Hans Peter Lang, Christoph Gerber

Hautnahe Begegnung mit Atomen und Molekülen

Die Natur ist das beste Beispiel für ein System, das im Nanometerbereich funktioniert und in welchem sowohl die beteiligten Materialien, der Energieverbrauch und die Informationsverarbeitung optimiert sind. Die Erschliessung der Nanowelt durch die Erfindung des Rastertunnelmikroskops im Jahre 1982 und die Einführung des Rasterkraftmikroskops im Jahre 1986 führte zu einer neuen Denkweise im Verständnis und in der Wahrnehmung von Materie auf atomarem und molekularem Maßstab. Diese neuen, revolutionären Konzepte führten bereits zu einer Vielzahl neuer Technologien, in denen der mechanistische Top-down-Ansatz mit dem Bottom-up-Ansatz der Selbstorganisation verschmilzt, der in der Natur so erfolgreich angewandt wird. Um jedoch dieses globale Bestreben nach Fortschritt in der Nanowissenschaft aufrecht zu erhalten, bedarf es eines neuen Typus von Wissenschaftler, der in allen wissenschaftlichen Disziplinen ausgebildet ist, deren Terminologie kennt und zudem bereit ist, alle vor uns liegenden globalen Herausforderungen anzunehmen und auf Entwicklungen Einfluss zu nehmen, in denen die Nanotechnologie Anwendung finden kann.
(siehe auch: Nano-Curriculum an der Universität Basel, www.nccr.nano.org/NCCR/study, eMail: Katrein.Spieler@unibas.ch)

Die Vorgeschichte

Etwa um das Jahr 460 v. Chr. herum befasste sich Demokrit, ein griechischer Philosoph, auf der Grundlage der Gedanken seines Mentors Leukipp ausführlich mit der Idee der Existenz von Atomen. Er überlegte, ob es wohl möglich sei, Materie wieder und wieder zu teilen bis sie nicht mehr verkleinert werden könnte. Er prägte den Begriff „Atomos“ (griechisch), das kleinste unteilbare Partikel Materie. Leider hatten die Ideen des Demokrit keine bleibende Wirkung, da Aristoteles die Idee der Atome als wertlos verwarf und seine eigene Theorie der Beschreibung der Materie aufstellte, die sich bis weit in das Zeitalter der Renaissance hinein hielt. Tatsächlich brauchten die Menschen 2000 Jahre, bis John Dalton, ein englischer Naturphilosoph, im Jahre 1803 eine Serie von Experimenten mit verschiedenen Chemikalien durchführte, um zu zeigen, dass die Materie aus Elementarteilchen zu bestehen scheint. Wiederum mehr als 100 Jahre später, als bereits ein recht gutes Verständnis der Eigenschaften des Atoms existierte, war es im Jahre 1926 Erwin Schroedinger, der, als er die Konzepte der Quantenmechanik mitgestaltete, die These aufstellte, dass sich Atome einerseits wie Wellen verhalten und folglich Elektronen als eine Welle und nicht als feste Partikel beschrieb. Daraus folgt,

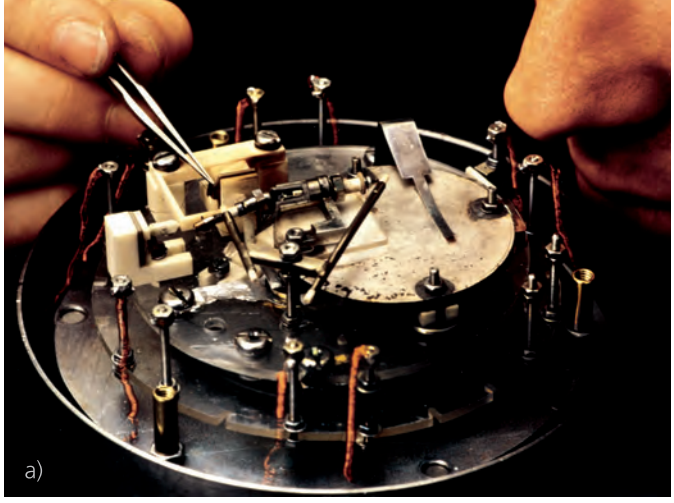
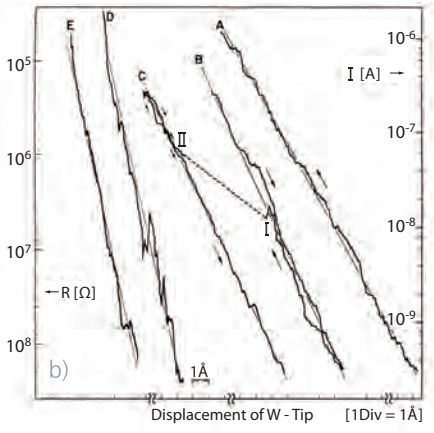


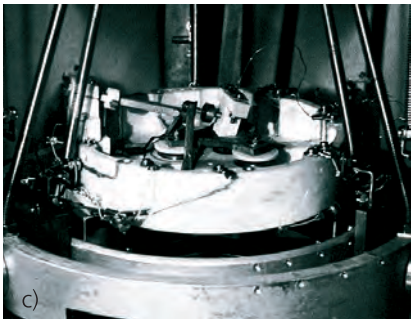
Abb. 1: Drei Generationen von Rastertunnelmikroskopen. Zur Grobeinstellung wurde ein Piezo-gesteuertes Positionierhilfsmittel, genannt „Laus" verwendet. (a) STM der 1. Generation mit magnetischer Schwebedämpfung basierend auf einer supraleitenden Bleischale. (b) Mit diesem Instrument wurde 1981 die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Distanz gemessen. (c) STM der 2. Generation mit einem Wirbelstromdämpfungssystem unter Einsatz von SmCo-Magneten.

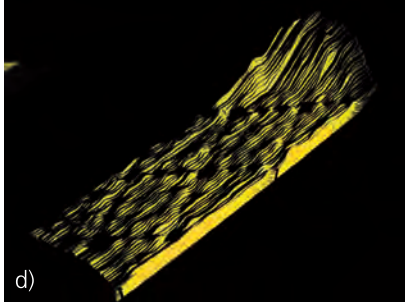
dass, wenn zwei leitfähige Oberflächen nahe zueinander gebracht werden, sich die Wellenfunktionen der Elektronen überlappen, und Elektronen beim Anlegen einer elektrischen Spannung „tunneln" und einen Stromfluss verursachen. Dieses quantenmechanische Phänomen führte 50 Jahre später, d.h. im Jahre 1981, zur Entwicklung einer neuen Art von Mikroskop, mit dem sich zum ersten Mal einzelne Atome in einer dreidimensionalen Darstellung mit noch nie dagewesener Auflösung abbilden liessen.

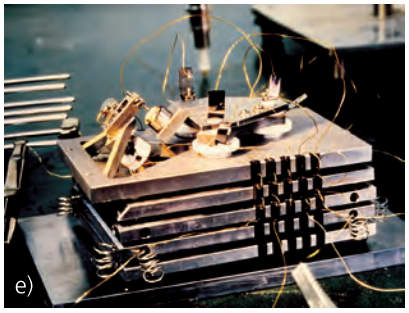
Das Rastertunnelmikroskop

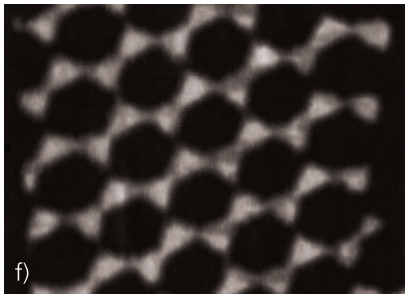
Das Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope (STM)) wurde der Wissenschaftsgemeinde im Jahr 1982 [1] (Abb. 1a) vorgestellt. Diese neue Art von Mikroskop verwendet zur Abbildung von Oberflächen keine Optik, sondern eine scharfe Metallspitze, die in einen Abstand von wenigen Ångstrom zu einer leitfähigen Oberfläche gebracht wird. Dabei wird eine elektrische Spannung zwischen Oberfläche und Spitze angelegt, was zum Fliessen eines quantenmechanischen Tunnelstroms führt. Der winzige Abstand zwischen Spitze und Oberfläche wird dadurch beibehalten, indem der Fluss des quantenmechanischen Tunnelstroms konstant gehalten wird. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms verleiht dem Gerät seine Empfindlichkeit in z-Richtung; wenn man die Spitze nur um einen Atomdurchmesser bewegt, ändert sich der Strom um den Faktor Tausend [2] (Abb. 1b). Die hohe laterale Auflösung ergibt sich aus der Tatsache, dass der Tunnelstrom auf das äußerste Atom der Spitze und das seines Gegenstücks auf der untersuchten Oberfläche lokalisiert ist. Durch Abtasten der Oberfläche mit dem STM in zwei Dimensionen erhält man eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche auf atomarem Maßstab. Bald nach seiner Erfindung gelang es mit einer technisch verfeinerten Bauart des STM (Abb. 1c), eine der wichtigsten Fragen der damaligen Oberflächenforschung zu klären, nämlich die der Anordnung der Siliziumatome auf der Oberfläche Si(111)7x7 [3] (Abb. 1d). Diese Bilder boten den zuverlässigen experimentellen Beweis für eines der in der Theorie aufgestellten Modelle dieser Oberfläche.











