

MOLEKULARE SCHMIERUNG
UNPOLARER UND IONISCHER
SCHMIERMITTEL IM NANOSKALIGEN
SPALT

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Günther Andreas Krämer

Saarbrücken, 2019

Tage des Kolloquiums: 19.06.2019

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Roland Bennewitz
Prof. Dr. Uwe Hartmann

Vorsitz: Prof. Dr. Ralf Seemann

Akad. Mitarbeiter: Dr. Thomas John

Die vorliegende Arbeit wurde am INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken im Programmbereich *Nanotribologie* verfasst. Für die Möglichkeit dieses Projekt durchzuführen und für die fortwährende Unterstützung möchte ich dem Institut und der wissenschaftlichen Geschäftsführung herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Roland Bennewitz für die Betreuung und das Vertrauen in meine Arbeit. Prof. Uwe Hartmann möchte ich für die freundliche Übernahme der Berichterstattung danken.

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mittels dynamischer Scherkraftmikroskopie der Einfluss chemischer und physikalischer Oberflächeneigenschaften auf die Struktur und die Schereigenschaften unpolarer und ionischen Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt entscheidend von der Ausprägung und der Struktur der molekularen Lagenbildung beeinflusst werden. Diese hängt wiederum von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der einschnürenden Oberflächen ab. Die Affinität der Flüssigkeitsmoleküle zu den Oberflächen bestimmt dabei die Orientierung der Moleküle im Spalt sowie die Anzahl der zu beobachteten Lagen. Molekulare Lagenbildung wurde in allen untersuchten Flüssigkeiten und auf allen untersuchten Substraten beobachtet. Dabei handelte es sich sowohl um einfache als auch um technisch relevante Substrate und Flüssigkeiten. Auch konnte gezeigt werden, dass Schersteifigkeit und -Dämpfung im nanoskaligen Spalt nicht von der Normalkraft sondern nur von der Anzahl der molekularen Lagen im Spalt abhängen. Mittels elektrochemischer Methoden war es möglich die molekulare Lagenbildung sowie die Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten zu kontrollieren. Die Wahl geeigneter Materialien, Beschichtungen oder das Anlegen von elektrischen Potenzialen ermöglicht damit die aktive Kontrolle der molekularen Struktur und der Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt.

2 Abstract

In this work, dynamic shear force microscopy was employed to study the influence of physical and chemical surface properties upon the structure and the shear properties of nanometer confined liquids. It could be shown that molecular layering strongly influences the shear properties in nanometer confinement. The structure and magnitude of the molecular layers in turn depend on the physico-chemical properties of the confining surfaces. The affinity of the confined molecules to the surfaces defines the orientation of the molecules in the gap and the number of observable molecular layers. Molecular layering was observed in all investigated liquids and on all substrates. Both simple as well as technical liquids and substrates were used. It could also be shown that shear stiffness and shear damping in confinement depend only on the number of molecular layers between the confining walls and not on the applied normal load. Using electrochemical methods, it was possible to control molecular layering as well as the shear properties of ionic liquids. The choice of appropriate materials, coatings or the application of electrical potentials allow the active control of molecular structure and shear properties in nanometer confinement.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Zusammenfassung | I |
| 2 | Abstract | III |
| 3 | Einleitung | 1 |
| 3.1 | Reibung und Schmierung | 2 |
| 3.2 | Ziel der Arbeit | 5 |
| 4 | Stand der Wissenschaft | 7 |
| 4.1 | Schmierung im nanoskaligen Spalt | 7 |
| 4.1.1 | Theoretische Grundlagen der molekularen Lagenbildung | 7 |
| 4.1.2 | Molekulare Lagenbildung von Flüssigkeiten im nanoska- ligen Spalt | 8 |
| 4.1.3 | Schereigenschaften von Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt | 14 |
| 5 | Experimentelles | 21 |
| 5.1 | Rasterkraftmikroskopie | 21 |
| 5.1.1 | Keysight 5500 AFM | 21 |
| 5.1.2 | Dynamische Scherkraftmikroskopie | 23 |
| 5.1.3 | Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie | 26 |
| 5.2 | Federbalken | 28 |
| 5.2.1 | Präparation der magnetischen Federbalken | 28 |
| 5.2.2 | Kalibrierung der Federbalkenverbiegung | 28 |
| 5.2.3 | Kalibrierung der Federbalkensteifigkeit und -dämpfung . | 32 |
| 5.3 | Verwendete Flüssigkeiten | 33 |
| 5.3.1 | Unpolare Flüssigkeiten | 34 |
| 5.3.2 | Ionische Flüssigkeiten | 36 |
| 5.4 | Präparation der Substratoberflächen | 37 |
| 5.5 | Experimentelles Vorgehen | 40 |
| 5.5.1 | Statische Kraftspektroskopie | 40 |
| 5.5.2 | Dynamische Kraftspektroskopie | 40 |
| 5.6 | Datenauswertung | 41 |
| 5.6.1 | Kraft-Abstand-Kurven | 41 |
| 5.6.2 | Laterale Amplitude | 42 |
| 5.6.3 | Resonanzfrequenzverschiebung | 43 |
| 6 | Ergebnisse und Diskussion | 45 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.1 | Molekulare Lagenbildung unpolarer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt | 45 |
| 6.2 | Schereigenschaften unpolarer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt | 63 |
| 6.2.1 | Schereigenschaften von Hexadecan und 1-Hexadecen im nanoskaligen Spalt | 64 |
| 6.2.2 | Schereigenschaften von OMCTS im nanoskaligen Spalt . | 69 |
| 6.3 | Elektrochemische Kontrolle der molekularen Lagenbildung ionischer Flüssigkeiten | 74 |
| 6.4 | Elektrochemische Kontrolle der Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt | 87 |
| 6.4.1 | Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten auf Gold . . . | 87 |
| 6.4.2 | Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten auf rostfreiem Stahl | 101 |
| 7 | Zusammenfassende Diskussion | 105 |
| 7.1 | Molekulare Lagenbildung | 105 |
| 7.2 | Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt | 106 |
| 7.3 | Ergebnisse auf einen Blick | 108 |
| 8 | Publikationen | 111 |
| 9 | Danksagungen | 113 |
| | Literatur | 115 |

3 Einleitung

Reibung und die Kontrolle von Reibung sind Themen, die in vielfältigen Aspekten des alltäglichen Lebens eine Rolle spielen. Aktuelle Studien [1] zeigen, dass 23 % des Weltenergieverbrauchs (119 EJ) auf Reibung und Verschleiß zurückgeführt werden können. 20 % (103 EJ) der Weltenergieproduktion werden zum Überwinden von Reibung aufgewandt und 3 % (16 EJ) für das Ersetzen verschlissener Bauteile. Moderne tribologische Lösungen können dabei die Energieverluste langfristig (15 Jahre) um 40 % und kurzfristig (8 Jahre) um 18 % senken. Dies entspricht im globalen Kontext 1,3 % des weltweiten Bruttoinlandsprodukts oder 8,7 % des weltweiten Energieverbrauchs. Gleichzeitig können diese Energieeinsparungen auch zu einer Senkung des weltweiten CO₂-Ausstoßes beitragen. Diese betragen kurzfristig 1460 Mt und langfristig 3140 Mt. Dies verdeutlicht die Bedeutung tribologischer Forschung für eine nachhaltige Entwicklung. Die Tribologie ist dabei ein sehr interdisziplinäres Forschungsfeld. Bis in die 1980er Jahre fand die meiste tribologische Forschung auf makroskopischen Skalen an ingenieurwissenschaftlichen Forschungseinrichtungen statt. Schwerpunkte der Arbeiten waren dabei die Verringerung von Reibung und Verschleiß sowie die Entwicklung besserer Schmierstoffe. In den 1980er kam es, maßgeblich beeinflusst durch die Entwicklung neuer Forschungsmethoden wie des *surface force apparatus* (SFA), des Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope*, AFM) und neuartiger Computersimulationen zur Etablierung der Nanotribologie als eigenständigem Forschungszweig. Dies führte zu verstärkter Beteiligung von Naturwissenschaftlern wie Physikern, Chemikern und Materialwissenschaftlern an der tribologischen Forschung. Schwerpunkte der Nanotribologie war weniger die Verringerung von Reibung und Verschleiß, sondern das Erlangen eines grundlegenden Verständnisses der bei Reibung, Verschleiß und Schmierung auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse.

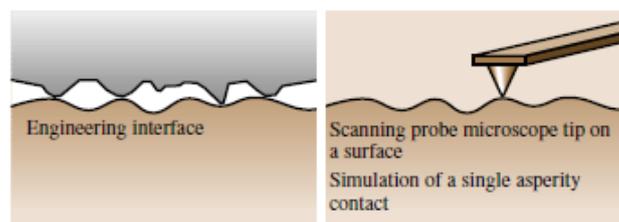


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Kontakts zweier technischer Oberflächen und des Kontakts einer AFM-Spitze mit einer technischen Oberfläche. (Übernommen aus [2])

Bei der Betrachtung tribologischer Probleme ist es wichtig im Kopf zu behalten, dass Oberflächen nicht flach, sondern rau sind. Abbildung 1 zeigt schematisch die Textur realer Oberflächen, sowie die Nachbildung dieses Kontakts mithilfe eines Rastersondenmikroskops. Kommen zwei Oberflächen in Kontakt, so finden der Kontakt und damit auch Reibung und Verschleiß zwischen den Rauigkeitsspitzen (englisch *asperities*) der Oberflächen statt. Die reale Kontaktfläche ist deutlich geringer als die aufgrund der Kontaktgeometrie bestimmte nominale Kontaktfläche. Entsprechend sind die im Kontakt wirkenden Kräfte und Drücke deutlich höher als aufgrund der Kontaktgeometrie zu erwarten ist. Die Nanotribologie erforscht die Prozesse, die auf der Größenskala der einzelnen Rauigkeitsspitzen ablaufen, um daraus ein grundlegendes Verständnis von Reibung und Verschleiß zu erlangen.

3.1 Reibung und Schmierung

Die am weitesten verbreitete Methode zur Reduktion von Reibung ist die Schmierung. Dabei wird zwischen die beiden sich bewegenden Körper ein drittes Medium, der sogenannte Schmierstoff, eingebracht. Dieser kann fest, flüssig oder gasförmig sein, wobei aufgrund ihrer leichteren Handhabung meist flüssige Schmierstoffe bevorzugt werden. Der Schmierstoff weist eine geringere Scherfestigkeit als die beiden Oberflächen auf. Klassische flüssige Schmierstoffe sind Wasser, Mineralöle, pflanzliche Öle oder synthetische Öle. Moderne Schmieröle sind meist Mischungen aus verschiedenen Komponenten, wobei die einzelnen Komponenten unterschiedliche Funktionen erfüllen. Das Grundöl ist der eigentliche Schmierstoff. Seine primäre Funktion ist die Kontrolle von Reibung und Verschleiß über die beabsichtigte Lebensdauer des Systems. Sekundäre Funktionen sind das Entfernen von Wärme, Schmutz und Abrieb aus dem Kontakt und Schutz der Oberflächen vor Korrosion. Dem Grundöl werden verschiedene Additive zugegeben. Wichtige Additiv-Klassen sind Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Emulgatoren, Entschäumer, Viskositätsmodifizierer und Verschleißinhibitoren [3].

Einen guten Überblick über die Charakteristik eines flüssig-geschmierten Tribosystems bietet die Stribeck-Kurve (Abb.2 c). Diese stellt den Reibungskoeffizienten als Funktion der Gümbel-Hersey-Zahl $\eta N/P$, mit η der Viskosität des Schmiermittels, N der Geschwindigkeit und P dem Druck dar. Aus der Form der Kurve wird deutlich, dass an der Schmierung verschiedene konkurrierende Mechanismen beteiligt sein müssen. Abbildung 2 fasst diese Mechanismen zusammen. Bei niedrigen Geschwindigkeiten und hohen Drücken liegt sogenannte

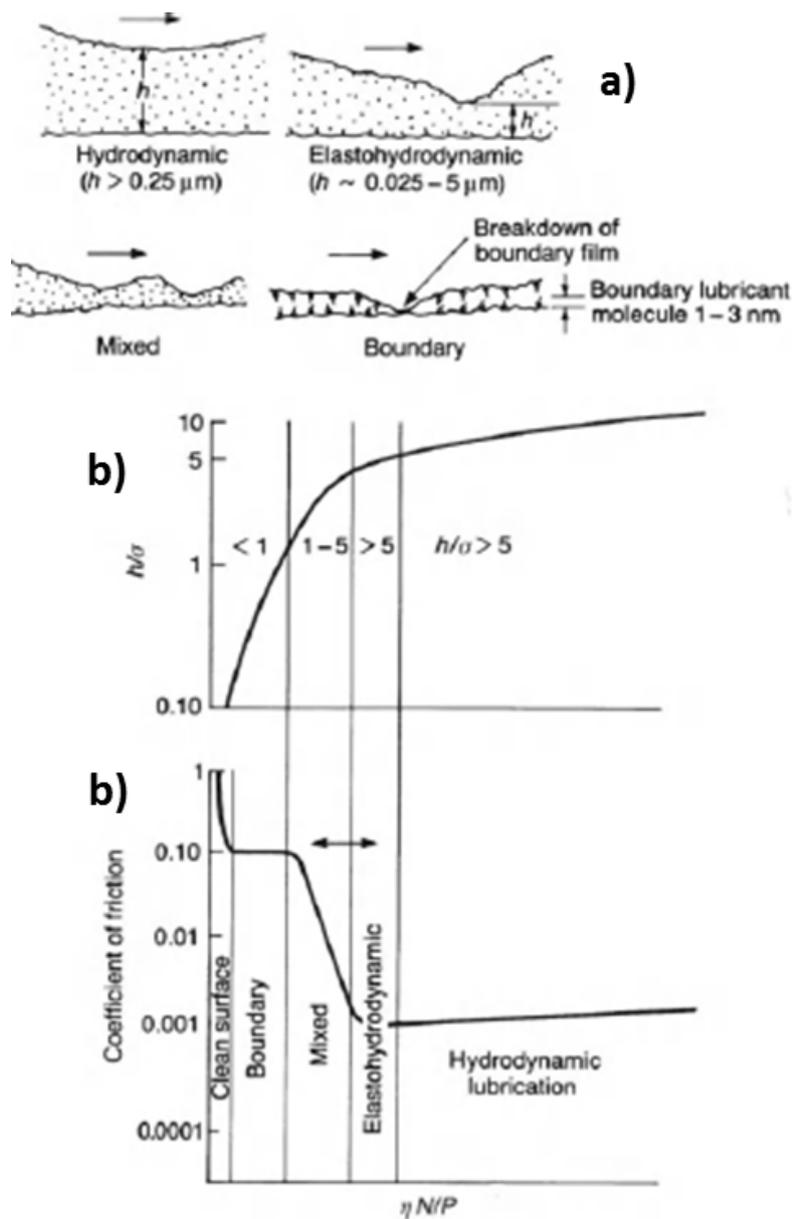


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verschiedenen Schmier-Regime (a) sowie die Entwicklung des Schmierfilmparameters $h\sigma$ (b) und des Reibungskoeffizienten (c) als Funktion der sogenannten Gümbel-Hersey-Zahl $\eta N/P$. Dabei ist h die Dicke des Schmiermittelfilms, σ die kombinierte Standardabweichung der Rauigkeit beider Oberflächen, η die Viskosität des Schmiermittels, N die Geschwindigkeit, P der Druck des Tribosystems. Letztere Kurve wird auch Stribeck-Kurve genannt. (Übernommen aus [4])

Grenzschnierung (engl. *boundary lubrication*) vor. Der Reibungskoeffizient ist hoch und der Schmierfilm ist nur wenige nm dick. Der Schmierfilm ist nicht durchgehend und die beiden Oberflächen sind durch Rauigkeitsspitzen in direktem Kontakt. Die auf dem System liegende Last wird nicht vom Schmiermittel, sondern von den Rauigkeitsspitzen getragen. Durch den direkten Kontakt der Oberflächen sind Reibung und Verschleiß hoch. Wird die Gümbel-Hersey-Zahl erhöht, zum Beispiel durch Erhöhen der Geschwindigkeit oder Absenken des Drucks, kommt es nach Überschreiten eines kritischen Werts zu einer Verringerung des Reibungskoeffizienten um mehrere Größenordnungen. Der Bereich dieser Verringerung wird Teilschnierung (engl. *mixed lubrication*) genannt. Die Schmierfilmdicke ist größer als in der Grenzschnierung, es kommt aber noch zu direktem Kontakt der Oberflächen. Die Last wird sowohl vom Schmierfilm als auch von den Rauigkeitsspitzen getragen. Bei einer weiteren Erhöhung der Gümbel-Hersey-Zahl kommt man in den Bereich der hydrodynamischen Schnierung (auch Vollschnierung genannt, engl. *hydrodynamic lubrication*). Der Schmierfilm zwischen den Oberflächen ist dicker als $0,25\ \mu\text{m}$, es kommt zu keinem Kontakt zwischen den Rauigkeitsspitzen. Die Last wird komplett vom Schmierfilm getragen. Der Reibungskoeffizient ist sehr niedrig und steigt langsam mit N an. Ein Unterregime der hydrodynamischen Schnierung ist die elastohydrodynamische Schnierung. In diesem Bereich ist der Reibungskoeffizient am niedrigsten. Daher werden technische Systeme, wenn möglich, in diesem Bereich betrieben.

Eine Betrachtung der Stribeck-Kurve macht deutlich, wie wichtig ein tragfähiger Schmierfilm für die Kontrolle von Reibung und Verschleiß ist. Ohne diesen kommt es zum Herausdrücken des Schmiermittels aus dem Kontakt und damit zu direktem Kontakt der Rauigkeitsspitzen der beiden Oberflächen. Direkter Kontakt der Rauigkeitsspitzen führt zu höherer Reibung und höherem Verschleiß, was sich in einem erhöhtem Energieverbrauch und einer verringerten Standzeit des tribologischen Systems niederschlägt. Zum Erreichen hoher Standzeiten und niedrigen Energieverbrauch ist ein tieferes Verständnis des Verhaltens von Schmiermittel unter hoher Einschnürung, d.h. im nanoskalierten Spalt, notwendig. Dabei ist nicht nur das Verhalten des Schmiermittels bei Verringerung der Spaltdicke, also bei Erhöhung des Drucks, von Interesse sondern auch der Einfluss dieser Einschnürung auf die Schereigenschaften des Schmiermittels. Das Ziel dieser Arbeit ist die genauere Untersuchung dieses Einflusses.

3.2 Ziel der Arbeit

Bisherige Arbeiten zu diesem Thema beschäftigen sich hauptsächlich mit der Struktur und den dynamischen Eigenschaften des Schmiermittels normal zu den Oberflächen. Dabei hat sich zur Reduktion der Komplexität des Problems der *single-asperity-contact* als Kontaktgeometrie etabliert. Beim *single-asperity-contact* wird, wie in Abbildung 1 schematisch für eine AFM-Spitze dargestellt ist, eine einzelne Rauigkeitsspitze in Kontakt mit einer Oberfläche gebracht. Aus dem Reibungs- und Verschleißverhalten dieses Kontakts können Rückschlüsse auf grundlegende Reibungs- und Verschleißmechanismen gezogen werden. Messtechniken, die einen *single-asperity-contact* bieten, sind die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) und der *surface force apparatus* (SFA). Die Messungen dieser Arbeit wurden mittels verschiedener Rasterkraftmikroskopietechniken durchgeführt, da die Kontaktgeometrie des AFMs mit Kontaktradien im Bereich < 10 nm dem Kontakt zwischen Oberflächenrauigkeiten deutlich stärker ähnelt als die Kontaktgeometrie des SFAs, bei dem die Kontaktradien $40 \mu\text{m}$ [2] betragen können. Die Hauptmethoden waren dabei die Kraftspektroskopie zur Untersuchung der Struktur der Schmiermittel normal zu den einschnürenden Oberflächen und die dynamische Scherkraftmikroskopie (engl. *dynamic shear force microscopy*, DSFM) zur Charakterisierung der Schereigenschaften von Schmiermitteln im nanoskaligen Spalt. Zusätzlich wurden Lateralkraftmikroskopiemessungen zur Untersuchung der lateralen Struktur der Schmiermittel durchgeführt. Bei den untersuchten Schmiermitteln handelte es sich um Modellsubstanzen wie Hexadecan, 1-Hexadecen und OMCTS (Octamethylcyclotetrasiloxan), Grundöle wie verschiedene Poly-1-decene, voll formulierte Schmieröle und ionische Flüssigkeiten. Auch wurde der Einfluss chemischer und physikalischer Eigenschaften der Oberflächen auf das Verhalten der Schmiermittel untersucht. Dazu wurden die Messungen an unterschiedlichen Oberflächen wie Glimmer, Gold, Graphit, Graphene und Stahl sowie, durch einen elektrochemischen Aufbau, bei unterschiedlichen Oberflächenpotenzialen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur der untersuchten Schmiermittel im nanoskaligen Spalt deutlich von der Struktur im *bulk* unterscheidet. Die Strukturänderungen, besonders die molekulare Lagenbildung der Schmiermittelmoleküle, hatten einen deutlichen Einfluss auf die Schereigenschaften der Schmiermittel im nanoskaligen Spalt.

4 Stand der Wissenschaft

4.1 Schmierung im nanoskaligen Spalt

Wie bereits erwähnt ist das Verhalten von sehr dünnen Schmiermittelfilmen ein für Reibung und Verschleiß entscheidendes Thema. In realen Kontakten kommt es durch die Rauigkeit der Oberflächen immer wieder dazu, dass der Schmiermittelfilm bis auf wenige molekulare Lagen komprimiert, oder auch ganz aus dem Kontakt herausgedrückt wird. Ein direkter Kontakt der Oberflächen des Systems führt fast immer zu unerwünschten Effekten wie verstärkter Reibung und Verschleiß. Daher ist die Kenntnis des Verhaltens von Schmiermitteln im nanoskaligen Spalt von großer Bedeutung. Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über die bisherige Arbeit zur Schmierung im nanoskaligen Spalt geben.

4.1.1 Theoretische Grundlagen der molekularen Lagenbildung

Die meisten Ansätze zur Beschreibung von Flüssigkeiten im Spalt sind kontinuumsmechanischer Natur. Ein Beispiel dafür ist die nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek benannte DLVO-Theorie [5][6]. Die DLVO-Theorie beschreibt die zwischen zwei Oberflächen in einer Flüssigkeit wirkende Kraft als Funktion des Abstands D und behandelt Flüssigkeiten als strukturlose Medien. Die Wechselwirkung ist dabei aus attraktiven Van-der-Waals-Kräften und repulsiven elektrischen Doppelschichtkräften zusammengesetzt. Die Abhängigkeit der Kräfte von D ist für erstere $\propto -D^{-n}$ und für letztere $\propto e^{-\kappa D}$. Bei geringen Spaltdicken, im Bereich einiger molekularer Durchmesser, stoßen kontinuumsmechanische Ansätze an ihre Grenzen, da die diskreten Größen der Moleküle mit in Betracht gezogen werden müssen. Diese führen zu molekularen Dichtefluktuationen und der Bildung molekularer Lagen [7]. Aus dieser molekularen Lagenbildung resultieren mit der Spaltdicke abklingende oszillatorische Kräfte sowie Änderungen der Schereigenschaften der Schmiermittel.

Die oszillatorischen Kräfte sind eine direkte Folge der Geometrie der Flüssigkeitsmoleküle und ihrer lokalen Verteilung. Ein Zusammenhang besteht auch zu den radialen Verteilungsfunktionen der Moleküle an den Oberflächen. Um jedes Molekül gibt es eine radiale Dichtefluktuation. Befinden sich die Moleküle an einer Oberfläche wird daraus eine oszillierende Fluktuation der Moleküldichte als Funktion des Abstands. Überlappen zwei Dichtefunktionen, kommt es zu einer Oszillation der totalen Energie als Funktion des Abstands der beiden

Oberflächen. Daraus resultiert eine oszillatorische Kraft. Diese kann durch eine Orientierung der Moleküle entlang der Oberflächen weiter verstärkt werden [8]. In erster Näherung lässt sich die Oberflächenenergiedichte $v_{int}(D)$ zwischen den Oberflächen mit der Summe einer exponentiell abnehmenden Kosinus-Funktion und einer E-Funktion der Form

$$v_{int}(D) = v_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi D}{\sigma}\right) \cdot e^{-\frac{D}{\lambda_0}} + v_1 \cdot e^{-\frac{D}{\lambda_1}} \quad (1)$$

beschreiben [9]. Dabei ist D der Abstand zwischen beiden Oberflächen und σ der Moleküldurchmesser. v_i und λ_i sind die Oberflächenenergien und die charakteristischen Abklinglängen. Dabei beschreibt der erste Summand die langreichweitige Wechselwirkung, während der zweite Summand eine nur bei kurzen Abständen zum Tragen kommende Korrektur ist. Bei Abständen, die das Vielfache des Moleküldurchmessers betragen, treten in der Wechselwirkung Minima bzw. Maxima auf.

Werden diese Kräfte experimentell, beispielsweise mittels eines *surface force apparatus* (SFA) oder eines Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope*, AFM) gemessen, so sind während der Annäherung der Oberflächen häufig nur die repulsiven Abschnitte der Kraft zugänglich. Anstelle der attraktiven Abschnitte treten Instabilitäten in Form von Sprüngen auf. Diese sind durch die finite Steifigkeit des Kraftsensors bedingt. Wird der Gradient der attraktiven Kräfte größer als die Steifigkeit des Kraftsensors, d.h. $\frac{\partial F}{\partial D} < -k_{norm}$, so springt dieser auf die nächste steigende Flanke. Mit sehr steifen Sensoren ist der gesamte Kraftbereich zugänglich. In der Praxis haben steife Sensoren allerdings eine geringere Empfindlichkeit, was zu größeren Messfehlern führt.

4.1.2 Molekulare Lagenbildung von Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt

Der erste experimentelle Nachweis molekularer Lagenbildung im nanoskaligen Spalt wurde 1980 von Horn et al.[10] erbracht. Unter Verwendung des *surface force apparatus* konnten sie in Octamethylcyclotetrasiloxan (kurz OMCTS) zwischen zwei Zylindern mit atomar flachen Glimmer-Oberflächen abklingend-oszillatorische Kräfte mit einer Periodizität im Bereich der molekularen Dimensionen von OMCTS messen (siehe Abb. 3). Auch konnten sie eine Abhängigkeit zwischen der Anzahl der zwischen den beiden Oberflächen eingespernten molekularen Lagen und ihrer durchschnittlichen Dicke nachweisen [12]. Für

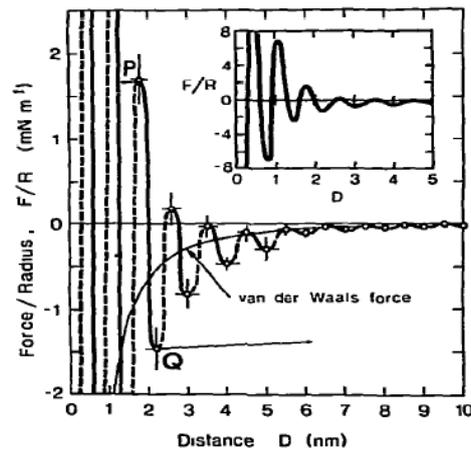


Abbildung 3: Die Normalkraft F als Funktion des Abstands D zwischen zwei durch OMCTS getrennten, gekrümmten Glimmer-Oberflächen mit Radius $R = 1 \text{ cm}$. Die Pfeile P und Q geben Sprünge von instabilen zu stabilen Positionen an. Zum Vergleich wurde die nach Kontinuumsmechanik erwartete Van-der-Waals-Kraft mit aufgetragen. Das *inset* zeigt die Messkurve in einer veränderten Skala. (Übernommen aus [10])

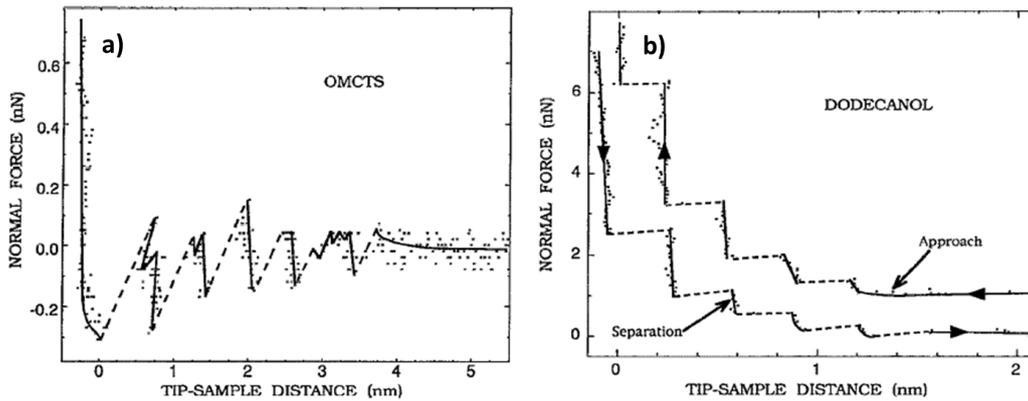


Abbildung 4: a) Kraft zwischen AFM-Spitze und Graphit-Oberfläche, aufgenommen in OMCTS, als Funktion des Spitze-Probe-Abstands. Die Annäherungsgeschwindigkeit betrug 5 nm/s . Die gestrichelte Linie entspricht den Sprüngen der Spitze. b) Kraft zwischen AFM-Spitze und Graphit-Oberfläche, aufgenommen in Dodecanol, als Funktion des Spitze-Probe-Abstands. Die Annäherungsgeschwindigkeit betrug 5 nm/s . Die gestrichelte Linie entspricht den Sprüngen der Spitze. Die Annäherungskurve wurde zur besseren Sichtbarkeit um 1 nN verschoben. (Übernommen aus [11])

weniger als fünf molekulare Lagen betragen die durchschnittlichen Lagenabstände 0,85 nm, ab der fünften Lage waren es 1,05 nm. Die Lagenbildung wurde für Zylinderabstände kleiner 10 Moleküldurchmesser beobachtet. Die ersten Messungen molekularer Lagenbildung mithilfe eines Rasterkraftmikroskops wurden 1992 von O'Shea et al. präsentiert [11][13]. Sie konnten molekulare Lagenbildung von OMCTS (Abb. 4a) und n-Dodecanol (Abb. 4b) zwischen der Spitze eines Si_3N_4 -Federbalkens und einer Graphitoberfläche nachweisen. Die durchschnittlichen Lagenabstände waren 0,73 nm für OMCTS und 0,35 nm für n-Dodecanol. Ergänzend zu experimentellen Arbeiten in Form von SFA- und AFM-Messungen wurde das Thema der molekularen Lagenbildung theoretisch und mit Computersimulationen untersucht. Erste Vorhersagen von Lagenbildung im Spalt zwischen zwei harten Wänden wurden von Snook et al. [14] mittels Monte-Carlo-Simulationen erbracht. Molekulardynamik-Simulationen (MD) von Magda et al. [15] konnten ebenfalls Dichtefluktuationen und molekulare Lagenbildung im nanoskaligen Spalt nachweisen. Seit diesen ersten Arbeiten wurden viele unterschiedliche Flüssigkeiten und Substrate mit SFA und AFM auf molekulare Lagebildung untersucht. Der folgende Abschnitt soll, geordnet nach Flüssigkeitstypen, einen Überblick über diese Arbeiten geben.

Sphärische Moleküle

Wie schon erwähnt, wurde der erste Nachweis molekularer Lagebildung am sphärischen OMCTS erbracht. Andere sphärische Moleküle bei denen molekulare Lagenbildung nachgewiesen werden konnte sind Tetrakis(2-ethylhexoxy)silan (TEHOS) [16] und Cyclohexan [12]. In beiden Fällen entsprechen die gemessenen Lagenabstände den Moleküldurchmessern. MD-Simulationen von OMCTS [17] und Cyclohexan [18] sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Lineare Moleküle

Molekulare Lagenbildung wurde bei einer Vielzahl linearer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Christenson et al. konnten mittels SFA molekulare Lagenbildung bei allen geradzahligen Alkanen von Hexan bis zu Hexadecan nachweisen [19]. Die typischen Abstände zwischen den Lagen betragen für alle Moleküle zwischen 0,4 und 0,5 nm, was dem Durchmesser einer Methyl-Gruppe entspricht. Dies bedeutet, dass die Moleküle sich in gestreckter Form zwischen den Oberflächen anordnen. Klein et al. und Gosvami et al. konnten mittels AFM molekulare Lagebildung in Hexadecan auf Graphit nachweisen [20][21]. Dabei wurden

ebenfalls typische Lagenabstände von 0,4 nm beobachtet. Weitere lineare Moleküle, bei denen Lagebildung beobachtet wurde, sind z.B. n-Dodecanol [11][22], n-Decanol [22], Decan und Dodecan [23]. In allen Fällen wurden Lagenabstände von $0,40 \pm 0,05$ nm gemessen. Die molekulare Lagenbildung linearer Alkane wurde intensiv simuliert. MD-Simulationen von Hexan [24], Octan [25], Decan [26], Hexadecan [27][28][29][30], und Monte-Carlo-Simulationen von Decan [31] finden alle molekulare Lagen mit Lagenabständen im Bereich der Moleküldurchmesser und sind damit in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Verzweigte Moleküle

Molekulare Lagenbildung verzweigter Moleküle war lange ein kontrovers diskutiertes Thema, und die Ergebnisse von SFA- und AFM-Messungen unterscheiden sich deutlich. In manchen SFA-Messungen konnte anstelle der für molekulare Lagenbildung typischen oszillatorischen Kräfte nur eine langreichweitig repulsive Kraft gemessen werden [32][33][34]. Andere SFA-Studien beobachteten die erwarteten oszillatorischen Kräfte [35][36], mit Lagenabständen im Bereich der Moleküldimensionen. Die Asymmetrie der verzweigten Ketten scheint die Ordnung der Moleküle zu verringern. Mittels AFM konnte molekulare Lagenbildung für eine Reihe verzweigter Moleküle nachgewiesen werden. Lim und O'Shea [37] konnten in Squalan, einem stark verzweigten Kohlenwasserstoff, zwischen einer Silizium-AFM-Spitze und einer Graphitoberfläche molekulare Lagenbildung nachweisen. Der durchschnittliche Lagenabstand war $0,57 \pm 0,06$ nm, was über den für lineare Moleküle gemessenen Werten liegt. Lim und O'Shea führen diesen Unterschied auf die Präsenz der Seitenketten und eine geringere Ordnung innerhalb der molekularen Lagen zurück. In [38] wurde molekulare Lagenbildung auch in 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (HMN) nachgewiesen. Simulationen verzweigter Moleküle ähneln den AFM-Ergebnissen und finden molekulare Lagenbildung für eine Vielzahl unterschiedlicher Moleküle, wie 2-Methylheptan [25] [31], 2,2-Dimethyloctan [26], 2-Methylundecan [31], 2,6,11,15-Tetramethylhexadecan [30] und Squalan [27]. Röntgenreflektometriestudien in Squalan auf $SiO_2/Si(100)$ -Oberflächen finden mit den AFM-Beobachtungen übereinstimmende Dichtefluktuationen. Damit ist nachgewiesen, dass die beobachtete molekulare Lagenbildung kein Effekt des nanoskaligen Spalts, sondern ein intrinsisches Verhalten von Flüssigkeiten nahe Oberflächen ist.

Die Unterschiede zwischen manchen SFA-Ergebnissen auf der einen und AFM- und Simulations-Ergebnissen auf der anderen Seite können durch den Unterschied in der Kontaktgeometrie erklärt werden [37]. Während im SFA die

Kontaktflächen viele μm^2 betragen können, sind sie für AFM und Simulationen nur einige nm^2 groß.

Ionische Flüssigkeiten

Auch wenn die erste Veröffentlichung zur Synthese einer ionischen Flüssigkeit (*ionic liquids*, ILs), Ethylammoniumnitrat (EAN), schon über 100 Jahre alt ist [39], hat sich erst in den letzten 20 Jahren ein größeres Interesse an ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Für die Tribologie sind ILs potentiell als thermisch stabile, nicht volatile, nicht entflammbare und elektrisch leitfähige Schmiermittel von großem Interesse [40][41][42][43]. Dabei sind sie möglicherweise in der Lage, trotz niedriger Viskosität hohe Lasten zu tragen. Dieses Phänomen kann auf die Struktur der ionischen Flüssigkeiten an Oberflächen, molekularer Lagenbildung, zurückgeführt werden [44]. SFA-Messungen in EAN und EAN/Wassergemischen zeigen bis zu 8 für molekulare Lagenbildung charakteristische Kraftoszillationen mit Lagenabständen zwischen 0,5 – 0,6 nm [45]. Andere ILs, in denen mittels SFA molekulare Lagenbildung nachgewiesen wurde, sind zum Beispiel 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat ($[EMIM][EtSO]_4$) [46], 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat ($[BMIM][BF_4]$) [47], 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat ($[BMIM][PF_6]$) oder 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethan)sulfonyl]imid ($[C_4C_1Pyrr][NTf_2]$) [48]. Einen genaueren Überblick bietet [49].

Auch mit AFM ist die molekulare Lagenbildung ionischer Flüssigkeiten leicht nachzuweisen. Atkin und Warr [50] konnten für verschiedene ILs molekulare Lagenbildung auf Graphit und Glimmer nachweisen. Die Lagenbildung auf Glimmer war stärker ausgeprägt, was mit der höheren Oberflächenladung von Glimmer erklärt werden kann. Darauf aufbauend wurde entdeckt, dass die molekulare Lagenbildung ionischer Flüssigkeiten durch Kontrolle der Oberflächenladung im EC-AFM oder durch Kontrolle des zwischen Probe und Spitze anliegenden Potentials kontrollierbar ist. Hayes et al. [51] konnten zeigen, dass die Ordnung der Ionen vom elektrochemischen Potenzial der Oberflächen abhängt. Ähnliches wurde von Zhang et al. [52] und Black et al. [53] berichtet. Eine Übersicht über die molekulare Struktur und die molekulare Lagenbildung ionischer Flüssigkeiten bietet [54]. Ähnlich wie bei verzweigten Kohlenwasserstoffen treten Dichtefluktuationen, d.h. molekulare Lagenbildung, in ionischen Flüssigkeiten an Oberflächen auch ohne das Einsperren der Flüssigkeiten in einen nanoskaligen Spalt auf. Röntgenrefraktometriemessungen zeigen für verschiedene ILs auf unterschiedlichen Substraten molekulare Lagenbildung [44].

Für manche ILs kann sogar in der *bulk*-Flüssigkeit die Bildung von lamellenartigen Strukturen, ähnlich molekularen Lagen, beobachtet werden [54]. Wie bei EC-AFM-Messungen ist die genaue Struktur der Lagen durch Änderung der Oberflächenladung kontrollierbar [55].

Neben den experimentellen Nachweisen molekularer Lagenbildung ionischer Flüssigkeiten gibt es auch umfangreiche theoretische (z.B. [56], [57], [58]) und simulatorische Arbeiten. Pinilla et al. [59] konnten in Molekulardynamiksimulationen starke molekulare Lagenbildung für eine ionische Flüssigkeit im nanoskaligen Spalt zwischen parallelen Wänden nachweisen. Bei Untersuchung des Einflusses der Ladungsdichte konnten Kirchner et al. [60] molekulare Lagenbildung zwischen unterschiedlich geladenen Wänden beobachten. Canova et al. [61] konnten zeigen, dass die Details der Wechselwirkungen zwischen den Ionen entscheidend für die Empfindlichkeit der Ionen bezüglich Polarisierung durch ein externes Feld sind. Pivnic et al. [62] simulieren das Verhalten einer ionischen Flüssigkeit zwischen einer AFM-Spitze und einer Graphit-Elektrode. Die Arbeit von Merlet et al. [63] fasst die Ergebnisse verschiedener Molekulardynamik- und Monte-Carlo-Simulationen ionischer Flüssigkeiten an Elektroden unterschiedlicher Form zusammen.

Mischungen

Bisher haben sich relativ wenige Arbeiten mit der molekularen Lagenbildung in Mischungen beschäftigt. Christenson [64] konnte molekulare Lagenbildung im SFA in Mischungen aus OMCTS und Cyclohexan beobachten. Für niedrige Konzentrationen von Cyclohexan in OMCTS blieben die Lagenabstände unverändert, Reichweite und Amplitude der Kraftoszillation waren im Vergleich zum reinen OMCTS niedriger. Bei einer äquimolaren Mischung aus OMCTS und Cyclohexan wurden Amplitude und Reichweite der Oszillation weiter verringert, die gemessenen Lagenabstände waren intermediär zwischen den beiden Flüssigkeiten. Diese Messungen konnten von Vanderlick et al. [65] bestätigt werden. Wie bereits erwähnt untersuchten Horn et al. [45] das Verhalten von Wasser/EAN-Mischungen mittels SFA. Bei niedrigen molaren Konzentrationen bis 1 mol konnten sie eine mit steigender Konzentration abnehmende Doppellagen-Kraft messen. Ab EAN-Konzentrationen größer 1 mol konnten sie stattdessen molekulare Lagenbildung mit für EAN typischen Lagenabständen messen. Lim und O'Shea [66] konnten mittels AFM für die Mischungen Squalan/OMCTS und Hexadecan/OMCTS auf Graphit molekulare Lagenbildung nachweisen. Dabei lagerten sich Squalan bzw. Hexadecan direkt an die Graphit-Oberfläche an, gefolgt

vom OMCTS. Smith et al. [67] konnten zeigen, dass die molekulare Lagenbildung eines Gemischs einer ionischen Flüssigkeit, 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bistrifluoromethanesulfonylimid [C_4C_1Pyrr][NTf_2], und eines polaren Lösungsmittels, Propylencarbonat, zwischen zwei Glimmeroberflächen vom Verhältnis der beiden Komponenten abhängt. Für niedrige IL-Konzentrationen (< 40 mol%) entsprachen die Lagenabstände den für reines Propylencarbonat gemessenen Werten, wobei Amplitude und Reichweite der Kraftoszillation mit steigender IL-Konzentration abnahm. Ab einer kritischen IL-Konzentration änderte sich der Lagenabstand auf den für reines [C_4C_1Pyrr][NTf_2] beobachteten Wert, und Amplitude und Reichweite der Kraftoszillation nahmen mit steigender IL-Konzentration zu.

Äquivalent zu linearen Alkanen und ionischen Flüssigkeiten können auch in Mischungen Dichtefluktuationen nahe einer Oberfläche mit Refraktometrie-techniken nachgewiesen werden. Röntgendiffraktometriemessungen [68] für verschiedene Mischungsverhältnisse von 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat [C_4C_1Pyrr][FAP] und Propylencarbonat an Saphir-(0001)-Oberflächen zeigen molekulare Lagenbildung. Steigender Lösungsmittelanteil ändert die Periodizität der Lagen nicht, nur ihre Ausprägung verringert sich. Pilkington et al. [69] konnten mittels Neutronenrefraktometrie zeigen, dass sich die molekulare Lagenbildung einer in einem polaren Lösungsmittel gelösten ionischen Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenladung ändert. Theoretische Arbeiten zur molekularen Lagenbildung von Mischungen gibt es u.a. von Merlet et al. [70] und Coles et al. [71]. Erstere untersuchen mit Molekulardynamiksimulationen die Struktur zweier in Acetonitril gelöster ionischer Flüssigkeiten an Graphitelektroden als Funktion der Oberflächenladung. Letztere untersuchen mittels Molekulardynamiksimulationen die Struktur von verschiedenen [C_4C_1Pyrr][NTf_2]-Propylencarbonat-Gemischen an unterschiedlich geladenen Elektroden. Die bevorzugte Adsorption bestimmter Moleküle an die Oberflächen und die Unterschiede in der molekularen Lagenbildung für verschiedene Mischungsverhältnisse zeigen, dass spezifische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche einen großen Einfluss auf die molekulare Lagenbildung haben.

4.1.3 Schereigenschaften von Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt

Aus tribologischer Sicht ist nicht nur die Struktur der Schmierstoffe normal, d.h. senkrecht zu den begrenzenden Oberflächen, von Interesse, sondern auch, welchen Einfluss die Strukturänderung, d.h. die molekulare Lagenbildung, im

nanoskaligen Spalt auf die Schereigenschaften der Schmierstoffe hat. Frühe Simulationsergebnisse für einfache Flüssigkeiten [72] oder Oligomere [73] deuten darauf hin, dass Flüssigkeiten in eine amorphe oder kristalline Phase erstarren, wenn der Flüssigkeitsfilm auf wenige Nanometer komprimiert wird. SFA-Messungen stimmen mit diesen Simulationen überein. Die Messungen weisen Effekte wie eine deutliche Erhöhung der Relaxationszeit [74], *Stick-Slip*-Reibung aufgrund fester und flüssiger Phasen der eingeschnürten Flüssigkeiten [75] oder Erstarrung weniger molekularer Lagen organischer Lösungsmittel [76] auf. Die Ursache der *Stick-Slip*-Reibung wird nach aktuellem Stand sehr kontrovers diskutiert. Dabei werden sowohl Grenzflächengleiten [77][18] als auch Scherschmelzen [78][79][80] der erstarrten Flüssigkeiten in der Literatur in Betracht gezogen. Verglichen mit der großen Anzahl SFA-basierter Publikationen gibt es verhältnismäßig wenige Arbeiten, die die Schereigenschaften von Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt mittels Rasterkraftmikroskopie untersuchen. Dies hängt mit der aufwendigeren experimentellen Umsetzung zusammen. Die meisten SFAs können standardmäßig Reibung an Flüssigkeitsfilmen messen. Mit Reibungskraftmikroskopie ist dies nur in Ausnahmefällen möglich, da die Reibungskräfte, bedingt durch die kleinen Kontaktflächen, unterhalb der Auflösungsgrenze des AFMs liegen. Zur Untersuchung des Reibungsverhaltens von Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt werden daher meist dynamische Messmodi, wie die dynamische Scherkraftmikroskopie (*dynamic shear force microscopy*, DSFM) [81][82] verwendet. Allerdings müssen die AFMs dafür modifiziert werden, da diese Messtechniken meist nicht kommerziell verfügbar sind.

