

AFM-Untersuchungen auf Elektrodenoberflächen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer.nat)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Nikolay Podgaynyy

aus Nowotscherkassk, Russland

Bonn, 2013

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Promotionskommission

Erster Gutachter: Prof. Dr. Helmut Baltruschat
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow
Fachnaher Gutachter: Professor Dr. Werner Mader
Fachfremder Gutachter: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.2013
Erscheinungsjahr: 2013

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die
angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, 01.05.2013

Nikolay Podgaynyy

VORWORT	7
1. ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN	9
1.1 Zyklisches Voltammogramm Redox aktiven Spezies	9
1.2 Zyklisches Voltammogramm adsorbierter Stoffe	11
1.3 Unterpotentialabscheidung von Metallen	12
1.4 Wachstumsmoden von abgeschiedenen Metallschichten	14
1.5 Einkristalloberflächen	15
2 REIBUNGSTHEORIE	18
2.1 Reibungsgesetze	18
2.2 Das Prinzip des Rasterkraftmikroskops	19
2.3 Kraft-Abstandskurven	22
2.4 Bestimmung der Normalkraft	24
2.5 Das Tomlinson-Modell der Reibung	24
2.6 Reibungskraft auf Kristalldefekten	34
2.7 Reibungskraft in Lösungen	36
3 EXPERIMENTELLES	38
3.1 Vorbereitung der Anlagen und Reagenzien	38
3.2 Verwendete Chemikalien	40
3.3 Verwendete Materialien	41
3.4 Apparatur	42
3.5 Präparation der Einkristallelektrode	42
3.6 Au(665)	45
3.7 Pt(111)	46

3.8 Kalibrierung	48
3.8.1 Bestimmung der Lateralkraft	48
3.8.2 Bestimmung der thermischen Drift	49
4 REIBUNGSUNTERSUCHUNGEN AUF AU(111)	54
4.1 Die zyklische Voltammetrie von Au(111) in kupferhaltige H ₂ SO ₄	54
4.2 Reibungsuntersuchungen in nano-scala	56
4.3 Atomare Auflösung im System Cu/Au(111)	62
4.4 Reale Kontaktfläche	78
4.5 Energie Dissipation	89
5 REIBUNGSKRAFT AUF STUFEN	95
5.1 Palladiumabscheidung	95
5.2 Kupfer auf Au(665)	105
6 REIBUNGSKRAFT AUF PT(111)	114
6.1 Sulfat auf Pt	114
6.2 CO auf Pt(111)	117
6.3 Iod auf Pt(111)	122
7 ORGANISCHE ADSORBATE AUF EINKRISTALLELEKTRODEN	130
7.1 Nafion auf Pt(100)	130
7.2 Pyridin auf Au(111)	136
ZUSAMMENFASSUNG	143
LITERATUR	145
ADDENDUM	149

Vorwort

Reibung ist ein Thema von großer technischer Bedeutung, mit dem sich Wissenschaftler schon seit den Zeiten Leonardo da Vincis beschäftigen. Der Grund dafür ist nicht nur der damit verbundene Energieverlust, sondern auch das Problem des Verschleißes von Einzelteilen, die als Reibungspaar gekoppelt sind. Das wirtschaftliche Entwicklungsniveau jedes Landes ist unmittelbar von der erfolgreichen Entwicklung im Bereich Tribologie abhängig. Zurzeit ist Tribologie eine sich aktiv entwickelnde Wissenschaft.

Die Minimierung der Reibung zwischen Körpern ist eines der ältesten Probleme der Menschheit; Lösungsansätze wurden schon in der ägyptischen Pharaonenzeit gut dokumentiert. Physikalische Ursachenforschung führte zu den Gesetzen von Leonardo da Vinci, Euler und Amontons, und dem von Coulomb. Auf atomarer Skala konnte Reibung seit der Einführung des Rasterkraftmikroskops untersucht werden. Hier führt, insbesondere im Kontaktmodus, die lateral wirkende Reibungskraft zu einer Verdrillung des Federbalkens, die ebenso wie die zur Auflagekraft proportionale senkrechte Verbiegung durch einen Aufbau aus Laser und Vier-Quadranten-Detektor erfasst wird. Simultan zur Topografie kann so auch die Reibungskraft als Funktion des Ortes aufgezeichnet werden. Bei atomar glatten Flächen kann eine atomare Auflösung der Reibung erreicht werden.

Die Elektrochemie steht aus mehreren Gründen in enger Verbindung zur Tribologie. Elektrochemische sowie tribochemische Objekte werden durch das Schema M/E/M gekennzeichnet, wo M für Metalle, deren Legierungen, Kohlenstoff (Graphite), Metalloxyde sowie für einige organische Stoffe steht; E (Elektrolyt) bezeichnet leitfähige ionische Lösungen, wässrige Lösungen der Säuren, Alkalien, Salze, aprotonische organische Elektrolytlösungen, anorganische Schmelze, ionisiertes Gas.

Tribologische Objekte sind im Kontakt mit Flüssigkeit aufgrund der Schmierung oder wegen einer nassen Oberfläche (Wasseradsorption aus der Atmosphäre usw.). Deswegen sieht dieses Schema im Tribosystem folgendermaßen aus: Körper/Schmierstoff/Konterkörper. Öfters werden in Tribosystemen Prozesse der Reduktion und Oxidation beobachtet, die von Wärmeentwicklung und Entstehung eines Tribopotentials begleitet werden.

Erstaunlicherweise wurde Reibung bislang selten an Elektrodenoberflächen untersucht. Dabei spielt im täglichen Leben oft Reibung an feuchten Oberflächen eine große Rolle, d.h. an Elektrodenoberflächen, deren Potential durch die Umgebung definiert ist, z.B. Luftsauerstoff. Darüber hinaus bieten Elektrodenoberflächen für Grundlagenuntersuchungen den Vorteil, dass sie nicht nur ebenso reproduzierbar atomar glatt und sauber wie Einkristalle im UHV präpariert werden können, sondern ihre Oberflächenbeschaffenheit auch schnell verändert werden kann; insbesondere kann durch Potentialänderung sehr schnell eine Adsorption oder Desorption von Spezies induziert werden.

1. Elektrochemische Grundlagen

1.1 Zyklisches Voltammogramm Redox aktiven Spezies

Die Bekannteste und meist benutzt Untersuchungstechnik für elektrochemischen Systeme ist die zyklische Voltammetrie (CV). Diese beinhaltet das Scannen des Elektrodenpotentials über einen bestimmten Bereich bei gleichzeitigem Erfassen des Stromwerts. Dabei variiert das Potential linear mit der Zeit. Bei dieser Methode beträgt in der Regel der Potentialvorschub auf den Elektroden einige mV/s bis zu 1000 V/s. Diese Größe wird gemäß den chemischen Eigenschaften des Systems, der Elektrodengröße etc. gewählt. Stellen wir uns ein elektrochemisches System mit den elektroaktiven Spezies A vor, die bis zum Zustand B in der Lösung oxidiert werden können. Wenn das Scannen bei einem Potential beginnt, bei dem keine Oxidation eintritt, so sehen wir zunächst nur den Strom, der für die Doppelschichtumladung verbraucht wird. In dem Moment, in dem das Elektrodenpotential gezyckelt wird, erhöht sich der faradaysche Strom. Wenn wir weiter das Potential in die positive Richtung verändern, so wird die Konzentration von A an der Elektrodenoberfläche kleiner. Während dessen wird die Konzentration von B an der Oberfläche größer. Der Konzentrationsgradient für A wird nun größer und der Strom steigt bis zu dem Moment, wenn der Massentransport durch Diffusion zu einer Elektrode ihr Maximum erreicht. Ab diesem Punkt werden die Konzentrationsressourcen erschöpft und der Oxidationsstrom wird geringer.

Der Prozess wird in einer Strom-Spannung-Kurve als Peak erkennbar. Wenn der Prozess reversibel ist, so wird auch in der Rückrichtung des Scannens ein Peak in der Strom-Spannung-Kurve zu sehen sein (s. Abb. 1.1).

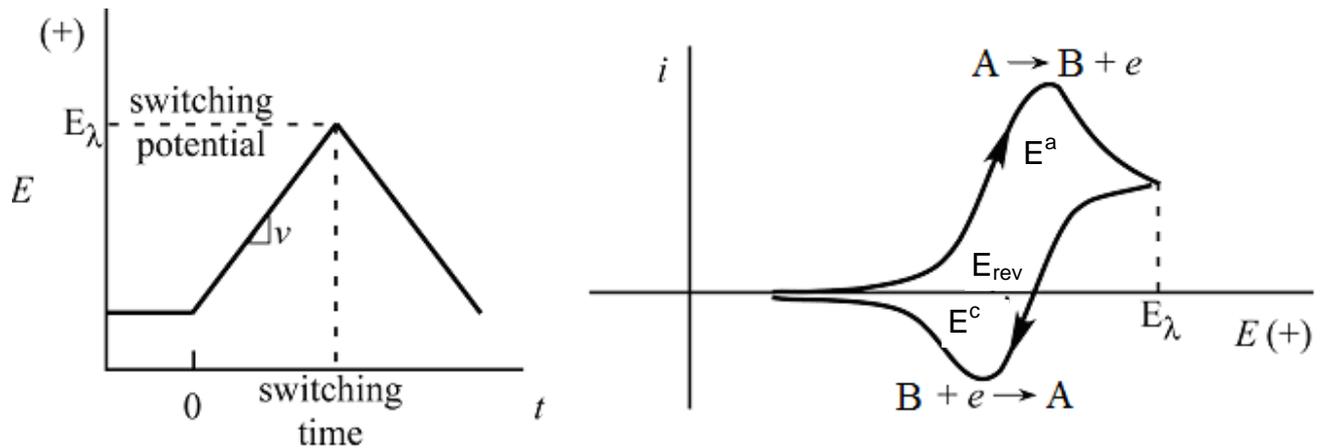


Abb. 1.1 Potentialänderung mit der Zeit (links) Strom gegen Potential (rechts) (Aus [1])

Die zyklische Voltammetrie (CV) wird häufig in der Elektrochemie angewendet, um Informationen über die Elektrodenreaktionen zu bekommen. Bei einem reversiblen Nernst-System ist die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Elektrodenoberfläche hoch und die A- und B-Konzentration werden durch die Nernst-Gleichung bestimmt. Die Lösung der Diffusionsgleichung beim beschriebenen Szenario führt zur mathematischen Beschreibung der reversiblen voltammetrischen Kurve mit folgenden Charakteristika:

- Strompeaks der kathodischen und anodischen Richtung haben folgende Korrelation $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$ (1)

und zwar unabhängig von der Scangeschwindigkeit, den Potentialgrenzen oder von dem Diffusionskoeffizient.

- Der Abstand der Peakpotentiale $\Delta E = E^a - E^c$ ist unabhängig von der Potentialdurchlaufgeschwindigkeit und beträgt 57 mV.
- Die Höhe der Strompeaks ist proportional zu $v^{1/2}$

Eine Ausführliche Beschreibung dieser Gleichung sowie der oben geschilderten Methode der zyklischen Voltammetrie gibt uns folgende Literaturquelle [1].

1.2 Zyklisches Voltammogramm adsorbierter Stoffe

Voltammetrische Kurven sehen anderes aus, wenn die A- oder B-Spezies auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden. Abgesehen davon, dass rein theoretisch das Verhalten sowohl für adsorbierte als auch für desorbierte Teilchen identisch ist, muss für die beiden die Adsorptionsisotherme beachtet werden. Der Zusammenhang der Menge adsorbierte Teilchen zum Konzentration und zum Potential wird durch die nicht liniare Adsorptionsisotherme $\Gamma(c, E)$ gegeben. Für die Stromdichte in zyklische Voltammogramm folgt:

$$\frac{j}{nF} = \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial t} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right) v \quad (2)$$

Γ - Menge von A pro Flächeneinheit, die innerhalb der Zeit t adsorbiert wurde

n – Zahl der während der Reaktion übertragenen Elektronen

F- Faradaysche Konstante

Wenn die Adsorptionsisotherme nach Langmuir anwendbar ist, hat das Voltammogramm (s. Abb. 1.2) eine symmetrische Form mit folgenden Charakteristika[1]:

- In die kathodische Richtung ist der Strom symmetrisch zum anodischen Verlauf
 $E_{pa} = E_{pc}$;
- Der Strompeak ist direkt proportional zur Vorschubgeschwindigkeit;
- Die absolute Breite in der Mitte der Peakhöhe beträgt 90,6 mV/n bei 25⁰ C.

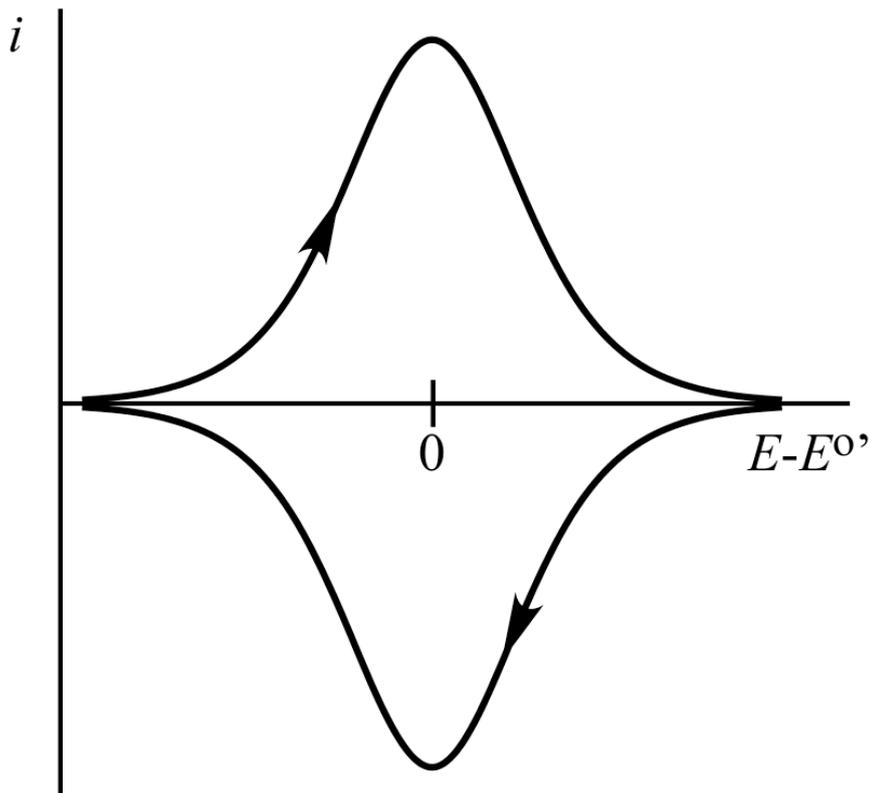


Abb. 1.2 Typische Form eines zyklischen Voltammogramm für Oxidation und Reduktion der adsorbierten Stoffe unter Annahme der Langmuir Isoterme (aus[2])

1.3 Unterpotentialabscheidung von Metallen

Als Unterpotentialabscheidung, auch kurz UPD (underpotential deposition), wird die Abscheidung von einer bis zwei monolage Metall auf einem Fremdmetall bei einem Potential bezeichnet, welches deutlich positiver als das thermodynamische Potential nach der Nernstgleichung ist.



Das chemische Potential μ_{ML} der ersten Schicht (Monoschicht ML) ist infolge von Wechselwirkungen mit dem Metall der Elektrode deutlich kleiner als das Potential des Metallinneren μ_{Me}^0 .

$$\mu_{Me}^0 > \mu_{ML} = \mu_{ML}^0 + RT \ln(a_\theta) \quad (4)$$

Die Wechselwirkung zwischen Monolage und Elektrode rühren von einem Unterschied in der Elektronegativität her. Dadurch erhält die Bindung zwischen den äußeren Atomen der Elektrode und den Atomen der Monolage einen zusätzlichen ionischen Anteil, der die Bindung stärker macht als eine Bindung zu einer zweiten Schicht des abgeschiedenen Metalls bzw. den Bindungen innerhalb der Volumenphase.

Für das chemische Potential der Monoschicht U_{UPD} gilt mit Einführung eines Standardpotential-bezugpunkts U_{00} Gleichung 5.

$$U_{UPD} = U_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Mez^+}}{a_\theta} \right) \quad (5)$$

oder

$$U_{UPD} = U_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z^+}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{1}{a_\theta} \right)$$

Hier $a_{M^{z^+}}$ ist die Aktivität der Monolage, statt der Aktivität des Volummetalls aus Nernsche Gleichung; a_θ abhängig von der Bedeckung. Die Differenz zwischen dem Potential der Monolage U_{UPD} und dem reversiblen Potential der Bulkabscheidung U_0 wird als Unterpotentialverschiebung ΔU_{UPD} bezeichnet.

$$U_0 = U_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z^+}}$$

Experimentell wurde ein Zusammenhang zwischen ΔU_{UPD} und der Differenz der Austrittsarbeit von Elektrode und Adsorbat $\Delta\phi = \phi_{El} - \phi_{Ad}$ gefunden[3]

$$\Delta U_{UPD} = \frac{1}{2} \Delta\phi \quad (6)$$

1.4 Wachstumsmoden von abgeschiedenen Metallschichten

Der Mechanismus der Metalladsorption auf einer Elektrodenoberfläche ist durch zwei Parameter festgelegt: a) Bindungsenergie zwischen Atomen des adsorbierten Metalls Me-Me und zwischen dem adsorbierten Metall und der Elektrodenoberfläche Me-S, und b) kristallographische Ähnlichkeit (Atomengröße, Parameter der Kristallisation) zwischen Elektrodenoberfläche und Metall.

Gemäß diesen Parametern sind drei ideale Fälle der Oberflächenbedeckung möglich[4, 5](s. Abb. 1.3).

- Wenn die Bindungsenergie zwischen Me_{ads} und der Oberfläche der Elektrode S geringer als die Energie zwischen Me_{ads} -Me ist, und die kristallographische Struktur­differenz keinen großen Effekt hat, dann entstehen 3D-Inseln (Cluster). Dieses Modell trägt den Namen Volmer-Weber-Modell.
- Wenn die Bindungsenergie zwischen Me_{ads} -S höher als Me_{ads} -Me und die kristallographische Struktur­differenz nicht groß ist, so folgt die Abscheidung dem Frank-van-der-Merwe-Modell. Die Adsorbierte Schicht wächst schichtweise auf der Metalloberfläche.
- In dem Stranski-Krastanov-Modell ist die Bindungsenergie zwischen Me_{ads} -S höher als die Me_{ads} -Me Energie, aber die Kristallgitterdifferenz ist bedeutend. In diesem Fall bedeckt die erste Adsorptionsschicht die ganze Substratoberfläche sogar bei Substratdifferenzen. Danach erfolgt das weitere Adsorptionswachstum 3-D-Insel-artig (Cluster).

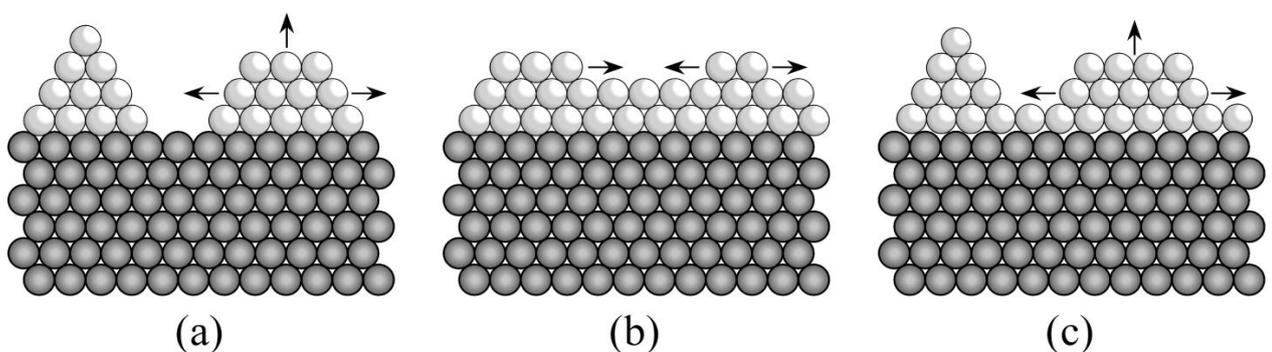


Abb. 1.3 Die Modelle der Deposition Me auf Substrat (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe and (c) Stranski-Krastanov; hell - adsorbiertes Metall; dunkel – Substrat (aus [6])

Atome und Moleküle können nach unterschiedlicher Art und Weise auf der Oberfläche adsorbieren. Wenn die Moleküle solchermaßen adsorbieren, dass ihre Gitterkonstante der der Oberflächenatome entspricht, dann ist die Adsorption kommensurabel[1]. Epitaktisches Wachstum wird beobachtet, wenn die kristallographische Substratstruktur, einschließlich Kristalldefekte, sich im adsorbierten Stoff reproduziert. Die epitaktischen Schichten haben genau die Kristallorientierung, wie die Elektrodenoberfläche, auf der sie entwickeln. Pseudomorph ist eine Schicht mit unwesentlichem Unterschied des Oberflächenkristallgitters. Für dünne Schichten wird die Kristallgitterdifferenz durch Dehnung oder Zusammenziehung der Schichten angepasst.

1.5 Einkristalloberflächen

Ein Idealer Kristall ist eine permanente Wiederholung einer strukturellen Einheit im 3D-Raum. Die wiederholte Einheit ist die basis eines Kristalls und kann durch einen oder mehrere Atome gebildet werden. Die Einheitszellen sind im Raum entsprechend aneinandergereiht, dass sich ein Kristallgitter bildet. Jeder Kristall in 3D-Raum kann durch einen von 14 verschiedenen Fundamentalgittern beschrieben werden[7]. Die wirklichen Kristalle entsprechen ihren fehlerfreien Gebilden in vielen Punkten nicht, und können ein breites Spektrum unterschiedlicher Defekte haben.

Zu oberflächlichen Defekten gehören vakante Stellen, Adatome, Inseln, Stufen usw. Einige Defekte sind auf der Abb. 1.4 zu finden.

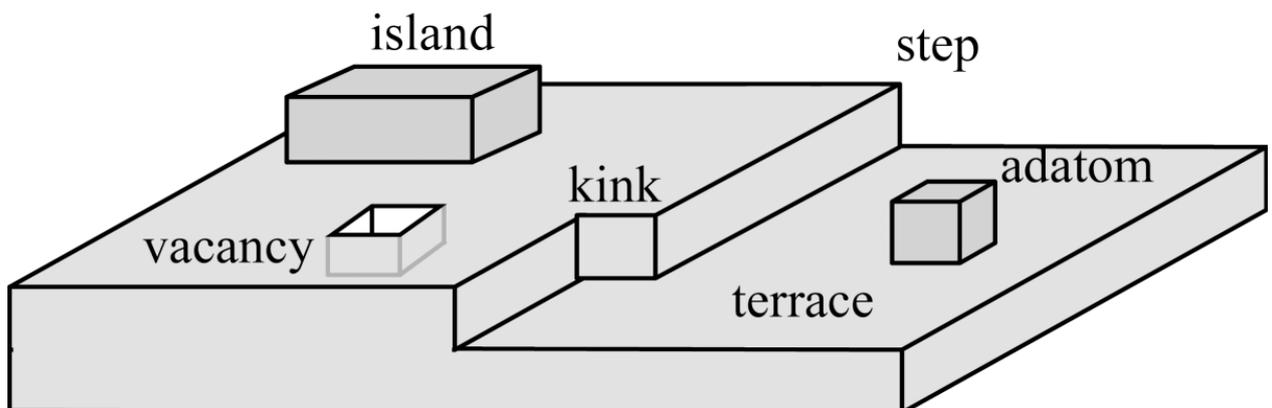


Abb. 1.4 Model des realen Kristalls mit verschiedenen Defekten (aus [6])

Viele technisch wichtige Metalle, wie Pt, Pd, Ag, Au, Ni, und Cu kristallisieren in einem kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc). Die kleinen Miller-Indizes für fcc sind auf dem Bild 1.5 dargestellt. Oft sind Oberflächen mit kleinen Miller-Indizes thermodynamisch günstig, da in diesen Querschnitten eine hohe Atomdichte mit geringer Oberflächenenergie gewährleistet ist[8].

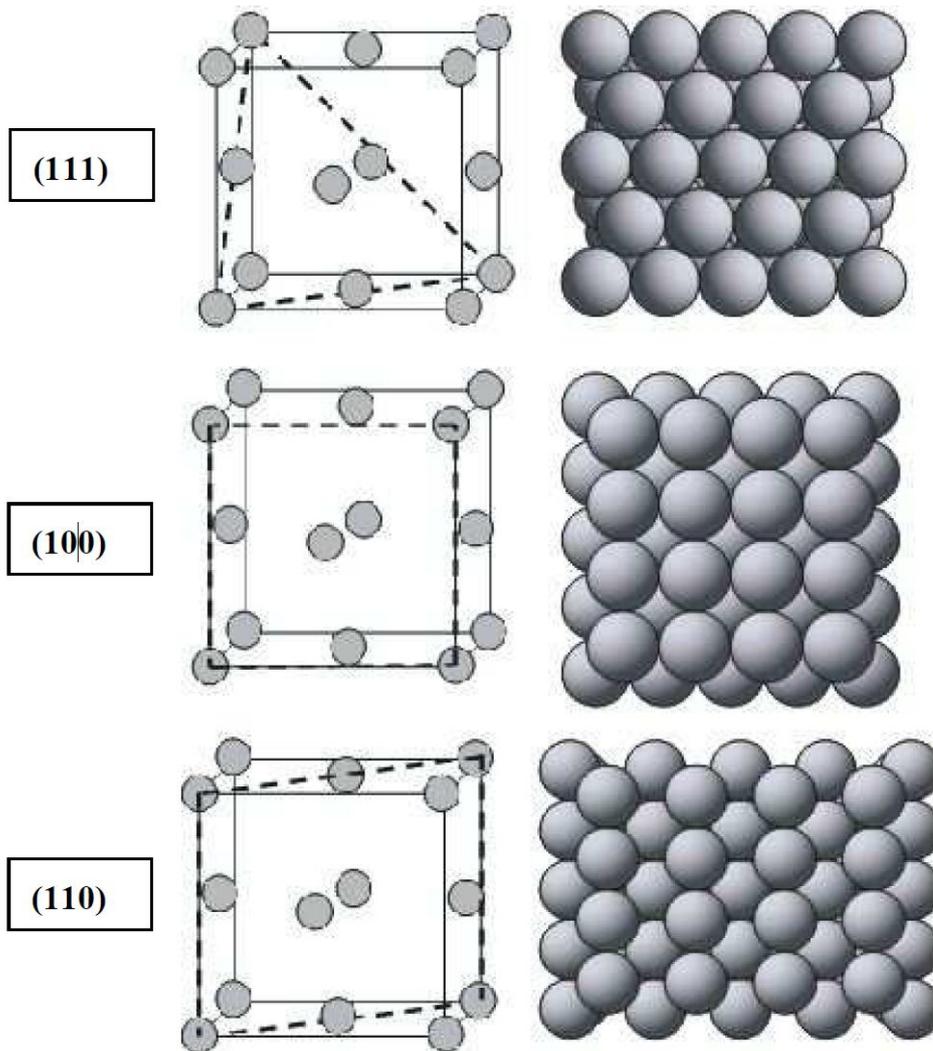


Abb. 1.5 Oberflächen Strukturen für kleine Miller-Indizes bei fcc Kristallen[9].

Die Einkristalle können auch entlang einer Ebene mit hohem Miller-Indizes geschnitten sein. Die Oberfläche solcher Einkristalle hat flache Terrassen, die durch Stufen und/oder Knicke getrennt sind. Bei der Wahl der kristallographischen Orientierung können die Stufenzahl und Terrassenbreite variiert werden, was bei der Untersuchung der Wirkung von Defekten auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberfläche ist.

Die populärste Nomenklatur von gestuften Kristallen heißt Langsystem, bei dem die Bezeichnungen zweiteilig sind. So z. B.: $n(hkl)_t *(hkl)_s$, wobei $(hkl)_t$ und $(hkl)_s$ kleine Miller-Indizes für Terrassen bzw. Stufen sind, und n bezeichnet die Atomzahl, die die Terrassenlänge beträgt, einschließlich dem ersten und dem letzten Atom.

2 Reibungstheorie

2.1 Reibungsgesetze

Unser Alltagsleben ist eng mit Reibungskräften und deren Gesetzen verbunden. Das Verständnis dieser Gesetze ist wichtig für die Optimierung der Produktion und der Arbeitsprozesse. Tribologie - die Reibungslehre, die sich mit der wissenschaftlichen Beschreibung von Reibung, Verschleiß und Schmierung befasst – hat eine langjährige Geschichte[10]. Wesentliches zum Fortschritt in der Tribologie wurde schon vor einigen Jahrhunderten beigetragen. Damals wurden die grundlegenden Entdeckungen gemacht und Hauptgesetze der Reibung formuliert.

Das erste Gesetz: Die Reibungskraft F_L nimmt linear mit der Normalkraft F_N zu. Der Proportionalitätskoeffizient trägt den Namen Reibungskoeffizient und ist eine wichtige Größe in der Tribologie.

$$F_L = \mu F_N \quad (7)$$

μ - Reibungskoeffizient

Das zweite Gesetz: Die Reibungskraft ist unabhängig von der Größe der Kontaktfläche.

Das dritte Gesetz: Die Gleitkraft ist unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit.

Die Gesetze sind gut im Makromaßstab anwendbar, in den Fällen, wenn die Reibung ohne Schmierung verläuft. (Das nennt man auch Coulombreibung).

Die Entwicklung des AFM, die im Jahr 1982 dank Gerd Binnig stattgefunden hat[11], hat der Tribologie die zweite Aufschwungsphase in ihrer Entwicklungsgeschichte ermöglicht. Es wurden Phänomene im Nanomaßstab erforscht und dabei große Fortschritte gemacht. Die Untersuchung der atomaren Wechselwirkung hat einen wesentlichen Beitrag zur Reibungslehre geleistet, insbesondere für das elementare Verständnis der Gesetze der Tribologie. Bei der Entwicklung der Nanotribologie wurden Phänomene herausgefunden, die auf der Nanoskala mit den klassischen Reibungsgesetzen in Widerspruch kamen. Übersichtsartikel zu den letzten

Untersuchungen in Nanotribologie sind in der folgenden Forschungsliteratur zu finden[12][13][14].

Heutzutage steht es fest, dass die Gesetze der makroskopischen Reibung aus der Summe der Erscheinungen und Phänomene erklärt werden können, die in Nanomaßstab erforscht werden.

Ziel dieser Arbeit ist sowohl die Untersuchung des Einflusses der elektrochemischen Modifikation der Oberfläche auf die Reibungskraft, als auch die Erforschung physikalischer Eigenschaften der Elektrodoberfläche unter äußerer Belastung.

2.2 Das Prinzip des Rasterkraftmikroskops

Mit Hilfe des AFMs ist es möglich Oberflächen zu vermessen und abzubilden, indem diese mit einem Cantilever abgetastet werden. Zur Detektierung der Auslenkung des Cantilevers wird ein Laserstrahl benutzt, der auf dessen Rückseite ausgerichtet und auf einen Vier-Quadranten Photodetektor reflektiert wird (Abb. 2.1).

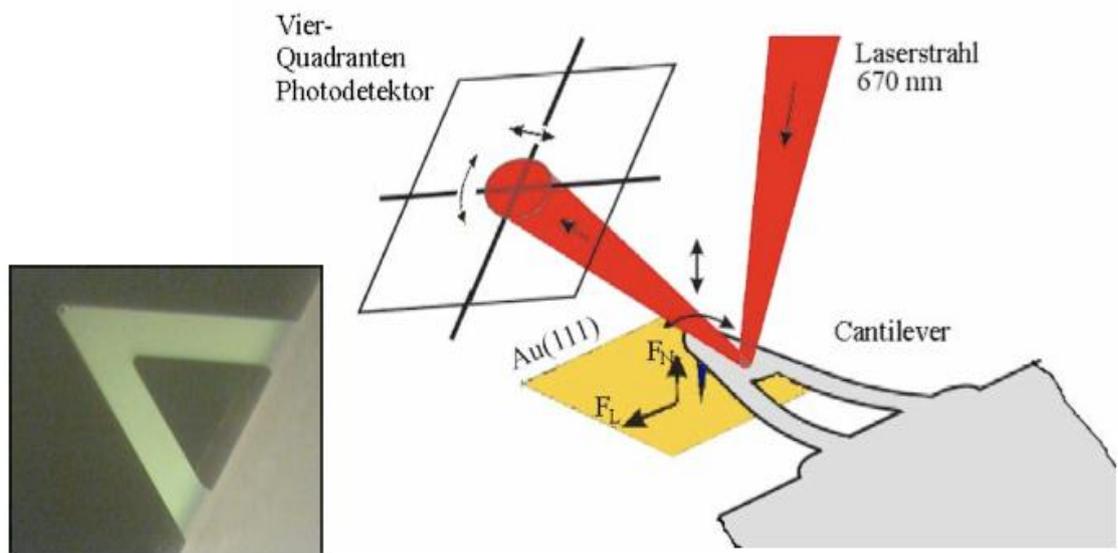


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Funktionsweise des AFM, links eingefügt ist eine lichtmikroskopische Beispielaufnahme einer Spitze (aus[15])

Beim Scannen der Oberfläche wird der elastische Cantilever bei topographischen Veränderungen mit anschließendem Nachweis durch den Photodetektor ausgelenkt. Die Steuerung des Cantilevers wird mittels pikometerpräziser Piezokeramik durchgeführt.

Die dabei wirkenden attraktiven und repulsiven Kräfte und Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen können durch das Lennard- Jones- Potential beschrieben werden.

$$E(r) = -A/r^6 + B/r^{12} \quad (8)$$

A, B = stoffspezifische Konstanten

r = Abstand

Ein umfassender Überblick der wirkenden Kräfte ist in den Referenzen [16][17] zu finden.

Der Term mit dem negativen Vorzeichen beschreibt dabei die attraktiven weitreichenden Wechselwirkungen, während der mit dem positiven Vorzeichen die repulsiven kurzreichweitigen Wechselwirkungen beschreibt (s. Abb. 2.2).

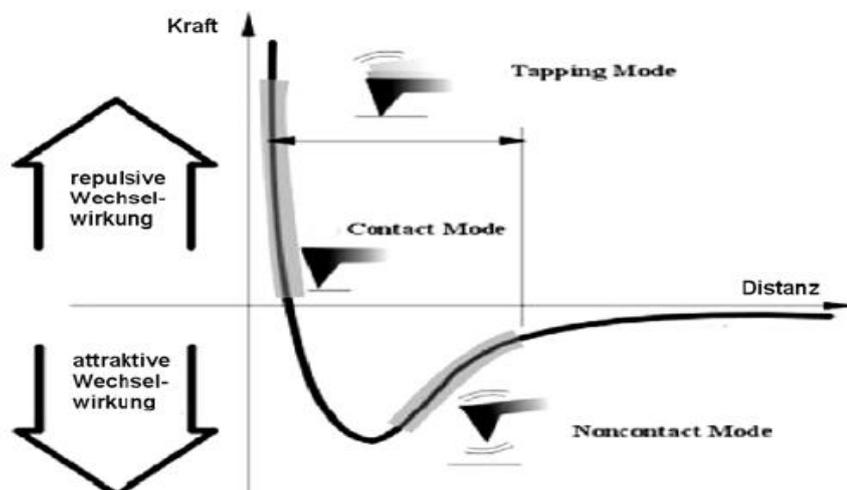


Abb. 2.2 Schema des Lennard- Jones- Potentials mit den Bereichen, in denen der jeweilige Modus des AFMs verwendet wird.(aus[15])

Wie bereits aus Abbildung 2.2 zu erkennen ist, kann in drei verschiedenen Betriebsmodi gearbeitet werden, dem *contact mode*, dem *non contact mode* und dem *tapping mode*.

Im *non contact mode* sowie im *tapping mode* wird die Oszillation des Cantilever angeregt. Im *non contact mode* fährt die Spitze einige Nanometer über der Oberfläche entlang. Es dominieren also die attraktiven Wechselwirkungen. Diese verursachen eine Veränderung der Resonanzfrequenz des Cantilevers.

Hierbei wird die Resonanzfrequenz konstant gehalten, während die Veränderung der Höhe des Scanners gemessen wird.

Der *tapping mode* ist ähnlich dem *non contact mode*, mit dem Unterschied, dass die Oberfläche am untersten Umkehrpunkt der Oszillation berührt wird

Bei der Arbeit im *contact mode* kann die atomare Auflösung erreicht werden[18, 19]. Es herrscht dauerhaft Kontakt zwischen Probe und Cantileverspitze. Folglich dominieren die repulsiven Wechselwirkungen, die detektiert werden, wodurch es zu Schäden und Abrieb an Cantilever und Probe kommen kann. Jedoch ist es möglich das Reibungsverhalten der Oberfläche durch Messung der Verdrillung des Cantilevers aufzuzeichnen, welche durch Scherkräfte verursacht wird (Abbildung 2.3).

Lateralverdrillungen des Cantilevers werden durch Lateralkraft- oder Reibungskraft verursacht. Bei Reibungskraftmessungen mit dem AFM werden zwei Abbildungen gewonnen, da die Spitze einmal vor- und einmal rückwärts über die Fläche gezogen bzw. geschoben wird. Die Richtungsänderung führt nicht zur Änderung der Reibungskräfte, nur die Aufzeichnung dieser Kräfte ändert sich im Vorzeichen.