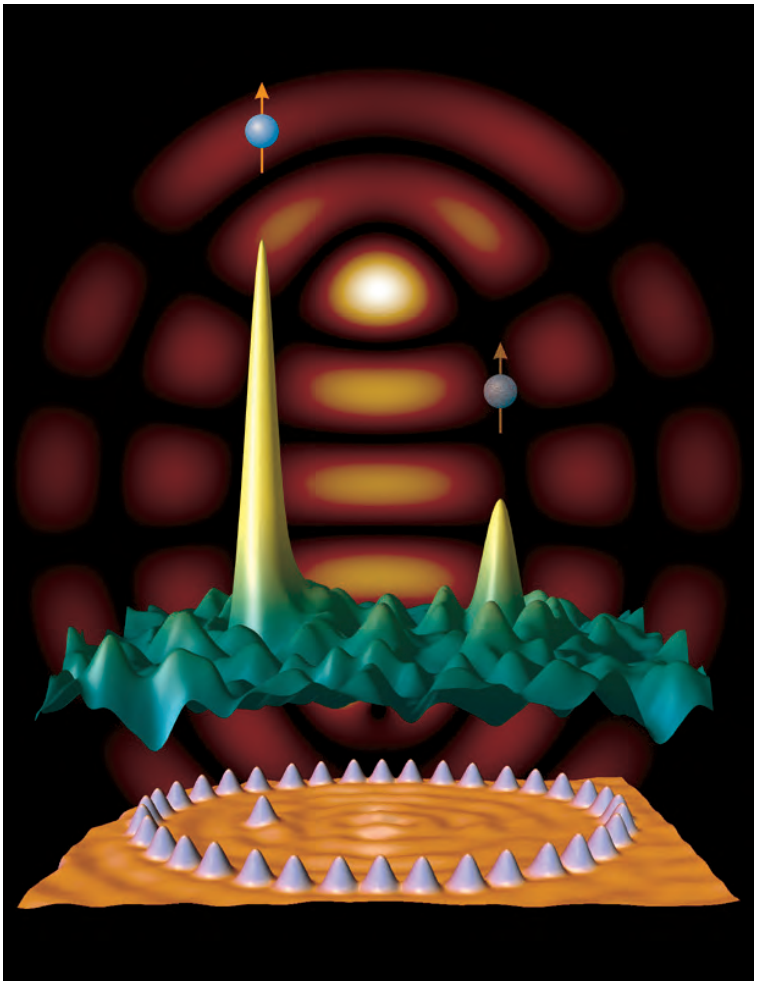
(d) Mit diesem Mikroskop wurde die Si(111) 7x7-Oberfläche erstmals im Jahre 1982 abgebildet. (e) STM zum Betrieb in einem Rasterelektronenmikroskop zur schrittweisen Vergrößerung der Probe vom Millimeterbereich bis hin zum atomaren Maßstab. Die Bauweise dieses STM war auf maximierte Stabilität ausgerichtet, und zwar mithilfe eines Stapels von Viton- und Edelstahlplatten im Wechsel. (f) Mit diesem Mikroskop wurde die sechsfache Symmetrie des hochorientierten pyrolytischen Graphits (HOPG) zum ersten Mal im Jahre 1986 abgebildet (mit freundlicher Genehmigung von Christoph Gerber).

Es dauerte eine Weile, bis andere Wissenschaftler die Ergebnisse verifizieren konnten, die im Jahre 1983 vom IBM Forschungslaboratorium in Zürich erzielt wurden. Die Bestätigung durch andere Gruppen [4,5] wurde annähernd zwei Jahre später an einem Workshop vorgestellt, der 1985 in Oberlech in den österreichischen Alpen stattfand und unter den Teilnehmern für Begeisterung sorgte. Über die Jahre wurde das Mikroskop einer Reihe von Neuerungen unterzogen und 1986 konnte mit einem neuen Modell (Abb. 1e) zum ersten Mal die sechsfache Symmetrie der atomaren Anordnung von Graphit gezeigt werden [6] (Abb. 1f), was auf das enorme Potenzial des Instruments hindeutete. Im gleichen Jahr teilten sich Gerd Binnig und Heinrich Rohrer den Nobelpreis für Physik „für ihre Entwicklung des Rastertunnelmikroskops".

Als Weiterentwicklung wurde die Rastertunnelspektroskopie (STS) [7,8] eingeführt, eine leistungsfähige Technik zur Messung der lokalen Zustandsdichte von Elektronen (LDOS) und der Bandlücke von Materialien auf atomarem Maßstab. Im Allgemeinen umfasst die STS die Beobachtung von Änderungen in Konstantstrom-Bildern als Funktion der Spannung zwischen Spitze und Probe, lokale Messungen der Abhängigkeit des Tunnelstroms gegen die Spannung zwischen Spitze und Probe (I-V Kurven), der Messung der Tunnelleitfähigkeit, dI / dV oder Kombinationen der genannten Messarten. Weiterhin wurde zum ersten Mal die Abbildung einzelner Moleküle auf Oberflächen gezeigt [9]. Gleichzeitig wurde die Ballistische Elektronen-Emissionsmikroskopie (BEEM) als eine der ersten Anwendungen des Rastertunnelmikroskops [10,11] vorgestellt.

Als Forscher am IBM-Forschungslabor in Almaden, Kalifornien, das Instrument dazu verwendeten, das IBM-Logo mithilfe von 35 Xenonatomen auf eine Nickeloberfläche [12] zu schreiben und später Eisenatome auf einer Kupferoberfläche in der Form eines sog. Quantum Corrals oder Quantengeheges [13] (Abb. 2) anzuordnen und dabei den quantenmechanischen Effekt stehender Wellen in einem zweidimensionalem Elektronengas [14] sichtbar zu machen, gehörten die Entwicklungsjahre dieser Technik endgültig der Vergangenheit an. Die Inelastische Elektronentunnelspektroskopie (IETS) bildete den nächsten wichtigen Schritt, mithilfe der Schwingungsspektroskopie [15] die Empfindlichkeit bis zur ultimativen Grenze zu steigern, nämlich durch Messung einer einzelnen Bindung. Die Fähigkeit, räumlich aufgelöste Schwingungsspektroskopie mit sub-Ångstrom-Auflösung an einzelnen Molekülen zu messen, macht es möglich, eine Anzahl elementar wichtiger physikalischer und chemischer Prozesse unmittelbar quantitativ zu bestimmen.

Abb. 2: Elliptischer Ring aus 36 Kobaltatomen, der eine quantenmechanische Spiegelung erzeugt, welche zu einer effizienten Art und Weise der Informationsübertragung innerhalb zukünftiger Schaltungen und Computer im atomaren Maßstab führen kann. Wenn ein einzelnes Kobaltatom (Hügel links) an einen der beiden Brennpunkte der Ellipse angelegt wird, erscheinen einige seiner Eigenschaften plötzlich am anderen Brennpunkt (Hügel rechts), an dem kein Atom existiert (mit freundlicher Genehmigung von IBM Research Almaden).



In den ersten zehn Jahren seiner Existenz hat das STM die Oberflächenforschung in hohem Maße verändert und bislang zu einem sehr viel umfassenderen Verständnis elementarer Aspekte der Materie geführt. Die Auswirkungen dieses Tatsache zeigen sich in vielen Bereichen, so z.B. in der Hochtemperatur-Supraleitung [16-19] (Abb. 3), der Spinpolarisation [20], der Quanteninformation [21], der Selbstanordnung und Adsorption organischer Moleküle und Biomoleküle auf Oberflächen [22,23], der Nanokatalyse [24,25], der molekularen Elektronik [26,27], der Abbildung atomarer Fehlstellen unter der Oberfläche [28] und der Auslesung des genetischen Codes einer DNA-Probe mithilfe einer neuen Sequenzierungsmethode [29].

