

# **Elektrochemische Kontrolle von Reibung auf Goldoberflächen in wässrigen Elektrolyten und ionischen Flüssigkeiten**

## **Dissertation**

**zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
–Physik und Mechatronik–  
der Universität des Saarlandes**

**von**

**Dipl.-Chem. Florian Hausen**

**Saarbrücken**

**2012**

Tag des Kolloquiums: 21. Februar 2013

Dekan: Herr Prof. Dr. Christian Wagner

Vorsitz: Frau Prof. Dr. Karin Jacobs

Gutachter: Herr Prof. Dr. Roland Bennewitz

Herr Prof. Dr. Rainer Birringer

Akad. Mitarbeiter: Herr Dr. Michael Koblichka

Man muss die kleinen Dinge sehen,  
um den großen Dingen Beachtung schenken zu können.

Für Daniela und Julia



### **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Florian Hausen



Die vorliegende Arbeit wurde am INM–Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken im Programmbereich *Nanotribologie* angefertigt. Ich danke dem Institut für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit und insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. E. Arzt, dem wissenschaftlichen Geschäftsführer des Instituts, für die fortwährende Unterstützung des Projektes. Ein großer Dank geht an meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. R. Bennewitz, für die vielen Diskussionen und Gespräche und das Vertrauen in meine Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. Birringer danke ich für die freundliche Übernahme der Berichterstattung.



# Zusammenfassung

Die Kontrolle von Reibung auf kleiner Skala ist von fundamentaler Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf die fortschreitende Miniaturisierung von mechanischen Bauteilen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochaufgelöste Experimente zur Reibung in ultrasauberen Flüssigkeiten durchgeführt, um so die Möglichkeiten der Kontrolle von Reibungskräften auf Gold in wässrigen Elektrolyten und ionischen Flüssigkeiten auf atomare Mechanismen zurückführen zu können. Die Kombination der Rasterkraftmikroskopie mit elektrochemischen Methoden erlaubt es, die Oberflächeneigenschaften reversibel und *in situ* zu variieren. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Reibungskraft mit der atomaren Oberflächenrauigkeit skaliert. Auf reinen, rekonstruierten Goldoberflächen ist die Reibung sehr gering und nur schwach von der Normalkraft abhängig. Mit der Modifikation der Oberfläche durch Aufhebung der Rekonstruktion, durch Oxidation oder durch ionische Adsorbate wird eine signifikante Zunahme der Reibungskraft beobachtet. Die Prozesse sind reversibel und erlauben eine aktive Kontrolle und Schaltbarkeit der Reibung. Ionische Flüssigkeiten werden genutzt, um das effektive elektrochemische Fenster zu vergrößern. Es wird gezeigt, dass die Reibung über das Verhalten eingeschlossener ionischer Schichten anstatt durch die Modifikation der Oberfläche an sich geschaltet werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen eine breite Anwendbarkeit des Konzepts der elektrochemischen Kontrolle von Reibungskräften.



# Abstract

The control of friction at small scales is of utmost importance, particularly due to the continuing miniaturization of mechanical devices. Within this thesis, high-resolution friction experiments in ultra-clean liquids have been performed to attribute the possibilities of a control of friction forces on gold surfaces in aqueous electrolytes and ionic liquids to atomistic mechanisms. Combining atomic force microscopy and electrochemical methods allows one to reversibly change the properties of the surfaces *in situ*. This thesis will demonstrate that friction forces scale with the surface roughness. Friction on clean and reconstructed gold surfaces is extremely low and depends only weakly on normal loads. A modification of the surface resulting from a lifting of the reconstruction, an oxidation or by the adsorption of ionic species yields in considerably higher friction forces. These processes are reversible and allow for an active control and switchability of friction. Ionic liquids are used to increase the effective electrochemical window. It will be demonstrated that friction can be controlled by confined ionic layers rather than by a modification of the underlying surface itself. The results of this thesis confirm a wide applicability of the concept of an electrochemical control of friction.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit . . . . .	2
<b>2 Grundlagen und Experimentelles</b>	<b>5</b>
2.1 Tribologie . . . . .	5
2.2 Elektrochemische Grundlagen . . . . .	9
2.2.1 Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht . . . . .	9
2.2.2 Elektrochemische Zellen . . . . .	11
2.2.3 Zyklische Voltammetrie . . . . .	13
2.3 Rasterkraftmikroskopie . . . . .	15
2.3.1 Funktionsweise . . . . .	15
2.3.2 Wechselwirkungen zwischen einer AFM-Spitze und einer Probe .	17
2.3.3 Agilent 5500 AFM . . . . .	25
2.3.4 Auswahl geeigneter Cantilever . . . . .	27
2.3.5 Kalibration der Cantilever . . . . .	29
2.4 Verwendete Chemikalien . . . . .	31
2.5 Reinigung und Präparation der Kristalloberflächen . . . . .	33
2.5.1 Goldoberflächen . . . . .	33
2.5.2 Kupferoberflächen . . . . .	33
2.6 Experimentelle Vorgehensweise und Begriffsdefinitionen . . . . .	34

<b>3</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>39</b>
3.1	Kontrolle der Reibung . . . . .	39
3.2	Reibung unter elektrochemischen Bedingungen . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
4.1	Oberflächenrekonstruktion und Reibungsverhalten . . . . .	45
4.1.1	Ergebnisse . . . . .	47
4.1.2	Diskussion . . . . .	54
4.2	Anionenadsorption und Reibungsverhalten . . . . .	63
4.2.1	Ergebnisse . . . . .	65
4.2.2	Diskussion . . . . .	75
4.3	Elektrochemische Oxidation und Reibungsverhalten . . . . .	79
4.3.1	Ergebnisse . . . . .	80
4.3.2	Diskussion . . . . .	89
4.4	Reibung in ionischen Flüssigkeiten . . . . .	95
4.4.1	Ergebnisse . . . . .	100
4.4.2	Diskussion . . . . .	112
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>121</b>
5.1	Kationische Adsorbate . . . . .	121
5.2	Einfluss der Oberflächenmorphologie . . . . .	125
5.3	Anwendung von ionischen Flüssigkeiten . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Ergebnisse auf einen Blick</b>	<b>131</b>
	<b>Publikationen und Stipendien</b>	<b>134</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>137</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>

# Abkürzungsverzeichnis

a	Periodizität des Oberflächenpotentials
A	Kontaktfläche
AE	Arbeitselektrode
AFM	Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid-Elektrode
$A_H$	Hamaker-Konstante
Au	Gold
B	Breite des Cantilevers
Cu	Kupfer
Cu/Cu <sup>2+</sup>	Kupfer/Kupfer <sup>2+</sup> -Elektrode
CV	Zyklische Voltammetrie / Zyklisches Voltammogramm
D	Abstand zwischen der Spitze und der Probe oder zwischen zwei Ladungen
$E_0$	Elektrochemisches Standardpotential
$E_i$	Elastizitätsmodul
[EMIm][OTf]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat
[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazoethylsulfat
$\epsilon_0$	Vakuumpermittivität
$\epsilon_r$	Permittivität des Elektrolyten oder eines Mediums
$E_{rev}$	Gleichgewichtspotential
F	Faraday-Konstante
$F_{el}$	Elektrostatische Kraft
$F_L$	Reibungskraft
$F_{lat}$	laterale Kraft
$F_N$	Normalkraft
$F_{ds}$	Doppelschichtkraft
$F_{vdW}$	van-der-Waals Kraft
GE	Gegenelektrode

## Abkürzungsverzeichnis

---

h	Höhe der Spitze
H-Zelle	Elektrochemische Zelle außerhalb des AFMs
HOPG	Hochorientierter pyrolytischer Graphit
IHP	Inner Helmholtz Plane, Innere Helmholtzschicht
IL	Ionic Liquid, Ionische Flüssigkeit
Kel-F <sup>®</sup>	Polychlortrifluorethylen, PCTFE
$k_N$	normale Federkonstante des Cantilevers
$k_L$	laterale Federkonstante des Cantilevers
L	Länge des Cantilevers
$\lambda$	Debye-Länge
LFM	Lateral Force Microscopy, Lateralkraftmikroskopie
M	Molarität
$\mu$	Reibungskoeffizient
NHE	Normalwasserstoffelektrode
nm	Nanometer
nN	Nanonewton
OHP	Outer Helmholtz Plane, äußere Helmholtzschicht
$\omega_f$	Resonanzfrequenz
PCTFE	Polychlortrifluorethylen, Kel-F <sup>®</sup>
PEEK	Polyetheretherketon
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon <sup>®</sup>
Pt	Platin
Pt-QRE	Platin/Platinoxid-Quasireferenzelektrode
[Py <sub>1,4</sub> ][FAP]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
PZC	Point of Zero Charge, Nullladungspotential
q	Ladung
Q	Güte
r	Spitzenradius
R	allgemeine Gaskonstante
RE	Referenzelektrode
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
s	Sekunde
SFA	Surface Force Apparatus, Oberflächenkraftapparat
$S_N$	Sensitivität

---

t	Dicke des Cantilevers
T	Temperatur
UHV	Ultrahochvakuum
UPD	underpotential deposition, Unterpotentialabscheidung
V	Volt
$\nu_i$	Poissonzahl

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Reibung nach Coulomb . . . . .	6
2.2	Prandtl-Tomlinson-Modell . . . . .	7
2.3	Doppelschicht nach Helmholtz . . . . .	10
2.4	Elektrochemische Zellen . . . . .	12
2.5	Zyklische Voltammogramme für Au(111) und Au(100) . . . . .	13
2.6	Funktionsweise eines AFMs, schematisch . . . . .	16
2.7	Kraft-Distanz Kurve, schematisch . . . . .	18
2.8	DLVO-Theorie . . . . .	21
2.9	Atomare Auflösung von Au(100) . . . . .	25
2.10	Agilent 5500 . . . . .	26
2.11	Potentialabhängigkeit der Cantilever . . . . .	27
2.12	SEM Aufnahmen der Cantilever . . . . .	29
2.13	Definition der Reibungskraft . . . . .	36
4.1	Au(111)-Rekonstruktion . . . . .	46
4.2	Au(100)-Rekonstruktion . . . . .	47
4.3	Aufhebung der Au(111)-Rekonstruktion . . . . .	48
4.4	Skalenabhängige Au(111)-Rekonstruktion . . . . .	49
4.5	$F_N$ vs. $F_L$ auf der Au(111)-Rekonstruktion . . . . .	50
4.6	Aufhebung der Au(100)-Rekonstruktion . . . . .	51
4.7	Chronoamperometrie während der Aufhebung der Au(100)-Rekonstruktion . . . . .	52
4.8	Schaltmessung: Au(100)-Rekonstruktion in $H_2SO_4$ . . . . .	53
4.9	Schaltmessung: Au(100)-Rekonstruktion in $HClO_4$ . . . . .	59
4.10	Kraft-Distanz-Kurven für Au(100) in $H_2SO_4$ . . . . .	60
4.11	Zyklische Voltammogramme für Au(111) in $H_2SO_4$ und $HClO_4$ . . . . .	64
4.12	Friktogramme von Au(111) . . . . .	66
4.13	Überstruktur der Sulfationen auf Au(111) . . . . .	68

---

4.14	Normalkraftabhängige Ordnung von Sulfat . . . . .	70
4.15	Normalkraftabhängige Abbildung von Sulfat . . . . .	71
4.16	Normalkraftabhängige Sulfatadsorption bei höherem pH-Wert . . . . .	72
4.17	Friktogramm von Au(100) in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	74
4.18	Friktogramm von Au(111) in HClO <sub>4</sub> . . . . .	81
4.19	Übergang Au(111) → AuO <sub>x</sub> in HClO <sub>4</sub> . . . . .	82
4.20	Schaltmessung Au(111) → AuO <sub>x</sub> in HClO <sub>4</sub> . . . . .	83
4.21	Beginnender Verschleiß der Au(111)-Oberfläche . . . . .	84
4.22	Schaltmessung: Au(111) → AuO <sub>x</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	85
4.23	Zusammenfassung der Schaltmessung 4.22 . . . . .	86
4.24	Übergang Au(111) → AuO <sub>x</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	87
4.25	Schaltmessung: Au(100) → AuO <sub>x</sub> in HClO <sub>4</sub> . . . . .	88
4.26	Friktogramm für Au(100) in HClO <sub>4</sub> . . . . .	89
4.27	Anordnung von ILs in Schichten . . . . .	97
4.28	Kraft-Distanz Kurven und Kraft-Abstands Profil in ILs . . . . .	98
4.29	Hochaufgelöste LFM-Aufnahme von Au(111) in [EMIm][OTf] . . . . .	101
4.30	Schaltmessung: Au(111) in [EMIm][OTf] . . . . .	102
4.31	Friktogramme von Au(111) in [EMIm][OTf] . . . . .	104
4.32	Friktogramme von Au(111) in [EMIm][EtSO <sub>4</sub> ] . . . . .	105
4.33	Reibung in 50/50-Vol % [EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]/H <sub>2</sub> O . . . . .	107
4.34	Einfluss der Schichtstruktur der IL auf LFM-Aufnahmen . . . . .	109
4.35	Friktogramm von Au(111) in [Py <sub>1,4</sub> ][FAP] . . . . .	110
4.36	Hochaufgelöste LFM-Aufnahme von Au(111) in [Py <sub>1,4</sub> ][FAP] . . . . .	111
4.37	Schaltmessung: IL Anion → IL Kation in [Py <sub>1,4</sub> ][FAP] . . . . .	112
5.1	LFM-Aufnahme und Friktogramme der Cu UPD . . . . .	123
5.2	Normalkraftabhängigkeit der Reibung auf Cu-UPD-Schichten . . . . .	124
5.3	Schaltmessung Cu → CuO in Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	126
5.4	Schaltbarkeit der Reibung auf technischem Kupfer . . . . .	127
5.5	Stahl in IL . . . . .	129



# 1 Einleitung

In nahezu allen Bereichen unseres alltäglichen Lebens spielt die Reibung eine fundamentale Rolle. Ohne Reibung könnten wir nicht laufen, Auto fahren oder den Klang einer Geige hören. Zentrale Meilensteine der Menschheitsentwicklung wie die Fähigkeit der Erzeugung von Feuer oder die Erfindung des Rades sind eng mit der Reibung verknüpft. Und bereits beim Bau der Pyramiden verstanden es die Ägypter, die Reibung durch Anfeuchten des Sandes zu verringern und damit zu kontrollieren. Auch aus technologischer und wirtschaftlicher Sicht ist die Reibung von höchster Bedeutung. Die durch sie verursachten Phänomene wie Abrieb und Verschleiß verursachen jährlich einen enormen volkswirtschaftlichen Schaden in Höhe von mehreren Milliarden Euro [1]. Hinzu kommt, dass der Einsatz von meist auf Öl basierenden Schmierstoffen sowohl aus umweltpolitischen Aspekten als auch im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung von mechanischen Bauteilen und Maschinen, bis in die Größenordnungen weniger  $\mu\text{m}$ , begrenzt ist. Die Kenntnis über Reibungs- und Verschleißeffekte auf dieser und noch kleinerer Skala gewinnt rasch an Bedeutung.

Bereits in seinem visionären Vortrag „*There is plenty of room at the bottom*“ im Jahre 1959, in dem Richard Feynman die Entwicklung der Nanotechnologie voraus sah, widmete er dem Thema der Schmierung von nanoskaligen Objekten ein eigenes Kapitel [2].

Die Nanotechnologie gewann in den letzten zwei Dekaden zunehmend an Bedeutung. Dieser Zuwachs ist auf die Entwicklung von Untersuchungsmethoden für die Nanometer-Skala zurückzuführen [3]. Noch heute als *Zukunftstechnologie* bezeichnet, werden viele Forschungsgelder in nanotechnologische Projekte investiert [4]. Große Hoffnungen ruhen in den Bereichen der Medizin (Wirkstofftransport, Krebstherapie und minimal-invasive Eingriffe) und Energieversorgung (Energiespeicherung, Solarzellenentwicklung) auf nanotechnologischen Entwicklungen. Auch in der Öffentlichkeit findet die Nanotechnologie große Beachtung und ist bereits in vielen Produkten allgegenwärtig (Datenspeicher, Sonnencreme, selbstreinigende Oberflächenbeschichtungen).

## 1.1 Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

Diese Arbeit wird motiviert durch die besondere Herausforderung Reibung kontrollieren zu können. In vielen technologischen Bereichen ist je nach Anwendung eine hohe oder eine niedrige Reibung wünschenswert, ohne die Reibpartner verändern zu können.

Die makroskopisch beobachtete Reibung zwischen zwei Körpern ist die Summe aus einem Zusammenspiel vieler Einzelbeiträge auf kleineren Skalen. Das tribologische Verhalten hängt von den physikalischen Eigenschaften der Oberflächen (Struktur, Defekte), der chemischen Zusammensetzung (Metall, Polymer, adsorbierte Schichten) und ihrer Vorgeschichte (polieren, ätzen) ab und wird maßgeblich durch Verunreinigungen beeinflusst [5]. Die Beschreibung von Reibungseffekten allein mittels des Reibungskoeffizienten ist daher häufig nicht ausreichend. Zur Erarbeitung fundamentalen Wissens ist es unabdingbar, exakt beschreibbare Oberflächen auf kleiner Skala lateral gegeneinander zu bewegen. Hier bietet sich die Verwendung der Rasterkraftmikroskopie an (vgl. Kapitel 2.3).

Um definierte, absolut saubere Oberflächen zu untersuchen, wurden die meisten nanotribologischen Experimente mit dem Rasterkraftmikroskop bisher im Ultrahochvakuum durchgeführt. Nachteilig an dieser Umgebung ist, dass Änderungen der Oberflächenstruktur *in situ* nicht möglich sind. Zudem werden zur Reduzierung der Reibung vielfach liquide Schmierstoffe eingesetzt, so dass Reibprozesse häufig an einer fest/flüssig-Grenzfläche stattfinden. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher eine andere Strategie verfolgt: Die Durchführung von Reibungsexperimenten auf atomarer Skala in ultrasauberen Flüssigkeiten. Kommen elektrisch leitfähige Flüssigkeiten zum Einsatz, ergibt sich als weiterer Vorteil die direkte Einflussnahme auf die Struktur von Oberflächen, unter Ausnutzung der vielfältigen Möglichkeiten der Elektrochemie (vgl. Kapitel 2.2). Die Kombination der Elektrochemie mit der Rasterkraftmikroskopie bietet ein extrem leistungsfähiges Werkzeug zur experimentellen Analyse und *in situ* Kontrolle von Reibungsprozessen auf atomarer Skala an einer fest/flüssig-Phasengrenze. Eine aktive Steuerung von Reibung ist von großem wissenschaftlichen wie technologischen Interesse.

Die Entwicklung neuartiger Materialien für die Oberflächenveredelung im Bereich tribologisch beanspruchter Materialien in Richtung einer elektrochemischen Steuerung des Reibungsverhaltens setzt eine detaillierte Kenntnis der zugrunde liegenden Mechanismen voraus. Die Verwendung der Rasterkraftmikroskopie als eine oberflächen-sensitive Untersuchungsmethode mit einer Kraftauflösung im Nanonewton-Bereich in

Kombination mit der zyklischen Voltammetrie (vgl. Kapitel 2.2.3) erlaubt es, elementare Reibungsvorgänge auf der atomaren Skala zu untersuchen.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand neben der Implementierung eines elektrochemischen Rasterkraftmikroskopes mit einem atomaren Auflösungsvermögen am INM–Leibniz-Institut für Neue Materialien darin, in der Literatur beschriebene, elektrochemisch charakterisierte Oberflächen tribologisch zu beurteilen. Weitere Fragestellungen beinhalteten die Evaluation der Kontrollierbarkeit der Reibung über elektrochemische Potentiale und die Bestimmung der zugrunde liegenden Ursachen. Denkbar sind hier sowohl strukturelle wie chemische Veränderungen der Substratoberfläche, sei es durch Rekonstruktionen, Oxidationsprozesse oder der Adsorption oder Desorption von Ionen. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten dann Ergebnisse hinsichtlich der Normalkraftabhängigkeit der Reibung auf unterschiedlichen Strukturen und des Einflusses der elektrochemischen Doppelschicht erzielt werden.

Viele industriell wichtige Materialien wie Stahl oder Aluminium besitzen ein negatives Standardpotential und sind demzufolge für eine elektrochemische Kontrolle der Reibung in wässrigen Elektrolyten nicht zugänglich. Diesen Nachteil kompensieren ionische Flüssigkeiten, die als Elektrolyte beachtliche elektrochemische Potentialfenster aufweisen. So bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit darin, ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte in elektrochemischen Tribosystemen auf kleiner Skala zu implementieren und eine breite Gültigkeit des Konzeptes der Kontrollierbarkeit von Reibung über elektrochemische Potentiale zu verifizieren.

Im weiteren Verlauf sollte der wichtigste Aspekt dieser Arbeit, die Kontrollierbarkeit der Reibung über elektrochemische Potentiale, ebenfalls hinsichtlich einer Übertragbarkeit der Ergebnisse auf größere Skalen erörtert werden. Hier stellen sich Fragen hinsichtlich des Einflusses einer Oberflächenrauigkeit auf verschiedenen Skalen und ob ein gewisser Grad an Rauigkeit des Substrates toleriert wird.



## 2 Grundlagen und Experimentelles

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen zum Verständnis der Arbeit beschrieben. Nach einer kurzen Einführung in die Tribologie werden wesentliche Begriffe und Methoden der Elektrochemie dargelegt. Es folgen die physikalischen Grundzüge der Rasterkraftmikroskopie (*engl. Atomic Force Microscopy, AFM*) und die Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes. Im Anschluß daran werden die auftretenden Kräfte zwischen einer AFM-Spitze und der Probenoberfläche und die besonderen Anforderungen an Cantilever zur Verwendung unter elektrochemischen Bedingungen erläutert. Nach der Aufführung der verwendeten Materialien schließt das Kapitel mit der Beschreibung der Versuchsdurchführung und der Definition wichtiger Begriffe, die zum Verständnis der Ergebnisse wichtig sind.

### 2.1 Tribologie

Das Wort „Tribologie“ leitet sich vom griechischen „τριβος“ (tribos) ab, das „reiben“ bedeutet. Die Tribologie als *Wissenschaft und Technik von wechselwirkenden Oberflächen bei Relativbewegungen und der damit verbundenen Vorgänge* [6], beinhaltet chemische, physikalische und werkstoffwissenschaftliche Aspekte und stellt ein interdisziplinäres, dynamisches und hochaktuelles Forschungsfeld dar.

Wissenschaftliche Untersuchungen zur Reibung gehören zu den ältesten physikalischen Studien überhaupt und wurden schon vor über 500 Jahren von Leonardo da Vinci begonnen. Weitere namhafte Wissenschaftler wie Leonhard Euler, Guillaume Amontons und Charles Coulomb befassten sich ebenfalls mit dieser Thematik. Aus ihren Forschungen gingen drei empirische Reibungsgesetze hervor:

- » Die Reibung ist unabhängig von der (geometrischen) Kontaktfläche.

- » Die Reibung ist proportional zur Normal- oder Auflagekraft.

$$F_N = \mu \cdot F_L \quad (2.1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\mu$  wird als Reibungskoeffizient bezeichnet.

- » Die Reibung ist unabhängig von der Geschwindigkeit.

Obgleich die genauen Oberflächencharakteristika der gegeneinander verschobenen Elemente unbekannt waren, konnten und können die klassischen Reibungsgesetze erstaunlich gut die Eigenschaften makroskopischer Tribosysteme beschreiben.

Die Ursache für das Phänomen der Reibung versuchte bereits Coulomb auf eine Oberflächenrauigkeit der Objekte und damit auf kleinere Skalen zurückzuführen [7]. Wie Abbildung 2.1 zeigt, nahm Coulomb an, dass es für starre Festkörper zu einer Verzahnung der Oberflächen auf mikroskopischer Ebene käme. Diese Verknüpfung könnte einem gegeneinander Verschieben widerstehen und eine Reibungskraft hervorrufen. Heutzutage ist bekannt, dass die Inkommensurabilität der meisten Oberflächen diesen geometrischen Effekt des Reibungsbeitrages jedoch weitgehend verhindert. In der modernen Nanotribologie ist dieses Prinzip unter dem Begriff der „Superlubrizität“ oder besser der „Strukturlubrizität“ bekannt [8–10].

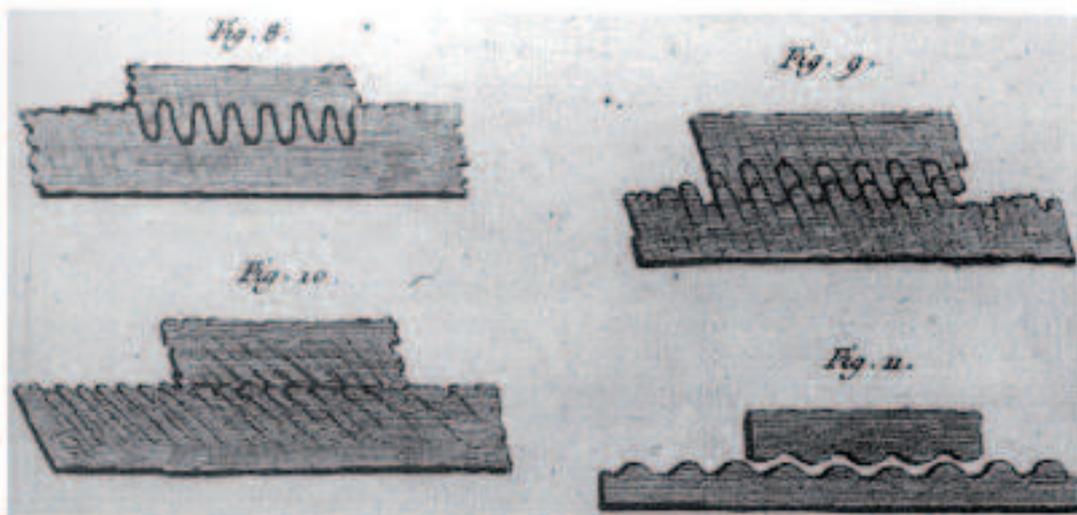


Abbildung 2.1: Darstellung der Oberflächenrauigkeit als Ursache für die Reibung, Coulomb 1785, Abbildung aus [7].

Im Jahre 1950 stellten Bowden und Tabor ihre Theorie vor, dass sich Oberflächen nur in wenigen Punkten berühren und diese die eigentliche Kontaktfläche darstellen [11]. Sie postulierten eine proportionale Abhängigkeit der Reibungskraft von der realen Kontaktfläche  $A_{real}$ :

$$F_N = \tau \cdot A_{real} \quad (2.2)$$

mit der Scherfestigkeit  $\tau$  als Proportionalitätskonstanten.

Mit zunehmender Normalkraft vergrößert sich die Kontaktfläche durch Zunahme an Anzahl und Größe der Punktkontakte. Reibung führten Bowden und Tabor auf plastische Deformationen der Punktkontakte und damit auf Verschleißeffekte zurück. Ein solches Verhalten würde jedoch die Zerstörung der Reibkontakte in relativ kurzen Zeitspannen bedingen und widerspricht damit alltäglichen Erfahrungen.

Die Einbeziehung elastischer Prozesse ist zur Beschreibung eines Reibvorganges notwendig. Kommt es zu einer elastischen Deformation, bedingen die schnellen Bewegungen des Materials zurück in den Ursprungszustand eine Dissipation von Energie über die Anregung von Gitterschwingungen. Diesen Ansatz verfolgten bereits Prandtl im Jahre 1928 [12, 13] und Tomlinson im Jahre 1929 [14], heute bekannt als Prandtl-Tomlinson-Modell [9, 15, 16].

Es sei ein Atom elastisch an eine Oberfläche A gebunden, z.B. die AFM-Spitze. Die Verbindung zwischen dem Atom und der Oberfläche wird in Form einer Feder modelliert. Das Atom spürt ein periodisches Oberflächenpotential mit einer Amplitude  $E_0$  und einer Periodizität  $a$  einer sich zu dieser Anordnung relativ bewegenden Oberfläche B (vgl. Abbildung 2.2(a)).

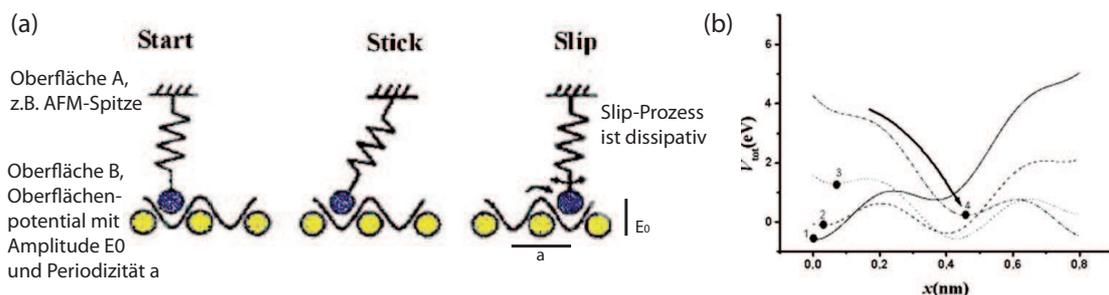


Abbildung 2.2: (a) Schematische Darstellung des stick slip Modells, nach [17] (b) Verlauf des Oberflächenpotentials zu verschiedenen Zeitpunkten der Reibbewegung, aus [15].

Es ergibt sich eine Gleichgewichtslage für das Atom, in der es verbleibt (stick), bis sich das Oberflächenpotential durch die Reibbewegung soweit verschoben hat, dass das Atom abrupt in das nächste Potentialminimum schnell (slip)(vgl. Abbildung 2.2(b)). Die energetische Differenz wird zunächst in kinetische Energie zur Bewegung des Atoms umgewandelt und dissipiert schließlich in Form von Phononen. Die aufgebrauchte Energie ist als Reibung spürbar, da sie irreversibel dissipiert und zur Aufrechterhaltung der Bewegung unentwegt zugeführt werden muss. Dieses Modell erklärt den Effekt der verschleißfreien Reibung. Der sogenannte stick-slip-Mechanismus ist unter anderem in der ersten Veröffentlichung eines Reibungsexperimentes unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops von Mate *et al.* [18] nachgewiesen worden. In den folgenden Jahren wurde dieser Mechanismus in einer Vielzahl von Studien für unterschiedlichste Oberflächen beobachtet und analysiert und ist heutzutage etabliert [19–27].

Im Bereich der Tribologie nimmt auch die Elektrochemie eine wichtige Position ein. Sie steht im Zusammenhang mit einer verstärkten Tribokorrosion [28]. Viele Werkstoffe bilden eine schützende Passivschicht durch Reaktion mit Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit aus. Obwohl nur wenige Nanometer dick, wird ein weiterer (elektro)chemischer Angriff auf das Material durch diese Passivschicht effektiv verhindert. Die Abnutzungserscheinung der Tribokorrosion beruht darauf, dass diese passivierende Oberflächenschicht infolge tribologischer Beanspruchung beschädigt wird und es so erneut zu korrosiven, chemischen Prozessen am Material kommt. Die elektrochemische Tribokorrosion kann prinzipiell an allen Reibkontakten auftreten, die mit einer elektrisch leitenden Flüssigkeit in Kontakt stehen.

## 2.2 Elektrochemische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit werden elektrochemische Vorgänge genutzt, um gezielt die Oberflächenstrukturen unterschiedlicher Goldeinkristalle *in situ* zu manipulieren. Häufig geht dies mit der Adsorption von Ionen aus der Lösung einher. Zusammenfassungen der umfangreichen Ergebnisse gibt es sowohl für die Adsorption von Anionen [29] als auch für die Unterpotential-Abscheidung (UPD) von Kationen [30] auf unterschiedlichen Substraten. In den durchgeführten Experimenten nehmen die Adsorption von Sulfat-Anionen im Vergleich zu isoelektrischen Perchlorat-Anionen sowie die Oxidation von Gold – hervorgerufen durch eine Hydroxid-Ionen Adsorption – eine Schlüsselrolle ein. Im Folgenden wird nur in soweit auf elektrochemische Grundlagen eingegangen, als sie für das Verständnis der Arbeit von Bedeutung sind. Für einen tiefergehenden Einblick sei auf Lehrbücher verwiesen [31, 32].

### 2.2.1 Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht

An der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und einer Elektrolytlösung bildet sich die sogenannte elektrochemische Doppelschicht aus. Diese Grenzschicht ist charakterisiert durch elektrostatische Wechselwirkungen der Ionen im Elektrolyten mit der Elektrode (vgl. Kapitel 2.3.2). Die Ionen des Elektrolyten sind bestrebt sich der gegensätzlich geladenen Elektrodenoberfläche möglichst weit zu nähern. Dieses Bestreben bedingt im einfachsten Modell der elektrochemischen Doppelschicht nach Helmholtz die Ausbildung zweier paralleler, starrer Schichten unterschiedlicher Ladungen (Abbildung 2.3).

Die Ausbildung einer Solvathülle hält die zur Elektrode entgegengesetzt geladenen Ionen in einem Abstand zur Elektrode. Diese Schicht wird als *äußere Helmholtzschicht* (engl.: *outer Helmholtz plane, OHP*) bezeichnet. Ihr Abstand von der Elektrode ist durch die Ladungsschwerpunkte der Ionen festgelegt und entspricht dem Radius der solvatisierten Ionen. Diese Art der Adsorption wird als nicht-spezifisch bezeichnet. Kommt es zu einer partiellen Abstreifung der Solvathülle, der spezifischen Adsorption, so liegen die Ladungsschwerpunkte der Ionen in der *inneren Helmholtzschicht* (engl.: *inner Helmholtz plane, IHP*), entsprechend einem Abstand vom Radius der adsorbierten Ionen.

Ein weitergehendes Modell der elektrochemischen Doppelschicht nach Gouy-Chapman berücksichtigt zusätzlich die thermische Bewegung der Ionen und führt zu einer diffusen Doppelschicht. Nach Stern muss die erste, unmittelbar an der Elektrode anliegende Schicht entsprechend dem Helmholtz-Modell dennoch weiterhin als starr

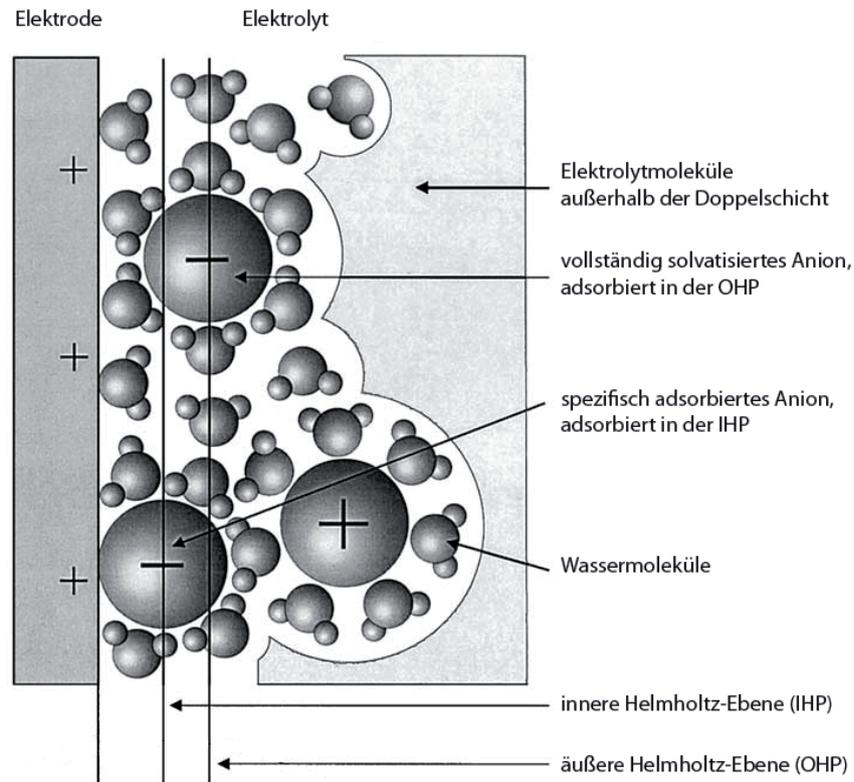


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach Helmholtz, aus [33]. Die innere Helmholtzschicht verläuft durch die Ladungsschwerpunkte der spezifisch adsorbierten Ionen, während die äußere Helmholtzschicht durch die Ladungsschwerpunkte solvatisierter Ionen verläuft.

angesehen werden. Als ein Maß für die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht dient die Debye-Länge. Diese ist gegeben durch die Gleichung:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad \text{mit} \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (2.3)$$

mit der Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$ , der Permittivität des Elektrolyten  $\epsilon_r$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Avogadro-Konstanten  $N_A$  sowie der Elementarladung  $e$ , unter Berücksichtigung der Ionenstärke  $I$ , zu bestimmen aus der Konzentration  $c$  und der Ladungszahl  $z$  [3]. Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen (0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) liefert Gleichung 2.3 für die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht einen Wert von etwa 0.8 nm. Im starren Doppelschicht-Modell nach Helmholtz liegt die äußere Helmholtzschicht etwa 0.5 nm von der Elektrodenoberfläche

entfernt. Bedeutende Beiträge der diffusen Doppelschicht sind demnach für die verwendeten Elektrolyte nicht zu erwarten. Auf eine weitergehende Beschreibung der Modelle nach Gouy-Chapman und Stern wird im Rahmen dieser Arbeit daher verzichtet. Für detaillierte Beschreibungen sei auf Lehrbücher verwiesen [31,32].

Auf der Elektrodenoberfläche können Ionen, Lösungsmitteldipole oder neutrale Moleküle über van-der-Waalsche Wechselwirkungen adsorbiert vorliegen. Das Potential der Elektrode kann eine solche Adsorption je nach Vorzeichen durch zusätzliche Coulomb-Wechselwirkungen (siehe Kapitel 2.3.2) stärken, schwächen oder ganz aufheben. Als Nullladungspotential (*engl. Point of Zero Charge, PZC*) wird das Potential einer Elektrode bezeichnet, vor der Überschlußladungen weder adsorbiert noch in der elektrochemischen Doppelschicht vorliegen. Der PZC muss für jedes elektrochemische System einzeln bestimmt werden, da er sowohl von der Struktur der Elektrode als auch von der Zusammensetzung des Elektrolyten charakteristisch abhängt.

### 2.2.2 Die elektrochemische AFM-Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung

Das elektrochemische Potential kann immer nur relativ zu einem Bezugspunkt, der Referenzelektrode, angegeben werden. Zur exakten Bestimmung des Potentials wird eine Drei-Elektroden-Anordnung genutzt, wie sie in Abbildung 2.4(a) skizziert ist. Sie besteht aus der Arbeitselektrode (AE), der Referenzelektrode (RE) und zusätzlich einer Gegenelektrode (GE). Diese Aufteilung bietet den Vorteil, dass genaue Messungen des Potentials möglich sind, weil der Strom über die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode fließt, während die Referenzelektrode wegen ihres hohen Eigenwiderstandes stromlos bleibt. Im Potentiostat wird das vorgegebene Soll-Potential mit dem zwischen der AE und RE anliegenden Ist-Potential abgeglichen. Eine Differenz wird durch einen Stromfluss durch die Zelle über die GE ausgeglichen.

In dieser Arbeit kamen Au(111)- und Au(100)-Einkristalle als Arbeitselektroden zur Anwendung. Diese Kristalle weisen einen Durchmesser der polierten Fläche von 8 mm auf, sind 3 mm dick und auf  $< 0.4^\circ$  (Au(111)) bzw.  $< 0.1^\circ$  (Au(100)) orientiert. Ihre Reinheit beträgt 99.999 %. Als Gegenelektrode diente in sämtlichen AFM-Messungen ein Golddraht mit einer Reinheit  $> 99.9\%$ . Für elektrochemische Messungen außerhalb des AFMs, in einer sogenannten H-Zelle, diente ein Platinblech als Gegenelektrode. Als Referenzelektrode kam in der H-Zelle eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) zur Anwendung.

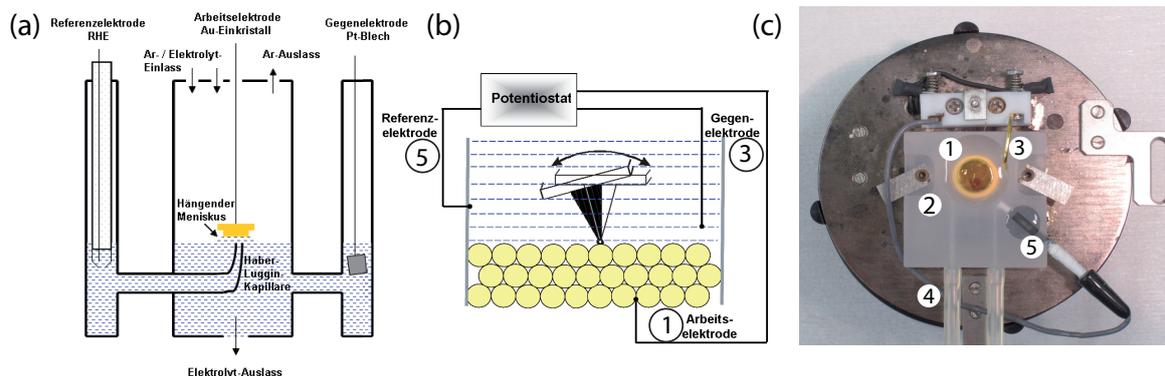


Abbildung 2.4: (a) Elektrochemische „H-Zelle“ für Messungen außerhalb des AFMs. (b) Schema des elektrochemischen AFM-Aufbaus (c) Fotografie der elektrochemischen AFM-Zelle. ① Au-Arbeitslektrode, ② Stahlplättchen zur Befestigung der Zelle, ③ Au-Gegenelektrode, ④ Zu- und Ablaufschläuche für den Elektrolyten, ⑤ Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Experimente in der AFM-Zelle erfolgten in wässrigen Elektrolyten entweder gegen eine Pt-Quasi-Referenzelektrode (Pt-QRE) oder gegen eine Silber/Silberchloridelektrode (WPI, DRIREF-2SH), in ionischen Flüssigkeiten grundsätzlich gegen Pt-QRE.

Die in den AFM-Experimenten eingesetzte elektrochemische Zelle aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE, Kel-F<sup>®</sup>) ist ein Eigenbau, da einige spezifische Anforderungen erfüllt werden mussten. Wichtigster Punkt hierbei ist die chemische Stabilität gegenüber Säuren, Basen und organischen Lösemitteln, sowie eine hohe Steifigkeit und elektrochemische Inertheit. Die elektrochemische Zelle nimmt die verwendeten Einkristallelektroden, von denen lediglich der polierte Bereich mit dem Elektrolyten in Kontakt kommen sollte, auf und wird gleichzeitig durch diese abgedichtet. Zusätzliche Materialien wie Kunststoffringe wurden nicht verbaut. Abbildung 2.4(b) zeigt den schematischen Aufbau der AFM-Zelle.

Abbildung 2.4(c) zeigt eine Fotografie der elektrochemischen AFM-Zelle, auf die sich die folgende Nummerierung bezieht. Die Arbeitslektrode (①) wurde von unten über einen Platindraht mit dem Potentiostaten verbunden. Durch diese Kontaktierung kann die Zelle allein auf mechanische Art durch den Kristall abgedichtet werden. Zu diesem Zweck wurden Stahlplättchen über Federn (②) auf die Zelle gepresst. Der Cantilever tauchte von oben komplett in die Elektrolytlösung ein, weshalb die Gegenelektrode (③) nur am Rand platziert wurde. Einen *in situ* Austausch des Elektrolyten unter Potentialkontrolle ermöglichten die im unteren Bereich der Zelle erkennbaren Zu- und Abläufe

(④). Die Dimensionen der Zelle betragen etwa  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  und ergeben ein Fassungsvermögen des Hauptelektrolytraumes von etwa 1 mL. Zur Aufnahme der Referenzelektrode (⑤) besitzen die Zellen einen separaten, kleineren Elektrolytraum, der über eine Fritte vom Hauptraum getrennt werden kann.

### 2.2.3 Zyklische Voltammetrie

Eine besondere Bedeutung im Rahmen dieser Arbeit nimmt die zyklische Voltammetrie (engl. *Cyclic Voltammetry, CV*) ein. Durch die Aufnahme von CVs können sowohl die Oberflächengüte der Kristalle vor Versuchsbeginn, als auch die exakten Potentiale der elektrochemischen Vorgänge schnell, einfach und *in-situ* bestimmt werden. Charakteristisch für die zyklische Voltammetrie ist ein dreieckförmiger Potentialverlauf an der Arbeitselektrode. Zwischen einem unteren und einem oberen Umkehrpotential wird das elektrochemische Potential mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit zyklisch verändert und gegen die Stromantwort des Systems aufgetragen.

Die Strom-Spannungs-Kurve, das sogenannte zyklische Voltammogramm ist kennzeichnend für das untersuchte System. Abbildung 2.5 zeigt die zyklischen Voltammogramme der verwendeten Au-Einkristalle in verdünnter Schwefelsäure ohne vorherige Präparation der Oberfläche in der H-Zelle.

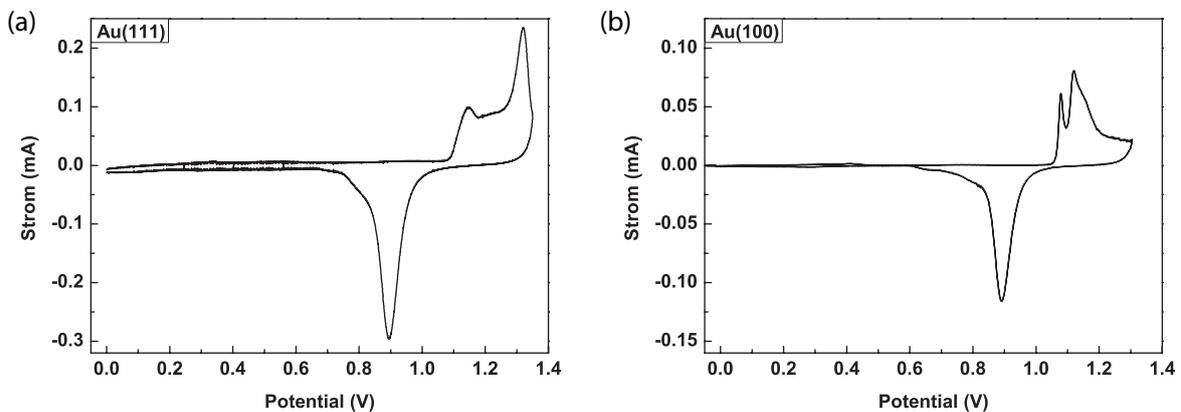


Abbildung 2.5: Zyklische Voltammogramme für (a) Au(111) und (b) Au(100) in  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Deutlich fällt der Unterschied zwischen der Au(111)- (a) und der Au(100)-Oberfläche (b) im CV auf. Die bei 1.15 V und 1.32 V bzw. 1.08 V und 1.12 V erkennbaren Peaks der Kurve beruhen auf Oxidationsprozessen der Goldoberfläche. Eine detaillierte Diskussion über die zugrunde liegenden Prozesse findet sich in [34]. Der ausgeprägte Peak bei 0.89 V

im Potentialrücklauf wird durch die Reduktion der Goldoberflächen verursacht und dient der Bestimmung der elektrochemischen Verschiebung der Referenzelektroden.

Jeder elektrochemische Prozess, was neben Reduktions- und Oxidations-Prozessen auch Ad- und Desorptionen von Ionen sowie Umlagerungen in Adsorbatstrukturen und Aufhebungen von Rekonstruktionen beinhaltet, verursacht einen Peak im zyklischen Voltammogramm. Im Verlauf dieser Arbeit werden für sämtliche Prozesse Beispiele aufgeführt werden.

Die zyklische Voltammetrie besitzt, neben der in dieser Arbeit benutzten Charakterisierung der Beschaffenheit von Oberflächen, große Bedeutung bei der Ermittlung von Redoxpotentialen von Molekülen und bei der Bestimmung von kinetischen Parametern von Redoxvorgängen an Elektroden [31].

## 2.3 Rasterkraftmikroskopie

### 2.3.1 Funktionsweise

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl.: Atomic Force Microscopy, AFM*) gehört zur Familie der Scanning-Probe-Verfahren. Diese haben gemein, dass eine feine Spitze in geringem Abstand oder Kontakt zeilenweise über die zu untersuchende Oberfläche geführt wird. Diese Bewegung wird über Piezoelemente gesteuert und kann auf atomarer Skala kontrolliert werden. Der große Vorteil dieser Verfahren besteht in der Möglichkeit, unterschiedliche Wechselwirkungen, chemischer oder physikalischer Natur, bis in den Nanometerbereich orts aufgelöst untersuchen zu können. An dieser Stelle sei für eine Beschreibung der verschiedenen Methoden auf die Literatur verwiesen, welche die einzelnen Verfahren in aller Ausführlichkeit behandelt [3, 35].

Im Rahmen dieses Kapitels wird lediglich auf einige Eigenschaften der Rasterkraftmikroskopie eingegangen, deren Kenntnis zum Verständnis der durchgeführten Experimente benötigt werden. Im Bereich der *Nanotribologie* haben sich häufig auch die Begriffe *Lateralkraftmikroskopie* (*engl.: Lateral Force Microscopy, LFM* bzw. *Reibungskraftmikroskopie* (*engl.: Friction Force Microscopy, FFM*) durchgesetzt. Diese Begriffe bezeichnen aber im Grunde das gleiche Instrument. Im Jahre 1986 entwickelten Binnig, Quate und Gerber [36] das Rasterkraftmikroskop, um Kräfte auf atomarer Skala bis hinunter zu  $10^{-18}$  N messen zu können. Innerhalb der letzten zwei Dekaden entwickelte sich das AFM zu einem Standardinstrument in der Oberflächenanalytik, sowohl in der Forschung wie in der Industrie.

Eine schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops zeigt Abbildung 2.6. Die AFM-Spitze bildet mit dem Federarm, an dem sie befestigt ist, den sogenannten Cantilever. Die verschiedenen Kraftwechselwirkungen – sowohl attraktiver wie repulsiver Natur – zwischen den Atomen der Spitze und der jeweiligen Oberfläche resultieren in einer Auslenkung des Federarms, welche detektiert wird. Kommerzielle Rasterkraftmikroskope sind im Allgemeinen mit einem optischen Detektionssystem zur Bestimmung der Auslenkungen des Cantilevers ausgerüstet. Bei dieser Variante wird die Reflexion des Lichtstrahls einer superlumineszenten Diode von der Rückseite des Cantilevers über eine positionssensitive Vier-Quadranten-Photodiode detektiert, so dass die Bewegungen des Cantilevers sehr genau nachvollzogen werden können. Die Nulllage wird so gewählt, dass der reflektierte Lichtstrahl alle Quadranten gleichmäßig ausleuchtet.

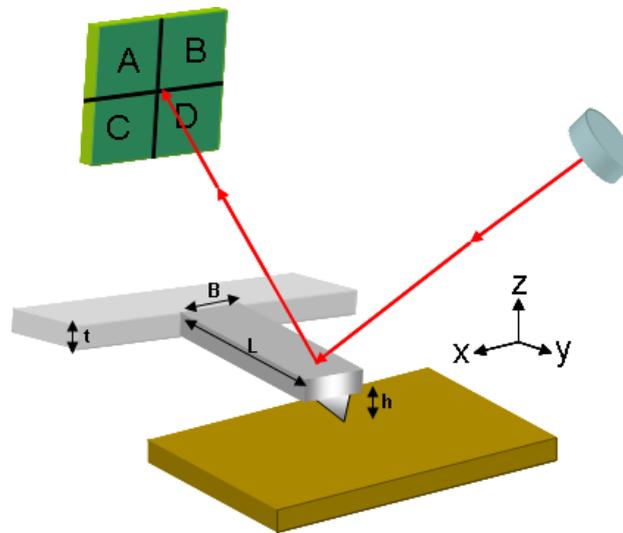


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops mit optischer Detektion. Wechselwirkungen der AFM-Spitze mit der Probe resultieren in einer Auslenkung des Federarms, die über eine positionssensitive Photodiode verfolgt wird.

Eine Auslenkung aus der Ruheposition kann in unterschiedlichen Richtungen erfolgen:

- ① Senkrecht zur Cantileverachse (Krafteinwirkung entlang der  $x$ -Richtung)
- ② Parallel zur Cantileverachse (Krafteinwirkung entlang der  $y$ -Richtung)
- ③ Vertikal zum Cantilever (Krafteinwirkung entlang der  $z$ -Richtung)

Befindet sich der Cantilever im Kontakt mit der Oberfläche, dem sogenannten *contact mode*, wird die Auslenkung des Cantilevers sowohl durch laterale Kräfte ( $F_{lat}$ ), als auch vertikale Kräfte (Normalkräfte,  $F_N$ ) bestimmt. Sämtliche Kräfte weisen grundsätzlich Beiträge in alle drei Raumrichtungen auf, so dass sich die jeweilige Gesamtkraft aus den Einzelbeiträgen ergibt. Somit wirken sich topographische Gegebenheiten auch auf das gemessene Kraftsignal aus. Diese Beeinflussung kann bei Verwendung atomar flacher Proben vermieden werden. In der  $x$ - $y$ -Ebene treten dann lediglich Reibungskräfte auf, in  $z$ -Richtung nur Normalkräfte [37].

Eine torsionale Auslenkung des Cantilevers aufgrund von Reibungskräften entlang der  $x$ -Richtung (senkrecht zur Cantileverachse) wird durch das summierte  $[(A + C) - (B + D)]$ -Signal der Photodiode wiedergegeben. Reibungskräfte entlang der  $y$ -Richtung (parallel zur Cantileverachse) führen genauso wie Normalkräfte entlang

der z-Richtung zu einer vertikalen Auslenkung des Cantilevers, die durch das summennormierte  $[(A + B) - (C + D)]$ -Signal der Photodiode wiedergegeben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die schnelle Scanachse entlang der x-Richtung bewegt, d.h. senkrecht zur Cantileverachse. Damit werden Reibungskräfte in y-Richtung größtenteils vermieden und Lateralkräfte und Normalkräfte können zeitgleich und unabhängig voneinander gemessen werden.