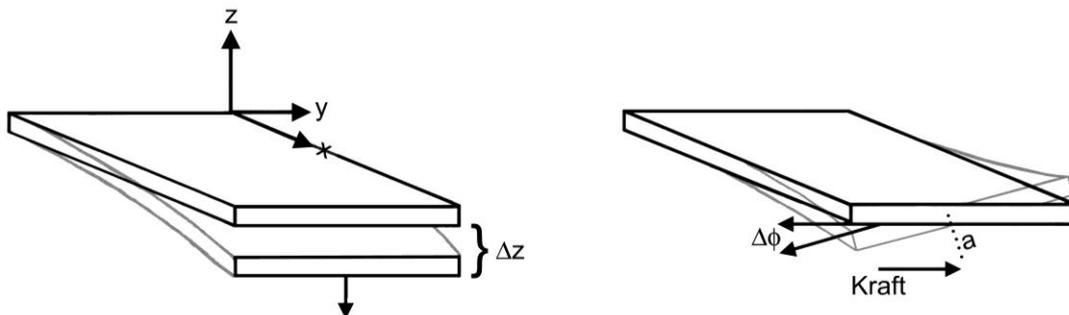


Abb. 2.3 Schematische Darstellung der Verbiegung (links) und der Torsion des Cantilevers (rechts). Abbildung aus[20]

Das Prinzip der Auswertung der Reibungskraft als Differenzbild der zwei oben erwähnten Bilder ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

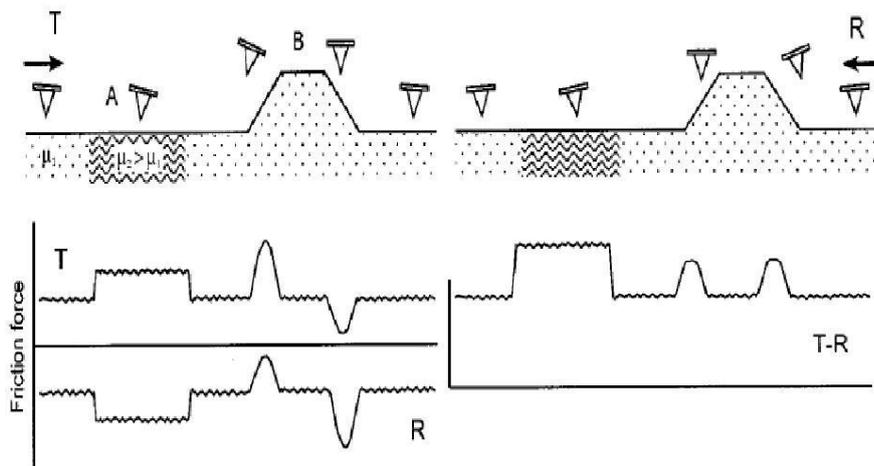


Abb. 2.4 Auftragung der Signale der Reibungskraft bei unterschiedlichem Reibungskoeffizienten und Oberflächendefekten (aus [13])

Auf dem Bild sehen wir die schematische Darstellung der Oberfläche mit dem geometrischen Defekt und Bereichen unterschiedlichem Reibungskoeffizient. Ebenso ist der Lauf der Cantilevers vor- und rückwärts zu sehen. Auf demselben Bild unten sehen wir schematische Signale, die vom Photodetektor erfasst werden, und deren Differenz, die die Reibungskraft auf der gegebenen Oberfläche darstellt. Auf dem summarischen Bild T-R ist die Differenz von trace- und retrace-Signalen dargestellt.

Denn die Verbiegung des Cantilevers ist als in Vorlauf und Rücklauf unterschiedlich, dann hat das Reibungssignale in Vor- und Rücklauf ein unterschiedliche Verzeichen. Beim Aufsteigen des Cantilevers auf die Defektstufe wird die Reibungskraft größer und der Signal wird positiver. Beim Stufenabstieg ist die Lateralkraft (scheinbare Reibungskraft) negativ. Durch Differenzbildung wird auch für die Stufe die reine Reibungskraftänderung erhalten. Hier und weiter in der Arbeit hat die Reibungskraft im Tracesignal negative Werte und im Retracesignals positive Werte.

2.3 Kraft-Abstandskurven

Auf dem Bild 2.5 ist die schematische Darstellung einer Kraft-Abstandskurve zu sehen, mittels derer die Adhensionskräfte zwischen des Cantilevers und Oberfläche untersucht werden können.

Mit Hilfe dieser Methode ermitteln wir aber nur die Verbiegung des Cantilevers, ohne diesen lateral in Bewegung zu setzen und folglich können wir kein Signal der Torsionsauslenkungen beobachten.

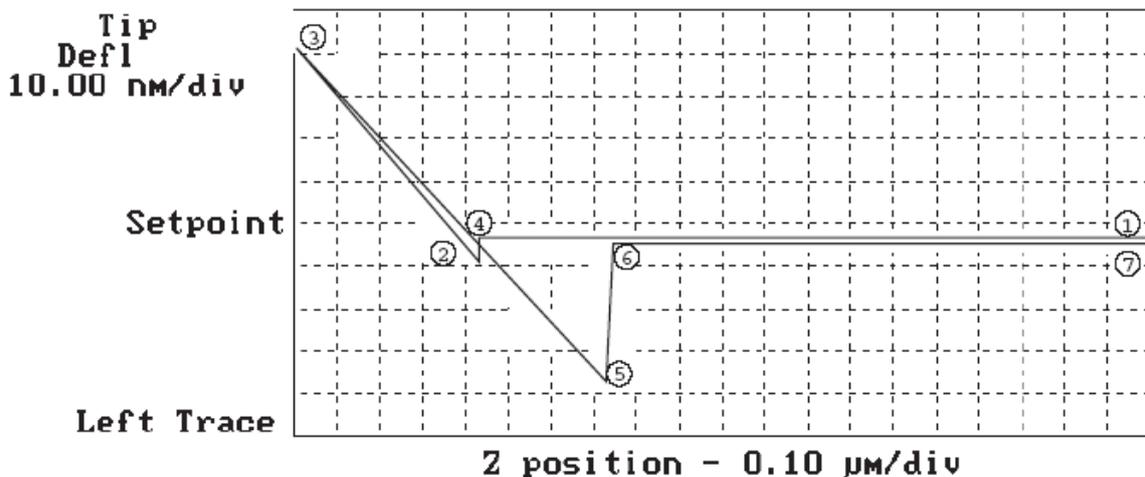


Abb. 2.5 Kraft-Abstandskurve. Abbildung aus [20]

Das Prinzip dieser Methode besteht in der Annäherung und Entfernung des Cantilevers zur bzw. von der Oberfläche. Am Beginn der Cantileverbewegung zur Probe von Punkt 1 zum Punkt 2 (Abb. 2.5) verändert die Kurve ihren Lauf nicht. Daraus kann man schließen, dass bei der Annäherung zur Oberfläche der Cantilever im Ruhezustand bleibt. In der Position 2 (s. Abb. 2.5) kommt die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche. Der Grund für die leichte Biegung des Cantilevers zur Seite der negativen Kräfte, die ebenso auf dem Bild 2.5 zu sehen sind, ist die Wirkung von Adhensionskräften zwischen Cantilever und Probe. Die weitere Annäherung des Cantilever zur Oberfläche passiert mit konstanter Geschwindigkeit des Piezo, was aus der Neigung der Gerade 2-3 ersichtlich wird. Wenn der angegebene Grenzwert im Punkt 3 erreicht wird, beginnt der Piezo den Cantilever von der Oberfläche wegzuziehen. (Gerade 3-4 verfügt über dieselbe Neigung, somit auch über dieselbe Geschwindigkeit der Piezo wie die Gerade 2-3).

Bei der Loslösung des Cantilevers von der Probe können in einigen Fällen sehr große Adhensionskräfte zum Vorschein kommen. Die negative Kraft der Cantileverbiegung in der Position 5 ist die Kraft, die für die Loslösung des Cantilevers von der Oberfläche der Probe benötigt wird. Die Hysterese zwischen 4-5-6 zeigt den Energieaufwand für die Loslösung.

2.4 Bestimmung der Normalkraft

Wenn die normale Federkonstante vorab bekannt ist, so wird für die Kalibrierung der Normalkraft die Methode der Kraftabstandskurve angewendet (s. Abb. 2.5). Bei der Arbeit mit dem AFM, das mit Hilfe des Programms "Nanoscope" gesteuert wird, wird in dem Controlpanel die Normalkraft (Setpoint) in Volt eingestellt (der Zielwert der Cantileversauslenkung in normale Richtung). Dann kann die Normalkraft bei dem eingestellten Setpoint durch das Multiplizieren vom Weg, der vom Cantilever für Überwindung der aufgegebenen Größe gebraucht wurde, und der Federkonstante (über das Hook'sche Gesetz) ausgerechnet werden.

$$F_N = S \cdot k_{Norm} \quad (\text{Hooke'sches Gesetz}) \quad (9)$$

F_N - die Normalkraft (nN);

S - Cantileverauslenkung;

k_{Norm} - normale Federkonstante des Cantilevers.

Die Normale Federkonstante des Cantilevers wird von dem Hersteller in der mitgelieferten Dokumentation angegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Typ vom Cantilever von der Firma Veeco von Typ MPP-31100 Silizium mit normaler Federkonstante $k_N = 0,9 \text{ N/m}$ verwendet.

Eine Übersicht über die experimentelle Bestimmung von Federkonstanten ist in den Referenzen [16, 21] zu finden.

2.5 Das Tomlinson-Modell der Reibung

Das AFM kann ebenso verwendet werden, um eine atomare Reibungsauflösung zu bekommen. Das Tomlinson-Modell erklärt das Signal der Torsionsauslenkung, das beim Scannen über sehr kleine Oberflächebereiche (Nanomaßstab) beobachtet wird. Eine sehr ausführliche Beschreibung wurde zum ersten Mal von Prandtl in [22] angeboten und wurde von Tomlinson in [23] weiter entwickelt. In der Nanotribologie trägt das Modell daher den Namen Prandtl-Tomlinson-Modell (oder einfach Tomlinson-Modell).

Ein elastische Körper (Konus in Abb. 2.6) gilt als Cantilevermodell und zieht über die Oberfläche, die durch das Atomgitter eine räumliche und energetische Korrugation hat.

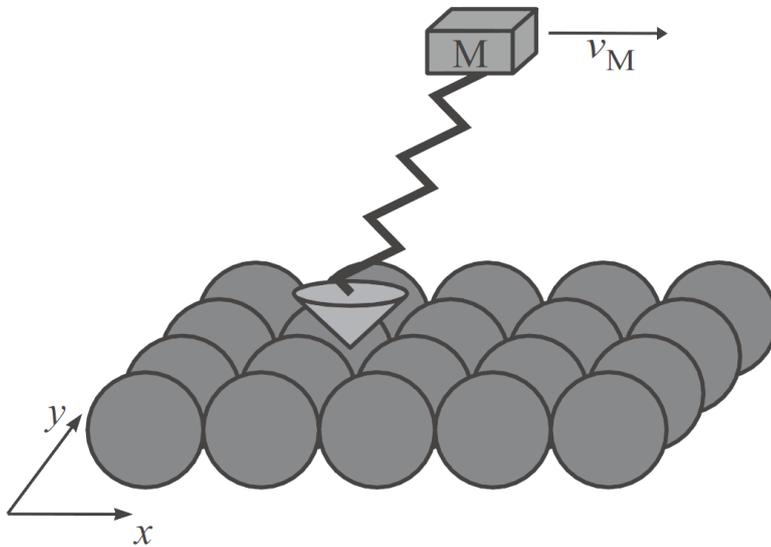


Abb. 2.6 Tomlinson-Modell für die atomare Auflösung (aus[24])

Der Konus ist an den Körper M mit einer Feder gebunden, deren Federkonstante die der Cantilevers-apex [25] darstellt. Die Federkonstante des Cantilever-apex ist üblicherweise geringer als die von dem Cantilever selbst. Die beiden Potentiale, und zwar von dem Cantilever-apex und der Oberfläche bilden ein gemeinsames Potential (s. Abb. 2.7).

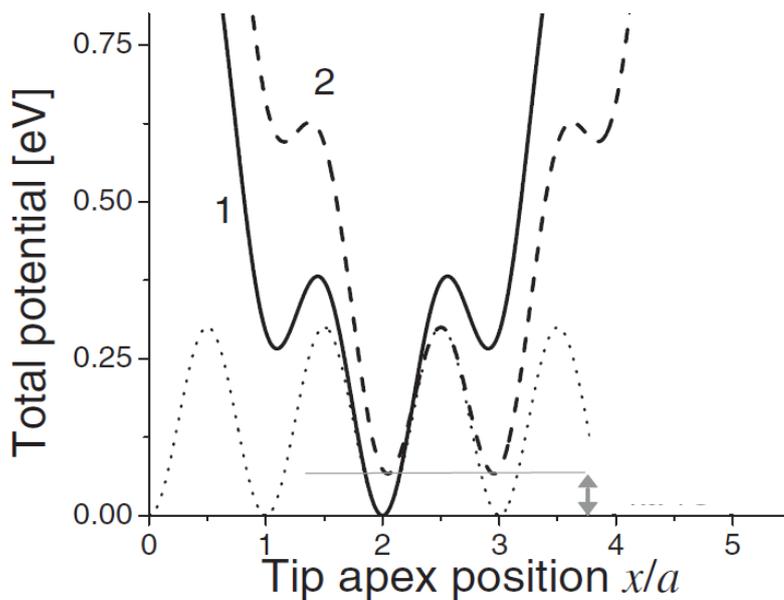


Abb. 2.7 Gesamtpotential U gegen tip-apex position (aus [25])

In der Position 1 erreicht dieses Potential sein Minimum, aber bei der Bewegung Cantilevers über die Oberfläche oder dessen Verschiebung um einen Gitterabstand "a" bekommt das gemeinsame Potential ein neues Minimum, das als mögliche Stelle der Cantileverposition im nächsten Moment in Frage kommt. Der Übergang von der Position 1 zur Position 2 wird von dem s.g. "stick" begleitet, dabei steigt die Torsionsbelastung des Cantilevers. Der Übergang der Cantileverspitze zum neuen Minimum in der Position 2 wird hingegen als plötzlichere Entspannung "slip" bezeichnet und von einer Cantileverrelaxation begleitet. Somit hat dieser Prozess den Namen „stick-slip“ bekommen. Das Reibungssignal, das wir bei der Bewegung des Cantilevers beobachten können, hat die Form einer Sägezahnkurve (Abb. 2.8b). C. Mathew et al. [26] Die erste atomare Stick-Slip Auflösung wurde im Jahr 1987 erhalten. Zum heutigen Zeitpunkt ist dieser Effekt gut erforscht und wird in folgenden Publikationen erläutert[27], [13], [28], [29], [30].

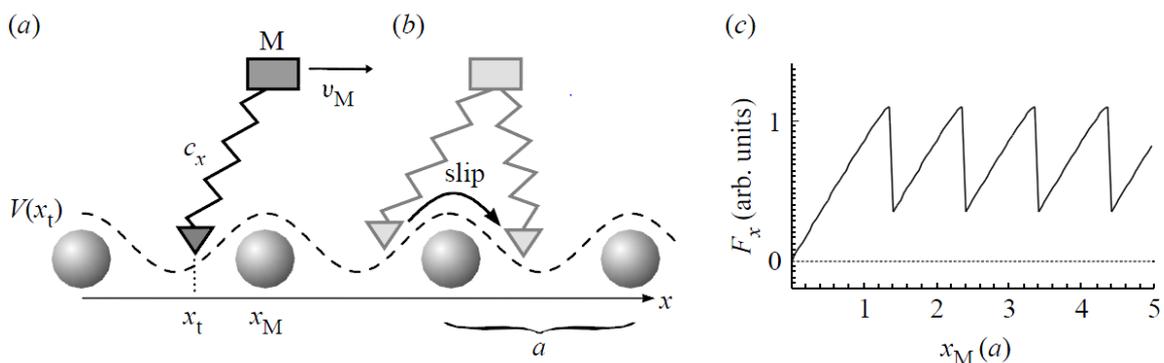


Abb. 2.8 (a) Spitzenposition im Potentialminimum, Reibungskraft nimmt mit Spitzenbewegung zu (Stick); (b) Spitzensprung in das nächste Potentialminimum (Slip); (c) Sägezahnkurve des Reibungskraftsignals bei atomarem Stick-Slip (aus[31])

Beim Scannen der Oberfläche entsteht, eine Linie nach der anderen, ein zweidimensionales Bild vom Oberflächengitter. In der Abbildung 2.9 sind die Ergebnisse der stick-slip-auflösung dargestellt, die bei Untersuchungen auf einer Graphitoberfläche bekommen worden sind (2.9a). Das Bild 2.9b zeigt uns eine Simulation dieses Experimentes.

Die Simulation erzeugt eine Zick-Zack-Bewegung der beiden Festkörper gegeneinander, die bei genauen Analysen mit dem wirklichen Verhalten der Spitze gut übereinstimmt, wie sich am experimentellen Bild (a) erkennen lässt. Demnach bewegt sich die Spitze durch die Potentialminima der Oberfläche in einer Zig-Zag-Bewegung, die nicht immer eine geraden Weg des Cantilevers entspricht.

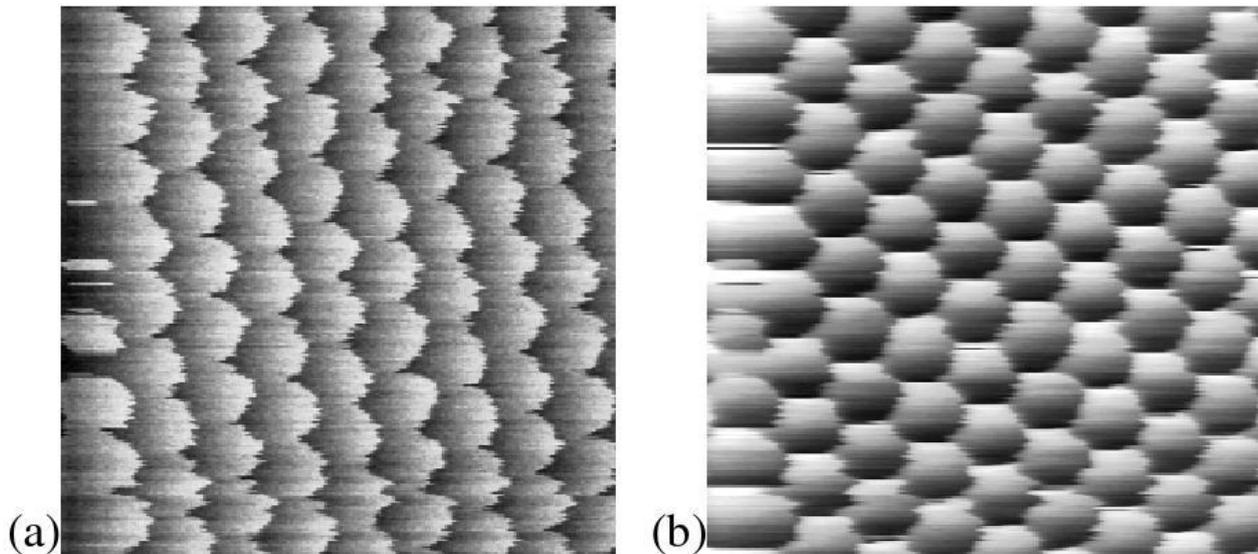


Abb. 2.9 Reibungskraftbild bei Stick-Slip-Auflösung im Experiment (a) und Simulation (b) (aus[24])

Die atomare Auflösung ist die energetische Oberflächenkarte, die eine Interaktion zwischen Oberflächen- und Spitzenatome vorgstellt. . Dank dieser Untersuchungen kann man heute Theorien entwickeln, die für die Beschreibung der Oberflächendiffusion hilfreich sind[33], [34], [35].

Wegen der unterschiedlichen Vorzeichen werden die beide Trace- und Retrace Signale nach der Zusammenfassung eine Hysterese bilden. Abbildung 2.10 stellt Stick-Slip-Hysterese dar.

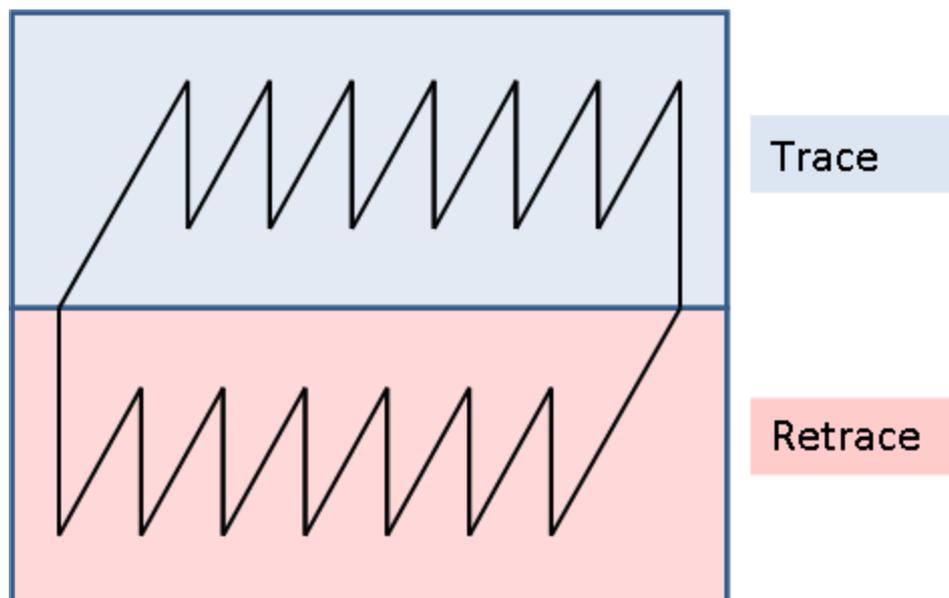


Abb. 2.10 Zusammenfassung Trace und Retrace Signals von Stick-Slip-Auflösung

Die Fläche der Hysterese zwischen Trace- und Retrace-Signale ergibt die Energiedissipation. Es wurde auch festgestellt, dass die stick-slip-Kurve sogar bei Null-dissipation präsent sein kann. Socoliuc et al.[36] haben die Ergebnisse der praktischen Untersuchungen auf NaCl(001) Kristal zusammen mit theoretischen Voraussetzungen verglichen und veröffentlicht. Bei der Beschreibung des Zugs des Cantilevers von einem Potentialminimum zum anderen wird in der o.g. Arbeit zwischen dauerhaften (continuous) und sprunghaften (jumping) Bewegungen unterschieden, die durch das Verhältnis der Energie (E_0) zur Elastizität bedingt werden. Letztere wird durch den folgenden Parameter beschrieben (gilt streng nur für $\eta \approx 1$)

$$\eta = \frac{2\pi F_L^{\max}}{k_{\text{exp}} a} - 1 \quad (10)$$

wo F_L^{\max} - maximaler Wert der Reibungskraft auf der Sägezahnkurve
 k_{exp} - Neigung der Lateralkraft gegen die x-Position am Anfang der Stickphase;
 a - Periodizität des Gitters

Wenn $\eta \leq 1$, dann ist der Dissipationswert der stick-slip-Hysterese Null (smooth sliding), und wenn $\eta > 1$, so beobachten wir Dissipation zwischen trace und retrace (stick-slip). Die Dissipation verschwindet bei kleinen Normalkräften noch bevor die Spitze den Kontakt mit Oberfläche verliert (Abb. 2.11).

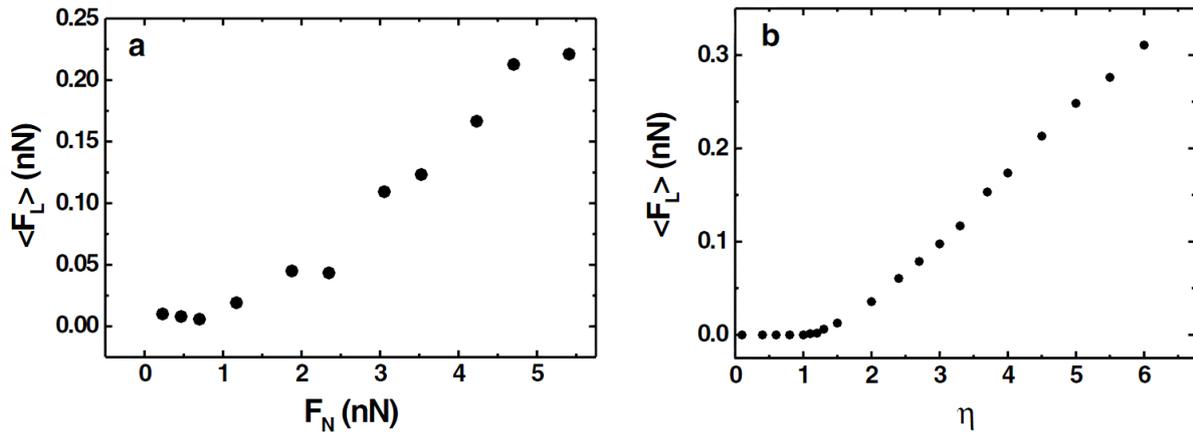


Abb. 2.11 a) Mittlere Lateralkraft gegen Normalkraft **(b)** Mumerische Berechnung der mittleren lateralkraft als Funktion von η im eindimensionalen Tomlinson-Modell[36]

Ein wichtiger Parameter der stick-slip-Kurve ist die Neigung der Linie im Stick Bereich. Diese Neigung stellt die Federkonstante in dem System Spitzapex/Oberfläche dar [25].

Nicht jede atome Auflösung entspricht im Detail dem untersuchten Substratgitter. Oft ist die Distanz zwischen zwei Minima kleiner als die tatsächliche Gitterkonstante, weil die Atome des Cantilever-apex mobiler sind als die von des Massivencantilevers[37]. Diese Atome schwingen innerhalb der Grenzlinie von quer gegenüber liegenden Minima, während der Massivencantilever selbst im Ruhezustand bleibt. Dieser Prozess führt zu einem verkürzten stick-slip-Signal. So haben z. B. Hölscher et al. [Hölscher, 2002 #9366] während der Experimente auf der HOPG-Oberfläche als Ergebnis stick-slip mit kleinerer Periodizität bekommen als die, durch die theoretischen Ausrechnungen vorhergesagte. Die Periodizität, die im Experiment erhalten wurde, entspricht den Zonen von den quer gegenüber liegenden Minima (s. Abb. 2.12).

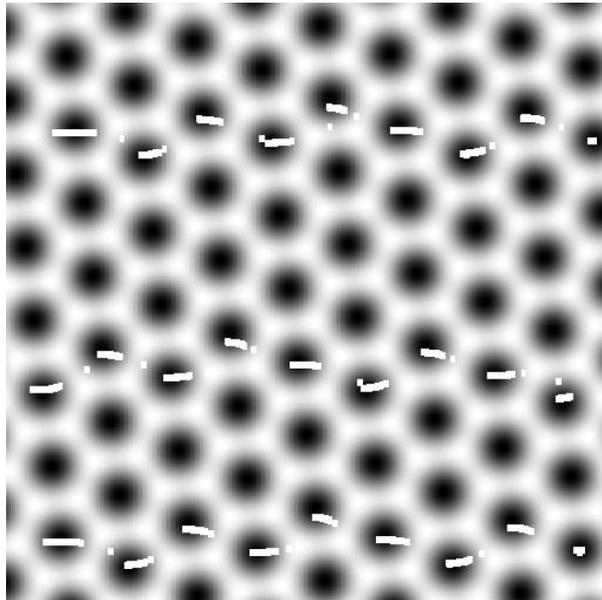


Abb. 2.12 HOPG Periodizität und der Weg des Cantilever-Apex (weiße Striche) (aus 24)

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten sind auch in den anderen Quellen zu finden[38][39].

Im Nanometermaßstab muß auch die Kommensurabilität der Spitzenoberfläche in Betracht gezogen werden. Eine Menge wissenschaftlicher Literatur ist der Forschung in diesem Bereich gewidmet[40][41].

Dienwiebel et al.[42] haben die Auswirkung von Kommensurabilität einer ausführlichen Analyse als Simulation sowie als Experiment auf einer Graphitoberfläche unterzogen. In dieser Arbeit haben sie die folgenden Ergebnisse aufgeführt: Bei extrem kleiner Belastung des Cantilevers sind die Reibungskräfte minimal. Reibungskraft wurde nur in den Bereichen beobachtet, in denen Oberflächen- und Cantileveratome kommensurabel zueinander waren. Kommensurabilität kommt dabei alle 60° vor (s. Abb. 2.13).

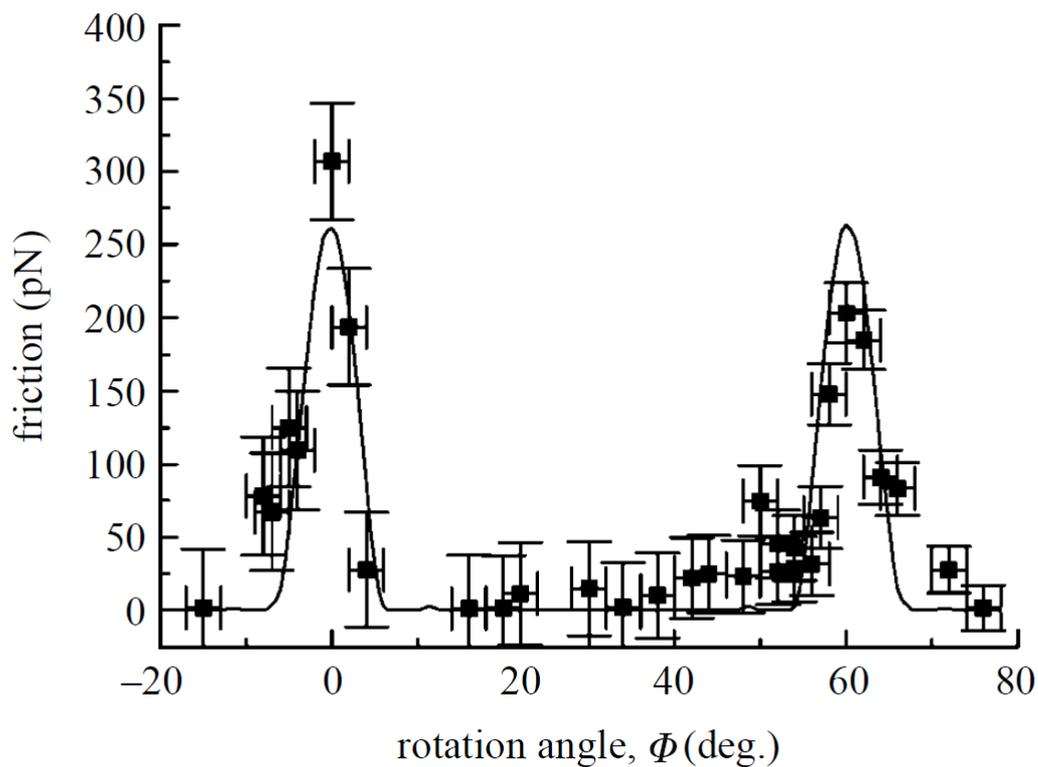


Abb. 2.13 Reibungskräfte aus Stick-Slip Analyse in Abhängigkeit vom Winkel der Scanningrichtung zwischen Tungsten-Cantilever und HOPG-Oberfläche[42]

Dieser Winkel entspricht dem ausgerechneten Kommensurabilitätswinkel zwischen Graphitoberfläche und Wolframspitze. D.h. im Bereich, wo die Reibungskraft kleine ist, ist die atomare Auflösung nicht möglich. Der Effekt der anomal niedrigen Reibung wird auch Superlubricity genannt. Superlubricity bestätigt Amontons Gesetz und demonstriert außerdem experimentell, dass bei sehr kleiner bzw. wenig effektiver Normalkraft (das Thema des Kapitels 5.3) keine AFM atomare Auflösung der Oberfläche nicht zu bekommen ist.

Bei der Vergrößerung der Normalkraft nimmt auch die Lateralkraft zu. Dieses Reibungsgesetz gilt sowohl für den Makro- als auch für den Nanomaßstab. Bei Vergrößerung der Belastung wird die Kontaktfläche bei gleichbleibender effektiver Normalkraft ebenfalls größer. Nur bei extrem kleinen F_N ist F_L nicht proportional zum F_N [43]. Schwarz et al. haben auch den Effekt der anomal niedrigen Reibung bei kleinen Normalkräften auf amorphem Kohlenstoff in UHV entdeckt (S. Abb 2.14).

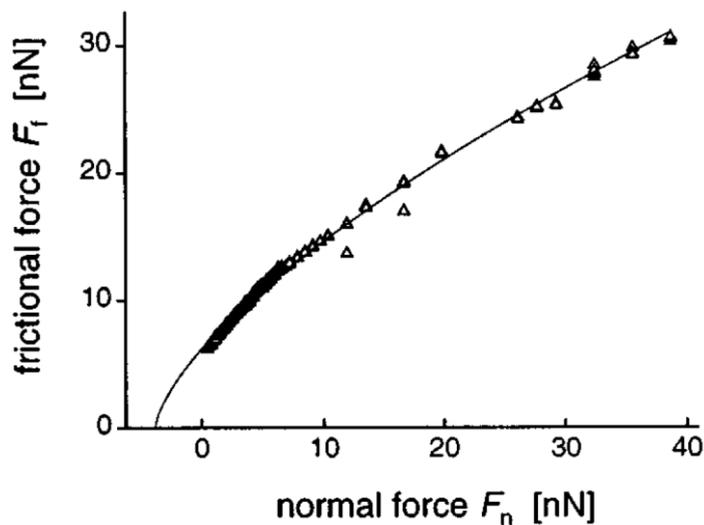


Abb. 2.14 Reibungskrafte als Funktion der Normalkraft (aus[43])

So wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Kontaktfläche und der Lateralkraft festgestellt. In diesem Artikel sind Formeln für die Berechnung der Relation der geometrischen Kontaktfläche von der Cantileverkrümmung, von physikalischen Eigenschaften des Cantilevers und von der Normalkraft aufgeführt.

Bei der Steigerung der Normalkraft vergrößern sich auch die stick-Kräfte des Cantilevers an der Oberfläche. Bei extrem großen F_N wird die potentielle Energie an der Oberfläche so groß, dass ein Sprung zum nächsten Potentialminimum verhindert wird. Daher kann der Cantilever ein, zwei oder sogar noch mehr Potentialminima überspringen, was durch seine Federkonstante und Kontaktfläche bestimmt wird[44].

Dieser Effekt ist unter dem Terminus multiple slip bekannt und wurde experimental zum ersten Mal Carpick und mitarbeitern[44] und demnächst Meyer[45] erforscht. Das Bild 2.15 zeigt die Resultate der Gruppe aus Basel.

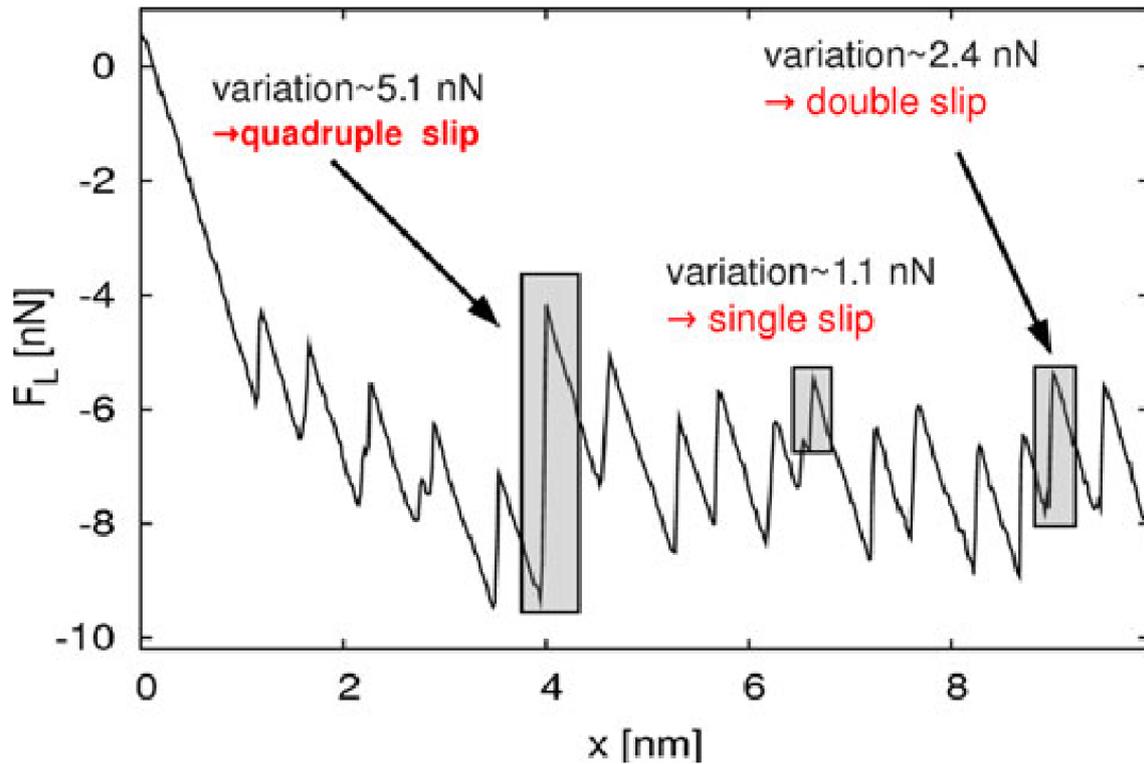


Abb. 2.15 Stick-slip Kurve auf NaCl bei $F_N = 91$ nN aus [45]

Auf dem Bild sind single-, double- und sogar quadruple slips zu sehen, die bei der hohen Normalkraft erhalten worden.

Nicht alle Kristalle verhalten sich gleich. Bei den Erforschungen im Nanomaßstab ist oft mit Oberflächenverschleiß zu rechnen. So ist aus der Arbeit[46] ersichtlich, dass Verschleiß auf der Au(111)-Oberfläche in UVH bei höheren Normalkräften als auf der Cu(100)-Oberfläche stattfindet.

In Abb. 2.16 werden das oben Gesagte schematisch zusammengefasst.

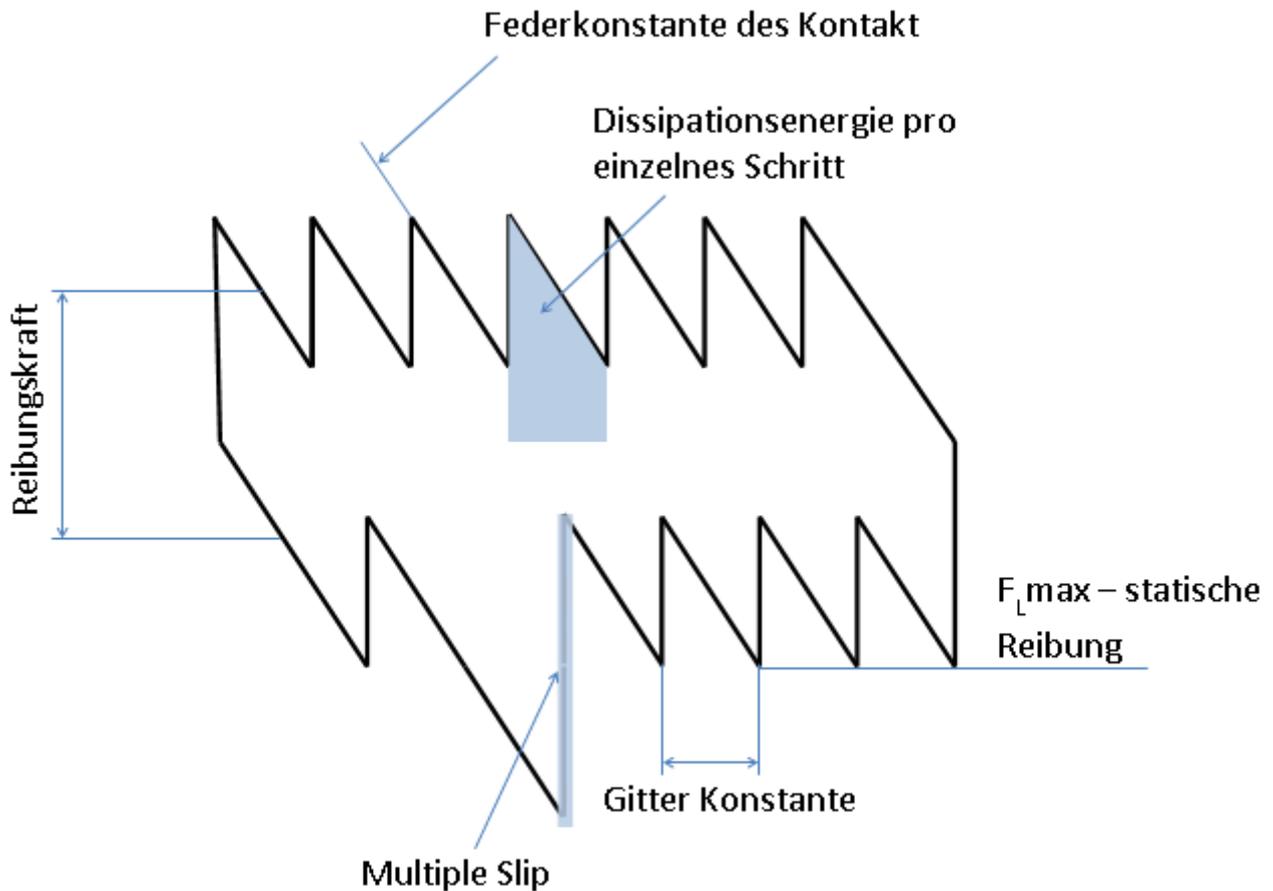


Abb. 2.16 Stick-slip Kurve mit physikalischer Bedeutung der erhaltenen Größen

2.6 Reibungskraft auf Kristalldefekten

Ein Wichtiger Aspekt der Nano-Tribologie ist die Analyse der Reibung an Kristallstufen und an den Defektstellen eines Kristalls. Der etablierten Theorie über Energiedissipation zufolge[47][48], sind die wichtigsten Dissipationskanäle Stöße an Unebenheiten und Ungleichmäßigkeiten der Oberfläche, deren plastische Deformierung und geometrisch bedingte Richtungsveränderungen der Normalkraft. Weitere Dissipationskanäle sind die Adhäsion der reibenden Körper, chemische und physikalische Atomwechselwirkung, Van-der-Vaals-Wechselwirkung beim Kontakt[14][47].