Das Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope (AFM)) hielt im Jahre 1986 [30] (Abb. 4a) Einzug als Folge der Tatsache, dass sein Vorgänger, das STM, keine nichtleitenden Oberflächen und Isolatoren abzubilden vermochte. Seit seiner Erfindung im Jahre 1986 hat das AFM das STM zu einem gewissen Grade übertroffen und seine Stärken in verschiedenen Anwendungsbereichen bewiesen. Genau wie das STM stützt sich das AFM auf den Einsatz einer scharfen Spitze, die eine Oberfläche abtastet. Diese Spitze ist Teil eines sog. Cantilevers oder Federbalkens, der in der Lage ist, Kräfte bis in den unteren Piconewton-Bereich hinunter zu messen. In gewisser Hinsicht ähnelt das AFM einem Plattenspieler — die Kräfte zwischen Oberfläche und Spitze führen dazu, dass der Cantilever sich vertikal biegt und durch Messung dieser Auslenkung ist es möglich, ein Abbild der Oberfläche mit atomarer Auflösung zu erhalten [31] (Abb. 4b). Die Kräfte, die entweder anziehend oder abstoßend sind, hängen von der Art der Wechselwirkung zwischen der Spitze und der untersuchten Oberfläche ab. Nachdem das Instrument zuerst zur Abbildung der Oberflächen von nichtleitfähigen Materialien [32,33] mit hoher lateraler und vertikaler Auflösung entwickelt wurde, folgte eine Anpassung der Technik für verschiedene Umgebungen, wie z.B. Vakuum, Flüssigkeiten, Raumtemperatur, niedrige Temperaturen, Magnetfelder sowie für Anwendungen in der Chemie und Biologie [34]. Die Fähigkeit zur Untersuchung von Oberflächen mit nie dagewesener Auflösung unter Einsatz dieser Technologie leitete die Entwicklung einer Fülle ähnlicher Techniken ein, die Sonden mit lokaler Wechselwirkung einsetzen. Dabei kann die Wechselwirkungskraft durch interatomare Kräften zwischen den Atomen der AFM-Spitze und denen der Oberfläche, kurzreichweitigen Van-der-Waals-Kräften oder langreichweitigen Kapillarkräften verursacht werden. Die Untersuchung der Reibungskräfte und der

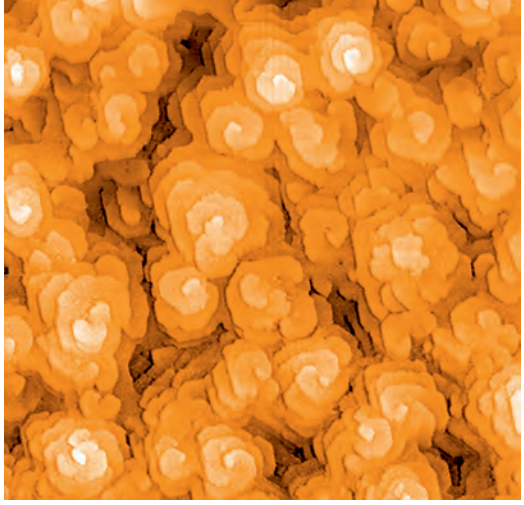
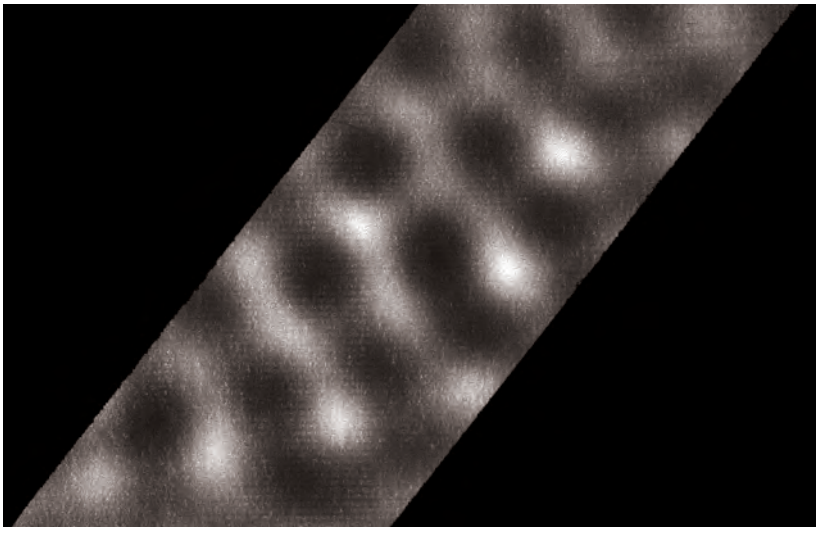
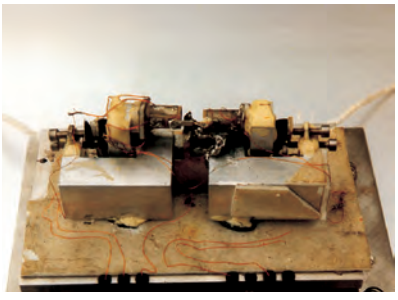
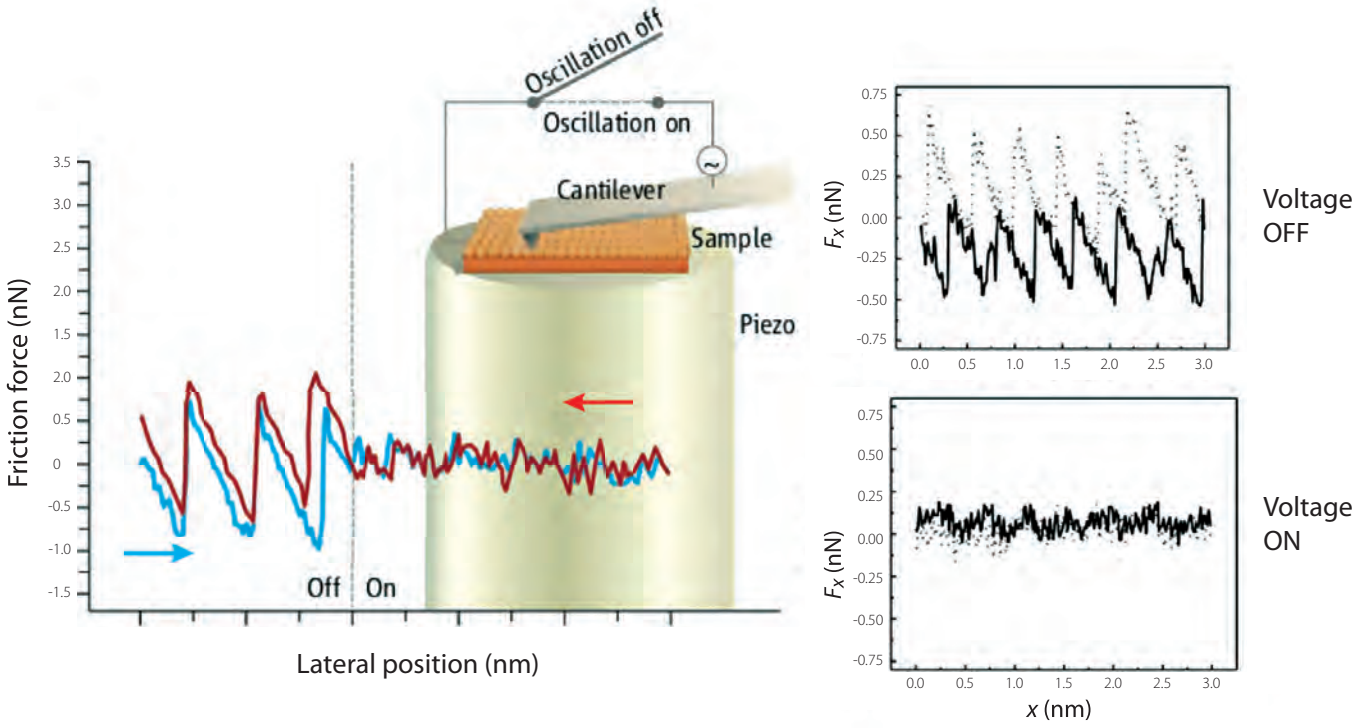


Abb. 3: Rastertunnelmikroskopaufnahme eines durch Laserablation hergestellten Hochtemperatur-Supraleiterfilms aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Bildgröße 1 µm²); Schraubenversetzungsdefekte wurden als mögliche Pinningzentren für Flußschläuche diskutiert (mit freundlicher Genehmigung von Hans Peter Lang und Robert Sum).

