

6. Nanomanipulation an *meta-4* Türmen, dargestellt aus der Porphyrinlösung *meta*-N-Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhydroxid auf Alizarin S beschichteten Siliziumwafern IV

Abbildung 6.1 A-D zeigt den schematischen Verlauf einer Nanomanipulation, bei der die Probenoberfläche so unter dem Cantilever positioniert wird, dass ein Nanoobjekt parallel zur x-Achse verschoben wird. Diese Verschiebung wurde an einem *meta-4* Turm auf einem Alizarin S beschichteten Siliziumwafer durchgeführt. Hierfür wurde eine Fläche von (400 x 400) nm im *tapping mode* abgerastert, um eine virtuelle Ebene zu berechnen, die sich aus dem Durchschnittswert aller Höhen der abgerasterten Fläche zusammensetzt. Diese Ebene wurde willkürlich der Koordinate $z = 0$ zugeordnet (Nullebene). Nun wurde diese Fläche erneut im *tapping mode* abgerastert. Kurz vor dem zu verschiebenden Nanoobjekt wurde die Regelelektronik des Cantilevers ausgeschaltet (*feedback off*) und die Probenoberfläche an den Cantilever angenähert (*non-contact atomic force microscope/NC-AFM*)^{6.1}, wobei die Annäherung schrittweise in Intervallen von $\Delta z = 2$ nm erfolgte, um eine Spitzenkollision mit der Oberfläche zu vermeiden.

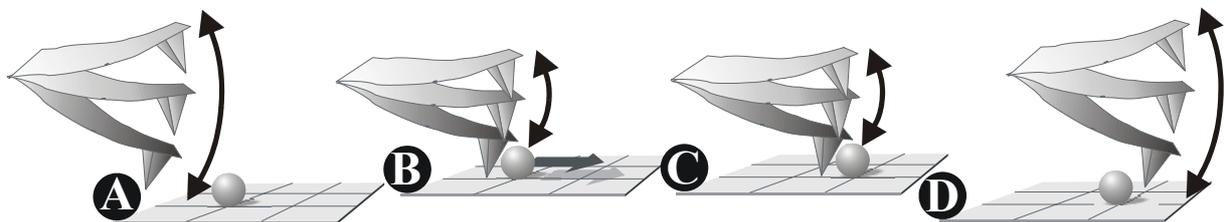


Abb. 6.1: Schematischer Verlauf der Nanomanipulation. A) Cantilever rastert im *tapping mode* mit konstanter Amplitude. B-C) Im *non-contact mode* wird durch Annäherung der Probe an den Cantilever ein Nanoobjekt über die Oberfläche transportiert. D) Cantilever rastert im *tapping mode* wieder mit der Anfangsamplitude.

Bei einer Annäherung der Probe an den Cantilever um $\Delta z = 30$ nm und einer anschließenden lateralen Verschiebung der Probenoberfläche um jeweils 30, 50 und 100 nm in x-Richtung, konnte eine Verschiebung eines 9 nm hohen *meta-4* Turms auf einem Alizarin S beschichteten Siliziumwafer IV beobachtet werden (Abb. 6.2 A-D und Abb. 6.3 A-D). Der *meta-4* Turm wurde in x-Richtung jeweils um 8, 32 und 76 nm verschoben. Hierbei fällt auf, dass der Transportweg des *meta-4* Turms in x-Richtung von der Vorgabe der lateralen Verschiebung der Probe abweicht. Ursache hierfür kann z.B. ein Ausweichen des *meta-4* Turms in y-Richtung sein, da man bei der zweiten und dritten Nanomanipulation neben der Verschiebung des *meta-4* Turms in x-Richtung auch eine Verschiebung in