Zur Messung der Kraftwechselwirkungen zwischen einer AFM-Spitze und einem Substrat sind zahlreiche Messmodi entwickelt worden. Eine Übersicht ist in [35] zu finden. Reibungskraftmikroskopische Messungen werden im Kontakt bei einer konstanten Normalkraft im sogenannten *constant force* Modus durchgeführt. In diesem Messmodus wird das Piezoelement, das die Bewegungen in z-Richtung kontrolliert, über eine Regelschleife so gesteuert, dass das über die Photodiode registrierte Normalkraftsignal konstant gehalten wird. Auf diese Weise können die zwischen der AFM-Spitze und der Substratoberfläche wirkenden Kräfte ebenfalls konstant gehalten werden. Die Bewegungen des z-Piezos entsprechen dann der Topographie der Probe.

### 2.3.2 Wechselwirkungen zwischen einer AFM-Spitze und einer Probe

Wie bereits beschrieben, beruht das Messsignal in der Rasterkraftmikroskopie auf den Kräften zwischen den Atomen der Spitze und den Atomen des Substrates. Die Auslenkung des Cantilevers resultiert aus der Summe der Einzelbeiträge dieser Wechselwirkungen. Im Kontakt stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den repulsiven Kräften am äußersten Ende der AFM-Spitze, den längerreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche und der Rückstellkraft des Cantilevers ein.

#### » Kraft-Distanz-Kurven

Die Abstandsabhängigkeit der Kräfte wird in sogenannten Kraft-Distanz-Kurven deutlich. Eine solche ist in Abbildung 2.7 schematisch gezeigt.

Zunächst wird der Cantilever in eine Position gebracht, in der keine Wechselwirkungen zwischen der AFM-Spitze und der Substratoberfläche auftreten (Punkt 1 in der Abbildung 2.7). Anschließend wird die AFM-Spitze bis in den Kontaktbereich der Oberfläche angenähert und wieder zurückgezogen. Kommen sich die Spitze und die Oberfläche nah

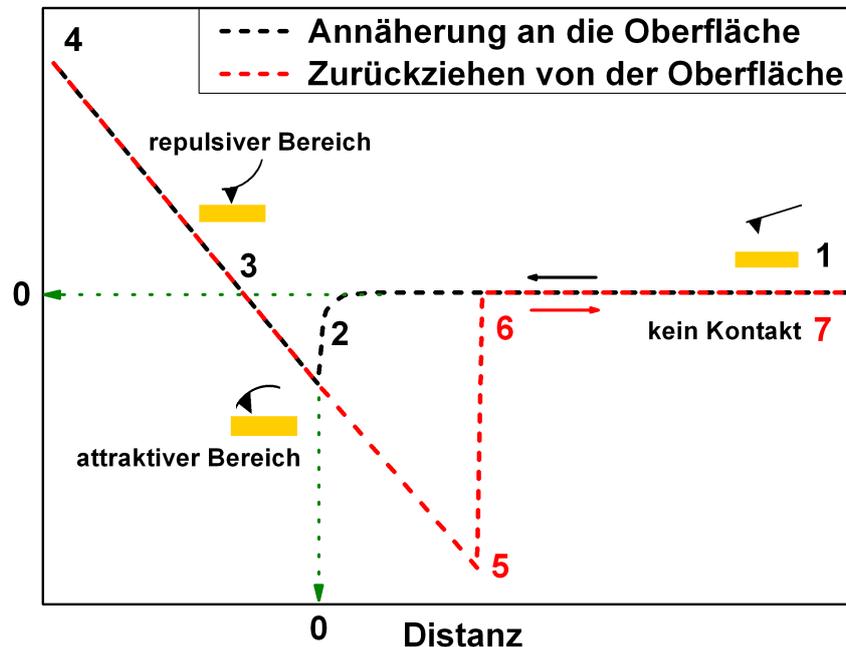


Abbildung 2.7: Schema einer Kraft-Distanz-Kurve. Die AFM-Spitze wird mit der Probe in Kontakt gebracht, wieder zurückgezogen und dabei die Auslenkung registriert. Zur weiteren Beschreibung sei auf den Text verwiesen.

genug, so bewirken langreichweitige attraktive Kräfte ein Anziehen des Cantilevers an die Oberfläche und es kommt zum sogenannten *snap-In* oder *jump-to-contact* (Bereich 2 in Abbildung 2.7). Der Cantilever wird in Richtung der Probe ausgelenkt und es kommt zum Kontakt.

Bei fortschreitender Annäherung des Cantilevers an die Probe bewirken kurzreichweitige repulsive Kräfte eine Auslenkung der AFM-Spitze in die entgegengesetzte Richtung, d.h. von der Probe weg. Im Punkt 3 in Abbildung 2.7 heben sich attraktive und repulsive Kräfte gerade auf und der Cantilever befindet sich in seiner Ruhelage. Dieser Punkt definiert den *Kraftnullpunkt* für die Bestimmung der wirkenden Normalkräfte (vgl. Kapitel 2.6). Im Idealfall einer harten Probe, die unter dem Druck des Cantilevers nicht elastisch verformt wird, ist der Verlauf bis zum Umkehrpunkt 4 linear. Die inverse Steigung in diesem Bereich geht als Sensitivität in die Umrechnung des Photodiodensignals in eine Kraft ein (vgl. Kapitel 2.3.5). Wird der Cantilever von der Oberfläche zurückgezogen, verbleibt ein Kontakt zwischen Oberfläche und AFM-Spitze, bis die Rückstellkraft des Cantilevers die attraktiven Wechselwirkungen übersteigt (Punkt 5 in Abbildung 2.7). In

diesem Moment kommt es zu einem Zurückschnellen des Cantilevers (*snap-off*) in seine Ruheposition (Punkt 6), in der er bei weiterem zurückziehen verbleibt (Punkt 7). Die Hysterese zwischen *snap-in* und *snap-off* ist ein Maß für die Summe der attraktiven Wechselwirkungen, wobei der Zahlenwert der Adhäsionskraft am Punkt 5 bestimmt werden kann. Weitere Informationen und umfangreiche Analysen von Kraft-Distanz-Kurven auf unterschiedlichen Materialien bietet die Zusammenfassung von Butt *et al.* [38].

Das Auftreten bestimmter Wechselwirkungen hängt in hohem Maß von den Umgebungsbedingungen ab. So ist die durch attraktive Wechselwirkungen verursachte Hysterese in Kraft-Distanz-Kurven in Flüssigkeiten wesentlich schwächer ausgeprägt als an Luft. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Absenz von Kapillarkräften und einer Schwächung der van-der-Waals Kräfte begründet. Sämtliche Messungen im Rahmen dieser Arbeit fanden im Elektrolyten statt. Im Folgenden werden die wichtigsten Kräfte angesprochen, die in Flüssigkeiten auftreten. Eine ausführliche Zusammenstellung der zwischen Oberflächen wirkenden Kräfte findet sich in [3].

» *van-der-Waals-Kräfte*

Unter dem Begriff der van-der-Waals Kräfte werden Dipol-Dipol Wechselwirkungen zusammengefasst. Neben der Ausrichtung permanenter Dipole zueinander, sind dies vor allem induzierte Dipol-Wechselwirkungen. Die als Londonsche Dispersionskräfte bezeichneten Wechselwirkungen beruhen auf Ladungsfluktuationen in der Elektronenhülle eines temporären Dipols, wodurch in einem Nachbaratom ein Dipol induziert wird. Beide Dipolmomente sind korreliert. Zwischen diesen Dipolen tritt die van-der-Waals-Anziehung auf und es resultiert eine attraktive Kraft. Diese kann bestimmt werden zu [3]:

$$F_{vdW} = \frac{A_H \cdot r}{6 D^2} \quad (2.4)$$

Es gehen die Hamaker-Konstante  $A_H$ , der Spitzenradius  $r$  und der Abstand zwischen der Spitze und der Probe  $D$  ein. Im Elektrolyten werden die van-der-Waals Kräfte durch Abschirmungseffekte und Bewegungen des Dielektrikums deutlich geschwächt. So wird die van-der-Waals Anziehung zwischen einer Siliziumspitze und einer Metalloberfläche in Wasser im Vergleich zum Vakuum um 78 % geschwächt [39].

### » *Elektrostatische Kräfte*

Elektrostatische Kräfte wirken zwischen Körpern, die lokalisierte Ladungen tragen. Die sich aus dieser Wechselwirkung ergebende Kraft kann auch in größeren Abständen sehr stark sein. Sie wird durch das Coulombsche Gesetz beschrieben, nach dem für zwei Punktladungen  $q$  im Vakuum oder einem Dielektrikum im Abstand  $D$  gilt:

$$F_{el} = \frac{q^+ \cdot q^-}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \cdot D^2} \quad (2.5)$$

$\epsilon_0$  und  $\epsilon_r$  bezeichnen die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und des Mediums zwischen den Ladungen. In einem Elektrolyten kommt es durch die frei beweglichen Ladungsträger zu einer Abschirmung von Ladungen, so dass elektrostatische Wechselwirkungen geschwächt werden. Die Abschirmlänge entspricht der Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht nach Gleichung 2.3. Dass elektrostatische Kräfte dennoch einen Einfluss auf die Reibung in einer Flüssigkeit haben können, wurde von Marti *et al.* [40] nachgewiesen. Durch Variation des pH-Wertes einer NaCl-Lösung konnten die Autoren unterschiedliche Oberflächenladungen auf SiO<sub>2</sub> (Probenmaterial) und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Spitzenmaterial) realisieren. Für pH-Werte  $> 6$ , dem isoelektrischen Punkt von Siliziumnitrid, fällt die Reibung signifikant ab. Die Autoren führen dies auf den Wechsel von attraktiven zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Oberfläche zurück.

### » *DLVO-Theorie*

Werden zwei Oberflächen mit ausgebildeter Doppelschicht einander angenähert, so kommt es mit Beginn einer Überlappung der Doppelschichten zu starken repulsiven Kräften. Diese Kraft ergibt sich zu [41]:

$$F_{ds} = \frac{1}{\lambda} \cdot Z \cdot r \cdot e^{-\frac{1}{\lambda} \cdot D} \quad (2.6)$$

Der Faktor  $Z$  ist eine Konstante, die analog der Hamaker-Konstanten im Falle der van-der-Waals Kräfte die Eigenschaften der Oberflächen widerspiegelt. Der Vergleich der repulsiven Kräfte aufgrund der Doppelschichtüberlappung mit den attraktiven van-der-Waals Kräften bildet die Grundlage der nach ihren Schöpfern Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek benannten DLVO-Theorie [42].

Abbildung 2.8 zeigt den Verlauf des Energiepotentials nach der DLVO-Theorie unter Berücksichtigung der Doppelschichtüberlappung und der van-der-Waals Kräfte. Für sehr kleine Abstände überwiegen die attraktiven Wechselwirkungen, bei größerem Abstand die repulsiven Kräfte. Je höher die Oberflächenladungsdichte ist, desto stärker ähnelt der Verlauf der Kurve der repulsiven Kraft durch überlappende Doppelschichten.

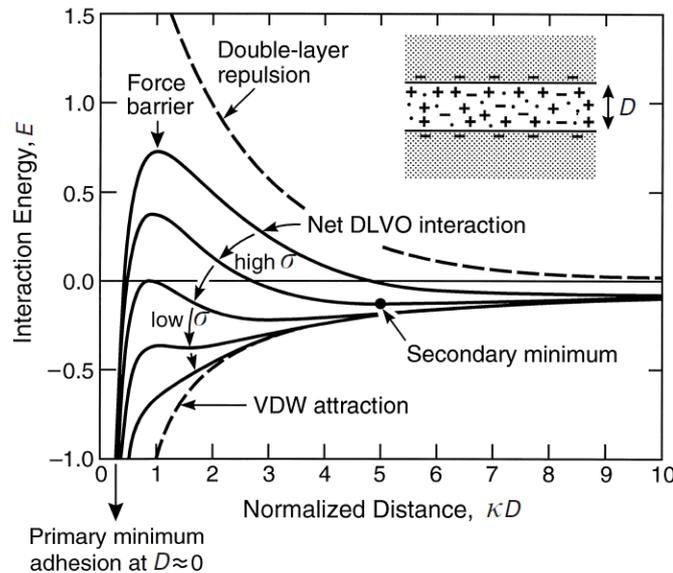


Abbildung 2.8: Verlauf der Interaktionsenergie als Funktion des Abstands zweier Oberflächen in einem wässrigen Elektrolyten ( $\kappa$  entspricht der inversen Debye-Länge  $\lambda$ ). Die repulsiven Wechselwirkungen aufgrund der Doppelschichtüberlappung überwiegen bei größerem Abstand, während die attraktiven Wechselwirkungen der van-der-Waals Kräfte bei kleinem Abstand dominieren. Die verschiedenen Kurven verdeutlichen den Einfluss von Oberflächenladungen  $\sigma$ . Abbildung aus [41].

Anhand der DLVO-Theorie lassen sich eine Vielzahl von Experimenten in einem Elektrolyten erklären. Hillier *et al.* [43] untersuchten die Kräfte zwischen einer Silizium-Kugel und einer Goldoberfläche in Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials und verschiedener Halogenid-Anionen mit dem AFM. Die Autoren finden einen Wechsel von attraktiven Wechselwirkungen bei positiven Potentialen zu repulsiven Wechselwirkungen bei negativen Potentialen. Der Nulldurchgang in Abhängigkeit des Elektrolyten spiegelt das Nullladungspotential (PZC) des jeweiligen Systems wieder. Barten *et al.* [44] nutzen ebenfalls mit Silizium-Kugeln modifizierte Cantilever, um die Doppelschicht einer Goldoberfläche zu untersuchen. Sie erweitern die Ergebnisse hinsichtlich einer Abhängigkeit der Kräfte vom pH-Wert, die sie auf die Adsorption und Desorption von Protonen zurückführen. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit berichten Valtiner *et al.* [45]

über den Einfluss der Rauigkeit eines Goldsubstrates auf die Wechselwirkungen mit einer Aminosilan-modifizierten Glimmeroberfläche. Die Autoren finden unter Verwendung des Oberflächenkraftapparates (*engl.: Surface Force Apparatus, SFA*), dass sowohl die Doppelschichtkräfte als auch die van-der-Waals-Kräfte signifikant von der Oberflächenmorphologie abhängen. Mit zunehmender Rauigkeit werden die attraktiven van-der-Waals-Kräfte geschwächt und repulsive Kräfte nehmen zu.

In allen Studien werden Abweichungen von der DLVO-Theorie im Bereich kleiner Abstände zwischen den wechselwirkenden Oberflächen gefunden. Grund hierfür sind als Hydratations-Kräfte bezeichnete repulsive Wechselwirkungen, die ihren Ursprung vermutlich in der Adsorption von Molekülen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, finden. Diese Kräfte führen zu einer Beeinflussung der Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht und insbesondere für oxidische Oberflächen in polaren Flüssigkeiten wie Wasser zu einer Aufrauung der Oberfläche [3, 45].

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Kraft-Distanz-Kurven (vgl. z.B. Abbildung 4.10) spiegeln kein Verhalten in Übereinstimmung mit der DLVO-Theorie wieder. Diese Beobachtung ist unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen verständlich. Die maximale Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht, für die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte, wurde nach Gleichung 2.3 zu etwa 0.8 nm ermittelt. Abbildung 2.8 zeigt, dass in diesem Bereich bereits die attraktiven Wechselwirkungen zu dominieren beginnen. Die genannten Arbeiten von Hillier *et al.* [43], Barten *et al.* [44] und Valtiner *et al.* [45] wurden in weniger konzentrierten Elektrolyten durchgeführt, was zu einer größeren Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht führt. Zudem sind sämtliche Experimente, die im Einklang mit der DLVO-Theorie stehen, mit dem SFA, d.h. mit einer relativ großen Kontaktfläche, durchgeführt worden oder mit Cantilevern, die anstelle der üblichen Spitze mit Kugeln mit typischen Radien von 10-20  $\mu\text{m}$  modifiziert wurden. Da die Wechselwirkungen mit dem Radius zunehmen, ist eine Übereinstimmung von Experimenten mit der DLVO-Theorie, bei Verwendung von Cantilevern mit Si-Spitzen mit typischen Radien von nur etwa 10-20 nm, nicht gegeben.

### » *Oszillierende Kräfte in Flüssigkeiten*

Werden Flüssigkeiten zwischen zwei Oberflächen eingeeengt, so treten oszillierende Kräfte auf, die auf der inneren Struktur der Flüssigkeiten beruhen [46]. Je nach Abstand der Oberflächen voneinander, werden die Flüssigkeiten zur Ausbildung von diskreten Schichten gezwungen. Beträgt der Abstand der Oberflächen gerade ein Vielfaches einer

möglichen Schichtdicke der Flüssigkeit, so ist dies energetisch bevorzugt. Für gebrochene Abstände resultiert ein Energiemaximum. Oszillatorische Kräfte können vermieden werden, wenn die Flüssigkeit nicht in der Lage ist, geordnete Strukturen anzunehmen [46]. Im Rahmen dieser Arbeit kann die Ausbildung von Schichtstrukturen bei Experimenten in ionischen Flüssigkeiten beobachtet werden (Kapitel 4.4).

» *Kontaktmechanik*

Die Wechselwirkungen zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche sind in hohem Maß von der Kontaktfläche abhängig. Wie im Abschnitt 2.1 aufgeführt, hängt nach Bowden und Tabor auch die Reibungskraft von der realen Kontaktfläche ab (Gleichung 2.2). Daher sei an dieser Stelle kurz auf die Mechanik einer AFM-Spitze im Kontakt mit einer Oberfläche eingegangen.

Ein elastischer Kontakt eines kugelsymmetrischen Körpers<sup>1</sup> und einer ebenen Oberfläche wird durch das Hertzsche Kontaktmodell beschrieben [3,48]. Die Kontaktfläche  $A$  ist unter Berücksichtigung der Kraft  $F_N$  und dem Spitzenradius  $r$  gegeben durch:

$$A = \pi \left( \frac{F_N \cdot r}{K} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{mit} \quad K = \frac{4}{3} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2.7)$$

$\nu_i$  und  $E_i$  sind die Poissonzahlen bzw. Elastizitätsmoduln des Proben- und Spitzenmaterials. Für eine Normalkraft von 2 nN und einem Spitzenradius von 20 nm ergibt sich unter Berücksichtigung der Materialkonstanten<sup>2</sup> für Gold und SiO<sub>2</sub> eine Kontaktfläche von etwa 2 nm<sup>2</sup>. Adhäsive Wechselwirkungen, die im Kontaktmodell nach Hertz vernachlässigt werden, berücksichtigen die weiterentwickelten Kontaktmodelle nach Johnson, Kendall und Robertson (JKR-Modell), sowie Derjaguin, Müller und Toporov (DMT-Modell), die in [3] und [48] ausführlich erläutert werden. Sowohl das JKR-Modell als auch das DMT-Modell führt zu einer leichten Modifizierung der für das Hertzsche Modell geltenden Gleichung 2.7, durch zusätzliche Beiträge zur Normalkraft  $F_N$ . Unabhängig vom verwendeten Kontaktmodell folgt durch Einsetzen der Kontaktfläche (u.a. nach Gleichung 2.7) in die von Tabor aufgestellte Gleichung 2.2 grundsätzlich:

$$F_L \propto F_N^{\frac{2}{3}} \quad (2.8)$$

<sup>1</sup>Die AFM-Spitze kann in guter Näherung als kugelsymmetrisch angenommen werden [47].

<sup>2</sup>Elastizitätsmoduln: 185 GPa (SiO<sub>2</sub>) bzw. 78,5 GPa (Gold), Poissonzahlen: 0.17 (SiO<sub>2</sub>) bzw. 0.42 (Gold)

Somit wird ein nicht lineares Verhalten der Reibungskraft in Abhängigkeit der Normalkraft nach der aus der Kontaktmechanik abgeleiteten Gleichung 2.8 erwartet. Diese Nichtlinearität steht zunächst im Widerspruch zum Gesetz nach Amontons (Gleichung 2.1), nach dem die Reibung linear mit der Normalkraft zunimmt. Diese Diskrepanz kann verstanden werden, wenn man die Reibungskraft durch zwei unabhängige Terme beeinflusst sieht [49, 50]:

$$F_L = \mu \cdot F_N + \tau \cdot A \quad (2.9)$$

Im Falle adhäsiver Kontakte überwiegt der zweite Term und es wird ein nicht-linearer Verlauf der Reibungskraft mit zunehmender Normalkraft beobachtet, der einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von zwei Dritteln gehorcht [49–51]. Für hohe Normalkräfte überwiegt der linke Term und das Verhalten geht in eine lineare Zunahme der Reibungskraft über. Oberflächenrauigkeiten, wie sie üblicherweise in makroskopischen Reibkontakten vorliegen, eliminieren adhäsive Kräfte, so dass Amontonsches Verhalten gefunden wird [49]. Gleiches gilt für nicht adhäsive Kontakte in nanotribologischen Experimenten, wie sie u.a. in dieser Arbeit vorliegen.

### » *Auflösungsvermögen*

Wie in Kapitel 1.1 ausgeführt, sollen im Rahmen dieser Arbeit Reibungsuntersuchungen auf atomarer Skala durchgeführt werden. Abbildung 2.9 zeigt die Lateralkraftaufnahme einer Au(100)-Oberfläche mit einer Kantenlänge von 3.1 nm.

In der Aufnahme ist die quadratische Struktur der (100)-Oberfläche verzerrt zu erkennen. Unter der Annahme eines Hertzschen Kontaktes wurde nach Gleichung 2.7 eine Kontaktfläche von etwa  $2 \text{ nm}^2$  berechnet. Eine experimentelle Bestimmung der exakten Kontaktfläche ist mit dem AFM nicht möglich, sondern kann nur über die laterale Auflösung definierter Strukturen abgeschätzt werden. Gewiss ist die Kontaktfläche deutlich größer, als die atomaren Merkmale in Abbildung 2.9. Der Abbildungscontrast beruht daher nicht auf einem Einzelatomkontakt, sondern wird eher durch die simultane Wechselwirkung mehrerer Atome hervorgerufen. Anstatt einer echten atomaren Auflösung, werden vielmehr die Gitterparameter der Oberfläche abgebildet.

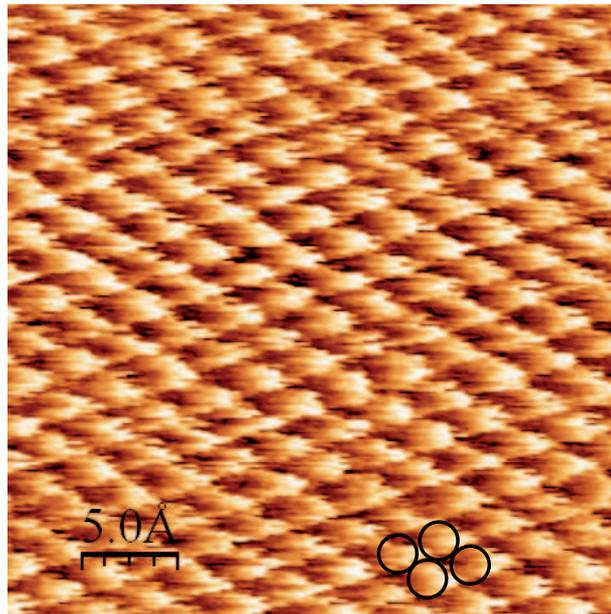


Abbildung 2.9: Lateralkraftbild der Au(100)-Oberfläche in 0.01 M HClO<sub>4</sub>.

### 2.3.3 Agilent 5500 AFM

In dieser Arbeit wurde für sämtliche Experimente ein Rasterkraftmikroskop 5500 der Firma Agilent verwendet. Dieses ist in Abbildung 2.10(a) gezeigt. Es ist speziell für Experimente in unterschiedlichen Gasen und Flüssigkeiten ausgelegt. Dafür bietet es eine abgeschlossene Kammer (①), mit verschiedenen Ein- und Auslässen (②) zur Kontrolle der Umgebungsparameter. In diese Kammer wird das AFM eingesetzt. Der gesamte Messaufbau befindet sich auf einem Granitblock (③), welcher an elastischen Seilen (④) zur Entkopplung von mechanischen Schwingungen hängt. Weitere Störungen durch akustische Vibrationen werden durch eine mit Schaumstoff ausgekleidete Kammer (⑤), sowie durch die Führung der Steuerkabel über einen neben der AFM-Kammer angebrachten Tisch vermindert.

Das als *Scankopf* bezeichnete Bauteil (⑥) ist in Abbildung 2.10(b) vergrößert dargestellt. Der Cantilever wird über eine Feder auf einer aus PEEK gefertigten Halterung (⑥a) angebracht. Wichtige Komponenten wie superlumineszente Diode und Piezoelemente sind im Scankopf (⑥b) integriert. Der positionssensitive Photodetektor wird seitlich eingeschoben (⑥c). Zur Messung werden der Cantilever, als auch die optischen Bauteile, in Form eines Pendels bewegt. Durch dieses Design befinden sich alle Bauteile oberhalb der Probe und die Gefahr einer Beschädigung von Komponenten durch austretende Flüssigkeit wird vermieden.

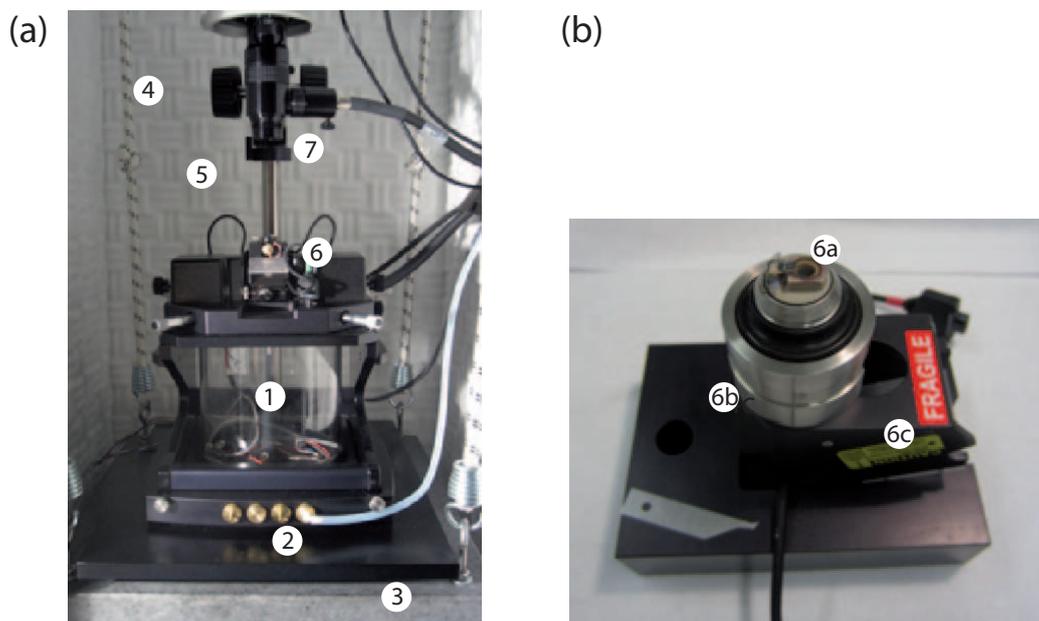


Abbildung 2.10: (a) Aufbau des Agilent 5500: ① Klimakammer zur Kontrolle der Umgebungsbedingungen, ② Ein- und Auslässe zur Klimakammer, ③ Granitblock und ④ elastische Seile zur Schwingungsreduktion, ⑤ Schaumstoff zur akustischen Isolierung, ⑥ Scankopf, ⑦ Mikroskop (b) vergrößerte Darstellung des Scankopfes ⑥, ⑥a Feder zur Cantileverhalterung, ⑥b integrierte Piezoelemente und superlumineszente Diode, ⑥c Einschub für Photodetektor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Scanner mit einem maximalen Scanbereich von  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  verwendet, wobei dieser für Messungen auf atomarer Skala durch vorgeschaltete Widerstände auf  $700\ \text{nm} \times 700\ \text{nm}$  verringert wurde. Die eigentliche Probe wurde über selbstkonstruierte Zellen (vgl. Kapitel 2.2.2) auf Probenhaltern angebracht (siehe Abbildung 2.4(c)) und wird magnetisch an den Stellmotoren gehalten. Die Kontrolle des AFM erfolgt über die Software „PicoStat 1.5“, die von Agilent für elektrochemische Messungen zur Verfügung gestellt wird. In dieser ist neben den AFM-typischen Elementen zur Steuerung der Stellmotoren und Piezoelemente ein Potentiostat integriert, der die elektrochemischen Parameter Potential und Strom kontrolliert und aufzeichnet. Großer Vorteil hierbei ist die Möglichkeit, auch diese Parameter in Form einer AFM-Aufnahme abzuspeichern, so dass für die Auswertungen exakt zeitgleich aufgezeichnete Informationen, sowohl für die mechanische Interaktion zwischen der Spitze und der Probe als auch für das elektrochemische Verhalten zur Verfügung stehen.

Das im AFM-Aufbau integrierte Mikroskop (⑦) erlaubt es, vor Versuchsbeginn eine Stelle auf der Probe auszuwählen und den Cantilever dort zu positionieren.

### 2.3.4 Auswahl geeigneter Cantilever

Untersuchungen in einer elektrochemischen Umgebung, d.h. in verdünnten Säuren oder Basen oder auch in organischen Medien wie ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyte, stellen besondere Anforderungen an die zu verwendenden Cantilever. So hat sich herausgestellt, dass Cantilever mit einer reflektionserhöhenden Beschichtung auf der Rückseite ungeeignet sind, da die Beschichtung im Elektrolyten teilweise abgelöst wird. Darüberhinaus sind Cantilever aus nichtleitenden Materialien ungeeignet, da sich ein Ladungsüberschuß an der Spitze ausbilden kann, der eine potentialabhängige Änderung der Auslenkung des Federbalkens bewirkt (vgl. Kapitel 2.3.2). Abbildung 2.11 zeigt den Unterschied zwischen einer Spitze aus Silizium an einem Siliziumnitrid-Federarm und einem komplett aus dotiertem Silizium bestehenden Cantilever in unterschiedlichen Elektrolyten.

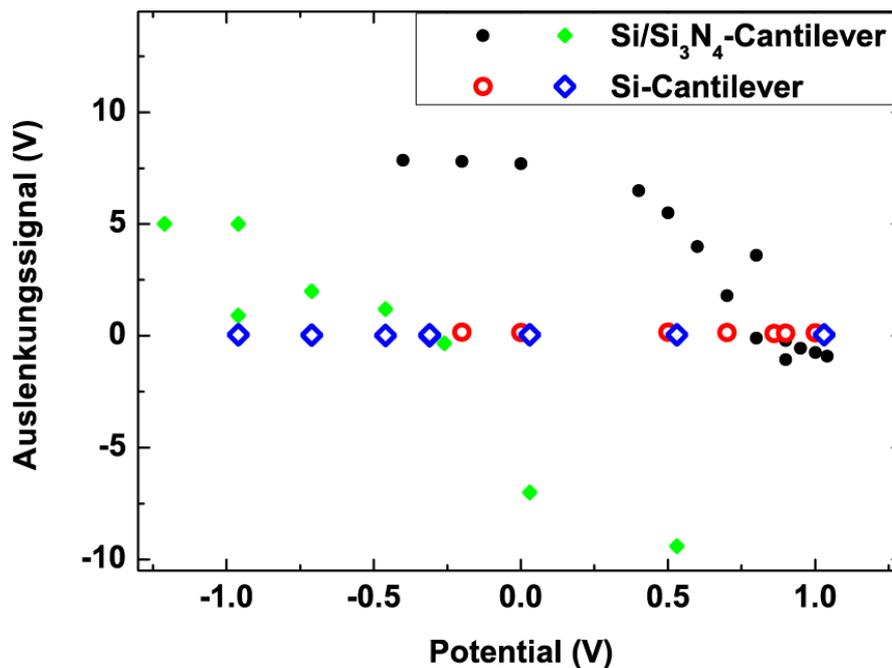


Abbildung 2.11: Vergleich der Potentialabhängigkeit des Auslenkungssignals für einen reinen Silizium-Cantilever (Nanosensors PPP-Cont, offene Symbole) und einer Si-Spitze an einem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Federarm (Veeco MSNL, geschlossene Symbole). Schwarz und rot dargestellt sind die Messwerte in verdünnter Schwefelsäure, Daten in grün und blau wurden in der ionischen Flüssigkeiten [EMIm][FAP] aufgenommen. Die Si-Cantilever bleiben unabhängig vom Potential stabil in der Auslenkung. Zu beachten: Das Potential in wässriger Lösung wurde gegen Ag/AgCl gemessen, in der IL gegen Pt-QRE.

Während der dotierte Silizium-Cantilever in der Lage ist, Ladung abzuführen und sich damit unabhängig vom angelegten elektrochemischen Potential eine konstante Auslenkung des Cantilevers ergibt, kommt es bei dem aus isolierendem Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) bestehenden Federarm des Vergleichscantilevers zur Akkumulation von Ladung an der AFM-Spitze, was zu einer extremen Abhängigkeit des Auslenkungssignals von der Spannung führt. Dieses Phänomen ist nicht nur auf verdünnte wässrige Elektrolyte beschränkt, sondern tritt auch in hochkonzentrierten Elektrolyten mit geringer Debye-Länge (vgl. Kapitel 2.2) wie ionischen Flüssigkeiten auf.

Ein letztes Auswahlkriterium liegt in der gewünschten Möglichkeit, die tribologischen Eigenschaften der Proben auf atomarer Skala untersuchen zu können. Hierzu müssen Cantilever mit einer hinreichend kleinen Federkonstanten und möglichst scharfen Spitzen verwendet werden. Die Wahl fiel auf die von der Firma Nanosensors hergestellten Cantilever mit der Bezeichnung PPP-Cont. Die Herstellerangaben sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

*Tabelle 2.1: Herstellerangaben der verwendeten PPP-Cont Cantilever der Firma Nanosensors*

Technische Daten	Nominalwert	Schwankungsbereich
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	2	1 - 3
Breite [ $\mu\text{m}$ ]	50	42.5 - 57.5
Länge [ $\mu\text{m}$ ]	450	440 - 460
Federkonstante [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	0.2	0.02 - 0.77
Resonanzfrequenz [kHz]	13	6 - 21

Typische Ergebnisse, der am INM - Leibniz Institut für Neue Materialien durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der verwendeten PPP-Cont Cantilever, sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Teil (a) zeigt eine Seitenansicht eines Cantilevers, der in Schwefelsäure benutzt wurde, in 5 000-facher Vergrößerung. An der Spitze selbst sind keinerlei Besonderheiten erkennbar. Leichte Rückstände sind am Federarm sichtbar und durch einen Pfeil markiert. Die Aufnahme einer unbenutzten Spitze aus einem anderen Winkel in einer 150 000- und 600 000-fachen Vergrößerung zeigt 2.12(b). Der Spitzenradius kann zu etwa 10 nm abgeschätzt werden. Es sind keinerlei Verunreinigungen durch die Lagerung sichtbar. In identischer Vergrößerung ist in Abbildung 2.12(c) eine in Perchlorsäure verwendete Spitze zu sehen. Die mechanische Beanspruchung führt nicht zu erkennbaren Veränderungen. Es kann also im Normalfall ausgeschlossen werden, dass sich verändernde Reibungswerte auf eine Abnutzung der Spitze zurückzuführen

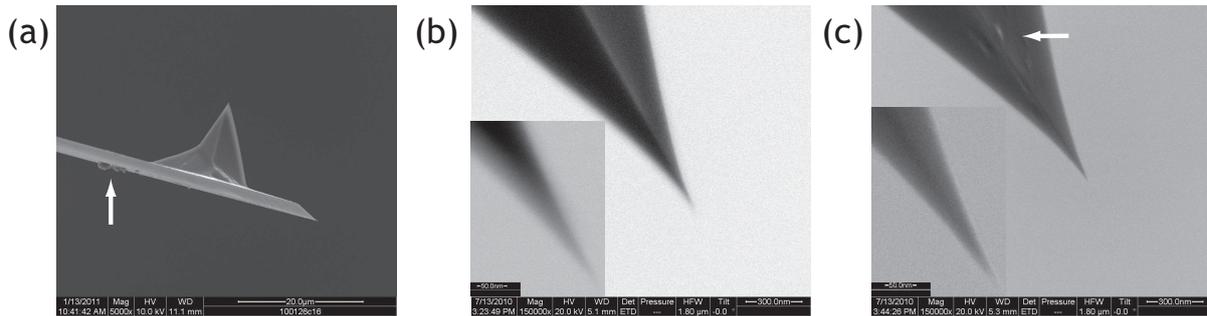


Abbildung 2.12: PPP-Cont Cantilever der Firma Nanosensors (a) 5 000-fache Vergrößerung zeigt die Form der Spitze in der Seitenansicht nach der Verwendung in  $H_2SO_4$ . Der Pfeil markiert die wenigen Rückstände am Federarm. An der Spitze selbst sind keinerlei Rückstände erkennbar. (b) Spitzenende eines unbenutzten Cantilevers in 150 000-facher und 600 000-facher Vergrößerung, der Spitzenradius liegt bei 10 nm. (c) Spitzenende eines Cantilevers nach Verwendung in  $HClO_4$  in 150 000-facher und 600 000-facher Vergrößerung. Es sind keinerlei Auswirkungen durch die mechanische Beanspruchung erkennbar. Der Pfeil deutet auf die wenigen erkennbaren Rückstände.

sind. Ähnlich zu dem in Schwefelsäure verwendeten Cantilever, sind Spuren von Rückständen auf dem Cantilever in Abbildung 2.12(c) erkennbar, die mit einem Pfeil markiert sind. Diese sind auf sich während des Trocknungsvorgangs bildende, feste Rückstände wie Salze zurückzuführen. Da Rückstände nur in Spuren auftreten, zeugt dies von der hohen Reinheit der verwendeten Elektrolyte. Alle Cantilever wurden in regelmäßigen Zeitabständen durch neue ersetzt, wobei diese ohne zusätzliche Reinigungsprozedur verwendet wurden.

### 2.3.5 Kalibration der Cantilever

Bedingt durch die Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops (vgl. Kapitel 2.3) werden die auftretenden Kräfte zunächst als Spannung in der Einheit Volt gemessen und gespeichert. Die Umrechnung der Spannung in eine Kraft (nN) erfolgt für die Normalkraft  $F_N$ , beziehungsweise für die Reibungskräfte  $F_L$ , unter Berücksichtigung der Sensitivität des Photodetektors  $S_N$  in der Einheit  $nm \cdot V^{-1}$  und der jeweiligen Federkonstanten  $k_N$  bzw.  $k_L$  mit den Spannungssignalen  $U_N$  bzw.  $U_L$  nach den Formeln

$$F_N = S_N \cdot k_N \cdot U_N \quad (2.10)$$

und

$$F_L = \frac{3}{2} \cdot \frac{h}{L} \cdot S_N \cdot k_L \cdot U_L \quad (2.11)$$

Die Variablen  $h$  und  $L$  bezeichnen die Höhe der Spitze und die Länge des Cantilevers (vgl. Abbildung 2.6). Die Sensitivität  $S_N$  stellt eine Verknüpfung zwischen den ausgelesenen Spannungswerten in Volt und der tatsächlichen Auslenkung des Cantilevers in Nanometern her. Sie ist charakteristisch für jeden Cantilever und reagiert empfindlich auf die Umgebungsbedingungen. Die experimentelle Bestimmung erfolgt durch die Aufnahme einer Kraft-Distanz-Kurve und anschließender Anpassung im linearen Kontaktbereich für kleine Auslenkungen des Piezoelements (Strecke 3–4 in Abbildung 2.7 auf Seite 18).

Die Herstellerangaben bezüglich der Federkonstanten unterliegen einem großen Schwankungsbereich. Für die quantitative Auswertung von Reibungsmessungen ist es notwendig, jeden Cantilever einzeln zu kalibrieren. Die Federkonstante für die normale Auslenkung des Cantilevers  $k_N$  und die laterale Federkonstante  $k_L$  für die Verdrillung des Cantilevers können aus den geometrischen Abmessungen (Breite  $B$ , Länge  $L$ , Höhe  $h$  und Dicke  $t$ , (vgl. Abbildung 2.6 auf Seite 16)) der verwendeten Cantilver nach den Formeln

$$k_N = \frac{E \cdot B \cdot t^3}{4 \cdot L^3} \quad (2.12)$$

und

$$k_L = \frac{G \cdot B \cdot t^3}{3 \cdot h^2 \cdot L} \quad (2.13)$$

berechnet werden.  $E$  und  $G$  bezeichnen das Elastizitätsmodul bzw. das Schermodul des Materials. Der Nachteil dieser Methode liegt in der nur schwer bestimmbaren Dicke des Cantilevers begründet. Eine elegante Methode zur Bestimmung der Federkonstanten, die lediglich die Kenntnis der Resonanzfrequenz  $\omega_f$ , der Länge und Breite des Cantilevers, sowie dessen Güte  $Q_f$  erfordert, wurde von Sader *et al.* vorgestellt [52, 53]. Sie basiert auf der Aufzeichnung der thermischen Resonanzkurve<sup>3</sup> des jeweiligen Cantilevers in einem Medium mit bekannter Vissosität (Luft) und anschließender Anpassung des Resonanzspektrums im Bereich der Resonanzfrequenz an die Formel  $P(\omega) = A_{white} + B\omega_f^4 / [(\omega^2 - \omega_f^2)^2 + \omega^2\omega_f^2/Q_f^2]$  [52]. Bei  $A_{white}$  und  $B$  handelt es sich um Konstanten,  $\omega$  bezeichnet die Frequenzen der Kurve. Die erhaltenen Werte für die Resonanzfrequenz

---

<sup>3</sup>Für kleine Anregungsamplituden werden die gleichen Ergebnisse erhalten [52].

$\omega_f$  und die Güte  $Q_f$ , sowie die geometrischen Parameter können einfach und sehr komfortabel über das auf der Webpage<sup>4</sup> von Prof. J. E. Sader, University of Melbourne, zur Verfügung gestellte Skript in  $k_N$  und  $k_\phi$  umgerechnet werden. Die Berechnung von  $k_L$  erfolgt anhand der Gleichung:

$$k_L = \frac{k_\phi}{h^2} \quad (2.14)$$

Nach der individuellen Bestimmung der Sensitivität des Systems anhand einer Kraft-Distanz-Kurve (siehe Kapitel 2.3.2) und der Bestimmung der Federkonstanten des Cantilevers, können die Spannungssignale der Vier-Quadranten-Photodiode mittels der Gleichungen 2.10 und 2.11 in Normalkräfte und Reibungskräfte übersetzt werden.

## 2.4 Verwendete Chemikalien

Zur Durchführung der Experimente ist auf strengste Sauberkeit sämtlicher Chemikalien und Gerätschaften zu achten. Die Elektrolytlösungen wurden mit Milli-Q<sup>®</sup>-Wasser aus einer Wasseraufbereitungsanlage der Firma Millipore (Elix) hergestellt. Dieses Wasser besitzt einen spezifischen Widerstand von mindestens  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  und eine organische Restverunreinigung (TOC-Wert) von 3–4 ppm. Alle Gerätschaften, mit denen die Elektrolyte in Kontakt kommen, sind aus Glas oder Kel-F<sup>®</sup> gefertigt und somit leicht zu reinigen und chemisch inert. Zur Entlüftung der Lösungen und zur Abkühlung der präparierten Kristalle wird Argon 5N der Firma Praxair verwendet, wobei die Gasleitungen, ebenso wie Hähne und Küken aus Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon<sup>®</sup>) bestehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Tabelle 2.2 aufgeführten Chemikalien eingesetzt. Eine weitere Aufreinigung erfolgte nicht.

---

<sup>4</sup><http://www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/calibration.html>

Tabelle 2.2: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Spezifikation	Hersteller
<b>Elektrolyte</b>		
Schwefelsäure	95 – 98 %, p.a.	Fluka
Perchlorsäure	60 %, p.a.	Fluka
Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat	p.a.	Fluka
[EMIm][OTf]	99 %	Io-Li-Tec
[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	99 %	Io-Li-Tec
[Py <sub>1,4</sub> ][FAP]	alle Verunreinigungen < 10 ppm	Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. Frank Endres TU Clausthal
<b>Reinigung</b>		
Ammoniaklösung	25 %, p.a.	Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid	85 %, p.a. Plätzchen	Grüssing
Salpetersäure	≥ 65 %, p.a.	Sigma-Aldrich
Salzsäure	30 %, p.a.-plus	Riedel-De-Haen
Wasserstoffperoxid	30 %, p.a.	Sigma-Aldrich
Schwefelsäure	95 – 98 %, p.a.	Fluka
Ethanol	absolut, p.a.	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid	> 99.8 %	Roth
Natriumsulfat	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Essigsäure	100 %, Ph.Eur.	Fluka
Phosphorsäure	≥ 85 %, p.a.	Roth
Kaliumchloridlösung	3N	Roth

## 2.5 Reinigung und Präparation der Kristalloberflächen

### 2.5.1 Goldoberflächen

Zur Sicherstellung der Güte der Goldoberflächen werden diese in regelmäßigen Abständen einer Reinigungsprozedur unterzogen. Hierzu werden die Kristalle zur Beseitigung von Fremdmetallspuren für etwa 20 Minuten in konzentrierte Salpetersäure und anschließend für die gleiche Zeit in eine Mischung aus 25 %-iger  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung/ $\text{H}_2\text{O}_2$  getaucht. Um organische Verunreinigungen zu entfernen, folgt ein 20 minütiges Bad in erwärmter  $\text{KOH}$ -Lösung. Die gesamte Prozedur wird mehrmals wiederholt.

Die eigentliche Präparation des  $\text{Au}(111)$  bzw. des  $\text{Au}(100)$  Einkristalls beginnt mit dem mehrmaligen Zykeln des Kristalls zwischen 0.05 V und 1.6 V vs. RHE in verdünnter Schwefelsäure. Treten im erhaltenen CV unübliche Peaks auf (vgl. Abbildung 2.5 auf Seite 13), so werden anhaftende Verunreinigungen über einen Potentialstopp bei 1.6 V mit folgendem Elektrolytwechsel zu sauberer 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt. Im Anschluß wird der Einkristall in der reduzierenden Flamme eines handelsüblichen Gasbrenners mit Propan/Butan-Gasgemisch zur Rotglut erhitzt. Diese Art der Präparation stellt eine von Clavilier *et al.* [54] entwickelte Methode dar. Oberflächendefekte heilen bei der hohen Temperatur aus, da die Mobilität der Oberflächenatome stark erhöht ist. Um ein Schmelzen des Kristalls zu vermeiden, wird dieser während des Glühprozesses in der Flamme vor und zurück bewegt. Der Kristall wird für mindestens eine Minute bei Rotglut gehalten und im Anschluß daran im Argonstrom für mindestens zwei Stunden abgekühlt. Die lange Abkühlphase ist für rasterkraftmikroskopische Messungen auf atomarer Skala unerlässlich, um Störungen durch thermische Drift zu minimieren. Eine Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit kann erneut durch die Aufnahme eines zyklischen Voltammogramms erfolgen. Die Aufnahme eines solchen CV wurde lediglich in wenigen Fällen durchgeführt, da ein erneuter Heizzyklus unumgänglich wird. In einem solchen CV sind für  $\text{Au}(111)$ -Elektroden in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei hinreichender Oberflächengüte charakteristische Peaks erkennbar, die auf eine Umlagerung adsorbierten Sulfat-Ionen zurückzuführen sind (vgl. Abbildung 4.11 auf Seite 64).

### 2.5.2 Kupferoberflächen

Die Präparation der Kupferkristalle ist etwas aufwändiger, da bei diesen – bedingt durch den tieferen Schmelzpunkt und der höheren Oxidationsneigung von Kupfer –

ein einfaches Tempern in der Flamme nicht möglich ist. Stattdessen wird zunächst die Oxidschicht, die sich bei Lagerung der Kristalle bildet, mit einem Gemisch aus 1 M Essigsäure und Natriumchlorid entfernt. Atomar glatte Oberflächen werden nach elektrochemischen Polieren in verdünnter Phosphorsäure (50 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) erhalten. Im Gegensatz zu Gold ist strikt darauf zu achten, dass alle verwendeten Lösungen zuvor ausreichend lange mit Argon durchspült werden, um gelösten Sauerstoff restlos zu entfernen. Dieser würde die Kristalle innerhalb der Lösung binnen Sekunden wieder oxidieren.

## 2.6 Experimentelle Vorgehensweise und Begriffsdefinitionen

Vor Beginn eines Experimentes wurden die benötigten Utensilien wie Glasgeräte, Pinzetten und die elektrochemische Zelle in – mit Schwefelsäure versetztem – Milli-Q<sup>®</sup>-Wasser für etwa 30 Minuten aufgekocht und anschließend mehrmals, gründlich mit Milli-Q<sup>®</sup>-Wasser abgespült. Die als Elektroden verwendeten Metalldrähte wurden zudem unmittelbar vor Benutzung ausgeglüht. Die Reinigung des Probenellers und des AFM-Scankopfs erfolgte mit Ethanol und Milli-Q<sup>®</sup>-Wasser. Nach Präparation der Probenoberfläche wurde dann der Kristall in die elektrochemische Zelle eingebaut, sowie die Gegen- und Referenzelektrode fixiert. Um ein potentialkontrolliertes Einbauen zu gewährleisten, wurde der Elektrolyt erst nach Anlegen des Ausgangspotentials in die Zelle gegeben. Hierbei war darauf zu achten, dass die Flüssigkeit zunächst die Gegen- und Referenzelektrode und erst zum Schluß die Arbeitselektrode kontaktiert. Dieser Vorgang muss so schnell wie möglich erfolgen, da der Kristall an der Laborluft eventuell Verunreinigungen adsorbieren kann. Um größere Temperaturunterschiede zu vermeiden, wurde der Elektrolyt mindestens über Nacht im Labor aufbewahrt. Zur Stabilisierung wurde die AFM-Spitze erst nach einer Wartezeit von etwa zehn Minuten an die Kristalloberfläche angenähert. Der Flüssigkeitsstand entsprach in etwa der Höhe der elektrochemischen Zelle, so dass der Cantilever komplett in den Elektrolyten eintauchte. Das Potential des Cantilevers entspricht im Kontakt dem der Probe und wurde nicht gesondert kontrolliert.

Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur ausgeführt. Zu Beginn jeden Experimentes wurden Kraft-Distanz-Kurven zur Bestimmung des Kraft-Nullpunktes gemessen (vgl. Kapitel 2.3.2). Falls nicht anders kenntlich gemacht, werden alle Potentiale in dieser Arbeit, die in wässrigen Elektrolyten aufgenommen wurden, gegen Ag/AgCl angegeben.

Wurde eine genaue Kenntnis der Potentialverschiebung der Referenzelektrode benötigt, wurde zu Beginn der Messungen ein zyklisches Voltammogramm aufgezeichnet. Die Umrechnung erfolgte über den charakteristischen Reduktionspeak der Goldoberflächen in zyklischen Voltammogrammen (vgl. Kapitel 2.2.3). Das Potential der Experimente in ionischen Flüssigkeiten ist gegen die Pt-QRE angegeben.

Alle Messungen wurden senkrecht zur Cantileverachse im Kontaktmodus durchgeführt. Dies bedeutet, dass über die Regelsteuerung die wirkende Kraft des Cantilevers auf die Probe konstant gehalten wird und die Bewegung der Piezoelemente in z-Richtung die Topographie repräsentieren. Um topographische Effekte ausschließen zu können, wurden die Experimente nach Möglichkeit auf atomar glatten Oberflächen durchgeführt. Da somit auch eine Beschädigung der Spitze durch Unebenheiten der Probe vermieden werden konnte, konnten sehr kleine Regelparameter verwendet werden. Der Fehler durch den sogenannten *cross talk*, einer fehlerhaften Justierung des Photodetektors, wurde durch die zeitgleiche Aufnahme von normalen und lateralen Kraft-Distanz-Kurven zu unter 3 % bestimmt.

Nach Durchführung des Experiments, wurden die einzelnen Elemente erneut gründlich gereinigt und die Metalldrähte zur Vermeidung einer Kontamination in Caroscher Säure (70 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aufbewahrt.

Die mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmten Kräfte, die zur Torsion des Cantilevers führen, werden als laterale Kräfte  $F_{lat}$  bezeichnet. Diese Kraft wird durch die Substratoberfläche periodisch moduliert und wird durch instrumentelle Drift beeinflusst. Die eigentliche Reibungskraft  $F_L$  als Maß der dissipierten Energie bestimmt sich nach der Formel:

$$F_L = \left\langle \frac{F_{lat(Hinweg)} - F_{lat(Rueckweg)}}{2} \right\rangle \quad (2.15)$$

Abbildung 2.13 verdeutlicht die Bestimmung der Reibungskraft aus LFM-Aufnahmen. Teil (a) zeigt eine hochaufgelöste LFM-Aufnahme der Au(111)-Oberfläche. Der Querschnitt in Abbildung 2.13(b) zeigt die lateralen Kräfte in rot und schwarz, die in Form eines stick-slip-Musters moduliert sind. Die grüne Linie zeigt die durchschnittliche Lateralkraft nach Gleichung 2.15 für diese Zeile an. Die Berechnung der Reibungskraft einer gesamten LFM-Aufnahme, erfolgt über viele Zeilen und Einheitszellen der Probe als Durchschnittswert der Datenpunkte. Um einen Einfluss auf die Ergebnisse durch

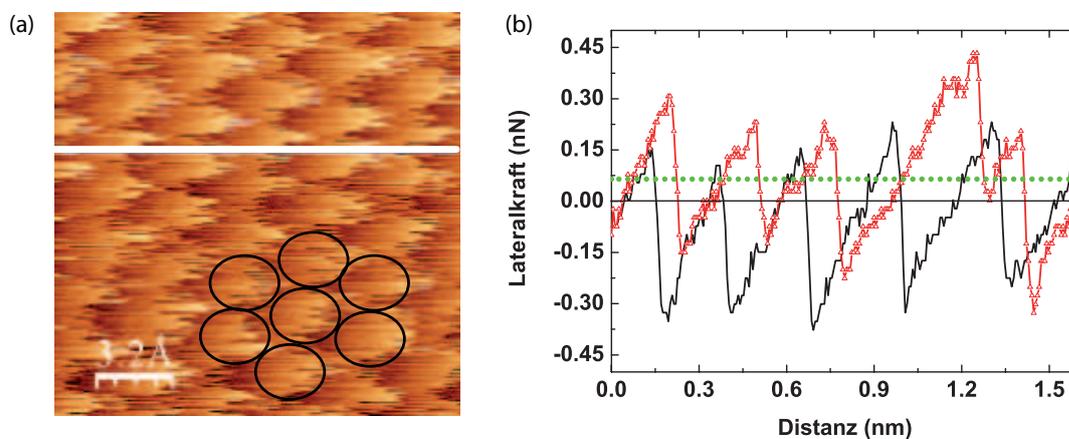


Abbildung 2.13: (a) Hochaufgelöstes Lateralkraftbild von Au(111) in Perchlorsäure bei 0.35 V. (b) Querschnitt entlang der in (a) gezeigten Linie. Die schwarze Linie zeigt den Hinweg, die rote Linie den Rückweg. Die laterale Kraft ist in Form eines stick-slip-Verhaltens moduliert. Die gepunktete grüne Linie repräsentiert die Reibungskraft, d.h. die durchschnittliche Lateralkraft.

mögliche Artefakte durch die Umkehrung der Scanrichtung zu vermeiden, wurden lediglich die inneren Bildpunkte jeder Aufnahme zur Auswertung herangezogen. Die Standardabweichung diente zur Bestimmung des Fehlers. Fehlerbalken sind nur für ausgewählte Beispiele gezeigt, da sie für alle Experimente in der gleichen Größenordnung liegen.