Abb. 4: (unten) Erstes AFM. Der Annäherung an die Probe erfolgte mithilfe eines STM als Distanzkontrolle. Das Originalinstrument ist ausgestellt im Science Museum, London (UK). (oben) Erste atomare Auflösung mit dem AFM auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) (mit freundlicher Genehmigung von Christoph Gerber).







Haftgleitprozesse [35] hat zu wichtigen Fortschritten in der Tribologie [36,37] (Abb. 5a) geführt. Durch chemisches Modifizieren der AFM-Spitze können verschiedene Eigenschaften der Probenoberfläche gemessen werden [38,39]. Zur Messung der elastischen Eigenschaften einer Oberfläche (Elastizitätsmodul-Spektroskopie [40]) wird die AFM-Spitze in einem Schwingungsmodus bewegt. Lokale Aufladungen der Spitze oder der Oberfläche bewirken elektrostatische Kräfte zwischen Spitze und Probe, wodurch die Probenoberfläche abgebildet werden kann, d.h. lokale Unterschiede in der Verteilung elektrischer Ladungen auf einer Oberfläche (elektrostatische Kraftmikroskopie [41]) können sichtbar gemacht werden. Auf ähnliche Weise können magnetische Kräfte abgebildet werden, wenn die Spitze mit magnetischem Material beschichtet wird, wie z.B. Eisen, welches entlang der Spitzenachse magnetisiert wurde (Magnetkraftmikroskopie [42], siehe Abb. 5b). Die Spitze misst das Streufeld der Probe und ermöglicht somit eine Bestimmung der magnetischen Feldverteilung der Probe. Zu beobachten ist eine starke Abhängigkeit der Auflösung vom Abstand zwischen Spitze und Probe. Informationen über den Kraftgradienten können durch Schwingungstechniken des Cantilevers gewonnen werden. Bei hohen Schwingungsfrequenzen (Cantilever mit hoher Resonanzfrequenz) können weitere Informationen über interatomare Kräfte zwischen Spitze und Probe gewonnen werden. Abhängig von der Schwingungsamplitude werden die Begriffe „Tapping Mode" oder „dynamische Kraftmikroskopie" verwendet [30,43]. Die dynamische Kraftmikroskopie ist in der Lage, eine echte atomare Auflösung auf verschiedenen Oberflächen unter Ultra-Hochvakuumbedingungen [44] zu erreichen und ermöglicht die Kraftspektroskopie an bestimmten Atomplät-

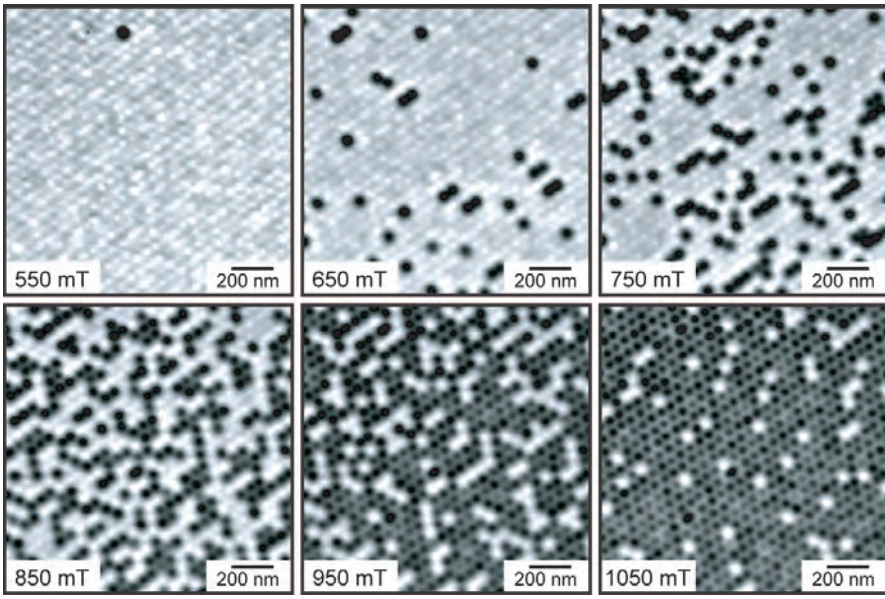


Abb. 5a) siehe. S. 84: Reibung auf atomaren Maßstab kann an- bzw. abgeschaltet werden, indem man die AFM-Spitze elektrostatisch antreibt, wobei zwischen Haften/Gleiten (stick-slip) und Supraschmierfähigkeit unterschieden wird (mit freundlicher Genehmigung von Ernst Meyer, Universität Basel).
b) Magnetkraftmikroskopische Bilder von Medien mit magnetischen Bitmustern mit einem Bitabstand von 50 nm, zur Verfügung gestellt von J. Ahner, Seagate, Fremont, CA, USA. Die bei tiefen Temperaturen (17 K) aufgenommenen Bilder zeigen denselben Bereich, nachdem allmählich die magnetische Feldstärke senkrecht zur Probenoberfläche erhöht wurde. Helle (dunkle) Punkte sind entgegengesetzt (parallel) zur Magnetisierung der Spitze magnetisiert. Die Bilder wurden im sog. Constant-Height-MFM-Modus auf dem Nanoscan PPMS-AFM von T. V. Ashworth, Nanoscan AG, Dübendorf, Schweiz (www.nanoscan.ch) aufgenommen. Die Nanoscan AG stellt das PPMS-AFM her, ein SPM, welches bei variabler Temperatur und variablem Magnetfeld betrieben werden kann und zum Einbau in das PPMS-System von Quantum Design (San Diego, CA 92121-3733, USA) entwickelt wurde. Das PPMS-AFM wurde in Zusammenarbeit mit der EMPA, der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Überlandstrasse 129 in CH-8600 Dübendorf, Schweiz entwickelt (mit freundlicher Genehmigung von T. V. Ashworth, NanoScan AG, Dübendorf, Schweiz).

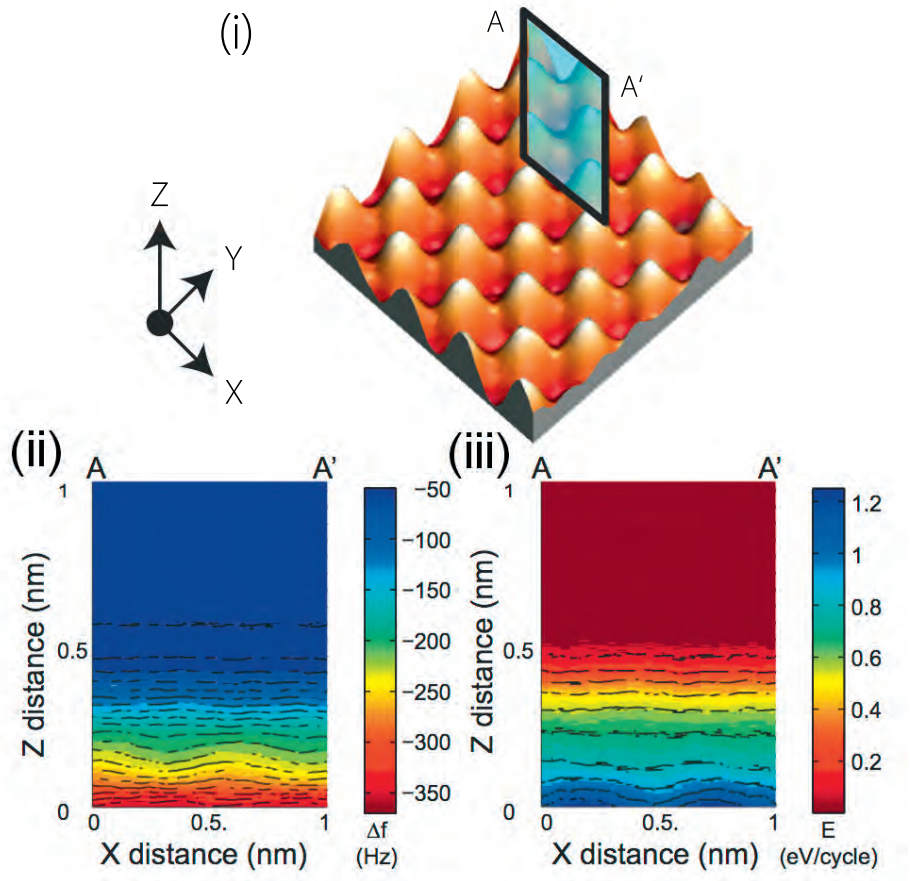


Abb. 5c) Dreidimensionale kontaktfreie AFM-Spektroskopie über der isolie-renden Oberfläche von KBr(001): (i) Topographie, (ii) Z-Distanzabhängigkeit der konservativen und (iii) dissipativen Kraft; Entwicklung in Richtung auf eine Tomographie auf atomaren Maßstab (mit freundlicher Genehmigung von S. Kawai, Universität Basel).