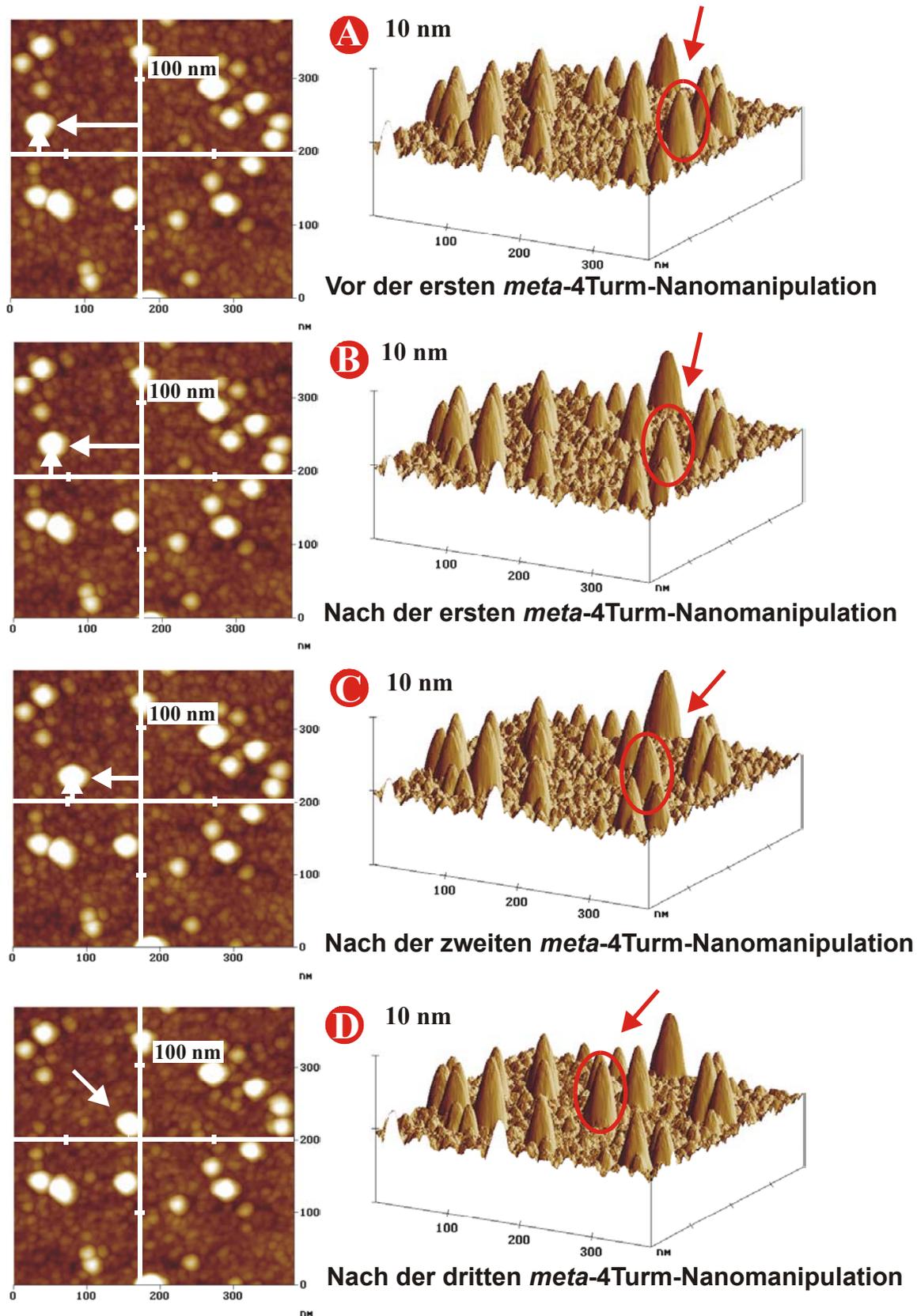
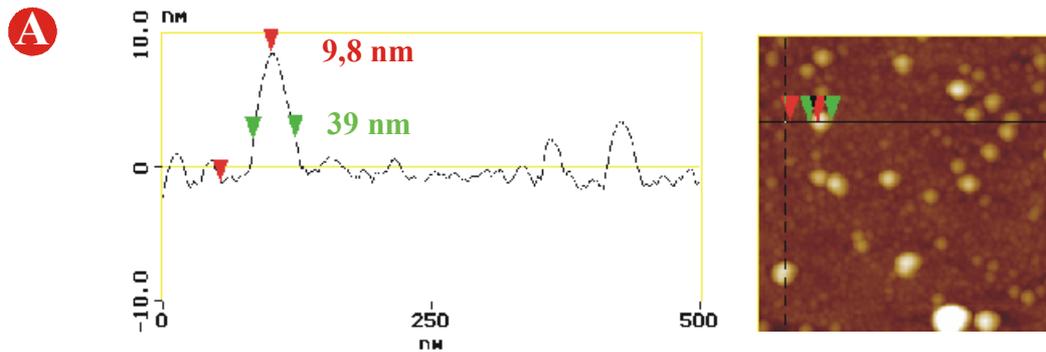
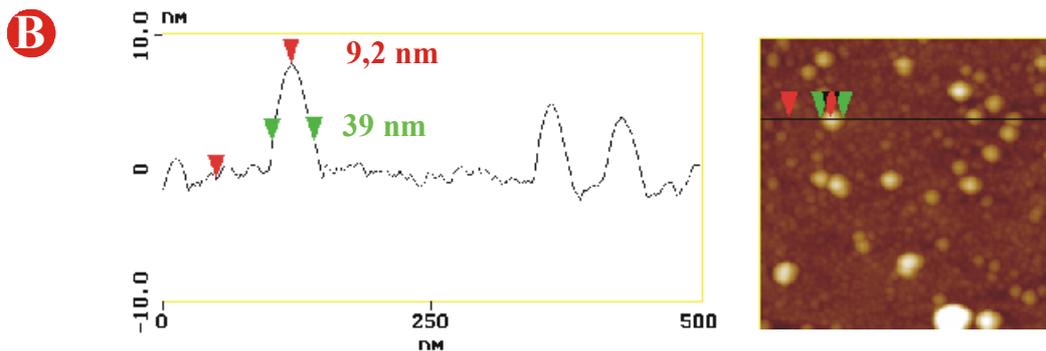