Bei den im Verlauf der Arbeit gezeigten Abbildungen handelt es sich – wenn nicht anders gekennzeichnet – um Darstellungen der Reibungskraft  $F_L$ . Die Begriffe *LFM-Aufnahme* und *Reibungskraftaufnahme* werden im Rahmen der Arbeit synonym verwendet. Die leichte Verschiebung, die unvermeidbar zwischen Hin- und Rückscan auftritt, führt zu Verwaschungen bei der Subtraktion der Bilder mit atomarer Auflösung. In solchen Fällen wurde von einem Bild der Durchschnittswert jeder Bildreihe berechnet und nur dieser Wert von jedem Bildpunkt des komplementären Bildes abgezogen, anstatt jeden Bildpunkt für sich voneinander abzuziehen. Dadurch bleibt die Struktur weiterhin erkennbar. Die Bilder wurden mit WSxM [55] bearbeitet. Bei sämtlichen gezeigten Aufnahmen handelt es sich um ungefilterte Daten. Bereiche mit heller Farbgebung in den Aufnahmen entsprechen einer hohen Reibung, während geringe Reibungswerte durch einen dunklen Farbton wiedergegeben werden.

Als Schaltmessung werden solche Experimente bezeichnet, in deren Verlauf – meist mehrmals – zwischen zwei Potentialen hin und her gewechselt wurde. Diese Expe-

perimente bieten den Vorteil, dass eventuelle Veränderungen im Kontakt zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat leicht als Artefakte zu erkennen sind. Dadurch bieten Schaltmessungen einen Zugang zur Bestimmung der Langzeitreversibilität der elektrochemischen Reibungskontrolle. Reibungskoeffizienten wurden in der Regel nicht bestimmt, da ihre Angabe intuitiv eine qualitative Vergleichbarkeit von Messungen impliziert, die nicht gegeben ist.

Als Friktogramm<sup>5</sup> wird die Darstellung von zeitgleich aufgezeichneten elektrochemischen Daten (CV) und der Reibungskraft in einem Diagramm bezeichnet. Es ist zu beachten, dass die Reibungskräfte nur lokale Informationen wiedergeben, während die elektrochemischen Parameter die gesamte Kristalloberfläche repräsentieren.

Im Rahmen dieser Arbeit beschreibt der Begriff des elektrochemischen Potentials das an der Arbeitselektrode angelegte Potential.

Wird im Text von Oberflächenzuständen gesprochen, so ist dies im Sinne von unterschiedlichen Arten und Strukturen von Oberflächen zu verstehen und keinesfalls mit den aus der Physik bekannten, zusätzlichen elektronischen Zuständen in der Bandstruktur von Oberflächen zu verwechseln.

---

<sup>5</sup>abgeleitet von dem englischen Begriff „friction“ für Reibung.



## 3 Literaturübersicht

Mit der Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie (vgl. Kapitel 2.3) im Jahre 1986 [36] begann eine rasche Entwicklung der Tribologie auf einer atomaren Größenskala, die Nanotribologie. Pionierarbeit leisteten Mate *et al.* [18], indem sie die ersten Reibungsuntersuchungen mit dem AFM durchführten. In Luft gelang es den Autoren mittels einer Wolframspitze eine Graphit-Oberfläche abzubilden und den Prozess der Reibung auf einen zugrunde liegenden stick-slip-Mechanismus zurückzuführen. Die Entwicklung der Nanotribologie seitdem fassen die Übersichtsartikel von Carpick *et al.* [56], Gnecco *et al.* [15] sowie von Szlufarska *et al.* [48] zusammen.

An dieser Stelle ist die Literaturübersicht beschränkt auf eine Auswahl von Veröffentlichungen, die sich mit der Kontrolle von Reibung oder tribologischen Experimenten unter elektrochemischen Bedingungen beschäftigen. Weitere relevante Literatur, die zum Verständnis einzelner Kapitel beiträgt, wird entsprechend in den jeweiligen Kapiteln diskutiert und gewürdigt.

### 3.1 Kontrolle der Reibung

Für eine Kontrolle der Reibungskraft ist es unerlässlich, Übergänge zwischen verschiedenen Stadien der Reibung und ihre Ursachen zu verstehen. Im Jahre 2004 berichteten Dienwiebel *et al.* [8] über die Winkelabhängigkeit der Reibung zwischen einer Wolframspitze und einer HOPG-Oberfläche (engl.: Highly Ordered Pyrolytic Graphite, hochorientierter pyrolytischer Graphit). Neben einer sehr geringen Reibung für die weitaus meisten Messrichtungen, finden die Autoren für diskrete Winkel, die mit der Symmetrie des Substrates korrelieren, eine stark erhöhte Reibung. Dieses Reibungsverhalten wird auf ein abgeblätternes, an der Spitze haftendes Stückchen Graphen und den Effekt der Superlubrizität (vgl. Kapitel 2.1) zurückgeführt. Die Arbeit zeigt eindrucksvoll, dass bereits eine einfache Verdrehung der Reibpartner gegeneinander zu einer Kontrolle der Reibung auf kleiner Skala beitragen kann.

Weitere Versuche, die Reibungskräfte auf kleiner Skala zu kontrollieren, beruhen auf einer Beeinflussung des stick-slip-Verhaltens eines Reibkontaktes (vgl. Kapitel 2.1). Diese Einflussnahme kann über verschiedene Parameter wie der Schichtdicke eines Reibpartners [57], der Geschwindigkeit [58,59], der Temperatur [60] oder der Normalkraft [21,27] erfolgen.

Pionierarbeit leisteten Socoliuc *et al.* [27] im Jahre 2004. Die Autoren berichten über einen Übergang des stick-slip-Regimes in ein kontinuierliches Gleiten der Spitze. Unterhalb eines Grenzwertes für die Normalkraft tritt auf NaCl(001) im UHV ein Bereich mit verschwindender Reibung auf. Die Autoren definieren einen Parameter  $\eta$ , der den Übergang zum stick-slip-Regime bei höheren Normalkräften charakterisiert. Dieser Übergangsparameter ist definiert als  $\eta = \frac{2\pi^2 \cdot E_0}{k \cdot a^2}$ . Er beruht mit der Amplitude  $E_0$  und der Periodizität  $a$  auf den Eigenschaften der jeweiligen Oberfläche (vgl. Kapitel 2.1), sowie mit der Federkonstanten  $k$  auf den Eigenschaften des Kontaktes zwischen der Spitze und der Probe. Durch die geeignete Wahl von Normalkräften kann zwischen verschwindender Reibung ( $\eta < 1$ ) und stick-slip-Verhalten mit Dissipation ( $\eta > 1$ ) variiert werden. Medyanik *et al.* [21] erweitern diese Beobachtungen und stellen fest, dass weitere Bereiche mit unterschiedlichem stick-slip-Verhalten zugänglich sind. Mit zunehmenden Normalkräften kommt es in Abhängigkeit der lateralen Cantileversteifigkeit zu einer Häufung von Doppel- und Mehrfach-Slip-Prozessen.

Einen Meilenstein auf dem Weg zur Kontrolle der Reibung beschrieben Socoliuc *et al.* [61] im Jahre 2006. Die Autoren zeigen, dass, über die elektromechanische Anregung von Schwingungen, das stick-slip-Verhalten für einen Reibkontakt verschwinden kann. Die über eine Wechselspannung induzierten Oszillationen des Cantilevers im Kontakt bewirken eine zeitliche Änderung der effektiven Normalkraft und der Energie des Oberflächenpotentials  $E_0$ . Dadurch wird der Parameter  $\eta$  beeinflusst und die Reibung kann über das Ein- und Ausschalten der Wechselspannung kontrolliert werden.

Über das Anlegen einer Gleichspannung von mindestens sechs Volt können Karupiah *et al.* [62] die Reibung zwischen einer AFM-Spitze und einer Goldoberfläche variieren, die mit 16-Mercaptohexadecansäure in geringer Dichte beschichtet ist. Im Falle einer negativen Polarisierung der Goldoberfläche liegen die Moleküle geordnet vor und es tritt eine geringe Reibung auf. Bei einer positiven Polarisierung kommt es zu einem Abknicken der Moleküle, was eine Störung der Ordnung bewirkt. Die erhöhte Reibung dieser Oberfläche führen die Autoren auf die geringere Ordnung der Moleküle und erhöhte van-der-Waals-Wechselwirkungen der AFM-Spitze mit dem Kohlenstoffrückgrat

der Moleküle zurück.

Anhand der Arbeiten von Socoliuc *et al.* [61] und Karrupiah *et al.* [62] ist erkenntlich, dass das Anlegen von Spannungen signifikante Auswirkungen auf den Kontaktbereich zweier Oberflächen hat und im Hinblick auf eine Kontrollierbarkeit von Reibungskräften vielversprechend ist.

### 3.2 Reibung unter elektrochemischen Bedingungen

Elektrochemische Methoden erlauben es, die Elektrodenoberfläche *in situ* über eine Änderung des elektrochemischen Potentials zu modifizieren [29,30]. Die Möglichkeit, nanomechanische Eigenschaften von Metallen über elektrochemische Potentiale zu beeinflussen, wurde von Weissmüller *et al.* [63] anhand einer nanoporösen Platinprobe demonstriert. Die Autoren finden ein reversibles Ausdehnen und Zusammenziehen des Materials von bis zu 0.15 % in 1 M KOH. In verdünnter Schwefel- und Perchlorsäure fällt der Effekt geringer aus. Sagmeister *et al.* [64] zeigen für das gleiche Material, dass auch der elektrische Widerstand beeinflusst wird. Wahl *et al.* [65] übertragen diese Ergebnisse auf nanoporöses Gold. Die genannten Effekte sind spezifisch durch die Dimensionen der nanoporösen Materialien verursacht.

Das Verhalten von Reibkontakten in einer elektrochemischen Umgebung wurde bis heute in relativ wenigen Studien untersucht. Dabei hatte bereits Edison Ende des 19. Jahrhunderts die Idee, die Reibung über ein Potential zu beeinflussen [66]. Er wollte diese Technik für einen verbesserten Telegrafen nutzen und führt den Effekt der Reibungsänderung auf eine mögliche chemische Zersetzung eines Oberflächenoxids zurück.

Im Jahre 1970 veröffentlichte Waterhouse [67] einen Artikel „zu dem Zweck Aufmerksamkeit auf einige Möglichkeiten dieses unterentwickelten Forschungsfelds“ zu lenken. Der Autor berichtet über die potentialabhängige Reibung zwischen zwei Platinoberflächen in 0.1 N ( $\cong$  0.05 M) Schwefelsäure. Der Reibungskoeffizient nimmt für Potentiale, bei denen weder Wasserstoff noch Sauerstoff adsorbiert sind (um 0.35 V vs. NHE), ein Maximum an. Im Vergleich zu diesen physisorbierten Schichten vermutet Waterhouse einen größeren Einfluss auf die Reibung durch chemisorbierte Schichten. Aus dem Auftreten eines potentialunabhängigen Reibungskoeffizienten im Falle einer Verunreinigung schließt er, dass die Art des Adsorbates bedeutender ist als das elektrochemische Potential.

Vor Kurzem berichteten Ismail *et al.* [68] über Experimente an einem Stahl-Stahl-Kontakt unter Verwendung von Oktansäure in Natriumhydroxid als Elektrolyt. Die Autoren finden, dass die potentialinduzierte Bildung von Eisenoktanat zu einer deutlichen Herabsetzung der Reibung führt. He *et al.* [69] zeigen ein ähnliches Ergebnis für potentialkontrollierte Experimente in Natriumdodecylsulfat auf Edelstahl, wo die Adsorption der Dodecylsulfat-Anionen zu deutlich geringeren Reibungskräften im Vergleich zur freien Edelstahloberfläche führt.

Über die Reibungseigenschaften von Kupfer unter elektrochemischen Bedingungen berichteten kürzlich Agribay *et al.* [70]. Die Autoren korrelieren das elektrochemische Potential unmittelbar mit den ermittelten Reibungswerten und finden eine signifikante Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom Potential. Diese Beobachtung führen sie auf die chemische Bildung verschiedener Kupferverbindungen zurück.

Dass die elektrochemische Abhängigkeit von Reibungskräften nicht nur auf Metalle beschränkt ist, zeigten kürzlich Kailer *et al.* [71] für einen keramischen Werkstoff. Sie finden eine beträchtliche Änderung des Reibungskoeffizienten und der Abriebrate für Siliziumkarbid (SiC) in Abhängigkeit des Potentials und machen für diese Beobachtungen elektrokinetische Effekte verantwortlich.

Während in der bisher aufgeführten Literatur herkömmliche Tribometer für die Experimente eingesetzt wurden und die Reibung somit auf makroskopischer Ebene gemessen wurde, werden im Folgenden AFM-basierte Messungen und damit nanoskalige Reibungsexperimente vorgestellt.

Die erstmalige Verknüpfung von AFM-Messungen mit einer elektrochemischen Umgebung zum Studium der Reibungskraft und damit bahnbrechend im Hinblick auf diese Arbeit stammt von Binggeli *et al.* [72] aus dem Jahre 1993. Die Autoren nutzten eine HOPG-Oberfläche in einer 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung. Als Vorteile dieser Methode nennen sie, neben der Möglichkeit, technisch interessante Tribosysteme unter wohldefinierten, aber gleichzeitig realistischen Bedingungen untersuchen zu können, auch die Möglichkeit die Helmholtzsche Doppelschicht genauer zu charakterisieren. Das System aus HOPG in einer perchlorathaltigen Lösung war im Folgenden Gegenstand weiterer Studien. Erneut Binggeli *et al.* [73] und Weilandt *et al.* [74] finden eine Zunahme der Reibung an Stufenkanten. Sie unterteilen die zugrunde liegenden Ursachen in geometrische und chemische und belegen, dass es sich um einen Reibungseffekt handelt, der nicht allein durch topographische Einflüsse hervorgerufen wird. Die Autoren vermuten eine chemische Reaktion oder die Adsorption von Ionen an den Kanten als Grund für die Zunahme

der Reibung. Schnyder *et al.* [75] führen den Effekt der Reibungszunahme in diesem System später auf eine Interkalation von Perchlorat-Ionen in HOPG an den Stufenkanten zurück.

Eine große Bedeutung der Oberflächenmorphologie finden Zhu *et al.* [76], die mit dem AFM das Reibungsverhalten einer pyramidalen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spitze auf einer polierten Eisenoberfläche in einer 0.02 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung untersuchten. Für positive Potentiale, die zur elektrochemischen Bildung von  $\text{FeOOH}$  führen, finden die Autoren eine Glättung der Oberfläche und damit einhergehend eine geringere Reibung im Vergleich zur reinen Fe-Oberfläche bei niedrigen Potentialen. Kräfte, die auf Wechselwirkungen der elektrochemischen Doppelschichten beruhen, beurteilen Zhu *et al.* [76] bei hohen Drücken als weniger entscheidend.

Kautek *et al.* [77] untersuchte die Adsorption von Halogeniden auf einer Silberoberfläche mittels der Reibungskraftmikroskopie. Einen Einfluss auf die Reibung beobachten die Autoren lediglich für spezifisch adsorbierte Anionen. Als Grund vermuten sie eine leichte Verschiebbarkeit der nicht-spezifisch adsorbierten Ionen durch die AFM-Spitze, während die spezifischen Adsorbate die laterale Bewegung der Spitze erschweren.

Über Änderungen von Reibungskräften nach einer elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf einer Au(111)-Elektrode berichten Nielinger *et al.* [78]. Die Autoren finden eine Zunahme der Reibung für alle untersuchten Kupferbedeckungen. In Abhängigkeit der Normalkraft ändert sich zudem der Reibungskoeffizient, was auf ein Durchdringen der AFM-Spitze durch einzelne Schichten zurückgeführt wird.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen werden konnten, präsentiert und abschnittsweise diskutiert. Beginnen wird das Kapitel mit der Untersuchung des Einflusses von Oberflächenrekonstruktionen auf das Reibungsverhalten von Gold-Einkristallen. Es folgt die Betrachtung der Auswirkungen einer Modifikation der Sustratoberflächen durch die Adsorption von Anionen in der inneren und äußeren Helmholtzschicht. In einem dritten Unterkapitel wird der Einfluss der Oxidation der Goldoberflächen auf die Reibungskraft erörtert. Abschließend wird der Frage nach der Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse auf Experimente in ionischen Flüssigkeiten (engl.: Ionic Liquids, (ILs)) nachgegangen und die Ergebnisse von Experimenten in hydrophoben und hydrophilen ILs vorgestellt.

### 4.1 Beeinflussung des Reibungsverhaltens durch die Au(111)- und die Au(100)-Rekonstruktion

#### Einleitung

Sowohl die Au(111)- als auch die Au(100)-Oberfläche weisen Rekonstruktionseffekte auf. Die Atome in der äußersten Atomlage des Einkristalls zeigen eine strukturelle Abweichung vom Aufbau im Inneren des Kristalls. Bedingt durch die anisotrope Umgebung kommt es zu einer Erhöhung der Elektronendichte an der Oberfläche, weshalb die Oberflächenatome dichter gepackte Strukturen als im Kristallinneren ausbilden [79]. Dies wiederum führt zu einer Inkommensurabilität der äußersten Atomlage mit den darunter liegenden Schichten und damit zu einem „buckling“, einer Wellung der Oberfläche. Die Verwendung elektrochemischer Methoden erlaubt es, diese Rekonstruktionen der Goldoberflächen gezielt aufzuheben und wiederherzustellen [80]. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Au(111)- und der Au(100)-Rekonstruktion im Hinblick auf die Reibung vorgestellt.

Bei der sehr bekannten und aufgrund ihres Musters als *herringbone*-Rekonstruktion bezeichneten Modifikation der Au(111)-Oberfläche handelt es sich um eine  $(\sqrt{3} \times 22)$ -Überstruktur, die eine um 4 % erhöhte Atomdichte in der äußersten Lage bewirkt [81–83]. Die Rekonstruktion ist durch Variationen in der Stapelfolge der obersten Lagen zwischen kubisch flächenzentrierten (*fcc*)- und hexagonal dichtesten (*hcp*)-Schichtpackungen gekennzeichnet (Abbildung 4.1). Zwischen den Domänen kommt es zu einer Inkommensurabilität zwischen der ersten und zweiten Lage des Kristalls und damit zu einer Anhebung der Oberfläche.

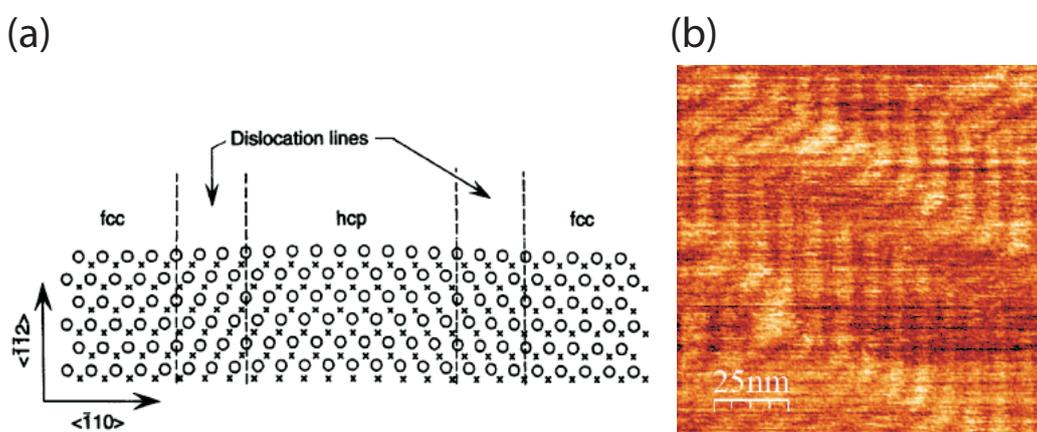


Abbildung 4.1: (a) Schema der Au(111)-Rekonstruktion, Kreise geben die Atompositionen in der ersten Lage an, Kreuze die Atompositionen in der zweiten Lage, aus [84]. (b) Reibungskraftaufnahme der Rekonstruktion.

Im Falle der Au(100)-Oberfläche liegt eine deutlich andere Form einer Rekonstruktion vor. In die oberste Atomlage werden etwa 25 % mehr Atome eingebaut als in die darunter liegenden Schichten [85]. Dies gelingt durch eine Transformation der quadratischen (100)-Ebene in eine quasi-hexagonal dichteste Anordnung, wie in Abbildung 4.2(a) gezeigt. Der strukturelle Unterschied zwischen den Schichten bewirkt auch hier eine deutliche Wellung der Oberfläche, was in Form von Rekonstruktionslinien erkennbar ist (Abbildung 4.2(b)). Diese Linien mit einer Korrugationslänge von 14,6 Å sind auch bei nicht perfekter atomarer Auflösung noch gut zu identifizieren. Der große Strukturunterschied zwischen rekonstruierter und nicht-rekonstruierter Au(100)-Oberfläche, in Kombination mit der Möglichkeit, dies in rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen abzubilden, führten zu einer Vielzahl von elektrochemischen Studien an diesem System [80, 86–88].

Insgesamt ähneln sich die Au(100)-hex und die Au(111)-Oberfläche in vielen Punkten, u.a. dem Nullladungspotential (vgl. Kapitel 2.2), aufgrund ihrer Strukturverwandtschaft.

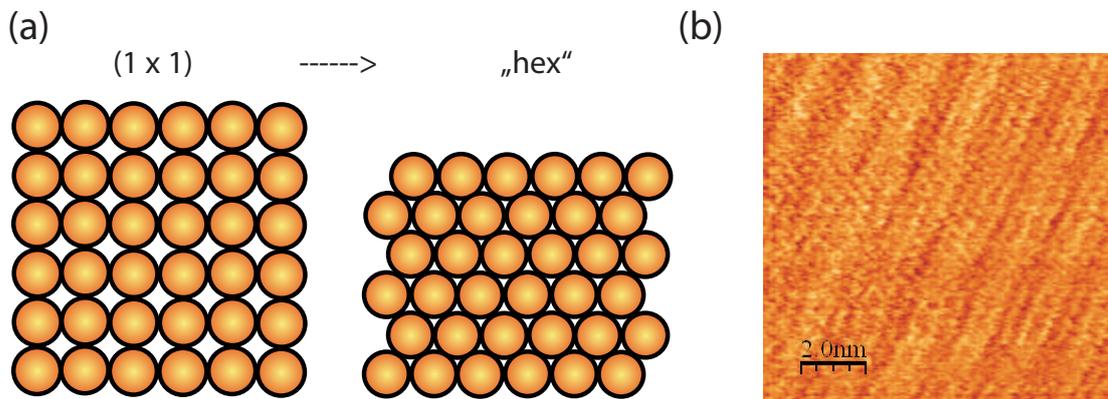


Abbildung 4.2: (a) Au(100)- $(1 \times 1)$ -Struktur und Transformation in die Au(100)-hex Rekonstruktion. (b) Die Reibungskraftaufnahme zeigt deutlich die auftretenden Rekonstruktionlinien, wenngleich ohne atomare Auflösung.

Somit bietet sich ein Vergleich der tribologischen Eigenschaften auf den jeweils rekonstruierten und nicht-rekonstruierten Oberflächen an, um Fragen nach dem Einfluss der Oberflächenstruktur und durch tieferliegende Schichten auf die Reibung zu beantworten.

ERGEBNISSE DIESES KAPITELS WURDEN BEREITS VORAB VERÖFFENTLICHT:

F. Hausen, J.A. Zimmet, R. Bennowitz, *Surface Science*, online verfügbar, DOI: 10.1016/j.susc.2012.08.009.

F. Hausen, N.N. Gosvami, R. Bennowitz, *Electrochimica Acta*, **56**, 10694 (2011).

## 4.1.1 Ergebnisse

### Au(111)

In Abbildung 4.3 sind Aufnahmen einer frisch präparierten Au(111)-Oberfläche in 0.05 M Schwefelsäure bei unterschiedlichen Potentialen gezeigt. Die Pfeile geben jeweils die langsame Scanrichtung an. Deutlich erkennbar ist die *herringbone*-Rekonstruktion der Oberfläche im Teil (a) bei einem anliegenden Potential von 0.0 V. In der unteren rechten Ecke sind die typischen Rotationen erkennbar. In Bild 4.3(b) wird das Potential der Gold-elektrode nach der Hälfte des Bildes sprunghaft auf 1.0 V erhöht. Während im unteren Teil des Bildes die Rekonstruktion erkennbar ist, erfolgt unmittelbar mit Änderung des Potentials eine deutliche Aufrauung der Oberfläche ohne regelmäßige Struktur. Einzelne Cluster in der Struktur weisen Größen zwischen sechs und zehn Nanometern auf. Insgesamt wird das Bild deutlich heller, gleichbedeutend mit einer höheren Reibung. Nach

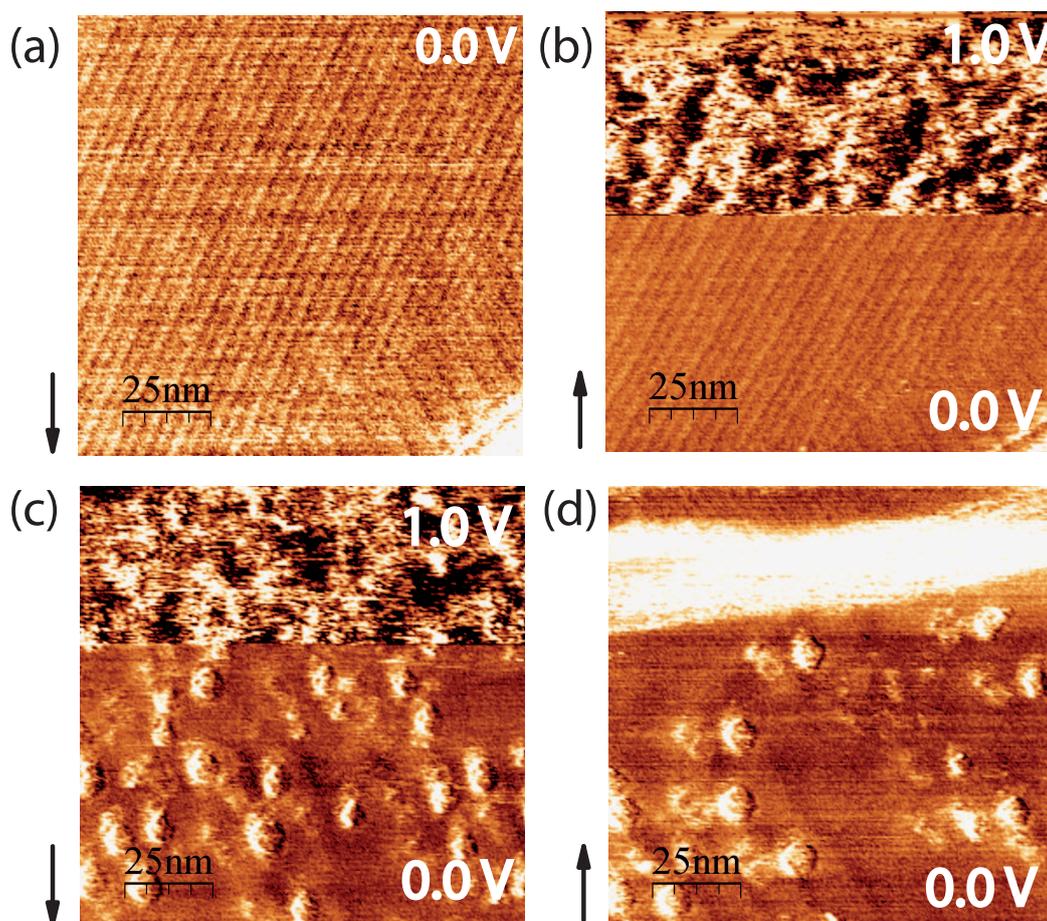


Abbildung 4.3: Au(111) in 0.05 M  $H_2SO_4$ . Die Pfeile geben die langsame Scanrichtung an. (a) Frisch präparierte Au(111)-Oberfläche bei 0.0 V, mit sichtbarer herringbone-Rekonstruktion. (b) Schalten des Potentials auf 1.0 V und Aufhebung der Rekonstruktion nach der Hälfte des Bildes. (c) Schalten des Potentials zurück auf 0.0 V führt zu einer Inselbildung. (d) Nach etwa 30 Sekunden bei 0.0 V geht die Zahl der Inseln zurück und die Rekonstruktion wird wieder hergestellt.

etwa 20 Sekunden wird das Potential zurück auf den ursprünglichen Wert von 0.0 V geändert, gezeigt in Abbildung 4.3(c). Beim Zurückschalten des Potentials nach etwa einem Drittel der Aufnahme wird die ursprüngliche, rekonstruierte Oberfläche nicht direkt wiedererlangt. Stattdessen wird durch zuvor in der Rekonstruktion eingebundenes Material eine Vielzahl kleinerer Inseln mit typischen Durchmessern von 7 nm auf einem ansonsten glatten Untergrund ausgebildet. Belässt man das Potential für einige Zeit auf diesem niedrigen Wert, so kommt es, wie in Abbildung 4.3(d) dargestellt, durch Ostwald-Reifung zu einer Verringerung der Inselzahl und einer Wiederherstellung der Rekonstruktion.

Bedingt durch die große Einheitszelle hängt die Erscheinungsform der Au(111)-Rekonstruktion von der gewählten Scangröße ab. Abbildung 4.4 zeigt die Rekonstruktion auf verschiedenen Längenskalen von  $124 \times 124 \text{ nm}^2$  (Abbildung 4.4(a)) bis  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  (Abbildung 4.4(c)). Das charakteristische Muster ist nur in relativ großen AFM-Bildern zu erkennen. Bei einer Verkleinerung des Bildausschnittes auf  $28 \times 28 \text{ nm}^2$  (Abbildung 4.4(b)) sind nur noch parallele Linien mit zwei verschiedenen Abständen zu sehen, die den jeweiligen *fcc*- und *hcp*-Bereichen der Rekonstruktion entsprechen und 2.6 nm beziehungsweise 4.7 nm breit sind. Bei atomarer Auflösung, ist die *herringbone*-Rekonstruktion nur noch undeutlich zu erkennen, angedeutet durch die schwarz gestrichelten Linien in Abbildung 4.4(c). Erkennbar ist, dass dem Reibungsbild ein stick-slip-Muster zugrunde liegt.

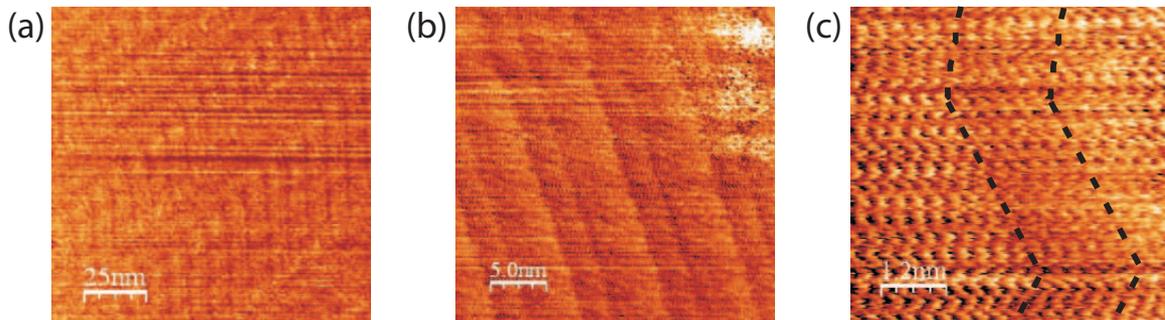


Abbildung 4.4: Abbildung der *herringbone*-Rekonstruktion auf unterschiedlichen Größenskalen: (a)  $124 \times 124 \text{ nm}^2$ , (b)  $28 \times 28 \text{ nm}^2$ , (c)  $6 \times 6 \text{ nm}^2$ . (a) und (c) wurden in  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , (b) in  $0.1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM HCl}$  aufgenommen.

Um die Abhängigkeit der Reibungskraft auf einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche von der Normalkraft zu bestimmen, wird eine frisch präparierte Goldoberfläche untersucht, ohne dass die Rekonstruktion zuvor aufgehoben wurde. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu Messungen auf Au(100) und zu weiteren Messungen auf Au(111) (Kapitel 4.2 und 4.3) zu gewährleisten, werden diese Experimente auf einer Skala von  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt die Ergebnisse bei der Verwendung von verdünnter Schwefelsäure und bei der Verwendung von verdünnter Perchlorsäure in Gegenwart von Chlorid-Ionen.

Die Reibungskraft weist nur eine geringe Zunahme mit einem Anstieg der Normalkraft auf, die für beide Elektrolyte bei etwa 2 nN ausgeprägter wird. Die Fehlerbalken sind sehr klein und im Bereich der Größe der gezeigten Datenpunkte. Dies deutet darauf hin, dass es – auch für Normalkräfte über 2 nN – zu keinerlei Verschleißeffekten kommt.

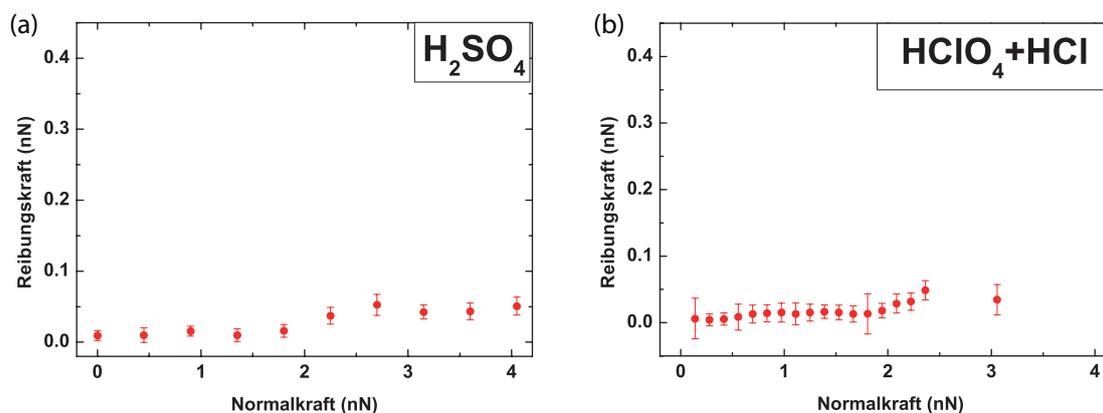


Abbildung 4.5: Reibungskraft als Funktion der Normalkraft auf  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche in (a)  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und (b)  $0.1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM HCl}$ .

### Au(100)

Einen vollständigen elektrochemischen Zyklus der Aufhebung und potentialinduzierten Wiederherstellung der Rekonstruktion einer Au(100)-Oberfläche zwischen  $-0.12 \text{ V}$  (hexagonal rekonstruiert) und  $+0.6 \text{ V}$  ( $1 \times 1$ -Struktur) zeigt Abbildung 4.6 in einer  $5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Bei  $-0.12 \text{ V}$  zeigt Abbildung 4.6(a) die charakteristischen Streifen der hexagonalen Rekonstruktion, auch wenn die atomare Struktur nicht aufgelöst ist. Im Verlauf des Bildes (b) ist das Potential von  $-0.12 \text{ V}$  auf  $+0.6 \text{ V}$  kontinuierlich erhöht worden. Nach etwa einem Viertel des Bildes wird der Kontrast der Streifen schwächer. Zeitgleich ist eine Deformation der Streifen zu erkennen. In der Mitte der Aufnahme 4.6(b), entsprechend einem Potential von  $+0.26 \text{ V}$ , ist eine plötzliche Änderung der Oberflächenstruktur zu sehen. Die Rekonstruktion wird innerhalb weniger Scanlinien aufgehoben und die ( $1 \times 1$ )-Struktur wird atomar aufgelöst sichtbar. Die Reibung nimmt zu, wie an der heller werdenden Aufnahme sichtbar ist. Die höchste Reibung ergibt sich während des Übergangs von der hexagonalen Rekonstruktion zur ( $1 \times 1$ )-Struktur.

Bei fortlaufendem Scannen bei einem konstanten Potential von  $+0.6 \text{ V}$  bleibt die ( $1 \times 1$ )-Struktur mit einem atomaren stick-slip-Muster unverändert (Abb. 4.6(c)). Nach 100 Sekunden (Abb. 4.6(d)) ist die quadratische Struktur der Oberfläche deutlich erkennbar. Erst während der kontinuierlichen Verringerung des Potentials von  $+0.6 \text{ V}$  zurück auf  $-0.12 \text{ V}$  tritt eine Veränderung ein, wie in Abb. 4.6(e) gezeigt. Nach der Hälfte der Aufnahme, entsprechend einem Potential von  $+0.15 \text{ V}$ , geht die atomare Auflösung verloren, was nicht in einer unmittelbaren Wiederherstellung der Rekonstruktion resultiert. Nach etwa 70 Sekunden bei  $-0.12 \text{ V}$  sind die charakteristischen Streifen der Au(100)-Rekonstruktion

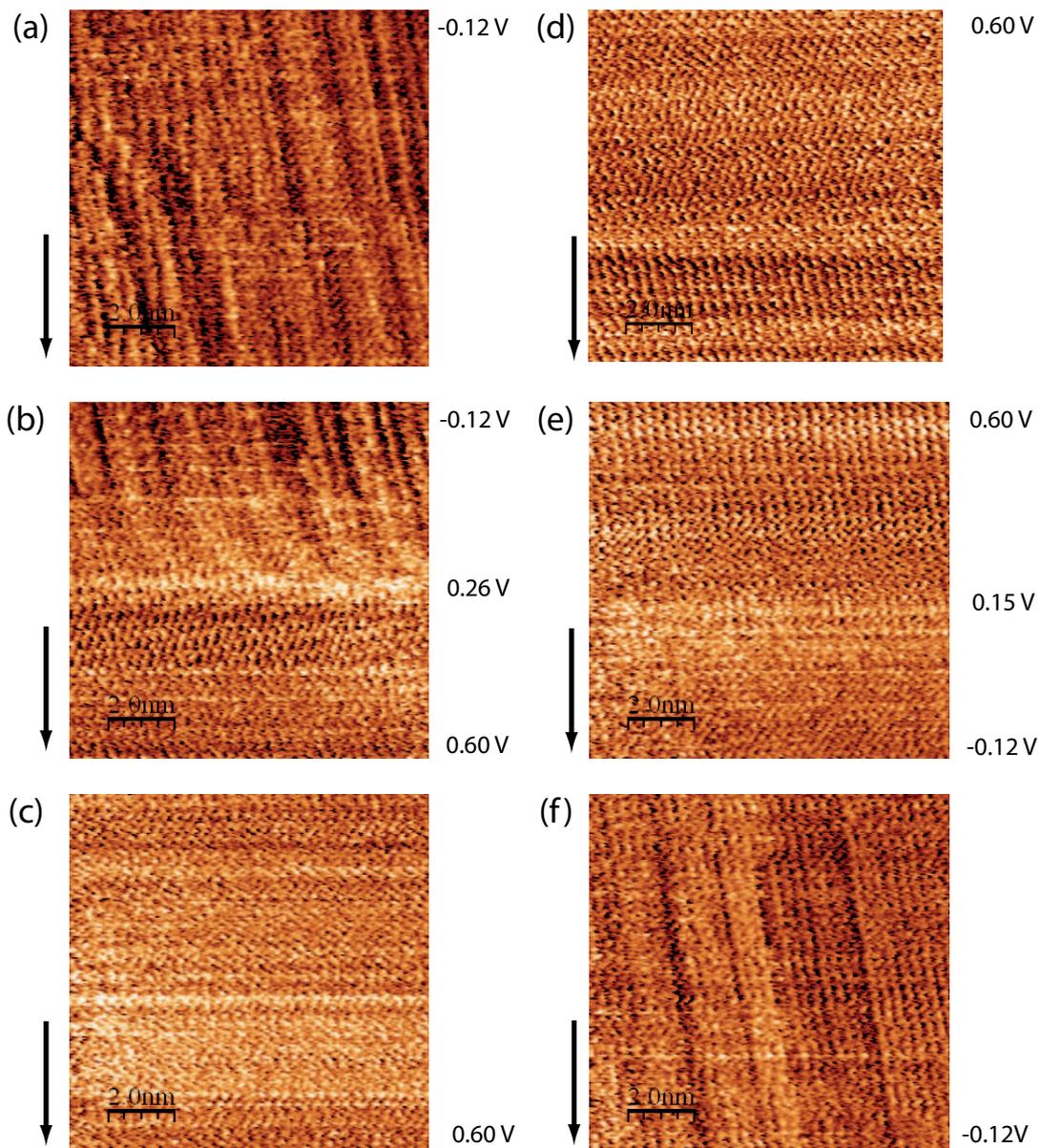


Abbildung 4.6: Unmittelbar nacheinander aufgenommene  $10.5 \times 10.5 \text{ nm}^2$  große LFM-Bilder auf Au(100) in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Normalkraft beträgt 3 nN. Das Potential variiert zwischen -0.12 V und +0.6 V. Die Zeit für eine Aufnahme beträgt 34 Sekunden. (a) Bei -0.12 V sind die charakteristischen Streifen der hexagonalen Rekonstruktion auf Au(100) zu sehen. (b) Bei kontinuierlichem Ansteigen des Potentials mit  $26 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  wird die Rekonstruktion in der Mitte des Bildes aufgehoben und die  $(1 \times 1)$ -Struktur sichtbar. Die hellere Farbe zeigt eine erhöhte Reibung an. (c) Bei einem konstanten Potential von +0.6 V wird die Au(100)- $(1 \times 1)$ -Struktur abgebildet. (d) Nach weiteren 100 Sekunden wird die quadratische Struktur erkennbar. (e) Kontinuierliches Verringern des Potentials auf -0.12 V führt zu einem Verlust der atomaren Auflösung. (f) Nach 70 Sekunden bei einem konstanten Potential von -0.12 V ist die Rekonstruktion zurückgebildet und die charakteristischen Streifen sind wieder zu erkennen.

wieder deutlich erkennbar, wie Abbildung 4.6(f) zeigt. Auch ist diese Aufnahme dunkler als die unmittelbar vorhergehenden, was eine geringere Reibung auf der hexagonalen Oberfläche anzeigt.

Neben der kontinuierlichen Variation des Potentials ist es möglich, das Potential stufenweise zu verändern. Ein solches Experiment zeigt Abbildung 4.7 für die Aufhebung und potentialinduzierte Wiederherstellung der Au(100)-Rekonstruktion. Im unteren Bereich des Bildes 4.7(a) sind bei einem Potential von  $-0.12\text{ V}$  die typischen Streifen für die hexagonale Oberfläche von Au(100) zu erkennen. Nach der Hälfte des Bildes wird das Potential sprunghaft auf  $+0.5\text{ V}$  erhöht. Schlagartig erfolgt eine Zunahme der Reibung. Gleichzeitig wird die Rekonstruktion aufgehoben und die Streifenstruktur verschwindet. Wie in Abbildung 4.6(b) ist ein Übergangsbereich mit maximaler Reibung zu beobachten. In parallel aufgezeichneten chronoamperometrischen Daten wird ein rasch abfallender Strom gemessen.

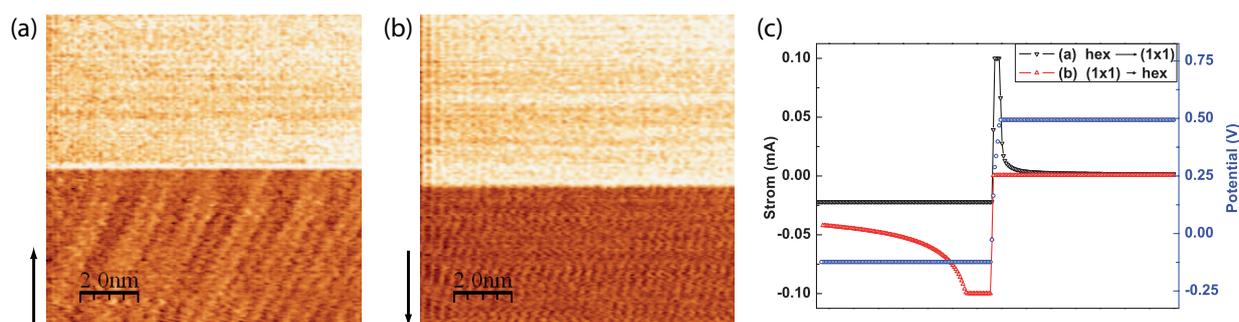


Abbildung 4.7: Während des Schaltens zwischen hexagonaler Rekonstruktion und  $(1 \times 1)$ -Struktur einer Au(100)-Oberfläche aufgenommene AFM-Bilder. (a) Im unteren Teil sind bei  $-0.12\text{ V}$  die Rekonstruktionslinien zu erkennen, die nach Änderung des Potentials in der Mitte der Aufnahme auf  $+0.5\text{ V}$  verschwinden. Die Aufnahmezeit betrug 43 Sekunden bei einer Normalkraft von  $0.95\text{ nN}$ . (b) Umgekehrter Potentialsprung von  $+0.5\text{ V}$  auf  $-0.12\text{ V}$  bei  $2.35\text{ nN}$  und einer Aufnahmedauer von 27 Sekunden. Die Rekonstruktionslinien sind nicht direkt wieder erkennbar. (c) Chronoamperometrische Daten für (a) und (b). Der Strom klingt für den Übergang von der Rekonstruktion auf die  $(1 \times 1)$ -Oberfläche sehr viel schneller ab, als für den umgekehrten Potentialsprung für die Wiederherstellung der Rekonstruktion.

Ein Potentialsprung in umgekehrter Richtung von  $+0.5\text{ V}$  auf  $-0.12\text{ V}$  ist in Abbildung 4.7(b) gezeigt. Unmittelbar nach dem Potentialsprung fällt die Reibung auf ein niedrigeres, konstantes Niveau ab, ohne dass ein Übergangsbereich sichtbar ist. Zudem ist kein Hinweis auf eine hexagonale Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche erkennbar. Die chronoamperometrischen Daten zeigen für diesen Fall einen deutlich langsamer abfallenden Strom als für den umgekehrten Potentialsprung (Abbildung 4.7(c)). Der Strom

ist auch am Ende des Bildes 4.7(b) noch nicht auf einen konstanten Wert abgeklungen. Wie bereits für den Fall einer kontinuierlichen Potentialänderung in Abbildung 4.6(e) beobachtet, erfolgt die Wiederherstellung der Rekonstruktion auf der Au(100)-Oberfläche nicht unmittelbar.

Um eine genauere Kenntnis über das zeitliche Verhalten der Reibung nach einem Potentialsprung und die Abhängigkeit der Reibung von der Normalkraft zu gewinnen, werden systematische Experimente bei gleichzeitigem Schalten zwischen rekonstruierter und nicht-rekonstruierter Oberfläche durchgeführt. Diese Ergebnisse fasst Abbildung 4.8 zusammen. Für jede Normalkraft werden jeweils zwei aufeinander folgende AFM-Bilder vor und nach einer Änderung des Potentials zwischen -0.12 V und +0.5 V in 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen. Jeder Datenpunkt entspricht einer vollständigen AFM-Aufnahme. Die Potentialänderung findet zwischen den AFM-Aufnahmen statt.

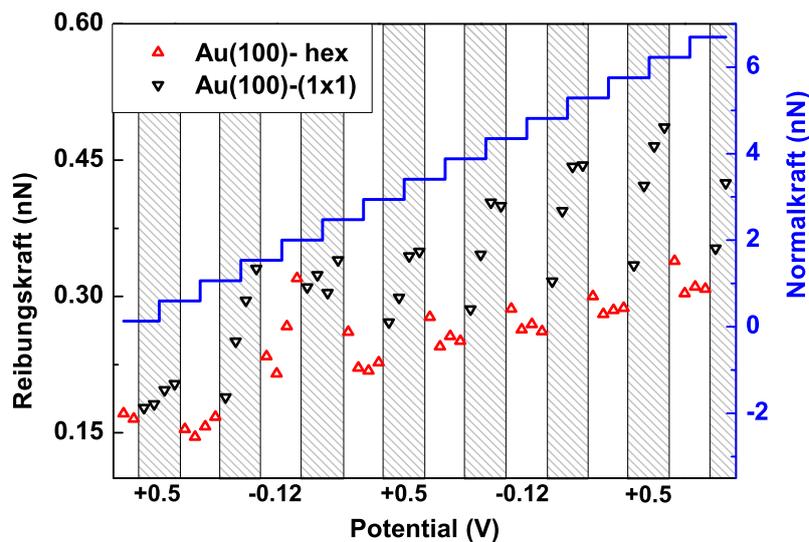


Abbildung 4.8: Reibungskraft auf Au(100) in 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Funktion der Normalkraft und des Potentials. Die Normalkraft wurde stufenweise erhöht, während für jede Kraft die Reibung sowohl auf der rekonstruierten wie auf der Au(100)-(1×1)-Oberfläche durch Änderung des elektrochemischen Potentials von -0.12 V auf +0.5 V bzw. umgekehrt gemessen wurde. Jeder Datenpunkt entspricht dem inneren Bereich einer LFM-Aufnahme mit 10.5 nm Seitenkante und einer Aufnahmedauer von 43 s.

Wie bereits in den Experimenten zuvor beobachtet, ist die Reibung auf der hexagonal rekonstruierten Oberfläche für alle Normalkräfte geringer als auf der Au(100)-(1×1)-

Oberfläche. Im Gegensatz zur Reibung auf der *herringbone*-Rekonstruktion wird mit Zunahme der Normalkraft ein linearer Anstieg der Reibung für beide Strukturen gefunden. Die Steigung ist für die  $(1 \times 1)$ -Struktur größer. Interessant ist zudem die zeitliche Entwicklung der Reibung nach einem Potentialsprung. Erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den in den Abbildungen 4.6 und 4.7 gezeigten Ergebnissen, fällt die Reibung beim Wechsel von der Au(100)- $(1 \times 1)$ -Oberfläche bei +0.5 V hin zur rekonstruierten Form bei -0.12 V (rote Dreiecke in Abb. 4.8) nicht unmittelbar auf einen konstanten Wert ab. Das zweite AFM-Bild nach dem Potentialsprung zeigt grundsätzlich eine geringere Reibung. Der leichte Anstieg in den folgenden Bildern ist auf die Erhöhung der Normalkraft nach den ersten zwei Aufnahmen zurückzuführen. Für den umgekehrten Fall der Aufhebung der Rekonstruktion und Ausbildung der  $(1 \times 1)$ -Struktur (schwarze Dreiecke in Abb. 4.8) ist dieses Verhalten jedoch noch deutlich ausgeprägter zu beobachten. Der zweite Datenpunkt liegt deutlich höher als der unmittelbar nach der Potentialänderung. Anschließend erfolgt die Erhöhung der Normalkraft und der dadurch bedingte Anstieg der Reibung.

Wie die Abbildung 4.8 demonstriert, ist es möglich, die Reibungskraft über die Variation des elektrochemischen Potentials – auch für mehrere Durchgänge – zu kontrollieren. Die Differenz zwischen der Reibung auf der rekonstruierten Oberfläche und der  $(1 \times 1)$ -Struktur ist von der Normalkraft abhängig. Je höher die Normalkraft, desto größer die Differenz in der Reibung zwischen beiden Oberflächenstrukturen, desto höher aber auch der Betrag der Reibung.

### 4.1.2 Diskussion

Die Rekonstruktionen der Au(111)- und der Au(100)-Oberfläche können mittels der hochauflösenden Reibungskraftmikroskopie in wässrigen Elektrolyten abgebildet werden. Der zu Grunde liegende Mechanismus ist ein stick-slip-Verhalten auf atomarer Skala und die dadurch bedingte Modulation der Lateralkraft. Dies wurde bereits für die *herringbone*-Rekonstruktion an Luft [89], im Ultrahochvakuum [23, 24] und in einer Stickstoffatmosphäre [25] gezeigt. Das Auftreten der charakteristischen Muster der Goldrekonstruktionen demonstriert, dass sich die Gleitebene auf der Rekonstruktion befindet. Zudem zeigen die hier vorgestellten Experimente, dass sich die mechanische Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probe im Kontakt nicht auf eine potentialinduzierte Wiederherstellung der Rekonstruktionen auswirkt. Sowohl für die *herringbone*-Rekonstruktion (Abbildung 4.3) als auch die hexagonale Rekonstruktion auf

Au(100) (Abbildung 4.6) wird eine Wiederherstellung unter der gleitenden Spitze beobachtet. Die hochaufgelösten Reibungskraftaufnahmen der Oberflächenrekonstruktionen auf Au(111) und Au(100) bestätigen die theoretische Abschätzung der Kontaktfläche nach Gleichung 2.7 zu etwa 2 nm, da eine Modulation des stick-slip-Verhaltens mit der Korrugationslänge beobachtet werden kann.