zen [45], aus der die Rasterkrafttomographie [46,47] (Abb. 5c) entwickelt wurde. Mithilfe der Ultraschall-Kraftmikroskopie lassen sich Materialeigenschaften lokal unterscheiden [48]. Verschiedene andere Grössen können gemessen werden, wenn die Spitze als lokales Messinstrument funktionalisiert wird, z.B. als ein sehr kleines Thermoelement zur Messung von Temperaturunterschieden in der Rasterwärmemikroskopie [49]. Die Durchführung lokal aufgelöster Messungen des chemischen Potenzials ist das Ziel der Kelvinsondenmikroskopie [50]. Kapazitätsveränderungen zwischen Spitze und Probe werden in der Rasterkapazitätsmikroskopie [51] ausgewertet. In neuesten Entwicklungen war es durch die Einführung der kontaktfreien dynamischen Kraftmikroskopie [52] unter Berücksichtigung der Dämpfung, sowie der nanomechanischen Holographie [53] möglich, Moleküle und Nanopartikel unter der Oberfläche auf nichtinvasive Weise sichtbar zu machen und zu beobachten (Abb. 6).

Ein weiterer „Nachkomme“ des STM ist das Ionenleitfähigkeitsmikrokop [54] (SICM). Es besteht aus einer elektrisch geladenen Mikro- oder Nanopipettensonde, die mit Elektrolyt gefüllt und zur Oberfläche der Probe (die für Ionen nichtleitend ist) in ein Elektrolytbad abgesenkt ist, welches an entgegengesetztem Potenzial liegt. Mit der Annäherung der Mikropipettenspitze an die Probe nimmt die Ionenleitfähigkeit und damit der Strom ab, da die Größe der Oeffnung, durch die die Ionen fließen können, reduziert wird. Schwankungen im Ionenfluss werden von einem Verstärker gemessen und von einer Scanner-Steuereinheit als Rückmeldung verwendet, um den Abstand zwischen Pipette und Probe durch Anlegen entsprechender Spannungen an den Z-Piezo-Antrieb während des Abtastvorgangs konstant zu halten. Somit kann die Spitze die Konturen der Oberfläche abtasten.

Ausser zur Abbildung von Oberflächen kann das AFM auch zur Modifizierung von Oberflächen und zur Durchführung molekularer Manipulationen bis hinunter auf die Ebene einzelner Moleküle oder Atome eingesetzt werden [55]. Durch das Aufbringen von Material auf die Spitze und/oder Probenoberfläche bzw. das Entfernen

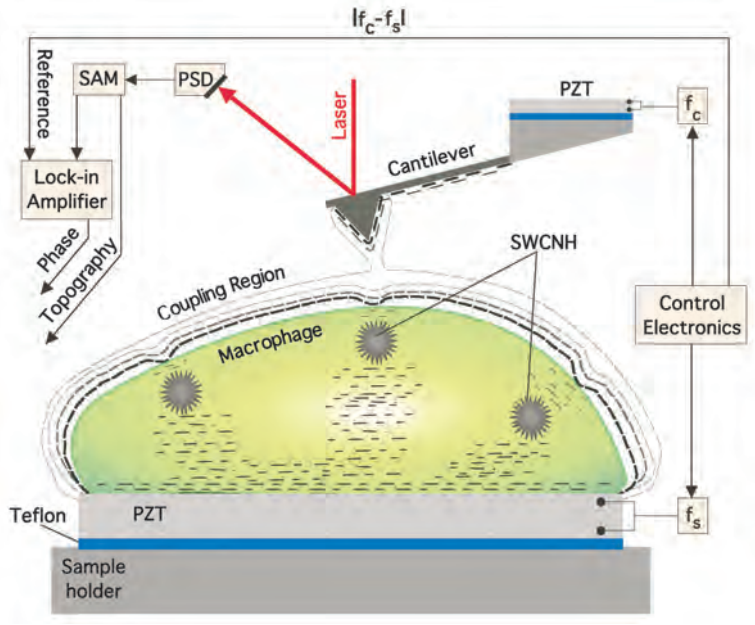


Abb. 6: Intrazelluläre Abbildung angesaugter Nanopartikel mithilfe der Ultraschall-Holographie: Das Signal Access Module (SAM) ermittelt die augenblickliche Lage des reflektierten Laserstrahls, wie sie von einem positionsempfindlichen Detektor (PSD) erfasst wird. Die dynamische Cantileversignal wird an den Eingang eines Lock-in-Verstärkers angeschlossen. Die lokale Störung in den gekoppelten Schwingungen des via Ultraschall angetriebenen Micro-Cantilever- Makrophagensystems wird mit einem Lock-in-Verstärker unter Verwendung der Differenzfrequenz fc – fs als Bezugsgröße überwacht. Durch Abbilden der Kopplungsstärke im abgerasterten Bereich der Zelle kommt ein Phasenbild zustande, das Informationen über die tiefer liegenden einwandigen Kohlenstoff-Nanohörner (SWCNHs) enthält. PZT: Antriebspiezo (mit freundlicher Genehmigung von Thomas Thundat, Oak Ridge National Laboratory).