Bei der Analyse der Reibungskraft an monoatomaren Kristallstufen müssen alle diese berücksichtigt werden. Dabei wird die Reibungskraft größer oder kleiner je höher oder tiefer der Cantilever stieg bzw. Oberflächenstoß ist. Aber beim Lauf des Cantilevers abwärts

verschwinden die Reibungskräfte nicht ganz, wie es auf geometrischen Defektstellen passiert [49] (siehe Kapitel 2.2).

Der Vorteil des Einkristalls ist seine ebene Oberfläche. Die geometrischen Effekte bei der Arbeit mit Einkristall können unberücksichtigt bleiben. Größere Rolle auf der atomaren Ebene spielen Adhesion- und Van-Der-Vaalskräfte. Die Kristallstufen sind in dem Fall eine höhere Dissipationsstelle. Das liegt nicht nur an geometrischer Form. Die Atome, die an der Oberkante einer Kristallstufe adsorbiert sind, haben die kleinste Anzahl von Bindungen an den Rest des Festkörpers. Atome, die sich auf einer höheren Stufe befinden, können daher nicht willkürlich auf solche Plätze und danach auf eine niedrigere Stufe diffundieren. Für solche Bewegung muss zusätzliche Energie aufgewendet werden. Diese energetische Barriere nennt sich Schwöbel-Barriere[50] (Abb.2.17). Die Schwöbel-Barriere ist auch der Grund für die Vergrößerung der Reibungskraft auf den monoatomaren Stufen sowohl bei der geometrisch unvorteilhaften (von unten nach oben) als auch bei der vorteilhaften (von oben nach unten) Bewegungsrichtung des Cantilevers.

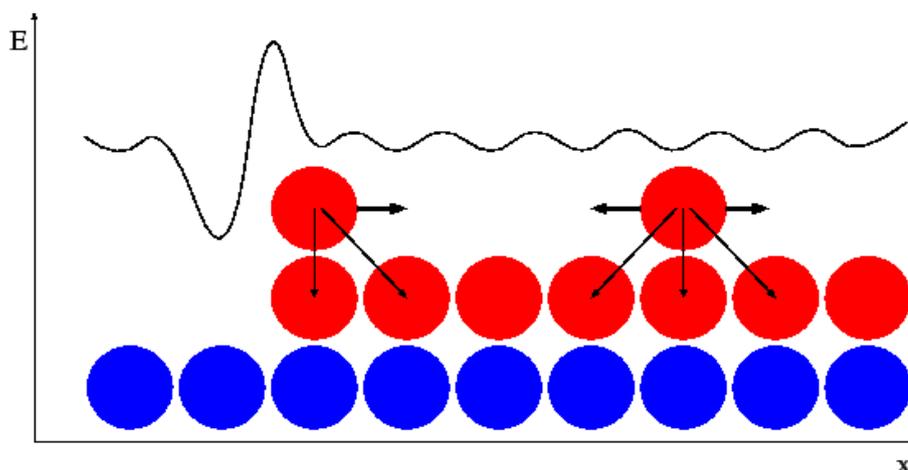


Abb. 2.17 Schwöbelbarriere mit Energiediagramm (aus[51])

Hölscher et al. haben die Einwirkung der Schwöbel-Barriere auf die Energiedissipation bei der Bewegung in beide Richtungen an mono, bi- und pentaatomaren Stufen eines Graphitkristalls[52] untersucht. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reibungskraft mit steigender Normalkraft bei der Bewegung von unten nach oben linear zunimmt und bei der absteigenden Bewegung des Cantilevers von der Belastung unabhängig ist. Die Autoren erklären das durch die Änderung in Tomlinson Model auf der Stufe.

Untersuchungen zur Reibungsanisotropie sind selten. In[53] wird gezeigt, dass die Reibungskraft bedeutend höher bei einer Scannrichtung senkrecht zu den Kristallstufen ist als bei der parallelen Scannrichtung.

2.7 Reibungskraft in Lösungen

Bei fast allen Reibungsprozessen sowohl in der Natur als auch im Technologiebereich ist ein Schmiermittel vorhanden. Sogar bei der trockenen Reibung in der atmosphärischen Umgebung erfolgt Wasseradsorption aus der Atmosphäre, das an der Oberfläche der reibenden Körper als dünne Schicht vorhanden ist. Somit sind sowohl für die angewandte als auch für die fundamentale Tribologie die Untersuchungen der Reibung mitsamt Schmierstoffen und Elektrolytlösungen von besonderem Interesse.

In Elektrolytlösungen wirken die Wechselwirkungskräfte des Cantilevers und einer Oberfläche nicht direkt vom Cantilever zur Oberfläche, sondern über das dritte Medium, und zwar über die Lösung. So ist die Van-der-Waals-Kräfte zwischen Probe und Spitze bei gegebenem Abstand viel kleiner als im Vakuum[54][55].

Die van-der-Waals-Kraft beträgt z.B. für eine SiO₂-Spitze in der Nähe einer Metalloberfläche im Wasser nur 22% von der im Vakuum, in Ethylenglykol nur 1,6% [56].

Bingelli und Weiland[57] haben die Abhängigkeit der Reibungskraft von dem Oberflächenpotential untersucht, ebenso sind sie näher auf das Thema *Reibung auf den Stufen* eingegangen. Laut ihren Ergebnissen ändert sich die Reibungskraft an einer monoatomaren Kristallstufe des HOPG bei der Änderung des Elektroden-Potential.

Zhu et al.[58][59] haben die Wirkung des Potentials auf die Reibungskraft und den Verschleiß an Eisen in einer Na₂SO₄ Lösung untersucht. Dabei haben sie auf die repulsive Kräfte der Doppelschichtladung und attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Eisen/Eisen und Eisen/Oxidschicht untersucht.

Bei Reibungsuntersuchungen in der elektrochemischen Umgebung spielen sowohl Adsorbate als auch die elektrochemische Doppelschicht besondere Rolle. Diese Umgebung kann unter anderem durch pH-Veränderungen kontrolliert werden. Die Forschungsarbeit von Marti et al.[60] demonstriert uns die Änderung der Reibungskraft zwischen SiN-Spitze und oxidierte Si bei der verschiedenen pH.

Labuda^[61] hat die atomare Auflösung auf Au(111) in Schwefelsäure bekommen. Er hat festgestellt, dass die Auflösung und die Reibungskraft vom elektrochemischen Potential abhängig ist. Beim Potential Zero Charge (pzc) ist die Reibungskraft viel kleiner als bei den negativen oder positiven Potentialen.

Kautek untersucht die Abhängigkeit zwischen Adsorption die/der Halogeniden und Reibungskraft auf einer Silberelektrode^[62]. Gaub[63] hat DNA auf Au(111) im Elektrolyt untersucht. Die Reibungskraft ist vom elektrochemischen Potential abhängig.

In dieser Gruppe haben meine Vorgänger (Nielinger, Hausen) im Bereich der Nanotribologie eine Reihe von Untersuchungen an den elektrochemischen Elektroden (Einkristallen) durchgeführt [64] [65] [66]. Dabei wurde einen Übergang des Reibungskoeffizient im System der Kupfer-Monolage auf Gold(111) und die Steigerung der Reibungskraft bei der Bildung der Adsorbatschicht, wenn diese noch nicht ganz strukturiert ist (Sulfat auf Gold (111)), festgestellt.

Hier werden die Forschungsergebnisse zur Abhängigkeit der Reibungskraft von der Kontaktfläche dargestellt. Ebenso werden die Ergebnisse von Untersuchungen der Reibungskraft am gestuften Kristall veranschaulicht. Der Wechselwirkungsgrad des Cantilevers mit der Oberfläche, die Gründe für den Übergang des Reibungskoeffizienten werden untersucht und die Wirkung von einigen Adsorbaten auf die Reibungs- und Adhensionskräfte wird bestimmt.

3 Experimentelles

3.1 Vorbereitung der Anlagen und Reagenzien

Die wichtigste Voraussetzung für die Arbeit in der Elektrochemie ist die Reinheit des Versuchsaufbaus. Um diese zu erreichen, muss ein sauberes, für die Elektrochemie geeignetes Gefäß vorhanden sein, ebenso wie präparierte Elektroden, Hilfskonstruktionen (Glasfritte u.a.), Anlagen und Einrichtungen, die bei der Arbeit mit elektrochemischen Zellen angewendet werden. Die Arbeit im Labor muss immer mit Latexhandschuhen ausgeführt werden, um die elektrochemischen Behälter vor dem Eindringen und Einwirkungen von organischen Verunreinigungen aus dem menschlichen Körper zu schützen.

Die Reinigung der Glasgeräte erfolgt mit einer „Ausdampfapparatur“. Dabei wird das Wasser der Milli-Q[®]-Qualität verwendet, das nur bis zur Verdampfung erwärmt wird. Chemische Gefäße müssen für 6-7 Stunden in dem Dampfbad gehalten werden. Bei der Arbeit mit metallsalzhaltigen Elektrolyten wurden die verwendeten Geräte im Chromschwefelsäurebad (640 mL Schwefelsäure, 360 mL Milli-Q[®]-Wasser und 21,4 g Chrom(VI)oxid) innerhalb von 2 bis 5 Stunden gereinigt. Pipetten, Pinzetten und elektrochemische Zellen, die man für die Arbeit mit dem AFM benötigt, müssen vor jedem Versuch 1 bis 3 Minuten im Milli-Q[®]-Wasser gekocht werden.

Für die Au-Einkristallreinigung haben wir zwei verschiedene Lösungen verwendet. Die erste enthielt Ammoniakwasser 25% mit Wasserstoffperoxid 30% im Verhältnis 1:1, die zweite Schwefelsäure 96% mit Wasserstoffperoxid (sog. Piranha) ebenso im Verhältnis 1:1. Der Kristall wurde erst 15 Minuten lang ins erste Gefäß gehängt, bevor er mit Milli-Q[®]-Wasser gespült und in die zweite Lösung ebenfalls für 15 Minuten eingetaucht wurde. Diese Prozedur wird 2 bis 3 Mal wiederholt, bis wir den Kristall zum sauberen Zustand (definiert durch CV) geführt haben. Bei der Pt-Einkristallreinigung verwenden wir auch die Ammoniaklösung mit Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1:1 und für die zweite Lösung 65%-ige Salpetersäure. Dieser Kristall wurde ebenso zunächst in die eine und dann in die andere Lösung jeweils für 15 Minuten eingetaucht und damit für den nächsten Arbeitsgang vorbereitet.

Wenn der Kristall sehr verunreinigt war, z. B. durch Austreten von im Kristall eingeschlossenen Elementen, wie z. B. Silizium, oder nach dem Polieren des Kristalls an der Poliermaschine, reinigen wir diesen mit Flusssäure. Um diese Reinigung durchzuführen, lassen wir den Kristall für eine Minute in einem Teflonkolben mit Flusssäure, danach spülen wir ihn

mit Milli-Q[®]-Wasser und tauchen den Kristall anschließend für 2-3 Minuten in die bis zu 70⁰ C erwärmte Kaliumhydroxid-Lösung ein. Bei dieser Arbeit muss ein calciumhydroxid haltiger Bad bereitgehalten werden, damit die für die menschliche Gesundheit gefährlicher Flusssäure im Falle des Verschüttens dieser durch die Calciumkationen gebunden wird.

Bei der Arbeit zur Palladiumadsorption am Goldkristall, muss der Kristall nach jedem Versuch durch Oxidation gereinigt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist in Kibler et al.[67] zu finden. Hier wird Palladium durch Oxidation der Goldoberfläche bei einem Potential von 10 V innerhalb von 20 Sekunden entfernt. Danach entfernen wir die Oxidschicht mit 1 M Salzsäure vom Kristall.

3.2 Verwendete Chemikalien

Die bei der Arbeit verwendeten Chemikalien sind unten in der Tabelle angeführt:

Name	Qualität	Hersteller
Ammoniaklösung 25%	Puriss	KMF
Flusssäure 40%	zur Analyse	Merck
Salpetersäure 65%	zur Analyse	Merck
Salzsäure 27%	Puriss	KMF
Wasserstoffperoxid 30%	medizinisch reinst	Merck
Schwefelsäure 95-98%	Puriss, p.a.	Merck
Kaliumiodid		
Ethanol 99,9%	Puriss, p.a.	Merck
Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat	zur Analyse	Merck
Palladium(II)chlorid	wasserfrei, purum	Fluka
Kaliumhydroxid Plätzchen	zur Analyse	
Nafion 5% solution of 1100 equivalent weight	Zur Analyse	Aldrich
KBr	99.95%	Alpha
Als Lösungsmittel		
Wasser (Milli-Q®-Wasser)	18 MΩ cm-1	Millipore

Für die Kühlung des präparierten Einkristalls haben wir das inerte Argongas 5.0 (Reinheit 99,999 %) der Firma PRAXAIR benutzt.

3.3 Verwendete Materialien

Bei dem beschriebenen Versuch werden als Elektroden die folgenden Einkristalle vom Hersteller MaTeck verwendet: Au(111), Pt(111) und Au(665) mit einem Durchmesser von 1 cm, 3 mm dick, mit $0,5^\circ$ Schnittgenauigkeit und Reinheit 99,99 %. Als Gegenelektroden haben wir Goldplättchen, bzw. Platinplättchen in der H-Zelle oder einen Golddraht oder Platindraht in der AFM-Zelle verwendet. Bei der Arbeit in der H-Zelle dient eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) als Referenzelektrode. In der AFM-Zelle mit Schwefelsäure, iod- oder palladiumhaltiger Lösung, benutzen wir einen Pt-Draht mit einem Potential $E = + 0,98 \text{ V}$ gegen RHE. Einen Kupferdraht verwenden wir als Referenzelektrode in kupferhaltiger Lösung in der AFM-Zelle. In Kupfersalz-Lösung ist das Kupferpotential (Cu/Cu^{2+}) $+0,34 \text{ V}$ gegen RHE. In der AFM-Zelle befindet sich die Referenzelektrode in einer speziellen Kammer, die durch eine Glassfritte vom Hauptvolumen getrennt ist. Bei der Arbeit mit der Pt-Referenzelektrode war in dessen Volumen Schwefelsäure und im Hauptvolumen der zu untersuchende Elektrolyt.

Auf der Abbildung 3.1 ist ein Foto der AFM-Zelle zu sehen.

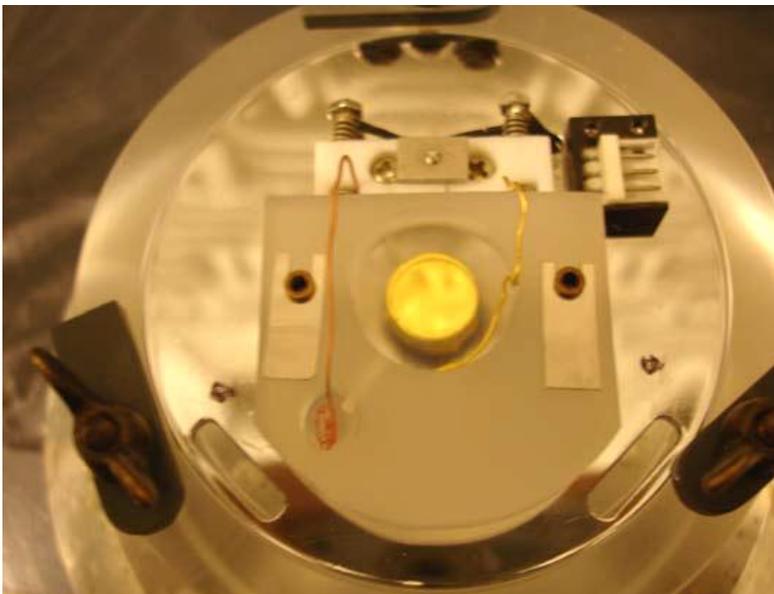


Abb. 3.1 AFM-Zelle mit Au(111)-Kristall und 2 Elektroden in kupferhaltiger Schwefelsäure

Die AFM-Zelle besteht vollständig aus Kel-F[®]. Das Hauptvolumen der Zelle beträgt 1 mL, das Volumen der Referenzelektrode ist ca. 100 μL .

3.4 Apparatur

Die AFM-Messungen sind am Rasterkraftmikroskop von der Firma Molecular Imaging Modelle-Nummer AFM-S, 300-0301298 durchgeführt worden. Das Gerät wurde mit Hilfe der Nanoscope Software Version 4,23r2 von Digital Instruments (Santa Barbara, Kalifornien, USA) gesteuert. Kontrolle und Steuerung des elektrochemischen Potentials wurden mittels Funktionsgenerator (Eigenbau) und PicoStat® ausgeführt. Für die CV-Messung in einer H-Zelle habe ich einen Potentiostaten der Firma EG&G Modell Nummer 273 benutzt.

Es wurden Cantilever von Veeco (NPP, Si mit $k_N = 0,9 \text{ N/m}$) verwendet. Der typische Spitzenradius für benutzte Cantilever beträgt 100 nm.

Die Ergebnisse in Kapitel 7 über Organische Adsorbaten wurden mit Cantilever von Nanosensor (PPP-Cont, Si mit $k_N = 0,09 \text{ N/m}$) erhalten.

3.5 Präparation der Einkristallelektrode

Die Präparation der Kristalle wird am Beispiel einer Goldelektrode veranschaulicht, die sehr oft in dieser Arbeit verwendet wurde.

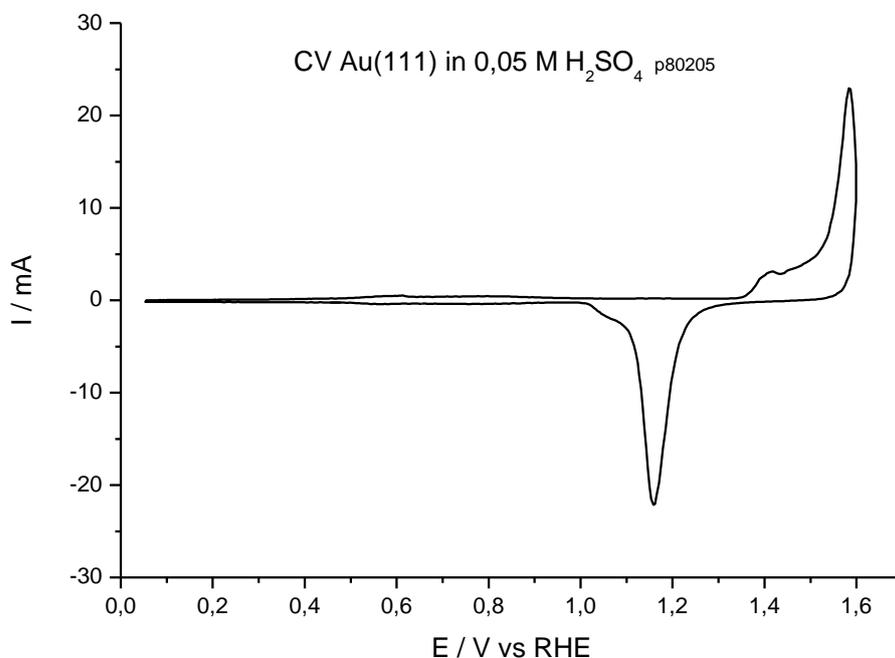


Abb. 3.2 ZV des Goldeinkristalls bei Reinigung und Aufräumen der Oberfläche; Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s

Auf dem Bild 3.2 sehen wir ein ZV des Au(111)-Kristalls. Als Elektrolyt dient 0,05 M H_2SO_4 -Lösung. Im Potentialbereich von 1 bis 1,6 V (gegen RHE) sind Adsorption und Desorption des Sauerstoffs als Peaks zu erkennen. Die Region der Gasentwicklung für Sauerstoff auf Gold liegt positiv vom Potential $E=1,6$ V. Bei Potentialen positiv von 1 V wird die Elektrodenoberfläche aufgeraut, aber auch von organischen und anderen Verunreinigungen befreit.

Nach längerem Zyckeln (ab 20 min.) und nachdem ein befriedigendes CV erhalten worden ist, wird der Kristall aus der Lösung herausgenommen, mit dem Wasser gespült und anschließend in der Brennerflamme eines Butan/Propan Gasgemisches bis zur Rotglut nach der Clavilier-Methode[68] erhitzt.

Diese Methode muss grundsätzlich in einem dunklen Raum ausgeführt werden, um bereits leichtes Glühen des Goldkristalls zu erkennen und sein Schmelzen zu vermeiden. Der Glühende Kristall muss eine Minute in der Flamme gehalten und danach in eine elektrolytfreie H-Zelle transportiert werden, wo er in Argonatmosphäre innerhalb von 5 Minuten gekühlt wird. Die Atome im heißen Kristall haben eine erhöhte Mobilität, und das inerte Argonmedium schützt sie vor aggressivem in der Luft befindlichen Sauerstoff und anderen Verunreinigungen. Somit ordnen sich die Oberflächenatome so, dass eine Struktur mit möglichst kleiner Oberflächenenergie entsteht. Wenn der Kristall auf etwa Raumtemperatur abgekühlt ist, füllt man die H-Zelle mit Elektrolyt bis zum Elektrolyt/Kristall Kontakt. Dabei ist besonders Acht darauf zu nehmen, dass nur die Einkristalloberfläche in Berührung mit der Lösung steht. Dafür muss der Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode einen Meniskus bilden.

Zum Schluss wird das Elektrodenpotential wieder gezykelt, dennoch wird es nicht bis in den Bereich der Sauerstoffadsorption gebracht, die zum Aufrauen der Oberfläche führt. Der Zweck dieser Methode ist die Kontrolle der Präparationsqualität durch der Rheinforme der Sulfatadsorption und der Vergleich derer mit einem typischen ZV für die (111). Ein CV für die Au(111)-Oberfläche ist auf dem Bild 3.3 angeführt.

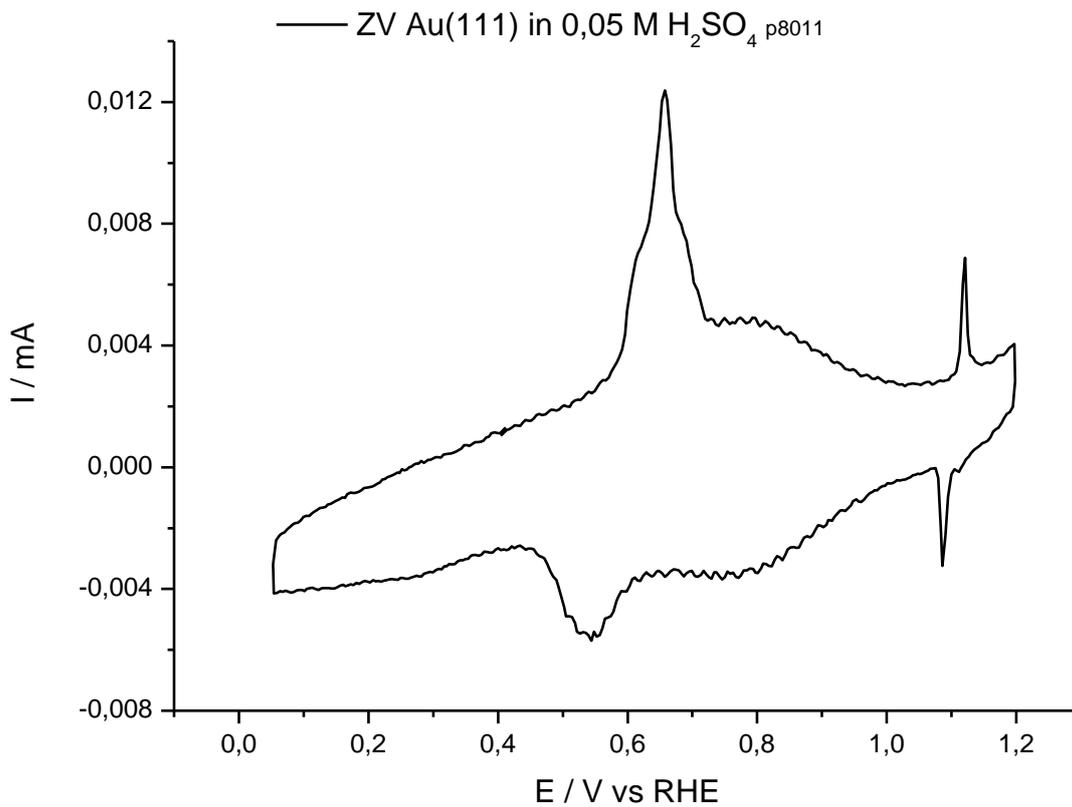


Abb. 3.3 Zyklisches Voltammogramm des präparierten Au(111)-Einkristalls in H-Zelle in 0,05 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s

Als Referenz zum Vergleich des CVs dient die Literaturquelle[69]. Der Potentialbereich zwischen 0 und 0,45V entspricht der Doppelschichtregion. Hier bleibt das Gold weitgehend adsorbatfrei. In diesem Bereich ist die Goldoberfläche rekonstruiert. (Es handelt sich dabei um eine $(22 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur). So sehen wir beim Potential $E = 0,6V$ einen Peak in der Kurve, der durch die Umordnung der rekonstruierten Atome zur Struktur (1×1) bei der Sulfatadsorption entsteht. Die Sulfatadsorption erstreckt sich bis zum Potential $E = 1,1 V$, wo Sulfat sich von der ungeordneten zur geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur umordnet[70] [71].

3.6 Au(665)

Die Präparationsmethode für Au(665) ist identisch wie für den Au(111)-Kristall. Der Unterschied besteht nur darin, dass auf dem von den Stufen begrenzten Terrassenbereich weniger Sulfat adsorbiert. Diese Tatsache bedingt die Abnahme des Sulfatadsorptions und vor allem des Peaks bei 1V (Abb 3.4).

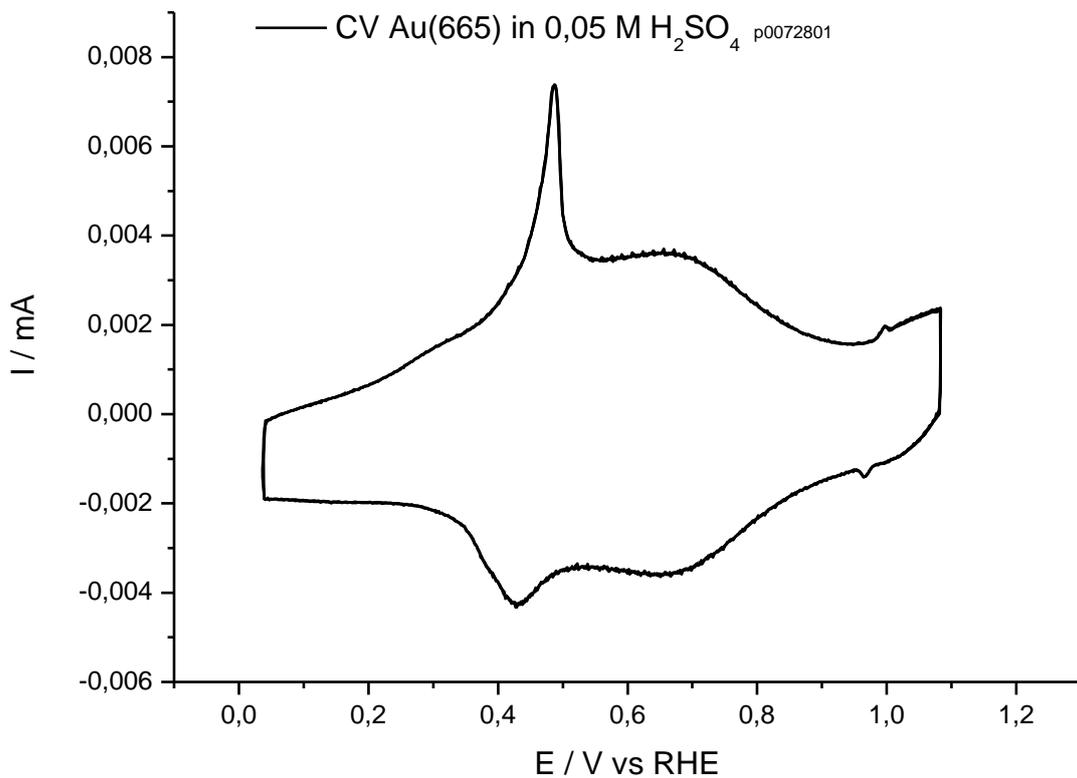


Abb. 3.4 Zyklisches Voltammogramm des präparierten Au(665)-Einkristalls in 0,05 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s

Die Präparationsqualität des Kristalls wird dann mit dem CV verglichen, das schon früher veröffentlicht wurde[72],[73].

3.7 Pt(111)

Die Präparation des Pt(111) Kristalls erfolgt nach derselben Methode, wie für Goldeinkristalle. Auf Grund der großen Reaktivität von Platin findet die Oxidation des Sauerstoffs an der Pt-Oberfläche bereits bei negativerem Potential statt. Daher wird die Pt-Elektrode nach der Aufheizung und Kühlung in der Argonatmosphäre in einer Region von negativeren Potentialen, und zwar 0 – 0,8 V gezykelt (Abb. 3.5).

Clavilier hat Pt(hkl)-Oberflächen in atmosphärischer Umgebung untersucht[68]. Da Platin katalytisch aktiv ist, wird es heutzutage in der Elektrochemie viel öfter als andere Metalle untersucht [74]:[75][76].

Topographie der Pt(111)-Oberfläche kann durch STM in den kathodischen Bereichen der Wasserstoffadsorption oder in den anodischen bei Sulfatadsorption untersucht werden [77],[74].

Die Sulfatadsorption auf der Pt-Elektrode erfolgt in gleicher Reihenfolge wie auf Gold, mit einem scharfen Peak für der Sulfat-Phasenübergang. Hier ebenso wie auf dem Gold entspricht die Sulfatstruktur der $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ Struktur, was in unterschiedlichen Domänen auf der (111)-Oberfläche mit einem Rotationswinkel zur Substratoberfläche von 30° resultiert.

Da die Aktivität von Platinaktivität höher als die von Gold ist, beginnt die Adsorption von Sulfat bei negativeren Potentialen (0,4 V). Der Unordnungs-Ordnungsübergang findet schon beim Potential 0,55 V gegen RHE statt, was 0,6 V negativer als die Restrukturierung auf Gold ist.

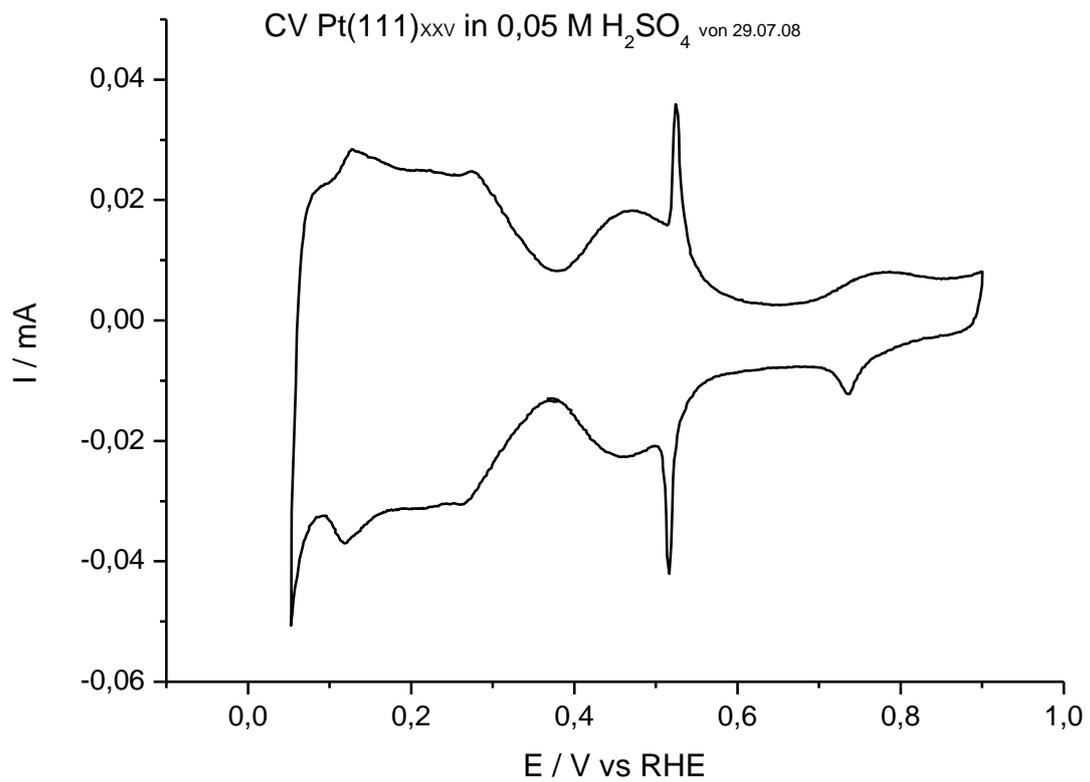


Abb. 3.5 ZV von Pt(111) in 0,05 M H₂SO₄ in der H-Zelle; Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s

Der Potentialbereich um E = 0,35 V (Abb. 3.5) entspricht dem pzc auf Pt(111) in 0,05 M H₂SO₄[78],[79].

3.8 Kalibrierung

3.8.1 Bestimmung der Lateralkraft

Bei der Arbeit mit dem AFM wird ein Reibungssignal aufgenommen und in Volt „V“ aufgezeichnet, das der Lateralauslenkung des Lasers am Photodetektor entspricht. Um die Reibungskraft F_L in nN zu erhalten, müssen die Werte mit k_{lat} (laterale Federkonstante) umgerechnet werden. Laut[80] kann F_L folgendermaßen ausgerechnet werden:

$$F_L = \frac{3 \cdot l \cdot k_{lat}}{2L} \beta, \quad (11)$$

L – Cantileverlänge

l – Spitzenlänge

β – Größe der Lateralauslenkung der Spitze

$$\beta = S \cdot U_L$$

wobei S – die Empfindlichkeit des Photodetektor im AFM (m/V); U_L – die Signalauslenkung am Photodetektor (V) ist.

Bei der Angabe von β ist die Drillwinkel des Cantilevers berücksichtigt[80], [81].

Da alle Komponenten außer β aus dem rechten Teil der Gleichung 11 eine Konstante sind, und nur U_L ein wechselnder Faktor ist, schreiben wir die Gleichung 11 anders um

$$F_L = const \cdot U_L, \quad (12)$$

und

$$const = \frac{3lk_{lat}S}{2L}$$

k_{lat} können wir durch folgende Formel ausrechnen:

$$k_{lat} = \frac{G_{Si}dh^3}{3\eta^2L} \quad (13)$$

G - Torsionsmodul ($G_{Si} = 0,5 \cdot 10^{11}$ Pa)

d und h - Breite bzw. Höhe des Cantilerquerschnitts

und η – Gesamte Cantileverhöhe (Von der Spitze).

$$k_{lat} = \frac{0,5 \cdot 10^{11} \text{ N} \cdot 40 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 15 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3}{m^2 \cdot 3 \cdot 100 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot 450 \cdot 10^{-6} \text{ m}}$$

In der vorliegenden Arbeit ist die Kraftkonstante aus der Gleichung (11) $\frac{3 \cdot l \cdot k_{lat}}{2L}$

gleich $\frac{3 \cdot 20 \mu\text{m} \cdot 210 \mu\text{N} / \mu\text{m}}{2 \cdot 440 \mu\text{m}} = 13,6 \text{ (N/m)}$

S ist eine konstante Größe, die bei der AFM-Einstellung eingegeben wird. $S = 13,5 \text{ nm/V}$

Daraus bekommen wir die Konstante aus Gleichung 12

$$\text{const} = 176 \text{ (nN/V)}$$

Dieser Wert wird in der Arbeit bei der Umrechnung des Reibungssignals aus Volt- in nN-Einheiten verwendet. Dieser Messungswert ist notwendig, um den Reibungskoeffizient zu bestimmen, die Energiedissipation zu berechnen und die Ergebnisse mit den bereits in der Literatur veröffentlichten Resultaten zu vergleichen.

Viele Autoren empfehlen die Lateralfederkonstante aus der resonanten Frequenz des Cantilevers (f_0) auszurechnen. Liithi[81] hat gezeigt, wie man aus Resonanzfrequenz und dem eingegebenen Torsionsmodul des Cantilevers, eine k_{lat} bestimmen kann. Die moderne optische Analysemethoden erlauben uns die Cantileverbreite zu bestimmen, ohne resonanz Frequenz des Cantilevers zu wissen.

In meine Arbeit, um Fehler zu vermeiden, hat der f_0 für einige Cantilever kontrolliert und alle praktisch gewonnenen Ergebnisse mit den theoretisch ausgerechneten Resultaten für k_{lat} verglichen werden ($k_{lat} = 200 \text{ N/m}$). Für Cantilever Nanosensor PPP-Cont ist $k_{lat} 45 \text{ N/m}$ [61].

3.8.2 Bestimmung der thermischen Drift

Schon kleine Änderung der Raumtemperatur führen aufgrund von unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizient der verwendete Material, zum einer Verschiebung von Piezo und Spitze gegen der Probe im Größenordnung der atomaren Abstand. Um eine Vorstellung über die Größe des Driftes zu erlangen, wurden zwei Messversuche durchgeführt. Im ersten

Versuch wurde eine atomare Auflösung der ($\Theta_{Cu}=2/3$) Schicht erzeugt. Anschließend wurde bei bekannter Auflösung und Scan-Rate die Größe der Atome gemessen.