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über die bisherigen Arbeiten zu Schereigenschaften von Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt.

Sphärische Moleküle

Aufgrund ihrer leichteren Modellierbarkeit wurden die Schereigenschaften sphärischer Modellflüssigkeiten wie OMCTS [83][84][74][85][86][75] oder Cyclohexan [84][87] intensiv untersucht. Verschiedene Arbeiten [83][74][36][85] konnten mittels SFA zeigen, dass die Scherviskosität von OMCTS mit Verringerung des nanoskaligen Spalts nicht-linear wird und deutlich ansteigt. Sie hängt dabei sehr viel stärker von der Anzahl der verbleibenden molekularen Lagen im Spalt als vom wirkenden Druck ab. Auch konnte gezeigt werden [86][76][87], dass es unterhalb einer gewissen Flüssigkeitsfilmdicke zu einer Erstarrung der Flüssigkeiten kommt. Ab dieser Erstarrung reagieren die untersuchten Flüssigkeiten auf Scherbelastungen wie Feststoffe. Matei et al. entwickelten eine

AFM-basierte Technik zur simultanen Messung der Normal- und Schersteifigkeit in OMCTS und TEHOS [81]. Dabei wurde der Federbalken durch zwei unterschiedliche Piezokeramiken sowohl normal als auch lateral in Schwingung versetzt. Die beiden Anregungsfrequenzen waren unterschiedlich und die Federbalkenbewegung wurde interferometrisch ausgelesen. Die Schersteifigkeiten von OMCTS und TEHOS zeigen oszillatorische Profile mit Maxima bei vielfachen der Moleküldurchmesser. Daraus schließen sie, dass die Flüssigkeiten bei diesen Abständen in einem geordneten, festkörperähnlichen Zustand vorliegen. Li et al. [88][89] untersuchten die Schereigenschaften von OMCTS, indem sie den Federbalken mittels eines Piezos zu torsionaler Schwingung anregten. Dabei konnten sie zeigen, dass die Relaxationszeiten von OMCTS und Wasser bei nanoskaliger Einschnürung im Vergleich zum *bulk* deutlich erhöht sind. Einen anderen experimentellen Ansatz wählen Kapoor et al.[90]. Sie nutzen die sogenannte *tuning fork*-Technik, bei der mittels eines Piezos eine feine Spitze in eine laterale Schwingung versetzt wird, um die Schereigenschaften von nanoskalig eingeschnürten Wasserfilmen zu untersuchen. Für Abstände < 5 nm nimmt die Reibungskraft zu. Theoretische und simulatorische Arbeiten können helfen, die Ursachen für die teils drastischen Änderungen der Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt zu verstehen. Thompsen et al. [72][73] und Gao et al. [91] konnten mittels Molekulardynamiksimulationen für idealisierte, sphärische Flüssigkeitsmoleküle zeigen, dass diese im Spalt kristallisieren und es unter Scherbelastung zu Scherschmelzen kommen kann. Im Gegensatz dazu finden Xu et al. [18] in Molekulardynamiksimulationen von Cyclohexan zwischen zwei Glimmer-Oberflächen keine Hinweise auf Scherschmelzen, sondern beobachten Grenzflächengleiten.

Lineare Moleküle

Auch die Schereigenschaften linearer Moleküle im nanoskaligen Spalt wurden im SFA extensiv studiert. Van Alsten und Granick [83][92] konnten zeigen, dass Viskosität und Relaxationszeit von Hexadecan für Spaltdicken von wenigen molekularen Lagen deutlich ansteigen. Auch Bureau [93] findet einen Einfluss der Spaltdicke auf die effektive Viskosität von Hexadecan, wobei er zusätzlich noch den Einfluss der Annäherungsgeschwindigkeit der beiden Oberflächen untersucht. Charrault et al. [94] untersuchen den Einfluss der Orientierungen der Glimmer-Oberflächen auf die Reibung eines wenige Nanometer dünnen Hexadecan-Films. Bei identischen Orientierungen der Glimmer-Oberflächen ist die Reibung deutlich erhöht. Weitere untersuchte Moleküle sind Octan [95], Dodecan [74], Tetradecan [95][36][75] und Octadecan [75]. Dabei gibt es eine

gewisse Kontroverse in der Literatur, da einige Arbeiten [36] von sehr niedriger Viskosität und Reibung berichten, während andere hohe Viskosität und Reibung finden [83][92].

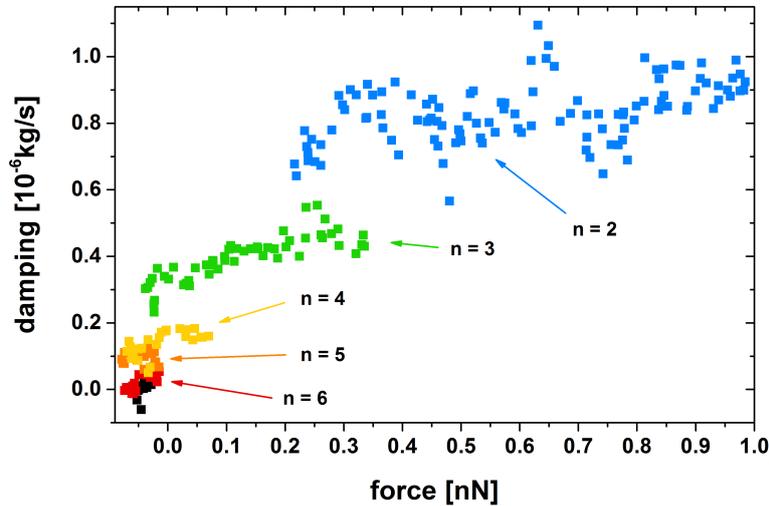


Abbildung 5: Dämpfung als Funktion der Normalkraft. Die Dämpfung hängt schwach von der Normalkraft und stark von der Anzahl der Hexadecan-Lagen zwischen Spitze und Oberfläche ab. (Übernommen aus [96])

Mittels dynamischer Scherkraftmikroskopie konnten Krass et al. zeigen, dass die Dämpfung durch Hexadecan im nanoskaligen Spalt, die mit der Viskosität über rein geometrische Konstanten zusammenhängt, nur gering von der Normalkraft, aber sehr stark von der Anzahl molekularer Lagen im Spalt abhängt (siehe Abb. 5). Eine genauere Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich in [97]. Cui et al. [30][98] finden in Molekulardynamiksimulationen für Hexadecan und Dodecan im nanoskaligen Spalt eine deutlich erhöhte Dichte, verglichen mit dem *bulk*. Daraus schließen sie auf eine erhöhte Viskosität der Flüssigkeiten. Für Dodecan finden sie auch Hinweise auf Scherdünnung [99]. Auch Jabbarzadeh et al. [100] beobachten für Dodecan Scherdünnung. Darüber hinaus zeigen ihre Simulationen zwei unterschiedliche Zustände des Dodecan-Films, einer mit hoher und einer mit niedriger Reibung.

Verzweigte Moleküle und Mischungen

Im Gegensatz zu den meisten sphärischen und linearen Molekülen, deren Scherverhalten hauptsächlich aufgrund ihrer leichteren Modellierbarkeit erforscht wird, finden in vielen Schmierstoffen verzweigte Moleküle oder Mischungen verschiedener Moleküle eine Anwendung. Drummond und Israelachvili untersuchen in [79] im SFA die Schereigenschaften von Squalan, einem sternförmigen Poly-alpha-Olefin (1-Decen-Pentamer) und einer Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe (Exxsyn), die in dieser Form als Basisöl eingesetzt wird. Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten sehen sie für Squalan und für das Poly-alpha-Olefin (PAO) ein *stick-slip* Verhalten, das ab einer kritischen Geschwindigkeit in glattes Gleiten übergeht. Die kritische Geschwindigkeit des PAOs ist dabei niedriger als die von Squalan. Für Exxsyn wird nur glattes Gleiten beobachtet. Weiterhin finden sie für alle drei Schmiermittel einen starken Einfluss der Zeit zwischen zwei Messungen auf die Reibungskraft, was sie auf die komplexe Reorganisation der Moleküle im nanoskaligen Spalt zurückführen. Zhu et al. [36] finden im SFA für Squalan eine sehr niedrige Schersteifigkeit und Viskosität. Weitere Studien zu den Schereigenschaften verzweigter Moleküle und Mischungen beschäftigen sich u.a. mit den Schereigenschaften 2-Methyl-Octadecans im SFA [95], dem Einfluss der Additive 1-Hexadecylamin und Palmitinsäure auf die Schereigenschaften Tetradecans [101], dem Einfluss von Palmitinsäure auf die Schereigenschaften eines PAOs [102] und den nanorheologischen Eigenschaften eines PAOs zwischen glatten Eisenoberflächen [103].

Ionische Flüssigkeiten

Experimentell wurden die Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt mittels SFA und AFM erforscht. SFA-Studien von Perkin et al. [46] und Smith et al. [48] an ($[C_4C_1Pyrr][NTf_2]$) finden einen direkten Zusammenhang der Anzahl der molekularen Lagen zwischen den beiden Glimmer-Oberflächen und der Reibung. Abbildung 6 (übernommen aus [48]) fasst diese Ergebnisse zusammen. Im Vergleich mit Abbildung 5 fällt auf, dass es in Abb. 6 eine deutliche Abhängigkeit der Reibung von der Normalkraft gibt. Grund dafür ist die SFA-spezifische Änderung der Kontaktfläche bei steigender Normalkraft. Scherresonanz-SFA-Messungen zeigen, dass die Viskosität nanoskalig eingeschnürter ionischer Flüssigkeiten um mehrere Größenordnungen ansteigt [105]. Verschiedene Studien mit SFA [106][107][108] und AFM [107] konnten zeigen, dass die Reibungskraft in ionischen Flüssigkeiten und die zugrundeliegenden Phänomene wie die Scherebene vom Wassergehalt der

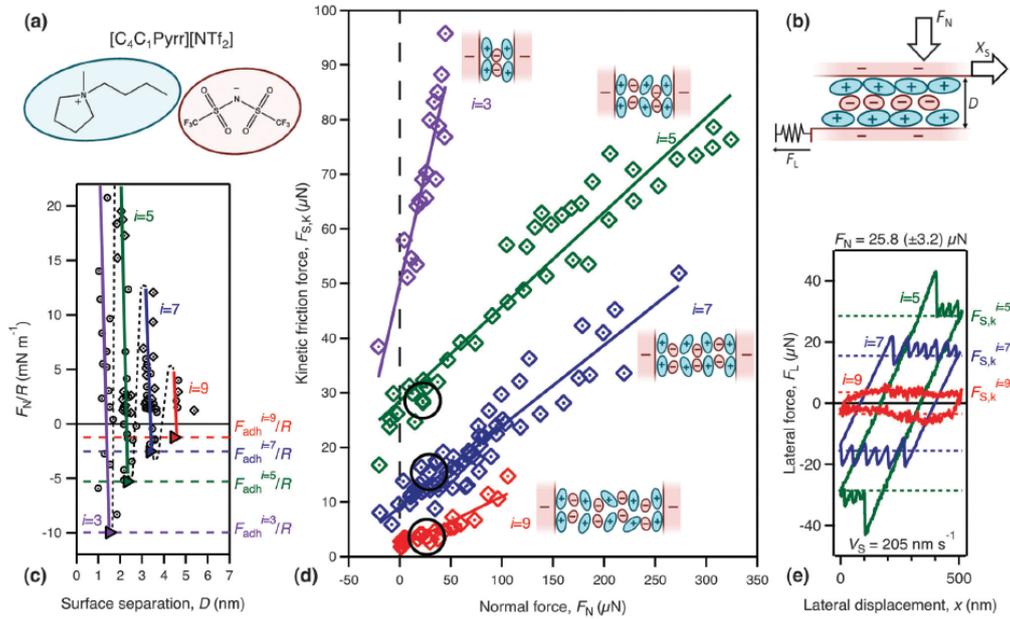


Abbildung 6: Normal- und Scherkraft eines $[C_4C_1Pyrr][NTf_2]$ -Films zwischen atomar glatten zwei Glimmer-Oberflächen. (a) Struktur des Kations und des Anions des ILs $[C_4C_1Pyrr][NTf_2]$. (b) Schematische Darstellung der Anordnung der molekularen Lagen des ILs zwischen negativ geladenen Glimmer-Oberflächen. (c) Die Normalkraft als Funktion des Abstands der beiden Oberflächen. Die Beschriftung gibt die Anzahl der verbleibenden molekularen Lagen und die durch den Radius der Zylinder normalisierte Adhäsionskraft an. Daten übernommen aus [104]. (d) Die kinetische Scherkraft als Funktion der Normalkraft für verschiedene Anzahlen an molekularen Lagen i . Das *inset* zeigt schematisch die Struktur der Flüssigkeit und die eingekreisten Punkte entsprechen den in (e) gezeigten Reibschleifen. (e) Exemplarische Reibschleifen mit der lateralen Kraft als Funktion der lateral zurückgelegten Distanz. Die drei Kurven wurden bei der gleichen Normalkraft aufgenommen und verdeutlichen die Quantisierung der Reibung ($i = 9, 7$, and 5). (Übernommen aus [48])

ionischen Flüssigkeiten abhängen. Elektrochemische Reibungskraftmikroskopie zeigt einen sehr starken Einfluss der elektrochemischen Oberflächenladung auf die Reibungskraft [109][110]. Abhängig vom Potenzial bewegt sich die Spitze auf einer einzelnen Anionen- oder Kationenlage. Die Reibung hängt von der Schmierfähigkeit, z.B. durch Alkylgruppen, der entsprechenden Ionen ab. Lateralkraftmikroskopie von molekularen Lagen über einzelne Lagen an der Oberfläche hinaus hat sich als schwierig herausgestellt [9][111]. In Ergänzung der experimentellen Arbeiten gibt es eine Reihe von Molekulardynamikstudien zu den Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Form der Ionen die Molekulardynamiken bei Scherung im nanoskaligen Spalt bestimmt [112]. Als ein Effekt des Einflusses der Oberflächenladung auf die Schereigenschaften der ionischen Flüssigkeiten wurde eine Verschiebung der Scherebene von den Wänden in die Flüssigkeit hinein identifiziert, wobei die Details von der Form der Ionen abhängen [113][114]. Auch wurde vorausgesagt, dass die Oberflächenladung die Festigkeit, und damit den Scherwiderstand, des Flüssigkeitsfilms im nanoskaligen Spalt kontrolliert [115]. Molekulardynamiksimulationen von Reibungskraftmikroskopiemessungen finden einen starken Einfluss des Bewegungszustands der nanoskalig eingeschnürten ionischen Flüssigkeit im Bezug zu Spitze und Substrat auf die gemessene Reibungskraft [62]. Der Bewegungszustand hängt von unterschiedlichen Faktoren, wie den Wechselwirkungen zwischen Spitze, Ionen und Substrat und der Übereinstimmung der Ionendimensionen mit den Gitterparametern von Spitze und Substrat ab.

5 Experimentelles

5.1 Rasterkraftmikroskopie

5.1.1 Keysight 5500 AFM

In dieser Arbeit wurde ein Rasterkraftmikroskop der Firma Keysight (früher Agilent), Modell 5500 verwendet. Das Mikroskop ist mit einem MAC-III-Mode-Controller ausgestattet, der Hard- und Software für die magnetische Anregung zur Verfügung stellt. Abbildung 7 zeigt das AFM. Beim Keysight 5500 AFM handelt es sich um einen sogenannten *scanning tip*-Aufbau, d.h. die Piezokeramiken bewegen den Federbalken in X, Y und Z-Richtung, während die Probe stationär bleibt. Für eine hohe Temperaturstabilität und zum Verringern des Einflusses akustischer Vibrationen befindet sich das AFM in einer mit Dämmmaterial ausgekleideten Kammer (1). Das eigentliche AFM mit Scan-Kopf (2), Schrittmotoren (3) und magnetisch befestigtem Probenhalter (4) steht zur mechanischen Entkoppelung auf einer an vier Gummiseilen (5) aufgehängten Granitplatte (6). Die Anschlusskabel an den Controller werden seitlich aus der Kammer herausgeführt und entkoppelt. Die Spitze des Scan-Kopfes und der Probenhalter befinden sich in einer abgeschlossenen Klimakammer (7), die eine Kontrolle der Umgebungsbedingungen wie zum Beispiel der Luftfeuchtigkeit erlaubt. Oberhalb des AFMs befindet sich ein Lichtmikroskop (8). Damit lassen sich Federbalken und Probe durch den Scanner hindurch beobachten.

Abbildung 8 a zeigt eine Nahaufnahme des Scan-Kopfes, mit den Piezokeramiken (1), dem Spitzenhalter (2) und dem Einschub für die Photodiode (3). Der Aufbau ist für Messungen in Flüssigkeiten optimiert. Alle elektronischen Bauteile befinden sich oberhalb der Probe, sodass bei einem Leck der Fluidzelle keine Flüssigkeit in die Elektronik laufen und dort einen Kurzschluss auslösen kann. Für das Keysight 5500 AFM sind verschiedene Spitzenhalter (vom Hersteller *nose cones* genannt) ,abhängig von der Anwendung, verfügbar. Diese werden oberhalb der Piezokeramiken eingebaut. In dieser Arbeit wurde ein Probenhalter mit integrierter Spule zur magnetischen Anregung des Federbalkens verwendet (siehe Abb. 8 b). Wird die Spule mit Wechselstrom betrieben, erzeugt sie ein vertikales magnetisches Wechselfeld, welches den Federbalken zur Oszillation anregt. Die Probe selbst befindet sich auf einem Probenhalter, der unterhalb des Scan-Kopfes magnetisch befestigt wird. Die Befestigung erlaubt ein Verschieben der Probe in X- und Y-Richtung durch zwei Mikrometerschrauben und ein Verfahren in Z-Richtung mittels dreier Schrittmotoren. Da bei allen Messungen

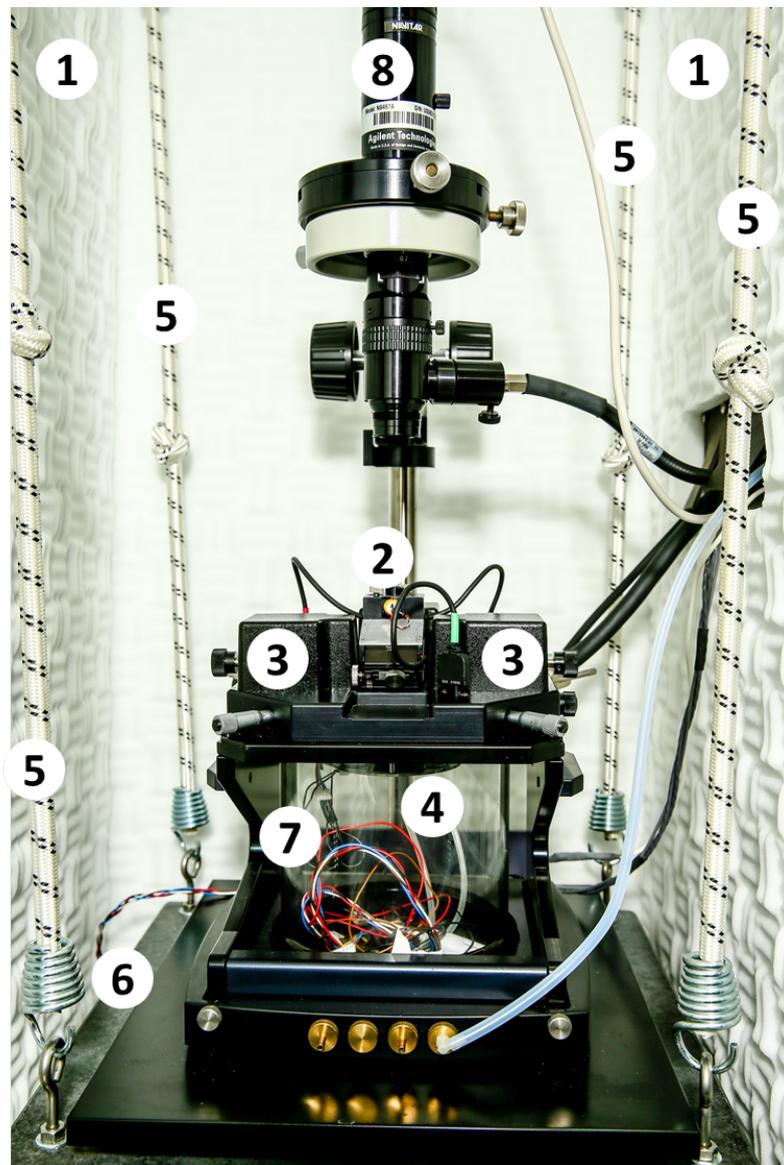


Abbildung 7: Aufbau des Keysight 5500 AFM: 1) akustisches Dämmmaterial, 2) Scan-Kopf, 3) Schrittmotoren, 4) magnetisch befestigter Probenhalter, 5) Gummiseile zur Schwingungsreduktion, 6) Granitplatte, 7) Klimakammer, 8) optisches Mikroskop

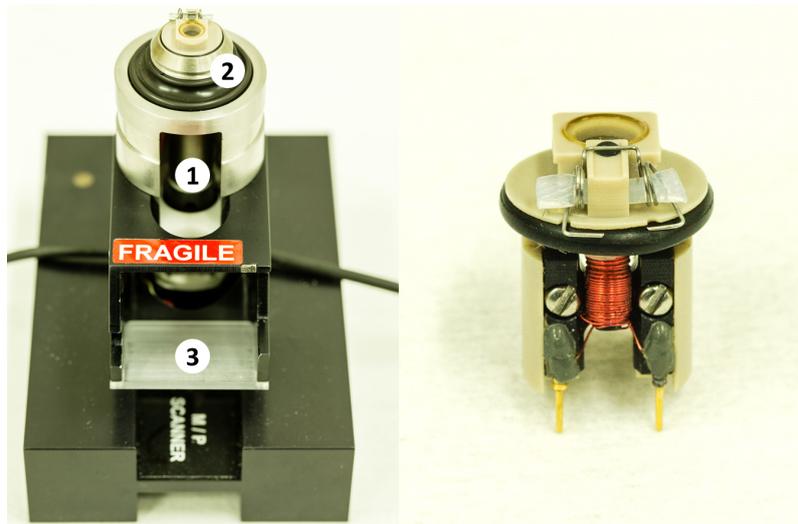


Abbildung 8: a) Nahaufnahme des Scan-Kopfes: 1) Piezokeramiken, 2) Spitzhalter, 3) Photodiodeneinschub, b) Spitzhalter mit integrierter Spule zur magnetischen Anregung des Federbalkens.

dieser Arbeit der Federbalken komplett in die Flüssigkeiten eingetaucht war, wurden verschiedene Fluidzellen konstruiert. Diese werden mit zwei Federn auf die Probe gedrückt, um Leckagen zu vermeiden. Die Fluidzellen werden in 5.1.3 genauer beschrieben.

5.1.2 Dynamische Scherkraftmikroskopie

Die dynamische Scherkraftmikroskopie (engl. *dynamic shear force microscopy*, DSFM) ist ein Messmodus des AFM, bei dem die Spitze in eine laterale Oszillation versetzt wird. Dies geschieht durch Anregen des Federbalkens zu lateralen oder torsionalen Schwingungen. Die Anregung kann akustisch [81], photothermisch [116] oder magnetisch [82] erfolgen. In dieser Arbeit wurde eine von Gosvami et al. [82] entwickelte magnetische Anregungstechnik verwendet. Dabei wird der Federbalken mittels eines Solenoids und eines rechtwinklig zur langen Achse des Federbalkens magnetisierten Partikels in torsionale Schwingungen versetzt. Die laterale Amplitude der Spitze ist im Verhältnis zu ihrer Höhe sehr gering (ca. 1 nm Amplitude bei 15 000 nm Spitzenhöhe), daher kann von einer rein lateralen Bewegung der Spitze ausgegangen werden. In allen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde der Federbalken mittels einer

Phasenregelungsschleife (*phase-locked loop*, PLL) bei seiner fundamentalen torsionalen Resonanzfrequenz angeregt.

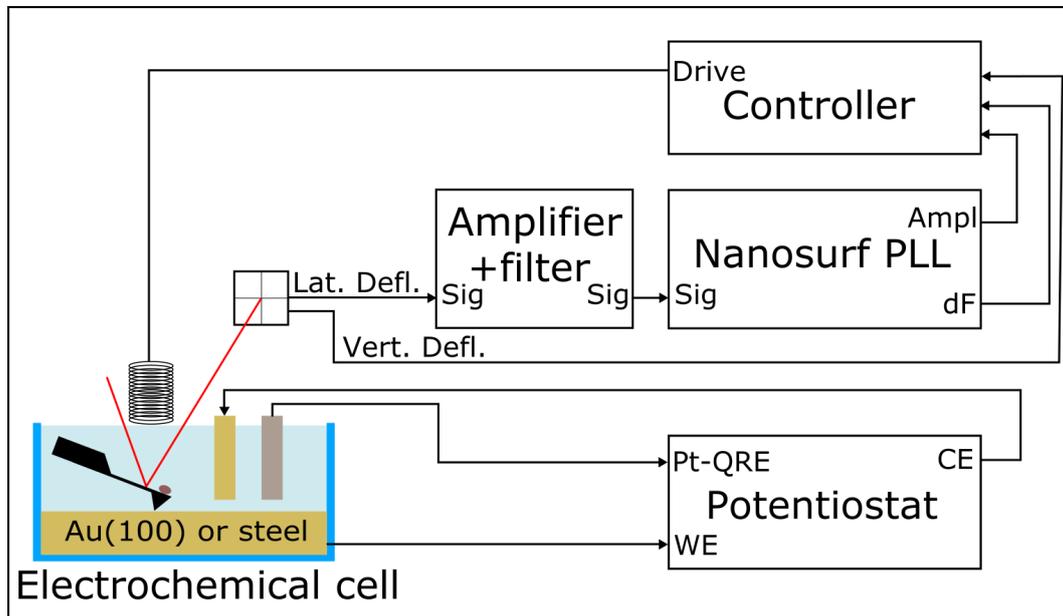


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Messaufbaus für dynamische Scherkräftmikroskopie mit elektrochemischer Kontrolle des Substrats. QRE steht für Quasi-Referenzelektrode (*quasi reference eletrode*), WE für Arbeitselektrode (*working eletrode*), CE für Gegenelektrode (*counter eletrode*) und dF für Resonanzfrequenzverschiebung.

Abbildung 9 zeigt schematisch den verwendeten Messaufbau, bestehend aus der Messzelle, einem Potentiostaten (im AFM integriert), einem Vorverstärker (SR560 *low-noise preamplifiers*, Stanford Research Systems), der Phasenregelungsschleife (easyPLL plus, Nanosurf) und dem AFM-Controller. Der Federbalken befindet sich in der Fluidzelle und ist komplett von Flüssigkeit umgeben. Oberhalb des Federbalkens befinden sich das zur Anregung genutzte Solenoid, der Laser und die 4-Zonen-Photodiode. Der Laserspot wird auf die Rückseite des Federbalkens fokussiert und von diesem in die Photodiode reflektiert, um die Verbiegung des Federbalkens in normaler und torsionaler Richtung zu messen. Das normale Signal wird zum Messen der Normalkraft direkt in den AFM-Controller gespeist. Für Topographiaufnahmen dient es als *error-signal*. Das torsionale Signal wird erst mittels des SR560 verstärkt und zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis mit einem Hoch- und einem Tiefpass gefiltert. Anschließend wird es in die Phasenregelungsschleife gespeist.

Diese wurde für alle Messungen im *constant excitation* Modus betrieben, d.h. die Anregungsamplitude bleibt konstant und die Amplitude der Schwingung und die Verschiebung der Resonanzfrequenz werden verfolgt. Diese beiden Signale sowie das *Drive*-Signal werden vom PLL an den AFM-Controller weitergeleitet. Dieser legt das *Drive*-Signal an den Solenoid an. Die Datenerfassung (Normalkraft, Amplitude, Resonanzfrequenzverschiebung) erfolgt über den AFM-Controller.

Anschließend wird aus torsionaler Amplitude, torsionaler Resonanzfrequenzverschiebung, Federbalkensteifigkeit und Federbalkendämpfung die Scherdämpfung und die Schersteifigkeit zu berechnen. Das dafür verwendete Modell basiert auf einer Arbeit von Jeffery et al. [117]. Der getriebene Federbalken wird als Kelvin-Voigt-Körper modelliert, die Flüssigkeit im nanoskaligen Spalt wird als Maxwell-Flüssigkeit beschrieben. Beide Körper sind parallel zueinander geschaltet. Abbildung 10 zeigt schematisch den Federbalken mit magnetischem Partikel. Das alternierende Magnetfeld \vec{B} treibt die torsionale Oszillation des Federbalkens aufgrund der senkrechten Magnetisierung des Partikels \vec{m} . Γ_s ist dabei die Scherdämpfung, k_s die Schersteifigkeit, k_t die torsionale Federkonstante des Federbalkens und Γ_t die torsionale Dämpfung weit von der Oberfläche.

Die Bewegungsgleichung der Modell-Spitze bei einer harmonischen Anregung mit Anregungsamplitude F_0 ist:

$$m\ddot{x} = -k_t x - \Gamma_t \dot{x} - \frac{1}{\frac{1}{k_s x} + \frac{1}{\Gamma_s \dot{x}}} + F_0 e^{i\omega t} \quad (2)$$

mit $\omega = 2\pi f$ der Anregungsfrequenz. Daraus folgt dann für die Amplitude der lateralen Spitzenoszillation:

$$A = \frac{F_0}{\sqrt{\left(k_t + k_s \frac{\omega^2 \Gamma_s^2}{k_s^2 + \omega^2 \Gamma_s^2} - m\omega^2\right)^2 + \omega^2 \left(\Gamma_t + \Gamma_s \frac{k_s^2}{k_s^2 + \omega^2 \Gamma_s^2}\right)^2}} \quad (3)$$

Die Resonanzfrequenz hängt hauptsächlich vom Resonanzterm

$$k_t + k_s \frac{\omega^2 \Gamma_s^2}{k_s^2 + \omega^2 \Gamma_s^2} - m\omega^2 \quad (4)$$

ab. Korrekturen der Resonanzfrequenz durch Federbalkendämpfung sind in der Größenordnung von $\sqrt{1 - 1/4Q^2}$ und bei Q-Faktoren von 3 zu vernachlässigen. Daher kann k_s aus der Resonanzfrequenzverschiebung wie folgt berechnet werden:

$$k_s \frac{\omega^2 \Gamma_s^2}{k_s^2 + \omega^2 \Gamma_s^2} = k_t \left(\left(\frac{f_{confined}}{f_{free}} \right)^2 - 1 \right). \quad (5)$$

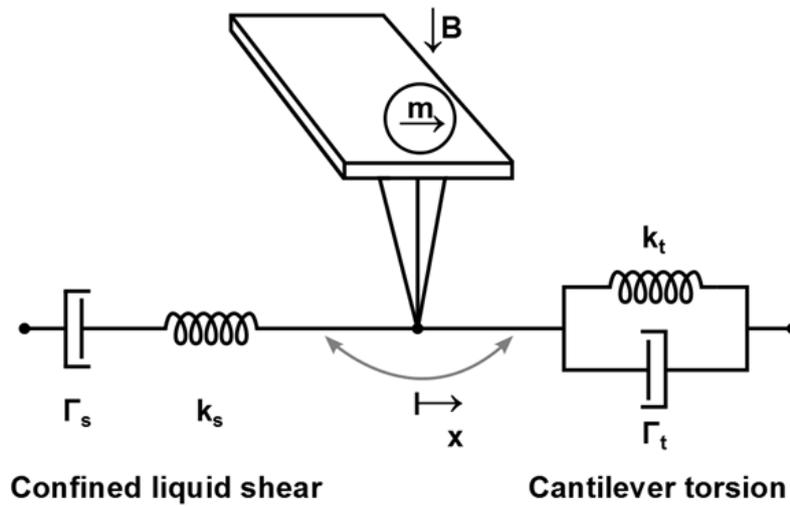


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Federbalkens mit magnetischem Partikel. Das alternierende Magnetfeld \vec{B} treibt die torsionale Oszillation des Federbalkens aufgrund der senkrechten Magnetisierung des Partikels \vec{m} . Die torsionale Schwingung des getriebenen Federbalkens wird als Kelvin-Voigt-Körper modelliert, während die Flüssigkeit im nanoskaligen Spalt als Maxwell-Flüssigkeit beschrieben wird. (aus [96])

Wird die Schwingung bei ihrer Resonanz getrieben, ist der Resonanzterm Null und Γ_s ergibt sich aus der Veränderung der Amplitude:

$$\Gamma_s \frac{k_s^2}{k_s^2 + \omega^2 \Gamma_s^2} = \Gamma_t \left(\frac{A_{free}}{A_{confined}} \frac{f_{free}}{f_{confined}} - 1 \right). \quad (6)$$

Da die rechten Seiten der Gleichungen 5 und 6 experimentell verfügbar sind, können k_s und Γ_s bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde überprüft, ob dieses simple lineare Modell zur Beschreibung der dynamischen Scherkraftmikroskopie an molekularen Lagen im nanoskaligen Spalt geeignet ist. Abhängig von der untersuchten Flüssigkeit war eine Anwendung des Modells möglich oder ergab unphysikalische Ergebnisse. Dies wird in den entsprechenden Kapiteln (6.2 und 6.4) diskutiert.

5.1.3 Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie

In der elektrochemischen Rasterkraftmikroskopie (kurz EC-AFM) werden rasterkraftmikroskopische Messungen in einer elektrochemischen Messzelle durch-

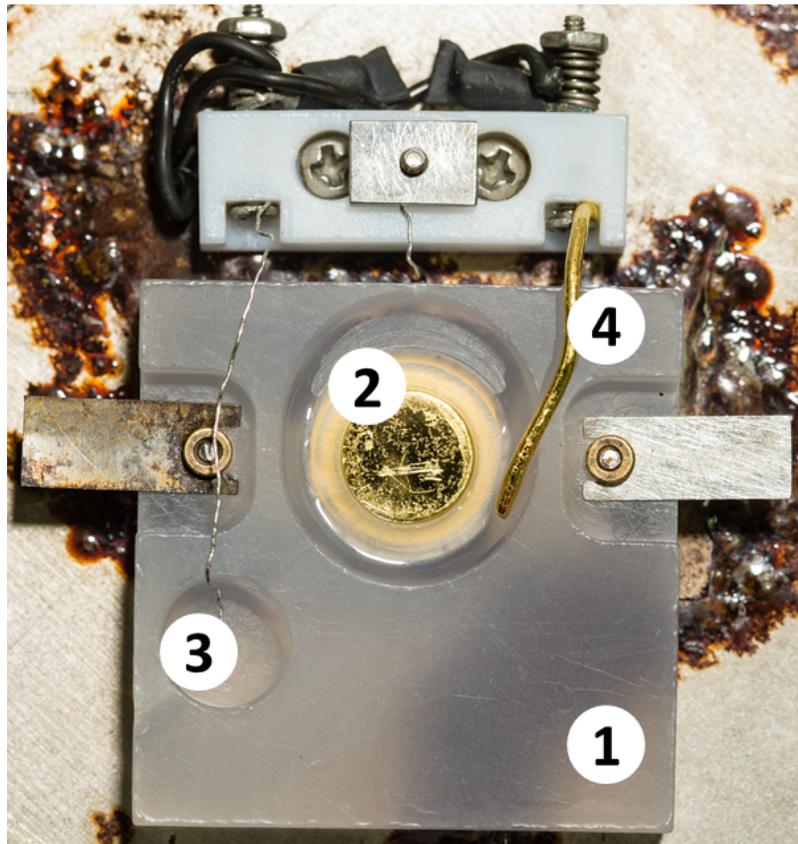


Abbildung 11: Fotografie der EC-AFM-Zelle mit Fluidzelle (1), dem Goldkristall als Arbeitselektrode (*working electrode*, WE) (2), einem Platindraht als Quasi-Referenzelektrode (*quasi reference electrode*, QRE) (3) und einem Golddraht als Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) (4). Zur besseren Ansicht wurde der Elektrolyt weggelassen.

geführt. Sie erlaubt *in-situ* Beobachtungen der Veränderungen der Arbeitselektrodenoberfläche durch elektrochemische Reaktionen. Die Messzelle besteht, wie in Abbildung 9 schematisch dargestellt, aus einer mit dem Elektrolyt gefüllten Fluidzelle, der untersuchten Probe als Arbeitselektrode (*working electrode*, WE), einer Referenzelektrode (*reference electrode*, RE) und einer Gegenelektrode (*counter electrode*, CE). Die drei Elektroden werden an einen Potentiostaten angeschlossen. Das Keysight 5500 AFM ist von Werk aus mit einem Potentiostaten und der für EC-AFM benötigten Software ausgestattet. Abbildung 11 zeigt eine Fotografie der EC-AFM-Zelle, bestehend aus der Fluidzelle (1), dem Goldkristall als Arbeitselektrode (2), einem Platindraht

als Quasi-Referenzelektrode (3) und einem Golddraht als Gegenelektrode (4). Alle verwendeten Fluidzellen wurden am INM aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE) hergestellt. PCTFE ist elektrochemisch inert und chemisch stabil, was die Reinigung der Zellen mit aggressiven Chemikalien wie Salpeter- oder Peroxomonoschwefelsäure ermöglicht. Vor jeder Messung wurden Fluidzelle, Referenzelektrode und Gegenelektrode mit Peroxomonoschwefelsäure und kochendem Millipore-Wasser gereinigt. Referenz- und Gegenelektrode wurden zusätzlich abgeflammt.

5.2 Federbalken

Je nach verwendeter Flüssigkeit und angewandter Messtechnik wurden unterschiedliche Federbalken verwendet. Zur Untersuchung der molekularen Lagenbildung mittels Kraftspektroskopie wurden kommerziell erhältliche Siliziumfederbalken (PPP-CONT, PPP-CONTR, Nanosensors, Schweiz) im Lieferzustand verwendet. Für dynamische Scherkraftmikroskopie wurden auf den Rückseiten dieser Federbalken Magnetpartikel befestigt und in der gewünschten Orientierung magnetisiert.

5.2.1 Präparation der magnetischen Federbalken

Für die Herstellung der magnetischen Federbalken wurde mithilfe eines Mikro-manipulators erst ein Tropfen Epoxid-Klebstoff und dann ein hartmagnetisches Partikel (NdPrFeCoTiZrB Legierung, MQP-S-11-9 von Magnequench) auf die Rückseite der Federbalken geklebt. Anschließend wurden die Federbalken in einem 3 Tesla Magnetfeld so orientiert, dass die Magnetisierung des Partikels orthogonal zur Spitze und zur langen Achse des Federbalkens war (siehe Abb. 12).

5.2.2 Kalibrierung der Federbalkenverbiegung

Zur Bestimmung der auf den Federbalken wirkenden normalen und torsionalen Kräfte müssen die mittels der 4-Zonen-Photodiode gemessenen Spannungen in Verbiegungen umgerechnet werden. Daher müssen die normalen und torsionalen Empfindlichkeiten S_n und S_t bestimmt werden. Die normale Empfindlichkeit wird mittels einer sehr steifen Probe bestimmt. Diese wird als nicht-deformierbar angenommen. Die normale Empfindlichkeit S_n entspricht der inversen Steigung

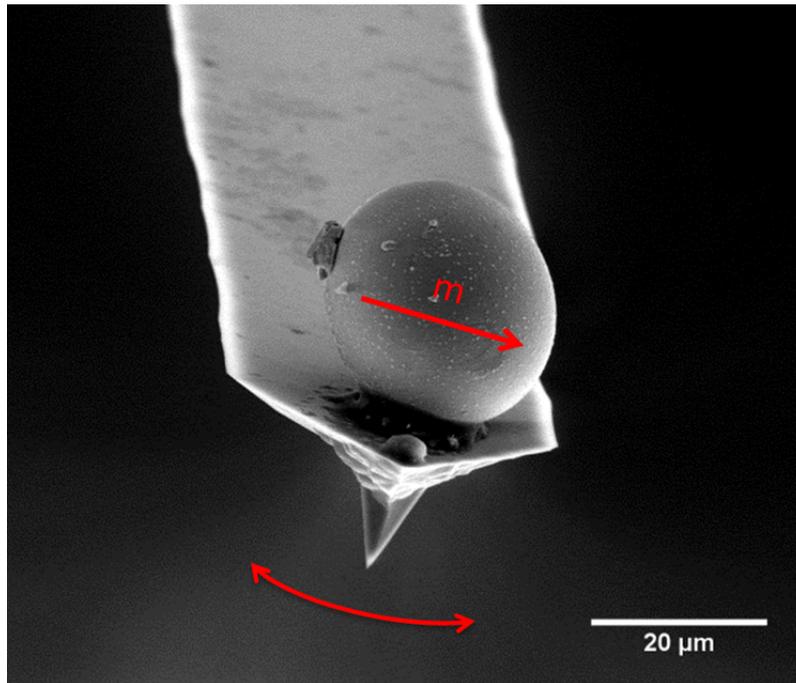


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Federbalkens mit Magnetpartikel. Die Pfeile geben die Richtung der Magnetisierung des Partikels und die Bewegung der Spitze bei Anlegen eines oszillierenden Magnetfelds an. (Abbildung übernommen aus [97])

des repulsiven Kraftbereichs einer auf dieser Probe aufgenommenen Kraft-Abstand-Kurve. Da verglichen mit der Federbalkensteifigkeit alle in dieser Arbeit verwendeten Proben sehr steif sind und eventuelle Drift-Probleme dadurch umgangen werden, wurde S_n für jede in dieser Arbeit aufgenommene Kraftkurve mittels einer linearen Anpassung der Form $\delta = az + b$ individuell bestimmt (siehe Abb. 13a). δ ist hier die Federbalkenverbiegung, a die Steigung und b der Schnittpunkt mit der Ordinate.

Da es für AFMs keine etablierte Methode gibt, den Federbalken torsional um einen bekannten Winkel zu verbiegen, ist die Bestimmung von S_t experimentell aufwendiger. In dieser Arbeit wurde eine von Mullin und Hobbs vorgestellte Methode genutzt [118]. Dabei wird die torsionale Empfindlichkeit mittels der spektralen Leistungsdichte (engl. *power spectral density*, kurz PSD) des thermischen Federbalkenrauschens bestimmt. Für einen rechteckigen Referenzfederbalken bekannter torsionaler Federkonstante k_t in rad/m ohne magnetisches Partikel wurde der theoretische PSD Kurvenverlauf bestimmt.

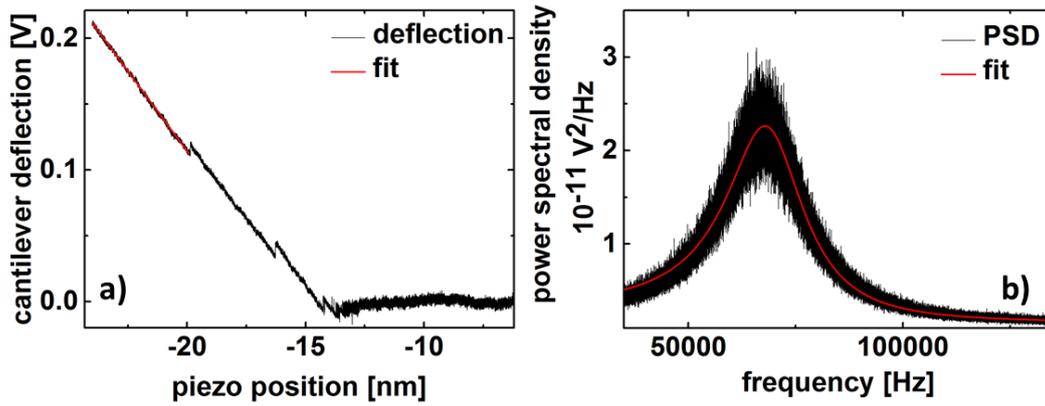


Abbildung 13: Anpassungen zur Ermittlung der Empfindlichkeiten: a) Exemplarische Kraft-Abstand-Kurve (schwarz), aufgenommen in Hexadecan auf Graphit und die dazugehörige lineare Anpassung (rot) mit den Parametern $1,0 \text{ V}^2/\text{nm}$ $a = -0,0244 \text{ V}/\text{nm}$ und $b = -0,373 \text{ V}$. b) Spektrale Leistungsdichte (schwarz) der ersten torsionalen Resonanz des Federbalkens in Hexadecan und dazugehörige Anpassung (rot) mit den Parametern $P_{DC} = 0,206 \cdot 10^{-11} \text{ V}^2/\text{Hz}$, $f_0 = 69\,611 \text{ Hz}$ und $Q = 3,16$

Aus einem Vergleich der gemessenen Daten mit dieser Kurve wurde die torsionale Empfindlichkeit bestimmt. Die genaue Implementation der Kalibrierung inklusive der verwendeten Matlab-Skripte zur Berechnung der PSD wurden aus der Masterarbeit von Marc-Dominik Krass übernommen [97].