Die Reibungskraft auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche ist extrem gering und nimmt nur unwesentlich mit zunehmender Normalkraft zu. Darüber hinaus weist sie auch bei kleinen Normalkräften ein stick-slip-Muster auf. Für eine Oberfläche, die Unebenheiten und Dislokationen aufweist, ist dies nicht direkt zu erwarten. Vergleichbare Ergebnisse wurden kürzlich auch von Gosvami *et al.* [23] in Studien an Gold im UHV gefunden. Die Autoren führen die geringe Reibung auf die Formierung einer Goldbrücke zwischen Substrat und Spitze zurück und können andere Interpretationsmodelle ausschließen. Diese Modelle sagen ein kontinuierliches Gleiten der Spitze über das Substrat ohne stick-slip-Modulation bei geringen Normalkräften [27] oder bei höherer Temperatur voraus [60]. Beides kann nicht mit dem beobachteten stick-slip-Verhalten in Einklang gebracht werden, welches auch von Gosvami *et al.* beobachtet wird. Dass das Auftreten einer Metallbrücke auch unter elektrochemischen Bedingungen möglich ist, zeigen Kolb *et al.* [90]. Sie berichten über die Bildung einer solchen Verknüpfung zwischen einer STM-Spitze und einer Au(111)-Oberfläche in einem kupferhaltigen Elektrolyten. Ziehen sie die STM-Spitze von der Oberfläche zurück, reißt die Metallbrücke und es kommt zur Ausbildung von kleinen Clustern auf der Oberfläche.

Gegen diese Erklärung spricht, dass in kupferfreien Elektrolyten, wie in den hier vorgestellten Experimenten genutzt, noch nicht über die Ausbildung einer solchen Goldbrücke berichtet wurde. Zudem konnte eine experimentelle Verifikation einer solchen Brücke in Kraft-Distanz Kurven, die unmittelbar vor und nach den in Abbildung 4.5 gezeigten Versuchen durchgeführt wurden, nicht erhalten werden. In diesen Kurven sollten Diskontinuitäten beim Zurückziehen der Spitze von der Oberfläche durch ein plötzliches Reißen der Goldbrücke auftreten.

Darüber, dass die topographischen Variationen der Au(111)-Rekonstruktion keine erhöhte Reibungskraft zur Folge haben, berichten ebenfalls Li *et al.* [25]. Der hervorgerufene Kontrast in den Lateralkraftbildern wird von den Autoren auf Wechselwirkungen zwischen der Spitze und den Atomen auf den ungünstigen Plätzen entlang der Domängengrenzen zurückgeführt. Dadurch kommt es zwar zu einer Erhöhung der lateralen Kräfte, allerdings zu keinem signifikanten Unterschied in der Reibung. Die Normalkraft-

abhängigkeit der Reibung wurde in der Studie nicht betrachtet.

Insgesamt ist die Veränderung, die durch die Rekonstruktion auf Au(111) hervorgerufen wird, nicht stark ausgeprägt, da es sich bei der (111)-Ebene eines *fcc*-Metalls wie Gold bereits um eine dichtest gepackte Fläche handelt. Auch der weitaus größte Teil der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche liegt in einer *fcc*- bzw. *hcp*-Struktur vor (Abbildung 4.1). Wie in den Kapiteln 4.2 und 4.3 noch dargelegt wird, zeigen Experimente auf der nicht-rekonstruierten Au(111)-Oberfläche ebenfalls eine geringe und nahezu normalkraftunabhängige Reibung. Die Ähnlichkeit beider Oberflächenzustände kann auch durch elektrochemische Messungen des Nullladungspotentials bestätigt werden. Dieses verschiebt sich um lediglich 90 mV zwischen der ( $\sqrt{3} \times 22$ )-Struktur (PZC=360 mV) und der ( $1 \times 1$ )-Struktur (PZC=270 mV). Weitaus größere Auswirkungen auf elektrochemische Daten hat die Rekonstruktion der Au(100)-Elektrode. Das Nullladungspotential verschiebt sich von 80 mV für die ( $1 \times 1$ )-Struktur von Au(100) mit quadratischer Symmetrie um 220 mV auf 300 mV. Dieser Wert liegt zwischen den Nullladungspotentialen für die Au(111)-Oberfläche, was die Strukturverwandtschaft zwischen der hexagonalen Rekonstruktion auf Au(100) und der hexagonalen Au(111)-Oberfläche verdeutlicht. Die genannten Zahlenwerte des PZCs beziehen sich auf eine 0.01 M HClO<sub>4</sub>-Lösung und liegen in schwefelsäurehaltigen Elektrolyten um etwa 50 mV niedriger [80].

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse für die Au(100)-Oberfläche, illustrieren die Bedeutung der Struktur einer Oberfläche für das Reibungsverhalten. Die Reibungskraft ist auf der hexagonal rekonstruierten Oberfläche für alle untersuchten Normalkräfte geringer als auf der ( $1 \times 1$ )-Struktur von Au(100). Bedenkt man die Ähnlichkeit der hexagonalen Rekonstruktion auf Au(100) mit der (111)-Ebene und, dass diese die Hauptgleitebene in *fcc*-Kristallen ist, kann das beobachtete Verhalten auf einen „schmierenden“ Effekt der dichtest gepackten Struktur der Rekonstruktion zurückgeführt werden. Die Inkommensurabilität der Rekonstruktion bedingt andererseits eine Aufrauung der Oberfläche, die anhand der Rekonstruktionlinien erkennbar wird und die üblicherweise mit einer höheren Reibung einhergeht [49] (vgl. Kapitel 4.3).

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass unter den vorliegenden Bedingungen, die große Veränderung der Struktur und der Ladungsverhältnisse der Oberfläche, hervorgerufen durch eine potentialinduzierte Variation von der dichtest gepackten, hexagonalen Struktur in eine offenere, quadratische Struktur, den Effekt der Rauigkeit übertreffen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen für die Au(111)-Elektrode von Li *et al.* [25] und in dieser Arbeit. Die Au(111)-Oberfläche weist sowohl in der rekonstruierten Form

vgl. Abbildung 4.5) als auch in der nicht-rekonstruierten Form (vgl. u.a. Abbildung 4.23 auf Seite 86) sehr geringe Reibungskräfte auf.

Die erhöhte Rauigkeit der hexagonal rekonstruierten Au(100)-Oberfläche im Vergleich zu einer Au(111)-Oberfläche spiegelt sich in der Normalkraftabhängigkeit der Reibung wieder. Wie Abbildung 4.8 demonstriert, steigt die Reibung im Falle der Au(100)-Oberfläche mit der Normalkraft an, wenngleich der Reibungskoeffizient für die hexagonale Oberfläche kleiner ist als für die  $(1 \times 1)$ -Struktur. Die Ausbildung einer stabilen Goldbrücke, wie zuvor für die Au(111)-Oberfläche diskutiert, wird durch die erhöhte Rauigkeit erschwert, weshalb der lineare Anstieg ausgeprägter ist. Dies gilt nach Aufhebung der Rekonstruktion entsprechend, da eine Vielzahl von Inseln aus dem dann überschüssigen Material gebildet wird. In Abbildung 4.8 ist zu sehen, dass das Ausheilen der Oberfläche im Anschluss an die Aufhebung der Rekonstruktion deutlich länger dauert als aufgrund des Stromverlaufs (der nach wenigen Sekunden abgeklungen ist) und des Reibungsmaximums unmittelbar nach dem Potentialsprung erwartet. Aufgrund von Literaturangaben [80] wird für einen Potentialsprung auf 0.5 V vs. Ag/AgCl eine konstante zeitliche Entwicklung und ein eindimensionales Wachstum der Inseln erwartet. So ist auch nach dem Abfall des Stromes kein stationärer Zustand der Oberfläche erreicht. Transportprozesse von Goldatomen und eine damit einhergehende schwankende Oberflächenrauigkeit sind für die Reibung relevant. Diese Erklärung wird durch die Abbildungen 4.6(b) und (c) gestützt, die eine wechselnde Abbildungsqualität, teilweise mit Streifen, zeigen. Zugleich ist eine Aufhellung, gleichbedeutend mit einer zunehmenden Reibung, zu beobachten. Die Auflösung der AFM-Aufnahmen ist indes zu gering, um eine direkte Wechselwirkung der Spitze mit vereinzelt Oberflächendefekten wie Inseln abbilden zu können.

Neben den genannten strukturellen Einflüssen, liegen für die hexagonal rekonstruierte Au(100)-Oberfläche und die  $(1 \times 1)$ -Struktur auch unterschiedliche Ladungsverhältnisse vor, die die jeweiligen Strukturen stabilisieren und sich potentialabhängig verändern. Auch diese können Auswirkungen auf das Reibungsverhalten zeigen.

Für die umgekehrte Richtung, das heißt für den Übergang von der  $(1 \times 1)$ -Struktur in die hexagonale Rekonstruktion, ist eine verzögerte Reaktion der Reibung zu erwarten, da die Ausbildung der Rekonstruktion ein langsamer Prozess ist. Die gezeigten AFM-Aufnahmen demonstrieren, dass die charakteristischen Streifen der hexagonalen Rekonstruktion immer erst in späteren Bildern beobachtet werden als der zugehörige Potentialübergang. Dennoch nimmt die Reibung sofort einen geringeren Wert an, noch

bevor die Rekonstruktion ausgebildet ist. Dies kann in Teilen darauf zurückgeführt werden, dass für den  $(1 \times 1) \rightarrow (\text{hex})$ -Übergang zwei Geschwindigkeitskonstanten gefunden wurden [91]: Die ersten 20 % werden sehr schnell umgebildet, während die restliche Ausbildung der Rekonstruktion langsam ist. Somit reagiert die Reibung bereits sensitiv auf die erste Oberflächenveränderung, während Rekonstruktionslinien in den AFM-Aufnahmen und der endgültige Wert der Reibung erst bei hinreichender Rückbildung der Rekonstruktion auftreten.

Mit zunehmender Zahl an Schaltzyklen steigt auch die Gesamtrauigkeit der Probe an [92], was interessanterweise keinen Einfluss auf die Reibung hat. Dies kann durch den kleinen Scanbereich erklärt werden. Es könnte aber auch ein Hinweis darauf sein, dass hier die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der sich verändernden Oberfläche sogar für die Ausheilung der Oberfläche hilfreich ist.

Für die Experimente an einer rekonstruierten Au(100)-Oberfläche ist der verwendete Elektrolyt von großer Bedeutung. Schneider *et al.* [91] können einen Zusammenhang zwischen dem Anteil der rekonstruierten Oberfläche nach einem Potentialsprung, dem Potential und dem verwendeten Elektrolyten herstellen. Für ein gegebenes Potential, ergibt sich bei sulfathaltigen Elektrolyten ein deutlich höherer Anteil an rekonstruierter Fläche als bei der Verwendung von perchlorathaltigen Elektrolyten. Alle bis hier gezeigten Versuche unter Verwendung der Au(100)-Oberfläche sind in verdünnter Schwefelsäure durchgeführt worden.

Die Rekonstruktion wird durch die Adsorption von Sulfationen aufgehoben, so dass sich auch die Möglichkeit ergibt, dass die Änderung der Reibungskraft auf eine spezifische Adsorption von Sulfationen aus der Lösung zurückzuführen ist. Kleinert *et al.* [93] können in STM-Untersuchungen eine geordnete Sulfatschicht bei leicht höheren Potentialen als zur Aufhebung der Rekonstruktion nötig ist abbilden. Wie im Kapitel 4.2 dieser Arbeit gezeigt wird, hat die geordnete Adsorption von Sulfationen auf Au(111), deren Überstruktur mit dem AFM abgebildet werden kann, einen deutlichen Einfluss auf die Reibungskraft. Die in diesem Kapitel gezeigten AFM-Aufnahmen zeigen keinerlei Hinweise darauf, dass sich die Spitze im Kontakt mit einer Anionenschicht befindet. Kleinert *et al.* [93] finden charakteristische Abstände für die Überstruktur von 0.4 nm und 1.04 nm. Beide Werte können in den hier vorgestellten Ergebnissen nicht beobachtet werden. Stattdessen betragen die Abstände in den Abbildungen 4.6 und 4.7 etwa 0.29 nm, was dem erwarteten Wert für einen atomaren Goldatomabstand entspricht. Weiter beschreiben die Autoren, dass die Überstruktur innerhalb von 40 Minuten zerstört wird

und dass bei Erhöhung der Tunnelspannung, also dem Annähern der STM-Spitze an das Substrat, die  $(1 \times 1)$ -Struktur von Au(100) abgebildet wird. Aufgrund dieser Ergebnisse kann erwartet werden, dass für Messungen mit einer AFM-Spitze im Kontakt die (Bi)Sulfat-Überstruktur nicht stabil ist. Aus den genannten Gründen ist zu schließen, dass die Zunahme der Reibung nach der Änderung des elektrochemischen Potentials nicht auf die spezifische Adsorption von Sulfatanionen zurückzuführen ist, sondern durch die Aufhebung der Rekonstruktion verursacht wird.

Ein Vergleichsexperiment unter Verwendung von Perchlorsäure als Elektrolyt ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Das Wechseln zwischen den unterschiedlichen Oberflächenstrukturen ist auch in diesem Fall möglich, wenngleich mit deutlich schwächerer Ausprägung. Diese Beobachtung kann auf die schwierigere Wiederherstellung der Rekonstruktion in verdünnter Perchlorsäure zurückgeführt werden [91]. Ebenfalls fällt auf, dass die zeitlich verzögerte Reaktion der Reibung nach einem Potentialwechsel nicht auftritt. Dies liegt darin begründet, dass das Potential nicht geschaltet, sondern zwischen den Aufnahmen kontinuierlich erhöht wurde und ein höheres Potential von 0.8 V gewählt wurde, was eine beschleunigte Reaktion erwarten lässt [80].

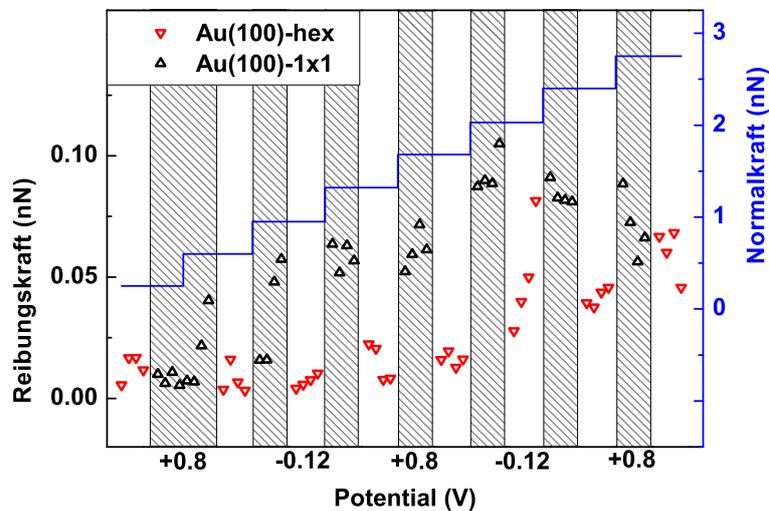


Abbildung 4.9: Reibungskraft auf Au(100) in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  als Funktion der Normalkraft und des Potentials. Die Normalkraft wurde stufenweise erhöht, während für jede Kraft die Reibung auf der rekonstruierten wie Au(100)-(1 $\times$ 1)-Oberfläche durch Variation des elektrochemischen Potentials von -0.12 V auf +0.8 V und umgekehrt gemessen wurde. Jeder Datenpunkt entspricht dem inneren Bereich einer LFM-Aufnahme mit 10.5 nm Seitenkante und einer Aufnahmedauer von 62 s.

Ebenfalls kann eine Änderung der Adhäsion zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat als Ursache des Reibungsunterschiedes zwischen rekonstruierter und nicht-rekonstruierter Struktur der Au(100)-Oberfläche ausgeschlossen werden. Wie Abbildung 4.10 zeigt, sind die Kraft-Distanz-Kurven, die bei  $-0.12\text{ V}$  und bei  $+0.5\text{ V}$  in  $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$  parallel zum Experiment in Abbildung 4.8 durchgeführt wurden, identisch.

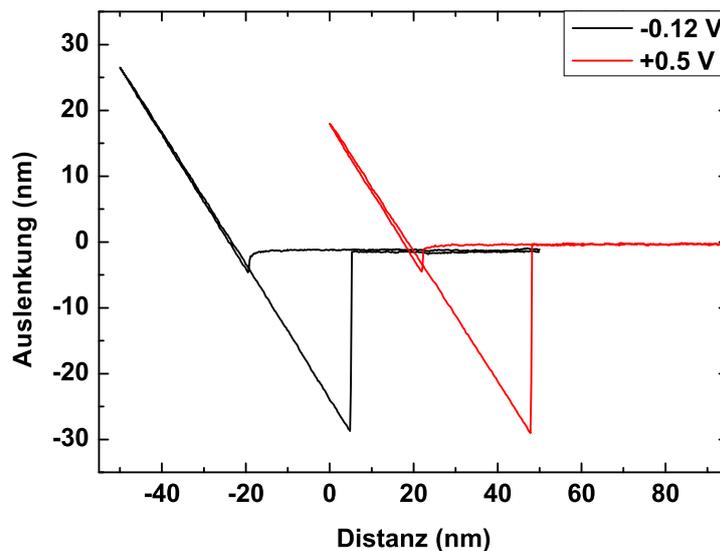


Abbildung 4.10: Kraft-Distanz-Kurven bei elektrochemischen Potentialen von  $-0.12\text{ V}$  und  $+0.5\text{ V}$  in  $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf Au(100). Es ist kein Unterschied in den Kraft-Distanz-Kurven auf unterschiedlichen Oberflächenstrukturen feststellbar.

Gleichzeitig illustrieren die in Abbildung 4.10 gezeigten Kraft-Distanz-Kurven, dass die Adhäsion auch schon bei kleinen Beträgen die Reibung beeinflussen kann. Mit einer Federkonstanten von  $0.05\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  für den verwendeten Cantilever ergibt sich ein Adhäsionsbeitrag zur Normalkraft von etwa  $1.25\text{ nN}$ . Dieser zusätzliche Beitrag bewirkt, dass die Reibungskraft ohne eine externe Normalkraft nicht verschwindet. In Abbildung 4.8, während der die Kraft-Distanz-Kurven aus Abbildung 4.10 aufgenommen wurden, wird aufgrund des Adhäsionsbeitrages auch für eine verschwindende Normalkraft noch eine Reibungskraft gemessen. Insgesamt bleibt der Beitrag der Adhäsion jedoch so gering, dass im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich eine lineare Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft gefunden wird, wie sie für nicht-adhäsive Systeme erwartet wird (vgl. Kapitel 2.3.2).

Zusammengefasst zeigt dieses Kapitel die hohe Sensitivität der Reibung für Rekonstruktionseffekte. Für eine Beeinflussung der Reibung ist es ausreichend, dass diese Strukturen eine Dicke von lediglich einer Atomlage aufweisen. Die Reibungskraft ist auf den dichtest gepackten Oberflächen am geringsten. Darüber hinaus wird der Einfluss einer Oberflächenrauigkeit durch Inseln und Löcher deutlich, selbst wenn diese nicht direkt in den AFM-Aufnahmen sichtbar sind.



## 4.2 Auswirkungen der Anionenadsorption auf Goldoberflächen auf das Reibungsverhalten

### Einleitung

Die Bedeutung des verwendeten Elektrolyten liegt im Verhalten unterschiedlicher Anionen begründet. Bereits im vorangegangenen Kapitel 4.1 wurde der Einfluss des verwendeten Elektrolyten und einer spezifischen Adsorption von Sulfat-Anionen diskutiert. Auf die Begriffe der „spezifischen“ bzw. „nicht-spezifischen“ Adsorption von Ionen wurde in der Erläuterung der elektrochemischen Grundlagen (vgl. Kapitel 2.2) im Rahmen der Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht eingegangen. Dass Anionen einen großen Einfluss auf elektrochemische Prozesse haben können, ist bereits seit langem bekannt [94, 95] und wurde insbesondere für das elektrochemische Verhalten von Goldoberflächen in schwefel- und perchlorsäurehaltigen Elektrolyten intensiv studiert [29, 96–105].

In diesem Kapitel werden Experimente vorgestellt, mittels derer die Auswirkungen zweier verschiedener Anionen auf die Reibungskraft in Abhängigkeit des Potentials auf atomarer Skala untersucht werden. Als Elektrolyte kommen verdünnte Perchlor- und verdünnte Schwefelsäure zum Einsatz, so dass Perchlorat-Anionen  $\text{ClO}_4^-$  bzw. Sulfat-Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$  zur Verfügung stehen. Diese isoelektronischen Oxoanionen unterscheiden sich deutlich in ihrem Adsorptionsvermögen auf Gold. Während das Sulfat-Anion Teile der Solvathülle abstreift und „spezifisch“ auf Gold in der inneren Helmholtz-Schicht adsorbiert, ist das Perchlorat-Anion mit seiner stark gebundenen Solvathülle dazu nicht in der Lage und adsorbiert auf Gold deutlich schwächer in der äußeren Helmholtz-Schicht (vgl. Abbildung 2.3 auf Seite 10) [29, 103]. Dieser Unterschied wird in den zyklischen Voltammogrammen der jeweiligen Elektrolyte auf einer Au(111)-Oberfläche deutlich.

Abbildung 4.11 zeigt zyklische Voltammogramme (CVs) für Au(111) in (a) 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und (b) 0.1 M  $\text{HClO}_4$ . Im Bereich der Oxidation von Au(111) sind sich beide CVs sehr ähnlich. Der Einfluss der Anionen zeigt sich bei kleineren Potentialen und wird erst nach Vergrößerung des entsprechenden Potentialbereichs deutlich. Bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure zeigt das CV mehrere Peaks im Potentialbereich zwischen 0.0 V und 0.95 V. Auf die Aufhebung der Rekonstruktion bei 0.34 V folgt die ungeordnete Adsorption von Sulfat-Anionen auf der Au(111)-Fläche, die durch eine breite, flache Schulter im CV gekennzeichnet ist. Der kleinere Peak bei 0.85 V rührt

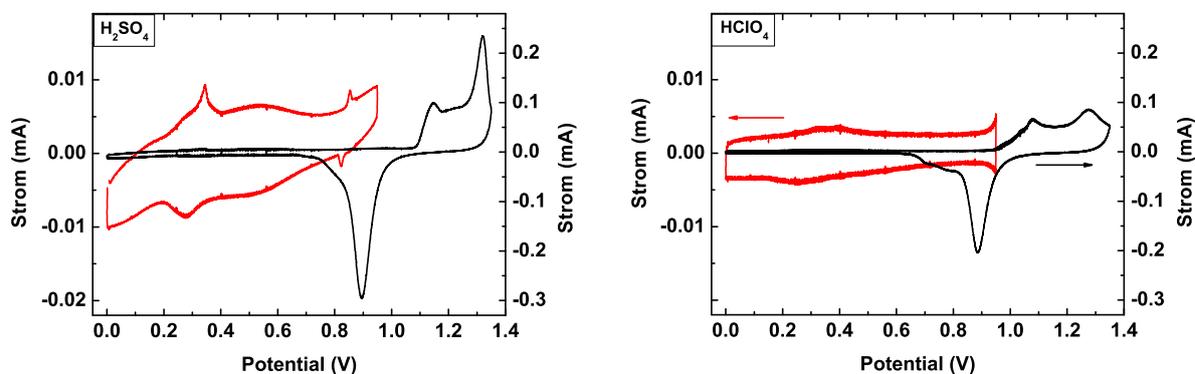


Abbildung 4.11: Zyklische Voltammogramme von Au(111) in (a) 0.05 M  $H_2SO_4$  und (b) 0.1 M  $HClO_4$ . Scan rate  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die Vergrößerungen (rote Kurven) im Potentialbereich von 0.0 V bis 0.95 V zeigen den Bereich der Anionenadsorption. Mit Erhöhung des anodischen Umkehrpotentials auf 1.35 V treten Oxidations- und Reduktionspeaks auf (schwarze Kurven).

von einer Strukturumlagerung der Anionen in eine geordnete ( $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-Struktur her. Über die Natur dieses Adsorbates wurde lange diskutiert [29]. Durch den Vergleich von STM-Ergebnissen mit DFT-Rechnungen kamen Simeone *et al.* [105] unlängst zu dem Schluss, dass die Struktur selbst bei kleinen pH-Werten aus Sulfationen und koadsorbierten Hydroniumionen ( $H_3O^+$ ) besteht. Der kathodische Rücklauf im zyklischen Voltammogramm weist die gleichen Merkmale auf, wenn das anodische Umkehrpotential so gewählt ist, dass keine Oxidation der Goldoberfläche auftritt. Erhöht man das anodische Umkehrpotential auf 1.35 V, werden zwei weitere Peaks im Potentialhinlauf bei 1.14 V und 1.32 V sowie ein weiterer Peak im kathodischen Rücklauf bei 0.89 V sichtbar. Diese können Oxidationsprozessen bzw. der Reduktion des Goldoxides zugeschrieben werden [34]. Im Vergleich dazu werden im CV von Au(111) in verdünnter Perchlorsäure nach erfolgter Aufhebung der Rekonstruktion bei etwa 0.34 V keine weiteren Peaks im Anionenadsorptionsbereich beobachtet. Die durch die elektrochemische Oxidation und Reduktion des Goldes verursachten Peaks treten weiterhin auf.

Die ersten rasterkraftmikroskopischen Messungen auf atomarer Skala in einer elektrochemischen Umgebung wurden von Manne *et al.* [106] auf Au(111) in einer perchlorathaltigen Lösung durchgeführt. Die Autoren betrachteten die Au(111)-Struktur in einer rein topographischen Untersuchung bis zu Potentialen, bei denen die Oxidation der Oberfläche beginnt. Sie schließen aus den Ergebnissen, dass schwach adsorbierte Anionen von der AFM-Spitze zur Seite gestoßen werden können. In einer ähnlichen

Studie erweiterten Nishizawa *et al.* [98] diese Überlegungen auf sulfathaltige Elektrolyte und finden periodische Streifenstrukturen für Potentiale zwischen 0.3 V und 0.7 V, also dem Anionenadsorptionsregime. Während die Richtung der Streifen von Aufnahme zu Aufnahme variiert, wird eine geordnete, stabile Adsorbatschicht für Potentiale oberhalb 0.88 V gefunden. Experimente zum Reibungsverhalten unter Verwendung des gleichen Systems wurden von Hausen *et al.* [107] durchgeführt, wenngleich auf größerer Skala. Die Autoren finden eine kontinuierliche Zunahme der Reibung mit Beginn der Sulfatadsorption und diskutieren den Einfluss des Druckes unter der Spitze auf elektrochemische Adsorptionsprozesse. Eine Zunahme der Reibung für spezifisch adsorbierte Ionen wurde ebenfalls von Kautek *et al.* [77] für eine Silber/Halogenid-Kontaktfläche beschrieben. Für nicht-spezifisch bindende Anionen finden die Autoren in derselben Studie keinen Einfluss auf die Reibung. Schnyder *et al.* [75] berichten über die elektrochemische Interkalation von Perchlorat-Ionen in HOPG und finden mittels der Lateralkraftmikroskopie eine höhere Reibung an atomaren Stufenkanten nach Adsorption von  $\text{ClO}_4^-$ , nicht jedoch auf den Terrassen.

ERGEBNISSE DIESES KAPITELS WURDEN BEREITS VORAB VERÖFFENTLICHT:

F. Hausen, N.N. Gosvami, R. Bennewitz, *Electrochimica Acta* **56**, 10694 (2011).

F. Hausen, J.A. Zimmet, R. Bennewitz, *Material Research Society Symposium Proceedings*, **1423**, (2012).

### 4.2.1 Ergebnisse

#### Anionenadsorption auf Au(111)

Zur Bestimmung der Einflüsse unterschiedlicher Anionen auf die Reibungskräfte auf der atomaren Skala wurden LFM-Experimente und zyklische Voltammogramme zeitgleich durchgeführt. Diese Art der Verknüpfung von elektrochemischen Daten und von Reibungswerten wird in Anlehnung an den Begriff des Voltammogramms im Folgenden als Friktoqramm<sup>1</sup> bezeichnet. In sämtlichen Friktoqrammen ist zu beachten, dass die elektrochemischen Daten die gesamte Kristalloberfläche repräsentieren, während die Reibungsdaten nur lokale Informationen wiedergeben. Abbildung 4.12 fasst die Ergebnisse für Messungen auf Au(111) in 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0.1 M  $\text{HClO}_4$  zusammen.

Abbildung 4.12(a) zeigt eine LFM-Aufnahme von Au(111) in verdünnter Schwefelsäure in den Potentialgrenzen von -0.07 V bis 1.5 V. Wie anhand des CVs in Abbildung 4.11

---

<sup>1</sup>abgeleitet von dem englischen Begriff „friction“ für Reibung.

erkennbar, deckt dieser Potentialbereich neben der reinen Au(111)-Oberfläche auch das Anionenadsorptionsregime und den Oxidationsbereich ab. Die langsame Scanachse verläuft von oben nach unten. Im Bild sind deutlich drei unterschiedliche Bereiche zu erkennen. Zunächst weist das Bild eine atomare Struktur mit relativ kleiner Periodizität auf, die mit dem Erreichen von 0.27 V abrupt in eine Struktur mit vergrößerter Periodizität und leicht erhöhter Reibung übergeht. Beide Strukturen sind gegeneinander verdreht.

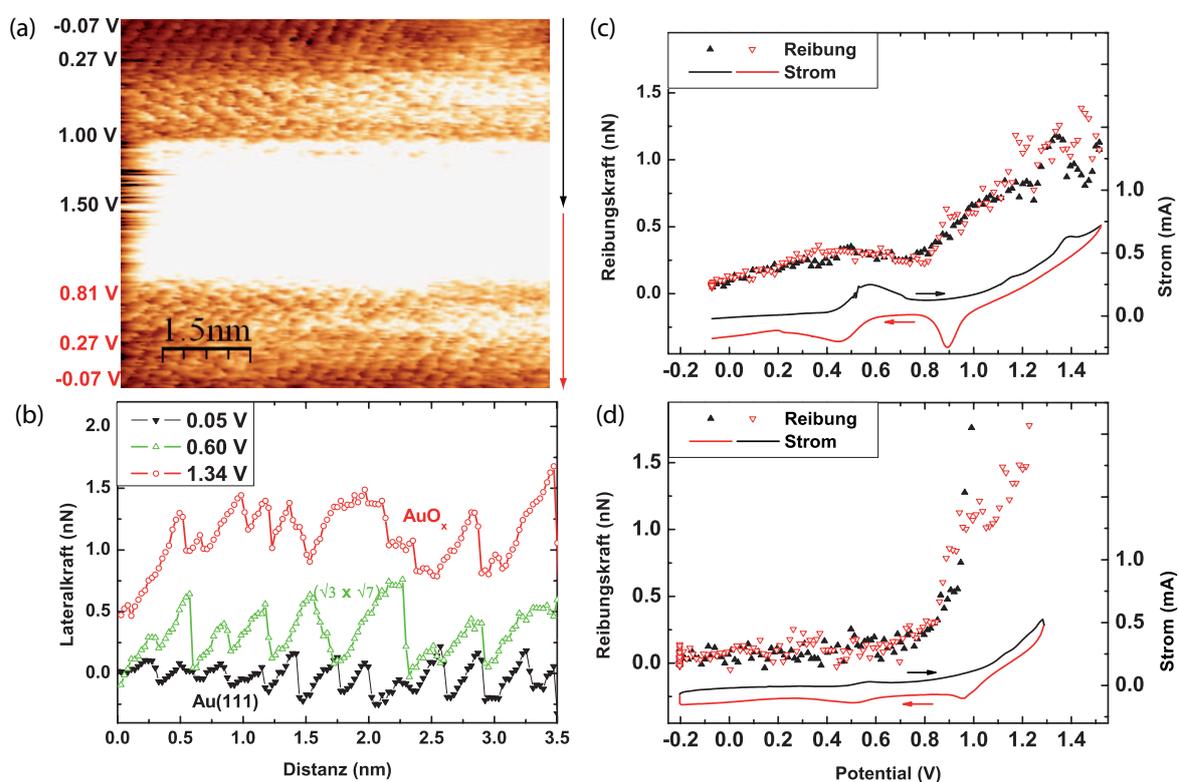


Abbildung 4.12: (a) Reibungskraftaufnahme während eines Potentialzyklus von  $-0.07$  V auf  $1.5$  V und zurück, aufgenommen in  $0.05$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Normalkraft betrug  $5.3$  nN bei einer Geschwindigkeit von  $19$  nm·s<sup>-1</sup>. Hellere Farben zeigen eine höhere Reibung an. Die zu Beginn beobachtete Gitterstruktur verändert sich bei  $0.27$  V. Ab  $1.0$  V liegt eine ungleichmäßige Struktur vor. Die Übergänge sind bei Verringerung des Potentials reversibel. (b) Reibungskraft und zyklisches Voltammogramm gewonnen aus der Aufnahme in (a). (c) Stick-slip-Muster verschiedener Potentiale: regelmäßig auf Au(111), vergrößerte Periodizität durch Anionenadsorption und unregelmäßig auf oxidierte Oberfläche. (d) Zum Vergleich aufgenommene Reibungskraft und zyklisches Voltammogramm in  $0.1$  M  $\text{HClO}_4$  mit  $6.0$  nN Normalkraft und einer Geschwindigkeit von  $28$  nm·s<sup>-1</sup>. Die Reibungskraft unterscheidet sich im Anionenadsorptionsregime von der in (b) gezeigten Messung in Schwefelsäure.

Mit Überschreiten von 1.0 V wird die Struktur unregelmäßig und die lateralen Kräfte werden wesentlich höher<sup>2</sup>. Bereits kurz zuvor wird die zweite Struktur undeutlicher abgebildet. Die beobachteten Strukturübergänge sind reversibel und erscheinen im Potentialrücklauf im unteren Teil des Bildes in umgekehrter Reihenfolge. Querschnitte durch die jeweiligen Strukturen (Abbildung 4.12(b)) weisen für die ersten beiden Bereiche eine relativ regelmäßige Struktur mit stick-slip-Längen von etwa 0.3 nm und 0.55 nm auf. Somit spiegelt die LFM-Aufnahme anfangs die Au(111)-Oberfläche wieder, während der folgende Bereich der Sulfationenadsorption zugeordnet werden kann. Es schließt sich die Oxidation der Goldoberfläche an, die in einem unregelmäßigen stick-slip-Verhalten zum Ausdruck kommt.

Das zugehörige Friktoogramm ist in Abbildung 4.12(c) dargestellt. Die schwarze Kurve entspricht dem anodischen Potentialdurchlauf, die rote dem Potentialrücklauf. Die Reibungskraft zeigt zu Beginn einen langsamen Anstieg, gefolgt von einem Plateau etwas höherer Reibung zwischen 0.27 V und 0.7 V. Unmittelbar bevor die Reibung ab 0.8 V stark ansteigt, ist eine leichte Abnahme zu beobachten. In den elektrochemischen Daten sind die korrespondierenden Oxidationspeaks (1.14 V und 1.32 V) zu dem in Abbildung 4.11 gezeigten CV, sowie der Peak für die Reduktion (0.89 V) auszumachen. Zusätzliche Peaks bei 0.55 V (anodisch) bzw. 0.45 V (kathodisch), zeugen von einer Verunreinigung des Elektrolyten mit Eisen, welches aus der Stahlfeder zur Befestigung des Cantilevers stammt (vgl. Kapitel 2.2.3). Dieses Eisen verweilt aber weder in der inneren noch äußeren Helmholtz-Schicht und zeigt keinerlei Einfluss auf die Reibungskraft, wie vergleichende Studien in HClO<sub>4</sub> belegen. Diese sind in Abbildung 4.12(d) gezeigt. Obgleich etwas weniger ausgeprägt, so sind doch alle relevanten Peaks, inklusive der durch die Eisenverunreinigung hervorgerufenen, im CV vorhanden. Im Gegensatz zur Messung in verdünnter Schwefelsäure wird im Falle von verdünnter Perchlorsäure im Bereich der Anionenadsorption zwischen 0.27 V und 0.8 V eine konstante Reibungskraft auf niedrigem Niveau gemessen. Analog zu dem in Abbildung 4.12(c) gezeigten Friktoogramm steigt die Reibung bei einem Potential von 0.8 V schnell an. Gemein ist beiden Experimenten überdies, dass die Reibungskräfte im Potentialrücklauf vollständig reversibel sind und nahezu exakt mit denen des Potentialhinlaufs übereinstimmen.

Die Auflösung atomarer Strukturen und des zugrunde liegenden stick-slip-Musters gelingt besser, wenn das Potential nicht kontinuierlich verändert wird. So ist in Abbil-

---

<sup>2</sup>Die Farbskalierung wurde so gewählt, dass der Übergangsbereich bei 0.27 V deutlich hervortritt. Die im Potentialbereich positiver als 0.8 V auftretenden Oxidationseffekte werden im Kapitel 4.3 näher gezeigt und besprochen.

dung 4.13 der Übergang von der Au(111)-Struktur in den Sulfat-Bereich dargestellt. Der untere Teil der Aufnahme wurde bei einem Potential von 0.3 V gemessen und zeigt die Struktur und das stick-slip-Verhalten einer Au(111)-Oberfläche. Der obere Teil zeigt die Oberfläche bei einem konstanten Potential von 0.75 V und damit einhergehend eine andere Struktur. Eine Verdrehung der atomaren oder molekularen Reihen gegeneinander wird beobachtet. Das stick-slip-Muster zeigt eine Aufweitung um einen Faktor von rund 1.7. Im rechten Bereich des stick-slip-Musters treten Diskontinuitäten im slip-Verhalten auf, die mit Pfeilen markiert wurden. Ein solches Verhalten wird auf der Au(111)-Oberfläche nicht beobachtet.

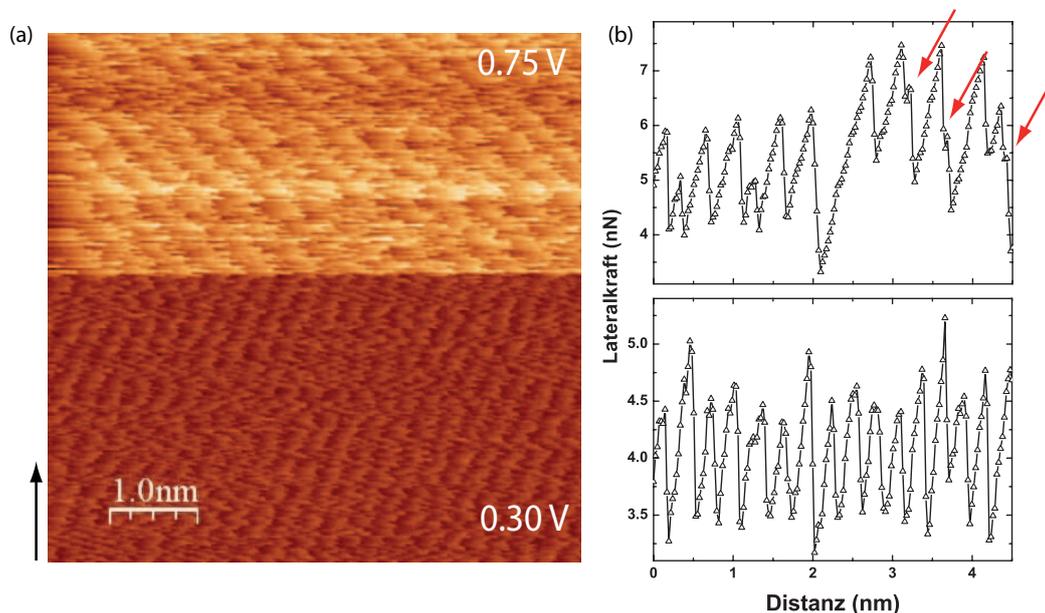


Abbildung 4.13: LFM-Aufnahme in 0.05 M  $H_2SO_4$ , in der nach der Hälfte das Potential geändert wurde. Die Scan-Geschwindigkeit betrug  $30 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Der untere Bereich zeigt bei 0.3 V die freie Au(111)-Oberfläche und ein stick-slip-Muster mit einer Periodizität von 0.29 nm, entsprechend dem Atomabstand in der Au(111)-Ebene. Die obere Hälfte zeigt bei 0.75 V ein um den Faktor 1.7 aufgeweitetes stick-slip-Muster. Die Pfeile weisen auf Diskontinuitäten im slip-Prozess hin. Beide Strukturen sind gegeneinander verdreht. Die Querschnitte wurden entlang der schnellen Scan-Achse ermittelt.

Ein komplexer Zusammenhang zwischen der Reibung, der Normalkraft und dem Potential wurde im Bereich der Anionenadsorption gefunden. Je größer die Normalkraft ist, desto geringer ist das Potential, bei welchem die Reibung einsetzt. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Reibung ist als Funktion des Potentials für verschiedene Normalkräfte in 0.05 M  $H_2SO_4$  dargestellt. Das Potential wird kontinuierlich zwischen

0.15 V und 1.25 V erhöht (Abbildung 4.14(a)) bzw. verringert (Abbildung 4.14(b)). In diesem Potentialbereich findet die Adsorption von Sulfat ( $< 0.8$  V) und Hydroxid ( $> 0.8$  V) statt. Für die beiden höchsten Normalkräfte von 7.3 nN und 8.3 nN ist ein Verhalten analog zur Abbildung 4.12(c) zu beobachten. Die Reibung ist nahezu konstant mit einer leichten Abnahme kurz vor Erreichen eines Potentials von 0.8 V bis 0.9 V, bei welchem die Reibung stark zunimmt. Für kleinere Normalkräfte ist dies nicht mehr der Fall. Bei der geringsten Normalkraft von 1.6 nN beginnt die Reibung erst kurz vor Erreichen des Hydroxid-Adsorptionsregimes zu steigen, während sie für kathodischere Potentiale konstant auf niedrigem Niveau liegt. Dies gilt auch für mittlere Normalkräfte von 5.4 nN und 6.9 nN, wobei ein erster Anstieg der Reibung bei Potentialen von 0.65 V und 0.55 V gemessen wird.

Ein weiterer Anstieg der Reibung erfolgt für alle Normalkräfte mit der Adsorption von Hydroxidionen bei einem Potential von 0.8 V. Im Potentialrücklauf (Abbildung 4.14(b)) ergibt sich für alle Normalkräfte zunächst ein einheitliches Bild: Nach Reduktion der Goldoberfläche bei 0.8 V liegt eine konstante und niedrige Reibung vor. Lediglich für eine Normalkraft von 8.3 nN wird erneut eine erhöhte Reibung für Potentiale kleiner als 0.6 V im Bereich der Sulfatadsorption gemessen.

Dieses Bild bestätigt sich beim Betrachten der in Abbildung 4.15 gezeigten LFM-Aufnahmen in verdünnter Schwefelsäure, die das Verhalten im Anionenbereich (Potentiale zwischen 0.0 V und 0.9 V) bis zum Beginn der Hydroxid-Ionen Adsorption bei unterschiedlichen Normalkräften illustrieren. Das anodische Umkehrpotential liegt in der Mitte einer Aufnahme. Die Pfeile in Abbildung 4.15 geben die langsame Scanrichtung und den Ausgangspunkt des Potentialhinlaufs an. Für niedrige Normalkräfte von 1 nN und 2 nN (Abbildung 4.15(a) und (b)) fallen die hohen Reibungskräfte mit dem Beginn der Hydroxid-Ionen Adsorption auf. Im Bereich der Sulfatadsorption ist weder im Potentialhinlauf noch im -rücklauf eine Änderung der Reibungskraft zu beobachten. Für eine hohe Normalkraft von 5.5 nN (Abbildung 4.15(d)) zeigt sich ebenfalls ein reversibles Verhalten zwischen Potentialhinlauf und -rücklauf. Neben der ausgeprägten Reibung im Bereich der Hydroxidadsorption, wird eine erhöhte Reibung auch bei niedrigeren Potentialen gefunden. Diese Bereiche korrelieren mit der Sulfatadsorption. Übereinstimmend mit den Daten in Abbildung 4.14 wird für eine mittlere Normalkraft von 3.5 nN ein abweichendes Reibungsverhalten im Potentialhinlauf gegenüber dem Potentialrücklauf gefunden. In Abbildung 4.15(c) tritt neben dem Reibungsmaximum in der Mitte des Bildes, ein weiterer Potentialbereich mit erhöhter Reibung auf. Da die Normalkraft geringer

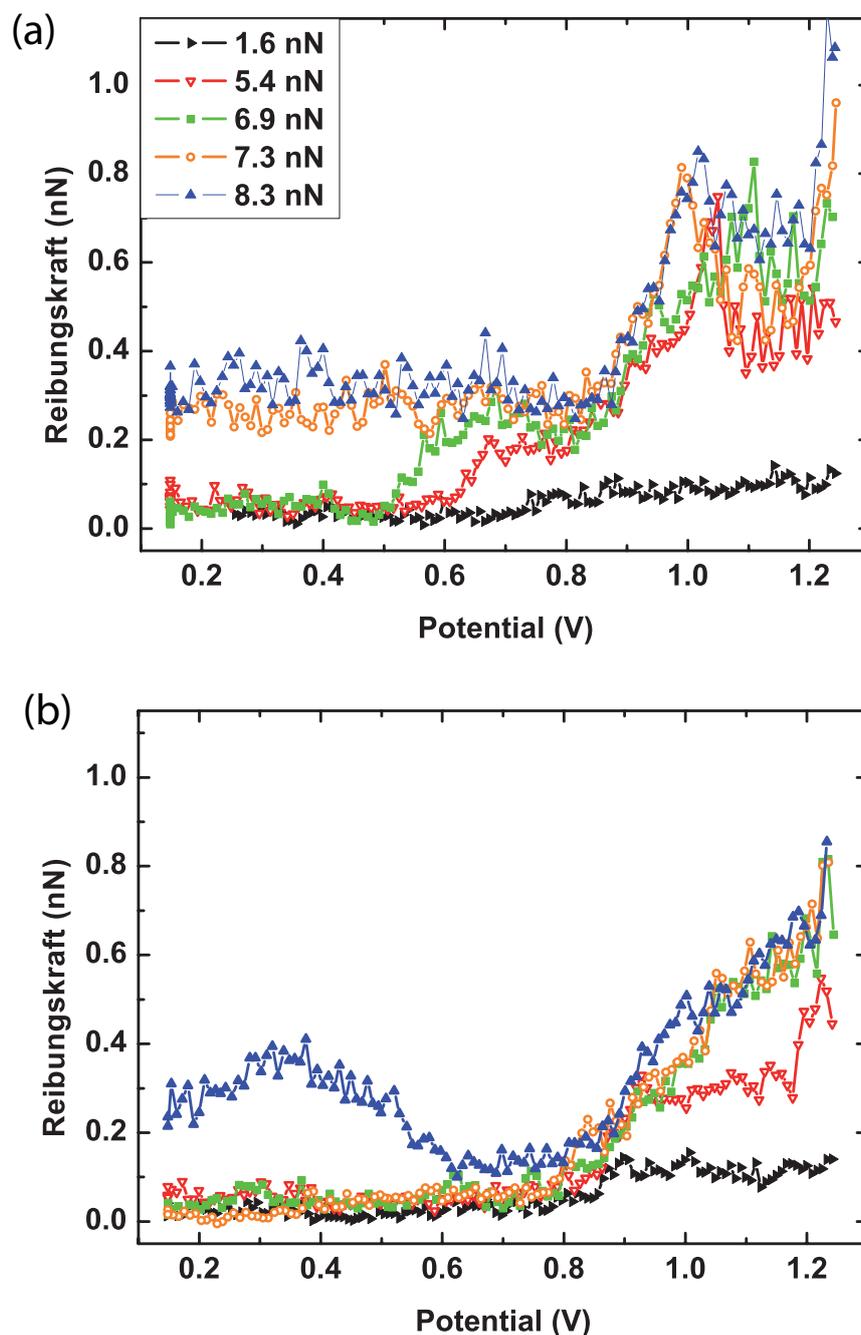


Abbildung 4.14: Reibungskraft aufgetragen gegen das elektrochemische Potential für verschiedene Normalkräfte. Die Daten wurden in  $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$  mit  $34\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  aufgenommen. (a) Während der Erhöhung des Potentials von  $0.15\text{ V}$  auf  $1.25\text{ V}$ : Im Anionenadsorptionsbereich ( $0.2\text{--}0.8\text{ V}$ ) wird das Auftreten einer Reibungskraft für höhere Normalkräfte bei niedrigeren Potentialen beobachtet. (b) Während des Absenkens des Potentials von  $1.25\text{ V}$  auf  $0.15\text{ V}$ : Eine signifikante Reibung im Anionenadsorptionsbereich wird nur für die höchste Kraft von  $8.3\text{ nN}$  gefunden. Im Oxidationsbereich tritt eine erhöhte Reibung für alle Normalkräfte auf.

ist als in Abbildung 4.15(d), ist auch der Potentialbereich in dem die erhöhte Reibung auftritt geringer (vgl. Abbildung 4.14). Eine Änderung der Periodizität wird in den LFM-Aufnahmen in Abbildung 4.15 nicht beobachtet. Damit ist eine Aussage darüber, ab wann die adsorbierten Sulfationen das Reibungsverhalten beeinflussen und ob die Gleitebene auch bei kleinen Normalkräften bereits auf den adsorbierten Sulfationen liegt, nicht möglich.

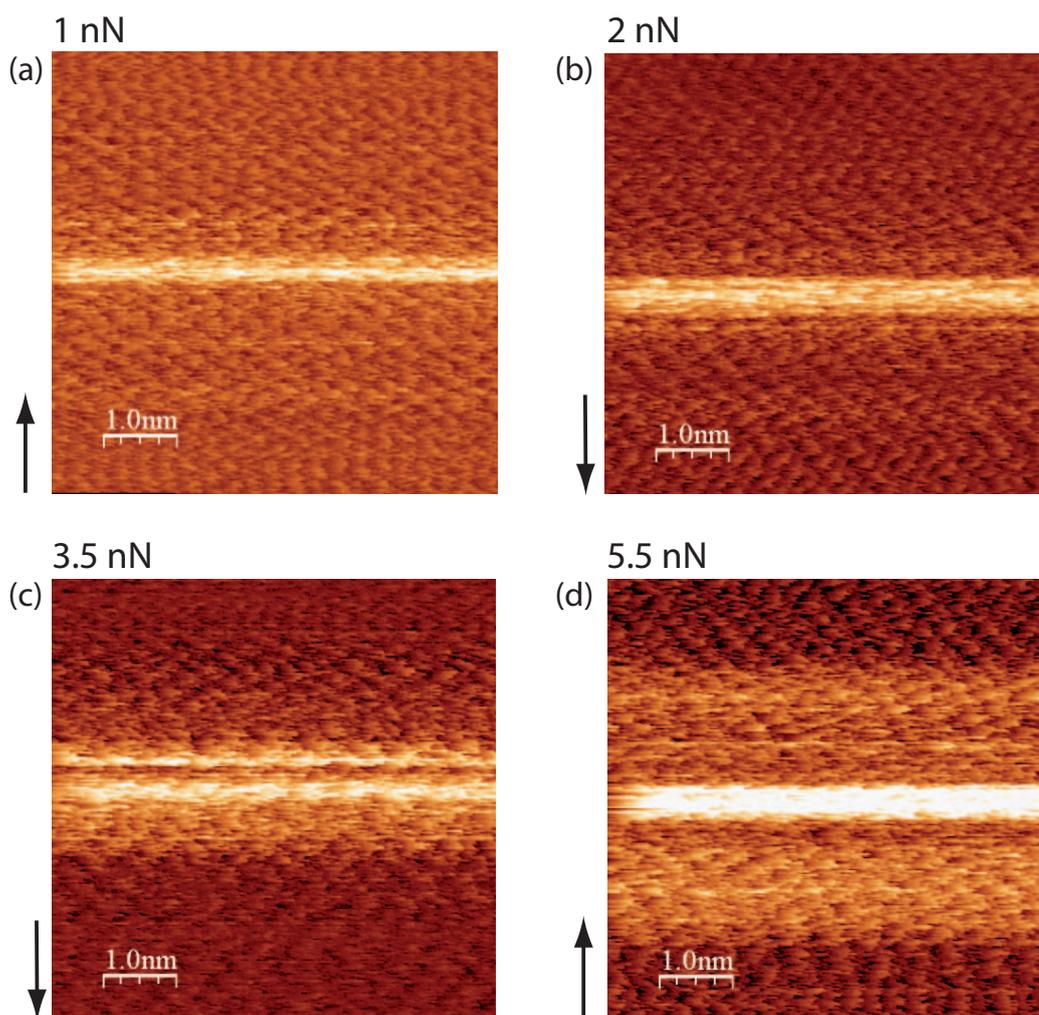


Abbildung 4.15: LFM-Aufnahmen in  $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$  während der gleichzeitigen Aufnahme zyklischer Voltammogramme im Bereich zwischen  $0.0\text{ V}$  und  $0.9\text{ V}$ . Die Normalkraft variiert zwischen  $1\text{ nN}$  und  $5.5\text{ nN}$ . In der Mitte der Bilder wird eine hohe Reibung aufgrund der beginnenden Oxidation beobachtet. Das zusätzliche Auftreten einer erhöhten Reibung in den umgebenden Bereichen hängt von der Normalkraft ab.

Abbildung 4.16 zeigt ebenfalls die Reibung als Funktion des Potentials für verschiedene Normalkräfte. Als Elektrolyt dient eine im Vergleich zu den bisher gezeigten Ergebnissen um den Faktor hundert verdünnte Schwefelsäure von 0.5 mM. Um die gleiche Konzentration an Sulfationen sicherzustellen, wird Natriumsulfat zugegeben. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Reibungsdaten um jeweils 0.1 nN gegeneinander verschoben. In Übereinstimmung mit Abbildung 4.14 ist eine Verschiebung des ersten Anstiegs der Reibung mit höheren Normalkräften hin zu niedrigeren (kathodischen) Potentialen deutlich zu erkennen. Für eine Normalkraft von 1.0 nN liegt das Potential bei etwa 0.55 V und sinkt für 4.7 nN und 10.6 nN auf 0.3 V und 0.15 V. Bei einem Potential von 0.8 V wird für alle Normalkräfte eine Zunahme der Reibung gemessen, die jedoch relativ moderat ausfällt. Im Gegensatz zu Abbildung 4.14 kann im Potentialrücklauf für keine Normalkraft eine Hysterese gefunden werden. Alle ermittelten Reibungskräfte fallen mit den Werten für den Potentialhinlauf überein.