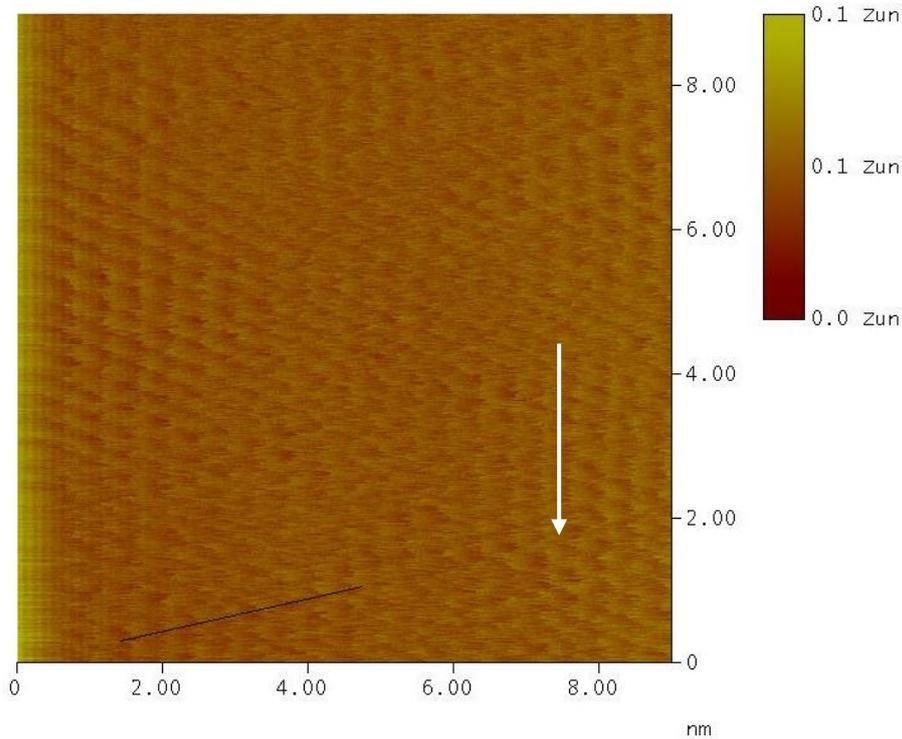


Abb. 3.6 Reibungsbild an Au(111) in $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-4}\text{ M CuSO}_4$; $E = 150\text{ mV}$ gegen Cu/Cu^{2+} ; der Pfeil gibt die Scanrichtung

Die Scan verlief von oben nach unten und der Abstand der Atome in Pfeilrichtung wurde auf 4 \AA berechnet (Abb 3.6). Anschließend wurde unter den identischen Bedingungen eine weitere Aufnahme getätigt, bei der die Scan-Richtung umgedreht wurde. Dabei wurde der Atomabstand auf 5 \AA bestimmt (Abb. 3.7).

Der Mittelwert beider Richtungen beträgt demnach $4,5\text{ \AA}$. Die Abweichung vom Literaturwert[82] $4,615\text{ \AA}$ beträgt demnach etwa $2,3\%$.

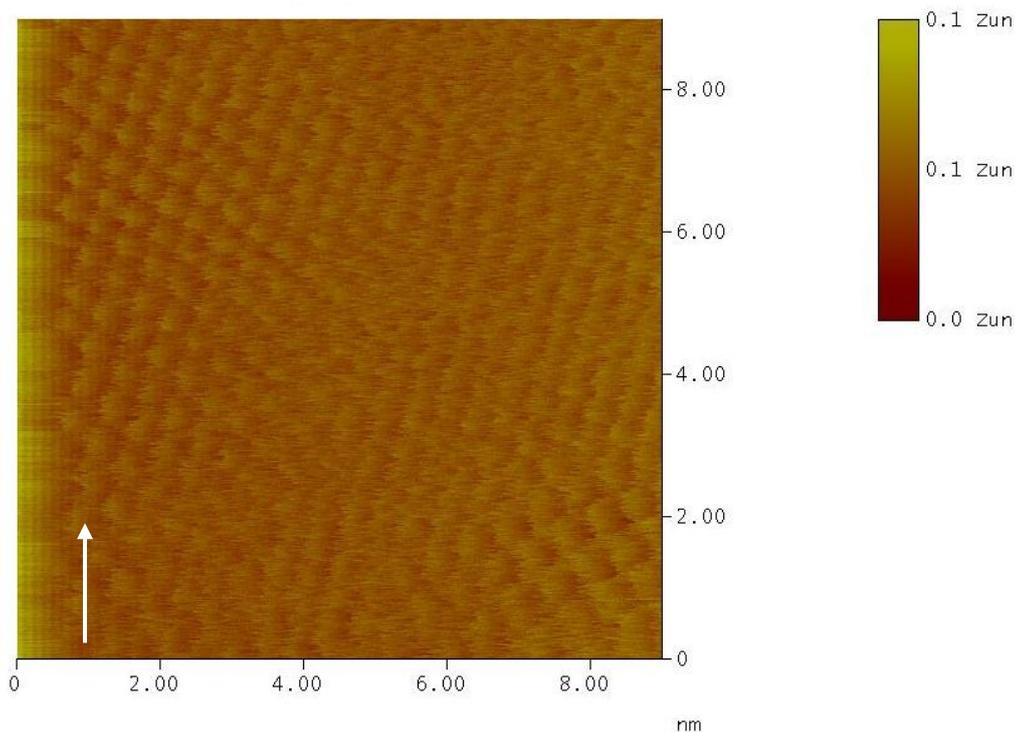


Abb. 3.7 Aufnahme der atomare Auflösung in $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-4}\text{ M CuSO}_4$; $E = 150\text{ mV}$ gegen Cu/Cu^{2+} ; mit Pfeile ist die Scanrichtung gekennzeichnet

Um eine weitere Bestimmung der thermischen Drift zu erhalten wurde ein markanter Kristalldefekt an der Oberfläche gesucht. Wiederum wurde bei bekannter Auflösung und bekannter Scan-Rate gemessen.

Dabei wurde die Position des Defektes vor und nach einem einmaligen Scandurchlauf gemessen. Aus der Differenz der Positionen lässt sich sowohl thermische Drift sowohl in x-Richtung, wie auch in Y-Richtung und in der Ebene berechnen.

Als markanter Kristalldefekt wurde eine Insel gewählt (Abb. 3.8), die deutlich erkennbar ist.

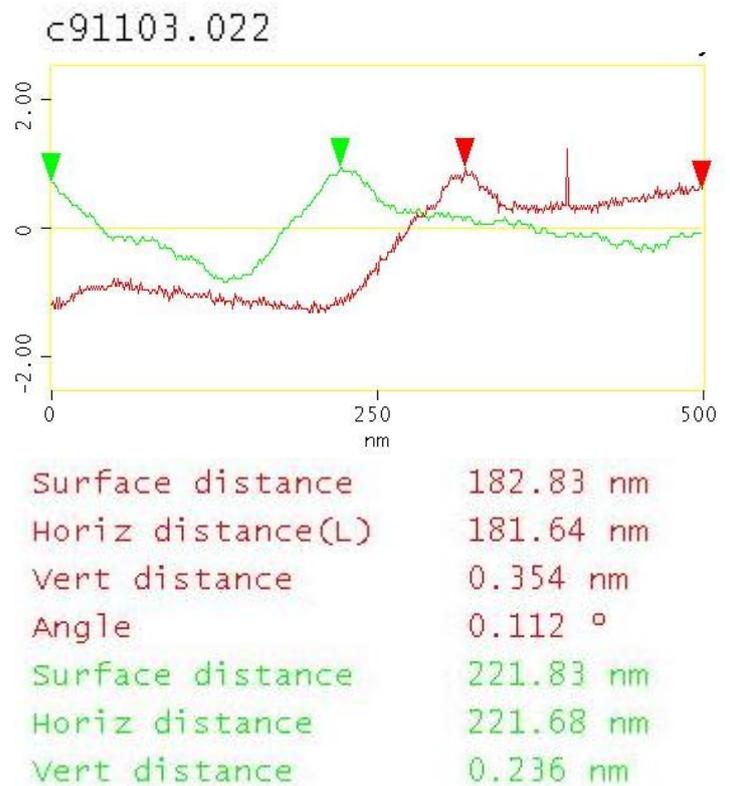
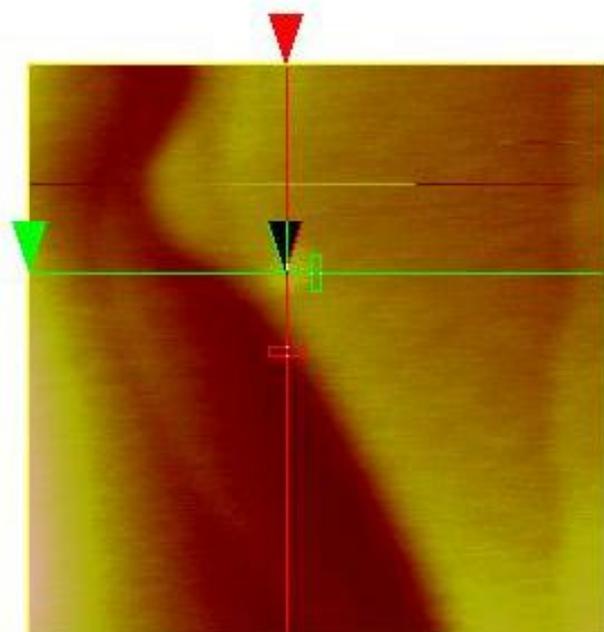
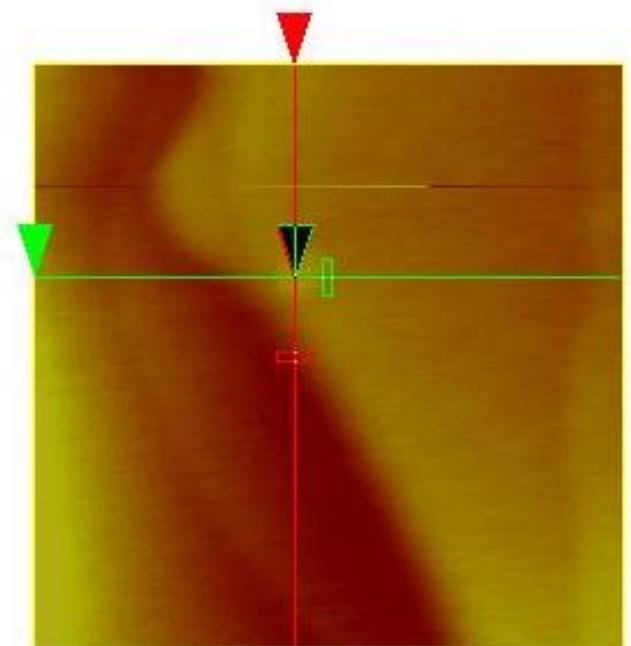
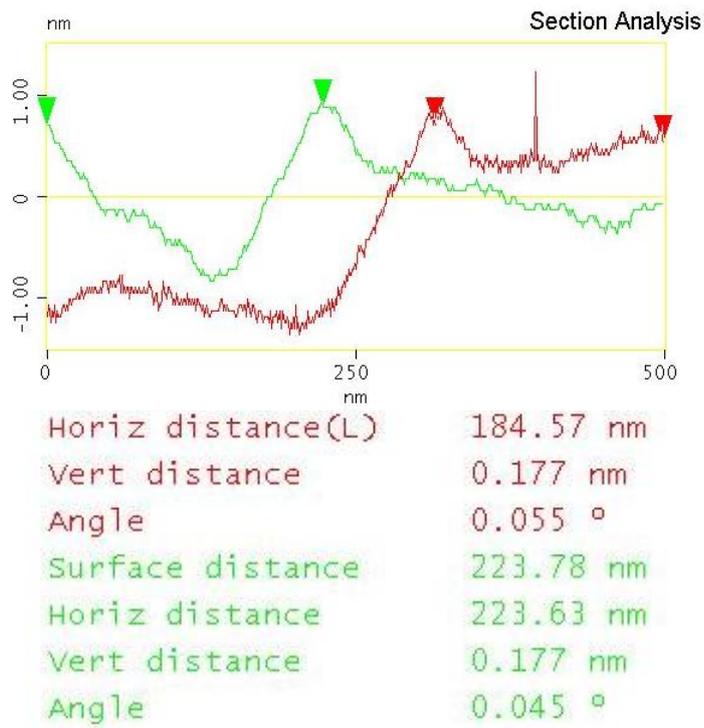


Abb. 3.8 Aufnahme der Topografie Bild in $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$; $E = 250 \text{ mV}$ gegen Cu/Cu^{2+} ; **oben** - mit Scanrichtung nach oben; **unten** - mit scanrichtung nach unten.

Durch diese Methode wurde folgender thermischer Drift ermittelt:

Thermischer Drift ist

X-Richtung = $0,8 \text{ \AA} / \text{s}$

Y-Richtung = $0,9 \text{ \AA} / \text{s}$

Vektor-Richtung = $2 \text{ \AA} / \text{s}$

In dem Fall ist der Thermischen Drift sehr klein. Eine Angleichung der Temperatur im Präparationsraum und dem Versuchsraum verringerte allerdings die thermische Drift, aufgrund eines geringeren Temperaturgradienten in der Elektrolytlösung.

4 Reibungsuntersuchungen auf Au(111)

4.1 Die zyklische Voltammetrie von Au(111) in kupferhaltige H_2SO_4

Die meisten in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen wurden am System der Kupfer-UPD auf der Goldoberfläche durchgeführt. Dieses System wurde schon in einer Reihe von Forschungsarbeiten im Bereich der Elektrochemie eingehend untersucht. Viele dieser Veröffentlichungen beschäftigen sich mit STM [83] [84] [85] [86], außerdem mit ex-situ-Experimenten wie LEED, AES und RHEED [87] [88]. Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten, die in [89] dargestellt sind, demonstrieren Struktur des adsorbierten Kupfers und Sulfats an der Gold(111)-Oberfläche.

Auf dem Bild 4.1 ist ein CV für den Au(111)-Kristall in $0,05\text{ M } H_2SO_4 + 4 \cdot 10^{-4}\text{ M } CuSO_4$ zu sehen. Diese Kupferkonzentration wurde ausgewählt, um die Massivabscheidung des Kupfers nach der Diffusionszeit und Menge zu begrenzen. Das CV ist in der AFM-Zelle aufgenommen. Als Referenzelektrode wird ein Kupferdraht benutzt.

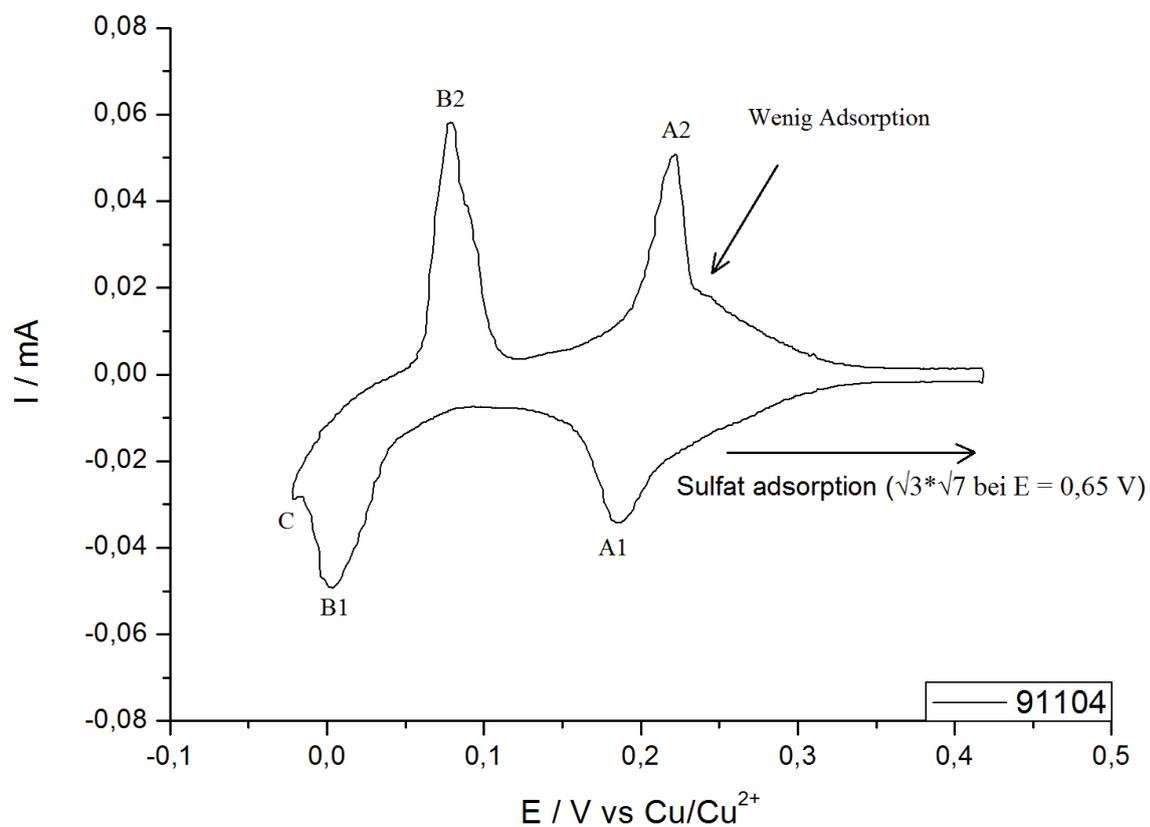


Abb. 4.1 ZV von Au(111) in $0,05\text{ M } H_2SO_4 + 4 \cdot 10^{-4}\text{ M } CuSO_4$ Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s

Beim Vorschub in kathodische Richtung wird beim Potential von ca. 0,2 V (Abb.1 A1) der Strompeak A1 beobachtet, der der UPD einer Kupferschicht ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Überstruktur (Honigwabenstruktur mit einer maximalen Kupferbedeckung $\Theta_{\text{Cu}} = 2/3$) entspricht. Diese Struktur ist auf Abbildung 4.2 dargestellt. Bei fortgesetztem Schub des Potentials in die negative Richtung beim Erreichen des Potentials $E = 0$ V, Peak B1 Abb. 4.1, passiert die zweite Etappe der Kupfer-UPD, bei der das übrige Drittel der Monoschicht adsorbiert und die Goldoberfläche komplett mit einer Schicht von Kupferatomen bedeckt ist.

Noch negativer (Peak C, Abb. 4.1) sehen wir die Bulkabscheidung, ÜPD des Kupfers auf Gold. Diese Abscheidung verläuft nach dem Modell der Oberflächenadsorption von Stranski-Krastanov: Die Massivabscheidung findet erst auf der Kupfermonoschicht statt.

Beim Potentialvorschub in die anodische Richtung sehen wir wieder die Peaks B2 und A2, die der Desorption von Mono- und Submonoschicht entsprechen. Obwohl im Peak A doppelt soviel Kupfer wie im Peak B adsorbiert, ist die Ladung, die an der Elektrode übertragen wird, ungefähr gleich. Dieser Effekt ist bedingt durch die Stromkompensierung bei der gleichzeitigen Adsorption/Desorption von Kupferkationen und Sulfatanionen im Peak A.

Beim Potential $E = 220$ mV, direkt vor/nach der Adsorption/Desorption des Kupfers ($\Theta_{\text{Cu}}=2/3$) ist die Goldoberfläche fast frei von Fremdstoffen. Die Bedeckung mit Kupferkationen und der Sulfatanionen ist minimal ($\Theta_{\text{Cu}}= 9\%$; $\Theta_{\text{SO}_4}=10\%$)[90, 91] dies Potential entspricht dem pzc[92]. Direkt nach der Desorption von Kupfer ($\Theta_{\text{Cu}}=2/3$) adsorbiert Sulfat an der Goldoberfläche, wenn das Potential größer wird.

Beim Potential $E = 0,65$ V erreicht die Sulfatbedeckung ihren maximalen Wert und es bildet sich die $\sqrt{3}\times\sqrt{7}$ Struktur, wie an der Monoschicht des Kupfers. Während der Sulfatadsorption, bevor sich die $\sqrt{3}\times\sqrt{7}$ Struktur ausbildet, haben die adsorbierten Teilchen eine ungeordnete Struktur und sind besonders mobil auf der Oberfläche (siehe Au(111) Präparation).

In seiner Arbeit hat Nielinger festgestellt, dass die Reibungskraft während der Sulfatadsorption an der Oberfläche vor dem Restrukturisationspeak der Sulfatmonoschicht unwesentlich höher ist als nach der Ausbildung der Monoschicht. Grund dafür könnte die Oberflächendiffusion des ungeordneten Sulfats sein.

Eine Forschungsarbeit, die im Jahre 2007 in erschienen ist[93], beschäftigt sich mit der Adsorption des Sulfats im Bereich der negativen Potentiale der Kupfer-UPD, wo die Massivabscheidung des Metalls erfolgt. Bei extrem kleinen Kupferkonzentrationen in der Schwefelsäurelösung haben sie noch zwei zusätzliche Peaks in diesem Bereich entdeckt. Die

Wissenschaftler vermuten, dass bei diesen Potentialen Desorption der Sulfatanionen von der Oberfläche der Kupfermonolage erfolgt. Die Kupfermonolage ist immer noch vorhanden zwischen den Inseln des Massivmetalls im Stranski-Krastanov-Modell.

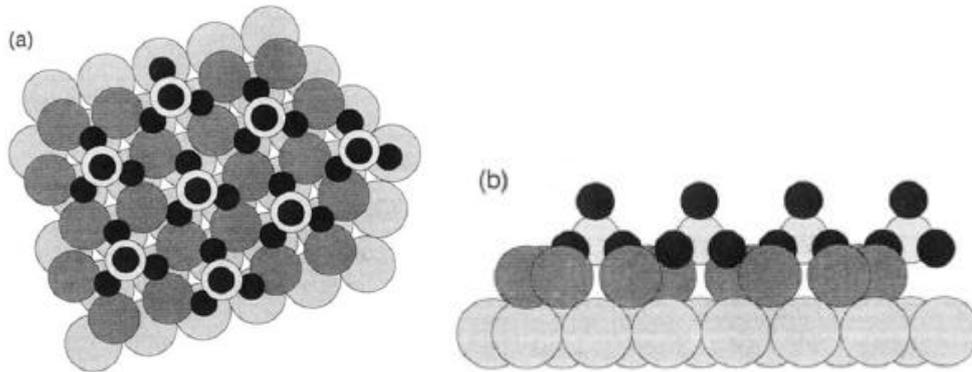


Abb. 4.2 Schematische Darstellung der Grenzfläche Cu/Au(111) mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sulfat Überstruktur (a) Aufsicht, (b) Seitenansicht (aus[94])

4.2 Reibungsuntersuchungen in nano-scala

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Reibung auf dem Au(111)-Kristall mit elektrochemischer Struktur- und Doppelschichtmodifikation in Cu^{2+} haltigen Elektrolyt. Eine AFM-Aufnahme der Oberflächentopographie ist auf dem Bild 4.3 dargestellt. Es sind große Terrassen von Au(111) bis zu 1 μm , zu sehen, die für die richtige Präparation des Kristalls sprechen.

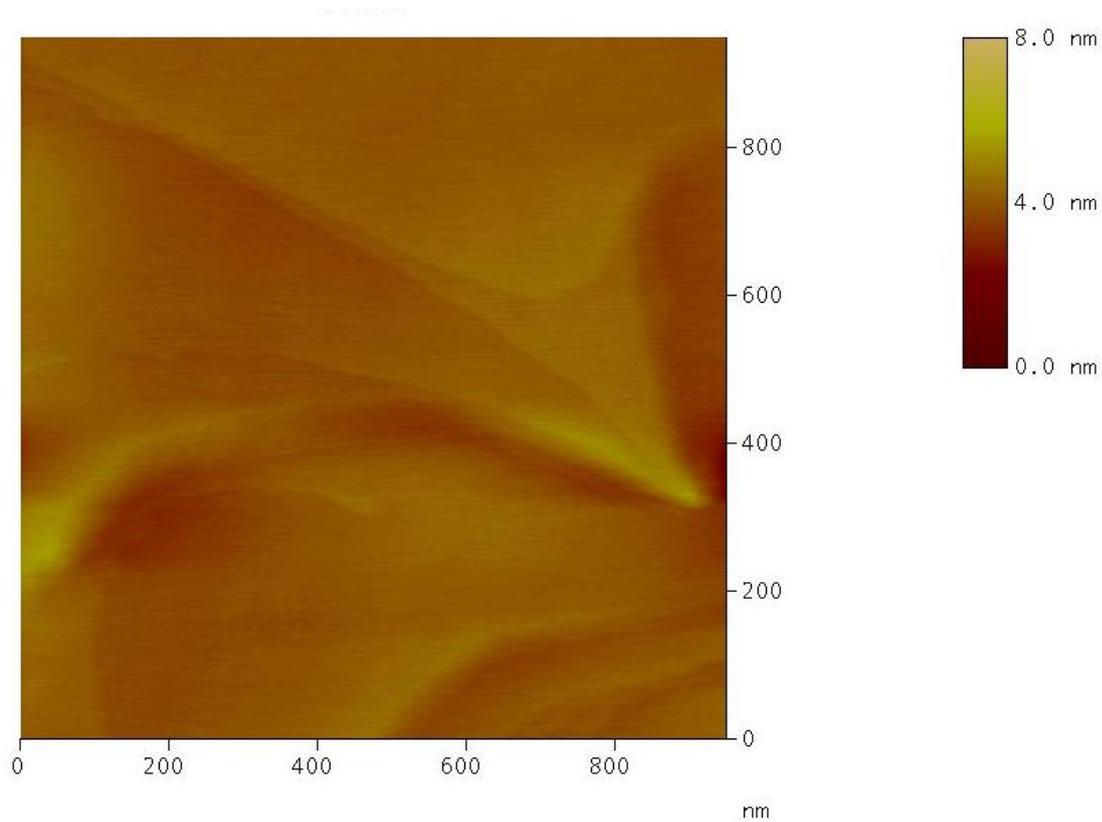
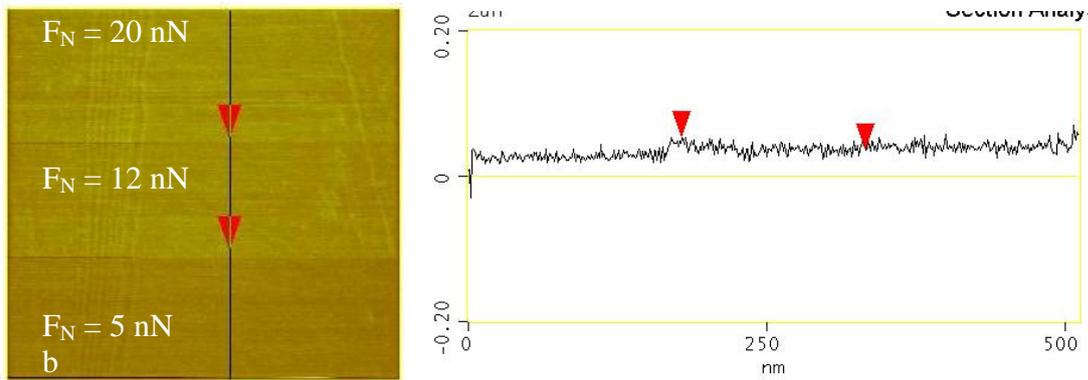
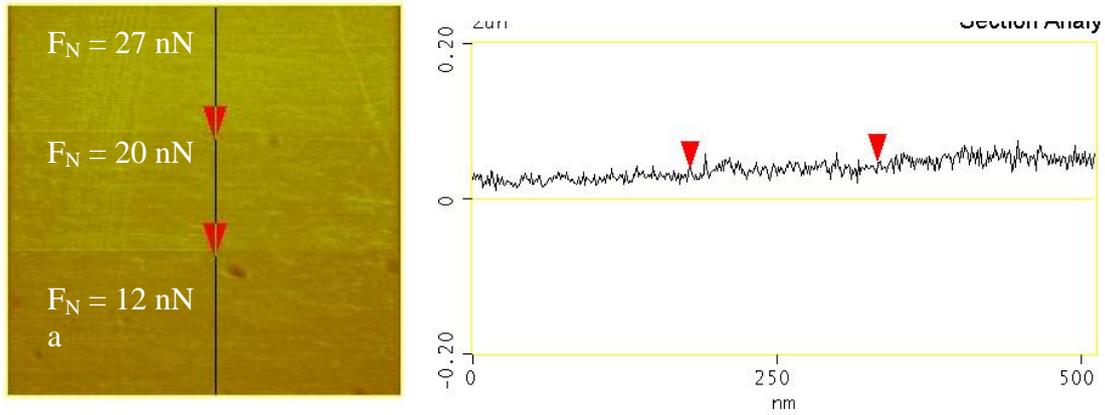
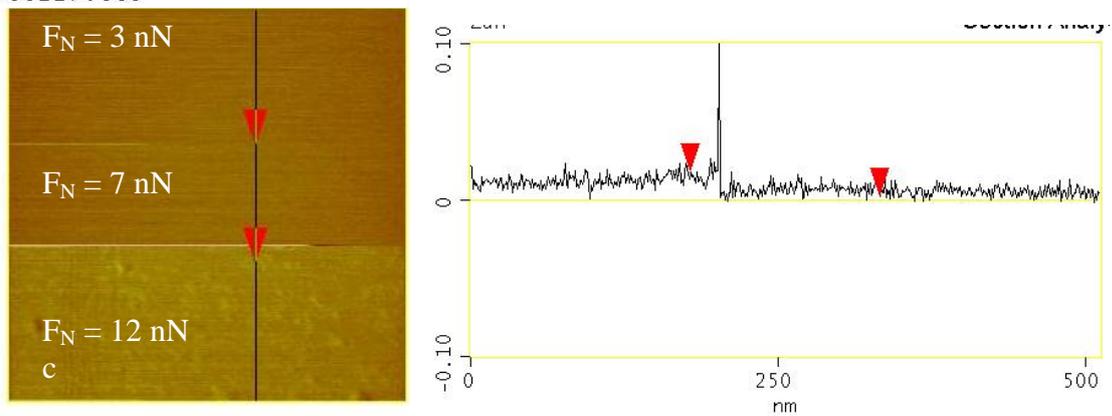


Abb. 4.3 AFM-Bild der Topografie auf dem Au(111)-Einkristall; $E = 250 \text{ mV}$ gegen Cu/Cu^{2+} ; $F_N = 80 \text{ nN}$, Skangeswindigkeit = 3230 nm/s

Auf dem Bild 4.4 sind die Beispielmessungen der Lateralkraft für verschiedene Potentiale dargestellt. Der Versuch zeigt das Verhalten der Lateralkraft in einem kleinen Normalkraftregion.



er00227.005



er00227.007

Abb. 4.4 Bilder der Lateralkraft im System Au(111) in $0,05M H_2SO_4 + 4 \cdot 10^{-4} CuSO_4$ Lösung mit $E = 400 mV$ (Sulfat auf Gold) (a); $E = 150 mV$ ($\Theta_{Cu}=2/3$) (b); $E = 0 mV$ (Kupfermonolage)

Michael Nielinger hat in seiner Dissertation die Reibung auf einer Goldoberfläche mit Sulfat-, 2/3 Kupfer- und Kupfermonoschichtadsorption, sowie mit Bulkabscheidung untersucht. In meiner Arbeit habe ich Resultate bekommen, die die Angaben zur Abhängigkeit der Reibungskraft von der kleineren Normalkraft bis zum 20 nN (s. Abb. 4.5) vervollständigen. Die Werte von beiden Richtungen stimmen überein, sowie von Zu- als auch von Abnahme der Normalkraft.

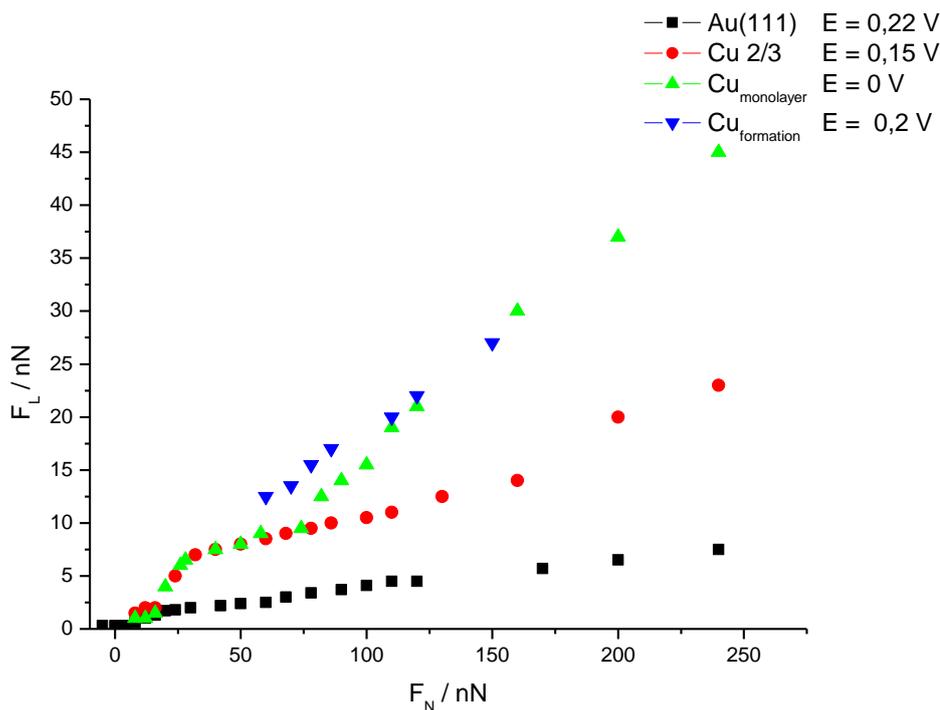


Abb. 4.5 Lateral- gegen Normalkraft im System Au(111) in $0,05M H_2SO_4 + 4 \cdot 10^{-4} CuSO_4$ Lösung

Neben den Resultaten aus Nielingers Forschungsarbeit (Reibungskraftwerten von $F_N = 20$ nN und höher) ist in dieser Graphik die Reibungskraft bei einem Potential dargestellt, bei dem gerade die Bildung der $Cu(\Theta_{Cu}=2/3)$ -Schicht stattfindet ($E = 200$ mV). Dabei sehen wir auf den AFM-Bildern eine starke, wie auf Kupfer-Bulk Abscheidung, Zunahme der Reibungskraft. Bei der Untersuchung hat sich herausgestellt, dass diese Reibungskraftvergrößerung unabhängig von der Zeit ist und in der Peakmitte des ZVs beim Potential 200 mV gegen Cu/Cu^{2+} sein Maximum erreicht. Daraus können wir schließen, dass hier die $Cu(\Theta_{Cu}=2/3)$ Struktur noch nicht vollständig ausgebildet ist und auf der Goldoberfläche sich nur die Hälfte der zu adsorbierenden Teilchen befindet. Es ist schwer mit

Sicherheit zu sagen, welche Struktur die adsorbierte Schicht bzw. bei Oberfläche dem gegebenen Potential hat.

In Abb. 4.5 ist auch die Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft bei den früher erforschten Potentialen mit den nachträglich ergänzten kleinen F_N von 7 bis 30 nN eingetragen.

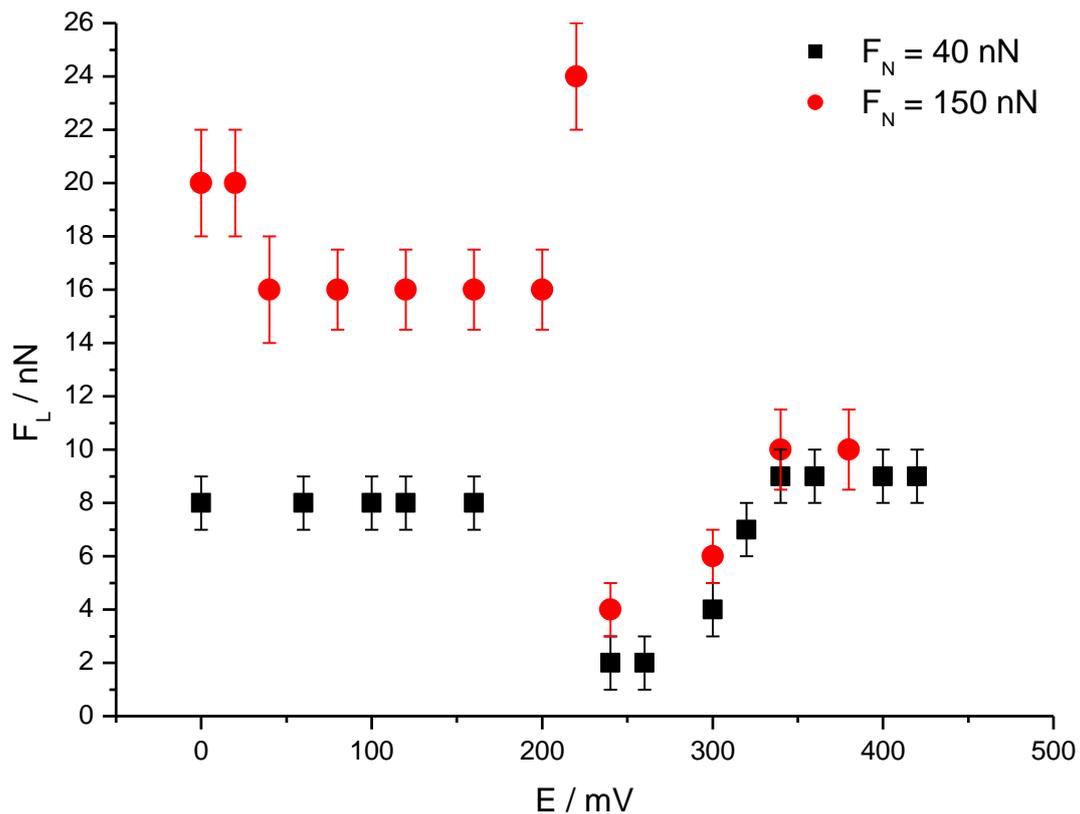
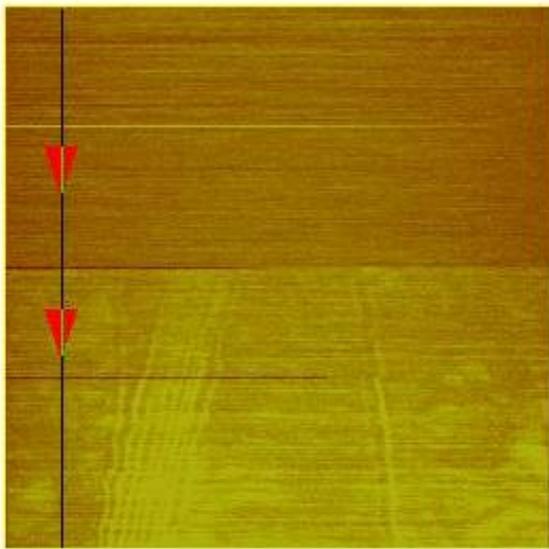


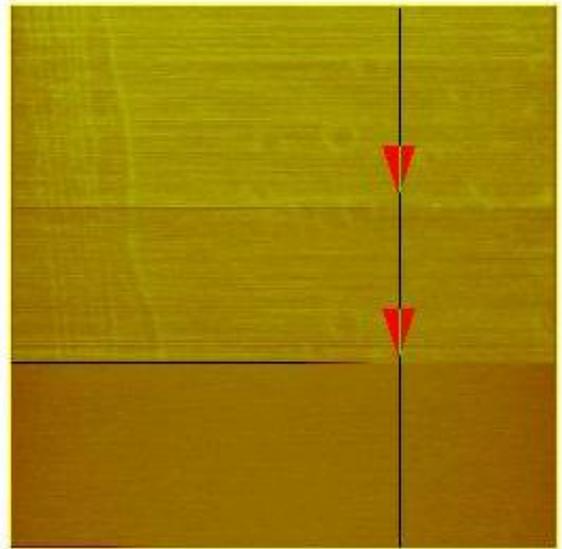
Abb. 4.6 Reibungskraft gegen Potential für 2 verschiedene F_N

Abb. 4.6 Stellt die Ergebnisse der Abhängigkeit zwischen Reibungskraft und Potential vor. Wie aus der Bild zu sehen ist, hat die Reibungskraft die kleinste Werte im Bereich des pzc.