Für alle dynamischen Messungen wurde vor der Messung das thermische Rauschen des Federbalkens (normales und torsionales Signal) für 67,1 s mit einem 24Bit-AD-Wandler (LTT, Labortechnik Tasler GmbH, Würzburg) sowohl an Luft als auch in der untersuchten Flüssigkeit aufgenommen. Anschließend wurden die Signale in 100 gleichlange Abschnitte unterteilt und für jeden Abschnitt die spektrale Leistungsdichte berechnet. Diese wurden gemittelt. Die Unterteilung diente der Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses im Vergleich zu einer Fouriertransformation über die ganze Signallänge [119]. Die Einzel-PSDs wurden mit dem folgenden Matlab-Algorithmus berechnet:

$$PSD = \frac{1}{2} \times FFT \times FFT^* \times T_{\text{einzel}}, \quad (7)$$

mit FFT der Fouriertransformierten und T_{einzel} der Dauer eines einzelnen Abschnitts. Die gemittelten PSDs wurden anschließend mit der PSD eines

harmonischen Oszillators,

$$PSD(f) = \frac{P_{DC} f_0^4}{(f^2 - f_0^2)^2 + (\frac{f f_0}{Q})^2} + A \quad (8)$$

wie in Abbildung 13b gezeigt, angepasst. Dabei ist f die Frequenz, f_0 die Resonanzfrequenz, Q der Gütefaktor der Resonanz, P_{DC} die Amplitude im Grenzwert von 0 Hz und A ein frequenzunabhängiger Untergrund. Aus den Anpassungsparametern wurde mittels der folgenden Formel die torsionale Empfindlichkeit in rad/V berechnet:

$$S_{tors,rad} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi k_t f_0 P_{DC} Q}}. \quad (9)$$

Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Abschließend muss $S_{t,rad}$ mit der Spitzenhöhe des jeweiligen Federbalkens multipliziert werden, um S_t zu erhalten. Die verwendeten Federbalken hatten eine Spitzenhöhe von ca. 15 μm .

Die Genauigkeit der Kalibrierung der torsionalen Empfindlichkeit beeinflusst entscheidend den Messfehler der torsionalen Amplitude. Daher ist eine kritische Betrachtung des Fehlers der Kalibrierung wichtig [120][121]. S_t ist das Produkt von $S_{t,rad}$ und der Spitzenhöhe. In S_t geht die Spitzenhöhe linear und die übrigen Parameter zur 0.5-ten Potenz ein. Fehler in der Bestimmung der Spitzenhöhe haben daher den größten Einfluss auf den Fehler von S_t . Die Spitzenhöhe wurde für einige ausgewählte Federbalken mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt und bewegte sich im Bereich von 14,5 – 16 μm . Dies würde sich in einem Fehler $< 10 \%$ niederschlagen. Auch die weiteren Parameter tragen zur Ungenauigkeit von S_t bei. Die Einflüsse von k_B , T , f_0 und Q auf den Fehler sind gering. Die Boltzmann-Konstante ist sehr genau bekannt, die Temperatur im Labor wurde auf 0,1 K genau gemessen und Resonanzfrequenz und Gütefaktor der Resonanz können mit hoher Genauigkeit aus der spektralen Leistungsdichte bestimmt werden. Anders verhält es sich mit k_t und P_{DC} . Für k_t sind Abweichungen des gemessenen Werts zur realen Steifigkeit im Bereich von 10% leicht möglich [118]. Die Bestimmung von P_{DC} hängt sehr stark von der Qualität der Anpassung der PSD ab. Problematisch ist die Anpassung vor allem in viskosen Flüssigkeiten, bei denen es zu einer Überlagerung der torsionalen Resonanz mit dem 1/f-Rauschen des Federbalkens kommen kann. Dies kann den Wert von P_{DC} zu größeren Werten verschieben. Der Einfluss dieses Effekts ist leider schwer zu quantifizieren. Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine genaue Fehlerabschätzung schwierig ist, da die Genauigkeit der Bestimmung

von P_{DC} unklar ist. Mullin et al. [118] geben den Fehler der hier verwendeten Kalibrierung als 7-9% an. Andere Studien [120] finden Abweichungen im Bereich von 8-29% im Vergleich zu anderen Kalibrierungsmethoden.

5.2.3 Kalibrierung der Federbalkensteifigkeit und -dämpfung

In der Rasterkraftmikroskopie wird der Federbalkens sowohl in normaler als auch in torsionaler Richtung meist als gedämpfter harmonischer Oszillator mit den Steifigkeiten k_n und k_t und den Dämpfungen Γ_n und Γ_t betrachtet.

Federbalkensteifigkeit

Zur Kalibrierung der Steifigkeit von Federbalken wurde eine Auswahl unterschiedlicher Methoden entwickelt [121] [122]. In dieser Arbeit wurde die Methode nach Sader [123] verwendet. Der Vorteil der Sader-Methode, im Vergleich beispielsweise zur Methode des thermischen Rauschens [124] ist, dass sie ohne vorherige Kenntnis der Federbalkenempfindlichkeit angewendet werden kann. Die Methode basiert auf der Abhängigkeit der Steifigkeit k eines ungedämpften, harmonischen Oszillators im Vakuum von Masse m und Resonanzfrequenz ω_{vac} . Für rechteckige Federbalken gilt dabei:

$$k = m\omega_{vac}^2 = 0.2427\rho_c l b h \omega_{vac}^2. \quad (10)$$

Hier ist ρ_c die Dichte des Federbalkenmaterials und l , b und h Länge, Breite und Höhe des Federbalkens. Die Bestimmung der Größen, besonders der Federbalkendicke ist experimentell schwierig und häufig mit einem hohen Messfehler verbunden. Auch Beschichtungen des Federbalkens, beispielsweise zur Erhöhung der Reflektivität, ändern die Dichte und damit die Masse des Federbalkens. Zusätzlich gilt Gleichung 10 nur im Vakuum. Um die Methode an Luft anwenden zu können, muss die Dämpfung und damit die Verschiebung der Resonanzfrequenz mit betrachtet werden. Gleichzeitig ist es von Vorteil experimentell schwer zugängliche Größen zu substituieren. Dies geschieht, indem man die Resonanzfrequenz im Vakuum als Funktion der Resonanzfrequenz im Medium (in diesem Fall Luft) beschreibt. Die entsprechende hydrodynamische Funktion $\Gamma(\omega)$ ist nur von der Reynoldszahl

$$Re = \frac{\rho_f \omega b^2}{4\eta_f} \quad (11)$$

mit ρ_f und η_f Dichte und Viskosität des den Federbalken umgebenden Mediums, abhängig. Normale und torsionale Federkonstante können dann mittels

$$k_n = 0.1906\rho_f b^2 l Q_n \omega_{0,n}^2 \Gamma_i^n(\omega_{0,n}) \quad (12)$$

und

$$k_t = 0.1592\rho_f b^4 l Q_t \omega_{0,t}^2 \Gamma_i^t(\omega_{0,t}) \quad (13)$$

berechnet werden. Dabei ist Q der Gütefaktor, ω_0 die Resonanzfrequenz im Medium und Γ_i der Imaginärteil der hydrodynamischen Funktion jeweils in normaler und torsionaler Richtung [125][126]. Die für die Berechnung benötigten geometrischen Größen wurden teils mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmt, teils aus den Herstellerangaben übernommen. Gütefaktor und Resonanzfrequenz der Federbalken wurde, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, aus der spektralen Leistungsdichte des thermischen Rauschens des Federbalkens bestimmt.

Federbalkendämpfung

Aus dem in Gleichung 8 bestimmten Gütefaktor kann mittels

$$\Gamma_t = \frac{m\omega_{0,t}}{Q_t} = \frac{k_t}{\omega_{0,t}Q} \quad (14)$$

die Federbalkendämpfung berechnet werden.

5.3 Verwendete Flüssigkeiten

In dieser Arbeit wurden die molekulare Lagenbildung sowie die dynamischen Schereigenschaften einer Auswahl unpolarer und ionischer Flüssigkeiten untersucht. Im folgenden werden die Flüssigkeiten und ihre Präparation genauer vorgestellt.

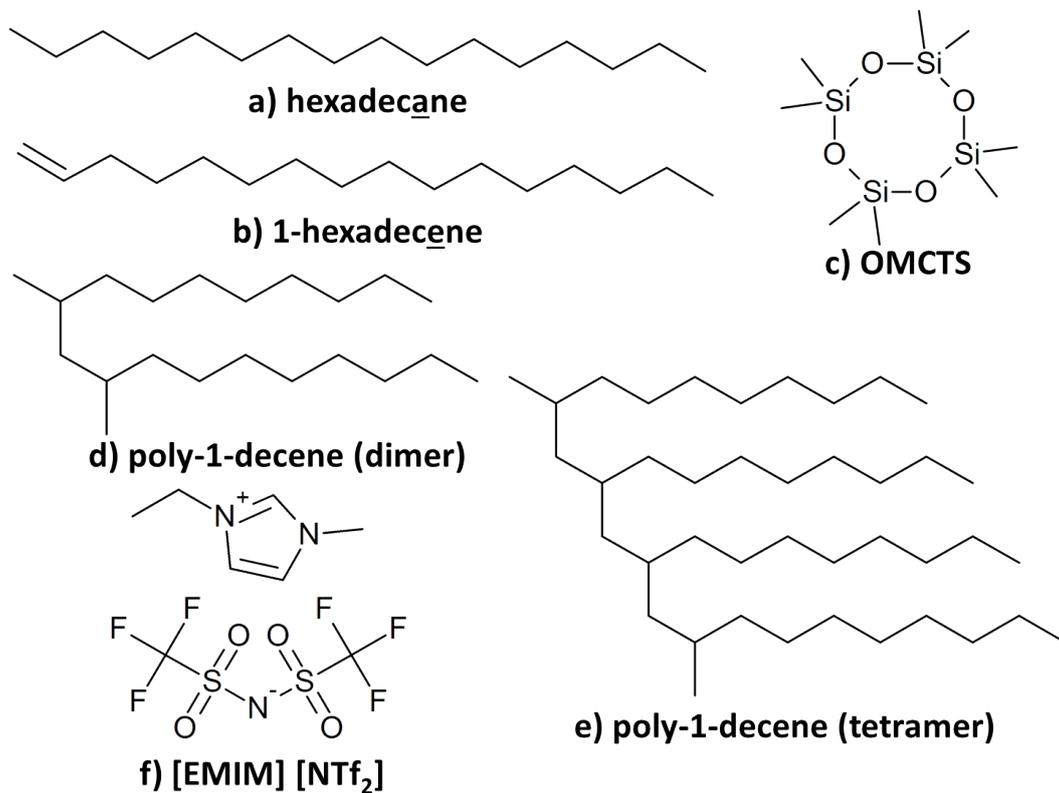


Abbildung 14: Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Schmiermittel:
 a) Hexadecan, b) 1-hexadecen, c) OMCTS, d) Poly-1-decene (Dimer), e) Poly-1-decene (Tetramer), f) [EMIM] [NTf₂]

5.3.1 Unpolare Flüssigkeiten

Hexadecan

Hexadecan (Summenformel C₁₆H₃₄, Strukturformel siehe Abb. 14a) ist ein lineares Alkan mit einer dynamischen Viskosität bei Raumtemperatur von 3,45 mPa s [127]. Es ist eines der kurzkettigsten Alkane mit einem vernachlässigbaren Dampfdruck (<0,1 mbar), wodurch es häufig als Modellschmiermittel verwendet wird. Das in dieser Arbeit verwendete Hexadecan wurde im Fachhandel (Sigma-Aldrich und TCI) erworben. Um den Wassergehalt niedrig zu halten, wurden dem Hexadecan molekulare Siebe mit 3 Å Porendurchmesser hinzugegeben.

1-Hexadecen

1-Hexadecen (Summenformel $C_{16}H_{32}$, Strukturformel siehe Abb. 14b) ist ein lineares Alken mit einer Doppelbindung zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom. Die dynamische Viskosität bei Raumtemperatur beträgt 2,99 mPa s und der Dampfdruck ist wie bei Hexadecan vernachlässigbar niedrig ($<0,1$ mbar). Das in dieser Arbeit verwendete 1-Hexadecen wurde im Fachhandel (Sigma-Aldrich und TCI) erworben. Um den Wassergehalt niedrig zu halten, wurden dem 1-Hexadecen molekulare Siebe mit 3 Å Porendurchmesser hinzugegeben.

OMCTS

OMCTS (Summenformel $C_8H_{24}O_4Si_4$, Strukturformel siehe Abb. 14c), kurz für Octamethylcyclotetrasiloxan, ist eine ringförmige Organosiliziumverbindung. Die dynamische Viskosität bei Raumtemperatur ist 3,1 mPa s und der Dampfdruck 1,3 mbar. Durch seine kugelförmige Struktur wird OMCTS gerne als Modellflüssigkeit verwendet. Das in dieser Arbeit verwendete OMCTS wurde im Fachhandel (Sigma-Aldrich und TCI) erworben. Um den Wassergehalt niedrig zu halten, wurden dem OMCTS molekulare Siebe mit 3 Å Porendurchmesser hinzugegeben.

Poly-1-decene

Poly-1-decene sind eine Klasse synthetischer Schmieröle, die mittels radikalischer oder katalytischer Polymerisation aus 1-Decen hergestellt werden. Sie gehören damit zu den Poly-alpha-Olefinen (PAO). Um Öle unterschiedlicher Viskositäten zu erzeugen, wird der Polymerisationsgrad variiert. Die Viskosität steigt dabei mit dem Polymerisationsgrad. Das kleinste, und damit niedrigviskoseste, Poly-1-decen ist das Dimer mit einem Polymerisationsgrad von 2. Da die Öle sehr schwierig monodispers zu synthetisieren sind, werden sie in der Anwendung meist als Gemische verschiedener Polymerisationsgrade eingesetzt. Als Unterscheidung dient dabei die kinematische Viskosität der Öle bei 90 °C. In dieser Arbeit wurden Poly-1-decene der Viskositäten 6 m²/s und 40 m²/s verwendet. Sie werden im folgenden als PAO6 und PAO40 bezeichnet. Bei PAO 6 handelt es sich um eine Mischung aus Tri- und Tetrameren. Die chemische Struktur von PAO40 ist unbekannt, der durchschnittliche Polymerisationsgrad ist 11. Abbildung 14d und e zeigen zwei beispielhafte Poly-1-decen-Strukturformeln. Die verschiedenen Öle wurden von industriellen Partnern zur Verfügung gestellt.

Zusätzlich wurde eine Probe PAO6 im Fachhandel (Sigma-Aldrich) erworben. NMR-Spektren des vom Industriepartners zur Verfügung gestellten und des im Fachhandel erworbenen Poly-1-decens stimmten überein. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass es sich um das gleiche Poly-1-decen handelt. Um den Wassergehalt der Öle niedrig zu halten, wurden ihnen molekulare Siebe mit 3 Å Porendurchmesser hinzugegeben.

Voll formuliertes Schmieröl

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die molekulare Lagenbildung eines voll formulierten Schmieröls untersucht. Das Öl wurde von einem industriellen Partner zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um eine Mischung verschiedener Poly-1-decene (PAO6 und PAO40), eines Esters zur Verbesserung der Löslichkeit verschiedener Additive, sowie Korrosionsinhibitoren und Antioxidantien. Das Verhältnis von PAO6 und PAO40 wurde so gewählt, dass die kinematische Viskosität bei 90 °C 32 m²/s beträgt.

5.3.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur flüssige organische Salze. Die Bildung eines Kristallgitters wird durch sterische Effekte und Ladungsdelocalisation behindert, was den niedrigen Schmelzpunkt zur Folge hat. Durch ihren ionischen Charakter sind sie sehr gut leitfähig und können als Elektrolyt in elektrochemischen Experimenten verwendet werden. Zusätzlich ist der Dampfdruck der meisten ionischen Flüssigkeiten so niedrig, dass sie selbst im Ultrahochvakuum nicht verdampfen.

[EMIM][NTf₂]

[EMIM] [NTf₂] (Strukturformel siehe Abb. 14f), voller Name 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfon)imide, ist eine in der Wissenschaft häufig verwendete ionische Flüssigkeit. Die dynamische Viskosität bei Raumtemperatur beträgt 28 mPa s [128] und der Dampfdruck ist vernachlässigbar niedrig ($<1 \cdot 10^{-9}$ mbar). [EMIM][NTf₂] wurde aufgrund der im Vergleich mit den meisten anderen ionischen Flüssigkeiten niedrigen Viskosität und der guten wissenschaftlichen Studienlage für die elektrochemischen Experimente ausgewählt. Wie alle ionischen Flüssigkeiten ist es hygroskopisch und nimmt bei unsachgemäßer Lagerung Wasser aus der Luft auf. Um dies zu verhindern,

wurde das [EMIM][NTf₂] im getrockneten Zustand im Fachhandel (Iolitec) erworben und direkt nach Erhalt in eine Schutzgasatmosphäre eingeschleust. Die für Messungen benötigten geringen Mengen [EMIM][NTf₂] wurden direkt vor den Messungen unter Schutzgas entnommen.

5.4 Präparation der Substratoberflächen

Es wurden verschiedene Substrate verwendet, hochorientierter pyrolisierter Graphit (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, kurz *HOPG*), Glimmer, ein Wälzlagerstahl 100Cr6, rostfreier Stahl und Gold-Einkristalle.

Graphit

Bei HOPG handelt es sich um hochreines, polykristallines Graphit, bei dem die Graphenlagen mit einer Misorientierung von unter 2° parallel zur Oberfläche angeordnet sind. Durch die schwachen Bindungen zwischen den Lagen können diese mittels Klebeband einfach gespalten werden und so lokal atomar flache Oberflächen präpariert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten HOPG-Proben wurden im Fachhandel (SPI supplies, West Chester, PA, HOPG, grade 2) erworben und vor jedem Experiment mittels Klebeband gespalten. Dabei entstehen atomar flache Terrassen von mehreren hundert Nanometer Breite (Abb. 15a).

Glimmer

Als oxidische Oberfläche wurde Muskovit-Glimmer verwendet. Muskovit ist ein Schichtsilikat aus der Glimmergruppe mit der chemischen Zusammensetzung $KAl_2[(OH, F)_2|AlSi_3O_{10}]$. Ähnlich wie bei Graphit lassen sich durch Spalten mittels Klebeband lokal atomar flache Oberflächen präparieren. Im Fall von Glimmer können sich diese über viele Mikrometer erstrecken (Abb. 15b). Für diese Arbeit wurden kommerziell erworbene Glimmerproben (ruby muscovite mica, V-1, S&J trading, Glen Oaks, NY) verwendet und vor jedem Experiment mittels Klebeband gespalten.

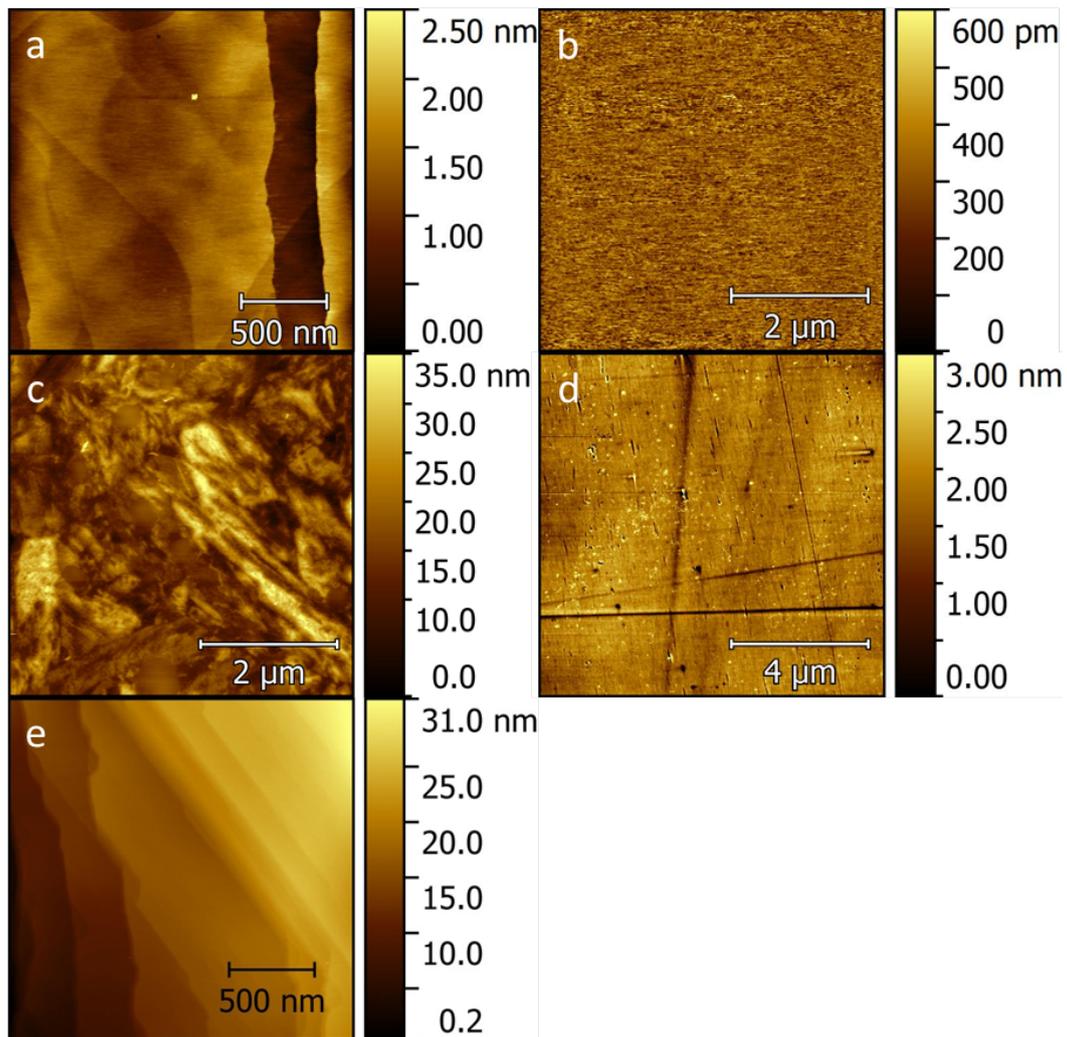


Abbildung 15: Exemplarische AFM-Topographien der verwendeten Substrate, Graphit (a), Glimmer (b), 100Cr6-Stahl (c), rostfreier Stahl (d) und (100)-orientiertes Gold (e)

100Cr6

100Cr6 ist ein niedriglegierter Stahl (1% C, 0.25%Si, 0.35%Mn, 1.5% Cr), dessen Hauptanwendungsgebiet Kugeln und Rollen von Wälzlagern sind. Nach Härten bei ca. 850 °C in Öl weist der Stahl eine bainitisch-martensitische Mikrostruktur und eine Oberflächenhärte von 62 HRC auf. Die hier verwendete Probe wurde in gehärtetem Zustand von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt und anschließend in mehreren Schritten erst mit Diamantpaste verschiedener Parti-

keldurchmesser (5 μm , 3 μm , 1 μm , 0,25 μm , Struers, Stuttgart, Deutschland) und abschließend mit kolloidaler Silicasuspension (Buehler, Lake Bluff, IL) poliert, um eine möglichst geringe Oberflächenrauheit zu erreichen. Der letzte Politurschritt findet bei basischem PH-Wert statt, was zu einer leichten Ätzung der Oberfläche führt. Da verschiedene Körner und Phasen unterschiedlich geätzt werden, kommt es so zu topographischen Unterschieden zwischen den Körnern, womit die Mikrostruktur im AFM sichtbar wird (Abb. 15c).

Rostfreier Stahl, X5CrNi18-10

Der Stahl X5CrNi18-10 (Werkstoffnummer 1.4301, $<0.05\%$ C, 18%Cr, 10% Ni) war der erste kommerziell erhältliche rostfreie Stahl und weist auch heute noch den höchsten Produktionsanteil aller rostfreien Stähle auf. Der hohe Chromanteil sorgt in Kontakt mit Luft für die Ausbildung einer passivierenden Chromoxidschicht, wodurch der Stahl seine nichtrostenden Eigenschaften erhält. Der Nickelanteil stabilisiert ein austenitisches Gefüge mit einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur. Infolgedessen ist der Stahl nicht ferro- sondern paramagnetisch. Die hier verwendete Probe wurde in der Werkstatt des INM in Form geschnitten und anschließend erst mit Diamantpaste verschiedener Partikeldurchmesser (5 μm , 3 μm , 1 μm , 0,25 μm , Struers, Stuttgart, Deutschland) und abschließend mit kolloidaler Silicasuspension (Buehler, Lake Bluff, IL) poliert, um eine möglichst geringe Oberflächenrauheit zu erreichen. Dabei konnte eine Rauigkeit von 0,78 nm (RMS) erreicht werden (Abb. 15d). Für bestimmte Messungen wurde Graphen auf die Oberfläche transferiert. Die Herstellung und der Transfer des Graphens wurde durch Kooperationspartner durchgeführt [129].

Gold

Für die elektrochemischen Experimente wurde ein (100)-orientierter Gold-Einkristall (MaTeck, Misorientierung $< 0,4^\circ$, Reinheit 99.999%) als Substrat verwendet. Vor jedem Experiment wurde dieser mittels Peroxomonoschwefelsäure gereinigt und mehrfach in der reduzierenden Flamme eines handelsüblichen Propan/Butan-Gasbrenners erhitzt und mindestens eine Minute auf Rotglut gehalten. Um ein Schmelzen des Kristalls zu verhindern, wurde er dabei hin- und zurückbewegt. Durch die hohe homologe Temperatur ist die Mobilität der Oberflächenatome stark erhöht, was zum Ausheilen von Oberflächendefekten und zur Bildung von lokal atomar flachen Terrassen führt (Abb. 15e).

5.5 Experimentelles Vorgehen

Vor Beginn eines Experiments wurde ein Federbalken in das AFM eingebaut und das thermische Rauschen an Luft aufgezeichnet. Für magnetische Federbalken wurden auch getriebene Resonanzkurven aufgenommen. Das verwendete Substrat wurde präpariert (siehe Kapitel 5.4) und mittels der Fluidzelle auf dem Probenhalter befestigt. Die Fluidzelle wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit befüllt. Im Fall elektrochemischer Messungen wurden zusätzlich die Referenz- und Gegenelektroden eingebaut. Anschließend wurde der Probenhalter im AFM magnetisch befestigt und die Spitze dem Substrat angenähert. Zur Kontrolle der Luftfeuchtigkeit in der Klimakammer wurde diese mit getrocknetem Argon gefüllt. Da die Klimakammer nicht komplett hermetisch vom Laborraum zu trennen ist, kann feuchte Laborluft in diese eindringen. Ein kontinuierliches Spülen der Klimakammer mit Argon war nicht möglich, da das dekomprimierende und damit kalte Gas eine hohe thermischen Drift zur Folge hatte. Daher wurde die eindringende Feuchtigkeit mittels in der Klimakammer platziertem Kieselgel absorbiert.

5.5.1 Statische Kraftspektroskopie

Für die Charakterisierung der molekularen Lagenbildung der unterschiedlichen Flüssigkeiten und Substrate wurden statische Kraftspektroskopiemessungen durchgeführt. Dabei wird die Spitze zu einem definierten Abstand oberhalb des Substrats zurückgezogen und anschließend langsam angenähert. Erreicht die Federbalkenverbiegung einen vorher festgelegten Maximalwert, wird die Spitze wieder zurückgezogen. Die Position des Z-Piezos in nm und die Verbiegung des Federbalkens in V werden aufgenommen. Die Datenerfassung fand mittels der vom Hersteller gestellten Software PicoView (Version 1.14) statt.

5.5.2 Dynamische Kraftspektroskopie

Für die Aufnahme der dynamischen Kraftkurven musste die PLL konfiguriert werden. Dazu wurden, ohne dass die Spitze in Kontakt mit der Probe war, getriebene Resonanzkurven in Flüssigkeit aufgenommen. Die Mittenfrequenz PLL wurde auf die erste torsionale Resonanzfrequenz eingestellt. Für die meisten Messungen wurde die kleinstmöglich noch zu verfolgende Amplitude gewählt. Hoch- und Tiefpass wurden so gewählt, dass sie um mindestens Faktor 3 kleiner bzw. größer als die Anregungsfrequenz waren. Ähnlich der Aufnahme der

statischen Kraftkurven wurde zur Aufnahme der dynamischen Kurven zuerst die Spitze zu einem definierten Abstand oberhalb des Substrats zurückgezogen und anschließend langsam angenähert. Erreichte die Federbalkenverbiegung einen vorher festgelegten Maximalwert, wurde die Spitze wieder zurückgezogen. Piezo-Position in nm, Verbiegung in V, torsionale Amplitude in V und Resonanzfrequenzverschiebung in V wurden aufgezeichnet.

5.6 Datenauswertung

Die Datenauswertung der Messkurven erfolgte teilautomatisiert. Dabei wurden die Rohdaten in die gewünschten physikalischen Größen umgerechnet. Die Auswertungsprozedur, insbesondere die Automatisierung, wurde von Marc-Dominik Krass entwickelt und für diese Arbeit erweitert.

5.6.1 Kraft-Abstand-Kurven

In der Kraftspektroskopie wird die Änderung des Photodiodensignals in normaler Richtung und damit der Federbalkenverbiegung in Volt als Funktion der Z-Piezo-Position gemessen. Für die Untersuchung der molekularen Lagenbildung, insbesondere für die Bestimmung der Lagenabstände, ist es vorteilhaft diese Kurven in Kraft-Abstand-Kurven umzurechnen. Dafür wird die Federbalkenverbiegung δ von der Z-Piezo-Position Z abgezogen. Abbildung 16 zeigt eine schematische Messkurve, aufgenommen in Hexadecan auf Graphit, mit den zur Bestimmung der Versätze δ_0 und Z_0 benötigten linearen Anpassungen, und die daraus berechnete Kraft-Abstand-Kurve. Die erste Anpassung (blaue Gerade) mit Ordinatenabschnitt a_0 und Steigung b_0 dient dem Nullen des Photodiodensignals und wird bei großem Abstand zwischen Spitze und Probe durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass der Abstand groß genug ist und dass die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft vernachlässigbar ist. Die zweite Anpassung (rote Gerade) dient der Umrechnung von Z-Position in Abstand D und wird im Kontaktbereich der Spitze mit dem Substrat durchgeführt. Ordinatenabschnitt und Steigung werden mit a_K und b_K bezeichnet.

Aus den Parametern der Anpassungen erhält man die Versätze:

$$\delta_0 = b_0 \tag{15}$$

$$Z_0 = \frac{b_0 - b_K}{a_K - a_0} \tag{16}$$

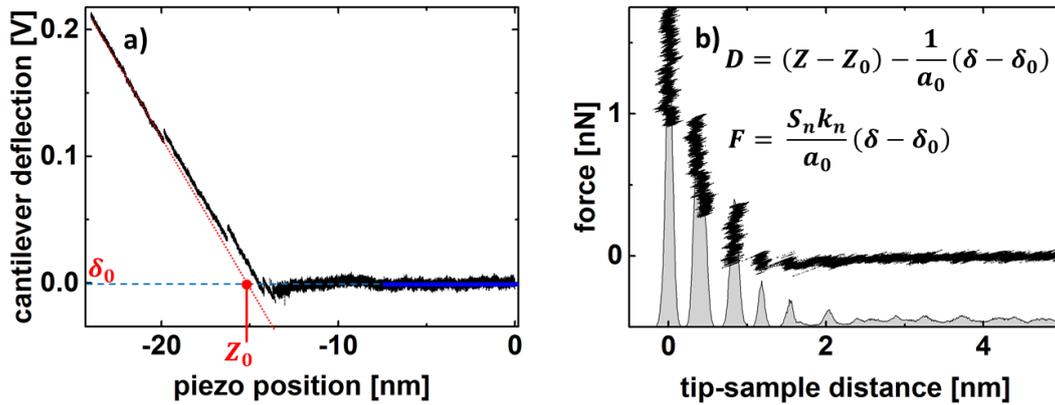


Abbildung 16: a) Federbalkenverbiegung in Hexadecan auf Graphit als Funktion der Z-Piezo-Position. b) Mittels der angegebenen Formeln daraus berechnete Kraft-Abstand-Kurve. Das der Kurve unterlegte Histogramm des Abstands gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Spitze wieder.

Damit folgt für die Berechnung des Abstandes D und der Kraft F :

$$D = (Z - Z_0) - \frac{1}{a_0}(\delta - \delta_0) \quad (17)$$

$$F = \frac{S_n k_n}{a_0}(\delta - \delta_0) \quad (18)$$

mit S_n und k_n der nach Abschnitt 5.2.2 und Abschnitt 5.2.3 bestimmten normalen Empfindlichkeit und normalen Steifigkeit. Zur genauen Bestimmung der Lagenabstände wurden Histogramme der Abstände gebildet (siehe Abb. 16) und die Häufigkeitsmaxima mit einer Gaußverteilung angepasst. Die Abstände benachbarter Lagen ergeben sich aus der Differenz der Mittelpunkte benachbarter Maxima.

5.6.2 Laterale Amplitude

Die Phasenregelschleife gibt das laterale Amplitudensignal in Volt aus. Mit Kenntnis der lateralen Empfindlichkeit und den Verstärkungsfaktoren kann es in nm umgerechnet werden:

$$A_{nm} = A_V \times S_t = \sqrt{2} \times \frac{1}{G_{Amp}} \times \frac{1}{G_{Input}} \times U_R \quad (19)$$

Hier ist A_{nm} die laterale Amplitude der Spitze in nm, A_V die laterale Amplitude der Spitze in V, S_t die torsionale Empfindlichkeit G_{Amp} die Verstärkung des externen Verstärkers, G_{Input} die Eingangsverstärkung der Phasenregelschleife und U_R das von der Phasenregelschleife für die Amplitude ausgegebene Signal.

5.6.3 Resonanzfrequenzverschiebung

Wie das Amplitudensignal wird auch das Signal der Resonanzfrequenzverschiebung, U_{df} , von der Phasenregelschleife in Volt ausgegeben. Mittels

$$\Delta f = \frac{LR}{10V} \times U_{df} \quad (20)$$

mit Δf der Resonanzfrequenzverschiebung in Hertz und LR der *lock range*, d.h. der maximalen Resonanzfrequenzverschiebung, der die Phasenregelschleife folgen kann, kann es in eine Frequenzverschiebung umgerechnet werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel präsentiert und diskutiert die Ergebnisse zur molekulare Schmierung unpolarer und ionischer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt. Dabei werden zuerst die Ergebnisse zur molekularen Lagenbildung unpolarer Schmiermittel und der Einfluss dieser molekularen Lagenbildung auf die Schereigenschaften der unpolaren Schmiermittel präsentiert und diskutiert. Anschließend folgt die Präsentation und die Diskussion der Ergebnisse zur molekularen Lagenbildung ionischer Schmiermittel sowie zu den Schereigenschaften ionischer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt.

6.1 Molekulare Lagenbildung unpolarer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt

Ergebnisse dieses Kapitels wurde bereits unter dem Titel *Molecular Layering in Nanometer Confined Lubricants* veröffentlicht [130]. Mein Beitrag an dieser Publikation war die Durchführung und Auswertung von ca. 40% der Messungen, das Erstellen der statistischen Auswertung der Lagenabstände, das Erstellen der Abbildungen und Mitarbeit am Manuskript.

Hexadecan und 1-Hexadecen auf Graphit und Glimmer

Die Ergebnisse der molekularen Lagenbildung unpolarer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt beginnen mit dem Vergleich von Hexadecan und 1-Hexadecen. Diese beiden Flüssigkeiten unterscheiden sich allein durch die Wertigkeit der Bindung zwischen den ersten beiden Kohlenstoffatomen (vgl. 5.3.1). Die Flüssigkeiten wurden zwischen der sich annähernden AFM-Spitze und einer Graphit- bzw. Glimmer-Oberfläche eingeschnürt. Dies wird im Englischen als *confinement* bezeichnet. Abbildung 17 zeigt dafür charakteristische Kraft-Abstand-Kurven. Die molekulare Lagenbildung der Flüssigkeiten führt zu einer oszillatorischen Kraft, deren Amplitude mit sinkendem Spitze-Probe-Abstand zunimmt. Die repulsiven Abschnitte der Kraft sind als Plateau in den Kraft-Abstand-Kurven sichtbar. Wenn die ansteigende Normalkraft das Maximum einer Kraft-Oszillation erreicht, springt die Spitze auf den nächsten, dem Substrat näheren, repulsiven Abschnitt weiter [9]. Die unterlegten Histogramme geben die Verteilung der Spitzen-Proben-Abstände der jeweiligen Kurven wieder. Dies entspricht der Wahrscheinlichkeit, die Spitze während der Annäherung bei einem bestimmten Spitzen-Proben-Abstand zu finden. In den Kraft-Abstand-Kurven Hexadecans

auf Graphit (Abb. 17a, schwarze Kurve) sind die repulsiven Abschnitte vier bis fünf molekularer Lagen sichtbar, bei 1-Hexadecen (Abb. 17b, schwarze Kurve) drei bis vier Lagen. Die durchschnittlichen Abstände zwischen benachbarten Lagen betragen für Hexadecan $0,44 \pm 0,08$ nm und für 1-Hexadecen $0,42 \pm 0,12$ nm, was dem für eine Alkyl-Kette erwarteten Wert von $0,4 - 0,5$ nm [19] entspricht. Der Abstand zwischen der ersten Lage und dem Substrat ist durchschnittlich 15% niedriger als die durchschnittlichen Abstände zwischen den molekularen Lagen. Diese Messungen lassen Rückschlüsse auf die Anordnung der sich zwischen der AFM-Spitze und der Probe befindlichen Moleküle zu. Die Alkan-Ketten richten sich parallel zum Substrat aus. Die zum Sprung auf die nächste Lage nötigen Normalkräfte streuen von Messung zu Messung relativ stark. Es existiert aber eine klare Korrelation zwischen der Anzahl der molekularen Lagen und der zum Durchbohren der dem Substrat am nächsten liegenden Lage benötigten Normalkraft.

Die Stufen in der Kraft-Abstand-Kurve sind für Hexadecan auf Glimmer deutlich schwächer ausgeprägt als auf Graphit (Abb. 17a, rote Kurve). Typischerweise sind ein bis zwei Lagen mit einem durchschnittlichen Abstand von $0,43 \pm 0,09$ nm zu beobachten. Die molekulare Lagenbildung von 1-Hexadecen auf Glimmer unterscheidet sich deutlich von der auf Graphit (Abb. 17b, rote Kurve). Statt mehrerer Lagen mit einem Lagenabstand von ca. $0,4$ nm wird eine Stufe, die auf einen Lagenabstand von $1,15 \pm 0,22$ nm schließen lässt, beobachtet. Dies ist deutlich mehr als der auf Graphit beobachtete Wert, allerdings auch deutlich weniger als die für 1-Hexadecen erwartete Kettenlänge von $2,2$ nm. Die Präsenz der C-C-Doppelbindung, der einzige Unterschied zwischen Hexadecan und 1-Hexadecen, führt zu einer aufrechteren Position der Moleküle. Der große Einfluss chemischer Details, wie beispielsweise einer Doppelbindung, auf die Flüssigkeit-Oberflächen-Wechselwirkungen wurde auch mittels *molecular dynamics* Simulationen für die Interaktion von Hexan und alpha-Hexen mit Aluminium-Oberflächen festgestellt [24]. Die einstufige Kurve ist ein Hinweis auf die Präsenz einer selbstorganisierten Monoschicht von 1-Hexadecan-Molekülen. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen direkt nach Befüllen der Flüssigkeitszelle mit 1-Hexadecen, in denen die Bildung dieser Schicht sichtbar ist, stützen diese Annahme. Ein ähnlicher Unterschied zwischen paralleler Lagenbildung auf Graphit und aufrechtstehenden Monoschichten auf Glimmer wurde für verschiedene Alkohole beobachtet [131][132]. Unter experimentellen Aspekten muss hier die Wichtigkeit des Trocknens des 1-Hexadecens durch Molekularsiebe betont werden. Ohne diesen Schritt werden keine $1,15$ nm Stufen beobachtet.

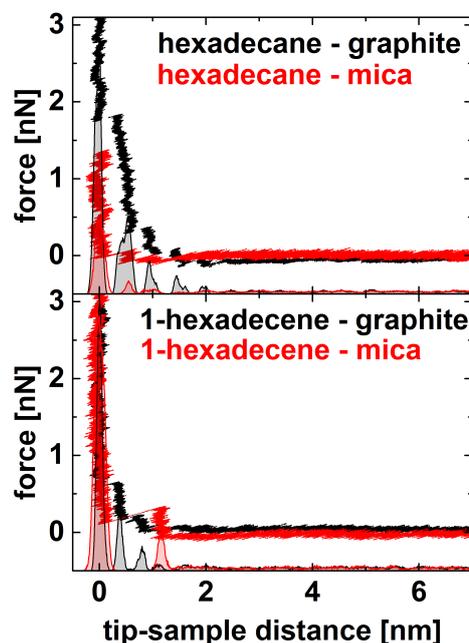


Abbildung 17: Beispielhafte Kraft-Abstand-Kurven, aufgenommen in Hexadecan und 1-Hexadecen auf Graphit- und Glimmer-Substraten. Das den Kurven unterlegte Histogramm entspricht der Wahrscheinlichkeit, die Spitze während der Annäherung in einem bestimmten Spitze-Probendistanz zu finden. Die Maxima in den Histogrammen und die Stufen in der Kraft-Abstand-Kurve zeigen die molekulare Schichtenbildung der Flüssigkeitsmoleküle zwischen Spitze und Substrat.

Poly-1-decene auf Graphit und Glimmer

Abb. 18a zeigt in PAO6 und PAO40 auf Graphit (schwarze Kurve) und Glimmer (rote Kurve) aufgenommene exemplarische Kraft-Abstand-Kurven. Auf Graphit ist die molekulare Schichtenbildung von PAO6 vergleichbar mit der von Hexadecan und 1-Hexadecen. Typischerweise sind drei bis vier molekulare Schichten mit einem durchschnittlichen Schichtenabstand von $0,43 \pm 0,15$ nm sichtbar. Ähnlich wie bei 1-Hexadecen ist das Verhalten auf Glimmer deutlich unterschiedlich. Typischerweise ist in den Kraft-Abstand-Kurven eine molekulare Schicht mit einem Abstand von $1,38 \pm 0,25$ nm deutlich erkennbar. In manchen Kurven ist auch eine zweite Schicht geringeren Abstands ($1,16 \pm 0,41$ nm) sichtbar. In allen

untersuchten unpolaren Flüssigkeiten wird eine langreichweitige, anziehende Kraft zwischen der Spitze und der Glimmer-Oberfläche beobachtet, die im Verlauf einiger Stunden abklingt. Es handelt sich um elektrostatische Anziehung aufgrund gefangener Ladungen auf der frisch gespalteten Glimmeroberfläche. Die Abklingzeit ist in Hexadecan und 1-Hexadecan kürzer als in den PAOs. Wie aus der Übereinstimmung der NMR-Spektren zu erwarten, gab es keinen Unterschied in der molekularen Lagenbildung zwischen den aus unterschiedlichen Quellen bezogenen PAO6.

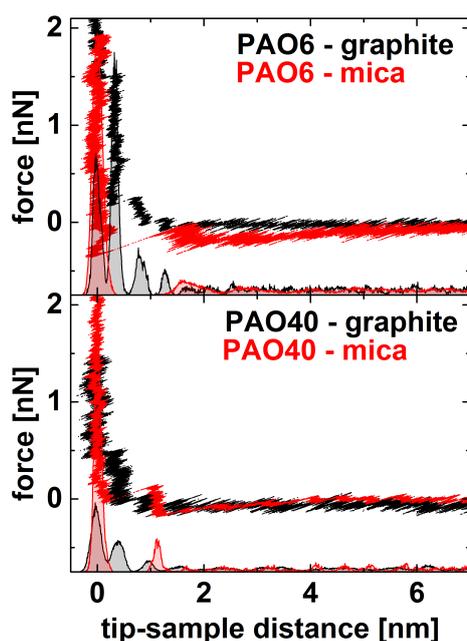


Abbildung 18: Beispielhafte Kraft-Abstand-Kurven aufgenommen in PAO6 und PAO40 auf Graphit- und Glimmer-Substraten. Das den Kurven unterlegte Histogramm entspricht der Wahrscheinlichkeit, die Spitze während der Annäherung an einem bestimmten Spitze-Probe-Abstand zu finden. Die Maxima in den Histogrammen und die Stufen in der Kraft-Abstand-Kurve zeigen die molekulare Lagenbildung der Flüssigkeitsmoleküle zwischen Spitze und Substrat.