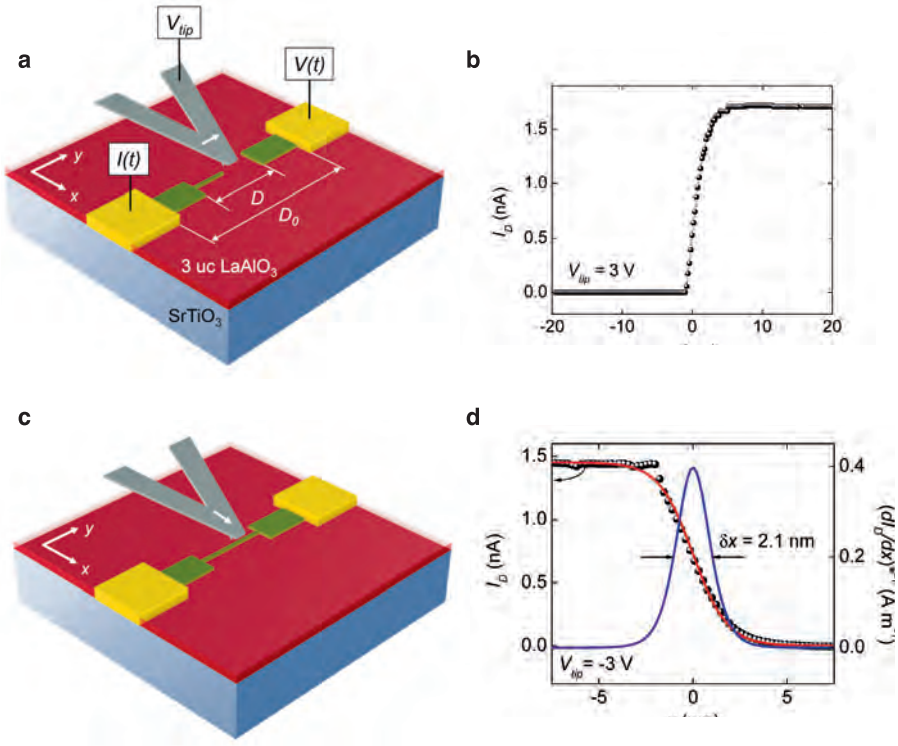


Abb. 7: Schreiben und Löschen von Nanodrähten am LaAlO3/SrTiO3 Interface: (a) Prinzipdarstellung der experimentellen Anordnung für das Schreiben eines leitenden Drahts. Eine AFM-Spitze, an der eine elektrische Spannung angelegt wird, wird von einer Elektrode zu einer zweiten im Kontaktmodus abgetastet. Die Spitze erzeugt ein elektrisches Feld, welches bewirkt, dass ein metallisches quantenmechanisches zweidimensionales Elektrongas (Q-2DEG) sich am Interface lokal unter dem Weg der Spitze bildet. (b) Mit einem Lock-in-Verstärker gemessene Leitfähigkeit zwischen den beiden Elektroden als Funktion der Position der Spitze während des Schreibens eines leitfähigen Drahts bei einer an die Spitze angelegten Vorspannung von 3V. Ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit tritt auf, sobald die Spitze die zweite Elektrode erreicht. (c) Prinzipdarstellung der experimentellen Anordnung für das Schneiden eines leitenden Drahts. Die negativ vorgespannte AFM-Spitze bewegt sich im Kontaktmodus über den leitenden Draht. Die Spitze löscht das metallische Q-2DEG lokal beim Queren des leitenden Drahts. Der Leitfähigkeit zwischen den beiden Elektroden wird aufgezeichnet, während die Spitze den Draht abtastet. (d) Gemessene Leitfähigkeit zwischen den beiden Elektroden als Funktion der Position der Spitze über dem Draht, während der Draht mit der an die Spitze angelegten Vorspannung von ?3V geschnitten wird. Ein scharfer Abfall des Leitwerts tritt auf, sobald die Spitze den Draht passiert (mit freundlicher Genehmigung von Jeremy Levy, University of Pittsburgh, U.S.A. und Jochen Mannhart, Universität Augsburg).

von Material kann eine Oberfläche zur Speicherung, Abfrage oder Löschung von Informationen [56] oder zum direkten Anlegen (sog. Patterning) nichtflüchtiger Speicher-Nanostrukturen in dotierten SrTiO3 Einkristallen [57-60] (Abb. 7) lokal modifiziert werden. Die Dip-Pen-Nanolithographie [61,62] (DPN) ist eine Nanostrukturierungstechnik, bei der die Spitze des AFM dazu verwendet wird, über einen Wassermeniskus, der unter Umgebungsbedingungen natürlich vorhanden ist, Moleküle auf eine Oberfläche zu transferieren (Fig. 8). Diese Strukturierungstechnik bietet Hochauflösung für eine Reihe molekularer und biomolekularer „Tinten" auf einer Vielzahl von Substraten wie z.B. Metallen, Halbleitern und mit Monolagen funktionalisierten Oberflächen. Das Aufnehmen von Kraft-/Distanzkurven (die Messung von Kräften als Funktion des Abstands zwischen Spitze und Probe) erlaubt Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften von Oberflächen und ihrer chemischen Eigenschaften [63]. Mit der Bildung von Bindungen zwischen der Spitze eines Rasterkraftmikroskops und einem an eine Oberfläche gebundenen Molekül kann Kraft lokal sehr präzise auf ein einzelnes Molekül ausgeübt werden und daher kann die Stärke der Bindung und die zur Brechung einzelner Bindungen erforderliche Kraft untersucht werden (Kraft-/Distanzspektroskopie und Einzelmolekülspektroskopie [64,65]). Die mechanische Analyse hinsichtlich der Form und Beschaffenheit lebender metastatischer Krebszellen mithilfe des AFM erlaubt die lokale Diagnose des Krankheitszustands von Zellen [66].

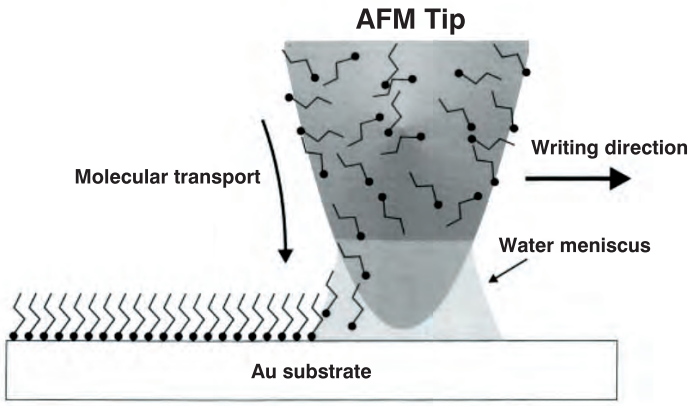
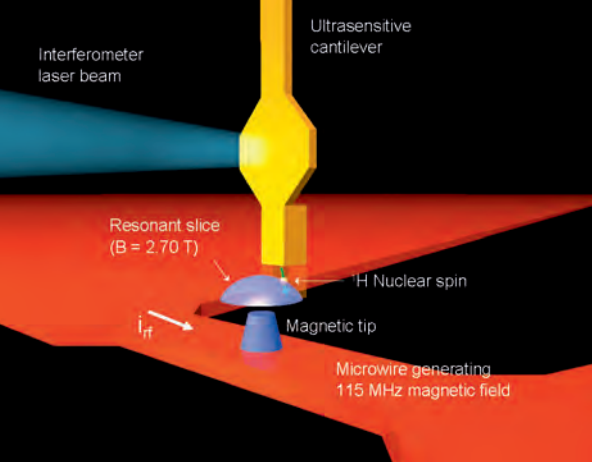


Abb. 8: Schematische Darstellung der Dip Pen Nanolithografie (DPN): Ein Wassermeniskus bildet sich zwischen der mit Oktadekanthiol (ODT) beschichteten AFM-Spitze und dem Goldsubstrat. Die Größe des Meniskus, die durch den Feuchtigkeitsgrad beeinflusst wird, wirkt sich auf die ODT-Transportrate, den effektiven Kontaktbereich zwischen Spitze und Substrat und die DPN-Auflösung aus (Nachdruck mit Erlaubnis von R.D. Piner et al, Science 283, 661 (1999)).

Die mechanische Detektion der Elektronenspinresonanz oder kernmagnetischen Resonanz (Magnetresonanzkraftmikroskopie, MRFM [67]) führt auf eine verbesserte Empfindlichkeit im Vergleich zu herkömmlichen Techniken (Abb. 9). Diese Technik hat sich seit ihrer Einführung in der Empfindlichkeit um etwa 15 Zehnerpotenzen verbessert [68] und ihre laterale Auflösung ist jetzt ebenfalls im Nanobereich [69]. Die aktuelle räumliche Auflösung des Geräts beträgt 4 nm, womit nunmehr die Detektion von 35 Kernspins möglich ist. Diese Auflösung ist weitaus besser als die mit herkömmlichen Magnetresonanztomographie-(MRT) Techniken erreichte, welche eine Auflösung im Millimeter- oder Mikrometerbereich aufweisen. Als Beispiel konnte erstmals eine dreidimensionale Abbildung eines Tabakmosaikvirus gezeigt werden [70]. Die Detektion einzelner Kernspins scheint in absehbarer Zukunft erreichbar und wird unzweifelhaft eine große Signalwirkung haben, z.B. in der Strukturbiologie durch lokale Abbildung einer Oberfläche mit chemischer Auflösung. Die Entwicklung einer Technik, die möglicherweise in der Lage ist, ein chemisch aufgelöstes Bild einer Probenoberfläche (chemische Kraftmikroskopie) liefern, hat deutlich gemacht, dass der Cantilever selbst ein sehr empfindliches Werkzeug für die Beobachtung chemischer Reaktionen und Prozesse ist.

Nanomechanische Sensoren

Ein weiteres breites Anwendungsgebiet sind chemische und biologische Sensoren [71,72] (Abb. 10). Bei diesem Ansatz können Moleküle bei ihrer Absorption auf der Cantileveroberfläche detektiert werden, da sie die Masse des Gesamtssystems verändern und demzufolge die Resonanzfrequenz des Cantilevers [73]. In physiologischen Umgebungen wird die Absorption von Biomolekülen (wie z.B. DANN [74-76], Proteine, Peptide und Antikörper [77]) durch Veränderungen der Oberflächenspannung in einer Weise detektiert, die Vorteile gegenüber standardmäßigen Biomolekulartechniken haben könnte. Allgemein sind die Möglichkeiten, die das gezielte Beschichten einzelner Cantilever mit Lagen in einem sog. Array bietet, an die sich nur bestimmte Typen von Biomolekülen anheften können, enorm [78-80].