Bei einer Normalkraft von 15 nN ist die Reibungskraft im $\text{Cu}(\Theta_{\text{Cu}}=2/3)$ - und Au(111)-System sehr klein, aber nicht gleich null. Dies zeigt, dass zwischen Cantilever und Kristalloberfläche immer noch Kontakt besteht. Auf dem Bild 4.7 sind die Differenzbilder der Reibungskraft zu sehen.



er00227.002



er00227.009

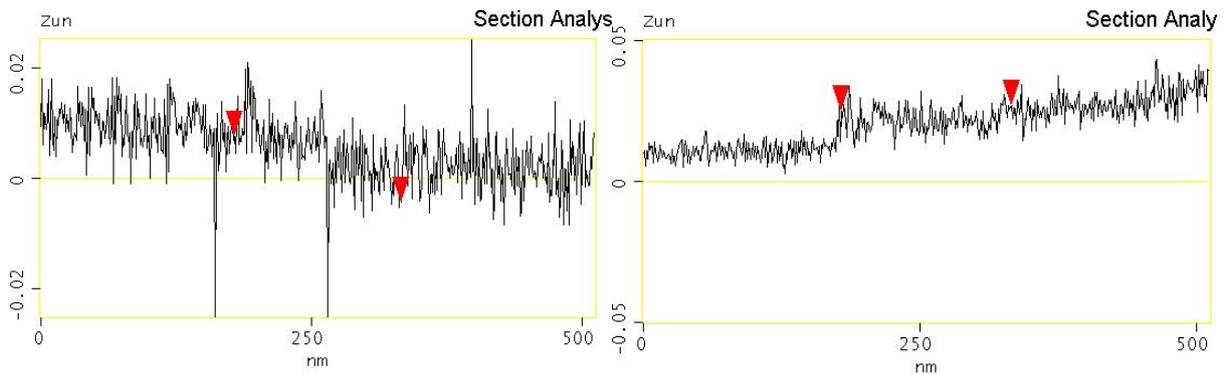


Abb. 4.7 Bilder der Lateralkraft für Au(111) $E = 220 \text{ mV}$

In beiden Bildern lassen sich die Kristallstufen bei geringer Normalkraft nicht auflösen. Der Unterschied besteht aber darin, dass auf dem Gold bei $E=250 \text{ mV}$, wo wenig Sulfat adsorbiert ist, die Kristallstufen schon bei $F_N = 12 \text{ nN}$ bemerkbar werden. Auf dem Gold, das mit einer vollständigen Sulfatschicht bedeckt ist, wird dieser Effekt erst bei $F_N = 15 \text{ nN}$ beobachtet.

Die Reibungskraft auf dem mit der Sulfatschicht bedeckten Gold bei geringer Normalkraft (bis zur Erscheinung der Kristallstufen auf dem Bild) ist bedeutend höher als auf Gold beim pzc. Daraus kann man schließen, dass der Cantilever mit der Adsorbatschicht wechselwirkt. Aber bis zu einer bestimmten Normalkraft wechselwirkt der Cantilever nicht mit

der Au-Oberfläche, was das Fehlen der Stufenauflösung bei geringen F_N bezeugt. Die Durchdringungskraft des Cantilevers ist durch den Durchmesser der Cantileverspitze sowie durch die Doppelschichtstruktur bedingt. Bei diesem Versuch wurde für beide Bilder derselbe Cantilever benutzt, und der zeitliche Abstand zwischen den Messungen beträgt nicht mehr als 10 Minuten. Daher ist anzunehmen, dass die Krümmung der Cantileverspitze sich nicht verändert hat. Also ist die Penetration in die Doppelschicht vom Potential verursacht und viel schwieriger auf $\text{Cu}(\Theta_{\text{Cu}}=2/3)$ mit Sulfat als in die von reinem Gold gebildete Doppelschicht bei $E = 250 \text{ mV}$.

Es kann angenommen werden, dass die Reibungskraft vorwiegend dadurch entsteht, dass sich während der Bewegung des Cantilevers die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Cantilever und Elektrodendoppelschicht verändert. Diese Wechselwirkung ist bei $E=250 \text{ mV}$ am pzc kleiner als bei einem beliebigen Potential mit höherer Oberflächenenergie.

4.3 Atomare Auflösung im System Cu/Au(111)

Mit Hilfe des AFM ist es möglich, atomare Auflösung auf einer Kristalloberfläche zu erreichen. Diese nennt man Stick-Slip atomare Auflösung und spricht dabei vom Reibungssignal wie es schon früher beschrieben wurde (siehe Kapitel 2.6). Der Abstand zwischen zwei benachbarten Minima des Oberflächenpotentials (und damit auch den Maxima im Reibungssignal) gleicht dem Atomabstand (Kristallgitter).

Die stick-slip Auflösung ist im Grunde genommen eine „Widerspiegelung“ der Oberflächenenergie im dem Scanbereich. Infolgedessen liefert uns die atomare Auflösung nicht nur eine Abbildung der Oberflächenstruktur, sondern auch Informationen über Aktivplätze (Schwöbelbarriere, Adsorptionspositionen) und über die Kristallreinheit. Die Anwendung der Elektrochemie erlaubt uns, die Oberflächenstruktur schnell und reversibel zu wechseln.

Die Ergebnisse zur atomare Auflösung, die in der vorliegenden Arbeit dargestellt sind, sind alle auf einem Goldkristall bei der Adsorption von Kupferkationen und Sulfatanionen erhalten worden. Dieses System (Cu/Au(111)) ist von mir bei den meisten Messungen in der Mikroskala eingesetzt worden, da es sehr einfach und unkompliziert bei der Arbeit angewendet werden kann und außerdem schon seit langer Zeit in der Elektrochemie gut bekannt ist.

Abbildung 4.8 zeigt atomare Auflösung auf einer Gold(111)-Oberfläche ohne (a) und mit (b) Kupfer-Adsorption. Sowohl in (a) als auch in (b) ist nur das Tracesignal dargestellt. Die Trace- und Retracesignale sind praktisch identisch aber mit unterschiedlichen Vorzeichen. Genauere Informationen über den Gitterabstand erhalten wir aus der Fourieranalyse (s. Abbildung 4.8 unten).

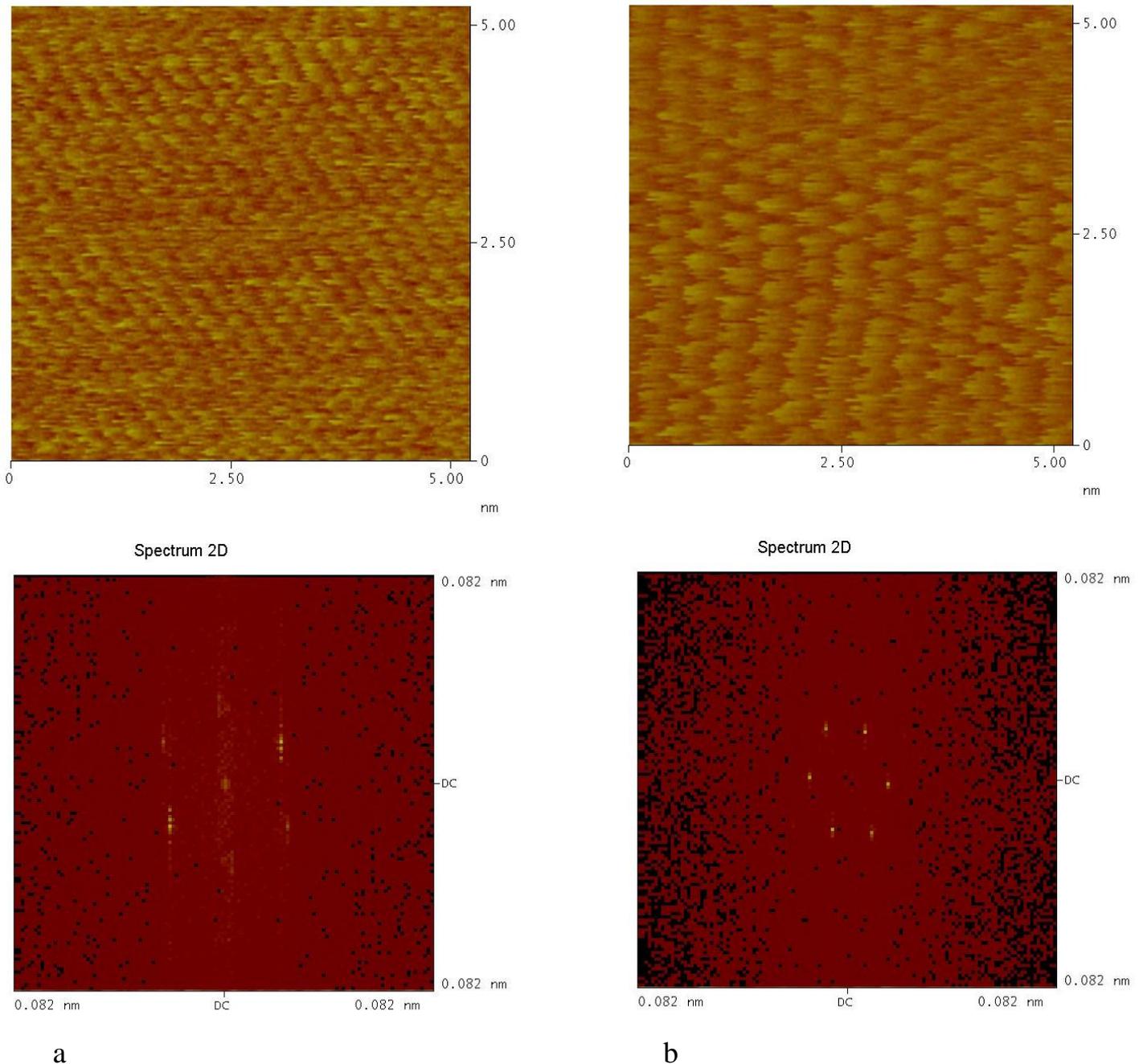


Abb. 4.8 oben: Atomar stick-slip Auflösung **unten:** Fourieranalyse für Au(111) **a)** und $Cu(\theta_{Cu}=2/3)$ **b)**

Aus der Fourieranalyse ergibt sich, dass der Abstand zwischen den Atomen für ein Potential von 320 mV (Abb. 4.8a) $2,7 \text{ \AA}$ ist, was mit dem Gold-Gold Atomabstand im Kristallgitter und in der (111)-Fläche übereinstimmt. Für ein Potential von 150 mV (Abb. 4.8b) beträgt der Abstand $4,5 \text{ \AA}$, dies entspricht dem Gitterabstand der $\text{Cu}(\Theta_{\text{Cu}}=2/3)$ -Überstruktur.

Der Nachteil der atomaren Auflösung sowohl vom stick-slip AFM als auch vom STM besteht in dem hohen Risiko die Ergebnisse falsch zu interpretieren. Wir sehen nur das Kristallgitter, können aber daraus nicht erschließen welche Atome im Kontakt mit der AFM-Spitze stehen. Denn bei der Adsorption des Kupfers auf der Goldoberfläche besteht die Struktur der Submonolage nicht nur aus Kupferkationen sondern auch aus Sulfatanionen, die die Adsorbatschicht bedecken. So gilt die $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})$ -Überstruktur sowohl für die $2/3$ Lage Kupfer, als auch für die Sulfationen. Letztere sind zentral auf den Höhlen zwischen den wabenförmig angeordneten Kupferatomen adsorbiert.

Die Bestimmung der Lateralkraft auf der Nanoskala unterscheidet sich von der in der Mikroskala. Hier dürfen wir die beiden Trace-, Retracebilder nicht voneinander subtrahieren, weil jede Abbildung aus komplexen Reibungsmaxima und Reibungsminima besteht, und die thermische Drift, die stets bei der Arbeit mit Elektrolyten vorhanden ist, macht das Subtrahieren kompliziert. Beim einfachen Subtrahieren würden Reibungskraftabbildungen entstehen, die viele verschiedene Signalpeaks von minimaler Aussagekraft enthalten.

Um die Reibungskraftbestimmung durchführen zu können stellen wir stattdessen Trace- und Retracequerschnitte in einem Graph zusammen. In der Abbildung 4.9 ist diese Methode für die oben betrachteten Fälle anschaulich dargestellt. Obwohl in dem Reibungskraftbild nur Tracebilder gezeigt sind, sind im unteren Teil der Abbildung 4.9 die Querschnitte von Trace und Retrace gemeinsam dargestellt. Nach Berechnung des Durchschnittswerts der Sägezahnkurve ermitteln wir den Abstand zwischen dem Vorlauf und dem Rücklauf zwischen den Hystereseschleifen. Das Ergebnis liefert den Reibungskraftwert für die untersuchte Oberfläche.

Für $\text{Cu}2/3$ (Abb. 4.8a) ist $F_L = 5 \text{ nN}$, für $\text{Au}(111)$ mit SO_4^{2-} (Abb. 4.9b) ist $F_L = 2 \text{ nN}$. Diese Werte stimmen mit den Reibungskräften aus Abb. 4.4 überein.

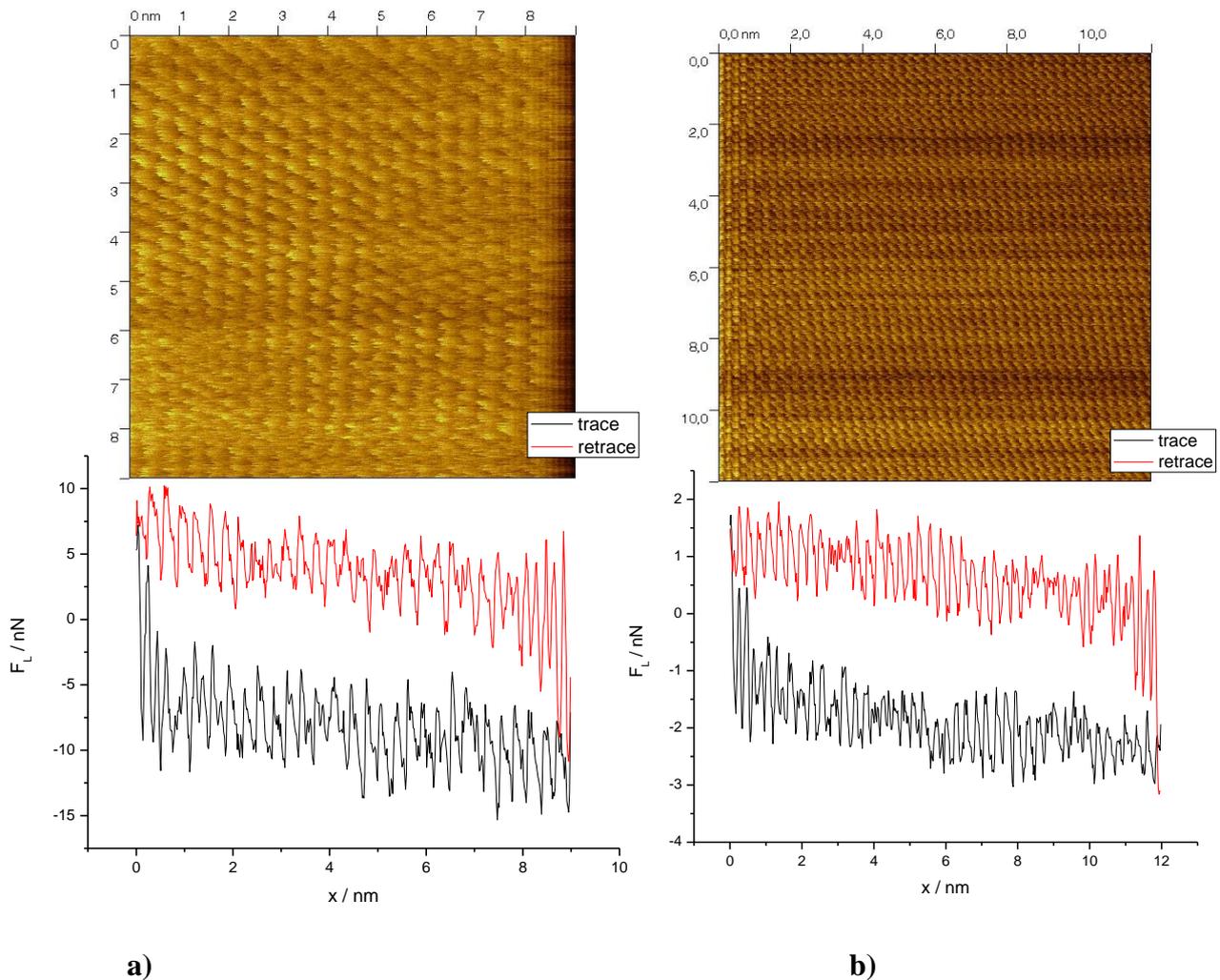


Abb. 4.9 Stick-slip atomare Auflösung von **a)** $\text{Cu}_{2/3}$ $E = 150 \text{ mV}$; $F_N = 60 \text{ nN}$; Scangeswindigkeit 98 nm/s **b)** $\text{Au}(111)$ mit wenig Sulfat $E = 250 \text{ mV}$; $F_N = 90 \text{ nN}$; Skangeswindigkeit 112 nm/s

Die atomare Auflösung ist nur in einem bestimmten Bereich des Potentials und der Normalkraft beobachtet worden. Für Potentiale, bei denen die Sulfatschicht sich auf der Au-Oberfläche oder auf der Cu-Adsorbatschicht befindet, beobachtet man die atomare Auflösung in einem Bereich der Normalkraft von 50 bis 300 nN. Dies bezieht sich auf Kupfer mit $\Theta_{\text{Cu}}=2/3$ Bedeckung und ebenso auf Au(111) im Potentialbereich von 300 mV (gegen Cu/Cu^{2+}) und mehr. Beim Potential $E=250 \text{ mV}$ auf Gold ohne Sulfat wird die atomare Auflösung schon bei F_N ab 30 nN und höher beobachtet. Das bedeutet, dass die Sulfatanionen bei der atomare Auflösung "Störfaktor" sind. Der Grund könnte in einer möglichen Inkommensurabilität zwischen dem Oberflächengitter der Siliciumspitze und adsorbiertem Sulfat liegen. Die Struktur des Sulfats auf der Kupfer- oder Goldoberfläche ist sehr stabil, denn es werden bei Normalkraftvergrößerung weder eine Änderung der Atomarabbildung noch ein Übergang beim

Reibungskoeffizient festgestellt. Dieses Ergebnis kann als eine Bestätigung der vorher bekommenen Werte auf der Mikroskala dienen. Es sei zu betonen, dass dieses System sogar bei größten für uns anwendbaren Normalkräften kein Verschleiß zeigt.

Trotz der hohen Scangeschwindigkeit der Spitze (in dem angegebenen Bereich) ist es möglich, Messungen mit Potentialsprung auf dem atomaraufgelösten Bild durchzuführen. Auf diese Weise sind Reibungswerte bei der Formation/Auflösung von Kupfer ($\Theta_{\text{Cu}}=2/3$) in kathodischer/anodischer Richtung erhalten worden. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Aus dem Bild ist ersichtlich, dass zwischen Au(111) und $\text{Cu}_{\Theta=2/3}$ ein Winkel von 30° liegt.

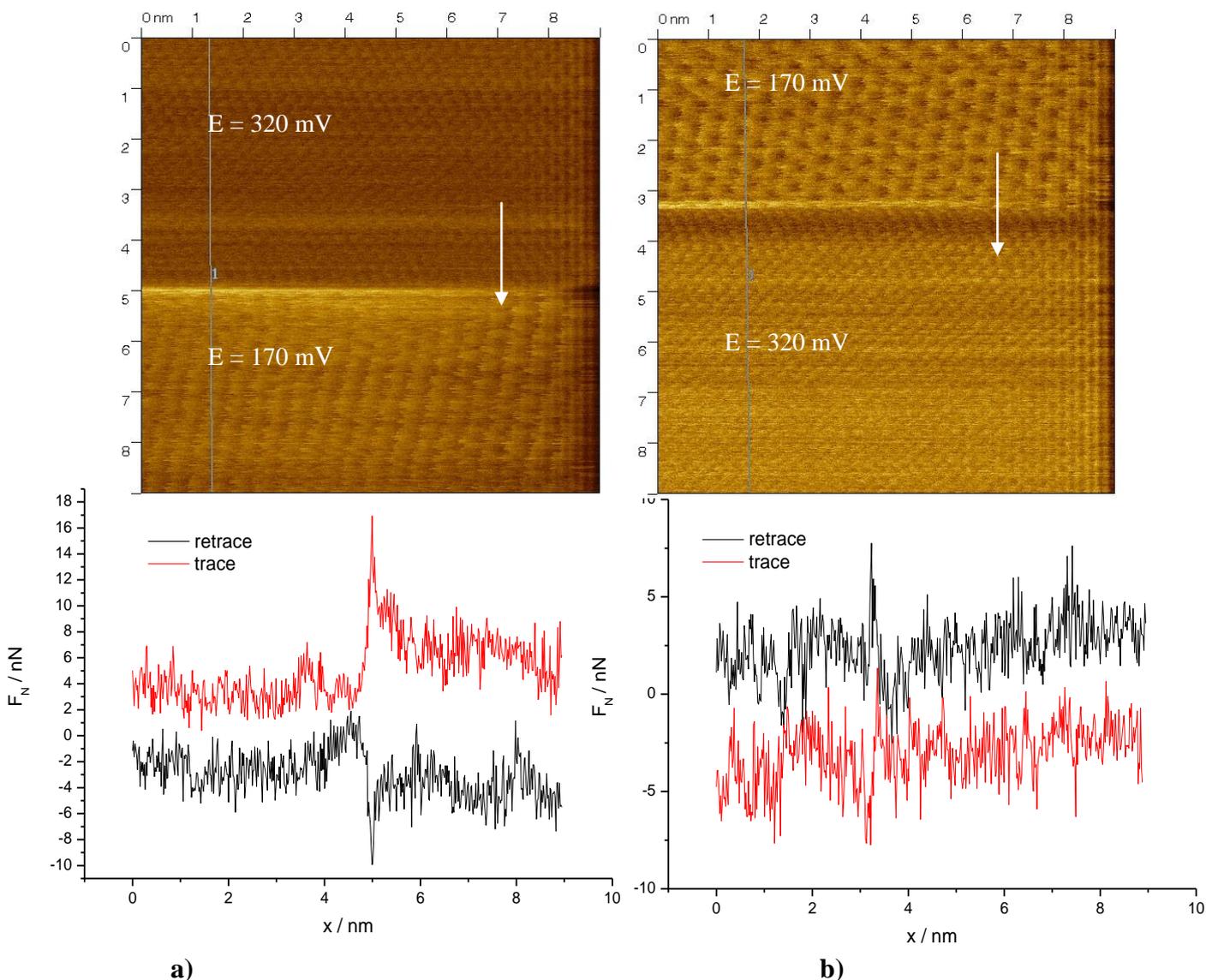


Abb. 4.10 Potentialsprungversuch bei stick-slip Auflösung:

a) kathodische Richtung, $F_N = 80 \text{ nN}$; $v = 86 \text{ nm/s}$ **b)** anodische Richtung, $F_N = 60 \text{ nN}$; $v = 86 \text{ nm/s}$

Obwohl die atomare Auflösung auf einer Kupfermonoschicht nicht bekommen werden kann, kann das Stick-Slip-Verhalten, bei Normalkräften von 15 nN oder höher beobachtet wird, trotzdem erforscht werden. Um diese Analyse möglich zu machen, wurde die Oberfläche der Kupfermonolage beim Potential von $E = 0$ mV untersucht. In Abb. 4.11 sind vier Darstellungen der Oberfläche mit verschiedenen Normalkräften, jeweils zwei pro Abbildung, zu sehen: a: 5, 15 nN; b: 27, 40 nN; c: 55, 70 nN und d: 82, 100 nN.

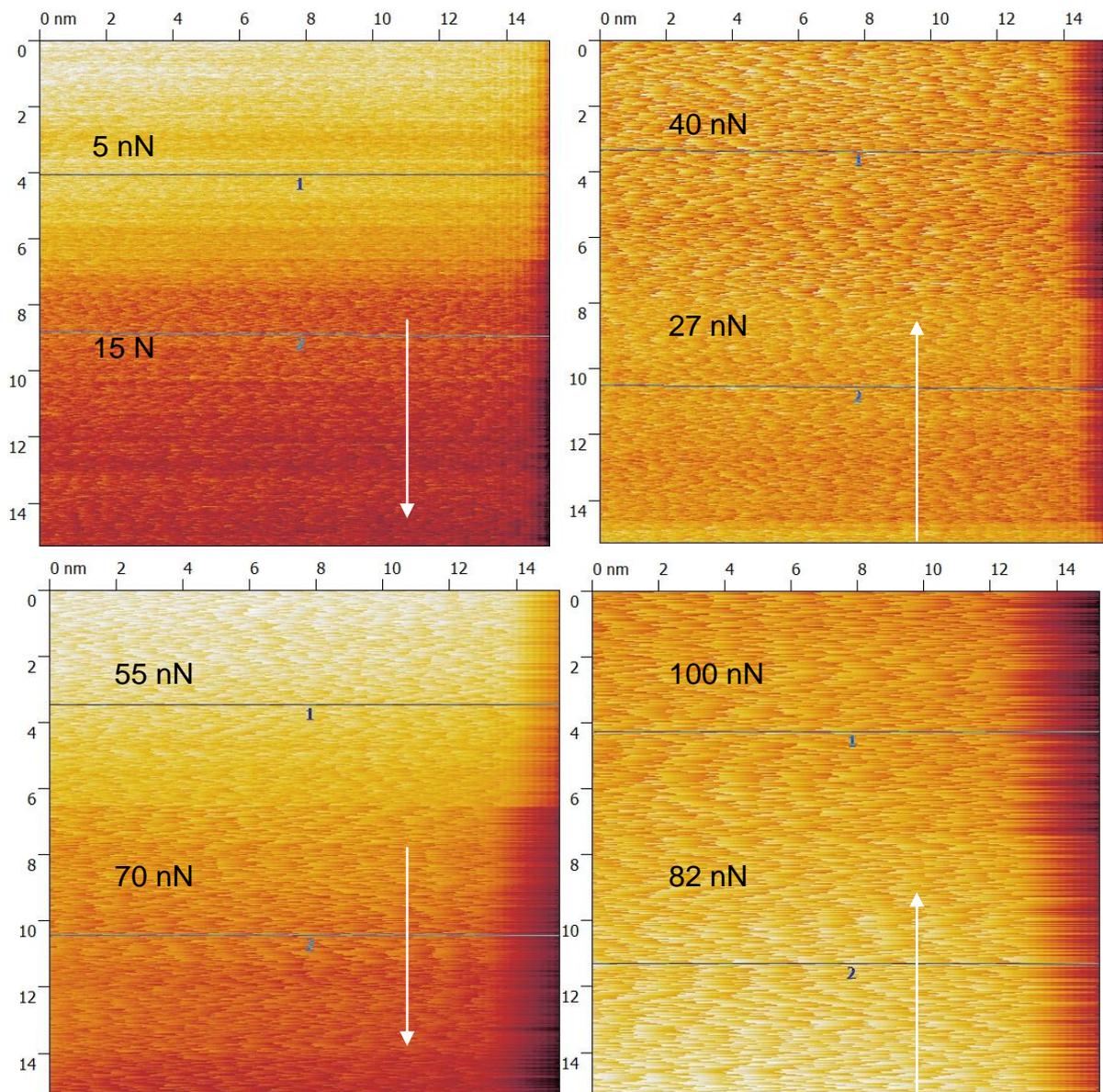


Abb. 4.11 AFM-Aufnahmen der Kupfermonolage bei verschiedenen Normalkräften. $E = 0$ mV, Scangeswindigkeit 213 nm/s.

Die Linien auf den Oberflächen zeigen die Stellen für die Querschnitte in Abb. 4.12

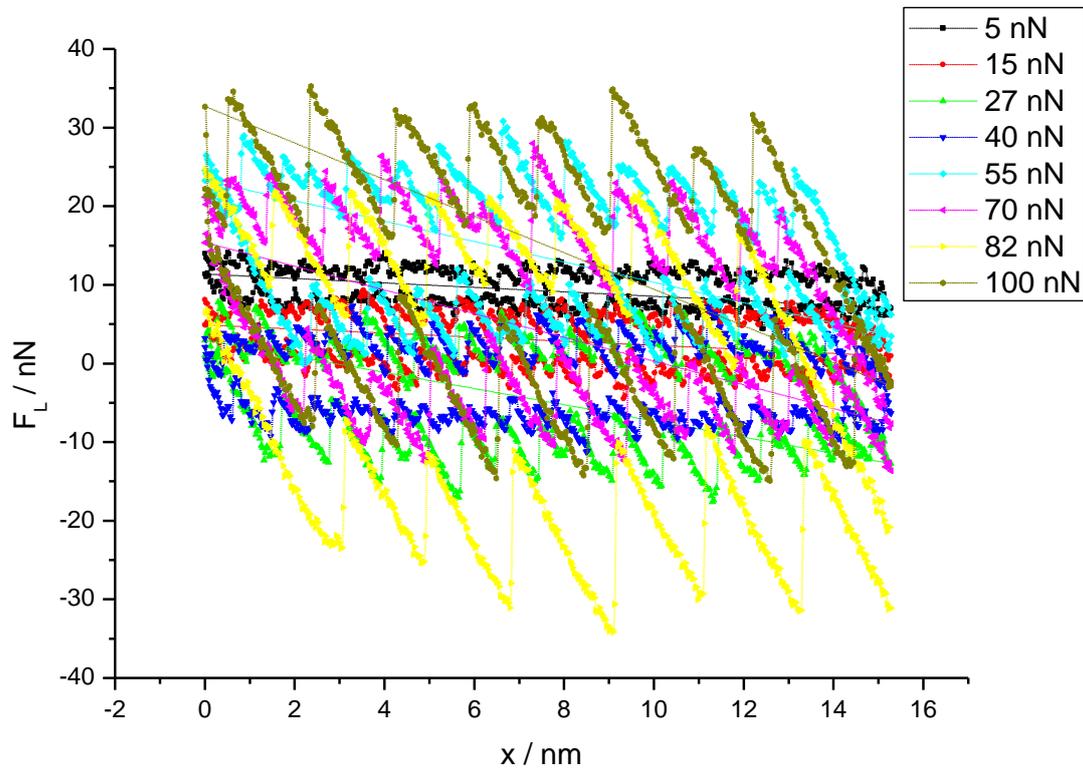


Abb. 4.12 Stick-slip-Hysterese für die Querschnitte aus Abb. 4.10

Nach der Analyse der Stick-Länge beobachten wir drei verschiedene Periodizitäten des Cantiveler-stick zwischen den Potentialminima des Gitters. Um dies zu veranschaulichen, sind drei typische Beispiele nochmal in Abbildung 4.13 dargestellt.

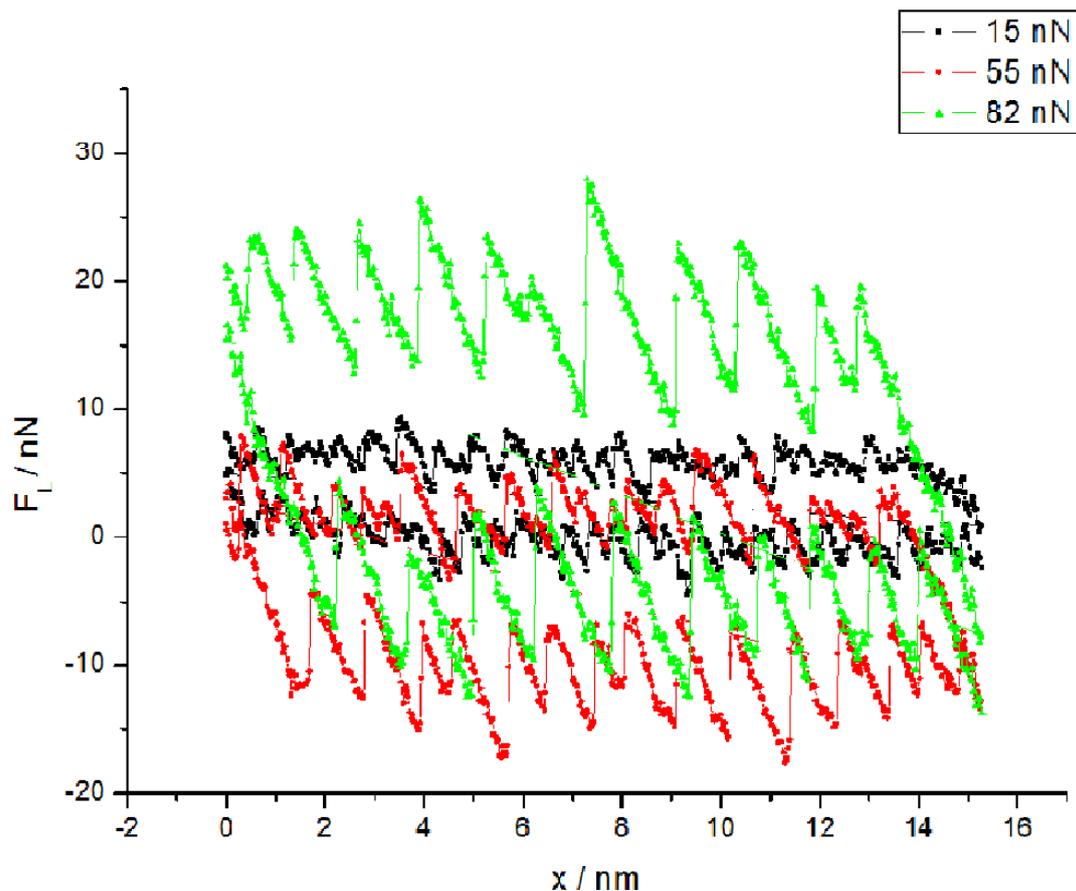


Abb. 4.13 Stick-slip Hysterese für einige Normalkräfte aus Abb 5.2.5

Aus Abb. 4.13 ist ersichtlich, dass sich die Periodizität des Stick-Slip-Prozesses bei den verschiedenen Normalkräften unterscheidet, Folgende sind die meist vorkommenden Stick-Periodizität bei verschiedenen F_N : 4,6 Å oder weniger für $F_N \approx 15$ nN; zwischen 9,5 und 11 Å für F_N von 27 bis 55 nN und 16,5 und 19 Å für F_N von 70 bis 100 nN. Eine Auflösung der aus den Hysteresekurven für Trace/Retrace im Stick-Slip erhalten Reibungskräfte gegen die Normalkraft ist in Abb. 4.13 gezeigt. Die Messung wurde im Rheinfolge von kleinere zu größere Normalkraft durchgeführt. Nach dem Versuch werden die Datei mit einer Messung von kleiner Normalkraft geprüft werden. Diese zeigt die Reproduzierbarkeit und vermeindet der Fehler, der durch den Cantileverabstumpfung entsteht.

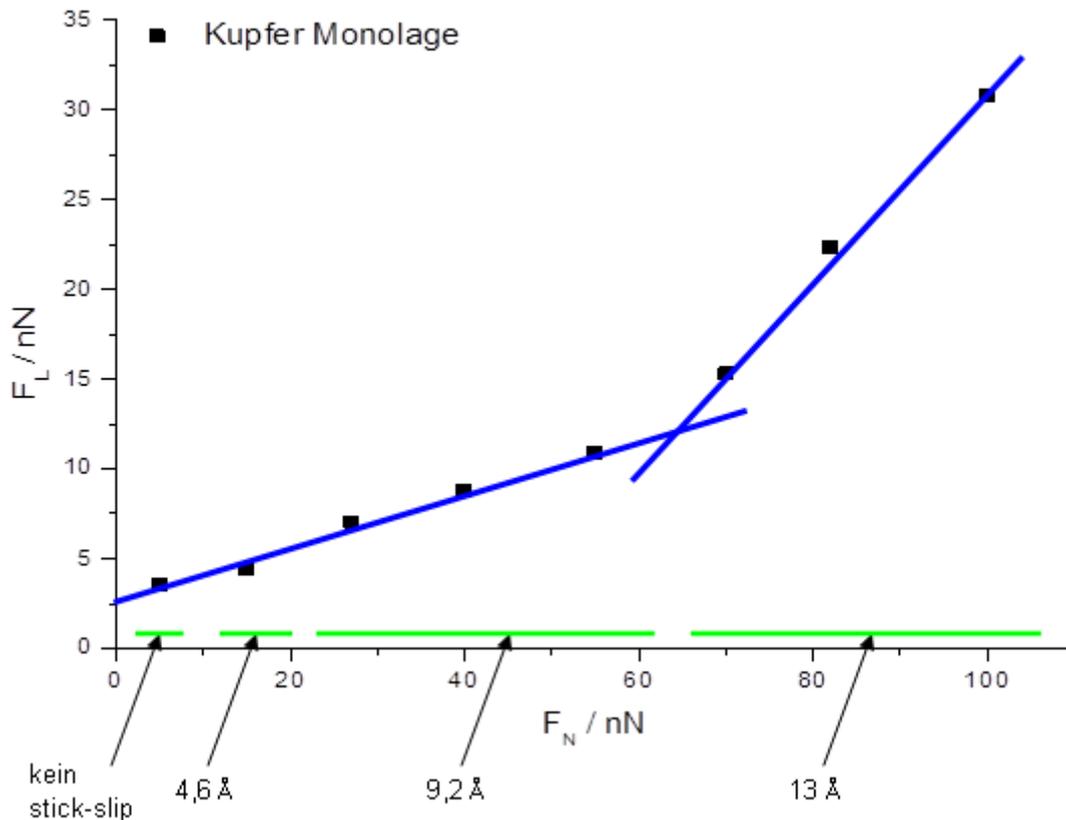


Abb. 4.14 F_L gegen F_N auf $Cu_{monolage}$; $E = 0$ mV (aus den Querschnitten aus Abb. 4.11)

Eine Änderung im Reibungskoeffizienten erfolgt etwa bei $F_N = 70$ nN, was bereits das Ergebnis der in der Messungen Mikroskala war (s. Kap. 4.1). Dieser Effekt ist sowohl bei Zunahme als auch bei der Abnahme der Normalkraft zu sehen. Die Veränderung des Reibungskoeffizienten tritt gleichzeitig mit der Änderung der Stick-Periodizität von Verhalten 2 (9,5 oder 11 Å) auf Verhalten 3 (16,5 oder 19 Å) ein.