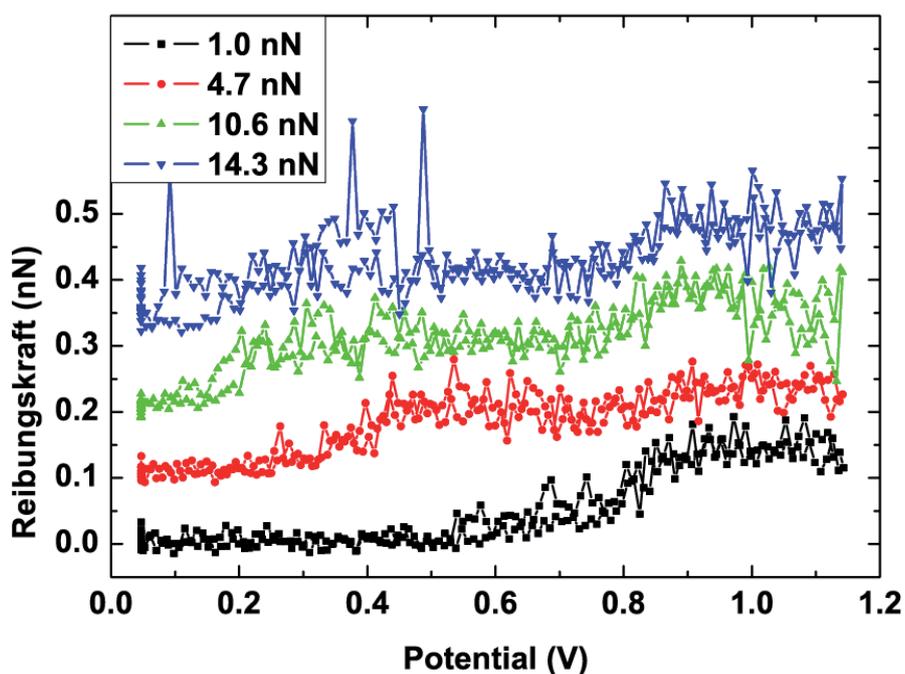


Abbildung 4.16: Reibungskraft in Abhängigkeit des Potentials für verschiedene Normalkräfte auf Au(111). Als Elektrolyt wurde eine 0.5 mM  $H_2SO_4$  + 0.05 M  $Na_2SO_4$ -Lösung verwendet. Die Reibungskraftkurven sind zur besseren Übersichtlichkeit um jeweils 0.1 nN gegenüber der jeweils nächsten Kurve versetzt. Die Reibungskraft bezieht sich daher direkt nur auf die unterste Kurve.

### **Anionenadsorption auf Au(100)**

Die Messung der Reibungskraft, in Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials, für eine Au(100)-Elektrode in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fasst Abbildung 4.17 zusammen. Die Normalkraft betrug 4 nN. In Abbildung 4.17(a) ist die LFM-Aufnahme während der Potentialänderung zwischen -0.12 V und 1.4 V gezeigt. Zu Beginn des Bildes ist die Auflösung der Gitterstruktur der Au(100)-Oberfläche undeutlich. Dennoch zeigt der Querschnitt ein deutliches stick-slip Muster bei 0.57 V (Abbildung 4.17(b)) mit einer Periodizität von 0.29 nm. Gleichzeitig wird bis zu einem Potential von 0.8 V nur eine geringe Reibung gemessen, wie im zugehörigen Friktoogramm in Abbildung 4.17(b) gezeigt. Für den Potentialbereich zwischen 0.8 V und 1.2 V liegt die Reibung auf geringfügig höherem Niveau, einhergehend mit einer geringeren Regelmäßigkeit und einer Aufweitung des stick-slip-Musters auf etwa 0.4 nm (blaue Linie in Abbildung 4.17. Im LFM-Bild ist eine Veränderung der Oberfläche sichtbar. Mit Erreichen von 1.2 V ergibt sich eine sprunghafte Steigerung der Reibung auf den rund vierfachen Wert. Zugleich erreicht der Stromfluss im zyklischen Voltammogramm einen Maximalwert und das Bild in (a) zeigt eine unregelmäßig strukturierte Oberfläche. Dies spiegelt sich auch im stick-slip-Verhalten wieder, welches in Abbildung 4.17(d) als orangene Linie dargestellt ist. Die lateralen Kräfte sind deutlich ausgeprägter, wobei die charakteristische Länge der stick-slip-Ereignisse zwischen 0.5 nm und 1 nm beträgt. Die Reibung auf der oxidierten Fläche verbleibt auf hohem Niveau, bis der Reduktionspeak im CV erreicht wird. Bevor für Potentiale < 0.8 V wieder eine sehr geringe Reibung mit charakteristischem stick-slip-Muster (rote Linie, Abbildung 4.17(d)) der Au(100)-Oberfläche erreicht wird, wird kurzzeitig eine extrem hohe Reibung im Übergangsbereich von oxidiert zu reduzierter Oberfläche gemessen.

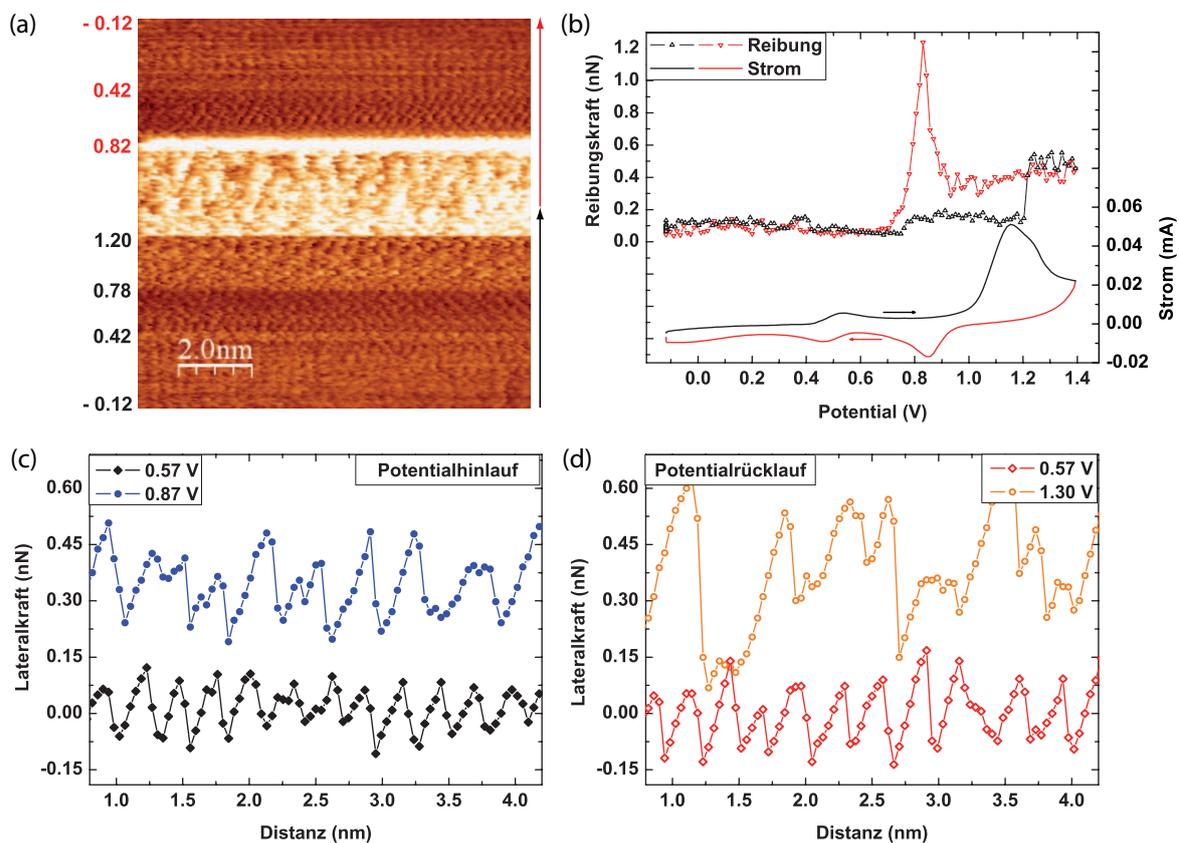


Abbildung 4.17: (a) LFM-Aufnahme der Au(100)-Oberfläche bei gleichzeitiger Variation des Potentials von  $-0.12\text{ V}$  auf  $1.4\text{ V}$  und zurück. Als Elektrolyt wurde  $5\text{ mM H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die Normalkraft betrug  $4\text{ nN}$ . (b) Zeitgleich aufgenommenes Frikto-gramm. Die schwarze Kurve zeigt den Verlauf während der Erhöhung des Potentials, die rote Kurve während der Verringerung. (c) Querschnitte entlang der schnellen Scan-Achse für  $0.57\text{ V}$  und  $0.87\text{ V}$  (Potentialhinlauf, geschlossene Symbole). (d) Querschnitte entlang der schnellen Scan-Achse für  $1.3\text{ V}$  und  $0.57\text{ V}$  (Potentialrücklauf, offene Symbole). Die Querschnitte für die höheren Potentiale (blau und orange gezeigt) sind zur besseren Übersichtlichkeit um  $0.2\text{ nN}$  nach oben versetzt gezeigt.

### 4.2.2 Diskussion

Im Potentialbereich der Anionenadsorption ergibt sich für die Au(111)-Elektrode ein komplexer Zusammenhang zwischen Reibung, Normalkraft, dem anliegenden Potential und dem verwendeten Elektrolyten. Das nur in der äußeren Helmholtz-Schicht schwach und nicht-spezifisch gebundene Perchlorat-Anion nimmt keinerlei Einfluss auf die Reibung, wie in Abbildung 4.12(d) gezeigt. Dies stimmt mit Beobachtungen von Kautek *et al.* [77] überein, die ebenfalls keinen Einfluss auf Reibungskräfte von nicht-spezifisch adsorbierten Anionen finden.

Ein signifikant anderes Verhalten offenbart das isoelektronische Sulfat-Anion, welches spezifisch in der inneren Helmholtz-Schicht gebunden wird. Bereits in einem Potentialbereich, der der ungeordneten Adsorption von Sulfationen zugeschrieben wird (vgl. Abbildung 4.11), wird in der LFM-Aufnahme in Abbildung 4.12(a) eine geordnete Struktur beobachtet. Die Aufweitung des stick-slip-Musters um einen Faktor 1.7 deutet darauf hin, dass es sich um die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur der Sulfationen handelt. Deren Bildung könnte durch den Druck unter der Spitze erklärt werden, der eine Ordnung der adsorbierten Anionen begünstigt. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Schaltmessung in Abbildung 4.13. Diese LFM-Aufnahme ähnelt sehr stark einer STM-Aufnahme von Kolb (Abbildung 12 in [102]), in der der Übergang von Au(111) zu einer Sulfat-bedeckten Oberfläche gezeigt ist. Beachtenswerterweise und in Übereinstimmung mit den bisher gemachten Beobachtungen zeigt das STM-Bild bei einem Potential von 0.7 V vs. Ag/AgCl die Au(111)-Struktur, die LFM-Aufnahme hingegen bereits eine Überstruktur. DFT-Rechnungen von Simeone *et al.* [105] zeigen, dass  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen koadsorbierten. Diese Koadsorption ist wahrscheinlich die Ursache für die Diskontinuitäten, die im slip-Anteil des stick-slip-Prozesses zu erkennen sind (Pfeile in der Abbildung 4.13) und im Rahmen dieser Arbeit nur an dieser Oberfläche zu beobachten waren.

Die komplexe Normalkraftabhängigkeit der Reibung in schwefelsäurehaltigen Elektrolyten zeigt den Einfluss des Druckes und der räumlichen (sterischen) Einschränkung durch die Spitze auf elektrochemische Adsorptionsprozesse. Wie Abbildung 4.14 demonstriert, induziert die Erhöhung der Normalkraft über einen Grenzwert hinaus die Ordnung der spezifisch adsorbierten Sulfationen bei deutlich negativeren Potentialen als im Falle der offenen Au(111)-Oberfläche. Diese geordnete  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur kann dann mit dem Lateralkraftmikroskop abgebildet werden und zeigt eine Korrugation der Oberfläche mit einer Periodizität von 5 Å. Dies entspricht der Aufweitung der stick-slip Periodizität um den Faktor 1.7 bzw.  $\sqrt{3}$ . Der Druck unterhalb der Spitze presst

die vorhandenen Anionen in eine geordnete Struktur. Die dafür notwendige Energie sinkt mit zunehmendem Potential, da sich die Anzahl der Sulfationen auf der Oberfläche erhöht. Die durch die geordnet und spezifisch adsorbierten Anionen hervorgerufene Reibung kann dann gemessen werden. Wie anhand der LFM-Aufnahmen in Abbildung 4.15 demonstriert, ist es nicht möglich eindeutig zu beurteilen, ob auch bei kleinen Kräften bereits die Periodizität der Überstruktur abgebildet wird und es zu einem Wechsel der Gleitebene von der Goldoberfläche auf die innere Helmholtz-Schicht kommt. Somit ist eine abschließende Beschreibung des Mechanismus, der den beobachteten Effekten zu Grunde liegt, zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

Eine weitere in Betracht kommende Erklärung für das potentialabhängige Reibungsverhalten ist, dass mit Erreichen der nötigen Normalkraft die AFM-Spitze in der Lage ist, eine mögliche letzte Schicht Wasser aus dem Kontakt zu drängen. Eine solche Wasserschicht könnte als Schmiermittel wirken [108]. Erst nach ihrer Verdrängung wird die direkte Wechselwirkung zwischen der Spitze und spezifisch adsorbierten Ionen möglich, was zum beobachteten stick-slip Verhalten und zu größeren Reibungskräften führt. Als Konsequenz würden diese Experimente darauf hinweisen, dass die Verdrängung der Wasserschicht potentialabhängig ist und bei positiveren Potentialen leichter gelingt. Der Vorgang wird anhand des Modells der elektrochemischen Doppelschicht (vgl. Abbildung 2.3 auf Seite 10) verständlich. Eine zunehmend positive Ladung der Elektrode führt zu einer geringeren negativen Partialladung der Anionen und damit zu einer schwächeren Wechselwirkung mit den Wasser-Dipolen.

Die Verschiebung des Auftretens der Reibung hin zu negativeren Potentialen mit zunehmender Normalkraft wird nur für die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen beobachtet. Der Anstieg der Reibung durch die Adsorption von Hydroxid-Ionen erfolgt für alle Normalkräfte bei dem gleichen Potential. Diese Beobachtung legt nahe, dass sich die Struktur der adsorbierten und eingelagerten  $\text{OH}^-$ -Ionen unter dem Druck und den sterischen Schwierigkeiten nicht verändert. Die Spitze tritt unmittelbar mit dem Beginn des Oxidationsprozesses in Wechselwirkung mit der neu ausgebildeten Oberfläche. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen müssen folgen, um tiefere Einblicke in diese Vorgänge zu bekommen. Insbesondere erklären weder die erzwungene Ausbildung der geordneten Sulfatschicht noch die Verdrängung einer letzten Lage Wasser aus dem Kontakt das Verhalten für den Potentialrücklauf, in dem eine niedrige Reibung unmittelbar nach der Reduktion der Oberfläche gemessen wird.

Die gefundenen Ergebnisse sind im Wesentlichen unabhängig vom pH-Wert des verwendeten Elektrolyten. Das zeigt die Untersuchung der Abhängigkeit der Reibung als Funktion von Potential und Normalkraft in einer 0.5 mM Schwefelsäure. Der pH-Wert liegt in dieser Verdünnung bei etwa drei. Der isoelektrische Punkt von  $\text{SiO}_2$ , dem Spitzenmaterial, liegt bei einem pH-Wert von 2.2 [109]. Sollten elektrostatische Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Reibung haben, müsste sich eine Änderung des Reibungsverhaltens zu dem in Abbildung 4.14 ergeben. Um die Konzentration an Sulfationen im Vergleich zu den vorherigen Experimenten konstant zu halten, wurde Natriumsulfat zugegeben. Das Natrium-Kation hat ein extrem negatives Standardpotential, so dass es im gewählten Potentialbereich elektrochemisch nicht aktiv ist. Die Ergebnisse in Abbildung 4.16 zeigen, dass lokale elektrostatische Ladungen effektiv durch den Elektrolyten und die AFM-Spitze abtransportiert werden und sie keinen Einfluss auf das Reibungsverhaltens ausüben. Interessanterweise ist diese Messung für sämtliche Normalkräfte vollständig reversibel. Entgegen der Beobachtung in Abbildung 4.14 verläuft die Reibung im Potentialrücklauf analog dem Potentialhinlauf. Damit können die bereits diskutierten Erklärungen zwar auch das Verhalten der Reibung im Potentialrücklauf erklären, nicht aber das unterschiedliche Verhalten in verschiedenen Experimenten. Eine abweichende Dicke, des zwischenzeitlich auf der Goldoberfläche gebildeten Oxids, im Verlauf der beiden Messungen, ist aufgrund des verschiedenen Umkehrpotentials zwar wahrscheinlich, aber für das unterschiedliche Reibungsverhalten ebenfalls nicht ursächlich. Das anodische Umkehrpotential liegt mit 1.15 V für das in Abbildung 4.16 gezeigte Experiment zwischen dem von 0.9 V für die Messungen, die in Abbildung 4.14 gezeigt sind und 1.2 V, die das Umkehrpotential in den LFM-Aufnahmen in Abbildung 4.15 darstellen.

Im Falle der Au(100)-Oberfläche ergibt sich ein anderes Bild. Bereits im vorangegangenen Kapitel 4.1 wurde der Einfluss einer möglichen Adsorption von Sulfationen in Konkurrenz zum Einfluss der Oberflächenrekonstruktion auf die Reibung an Au(100) diskutiert. Abbildung 4.17 bestätigt, dass eine Adsorption von Sulfationen und damit einhergehend eine Änderung der Reibung nicht beobachtet wird. Aufgrund des Strukturunterschiedes zur Au(111)-Oberfläche verhält sich die Adsorption von Sulfat auf der Au(100)-Oberfläche nicht identisch. Das tetragonale Anion passt mit drei wechselwirkenden Sauerstoffatomen wesentlich besser auf eine hexagonale Unterlage als auf eine quadratische (100)-Struktur, was zu einer stärkeren Adsorption auf Au(111)-Oberflächen führt [100]. Die schwächere Adsorption auf Au(100) hat Auswirkungen auf die Stabilität

der Adsorbatschicht. Kleinert *et al.* [93] beschreiben, dass die Überstruktur mit der Zeit unter einer STM-Spitze zerstört wird. Wie daraus erwartet, kann die AFM-Spitze keine Sulfationenstruktur auf Au(100) abbilden und es wird kein Einfluss auf die Reibung festgestellt.

Bekräftigt wird diese Schlussfolgerung durch ein ergänzendes Experiment unter Verwendung von verdünnter Perchlorsäure als Elektrolyt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.26 auf Seite 89 gezeigt. Es können keine signifikanten Unterschiede zum Experiment in verdünnter Schwefelsäure festgestellt werden.

Im Potentialbereich von 0.8 V bis 1.2 V zeigt Abbildung 4.17(b) einen leichten Anstieg der Reibung. Dieser Bereich fällt mit dem Beginn der Hydroxidionen-Adsorption zusammen. Conway [34] bezeichnet diesen Bereich für die Au(100)-Elektrode als „Preoxidationsbereich“. Er führt aus, dass adsorbierte Sulfationen diesen Bereich für die Adsorption von Hydroxidionen blockieren. Diese Beschreibung steht im Gegensatz zu den hier gefundenen Ergebnissen, die eine Änderung der Oberflächenstruktur und eine Aufweitung des stick-slip-Musters zeigen (Abbildung 4.17). In Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen ist die Ausbildung einer Sulfationenstruktur unter der Spitze nicht zu erwarten, so dass es hier lokal zu einem Einfluss auf die Reibung durch die Adsorption von Hydroxidionen kommen kann. Deren Adsorption wird durch die Spitze nicht negativ beeinflusst, wie bereits in Abbildung 4.14 beobachtet werden konnte.

Im Oxidationsbereich zeigen sich keinerlei Unterschiede zu den Ergebnissen für die Au(111)-Oberfläche. Der Einfluss der Oxidation von Goldoberflächen und dadurch hervorgerufene Auswirkungen auf das Reibungsverhalten, sind Thema des folgenden Kapitels 4.3.

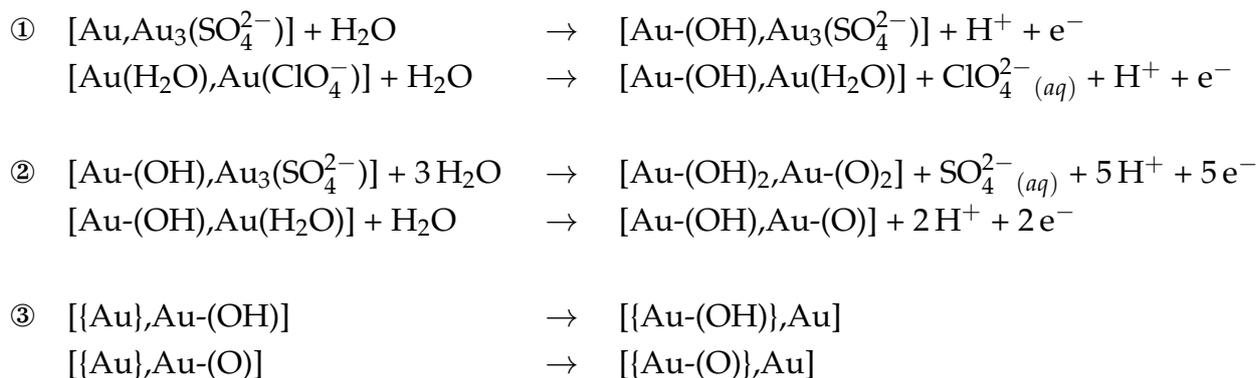
## 4.3 Einfluss der elektrochemischen Oxidation von Gold auf das Reibungsverhalten

### Einleitung

Die elektrochemische Oxidation verschiedener Goldoberflächen ist Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Veröffentlichungen. Neben klassischen elektrochemischen Verfahren [34, 110, 111] wurden bereits zu Beginn des Einsatzes der Rastertunnelmikroskopie in der Elektrochemie die Prozesse eines Oxidations-Reduktions-Zyklus auf Au(111) in schwefel- und perchlorsäurehaltigen Elektrolyten abgebildet [92, 112–115]. In allen Berichten wird übereinstimmend beobachtet, dass die Oxidation zu einer Aufrauung der Oberfläche, einhergehend mit der Ausbildung von Inseln und Löchern führt. Des Weiteren wird einheitlich über die Bildung eines nichtstöchiometrischen, amorphen Goldoxides anstelle des stöchiometrischen  $\text{Au}_2\text{O}_3$  berichtet. Dass die elektrochemisch induzierten Veränderungen der Oberflächenmorphologie mit einem Rasterkraftmikroskop auf der atomaren Skala beobachtet werden können, demonstrierten Manne *et al.* [106]. Neuere Arbeiten, die den elektrochemischen Oxidationsvorgang auf Gold zusätzlich mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie [103] und Oberflächen-Röntgenstreuung [104] betrachten, bestätigen die zuvor berichteten Beobachtungen der Aufrauung der Oberfläche und weisen die Ausbildung einer nur zwei Atomlagen dünnen Oxo-Hydroxid-Schicht anstelle des Au(III)Oxids nach.

Anhand der durchgeführten Experimente, wurde der folgende Mechanismus der Oxidation von Gold postuliert: Der erste Schritt besteht in der Adsorption von Hydroxid-Ionen aus dem Elektrolyten auf die Oberfläche (①) [116]. Angerstein-Kozłowska *et al.* [111] finden, dass dieser Schritt durch eventuell vorhandene Anionenadsorbate beeinflusst wird und damit leicht in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten variiert. Mit zunehmender Bedeckung der Goldoberfläche mit OH- und O-Spezies (②) kommt es zu repulsiven Wechselwirkungen der Au-OH-Dipole, die Platzwechselprozesse induzieren. Goldatome aus der zweiten Lage bewegen sich an die Oberfläche, während die sauerstoffhaltigen Spezies in die tiefere Schicht vordringen (③). Dieser Platzwechsel bedingt die beobachtete Aufrauung der Goldoberfläche. Die Prozesse ② und ③ laufen teilweise parallel zueinander ab.

Die zu Grunde liegenden Elektronentransferschritte, die den im zyklischen Voltammogramm beobachteten anodischen Strom verursachen, lassen sich gut bei der Darstellung der Prozesse in Form von chemischen Reaktionsgleichungen erkennen:



In diesen Reaktionsgleichungen beschreiben eckige Klammern die auf der Oberfläche vorhandenen Spezies, die geschweiften Klammern geben Positionen in der zweiten Lage an. Für weitere Einzelheiten des Oxidations- und Reduktionsvorganges sei auf die genannte Literatur verwiesen.

ERGEBNISSE DIESES KAPITELS WURDEN BEREITS VORAB VERÖFFENTLICHT:

A. Labuda, F. Hausen, N.N. Gosvami, P.H. Grütter, R.B. Lennox, R. Bennewitz, *Langmuir* **27**, 2561 (2011).

F. Hausen, J.A. Zimmet, R. Bennewitz, *Material Research Society Symposium Proceedings* **1423**, (2012).

### 4.3.1 Ergebnisse

#### Oxidation von Au(111)

Abbildung 4.18 zeigt die Entwicklung der Reibung auf einer Au(111)-Elektrode in 0.1 M HClO<sub>4</sub> bei gleichzeitiger Aufzeichnung eines zyklischen Voltammogramms und einer LFM-Aufnahme. Das Potential wurde von 0.25 V auf 1.15 V erhöht und unmittelbar anschließend zurück auf den Ausgangswert gesenkt. Diese Potentiale entsprechen einer adsorbatfreien Au(111)-Oberfläche und einer oxidierten Goldoberfläche [34]. In der LFM-Aufnahme, gezeigt in Abbildung 4.18(a), ist die Veränderung der Reibung in Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials anhand des Farbverlaufs zu erkennen. Die langsame Scanrichtung verläuft von oben nach unten.

Zu Beginn des Experimentes wird ein kontinuierliches Gleiten der AFM-Spitze über das Substrat gefunden. Die Reibung liegt auf einem niedrigen Niveau. Ab einem Potential von 0.35 V bis etwa 0.6 V tritt eine Modulation der Lateralkraft auf. Der im Einschub 4.18(c) gezeigte Querschnitt entlang der in Abbildung 4.18(a) gezeigten Linie belegt, dass

### 4.3. ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION UND REIBUNGSVERHALTEN

es sich um ein atomares stick-slip-Muster mit einer Periodizität von 0.29 nm, entsprechend der des Au-Gitters, handelt. Die durchschnittliche Reibungskraft verändert sich in diesem Bereich jedoch nicht, die Farbe bleibt unverändert. Für Potentiale zwischen 0.8 V und 1.15 V zeigt das Bild eine hellere Farbe, entsprechend einer höheren Reibung an. Zeitgleich wird eine Strukturänderung der Oberfläche hin zu einem größeren und irregulären Muster beobachtet. Die untere Hälfte der Abbildung 4.18(a) ist nahezu ein Spiegelbild des oberen Teils. So wird auch bei der Verringerung des Potentials von 1.15 V zurück auf 0.25 V ab einem Potential von 0.8 V eine konstante, geringe Reibungskraft gemessen. Auch der Bereich, in dem in der Lateralkraft die Gitterstruktur des Substrates erkennbar wird tritt erneut auf, wenngleich in einem etwas schmaleren Potentialfenster.

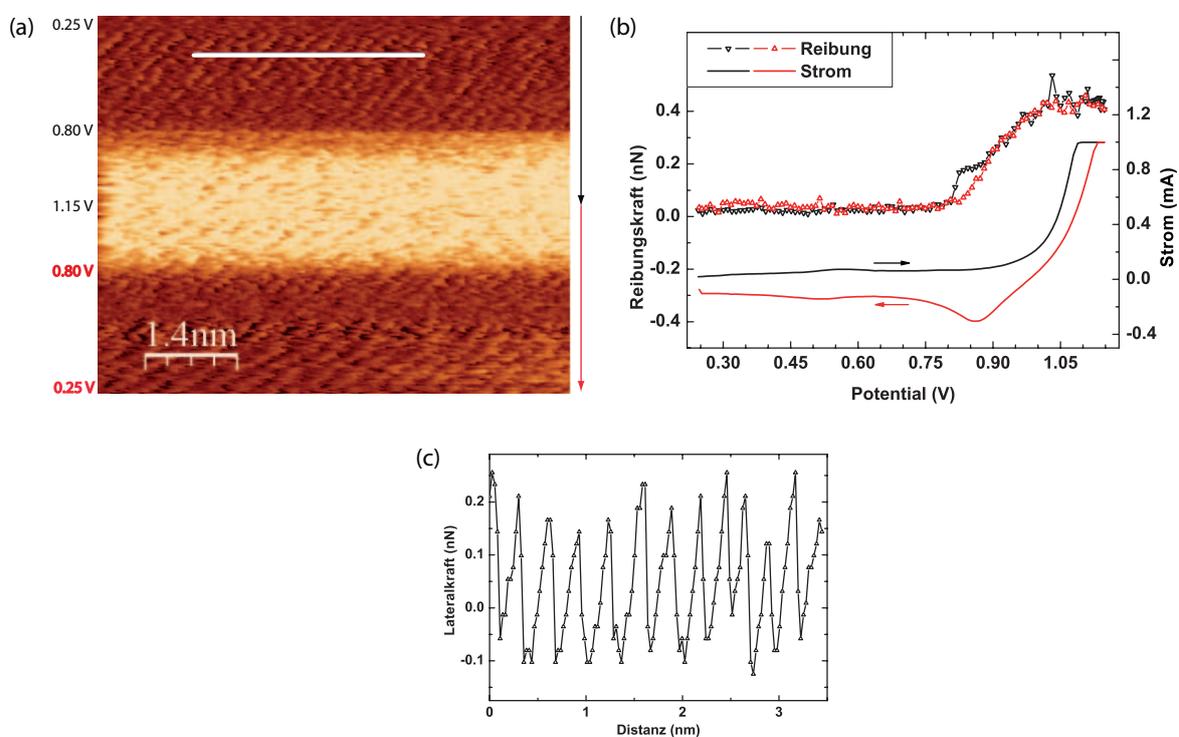


Abbildung 4.18: (a) Reibungskraftaufnahme eines Au(111)-Einkristalls in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  bei einer Normalkraft von 6.5 nN. Das Potential wurde kontinuierlich zwischen 0.25 V und 1.15 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  gezykelt. Die langsame Scan-Achse verläuft von oben nach unten. Für hohe Potentiale wird in der Mitte der Aufnahme eine hohe Reibung beobachtet. (b) Reibungskraft als Funktion des Potentials. Die Daten entstammen der Aufnahme in (a). Das CV ist für eine direkte Korrelation von Reibungsdaten mit der elektrochemischen Oxidation und Reduktion der Goldoberfläche gezeigt. Eingefügt: (c) Atomares Stick-slip Muster mit der Periodizität der Au(111)-Ebene. Der Querschnitt erfolgte entlang der in (a) gezeigten Linie.

Abbildung 4.18(b) zeigt die quantitativen Reibungswerte, die aus 4.18(a) gewonnen wurden, zusammen mit dem gleichzeitig aufgezeichneten zyklischen Voltammogramm. Die schwarze Kurve wurde während der Erhöhung des Potentials aufgenommen, die rote Kurve während des unmittelbar folgenden Potentialrücklaufs von 1.15 V auf 0.25 V. Die Reibung auf der freien Au(111)-Oberfläche zwischen 0.25 V und 0.8 V ist mit nur rund 20 pN sehr gering und unabhängig vom angelegten Potential. Sie ist überraschenderweise zudem unabhängig vom Auftreten der stick-slip-Modulation. Wird ein Potential gerade oberhalb von 0.8 V erreicht, so steigt die Reibung sehr schnell und deutlich an. Zeitgleich hierzu wird im zyklischen Voltammogramm ein zunehmender anodischer Strom gemessen. Bei etwa 1.0 V wird bei leicht streuenden Werten ein konstantes Niveau von 0.4 nN für die Reibung erreicht. Im Potentialrücklauf sinkt die Reibung ab etwa 1.0 V wieder ab, koinzident zum Auftreten des Reduktionsstromes im CV. Den Ausgangswert von rund 20 pN erreicht die Reibung wieder bei 0.8 V.

Die strukturellen Unterschiede zwischen der Au(111)-Oberfläche und der oxidierten Goldoberfläche treten insbesondere in LFM-Aufnahmen hervor, in denen das Potential sprunghaft zwischen zwei Werten geändert und ansonsten konstant gehalten wurde. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 4.19.

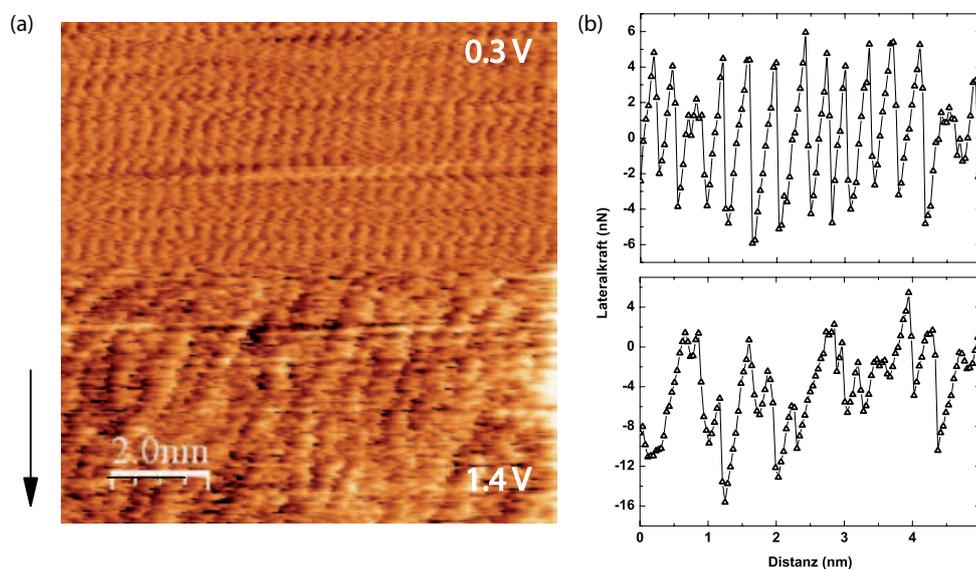


Abbildung 4.19: LFM-Aufnahme in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  in Gegenwart von 1 mM  $\text{HCl}$ , in der nach der Hälfte des Bildes das Potential von 0.3 V auf 1.4 V geändert wurde. Die Normalkraft betrug 3.6 nN, die Aufnahmegeschwindigkeit  $83 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Im oberen Bereich wird die freie Goldoberfläche mit typischem stick-slip-Muster abgebildet. Nach der Änderung des Potentials tritt eine raue Oberfläche auf. Das stick-slip-Muster ist unregelmäßig.

Die langsame Scanachse verläuft von oben nach unten, wobei nach der Hälfte der Aufnahme das Potential von 0.3 V auf 1.4 V verändert wurde. Mit dem Potentialsprung verändert sich die abgebildete Oberflächenstruktur augenblicklich. Im Rahmen der verwendeten Scan-Geschwindigkeit, ist keine zeitliche Verzögerung auszumachen. Im oberen Teil des Bildes ist die regelmäßige Gitterstruktur der reinen Au(111)-Oberfläche zu sehen. Ein Querschnitt (Abbildung 4.19(b)) bestätigt das zugrunde liegende regelmäßige stick-slip-Muster mit einer Periodizität von 0.29 nm, dem erwarteten Wert für interatomare Abstände in der Au(111)-Ebene. Im unteren Teil der Abbildung 4.19(a) ist die Struktur wesentlich unregelmäßiger und weist Clustergrößen zwischen 1 nm und 2 nm auf (Abbildung 4.19(b)). Eine Periodizität ist nicht mehr zu erkennen, wohl aber immer noch auftretende stick-slip-Ereignisse.

Der deutliche Unterschied in der Reibung auf der Au(111)-Oberfläche und der oxidierten Goldoberfläche bietet sich für eine Kontrolle der Reibung durch elektrochemische Potentiale an. Abbildung 4.20 zeigt ein Experiment, bei dem mehrmals zwischen beiden Oberflächenzuständen durch Wechsel des Potentials von 0.3 V auf 1.4 V in verdünnter Perchlorsäure gewechselt wurde. Gleichzeitig wurde die Normalkraft sukzessive erhöht.

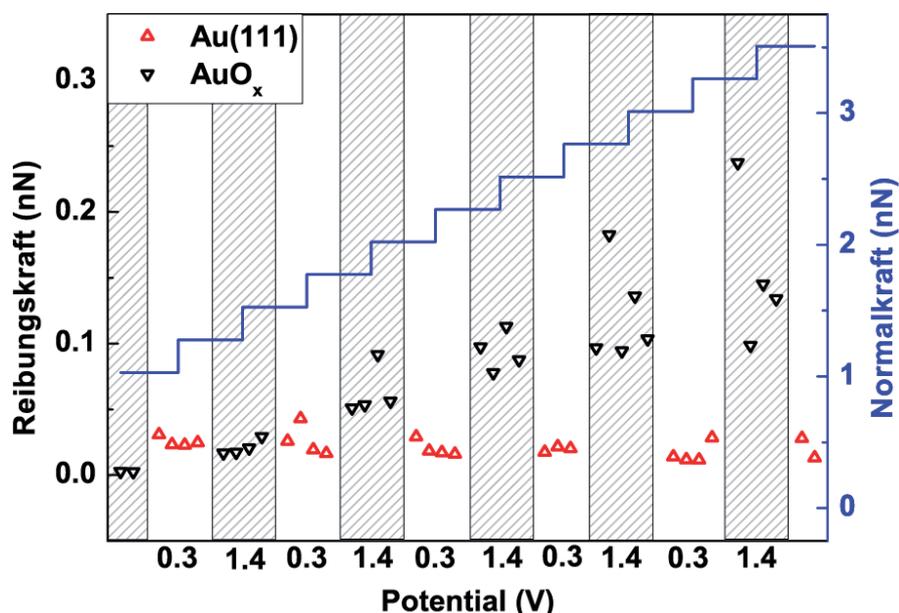


Abbildung 4.20: Reibungskräfte auf Au(111) als Funktion des Potentials und der Normalkraft. Als Elektrolyt diente eine 0.1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung in Gegenwart von  $10^{-5}$  M  $\text{HCl}$ . Die chronologische Reihenfolge des Experiments verläuft von rechts nach links. Das Potential wird mehrmals zwischen Werten, die eine oxidierte (schwarze Datenpunkte) oder reduzierte (rote Datenpunkte) Oberfläche verursachen, geschaltet. Gleichzeitig wird die Normalkraft stufenweise variiert (blaue Kurve).

Besonders deutlich fällt die stark unterschiedliche Normalkraftabhängigkeit der Reibungskraft auf den verschiedenen Oberflächenstrukturen auf. Für kleine Normalkräfte liegen die Reibungskräfte für beide Oberflächen auf vergleichbarem, niedrigem Niveau. Dies ändert sich im Verlauf des Experimentes: Die Reibung auf der Au(111)-Oberfläche verbleibt trotz deutlicher Erhöhung der Normalkraft bei nahezu unveränderten Werten von etwa als 0.02 nN. Ein anderes Verhalten wird für die Goldoxidoberfläche gefunden. Hier steigt die Reibungskraft mit zunehmender Normalkraft linear an. Das Auftreten von streuenden Werten nimmt bei hohen Normalkräften zu.

Ein vergleichbares Experiment wurde in Schwefelsäure durchgeführt. Typische LFM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.21 für die Au(111)-Oberfläche (a), für erste Anzeichen einer Veränderung der Au(111)-Oberfläche (b) und für die oxidierte Goldoberfläche (c) gezeigt.

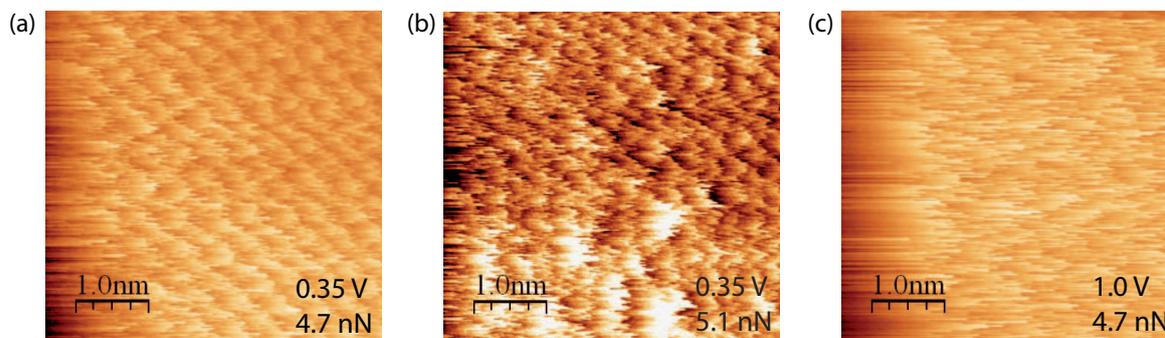


Abbildung 4.21: LFM-Aufnahmen in 0.05 M  $H_2SO_4$  + 1 mM HCl. (a) Gitterstruktur der Au(111)-Oberfläche bei einem Potential von 0.35 V und einer Normalkraft von 4.7 nN. Es sind keinerlei Anzeichen einer Beschädigung der Oberfläche zu erkennen. (b) Erste Anzeichen einer Veränderung der Au(111)-Oberfläche durch Verschleißeffekte in Folge einer zu hohen Normalkraft von 5.1 nN. bei unverändertem Potential von 0.35 V. (c) Bei einem erhöhten Potential von 1.0 V, aber unveränderter Normalkraft gegenüber (a) von 4.7 nN, wird eine raue, amorphe Struktur der oxidierten Goldoberfläche beobachtet.

Während für die reine Au(111)-Struktur die hexagonale Anordnung der Atome zu erkennen ist, treten bei einer Normalkraft von etwa 5 nN erste Anzeichen einer Veränderung auf. Im oberen Teil des Bildes 4.21(b) ist noch die kristalline Struktur von Au(111) zugegen, während im unteren Teil des Bildes bereits größere Strukturen erscheinen. Mit dem Auftreten dieser Verschleißerscheinungen, wurde die Normalkraft nicht weiter erhöht. Die in Abbildung 4.21(c) gezeigte, durch eine Änderung des elektrochemischen Potentials oxidierte Oberfläche, weist unabhängig von der Normalkraft die bekannte raue und amorphe Struktur auf.

Jeder Datenpunkt der Schaltmessung in Abbildung 4.22 entspricht einer LFM-Aufnahme. Zwischen der reinen und oxidierten Au(111)-Oberfläche wurde durch das Anlegen eines elektrochemischen Potentials von 0.35 V beziehungsweise von 1.0 V mehrmals in beide Richtungen gewechselt. Die jeweiligen Potentialsprünge sind in Abbildung 4.22 nicht gezeigt. Nach jeweils zwei LFM-Aufnahmen wird die Normalkraft stufenweise bis auf 5 nN erhöht. Bei diesem Wert treten die ersten Anzeichen einer Veränderung oder Beschädigung der Au-Oberfläche auf, wie in 4.21(b) gezeigt. Danach wurde die Normalkraft wieder verringert, um Einflüsse durch Verschleißeffekte auf die gemessene Reibungskraft zu vermeiden.

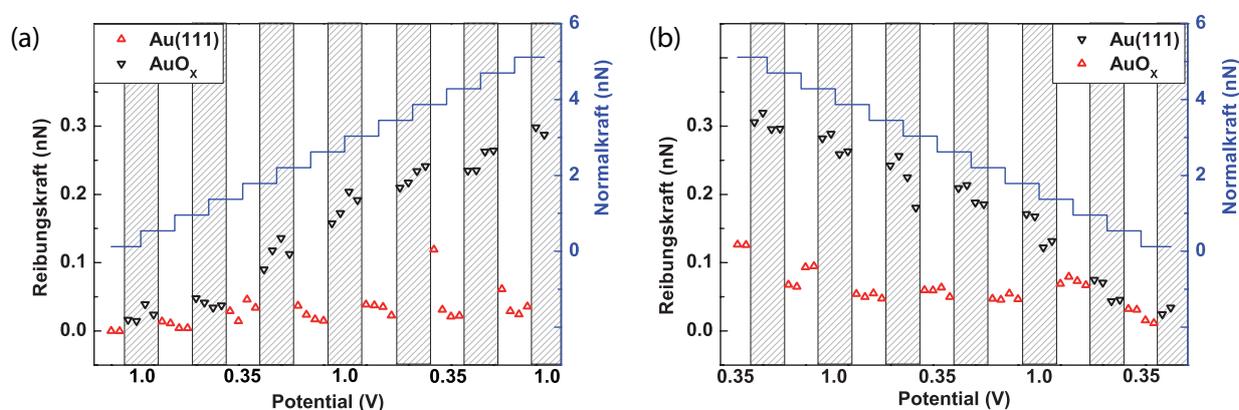


Abbildung 4.22: Reibungskräfte auf Au(111) als Funktion des Potentials und der Normalkraft. Als Elektrolyt diente eine 0.05 M  $H_2SO_4$ -Lösung in Gegenwart von 1 mM HCl. Die chronologische Reihenfolge des Experiments verläuft von links nach rechts. Zwischen der Au(111)-Struktur (rote Dreiecke) und der oxidierten Oberfläche (schwarze Dreiecke) wird mehrmals durch Variation des Potentials von 0.3 V und 1.0 V geschaltet. Gleichzeitig wird die Normalkraft stufenweise variiert (blaue Kurve). Jedem Datenpunkt liegt eine vollständige LFM-Aufnahme zugrunde.

Die zeitliche Entwicklung der Reibung nach einem Potentialsprung verläuft unabhängig von der Schaltrichtung. Sowohl in Richtung der oxidierten als auch in Richtung der reduzierten Oberfläche, nimmt die Reibungskraft unmittelbar einen stabilen Wert an. Der Effekt des Potentialsprunges tritt für höhere Normalkräfte deutlicher hervor. Die Daten zeigen, dass die Durchführung mehrerer Schaltzyklen problemlos durchführbar sind. Der jeweilige Anstieg der Reibung nach zwei weiteren Aufnahmen, zeigt die Normalkraftabhängigkeit an.

Die Reibung als Funktion der Normalkraft ist in Abbildung 4.23 nochmal zusammengefasst. Auf der sauberen, perfekt kristallinen Au(111)-Oberfläche wird eine extrem niedrige Reibung von etwa 50 pN gefunden, die sich mit Zu- oder Abnahme der Nor-

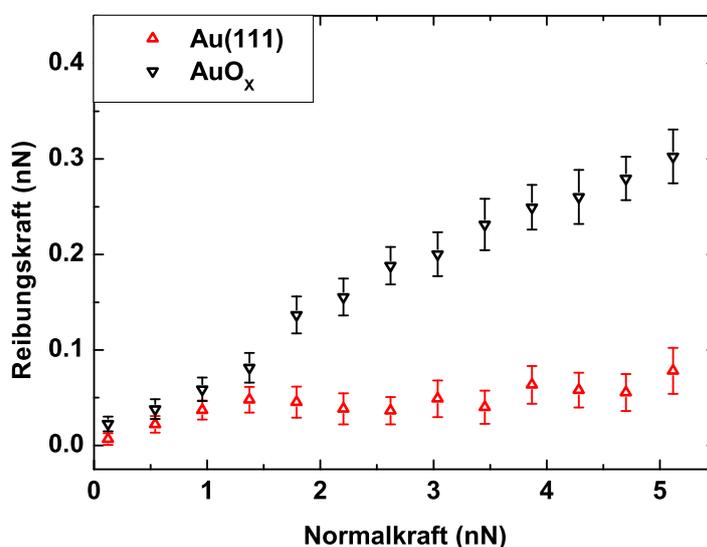


Abbildung 4.23: Reibungskraft als Funktion der Normalkraft für Au(111) und die oxidierte Oberfläche in 0.05 M  $H_2SO_4$  + 1 mM HCl. Die Abbildung fasst die Ergebnisse der Schaltmessung aus Abbildung 4.22 zusammen

malkraft nicht signifikant ändert.

Für den Fall einer amorphen, nicht regelmäßig strukturierten Goldoberfläche ist eine lineare Abhängigkeit der Reibung von der Normalkraft zu beobachten. Im Bereich sehr kleiner Normalkräfte ( $< 1$  nN) werden ähnliche Reibungswerten auf beiden Oberflächen gemessen. Bei 5 nN beträgt die Reibung auf der oxidierten Oberfläche etwa das vierfache der Reibung auf der Au(111)-Struktur.

Dass auch bei der Verwendung eines schwefelsauren Elektrolyts der Prozess der Oxidation von Gold durch eine sprunghafte Änderung des elektrochemischen Potentials sehr rasch erfolgt, demonstriert eine LFM-Aufnahme während der Potentialänderung (Abbildung 4.24(a)). Die langsame Scanrichtung verläuft von oben nach unten. Im oberen Teil ist eine Au(111)-Oberfläche bei 0.0 V in reiner 0.05 M  $H_2SO_4$  abgebildet. Der zugehörige Querschnitt ist in 4.24(b) gezeigt. Ein stick-slip-Muster mit der Periodizität des Au(111)-Gitters ist deutlich erkennbar. Nach der Hälfte der Aufnahme wurde das Potential auf 1.4 V erhöht. Zeitgleich verschwindet die geordnete Struktur. Der Querschnitt 4.24(c) zeigt weiterhin stick-slip-Prozesse mit Distanzen von 1 nm bis 2 nm. Es tritt jedoch keinerlei Periodizität mehr auf.

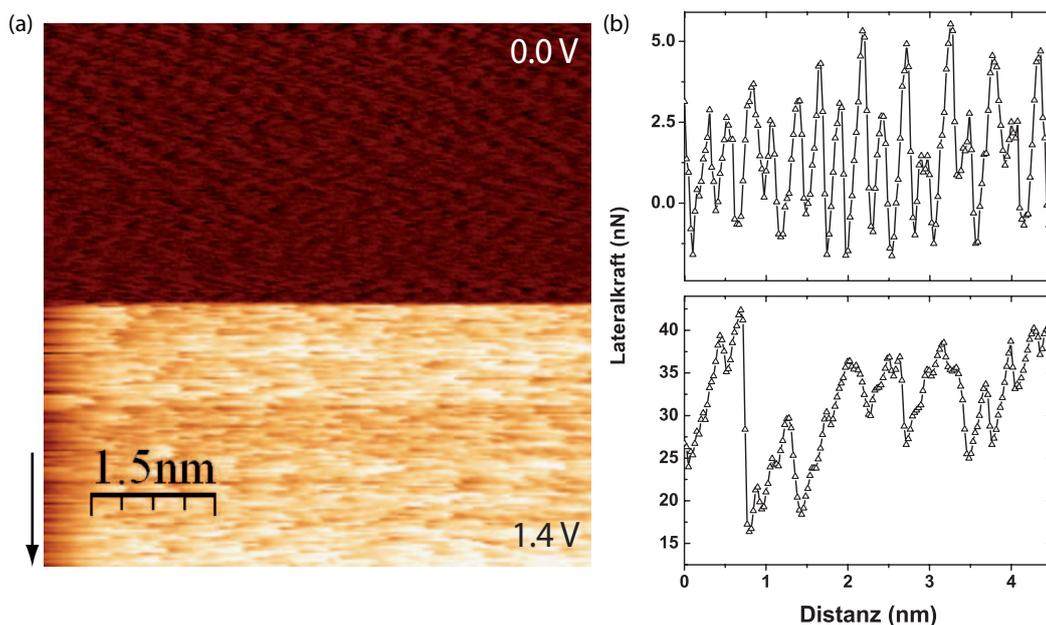


Abbildung 4.24: LFM-Aufnahmen von Au(111) in 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die langsame Scan-Achse verläuft von oben nach unten. Die Scan-Geschwindigkeit betrug  $72 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Das Potential wurde nach der Hälfte der Aufnahme von 0.0 V auf 1.4 V erhöht. Im oberen Bildbereich wird die Au(111)-Oberfläche mit typischem atomarem stick-slip-Muster gefunden. Unmittelbar mit dem Potentialsprung findet eine Aufrauung der Oberfläche statt. Die Periodizität im stick-slip-Muster geht verloren.

### Oxidation von Au(100)

Um einen Eindruck von der Bedeutung der Struktur des Substrates zu bekommen, wurden vergleichende Experimente unter Verwendung einer Au(100)-Elektrode durchgeführt. Das Ergebnis einer Schaltmessung in 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , bei der das Potential mehrmals zwischen 0.3 V und 1.2 V variiert wurde, zeigt Abbildung 4.25. Diese Potentiale entsprechen einer Au(100)-Oberfläche und der Goldoxidoberfläche. Zudem wurde im Verlauf des Experimentes die Normalkraft kontinuierlich erhöht. In Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Ergebnissen wird für kleine Normalkräfte eine vergleichbare Reibung sowohl für die kristalline Au(100)-Oberfläche als auch für die oxidierte Oberfläche gefunden. Für das Goldoxid ist mit zunehmender Normalkraft ein linearer Anstieg der Reibung zu beobachten. Eine lineare Abhängigkeit der Reibung von der Normalkraft wird ebenfalls für die Au(100)-Oberfläche gemessen, wengleich diese deutlich schwächer ausfällt.

