).
- [52] Muller, P.; *Glossary of terms used in physical organic chemistry*, Pure&Appl. Chem. **66** (1994) 1077-1184.
- [53] Lifshitz, E.M.; *The theory of molecular attraction forces between solid bodies*, Soviet Phys., JETP **2** (1956) 73-83.
- [54] Hartmann, U.; *Van der Waals interactions between sharp probes and flat sample surfaces*, Phys. Rev. B **43** (1991) 2404-2407.
- [55] Derjaguin, B.V.; Churaev N.V.; Muller, V.M.; *Surface forces*, Nauka, Moskau (1987).
- [56] Barrett, R.C.; Quate, C.F.; *Charge storage in nitride-oxide-silicon medium by scanning capacitance microscopy*, J. Appl. Phys. **70** (1991) 2725-2733.
- [57] Derjaguin, B.V.; Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 203.
- [58] Derjaguin, B.V.; Landau, L.D.; *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physicochim. **14** (1941) 633-662.
- [59] Derjaguin, B.V.; Landau, L.D.; J. Exp. Theor. Phys. **11** (1941) 802.

- [60] Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.Th.G.; *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).
- [61] Burnham, N.A.; Colton, R.J.; *Interpretation Issues in Force Microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **9** (1991) 2548-2556.
- [62] Colchero, J.; *Reibungskraftmikroskopie*, Dissertation, Konstanz (1993).
- [63] Green, H.; *Microscopy of paint and rubber pigments*, Chem. Met. Eng. **28** (1923) 53-57.
- [64] Weisenhorn, A.L.; Maivald, P.; Butt, H.-J.; Hansma, P.K.; *Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope*, Phys. Rev. B **45** (1992) 11226-11232.
- [65] Magonov, S.N.; *Surface characterization of materials at ambient conditions by scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM)*, Appl. Spectrosc. Rev. **28** (1993) 1-121.
- [66] Goodman, F.; Garcia, N.; *Roles of the attractive and repulsive forces in atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B **43** (1991) 4728-4731.
- [67] Hartmann, U.; *Fundamentals and special applications of non-contact scanning force microscopy*, Advances in Electronics and Electron Physics **87** (1993) 49.
- [68] Hartmann, U.; *Van der Waals interactions in force microscopy*, Adv. Mater. **2** (1990) 594-597.
- [69] Hartmann, U.; *Manifestation of zero-point quantum fluctuations in atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **42** (1990) 1541-1546.
- [70] Hartmann, U.; *Theory of van der Waals microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 465-469.
- [71] Meyer, E.; Heinzelmann, H.; Grütter, P.; Jung, Th.; Weisskopf, Th.; Hidber, H.-R.; Lapka, R.; Rudin, H.; Güntherodt, J.; *Comparative study of lithium fluoride and graphite by atomic force microscopy (AFM)*, J. Microscopy **152** (1988) 269-280.
- [72] Cappella, B.; Dietler, G.; *Force-distance curves by atomic force microscopy*, Surf. Sci. Rep. **34** (1999) 1-104.
- [73] Rotsch, Ch.; Radmacher, M.; *Mapping Local Electrostatic Forces with the Atomic Force Microscope*, Langmuir **13** (1997) 2825-2832.
- [74] Aoki, T.; Hiroshima, M.; Kitamura, K.; Tokunaga, M.; Yanagida, T.; *Non-contact scanning probe microscopy with sub-picowatt force sensitivity*, Ultramicroscopy **70** (1997) 45-55.

- [75] Hartmann, U.; *Theory of non-contact force microscopy*, Springer Ser. Surf. Sci. **29** (1993) 293-360.
- [76] Martin, Y.; Williams, C.C.; Wickramasinghe, H.K.; *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, J. Appl. Phys. **61** (1987) 4723-4729.
- [77] Marti, O.; Colchero, J.; *Friction Microscopy*, Phys. Bl. **48** (1992) 1007-1009.
- [78] Bowden, F.D.; Tabor, D.; *The friction and lubrication of solids*, Clarendon Press, Oxford (1964).
- [79] Bergmann, L.; Schaefer, C.; *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Walter de Gruyter & Co, 6. Aufl., Berlin (1961).