Das gleiche Verhalten des Cantilevers bei der Normalkraftvergrößerung wurde bereits von der Forschergruppe Meyer et al. beobachtet[45]. Der Effekt heißt multiple slip und ist durch die Zunahme der Normalkraft verursacht. Das Modell der unterschiedlichen Slip-Längen ist auf der Abbildung 4.14 dargestellt. Wie schon früher erwähnt (Kapitel 2.5), kann eine Cantilever-Spitze viel mobiler als der Cantilever selbst sein. Das ist die Ursache der verschiedenen Stick-Längen bei gleicher Normalkraft.

Die Kupfermonoschicht hat auf der Oberfläche Sulfat adsorbiert mit einer $\sqrt{3} \cdot \sqrt{7}$ -Struktur. Auf dem Bild 4.15 haben die Atome der Kupfermonolage die Form eines Kreises. Als Dreiecke werden dann die Sulfatanionen gezeigt. Nun der mögliche Weg der Cantilever-Spitze ist als schwarze Linie und der Weg des Cantilevers selbst als rote Pfeile gezeichnet. Als Potentialminima treten hier die Sulfatanionen auf (s. Abb. 4.14).

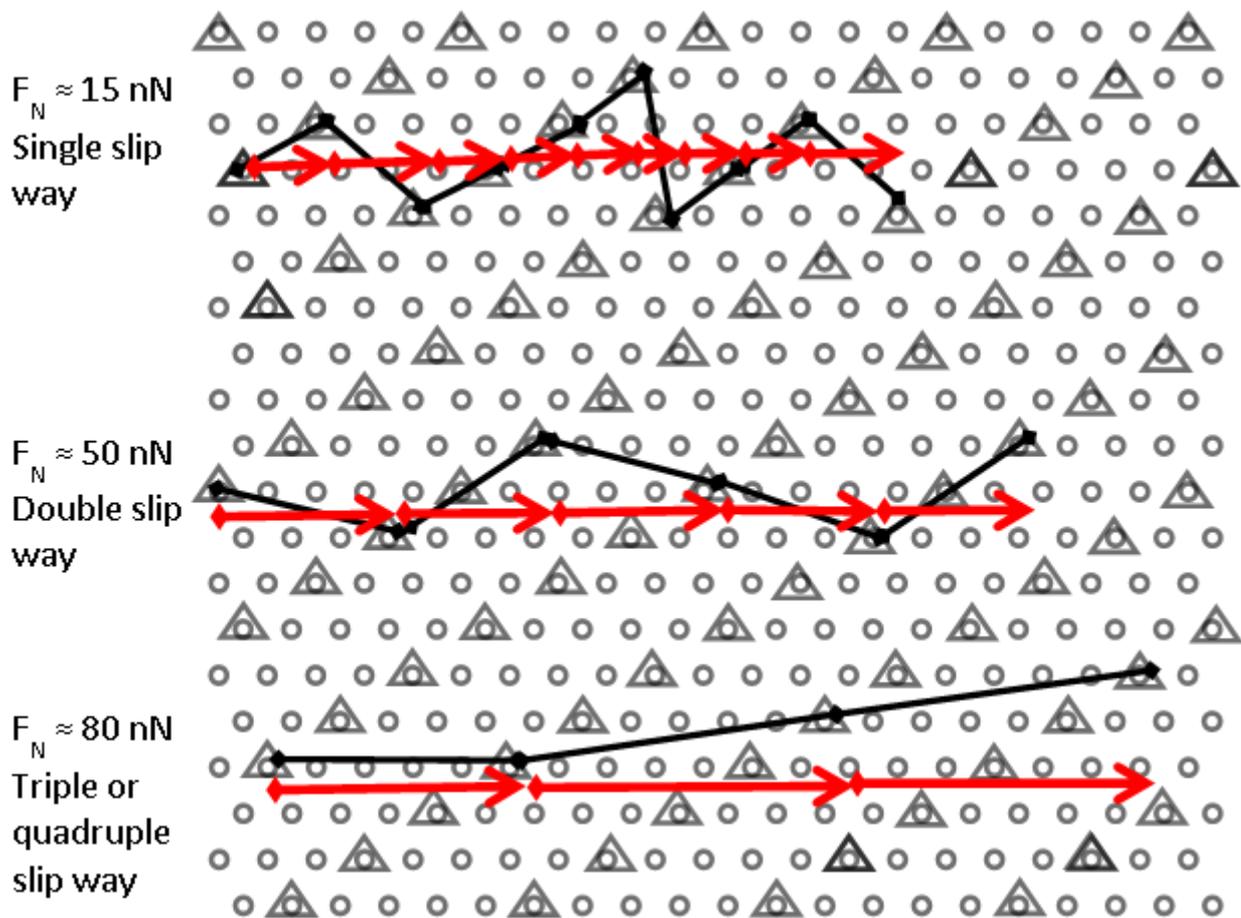


Abb. 4.15 Stick-slip-Länge auf der adsorbierte auf Kupfermonolage adsorbiertem Sulfat bei mono, double und triple slip (schwarze Pfeile)

Bei extrem kleinen Normalkräften im Bereich von 10 nN sieht man auf dem Atomarbild der Kupfermonolage einen Übergang zwischen non und regulärem Stick-slip. Abbildung 4.16 demonstriert dieses Verhalten.

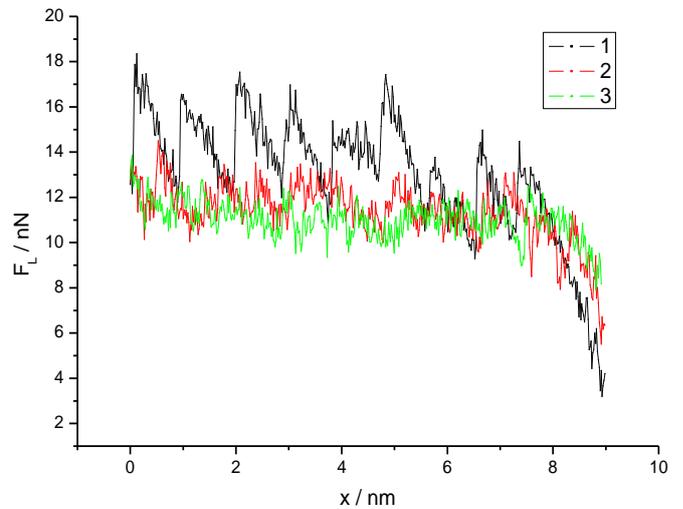
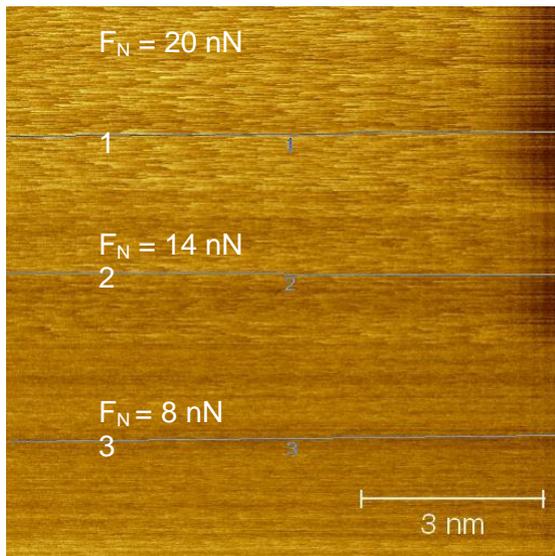


Abb. 4.16 Übergang zwischen irregulärem und regulärem Stick-slip auf der Kupfermonolage. Der Querschnitt beweist die Regelmäßigkeit $E = 10$ mV, Scangeschwindigkeit 213 nm/s.

Ein Solcher Übergang wird auch auf der Kupfersubmonolage beobachtet. Im Fall der Mono- sowie der Submonolage ist der Übergang reversibel und erfolgt bei gleichen F_N sowohl bei deren Zu- als auch Abnahme (s. Abb. 4.17).

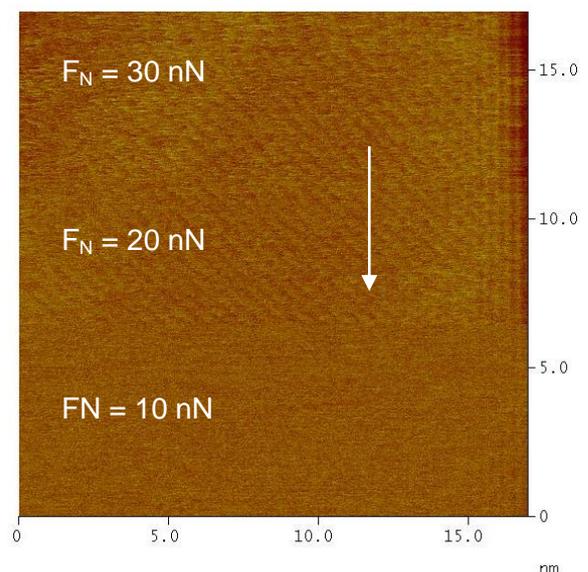
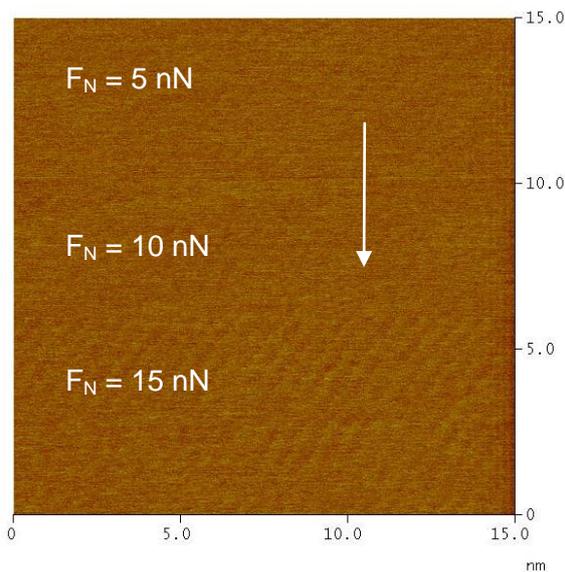


Abb. 4.17 Übergang zwischen irregulärem und regulärem Stick-slip auf der Kupfersubmonolage, bei der Zunahme (a) und bei der Abnahme (b) von F_N . $E = 100$ mV, Scangeschwindigkeit 180 nm/s

Der beschriebene Übergang ist wahrscheinlich das Ergebnis des Eindringens der Spitze in die elektrochemische Doppelschicht. Die Normalkraft, bei der der Übergang erfolgt, entspricht der Normalkraft des ersten Knickes in der Kurve des vom Reibungskoeffizienten aus der Abbildung 4.5.

Beim direkten Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche erst kann stick-slip-Auflösung beobachtet werden. Beim reinen Gold sowie bei der Kupfersubmonolage bleibt der Reibungskoeffizient dabei unverändert, bei der Kupfermonolage dagegen verändert sich der Reibungskoeffizient gleichzeitig mit der Veränderung der Stick-slip-Länge.

Im Umkehrschluss wird festgestellt, dass beim Erscheinen der Stick-slip-atomare Auflösung Kontakt mit der Oberfläche stattfindet.

Die Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen uns, dass der Übergang zwischen non- und Stick-slip auf beiden Strukturen bei gleicher Normalkraft erfolgt ($F_N=15\text{nN}$). Die Doppelschicht der beiden Strukturen (Monolage und Submonolage) ist annähernd identisch und ein Unterschied besteht nur im Potential und eventuel im Spitzradius.

Auf Gold beim Potential $E = 400 \text{ mV}$ ist der Übergang zwischen regulärem und irregulärem stick-slip der geringerer Lateralkraft ($F_N = -5 \text{ nN}$) zu beobachten. Bei den größeren Belastungen ab 0 und höher wird Stick-slip mit konstantem Reibungskoeffizient beobachtet. Beim Potential $E = 220 \text{ mV}$ (pzc), bei dem auf dem Gold am wenigsten Teilchen adsorbiert sind, fehlt die Beobachtung von irregulärem Stick-slip ganz, sogar bei einer Normalkraft von $F_N = -5 \text{ nN}$ (s. Abb. 4.18).

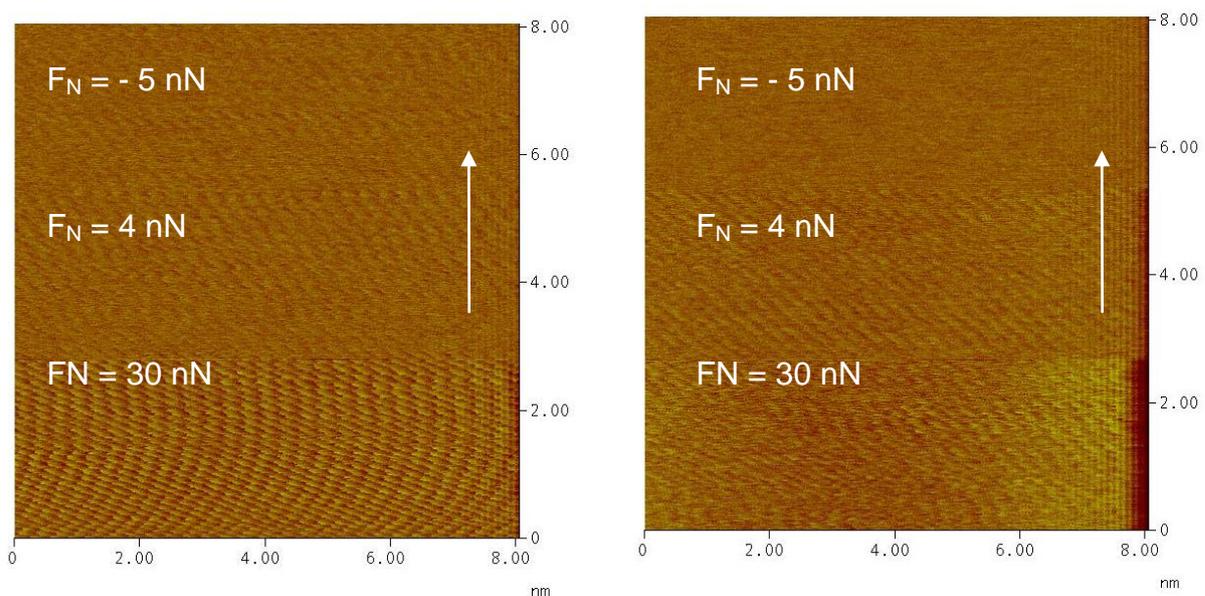


Abb. 4.18 Transition zwischen irregulärem und regulärem Stick-slip Auflösung auf Au(111) Oberfläche **a)** $E = 200 \text{ mV}$ und **b)** 400 mV ., Skangeschwindigkeit 178 nm/s .

Die Abhängigkeit der Normalkraft, bei der irregulärer Stick-slip beobachtet wird, vom Potential, ist auf dem Bild 4.19 dargestellt.

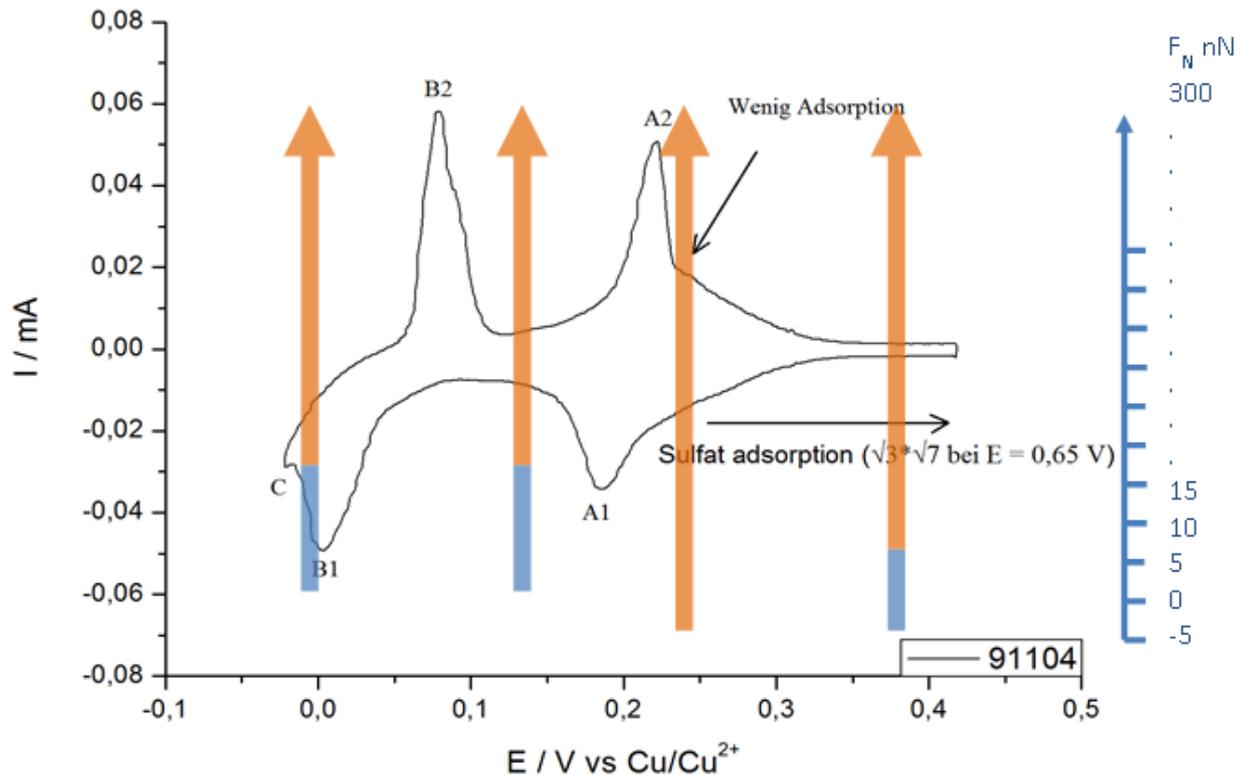
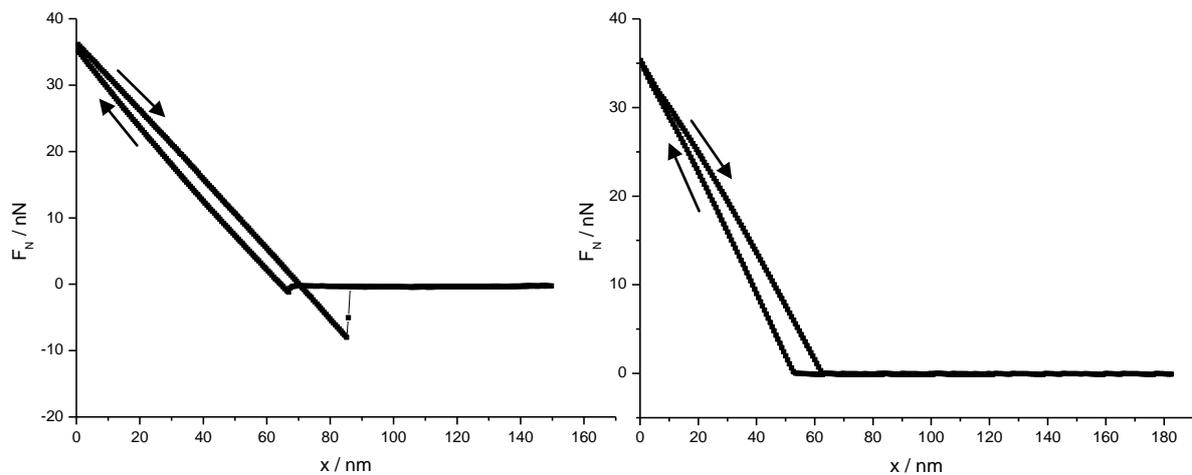


Abb. 4.19 Abhängigkeit der Normalkraft von Stick-Slip Auflösung. Die blauen Linien – kein stick-slip beobachtet wird, orange – mit atomare Auflösung

Die F_N auf Gold beim Potential von 200 mV und höher hat negative Werte (s. Abb. 4.19), die auf das Vorhandensein von Adhensionskräften hindeuten, die nur in diesem Potentialbereich präsent sind. Adhensionskräfte können durch Analyse der Kraftabstandskurve bei verschiedenen Oberflächenpotentialen festgestellt werden. Die Abbildung 4.20 demonstriert Kraftabstandskurven bei ausgewählten Potentialen.



a)

b)

Abb. 4.20 Kraft-Abstands-Kurven bei Potentialen $E = 220 \text{ mV}$ (a) und $E = 150 \text{ mV}$ (b)

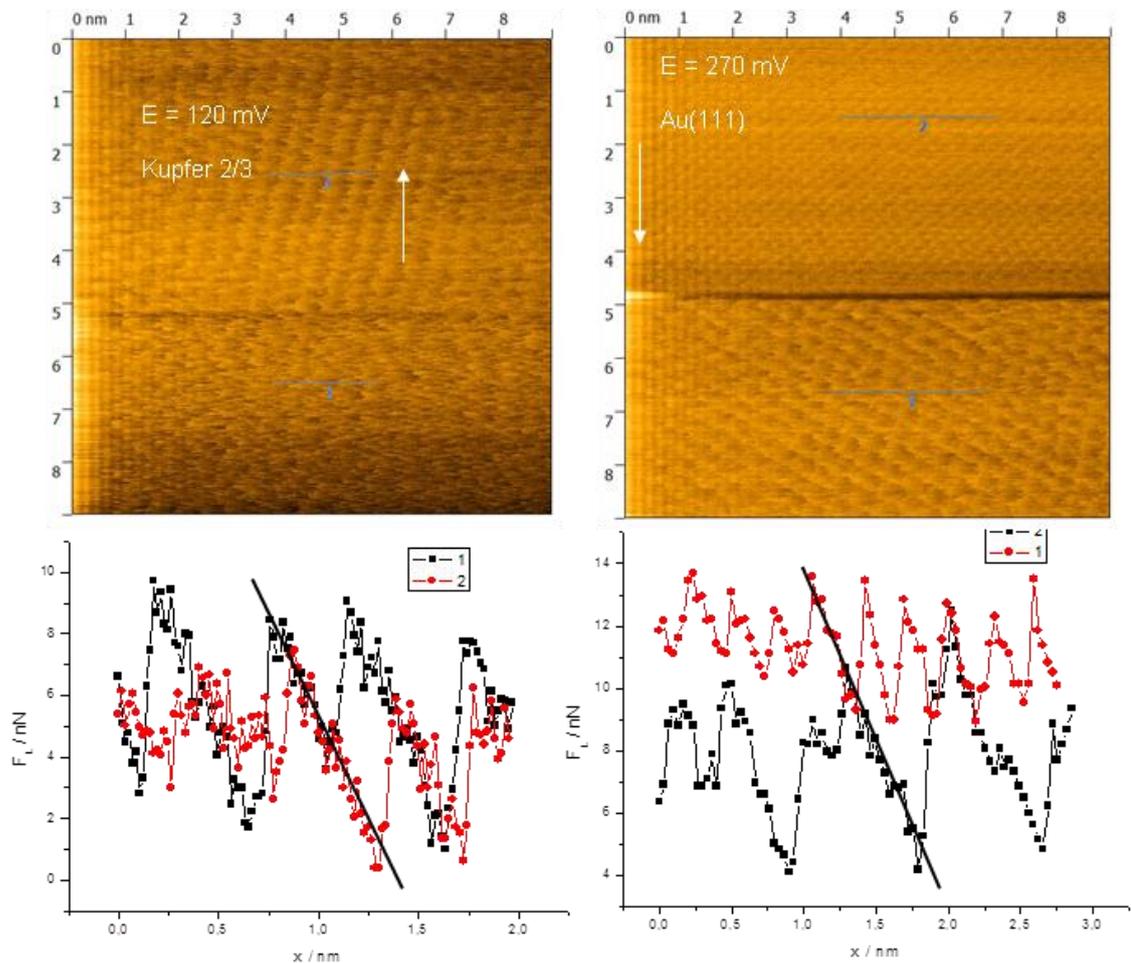
Die Adhensionskraft kann dabei aus der Differenz der Cantilever Auslenkung vor und nach dem "Snap-Off" (Abreißen des Kontaktes) beim Zurückziehen des Cantilevers berechnet werden. In der Kurve in Abb. 4.20a ist das typisches Bild für kupferfreie Oberfläche ($E \geq 200 \text{ mV}$). Bei den Potentialen, bei denen kein Kupfer adsorbiert, können die Adhensionskräfte 10 nN erreichen, mit Kupferadsorption aber verschwinden sie ganz oder sind sehr gering (Abb. 4.20b). Abb. 20b ist das typisches Bild für $0 \leq E < 200 \text{ mV}$. Der Grund für dieses Verhalten ist unklar, aber ist sicherlich mit adsorbierten Teilchen verbunden. Es ist zu vermuten, dass elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche die Vergrößerung der Adhesion bewirken.

Das Stick-Slip Signal gibt uns Informationen über die Torsion Systemfederkonstante. Diese ist gegeben durch:

$$k_{\text{gesamt}} = \left(\frac{1}{k_{\text{tip}}} + \frac{1}{k_{\text{contact}}} + \frac{1}{k_{\text{cantilever}}} \right)^{-1} \quad (16)$$

Die Systemfederkonstante erhält man bei der Ableitung des Stick-Bereich. Die Systemfederkonstante in Abbildung 4.21a beträgt 9 N/m . Somit sind die Systemfederkonstanten viel kleiner als die Federkonstante des Cantilevers in der Größenordnung von 200 N/m . Es ist zu betonen, dass die Systemfederkonstante für

verschiedene Adsorptionsstrukturen gleich ist. Abbildung 4.21 stellt Stickneigung für verschiedene Potentialen dar.



c91103.016

a)

c91103.017

b)

Abb. 4.21 Analyse der Stick_Neigung für verschiedene Oberflächenstrukturen: **a)** Übergang zwischen Kupfermonolage und Submonolage **b)** Übergang zwischen Kupfer-Submonolage und Goldoberfläche. $F_N = 90$ nN; 176 nm/s

Die Systemfederkonstante in Abbildung 4.21 ist 12 N/m und hat einen Konstanten Wert unabhängig von Oberflächenstruktur. Abbildung 4.22 demonstriert die Stickneigung auf Gold(111) für zwei verschiedene Normalkräfte.

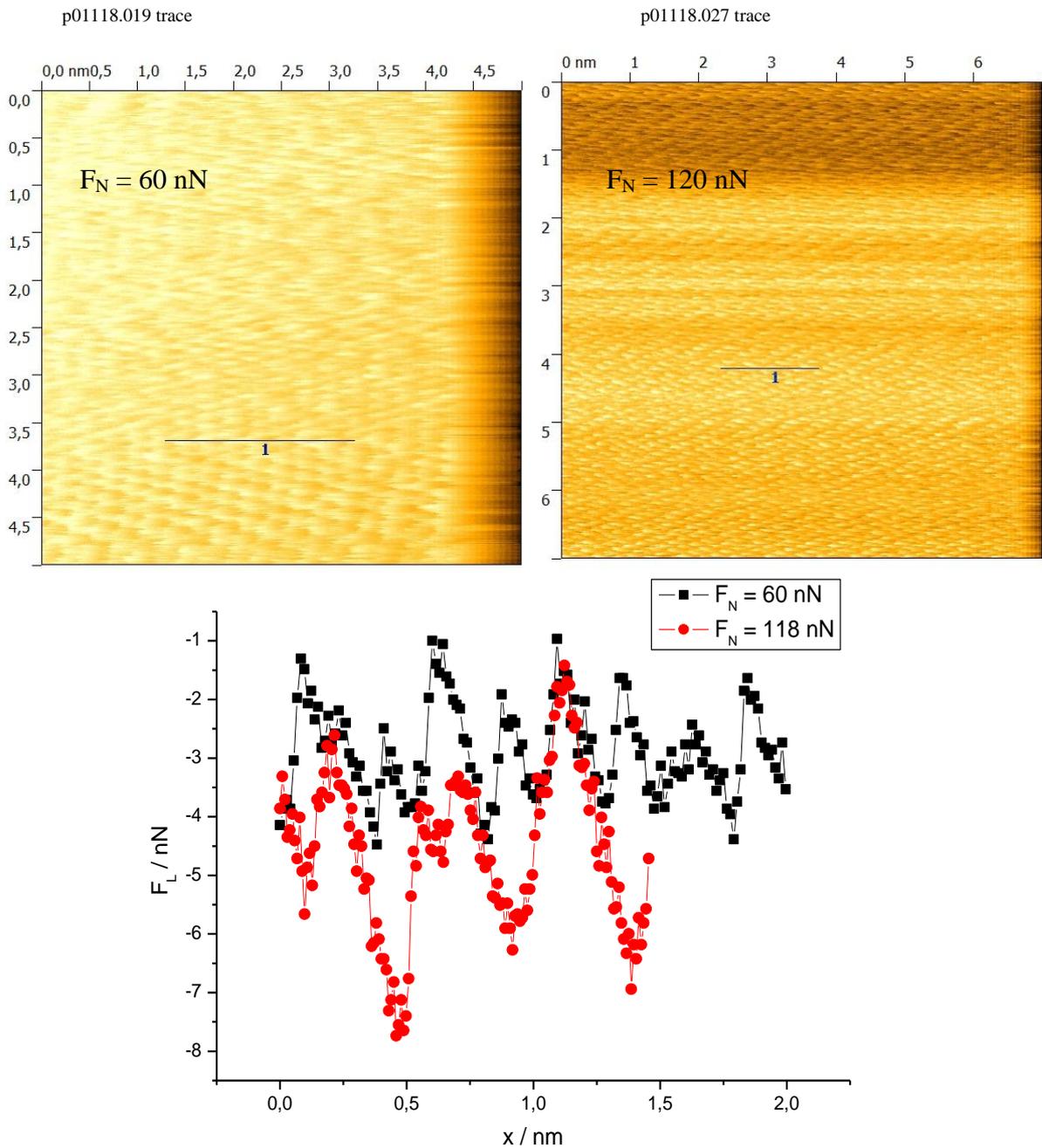


Abb. 4.22 Stickneigung für die Gold (111) Oberfläche bei den zwei verschiedenen Normalkräften

Aus Abbildung 4.22, wo die Systemfederkonstante 12 N/m ist und bei den unterschiedlichen Normalkräften gleich bleibt, wird ersichtlich, dass das Oberflächenpotential und der Druck bei der Systemfederkonstante unter elektrochemischen Bedingungen keine Rolle spielen.

Die Analysen bestätigen die Theorie der Spitzenpenetration. Um atomare Auflösung in Elektrolytlösungen zu bekommen, muss die elektrochemische Doppelschicht überwunden

werden. Diese Tatsache bestätigen sowohl die atomare Auflösung, als auch die Potentiale, bei denen die Spitze die Doppelschicht durchdringt.

Folgender Schluss kann gezogen werden: Ursache der Änderung im Reibungskoeffizient kann die Transition in der slip-Länge sein.

Ungelöst bleibt allerdings in diesem Kapitel die Frage: Warum ist es auf Au(111), sogar bei kompletter Bedeckung mit Sulfat und beim Potential $E = 650 \text{ mV}$ immer noch leicht Au(111)- atomare Auflösung zu bekommen, während dies auf der Kupfermonolage trotz der Strukturähnlichkeit unausführbar ist?

4.4 Reale Kontaktfläche

In den folgenden Versuchen wurde die Änderung der Reibungskraft als Funktion der Cantileverfläche analysiert. Wichtig ist dies auch, da durch Abrieb die Spitze abgerundet wird und sich die Kontaktfläche ändern kann. Für jeden Cantilever wird die Reibungskraft auf $\text{Cu}(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})/\text{Au}(111)$ bei unterschiedlichen Normalkräften gemessen.

Nach den Reibungsversuchen werden die verschiedenen Cantilever mit Hilfe der Scanning Electron Microscopy (SEM) auf ihren Spitzendurchmesser untersucht. Die nachfolgenden Aufnahmen sind mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogrammes verbessert, um die Kanten zu verschärfen und den Durchmesser besser messbar zu machen. Ein neuer nicht benutzter Cantilever ist auf Bild 4.23 zu sehen.

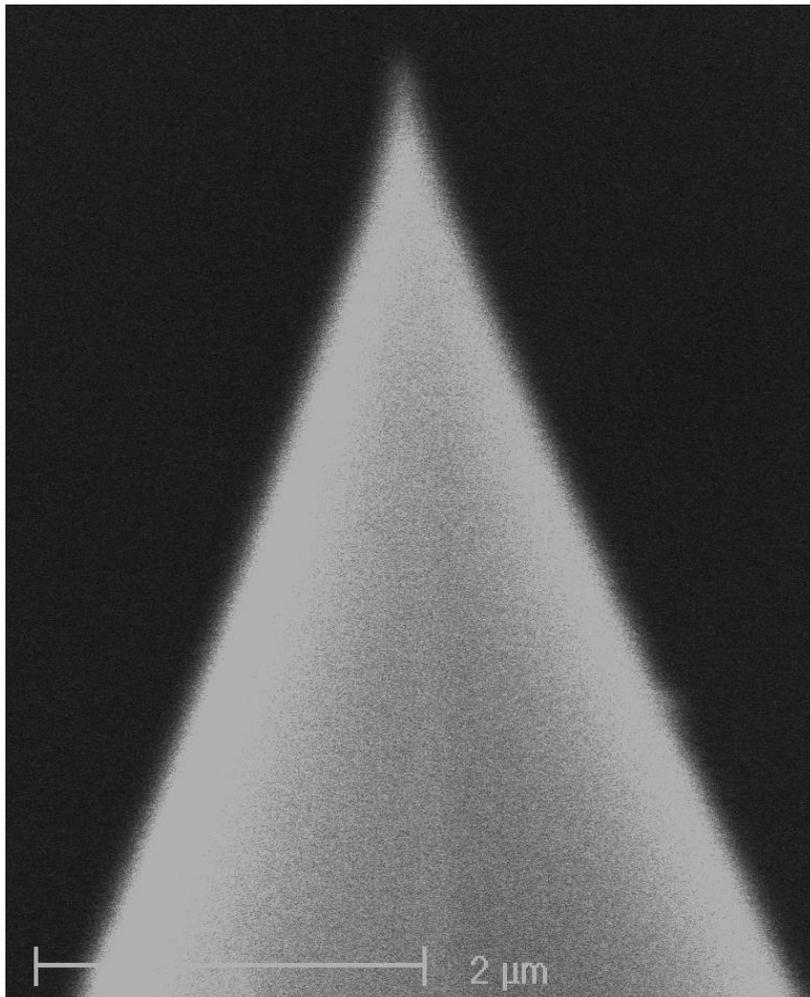


Abb. 4.23 SEM Aufnahme von neues Cantilever

Im Bild 4.24 sind einige typische Cantileverspitzen gezeigt. An der Spitze sieht man einen gefärbten Kreis, der dort manuell in das Bild platziert wurde, um eine bessere Messung des Durchmessers erzielen.

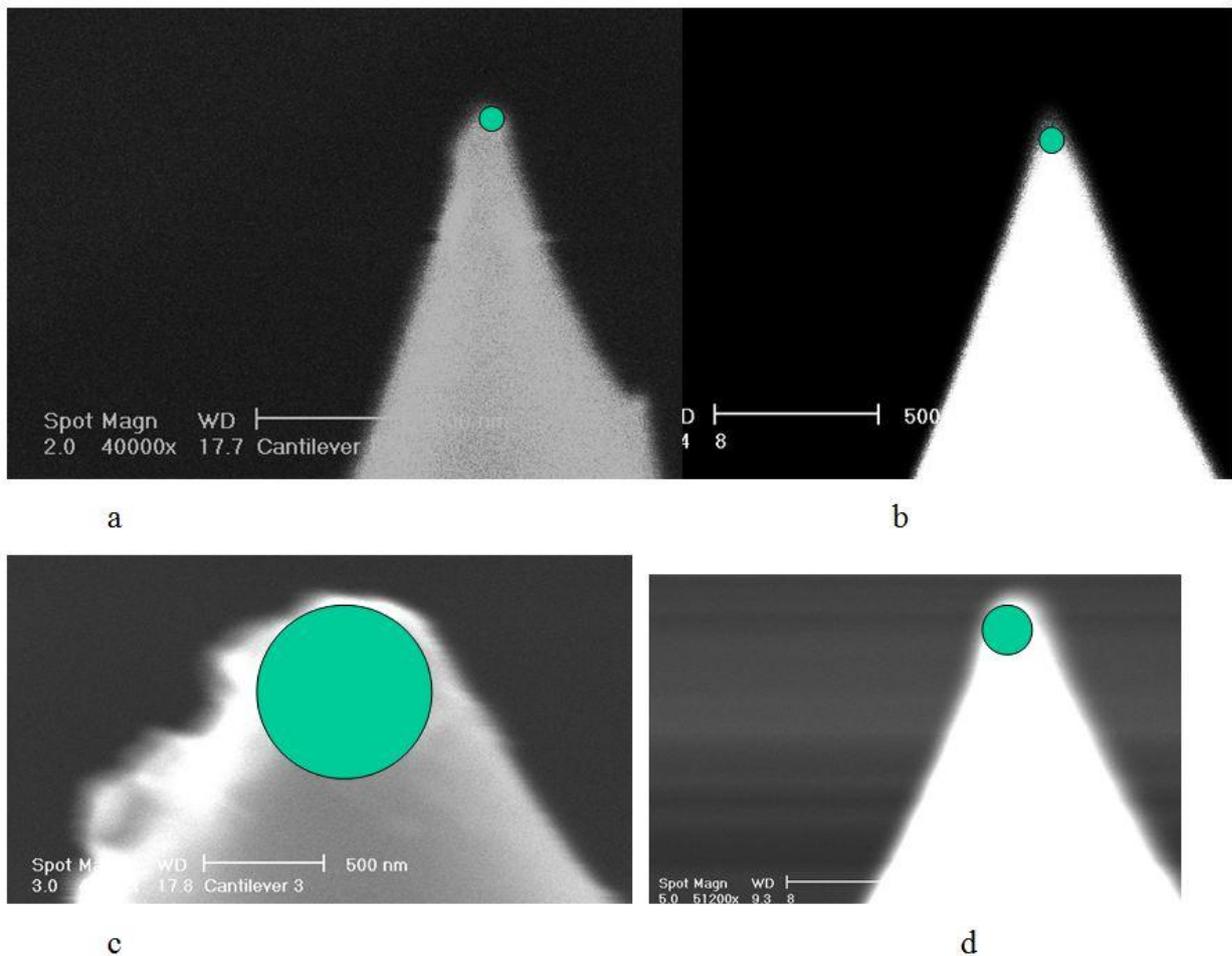


Abb. 4.24 SEM-Aufnahme der verwendeten Cantilever. Die Durchmesser der Spitzen beträgt **a**-125, **b**-65, **c**-730 und **d**-200 nm

Das unten präsentierte Diagramm fasst die Auswertung aller Daten zusammen, indem dort die Reibungskraft gegen die Normalkraft aufgetragen wurde.