Die molekulare Lagenbildung des längerkettigen PAO40 (Abb. 18b) auf Graphit (schwarze Kurve) ähnelt der von Hexadecan, 1-Hexadecan und PAO6. Es sind zwei bis drei Lagen mit durchschnittlichen Abständen von $0,45 \pm 0,13$ nm zu

beobachten. Ähnlich wie bei Hexadecan ist der Abstand zwischen Graphit und der ersten Lage PAO6/PAO40 15% kleiner als die durchschnittlichen Lagenabstände. Die Lagenbildung von PAO40 auf Glimmer (Abb. 18b, rote Kurve) ähnelt der von PAO6, allerdings sind die durchschnittlichen Lagenabstände etwas niedriger ($1,06 \pm 0,24$ nm). Tabelle 1 fasst die molekulare Lagenbildung unpolarer Schmiermittel zusammen.

| | Graphit | | Glimmer | | 100Cr6 | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Hexadecan | 4-5 Lagen | | 2-3 Lagen | | 3 Lagen | |
| | 0.37 ± 0.08 | 0.44 ± 0.08 | 0.43 ± 0.09 | 0.45 ± 0.09 | 0.40 ± 0.10 | 0.42 ± 0.10 |
| 1-Hexadecen | 4-5 Lagen | | 1 Lage | | 2 Lagen | |
| | 0.36 ± 0.09 | 0.42 ± 0.12 | 1.15 ± 0.22 | 0.81 ± 0.39 | 0.40 ± 0.12 | 0.43 ± 0.13 |
| PAO6 | 4 Lagen | | 1 Lage | | 2 Lagen | |
| | 0.35 ± 0.19 | 0.42 ± 0.15 | 1.38 ± 0.25 | 0.99 ± 0.49 | 0.42 ± 0.11 | 0.47 ± 0.14 |
| PAO40 | 3 Lagen | | 1 Lage | | 2 Lagen | |
| | 0.41 ± 0.11 | 0.45 ± 0.13 | 1.06 ± 0.24 | 0.77 ± 0.34 | 0.44 ± 0.12 | 0.61 ± 0.27 |

Tabelle 1: Übersicht der molekularen Lagenbildung zwischen einer sich der Oberfläche annähernden AFM-Spitze und verschiedenen Substraten in unterschiedlichen Flüssigkeiten. Für jede Flüssigkeit ist die typische Anzahl der Lagen, der durchschnittliche Lagenabstand zwischen Oberfläche und erster Lage in Nanometern sowie der durchschnittliche Lagenabstand zwischen allen Lagen in Nanometern angegeben. Abb.21 fasst die Verteilung der Lagenabstände zusammen.

Cui et al. haben die molekulare Lagenbildung von Hexadecan und eines verzweigten Alkans im nanoskaligen Spalt simuliert [30]. Sie beobachten für beide Flüssigkeiten Dichtefluktuationen in normaler Richtung zwischen den beiden Oberflächen. Hexadecan ordnet sich in festkörperähnlichen Lagen mit einem typischen Lagenabstand von 0,39 nm an. Das verzweigte Alkan bleibt flüssig, der typische Lagenabstand ist 0,47 nm. AFM-Messungen der molekularen Lagenbildung verschiedener verzweigter Alkane ermitteln Lagenabstände von ca. 0,5 nm [38].

Aus dem Vergleich der molekularen Lagenbildung auf Graphit und Glimmer kann man erste Schlussfolgerungen ziehen. Für alle untersuchten Moleküle, Hexadecan, 1-Hexadecen, PAO6 und PAO40, werden auf Graphit Lagenabstände zwischen 0,4 nm und 0,5 nm gemessen, was der für eine Alkyl-Kette erwarteten Dicke entspricht. Ähnliche Beobachtungen auf Graphit gibt es für Hexadecan [21], n-Alkohole [131] und Squalan [66]. Unsere Ergebnisse legen nahe, dass die Wechselwirkungen zwischen Graphit-Oberfläche und Alkyl-Gruppen stark

genug sind, um nicht nur bei linearen, sondern auch bei verzweigten Molekülen zu einer im Verhältnis zur Oberfläche parallelen Anordnung der Moleküle zu führen. Mittels Simulationen wurde berechnet, dass die Wechselwirkung zwischen Graphit-Oberfläche und Alkyl-Ketten stark genug ist, um an der Grenzfläche zum Ausbilden einer quasi-kristallinen Lage von in Lamellen angeordneten Molekülen zu führen [133]. Die Adsorption von Hexadecan an Graphit in Form einer dichten, geordneten Monoschicht wurde experimentell mittels hochauflösender Reibungskraftmikroskopie bestätigt [23]. Diese Messungen konnten für Hexadecan (Abb. 19) und für 1-Hexadecen reproduziert werden. Die nebeneinander in Lamellenform angeordneten Hexadecan-Moleküle und die Kettenenden sind gut zu erkennen. Der rote Balken steht schematisch für ein Hexadecan-Molekül. Dabei stehen die Moleküle nicht rechtwinklig zur Kante der Kettenenden, sondern sind um ca. 20° verdreht. Umfangreiche Versuche, eine entsprechende Struktur von PAO6 auf Graphit abzubilden, waren nicht erfolgreich.

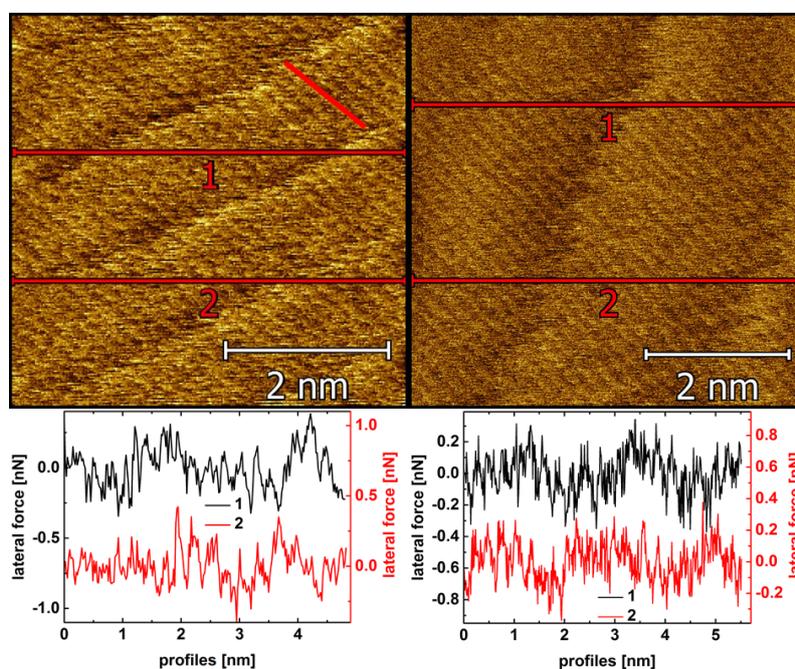


Abbildung 19: Hochauflösende Lateralkraftmikroskopieaufnahmen der auf Graphit adsorbierten Hexadecan-Monoschicht. Die Hexadecan-Moleküle ordnen sich nebeneinander in Form von Lamellen an. Die rote Linie steht schematisch für ein Hexadecan-Molekül.

Auf Glimmer unterscheidet sich die Lagenbildung zwischen den verschiedenen

Flüssigkeiten. Hexadecan ordnet sich weiterhin parallel zur Oberfläche an, auch wenn die Anzahl der zu beobachtenden Lagen deutlich verringert ist. Dieses Verhalten wurde schon früh vorhergesagt [27] und mittels SFA- [36] und AFM-Messungen [66] bestätigt. Für 1-Hexadecen sorgt die Wechselwirkung der Doppelbindung mit der Glimmeroberfläche zur Bildung einer dickeren, stabilen Monoschicht. Die Tatsache, dass die Schicht erst bei verhältnismäßig hohen Kräften von der AFM-Spitze durchbohrt wird, legt nahe, dass in der Lage eine gewisse laterale Ordnung herrscht, die zur Stabilisierung der Schicht beiträgt. Ähnliche Beobachtungen wurden für verschiedene n-Alkohole gemacht. Diese bilden auf Graphit mehrere Lagen mit Lagenabständen von 0,5 nm und eine dickere Monolage auf Glimmer. Die Lagendicke auf Glimmer, das heißt die Ordnung in der Lage, war zudem von der Temperatur abhängig und nahm bei Temperaturen oberhalb 40 °C zu [131]. Die Doppelbindung in 1-Hexadecen führt zu einem Dipolmoment von 0.22 Debye [134], das möglicherweise mit den Ladungen auf der Glimmeroberfläche interagiert.

Bei kritischer Betrachtung der Messungen fällt auf, dass eine genaue Festlegung der Position des Substrats nicht immer möglich ist. Basierend allein auf den in den unterschiedlichen Flüssigkeiten aufgenommenen Messkurven kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich weitere molekulare Lagen zwischen Spitze und Probe befinden. In der Literatur werden zwei unterschiedliche Methoden vorgeschlagen, um sicherzustellen, dass alle Flüssigkeit aus dem Kontakt gedrückt wurde, *current-sensing*-AFM (CS-AFM) [20] [21] und hochauflösende Lateralkraftmikroskopie [135] [23]. In Ersterer wird zwischen einem elektrisch leitfähigen Substrat und einer elektrisch leitfähigen AFM-Spitze ein Potenzial angelegt und der Stromfluss gemessen. Aus dem Wert des Stromflusses kann bestimmt werden, ob die Spitze mit dem Substrat in Kontakt ist. Der auf molekularen Lagen beobachtete Stromfluss entspricht einem Tunnel-Kontakt, der auf dem Substrat beobachtete einem Ohmschen Kontakt. Einschränkungen der Methode sind, dass sie nur bei elektrisch leitfähigen Substraten und nicht-leitfähigen Flüssigkeiten anwendbar ist. Auch kann eine Beschädigung der Spitze leicht zu verfälschten Ergebnissen führen. Hochauflösende Lateralkraftmikroskopie bietet für kristalline, atomar glatte Oberflächen eine sehr direkte Methode zu bestimmen, ob sich die Spitze auf dem Substrat befindet. Lässt sich die Kristallstruktur des Substrats abbilden, so ist die Spitze im Kontakt mit dem Substrat. Nachteile dieser Methode sind, dass sie nur für kristalline Substrate möglich ist und dass die hochauflösenden Messungen sehr viel Zeit zum Stabilisieren benötigen.

Durch ihre Einschränkungen sind beide Methoden für diese Arbeit nicht universell anwendbar. Daher wurde auf eine auf Gleichung 1 basierende Abschätzung

zurückgegriffen. Gleichung 1 sagt aus, dass die zum Durchdringen einer Lage notwendige Kraft mit sinkender Lagenzahl exponentiell ansteigt. Wird nun also eine Messkurve bis hin zu Kräften, die die letzte sichtbare Lage um ein Vielfaches übersteigen, aufgenommen, so kann mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass sich die Spitze in Kontakt mit dem Substrat befindet. Für die meisten in dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnte dies sichergestellt werden, da die molekulare Lagenbildung relativ schwach ausgeprägt war. Um Beschädigungen der AFM-Spitze zu vermeiden, waren die maximalen Kräfte der Kraft-Abstand-Kurven < 10 nN. Daher bilden Messungen, in denen die molekulare Lagenbildung sehr ausgeprägt war, davon eine Ausnahme. Für diese Messungen kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich mindestens eine weitere molekulare Lage zwischen Spitze und Substrat befindet. Dies betrifft die Messungen in Hexadecan/1-Hexadecen/PAO6 auf Graphit/Graphen und die meisten Messungen in ionischen Flüssigkeiten. In der Literatur werden für das Durchbohren der oberflächennächsten Lage in Hexadecan auf Graphit Werte von ca. 8 nN angegeben [21][96], was den hier verwendeten maximalen Kräften ähnelt. Für 1-Hexadecen sind ähnliche Werte zu erwarten. Für ionische Flüssigkeiten wird in der Literatur angenommen, dass in manchen Fällen die oberflächennächste Ionenlage fest an das Substrat gebunden ist [9].

Molekulare Lagenbildung auf Stahl

Um das Verhalten unpolarer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt auch für technisch relevante Systeme zu untersuchen, wurde die molekulare Lagenbildung in der Nähe einer polierten Stahloberfläche untersucht. Beobachtet wurde molekulare Lagenbildung auf Stahl bisher in ionischen Flüssigkeiten [136]. Abbildung 20 fasst die Ergebnisse unserer Messungen zusammen. In Hexadecan (Abb. 20a, schwarze Kurve) sind drei Lagen mit einem durchschnittlichen Lagenabstand von $0,42 \pm 0,10$ nm zu beobachten, in 1-Hexadecen (Abb. 20a, blaue Kurve) zwei Lagen mit einem durchschnittlichen Lagenabstand von $0,43 \pm 0,13$ nm. Die molekulare Lagenbildung von 1-Hexadecen ähnelt daher der Lagenbildung auf Graphit.

In PAO6 und PAO40 sind meistens zwei molekulare Lagen mit Abständen von durchschnittlich $0,42 \pm 0,11$ nm (PAO6, Abb. 20b, schwarze Kurve) und $0,44 \pm 0,12$ nm (PAO40, Abb. 20c, schwarze Kurve) zu beobachten. In einzelnen Fällen sind größere Lagenabstände, ca. 1,0 nm, sichtbar (Abb. 20, rote Kurven). Die Beobachtung molekularer Lagenbildung in verzweigten Poly- α -Olefinen

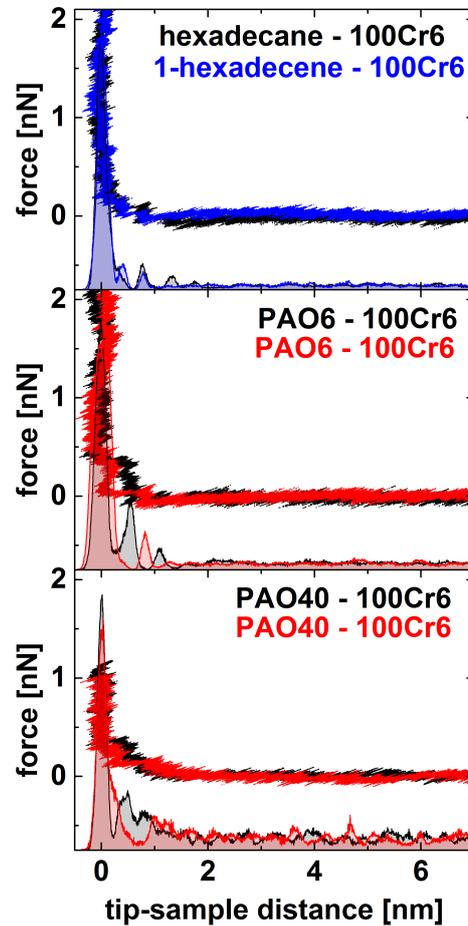


Abbildung 20: Beispielhafte Kraft-Abstand-Kurven aufgenommen in Hexadecan, 1-Hexadecen, PAO6 und PAO40 auf einer polierten 100Cr6-Stahlprobe. Das den Kurven unterlegte Histogramm entspricht der Wahrscheinlichkeit, die Spitze während der Annäherung an einem bestimmten Spitze-Probe-Abstand zu finden. Die Maxima in den Histogrammen und die Stufen in der Kraft-Abstand-Kurve zeigen die molekulare Lagenbildung der Flüssigkeitsmoleküle zwischen Spitze und Substrat.

zwischen einer AFM-Spitze und einer im Nanometer-Bereich rauen Stahloberfläche mit Lagenabständen, die dem Durchmesser einzelner Alkyl-Ketten entsprechen, ist bemerkenswert. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die zur Oberfläche parallele Orientierung der Moleküle eine intrinsische Eigenschaft der Poly- α -Olefine im nanoskaligen Spalt ist. Atomare Glattheit der Oberflächen über die Dimensionen einzelner Moleküle hinaus scheint keine Voraussetzung für dieses Verhalten zu sein.

Während die bisherigen Abbildungen exemplarische Kraft-Abstand-Kurven zeigen, fasst Abb. 21 die Abstände zwischen der Oberfläche und der oberflächennächsten Lage für alle aufgenommenen Kraft-Abstand-Kurven in Form kumulativer Verteilungsfunktionen (*cumulative density function, cdf*) zusammen. Mit Ausnahme von 1-Hexadecen auf Glimmer fallen die Lagenabstände von Hexadecan und 1-Hexadecen auf allen Substraten in einen engen Bereich um 0,4 nm, wie aus dem steilen Anstieg der Kurven in Abb. 21a abgelesen werden kann. Dieses Ergebnis bestätigt die zur Oberfläche parallele Orientierung der linearen Ketten im Spalt zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat. Die Höhe der ersten Hexadecan-Lage auf Graphit ist geringer als auf Glimmer, was durch die spezifische Wechselwirkung von Alkanen mit Graphitgittern zu erklären ist. Im Fall von 1-Hexadecen auf Glimmer zeigen nur ca. 15% der Kurven für die oberflächennächste Lage Lagenabstände $< 0,5$ nm. In den meisten Fällen ist die oberflächennächste Lage 1,15 nm hoch, wie bereits diskutiert.

Bei den Poly- α -Olefinen (Abb. 21b) gibt es, abhängig vom Substrat, deutliche Unterschiede in den Lagenabständen der oberflächennächsten Lagen. Auf Graphit zeigen fast alle Kurven einen Lagenabstand $< 0,4$ nm, d.h. Haupt- und Nebenketten der Moleküle liegen parallel zur Oberfläche und sind an diese durch eine spezifische Wechselwirkung gebunden. Dementsprechend ist der Abstand der oberflächennächsten Lage zum Substrat geringer als die Lagenabstände zwischen parallelen Lagen in der Flüssigkeit. Auf der Stahloberfläche ist der Lagenabstand der ersten Lage von ca. 50% aller Kraft-Kurven $< 0,5$ nm, was auf eine zur Oberfläche parallele Orientierung der Ketten schließen lässt. Die anderen Kraft-Kurven zeigen eine breitere Verteilung der Lagenabstände bis hin zu 1,0 nm, wobei die durchschnittlichen Lagenabstände für PAO6 höher als für PAO40 sind. Eine auffällig bimodale Verteilung ist für PAO6 auf Glimmer zu beobachten. Ca. 20% der Kraft-Kurven zeigen eine parallele Orientierung der Moleküle, während der Rest einen durchschnittlichen Lagenabstand von 1,4 nm aufweist. Im Gegensatz dazu sind die Lagenabstände von PAO40 auf Glimmer breit verteilt (zwischen 0,5 nm und $< 1,5$ nm). Daraus kann man schließen, dass PAO6 eine an das Glimmer anliegende, homogen organisierte Lage bildet. Durch die Homogenität der Lage werden meist Lagenabstände

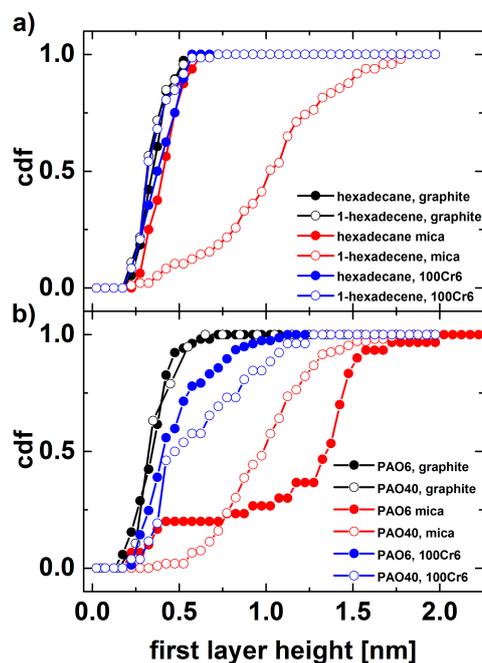


Abbildung 21: Kumulative Verteilungsfunktionen (engl. *cumulative density function, cdf*) der Lagenabstände der ersten molekulare Lage für alle gemessenen Kraft-Abstand-Kurven auf Graphit, Glimmer und Stahl. a) Hexadecane und 1-Hexadecene. b) Poly- α -Olefine PAO6 und PAO40

von 1,4 nm gemessen. Die von PAO40 gebildeten Lagen können ebenfalls Last tragen, allerdings sind sie deutlich inhomogener, was sich in der Variation der gemessenen Lagenabstände ausdrückt. In beiden Fällen sind die Lagenabstände deutlich größer als die Gyrationradien von Poly- α -Olefinen (0,51 nm für ein Poly-1-decen Trimer und 0,75 nm für ein Decamer [137]).

Ursprünglich wurde angenommen, dass der oxidische Glimmer ein gutes Modellmaterial für eine oxidierte Stahloberfläche ist. Die Ergebnisse des Abschnittes widerlegen diese Annahme für die molekulare Lagenbildung unpolarer Schmiermittel. Die ionische Natur von Glimmer und seine spezifischen Wechselwirkungen mit der Doppelbindung in 1-Hexadecen und mit Poly-1-decenen führen zu einer unterschiedlichen Lagenbildung. Allgemein ähnelt die molekulare Lagenbildung der Schmiermittel auf poliertem Stahl eher der auf Graphit als der auf Glimmer.

Molekulare Lagenbildung eines voll formuliertem Schmieröls

Die bisher präsentierten Ergebnisse handeln von Modellflüssigkeiten, wie einzelnen Komponenten, beispielsweise Hexadecan, oder eng verteilten Poly- α -Olefinen. In einem nächsten Schritt wurde untersucht, ob molekulare Lagenbildung auch in einem kommerziell erhältlichen voll formulierten Schmieröl, bestehend aus einer Mischung aus Poly- α -Olefinen und Standardadditiven (siehe 5.3.1), beobachtet werden kann.

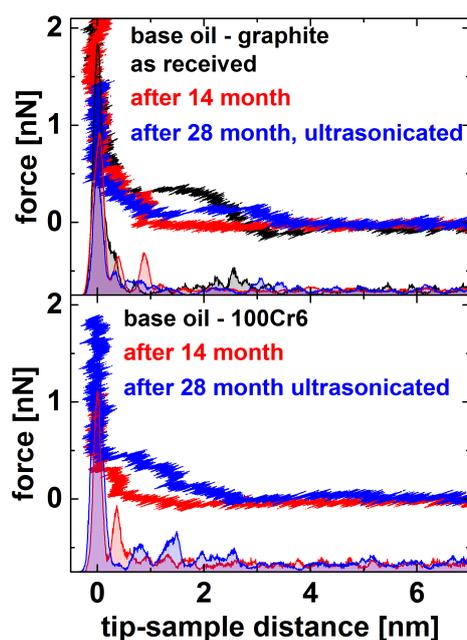


Abbildung 22: Beispielhafte Kraft-Abstand-Kurven aufgenommen auf Graphit und Stahl in einem voll formulierten Schmieröl, bestehend aus PAO6, PAO40, 2-3% Ester und unbekanntem Antioxidantien und Korrosionsinhibitoren.

In anfänglichen Experimenten (Abb. 22a, schwarze Kurve) wurden auf Graphit repulsive Kräfte bedingt durch eine ca. 3 nm dicke Lage beobachtet. Mit zunehmender Lagerung der Probe änderten sich die Ergebnisse und nach 14 Monaten wurde sowohl auf Graphit (Abb. 22a, rote Kurve) als auch auf Stahl (Abb. 22b, rote Kurve) die typische Alkyl-Ketten-Lagenbildung mit Lagenabständen von 0,4 nm - 0,5 nm gemessen. Die gleichen Ergebnisse waren nach zwei Jahren Lagerzeit zu beobachten. Anschließend wurde das Öl ultraschallbe-

handelt. Im folgenden entsprechen die Kraft-Kurven wieder den anfänglichen Experimenten. Es wurden repulsive Kräfte aufgrund einer 3 nm dicken Lage auf Graphit und einer 2–3 nm dicken Lage auf Stahl gemessen. Vorrangige Adsorption einer Komponente einer Mischung an Oberflächen im nanoskaligen Spalt wurde schon von Li et al. [66] beobachtet. Sie untersuchten die molekulare Lagenbildung verschiedener binärer Mischungen mittels AFM. Für Mischungen aus OMCTS und Hexadecan bzw. OMCTS und Squalan wurde immer eine Lage Hexadecan/Squalan direkt an der Graphitoberfläche beobachtet, gefolgt von einer OMCTS-Lage. Guangteng und Spikes untersuchten die Reibung sehr dünner Schmiermittelschichten für Mischungen verschiedener Ester und Kohlenwasserstoff-Schmiermittel [138]. Sie beobachteten eine höhere Konzentration der mehr polaren Komponente an der oxidierten Oberfläche und waren in der Lage, Reibung durch die Wahl der Viskosität der polaren Komponente zu kontrollieren. Bei der für das hier untersuchte Öl beobachteten 3 nm dicken Lage handelt es sich höchstwahrscheinlich um polare Additive, die an der Graphit- und Stahloberfläche anhaften. Nach einer gewissen Lagerzeit bilden diese Additive in der Flüssigkeit Mizellen und können daher nicht länger zur Oberfläche diffundieren und sich dort anlagern. Die Präsenz von Mizellen im voll formulierten Öl wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (*dynamic light scattering, DLS*) nachgewiesen. Während die Additive in Mizellen gebunden waren, wurde die für Alkyl-Ketten typische Lagenbildung mit Lagenabständen von 0,4–0,5 nm beobachtet. Erst nachdem die Mizellen mittels Ultraschall in ihre molekularen Bestandteile aufgelöst wurden, wurde die 3 nm dicke Additivlage wieder beobachtet.

Einfluss von Graphen-Monolagen auf die molekulare Lagenbildung unpolarer Schmiermittel

Ausgehend von der Erkenntnis, dass die Oberflächenchemie einen großen Einfluss auf die molekulare Lagenbildung hat, wurde dieser Einfluss für Hexadecan weiter untersucht. Vergleicht man die Lagenbildung von Hexadecan auf Graphit (Abb. 17) und Stahl (Abb. 20), so fällt auf, dass einerseits die Abstände zwischen den Lagen vergleichbar sind, andererseits aber die Anzahl der messbaren Lagen und die zum Durchbohren der Lagen notwendigen Kräfte deutlich unterschiedlich sind. Auch kann auf Graphit mittels Lateralkraftmikroskopie eine kristalline Schicht Hexadecan nachgewiesen werden (Abb. 19 [23]). Auf Stahl ist diese nicht messbar. Um dieses Phänomen weiter zu untersuchen, wurde die molekulare Lagenbildung von Hexadecan auf Stahl und auf mit einer Monolage Graphen bedecktem Stahl untersucht. Im Gegensatz zu den

vorherigen Messungen wurde statt 100Cr6-Stahl rostfreier Stahl als Substrat verwendet. Dieser kann durch seine einphasige Mikrostruktur glatter präpariert werden. Eine niedrige Rauheit des Substrats vereinfacht das Auffinden des Graphens auf der Oberfläche. Mittels eines trockenen Transferprozesses [129] wurden Graphenflocken mit einem typischen Durchmesser von einigen Mikrometern auf die Stahloberfläche transferiert. Um den Erfolg des Graphentransfers zu überprüfen, wurde mittels hochauflösender Reibungskraftmikroskopie die atomare Struktur des auf den Stahl transferierten Graphens abgebildet (Abb. 23). Anschließend wurde die Flüssigkeitszelle mit Hexadecan gefüllt und die molekulare Lagenaufbau untersucht.

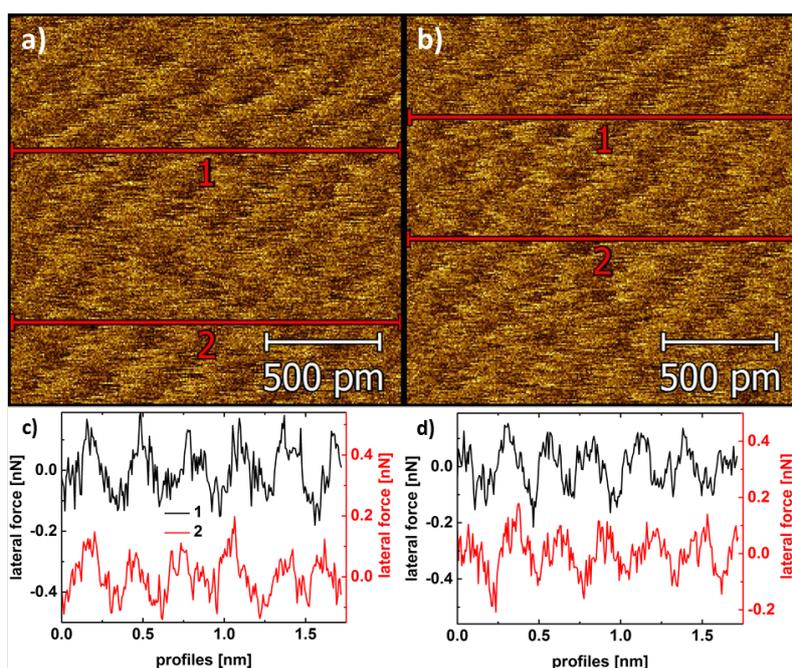


Abbildung 23: Hochauflösende Lateralkraftmikroskopieaufnahmen von Graphen an Luft. Die hexagonale Struktur mit der korrekten Länge der Basisvektoren ist erkennbar.

Abbildung 24 zeigt exemplarisch die Probenoberfläche, aufgenommen in Hexadecan mittels *contact mode*-AFM. Im Topographiebild (Abb. 24a) und den dazugehörigen Linienprofilen (Abb. 24c) ist die typische Rauigkeit der Probe zu sehen. Die Rauigkeit ist mit wenigen Nanometern sehr niedrig, trotzdem ist der Übergang von Stahl zu Graphen nicht zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass es sich um monolagiges Graphen handelt. Im Reibungsbild (Abb. 24b,d) und den dazugehörigen Linienprofilen (Abb. 24d) ist ein klarer Kontrast

zwischen Stahl (helle Bereiche, hohe Reibung) und Graphen (dunkle Bereiche, niedrige Reibung) zu erkennen. Bei den sowohl in der Topographie als auch der Reibung erkennbaren Linien handelt es sich um Aufwellungen des Graphens, hervorgerufen durch Korngrenzen oder eingeschlossene Gase.

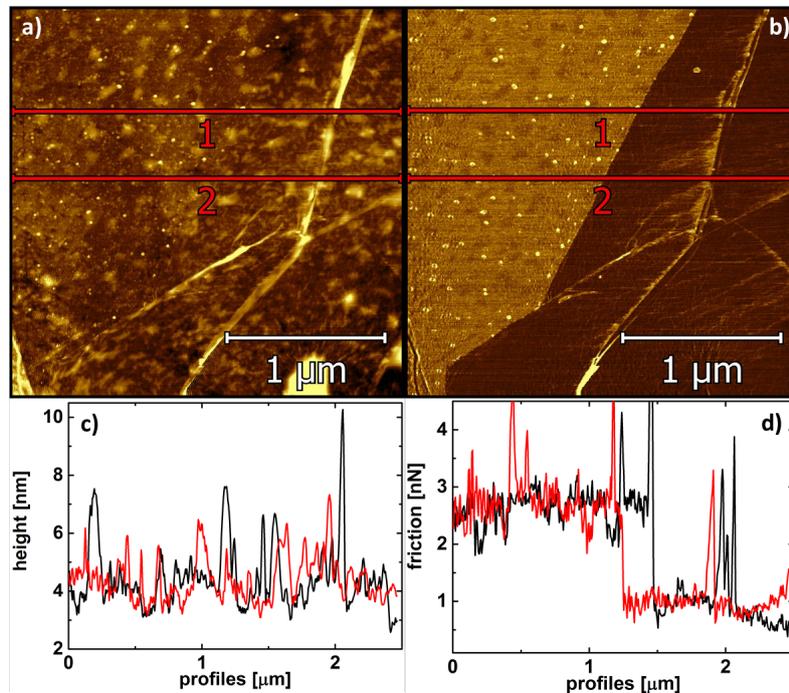


Abbildung 24: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme des Übergangs von Graphen zu Stahl. In der Topographie (a,c) ist dieser Übergang nicht zu erkennen. Im Reibungsbild (b,d) ist ein klarer Kontrast zwischen Graphen und Stahl sichtbar.

Abbildung 25 fasst die Ergebnisse der Messungen der molekularen Lagenbildung von Hexadecan auf rostfreiem Stahl und Graphen zusammen. Abbildung 25a zeigt zwei exemplarische Kraft-Abstand-Kurven aufgenommen auf Graphen (schwarze Kurve) und rostfreiem Stahl (blaue Kurve). Die Histogramme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Spitze als Funktion des Abstandes sind hinterlegt. In beiden Fällen ist molekulare Lagenbildung sichtbar. Allerdings unterscheidet sich diese deutlich. Bei der Kurve auf Stahl sind im Histogramm zwei molekulare Lagen sichtbar. Die zum Durchbohren der Lagen benötigten normalen Kräfte sind im Bereich von 0,1 nN für die oberflächennächste Lage ($n=1$) und 0,04 nN für die zweite Lage. Auf Graphen sind mindestens vier Lagen sichtbar. Bei der ersten handelt es sich nicht um die oberflächennächste, sondern

um die zweite ($n=2$) Lage. Die erste Lage ist in der Kraft-Abstand-Kurve nicht sichtbar, da die Kraft-Abstand-Kurve nur bis zu einer maximalen Normalkraft von 5,5 nN aufgenommen wurde, aber eine größere Kraft zum Durchbohren der Lage benötigt wird. Ihre Präsenz wurde mittels Reibungskraftmikroskopie nachgewiesen. Die normalen Kräfte zum Durchbohren der weiteren Lagen, ausgehend von der zweiten Lage, sind 1,75 nN, 0,35 nN, 0,15 nN und 0,09 nN. Sowohl die Zahl der Lagen also auch die Normalkräfte sind in der auf Graphen aufgenommenen Kurve signifikant höher als in der auf Stahl aufgenommene Kurve. Die statistische Auswertung aller auf Stahl und Graphen aufgenommenen Kraft-Abstand-Kurven zeigt ebenfalls eine deutlich ausgeprägtere molekulare Lagenbildung auf Graphen im Vergleich zu Stahl. In 95% der auf Graphen aufgenommenen Kurven waren molekulare Lagen zu beobachten, während auf Stahl nur 80% der Kurven molekulare Lagen aufwiesen. Auch die Lagenreichweite (*layering range*), d.h. der Abstand vom Substrat, bis zu dem molekulare Lagen beobachtet wurden, unterscheidet sich deutlich zwischen Graphen und Stahl. Abbildung 25b zeigt die Histogramme der Lagenreichweiten aller aufgenommenen Kraft-Abstand-Kurven, in denen molekulare Lagenbildung zu beobachten war. Die durchschnittliche Lagenreichweite auf Stahl (blaue Balken) betrug $0,79 \pm 0,39$ nm und auf Graphen (schwarze Balken) $2,06 \pm 0,72$ nm.

Die Präsenz einer Monoschicht Graphen auf dem rostfreien Stahl ist also ausreichend, um die molekulare Lagenbildung deutlich zu verändern. Die molekulare Lagenbildung auf der Graphenschicht ähnelt stark der Lagenbildung auf Graphit (vergl. Abb. 17a, Tabelle 1), während die auf der rostfreien Stahloberfläche der Lagenbildung auf 100Cr6 ähnelt (vergl. Abb. 20a, Tabelle 1). Zum Verständnis dieses Unterschieds wurde die laterale Struktur der oberflächennächsten molekularen Lagen auf Graphen und auf der blanken Stahloberfläche mittels hochauflösender Reibungskraftmikroskopie charakterisiert. Die Normalkraft während des Scannens war 3 nN. Die Normalkraft war damit größer als die in Abbildung 25 zum Durchbohren der Lagen benötigten Normalkräfte.

Abbildung 26 zeigt verschiedene auf Graphen aufgenommene Lateralkraftaufnahmen sowie die dazugehörigen Linienprofile mit von a bis c zunehmender Auflösung. Bei niedriger Auflösung (Abb. 26a, 70 nm · 70 nm Scan-Fenster) sind in der unteren Hälfte der Bildes deutlich regelmäßige Linien mit zu erkennen. Im dazugehörige Linienprofil (Abb. 26c, schwarze Kurve) kann der durchschnittliche Abstand, 2,1 nm, abgelesen werden. Dies entspricht der Kettenlänge von Hexadecan [23] [139]. Wie auf Graphit (vergl. Abb. 19, [23], [139]) bilden die Hexadecan-Ketten auf der Graphenmonoschicht eine geordnete Lage. In der oberen Bildhälfte sind die Linien nur in einigen Bereichen schwach zu erkennen. Dieser Teil des Bildes wurde über einer Aufwellung des Graphens aufgenom-

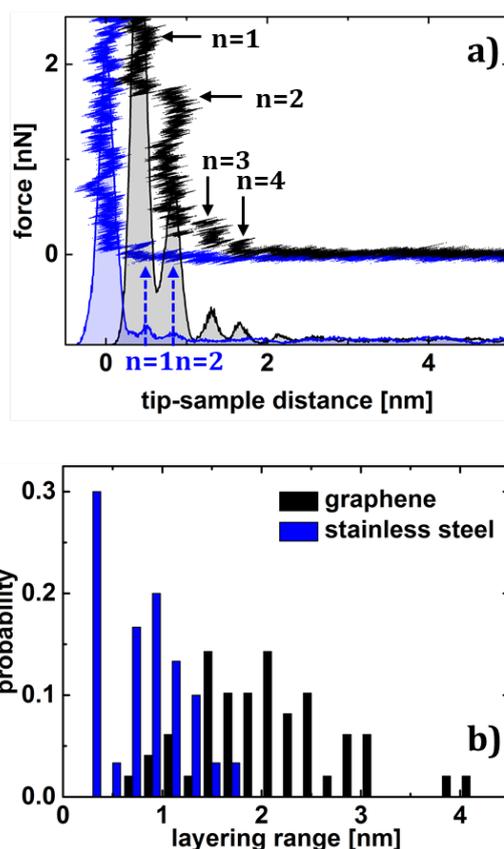


Abbildung 25: Übersicht über die molekulare Lagenbildung von Hexadecan auf Graphen und Stahl. a) Beispielhafte Kraft-Abstand-Kurven auf Graphen (schwarze Kurve) und Stahl (blaue Kurve). b) Histogramme der Lagenreichweite (*layering range*), d.h. des Abstandes oberhalb der Oberfläche, bei dem molekulare Lagenbildung beobachtet wird.

men, die die Ordnung der Hexadecanketten stört. Bei höherer Auflösung (Abb. 26b und c, $8,3 \text{ nm} \cdot 8,3 \text{ nm}$ und $5,2 \text{ nm} \cdot 5,2 \text{ nm}$ Scan-Fenster) wird die genauere molekulare Struktur der Hexadecan-Lage sichtbar. Die Ketten liegen parallel in einem Abstand von ca. $0,3 \text{ nm}$ zueinander. Dabei stehen sie in einem 20° Winkel zur Linie der Kettenenden. Auch diese Abbildungen entsprechen auf Graphit mittels AFM [23][139] oder STM [140] aufgenommenen Bildern. Für die Hexadecan-Moleküle scheint es keinen Unterschied zu machen, ob sie auf Graphen mit dem darunterliegenden Oxid oder auf Graphit physisorbieren.

Die auf der rostfreien Stahloberfläche aufgenommenen AFM-Reibungskraftbilder

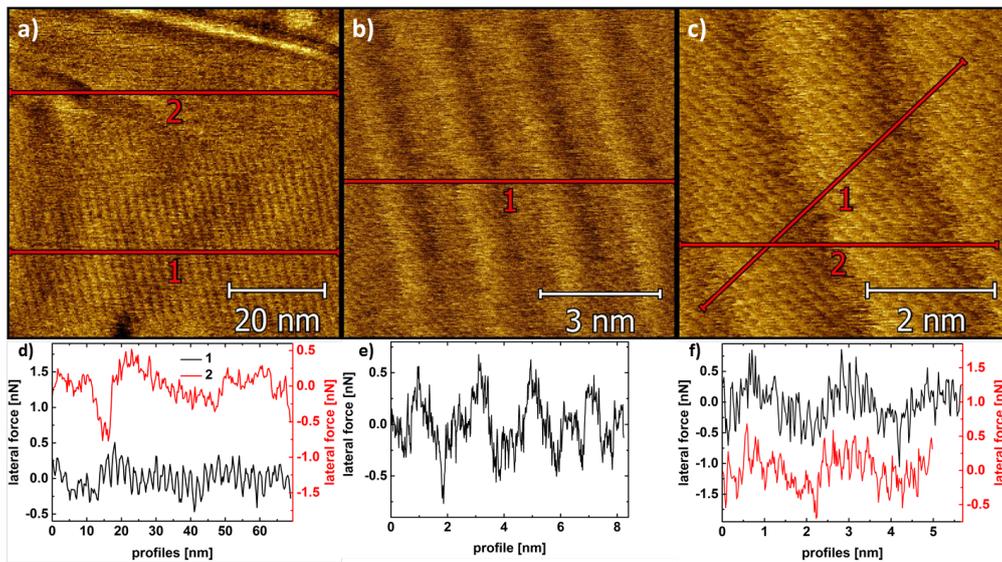


Abbildung 26: Hochauflösende Lateralkraftmikroskopieaufnahmen der auf Graphen adsorbierten Hexadecan-Monoschicht. Die Hexadecan-Moleküle ordnen sich nebeneinander in Form von Lamellen an.

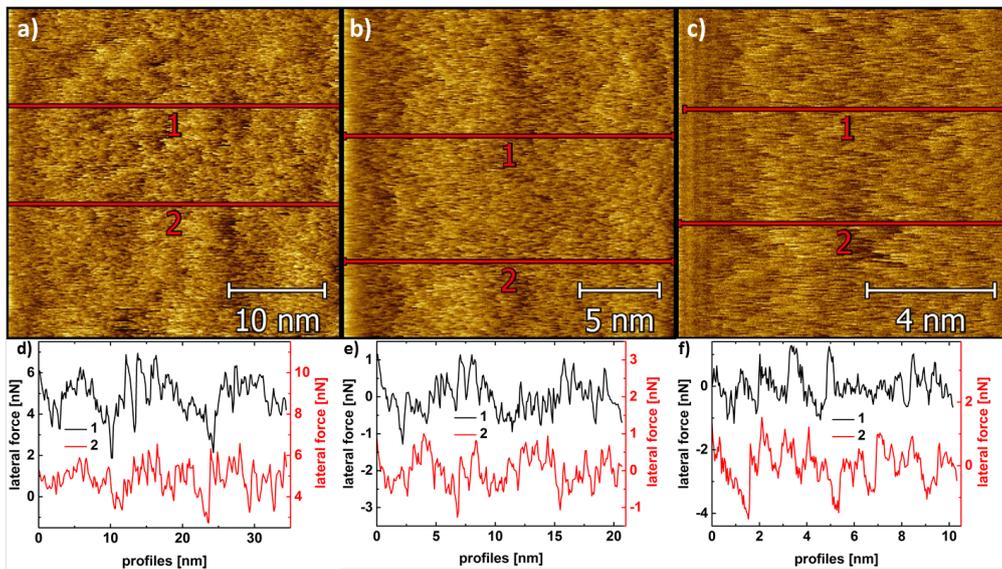


Abbildung 27: Hochauflösende Lateralkraftmikroskopieaufnahmen der Stahloberfläche. Es ist unregelmäßiges *stick-slip* zu beobachten.

und ihre dazugehörigen Linienprofile unterscheiden sich deutlich von den auf Graphen aufgenommenen Bildern (Abb. 27). Es sind keine geordneten Strukturen zu erkennen. Die Bilder zeigen ungeordnete *stick-slip*-Muster. Solche Muster sind typisch für amorphe Oberflächen [141][142]. Rostfreie Stahloberflächen sind mit einer passivierenden Chromoxidschicht von wenigen Nanometern Dicke bedeckt. Die Struktur dieser Oberfläche, gemessen mittels *scanning tunnel microscopy* (STM), wird in der Literatur sowohl als amorph, als auch als teilkristallin angegeben [143][144]. Daher können die auf Stahl beobachteten *stick-slip*-Muster der amorphen Oxidschicht zugeordnet werden. Im Gegensatz zu Graphen bildet das Hexadecan keine geordnete Monolage und weist nur sehr schwache Wechselwirkungen mit der Oberfläche auf. Die beobachtete molekulare Lagenbildung ist hauptsächlich auf die Geometrie des nanoskaligen Spalts zurückzuführen.

Im diesem Kapitel wurde der Einfluss einer Monolage Graphen auf die molekulare Lagenbildung Hexadecans im nanoskaligen Spalt zwischen einer Siliziumoxid-AFM-Spitze und einer rostfreien Stahlprobe untersucht. In Abwesenheit der Graphen-Lage wurde eine schwach ausgebildete molekulare Lagenbildung beobachtet. Es wurden typischerweise 1-3 molekulare Lagen mit einem Lagenabstand von 0,4 nm - 0,5 nm beobachtet. In hochauflösender Lateralkraftmikroskopie konnte keine laterale Struktur beobachtet werden. Stattdessen wurde die amorphe Oberflächenstruktur des Stahls sichtbar. Die Präsenz einer Monolage Graphen zwischen Spitze und Substrat veränderte die Reichweite der molekularen Lagenbildung signifikant. In der Kraftspektroskopie waren typischerweise 4-5 molekulare Lagen sichtbar, wobei die Lagenabstände weiterhin im Bereich von 0,4 – 0,5 nm lagen. Mittels Lateralkraftmikroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sich die Hexadecan-Moleküle in Form von Lamellen ordentlich auf der Graphen-Lage anordnen. Diese Anordnung entspricht der auf Graphit beobachteten Struktur.