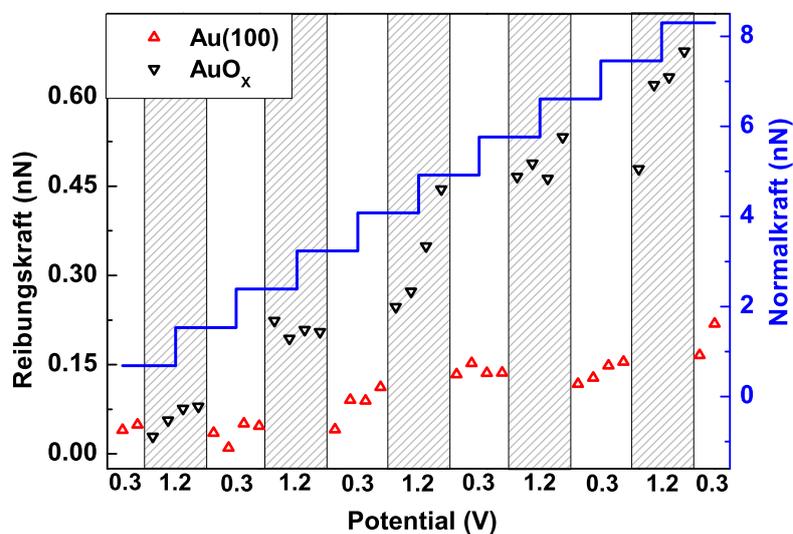


Abbildung 4.25: Reibungskräfte auf Au(100) als Funktion des Potentials und der Normalkraft in 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Die chronologische Reihenfolge des Experiments verläuft von links nach rechts. Zwischen der Au(111)-Struktur (rote Dreiecke) und der oxidierten Oberfläche (schwarze Dreiecke) wird mehrmals durch Variation des Potentials von 0.3 V und 1.2 V geschaltet. Gleichzeitig wird die Normalkraft stufenweise variiert (blaue Kurve). Jedem Datenpunkt liegt eine vollständige LFM-Aufnahme zugrunde.

Im Falle der Au(100)-Oberfläche wird der sprunghafte Wechsel der Reibung zwischen einem niedrigen Wert für die reduzierte Oberfläche hin zu einem erhöhten Wert für die oxidierte Goldoberfläche ebenfalls für den Fall einer kontinuierlichen Zunahme des Potentials beobachtet. Abbildung 4.26(a) zeigt die Abhängigkeit der Reibung vom elektrochemischen Potential bei gleichzeitiger Aufnahme eines zyklischen Voltammogramms für Au(100) in 0.01 M HClO<sub>4</sub>. Für den Bereich kleiner Potentiale zwischen 0.0 V und 0.8 V unterscheidet sich das System praktisch nicht von dem in Abbildung 4.18 gezeigten Fall einer Au(111) Elektrode. Die Reibung ist unabhängig vom Potential und nahezu null. Ein deutlich anderes Verhalten tritt im Potentialbereich zwischen 0.8 V und 1.2 V auf, in dem die Reibung für die Au(100) Elektrode lediglich leicht ansteigt. Im zugehörigen Lateralkraftbild (Abbildung 4.26(b)) ist in diesem Bereich eine Änderung der Oberfläche des Substrates zu erkennen. Anstelle der Gitterstruktur der Au(100)-Elektrode erscheint eine Struktur mit deutlich größeren Merkmalen. Diese Struktur unterscheidet sich jedoch noch deutlich von der des Oxides. Im Friktoogramm folgt bei 1.2 V ein sprunghafter

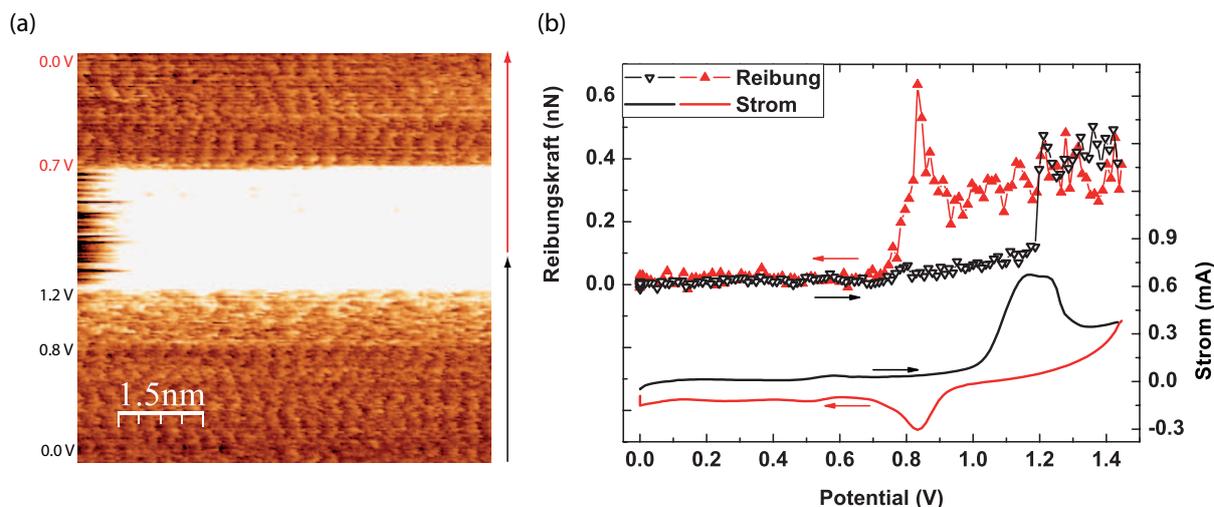


Abbildung 4.26: (a) Reibungskraft als Funktion des Potentials. Die Daten entstammen der Aufnahme in (b). Das CV ist für eine direkte Korrelation von Reibungsdaten mit der elektrochemischen Oxidation und Reduktion der Goldoberfläche gezeigt. (b) Reibungskraftaufnahme eines Au(100)-Einkristalls in 0.1 M HClO<sub>4</sub> bei einer Normalkraft von 3.75 nN. Währenddessen wurde das Potential kontinuierlich zwischen 0.0 V und 1.45 V gezykelt. Die langsame Scan-Achse verläuft von unten nach oben. Für hohe Potentiale wird in der Mitte der Aufnahme eine hohe Reibung beobachtet. Im unteren Teil (schwarzer Pfeil) kommt es vor der Oxidation zu einem „Preoxidations“-Bereich, während im oberen Bereich unmittelbar nach der Reduktion die Au(100)-Oberfläche zu erkennen ist.

Anstieg der Reibung auf einen konstanten, wenngleich leicht streuenden Wert von etwa 0.4 nN. Für den Potentialrücklauf ergibt sich im Vergleich zur Au(111)-Oberfläche ein größerer Hysteresebereich für die Reibungswerte, verbunden mit einem ausgeprägten Reibungsmaximum im Bereich des Reduktionspeaks im zyklischen Voltammogramm. Bei Potentialen gerade unterhalb von 0.8 V fällt die Reibung zurück auf den niedrigen Ausgangswert.

### 4.3.2 Diskussion

Die Oxidation von Au(111)- und Au(100)-Oberflächen übt einen großen Einfluss auf die Reibung aus, der mit dem AFM *in situ* abgebildet werden kann. Hierzu eignen sich sowohl Schaltexperimente als auch die Aufnahme der Reibung zeitgleich mit zyklischen Voltammogrammen. Die beobachteten Veränderungen in den gemessenen Reibungswerten treten bei elektrochemischen Potentialen auf, deren Bedeutung aus der Literatur bekannt ist und die im Folgenden erläutert werden.

Die atomare Modulation der Lateralkraft in Abbildung 4.18 in Form eines stick-slip-Musters tritt bei Potentialen um 0.35 V im Bereich des Nullladungspotentials für Au(111) in HClO<sub>4</sub> auf [34, 80]. Dies lässt den Schluss zu, dass Änderungen in der elektrochemischen Doppelschicht zumindest für das Auflösungsvermögen in Lateralkraftmessungen eine bedeutende Rolle spielen. Wie auch im Folgenden diskutiert werden wird, sind Auswirkungen auf die Reibung nur für Potentiale zu beobachten, die eine Modifizierung der Oberfläche des Substrates bewirken. Kautek *et al.* [77] beobachten ebenfalls eine Unabhängigkeit der Reibung vom Potential, solange keine Oberflächenmodifikation durch die spezifische Adsorption von Anionen auftritt. Effekte, die verschiedene Anionen auf die Reibungskraft ausüben, wurden ausführlich im Kapitel 4.2 besprochen und diskutiert.

Änderungen der Oberfläche durch Adsorbate gehen mit dem Auftreten eines Stromflusses im zyklischen Voltammogramm (CV) einher. Der kontinuierliche Anstieg der Reibung in Abbildung 4.18 tritt unmittelbar vor dem gemessenen Anstieg des anodischen Stroms im CV auf, der durch die Adsorption von Hydroxid-Ionen aus der Lösung bedingt wird (vgl. Prozesse ① und ② auf Seite 80). Die geringe Potentialverschiebung des Auftretens der Reibung relativ zum Beginn des Stromflusses könnte durch einen Effekt ähnlich dem verursacht werden, der im Kapitel 4.2 für die Sulfationen diskutiert wurde. Bedingt durch den Druck der Spitze beeinflussen bereits kleinste Adsorbatmengen die Reibung, die jedoch noch nicht zu einem meßbaren Strom führen. Zu beachten ist hierbei, dass die Reibung lediglich lokal bestimmt wird, während das zyklische Voltammogramm die Eigenschaften der gesamten Probe im Kontakt mit dem Elektrolyten widerspiegelt. Die Frage nach einer Veränderung der Struktur oder der Abbildung der Anionen in diesem Bereich kann anhand von Abbildung 4.18(a) nicht eindeutig beantwortet werden. STM-Messungen zeigen keinerlei Veränderungen der Oberfläche in diesem Potentialbereich [113], was darauf schließen lässt, dass adsorbierte Hydroxid-Ionen für den Anstieg der Reibung verantwortlich sind. Die von Angerstein-Kozłowska *et al.* [111] in CV Studien gefundene Abhängigkeit der Hydroxid-Ionen Adsorption vom verwendeten Elektrolyten konnte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reibungsmessungen nicht abschließend beurteilt werden. Der durch die Adsorption von Hydroxid-Ionen verursachte Anstieg der Reibung, tritt sowohl in Experimenten in verdünnter Schwefelsäure, als auch in verdünnter Perchlorsäure bei etwa 0.8 V auf (vgl. Abbildung 4.12, 4.14 und 4.18). Ein Einfluss der Spitze auf die Adsorption, ähnlich wie er im Kapitel 4.2 gefunden wurde, könnte eine mögliche Ursache darstellen.

Einen wesentlich geringeren Anstieg der Reibung mit der Adsorption von Hydroxid-Ionen, zeigt die Au(100)-Elektrode in 0.01 M HClO<sub>4</sub> (Abbildung 4.26). Gleichzeitig ist im Lateralkraftbild eine deutliche Änderung der Struktur zu beobachten. Conway [34] bezeichnet diesen Potentialbereich für die Au(100)-Elektrode als „Preoxidations“-Regime und diskutiert einen anderen Mechanismus der Adsorption der Hydroxid-Ionen im Vergleich zur Au(111)-Oberfläche. Festzuhalten ist, dass die Adsorption von OH<sup>-</sup>-Ionen die Abbildung der Goldoberfläche stört. Die charakteristische Länge von stick-slip-Prozessen vergrößert sich etwas, wobei insgesamt ein unregelmäßigeres Muster erhalten wird. Dies stimmt mit den Beobachtungen für die Oxidation der Au(100)-Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure überein (vgl. Abbildung 4.17 auf Seite 74).

Für elektrochemische Potentiale, die mit großen anodischen Strömen einhergehen, zeigen Abbildungen 4.18 und 4.26 eine signifikant höhere Reibungskraft. Zudem streuen die gemessenen Werte wesentlich stärker als bei kleinen Potentialen. Beide Beobachtungen können unter Berücksichtigung des in der Einleitung erläuterten Platzwechsel-Phänomens verstanden werden. Es findet eine stärkere Wechselwirkung der Spitze mit lokalen Dipolen und einer sich kontinuierlich verändernden Oberfläche statt. Gleichzeitig ist diese Oberfläche deutlich rauer als die Au(111)- oder die Au(100)-Oberfläche, was im Allgemeinen zu höheren Reibungskräften führt [49]. Die Relevanz der Oberflächendiffusion von Gold und der damit einhergehenden Rauigkeit wurde bereits im Kapitel 4.1 im Hinblick auf Rekonstruktionseffekte hervorgehoben. Dass kein Unterschied zwischen der oxidierten Oberfläche für Au(111) und Au(100) gefunden wird, steht im Einklang mit Ergebnissen von Kondo *et al.* [104], die mittels der Oberflächenröntgenstreuung eine identische Struktur der oxidischen Oberfläche für beide Orientierungen finden. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich Au(111)- und Au(100)-Einkristalle im Verlauf der Reduktion signifikant. Während für die Au(111)-Oberfläche die Reibung nahezu deckungsgleich wie im Potentialhinlauf verläuft und lediglich im Bereich des Reduktionspeaks eine Hysterese gemessen wird, verweilen die Reibungswerte im Falle der Au(100)-Oberfläche auf hohem Niveau, bis das Reduktionspotential erreicht ist. Mit diesem kommt es zu einem ausgeprägten Reibungsmaximum. Der Unterschied kann nicht auf die verschiedenen Umkehrpotentiale zurückgeführt werden, wie die in Kapitel 4.2 gezeigten Ergebnisse belegen (Abbildungen 4.12 und 4.17). Der Grund für den Unterschied im Reibungsverlauf, muss demnach in der Mobilität und der Anordnung der Goldatome während der Wiederherstellung der ursprünglichen, reduzierten Goldstruktur liegen. Dies ist überraschend, da zyklische Voltammogramme keine Unterschiede

für die Reduktion der verschiedenen Orientierungen zeigen [34]. Dieser Unterschied im Reibungsverhalten während der Reduktion der Goldoberflächen von Au(111) und Au(100), zeigt zugleich, dass Reibungskraftmessungen auf atomarer Skala auch einen Beitrag zur Untersuchung von chemischen Reaktionsmechanismen bieten können.

Beide in den Abbildungen 4.18 und 4.26 gezeigten Experimente können ohne Veränderungen der Ergebnisse mehrmals wiederholt werden. In Verbindung mit der Tatsache, dass die Reibungskräfte nach Durchlaufen eines kompletten Oxidations-Reduktions-Zyklus wieder die Ausgangswerte annehmen, demonstriert dies die hohe Reversibilität des Reibungsverhaltens während einer elektrochemischen Oxidation. Untermuert wird diese Beobachtung durch die in Abbildung 4.20 für Au(111)/HClO<sub>4</sub>, in Abbildung 4.22 für Au(111)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und in Abbildung 4.25 für das System Au(100)/HClO<sub>4</sub> gezeigten Schaltexperimente. Anders als in den Friktoogrammen wird in den Schaltexperimenten nicht nur ein Oxidations-Reduktions-Zyklus durchlaufen, sondern viele hintereinander. Dies führt zu einer zunehmenden Aufrauung, auch der reduzierten Goldoberfläche, innerhalb weniger Zyklen [92], so dass eine Beeinflussung des Messergebnisses durch topographischen Effekte nicht ausgeschlossen werden kann. Zur Vermeidung dieses Effektes wurden bei Verwendung der Au(111)-Elektrode geringfügige Mengen Salzsäure zugegeben. Es ist bekannt, dass die darin enthaltenen Chlorid-Ionen bereits in kleinsten Konzentrationen zu einer deutlich erhöhten Mobilität der Goldatome insbesondere an Stufenkanten beitragen [92, 95, 112, 117, 118]. Somit lässt sich die Zeitspanne der Wiederherstellung einer atomar glatten Au(111)-Oberfläche signifikant verkürzen, was ein schnelles und vielfaches Schalten zwischen der rauen, oxidierten Form und der reinen, glatten Goldoberfläche erlaubt.

Die gefundene Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft für die reine Goldoberfläche bestätigt das auch schon im Falle der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche erhaltene Ergebnis (vgl. Abbildung 4.5). Unabhängig vom verwendeten Elektrolyten wurde für die Au(111)-Oberfläche eine extrem niedrige Reibungskraft gemessen. Die Au(100)-Oberfläche zeigt eine stärkere Abhängigkeit der Reibung von der Normalkraft, wie ebenfalls im Falle der rekonstruierten Oberfläche schon gezeigt wurde (vgl. Abbildung 4.8). Am ausgeprägtesten ist die lineare Zunahme der Reibung mit Erhöhung der Normalkraft für die oxidierten Oberflächen. Ein solcher linearer Zusammenhang wird gewöhnlich in nur schwach adhäsiven Systemen gefunden. Messungen in Flüssigkeiten können regelmäßig als solche aufgefasst werden [49].

Eine zeitliche Entwicklung des Reibungsverhaltens nach einem Potentialsprung, wie im Falle der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche beobachtet (vgl. Abbildung 4.8), wurde für Schaltmessungen zwischen reiner Au-Oberfläche und Oxid nicht beobachtet. Unmittelbar mit Beginn der folgenden AFM-Aufnahme, d.h. etwa zehn Sekunden nach dem Potentialsprung, erreicht die Reibung bereits einen stabilen Wert. Dies Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Ausbildung einer atomar glatten Au-Oberfläche ausgehend von der oxidischen Struktur weniger lateralen Transport von Atomen erfordert, als die Umlagerung einer Rekonstruktion. Unterstützt wird diese Idee durch Abbildung 4.26(b), in der unmittelbar nach der Reduktion der Oberfläche wieder die atomare Struktur aufgelöst wird. Bei der Wiederherstellung der Rekonstruktion erscheinen die Aufnahmen zunächst undeutlich (Abbildung 4.6).

Neben der Orientierung des Substrates, hat der verwendete Elektrolyt ebenfalls keinerlei Auswirkung auf das Reibungsverhalten der oxidierten Goldoberfläche. Dies demonstrieren die LFM-Aufnahmen während eines Potentialsprungs, die in den Abbildungen 4.19 und 4.24 gezeigt sind. In beiden Fällen kann sowohl die Periodizität der Au(111)-Struktur als auch die unregelmäßige Struktur des Goldoxides aufgelöst werden. Die Querschnitte zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen. Dass die Oxidation von Gold unabhängig vom verwendeten Elektrolyten identisch verläuft, ist zu erwarten. Sowohl zyklische Voltammogramme [34] als auch STM-Untersuchungen [103] bestätigen die Ähnlichkeit des Oxidationsmechanismus nach der Adsorption von Hydroxid-Ionen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die elektrochemische Oxidation eine Möglichkeit zur Kontrolle von Reibungskräften auf kleiner Skala bietet. Möglichkeiten zur Übertragbarkeit auf andere Systeme und auf größere Skalen werden im Kapitel 5 diskutiert.



## 4.4 Reibung in ionischen Flüssigkeiten

### Einleitung

Die Durchführung von Reibungsexperimenten unter elektrochemischen Bedingungen für unedle Materialien wie Stahl oder Aluminium ist anspruchsvoll, da es bedingt durch das negative Standardpotential dieser Werkstoffe in wässrigen Elektrolyten zu degenerativen chemischen Prozessen an der Oberfläche kommt. Andererseits sind Stahl und Aluminium als Substrate technologisch von weitaus größerer Bedeutung als das für die bisher geschilderten Experimente verwendete Gold. Verbunden werden können unedle Proben und die Elektrochemie bei Verwendung ionischer Flüssigkeiten (*engl. Ionic Liquids, ILs*) als Elektrolyte.

Als ionische Flüssigkeiten werden Salze bezeichnet, die bei Temperaturen unterhalb von 100 °C schmelzen. Im Vergleich zu klassischen Salzen wie Natriumchlorid (NaCl) sind die Ladungen delokalisiert und räumlich weiter getrennt. Zudem ist mindestens ein Ion sterisch wesentlich anspruchsvoller, was zu einer Absenkung der Gitterenergie und damit zu einem stark verringerten Schmelzpunkt führt. Bereits in einer im Jahre 1914 erschienenen Veröffentlichung beschreibt Paul Walden die Synthese der ersten ionischen Flüssigkeit, dem Ethylammoniumnitrat (EAN) [119]. In den nächsten Jahrzehnten wurde den ionischen Flüssigkeiten nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet, bis in den 1990er Jahren mit der Kombination von Imidazolium-Kationen und Tetrafluorborat-Anionen die Synthese von Luft- und Feuchtigkeitsstabilen ILs gelang [120]. Seit diesem Durchbruch hielten ionische Flüssigkeiten in immer mehr Forschungsbereiche Einzug und sind aktuell aus kaum einem chemischen Forschungsbereich wegzudenken. Dies beinhaltet so unterschiedliche Gebiete wie die Interaktion von ILs mit Zellulose [121], die Elektrochemie [122], die chemischen Synthese und Katalyse [123] oder die Solarzellenforschung [124]. „Ionische Flüssigkeiten sind zurzeit für Chemiker, was Graphene zurzeit für Physiker ist“ [125].

Ionische Flüssigkeiten sind ideale Kandidaten für die Entwicklung neuer Schmierstoffe. Die Vielzahl an Kombinationen möglicher Kationen und Anionen ermöglicht maßgeschneiderte Eigenschaften. Ionische Flüssigkeiten sind nicht entflammbar, thermisch stabil und weisen einen vernachlässigbaren Dampfdruck auf. Daher können ILs auch unter anspruchsvollen Bedingungen, wie sehr hohen oder tiefen Temperaturen und Drücken, als Schmiermittel Anwendung finden [126,127]. Die erste wissenschaftliche Veröffentlichung, die sich mit ionischen Flüssigkeiten als Schmierstoff beschäftigt, stammt

erst aus dem Jahre 2001 [128]. Ye *et al.* beschäftigen sich darin mit den tribologischen Eigenschaften von Alkylimidazolium-Tetrafluoroboraten auf Stahl und Aluminiumoberflächen und finden eine signifikante Verringerung des Reibungskoeffizienten sowie der Abriebrate im direkten Vergleich zu konventionellen Schmiermitteln. Seitdem wurden etwa 100 weitere Fachartikel veröffentlicht, die sich ebenfalls größtenteils mit Alkylimidazolium-Tetrafluoroboraten oder -Hexafluorophosphaten auf Stahl und Aluminiumoberflächen beschäftigen. Generell wird ein geringerer Reibungskoeffizient für ILs mit längeren Alkylketten im Kation erhalten und durch eine Erhöhung der Viskosität erklärt. Des Weiteren werden die guten Schmiereigenschaften der starken Wechselwirkung zwischen IL und Substrat und den daraus resultierenden tribochemischen Reaktionen zugeschrieben. Für eine weitergehende Zusammenfassung der Ergebnisse sei der Leser an dieser Stelle auf die Literatur [129] und [130] verwiesen.

Der im Rahmen dieser Arbeit wichtigste Unterschied zwischen ionischen Flüssigkeiten und herkömmlichen auf Öl-basierten Schmiermitteln besteht jedoch in der elektrischen Leitfähigkeit der ILs, aufgrund derer die ILs als Elektrolyte in elektrochemisch kontrollierten Reibungsversuchen dienen können. Die zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht in wässrigen Elektrolyten etablierten Modelle nach Helmholtz, Gouy-Chapman und Stern (vgl. Kapitel 2.2) beruhen auf der Annahme stark verdünnter Lösungen und können nicht direkt auf die elektrochemische Doppelschicht in ionischen Flüssigkeiten übertragen werden. In jüngster Zeit beschäftigt sich eine Vielzahl von Studien sowohl mit der theoretischen Beschreibung der Doppelschicht (u.a. [131,132]) als auch mit experimentellen Untersuchungen (u.a. [133–135]) der Struktur von ionischen Flüssigkeiten unmittelbar vor einer Oberfläche. Allgemein akzeptiert ist, dass ionische Flüssigkeiten sich in Form von alternierenden Schichten an einer Oberfläche anlagern [136–138]. Abbildung 4.27 zeigt zwei Varianten, die auftreten können. In der als *Schachbrett* (engl.: *checkerboard*) bezeichneten Variante, liegen gemischte Anionen und Kationen Schichten vor, während sich in der Doppelschicht-Struktur separierte Lagen aus Anionen und Kationen abwechseln.

Die Grenzschichten beeinflussen kraftsensitive Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop [139–141] und dem Oberflächenkraftapparat [142–144]. Eine Zusammenfassung ist in [145] gegeben. Darüberhinaus setzen sie das Auflösungsvermögen von Messungen mit dem STM und AFM herab [137]. Nur wenige Beispiele einer atomaren Abbildung von Oberflächen in ionischen Flüssigkeiten mit dem Rasterkraftmikroskop sind von Kubo *et al.* [146] und Hirai *et al.* [147] veröffentlicht. Die Autoren zeigen Fourier-gefilterte

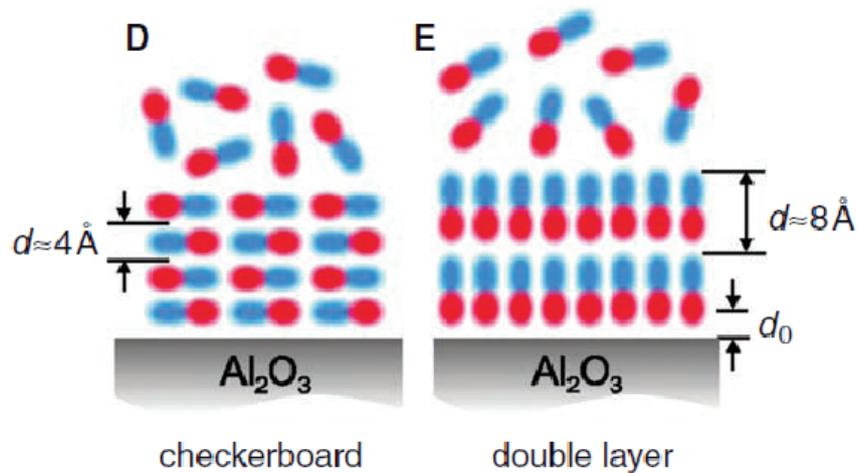


Abbildung 4.27: Mögliche Anordnungen ionischer Flüssigkeiten vor Elektrodenoberflächen. Links: Als Schachbrett-Anordnung bezeichnet, liegen Anionen und Kationen in der gleichen Ebene vor und wechseln ihre Positionen in der nächsten Lage. Rechts: In der Doppelschicht wechseln sich Lagen aus Anionen und Kationen ab. Die Abbildung stammt aus [136].

AFM-Aufnahmen der Au(100)-Oberfläche in [EMIm]-haltigen ILs auf atomarer Skala.

Abbildung 4.28 zeigt vergleichend mit dem AFM aufgenommene Kraft-Distanz-Aufnahmen in einer ionischen Flüssigkeit (a) und in einem wässrigen Elektrolyten (c). Da in der Literatur zwei Darstellungsweisen der Kraft-Distanz-Kurven vorliegen, ist in 4.28(b) die zweite gebräuchliche Variante gezeigt, die im Folgenden als Kraft-Abstands-Profil bezeichnet wird. Beide Darstellungen sind prinzipiell äquivalent. In (a) ist die Auslenkung des Cantilevers gegen die Bewegung des Piezoelementes aufgetragen. Dies entspricht einer üblichen Kraft-Distanz-Kurve, wie sie im Abschnitt 2.3.2 besprochen wurde. Im Unterschied zu wässrigen Systemen (Abbildung 4.28(c)) treten in ionischen Flüssigkeiten Diskontinuitäten während der Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche auf. Diese Diskontinuitäten sind charakteristisch für die Struktur der IL unmittelbar vor der Elektrode. ILs ordnen sich an der Grenzfläche zu festen Oberflächen in Schichten an [136, 140, 148]. Dringt der Cantilever durch eine solche Schicht durch, ändert sich die Auslenkung des Cantilevers, was als Sprung in der Kraft-Distanz-Kurve abgebildet wird.

Die jeweiligen Schichtdicken sind in Kraft-Distanz-Kurven nicht direkt ersichtlich. Das Kraft-Abstands-Profil (Abbildung 4.28(b)) hat den Vorteil, dass sowohl die zum jeweiligen Durchdringen der Schichten notwendigen Kräfte, als auch die Schichtdicken

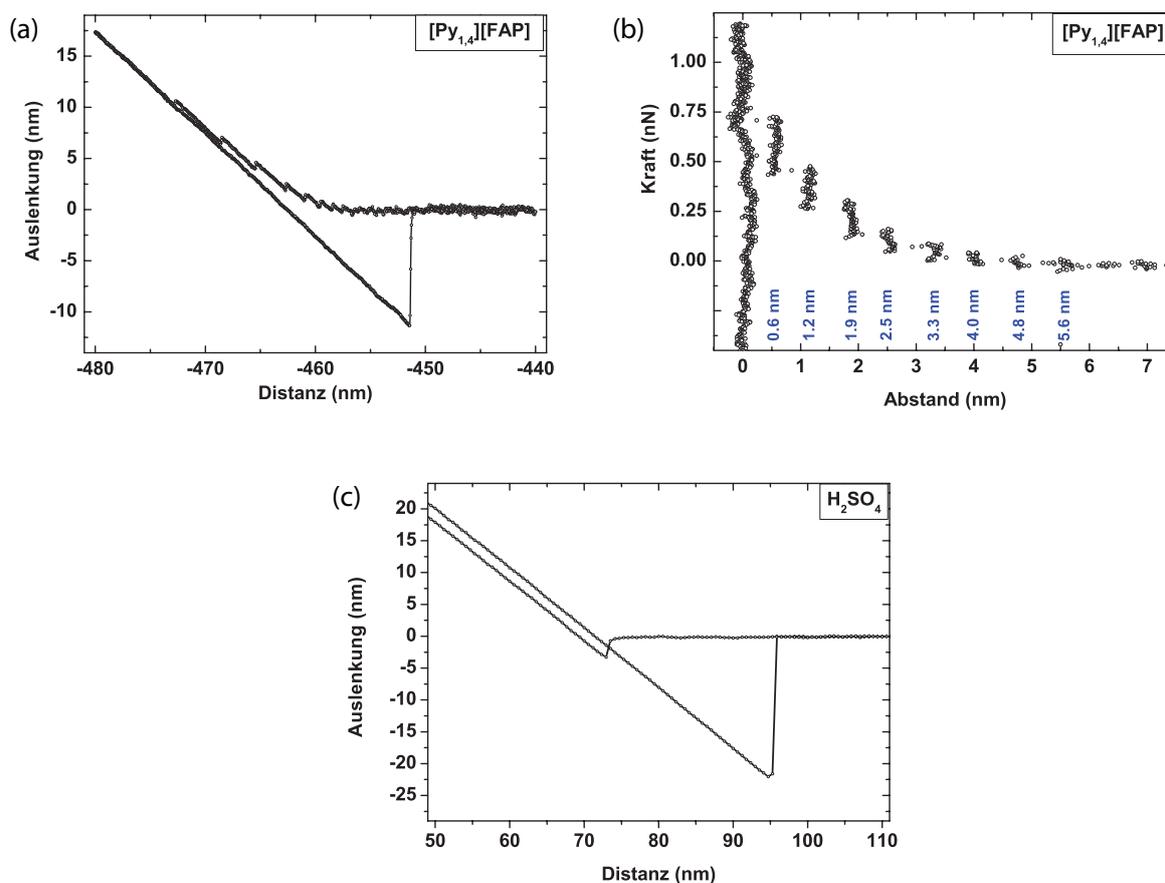


Abbildung 4.28: (a) Typische Kraft-Distanz-Kurve in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  auf  $\text{Au}(111)$ . Es treten Diskontinuitäten im Bereich der Annäherung in Form von Stufen auf. (b) Umrechnung der gleichen Daten in ein Kraft-Abstands-Profil. In diesen sind die auftretenden diskreten Sprünge mit ihrer jeweiligen Größe leicht ersichtlich. (c) Vergleichend eine typische Kraft-Distanz-Kurve in einem wässrigen Elektrolyten ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Es treten keinerlei Diskontinuitäten auf.

unmittelbar erkennbar sind. Die Umrechnung zwischen beiden Darstellungsweisen erfolgt nach [149]. Der Abstand der AFM-Spitze zur Oberfläche (bzw. zur letzten ionischen Schicht) und damit die jeweilige Schichtdicke wird aus der Differenz des Verfahrweges des Piezoelementes und der Auslenkung des Cantilevers in Nanometern ermittelt. Die Nullwerte der Kraft und des Abstands bestimmen sich aus dem Schnittpunkt der Extrapolation des linearen Kontaktbereiches (Strecke 3–4 in Abbildung 2.7 auf Seite 18) und der Auslenkung des Cantilevers in der Ruhelage (Punkte 1 und 7 in Abbildung 2.7). Unter Berücksichtigung dieser Kalibration ergeben sich aus der Auftragung des Abstandes gegen die Kraft die sogenannten Kraft-Abstands-Profile. Im Folgenden werden diese Kraft-Abstands-Profile zur Bestimmung der Struktur einer ionischen Flüssigkeit

zwischen der AFM-Spitze und der Substratoberfläche unmittelbar unter den jeweiligen Versuchsbedingungen genutzt.

Unter der Annahme einer geordneten Struktur können die Sprünge in einem Kraft-Abstands-Profil nur diskrete Werte annehmen. Diese entsprechen der Größe des Anions, des Kations oder des Ionenpaares. Im Kraft-Abstands-Profil für  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  auf Au(111) bei -1.5 V (Abbildung 4.28(b)) erreicht die AFM-Spitze die erste messbare Lage bei einem Abstand von 5.6 nm. Bei etwa 0.1 nN Kraft dringt die AFM-Spitze durch diese Schicht durch und springt 0.8 nm weiter. Dieser Vorgang wiederholt sich noch mehrmals, wobei die Kräfte, die zum Durchdringen der Schichten benötigt werden, deutlich zunehmen. Dies erklärt sich durch die höhere Ordnung der IL für (a) kleinere Abstände von der Oberfläche und (b) bei zunehmenden Drücken in einer räumlich eingeschränkten Geometrie [140, 148, 150]. Diese Ordnung der ionischen Flüssigkeiten an Oberflächen ist für geladene Oberflächen ausgeprägter [142]. Die Abstände zwischen den einzelnen Schichten korrelieren mit der Größe des  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$ -Ionenpaares [140]. Die letzte Schicht, die von der AFM-Spitze durchdrungen wird, wird zu 0.6 nm bestimmt. Dies korreliert mit der Größe des FAP-Anions [136, 140]. Da die Elektrode mit -1.5 V negativ polarisiert ist, ist die Adsorption von Anionen unmittelbar auf der Oberfläche unwahrscheinlich. Naheliegender ist eine solch starke Adsorption von Kationen, dass die AFM-Spitze nicht in der Lage ist, auf die eigentliche Goldoberfläche durchzudringen [140, 148]. An dieser Stelle ist anzumerken, dass der absolute Abstand zwischen der Spitze und dem Substrat in AFM-Messungen nicht bekannt ist. Somit korrespondiert ein Abstand von „null“ in den Kraft-Abstands-Profilen nicht zwingend mit der Substratoberfläche, sondern kann vielmehr auch einer fest gebundenen Ionenlage entsprechen, die von der Spitze mit der angelegten Maximalkraft nicht durchdrungen werden kann.

Wie in Abbildung 4.28(c) exemplarisch gezeigt, treten in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten wässrigen Systemen keine Diskontinuitäten in Kraft-Distanz-Kurven auf.

Bisher sind nur wenige nanotribologische Untersuchungen unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten veröffentlicht. Bhushan *et al.* [151, 152] evaluieren die Möglichkeit ionische Flüssigkeiten als Schmiermittel in Mikro-Elektromechanischen-Systemen, MEMS einzusetzen und finden eine vergleichbare Leistung von  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$  im Vergleich zu einem herkömmlichen Schmiermittel. Vor kurzem berichteten Werzer *et al.* [153] über nanotribologische Messungen mit einer 20.8  $\mu\text{m}$  großen Siliziumspitze auf Glimmer in Ethylammoniumnitrat. Über den Vergleich des Kraft-Abstands-Profiles und den darin erkennbaren diskreten Übergängen zwischen einzelnen Schichten der ionischen Flüs-

sigkeit und geschwindigkeitsabhängigen Messungen der Reibung bei verschiedenen Normalkräften, verifizieren die Autoren kleinere Reibungskoeffizienten bei kleinerem Abstand von der Oberfläche. Perkin *et al.* [144] finden jedoch eine Zunahme der Reibung für ähnliche Übergänge zwischen den Schichten in [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] bei Untersuchungen mit dem SFA.

Arbeiten, die sich mit dem Einfluss eines elektrochemischen Potentials und einer Kontrollierbarkeit der Reibung beschäftigen, sind mit ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt bisher nicht veröffentlicht. Dabei stellten schon im Jahre 2009 Zhou *et al.* [130] fest, dass „tribologische Eigenschaften im elektrischen Kontakt [...] noch nicht erforscht sind, obwohl es praktische Anwendungen dafür gibt“.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene ionische Flüssigkeiten, namentlich 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat ([EMIm][EtSO<sub>4</sub>]), 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat ([EMIm][OTf]) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat ([Py<sub>1,4</sub>][FAP]), verwendet. Deren Summenformeln und Schmelzpunkte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich sämtliche elektrochemischen Potentialangaben in diesem Kapitel auf die Platin-Quasireferenzelektrode.

Tabelle 4.1: Verwendete ionische Flüssigkeiten

ionische Flüssigkeit	Summenformel	Schmelzpunkt
[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	< -30 °C
[EMIm][OTf]	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	-13 °C
[Py <sub>1,4</sub> ][FAP]	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> F <sub>18</sub> NP	4 °C

ERGEBNISSE DIESES KAPITELS WURDEN BEREITS VORAB VERÖFFENTLICHT:

J. Sweeney, F. Hausen, R. Hayes, G.B. Webber, F. Endres, M.W. Rutland, R. Bennowitz, R. Atkin, *Physical Review Letters*, zur Veröffentlichung angenommen.

#### 4.4.1 Ergebnisse

Die bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erläuterte Schichtstruktur von ionischen Flüssigkeiten vor festen Oberflächen bedingt ein anderes Verhalten der ILs in elektrochemischen Reibungsexperimenten im Vergleich zu den bisher vorgestellten wässrigen Elektrolyten. Abweichungen konnten insbesondere im Bereich der hochauflösenden

LFM-Aufnahmen, sowie der Abhängigkeit der Reibung vom elektrochemischen Potential und der Normalkraft festgestellt werden. Mögliche Einflüsse der einzelnen Schichten auf Reibungsparameter stehen nicht im Fokus der Experimente.

### Experimente mit hydrophilen ionischen Flüssigkeiten

Die verbreitetsten ionischen Flüssigkeiten basieren auf Imidazolium-Kationen. Für die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse kamen zwei verschiedene ionische Flüssigkeiten zum Einsatz. Beide bestehen aus dem Kation *1-Ethyl-3-methylimidazol* (EMIm) in Verbindung mit einem der Anionen *Trifluormethansulfonat*, (OTf) oder *Etyhlsulfat*, (EtSO<sub>4</sub>).

In Abbildung 4.29(a) und (b) sind reibungskraftmikroskopische Aufnahmen einer Au(111) Oberfläche in [EMIm][OTf] auf unterschiedlichen Skalen gezeigt.

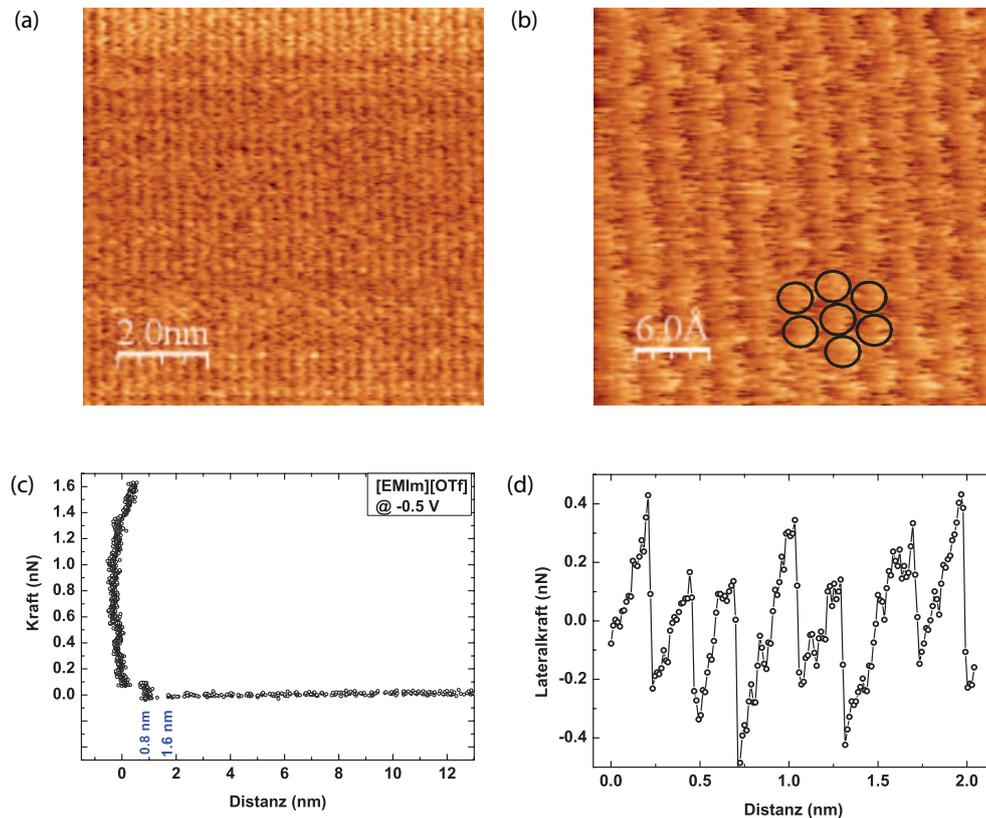


Abbildung 4.29: (a) Reibungskraftaufnahme von Au(111) in [EMIm][OTf] bei -0.5 V und einer Normalkraft von 8.2 nN. Die Bildgröße beträgt  $9 \times 9 \text{ nm}^2$ . (b) Gleiche Aufnahme mit demselben Parameter wie in (a), jedoch bei einer Bildgröße von nur  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ . (c) Kraft-Abstands-Profil bei -0.5 V. Es treten zwei Sprünge auf. (d) Querschnitt entlang der schnellen Scan-Achse in (b). Es wird ein atomares stick-slip-Muster mit einer Periodizität entsprechend der Au(111)-Ebene gefunden.

Die Aufnahmen wurden bei einem Potential von  $-0.5\text{ V}$  mit einer Normalkraft von  $8.2\text{ nN}$  aufgezeichnet. Parallel ausgerichtete Atomreihen sind erkennbar. In der kleinerskaligen Aufnahme (b) ist zur Verdeutlichung der Struktur ein verzerktes Hexagon eingezeichnet. In 4.29(c) ist das Kraft-Abstands-Profil bei gleichem Potential von  $-0.5\text{ V}$  gezeigt, in dem zwei Stufen bei  $0.8\text{ nm}$  und  $1.6\text{ nm}$  zu erkennen sind. Dies liegt im Rahmen der üblichen Größe eines Anionen-Kationen-Paares ionischer Flüssigkeiten [140]. Für Kräfte größer als etwa  $0.1\text{ nN}$  sind keine weiteren Stufen auszumachen. Gleiches gilt für Distanzen über  $1.6\text{ nm}$ . Die Abwesenheit eines letzten kleineren Sprunges deutet darauf hin, dass die AFM-Spitze unter diesen Bedingungen bis auf das Substrat durchdringt. Eine mittlere stick-slip-Periodizität von  $0.28\text{ nm}$  (Abbildung 4.29(d)) in Verbindung mit der hohen Normalkraft und dem hexagonalen Muster der Oberfläche, bekräftigt, dass in diesem Fall die Au(111)-Oberfläche abgebildet wird.

Der Vorteil der Verwendung ionischer Flüssigkeiten liegt in ihrer höheren Redox-Stabilität im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten. Diese Stabilität ermöglicht wesentlich größere Potentialfenster, so dass in elektrochemischen Experimenten über einen größeren Bereich gemessen werden kann. Die Möglichkeit Reibung auch in einer ionischen Flüssigkeit über das elektrochemische Potential zu kontrollieren, illustriert die Abbildung 4.30.

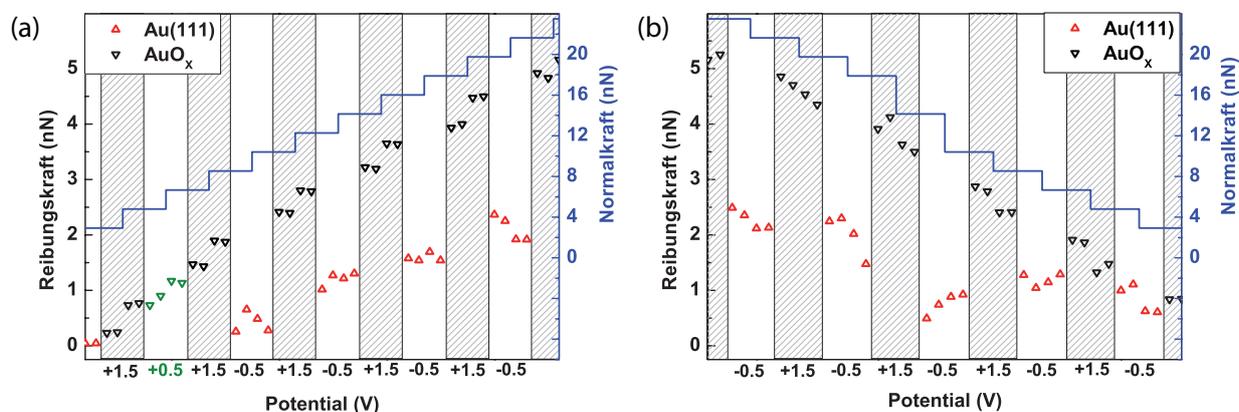


Abbildung 4.30: Reibungskräfte auf Au(111) als Funktion des Potentials und der Normalkraft in einer ionischen Flüssigkeit, [EMIm][OTf]. Zwischen der Au(111)-Struktur (rote Dreiecke) und der oxidierten Oberfläche (schwarze Dreiecke) wird mehrmals durch Variation des Potentials von  $-0.5\text{ V}$  und  $1.5\text{ V}$  gewechselt. Gleichzeitig wird die Normalkraft stufenweise (a) erhöht oder (b) erniedrigt (blaue Kurve). Jedem Datenpunkt liegt eine vollständige LFM-Aufnahme zugrunde. Die grünen Punkte in (a) wurden bei einem Potential von  $+0.5\text{ V}$  aufgenommen. Sie verdeutlichen, dass nicht das Potential, sondern Oberflächenstrukturen die Reibung beeinflussen.

In diesem Experiment wurde das Potential um 2 V, von -0.5 V auf +1.5 V variiert. Für wässrige Elektrolyte betrug die größte Potentialdifferenz 0.9 V (vgl. Abbildung 4.7 auf Seite 52). Nach der Aufnahme jeweils zweier AFM-Bildern, wurde entweder das Potential geändert oder die Normalkraft sukzessive erhöht (a) bzw. erniedrigt (b). Für Potentiale von -0.5 V und +1.5 V werden deutlich verschiedene Reibungskräfte für die unterschiedlichen Oberflächenzustände beobachtet. Die bei höheren Potentialen gemessene Reibkraft steigt mit zunehmender Normalkraft an. Hierbei fällt auf, dass sowohl bei Änderung des Potentials als auch bei Änderung der Normalkraft unmittelbar ein konstanter, neuer Zustand erreicht wird. Eine geringere Normalkraftabhängigkeit ist für die Oberfläche bei Potentialen von -0.5 V auszumachen. Auch wird der stationäre Zustand langsamer erreicht. Anzumerken sei an dieser Stelle, dass wesentlich größere Normalkräfte im Vergleich zu den wässrigen Systemen angelegt wurden und ebenfalls wesentlich größere Reibungskräfte gemessen wurden. Für eine Verringerung der Normalkräfte (Abbildung 4.30(b)) ist kein wesentlicher Unterschied zu den bisher gemachten Beobachtungen festzustellen.

Nähere Einblicke in die Vorgänge an der Au(111)-Elektrode, die den Reibungsunterschied bei einer Änderung des elektrochemischen Potentials bedingen, können durch die Aufnahme zyklischer Voltammogramme simultan zur Bestimmung der Reibungskraft gewonnen werden. Hierzu wurden die als Friktoogramme bezeichneten Messungen im Potentialbereich zwischen -0.7 V und +1.5 V aufgenommen. Abbildungen 4.31(a) bis (c) zeigen das Ergebnis für 4.0 nN, 5.9 nN und 15.7 nN und Abbildung 4.31(d) zeigt das zeitgleich zu (b) aufgenommene LFM-Bild. Die langsame Scanrichtung in dieser Aufnahme verläuft von unten nach oben. Im unteren Bereich wird eine Gitterstruktur beobachtet, die nach kurzer Zeit in einen relativ breiten Bereich mit höherer Reibung übergeht. Daran schließt sich ein Bereich etwas geringerer Reibung an und eine ungeordnete Struktur mit wesentlich größeren lateralen Abständen wird erkennbar. Über den Umkehrpunkt des Potentials in der Mitte des Bildes hinaus verändert sich die Struktur nicht. Der Streifen hoher Reibung im oberen Viertel der LFM-Aufnahme in Abbildung 4.31(d) verdeutlicht einen kurzen Anstieg der Reibung, bevor die Reibung wieder den ursprünglichen Wert annimmt. Die Gitterstruktur des Substrates kann nicht aufgelöst werden. Diese Beobachtungen spiegeln sich in allen Friktoogrammen bei verschiedenen Normalkräften wieder. In allen Potentialbereichen wird ein linearer Anstieg der Reibungskräfte mit zunehmender Normalkraft gefunden.

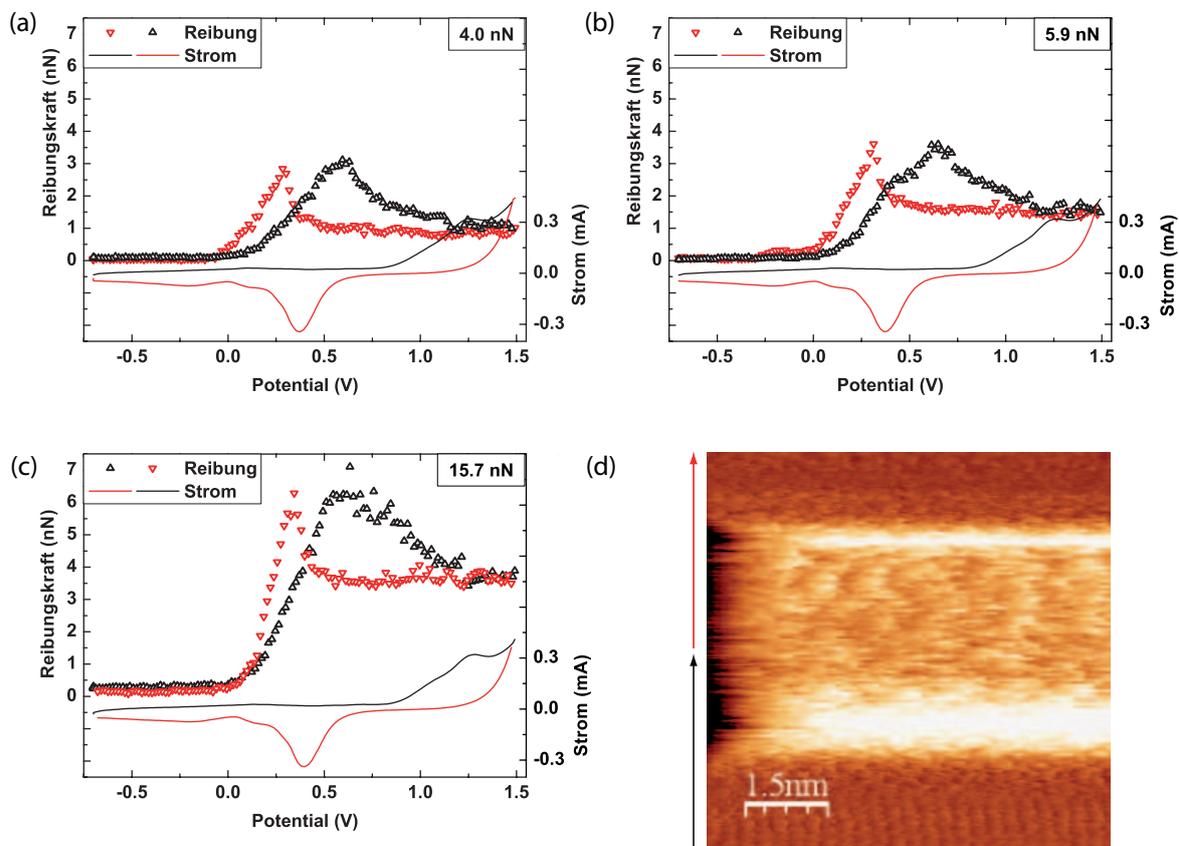


Abbildung 4.31: (a) - (c) Reibungskräfte von Au(111) in [EMIm][OTf] aufgetragen als Funktion des Potentials für verschiedene Normalkräfte. Die schwarze Markierung kennzeichnet den Potentialhinlauf, rote Daten entsprechen dem Potentialrücklauf, jeweils zwischen -0.7 V und 1.5 V. (d) LFM-Aufnahme, die dem Datensatz in (b) zugrunde liegt. Im unteren Bereich des Bildes ist die Gitterstruktur der Au(111)-Oberfläche erkennbar.

Ausgehend von einer sehr geringen Reibung beobachtet man einen dramatischen Anstieg der Reibungskraft ab einem Potential von 0.0 V. In den zugehörigen amperometrischen Daten ist an dieser Stelle keine Aktivität auszumachen. Nach Erreichen eines Maximalwertes bei 0.6 V fällt die Reibung bis zu einem Potential von 1.2 V kontinuierlich ab und nimmt einen konstanten Wert an. In diesen Bereich fällt auch das Auftreten eines Oxidationsstroms. Änderungen der Reibung treten im Gegensatz zur Sulfatadsorption (vgl. Abbildung 4.14 auf Seite 70) unabhängig von der Normalkraft immer bei den gleichen Potentialen auf.

Für den Potentialrücklauf (rote Kennzeichnung in Abbildung 4.31) ergibt sich ein ähnliches Bild mit lediglich leicht veränderten Potentialwerten für die charakteristischen

Übergänge.

Diese Ergebnisse wurden ebenfalls in einer anderen ionischen Flüssigkeit, [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] erhalten und sind in Abbildung 4.32 zusammengefasst. Für Normalkräfte von 3.3 nN, 6.6 nN und 13.2 nN zeigen die Friktogramme keine größeren Unterschiede zu denen in Abbildung 4.31.