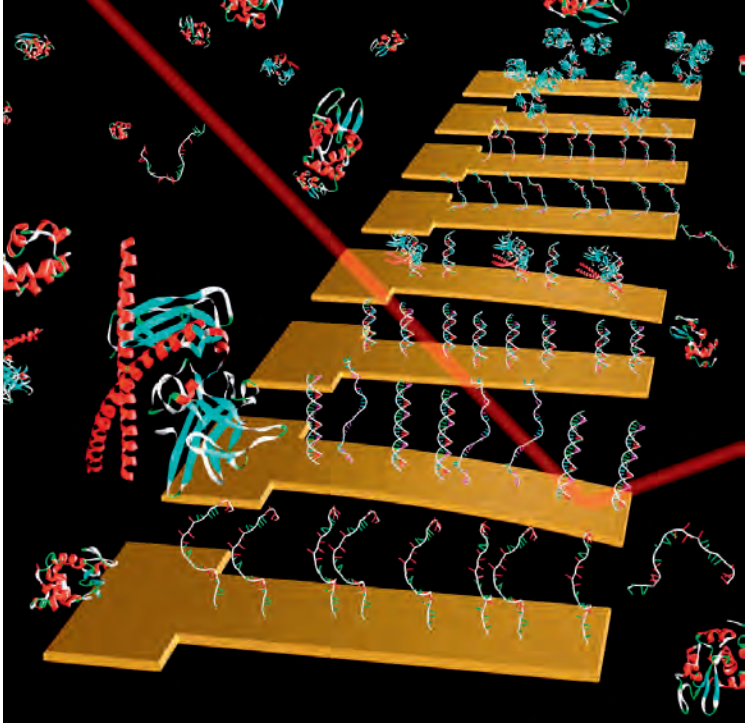


Abb. 9: Darstellung eines Magnetresonanzkraftmikroskops (MRFM) nach neuestem Stand der Technik: Eine Probe – hier schematisch als ein ^{1}H Spin gezeigt – wird dem Ende eines ultrasensitiven Cantilevers befestigt und nah an eine magnetische Spitze gebracht. Ein durch einen Mikrodraht aus Kupfer fließender Wechselstrom i_{rf} generiert ein magnetisches Wechselfeld. Wir modulieren i_{rf} zur Erzeugung periodischer ^{1}H Spin-Flips. Die resonante Schicht stellt diejenigen Punkte im Raum dar, wo das Gesamtfeld B dem Magnetresonanz-Zustand für den ^{1}H Spin entspricht. Beim Abtasten des ^{1}H Spins durch die resonante Schicht wird er einer periodischen Inversion unterzogen. Diese Spin-Flips resultieren in einer kleinen alternierenden Kraft zwischen dem ^{1}H Spin und der Magnetspitze, wodurch der Cantilever periodisch abgelenkt wird. Auf diese Weise können wir die dreidimensionale ^{1}H Dichte in einer Probe abbilden (mit freundlicher Genehmigung von Martino Poggio, Universität Basel, Schweiz).

Extraterrestrische, wissenschaftliche und wirtschaftliche Auswirkungen

In der Tat stellt noch nicht einmal der Himmel die Grenze der AFM-Technologie dar. Die im Jahre 2004 von der Europäischen Raumfahrtagentur gestartete Rosetta-Mission zum Kometen 67P enthält als Teil ihres MIDAS- (Micro-Imaging Dust Analysis System) Instruments ein AFM. Ziel dieser Mission, deren Landung auf 67P für das Jahr 2014 erwartet wird, ist die Analyse der Partikelgrößenverteilung in Kometenmaterial. Die Phoenix-Mission der NASA zum Mars im Jahre 2008 enthielt ein AFM für ähnliche Studien (Zusammenarbeit zwischen den Universitäten von Neuchâtel und Basel sowie mit der Nanosurf AG). Heute haben die Rastersensormethoden immer noch enorme Auswirkungen auf viele Fachrichtungen – von der Grundlagenphysik und Grundlagenchemie über die Informationstechnologie, Spintronics, Quantencomputer, molekulare Elektronik bis zur Biochemie. Allein im letzten Jahr wurden mehr als 6.000 wissenschaftliche Artikel zum Gebiet AFM publiziert, wodurch die Gesamtzahl laut „Web of Science“ auf mehr als 70.000 seit der Erfindung des Rasterkraftmikroskops angewachsen ist; das Rastertunnelmikroskop regte zur Publikation von 20.000 wissenschaftlichen Artikeln an. Auch existieren mindestens 500 Patente, die im Zusammenhang mit verschiedenen Formen von Rastersondenmikroskopen stehen. Die Kommerzialisierung dieser Technologie begann in der Tat schon Ende der 1980er Jahre und bislang wurden ca. 11.000 kommerzielle Systeme an Kunden in unterschiedlichen Bereichen wie der Grundlagenforschung, der Autoindustrie und sogar der Modeindustrie verkauft. Es gibt ebenfalls eine erhebliche Zahl von sich in Betrieb befindlichen Eigenbausystemen. Etwa 40 bis 50 Firmen be-

Abb. 10 (linke Seite): Schematische Darstellung eines kombinierten DNA- und Protein- Micro-Cantilever-Array-Sensors (COMBIOSENS): Die Cantilever 1, 2, 5 und 6 sind mit Einzelstrang-DNA-Molekülen zum Nachweis der Hybridisierung mit dem komplementären Strang funktionalisiert, jedoch nur die Sequenz auf Cantilever Nr. 2 entspricht dem in der umgebenden Flüssigkeit vorhandenen Komplement; daher haben sich bereits einige DNA-Doppelstrang-Moleküle auf der Oberfläche des Cantilevers gebildet. Micro-Cantilever Nr. 3 ist mit einer Doppelstrang-DNA zum Nachweis von Transkriptionsfaktoren funktionalisiert, die an spezifische DNA-Abschnitte binden. Die Cantilever Nr. 7 und 8 sind mit Proteinen bzw. Antikörpern funktionalisiert. Diese Messsonden können spezifisch andere Proteine und Antigene nachweisen (Grafik mit freundlicher Genehmigung von H.R. Hidber, Universität Basel).

schäftigen sich mit der Herstellung von Rastersondenmikroskopen und verwandten Instrumenten, deren weltweiter Umsatz 350 Millionen US$ pro Jahr beträgt.

Nanotechnologie – quo vadis?

Was bringt uns die Zukunft? In einem gewissen Maß wird die Nanotechnologie immer noch dort vom Top-down-Ansatz beherrscht, wo die Miniaturisierung eine entscheidende Rolle spielt. Es werden jedoch weltweit Anstrengungen unternommen, den Bottom-up-Ansatz der Selbstanordnung und Selbstorganisation zu übernehmen, der in der Natur so erfolgreich verwirklicht wurde, indem versucht wird, die Geheimnisse der Natur im Nanometerbereich zu entschlüsseln, um eine neue Generation von Materialien, Geräten und Systemen zu entwickeln, die diejenigen auf eindrucksvolle Weise leistungsmäßig übertreffen, die uns heute in der Informationstechnologie, der Medizin und Biologie, den Umwelttechniken, der Energiewirtschaft usw. zur Verfügung stehen. In dem Maße, in dem wir besser verstehen, wie die Natur bestimmte Aufgaben auf elementarer Ebene löst, wird es zu Errungenschaften wie einer sauberen Chemie oder sauberen Verarbeitung [81,82] kommen, die sich parallel dazu entwickeln, um z.B. Probleme der Abfallbeseitigung zu bewältigen oder zur Vermeidung der Umweltverschmutzung. Neue „intelligente" Materialien, seien sie hybrid- oder heterostrukturiert, sowie Kohlenstoffnanoröhrchen [83], verschiedene Varianten von Nanodrähten [84] oder Graphen [85,86] könnten Bestandteile neuer energiesparender Geräte sein.
Um die gesamte Funktionalität einer Zelle zu verstehen, wurden Institute für Systembiologie gegründet mit der Hoffnung, eine Zelle in einem Bottom-up-Ansatz künstlich zu synthetisieren [87]. Die Nanomedizin und die nichtinvasive Diagnose [88] wird mehr und mehr bei der Bekämpfung von Krankheiten auf molekularer Ebene auf der Tagesordnung stehen, z.B. in Form neuer Systeme zur Medikamentenabgabe auf der Grundlage von Peptiden [89,90] oder Blockcopolymer-Nanocontainern [91] als mögliche „Transportmittel" zu karzinogenen Targetzellen [92]. Die Biologie wird von der Chemie gesteuert, jedoch das Gerüst der Zelle und der Zellorganellen, wie z.B. in der Zellmembran, bildet die Nanomechanik, eine von der Natur arrangierte Vorlage, die den Versuch des Kopierens und der Umsetzung in neue Nanomaschinen wert ist. Die Rastersondenmikroskopie und die mit ihr verwandten Methoden werden in vielen dieser Untersuchungen weiterhin eine wichtige Rolle spielen und dabei helfen, von diesem Basiswissen zum Nutzen zukünftiger Technologien und zum Nutzen der Menschheit zu profitieren.