- [80] Tomanek, D.; in: Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.-J.; *Scanning Tunneling Microscopy 3*, Springer Verlag, Berlin (1993).
- [81] Meyer, E.; Heinzelmann, H. in: Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.-J.; *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [82] Giessibl, F.J.; *Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy*, Science **267** (1995) 68-71.
- [83] Güthner, P.; *Simultaneous imaging of Si(111) 7x7 with atomic resolution in scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, and atomic force microscopy noncontact mode*, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 2428-2431.
- [84] Ueyama, H.; Ohta, M.; Sugawara, Y.; Morita, S.; *Atomically resolved InP(110) surface observed with noncontact ultrahigh vacuum atomic force microscope*, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1086-L1088.
- [85] Burnham, N.A.; Colton, R.J.; *Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope*, J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989) 2906-2913.
- [86] Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods — Fundamentals and Applications*, John Wiley&Sons, New York (1980).
- [87] Park Scientific Instruments; *User's Guide to Autoprobe CP and M5: Part II: Learning to Use AutoProbe CP: Advanced Techniques, 48-101-1100, Rev. 1, For Psi ProScan Software Version 1.5*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA (1998).
- [88] Park Scientific Instruments; *Atomic-Scale AFM Imaging of Cleaved Mica*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA (1994).

- [89] Manne, S.; Cleveland, J.P.; Gaub, H.E.; Stucky, G.D.; Hansma, P.K.; *Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer*, *Langmuir* **10** (1994) 4409-4413.
- [90] Wanless, E.J.; Ducker, W.A.; *Organization of Sodium Dodecyl Sulfate at the Graphite-Solution Interface*, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3207-3214.
- [91] Langer, R.; Vacanti, J.P.; *Tissue Engineering*, *Science* **260** (1993) 920-926.
- [92] Lucke, A.; Teßmar, J.; Schnell, E.; Schmeer, G.; Göpferich, A.; *Biodegradable poly(D,L-lactic acid)-poly(ethylene glycol)-monomethyl ether diblock copolymers: structures and surface properties relevant to their use as biomaterials*, *Biomaterials* **21** (2000) 2361-2370.
- [93] Kricheldorf, H.R.; Kreiser-Saunders, I.; *Polylactides — Synthesis, Characterization and Medical Application*, *Macromol. Symp.* **103** (1996) 85-102.
- [94] Goh, M.C.; *Atomic force microscopy of polymer films*, in: *Advances in Chemical Physics*, Prigogine, I.; Rice, S.A. (Hrsg.), John Wiley and Sons, Inc., New York **91** (1995) 1-83.
- [95] Fischbach, C.; Tessmar, J.; Lucke, A.; Schnell, E.; Schmeer, G.; Blunk, T.; Göpferich, A.; *Does UV irradiation affect polymer properties relevant to tissue engineering?*, *Surf. Sci.* **491** (2001) 333-345.
- [96] Ducker, W.A.; Wanless, E.J.; *Surface-Aggregate Shape Transformation*, *Langmuir* **12** (1996) 5915-5920.
- [97] Park Scientific Instruments; *MicroCell Package for AutoProbe — Operating Instructions for AutoProbe CP, LS, and M5*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA (1996).
- [98] Barthel, J.; Wachter, R.; Gores, H.J.; *Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions*, in: Conway, B.E.; Bockris, J.O'M.; *Modern Aspects of Electrochemistry* **13** (1979).
- [99] Baar, C.; *Dielektrische Relaxation kationischer Tenside - Alkyltrimethylammoniumhalogenide in wässriger Lösung*, Dissertation, Regensburg (2000).
- [100] Preu, H.; *Licht- und Neutronenstreuexperimente an kationischen Tensiden - Dodecyltrimethylammoniumbromid*, Dissertation, Regensburg (2001).
- [101] Schirmer, C.; *Verhalten von Enzymen und Farbstoffen in Lösungen kationischer und nichtionischer Tenside - Alkoholdehydrogenase aus Pferdeleber und Safranin*, Dissertation, Regensburg (2001).