6.2 Schereigenschaften unpolarer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt

In den vorherigen Kapiteln wurde der Einfluss unterschiedlicher Substrate auf die molekulare Lagenbildung verschiedener unpolarer Schmiermittel im nanoskaligen Spalt behandelt. Dabei wurde hauptsächlich die Struktur der Moleküle normal zur Oberfläche sowie in Einzelfällen ihre laterale Ordnung quasistatisch, d.h. bei sehr geringen Annäherungs- oder Schergeschwindigkeiten, untersucht.

Diese Messungen unterscheiden sich deutlich von den im Anwendungsfall vorherrschenden Scherbelastungen bei hohen Scherraten. Daher wurden ergänzende dynamische Scherkraftmikroskopiemessungen zur Charakterisierung der Schereigenschaften der Schmiermittel im nanoskaligen Spalt durchgeführt. Die Messungen bauen direkt auf den Vorarbeiten von Marc-Dominik Krass [97][96] auf. Da hohe Viskositäten der Flüssigkeiten messtechnische Schwierigkeiten zur Folge hatten, wurden die Messungen auf niedrigviskose Modellschmiermittel (Hexadecan, 1-Hexadecen, OMCTS) beschränkt.

6.2.1 Schereigenschaften von Hexadecan und 1-Hexadecen im nanoskaligen Spalt

In einem ersten Schritt wurden die Messungen der Schereigenschaften von Hexadecan auf Graphit aus [97] reproduziert. Abbildung 28 zeigt die Normalkraft, die Veränderung der torsionalen Amplitude und die Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz als Funktion des Spitze-Probe-Abstands. Die laterale Amplitude der Spitze bei großen Spitze-Probe-Abständen betrug 0,57 nm und die Anregungsfrequenz 69,6 kHz. Für Spitze-Probe-Abstände, bei denen molekulare Lagenbildung zu beobachten ist, beträgt die Scherrate ca. $2,0 \cdot 10^{-5}$ /s. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den vorherigen Arbeiten [96][97].

Trotz lateraler Oszillation der Spitze sind, wie schon in den statischen Messungen (Abb. 17), mehrere molekulare Lagen zu erkennen. Die Zahl der zu beobachtenden Lagen und die typischen Normalkräfte unterscheiden sich nur im Rahmen des statistischen Rauschens von den statischen Messungen. Die laterale Oszillation der Spitze stört die molekulare Lagenbildung nicht. Die Präsenz der molekularen Lagen hat einen Einfluss auf die torsionale Oszillation. Von der 4. bis zur 2. Lage (ausgehend von der Oberfläche) ist eine schrittweise Verringerung der Amplitude sowie eine positive Resonanzfrequenzverschiebung zu beobachten. Beim Übergang auf die 1. Lage ändert sich die Schwingung deutlich und das Rauschen nimmt zu. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in [97] beobachtet.

Mithilfe des in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Modells wurden Scherdämpfung und Schersteifigkeit berechnet. Abbildung 29 gibt diese als Funktion des Spitze-Probe-Abstands (a) und der Normalkraft (b) wieder. Ausgehend von der 5. Lage nehmen Schersteifigkeit und Scherdämpfung bis zur 2. Lage zu. Ab dem Übergang zur 1. Lage kann das System nicht länger mittels des einfachen Modells eines Voigt-Körpers parallel zu einem Maxwellkörper beschrieben werden,

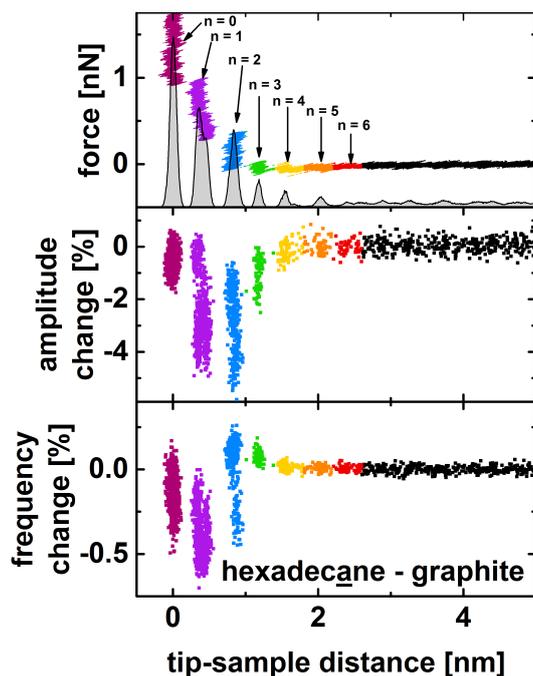


Abbildung 28: Exemplarische Messkurve der Normalkraft, der Veränderung der torsionalen Amplitude und der Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz als Funktion des Spitze-Probe-Abstands, aufgenommen in Hexadecan auf Graphit. Das der Kraftkurve unterlegte Histogramm gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, die Spitze bei einem bestimmten Abstand zu finden. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen. Die laterale Amplitude der Spitze bei großen Spitze-Probe-Abständen betrug 0,57 nm und die Anregungsfrequenz 69,6 kHz.

wie durch die scheinbar negative Schersteifigkeit deutlich wird. Betrachtet man Schersteifigkeit und Scherdämpfung als Funktion der Normalkraft (Abb. 29b), fällt auf, dass beide nur schwach von der anliegenden Normalkraft, also dem vorherrschenden Druck, abhängen. Gleichzeitig gibt es eine starke Abhängigkeit von der Anzahl der molekularen Lagen zwischen AFM-Spitze und Substrat. Durchdringt die Spitze eine Lage, steigen Steifigkeit und Dämpfung stark an. Ein ähnliches Verhalten wurde schon für ionische Flüssigkeiten im SFA berichtet [48].

Aus Schersteifigkeit und Scherdämpfung kann die Relaxationszeit $\tau_r = \Gamma_s/k_s$

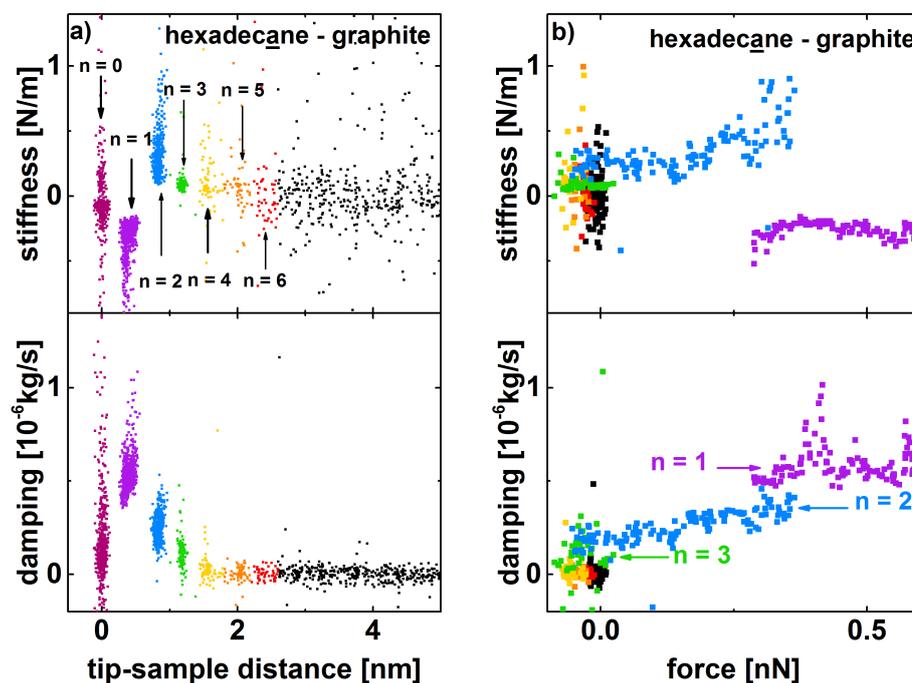


Abbildung 29: Steifigkeit und Dämpfung der molekularen Lagen von Hexadecan auf Graphit als Funktion des Spitze-Probe-Abstands (a) und der Normalkraft (b). Steifigkeit und Dämpfung wurden mittels Amplitude und Resonanzfrequenzverschiebung berechnet.

der Flüssigkeit berechnet werden. Die Relaxationszeit ist die charakteristische Zeitskala, die ein Material nach Anlegen einer Dehnung zur Dissipation der entstandenen Spannung benötigt. Eine höhere Relaxationszeit wird mit einem festkörperartigen Verhalten des Materials assoziiert, eine niedrigere mit einem flüssigkeitsähnlichen. Die für Hexadecan berechneten Relaxationszeiten sind im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-6}$ s, was in guter Übereinstimmung mit den in [96] berichteten Werten ist. Dies ist eine deutlich kürzere Relaxationszeit als Jeffery et al. [117] für Wasser und Patil et al. [16] für TEHOS berichten. Im Gegensatz zu [96] steigt die Relaxationszeit bei Verringerung der Lagenzahl an, was für ein vermehrt festkörperartiges Verhalten des Hexadecans spricht. Ab der 1. Lage wird die Relaxationszeit, bedingt durch die negative Steifigkeit, negativ, was wiederum die Grenzen des verwendeten Modells zeigt.

Da für die statische Lagenbildung (Kapitel 6.1) ein deutlicher Einfluss gerin-

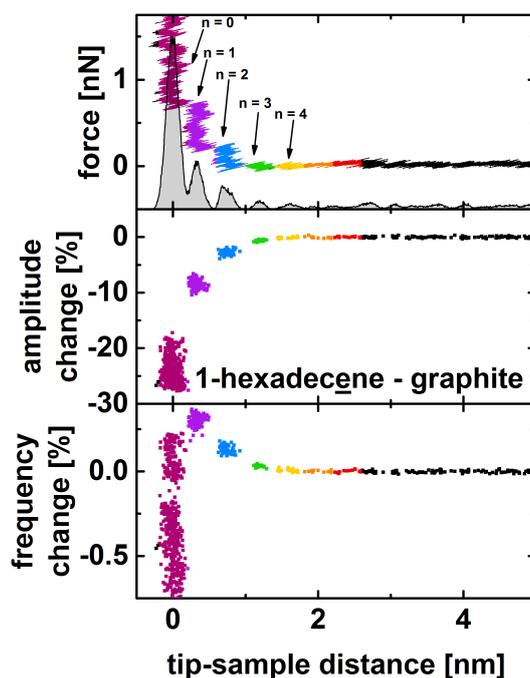


Abbildung 30: Exemplarische Messkurve der Normalkraft, der Veränderung der torsionalen Amplitude und der Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz als Funktion des Spitze-Probe Abstands, aufgenommen in 1-Hexadecen auf Graphit. Das der Kraftkurve unterlegte Histogramm gibt die Wahrscheinlichkeit wieder die Spitze bei einem bestimmten Abstand zu finden. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen.

ger molekularer Unterschiede, wie beispielsweise die Präsenz einer einzelnen Kohlenstoff-Doppelbindung, auf Anzahl und Abstand der molekularen Lagen beobachtet wurde, wurden DSFM-Messungen in 1-Hexadecen durchgeführt. Abbildung 30 zeigt eine exemplarische Messkurve, aufgenommen auf Graphit. Die laterale Amplitude der Spitze bei großen Spitze-Probe-Abständen betrug 1,03 nm und die Anregungsfrequenz 68,4 kHz. Wie schon in Hexadecan hat die laterale Oszillation keinen Einfluss auf die molekulare Lagenbildung. Reichweite der Lagenbildung und typische Lagenabstände entsprechen den Werten aus Kapitel 6.1. Ähnlich wie bei Hexadecan nimmt die Amplitude von Lage zu Lage ab, während sich die Resonanzfrequenz zu höheren Frequenzen verschiebt. Im Gegensatz zu Hexadecan kommt es erst beim Sprung der Spitze von der 1. Lage auf

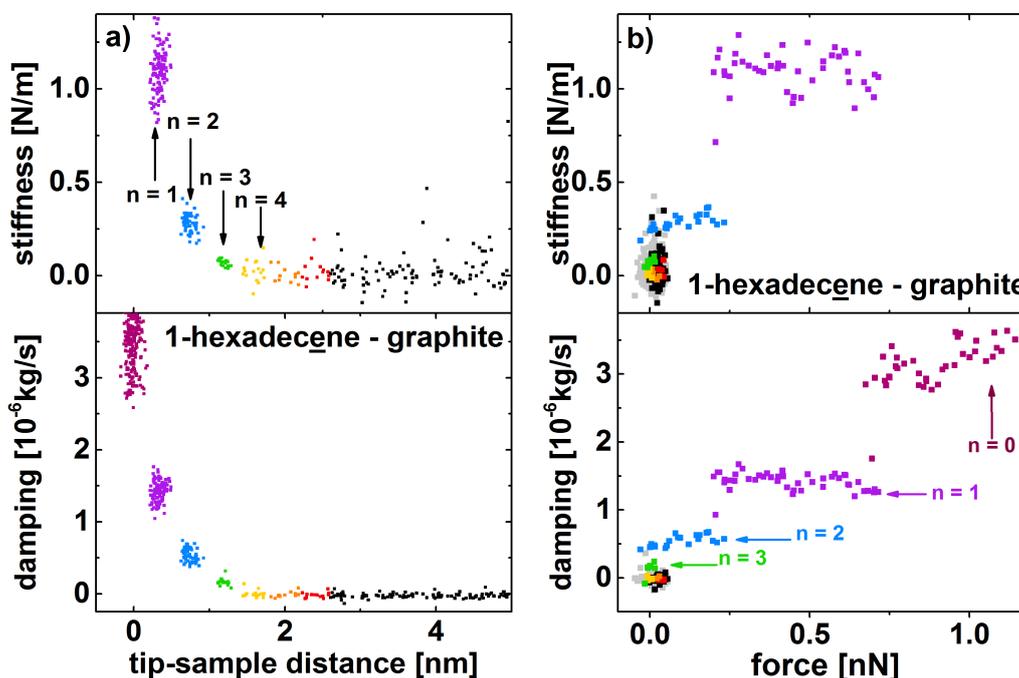


Abbildung 31: Steifigkeit und Dämpfung der molekularen Lagen von 1-Hexadecen auf Graphit als Funktion des Spitze-Probe-Abstands (a) und der Normalkraft (b). Steifigkeit und Dämpfung wurden mittels Amplitude und Resonanzfrequenzverschiebung berechnet. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen. Die laterale Amplitude der Spitze bei großen Spitze-Probe-Abständen betrug 1,03 nm und die Anregungsfrequenz 68,4 kHz.

das Graphit-Substrat zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz und einem verstärkten Rauschen der Signale. Schersteifigkeit und Scherdämpfung (Abb. 31 a) nehmen wie bei Hexadecan mit abnehmendem Spitze-Probe-Abstand zu. Die Werte für Steifigkeit und Dämpfung von 1-Hexadecen ähneln denen für Hexadecan. Allerdings ist ein quantitativer Vergleich schwierig, da die Messungen mit unterschiedlichen Federbalken durchgeführt wurden und das zur Berechnung von Schersteifigkeit und Scherdämpfung verwendete Modell durch verschiedene Spitzenformen hervorgerufene Unterschiede in der Kontaktgeometrie nicht berücksichtigt.

Betrachtet man Dämpfung und Steifigkeit als Funktion der Normalkraft (Abb.

31b), so ergibt sich wiederum ein ähnliches Bild wie bei Hexadecan. Steifigkeit und Dämpfung weisen nahezu keine Abhängigkeit von der Kraft auf, sondern hängen von der Anzahl der molekularen Lagen zwischen Spitze und Probe ab. Die Relaxationszeit in 1-Hexadecen ist im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-6}$ s - $2,0 \cdot 10^{-6}$ s, was ähnlich den für Hexadecan gemessenen Werten ist. Allerdings unterscheidet sich das Verhalten mit sinkender Zahl molekularer Lagen. Bis $n = 4$ ist keine Änderung der Relaxationszeit im Vergleich zum *bulk* zu beobachten. Für $n = 3$ steigt die Relaxationszeit auf $2,0 \cdot 10^{-6}$ s an, um anschließend von Stufe zu Stufe wieder zu sinken. Ähnlich der Steifigkeit und der Dämpfung hängt die Relaxationszeit nicht von der Normalkraft, sondern nur von der Anzahl molekularer Lagen zwischen Spitze und Probe ab. Grundsätzlich sind die Schereigenschaften der molekularen Lagen von Hexadecan und 1-Hexadecen ähnlich. Die Unterschiede zwischen den beiden hier gezeigten Messkurven bewegen sich im Rahmen der statistischen Schwankungen, die auch zwischen in gleicher Flüssigkeit aufgenommenen Kurven beobachtet werden.

Es gibt verschiedene mögliche Erklärungen für die beobachtete Abhängigkeit von Steifigkeit und Dämpfung von der Anzahl der molekularen Lagen im nanoskaligen Spalt in Hexadecan und 1-Hexadecen. Es kann beispielsweise zu einer Erstarrung der Flüssigkeit im Spalt kommen, wofür das Ansteigen der Relaxationszeit spricht. Möglich sind aber auch ein Verschieben der Scherebenen, die Reduzierung der Anzahl möglicher Scherebenen oder ein Zusammenspiel mehrerer dieser Effekte. Eine genau Erklärung des Phänomens ist experimentell sehr schwierig und benötigt weiterführende theoretische oder simulatorische Studien.

6.2.2 Schereigenschaften von OMCTS im nanoskaligen Spalt

Hexadecan und 1-Hexadecen sind beides kettenförmige Moleküle. In den vorherigen Abschnitten wurde deutlich, dass sich diese unter Einschnürung parallel gestreckt zu den einschnürenden Oberflächen anordnen. Dabei kommt es durch starke spezifische Wechselwirkungen an Graphit- oder Graphen-Oberflächen auch zur Bildung lateral geordneter Lagen. OMCTS weist im Vergleich zu Hexadecan und 1-Hexadecen eine deutlich unterschiedliche, sphärische Molekülform auf. Um den Einfluss der Molekülform auf die Schereigenschaften von Schmiermitteln im nanoskaligen Spalt zu untersuchen, wurden DSFM-Messungen in OMCTS auf Graphit und Glimmer durchgeführt.

Abbildung 32 zeigt für exemplarische Messkurven die Normalkraft, die Veränderung der torsionalen Amplitude und die Veränderung der torsionalen

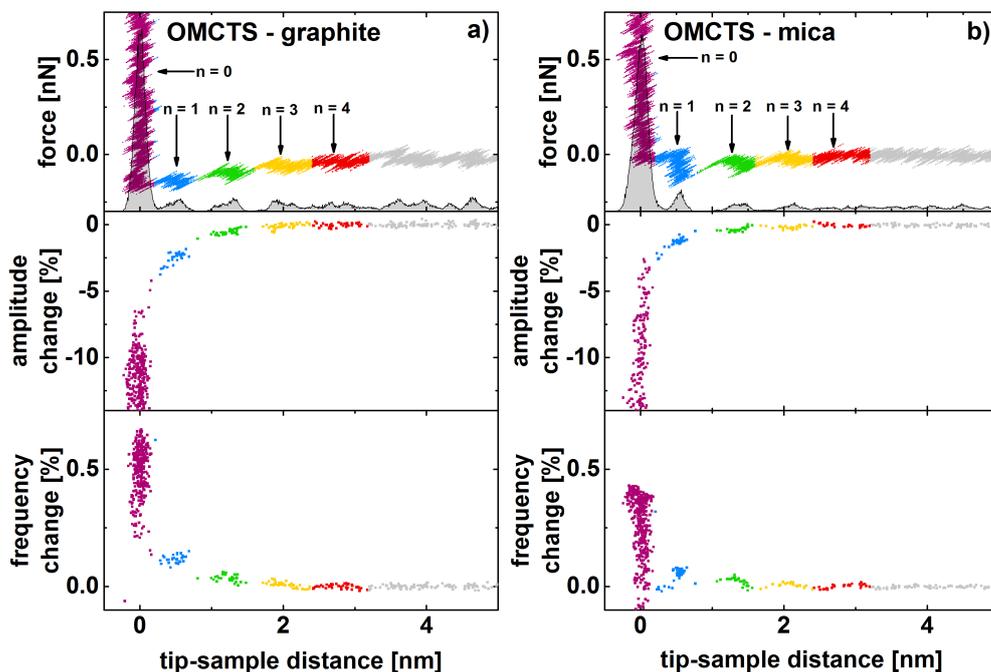


Abbildung 32: Exemplarische Messkurven der Normalkraft, der Veränderung der torsionalen Amplitude und der Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz als Funktion des Spitze-Probe Abstands, aufgenommen in OMCTS auf Graphit (a) und Glimmer (b). Das der Kraftkurve unterlegte Histogramm gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, die Spitze bei einem bestimmten Abstand zu finden. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen. Die laterale Amplituden der Spitze bei großen Spitze-Probe-Abständen betragen 1,45 nm (Graphit) und 2,26 nm (Glimmer) und die Anregungsfrequenz in beiden Fällen 55,4 kHz.

Resonanzfrequenz als Funktion des Spitze-Probe-Abstands, aufgenommen auf Graphit (a) und Glimmer (b). Die laterale Amplituden der Spitze bei großen Spitze-Probe-Abständen betragen 1,45 nm (Graphit) und 2,26 nm (Glimmer) und die Anregungsfrequenz bei beiden Messungen 55,4 kHz. Sowohl auf Graphit als auch auf Glimmer sind in der Normalkraft drei molekulare Lagen durch ihre charakteristischen Sprünge zu erkennen. Die typischen Lagenabstände sind im Bereich von 0,8 nm, was mit in der Literatur berichteten Werten übereinstimmt [10][11][145][146], wobei die Anzahl der beobachteten Lagen vergleichsweise niedrig ist. Sowohl auf Graphit als auch auf Glimmer ist eine langreichweitige,

attraktive Kraft zu beobachten. Dabei handelt es sich um die Van-der-Waals-Anziehung zwischen Spitze und Substrat. OMCTS hat eine niedrige relative Permittivität von 2,39 und schirmt Van-der-Waals-Kräfte nur teilweise ab.

Im Gegensatz zu 1-Hexadecen gibt es keine Unterschiede in der molekularen Lagenbildung für die beiden unterschiedlichen Substrate. Die Unterschiede zwischen den beiden hier gezeigten Messkurven bewegen sich im Rahmen der statistischen Schwankungen, die auch zwischen auf gleichen Substraten aufgenommenen Kurven beobachtet werden. Ähnlich wie in Hexadecan und 1-Hexadecen nimmt in OMCTS die Amplitude der torsionalen Oszillation von Lage zu Lage ab, während sich die Resonanzfrequenz zu höheren Frequenzen verschiebt. Bemerkenswert ist dabei die gute Übereinstimmung der Amplituden und Resonanzfrequenzverschiebungen der beiden gezeigten Messkurven, obwohl diese mit unterschiedlichen Federbalken aufgenommen wurden. In der Resonanzfrequenzverschiebung ist zusätzlich eine vierte, in Normalkraft und Amplitude nicht sichtbare, molekulare Lage zu erkennen. Die in Hexadecan und 1-Hexadecen beobachtete Verringerung der Resonanzfrequenz bei Kontakt mit einer festen Oberfläche tritt in OMCTS nicht auf. Eine mögliche Erklärung dafür ist die unterschiedliche laterale Struktur im nanoskaligen Spalt von OMCTS verglichen mit Hexadecan und 1-Hexadecen. In OMCTS gibt es keine Hinweise für die Existenz einer kristallinen Moleküllage an der Substratoberfläche. Auch sind die zum Durchbohren der molekularen Lagen benötigten Normalkräfte in OMCTS deutlich geringer als in Hexadecan und 1-Hexadecen.

Wie für Hexadecan und 1-Hexadecen wurde, mittels des in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Modells, Schersteifigkeit und -dämpfung berechnet. Abbildung 33 zeigt diese als Funktion des Spitze-Probe-Abstands, Abbildung 34 als Funktion der Normalkraft. Auf Graphit (a) ist die Lagenbildung in der Schersteifigkeit ab der 2. Lage durch ein schrittweises Ansteigen der Steifigkeit und eine Verringerung des Rauschens zu erkennen. In der Dämpfung sind 4 Lagen zu beobachten, die Dämpfung steigt von Lage zu Lage an. Auf Glimmer ist ausgehend von der 4. Lage sowohl für die Schersteifigkeit als auch für die Dämpfung ein schrittweiser Anstieg von Lage zu Lage zu beobachten. Dabei bleiben Steifigkeit und Dämpfung auf den einzelnen Lagen relativ konstant. Betrachtet man Schersteifigkeit und -dämpfung als Funktion der Normalkraft (Abb. 34) ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Hexadecan und 1-Hexadecen. Steifigkeit und Dämpfung hängen sowohl auf Graphit (a) als auch auf Glimmer (b) nicht von der Normalkraft, sondern von der Anzahl der molekularen Lagen zwischen Spitze und Substrat ab.

Ähnliche Messungen in OMCTS mit normal zum Substrat oszillierenden Fe-

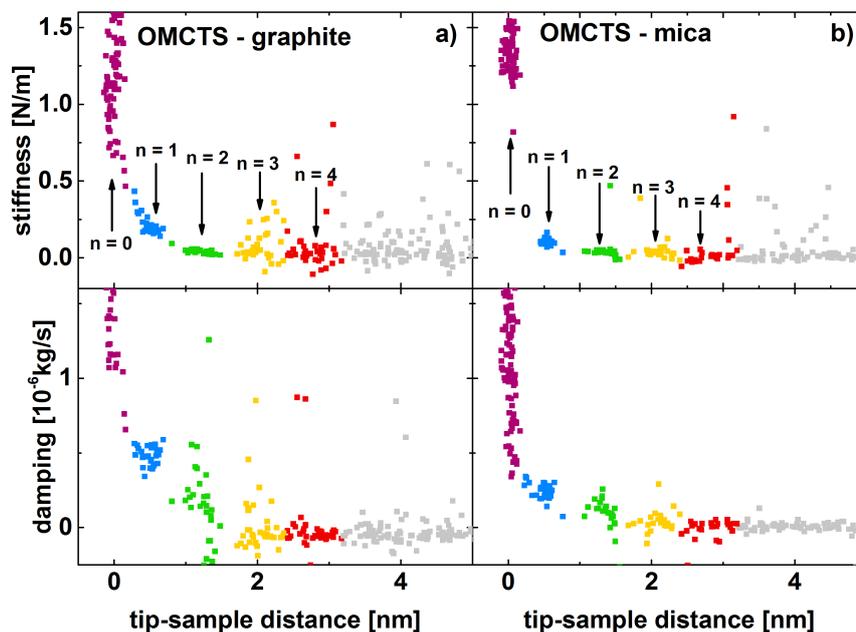


Abbildung 33: Steifigkeit und Dämpfung der molekularen Lagen von OMCTS auf Graphit (a) und Glimmer (b) als Funktion des Spitze-Probe-Abstands. Steifigkeit und Dämpfung wurden mittels der Amplitude und der Resonanzfrequenzverschiebung berechnet.

derbalken von de Beer et al. [146] finden für die Steifigkeit und die Dämpfung normal zum Substrat oszillatorische Profile. Dabei wird in der Steifigkeit sowohl der Durchschnittswert als auch die Amplitude der Oszillation größer, während in der Dämpfung nur die Amplitude der Oszillation ansteigt. Liu et al. [147] bestimmen Dämpfung und Steifigkeit aus der Änderung der thermischen Schwingung des Federbalkens normal zur Oberfläche. Sie beobachten sowohl für die Steifigkeit als auch für die Dämpfung ein oszillatorisch ansteigendes Verhalten. Die in beiden Arbeiten angegebenen Werte für Steifigkeit und Dämpfung sind den in dieser Arbeit gemessenen Werten sehr ähnlich. Dies deutet darauf hin, dass sich die dynamischen Eigenschaften molekularer Lagen in normaler und lateraler Richtung ähneln. Die oszillatorisch ansteigenden Profile in [146] und [147] ähneln den Ergebnissen der Resonanzfrequenzverschiebung in Abbildung 32 und den Profilen von Steifigkeit und Dämpfung in Abbildung

33 für $n > 2$. Für $n \leq 2$ kommt es durch die geringe Federbalkensteifigkeit zu Sprüngen der Spitze von Lage zu Lage, wodurch die Bereiche zwischen den Lagen nicht erfasst werden. Hier wären Messungen mit steiferen Federbalken oder auch *tuning-fork*-Aufbauten interessant, bei denen diese Sprünge nicht auftreten. Damit könnte überprüft werden, ob Schersteifigkeit und -dämpfung auch für $n \leq 2$ oszillatorische Profile aufweisen.

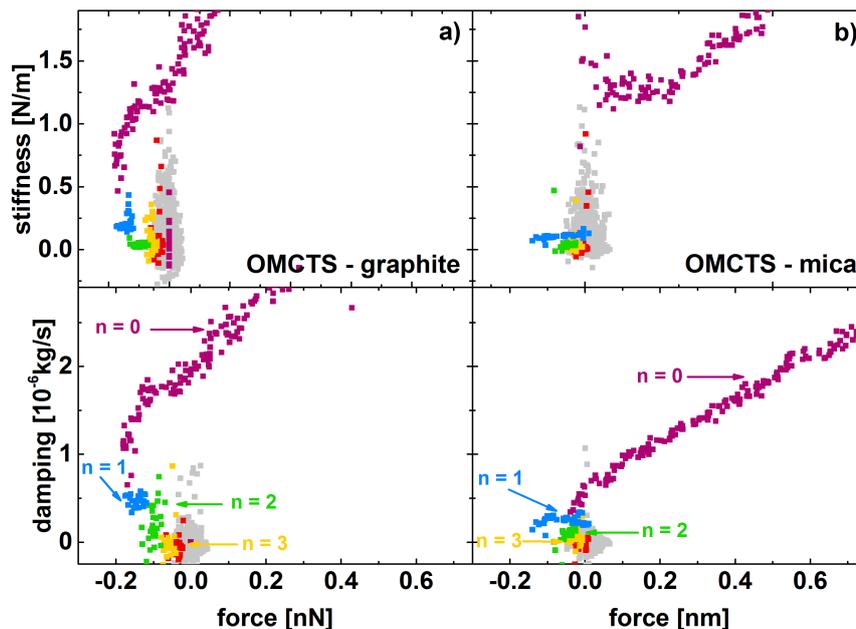


Abbildung 34: Steifigkeit und Dämpfung der molekularen Lagen von OMCTS auf Graphit (a) und Glimmer (b) als Funktion der Normalkraft. Steifigkeit und Dämpfung wurden mittels der Amplitude und der Resonanzfrequenzverschiebung berechnet.

Wie in Hexadecan und 1-Hexadecen wurde aus Dämpfung und Steifigkeit die Relaxationszeit berechnet. Für $n > 2$ ändert sich die Relaxationszeit auf beiden Substraten verglichen mit dem *bulk* nicht. Anschließend steigt sie von Lage zu Lage bis hin zum Substrat an. Bei $n = 2$ beträgt sie $0,13 \cdot 10^{-6}$ s (Graphit) und $0,29 \cdot 10^{-6}$ s (Glimmer), bei $n = 1$ für beide Substrate $0,43 \cdot 10^{-6}$ s. Damit ist die Relaxationszeit in OMCTS deutlich kürzer als in Hexadecan und 1-Hexadecen und auch deutlich kürzer als mittels AFM für TEHOS [16] und Wasser [117] gemessene Zeiten. Die hier gemessenen Relaxationszeiten für

OMCTS unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen von mittels SFA [85] [148] gemessenen Zeiten. Dies kann durch die unterschiedlichen Kontaktgeometrien von AFM- und SFA-Messungen erklärt werden. Das Verhältnis von lateralen zu normalen Spaltdimensionen, welches mit der typischen Weglänge, die Moleküle beim Verlassen des nanoskaligen Spalts zurücklegen müssen, korreliert, beträgt für AFM-Messungen zwischen 1 und 100. Für SFA-Messungen liegt es zwischen 1000 und 100000.

In diesem Kapitel wurden die Untersuchung der Schereigenschaften verschiedener unpolarer Modellflüssigkeiten im nanoskaligen Spalt mittels dynamischer Scherkraftmikroskopie zwischen einer lateral oszillierenden AFM-Spitze und unterschiedlichen Substraten beschrieben. Dabei wurde beobachtet, dass die Ausprägung der molekularen Lagenbildung nicht oder nur geringfügig durch die laterale Bewegung der Spitze beeinflusst wird. Die Lagenabstände und die Lagenreichweite entsprechen den Lagenabständen und Reichweiten statischer Messungen. Für alle untersuchten Flüssigkeiten (Hexadecan, 1-Hexadecen, OMCTS) konnte ein Einfluss der molekularen Lagenbildung auf die Schereigenschaften der Flüssigkeiten beobachtet werden. Schersteifigkeit und Scherdämpfung stiegen für alle untersuchten Flüssigkeiten bei Verringerung der Spaltdicke an. Bemerkenswert war dabei, dass es keinen bzw. nur einen sehr geringen Einfluss der Normalkraft auf Steifigkeit und Dämpfung gab. Steifigkeit und Dämpfung hingen hauptsächlich von der Anzahl der molekularen Lagen zwischen Spitze und Substrat ab, was in guter Übereinstimmung mit anderen Arbeiten zu dem Thema ist [48] [96]. Dieser Effekt wurde sowohl für lineare (Hexadecan, 1-Hexadecen) als auch für sphärische (OMCTS) Moleküle beobachtet. Mögliche Erklärungen dafür sind eine Erstarrung der Flüssigkeit im Spalt, eine Änderung der Scherebene, die Reduzierung der Anzahl an Scherebenen oder ein Zusammenspiel mehrerer dieser Effekte.

6.3 Elektrochemische Kontrolle der molekularen Lagenbildung ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten weisen verglichen mit unpolaren Schmiermitteln eine grundsätzlich unterschiedliche molekulare Struktur auf. Sie liegen in Form separater Anionen und Kationen vor. Damit verbunden sind verschiedene für die Tribologie sehr interessante Eigenschaften wie hohe thermische Stabilität, geringe Volatilität, geringe Entflammbarkeit und elektrische Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit ermöglicht Schmierung elektrochemisch zu kontrollieren. Inwiefern nun die molekulare Lagenbildung ionischer Flüssigkeiten

und die Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt vom elektrochemischen Potenzial verschiedener Oberflächen abhängen, wurde in dieser Arbeit untersucht. Im folgenden sind die Ergebnisse dazu dargestellt. Im ersten Teil werden die Ergebnisse zur molekularen Lagenbildung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][NTf₂] an verschiedenen Gold- und Stahloberflächen für unterschiedliche elektrochemische Potenziale präsentiert. Der zweite Teil behandelt die Schereigenschaften von [EMIM][NTf₂] im nanoskaligen Spalt.

Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits unter dem Titel *Dynamic shear force microscopy of confined liquids at a gold electrode* [149] veröffentlicht. Mein Beitrag zu dieser Publikation war die Planung, Durchführung und Auswertung der Experimente sowie Mitarbeit am Manuskript.

Die molekulare Lagenbildung von [EMIM][NTf₂] wurde auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Dabei wurden sowohl Modelloberflächen, wie ein Au(100)-Einkristall, als auch technische relevante Substrate wie rostfreier Stahl und 100Cr6-Stahl verwendet. Für jedes Substrat wurden Kraft-Abstand-Kurven bei unterschiedlichen elektrochemischen Potenzialen aufgenommen, um den Einfluss der Oberflächenladung auf die molekulare Lagenbildung zu charakterisieren.

Abbildung 35 zeigt in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) (a,b), rostfreiem Stahl (c,d) und 100Cr6-Stahl (e,f) bei verschiedenen elektrochemischen Potenzialen aufgenommene exemplarische Kraft-Abstand-Kurven. Wie in Kapitel 6.1 bereits erwähnt, ist es schwierig, die genaue Position des Substrats zu bestimmen. Dies gilt für alle in [EMIM][NTf₂] aufgenommenen Kraft-Abstand-Kurven. In allen sechs gezeigten Kurven ist molekulare Lagenbildung zu beobachten. Dabei ist die molekulare Lagenbildung für negative Potenziale auf Gold stärker ausgeprägt als auf rostfreiem Stahl und 100Cr6. Bei gleichen Substraten ist für stark negative Oberflächenladungen eine stärkere molekulare Lagenbildung zu beobachten. Die Abstände zwischen benachbarten molekularen Lagen sind immer ein Vielfaches von ca. 0,34 nm. Dies wird im folgenden als Einzellage bezeichnet. Dabei werden sowohl Einzel- (Abb. 35b,d,e) als auch Doppel- (Abb. 35a,f) und Tripellagen beobachtet (Abb. 35a, c). Einzel- und Tripellagen treten vor allem in direkter Nähe des Substrats auf. Bei größeren Abständen zwischen Spitze und Substrat werden immer Doppellagen beobachtet. Dabei ist unbekannt, ob Anionen und Kationen getrennte oder gemischte Lagen bilden. Dabei wird hauptsächlich eine Anordnung in einem Schachbrettmuster oder in Form von Doppellagen diskutiert. Abbildung 36 zeigt schematische Darstellungen dieser beiden Strukturen. Theoretische Arbeiten zu dieser Frage kommen zu unterschiedliche Ergebnissen [54]. Mezger et al. [44] konnten mittels

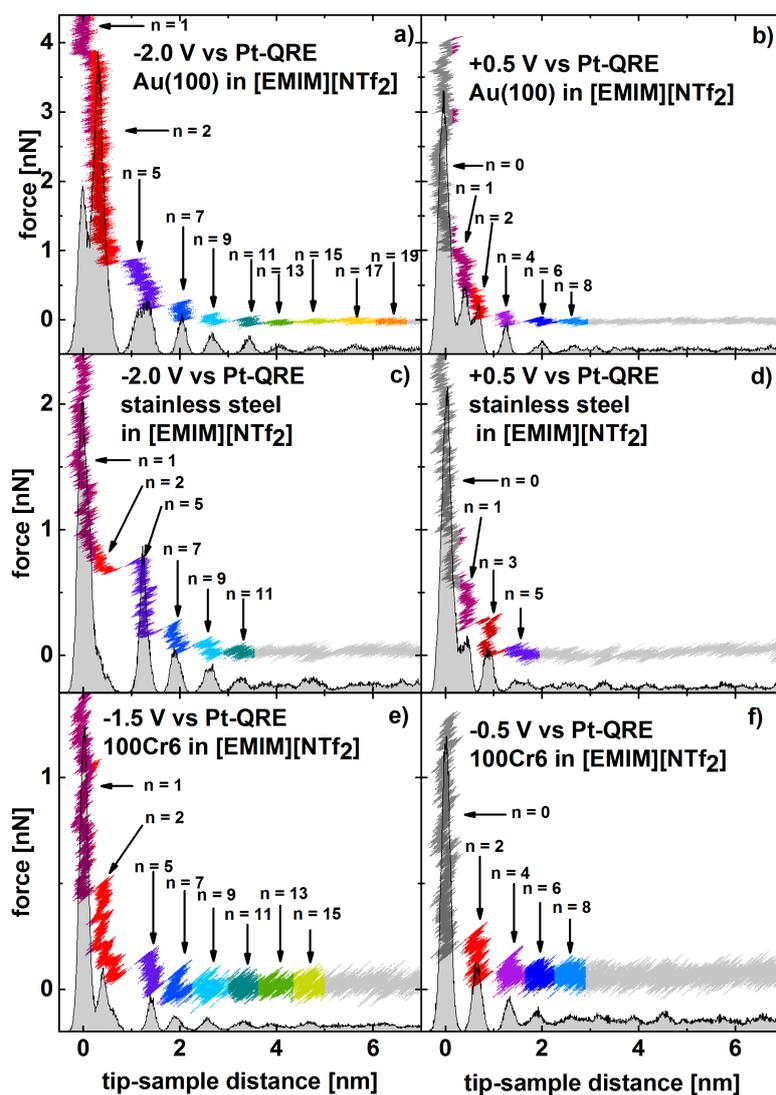


Abbildung 35: Exemplarische Kraft-Abstand-Kurven, aufgenommen in [EMIM][NTf₂] bei verschiedenen elektrochemischen Potenzialen auf Au(100) (a,b), rostfreiem Stahl (c,d) und 100Cr6-Stahl (e,f). Die den Kurven unterlegten Histogramme entsprechen der Wahrscheinlichkeit, die Spitze während der Annäherung in einem bestimmten Spitze-Probe-Abstand zu finden. Die Maxima in den Histogrammen und die Stufen in den Kraft-Abstand-Kurven zeigen die molekulare Schichtenbildung der Flüssigkeitsmoleküle zwischen Spitze und Substrat. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Schichten, die Nummern sind Zuordnungen der molekularen Schichten.

Röntgenrefraktometriemessungen zeigen, dass sich die Ionen in [BMPY][FAP] auf Al_2O_3 -(1000) in einer Doppellagenstruktur anordnen. Diese Struktur ändert sich auch nach Austauschen des [BMPY]-Kations durch [HMIM] oder [TBA] nicht. Daraus schließen sie, dass die Anordnung der Ionen in getrennten Lagen eine intrinsische Eigenschaft ionischer Flüssigkeiten ist.

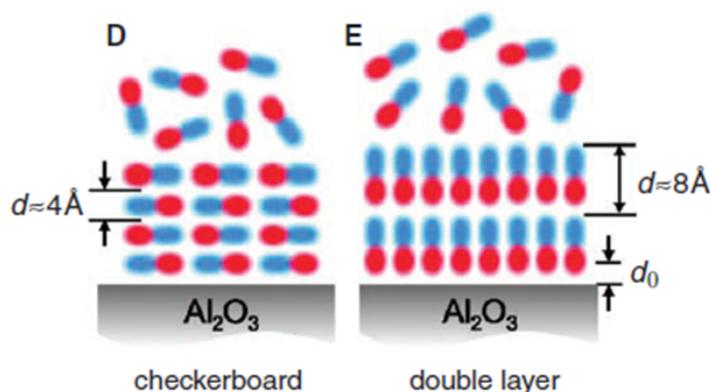


Abbildung 36: Schematische Darstellung der möglichen Anordnungen der [BMPY][FAP] an einer Al_2O_3 -(1000)-Oberfläche. D zeigt eine Schachbrettmusterstruktur mit gemischten Lagen und E eine Doppellagenstruktur. (Übernommen aus [44])

Einen besseren Einblick in die Verteilung der Abstände zwischen molekularen Lagen in [EMIM][NTf₂] als die exemplarischen Einzelkurven in Abbildung 35 bietet eine statistische Auswertung der Lagenabstände aller gemessener Kraft-Abstand-Kurven. Abbildung 37 zeigt die normierten Histogramme der Lagenabstände aller molekularen Lagen (a) und der oberflächennächsten Lagen (b) für alle elektrochemischen Potenziale in [EMIM][NTf₂] auf Au(100). Die schwarz-blauen Kurven sind *multi-peak*-Gauß-Anpassungen der Histogramme. Wie in den Einzelkurven ist in den Histogrammen zu erkennen, dass bestimmte Lagenabstände bevorzugt auftreten. Die mittels Anpassungen bestimmten Häufungspunkte sind 0,35 nm, 0,66 nm und 1,01 nm. Dabei handelt es sich um Einzel-, Doppel- und Tripellagen von Ionen. Vergleicht man die Verteilungen der Lagenabstände aller Lagen (a) mit der oberflächennächsten Lage (b), so fällt auf, dass bei der oberflächennächsten Lage deutlich mehr Einzellagen beobachtet werden als bei Lagen weiter vom Substrat entfernt. Dort treten hauptsächlich Doppellagen auf. Die typischen Lagenabstände ändern sich dabei nicht. Die in dieser Arbeit beobachteten Lagenabstände in [EMIM][NTf₂] stimmen mit von Atkin et al. [150] berichteten Werten überein, widersprechen allerdings Studien von Jurado et al. [151]. Erstere finden auf ungeladenen Au(111)-

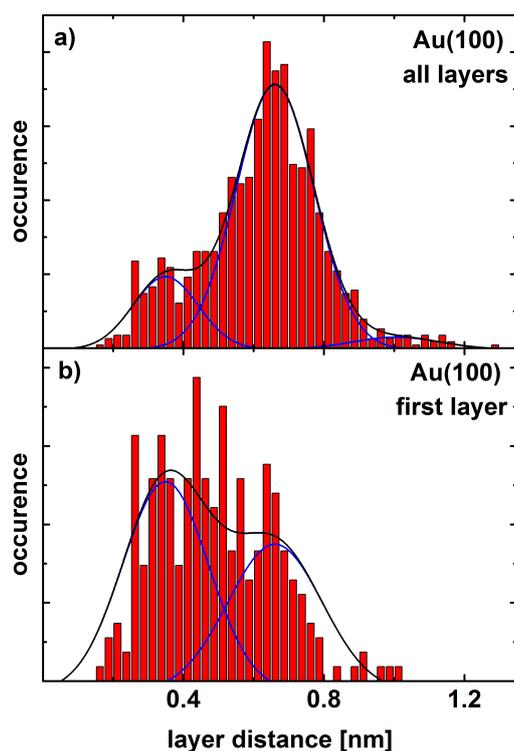


Abbildung 37: Normierte Histogramme der Lagenabstände der molekularen Lagen für alle elektrochemischen Potenziale in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf Au(100). a zeigt die Verteilung der Lagenabstände aller molekularen Lagen, b die Verteilung der Lagenabstände der ersten molekularen Lage jeder Kraft-Abstand-Kurve. Die schwarz-blauen Kurven sind multi-peak-Gauß-Anpassungen der Histogramme.