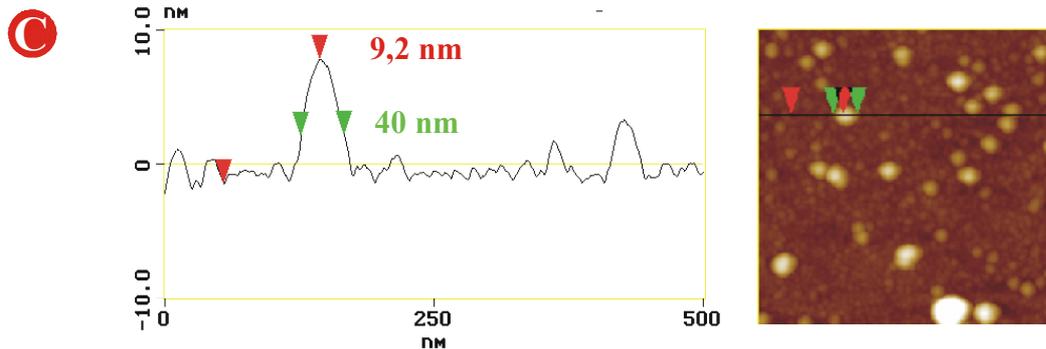
Abb. 6.2 A-D:
 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen jeweils vor und nach einer Nanomanipulation an einem *meta-4* Turm auf einem Alizarin S beschichteten Siliziumwafer IV. A) Vor der Verschiebung eines Porphyrin-Turms (markiert). B) Der markierte *meta-4* Turm ist um (8 ± 4) nm in x-Richtung verschoben worden. C) Der markierte *meta-4* Turm ist um (32 ± 4) nm in x-Richtung verschoben worden. D) Der markierte *meta-4* Turm ist um (76 ± 4) nm in x-Richtung verschoben worden. Nach der zweiten und dritten Nanomanipulation wurde der *meta-4* Turm um 8 bzw. 12 nm auch in die y-Richtung verschoben.



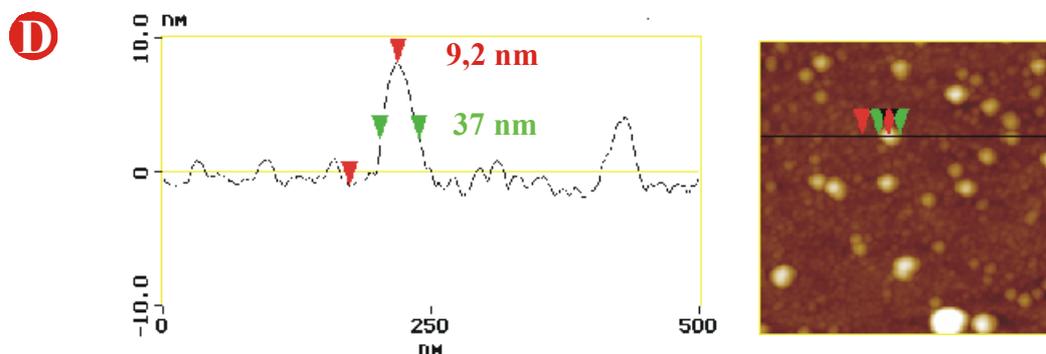
Vor der ersten *meta-4* Turm-Nanomanipulation



Nach der ersten *meta-4* Turm-Nanomanipulation



Nach der zweiten *meta-4* Turm-Nanomanipulation



Nach der dritten *meta-4* Turm-Nanomanipulation

Abb. 6.3 A-D: Höhenprofile entlang der in den jeweiligen Höhenbildern eingezeichneten Linie jeweils vor und nach der Verschiebung eines *meta-4* Turms auf einem Alizarin S beschichteten Siliziumwafer IV. Die Höhe und Breite des verschobenen Porphyrin-Turms ist konstant geblieben.

y-Richtung um jeweils 8 bzw. 12 nm beobachten kann. Während und nach diesen Nanomanipulationen blieb die Höhe und die Breite des *meta*-4 Turms konstant (Abb. 6.3 A-D).