- [102] Grant, L.M.; Tiberg, F.; Ducker, W.A.; *Nanometer-Scale Organization of Ethylene Surfactants on Graphite, Hydrophilic Silica, and Hydrophobic Silica*, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 4288-4294.

- [103] Duden-Redaktion (Hrsg.); *Duden. Deutsches Universalwörterbuch.*, Bibliographisches Institut, Mannheim, 4. Auflage (2001).
- [104] www.a-m.de/englisch/lexikon/glimmer-bild1.htm
- [105] www.nano.geo.uni-muenchen.de/external/research/instruments/afm/afm_detail_deutsch/afm_dt.htm
- [106] Albrecht, T.R.; Dovek, M.M.; Kirk, M.D.; Lang, C.A.; Quate, C.F.; Smith, D.P.E.; *Nanometer-scale Hole Formation on Graphite Using a Scanning Tunneling Microscope*, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1727-1729.
- [107] Weisenhorn, A.L.; Hansma, P.K.; Albrecht, T.R.; Quate, C.F.; *Forces in atomic force microscopy in air and water*, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2651-2653.
- [108] Göpferich, A.; *Mechanisms of Polymer Degredation and Erosion*, *Biomaterials* **17** (1996) 103-114.
- [109] Crotts, G.; Sah, H.; Park, T.G.; *Adsorption determines in-vitro protein release rate from biodegradable microspheres*, *J. Controlled Release* **47** (1997) 101-111.
- [110] Göpferich, A.; Peter, S.J.; Lucke, A.; Lu, L.; Mikos, A.G.; *Modulation of marrow stromal cell function using poly(D,L-lactic acid)-block-poly(ethylene glycol)-mono methylether surfaces*, *J. Biomed. Mater. Res.* **46** (1999) 390-398.
- [111] Lucke, A.; *Interactions of poly(alpha-hydroxy acids) with peptides*, Dissertation, Regensburg (2001).
- [112] Brizzolara, D.; *Stereokomplexe und amphiphile Blockcopolymere als Bausteine für selbstorganisierende Systeme*, Dissertation, Freiburg i. Br. (1996).
- [113] *Desinfektion mit UV-Strahlung: Strahlenquellen, technische Hinweise und Anwendung*, UV-Technik Speziallampen GmbH, Wümbach (1999).
- [114] Holy, C.E.; Cheng, C.; Davies, J.E.; Shoichet, M.S.; *Optimizing the sterilization of PLGA scaffolds for use in tissue engineering*, *Biomaterials*, **22** (2001) 25-31.
- [115] Israelachvili, J.N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B.W.; *Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72** (1976) 1525-1568.
- [116] Abshire, R.L.; Dunton, H.; *Resistance of selected strains of Pseudomonas aeruginosa to low-intensity ultraviolet radiation*, *Appl. Environ. Microbiol.* **41** (1981) 1419-1423.
- [117] Wall, J.F.; Zukoski, C.F.; *Alcohol-Induced Structural Transformations of Surfactant Aggregates*, *Langmuir* **15** (1999) 7432-7437.

- [118] Touraud, D.; *Contribution à l'étude de microémulsions utilisables comme milieux réactionnels*, Dissertation, Compiègne (1991).
- [119] Bergström, L.; Bostedt, E.; *Surface chemistry of silicon nitride powders: Electrokinetic behaviour and ESCA studies*, *Colloids Surf.* **49** (1990) 183-197.
- [120] Senden, T.J.; Drummond, C.J.; Kékicheff, P.; *Atomic Force Microscopy: Imaging with Electrical Double Layer Interactions*, *Langmuir* **10** (1994) 358-362.
- [121] Campanelli, A.R.; Scaramuzza, L.; *Hexadecyltrimethylammonium bromide*, *Acta Crystallogr.* **C42** (1986) 1380-1383.
- [122] Tanford, C.; *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York (1980).
- [123] Kudryashov, E.; Kapustina, T.; Morrissey, S.; Buckin, V.; Dawson, K.; *The compressibility of alkyltrimethylammonium bromide micelles*, *J. Colloid Interface Sci.* **203** (1998) 59-68.
- [124] Manne, S.; Gaub, H.E.; *Molecular organization of surfactants at solid-liquid interfaces*, *Science* **270** (1995) 1480-1482.