Oberflächen Lagenabstände zwischen 0,65 nm und 0,75 nm, während letztere auf geladenen Goldoberflächen Lagenabstände zwischen 0,32 nm und 0,52 nm berichten. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist, dass Jurado et al. Durchschnittswerte der Lagenabstände bilden. Sollten bei ihnen, wie in dieser Arbeit, Einzel- und Doppellagen auftreten, so ergeben sich intermediäre Mittelwerte. Atkin et al. finden keine Einzellagen, sondern berichten nur von Doppellagen.

Die molekulare Lagenbildung $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ s auf rostfreiem Stahl und 100Cr6 ähnelt der Lagenbildung auf Au(100). Abbildung 38 zeigt die normierten Histogramme der Lagenabstände für alle elektrochemischen Potenziale in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf rostfreiem Stahl (a,c) und 100Cr6 (b,d). Aus den Histogrammen wird deutlich, dass auch auf rostfreiem Stahl und auf 100Cr6 Einzel-

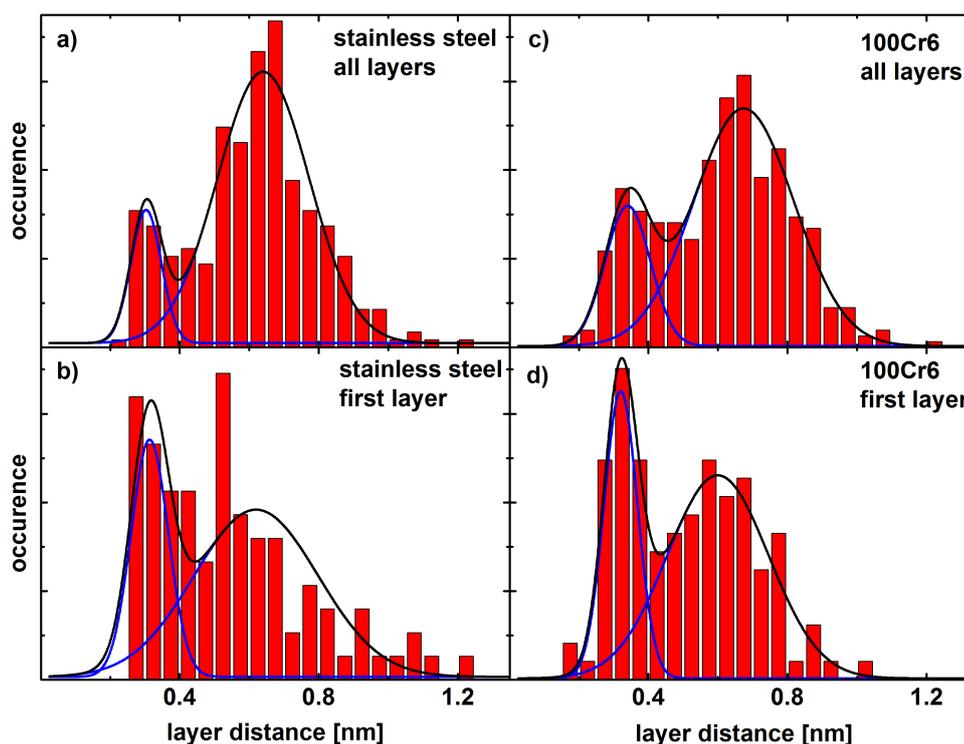


Abbildung 38: Normierte Histogramme der Lagenabstände der molekularen Lagen für alle elektrochemischen Potenziale in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf rostfreiem Stahl (a,c) und 100Cr6 (b,d). a und c zeigen die Verteilungen der Lagenabstände aller molekularen Lagen, b und d die Verteilungen der Lagenabstände der ersten molekularen Lage jeder Kraft-Abstand-Kurve. Die schwarzen Kurven sind multi-peak-Gauß-Anpassungen der Histogramme.

und Doppellagen auftreten. Die mittels der Anpassungen bestimmten typischen Lagenabstände sind 0,30 nm und 0,64 nm auf rostfreiem Stahl und 0,34 nm und 0,67 nm auf 100Cr6. Wie auf Au(100) treten in der oberflächennächsten Lage bevorzugt Einzellagen auf, während bei größeren Abständen zwischen Spitze und Substrat Doppellagen auftreten. Vergleicht man die typischen Lagenabstände auf den drei Substraten, so sind diese im Rahmen des Messfehlers identisch. Daraus kann geschlossen werden, dass die Struktur der molekularen Lagen $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf Au(100), rostfreiem Stahl und 100Cr6 ähnlich ist. Die hier erhaltenen molekularen Lagenabstände für $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ stimmen mit in anderen Veröffentlichungen berichteten Werten überein. Black et al. finden auf Graphit [53] und Glimmer [152] mit AFM Lagenabstände im Bereich

von 0,7 nm. Han et al. [153] berichten für SFA-Messungen Lagenabstände von 0,76 nm.

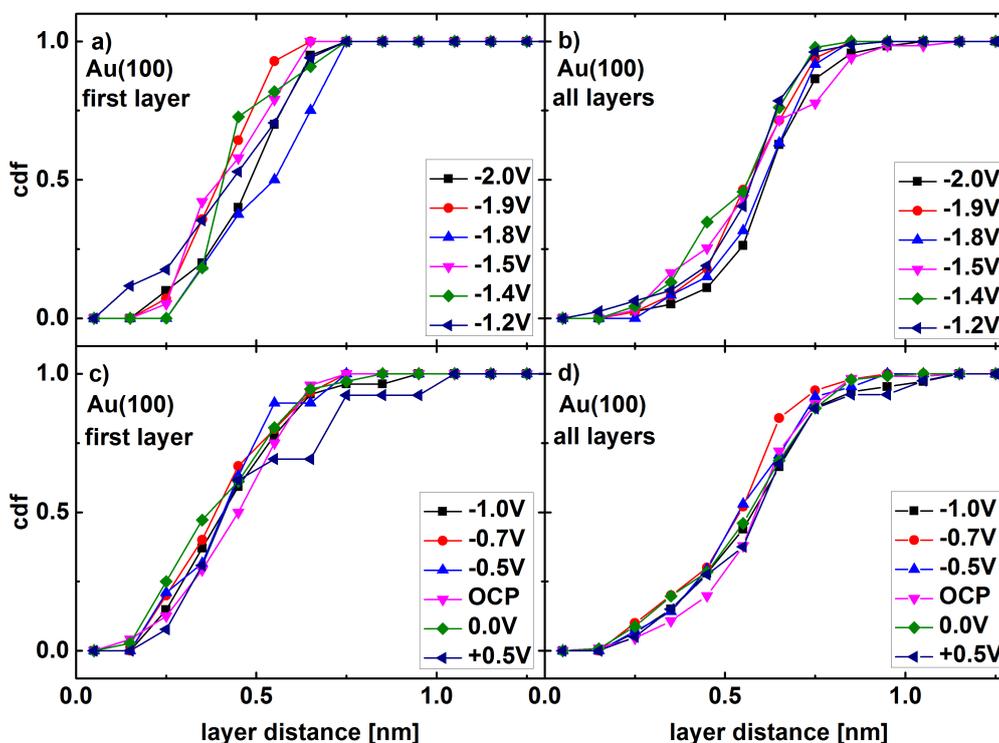


Abbildung 39: Kumulative Verteilungsfunktionen (engl. *cumulative density function*, cdf) der Lagenabstände der oberflächennächsten molekularen Lagen (a,c) und aller molekularen Lagen (b,c) in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) für unterschiedliche elektrochemische Potentiale. Alle Potentiale wurden gegen eine Platin-Quasireferenzelektrode (Pt-QRE) gemessen. Die Aufteilung in unterschiedliche Abbildungen für unterschiedliche Potentiale dient der besseren Übersicht.

Durch den elektrochemischen Aufbau war es möglich den Einfluss der Oberflächenladung auf die molekulare Lagenbildung in [EMIM][NTf₂] zu untersuchen. Dazu wurden Kraft-Abstand-Kurven auf unterschiedlich geladenen Substraten aufgenommen. Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen in Form der kumulativen Verteilungsfunktionen (engl. *cumulative density function*, cdf) der Lagenabstände der oberflächennächsten molekularen Lagen (a,c) und aller molekularen Lagen (b,c) für unterschiedliche elektrochemische Potentiale. Allgemein ist kein Einfluss der Oberflächenladung auf die Lagenabstände in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) zu erkennen. Die Streuung der Kurven bewegt sich im Rahmen des

Messfehlers und es ist kein Trend bezüglich der angelegten elektrochemischen Potenziale sichtbar. Die Kurven der oberflächennächsten Lage streuen stärker als die aller molekularen Lagen. Dies ist durch die niedrigere Zahl an in die cdfs einfließenden Werten begründet. Für die oberflächennächste Lage gibt es pro Kraft-Abstand-Kurve einen Wert, der einfließt, für alle Lagen fließen mehrere Werte ein. Vergleicht man die oberflächennächsten Lagen mit allen Lagen, erkennt man wie in Abbildung 37, dass die es sich bei der oberflächennächsten Lage meist um Einzellagen handelt, während weiter vom Substrat entfernt hauptsächlich Doppellagen auftreten.

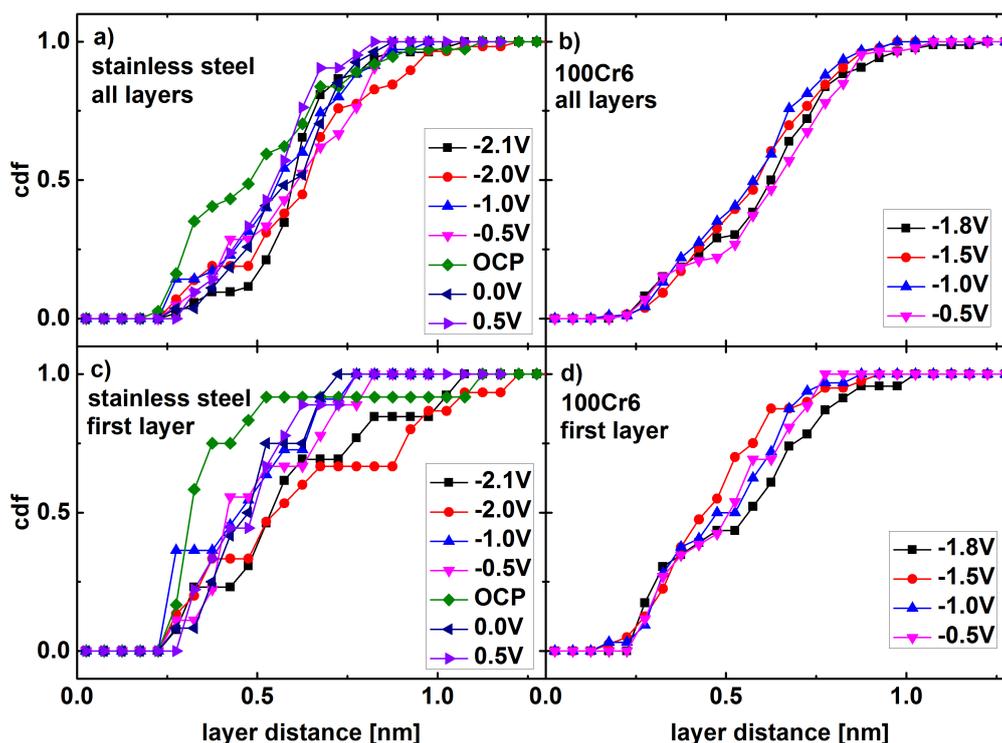


Abbildung 40: Kumulative Verteilungsfunktionen (engl. *cumulative density function*, *cdf*) der Lagenabstände aller molekularen Lagen (a,b) und der ersten molekularen Lagen (c,d) in [EMIM][NTf₂] auf rostfreiem Stahl (a,c) und 100Cr6 (b,d) für unterschiedliche elektrochemische Potenziale. Alle Potenziale wurden gegen eine Platin-Quasireferenzelektrode (Pt-QRE) gemessen.

Ein ähnliches Bild wie auf Gold ergibt sich für rostfreien Stahl und 100Cr6 (Abbildung 40). In den kumulativen Verteilungsfunktionen (engl. *cumulative density function*, *cdf*) der Lagenabstände aller molekularen Lagen (a,b) und der oberflächennächsten molekularen Lagen (c,d) ist auf rostfreiem Stahl und auf

100Cr6 keine Abhängigkeit der Lagenabstände vom angelegten Potenzial zu erkennen. Wie in Abbildung 38 gezeigt, werden für oberflächennächste Lagen meist Einzellagen beobachtet, weiter vom Substrat entfernt treten hauptsächlich Doppellagen auf. Verglichen mit Abbildung 39 ist auf rostfreiem Stahl die Streuung der Kurven größer, was der geringeren Anzahl an aufgenommenen Kraft-Abstand-Kurven geschuldet ist. Die bei Ruhepotenzial (OCP, *open circuit potential*) gemessenen Lagenabstände auf rostfreiem Stahl unterscheiden sich von den Lagenabständen bei anderen Potenzialen. Beim OCP werden verglichen mit anderen Potenzialen mehr Einzellagen beobachtet. Hierbei handelt es sich um ein Messartefakt. Die Kraft-Abstand-Kurven bei OCP wurden aufgenommen bevor das System komplett stabilisiert war. Dadurch war die Zahl der molekularen Lagen pro Kraft-Abstand-Kurve niedriger als bei später aufgenommenen Kurven, was zu einer Überrepräsentation der oberflächennächsten Lagen führt.

Der geringe Einfluss der Oberflächenladung auf die Lagenabstände ist überraschend. Andere Arbeiten in ionischen Flüssigkeiten finden für Änderungen der Oberflächenladungen Unterschiede in der Anordnung der molekularen Lagen. Black et al. [53] konnten zeigen, dass sich Lagenabstände in [EMIM][NTf₂] zwischen einer AFM-Spitze und einer Graphitprobe mit der zwischen Spitze und Substrat angelegten Spannung ändern. Hayes et al. [51] finden in [EMIM][FAP] und in [Py_{1,4}][FAP] auf Au(111) für unterschiedliche elektrochemische Potenziale unterschiedliche Lagenabstände. Sie führen die unterschiedlichen Lagenabständen auf Änderungen in Verteilung und Orientierung der Anionen und Kationen bei Änderung der Oberflächenladung zurück. Jurado et al. [151] finden in [EMIM][NTf₂] auf Graphen einen starken Einfluss der Oberflächenladung auf die molekularen Lagenabstände, während auf Gold nur ein Einfluss auf die oberflächennächste Lage beobachtet wird. Allerdings unterscheiden sich die berichteten Lagenabständen deutlich von den in dieser Arbeit gefundenen Werten. Damit ist ein Vergleich der Arbeiten schwierig, da es grundlegende Unterschiede in den Experimenten zu geben scheint. Eine mögliche Erklärung, warum keine deutlichen Unterschiede in den Lagenabständen für unterschiedliche Oberflächenpotenziale beobachtet werden können, liegt in den ähnlichen Dimensionen von [EMIM]- und [NTf₂]- Ionen. [EMIM]-Ionen sind 8,5 Å x 5,5 Å x 2,8 Å groß und [NTf₂]-Ionen 10,9 Å x 5,1 Å x 4,7 Å [152]. Bei entsprechender Orientierung sind also sehr ähnliche Lagenabstände zu erwarten. Eine andere Erklärung ist die Präsenz von gemischten Anion-Kation-Lagen. In diesem Fall ändert sich bei unterschiedlicher Oberflächenladung das Anion-Kation-Verhältnis, aber die Lagenabstände bleiben konstant.

Hayes et al. berichten für höhere Oberflächenladungen neben Änderungen in

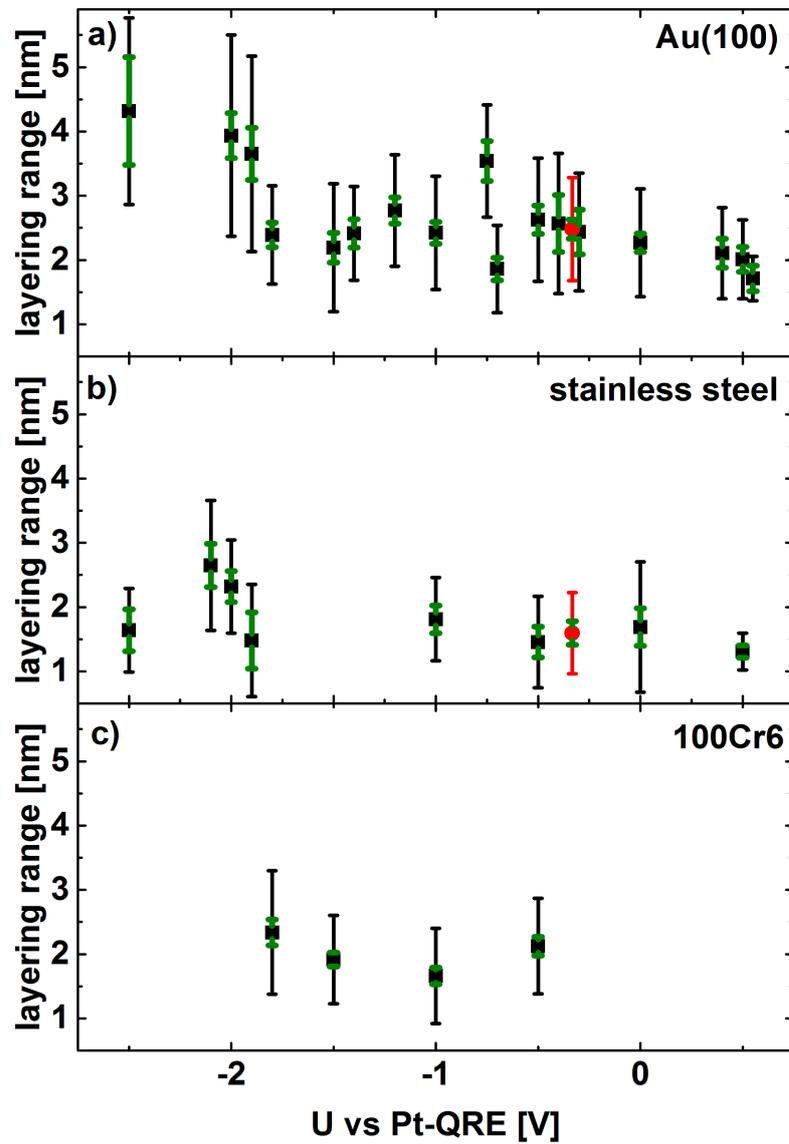


Abbildung 41: Durchschnittliche Lagenreichweite der molekularen Lagenbildung in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf Au(100) (a), rostfreiem Stahl (b) und 100Cr6 (c) als Funktion des elektrochemischen Potentials. Die schwarzen Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder, die grünen Fehlerbalken den Standardfehler des Mittelwerts. Die roten Werte stehen für das Ruhepotential (*open circuit potential*, OCP)

den Lagenabständen auch von einer Zunahme der Lagenreichweite. Für höhere Oberflächenladungen ist bereits bei größeren Spitze-Probe-Abständen molekulare Lagenbildung zu beobachten. Diese Ergebnisse konnten in [EMIM][NTf₂] auf Au(100), rostfreiem Stahl und 100Cr6 reproduziert werden. Abbildung 41 zeigt die durchschnittliche Lagenreichweite der molekularen Lagenbildung in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) (a), rostfreiem Stahl (b) und 100Cr6 (c) als Funktion des elektrochemischen Potentials. Die Lagenreichweite ist dabei definiert als der Abstand oberhalb des Substrats bis zu dem molekulare Lagenbildung in den Histogrammen des Spitze-Probe-Abstands beobachtet werden kann. Vergleicht man die unterschiedlichen Substrate miteinander, so ist die Lagenreichweite auf Au(100) für alle Potentiale deutlich höher als auf rostfreiem Stahl und 100Cr6, während sich die Lagenreichweiten auf rostfreiem Stahl und auf 100Cr6 ähneln.

Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen entweder die niedrigere Oberflächenrauigkeit des Goldsubstrats oder den chemischen Unterschied der Oberflächen. Die Au(100)-Probe war ein Einkristall mit atomar flachen Terrassen, während die beiden Stahlproben Rauigkeiten im Bereich weniger nm aufwiesen. Rauheit der Oberflächen stört die molekulare Lagenbildung und verringert die Lagenreichweite. Eine andere Erklärung liegt in der unterschiedlichen Oberflächenchemie. Im Fall der Au(100)-Probe ist die ionische Flüssigkeit mit kristallinem, elementarem Gold in Kontakt. Bei den Stahlproben ist das IL mit einer amorphen Oxidschicht in Kontakt. Der genaue Einfluss solcher unterschiedlicher Oberflächenchemien auf die molekulare Lagenbildung ist unbekannt. Lediglich auf den Messdaten basierend kann leider nicht entschieden werden, welche der beiden Parameter für die unterschiedliche Lagenbildung auf den unterschiedlichen Substraten wichtiger ist. Hierfür sind weitergehende theoretische Studien erforderlich. Betrachtet man die Lagenreichweite als Funktion des elektrochemischen Potentials, so können auf Au(100) zwei Bereiche identifiziert werden. Für Potentiale kleiner $-1,8\text{ V}$ vs Pt-QRE werden größere Lagenreichweiten gemessen als für Potentiale zwischen $-1,8\text{ V}$ und $0,5\text{ V}$. Gleichzeitig sind bei Potentialen kleiner $-1,8\text{ V}$ höhere Normalkräfte zum Durchbohren der molekularen Lagen nötig. Diese Beobachtung deckt sich mit den in [51] berichteten Ergebnissen.

Auf rostfreiem Stahl ist der Effekt des elektrochemischen Potentials auf die Lagenreichweite weniger deutlich. Für $-2,0\text{ V}$ vs. Pt-QRE und $-2,2\text{ V}$ vs. Pt-QRE ist eine erhöhte Lagenreichweite zu beobachten. Allerdings ist diese Erhöhung der Lagenreichweite bei $-2,5\text{ V}$ nicht zu beobachten. Auf 100Cr6 bewegen sich die Unterschiede der Lagenreichweite zwischen den verschiedenen Potentialen im Rahmen der statistischen Streuung. Die höhere Lagenreichweite bei stark

negativen Oberflächenladungen spricht für einen erhöhten Grad an Ordnung innerhalb der molekularen Lagen. Dies wird auch durch die Beobachtung gedeckt, dass bei einer höheren Lagenreichweite höhere Normalkräfte zum Durchbohren der Lagen notwendig sind. Ein wichtiger zu diskutierender Aspekt der Lagenreichweite ist die starke Streuung der Messwerte, wie in Abbildung 41 zu erkennen ist. Die Standardfehler der Mittelwerte (grüne Fehlerbalken) sind aufgrund der großen Stichprobe relativ gering. Gleichzeitig ist die Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) um die Mittelwerte für alle Potenziale sehr groß. Verschiedene messtechnische Effekte haben sich als die Lagenreichweite beeinflussend herausgestellt, wie beispielsweise thermische Drift, Blasenbildung aufgrund elektrochemischer Reaktionen und Wasseraufnahme der ionischen Flüssigkeit aus der Luft. All diese Effekte allein reichen allerdings nicht aus, die große Streuung der Messwerte zu erklären.

Abbildung 42 verdeutlicht dieses Phänomen anhand exemplarischer Kraft-Abstand-Kurven. Die Kurven wurden in [EMIM][NTf₂] bei $-2,0$ V vs Pt-QRE und bei $0,5$ V vs. Pt-QRE auf Au(100) jeweils innerhalb weniger Minuten aufgenommen. Trotzdem ändert sich die Lagenreichweite stark von Kurve zu Kurve. Die oben genannten Faktoren können die Unterschiede zwischen direkt nacheinander aufgenommenen Messkurven nicht erklären. Blasenbildung ist in den individuellen Kraft-Abstand-Kurven leicht identifizierbar und die entsprechenden Kurven können von der Auswertung ausgeschlossen werden. Wasseraufnahme und thermischer Drift sind Effekte, die auf längeren Zeitskalen wirken und daher keine Unterschiede bei innerhalb weniger Minuten aufgenommenen Kurven hervorrufen. Die große Streuung des Lagenabstands kann nicht durch messtechnische Artefakte erklärt werden. Daher scheint es sich um eine intrinsische Eigenschaft der molekularen Lagenbildung [EMIM][NTf₂] zu handeln. Die genaue Ursache für diese Streuung bleibt allerdings unbekannt. Eine mögliche Erklärung liegt in dem bei AFM-Messungen kleinen untersuchten Volumen von wenigen nm³ zwischen Spitze und Substrat. Thermisch aktivierte Prozesse wie Diffusion können den Grad der Ordnung, der wiederum die molekulare Lagenbildung beeinflusst, stark ändern. Eine messtechnische Überprüfung dieser Theorie wären Messungen der molekularen Lagenbildung bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei niedrigeren Temperaturen sollte die Streuung der Lagenreichweite ab- und bei höheren Temperaturen zunehmen. Eine weitere mögliche Erklärung ist die Selbstorganisation ionischer Flüssigkeiten zu mesoskopischen Strukturen im *bulk* [54]. Verschiedene simulatorische und experimentelle Studien zeigen, dass solche Strukturen in imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten auftreten. Die Ausbildung der Strukturen hängt dabei von der Länge der Alkyl-Seitengruppen des Imidazolium-Ions ab, längere Sei-

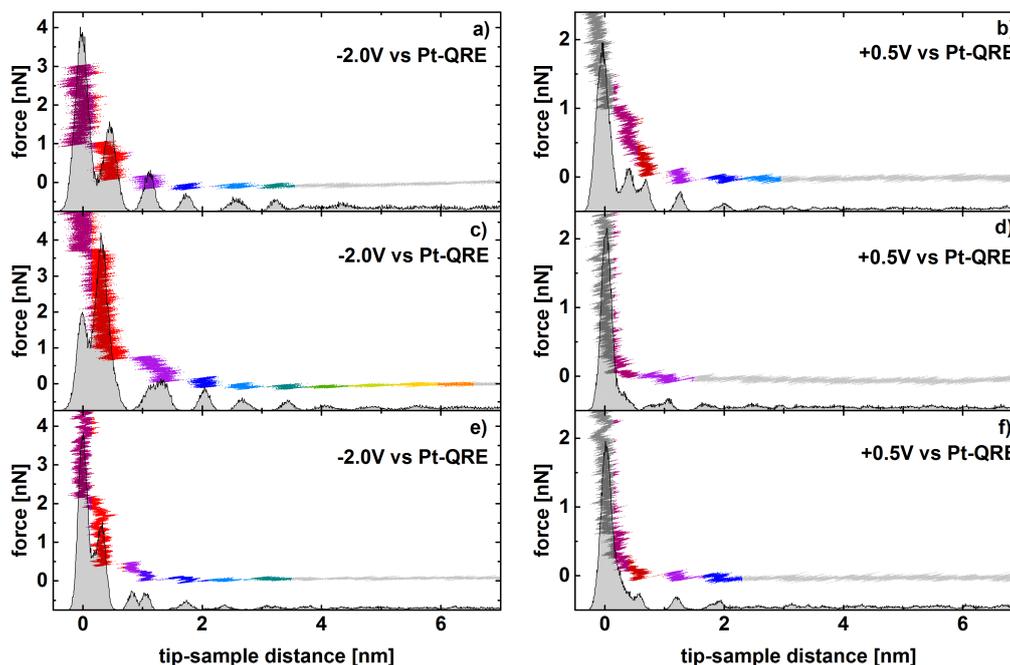


Abbildung 42: Exemplarische Kraft-Abstand-Kurven, aufgenommen in [EMIM][NTf₂] bei $-2,0\text{ V vs Pt-QRE}$ und bei $0,5\text{ V vs. Pt-QRE}$ auf Au(100). Die den Kurven unterlegten Histogramme entsprechen der Wahrscheinlichkeit, die Spitze während der Annäherung in einem bestimmten Spitze-Probe-Abstand zu finden. Die Maxima in den Histogrammen und die Stufen in den Kraft-Abstand-Kurven zeigen die molekulare Lagenbildung der Flüssigkeitsmoleküle zwischen Spitze und Substrat. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen.

tengruppen führen zu einer verstärkten Strukturbildung. [EMIM][NTf₂] neigt nicht zur Selbstorganisation, da die Seitengruppen des Imidazolium-Ions zu kurz sind [154][155].

In diesem Kapitel wurde die Untersuchung der molekularen Lagenbildung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][NTf₂] als Funktion des elektrochemischen Potentials auf Au(100), rostfreiem Stahl und 100Cr6-Stahl beschrieben. Auf allen untersuchten Substraten wurde molekulare Lagenbildung beobachtet. Dabei war die Lagenbildung auf Au(100) deutlich stärker ausgeprägt als auf den Stahlproben. Mögliche Gründe sind die niedrigere Rauigkeit des Gold-Einkristalls

oder chemische Unterschiede zwischen den Oberflächen. [EMIM][NTf₂] bildet auf allen untersuchten Substraten Einzel- oder Doppellagen. Dabei werden Einzellagen bevorzugt nahe der Oberfläche beobachtet. Weiter von der Oberfläche entfernt treten fast ausschließlich Doppellagen auf. Die typischen Lagenabstände waren auf allen Substraten ähnlich. Auf Au(100) wurden 0,35 nm für Einzellagen und 0,66 nm für Doppellagen gemessen, auf rostfreiem Stahl 0,30 nm und 0,64 nm und auf 100Cr6 0,34 nm und 0,67 nm. Für keines der untersuchten Substrate wurde eine Abhängigkeit der molekularen Lagenabstände vom elektrochemischen Potenzial der Oberflächen beobachtet. Gleichzeitig wurde für Au(100) und für rostfreien Stahl eine Abhängigkeit der Lagenreichweite vom elektrochemischen Potenzial festgestellt. Für Potenziale $< -1,8$ V vs Pt-QRE ist die Lagenbildung langreichweitiger als für größere Potenziale. Auch wurde beobachtet, dass die Lagenreichweite sehr stark streut, d.h. die Standardabweichung vom Mittelwert für jedes Potenzial sehr groß ist. Dies kann nicht auf messtechnische Einflüsse zurückgeführt werden, sondern scheint eine intrinsische Eigenschaft der molekularen Lagenbildung [EMIM][NTf₂] zu sein.

6.4 Elektrochemische Kontrolle der Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt

Das vorherige Kapitel hat gezeigt, dass die molekulare Lagenbildung von ionischen Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt vom Ladungszustand der einschnürenden Oberflächen abhängt. Bei stärker negativ geladenen Oberflächen wurde eine stärker ausgeprägte Lagenbildung beobachtet. Die stärkere Lagenbildung wurde dabei auf einen höheren Grad an Ordnung innerhalb der eingeschnürten Flüssigkeit zurückgeführt. Diese erhöhte Ordnung sollte auch einen Einfluss auf die Schereigenschaften der eingeschnürten Flüssigkeit haben. Um diesen Effekt zu überprüfen wurden DSFM-Messungen unter elektrochemischer Kontrolle in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) und rostfreien Stahl-Proben durchgeführt. DSFM-Messungen auf 100Cr6 sind durch die ferromagnetischen Eigenschaften der Probe nicht möglich. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im folgenden Kapitel dargestellt und diskutiert.

6.4.1 Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten auf Gold

Abbildung 43 zeigt zwei bei unterschiedlichen elektrochemischen Potenzialen in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) aufgenommene exemplarische DSFM-Messkurven. Für Spitze-Probe-Abstände, bei denen molekulare Lagenbildung zu beobachten

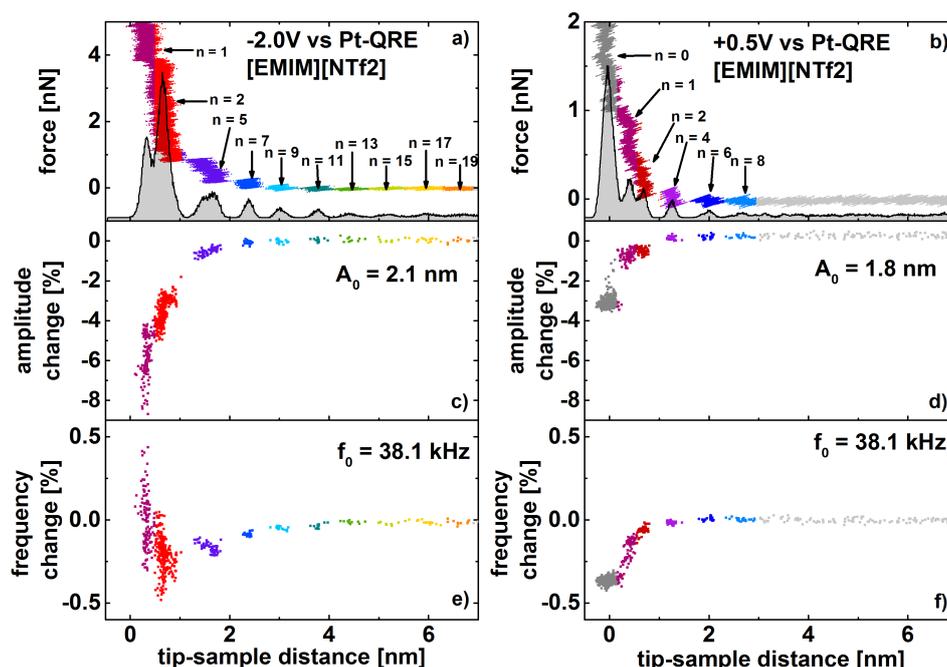


Abbildung 43: Exemplarische Messkurven der Normalkraft (a,b), der Veränderung der torsionalen Amplitude (c,d) und der Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz (e,f) als Funktion des Spitze-Probe-Abstands, aufgenommen für zwei unterschiedliche elektrochemische Potenziale in [EMIM][NTf₂] auf Au(100). Das den Kraftkurven unterlegte Histogramm gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, die Spitze bei einem bestimmten Abstand zu finden. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen. Die Amplitude bei großen Spitze-Probe-Abständen betrug 2,1 nm und 1,8 nm, die Resonanzfrequenz 38,1 kHz.

ist, betrug die Scherrate ca. $4,3 \cdot 10^5$ /s. Für beide Potenziale tritt molekulare Lagenbildung auf. Vergleicht man die Ausprägung der molekularen Lagenbildung der mit torsional oszillierendem Federbalken aufgenommenen Kurven mit Kurven, bei denen keine Anregung des Federbalkens stattfand, so liegen die Unterschiede im Rahmen der statistischen Streuung. Sowohl die typischen Lagenabstände als auch die Lagenreichweite unterscheiden sich nicht. Die torsionale Schwingung des Federbalkens und die daraus resultierende laterale Oszillation der Spitze beeinflussen die molekulare Lagenbildung nicht. Dieses Verhalten wurde auch schon in Hexadecan, 1-Hexadecen und OMCTS

beobachtet (vergl. Kapitel 6.2). Wie in Kapitel 6.3 beschrieben ist die molekulare Lagenbildung für $-2,0\text{ V vs Pt-QRE}$ deutlich stärker ausgeprägt als für $0,5\text{ V vs Pt-QRE}$. Sowohl Lagenreichweite als auch die zum Durchdringen der molekularen Lagen benötigten Normalkräfte sind bei $-2,0\text{ V vs Pt-QRE}$ größer.

Bei beiden Potenzialen beeinflusst die molekulare Lagenbildung die torsionale Oszillation des Federbalkens. Bei $-2,0\text{ V vs Pt-QRE}$ nimmt die torsionale Amplitude ab einem Abstand von ca. 4 nm von Lage zu Lage ab, wobei die Abnahme der Lage bei kleinerem Probe-Spitze-Abstand ansteigt. Bei der torsionalen Resonanzfrequenz wird äquivalent zur lateralen Amplitude ab einem Abstand von ca. 4 nm eine Abnahme beobachtet. Beim Kontakt mit der fest an die Oberfläche gebundenen 1. Lage steigt die Resonanzfrequenz wieder an. Bei $0,5\text{ V vs Pt-QRE}$ ist ebenfalls eine Abnahme der torsionalen Amplitude zu beobachten. Allerdings ist diese Abnahme erst bei kleineren Spitze-Probe-Abständen ab ca. $1,5\text{ nm}$ zu beobachten. Auch für die torsionale Resonanzfrequenz ist bei positiv geladener Oberfläche eine Abnahme zu beobachten. Diese beginnt, wie die Abnahme der Amplitude, ab einem Spitze-Probe-Abstand von ca. $1,5\text{ nm}$. Im Gegensatz zu den Messung bei $-2,0\text{ V vs Pt-QRE}$ nimmt die Resonanzfrequenz bei $0,5\text{ V vs Pt-QRE}$ nicht wieder zu. Eine Abnahme der Amplitude ist allgemein auf eine Zunahme der Scherdämpfung zurückzuführen, während eine Abnahme der Resonanzfrequenz mit einer Abnahme der Steifigkeit assoziiert wird. Dies wird später im Text genauer diskutiert.

Vergleicht man die Kurven in Abbildung 43 mit den in unpolaren Schmiermitteln aufgenommenen DSFM-Kurven (Kapitel 6.2), so unterscheiden sie sich im Vorzeichen der Resonanzfrequenzänderung. In unpolaren Schmiermitteln verschiebt sich die Resonanzfrequenz bei molekularer Lagenbildung zu höheren Frequenzen, während sie sich in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Dieses Verhalten wurde nicht nur für die beiden hier gezeigten Potenziale beobachtet, sondern trat bei allen in dieser Messreihe aufgenommenen Kurven auf. Hierbei ist es wichtig zu betonen, dass die laterale Amplitude der Spitze bei allen Messkurven größer $1,5\text{ nm}$ war, was deutlich oberhalb der molekularen Dimensionen der Ionen von $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ liegt. Eine Wiederholung der Messung mit kleinerer Amplitude führte zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen.

Abbildung 44 zeigt anhand exemplarischer Messkurven die Ergebnisse der EC-DSFM-Messungen in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf $\text{Au}(100)$ mit kleiner Amplitude für zwei unterschiedliche elektrochemische Potenziale. Die Amplitude war kleiner bzw.

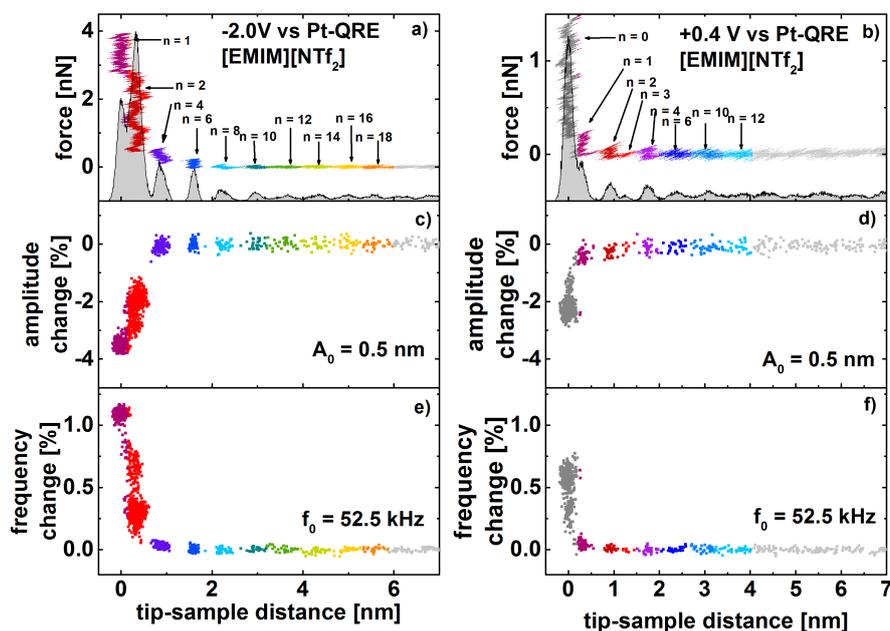


Abbildung 44: Exemplarische Messkurven der Normalkraft (a,b), der Veränderung der torsionalen Amplitude (c,d) und der Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz (e,f) als Funktion des Spitze-Probe-Abstands, aufgenommen für zwei unterschiedliche elektrochemische Potenziale in [EMIM][NTf₂] auf Au(100). Das den Kraftkurven unterlegte Histogramm gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, die Spitze bei einem bestimmten Abstand zu finden. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen. Die Amplitude bei großen Spitze-Probe-Abständen betrug 0,5 nm und die Resonanzfrequenz 52,5 kHz.

vergleichbar mit den Dimensionen der [EMIM][NTf₂]-Ionen. Für Spitze-Probe-Abstände, bei denen molekulare Lagenbildung zu beobachten ist, betrug die Scherrate ca. $1,6 \cdot 10^{-5}/s$. Die Normalkraft ähnelt den bei größeren Amplituden aufgenommenen Kurven. Bei beiden Potenzialen ist molekulare Lagenbildung zu beobachten, die Lagenabstände entsprechen denen statischer Kurven, und die Lagenreichweite bei $-2,0$ V vs Pt-QRE ist größer als bei $0,4$ V vs Pt-QRE. Die Kurven der torsionalen Amplitude und Resonanzfrequenzverschiebung unterscheiden sich grundsätzlich von den für große Amplituden gemessenen Kurven. Bei beiden Potenzialen ist in der Amplitude bis zu einem Spitze-

Probe-Abstand von 0,5 nm keine Veränderung sichtbar. Anschließend nimmt die Amplitude sprunghaft beim Durchbohren der nächsten Lage ab. In der Resonanzfrequenzverschiebung wird bei $-2,0$ V vs Pt-QRE ab ca. 2,2 nm Spitze-Probe-Abstand ein leichter gradueller Anstieg der Resonanzfrequenz von Lage zu Lage beobachtet. Durchdringt die Spitze die vierte molekulare Lage und springt auf die zweite molekulare Lage, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Resonanzfrequenz. Ein weiterer sprunghafter Anstieg wird beim Sprung auf die 1. Lage gemessen. Das Verhalten bei $0,4$ V vs Pt-QRE ist ähnlich. Ab ca. 1,0 nm steigt die Resonanzfrequenz leicht an. Beim Sprung der Spitze von der 1. Lage auf das Substrat steigt die Resonanzfrequenz deutlich an.

Vergleicht man die DSFM-Kurven bei großen und bei kleinen Amplituden miteinander, so wird ein deutlich unterschiedlicher Einfluss der molekularen Lagenbildung auf die torsionale Oszillation beobachtet. Bei großen Amplituden verschiebt sich die Resonanzfrequenz der torsionalen Oszillation durch die Präsenz molekularer Lagen zu niedrigeren Werten, während sie bei kleinen Amplituden zunimmt. Um dieses Phänomen zu untersuchen wurden weitere DSFM-Messungen bei verschiedenen Amplituden durchgeführt. Um die Anzahl der Parameter, die einen Einfluss auf die torsionale Oszillation haben, zu reduzieren, wurden die Messungen mit demselben Federbalken am gleichen Tag durchgeführt. Auch wurde das elektrochemische Potenzial für alle Messungen auf $-2,0$ V vs Pt-QRE gesetzt.