Abbildung 6.4 A-C zeigt das Modell eines Bindungsbruchs und der anschließenden Neuentstehung der Zr(IV) - Phosphonat- bzw. Zr(IV) – Alizarin S - Bindungen während der Verschiebung eines Phosphonatporphyrins auf einem mit Alizarin S beschichteten Siliziumwafer IV. Damit es zu einer Verschiebung eines Porphyrin-Turms über die Oberfläche des Siliziumwafers IV von einer Zr(IV)-Bindung zur nächsten kommen kann, muss die mechanische Kraft des Cantilevers die Schwingungsfreiheitsgrade des zu verschiebenden Porphyrin-Aggregats anregen und damit die Aktivierungsbarriere für die Dissoziation allmählich absenken, bis thermische Fluktuationen, bewirkt durch den höheren Energieinhalt der Schwingungsfreiheitsgrade, zu einer Überschreitung der Aktivierungsenergie und damit zur Bindungsdissoziation zwischen den Zr(IV)-Ionen und den zu verschiebenden Molekülen führen (Abb. 6.5) ^{6.2)}.

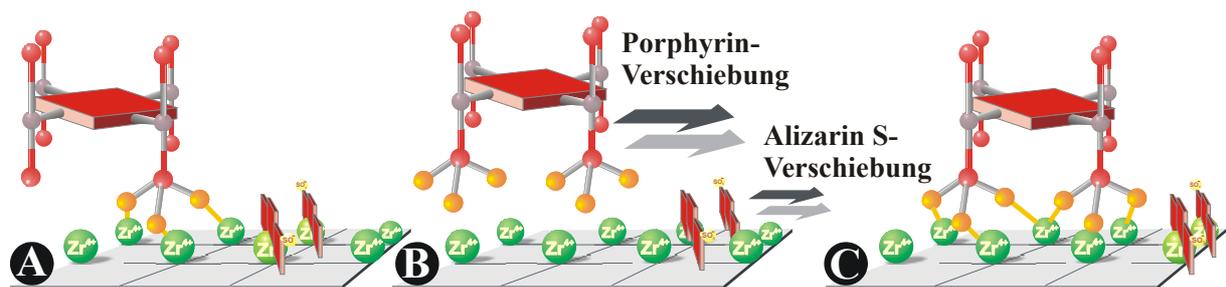


Abb. 6.4 A-C:

Modell von der Verschiebung eines Porphyrins und den vor dem Porphyrin liegenden Alizarin S – Molekülen. Die Kraft des Cantilevers muss hierfür die Zr(IV) - Phosphonat- bzw. Zr(IV) - Alizarin S – Bindungen überwinden (vgl. C), damit das Porphyrin und die Alizarin S – Moleküle über die Zr(IV) - Schicht des Siliziumwafers IV geschoben werden können. (Auf die Darstellung der Cantilever-Spitze ist hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet worden.)

Abb. 6.5: Zustandsmodell eines Bindungsbruchs und der anschließenden Neuentstehung einer Zr(IV) - Phosphonat- bzw. Zr(IV) - Alizarin S - Bindung während der Verschiebung eines Porphyrin-Turms auf einem mit Alizarin S beschichteten Siliziumwafer IV. ΔG^* ist die Gibbs-Aktivierungsenergie, die bei dem Bindungsbruch überwunden werden muss. A) Phosphonatporphyrin und Alizarin S – Moleküle sind an die Zirkoniumionen des Siliziumwafers gebunden und besitzen ein Energieminimum. B) Die Kraft der AFM-Spitze bringt die nötige Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^* auf, um die Zr(IV)-Phosphonat- bzw. Zr(IV) - Alizarin S - Bindung zu überwinden. C) Die verschobenen Moleküle binden erneut an die Zirkoniumionen des Siliziumwafers IV und erfahren ein erneutes Energieminimum (vgl. Abb. 6.4 A-C).