Aus den Kurven lässt sich schließen, dass es bei den viel benutzten größeren Cantilevern mit Durchmessern eine deutliche Absenkung der Reibungskraft gegenüber den wenig benutzten gibt. Im Endeffekt lässt sich also ein klarer Zusammenhang zwischen Cantileverspitze und Lateralkraft herstellen. Je kleiner der Durchmesser der Cantileverspitze, desto größer die Lateralkraft und damit die Reibung.

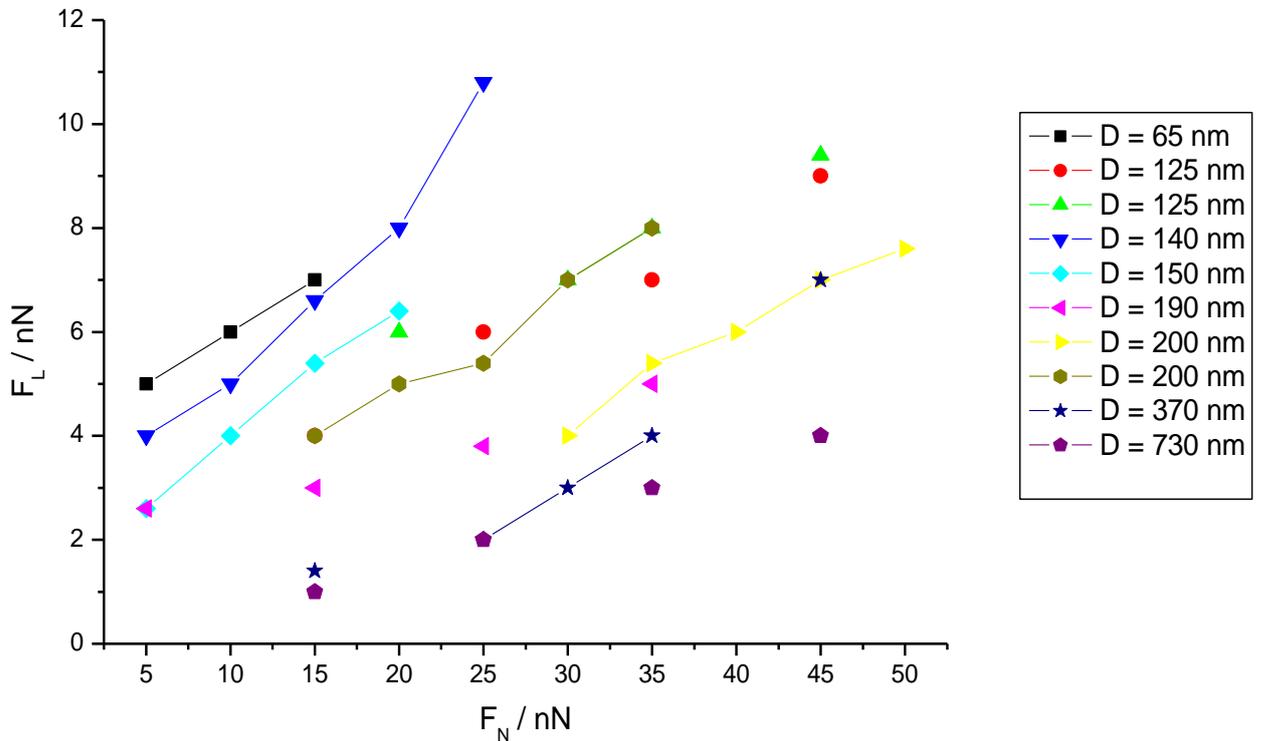


Abb. 4.25 Die Abhängigkeit der Lateralkraft von der Normalkraft für verschiedene Cantileverdurchmesser

Aus Abb. 4.25 können wir schließen, dass die Steigungen der Kurven (bzw. die Reibungskoeffizienten) mehr oder weniger gleich sind: die Reibungskraft zwischen zwei Festkörpern hat einen konstanten Reibungskoeffizient, unabhängig von der Kontaktfläche (erstes Tribologiegesetz).

Warum ist die Reibungskraft für die kleinen Kontaktflächen größer als für die größeren? (Der vor kurzem erschienenen Experiment zufolge[32] muß die Reibungskraft mit Kontaktvergrößerung zunehmen).

Hölscher[32] hat gezeigt, dass die Reibungskraft soll demnach vom Spitzenradius abhängig sein. In diesem Zusammenhang müssen wir nicht die Normalkraft, sondern eine auf die Kontaktfläche bezogene Normalkraft, den so genannten Kontaktdruck (p) betrachten. Dafür setzen wir unsere Ergebnisse in eine andere Form um. Erst ändern wir Abbildung 4.25 so, dass die Lateralkraft als Funktion der Kontaktfläche dargestellt wird.

Die reale Kontaktfläche zwischen einer Fläche und einer Sphäre kann man mittels der folgenden Formel berechnen[80]:

$$A = \pi(RF_N / K)^{2/3} \quad (17)$$

mit A – reale Kontaktfläche;

R – Sphärenradius;

K – Effektives Elastizitätsmodul (kombiniert sowohl aus Oberflächen- als auch Spitzen-Eigenschaften)

Dabei ist

$$K = \frac{4}{3} \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (18)$$

mit $\nu_{1,2}$ – Poisson-Zahl

$E_{1,2}$ – Young Modul für

1,2 – Sphäre (Spitze) und Fläche (Kristall)

Es werden Werte für $\nu_{\text{Silizium}} = 0,28$ GPa, $\nu_{\text{Gold}} = 0,42$ GPa und $E_{\text{Silizium}} = 70$ GPa, $E_{\text{Gold}} = 78,5$ GPa angenommen und in Gleichung (18) eingesetzt. K wird dann für unser System zu $K = 56,25 \text{ N/m}^2$ erhalten.

Jetzt ermitteln wir die reale Kontaktfläche für jeden Cantilever-Durchmesser. Die Werte für die reale Kontaktfläche bei gegebenem $F_N = 15 \text{ nN}$ sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Radius (nm)	Reale Kontaktfläche A (nm ²)
32,5	13,2
62,5	20,48
70	22,09
75	23,1
95	27
100	28
185	42,2
365	66,5

Tabelle 1 Die reale Kontaktfläche für die verschiedenen Radien bei $F_N = 15 \text{ nN}$

Eine Auftragung der Lateralkraft als Funktion der realen Kontaktfläche für verschiedene Cantilever bei $F_N = 15 \text{ nN}$ ist in Abb. 4.26 gegeben.

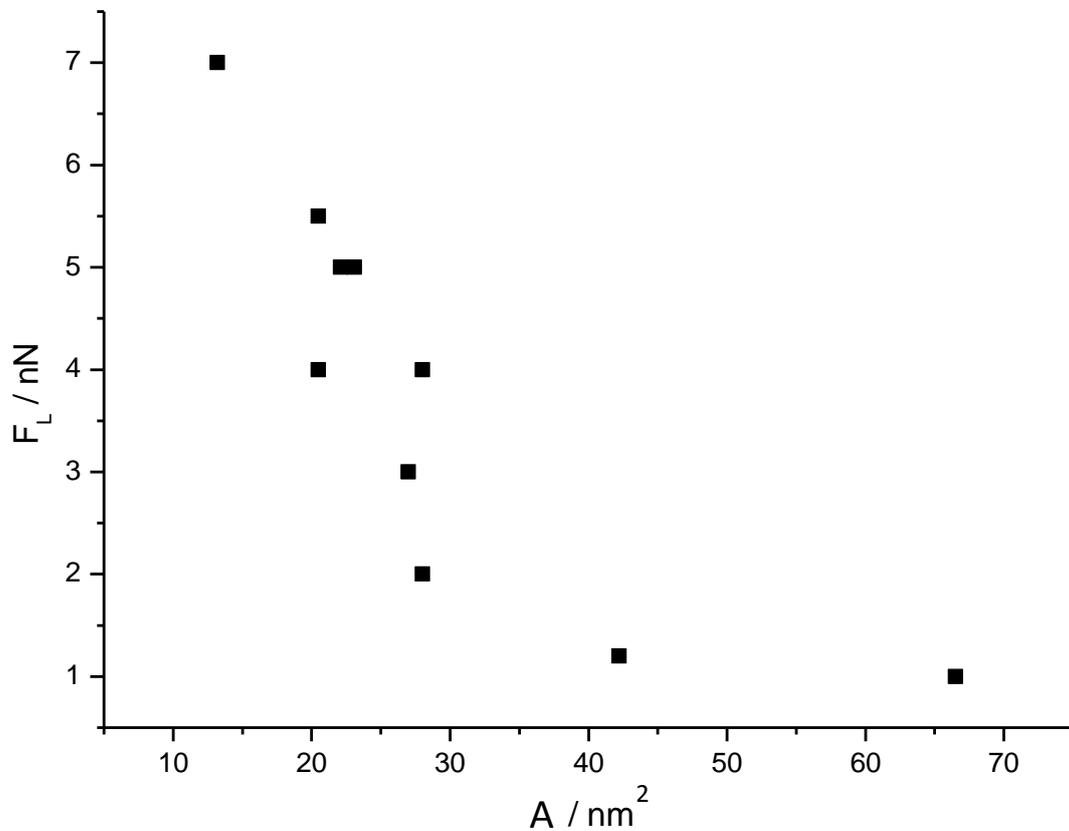


Abb. 4.26 Abhängigkeit zwischen Reibungskraft und realer Kontaktfläche bei 15 nN Normalkraft.

Aus Abbildung 4.25 ist deutlich zu sehen, dass die Reibungskraft von der realen Kontaktfläche stark abhängig ist. Die Lateralkraft nimmt annähernd exponentiell mit der realen Kontaktfläche ab.

Jetzt stellen wir alle Werte der Lateralkräfte aus Abb 4.25 als Funktion der realen Kontaktfläche dar. Dafür rechnen wir mit der Gleichung 17 alle Kontaktflächen aus (Tabelle 1 in Addendum Teil 1), und teilen die Normalkraft durch die reale Kontaktfläche. Das ergibt den der Kontaktdruck. Der Kontaktdruck ist zusammen mit der Lateralkraft in Tabelle 2 aufgeführt.

p (N/m ²)								
D(nm)	65	125	140	150	190	200	370	730
F _N (nN)								
5	0,79 5		0,47 4	0,45 2,5	0,4 2,7			
10	1 6		0,6 4,4	0,57 3,8				
15	1,15 6,8		0,7 6,2	0,66 5,2	0,56 3,1	0,55 3,1/4	0,36 1,4	0,23 1
20		0,84 5,2	0,77 7,7	0,72 6,2		0,60 5		
25		0,9 5,9	0,82 11		0,67 3,7	0,65 5,2	0,44 1,8	0,28 1,8
30		0,94 6,3				0,69 3,9/6,9	0,47 3	
35		1 6,7/7,3			0,76 4,7	0,73 5,1/7,1	0,5 3,4	0,31 3
40						0,76 5,9		
45		1,1 9/9,3				0,78 6,9	0,54 6,8	0,34 3,9
50						0,81 7,6		

Tabelle 2 Der Kontaktdruck (rote Schrift) und Lateralkraft (dünnere Schrift) bei bekommenen Normalkraft

Abbildung 4.27 zeigt die Abhängigkeit der Lateralkraft als Funktion des Kontaktdruckes. Aus Abbildung 4.27 ergibt sich eine in etwa lineare Abhängigkeit, gemäß derer die Reibungskraft mit Kontaktdruck zunimmt. Es ergibt sich nun keine Abhängigkeit von Radius der Spitze. Zu beachten ist, dass die extrapolierten Kurven von allen Radien in Querschnitt mit x-Achse nicht durch den Null gehen.

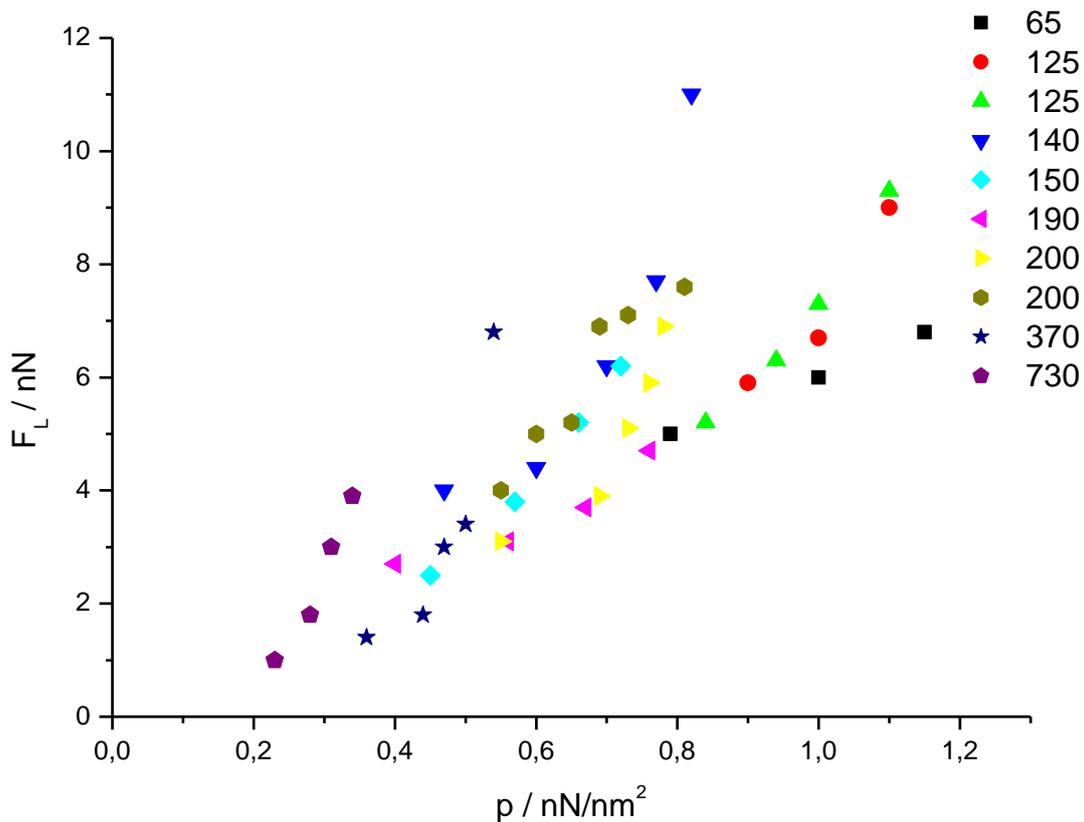


Abb. 4.27 Die Reibungskraft gegen Kontaktdruck nN/nm^2 . Alle Werte sind für eine Normalkraft von 15 nN ausgerechnet

Mit andere Worten F_L ist proportional zu P

$F_L \propto P$ Oder aus Gleichung 17

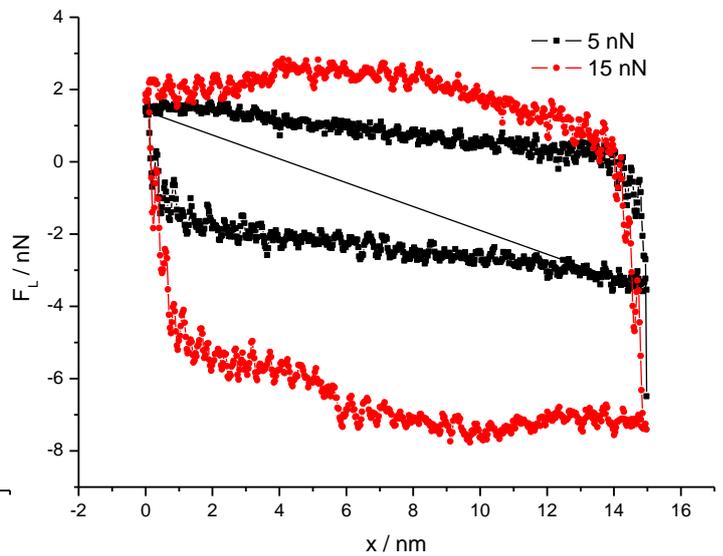
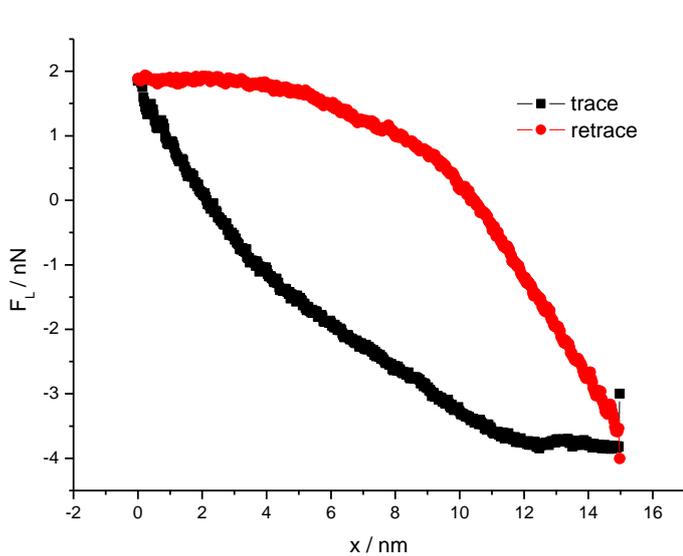
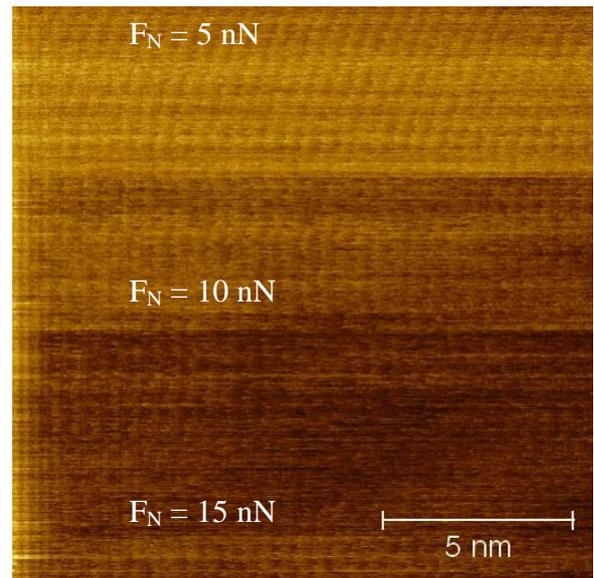
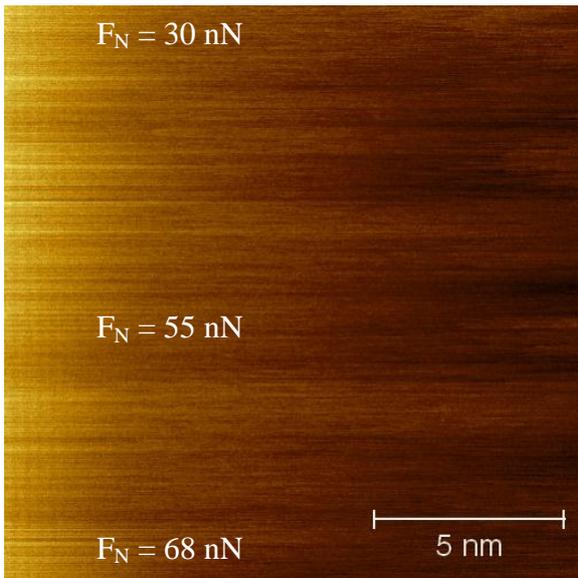
$$P = \frac{F_N}{A} \propto \frac{F_N}{(RF_N)^{2/3}}$$

Am Ende können wir unsere Theorie so vorstellen:

$$F_L \propto \frac{F_N^{1/3}}{R^{2/3}}$$

Das ergibt die Abhängigkeit, die schon früher von Hölcher[32] bekommen wurde.

Um die Abhängigkeit der Stick-slip-Auflösung vom Spitzenradius zu untersuchen, haben wir mit verschiedenen Cantilever während des Scannens die Normalkraft vergrößert. Auf dem Bild 4.28 sind Darstellungen der atomare Auflösung für den spitzesten und für den stumpfsten Cantileverspitze zu sehen.



e91109.004

a)

e91112.001

b)

Abb. 4.28 atomare Auflösung; aufgenommen mit Hilfe der Cantilever mit Spitzradius $a - 730 \text{ nm}$ und $b - 65 \text{ nm}$. $E = 150 \text{ mV}$ ($\Theta_{\text{Cu}}=2/3$).

Bei der Verwendung eines Cantilevers mit großem Spitzenradius wird die atomare Auflösung sogar bei hoher Normalkraft nicht beobachtet. Die breite Kontaktfläche lässt die Spitze nicht durch die Adsorbatschicht durchdringen. Auf dem Bild 4.28a ist die atomare Auflösung weder in langsamer noch in schneller Scanrichtung zu sehen.

Bei der Anwendung der sehr scharfen Spitze kommt der Stick-slip schon beim leichtesten Druck, $F_N = 5 \text{ nN}$, zum Vorschein (s. Abb. 4.28b). Das wurde mit den meist

beobachteten Spitzendurchmesser ($D = 200 \text{ nN}$) bei diesem Potential nie gesehen. Aber bei $F_N = 10 \text{ nN}$ ist die atomare Auflösung unscharf.

Wenn der Durchmesser der Cantileverspitze im Bereich von 150 nm liegt, dringt die Spitze durch die Doppelschicht (vgl. Kapitel 4.2). Das Bild 4.28 schildert zwei Abbildungen, die mittels Cantilevern mit ähnlichen Spitzenradien bekommen worden sind. Hier erscheint Stick-slip schon bei $F_N = 17 \text{ nN}$ (Abb. 4.29a), was auch im Querschnitt unten erkennbar ist. Der Querschnitt bei $F_N = 8 \text{ nN}$ (Kurve 3 Abb. 4.29a) zeigt, dass hier, wo der Stick-slip fehlt, fast keine Hysterese (zwischen trace und retrace) auftritt. Sobald die Querlinien mit der $\text{Cu}\sqrt{3}\sqrt{3}$ -Superstruktur Periodizität auf dem Bild erscheinen, nimmt die Hysterese des Hin- und Rückgangs des Cantilevers zu.

Ein Cantilever mit einem Spitzenradius im Bereich von 100 nm lässt eine atomare Auflösung schon bei $F_N = 17 \text{ nN}$ zu (s. Abb. 4.29b).

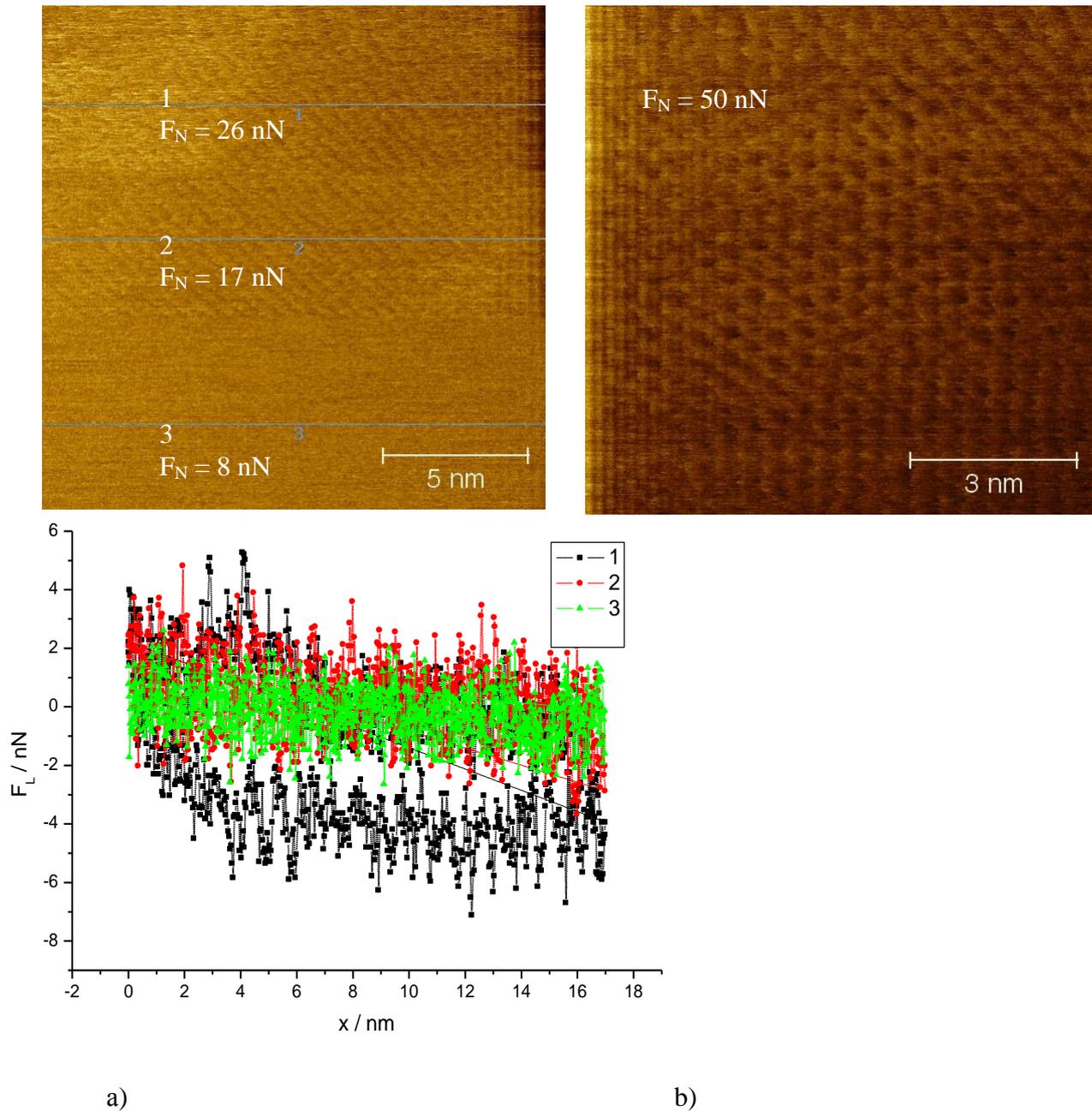


Abb. 4.29 Atomare Auflösung; aufgenommen mit Hilfe von Cantilevern mit den Spitzenradien: a – 75 nm und b – 100 nm. $E = 150 \text{ mV}$ ($\Theta_{Cu} = 2/3$)

Im Kapitel wurde gezeigt, welcher Einfluß die reale Kontaktfläche auf die Reibungskraft hat. Es ist zu betonen, dass die Lateral Kraft proportional zum Kontaktdruck ist.

4.5 Energie Dissipation

Die Energie, die in einem einzelnen Stick-Slip-Sprung dissipiert (Dissipationsenergie), erhält man durch Integration der Sägezahnkurve. Die schwarze Markierung in Abbildung 4.30 zeigt, welcher Bereich beispielsweise dafür integriert werden muss. Da die Integrale aber leicht von einander abweichen, ist es sinnvoll, mehrere Werte zu errechnen und diese dann zu mitteln. Für die Stick-Slip-Kurve errechnet sich so eine Dissipationsenergie von circa $1,95 \text{ nN}\cdot\text{nm} = 1,95 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, d.h. 12 eV pro stick-slip.

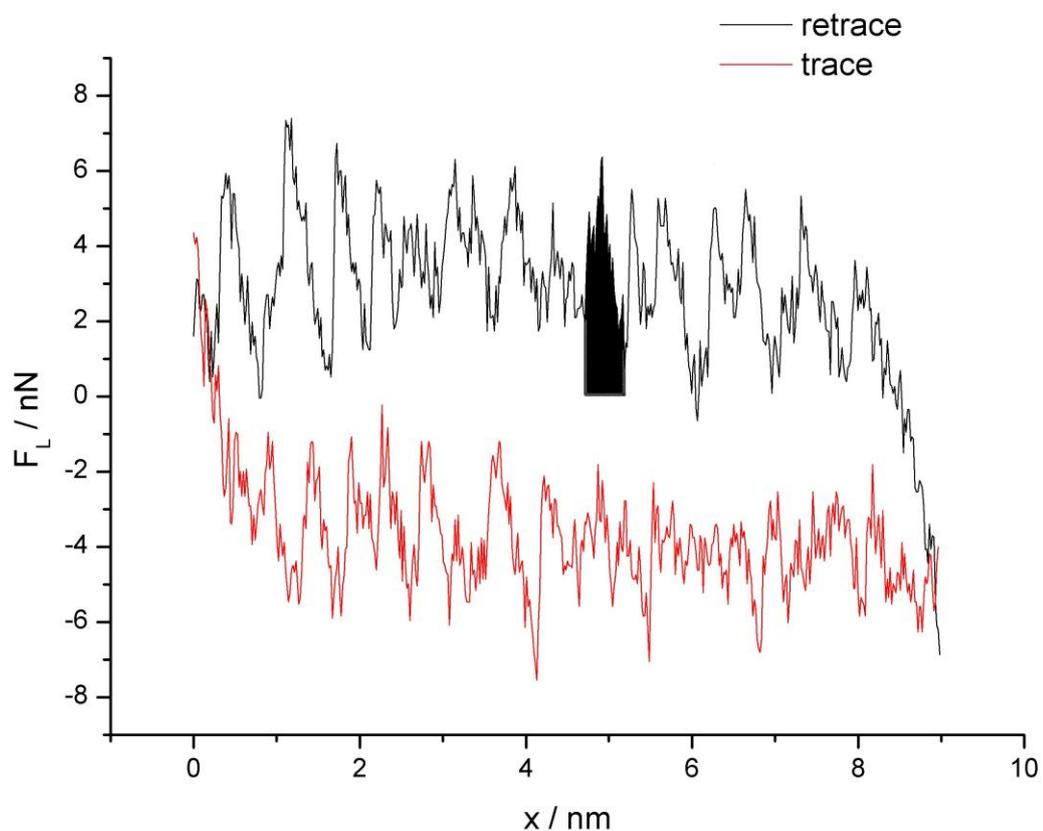


Abb. 4.30 Trace-Retrace-Querschnitt und Integrationsbereich für $\text{Cu}(\Theta_{\text{Cu}}=2/3)$. $F_N = 60 \text{ nN}$, $E = 150 \text{ mV}$

Wenn wir berücksichtigen, dass diese Kurve mit Hilfe eines Cantilevers mit einem Durchmesser $D = 200 \text{ nm}$ bei $F_N = 60 \text{ nN}$ bekommen worden ist, und von der Gleichung (17) ausgehen, ergibt sich eine Kontaktfläche $A = 64 \text{ nm}^2$. Danach rechnen wir die Zahl der Atome aus, die sich im Kontakt mit dem Cantilever befinden. Laut den Ergebnissen aus dem Kapitel 5.2 hat die Spitze bei der Adsorption des Kupfers ($\Theta_{\text{Cu}}=2/3$) bei der atomare Auflösung einen

Kontakt mit den Sulfatanionen. Für die Sulfatanionen mit der Oberflächenstruktur $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ und der Gitterperiodizität $\sqrt{3} \cdot a$, wo a die Periodizität des Gitters von Goldatomen ist, bekommen wir die Anzahl der Ionen, die im Kontakt mit der Oberfläche sind $N = 324$: dann teilen wir die Dissipationsenergie durch die Anionenzahl, die sich im Kontakt befindet, und bekommen 36 meV pro einzeltem Atom.

Nun betrachten wir die Abhängigkeit der Dissipationsenergie von F_N . Dafür muss die atomare Auflösungen der Oberfläche, die früher bekommen worden sind, analysiert und integriert werden. Im diesen Versuch ist unsere Spitzendurchmesser $D = 370$ nm. Die in der Arbeit benutzten Querschnitte für unterschiedliche F_N sind auf dem Bild 4.31 dargestellt.

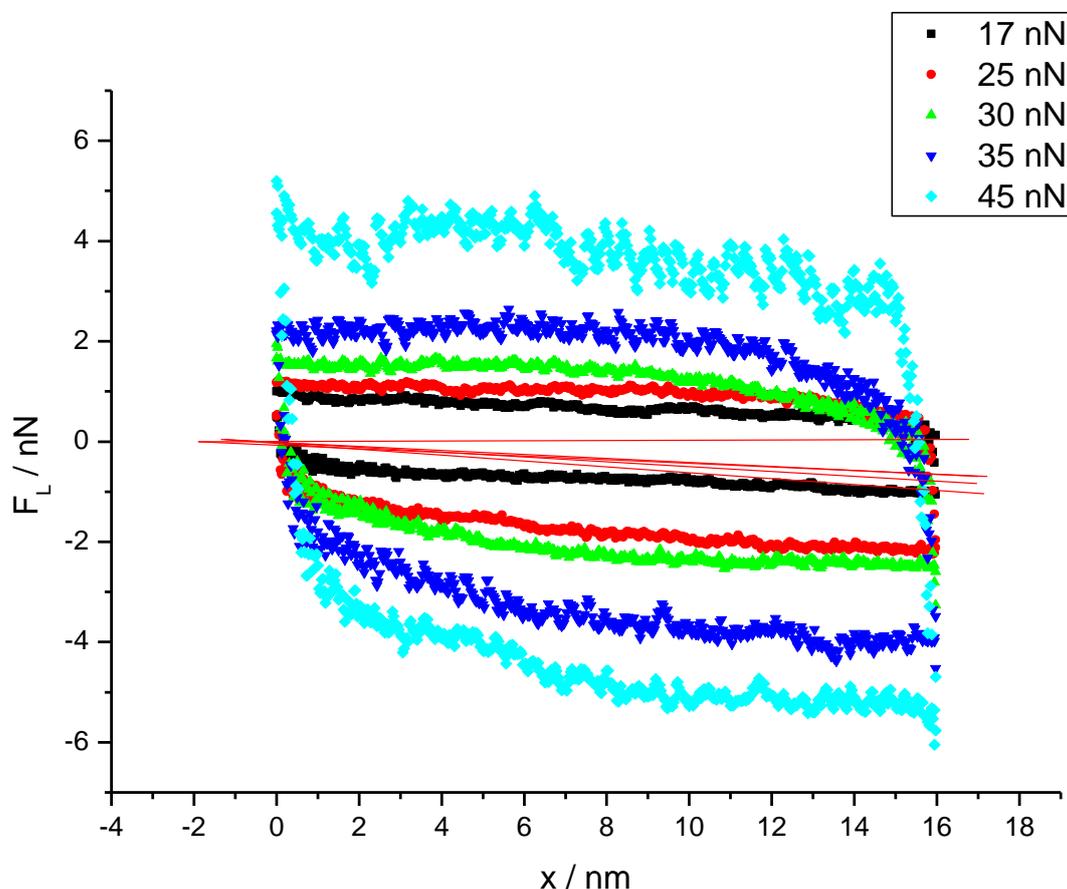


Abb. 4.31 Stick-slip Kurven für ein Cantilever mit $D = 370$ nm

Mit diesen Angaben finden wir die Dissipationsenergie für einen einzelnen Stick-Slip. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4.32 zu sehen. Diese Größe beinhaltet aber noch keine Dissipationsenergie für ein einzelnes Anion. Um die Abhängigkeit der Dissipationsenergie pro

einzelnen Atom, als Funktion von F_N zu bekommen, müssen die integrierte F_L -Werte aus dem Bild 4.31 durch die Anzahl der Anionen, die sich im Kontakt befinden, geteilt werden.

Die Ergebnisse sind auf dem Bild 4.32 zu sehen.

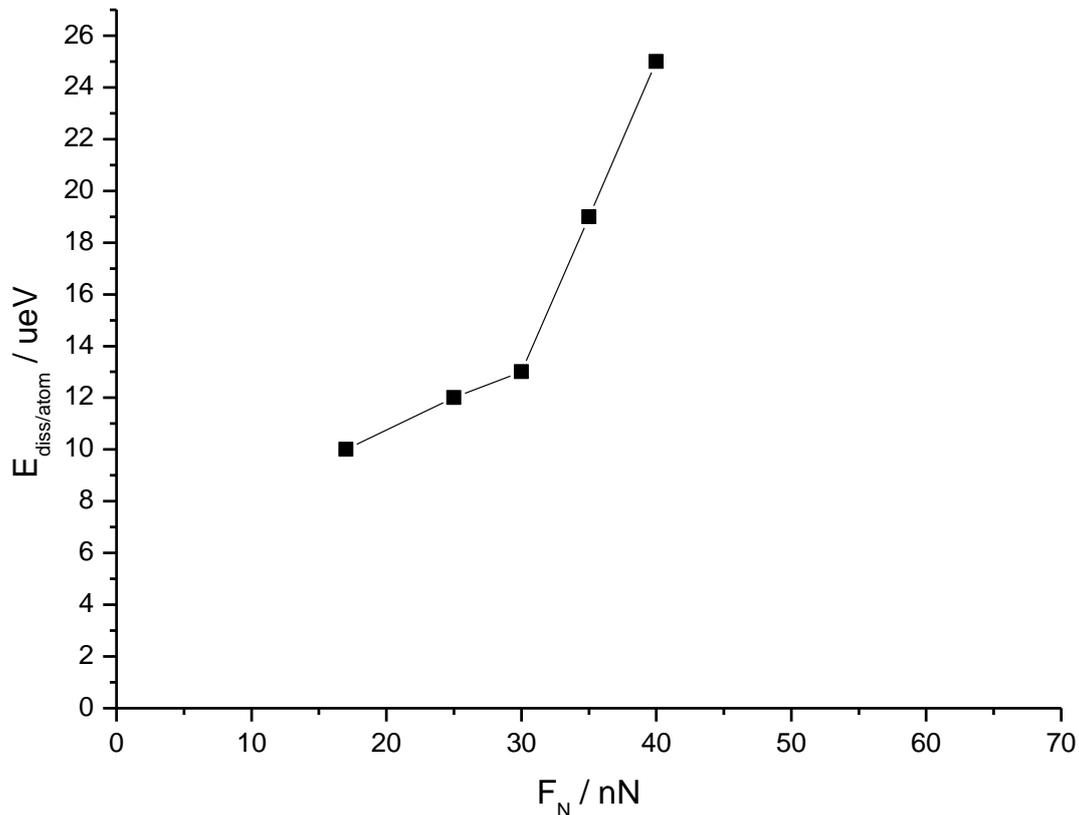


Abb. 4.32 Dissipationsenergie pro einzelmem Atom im Kontakt gegen F_N (aus Abb. 4.30)

So nimmt die Dissipationsenergie mit der Vergrößerung der Belastung zu. Ihre Größe hängt auch von der Zahl der Atomen ab, die sich im Kontakt mit der Oberfläche des Cantilevers befinden.