Abbildung 45 zeigt exemplarische Kraft-Abstand-Kurven dieser Messung. In allen Kurven ist molekulare Lagenbildung zu beobachten. Die Änderungen der Amplitude sind in allen vier Kurven ähnlich. Sinkt der Spitze-Probe-Abstand unter ca. 2,0 nm, verringern sich die Amplituden. Eine Abhängigkeit der Abnahme der Amplitude von der Anregungsamplitude ist nicht zu beobachten. Anders verhält es sich mit der Resonanzfrequenzverschiebung. Das Verhalten der Resonanzfrequenzverschiebung hängt von der Anregungsamplitude ab. Bei kleinen Anregungsamplituden ($A_0 = 0,41$ nm und $A_0 = 0,83$ nm) nimmt die Resonanzfrequenz bei geringen Spitze-Probe-Abständen um einige % zu. Erhöht man die Anregungsamplitude ($A_0 = 1,30$ nm), ändert sich die Resonanzfrequenz bis zu einem Spitze-Probe-Abstand von ca. 1 nm nicht. Beim Sprung von der 6. Lage auf die 4. Lage verringert sich die Resonanzfrequenz um ca. 0,025 %. Beim Übergang von der 4. auf die 3. molekulare Lage kommt es zu einem leichten Anstieg der Resonanzfrequenz. Eine weitere Annäherung der Spitze an das Substrat führt zum Sprung der Spitze auf die 1. molekulare Lage. Dabei ändert sich das Vorzeichen der Resonanzfrequenzverschiebung von negativ zu positiv. Eine weitere Erhöhung der Anregungsamplitude ($A_0 = 1,78$ nm) führt zu einem wiederum unterschiedlichen Verhalten. Ab der 5. molekularen Lage

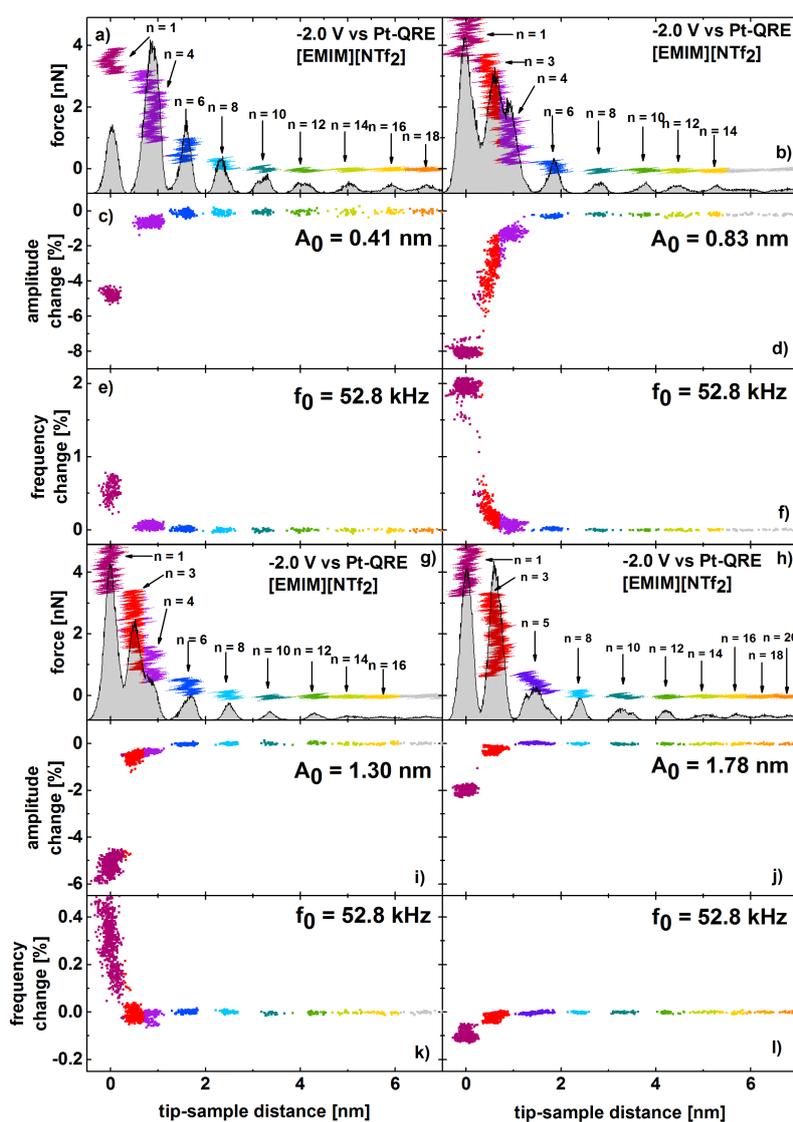


Abbildung 45: Effekt der Änderung der torsionalen Amplitude auf die torsionale Oszillation. Gezeigt sind die Normalkraft (a,b,g,h), die Veränderung der torsionalen Amplitude (c,d,i,j) und die Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz (e,f,k,l) als Funktion des Spitze-Probe-Abstands, aufgenommen bei $-2,0$ V vs Pt-QRE in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf Au(100). Das den Kraftkurven unterlegte Histogramm gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, die Spitze bei einem bestimmten Abstand zu finden. Die torsionalen Amplituden bei großen Spitze-Probe-Abständen betragen $0,41$ nm, $0,83$ nm, $1,30$ nm und $1,78$ nm, die Resonanzfrequenz bei allen Messungen $52,8$ kHz.

ist eine leichte Abnahme der Resonanzfrequenz zu beobachten. Springt die Spitze von der 5. auf die 3. Lage kommt es zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz um 0,025 %, beim Sprung von der 3. auf die 1. Lage zu einer Verringerung um 0,1 %. Anders als bei $A_0 = 1,30$ nm bleibt bei $A_0 = 1,78$ nm die Resonanzfrequenzverschiebung negativ.

Einfluss der Resonanzfrequenzverschiebung auf die Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt

In den vier gezeigten DSFM-Kurven ist zu beobachten, dass das Schwingungsverhalten von der Anregungsamplitude abhängt. Bei niedrigen Anregungsamplituden wird eine rein positive Resonanzfrequenzverschiebung beobachtet. Bei intermediären Anregungsamplituden nimmt die Resonanzfrequenz bei Kontakt der Spitze mit molekularen Lagen erst ab um bei weiterer Annäherung und damit verbundener Zunahme der Normalkraft zuzunehmen. Bei großen Amplituden wird nur eine Abnahme der Resonanzfrequenz beobachtet. Dieses Verhalten war nicht nur in den hier gezeigten Kurven, sondern in allen bei den entsprechenden Anregungsamplituden aufgenommenen Kurven zu beobachten. Dabei war es möglich zwischen den beiden Schwingungsverhalten zu wechseln.

Die hier beobachtete Abhängigkeit der Oszillation von der Anregungsamplitude zeigt ein weiteres Mal die Grenzen des in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Modells. Laut dem auf der *linear response theory* basierenden Modell kann es keine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Amplitude geben. Auch sind negative Resonanzfrequenzverschiebungen laut Gleichung 5 nur für eine negative Schersteifigkeit möglich. Demzufolge würde bei einer Änderung der Amplitude das Vorzeichen der Schersteifigkeit der molekularen Lagen wechseln. Für die Beschreibung des Verhaltens muss daher ein anderer, nicht linearer, Ansatz gewählt werden.

Allgemein kommt es zu Verringerungen der Resonanzfrequenz, wenn die effektive Steifigkeit des Systems reduziert wird. Dies wird beispielsweise in der dynamischen Rasterkraftmikroskopie mit normal zum Substrat oszillierender Spitze beobachtet, wenn attraktive Kräfte, wie elektrostatische Anziehung oder Van-der-Waals-Kräfte, mit Verringerung des Spitze-Probe-Abstandes zunehmen [156]. Zunehmend repulsive Kräfte führen zu einem Ansteigen der Resonanzfrequenz. Betrachtet man die Amplitude bei der der Übergang von positiver zu negativer Resonanzfrequenzverschiebung auftritt, so fällt auf, dass diese etwas oberhalb der molekularen Dimensionen von [EMIM][NTf₂] liegt. Ist die Amplitude kleiner oder ähnelt den molekularen Dimensionen, so wird eine

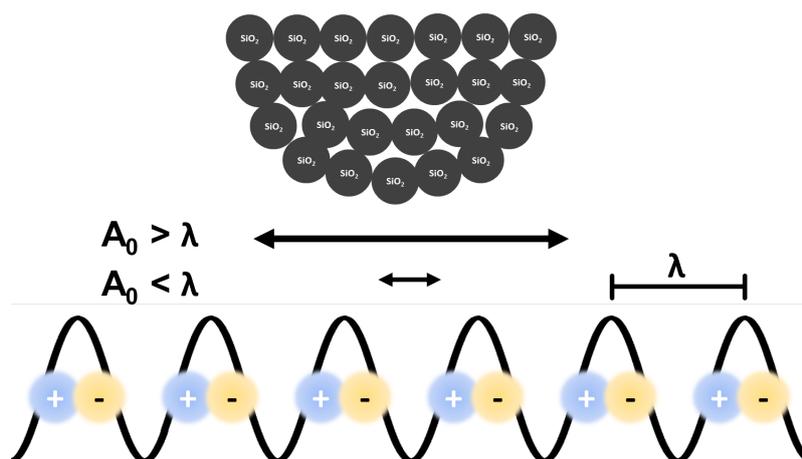


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Interaktion einer bei unterschiedlichen Amplituden lateral oszillierenden AFM-Spitze mit einem lateral sinusförmigen Oberflächenpotenzial. λ ist die Periodizität des Oberflächenpotenzials.

Zunahme der Resonanzfrequenz beobachtet, ist sie größer als die molekularen Dimensionen, so wird eine Abnahme der Resonanzfrequenz beobachtet.

Diese Beobachtung bietet einen Ansatz, um das Phänomen zu verstehen und theoretisch zu beschreiben. Dafür wird angenommen, dass in den molekularen Lagen eine laterale Ordnung vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit rasterelektronenmikroskopischen Messungen von Elbourne et al. in [EMIM][NTf₂] auf Graphitelektroden [157] und in anderen ionischen Flüssigkeiten [158][159][160]. Elektrochemische Rastertunnelmikroskopiemessungen im [EMIM][NTf₂] chemisch sehr ähnlichen [HMIM][NTf₂] auf Au(111) finden ebenfalls eine laterale Struktur [161]. Aus dieser lateralen Struktur ergibt sich ein mit der oszillierenden Spitze interagierendes, lateral periodisches Potenzial. In erster Näherung wird das Potenzial als sinusförmig ($U(x) = U_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$) angenommen. Abbildung 46 zeigt schematisch das Potenzial und die oszillierende Spitze. Ist die Amplitude kleiner als die Periodizität des Potenzials (λ) wirken nur zurückstellende Kräfte auf die Spitze und die daraus resultierende Torsion des Federbalkens. Dies führt zu einer Zunahme der Resonanzfrequenz. Übersteigt die Amplitude die Periodizität des Potenzials, so wirken während eines Schwingungszyklus sowohl zurückstellende als auch auslenkende Kräfte auf den Federbalken. Die Spitze überquert in jedem Schwingungszyklus Hochpunkte des Potenzials und wird in das nächste Tal gezogen. Dieses Verhalten ist äquivalent zu einem *stick-slip*-Übergang. Bei kleinen Amplituden hängt die Spitze (*stick*) in einem

Potenzialtal fest, bei großen Amplituden bewegt sie sich zwischen verschiedenen Potenzialtälern (*slip*).

Ein derartiges Phänomen wird von verschiedenen Arbeiten mit unterschiedlichen dynamischen Reibungskraftmikroskopietechniken beobachtet. Haugstad [162] kann auf entnetzten Polymerfilmen mittels Fourieranalyse von Schermodulationsmessungen den Übergang der AFM-Spitze von Haften zu Gleiten nachweisen. Mertens et al. [163] können auf Graphit unter Ultrahochvakuumbedingungen den *stick-slip*-Übergang beobachten. Dafür wird die Graphit-Probe in Richtung der Federbalkenlängsachse in Schwingung versetzt. Der *stick-slip* der Spitze auf der Oberfläche ist sowohl im Frequenzspektrum als auch in der interferometrisch ausgelesenen Federbalkenverbiegung sichtbar. Auch Thoren et al. [164] beobachten mittels lateraler Intermodulationsmikroskopie auf Graphit in Luft einen *stick-slip*-Übergang.

Giessibl schlägt in [165] eine Formel vor, die den Zusammenhang von Resonanzfrequenzverschiebung Δf , Anregungsamplitude A und Interaktionssteifigkeit k_{ts} einer normal zur Oberfläche oszillierenden Spitze beschreibt. Diese wurde von Pfeiffer et al. [166] für eine lateral oszillierende Spitze angepasst. Wendet man die Formel auf den hier angenommenen Fall einer lateral oszillierenden Spitze in Wechselwirkung mit einem sinusförmigen Potenzial an ergibt sich:

$$\Delta f(x) = \frac{f_0}{2k_t} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A k_{ts} x \sqrt{A^2 - x^2} dx \quad (21)$$

Wie bereits beschrieben wird das Potenzial der lateralen Struktur der molekularen Lagen als sinusförmig angenommen. Daraus folgt:

$$U(x) = U_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (22)$$

$$F(x) = \frac{2\pi U_0}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (23)$$

und

$$k_{ts}(x) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 U_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right), \quad (24)$$

wobei λ die Periodizität des Potenzials beschreibt. Einsetzen ergibt:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{\pi k_t A^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 U_0 \int_{-A}^A \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \sqrt{A^2 - x^2} dx. \quad (25)$$

Zum Lösen des Integrals wird wie folgt substituiert: $u = x/A$, $x = A \times u$ und $dx = Adu$

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{4\pi U_0}{k_t \lambda^2} \int_{-1}^1 \cos\left(\frac{2\pi Au}{\lambda}\right) \sqrt{A^2 - u^2} du = \frac{8\pi U_0}{k_t \lambda^2} \int_0^1 \cos\left(\frac{2\pi Au}{\lambda}\right) \sqrt{A^2 - u^2} du \quad (26)$$

Das Integral ist analytisch lösbar und gibt für die Resonanzfrequenzverschiebung als Funktion der Amplitude folgende Lösung:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{8\pi U_0}{k_t \lambda^2} \frac{\pi \lambda}{4\pi A} J_1\left(\frac{2\pi A}{\lambda}\right) = \frac{2\pi U_0}{k_t \lambda A} J_1\left(\frac{2\pi A}{\lambda}\right), \quad (27)$$

mit J_1 der Besselfunktion 1. Art. Gleichung 27 sagt Vorzeichenwechsel der Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit der Anregungsamplitude voraus. Die Amplituden bei denen die Vorzeichenwechsel stattfinden hängen dabei von der Periodizität λ ab, die Stärke der Resonanzfrequenzverschiebung von $\frac{U_0}{k_t \lambda}$. Bei bekannter Resonanzfrequenzverschiebung und Amplitude können daher Informationen über Periodizität und Stärke des Potentials gewonnen werden.

Zur Überprüfung des Modells wurde Gleichung 27 an die in Abbildung 45 bei unterschiedlichen Anregungsamplituden gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen der verschiedenen molekularen Lagen angepasst. Abbildung 47 zeigt die gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen, die Anpassungen, sowie die mittels der Anpassung bestimmten Werte von λ , F_0 und U_0 für $n = 1$ (a), $n = 3$ (b), $n = 4$ (c) und $n = 6$ (d). Für $n = 3$ und $n = 6$ sind die gemessenen Werte und die Anpassung in bemerkenswerter Übereinstimmung. Sowohl die Resonanzfrequenzverschiebungen als auch die Position des Vorzeichenwechsels stimmen gut überein. Auch für $n = 4$ folgt die Anpassung qualitativ den Messwerten und es findet sich eine gute Übereinstimmung der Position des Vorzeichenwechsels der Resonanzfrequenzverschiebung. Bei $n = 1$ gibt es keine Übereinstimmung der Anpassung mit den Datenpunkten. Die Resonanzfrequenzverschiebung kann nicht durch das Gleichung 27 zugrundeliegende Modell erklärt werden.

Vergleicht man die durch die Anpassungen bestimmten Werte der Periodizität λ (Abbildung 48a) mit hochauflösenden Lateralkraftmikroskopieaufnahmen in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) (Abb. 48b) so finden sich die für $n \geq 3$ bestimmten Periodizitäten in den ungeordneten *stick-slip*-Mustern wieder. Allerdings werden auch kürzere *slip*-Längen beobachtet. Ca. 2,0 nm entsprechen auch der Länge eines [EMIM][NTf₂]-Moleküls, wenn beide Ionen in Längsrichtung

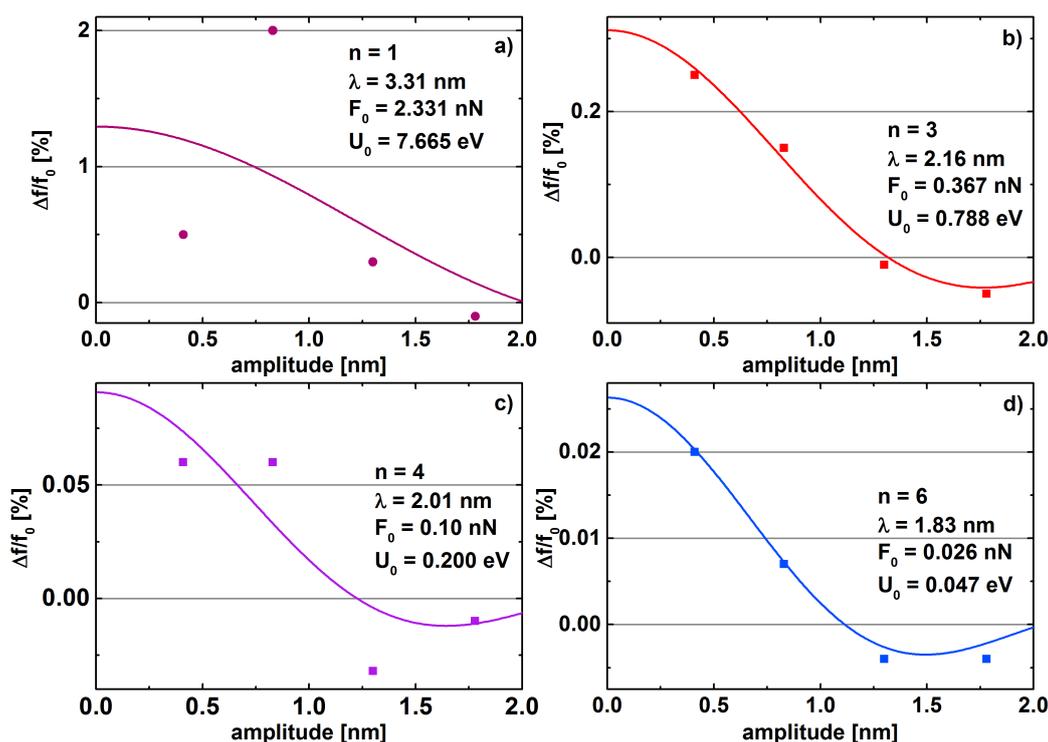


Abbildung 47: Anpassungen von Gleichung 27 an die in Abbildung 45 gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen für unterschiedliche molekulare Lagen.

nebeneinander angeordnet sind ([EMIM]-Ion 0,85 nm und [NTf₂]-Ion 1,09 nm Länge [152]). Hochauflösende Rasterkraftmikroskopieaufnahmen anderer Forscher [157] berichten in [EMIM][NTf₂] auf Graphit von Strukturen mit einer Periodizität von 4,0 nm, die Substrukturen mit 1,0 nm Periodizität aufweisen.

Abbildung 48a zeigt weiterhin die Entwicklung der Stärke des lateral periodischen Potentials U_0 als Funktion der Lagennummer. U_0 nimmt mit zunehmender Anzahl an molekularen Lagen zwischen Spitze und Substrat exponentiell ab. Daraus lässt sich schließen, dass die Festigkeit der lateralen Struktur sich mit zunehmender Lagenanzahl ebenfalls exponentiell verringert. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen die Messungen von Smith et al. [48], die zeigen, dass die Reibungskraft bei steigender Zahl molekularer Lagen zwischen den Oberflächen deutlich abnimmt.

Aus der guten Qualität der Anpassung der gemessenen Resonanzfrequenzver-

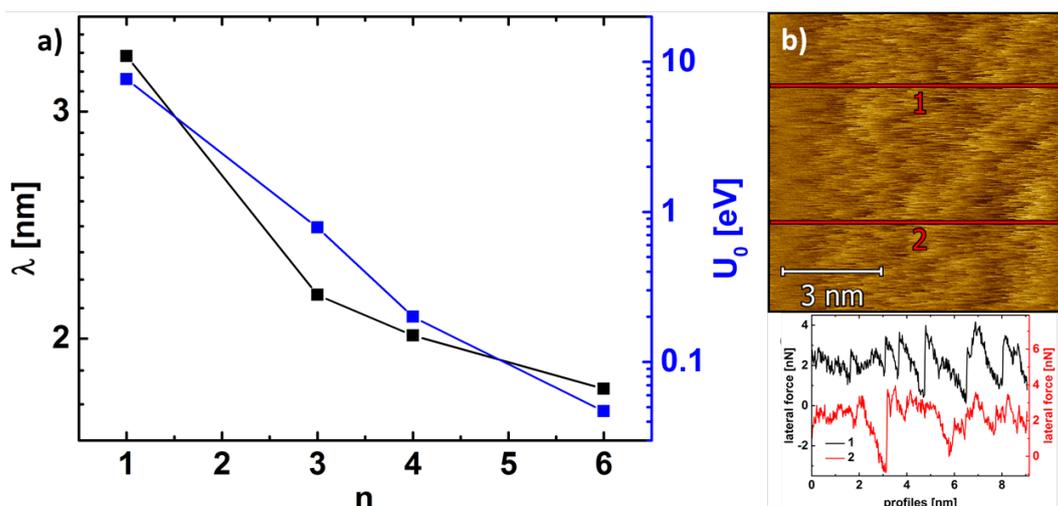


Abbildung 48: a) Mittels Gleichung 27 bestimmte Werte der Periodizität λ und der Magnitude des Potentials U_0 in logarithmischer Auftragung. b) Hochauflösende Lateralkraftmikroskopieaufnahmen in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) bei einer Normalkraft von $F_N = 1,0$ nN und die dazugehörigen Profile.

schiebungen mit Gleichung 27, den realistischen Werten von U_0 für $n > 1$ und der Übereinstimmung für $n > 1$ der aus der Anpassung bestimmten Periodizitäten mit hochauflösenden Lateralkraftmikroskopieaufnahmen kann geschlossen werden, dass die experimentell beobachtete Abhängigkeit des Vorzeichens der Resonanzfrequenzverschiebung mittels des in Abbildung 46 dargestellten Modells erklärt werden kann. Anschaulich lässt sich dieses Verhalten so erklären, dass die Spitze bei kleinen Amplituden im Potenzialtopf eines einzelnen Moleküls schwingt, was zu einer Erhöhung der effektiven Steifigkeit des Systems führt und sich messtechnisch in einem Anstieg der Resonanzfrequenz niederschlägt. Für Amplituden größer der Periodizität des lateralen Potentials wird die Spitze bei großen lateralen Auslenkungen angezogen, was die effektive Steifigkeit des Systems senkt und sich in einer Verringerung der Resonanzfrequenz niederschlägt.

Eine weitere Schlussfolgerung der guten Übereinstimmung der Anpassung mittels Gleichung 27 mit den gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen ist, dass sich die [EMIM][NTf₂]-Moleküle im nanoskaligen Spalt vorwiegend festkörperartig verhalten müssen. Dafür sprechen auch die geringe Abhängigkeit der Periodizität von der Lagenummer, die relativ hohen Werte von U_0 und die Tatsache, dass Lateralkraftmikroskopieaufnahmen auf den molekularen Lagen

möglich sind. Ein Übergang von flüssig zu fest bei nanoskaliger Einschnürung wird auch von anderen Forschern berichtet [167][168]

Einfluss der Scheramplitude auf die Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt

Neben der Resonanzfrequenzverschiebung muss auch die Änderung der Amplitude bei molekularer Lagenbildung in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) diskutiert werden. Bei Kontakt der Spitze mit molekularen Lagen wird eine Verringerung der lateralen Amplitude beobachtet. Eine Verringerung der Amplitude wird allgemein, unabhängig vom exakten Modell, mit einem Anstieg der Scherdämpfung assoziiert. Wie bereits bemerkt, beschreibt das in Kapitel 5.1.2 dargestellte Modell das System nur unzureichend. Der komplexe Zusammenhang von Scheramplitude und Schwingungsverhalten macht eine Modellierung des Systems schwierig. Daher wird im Folgenden das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators betrachtet. Diese Vereinfachung dient nicht der quantitativen Beschreibung des Systems, sondern der allgemeineren Betrachtung des Einflusses von Steifigkeit und Dämpfung auf die Oszillationsamplitude. Für die Amplitude eines gedämpften harmonischen Oszillators gilt:

$$A = \frac{F_0}{\sqrt{(k_s - m\omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_s^2}} \quad (28)$$

mit A der Scheramplitude, F_0 der Anregungsamplitude, k_s der Schersteifigkeit und Γ_s der Scherdämpfung. Bei einer Anregung bei der Resonanzfrequenz wird der Resonanzterm $(k_s - m\omega^2)^2$ Null und die Amplitude ist nur noch von der Scherdämpfung Γ_s abhängig. Daher kann aus der beobachteten Verringerung der Amplitude auf eine Zunahme der Scherdämpfung geschlossen werden. Aus der größeren und langreichweitigeren Abnahme der Amplitude bei $-2,0$ V vs Pt-QRE verglichen mit $0,5$ V vs Pt-QRE (siehe Abb. 43 und Abb. 44) kann auf eine stärkere und langreichweitigere Zunahme der Scherdämpfung geschlossen werden. Da die verstärkte Zunahme der Scherdämpfung vom elektrochemischen Potenzial des Substrats abhängt und die Scherdämpfung über geometrische Faktoren mit der Viskosität verbunden ist, ermöglicht diese Beobachtung eine direkte Kontrolle der Viskosität im nanoskaligen Spalt.

Allerdings ist die Schersteifigkeit aufgrund der Komplexität des Systems im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifizierbar. Für eine Quantifizierung der Änderung von Schersteifigkeit und Scherdämpfung einer lateral zu molekularen

Lagen eines Schmiermittels oszillierenden AFM-Spitze sind weitere theoretische und simulatorische Arbeiten nötig. Andere Arbeiten finden für ionische Flüssigkeit ebenfalls eine Zunahme der Dämpfung bzw. der Reibung durch molekulare Lagenbildung. SFA-Messungen an unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten von Smith et al. [48] und von Perkin et al. [46] finden eine Zunahme der Reibung mit Abnahme der Anzahl der molekularen Lagen im nanoskaligen Spalt. Lateralkraftmikroskopiemessungen von Hoth et al. [9] können ebenfalls eine Zunahme von Reibung durch die Präsenz molekularer Lagen nachweisen. Allerdings können sie dies nur für die oberflächennächste Lage. Hier zeigt sich der Vorteil der in dieser Arbeit verwendeten dynamischen Scherkraftmikroskopie verglichen mit Lateralkraftmikroskopie. DSFM ist empfindlicher als Lateralkraftmikroskopie und kann kleinere Änderungen der Schereigenschaften detektieren.

Äquivalent zu [163] wurde in dieser Arbeit auch versucht den *stick-slip*-Effekt bei lateraler Oszillation der Spitze direkt zu beobachten. Dazu wurden DSFM-Kurven in [EMIM][NTf₂] auf Au(100) aufgenommen. Die Datenrate des Signals der lateralen Federbalkenverbiegung war dabei signifikant höher als die Anregungsfrequenz (2000 kHz zu 52,8 kHz), was eine direkte Visualisierung der Schwingung ermöglichte. Allerdings konnte auch für große Amplituden in den Kurven kein *stick-slip*-Effekt beobachtet werden. Die in [163] beschriebene Änderung der Kurvenform wurde nicht beobachtet. Dies kann durch verschiedene Gründe erklärt werden. Einerseits ist es möglich, dass der *stick-slip*-Effekt beobachtet wurde, allerdings das Signal-Rausch-Verhältnis zu niedrig war, um diesen zu identifizieren. Eine andere Erklärung liegt in dem in Abbildung 48 gezeigten unregelmäßigem *stick-slip*-Muster. Ein unregelmäßiger *stick-slip* führt ebenfalls zu einer Veränderung des Schwingungssignals. Allerdings ist diese Veränderung unregelmäßig, wodurch sie nicht von aus anderen Quellen stammendem Rauschen zu unterscheiden ist. Ein messtechnischer Ansatz, um zu überprüfen, ob die Beobachtung des *stick-slip*-Effekts äquivalent zu [163] bei DSFM-Messungen mit dem hier verwendeten Messaufbau überhaupt möglich ist, wäre, Messungen mit entsprechenden lateralen Amplituden an einer Probe mit bekannter lateraler Struktur, wie Graphit oder einem Einkristall, durchzuführen. Können die Ergebnisse von [163] reproduziert werden, so können die Messungen genutzt werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Nach einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses könnten die Messungen in [EMIM][NTf₂] wiederholt werden.

6.4.2 Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten auf rostfreiem Stahl

Die bisherigen EC-DSFM-Messungen wurden auf einem Gold-Einkristall als Modelloberfläche durchgeführt. Um zu überprüfen, ob sich die dabei gewonnenen Erkenntnisse zu den Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt auch auf technische Oberflächen übertragen lassen, wurden EC-DSFM-Messungen auf rostfreiem Stahl durchgeführt. Die Messparameter wurden dabei möglichst ähnlich zu den Gold-Messungen gehalten, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Abbildung 49 zeigt zwei in [EMIM][NTf₂] auf rostfreiem Stahl bei unterschiedlichen elektrochemischen Potenzialen aufgenommene DSFM-Messkurven. In allen Kurven ist molekulare Lagenbildung zu beobachten. Auch auf rostfreiem Stahl wird die Ausprägung der molekularen Lagenbildung nicht durch die torsionale Oszillation des Federbalkens beeinflusst, was dem auf Au(100) beobachteten Verhalten entspricht. Wie in Kapitel 6.3 beschrieben ist die molekulare Lagenbildung für $-2,0\text{ V}$ vs Pt-QRE deutlich stärker ausgeprägt als für $0,5\text{ V}$ vs Pt-QRE. Sowohl Lagenreichweite als auch die zum Durchdringen der molekularen Lagen benötigten Normalkräfte sind bei $-2,0\text{ V}$ vs Pt-QRE größer. Wie auf Gold hat die molekulare Lagenbildung für beide Potenziale einen Einfluss auf die torsionale Oszillation des Federbalkens. Bei $-2,0\text{ V}$ vs Pt-QRE wird ab $2,0\text{ nm}$ Spitze-Probe-Abstand eine Abnahme der Amplitude von Lage zu Lage beobachtet. Gleichzeitig nimmt die torsionale Resonanzfrequenz ab einem Spitze-Probe-Abstand von $2,0\text{ nm}$ erst leicht ab und ab einem Spitze-Probe-Abstand von $1,0\text{ nm}$ zu. Bei $0,5\text{ V}$ vs Pt-QRE wird ebenfalls eine Abnahme der Scheramplitude beobachtet. Diese beginnt ab einem Spitze-Probe-Abstand von $1,5\text{ nm}$. Die torsionale Resonanzfrequenz nimmt ab einem Spitze-Probe-Abstand von $1,5\text{ nm}$ zu. Im Gegensatz zu $-2,0\text{ V}$ vs Pt-QRE wird bei $0,5\text{ V}$ vs Pt-QRE keine Abnahme der Resonanzfrequenz beobachtet.

Die auf rostfreiem Stahl aufgenommene DSFM-Kurven ähneln den bei vergleichbarer Anregungsamplitude auf Au(100) (Abb. 44) aufgenommenen Kurven. Die Größenordnungen von Amplitudenabnahme und Resonanzfrequenzzunahme stimmen überein. Einzige Unterschiede sind die schon in Kapitel 6.3 diskutierten unterschiedlichen Lagenreichweiten und die leichte Abnahme der Resonanzfrequenz bei $-2,0\text{ V}$ vs Pt-QRE. Andere Unterschiede bewegen sich im Rahmen der statistischen Streuung, wie sie auch auf gleichen Substraten bei gleichen elektrochemischen Potenzialen beobachtet werden. In weiteren Messungen wurde beobachtet, dass der auf Au(100) beobachtete Einfluss der

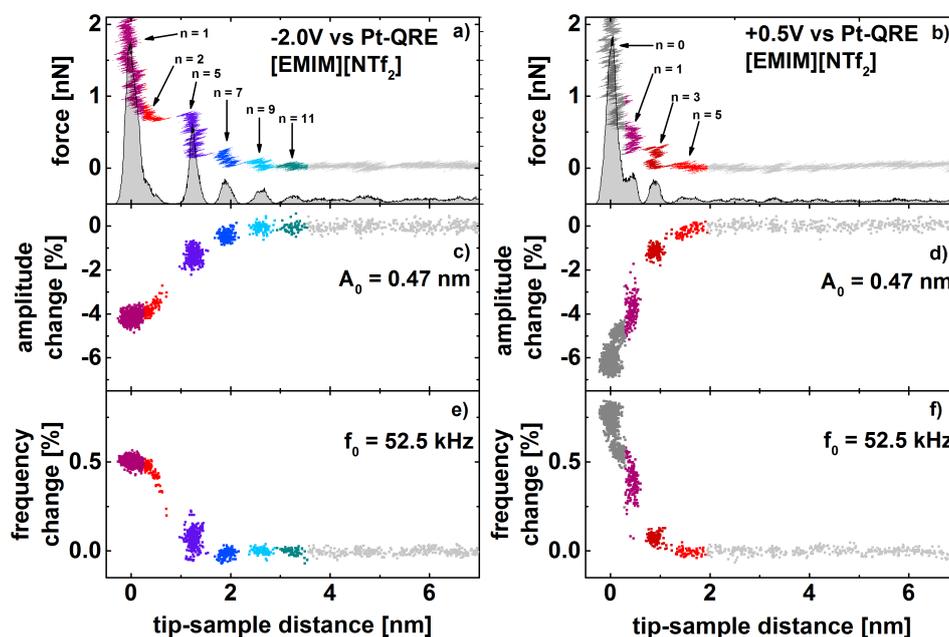


Abbildung 49: Exemplarische Messkurven der Normalkraft (a,b), der Veränderung der torsionalen Amplitude (c,d) und der Veränderung der torsionalen Resonanzfrequenz (e,f) als Funktion des Spitze-Probe-Abstands, aufgenommen für zwei unterschiedliche elektrochemische Potentiale in $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ auf rostfreiem Stahl. Das den Kraftkurven unterlegte Histogramm gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, die Spitze bei einem bestimmten Abstand zu finden. Die Farben dienen der Hervorhebung der einzelnen molekularen Lagen. Die Amplitude bei großen Spitze-Probe-Abständen betrug $0,47\text{ nm}$ und die Resonanzfrequenz $52,5\text{ kHz}$.

Anregungsamplitude auf das Vorzeichen der Resonanzfrequenzverschiebung auch auf rostfreiem Stahl auftritt. Bei großen Amplituden ist die Resonanzfrequenzverschiebung negativ, bei kleinen positiv. Das Verhältnis von positiver Resonanzfrequenzverschiebung zu negativer Resonanzfrequenzverschiebung entspricht dem auf $\text{Au}(100)$ gemessenen Verhältnis. Das Schwingungsverhalten und der Einfluss der molekularen Lagenbildung auf die Schereigenschaften $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ s entspricht auf rostfreiem Stahl dem auf $\text{Au}(100)$. Daraus kann geschlossen werden, dass die auf dem Modellsubstrat $\text{Au}(100)$ gewonnen Erkenntnisse auch auf technisch relevantere Substrate wie Stahl übertragen werden

können.

In diesem Kapitel wurde die Untersuchung des Einflusses der molekularen Lagenbildung auf die Schereigenschaften von [EMIM][NTf₂] als Funktion des elektrochemischen Potentials im nanoskaligen Spalt auf Gold und rostfreiem Stahl beschrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass die molekulare Lagenbildung für alle elektrochemischen Potentiale die Schereigenschaften der ionischen Flüssigkeit beeinflusst. Dabei ist der Einfluss bei stark ausgeprägter molekularer Lagenbildung, d.h. bei stark negativem elektrochemischem Potential des Substrats, größer als bei schwach ausgeprägter. Dadurch ist eine aktive Kontrolle der Schereigenschaften der ionischen Flüssigkeit im nanoskaligen Spalt möglich. Bei Annäherung der Spitze an die Oberfläche nimmt die laterale Schwingungsamplitude ab, was eine Erhöhung der Scherdämpfung bedeutet. Auch wurde ein Einfluss der Anregungsamplitude auf das Vorzeichen der Resonanzfrequenzverschiebung der getriebenen Oszillation beobachtet. Für kleine Anregungsamplituden wurde eine positive Resonanzfrequenzverschiebung beobachtet und für große eine negative. Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen ist fließend. Basierend auf einem Modell von Giessibl [165] und Pfeiffer et al. [166] wurde eine analytische Beschreibung der Resonanzfrequenzverschiebung als Funktion der Anregungsamplitude einer in Wechselwirkung mit einem lateral periodischen, sinusförmigen Potential befindlichen lateral oszillierenden Spitze entwickelt. Dieses sagt Vorzeichenwechsel der Resonanzfrequenzverschiebung bei Amplituden, die der Periodizität der lateralen Struktur entsprechen, voraus. Eine Anpassung der gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen mithilfe des analytischen Modells war von guter Qualität. Durch die Anpassung konnten Periodizität und Stärke des Potentials bestimmt werden. Die Periodizität war in guter Übereinstimmung mit lateralkraftmikroskopischen Messungen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der molekularen Lagenbildung auf die Schereigenschaften unabhängig vom Substrat ist. Auf Modellsubstraten wie Au(100)-Einkristallen gewonnene Erkenntnisse können daher auf technisch relevantere Systeme übertragen werden.

7 Zusammenfassende Diskussion

Im vorherigen Kapitel wurden die Ergebnisse zur molekularen Schmierung unpolarer und ionischer Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt dargestellt und diskutiert. Basierend auf diesen Ergebnissen können grundlegende Schlussfolgerungen zum Verhalten von Flüssigkeiten unter nanoskaliger Einschnürung getroffen werden. Die Ergebnisse zu den einzelnen Schmiermitteln und Substraten sollen nun im Folgenden zusammenfassend kritisch diskutiert werden.

7.1 Molekulare Lagenbildung

In dieser Arbeit wurde die molekulare Lagenbildung unterschiedlicher Schmiermittel wie Hexadecan, 1-Hexadecen, Poly-1-decen, OMCTS, [EMIM][NTf₂] und eines voll formulierten Schmieröls auf unterschiedlichen Substraten wie Graphit, Glimmer, Au(100), 100Cr6-Stahl und rostfreiem Stahl untersucht. Dabei konnte für alle Schmiermittel und auf allen Substraten molekulare Lagenbildung nachgewiesen werden. Bisherige Arbeiten konnten, wie in Kapitel 4.1.2 dargestellt, molekulare Lagenbildung hauptsächlich in Modellflüssigkeiten und an Modelloberflächen nachweisen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass es sich bei molekularer Lagenbildung um ein allgemein auftretendes Phänomen nanoskalig eingeschnürter Flüssigkeiten handelt, das auch in technischen Systemen auftritt. Das bedeutet, dass molekulare Lagenbildung bei der Modellierung und Auslegung tribologischer Systeme berücksichtigt werden sollte.

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Struktur der molekularen Lagen normal und lateral zu den einschnürenden Oberflächen von chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberflächen abhängen. In 1-Hexadecen und Poly-1-decen wurde ein deutlicher Unterschied in der Orientierung der eingeschnürten Flüssigkeitsmoleküle auf Graphit und Glimmer beobachtet. Auf Graphit liegen die Moleküle parallel zum Substrat, während sie auf Glimmer aufrecht stehen. Auch wurde beobachtet, dass die Präsenz einer Monolage Graphen die molekulare Lagenbildung Hexadecans auf rostfreiem Stahl entscheidend beeinflusst. Auf der Graphenmonolage werden 5-6 molekulare Lagen beobachtet, bei Abwesenheit 2-3 molekulare Lagen. Auch führt die Präsenz des Graphens zu einer lateralen Ordnung der Hexadecan-Moleküle in Form einer selbstordnenden Monoschicht. Deren Struktur konnte mittels Lateralkraftmikroskopie beobachtet werden. Für [EMIM][NTf₂] konnte gezeigt werden, dass Reichweite und Struktur der molekularen Lagen elektrochemisch kontrollierbar

sind. Bei stark negativen Oberflächenpotenzialen wird eine höhere Lagenreichweite gemessen als bei neutralen Potenzialen. Auch die zum Durchdringen der Lagen nötigen Kräfte sind bei negativen Potenzialen erhöht. Die Abhängigkeit der Struktur der molekularen Lagen von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberflächen ermöglichen die Kontrolle und das Schalten der Struktur des Schmiermittels im nanoskaligen Spalt. Durch die Wahl geeigneter Oberflächeneigenschaften oder durch das Anlegen entsprechender Potenziale kann so eine gewünschte molekulare Struktur im nanoskaligen Spalt eingestellt werden.

7.2 Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt

Aufbauend auf der Charakterisierung der molekularen Lagenbildung unterschiedlicher Schmiermittel wurde der Einfluss der molekularen Lagenbildung auf die Schereigenschaften verschiedener Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt untersucht. Dafür wurden dynamische Scherkraftmikroskopiemessungen in Hexadecan, 1-Hexadecen, OMCTS und [EMIM][NTf₂] auf unterschiedlichen Substraten wie Graphit, Glimmer, Au(100) und rostfreiem Stahl durchgeführt. Für alle Flüssigkeiten und auf allen Substraten konnte ein Einfluss der molekularen Lagenbildung auf die Schereigenschaften der Flüssigkeiten nachgewiesen werden. Die Schereigenschaften im nanoskaligen Spalt unterschieden sich deutlich von denen im *bulk*. Auch konnte gezeigt werden, dass die Ausprägung der molekularen Lagenbildung nicht oder nur geringfügig durch die laterale Bewegung der Spitze beeinflusst wird. Lagenabstände und Lagenreichweiten bei Messungen mit lateral oszillierender Spitze entsprechen den mit lateral statischer Spitze gemessenen Werten.

Mittels eines von Jeffery et al. [117] vorgeschlagenen Modells (siehe Kapitel 5.1.2), bei dem der getriebene Federbalken als Kelvin-Voigt-Körper und die Flüssigkeit im nanoskaligen Spalt als Maxwell-Flüssigkeit modelliert werden, wurden für Hexadecan, 1-Hexadecen und OMCTS Schersteifigkeit und Scherdämpfung berechnet. Bei Verringerung der Spaltdicke steigen sowohl die Schersteifigkeit als auch die Scherdämpfung deutlich an. Dabei ist bemerkenswert, dass es keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss der Normalkraft auf Steifigkeit und Dämpfung gibt. Steifigkeit und Dämpfung hängen hauptsächlich von der Anzahl der molekularen Lagen zwischen Spitze und Substrat ab, was in guter Übereinstimmung mit anderen Arbeiten zu dem Thema ist [48] [96]. Dieser Effekt wurde sowohl für lineare (Hexadecan, 1-Hexadecen) als auch für sphärische (OMCTS) Moleküle beobachtet. Mögliche Erklärungen dafür sind

eine Erstarrung der Flüssigkeit im Spalt, eine Änderung der Scherebene, die Reduzierung der Anzahl an Scherebenen oder ein Zusammenspiel mehrerer dieser Effekte.

In [EMIM][NTf₂] wurde ebenfalls ein Einfluss der molekularen Lagenbildung auf die laterale Oszillation der Spitze beobachtet. Bei Sprüngen der Spitze auf eine oberflächennähere Lage änderten sich die Amplitude und die Resonanzfrequenz deutlich. Auch konnte gezeigt werden, dass eine stärkere Ausprägung der molekularen Lagenbildung, beispielsweise bei negativem elektrochemischem Potenzial des Substrats, mit einer erhöhten Änderung der Schereigenschaften der Flüssigkeit verglichen mit dem *bulk* einhergeht. Dies ermöglicht eine aktive Kontrolle der Schereigenschaften ionischer Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Scherung molekularer Lagen durch eine AFM-Spitze nicht allgemeingültig durch das von Jeffery et al. [117] vorgeschlagene Modell beschrieben werden kann. In [EMIM][NTf₂] wurde eine Abhängigkeit des Vorzeichens der Resonanzfrequenzverschiebung von der Anregungsamplitude beobachtet. Bei kleinen Amplituden war die Resonanzfrequenzverschiebung positiv, bei großen Amplituden negativ. Eine solche Abhängigkeit ist im auf der *linear response theory* basierenden Jeffery-Modell unmöglich. Auch in Hexadecan und 1-Hexadecen kann das Jeffery-Modell nur für größere Spitze-Probe-Abstände verlässlich zur Beschreibung des Systems genutzt werden. Bei kleinen Spitze-Probe-Abständen wird eine deutliche Änderung der Schwingungscharakteristik in Form einer Zunahme der Amplitude und einer negativen Resonanzfrequenzverschiebung beobachtet.

Eine negative Resonanzfrequenzverschiebung wird allgemein mit einer Verringerung der effektiven Steifigkeit des Systems in Verbindung gebracht. In [EMIM][NTf₂] kann die Abhängigkeit der Resonanzfrequenzverschiebung von der Anregungsamplitude durch die Wechselwirkung der auf dem Substrat lateral periodisch angeordneten Ionen mit der Spitze erklärt werden. Aus der lateralen Ordnung der Ionen resultiert ein lateral periodisches Potenzial. Bei Amplituden kleiner der Periodizität dieses Potenzials wirkt auf die Spitze nur eine rückstellende Kraft, was zu einer Erhöhung der effektiven Steifigkeit führt. Bei Amplituden größer der Periodizität wirkt pro Schwingungszyklus sowohl eine rückstellende als auch eine auslenkende Kraft, was in der Summe zu einer Verringerung der effektiven Steifigkeit führt. Basierend auf einem von Giessibl [165] entwickelten Modell konnte eine analytische Beschreibung der Resonanzfrequenzverschiebung als Funktion der Anregungsamplitude einer

in Wechselwirkung mit einem lateral periodischen, sinusförmigen Potenzial befindlichen lateral oszillierenden Spitze entwickelt werden. Die Anpassung des analytischen Modells an gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen war von guter Qualität. Durch die Anpassung konnten die Periodizität und die Stärke des Potenzials bestimmt werden. Die Periodizität war in guter Übereinstimmung mit lateralkraftmikroskopischen Messungen.