- [125] Manne, S.; Schaffer, T.E.; Huo, Q.; Hansma, P.K.; Morse, D.; Stucky, G.D.; Aksay, I.A.; *Gemini Surfactants at Solid-Liquid Interfaces: Control of Interfacial Aggregate Geometry*, *Langmuir* **13** (1997) 6382-6387.
- [126] Ducker, W.A.; Wanless, E.J.; *Adsorption of Hexadecyltrimethylammonium Bromide to Mica: Nanometer-Scale Study of Binding-Site Competition Effects*, *Langmuir* **15** (1999) 160-168.
- [127] Wanless, E.J.; Davey, T.W.; Ducker, W.A.; *Weak Influence of Divalent Ions on Anionic Surfactant Surface-Aggregation*, *Langmuir* **13** (1997) 1463-1474.
- [128] Zana, R.; Yiv, S.; Strazielle, C.; Lianos, P.; *Effect of alcohol on the properties of micellar systems. I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight, and solubility of alcohols in micellar solutions*, *J. Colloid Interface Sci.* **80** (1981) 208-223.
- [129] Sharma, B.G.; Basu, S.; Sharma, M.M.; *Characterization of Adsorbed Ionic Surfactants on a Mica Substrate*, *Langmuir* **12** (1996) 6506-6512.
- [130] Ceotto, G.; de Souza, E.F.; Teschke, O.; *Ionic surfactant films imaged by atomic force microscopy*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **167(1-2)** (2001) 225-233.
- [131] Schulz, J.C.; Warr, G.G.; *Adsorbed Layer Structure of Cationic Surfactants on Clays (Mica is not a Typical Substrate for Adsorption Studies)*, *Langmuir* **16** (2000) 2995-2996.

- [132] Patrick, H.N.; Warr, G.G.; Manne, S.; Aksay, I.A.; *Self-Assembly Structures of Nonionic Surfactants at Graphite/Solution Interfaces*, *Langmuir* **13** (1997) 4349-4356.
- [133] Holland, N.B.; Ruegsegger, M.; Marchant, R.E.; *Alkyl Group Dependence of the Surface-Induced Assembly of Nonionic Disaccharide Surfactants*, *Langmuir* **14** (1998) 2790-2795.
- [134] Bandyopadhyay, S.; Shelley, J.C.; Tarek, M.; Moore, P.B.; Klein, M.L.; *Surfactant Aggregation at a Hydrophobic Surface*, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 6318-6322.
- [135] Wanless, E.J.; Davey, T.W.; Ducker, W.A.; *Surface Aggregate Phase Transition*, *Langmuir* **13** (1997) 4223-4228.
- [136] Sakai, H.; Nakamura, H; Kozawa, K.; Abe, M.; *Atomic Force Microscopy Observation of the Nanostructure of Tetradecyltrimethylammonium Bromide Films Adsorbed at the Mica/Solution Interface*, *Langmuir* **17** (2001) 1817-1820.
- [137] Sokolov, I.Yu.; Henderson, G.S.; Wicks, F.J.; Ozin, G.A.; *Improved atomic force microscopy resolution using an electric double layer*, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 844-846.
- [138] Park Scientific Instruments; *User's Guide to Autoprobe CP and M5: Part I: Learning to Use AutoProbe CP: Basic Imaging Techniques*, 48-101-1121, Rev. A, For Psi ProScan Software Version 1.5, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA (1998).
- [139] Park Scientific Instruments; *User's Guide to Autoprobe CP and M5: Part III: Software reference 48-101-1101*, Rev. A, For PSI ProScan Software Version 1.5, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA (1998).
- [140] Park Scientific Instruments; *PSI ProScan Software Version 1.51b Upgrade Instructions: 48-101-1116*, Rev. C, For BioProbe and AutoProbe CP, LS, M5, VP2, SA, and XL PSI ProScan Version 1.51b, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA (1998).
- [141] www.thermomicro.com/products/probes.htm
- [142] Carpick, R.W.; Enachescu, M.; Ogletree, D.F.; Salmeron, M.; *Making, Breaking and Sliding of Nanometer-Scale Contacts*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **539** (1999) 93-103.