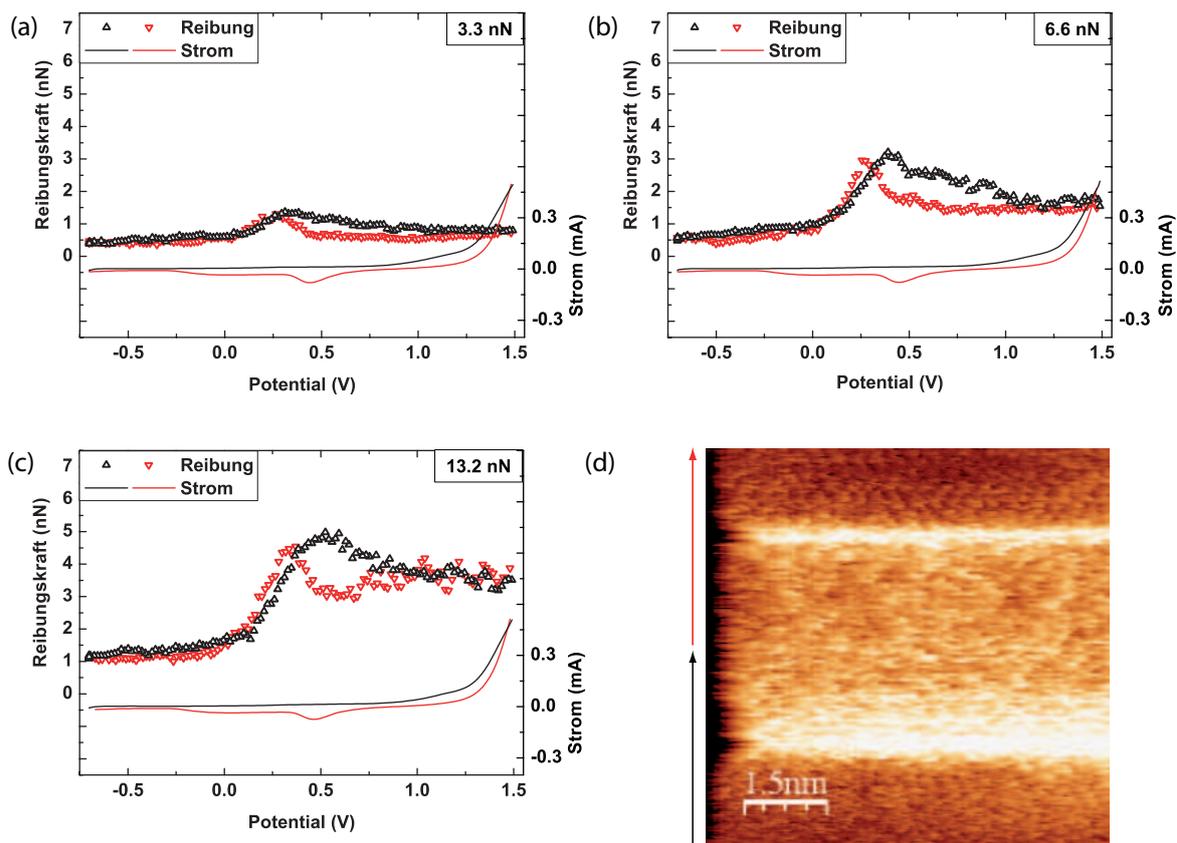


Abbildung 4.32: (a) - (c) Reibungskräfte von Au(111) in [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] aufgetragen als Funktion des Potentials für verschiedene Normalkräfte. Die schwarze Markierung kennzeichnet den Potentialhinlauf, rote Daten entsprechen dem Potentialrücklauf, jeweils zwischen -0.7 V und 1.5 V. (d) LFM-Aufnahme, die dem Datensatz in (b) zugrunde liegt. Im oberen Bereich des Bildes ist die Gitterstruktur der Au(111)-Oberfläche erkennbar. Insgesamt sind keine Abweichungen zu den Aufnahmen in [EMIm][OTf] (Abbildung 4.31) zu beobachten.

Das Reibungsmaximum verschiebt sich mit zunehmender Normalkraft leicht zu kathodischeren Potentialen. Die in Abbildung 4.32(d) gezeigte LFM-Aufnahme zeigt im Bereich kleiner Potentiale im oberen Bereich des Bildes ansatzweise eine periodische Struktur. Deutlich zu erkennen sind die beiden Übergangsbereiche mit unterschiedlicher

Breite durch die helle Farbgebung.

Die LFM-Aufnahmen (Abbildung 4.31(d) und 4.32(d)) während des Potentialzykluses in [EMIm][OTf] und [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] ähneln unverkennbar der LFM-Aufnahme der Oxidation von Gold in wässrigen Elektrolyten (vgl. z.B. Abbildung 4.18 auf Seite 81). Sowohl [EMIm][OTf] als auch [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] sind hygroskopisch, so dass eine Absorption von Wasser während der Messungen nicht ausgeschlossen werden kann.

Um einen Eindruck zu gewinnen, in wie weit die elektrochemischen Daten von ionischen Flüssigkeiten durch vorhandene Wasserspuren beeinflusst werden können, wurde ein Experiment in einer 50/50-Vol %-Mischung aus Milli-Q<sup>®</sup>-Wasser und [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.33 zusammengefasst.

Eine LFM-Aufnahme für einen Potentialzyklus von 0.0 V bis 1.25 V vs. Ag/AgCl ist in (a) gezeigt. Im direkten Vergleich zu der in Abbildung 4.32(d) gezeigten LFM-Aufnahme in der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] verbleibt die Reibungskraft im IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch in einem breiteren Bereich auf geringem Niveau. Es tritt nur ein schmaler Oxidationsbereich mit hohen Reibungskäften auf. Während in den Experimenten mit den reinen IL als Elektrolyte (Abbildungen 4.31 und 4.32) ein ausgeprägtes Reibungsmaximum in den Übergangsbereichen der Oxidation und Reduktion beobachtet wurde, zeigt die Messung im IL/Wasser-Gemisch einen kontinuierlichen Übergang.

Diese Beobachtungen bestätigt das Friktoqramm in Abbildung 4.33(b). So steigt die Reibungskraft nach anfänglich geringen Werten mit Erreichen eines Potentials von 0.8 V auf ein höheres Niveau an. Mit dem Umkehrpotential von 1.25 V tritt ein Sprung in der Reibung auf, wobei eine deutliche Streuung der Werte beobachtet wird. Im Potentialrücklauf verringert sich die Reibung kontinuierlich und erreicht bei 0.8 V wieder ihren Ausgangswert, der dann über den gesamten Potentialbereich bis 0.0 V stabil bleibt. Somit ähnelt das Friktoqramm deutlich eher dem eines Friktoqramms in wässriger Lösung (Abbildung 4.18 auf Seite 81) als den in diesem Kapitel vorgestellten Friktoqrammen in reinen ionischen Flüssigkeiten. Die Abwesenheit des Reduktionspeaks erklärt sich durch das Umkehrpotential von 1.2 V, das in diesem Fall nicht zur Ausbildung einer Oxidschicht führt. Ein unmittelbar vor dem Friktoqramm durchgeführtes CV bis 1.4 V zeigt einen Reduktionspeak bei 0.9 V.

Eine Kraft-Distanz-Kurve in der 50/50-Vol % H<sub>2</sub>O/IL Messung (Abbildung 4.33(c)) zeigt folgerichtig keinerlei Ausbildung einer Schichtstruktur unmittelbar vor der Elektrode, wie sie in reinen ionischen Flüssigkeiten routinemässig zu messen ist (vgl. Abbil-

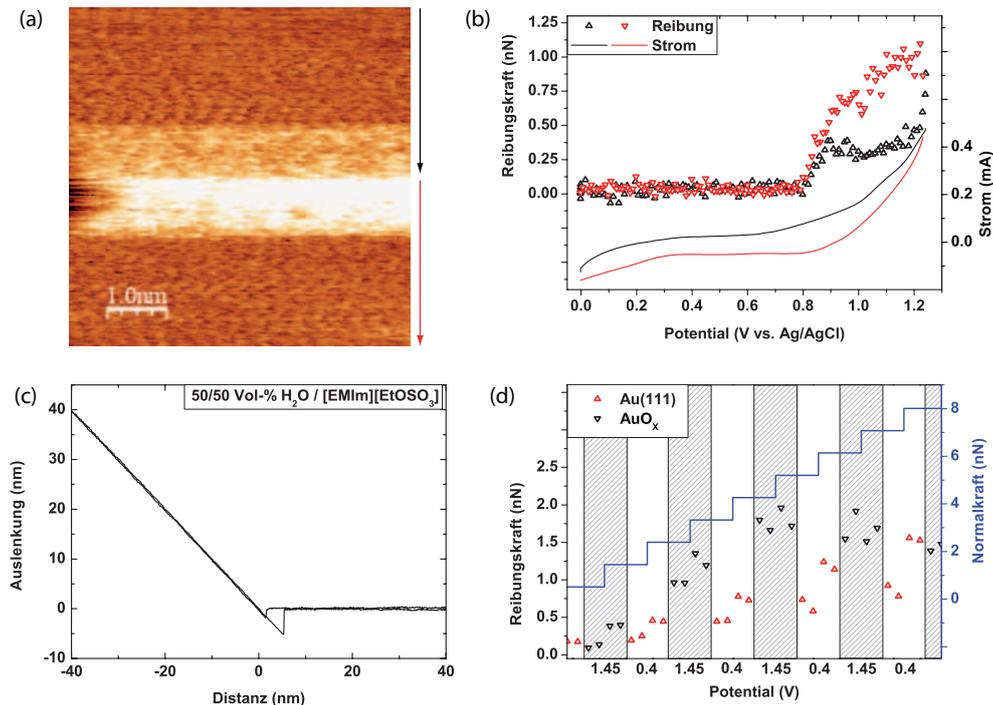


Abbildung 4.33: Au(111)-Oberfläche in einer 50/50-Vol %-Mischung [EMIm][EtSO<sub>4</sub>]/H<sub>2</sub>O. Alle Potentialangaben beziehen sich auf Ag/AgCl. (a) LFM-Aufnahme bei gleichzeitiger Aufnahme eines zyklischen Voltammogramms zwischen 0.0 V und 1.25 V. Die Normalkraft betrug 4.2 nN. (b) Friktoogramm basierend auf den Daten aus (a). Das Verhalten der Reibung ähnelt stark dem in wässrigen Elektrolyten. (c) Die Kraft-Distanz-Kurve weist keine Diskontinuitäten auf. (d) Schaltmessung für Au(111) in 50/50-Vol % [EMIm][EtSO<sub>4</sub>]/H<sub>2</sub>O. Jedem Datenpunkt liegt eine LFM-Aufnahme zugrunde. Schwarze Dreiecke zeigen die reduzierte, rote Dreiecke die oxidierte Oberfläche an. Zwischen den Änderungen des Potentials von 0.4 V auf 1.45 V und umgekehrt wird die Normalkraft stufenweise erhöht (blaue Linie).

dungen 4.28 und 4.34).

Der Reibungsunterschied zwischen den unterschiedlichen Oberflächenstrukturen ermöglicht die Kontrolle der Reibung durch Variation des elektrochemischen Potentials in diesem Bereich. Dies illustriert der Teil (d) in Abbildung 4.33. Die Potentiale betragen 0.4 V und 1.45 V vs. Ag/AgCl und liegen damit in einem typischen Bereich, in dem auch die wässrigen Systeme geschaltet wurden (vgl. Kapitel 4.2 und 4.3). Im Gegensatz zu den wässrigen Systemen sind jedoch die hohen Reibungskräfte von bis zu 2 nN auffällig. Zudem findet sich eine lineare Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft neben der oxidierten Oberfläche auch für die reduzierte Oberfläche.

### Experimente mit hydrophoben ionischen Flüssigkeiten

Bei Verwendung hydrophober ionischer Flüssigkeiten kann ein Einfluss von Wasser auf die Ergebnisse weitestgehend ausgeschlossen werden. Das eingesetzte  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  ist zudem extrem sauber (alle Verunreinigungen  $< 10$  ppm, vgl. Tabelle 2.2 auf Seite 32).

In Abbildung 4.34 sind LFM-Aufnahmen der Au(111)-Oberfläche auf einer Größe von  $700 \times 700 \text{ nm}^2$  bei unterschiedlichen Potentialen und die dazugehörigen Kraft-Abstandsprofile gezeigt. Die Normalkraft lag für alle Aufnahmen zwischen 12 nN und 16 nN. Bei einem elektrochemischen Potential von  $-2.0 \text{ V}$  (a) sind mehrere monoatomar hohe Stufenkanten und vereinzelte Cluster ähnlicher Höhe erkennbar. Im Kraft-Abstandsprofil (b) ist eine ausgeprägte Schichtstruktur der ionischen Flüssigkeit erkennbar. Die gemessenen Abstände stimmen gut mit der Dimension einer  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$ -Lage überein (vgl. Abbildung 4.28 und [140]). Der letzte Sprung, den die AFM-Spitze registriert, liegt mit  $0.6 \text{ nm}$  im Bereich der Größe des FAP-Anions. Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel diskutiert, deutet dies auf eine Lage adsorbierter Kationen hin, die nicht von der AFM-Spitze durchdrungen werden kann.

Bei einem Potential von  $0.0 \text{ V}$  (Abbildung 4.34(c)) verändert sich die Reibung signifikant. Die helle Farbe im Vergleich zu (a) zeigt eine Zunahme der Reibung an. Zudem können keine spezifischen Oberflächenstrukturen mehr ausgemacht werden. So bleiben die Stufenkanten zwar im Bild erkennbar, jedoch mit signifikant verschlechtertem Kontrast. Die Cluster sind nicht mehr zu erkennen. Des Weiteren ändert sich die Struktur der ionischen Flüssigkeit vor der Au(111)-Elektrode (d). Die Schichtstruktur ist weniger ausgeprägt. Die erste Diskontinuität im Kraft-Abstandsprofil tritt bei  $4.5 \text{ nm}$  auf und wiederholt sich dreimal in  $0.9 \text{ nm}$  großen Sprüngen, was erneut sehr gut mit der Dimension der IL korreliert. Mit geringerem Abstand zur Oberfläche, kommt es zu weniger deutlich ausgeprägten Sprüngen und einer eher kontinuierlichen Annäherung des Cantilevers zum Substrat.

Wird das elektrochemische Potential im Folgenden wieder auf  $-1.0 \text{ V}$  verringert, so führt dies zur Ausbildung der ursprünglichen Reibungskraft zunächst auf den Terrassen des Goldkristalls (e). Der Reibungskontrast zwischen den Terrassen und den Stufenkanten ist sehr hoch. Die Stufenkanten erscheinen immer noch mit verringertem Kontrast gegenüber der Aufnahme (a) und erscheinen breiter. Dies deutet auf die Adsorption/Desorption einer Spezies hin. Da Wechselwirkungen mit Stufenkanten energetisch bevorzugt sind, tritt dieses Phänomen einer bevorzugten Adsorption an Stufenkanten für zahlreiche Adsorbate auf [102]. Die Ausprägung der Struktur der IL vor der

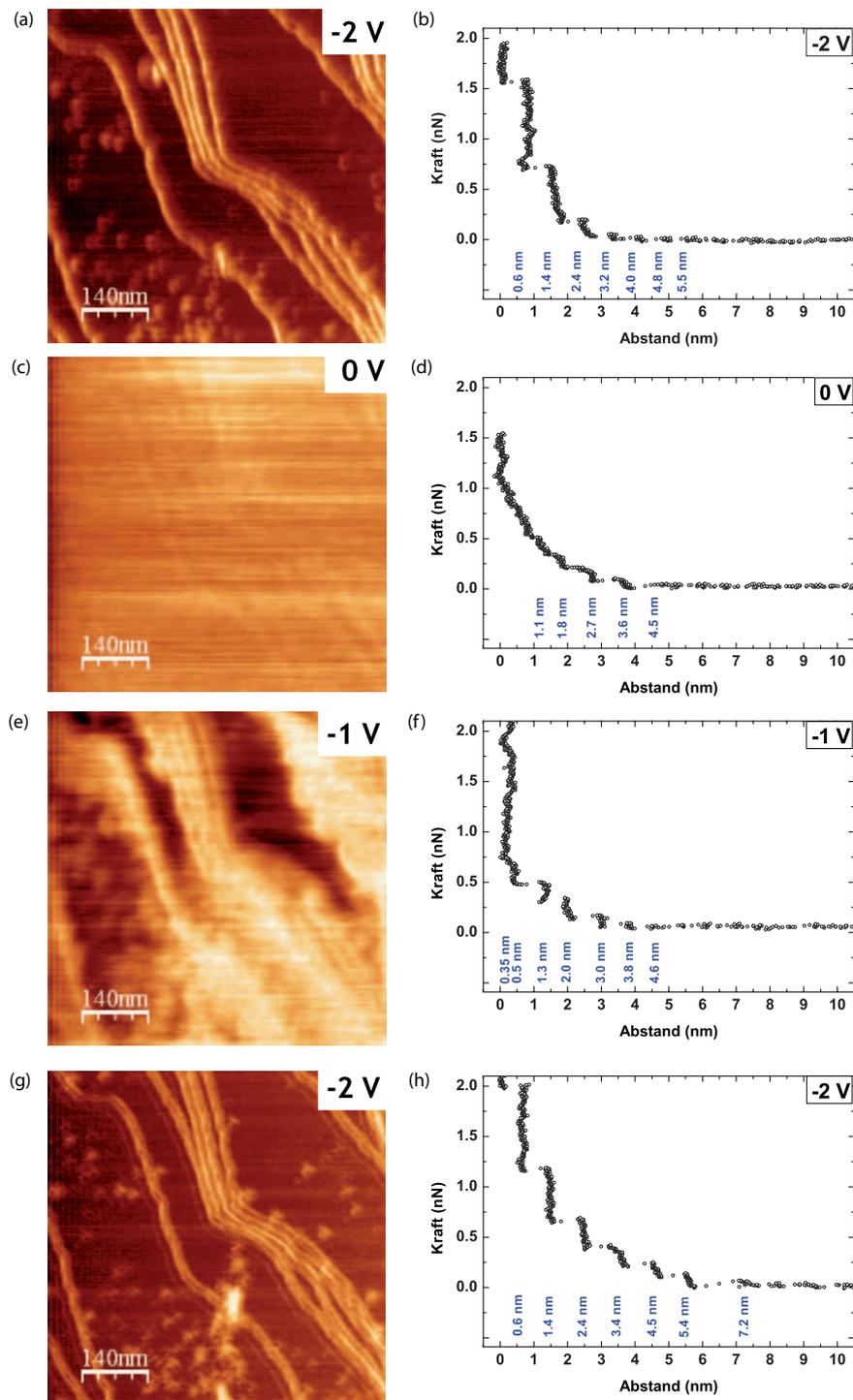


Abbildung 4.34: Reibungskraftaufnahmen ( $700 \times 700 \text{ nm}^2$ ) einer Au(111)-Oberfläche in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  und zugehörige Kraft-Abstands-Profile. Das Potential wird von  $-2 \text{ V}$  (a und b) auf  $0.0 \text{ V}$  (c und d) erhöht, dann auf  $-1.0 \text{ V}$  (e und f) und zurück auf  $-2 \text{ V}$  (g und h) gesenkt. Die LFM-Aufnahmen erfolgten mit einer Normalkraft von  $11 \text{ nN}$ . Die Stufenkanten sind in allen Bildern erkennbar. Die Kraft-Abstands-Profile zeigen Veränderungen im Aufbau der Schichtstruktur der ionischen Flüssigkeit unmittelbar vor der Elektrode.

Oberfläche nimmt wieder zu. Der letzte Sprung im Kraft-Abstands-Profil (f) wird zu 0.35 nm ermittelt, was mit der Größe des Kations korreliert. Dies deutet darauf hin, dass die AFM-Spitze bei diesem Potential möglicherweise bis auf die Goldoberfläche dringen könnte.

Der gesamte Prozess der Adsorption und Desorption von Ionen der IL auf Au(111) ist vollständig reversibel, wie sich nach Verringerung des Potentials auf den ursprünglichen Wert von -2.0 V zeigt (g). Weder die Stufenkanten, noch die Goldinseln zeigen eine Veränderung im Vergleich zur Aufnahme in 4.34(a). Auch das Kraft-Abstands-Profil (h) ist bis auf geringe Abweichungen identisch zu dem in (b) und nochmals ausgeprägter als in (f).

Diese Beobachtungen können auf die atomare Skala übertragen werden. Die, dem in Abbildung 4.35(a) gezeigten Friktoogramm zugrunde liegenden Daten, wurden auf einer  $9 \times 9 \text{ nm}^2$  Fläche Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  gemessen. 4.35(b) zeigt zum Vergleich ein zyklisches Voltammogramm, welches der Literatur [140] entnommen ist.

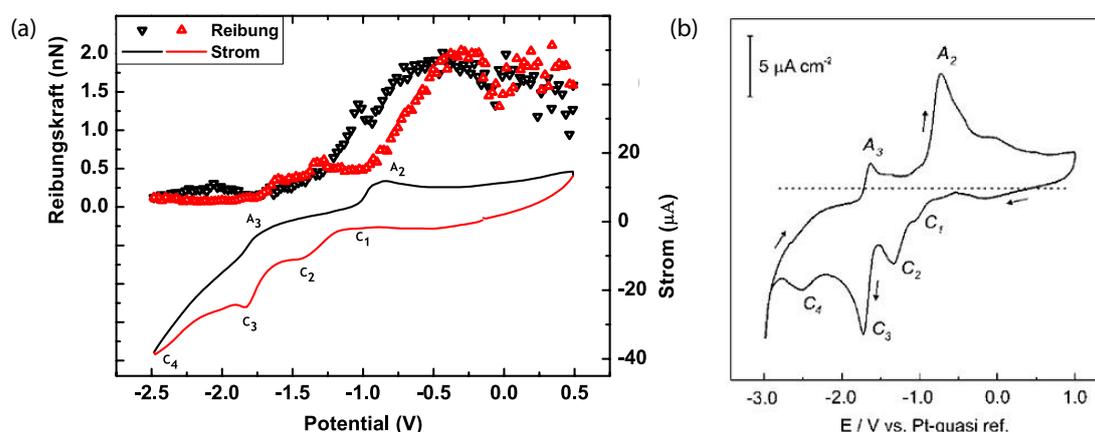


Abbildung 4.35: (a) Zyklisches Voltammogramm und gleichzeitig gemessene Reibungskräfte auf Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$ . Die Normalkraft betrug 1.5 nN, die Vorschubgeschwindigkeit  $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Schwarz gezeigt ist die Zunahme des Potentials, rote Daten zeigen eine Abnahme des Potentials. (b) CV für Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  aus [154], Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Es treten im Bereich von 0.5 V bis -2.5 V vier kathodische Peaks ( $C_1 - C_4$ ), sowie zwei anodische Peaks ( $A_3 - A_2$ ) auf. Diese Peaks werden ebenfalls im gezeigten zyklischen Voltammogramm in der AFM-Zelle gefunden und sind entsprechend bezeichnet. Eine Diskussion der Peaks findet sich in [140]. Wie im Friktoogramm erkennbar, tritt für hohe

Potentiale zwischen 0.0 V und 0.5 V eine große Streuung der gemessenen Reibungswerte auf. Insgesamt liegt die Reibung deutlich höher als im Bereich sehr negativer Potentiale von -1.75 V bis -2.5 V. In diesem Bereich wird die geringste Reibung gefunden. Im Potentialbereich von 0.0 V bis -1.75 V ergeben sich signifikante Änderungen der Reibung, die gut mit Peaks im Stromverlauf des zyklischen Voltammogramms korrelieren.

Hochaufgelöste LFM-Aufnahmen gelangen für das System Au(111)/[Py<sub>1,4</sub>][FAP] bei -1.3 V. In Abbildung 4.36(a) ist eine typische Aufnahme gezeigt. Es liegt ein deutliches stick-slip-Verhalten mit einer Periodizität von 0.3 nm vor (b). Das zugehörige Kraft-Distanz-Profil (c) deutet darauf hin, dass die Spitze direkt mit dem Au(111)-Substrat wechselwirkt. Für die letzte Schicht, die durchdrungen wird, ist ein Abstand von 0.3 nm gemessen worden. Dies korreliert gut mit der Größe der Kationen, die bei negativer Polarisierung der Elektrode unmittelbar auf der Oberfläche adsorbiert sein sollten.

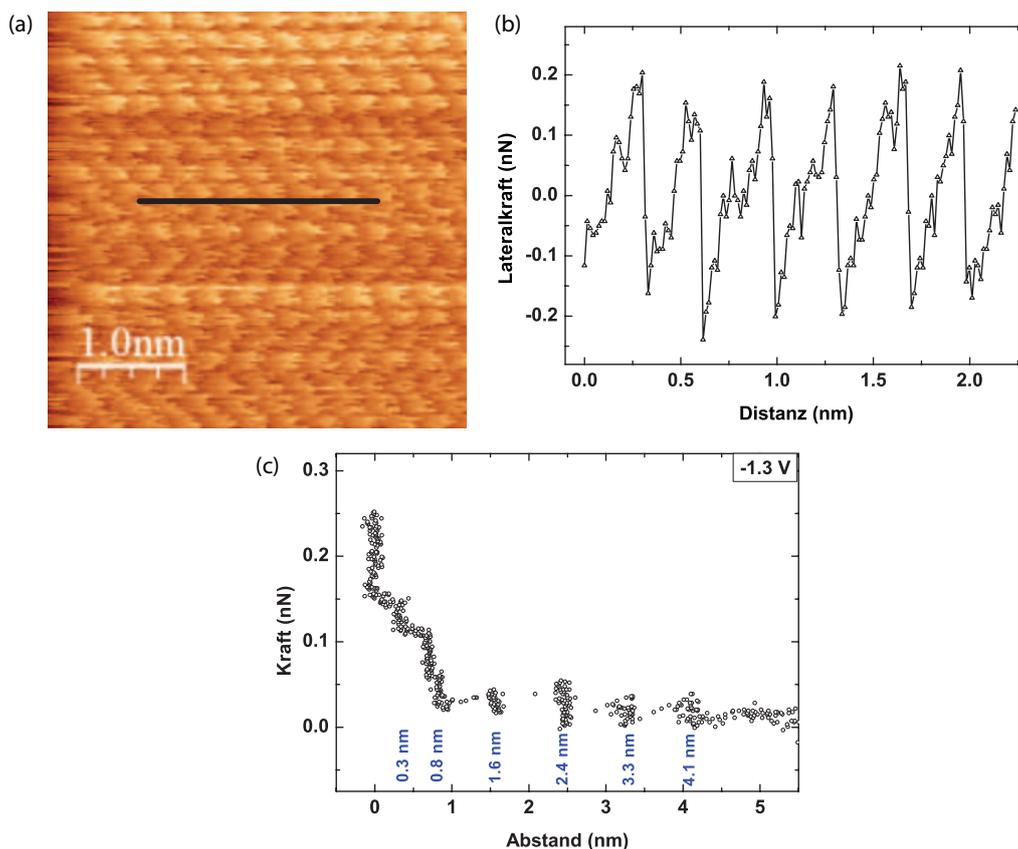


Abbildung 4.36: LFM-Aufnahme ( $3.8 \times 3.8 \text{ nm}^2$ ) bei einem Potential von -1.3 V nach Annäherung der AFM-Spitze an die Au(111)-Oberfläche in [Py<sub>1,4</sub>][FAP]. Es wird ein atomares stick-slip-Muster mit einer Periodizität gemessen, die dem interatomaren Abstand in der Au(111)-Ebene entspricht.

Motiviert durch die großen Unterschiede der Reibung für unterschiedliche Potentiale ist eine Schaltmessung auf Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  zwischen  $-1.5\text{ V}$  und  $+0.7\text{ V}$  durchgeführt worden. Wie Abbildung 4.37 zeigt, wird die Normalkraft sukzessive von  $1.5\text{ nN}$  auf  $16.0\text{ nN}$  erhöht. Jeder Datenpunkt entspricht einer LFM-Aufnahme mit einer Größe von  $14 \times 14\text{ nm}^2$ . Nach jeweils zwei Aufnahmen wird entweder das Potential geändert oder die Normalkraft erhöht. Deutlich tritt die Abhängigkeit der Reibung sowohl von der Normalkraft als auch vom Potential hervor. Konstante Reibungswerte nach einem Potentialsprung werden nur auf der Kationenschicht gefunden. Auf der Anionen-bedeckte Oberfläche nimmt die Reibung mit der Zeit weiter zu. Für beide Oberflächen wird ein linearer Anstieg der Reibung mit der Normalkraft beobachtet.

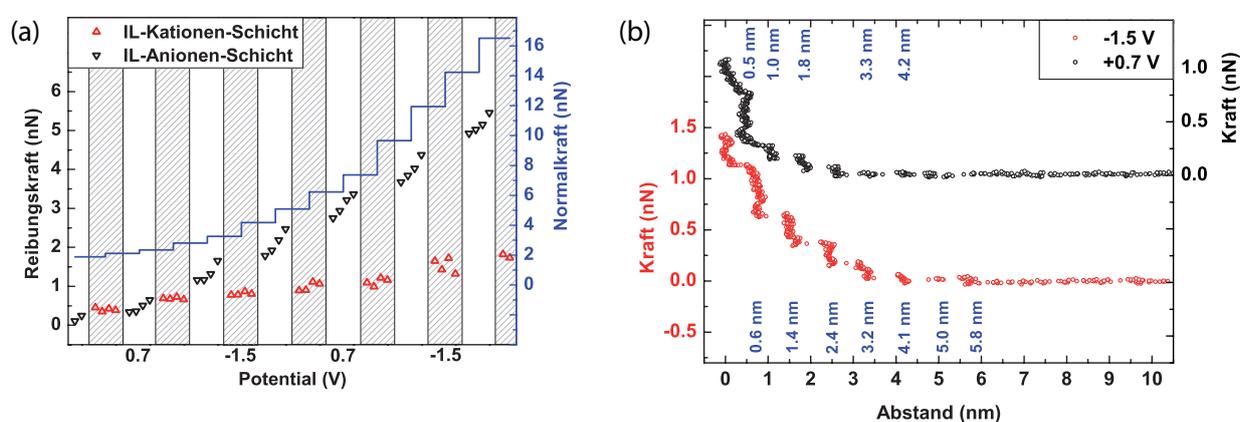


Abbildung 4.37: Reibungskraft als Funktion der Normalkraft und des Potentials auf Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$ . Jedem Datenpunkt liegt eine LFM-Aufnahme ( $14 \times 14\text{ nm}^2$ ) zugrunde. Das Potential wird mehrmals zwischen  $-1.5\text{ V}$  und  $0.7\text{ V}$  geschaltet. Währenddessen wird die Normalkraft stufenweise erhöht (blaue Kurve). Jedem Datenpunkt liegt eine vollständige LFM-Aufnahme zugrunde.

## 4.4.2 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass der für Reibungsexperimente auf atomarer Skala unter elektrochemischer Kontrolle optimierte Versuchsaufbau grundsätzlich auch für Messungen in ionischen Flüssigkeiten geeignet ist. Wie auch im Falle der wässrigen Elektrolyte muss ein besonderes Augenmerk auf die Reinheit der ionischen Flüssigkeiten gelegt werden. Bereits geringe Spuren von Metallen oder Wasser können deutliche Auswirkungen auf experimentelle Ergebnisse haben, da sie die physikalischen Eigenschaften der ILs verändern [140, 154, 155]. Die bisher in Studien hauptsächlich verwendeten ionischen

Flüssigkeiten mit  $\text{BF}_4^-$ - und  $\text{PF}_6^-$ -Anionen sind besonders hydrolyseempfindlich, so dass es zur Bildung von korrosivem Fluorwasserstoff (HF) kommt. Minami *et al.* [156] belegen die deutlich verbesserten tribologischen Eigenschaften des hydrophoben FAP-Anions und begründen dies mit der Bildung von Metallfluoriden anstelle des HFs.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente sowohl mit ILs mit den hydrophilen Anionen  $[\text{EtSO}_4]$  und  $[\text{OTf}]$ , als auch mit dem hydrophoben FAP-Anion durchgeführt. Die Wassergehalte der verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Frank Endres, TU Clausthal, mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt. Sie sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Alle ILs wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Tabelle 4.2: Wassergehalte der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit	Zustand	Wassergehalt
$[\text{EMIm}][\text{EtSO}_4]$	neu	15ppm
$[\text{EMIm}][\text{EtSO}_4]$	geöffnet	26ppm
$[\text{EMIm}][\text{OTf}]$	geöffnet	238ppm
$[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$	neu	< 10 ppm

Mit Ausnahme von  $[\text{EMIm}][\text{OTf}]$  liegt der ermittelte Gehalt an Wasser im sehr niedrigen Bereich. In den Experimenten mit den hydrophilen ILs  $[\text{EMIm}][\text{OTf}]$  und  $[\text{EMIm}][\text{EtSO}_4]$  werden in den Friktoogrammen Gemeinsamkeiten mit Ergebnissen für wässrige Elektrolyte gefunden. Diese Ähnlichkeiten betreffen neben der Analogie der Oberflächenstruktur bei hohen Potentialen insbesondere die Form des zyklischen Voltammogramms mit vorhandenem Oxidations- und Reduktionspeak (vgl. 4.31 und 4.32 mit 4.12 und 4.18). Obwohl die Goldoxidation in wässrigen Elektrolyten intensiv studiert wurde (vgl. Kapitel 4.3), findet sich lediglich eine erst kürzlich erschienene Studie zur elektrochemischen Oxidation von Gold in ionischen Flüssigkeiten. Zhao *et al.* [157] stellen eine Methode vor, den Wassergehalt in ILs über die Größe des Reduktionspeaks nach elektrochemischer Oxidation von Gold zu bestimmen. Sie finden in wasserfreien ILs keine Oxidation von Gold im betreffenden Potentialbereich. Nach Addition von Wasser zeigen zyklische Voltammogramme die typischen Peaks für die Oxidation und Reduktion von Gold. Die Autoren finden eine Potentialdifferenz von 0.6 V zwischen Oxidations- und Reduktionspeak. Dies entspricht dem Wert in wässrigen Elektrolyten. Eine Berechnung des Wassergehaltes nach der von Zhao *et al.* [157] beschriebenen Methode zum Vergleich mit den in Tabelle 4.2 genannten Werten ist leider nicht möglich,

da eine Kalibrierungskurve mit bekanntem Wassergehalt für jede ionische Flüssigkeit nötig wäre. Qualitativ ist der Reduktionspeak in der wasserhaltigeren IL [EMIm][OTf] ausgeprägter als in der wasserärmeren IL [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], wie die Abbildungen 4.31 und 4.32 veranschaulichen.

Gegen einen Einfluss von Wasser auf die gewonnenen Ergebnisse sprechen folgende Beobachtungen: Sowohl für [EMIm][OTf] wie für [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] werden identische Ergebnisse trotz deutlich verschiedenen Wassergehaltes erhalten. Da die Experimente nicht in einer trockenen Atmosphäre durchgeführt wurden, sollte die relative Luftfeuchte im Zeitrahmen eines Experimentes zu einer Wasserabsorption und damit zu einem verstärktem Reduktionsstrom führen. Eine solche Änderung kann in den Friktoogrammen 4.31 und 4.32 nicht gefunden werden. Zudem beträgt die Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak in den ionischen Flüssigkeiten etwa 1 V und damit wesentlich mehr als in wässrigen Elektrolyten (vgl. z.B. Abbildung 4.18). Die vorgestellten Ergebnisse von Zhao *et al.* [157] zeigen, dass bereits Spuren von Wasser zu einer Potentialdifferenz von 0.6 V führen.

Ganz sicher ist ein Einfluss von Wasser auf die Eigenschaften der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche ist für eine 50/50-Vol %-Mischung von Milli-Q<sup>®</sup>-Wasser und [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] zu erwarten. Das Experiment (Abbildung 4.33) bestätigt dies. In der Kraft-Distanz-Kurve sind keine Diskontinuitäten zu erkennen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die typische Schichtbildung von ILs nicht mehr stattfindet. Das Verhalten der Reibung im Friktoogramm (Abbildung 4.33(b)) entspricht für die Goldoxidation dem, was auch in wässrigen Elektrolyten gefunden wird (vgl. Abbildung 4.18). Somit belegen die Friktoogramme (Abbildung 4.31 und 4.32) für die ionischen Flüssigkeiten einen anderen Mechanismus der Goldoxidation als für wässrige Elektrolyte (vgl. Kapitel 4.3). Die exzellente Übereinstimmung der Messungen mit verschiedenen Anionen im Bereich von positiven elektrochemischen Potentialen ist verständlich. Sowohl das Triflat-Anion (OTf) als auch das Ethylsulfat-Anion (EtSO<sub>4</sub>) verfügen über die gleiche Sauerstoffgruppe. Eine Anlagerung an die Elektrode wird bei beiden Anionen über ein Sauerstoffatom der O-SO<sub>2</sub>O-R Gruppe erfolgen. Aufgrund der Struktur der ILs mit angelagerten Anionen direkt vor der Elektrodenoberfläche, ist ein Anstieg der Reibung bereits deutlich vor dem Auftreten größerer anodischer Ströme gegeben. Die Potentiale bei denen Veränderungen im Reibungsverhalten zu beobachten sind, sind nicht wie im Falle der Sulfatanionen in wässrigen Elektrolyten (vgl. Kapitel 4.2) von der Normalkraft abhängig. Diese Unabhängigkeit von der Normalkraft deutet

auf einen Unterschied in der Wechselwirkung beider Anionen mit der Goldoberfläche hin. Die stattfindende Oxidation der Goldoberfläche in den ionischen Flüssigkeiten für positivere Potentiale als 0.9 V könnte auch durch gelösten Sauerstoff beeinflusst sein.

Für eine Diskussion der Reibungskräfte ist die Kenntnis der jeweiligen Schichtstruktur der IL vor der Oberfläche und die Position der Spitze innerhalb dieser Struktur unerlässlich. Informationen darüber können mittels der Kraft-Abstands-Profile unter identischen experimentellen Bedingungen gewonnen werden. An dieser Stelle sei nochmals angemerkt, dass der absolute Abstand zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat in AFM-Messungen unbekannt ist. Daraus folgt, dass die als Abstand „null“ bezeichnete Position in den Kraft-Abstands-Profilen nicht zwangsläufig der Goldoberfläche entspricht. Vielmehr können aus der Größe des letzten Sprunges bei kleinen Abständen in Verbindung mit der Polarisierung der Elektrode Rückschlüsse auf die Position des Cantilevers gezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Ergebnisse von Hayes *et al.* [139] und Atkins *et al.* [140] reproduziert werden. Zusammengefasst für das System Au(111)/[Py<sub>1,4</sub>][FAP] werden für positive Potentiale kleine Abstände von 0.3–0.4 nm gefunden, was gut mit den Dimensionen des Kations der ionischen Flüssigkeit übereinstimmt. Für negative Potentiale werden etwa 0.6 nm, korrelierend mit der Größe des Anions, beobachtet. Zunächst erscheinen die gefundenen Werte nicht einsichtig, da zu erwarten ist, dass bei positiven Potentialen die Schicht unmittelbar auf der Elektrode vermehrt aus Anionen gebildet wird und bei negativen Potentialen vermehrt aus Kationen. Die Ergebnisse können unter der Annahme erklärt werden, dass die AFM-Spitze nicht in der Lage ist, die letzte Schicht zu durchdringen [139, 140]. Der letzte Sprung in Kraft-Abstands-Profilen entspricht dann den jeweiligen Gegenionen. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die AFM-Spitze bei positiven Potentialen mit den Anionen der IL wechselwirkt, und bei negativen Potentialen mit den Kationen.

Die Stärke der Bindung der Ionenschichten wird durch das elektrochemische Potential beeinflusst. Dies führt zu der Möglichkeit eines Durchdringens der AFM-Spitze bis auf die Elektrodenoberfläche im Falle schwach gebundener Ionenschichten. Für negative Potentiale entspricht der letzte gemessene Abstand in Kraft-Abstands-Profilen dann der Dimension des Kations oder einer Kation-Anion-Doppellage. Diese Möglichkeit illustrieren die Kraft-Abstands-Profile für [EMIm][OTf] bei -0.5 V (Abbildung 4.29) und für [Py<sub>1,4</sub>][FAP] bei -1.3 V (Abbildung 4.36). Zugehörige LFM-Aufnahmen in den gleichen Abbildungen zeigen eine quasi-atomare Auflösung der Au(111)-Oberfläche. Dass es sich eher um die Elektrodenoberfläche als um eine Ionenschicht handelt, wird durch die

Periodizitäten der zugrunde liegenden stick-slip-Muster bezeugt, die dem Abstand der Atome in Au(111) entsprechen, sowie durch die hexagonale Anordnung der Atome. Im Rahmen dieser Arbeit gelangen keine hochaufgelösten LFM-Aufnahmen in anderen Potentialbereichen, d.h. auf den gebundenen Ionenlagen.

In Abhängigkeit der verwendeten Substrat/IL-Kombination ändert sich das Potentialfenster, in dem eine quasi-atomare Auflösung der Substratoberfläche gelingt. Es ist zu erwarten, dass die potentialinduzierte Umordnung der Schichtstruktur der IL nahe dem Nullladungspotential erfolgt. Da die experimentelle Bestimmung von Nullladungspotentialen in ionischen Flüssigkeiten schwierig ist [133], könnten potentialabhängige Kraft-Abstands-Profile in Verbindung mit hochauflösenden LFM-Aufnahmen einen Zugang bieten.

Zusammenfassend können Informationen über die wahrscheinliche Position der Spitze auf einer Anionen- oder Kationenlage oder in direktem Kontakt mit dem Substrat für bestimmte experimentelle Bedingungen über eine genaue Analyse von Kraft-Abstands-Profilen gewonnen werden. Die Kenntnis darüber, mit welcher Spezies die AFM-Spitze wechselwirkt ist von entscheidender Bedeutung für die Diskussion der gemessenen Reibungskräfte. Für die gezeigten Friktoogramme (Abbildung 4.31 und 4.32) ergibt sich folgendes Bild: Im Potentialbereich von  $-0.7\text{ V}$  bis etwa  $0.0\text{ V}$  wechselwirkt die Spitze direkt mit der Au(111)-Oberfläche. In der zugehörigen LFM-Aufnahme ist über den gesamten Potentialbereich eine Gitterstruktur erkennbar. Für ein Potential von  $-0.5\text{ V}$  wurde eine direkte Spitzen/Oberflächen-Interaktion im vorherigen Abschnitt bereits diskutiert. Für diese Art der Wechselwirkung werden sehr geringe Reibungswerte ohne signifikante Normalkraftabhängigkeit ermittelt.

Dies stimmt sehr gut mit den Beobachtungen in wässrigen Elektrolyten überein. Für große Potentiale zwischen  $1.0\text{ V}$  und  $1.5\text{ V}$  treten anodische Ströme auf und eine raue und amorphe Oberfläche wird abgebildet. Die erkennbaren Strukturen deuten auf eine relativ direkte Wechselwirkung der Spitze mit der oxidierten Goldoberfläche auch bei diesen Potentialen hin. Die Aufrauung der Oberfläche führt zu lokalen Störungen der Schichtstruktur der IL vor der Elektrodenoberfläche, was die Möglichkeit zur direkten Interaktion der AFM-Spitze mit dem Substrat vereinfacht. Für diese Annahme spricht auch die geringere Reibung für die höchsten angelegten Potentiale im Vergleich zu den Reibungskräften im Übergangsbereich. Die erhöhte Reibung kann somit in Übereinstimmung zu den wässrigen System (vgl. Kapitel 4.3) auf die weniger perfekte Oberflächenstruktur zurückgeführt werden. Eine experimentelle Verifikation über Kraft-Abstands-Profile

steht noch aus.

In den Übergangsbereichen wechselwirkt die Spitze nicht mit der Au(111)-Oberfläche, sondern mit einer Anionenschicht. Die Potentialabhängigkeit der Reibung belegt, dass es zu Veränderungen in der Wechselwirkung während der Messung kommt. Die Übertragung von Elektronen in Redox-Prozessen erscheint als Ursache unwahrscheinlich, da diese zu Peaks im parallel aufgezeichneten zyklischen Voltammogramm führen müssten. Denkbar sind Konformationsänderungen innerhalb der Schicht, die auf einer zunehmenden Adsorptionsstärke der Anionen beruhen. Eine laterale Verschiebung der Anionen erfordert mit zunehmendem Potential mehr Energie, die in Form von Reibung eingebracht wird. Nach Überschreiten des Reibungsmaximums gleitet die Spitze auf der Anionenschicht und die Reibung nimmt ab. Ohne weitere experimentelle Erkenntnisse kann jedoch eine weitergehende oder abschließende Beurteilung der Vorgänge nicht erfolgen. Zusammengefasst deuten die bisherigen Ergebnisse einen anderen Mechanismus der Goldoxidation in ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu wässrigen Systemen an. Der Wechsel des Mechanismus ist nicht überraschend, da keine Adsorption von Hydroxid-Ionen in ILs möglich ist. Dennoch zeigt sich, dass das Reibungsverhalten unter auch zu Erkenntnissen über chemische Reaktionsmechanismen beitragen kann.

Im System Au(111)/[Py<sub>1,4</sub>][FAP] wurden die Potentiale nicht bis in den Bereich der Oxidation erhöht. Das Friktoqramm zeigt deutliche Reibungsunterschiede, die nicht auf einer Strukturänderung der Substratoberfläche beruhen, sondern vielmehr auf intrinsischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit als Schmiermittel. Dass keine Veränderung der Oberflächenstruktur während eines Potentialzykluses zwischen -2.0 V und +0.5 V auftritt, demonstriert das in Abbildung 4.34 gezeigte Experiment auf größerer Skala. Unabhängig vom elektrochemischen Potential sind in allen LFM-Aufnahmen monoatomare Stufen zu erkennen, die sich während der Messung nicht verändern. Gleichzeitig ändert sich die Reibungskraft bedingt durch die Umorientierung der Schichtstruktur der IL vor der Oberfläche, so dass die AFM-Spitze je nach Potential mit dem Anion bzw. dem Kation wechselwirkt.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang der Nachweis, dass die Reibung in [Py<sub>1,4</sub>][FAP] reversibel zwischen hoch (auf der Anionlage) und niedriger (auf der Kationenlage) verändert werden kann. Dies entspricht den Beobachtungen auf der größeren Skala. Verstehen kann man die unterschiedlichen Einflüsse der Kationen und Anionen aufgrund ihrer jeweiligen Struktur. Das Kation liegt mit dem Pyrrolidinring zur Goldoberfläche orientiert, da hier die positive Ladung vorliegt. Die Alkylketten bilden eine dichte

und homogene Packung auf der die Spitze gleitet. Experimente für selbst-anordnende Schichten haben gezeigt, dass Alkylketten kleine Reibungskräfte aufweisen, da sie leicht gegeneinander verschoben werden können [158–160].

Potentialabhängige Änderungen des Orientierungswinkels des Kations zur Substratoberfläche, wie von Baldelli beobachtet [135, 161], könnten für die kleinen Reibungsunterschiede verantwortlich sein, die im Friktoogramm im System Au(111)/[Py<sub>1,4</sub>][FAP] im Bereich der kathodischen Peaks auftreten.

Das FAP-Anion ist im Vergleich zum Kation sterisch anspruchsvoll, was eine Rauigkeit auf kleiner Skala verursacht. Die zeitliche Entwicklung der Reibung lässt auf einen zunächst dynamischen Prozess nach einem Potentialsprung schließen. Denkbar sind sowohl intra- wie intermolekulare Konformationsänderungen des Anions durch die Spitze, was zu einer stärkeren Dissipation von Energie führt. Diese Energie wird letztlich durch Reibung in das System eingebracht. Zudem könnte die Delokalisierung der Ladung und die Form der Anionen ein leichteres mechanisches Abreißen der Anionen durch die Spitze ermöglichen, wodurch alternative Dissipationswege zugänglich werden.

Liu *et al.* [150] führen die schmierenden Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten auf die geordnete, doppelagige Struktur aus alternierenden Anionen- und Kationschichten zurück, die bekannten festen Schmierstoffen wie Graphit oder Molybdädisulfid (MoS<sub>2</sub>) [150] ähnelt. Diese Art der Schmierung beruht auf der Ausbildung der geordneten Struktur auf beiden Reibpartnern. Die Ausbildung einer Schichtstruktur rund um die AFM-Spitze ist jedoch unwahrscheinlich, da der Spitzenradius sehr klein ist und eine solche Struktur überdies durch die Bewegung zerstört würde.

Die Schaltmessung in Abbildung 4.37 demonstriert, dass eine Kontrollierbarkeit der Reibung in einer ionischen Flüssigkeit auch noch bei Normalkräften von über 15 nN gegeben ist. Während derartige Normalkräfte in wässrigen Elektrolyten zum Verschleiß und damit zur Beeinflussung der Reibung durch die beschädigte Oberfläche führen, ist die Reversibilität des Experimentes in einer ionischen Flüssigkeit noch gegeben. Dieses Verhalten resultiert aus der hohen Widerstandsfähigkeit der Schichten der ionischen Flüssigkeiten vor festen Oberflächen, die den Verschleiß signifikant vermindern. Wie zuvor diskutiert, ist die AFM-Spitze nur in einem engen Potentialfenster in der Lage, bis auf die eigentliche Substratoberfläche vorzudringen. Der erweiterte Bereich an zugänglichen Normalkräften zur Kontrolle der Reibung wird durch die Schaltmessung in [EMIm][OTf] (Abbildung 4.30) bestätigt. Die höheren Reibungskräfte für Potentiale von 1.5 V liegen wie bereits diskutiert in der Wechselwirkung der Spitze mit der oxidierten

Goldoberfläche und den Anionen der IL begründet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in wässrigen Elektrolyten (vgl. Kapitel 4.3) wird eine deutlich geringere Reibung auf der Au(111)-Fläche beobachtet.

Ein signifikanter Einfluss von Adhäsionskräften auf die gemessenen Reibungskräfte ist sowohl in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  wie auch in  $[\text{EMIm}][\text{OTf}]$  auszuschliessen. In den Schaltexperimenten ist für eine abnehmende Normalkraft ein Streben der Reibungswerte gegen Null zu beobachten, während Adhäsion für endliche Reibwerte auch bei verschwindender Auflagekraft sorgen würde.



# 5 Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels werden bisher unveröffentlichte Ergebnisse vorgestellt, die weitere Möglichkeiten der Nanotribologie in einer elektrochemischen Umgebung aufzeigen. Dies beinhaltet neben der Frage einer Kontrollierbarkeit auch, welchen Beitrag elektrochemische Methoden für neue Erkenntnisse über die atomaren Ursprünge der Reibung leisten können. Zudem wird auf die Fragestellung einer Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit auf industriell wichtigere Materialien und Oberflächenmorphologien eingegangen.

## 5.1 Kationische Adsorbate

Bereits in Kapitel 4.2 wurden Ergebnisse vorgestellt, die auf der Adsorption von Ionen auf der Au(111)-Oberfläche beruhen. Ausgehend von einer freien Goldoberfläche werden Sulfatanionen bei einer Potentialerhöhung spezifisch auf der Goldoberfläche adsorbiert. Die Elektrochemie bietet auch einen Zugang zur Abscheidung von Kationen. Hierzu muss das elektrochemische Potential – ausgehend von der reinen Goldoberfläche – zu negativeren Potentialen verschoben werden.

Das Gleichgewichtspotential  $E_{rev}$  eines Redoxsystems mit den Aktivitäten  $[M]$  und  $[M^{n+}]$  ist mit dem Standardpotential  $E_0$  und der Ionenladung  $n$  über die Nernstsche Gleichung bestimmt zu:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (5.1)$$

$R$  und  $F$  sind die allgemeine Gaskonstante bzw. die Faradaykonstante,  $T$  bezeichnet die Temperatur.

Bei Potentialen, die negativer als das Gleichgewichtspotential sind, werden Metallionen  $M^{n+}$  aus der Lösung reduziert und auf der Elektrode abgeschieden. Dieser Vorgang entspricht der Massivmetallabscheidung. Bei Potentialen positiver als  $E_{rev}$  wird das

Metall üblicherweise oxidiert und geht in Lösung, bis die Nernstsche Gleichung wieder erfüllt ist. Ein als Unterpotentialabscheidung (UPD) bezeichneter Effekt bewirkt eine Abscheidung eines artfremden Metalls auf einer Elektrode bei Potentialen, die anodisch bezüglich des Gleichgewichtspotentials liegen. Im Allgemeinen bildet sich durch die UPD eine zur Elektrode epitaktische Monolage aus. Eine Übersicht über die vielfältigen Möglichkeiten findet sich in [30].

Die UPD von Kupfer auf Gold ist ein elektrochemisch gut untersuchtes System [162–168]. Erste AFM Untersuchungen mit atomarer Auflösung wurden bereits im Jahre 1991 von Manne *et al.* [169] durchgeführt. Die Autoren berichten über eine Adsorbatstruktur mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in einem Potentialbereich zwischen der freien Au-Oberfläche und der Massivmetallabscheidung in Gegenwart von 0.1 M Sulfat-Ionen. Sie schließen auf eine offene Cu-Adsorbatstruktur. Toney *et al.* [162] konnten nachweisen, dass es sich bei der beobachteten Struktur in sulfathaltigen Elektrolyten um eine Submonolage Kupfer mit einem Bedeckungsgrad von  $\theta = 0.66$  handelt. Hierauf bildet koadsorbiertes Sulfat eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus. Neben der Submonolage kann auch eine Bedeckung der Goldoberfläche mit einer Monolage Kupfer bei 0.03 V, also leicht anodisch des Beginns der Massivmetallabscheidung, erreicht werden [30].

Elektrochemische LFM-Untersuchungen für die UPD von Kupfer auf Gold wurden von Nielinger *et al.* [78] in verdünnter Schwefelsäure und von Labuda *et al.* [170] in verdünnter Perchlorsäure durchgeführt. Die Autoren berichten übereinstimmend über eine Zunahme der Reibung auf allen Adsorbatschichten im Vergleich zur reinen Goldoberfläche. Labuda *et al.* [170] finden darüber hinaus eine lineare Zunahme der Reibung mit der Normalkraft auf einer Cu-Submonolage. Im direkten Vergleich zur Goldoberfläche fällt der Anstieg auf der Adsorbatschicht ausgeprägter aus.