Schwieriger ist die Erklärung der Änderungen des Schwingungsverhaltens in Hexadecan und 1-Hexadecen. Diese treten, anders als in [EMIM][NTf₂], bei Verringerung des Spitze-Probe-Abständen auf. Die für [EMIM][NTf₂] gültige Erklärung ist für Hexadecan und 1-Hexadecen nicht zutreffend, da die Amplitude auch im Kontakt mit dem Substrat noch größer als die laterale Periodizität der lamellenförmig angeordneten Hexadecan und 1-Hexadecenmoleküle ist. Eine wahrscheinlichere Erklärung ist eine Erstarrung der Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt, was zu einem Festhängen der Spitze und einer damit verbundenen deutlichen Änderung der Oszillation führen kann. Um ein genaues Verständnis des Phänomens zu erlangen, sind weitere experimentelle und theoretische Arbeiten notwendig.

7.3 Ergebnisse auf einen Blick

Im Folgenden sollen die Hauptaussagen dieser Arbeit zur Struktur und zu den Schereigenschaften von Schmiermitteln im nanoskaligen Spalt stichpunktartig zusammengefasst werden:

- Molekulare Lagenbildung ist ein generell im nanoskaligen Spalt auftretendes Phänomen.
- Die Struktur der molekularen Lagen normal und lateral zu den Oberflächen hängt von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberflächen ab. Die Wahl geeigneter Materialien, Beschichtungen oder das Anlegen von elektrischen Potenzialen ermöglicht die aktive Kontrolle der molekularen Struktur im nanoskaligen Spalt.
- Durch die molekulare Lagenbildung unterscheiden sich die Schereigenschaften von Flüssigkeiten im nanoskaligen Spalt deutlich von denen im *bulk*.
- Eine Kontrolle der molekularen Lagenbildung ermöglicht damit eine Kontrolle der Schereigenschaften nanoskalig eingeschnürter Flüssigkeiten.

- Die Normalkraft hat keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf Schersteifigkeit und Scherdämpfung im nanoskaligen Spalt. Steifigkeit und Dämpfung hängen hauptsächlich von der Anzahl der molekularen Lagen zwischen Spitze und Substrat ab.
- Die Schereigenschaften molekularer Lagen lassen sich nur bedingt mit einfachen, auf der *linear response theory* basierenden Modellen beschreiben. Hier sind komplexere Ansätze vonnöten.
- Bei starker Einschnürung kommt es wahrscheinlich zu einem Phasenübergang von flüssig zu fest.

8 Publikationen

Zeitschriftenbeiträge

- Krass M-D*, Krämer G*, Dellwo U, Bennewitz R. *Molecular layering in nanometer-confined lubricants*. Tribology Letters (2018) 66:87*equal contributions
- Krämer G, Hausen F, Bennewitz R. *Dynamic shear force microscopy of confined liquids at a gold electrode*. Faraday Discussions 2017, 199 209-309
- Krämer G, Griepentrog M, Bonaccorso E, Cappella B. *Study of morphology and mechanical properties of polystyrene-polybutadiene blends with nanometre resolution using AFM and force-distance curves*. Eur Polym J. 2014;55(0): 123-134.
- Griepentrog M, Krämer G, Cappella B. *Comparison of nanoindentation and AFM methods for the determination of mechanical properties of polymers*. Polym Test. 2013;32(3):455-460.

Vorträge

- Krämer G, Bennewitz R. *Dynamic shear properties of ionic lubricants in nanometer confinement*. GRS 2018 Progress in Tribology at the Interface Between Disciplines 2018, 23-24 June 2018, Bates College, Lewiston, USA
- Krämer G, Hausen F, Bennewitz R. *Dynamic shear properties of ionic and nonpolar lubricants in nanometer confinement*. NanoGoa 2018, 07-12 January 2018, Goa, India
- Krämer G, Krass M-D, Bennewitz R. *Shear force microscopy of liquids in nanometer confinement*. COST workshop on Reversible Control of Surface Interactions, 15-16 September 2016, Oxford, UK

Posterbeiträge

- Beilstein Nanotechnology Symposium Molecular Mechanisms in Tribology, 02-04 October 2018, Potsdam, Germany
- GRC 2018 Progress in Tribology at the Interface Between Disciplines 2018, 24-29 June 2018, Bates College, Lewiston, USA

- GRS 2018 Progress in Tribology at the Interface Between Disciplines 2018, 23-24 June 2018, Bates College, Lewiston, USA
- 655. WE-Heraeus-Seminar on Surfaces and Interfaces of Ionic Liquids, 03-06 December 2017, Bad Honnef, Germany
- Zurich Instruments Users Meeting 2017, 21-22 June 2017, Mainz, Germany
- Faraday Discussion on Chemical Physics of Electroactive Materials, 10-12 April 2017, Cambridge, UK
- 611. WE-Heraeus-Seminar on Mechanisms of Tribology, 29 March - 01 April 2016, Bad Honnef, Germany

Preise

- 2. Platz, best poster prize, GRC 2018 Progress in Tribology at the Interface Between Disciplines, Krämer G, Krass M.-D., Bennewitz R. *Dynamic shear properties of ionic and nonpolar lubricants in nanometer confinement*
- Best poster prize, 655. WE-Heraeus-Seminar, Krämer G, Hausen F, Bennewitz R. *Dynamic shear properties of confined ionic liquids under potential control.*

9 Danksagungen

Zum Ende meiner Dissertation möchte ich mich noch bei den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuerst möchte ich bei meinem Betreuer und Doktorvater Roland Bennewitz für die exzellente Betreuung bedanken. Er hat mich jederzeit unterstützt, auch wenn die Forschung mal nicht so gut lief. Weiterhin möchte ich Prof. Uwe Hartmann für die Übernahme der Berichterstattung und ihm und seiner Gruppe für die Hilfe bei der Magnetisierung der Federbalken danken.

Mein Dank gilt auch meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen aus der Nanotribologie. Besonders erwähnen möchte ich dabei Marc, Johanna, Kai, Novaf, Angelika und Florian, Marc für seine Geduld während meiner Einarbeitung und seine Auswertungsskripte, Johanna dafür, dass sie auf fast alle meine Fragen eine Antwort oder Idee hatte, Kai für spannende Gespräche und gute Ideen, wie man eine Messung doch zum funktionieren bringen kann, Novaf für spannende Kaffeepausen, Angelika für die Präparation der Federbalken und Florian für seine Unterstützung in der mir nicht sehr geläufigen Elektrochemie.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Bürokollegen und Mit-Doktoranden am INM für die schöne Zeit hier, während oder neben der Arbeit bedanken. Dabei sind Jana, Lizbeth, Patrick, Simon, Verena, Sarah, Mareike und Jona besonders zu erwähnen.

Mein Dank gilt auch Isabella und Sarah für ihre Hilfe und ihre Tipps zum chemischen Arbeiten und Henrik für Fotos und Layout.

Neben der Arbeit gilt mein ausdrücklicher Dank auch meinen Eltern für ihre dauerhafte Unterstützung während meines Promotionsprozesses, sei es durch Ratschläge oder durch das Auffinden von Kommata, die mir entgangen waren.

Schlussendlich möchte ich mich noch besonders bei meiner Freundin Ella bedanken, die mir durch ihre Unterstützung und ihren Zuspruch sehr geholfen hat.

Literatur

- [1] K. Holmberg und A. Erdemir: *Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions*. Friction **5** (Sep. 2017), S. 263–284.
- [2] B. Bhushan: *Nanotribology, Nanomechanics and Materials Characterization*. *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, S. 311–416.
- [3] P. L. Menezes, C. J. Reeves und M. R. Lovell: *Fundamentals of Lubrication*. *Tribology for Scientists and Engineers: From Basics to Advanced Concepts*. Hrsg. von P. L. Menezes, M. Nosonovsky, S. P. Ingole, S. V. Kailas und M. R. Lovell. New York, NY: Springer New York, 2013, S. 295–340.
- [4] *Fluid Film Lubrication. Introduction to Tribology*. John Wiley und Sons, Ltd, 2013. 8, S. 399–500.
- [5] B. Derjaguin und L. Landau: *Influence of solvation on the structural and capacitive properties of electrical double layer capacitors*. Acta Physicochim. URSS **14** (1941), S. 633.
- [6] E. Verwey und J. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing Inc., New York, 1948.
- [7] J. Israelachvili: *Solvation forces and liquid structure, as probed by direct force measurements*. Accounts of Chemical Research **20** (1987), S. 415–421.
- [8] M. Ruths und J. N. Israelachvili: *Surface Forces and Nanorheology of Molecularly Thin Films*. *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, S. 417–515.
- [9] J. Hoth, F. Hausen, M. H. Mueser und R. Bennewitz: *Force microscopy of layering and friction in an ionic liquid*. J. Phys.: Condens. Matter **26** (2014), S. 284110.
- [10] *Direct measurement of forces due to solvent structure*. Chemical Physics Letters **71** (1980), S. 192–194.

- [11] S. J. O'Shea, M. E. Welland und T. Rayment: *Solvation forces near a graphite surface measured with an atomic force microscope*. Applied Physics Letters **60** (1992), S. 2356–2358.
- [12] R. G. Horn und J. N. Israelachvili: *Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid*. The Journal of Chemical Physics **75** (1981), S. 1400–1411.
- [13] S. J. O'Shea, M. E. Welland und T. Rayment: *Atomic force microscope study of boundary layer lubrication*. Applied Physics Letters **61** (1992), S. 2240–2242.
- [14] I. Snook und W. van Megen: *Structure of dense liquids at solid interfaces*. The Journal of Chemical Physics **70** (1979), S. 3099–3105.
- [15] J. J. Magda, M. Tirrell und H. T. Davis: *Molecular dynamics of narrow, liquid-filled pores*. The Journal of Chemical Physics **83** (1985), S. 1888–1901.
- [16] S. Patil, G. Matei, C. A. Grabowski, P. M. Hoffmann und A. Mukhopadhyay: *Combined atomic force microscopy and fluorescence correlation spectroscopy measurements to study the dynamical structure of interfacial fluids*. Langmuir **23** (2007), S. 4988–4992.
- [17] R.-G. Xu und Y. Leng: *Solvation force simulations in atomic force microscopy*. The Journal of Chemical Physics **140** (2014), S. 214702.
- [18] R.-G. Xu und Y. Leng: *Squeezing and stick–slip friction behaviors of lubricants in boundary lubrication*. Proceedings of the National Academy of Sciences **115** (2018), S. 6560–6565.
- [19] H. K. Christenson, D. W. R. Gruen, R. G. Horn und J. N. Israelachvili: *Structuring in liquid alkanes between solid-surfaces - Force measurements and mean-field theory*. J. Chem. Phys. **87** (1987), S. 1834–1841.
- [20] D. L. Klein und P. L. McEuen: *Conducting atomic force microscopy of alkane layers on graphite*. Applied Physics Letters **66** (1995), S. 2478–2480.

-
- [21] N. N. Gosvami, S. K. Sinha, W. Hofbauer und S. J. O'Shea: *Solvation and squeeze out of hexadecane on graphite*. J. Chem. Phys. **126** (2007), S. 214708.
- [22] W. Hofbauer, R. J. Ho, H. R., N. N. Gosvami und S. J. O'Shea: *Crystalline structure and squeeze-out dissipation of liquid solvation layers observed by small-amplitude dynamic AFM*. Phys. Rev. B **80** (13 Okt. 2009), S. 134104.
- [23] N. N. Gosvami und S. J. O'Shea: *Nanoscale Trapping and Squeeze-Out of Confined Alkane Monolayers*. Langmuir **31** (2015), S. 12960–12967.
- [24] L. T. Kong, C. Denniston und M. H. Muser: *The crucial role of chemical detail for slip-boundary conditions: molecular dynamics simulations of linear oligomers between sliding aluminum surfaces*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **18** (2010).
- [25] Y. Wang, K. Hill und J. G. Harris: *Confined thin films of a linear and branched octane. A comparison of the structure and solvation forces using molecular dynamics simulations*. The Journal of Chemical Physics **100** (1994), S. 3276–3285.
- [26] J.-C. Wang und K. A. Fichtorn: *Molecular dynamics studies of the effects of chain branching on the properties of confined alkanes*. The Journal of Chemical Physics **116** (2002), S. 410–417.
- [27] J. P. Gao, W. D. Luedtke und U. Landman: *Structure and solvation forces in confined films: Linear and branched alkanes*. J. Chem. Phys. **106** (1997), S. 4309–4318.
- [28] M. J. Stevens, M. Mondello, G. S. Grest, S. T. Cui, H. D. Cochran und P. T. Cummings: *Comparison of shear flow of hexadecane in a confined geometry and in bulk*. J. Chem. Phys. **106** (1997), S. 7303–7314.
- [29] M. W. Ribarsky und U. Landman: *Structure and dynamics of n-alkanes confined by solid surfaces. I. Stationary crystalline boundaries*. The Journal of Chemical Physics **97** (1992), S. 1937–1949.
- [30] S. T. Cui, P. T. Cummings und H. D. Cochran: *Effect of branches on the structure of narrowly confined alkane fluids: n-hexadecane and*

- 2,6,11,15-tetramethylhexadecane*. Journal of Chemical Physics **114** (2001), S. 6464–6471.
- [31] M. Dijkstra: *Confined thin films of linear and branched alkanes*. The Journal of Chemical Physics **107** (1997), S. 3277–3288.
- [32] J. N. Israelachvili und S. J. Kott: *Liquid structuring at solid interfaces as probed by direct force measurements: The transition from simple to complex liquids and polymer fluids*. The Journal of Chemical Physics **88** (1988), S. 7162–7166.
- [33] J. N. Israelachvili, S. J. Kott, M. L. Gee und T. A. Witten: *Forces between mica surfaces across hydrocarbon liquids: effects of branching and polydispersity*. Macromolecules **22** (1989), S. 4247–4253.
- [34] J. N. Israelachvili, S. J. Kott, M. L. Gee und T. A. Witten: *Entropic orientational forces between surfaces in anisotropic liquids*. Langmuir **5** (1989), S. 1111–1113.
- [35] S. Granick, A. L. Demirel, L. L. Cai und J. Peanasky: *Soft Matter in a Tight Spot: Nanorheology of Confined Liquids and Block Copolymers*. Israel Journal of Chemistry **35** (1995), S. 75–84.
- [36] Y. X. Zhu und S. Granick: *Superlubricity: A paradox about confined fluids resolved*. Phys. Rev. Lett. **93** (2004), S. 096101.
- [37] R. Lim und S. J. O’Shea: *Solvation Forces in Branched Molecular Liquids*. Phys. Rev. Lett. **88** (24 Mai 2002), S. 246101.
- [38] N. N. Gosvami, S. K. Sinha und S. J. O’Shea: *Squeeze-out of branched alkanes on graphite*. Physical Review Letters **100** (2008).
- [39] P. Walden: *Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze*. Bulletin de l’Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg. VI série **8** (1914), S. 405–422.
- [40] M.-D. Bermúdez, A.-E. Jiménez, J. Sanes und F.-J. Carrión: *Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids*. Molecules **14** (2009), S. 2888–2908.
- [41] I. Minami: *Ionic Liquids in Tribology*. Molecules **14** (2009), S. 2286–2305.

- [42] T. Predel, B. Pohrer und E. Schlücker: *Ionic Liquids as Alternative Lubricants for Special Applications*. Chemical Engineering & Technology **33** (2010), S. 132–136.
- [43] F. Zhou, Y. Liang und W. Liu: *Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications*. Chem. Soc. Rev. **38** (9 2009), S. 2590–2599.
- [44] M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann und H. Dosch: *Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface*. Science **322** (2008), S. 424–428.
- [45] R. G. Horn, D. F. Evans und B. W. Ninham: *Double-layer and solvation forces measured in a molten salt and its mixtures with water*. The Journal of Physical Chemistry **92** (1988), S. 3531–3537.
- [46] S. Perkin, T. Albrecht und J. Klein: *Layering and shear properties of an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, confined to nano-films between mica surfaces*. Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (6 2010), S. 1243–1247.
- [47] I. Bou-Malham und L. Bureau: *Nanoconfined ionic liquids: effect of surface charges on flow and molecular layering*. Soft Matter **6** (17 2010), S. 4062–4065.
- [48] A. M. Smith, K. R. J. Lovelock, N. N. Gosvami, T. Welton und S. Perkin: *Quantized friction across ionic liquid thin films*. Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013), S. 15317–15320.
- [49] S. Perkin: *Ionic liquids in confined geometries*. Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (15 2012), S. 5052–5062.
- [50] R. Atkin und G. G. Warr: *Structure in Confined Room-Temperature Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry C **111** (2007), S. 5162–5168.
- [51] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres und R. Atkin: *Double Layer Structure of Ionic Liquids at the Au(111)*

- Electrode Interface: An Atomic Force Microscopy Investigation*. The Journal of Physical Chemistry C **115** (2011), S. 6855–6863.
- [52] X. Zhang, Y.-X. Zhong, J.-W. Yan, Y.-Z. Su, M. Zhang und B.-W. Mao: *Probing double layer structures of Au (111)–BMIPF6 ionic liquid interfaces from potential-dependent AFM force curves*. Chem. Commun. **48** (4 2012), S. 582–584.
- [53] J. M. Black, D. Walters, A. Labuda, G. Feng, P. C. Hillesheim, S. Dai, P. T. Cummings, S. V. Kalinin, R. Proksch und N. Balke: *Bias-Dependent Molecular-Level Structure of Electrical Double Layer in Ionic Liquid on Graphite*. Nano Letters **13** (2013), S. 5954–5960.
- [54] R. Hayes, G. G. Warr und R. Atkin: *Structure and Nanostructure in Ionic Liquids*. Chemical Reviews **115** (2015), S. 6357–6426.
- [55] P. Reichert, K. S. Kjær, T. Brandt van Driel, J. Mars, J. W. Ochsmann, D. Pontoni, M. Deutsch, M. M. Nielsen und M. Mezger: *Molecular scale structure and dynamics at an ionic liquid/electrode interface*. Faraday Discuss. **206** (0 2018), S. 141–157.
- [56] A. A. Kornyshev: *Double-layer in ionic liquids: Paradigm change?*. Journal of Physical Chemistry B **111** (2007), 5545–5557.
- [57] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev: *Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer*. The Journal of Physical Chemistry B **112** (2008), S. 11868–11872.
- [58] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev: *Ionic Liquids at Electrified Interfaces*. Chemical Reviews **114** (2014), S. 2978–3036.
- [59] C. Pinilla, M. G. Del Pópolo, R. M. Lynden-Bell und J. Kohanoff: *Structure and Dynamics of a Confined Ionic Liquid. Topics of Relevance to Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B **109** (2005), S. 17922–17927.
- [60] K. Kirchner, T. Kirchner, V. Ivanistsev und M. Fedorov: *Electrical double layer in ionic liquids: Structural transitions from multilayer to monolayer structure at the interface*. Electrochimica Acta **110** (2013). Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation, S. 762–771.

- [61] F. Federici Canova, M. Mizukami, T. Imamura, K. Kurihara und A. L. Shluger: *Structural stability and polarisation of ionic liquid films on silica surfaces*. Phys. Chem. Chem. Phys. **17** (27 2015), S. 17661–17669.
- [62] K. Pivnic, O. Y. Fajardo, F. Bresme, A. A. Kornyshev und M. Urbakh: *Mechanisms of Electrotunable Friction in Friction Force Microscopy Experiments with Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry C **122** (2018), S. 5004–5012.
- [63] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden und M. Salanne: *Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces*. Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (38 2013), S. 15781–15792.
- [64] H. K. Christenson: *Forces between solid surfaces in a binary mixture of non-polar liquids*. Chemical Physics Letters **118** (1985), S. 455–458.
- [65] T. Vanderlick, L. Scriven und H. Davis: *Forces between solid surfaces in binary solutions*. Colloids and Surfaces **52** (1991). A Collection of Invited Papers Presented at an International Symposium on Thin Solid and Liquid Films, S. 9–34.
- [66] R. Y. H. Lim und S. J. O’Shea: *Discrete solvation layering in confined binary liquids*. Langmuir **20** (2004), S. 4916–4919.
- [67] A. M. Smith, A. A. Lee und S. Perkin: *Switching the Structural Force in Ionic Liquid-Solvent Mixtures by Varying Composition*. Phys. Rev. Lett. **118** (9 März 2017), S. 096002.
- [68] M. Mezger, R. Roth, H. Schröder, P. Reichert, D. Pontoni und H. Reichert: *Solid-liquid interfaces of ionic liquid solutions—Interfacial layering and bulk correlations*. The Journal of Chemical Physics **142** (2015), S. 164707.
- [69] G. A. Pilkington, K. Harris, E. Bergendal, A. B. Reddy, G. K. Palsson, A. Vorobiev, O. N. Antzutkin, S. Glavatskih und M. W. Rutland: *Electro-responsivity of ionic liquid boundary layers in a polar solvent revealed by neutron reflectance*. The Journal of Chemical Physics **148** (2018), S. 193806.

- [70] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg und P. A. Madden: *Influence of solvation on the structural and capacitive properties of electrical double layer capacitors*. *Electrochimica Acta* **101** (2013), S. 262–271.
- [71] S. W. Coles, A. M. Smith, M. V. Fedorov, F. Hausen und S. Perkin: *Interfacial structure and structural forces in mixtures of ionic liquid with a polar solvent*. *Faraday Discuss.* **206** (0 2018), S. 427–442.
- [72] P. A. Thompson und M. O. Robbins: *Origin of stick-slip motion in boundary lubrication*. *Science* **250** (1990), S. 792–794.
- [73] P. A. Thompson, G. S. Grest und M. O. Robbins: *Phase-transitions and universal dynamics in confined films*. *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992), S. 3448–3451.
- [74] H. W. Hu, G. A. Carson und S. Granick: *Relaxation-time of confined liquids under shear*. *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), S. 2758–2761.
- [75] H. Yoshizawa und J. Israelachvili: *Fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. Stick-slip friction of spherical and chain molecules*. *J. Phys. Chem.* **97** (1993), S. 11300–11313.
- [76] J. Klein und E. Kumacheva: *Simple liquids confined to molecularly thin layers. I. Confinement-induced liquid-to-solid phase transitions*. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), S. 6996–7009.
- [77] I. Rosenhek-Goldian, N. Kampf, A. Yeredor und J. Klein: *On the question of whether lubricants fluidize in stick-slip friction*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112** (2015), S. 7117–7122.
- [78] J. Israelachvili, P. McGuiggan, M. Gee, A. Homola, M. Robbins und P. Thompson: *Liquid Dynamics in Molecularly Thin-Films*. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2** (1990), SA89–SA98.
- [79] C. Drummond und J. Israelachvili: *Dynamic Behavior of Confined Branched Hydrocarbon Lubricant Fluids under Shear*. *Macromolecules* **33** (2000), S. 4910–4920.
- [80] A. Dhinojwala, S. C. Bae und S. Granick: *Shear-induced dilation of confined liquid films*. *Tribology Letters* **9** (Dez. 2000), S. 55–62.

- [81] G. Matei, S. Jeffery, S. Patil, S. H. Khan, M. Pantea, J. B. Pethica und P. M. Hoffmann: *Simultaneous normal and shear measurements of nanoconfined liquids in a fiber-based atomic force microscope*. Rev. Sci. Instrum. **79** (2008), S. 023706.
- [82] N. N. Gosvami, P. C. Nalam, A. L. Exarhos, Q. Tam, J. M. Kikkawa und R. W. Carpick: *Direct torsional actuation of microcantilevers using magnetic excitation*. Appl. Phys. Lett. **105** (2014), S. 093101.
- [83] J. Vanalsten und S. Granick: *Molecular tribometry of ultrathin liquid-films*. Phys. Rev. Lett. **61** (1988), S. 2570–2573.
- [84] J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan und A. M. Homola: *Dynamic Properties of Molecularly Thin Liquid Films*. Science **240** (1988), S. 189–191.
- [85] L. Bureau: *Nonlinear Rheology of a Nanoconfined Simple Fluid*. Phys. Rev. Lett. **104** (21 Mai 2010), S. 218302.
- [86] J. Klein und E. Kumacheva: *Confinement-Induced Phase Transitions in Simple Liquids*. Science **269** (1995), S. 816–819.
- [87] E. Kumacheva und J. Klein: *Simple liquids confined to molecularly thin layers. II. Shear and frictional behavior of solidified films*. The Journal of Chemical Physics **108** (1998), S. 7010–7022.
- [88] T.-D. Li und E. Riedo: *Nonlinear Viscoelastic Dynamics of Nanoconfined Wetting Liquids*. Phys. Rev. Lett. **100** (10 März 2008), S. 106102.
- [89] T.-D. Li, H.-C. Chiu, D. Ortiz-Young und E. Riedo: *Nanorheology by atomic force microscopy*. Rev. Sci. Instrum. **85** (2014), S. 123707.
- [90] K. Kapoor, V. Kanawade, V. Shukla und S. Patil: *A new tuning fork-based instrument for oscillatory shear rheology of nano-confined liquids*. Review of Scientific Instruments **84** (2013), S. 025101.
- [91] J. Gao, W. D. Luedtke und U. Landman: *Layering Transitions and Dynamics of Confined Liquid Films*. Phys. Rev. Lett. **79** (4 Juli 1997), S. 705–708.

- [92] S. Granick: *Motions and Relaxations of Confined Liquids*. Science **253** (1991), S. 1374–1379.
- [93] L. Bureau: *Rate effects on layering of a confined linear alkane*. Phys. Rev. Lett. **99** (2007), S. 225503.
- [94] E. Charrault, X. Banquy, K. Kristiansen, J. Israelachvili und S. Giasson: *Investigation on the Molecular Shear-Induced Organization in a Molecularly Thin Film of N-hexadecane*. Tribol. Lett. **50** (2013), S. 421–430.
- [95] M. L. Gee, P. M. McGuigan, J. N. Israelachvili und A. M. Homola: *Liquid to solidlike transitions of molecularly thin films under shear*. The Journal of Chemical Physics **93** (1990), S. 1895–1906.
- [96] M.-D. Krass, N. N. Gosvami, R. W. Carpick, M. H. Müser und R. Bennewitz: *Dynamic shear force microscopy of viscosity in nanometer-confined hexadecane layers*. Journal of Physics: Condensed Matter **28** (2016), S. 134004.
- [97] M.-D. Krass: *Dynamische Reibungskraftmikroskopie an Flüssigkeitsschichten*. Masterarbeit. Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 2015.
- [98] S. T. Cui, P. T. Cummings und H. D. Cochran: *Molecular simulation of the transition from liquidlike to solidlike behavior in complex fluids confined to nanoscale gaps*. The Journal of Chemical Physics **114** (2001), S. 7189–7195.
- [99] S. T. Cui, C. McCabe, P. T. Cummings und H. D. Cochran: *Molecular dynamics study of the nano-rheology of n-dodecane confined between planar surfaces*. The Journal of Chemical Physics **118** (2003), S. 8941–8944.
- [100] A. Jabbarzadeh, P. Harrowell und R. I. Tanner: *Very Low Friction State of a Dodecane Film Confined between Mica Surfaces*. Phys. Rev. Lett. **94** (12 Apr. 2005), S. 126103.
- [101] M. Ruths, H. Ohtani, M. L. Greenfield und S. Granick: *Exploring the “friction modifier” phenomenon: nanorheology of n-alkane chains with*

- polar terminus dissolved in n-alkane solvent*. Tribology Letters **6** (Mai 1999), S. 207.
- [102] S. Yamada, K. A. Inomata, E. Kobayashi, T. Tanabe und K. Kurihara: *Effect of a Fatty Acid Additive on the Kinetic Friction and Stiction of Confined Liquid Lubricants*. Tribology Letters **64** (Sep. 2016), S. 23.
- [103] M. Kasuya, K. Tomita, M. Hino, M. Mizukami, H. Mori, S. Kajita, T. Ohmori, A. Suzuki und K. Kurihara: *Nanotribological Characterization of Lubricants between Smooth Iron Surfaces*. Langmuir **33** (2017), S. 3941–3948.
- [104] A. M. Smith, K. R. J. Lovelock, N. N. Gosvami, P. Licence, A. Dolan, T. Welton und S. Perkin: *Monolayer to Bilayer Structural Transition in Confined Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry Letters **4** (2013), S. 378–382.
- [105] K. Ueno, M. Kasuya, M. Watanabe, M. Mizukami und K. Kurihara: *Resonance shear measurement of nanoconfined ionic liquids*. Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (16 2010), S. 4066–4071.
- [106] A. M. Smith, M. A. Parkes und S. Perkin: *Molecular Friction Mechanisms Across Nanofilms of a Bilayer-Forming Ionic Liquid*. The Journal of Physical Chemistry Letters **5** (2014), S. 4032–4037.
- [107] R. M. Espinosa-Marzal, A. Arcifa, A. Rossi und N. D. Spencer: *Ionic Liquids Confined in Hydrophilic Nanocontacts: Structure and Lubricity in the Presence of Water*. The Journal of Physical Chemistry C **118** (2014), S. 6491–6503.
- [108] R. M. Espinosa-Marzal, A. Arcifa, A. Rossi und N. D. Spencer: *Microslips to “Avalanches” in Confined, Molecular Layers of Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry Letters **5** (2014), S. 179–184.
- [109] J. Sweeney, F. Hausen, R. Hayes, G. B. Webber, F. Endres, M. W. Rutland, R. Bennewitz und R. Atkin: *Control of Nanoscale Friction on Gold in an Ionic Liquid by a Potential-Dependent Ionic Lubricant Layer*. Physical Review Letters **109** (2012), S. 155502.

-
- [110] H. Li, M. W. Rutland und R. Atkin: *Ionic liquid lubrication: influence of ion structure, surface potential and sliding velocity*. Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (35 2013), S. 14616–14623.
- [111] O. Werzer, E. D. Cranston, G. G. Warr, R. Atkin und M. W. Rutland: *Ionic liquid nanotribology: mica–silica interactions in ethylammonium nitrate*. Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (15 2012), S. 5147–5152.
- [112] F. Federici Canova, H. Matsubara, M. Mizukami, K. Kurihara und A. L. Shluger: *Shear dynamics of nanoconfined ionic liquids*. Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (18 2014), S. 8247–8256.
- [113] O. Y. Fajardo, F. Bresme, A. A. Kornyshev und M. Urbakh: *Electrotunable Lubricity with Ionic Liquid Nanoscale Films*. Scientific Reports **5** (Jan. 2015).
- [114] O. Y. Fajardo, F. Bresme, A. A. Kornyshev und M. Urbakh: *Electrotunable Friction with Ionic Liquid Lubricants: How Important Is the Molecular Structure of the Ions?*. The Journal of Physical Chemistry Letters **6** (2015), S. 3998–4004.
- [115] R. Capozza, A. Benassi, A. Vanossi und E. Tosatti: *Electrical charging effects on the sliding friction of a model nano-confined ionic liquid*. The Journal of Chemical Physics **143** (2015), S. 144703.
- [116] D. Kiracofe, K. Kobayashi, A. Labuda, A. Raman und H. Yamada: *High efficiency laser photothermal excitation of microcantilever vibrations in air and liquids*. Review of Scientific Instruments **82** (2011), S. 013702.
- [117] S. Jeffery, P. M. Hoffmann, J. B. Pethica, C. Ramanujan, H. O. Ozer und A. Oral: *Direct measurement of molecular stiffness and damping in confined water layers*. Phys. Rev. B **70** (2004), S. 054114.
- [118] N. Mullin und J. K. Hobbs: *A non-contact, thermal noise based method for the calibration of lateral deflection sensitivity in atomic force microscopy*. Rev. Sci. Instrum. **85** (2014), S. 113703.
- [119] A. Labuda, M. Lysy, W. Paul, Y. Miyahara, P. Grütter, R. Bennewitz und M. Sutton: *Stochastic noise in atomic force microscopy*. Phys. Rev. E **86** (3 Sep. 2012), S. 031104.

- [120] B. C. T. Khac und K.-H. Chung: *Quantitative assessment of contact and non-contact lateral force calibration methods for atomic force microscopy*. Ultramicroscopy **161** (2016), S. 41–50.
- [121] M. Munz: *Force calibration in lateral force microscopy: a review of the experimental methods*. Journal of Physics D: Applied Physics **43** (2010), S. 063001.
- [122] M. L. B. Palacio und B. Bhushan: *Normal and Lateral Force Calibration Techniques for AFM Cantilevers*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **35** (2010), S. 73–104.
- [123] C. Green, H. Lioe, J. Cleveland, R. Proksch, P. Mulvaney und J. Sader: *Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers*. Review of Scientific Instruments **75** (2004), S. 1988–1996.
- [124] J. L. Hutter und J. Bechhoefer: *Calibration of atomic-force microscope tips*. Review of Scientific Instruments **64** (1993), S. 1868–1873.
- [125] J. E. Sader: *Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope*. Journal of Applied Physics **84** (1998), S. 64–76.
- [126] C. P. Green und J. E. Sader: *Torsional frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope*. Journal of Applied Physics **92** (2002), S. 6262–6274.
- [127] R. Hardy: *Viscosity of n-Hexadecane*. Journal of Research of the National Bureau of Standards **61** (1958), S. 433–436.
- [128] R. Alcalde, G. Garcia, M. Atilhan und A. S.: *Systematic Study on the Viscosity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction*. Industrial and Engineering Chemistry Research **54** (2015), 10918–10924.
- [129] K. Jo, S.-M. Kim, S.-M. Lee, J.-H. Kim, H.-J. Lee, K. S. Kim, Y.-D. Kwon und K.-S. Kim: *One-step etching, doping, and adhesion-control process for graphene electrodes*. Carbon **82** (2015), S. 168–175.

- [130] M.-D. Krass, G. Krämer, U. Dellwo und R. Bennewitz: *Molecular Layering in Nanometer-Confined Lubricants*. Tribology Letters **66** (Juni 2018), S. 87.
- [131] T. Nakada, S. Miyashita, G. Sazaki, H. Komatsu und A. A. Chernov: *Atomic force microscopic study of subsurface ordering and structural transforms in n-alcohol on mica and graphite*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters **35** (1996), S. L52–L55.
- [132] V. Franz und H.-J. Butt: *Confined Liquids: Solvation Forces in Liquid Alcohols between Solid Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B **106** (2002), S. 1703–1708.
- [133] C. Gobbo, I. Beurroies, D. de Ridder, R. Eelkema, S. J. Marrink, S. De Feyter, J. H. van Esch und A. H. de Vries: *MARTINI Model for Physisorption of Organic Molecules on Graphite*. Journal of Physical Chemistry C **117** (2013), S. 15623–15631.
- [134] J. Crossley: *Dielectric-relaxation of 1-alkenes*. Journal of Chemical Physics **58** (1973), S. 5315–5318.
- [135] F. Hausen, J. Zimmet und R. Bennewitz: *Surface structures and frictional properties of Au(100) in an electrochemical environment*. Surface Science **607** (2013). Surface Science under Environmental Conditions, S. 20–24.
- [136] P. K. Cooper, C. J. Wear, H. Li und R. Atkin: *Ionic Liquid Lubrication of Stainless Steel: Friction is Inversely Correlated with Interfacial Liquid Nanostructure*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering **5** (2017), S. 11737–11743.
- [137] P. Z. Liu, J. Lu, H. L. Yu, N. Ren, F. E. Lockwood und Q. J. Wang: *Lubricant shear thinning behavior correlated with variation of radius of gyration via molecular dynamics simulations*. Journal of Chemical Physics **147** (2017).
- [138] G. Guangteng und H. A. Spikes: *The control of friction by molecular fractionation of base fluid mixtures at metal surfaces*. Tribology Transactions **40** (1997), S. 461–469.

- [139] L. P. Van, V. Kyrylyuk, J. Polesel-Maris, F. Thoyer, C. Lubin und J. Cousty: *Experimental Three-Dimensional Description of the Liquid Hexadecane/Graphite Interface*. *Langmuir* **25** (2009), S. 639–642.
- [140] M. Zhao, P. Jiang, K. Deng, A.-F. Yu, Y.-Z. Hao, S.-S. Xie und J.-L. Sun: *Insight into STM image contrast of n-tetradecane and n-hexadecane molecules on highly oriented pyrolytic graphite*. *Applied Surface Science* **257** (2011), S. 3243–3247.
- [141] A. Rivas, R. Zamora und R. Prioli: *Lateral force microscopy profiles for amorphous potentials*. *Ultramicroscopy* **97** (2003). Proceedings of the Fourth International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, S. 315–320.
- [142] A. D. Craciun, J. L. Gallani und M. V. Rastei: *Stochastic stick–slip nanoscale friction on oxide surfaces*. *Nanotechnology* **27** (2016), S. 055402.
- [143] V. Maurice, W. Yang und P. Marcus: *X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces*. *Journal of the Electrochemical Society* **145** (März 1998), S. 909–920.
- [144] C.-O. Olsson und D. Landolt: *Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth*. *Electrochimica Acta* **48** (2003). Microscopic and Nanoscopic Aspects of Corrosion and Corrosion Protection, S. 1093–1104.
- [145] S. de Beer, P. Wennink, M. van der Weide-Grevelink und F. Mugele: *Do Epitaxy and Temperature Affect Oscillatory Solvation Forces?*. *Langmuir* **26** (2010), S. 13245–13250.
- [146] S. de Beer, D. van den Ende und F. Mugele: *Dissipation and oscillatory solvation forces in confined liquids studied by small-amplitude atomic force spectroscopy*. *Nanotechnology* **21** (2010), S. 325703.
- [147] F. Liu, S. de Beer, D. van den Ende und F. Mugele: *Atomic force microscopy of confined liquids using the thermal bending fluctuations of the cantilever*. *Phys. Rev. E* **87** (2013), S. 062406.

- [148] A. L. Demirel und S. Granick: *Glasslike Transition of a Confined Simple Fluid*. Phys. Rev. Lett. **77** (11 Sep. 1996), S. 2261–2264.
- [149] G. Krämer, F. Hausen und R. Bennewitz: *Dynamic shear force microscopy of confined liquids at a gold electrode*. Faraday Discuss. **199** (0 2017), S. 299–309.
- [150] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko und F. Endres: *AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP]/TFSA and [EMIm]/TFSA Ionic Liquids with Au(111)*. The Journal of Physical Chemistry C **113** (2009), S. 13266–13272.
- [151] L. A. Jurado und R. M. Espinosa-Marzal: *Insight into the Electrical Double Layer of an Ionic Liquid on Graphene*. Scientific Reports **7** (Juni 2017).
- [152] J. M. Black, M. Zhu, P. Zhang, R. R. Unocic, D. Guo, M. B. Okatan, S. Dai, P. T. Cummings, S. V. Kalinin, G. Feng und N. Balke: *Fundamental aspects of electric double layer force-distance measurements at liquid-solid interfaces using atomic force microscopy*. Scientific Reports **6** (Sep. 2016).
- [153] M. Han und R. M. Espinosa-Marzal: *Electroviscous Retardation of the Squeeze Out of Nanoconfined Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry C **122** (2018), S. 21344–21355.
- [154] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, L. G. H. Jr, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Pleckhova und K. R. Seddon: *Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation*. Journal of Physics: Condensed Matter **21** (Sep. 2009), S. 424121.
- [155] C. Hardacre, J. D. Holbrey, C. L. Mullan, T. G. A. Youngs und D. T. Bowron: *Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ([Cnmim][PF6], n=4, 6, and 8)*. The Journal of Chemical Physics **133** (2010), S. 074510.

- [156] F. J. Giessibl: *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. Phys. Rev. B **56** (24 Dez. 1997), S. 16010–16015.
- [157] A. Elbourne, S. McDonald, K. Voïchovsky, F. Endres, G. G. Warr und R. Atkin: *Nanostructure of the Ionic Liquid–Graphite Stern Layer*. ACS Nano **9** (2015), S. 7608–7620.
- [158] A. Elbourne, J. Sweeney, G. B. Webber, E. J. Wanless, G. G. Warr, M. W. Rutland und R. Atkin: *Adsorbed and near-surface structure of ionic liquids determines nanoscale friction*. Chem. Commun. **49** (60 2013), S. 6797–6799.
- [159] A. Elbourne, K. Voïchovsky, G. G. Warr und R. Atkin: *Ion structure controls ionic liquid near-surface and interfacial nanostructure*. Chem. Sci. **6** (1 2015), S. 527–536.
- [160] D. Ebeling, S. Bradler, B. Roling und A. Schirmeisen: *3-Dimensional Structure of a Prototypical Ionic Liquid–Solid Interface: Ionic Crystal-Like Behavior Induced by Molecule–Substrate Interactions*. The Journal of Physical Chemistry C **120** (2016), S. 11947–11955.
- [161] R. Wen, B. Rahn und O. M. Magnussen: *In Situ Video-STM Study of Adlayer Structure and Surface Dynamics at the Ionic Liquid/Au (111) Interface*. The Journal of Physical Chemistry C **120** (2016), S. 15765–15771.
- [162] G. Haugstad: *Contrasting static-to-kinetic friction transitions on layers of an autophobically dewetted polymer film using Fourier-analyzed shear modulation force microscopy*. Tribology Letters **19** (Mai 2005), S. 49–57.
- [163] F. Mertens, T. Göddenhenrich und A. Schirmeisen: *Resonant cantilever response of static-to-sliding transitions in dynamic friction force microscopy*. Applied Physics Letters **104** (2014), S. 113105.
- [164] P.-A. Thoren, A. S. de Wijn, R. Borgani, D. Forchheimer und D. B. Haviland: *Imaging high-speed friction at the nanometer scale*. Nature Communications **7** (Dez. 2016).

- [165] F. J. Giessibl: *A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy*. Applied Physics Letters **78** (2001), S. 123–125.
- [166] O. Pfeiffer, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer und P. Grütter: *Lateral-force measurements in dynamic force microscopy*. Phys. Rev. B **65** (16 Apr. 2002), S. 161403.
- [167] L. A. Jurado, H. Kim, A. Arcifa, A. Rossi, C. Leal, N. D. Spencer und R. M. Espinosa-Marzal: *Irreversible structural change of a dry ionic liquid under nanoconfinement*. Phys. Chem. Chem. Phys. **17** (20 2015), S. 13613–13624.
- [168] J. Comtet, A. Nigues, V. Kaiser, B. Coasne, L. Bocquet und A. Siria: *Nanoscale capillary freezing of ionic liquids confined between metallic interfaces and the role of electronic screening*. NATURE MATERIALS **16** (Juni 2017), S. 634–639.
- [169] C. P. Green, H. Lioe, J. P. Cleveland, R. Proksch, P. Mulvaney und J. E. Sader: *Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers*. Rev. Sci. Instrum. **75** (2004), S. 1988–1996.
- [170] M. Kageshima: *Layer-resolved relaxation dynamics of confined water analyzed through subnanometer shear measurement*. EPL **107** (2014), S. 66001.
- [171] L. T. W. Lim, A. T. S. Wee und S. J. O’Shea: *Temperature dependence of solvation forces as measured in atomic force microscopy*. J. Chem. Phys. **130** (2009), S. 134703.
- [172] P. M. McGuigan: *The boundary lubrication properties of model esters*. Tribology Letters **11** (2001), S. 49–53.
- [173] Z. Parlak, Q. Tu und S. Zauscher: *Liquid contact resonance AFM: analytical models, experiments, and limitations*. Nanotechnology **25** (2014), S. 445703.
- [174] T. Schneider und E. Stoll: *Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions*. Phys. Rev. B **17** (3 1978), S. 1302–1322.

- [175] C.-W. Yang, R.-F. Ding, S.-H. Lai, H.-S. Liao, W.-C. Lai, K.-Y. Huang, C.-S. Chang und I.-S. Hwang: *Torsional resonance mode atomic force microscopy in liquid with Lorentz force actuation*. *Nanotechnology* **24** (2013), S. 305702.
- [176] J. T. Wescott und S. Hanna: *The influence of flexible side chains on the dimensions of flexible polymers*. *Computational and Theoretical Polymer Science* **9** (1999), S. 307–326.
- [177] L. Rudnick und R. Shubkin: „Poly(alpha-olefins)“. *Synthetic Lubricants And High- Performance Functional Fluids, Revised And Expanded*. Hrsg. von L. Rudnick und R. Shubkin. Chemical Industries. CRC Press, 1999, S. 3–52.
- [178] R. G. Xu, Y. Xiang und Y. S. Leng: *Computational simulations of solvation force and squeezing out of dodecane chain molecules in an atomic force microscope*. *Journal of Chemical Physics* **147** (2017).
- [179] M. Lahtela, T. A. Pakkanen und F. Nissfolk: *Molecular modeling of poly-alpha-olefin synthetic oils*. *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), S. 10267–10271.
- [180] J. E. Sader, J. W. M. Chon und P. Mulvaney: *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*. *Review of Scientific Instruments* **70** (1999), S. 3967–3969.
- [181] I. K. Snook und W. van Megen: *Solvation forces in simple dense fluids. I*. *The Journal of Chemical Physics* **72** (1980), S. 2907–2913.
- [182] R. G. Horn, S. J. Hirz, G. Hadziioannou, C. W. Frank und J. M. Catala: *A reevaluation of forces measured across thin polymer films: Nonequilibrium and pinning effects*. *The Journal of Chemical Physics* **90** (1989), S. 6767–6774.
- [183] H. Mo, G. Evmenenko und P. Dutta: *Ordering of liquid squalane near a solid surface*. *Chemical Physics Letters* **415** (2005), S. 106–109.
- [184] H.-J. Butt, B. Cappella und M. Kappl: *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*. *Surface Science Reports* **59** (2005), S. 1–152.

- [185] B. Bhushan: *Solid Surface Characterization. Introduction to Tribology*. John Wiley und Sons, Ltd, 2013. 2, S. 9–89.