Danksagungen

Wir danken Shigeki Kawai, dass er uns seine jüngsten Rasterkraftmikroskopie-Ergebnisse zur Verfügung gestellt hat. Dem Nationalen Kompetenzzentrum für Nanowissenschaften (NCCR), dem Schweizerischen Institut für Nanowissenschaften SNI (Basel, Schweiz), dem Schweizerischen Nationalfonds, der Kommission für Technologie und Innovation (Bern, Schweiz) sowie der Cleven-Becker-Stiftung danken wir ausserordentlich für ihre Unterstützung.

Literatur

[1] Binnig, G., et al., Phys. Rev. Lett. (1982) 49, 57

[2] Binnig, G., et al., Appl. Phys. Lett. (1982) 40, 178

[3] Binnig, G., et al., Phys. Rev. Lett. (1983) 50, 120

[4] Becker, R. S., et al., Phys. Rev. Lett. (1985) 55, 2028

[5] Becker, R. S., et al., Phys. Rev. Lett. (1985) 55, 2032

[6] Gerber, C., et al., Rev. Sci. Instrum. (1986) 57, 221

[7] Hamers, R. J. and Padowitz, D. F.: Methods of Tunneling Spectroscopy with the STM in Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications, 2nd ed., Ed. by D. A. Bonnell, New York: Wiley-VCH, Inc., 2001

[8] Feenstra, R. M., et al., Surf. Sci. (1987) 181, 295

[9] Gimzewski, J. K., et al., Surf. Sci. (1987) 181, 267

[10] Kaiser, W. J. and Bell, L. D., Phys. Rev. Lett. (1988) 60, 1406

[11] Bell, L. D. and Kaiser, W. J., Phys. Rev. Lett. (1988) 60, 2368

[12] Eigler, D. M. and Schweizer, E. K., Nature (1990) 344, 524

[13] Crommie, M. F., et al., Science (1993) 262, 218

[14] Crommie, M. F., et al., Nature (1993) 363, 524

[15] Stipe, B. C., et al., Science (1998) 280, 1732

[16] Gerber, C., et al., Nature (1991) 350, 279

[17] Yazdani, A., et al., Science (1997) 275, 1767

[18] Pasupathy, A. N., et al., Science (2008) 320, 196

[19] Wise, W. D., et al., Nat. Nanotechnol. (2009) 5, 213

[20] Pletzsch, O., et al., Phys. Rev. Lett. (2006) 96, 237203

[21] Moon, C. R., et al., Nat. Nanotechnol. (2009) 4, 167

[22] Okawa, Y. and Aono, M., Nature (2001) 409, 683

[23] Venema, L. C., et al., Phys. Rev. B (2000) 61, 2991

[24] Lauritsen, J. V. and Besenbacher, F., Adv. Catalysis (2006) 50, 97.

[25] Matthiesen, J., et al., ACS Nano (2009) 3, 517

[26] Weismann, A., et al., Science (2009) 323, 1190

[27] Liljeroth, P., et al., Science (2007) 317, 1203

[28] Joachim, C. et al., Nature (2000) 408, 541

[29] Chang, S., et al., Nat. Nanotechnol. (2009) 4, 297

[30] Binnig, G., et al., Phys. Rev. Lett. (1986) 56, 930

[31] Binnig, G., et al., Europhys. Lett. (1987) 3, 1281

[32] Meyer, E., et al., Z. Phys. B - Condensed Matter (1990) 79, 3

[33] Meyer, E., et al., Nature (1991) 349, 398

[34] Seelert, H., et al., Nature (2000) 405, 418

[35] Mate, C. M., et al., Phys. Rev. Lett. (1987) 59, 1942

[36] Meyer, E., et al., Phys. Rev. Lett. (1992) 69, 1777

[37] Socoliuc, A. et al., Science (2006) 313, 207

[38] Wong, S. S., et al., Nature (1998) 394, 52

[39] Lee, D., et al., Appl. Phys. Lett. (2004) 84, 1558

[40] Stark, R. W., et al., Ultramicroscopy (1998) 75, 161

[41] Butt, H. J., Biophys. J. (1991) 60, 777

[42] Grutter, P. et al., Appl. Phys. Lett. (1990) 57, 1820

[43] Giessibl, F. J., Science (1995), 267, 68

[44] Lantz, M. A., et al., Phys. Rev. Lett. (2000) 84, 2642

[45] Sugimoto, Y., Nature (2007), 446, 64

[46] Albers, B.J. et al., Nat. Nanotechnol. (2009) 4, 307

[47] Kawai, S et al., Phys. Rev. B (2009) 79, 1

[48] Yamanaka, K., et al., Appl. Phys. Lett. (1994) 64, 178

[49] Williams, C. C., et al., Appl. Phys. Lett. (1986) 49, 1587

[50] Nonnenmacher, M., et al., Appl. Phys. Lett. (1991) 58, 2921

[51] Williams, C. C., et al., Appl. Phys. Lett. (1989) 55, 203

[52] Ashino, M., et al., Nat. Nanotechnol. (2008) 3, 337

[53] Tetard, L., et al., Nat. Nanotechnol. (2008) 3, 501

[54] Hansma, P. K., et al., Science (1989) 243, 641

[55] Sugimoto, Y., et al., Science (2008) 322, 413

[56] Binnig, G., et al., Appl. Phys. Lett. (1999) 74, 1329

[57] Beck, A., et al., Appl. Phys. Lett. (2000) 77, 139

[58] Watanabe, Y., et al., Appl. Phys. Lett. (2001) 78, 3738

[59] Cen, C., et al., Nat. Materials (2008) 7, 298

[60] Cen, C. et al., Science (2009) 323, 1026

[61] Piner, R. D., et al., Science (1999) 283, 661

[62] Hong, S. H., et al., Science (1999) 286, 523

[63] Burnham, N. A. and Colton, R. J., J. Vac. Sci. Technol. A (1989) 7, 2906

[64] Li, H. B., et al., Adv. Mat. (1998) 10, 316

[65] Fritz, J., et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (1998) 95, 12283

[66] Cross, S. E., et al., Nat. Nanotechnol. (2007) 2, 780

[67] Rugar, D., et al., Nature (1992) 360, 563

[68] Rugar, D., et al., Nature (2004) 430, 329

[69] Mamin, H. J., et al., Nat. Nanotechnol. (2007) 2, 301

[70] Degen, C. D., et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (2009) 106, 1313

[71] Gimzewski, J. K., et al., Chem. Phys. Lett. (1994) 217, 589

[72] Berger, R., et al., Science (1997) 276, 2021

[73] Thundat, T., et al., Anal. Chem. (1995) 3, 519

[74] Fritz, J., et al., Science (2000) 288, 316

[75] McKendry, R., et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (2002) 99, 9783

[76] Zhang, J., et al., Nat. Nanotechnol. (2006) 1, 214

[77] Backmann, N., et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (2005) 102, 14587

[78] McKendry, R., et al., Nat. Nanotechnol. (2008) 3, 691

[79] Braun, T., et al., Nat. Nanotechnol. (2009) 4, 179

[80] Burg, T. P. and Manalis, S. R., Nature (2007) 446, 1066

[81] Nam, K. T., et al., Science (2006) 312, 885

[82] Nam, K. T., et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (2008) 105, 17227

[83] Iijima, S., Nature (1991) 354, 56

[84] Green, J. E., et al., Nature (2007) 445, 414

[85] Novoselov, K. S., et al., Nature (2005) 438, 197

[86] Bunch, J. S., et al., Science (2007) 315, 490

[87] Ideker, T., et al., Ann. Rev. Genomics Human Genetics. (2001) 2, 343

[88] Schmid, D., et al., Eur. J. Nanomed. (2008) 1, 44

[89] Raman, S., et al., Nanomed. (2006) 2, 95

[90] Pimentel, T., et al., Chem. Biol. Drug Design (2009) 73, 53

[91] Ben-Haim, N., et al., Nano Lett. (2008) 8, 1368

[92] Nishiyama, N., et al., J. Contr. Release (2009) 133, 245