Abbildung 5.1(a) zeigt eine LFM-Aufnahme auf atomarer Skala während der Aufnahme eines zyklischen Voltammogramms im Bereich von +0.4 V bis -0.01 V<sup>1</sup>. Deutlich sind Veränderungen der atomaren Struktur auf der Probe sichtbar. Im rechten Teil der Abbildung 5.1(b) sind die Reibungskräfte für unterschiedliche Normalkräfte gezeigt. Diese Daten sind zur besseren Erkennbarkeit um jeweils 0.5 nN versetzt aufgetragen. Des Weiteren ist ein typisches CV gezeigt. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten zyklischen Voltammogrammen muss dieses von rechts nach links gelesen werden. Der breite Ausschlag im kathodischen Potentialdurchlauf korreliert mit der Abscheidung der

---

<sup>1</sup>Für Messungen in kupferhaltigen Elektrolyten wurde das Potential gegen Cu/Cu<sup>2+</sup> gemessen und ist entsprechend angegeben.

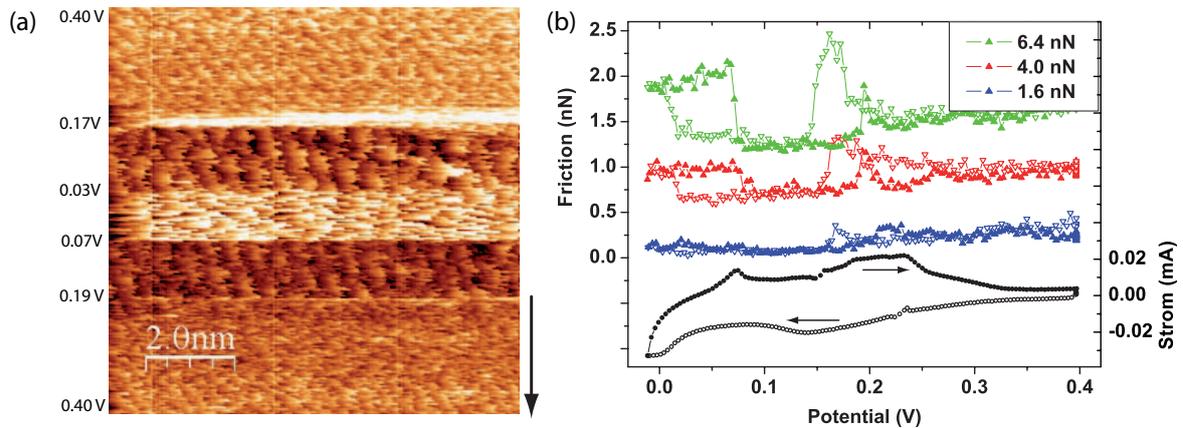


Abbildung 5.1: (a) LFM-Aufnahme der Au(111)-Oberfläche während der UPD von Cu in  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$  in  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Die Normalkraft betrug  $6.4 \text{ nN}$ . (b) Friktoigramme für verschiedene Normalkräfte während der UPD von Cu. Offene Symbole kennzeichnen den Potentialhinlauf von  $0.4 \text{ V}$  auf  $-0.01 \text{ V}$ , geschlossene Symbole zeigen den Potentialrücklauf an. Änderungen der Reibung erfolgen zeitgleich zu Peaks im CV. Das Reibungsverhalten ändert sich in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur.

Submonolage Kupfer mit koadsorbierten Sulfationen. Die Reibungskräfte verbleiben zunächst auf dem Niveau, welches der Reibung auf der reinen Goldoberfläche entspricht. Kurz vor der vollständigen Ausbildung der Submonolage bei  $0.17 \text{ V}$  kommt es zu einem ausgeprägten Maximum der Reibung. Im Reibungsbild ist unmittelbar darauf eine vergrößerte Struktur zu erkennen. Das zugrunde liegende stick-slip-Muster weist eine Periodizität von  $0.48 \text{ nm}$  auf.

Diese Beobachtungen stimmen mit den AFM Untersuchungen von Manne *et al.* [169] überein. Abgebildet werden die koadsorbierten Sulfatanionen. Daher überrascht es nicht, dass die Struktur dieser Adsorbatschicht deutlich an die Sulfatbedeckung der Au(111)-Oberfläche (vgl. Abbildung 4.13 auf Seite 68) erinnert. Auf dieser Schicht wird eine sehr geringe Reibungskraft gefunden, wie die Friktoigramme zeigen. Der Grund hierfür ist nicht direkt ersichtlich, zumal die Sulfatbedeckung auf Au(111) zu einer erhöhten Reibung führt. Die Zwischenschicht aus Kupferatomen muss hierzu einen Beitrag leisten und das, obwohl sich die Gleitebene auf den Sulfationen befindet. Im Kapitel 4.1 wurde beobachtet, dass dichter gepackte Oberflächen zu einer Verminderung der Reibung beitragen und diese hauptsächlich durch die oberste Atomlage bestimmt wird. Diese Effekte treten während der UPD von Kupfer auf Gold im Bereich der Submonolage nicht auf. Mit Beginn der Ausbildung einer Kupfer-Monolage auf Au(111) bei  $0.03 \text{ V}$  steigt die Reibung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Nielinger *et al.* [78] und

Labuda *et al.* [170] an.

In anodischer Richtung erfolgt die Desorption der Monolage bei einem Potential von  $0.07\text{ V}^1$ . Im Bereich der Cu-Monolage ist in den Friktogrammen eine Hysterese der Reibungskraft zu beobachten. Dieses Verhalten demonstriert nochmals, dass die Reibung nicht direkt durch das Potential, sondern durch potentialinduzierte Veränderungen der Oberfläche beeinflusst wird. Die in Abbildung 5.1(b) gezeigten Friktogramme deuten auf ein unterschiedliches Reibungsverhalten bei einer Zunahme der Normalkraft hin. Diese Beobachtung ist in Abbildung 5.2 für die Submonolage und die Monolage von Kupfer auf Au(111) nochmals für einen größeren Normalkraftbereich dargestellt.

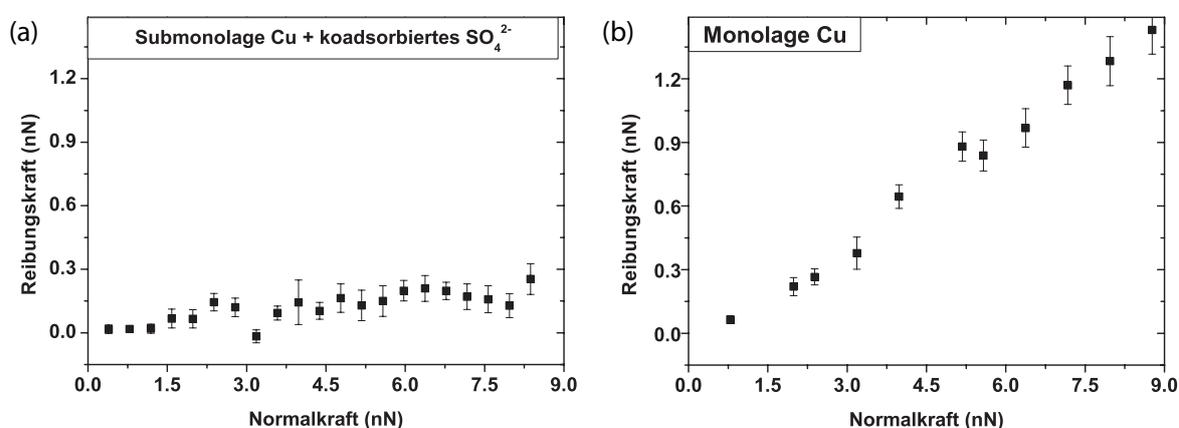


Abbildung 5.2: Normalkraftabhängigkeit der Reibung für (a) die Submonolage und (b) die Monolage von Kupfer auf Au(111). Die Reibungskraft nimmt mit der Normalkraft auf der Monolage wesentlich schneller zu als auf der Submonolage.

Mit einem Anstieg der Normalkraft kommt es auf der Submonolage zu einem leichten Anstieg der Reibungskraft. Dieses Ergebnis reproduziert die von Labuda *et al.* [170] vorgestellten Daten. Die Abhängigkeit der Reibung auf der Monolage wurde von den Autoren nicht untersucht. Auf dieser Adsorbatstruktur kommt es mit zunehmenden Normalkräften zu einem wesentlich ausgeprägteren Anstieg der Reibungskraft. Diese Beobachtung ist zunächst überraschend, da die Cu-Monolage epitaktisch auf der Au(111)-Oberfläche aufwächst und auf Gold die Reibungskraft eine nur geringe Abhängigkeit von der Normalkraft zeigt (vgl. Abbildung 4.5 auf Seite 50). Das Verhalten wird unter Beachtung der Gitterkonstanten von Kupfer und Gold verständlich. Da die Gitterkonstante von Kupfer kleiner ist als die von Gold, liegt für die Monolage Cu gerade keine dichtest gepackte Oberfläche vor.

Unter der Annahme, dass die Reibung hauptsächlich durch die Eigenschaften der äußersten Atomlage eines Substrates bestimmt wird (vgl. Kapitel 4.1.1), könnten weitere

Experimente zum Reibungsverhalten der Cu-Monolage auf Au(111) Einblicke liefern, inwieweit eine unter Zugspannung stehende Cu(111)-Schicht ein möglicherweise anderes Reibungsverhalten aufweist, als ein Cu(111)-Einkristall. Daraus gewonnene Erkenntnisse könnten dann mit Ergebnissen von Experimenten an Cu-Lagen auf Au(100), die in Abhängigkeit der Schichtdicke Phasenübergänge zeigen [102], ergänzt werden. Ähnliche Experimente sind auch für eine Ag-Monolage, die auf Au(111) unter Druckspannung steht, im Vergleich zu einem Ag(111) Einkristall denkbar.

## 5.2 Einfluss der Oberflächenmorphologie

Wie u.a. in Kapitel 4.3 gezeigt wurde, tragen topographische Effekte zum Reibungsverhalten bei. Extrem glatte Oberflächen gegeneinander reiben zu lassen ist auf technologischer Ebene schwierig. Insofern ist es von Interesse, auszuloten, inwieweit eine elektrochemische Kontrollierbarkeit des Reibungsverhaltens von der Oberflächenmorphologie auf größerer Skala abhängt.

Abbildung 5.3 zeigt ein Schaltexperiment auf einem polykristallinen Cu-Kristall mit einer Reinheit von 99.9998 % auf einer Größenskala von  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ . Die Topographie der Oberfläche ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Es sind keine atomar glatten Terrassen oder Stufenkanten sichtbar. Die Höhenunterschiede liegen durchschnittlich zwischen zehn und zwanzig Nanometern. Während der Aufnahme wurde ein Potentialsprung durchgeführt. Die zugehörige Reibungskraftaufnahme ist in Abbildung 5.3(c) gezeigt. Deutlich wird die signifikante Änderung in der Reibung mit der Änderung des elektrochemischen Potentials in der Mitte des Bildes. Diese Potentialänderung bewirkt eine Oxidation des Kupfers [171]. Direkte Auswirkungen auf die Topographie der Oberfläche sind auf dieser Skala nicht auszumachen.

Für die Auswertung des Reibungsverhaltens wurde wiederholt zwischen beiden Oberflächenzuständen geschaltet. Für jedes Potential wurden vier LFM-Aufnahmen hintereinander durchgeführt, wobei nach jeweils zwei Aufnahmen die Normalkraft sukzessive erhöht (Abbildung 5.3(a)) bzw. erniedrigt (Abbildung 5.3(b)) wurde. Nicht dargestellt sind die Daten während der Potentialänderung. Die Reibung auf der Kupferoberfläche bei einem Potential von  $-0.7 \text{ V}$  weist geringere Werte im Vergleich zur oxidierten Oberfläche auf. Dies stimmt mit den kürzlich veröffentlichten makroskopischen Ergebnissen von Agribay *et al.* [70] überein. Für die oxidische Oberfläche finden die Autoren einen Reibungskoeffizienten nahe eins.

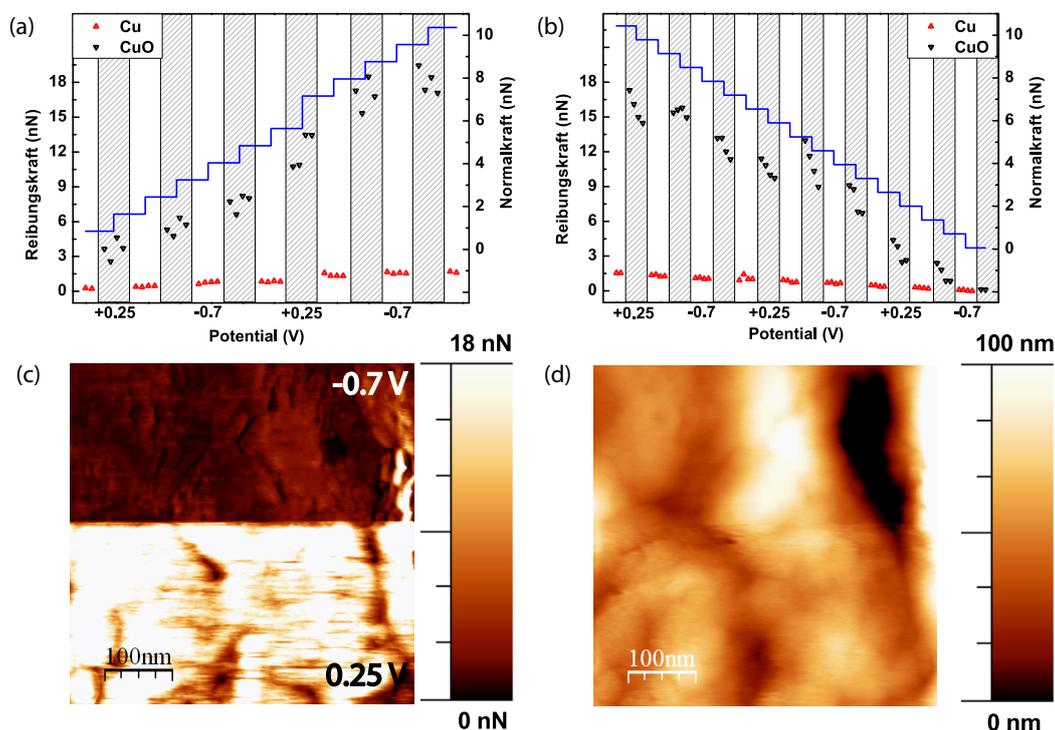


Abbildung 5.3: Reibungskräfte auf  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Kupfer als Funktion des Potentials und der Normalkraft. Als Elektrolyt diente eine  $0.1 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung. Das Potential wird mehrmals zwischen  $-0.7 \text{ V}$  (Cu, rote Daten) und  $0.25 \text{ V}$  (CuO, schwarze Daten) geändert. Gleichzeitig wird die Normalkraft stufenweise (a) erhöht bzw. (b) erniedrigt (blaue Kurve). Die Reibungskraft auf der oxidischen Oberfläche ist für alle Normalkräfte deutlich höher als auf der Kupferoberfläche. (c) Reibungskraftaufnahme, in deren mitte ein Potentialsprung durchgeführt wurde. Während sich die Reibung signifikant ändert, ist in der topographischen Aufnahme (d) kein Unterschied zu erkennen.

Eine sehr große Reibungskraft im Vergleich zur Cu-Oberfläche wird ebenfalls in dem in Abbildung 5.3 gezeigten Experiment für die oxidische Oberfläche bei  $+0.5 \text{ V}$  gefunden. Adhäsive Beiträge können aufgrund der linearen Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft und der verschwindenden Reibung bei Messung ohne externe Auflagkraft ausgeschlossen werden. Zudem wird für die reine Kupferoberfläche bei einem Potential von  $-0.7 \text{ V}$  eine lineare Zunahme der Reibung mit steigender Normalkraft mit einem Reibungskoeffizienten von etwa  $0.15$  gemessen. Diese Beobachtung schließt einen Messartefakt nahezu aus. Der Unterschied kann zudem nicht auf die topographischen Gegebenheiten der Probe zurückgeführt werden, da diese unverändert bleiben (Abbildungen 5.3(c) und (d)). Weitere Experimente müssen durchgeführt werden, um diese

Befunde zu erklären. Dies beinhaltet auch vergleichende Experimente unter Verwendung von Cu(111)-Einkristallen auf atomarer Skala, da nur auf dieser Skala eine genaue Charakterisierung der Oberflächenstruktur erfolgen kann.

Die extrem hohen Reibungskräfte auf einer oxidischen Kupferoberfläche werden durch das in Abbildung 5.4 dargestellte Ergebnis bestätigt. Gezeigt ist ein technisches Kupferstück auf großer Skala ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) wie es industriell verwendet wird. Es wurden keine Anforderungen hinsichtlich der Reinheit gestellt.

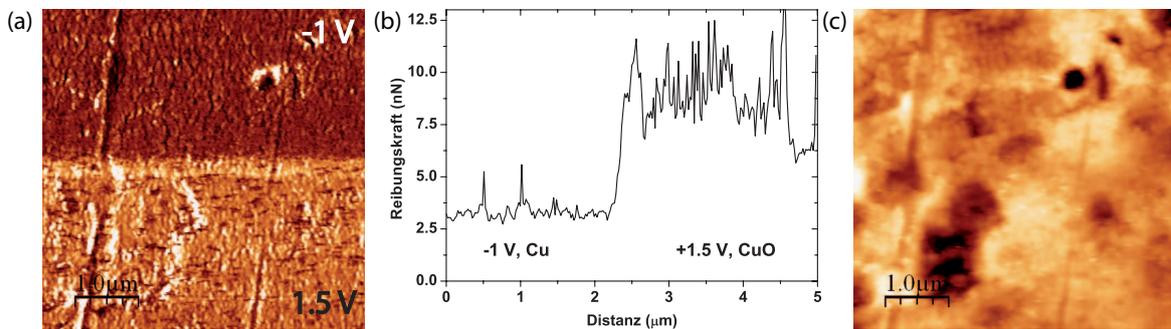


Abbildung 5.4: (a)  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  LFM-Aufnahme eines Kupferblechs in  $0.1 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ , während nach der Hälfte der Aufnahme das Potential verändert wurde. (b) Im Querschnitt entlang der langsamen Scanrichtung ist ein sprunghafter Anstieg der Reibungskraft erkennbar. (c) Gleichzeitig aufgenommenes Topographiebild der Oberfläche. Es sind keine Auswirkungen durch den Potentialsprung zu erkennen.

Die Probe wurde zunächst mechanisch, dann elektrochemisch in 50 %-iger Phosphorsäure poliert. In der Reibungskraftaufnahme der Kupferoberfläche, die in Abbildung 5.4(a) gezeigt ist, sind Kratzspuren durch die mechanische Politur zu erkennen. Dazwischen sieht die Oberfläche gleichmäßig rau aus. Mit der Änderung des elektrochemischen Potentials nach der Hälfte des Bildes kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Reibung, wie Abbildung 5.4(b) verdeutlicht. Die parallel aufgezeichnete Topographie der Probe (Abbildung 5.4(c)) lässt keine potentialabhängigen Unterschiede erkennen. Dieses Ergebnis demonstriert, dass grundsätzlich eine Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit von der Nanometerskala auf Materialien mit geringerer Oberflächengüte und verminderter Reinheit gegeben ist und tribologische Eigenschaften elektrochemisch kontrolliert werden können.

### 5.3 Anwendung von ionischen Flüssigkeiten

Die Nutzung ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyte bietet einen Zugang, um das elektrotribologische Verhalten von unedlen Metallen zu untersuchen. Hier sind insbesondere Stahl- und Aluminiumoberflächen von Interesse, da diese breite Anwendung in technologisch wichtigen Prozessen finden. Im Hinblick auf die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in tribologischen Anwendungen, konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine generelle Schaltbarkeit des Reibungsverhaltens auch in ionischen Flüssigkeiten gegeben ist

Änderungen des tribologischen Verhaltens der ILs basieren auf zwei Eigenschaften. Zum einen können ILs in Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials neben Oxidationsprozessen auch selbst Adsorbatschichten auf unterschiedlichen Oberflächen ausbilden [134,172], die das Reibungsverhalten beeinflussen. Daneben stellen die ionischen Flüssigkeiten auch in einem anderen Bereich ein interessantes tribologisches System dar. Aufgrund ihrer Anordnung in Schichten vor festen Oberflächen (vgl. Kapitel 4.4) verbinden sie die Eigenschaften flüssiger und fester Schmierstoffe. Für feste Schmierstoffe wie Graphen oder Molybdädisulfid ist bekannt, dass sich das tribologische Verhalten in Abhängigkeit der Schichtdicke ändert [173,174]. Daher wären gezielte Messungen auf einzelnen Schichten vor einer Oberfläche von großem Interesse. Zudem kann die exakte Struktur und Widerstandsfähigkeit der Schichten gegenüber einer aufgebrachtten Kraft über das elektrochemische Potential eingestellt werden [136,141].

Im Rahmen dieser Arbeit haben sich die verwendeten Cantilever als problematisch für diese Art von Messungen erwiesen. Aufgrund des kleinen Spitzenradius sind die Kräfte, die zum Durchdringen der IL-Schichten notwendig sind, extrem gering ( $< 2$  nN). Damit ist eine exakte Steuerung des AFMs in diesem Bereich diffizil, da schon leichter Drift die Messung stark beeinflussen könnte. Zur Vergrößerung der Kontaktfläche böte sich hier die Verwendung abgestumpfter Silizium-Cantilever oder die Verwendung von kugelförmigen Sonden mit größeren Radien an. Mit letzteren konnten Werzer *et al.* [153] erste Ergebnisse erzielen. Die Autoren korrelieren die anhand der Normalkraft ermittelte Schichtstruktur mit Übergängen in der Reibungskraft. Nachteilig ist die indirekte Art der Bestimmung auf welcher Schicht vor der Oberfläche die Daten gemessen wurden. Hier verspricht die Verwendung eines Oberflächenkraftapparates, mit dem der Abstand zwischen zwei Oberflächen exakt bekannt ist, interessante Ergebnisse.

Die für das tribologische Verhalten wichtige Schichtstruktur wird durch die Oberflächenmorphologie beeinflusst [148]. Oberflächen industriell verwendeter Materialien

wie Stahl weisen im allgemeinen eine Rauigkeit auf, die größer ist als der Durchmesser der Flüssigkeitsmoleküle. Abbildung 5.5 zeigt eine Stahloberfläche in (a) Luft und (b)  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$ . Die Abbildungsqualität der Stahloberfläche wird durch die unterschiedlichen Umgebungen nicht beeinflusst.

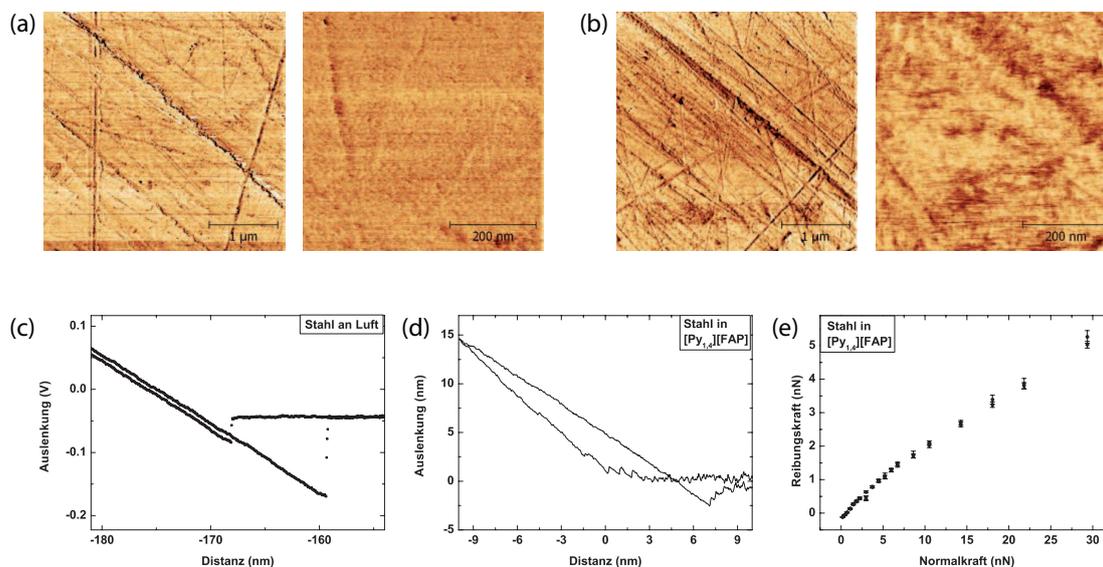


Abbildung 5.5: LFM-Aufnahme einer Stahloberfläche (a) an Luft und (b)  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$ . Die Abbildungen unterscheiden sich nicht. (c) Kraft-Distanz-Kurve an Luft. Es treten keine Diskontinuitäten auf. (d) Vergleichende Kraft-Distanz-Kurven in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$ . Trotz der Oberflächenrauigkeit wird die Anordnung der IL in Schichten nicht eliminiert. (e) Das Reibungsverhalten zeigt eine nicht-lineare Zunahme mit der Normalkraft und auch bei hohen Normalkräften tritt keinerlei Verschleiß auf.

Während im Falle von Luft die Kraft-Distanz-Kurve das übliche Verhalten aufweist (vgl. Kapitel 2.3.2), ist die Schichtstruktur der ionischen Flüssigkeit auch auf der rauen Oberfläche nicht gänzlich eliminiert (Abbildungen 5.5(c) und (d)). In Abbildung 5.5(e) ist das Reibungsverhalten von Stahl in  $[\text{Py}_{1,4}][\text{FAP}]$  mit zunehmender Normalkraft dargestellt. Entgegen den üblichen Ergebnissen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden, liegt keine lineare Abhängigkeit vor. Dieses erste Ergebnis deutet darauf hin, dass ionische Flüssigkeiten auch auf nicht perfekt glatten Oberflächen in Schichten angeordnet vorliegen, die für tribologische Zwecke modifiziert werden können. Das unübliche Reibungsverhalten bedarf weiterer Experimente zur Analyse.

Die Vielzahl unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten [130] und ihrer Anordnung, die sich zudem in Abhängigkeit des Materials der Substratoberfläche verändert [138], stellen eine Herausforderung und ein großes Forschungsgebiet für zukünftige Arbeiten dar.



## 6 Ergebnisse auf einen Blick

Die wichtigsten Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhalten wurden, sind an dieser Stelle auf einen Blick zusammengefasst:

- » Das Reibungsverhalten kann gezielt über das elektrochemische Potential kontrolliert werden. Dieses Ergebnis gilt für sämtliche untersuchten Systeme. Eine aktive Einflussnahme auf die Reibungskraft gelingt an Au(111)- und Au(100)-Elektroden in verdünnten Schwefelsäure- und Perchlorsäure-Lösungen, in ionischen Flüssigkeiten und an Kupferelektroden.
- » Die Kombination der Rasterkraftmikroskopie mit der zyklischen Voltammetrie zur direkten Korrelation mechanischer und chemischer Daten in einem als *Frikto-gramm* bezeichneten Graphen stellt ein leistungsfähiges Instrument zur Analyse der Auswirkungen des elektrochemischen Potentials auf die Reibungskräfte dar.
- » Die Variation des elektrochemischen Potentials selbst ist nicht ausschlaggebend für eine Beeinflussung der Reibungskraft. Frikto-gramme zeigen, dass auch für große Änderungen des Potentials, selbst über das Nullladungspotential hinweg, die Reibungskraft einen konstanten Wert beibehält.
- » Änderungen im Reibungsverhalten treten üblicherweise nur bei oder nahe bei elektrochemischen Potentialen auf, die eine Modifikation der Oberfläche in struktureller oder chemischer Hinsicht bewirken. Geringfügige Abweichungen zwischen den Potentialen, bei denen Änderungen im Strom bzw. der Reibungskraft auftreten, sind auf den Einfluss der AFM-Spitze auf die Oberflächenstruktur zurückzuführen.
- » Das Erreichen eines atomaren Auflösevermögens trägt entscheidend zu einer Identifikation der jeweiligen Oberflächenmodifikation bei. Es gelingt auch empfindliche Systeme wie Rekonstruktionen und Anionenstrukturen abzubilden und dank des atomaren stick-slip-Verhaltens, dass sich in Abhängigkeit der Struktur der Oberfläche charakteristisch verändert, zuzuordnen.

- » Experimente, bei denen das elektrochemische Potential mehrmals zwischen zwei Werten geschaltet wurde, zeigen für alle untersuchten Systeme eine hohe Reversibilität und Zuverlässigkeit in der Kontrollierbarkeit der Reibungskraft. Dies gilt, solange Verschleißeffekte durch zu hohe Normalkräfte vermieden werden.
- » Die Reibungskraft skaliert mit der atomaren Oberflächenrauigkeit. Auf reinen, rekonstruierten Goldoberflächen ist die Reibung sehr gering und nur schwach von der Normalkraft abhängig. Mit der Modifikation der Oberfläche durch Aufhebung der Rekonstruktion, durch Oxidation oder durch ionische Adsorbate, wird eine signifikante Zunahme der Reibungskraft beobachtet.
- » Messungen der Reibungskraft in Abhängigkeit der Oberflächenrekonstruktion auf Au(100)-Einkristallen haben ergeben, dass die Reibung wesentlich durch die oberste Atomlage bestimmt wird. Die Reibung ist dann am geringsten, wenn die Oberfläche eine geordnete, dichtest gepackte Struktur aufweist. Offenerere Strukturen führen zu einer erhöhten Reibung.
- » Perchlorat-Ionen, die nur schwach in der äußeren Helmholtz-Schicht adsorbieren, beeinflussen das Reibungsverhalten nicht. Sulfat-Ionen hingegen, die spezifisch in der inneren Helmholtz-Schicht adsorbieren, bewirken eine Änderung der Reibungskraft. Die Adsorption von Sulfat-Ionen ist sowohl von der Normalkraft als auch vom Potential abhängig. Je höher die Normalkraft ist, desto negativer ist das elektrochemische Potential, bei dem die zunächst unregelmäßig adsorbierten Sulfat-Ionen in eine geordnete Struktur gezwungen werden. Der Effekt ist unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten.
- » Unterschiede im Reibungsverhalten während der Reduktion von preoxidierten Au(111)- und Au(100)-Oberflächen deuten auf verschiedene elektrochemische Mechanismen hin. Diese Ergebnisse, sowie die Ergebnisse zur Sulfatadsorption und neueste Ergebnisse zur Oxidation in ionischen Flüssigkeiten deuten darauf hin, dass Reibungskraftexperimente Einblicke in chemische Reaktionsmechanismen liefern können.
- » Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten erlaubt die Ausnutzung größerer elektrochemischer Potentialfenster. Zudem werden wesentlich höhere Normalkräfte toleriert, ohne dass es zu Verschleißerscheinungen kommt. Die potentialabhängige Ausbildung unterschiedlicher Anionen- und Kationenlagen vor einer Elektrode

---

in ionischen Flüssigkeiten erlaubt eine aktive Einflussnahme auf die Reibungseigenschaften. Im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten wird die Oberfläche an sich nicht modifiziert.

- » Die Kontrolle des Reibungsverhaltens über elektrochemische Parameter gelingt auch auf größerer Skala und für weniger reine Proben. Eine generelle Weiterentwicklung auf eine technologisch interessantere Skala erscheint daher möglich.

# Publikationen und Stipendien

Im Rahmen meiner Arbeit am INM–Leibniz-Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, sind die folgenden Publikationen entstanden:

## Zeitschriftenbeiträge

- R. Bennewitz, K. Brörmann, P. Egberts, N.N. Gosvami, F. Hausen, C. Held, „Nanotribology – Fundamental Studies of Friction and Plasticity“, *Advanced Engineering Materials*, **12**, 362 (2010)
- A. Labuda, F. Hausen, N.N. Gosvami, P.H. Grütter, R.B. Lennox, R. Bennewitz, „Switching Atomic Friction by Electrochemical Oxidation“, *Langmuir*, **27**, 2561 (2011)
- F. Hausen, N.N. Gosvami, R. Bennewitz, „Anion adsorption and atomic friction on Au(111)“, *Electrochimica Acta*, **56**, 10694 (2011)
- F. Hausen, J.A. Zimmet, R. Bennewitz, „Controlling microscopic friction on gold surfaces by electrochemical potential“, *Material Research Society Symposium Proceedings*, **1423**, (2012)
- D. Marchetto, C. Held, F. Hausen, F. Wählich, M. Dienwiebel, R. Bennewitz, „Friction and Wear on Single-Layer Epitaxial Graphene in Multi-Asperity Contacts“, *Tribology Letters*, **48**, 77 (2012)
- F. Hausen, J.A. Zimmet, R. Bennewitz, *Surface Science*, „Surface structures and frictional properties of Au(100) in an electrochemical environment“, online verfügbar, DOI: 10.1016/j.susc.2012.08.009
- J. Sweeney, F. Hausen, R. Hayes, G.B. Webber, F. Endres, M.W. Rutland, R. Bennewitz, R. Atkin, „Control of nano-scale friction on gold in an ionic liquid by a

---

potential-dependent ionic lubricant layer“, *Physical Review Letters*, zur Veröffentlichung angenommen

## **Vorträge auf internationalen Konferenzen**

- Doktorandentag der Fakultät 7, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland 2009
- Agilent UserMeeting, Waldbronn, Deutschland 2009
- Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Deutschland 2010
- 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nizza, Frankreich 2010
- FANAS Research Workshop Meeting, Jerusalem, Israel 2011
- 58<sup>th</sup> International Symposium and Exhibition of the American Vacuum Society, Nashville, USA 2011

## **Vorträge an Universitäten**

- Prof. Dr. Frank Endres, Technische Universität Clausthal-Zellerfeld, Deutschland 2011
- Prof. Dr. Robert Carpick, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA 2011
- Prof. Dr. Rolf Hempelmann, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland 2012

## **Posterbeiträge**

- Heräus Konferenz, Bad Honnef, 2009
- FANAS Konferenz, Saarbrücken, 2010
- Bunsentagung, Leipzig, 2012

## Stipendien

- Max-Buchner-Forschungstipendium 2010-2012
- Reisestipendium der GDCh 2011

## Vor Beginn der Arbeit am INM entstandene Publikationen und Stipendien

- Zeitschriftenbeitrag: F. Hausen, M. Nielinger, S. Ernst, H. Baltruschat, „Nanotribology at single crystal electrodes: Influence of ionic adsorbates on friction forces studied with AFM“, *Electrochimica Acta*, **53**, 6058 (2008)
- Buchbeitrag: M. Nielinger, F. Hausen, N. Podghainiy, H. Baltruschat, in *Friction, Wear and Wear Protection*, Editiert von A. Fischer und K. Bobzin, Wiley-VCH, Wiesbaden (2009)
- Posterbeitrag AGEF-Tagung, Düsseldorf, 2007
- Posterbeitrag Bunsentagung, Saarbrücken, 2008
- Posterbeitrag 2<sup>nd</sup> EuCheMS Conference, Turin, Italien 2008
- Reisestipendium der Karl-Ziegler-Stiftung 2008

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die ebenfalls einen guten Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Betrachten wir ein Eishockey-Spiel, bei dem es zu einem Torerfolg gekommen ist.

Ich danke meinem Trainer, Roland Bennewitz, der zum rechten Zeitpunkt aus dem eishockeyverrückten Kanada zurückgekommen ist, für die Unterstützung, auch wenn es vor dem Tor gerade mal nicht so klappte und für das ständige „Zeithaben“, nicht nur in den Drittelpausen. Herrn Prof. Dr. R. Birringer danke ich für die Übernahme der Co-Trainerschaft und der Berichterstattung. Bei Herrn Prof. Dr. E. Arzt bedanke ich mich für die fortwährende Unterstützung während der gesamten Saison.

Meinen Mannschaftskollegen, die da waren Griselda Guidoni, Susanne Selzer, Felix Wählich, Robert Gralla, Harald Tlatlik, Philip Born und Balakrishna Soorali Ganeshamurthy danke ich für den guten Teamgeist im Büro und Labor. Ein besonderes Danke geht an die 1. Reihe des Teams: Nitya Nand Gosvami, für die Hilfe beim Aufbau des EC-AFMs, Katrin Brörmann für die ein oder andere Hilfe bei Matlab-, LabView- oder LaTeXfragen sowie Philip Egberts für die Verbesserung meiner englischen Sprachkenntnisse.

Auch den von mir betreuten Nachwuchsspielern, Christian Jendrzejewski und Johannes Zimmet, gebührt ein Dank für Ihre Arbeit. Ich hoffe, ihr habt ein paar Tricks gelernt.

Ein Spiel ohne die notwendige Ausrüstung ist nicht durchführbar, weshalb ich allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des INM und dem Glasbläser an der Universität des Saarlandes, Herrn Berlin, für die Herstellung und Pflege der Ausstattung, sowie Birgit Heilandt für die mehrfache Politur der Eisfläche, herzlich danken möchte.

Sie werden gerne vergessen, sind für den Erfolg einer Mannschaft und eines Einzelnen jedoch von immenser Bedeutung: Ich bedanke mich bei den Zuschauern im zweiten Stock des INM, für ihre unentwegten Anfeuerungen, viel Spaß und eine interdisziplinäre Atmosphäre in der Halle.

Zur erfolgreichen Torejagd braucht man Sponsoren. Für die Gewährung eines Stipendiums danke ich der Max-Buchner Forschungsförderung der Dechema. Doch neben finanziellen Aspekten benötigt man vor allem die (Sportlerausdruck) mentale Unterstützung. Zunächst danke ich meinen Eltern Ria und Hans-Joachim, sowie meinen Geschwistern Kirstin und Sebastian und meinen Schwiegereltern Renate und Gerd. Danke für Euer Interesse und die fortwährende Unterstützung.

Das Schönste kommt zum Schluß: Ein ganz besonderer Dank geht an meine Hauptsponsoren und meine größten, treuesten und wichtigsten Fans: An meine beiden Frauen, Daniela und Julia, für Eure Liebe und Unterstützung und Eure Freude, wenn ich abends nach Hause komme. Dafür, dass Ihr immer da seid. Ich liebe Euch!

Es war ein spannendes und abwechslungsreiches Spiel am INM, das man so schnell nicht vergisst. Es beginnt die Overtime. Und manchmal muss man am Saisonende die Mannschaft wechseln. Vorher kommt aber die Saison-Abschlussfeier.

DANK E

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Czichos, K. H. Habig, *Tribologiehandbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik* (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010).
- [2] R. Feynman, *Engineering and Science* **23**, 22 (1960).
- [3] B. Bhushan, *Nanotechnology 3rd Edition* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010).
- [4] Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF, *Aktionsplan Nanotechnologie 2015* (2011).
- [5] R. Bennewitz, *et al.*, *Advanced Engineering Materials* **12**, 362 (2010).
- [6] W. Wuttke, *Tribophysik: Reibung und Verschleiß von Metallen* (VEB Fachbuchverlag Leipzig, München, Wien, 1987).
- [7] J. Krim, *Surface Science* **500**, 741 (2002).
- [8] M. Dienwiebel, *et al.*, *Physical Review Letters* **92**, 126101 (2004).
- [9] H. Hölscher, A. Schirmeisen, U. D. Schwarz, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **366**, 1383 (2008).
- [10] D. Dietzel, *et al.*, *Physical Review Letters* **101**, 125505 (2008).
- [11] F. Bowden, D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Oxford classic texts in the physical sciences (Clarendon Press, Oxford, 2008).
- [12] L. Prandtl, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **8**, 85 (1928).
- [13] V. L. Popov, J. A. T. Gray, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **92**, 683 (2012).
- [14] G. A. Tomlinson, *Philosophical Magazine Series 7* **7**, 905 (1929).

- [15] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, E. Meyer, *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**, R619 (2001).
- [16] O. Braun, A. Naumovets, *Surface Science Reports* **60**, 79 (2006).
- [17] N. S. Tambe, B. Bhushan, *Nanotechnology* **16**, 2309 (2005).
- [18] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Physical Review Letters* **59**, 1942 (1987).
- [19] R. Bennewitz, *et al.*, *Physical Review B* **60**, R11301 (1999).
- [20] E. Gnecco, R. Bennewitz, A. Socoliuc, E. Meyer, *Wear* **254**, 859 (2003).
- [21] S. N. Medyanik, W. K. Liu, I. H. Sung, R. W. Carpick, *Physical Review Letters* **97**, 136106 (2006).
- [22] S. Maier, E. Gnecco, A. Baratoff, R. Bennewitz, E. Meyer, *Physical Review B* **78**, 045432 (2008).
- [23] N. N. Gosvami, T. Filleter, P. Egberts, R. Bennewitz, *Tribology Letters* **39**, 19 (2009).
- [24] P. Steiner, *et al.*, *Tribology Letters* **39**, 321 (2010).
- [25] Q. Y. Li, Y. L. Dong, A. Martini, R. W. Carpick, *Tribology Letters* **43**, 369 (2011).
- [26] N. N. Gosvami, P. Egberts, R. Bennewitz, *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 6942 (2011).
- [27] A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco, E. Meyer, *Physical Review Letters* **92**, 134301 (2004).
- [28] J. P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Wear* **261**, 939 (2006).
- [29] O. M. Magnussen, *Chemical Reviews* **102**, 679 (2002).
- [30] E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruna, *Chemical Reviews* **101**, 1897 (2001).
- [31] C. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie, 4. Auflage* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- [32] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie* (Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, 1996).

- [33] D. M. Kolb, *Surface Science* **500**, 722 (2002).
- [34] B. E. Conway, *Progress in Surface Science* **49**, 331 (1995).
- [35] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [36] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **56**, 930 LP (1986).
- [37] S. Fujisawa, E. Kishi, Y. Sugawara, S. Morita, *Physical Review B* **51**, 7849 (1995).
- [38] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surface Science Reports* **59**, 1 (2005).
- [39] U. Hartmann, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 465 (1991).
- [40] A. Marti, G. Haehner, N. D. Spencer, *Langmuir* **11**, 4632 (1995).
- [41] D. Leckband, J. Israelachvili, *Quarterly Reviews of Biophysics* **34**, 105 (2001).
- [42] J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan, *Science* **241**, 795 (1988).
- [43] A. C. Hillier, S. Kim, A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 18808 (1996).
- [44] D. Barten, J. M. Kleijn, J. Duval, J. Lyklema, M. A. Cohen Stuart, *Langmuir* **19**, 1133 (2003).
- [45] M. Valtiner, K. Kristiansen, G. W. Greene, J. N. Israelachvili, *Advanced Materials* **23**, 2294 (2011).
- [46] S. J. O'Shea, N. N. Gosvami, L. T. W. Lim, W. Hofbauer, *Japanese Journal of Applied Physics* **49**, 08LA01 (2010).
- [47] R. W. Carpick, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Journal of Colloid and Interface Science* **211**, 395 (1999).
- [48] I. Szlufarska, M. Chandross, R. W. Carpick, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 123001 (2008).
- [49] J. Gao, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 3410 (2004).
- [50] M. Ruths, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 2209 (2006).
- [51] T. J. Colburn, G. J. Leggett, *Langmuir* **23**, 4959 (2007).

- [52] J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Review of Scientific Instruments* **70**, 3967 (1999).
- [53] C. P. Green, *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **75**, 1988 (2004).
- [54] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **107**, 205 (1980).
- [55] I. Horcas, *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).
- [56] R. W. Carpick, M. Salmeron, *Chemical Reviews* **97**, 1163 (1997).
- [57] L. Xu, T. B. Ma, Y. Z. Hu, H. Wang, *Nanotechnology* **22**, 285708 (2011).
- [58] O. Zwörner, H. Holscher, U. D. Schwarz, R. Wiesendanger, *Applied Physics A* **66**, S263 (1998).
- [59] E. Gnecco, *et al.*, *Physical Review Letters* **84**, 1172 (2000).
- [60] S. Y. Krylov, J. W. M. Frenken, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 354003 (2008).
- [61] A. Socoliuc, *et al.*, *Science* **313**, 207 (2006).
- [62] K. S. K. Karupiah, Y. Zhou, L. K. Woo, S. Sundararajan, *Langmuir* **25**, 12114 (2009).
- [63] J. Weissmüller, *et al.*, *Science* **300**, 312 (2003).
- [64] M. Sagmeister, U. Brossmann, S. Landgraf, R. Würschum, *Physical Review Letters* **96**, 156601 (2006).
- [65] P. Wahl, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **108**, 073706 (2010).
- [66] T. Edison, US Patent 158787 (1875).
- [67] R. B. Waterhouse, *Tribology* **3**, 158 (1970).
- [68] M. N. F. Ismail, T. J. Harvey, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, A. Humphreys, *Wear* **267**, 1978 (2009).
- [69] S. Q. He, Y. G. Meng, Y. Tian, *Tribology Letters* **41**, 485 (2011).
- [70] N. Argibay, W. G. Sawyer, *Tribology Letters* **46**, 337 (2012).

- [71] A. Kailer, *et al.*, *Wear* **271**, 1922 (2011).
- [72] M. Binggeli, R. Christoph, H. E. Hintermann, J. Colchero, O. Marti, *Nanotechnology* **4**, 59 (1993).
- [73] M. Binggeli, R. Christoph, H. E. Hintermann, *Tribology Letters* **1**, 13 (1995).
- [74] E. Weilandt, A. Menck, O. Marti, *Surface and Interface Analysis* **23**, 428 (1995).
- [75] B. Schnyder, D. Alliata, R. Kötzt, H. Siegenthaler, *Applied Surface Science* **173**, 221 (2001).
- [76] Y. Zhu, G. H. Kelsall, H. A. Spikes, *Tribology Letters* **2**, 287 (1996).
- [77] W. Kautek, S. Dieluweit, M. Sahre, *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2709 (1997).
- [78] M. Nielinger, H. Baltruschat, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 3965 (2007).
- [79] V. Heine, L. D. Marks, *Surface Science* **165**, 65 (1986).
- [80] D. M. Kolb, *Progress in Surface Science* **51**, 109 (1996).
- [81] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Physical Review B* **42**, 9307 LP (1990).
- [82] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, *Physical Review Letters* **54**, 2619 (1985).
- [83] C. Woll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel, *Physical Review B* **39**, 7988 (1989).
- [84] Y. Hasegawa, P. Avouris, *Science* **258**, 1763 (1992).
- [85] D. N. Dunn, J. P. Zhang, L. D. Marks, *Surface Science* **260**, 220 (1992).
- [86] A. S. Dakkouri, *Solid State Ionics* **94**, 99 (1997).
- [87] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Behm, N. Batina, D. M. Kolb, *Surface Science* **296**, 310 (1993).
- [88] X. P. Gao, A. Hamelin, M. J. Weaver, *Physical Review Letters* **67**, 618 (1991).
- [89] H. Y. Nie, W. Mizutani, H. Tokumoto, *Surface Science* **311**, L649 (1994).

- [90] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **275**, 1097 (1997).
- [91] J. Schneider, D. M. Kolb, *Surface Science* **193**, 579 (1988).
- [92] D. J. Trevor, C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Physical Review Letters* **62**, 929 (1989).
- [93] M. Kleinert, A. Cuesta, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Surface Science* **430**, L521 (1999).
- [94] M. S. Zei, D. Scherson, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **229**, 99 (1987).
- [95] B. D. Cahan, H. M. Villullas, E. B. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **306**, 213 (1991).
- [96] O. M. Magnussen, J. Hagebock, J. Hotlos, R. J. Behm, *Faraday Discussions* **94**, 329 (1992).
- [97] G. J. Edens, X. Gao, M. J. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **375**, 357 (1994).
- [98] T. Nishizawa, *et al.*, *Surface Science* **367**, L73 (1996).
- [99] J. Lipkowski, Z. Shi, A. Chen, B. Pettinger, C. Bilger, *Electrochimica Acta* **43**, 2875 (1998).
- [100] F. Silva, A. Martins, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **467**, 335 (1999).
- [101] A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 5684 (2000).
- [102] D. M. Kolb, *Angewandte Chemie* **113**, 1198 (2001).
- [103] F. J. R. Nieto, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 11452 (2003).
- [104] T. Kondo, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 13197 (2007).
- [105] F. Simeone, D. Kolb, S. Venkatachalam, T. Jacob, *Angewandte Chemie* **119**, 9061 (2007).
- [106] S. Manne, J. Massie, V. B. Elings, P. K. Hansma, A. A. Gewirth, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 950 (1991).

- [107] F. Hausen, M. Nielinger, S. Ernst, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **53**, 6058 (2008).
- [108] W. H. Briscoe, *et al.*, *Nature* **444**, 191 (2006).
- [109] G. A. Parks, *Chemical Reviews* **65**, 177 (1965).
- [110] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **228**, 429 (1987).
- [111] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, K. Tellefsen, B. Barnett, *Electrochimica Acta* **34**, 1045 (1989).
- [112] H. Honbo, S. Sugawara, K. Itaya, *Analytical Chemistry* **62**, 2424 (1990).
- [113] C. M. Vitus, A. J. Davenport, *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 1291 (1994).
- [114] X. Gao, M. J. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **367**, 259 (1994).
- [115] M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Solid State Ionics* **94**, 171 (1997).
- [116] A. Chen, J. Lipkowski, *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 682 (1999).
- [117] J. Wiechers, T. Twomey, D. M. Kolb, R. J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **248**, 451 (1988).
- [118] M. Giesen, D. M. Kolb, *Surface Science* **468**, 149 (2000).
- [119] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **8**, 405 (1914).
- [120] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications* p. 965 (1992).
- [121] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. S. Pang, M. P. Staiger, *Chemical Reviews* **109**, 6712 (2009).
- [122] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chemical Reviews* **108**, 2238 (2008).
- [123] J. P. Hallett, T. Welton, *Chemical Reviews* **111**, 3508 (2011).
- [124] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chemical Reviews* **110**, 6595 (2010).
- [125] R. Bennowitz, persönliche Kommunikation (2012).

- [126] M.-D. Bermudez, A.-E. Jimenez, J. Sanes, F.-J. Carrion, *Molecules* **14**, 2888 (2009).
- [127] T. Predel, B. Pohrer, E. Schlücker, *Chemical Engineering & Technology* **33**, 132 (2010).
- [128] C. F. Ye, W. M. Liu, Y. X. Chen, L. G. Yu, *Chemical Communications* p. 2244 (2001).
- [129] I. Minami, *Molecules* **14**, 2286 (2009).
- [130] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chemical Society Reviews* **38**, 2590 (2009).
- [131] A. A. Kornyshev, *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 5545 (2007).
- [132] M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, *The Journal of Physical Chemistry B, Letters* **112**, 11868 (2008).
- [133] M. Gnahn, T. Pajkossy, D. M. Kolb, *Electrochimica Acta* **55**, 6212 (2010).
- [134] Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, Y.-M. Wei, J.-W. Yan, B.-W. Mao, *ChemPhysChem* **11**, 2764 (2010).
- [135] S. Baldelli, *Accounts of Chemical Research* **41**, 421 (2008).
- [136] M. Mezger, *et al.*, *Science* **322**, 424 (2008).
- [137] F. Endres, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 1724 (2010).
- [138] T. Cremer, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 5153 (2012).
- [139] R. Hayes, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 6855 (2011).
- [140] R. Atkin, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 6849 (2011).
- [141] X. Zhang, *et al.*, *Chemical Communications* **48**, 582 (2012).
- [142] I. Bou-Malham, L. Bureau, *Soft Matter* **6**, 4062 (2010).
- [143] G. Xie, J. Luo, D. Guo, S. Liu, *Applied Physics Letters* **96**, 043112 (2010).
- [144] S. Perkin, T. Albrecht, J. Klein, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 1243 (2010).
- [145] S. Perkin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 5052 (2012).
- [146] K. Kubo, S. Hirai, T. Tanaka, H. S., *Surface Science* **565**, L271 (2004).
- [147] N. Hirai, T. Yokogawa, T. Tanaka, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, 2295 (2006).

- [148] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 1709 (2010).
- [149] T. J. Senden, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **6**, 95 (2001).
- [150] X. Q. Liu, F. Zhou, Y. M. Liang, W. M. Liu, *Wear* **261**, 1174 (2006).
- [151] B. Bhushan, M. Palacio, B. Kinzig, *Journal of Colloid and Interface Science* **317**, 275 (2008).
- [152] M. Palacio, B. Bhushan, *Tribology Letters* **40**, 247 (2010).
- [153] O. Werzer, E. D. Cranston, G. G. Warr, R. Atkin, M. W. Rutland, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 5147 (2012).
- [154] F. Endres, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, R. Hayes, R. Atkin, *Faraday Discussions* **154**, 221 (2012).
- [155] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* **72**, 2275 (2000).
- [156] I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, S. Mori, *Tribology Letters* **30**, 215 (2008).
- [157] C. Zhao, A. M. Bond, X. Y. Lu, *Analytical Chemistry* **84**, 2784 (2012).
- [158] L. Li, Q. Yu, S. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 8290 (1999).
- [159] N. J. Brewer, B. D. Beake, G. J. Leggett, *Langmuir* **17**, 1970 (2001).
- [160] L. Zhang, Y. Leng, S. Jiang, *Langmuir* **19**, 9742 (2003).
- [161] C. Aliaga, C. S. Santos, S. Baldelli, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 3683 (2007).
- [162] M. F. Toney, *et al.*, *Physical Review Letters* **75**, 4472 (1995).
- [163] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, *Electrochimica Acta* **40**, 9 (1995).
- [164] R. Randler, M. Dietterle, D. M. Kolb, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **208**, 43 (1999).
- [165] M. D. Lay, K. Varazo, N. Srisook, J. L. Stickney, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **554-555**, 221 (2003).
- [166] N. Ikemiya, S. Miyaoka, S. Hara, *Surface Science* **327**, 261 (1995).

- [167] J. Hotlos, O. Magnussen, R. Behm, *Surface Science* **335**, 129 (1995).
- [168] I. V. Pobelov, G. Nagy, T. Wandlowski, *Journal of Chemical Sciences* **121**, 745 (2009).
- [169] S. Manne, P. K. Hansma, J. Massie, V. B. Elings, A. A. Gewirth, *Science* **251**, 183 (1991).
- [170] A. Labuda, *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **81**, 083701 (2010).
- [171] V. Maurice, H. H. Strehblow, P. Marcus, *Surface Science* **458**, 185 (2000).
- [172] T. Waldmann, *et al.*, *ChemPhysChem* **12**, 2565 (2011).
- [173] T. Filleter, *et al.*, *Physical Review Letters* **102**, 086102 (2009).
- [174] C. Lee, *et al.*, *Science* **328**, 76 (2010).