Wenn Dissipationsenergie von der Zahl der Atomen und Anionen, die auf der Elektrodenoberfläche bei der Bewegung des Cantilevers, verschoben werden, abhängig ist, dann bleibt die Dissipationsenergie pro einzelnen Stick-Slip mit der Vergrößerung der \sqrt{A} (bzw. von der Seite des Cantilivers) konstant. Und wenn die Wechselwirkung der (unter sich kontaktierenden) Atomen als Hauptrolle der Energiedissipation ist, dann wird die

Reibungskraft pro Stick-Slip von der Kontaktfläche unabhängig. Die Energiedissipation (Abb. 4.32) bezogen, bezogen \sqrt{A} bzw. D , ist in Abb. 4.33 dargestellt.

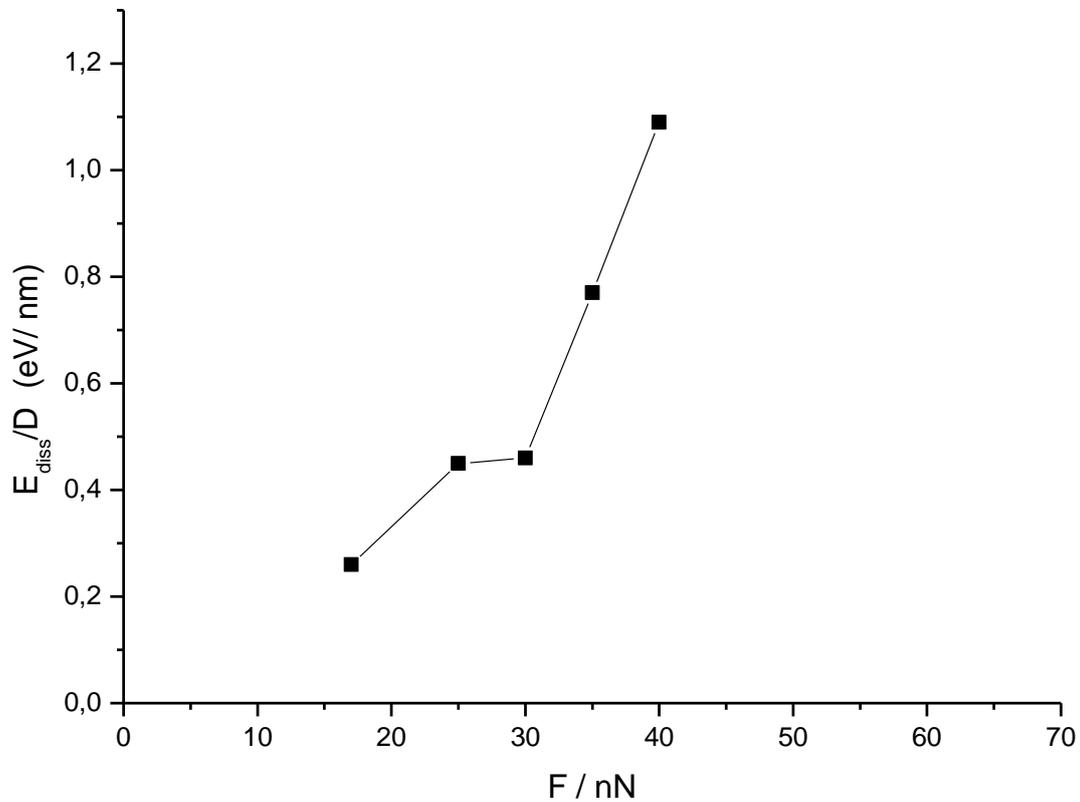


Abb. 4.33 Dissipationsenergie/Durchmesser gegen F_N (aus Abb. 4.31)

Um Information über den Charakter der Dissipation zu bekommen, führen wir die Kenndaten für alle neun Cantilevers in Bilder zusammen. Um die dazu gehörige Auswertung zu erleichtern, müssen wir annehmen, dass die Energiedissipation pro einzelnen Stick-Slip ein proportionalen zu der Lateralkraft Wert ist. Die zwei Abhängigkeiten F_L/A gegen F_N und F_L/\sqrt{A} gegen F_N sind auf den Bilder 4.34 und entsprechend 4.35 dargestellt.

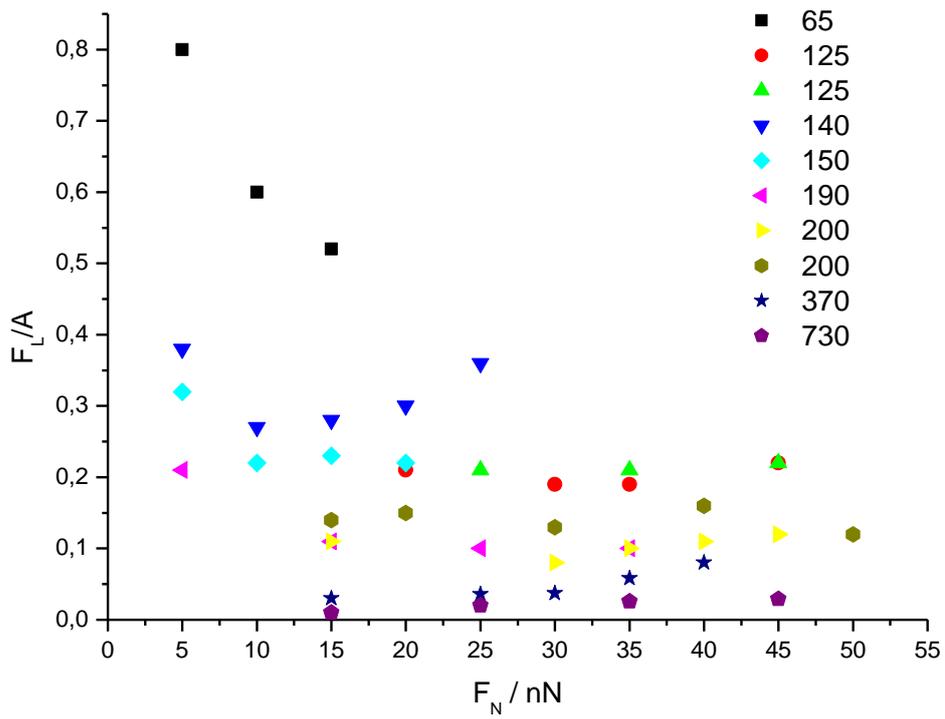


Abb. 4.34 Dissipationsenergie F_L pro Fläche A gegen die Normalkraft

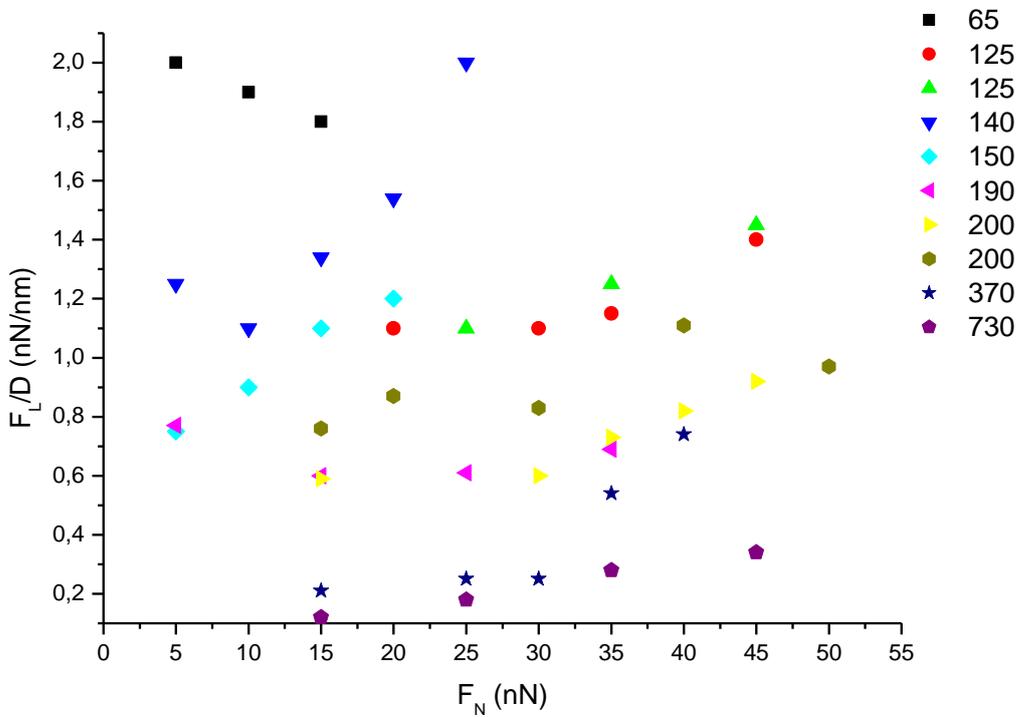


Abb. 4.35 Dissipationsenergie F_L pro Durchmesser D gegen die Normalkraft

Aus beiden Grafiken ist ersichtlich, dass das Verhalten zwischen Lateralkraft und Fläche als Funktion von Normalkraft unabhängig ist (Abb. 4.34). Lateralkraft von Wurzel der Fläche (Durchmesser) ist stark von der Normalkraft abhängig (Abb. 4.35). Daraus lässt sich der Schluß ziehen, dass die Zunahme der Normalkraft durch die Atomnummer beim Kontakt mit der Oberfläche verursacht. Die Zunahme von Schiebseite (Durchmesser) zeigt.

Schluß: 2 Effekten 1ste - Atomzunahme mit der Zunahme der F_N . 2te - die Zunahme der Normalkraft durch die Atomnummer im Kontakt mit der Oberfläche verursacht.

5 Reibungskraft auf Stufen

5.1 Palladiumabscheidung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet Untersuchungen der Reibungskraft an monoatomaren Goldstufen mit und ohne deren Dekoration durch Palladium auf den Au-Einkristall.

Die UPD von Palladium auf der Au(111)-Oberfläche wurde intensiv untersucht[95][96][97][73]. Sowohl in der Elektrochemie als auch in der Oberflächenphysik sind Stufen sowie Defektstellen der Kristalloberfläche für viele Eigenschaften maßgebend. Kristalldefekte zeichnen sich häufig durch außerordentliche Reaktivität aus, die durch das Vorhandensein von nicht abgesättigten Atomen im Kristallgitter bedingt ist. Stufen auf der Kristalloberfläche verhindern die Oberflächendiffusion, weil die Schwöbelbarriere an diesen Defektstellen sehr hoch ist. Die Schwöbelbarriere lässt auch die Reibungskraft an Stufen größer werden. Somit kann auf Grund des Reibungssignals die Größe der Schwöbelbarriere und die Wirkung der Oberflächenmodifikation auf die Schwöbelbarriere eingeschätzt werden. Um dies zu untersuchen, ist ein Versuch mit Dekoration der Au(111)-Kristallstufen durchgeführt worden.

Der adsorbierte Tetrachloropalladat-Komplex behindert das Palladiumwachstum nach dem Stranski-Krastanov-Modell, das zum mehrschichtigen Wachstum des Adsorbats auf dem Substrat[98][96] führt. Dieser Typ des UPD-Wachstums auf der Substratoberfläche heißt Frank-van-der-Merve-Wachstum.

Die Palladium-UPD wird in einer Lösung von $1 \cdot 10^{-4}$ M H_2PdCl_4 in 0,05 M H_2SO_4 ausgeführt. Als Referenzelektrode wird hier Platindraht benutzt, dessen Potential in dem gegebenen Elektrolyt 0,9 V gegen RHE ist.

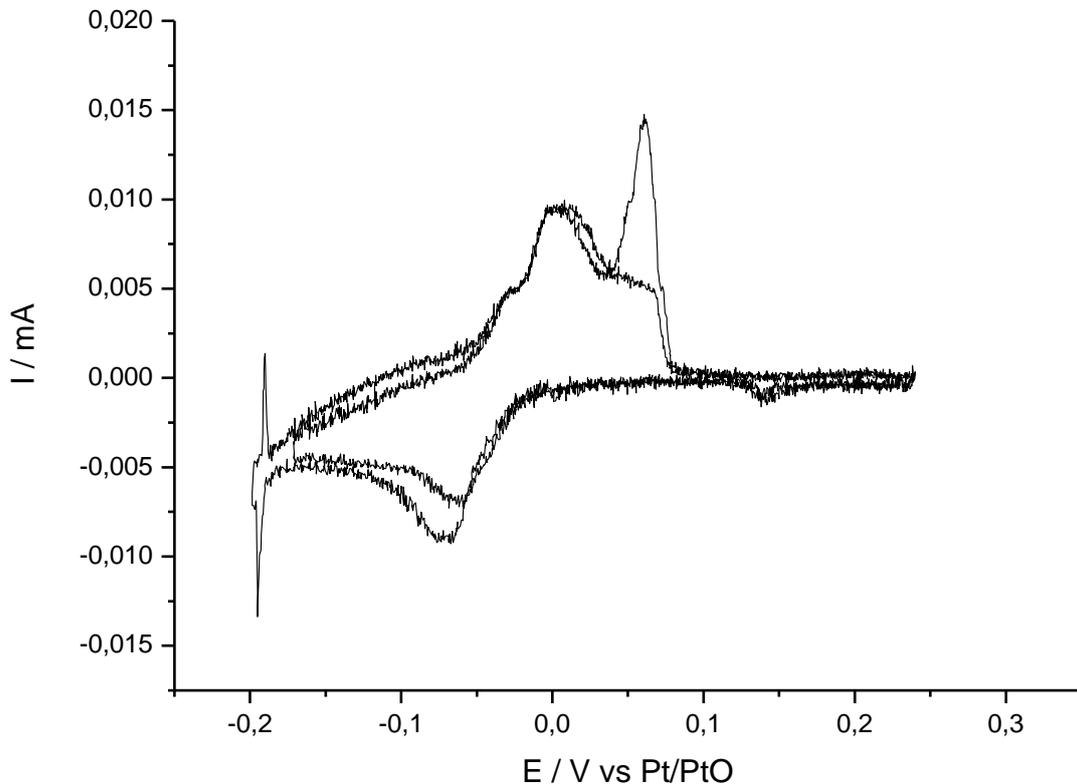


Abb. 5.1 ZV (AFM-Zelle) der Pd-UPD auf Au(111) in $1 \cdot 10^{-4}$ M H_2PdCl_4 Lösung in 0,05 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit 5 mv/s

Die Palladium-UPD beginnt in kathodischer Richtung beim Potential negativer als 0 mV gegen Pt/PtO (Abb. 5.1). Hier, beim Potential von 0 V und negativer, erfolgt Dekoration der Goldstufen durch die Pd-Atome[99][73]. Nach der Bildung der mehrfachen ca. 2-3 Atomreihen der Stufendekoration wächst die Pd-Monoschicht auf den Terrassen als monoatomare Inseln, die einander zustreben, weiter.

Beim Potential $E = 150$ mV ist Tetrachloropalladat-Komplexes auf der Goldoberfläche adsorbiert[98]. Beim Potential ab 0 V und negativer bildet sich monoatomare Pd-Schicht, die bei sehr geringem Strom am Anfang des Peaks im Voltammogramm an Goldkristallstufen vorhanden ist. Der scharfe reversible Peak bei -0,19 V entspricht einer Phasenumwandlung des Tetrachloropalladat-Komplexes. Die zwei Peaks bei Potentialen 0 und 0,07 V in anodische Richtung entsprechen der Desorption des Palladiums. Die Ursache für das Auftreten von zwei Peaks ist entweder die Bildung der geordneten Schichten oder eine energetisch heterogene Oberfläche[98].

Es sei zu betonen, dass der Phasenumwandlungspike ein Einfluß auf Pd-Desorption hat. Ohne dies findet Pd-Desorption in ein Schritt statt.

Auf dem Bild 5.2 sind die topografischen Aufnahmen der Goldoberfläche bei den verschiedenen Potentialen ohne und mit Pd-Adsorption bis zur vollständigen Monolage die Palladium dargestellt. Dekoration der Kristallstufen beginnt ab einem Potentialen von $E = -40$ mV. Bei diesem Potential ist die Zunahme des Stroms im CV (s. Abb. 5.1) immer noch unwesentlich. Das Peak, das dem Wachstumsanfang der Palladiuminseln entspricht, ist bei $E = -60$ mV zu sehen. Weiter schließen die Palladiuminseln aneinander (s. Abb. 5.1, $E = -80$ mV), indem sie den großen Teil der Goldoberfläche bedecken, was zu der Abnahme des Stroms auf CV führt. Beim Potential $E = -120$ mV ist die Goldoberfläche ganz mit der Palladium-Monoschicht bedeckt (s. Abb. 5.2 $E = -120$ mV).

Für die Analyse der Energiedissipation auf den Kristallstufen, die durch die Schwöbelbarriere verursacht wurde, müssen die Reibungsbilder, sowohl für die Trace- als auch für die Retrace-Signal, die bei der Dekoration und dem weiteren Wachstum der Palladiumschicht erhalten wurden, analysiert werden. In der Abb. 5.3 sind Trace-Bilder dargestellt, die den Topografiebildern (Abb. 5.2) entsprechen.

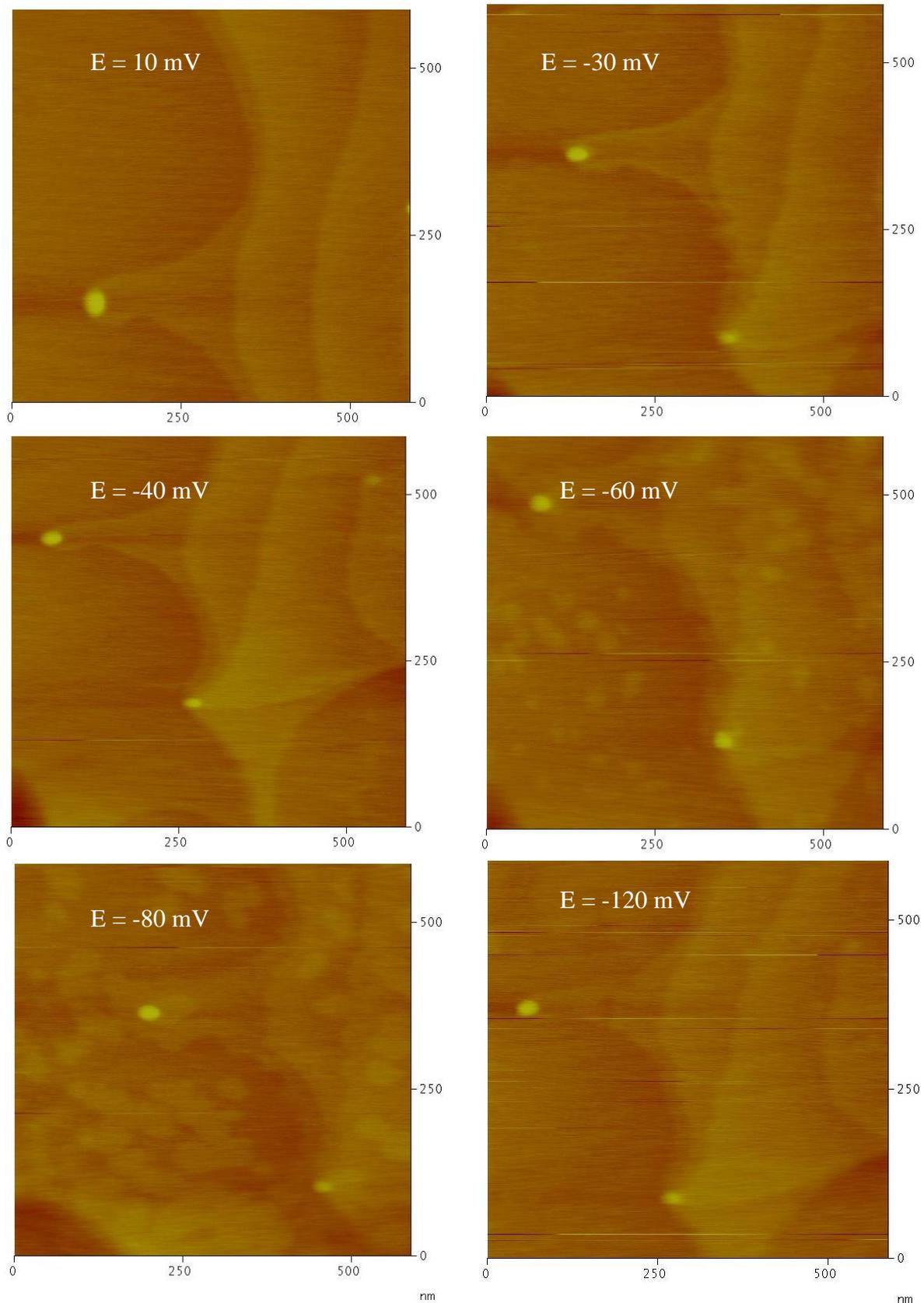


Abb. 5.2 Topografiebilder der Au(111) Oberfläche in $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-4}\text{ M H}_2\text{PdCl}_4$, $E = 0,01\text{ V vs Pt/PtO}$ (oben) und $E = -30\text{ mV}$ gegen Pt/PtO (unten).

Aus Reibungsbild (Tracesignal Abb. 5.3) sehen wir, dass zu Anfang der Palladiumdekoration, bereits beim Potential $E = -30 \text{ mV}$ wird die Auflösung der Stufen nicht mehr so scharf ist, wie beim Potential, das den freien Kristallstufen entspricht. Dieser Effekt wird bei der weiteren Verschiebung des Potentials (s. Abb. 5.3; $E = -40 \text{ mV}$) nur unwesentlich stärker. Dennoch nimmt die Energiedissipation beim Anfang der Adsorption auf den Kristallterrassen wieder zu, indem sie breiteren Bereich im Vergleich zu der dünnen Linie, die wir früher auf dem Bild sahen, einnimmt. Diese Vergrößerung der Dissipationsbarriere dauert bis alle Palladiuminseln in einer Monoschicht aneinander schließen. Nun sind hier wieder dünne Stufen zu sehen, die fast wie die Stufen vor dem Entstehen der Palladiuminseln aussehen (Streifen auf diesem Bild sind ein Artefakt).

Gewiss ist die durchgeführte Analyse bloß eine oberflächliche qualitative Erforschung dieses Effekts. Auf dem Bild 5.4 sind Retrace-Bilder vorgestellt. Die zeigen ähnliche Abhängigkeit wie Trace-Bilder aus Abb. 5.3.

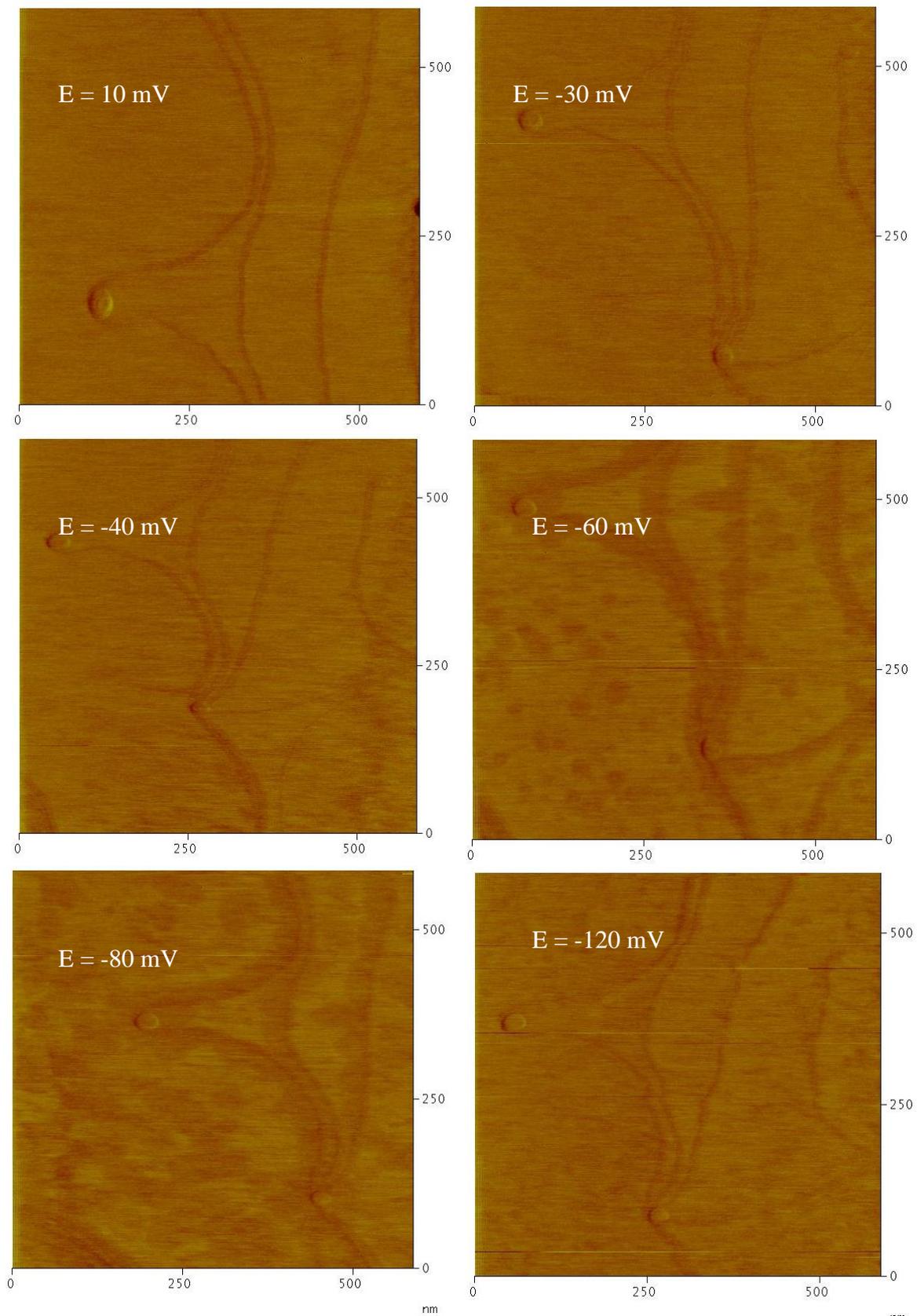


Abb. 5.3 Trace-Bildern des Gold(111) aus Abb. 5.30; $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ M H}_2\text{PdCl}_4$

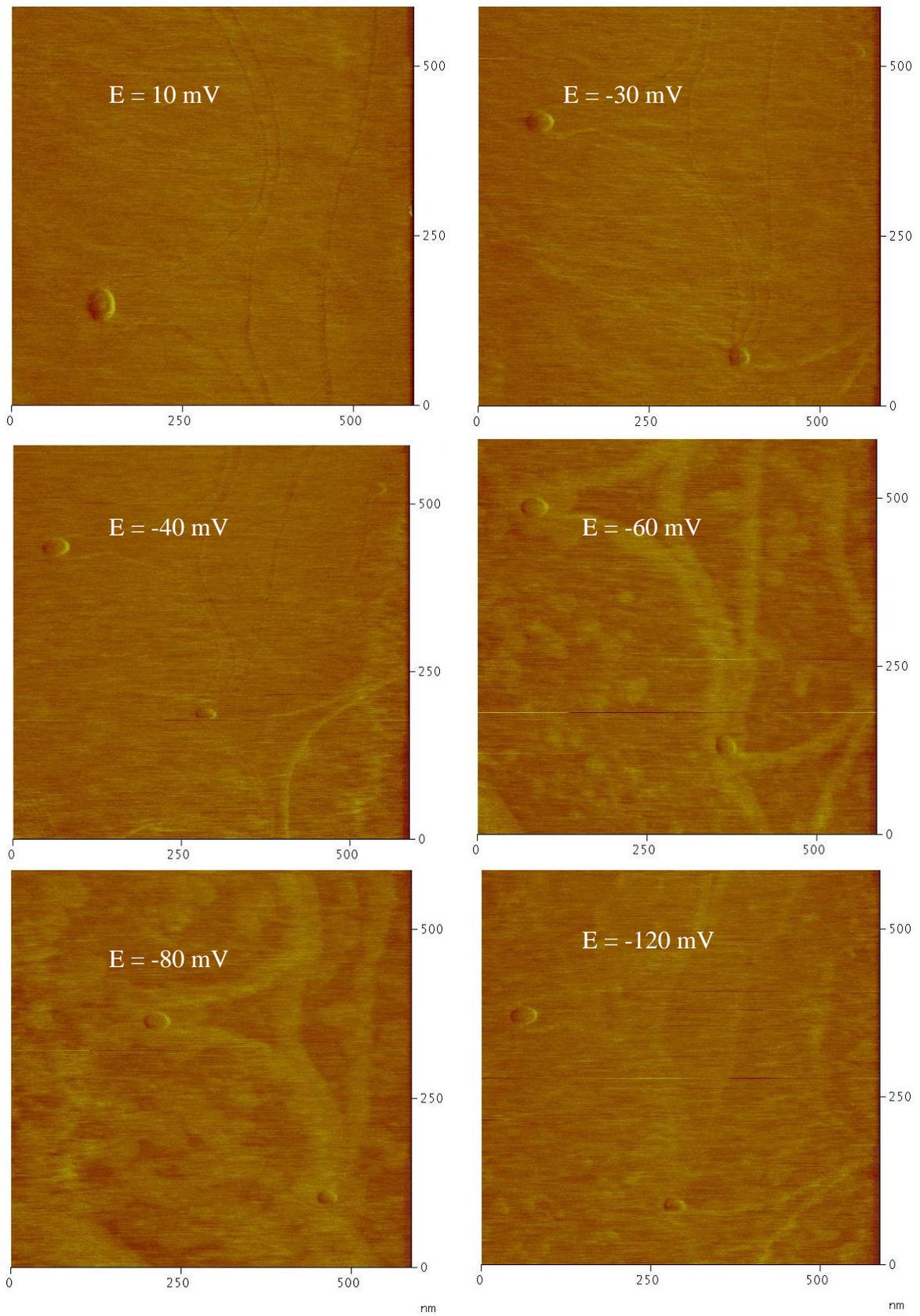


Abb. 5.4 Retrace-Bildern des Gold(111) aus Abb. 5.30; $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ M H}_2\text{PdCl}_4$

Für eine quantitative Analyse der Schwöbelbarriere auf den Stufen eines Goldeinkristalls bei den unterschiedlichen Dekorationstadien werden die Reibungskräfte auf den monoatomaren Stufen integriert.

Die Querschnitte sowie für Trace, als auch für Retrace bei den unterschiedlichen Elektrodenpotentialen (aus Abb. 5.1) sind in Abb. 5.5 dargestellt. Auf dem eingefügten Topografie-Bild ist die Querschnittsstelle durch eine schwarze Linie gekennzeichnet.

Aus dem Abb. 5.5 wird ersichtlich, dass das schärfste Peak der Reibungskraft, wie schon oben gesagt, im Bereich der Potentialen $E = 10$ mV auf der Oberfläche der Pd-undekorierten Goldstufen beobachtet wird. Bei der Dekoration der Palladiumstufen wird der Peak wesentlich kleiner. Auf dem Bild ist zu sehen, dass bei der Erweiterung der Dekoration dehnt sich der Peak aus $E = -60$ mV und auf der Palladiummonoschicht in beide Scandirektionen wieder größer wird.

Um den geometrischen Effekt auszuschließen, summiert man beide Integrationswerte $(\text{trace} + \text{retrace})/2$ von einander. Die Ergebnisse der Integration sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Trace und Retrace reversible Signale sind, die sich voneinander durch die konträre Vorzeichen unterscheiden. Bei den Potentialen $E = 10, -30$ und -40 mV auf Retracesignal (Abb. 5.5 unten) nimmt die Reibungskraft in die selbe Richtung zu, wie die, die beim Tracesignal beobachtet wird. In der Tat bedeutet dies die Abnahme der Reibungskraft beim Energiegewinn für Rechnung des geometrischen Effekts des Abstiegs von einer höheren auf eine niedrigere Position. Dennoch beobachten wir bei $E = -60$ und -120 eine Veränderung in dem Vorzeichen der Reibungskraft des Retracesignals (Abb. 5.5 unten). Dies bedeutet der Energieverlust. Dieser Effekt bezieht sich auf alle Ergebnisse, die bei den Potentialen erhalten wurden, die negativer der Bildung der Palladiuminseln sind.

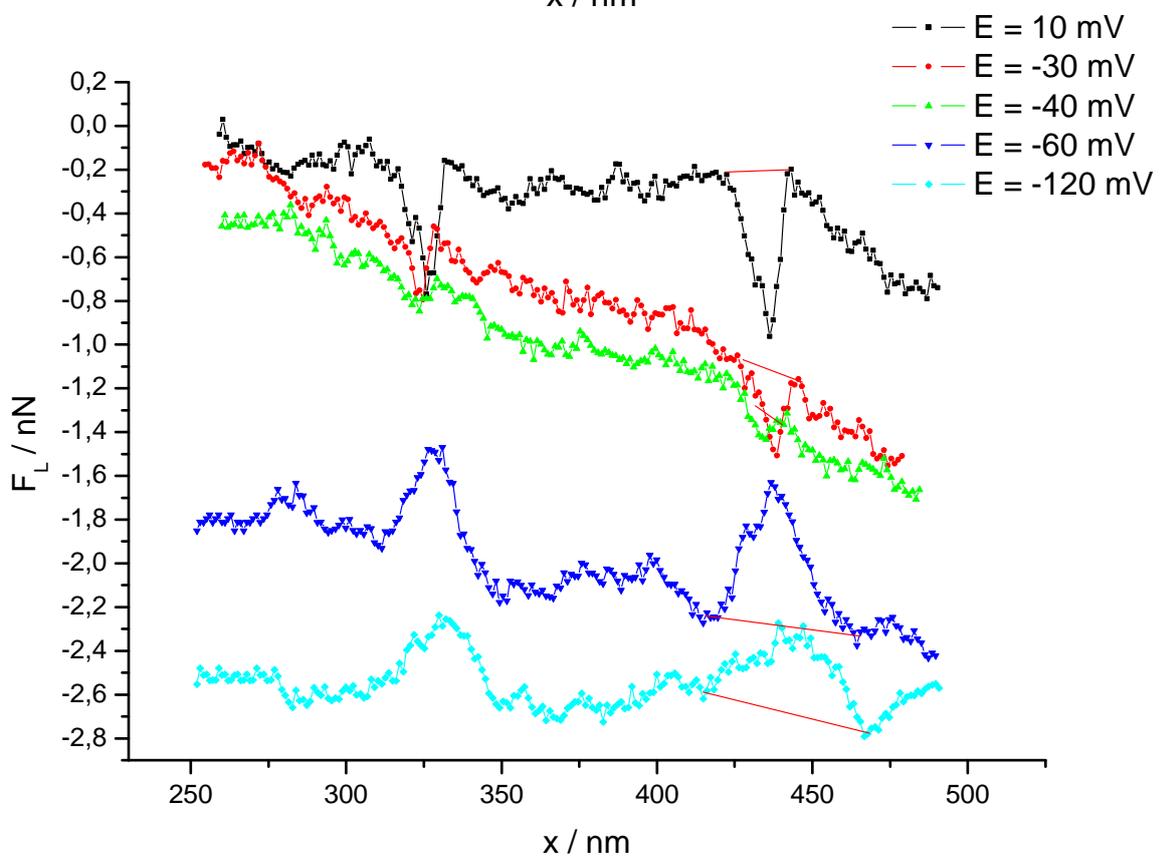
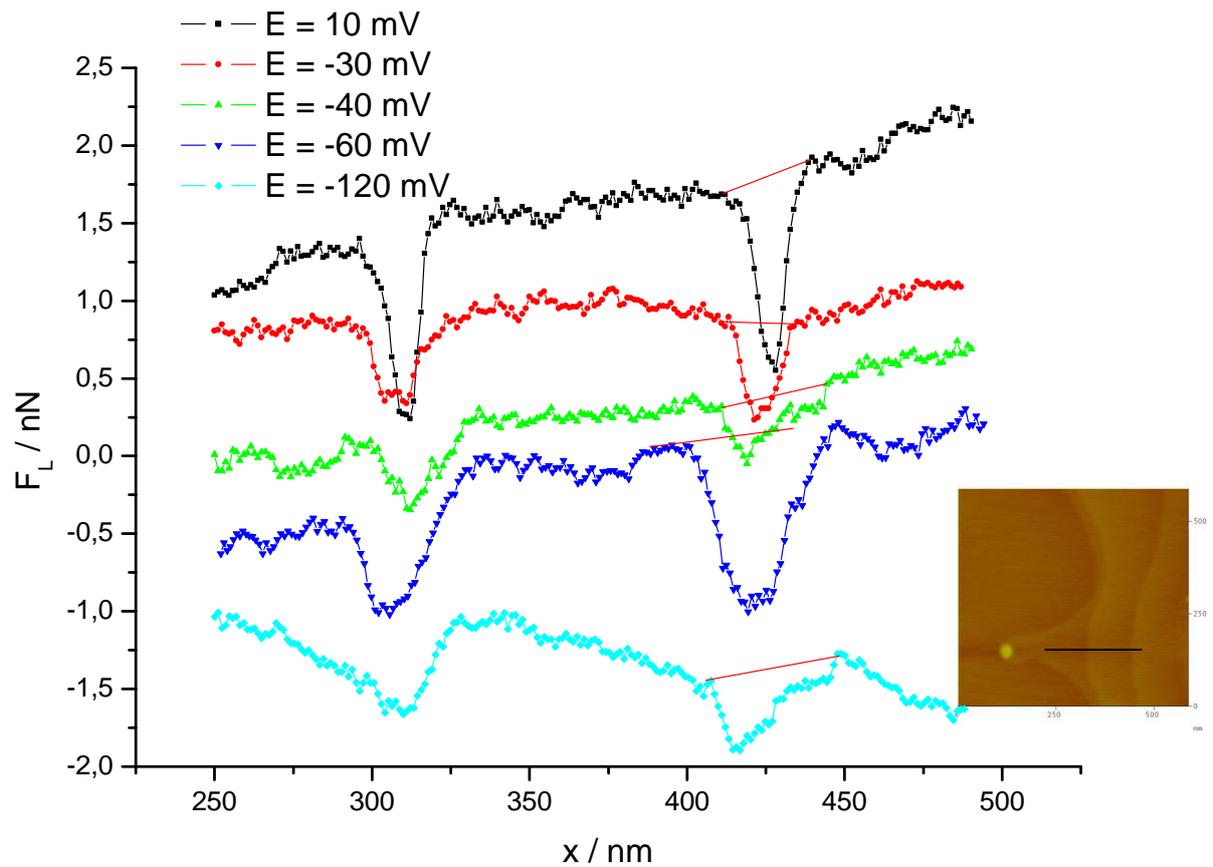


Abb. 5.5 Querschnitte der Trace (oben) und Retrace (unten) Scanrichtungen für die Stelle markierte auf der eingefügten Topografie-Bild

Somit wird die Reibungskraft des Retracesignals, das durch Integration aus den Kurven bekommen worden sind, negative Werte bei einer heruntergehenden Ausrichtung und positive Werte bei einer heraufgehenden Ausrichtung haben. Integrationsbereiche sind mit den roten Linien gekennzeichnet. Die Ergebnisse der Integration, einschließlich Energiedissipationwerte bzw. Schwöbelbarriereweite, sind in der Tabelle 2 angegeben.

Dabei gilt für Schwöbelbarriere:

$$G_{diss} = (F_t + F_r) / 2$$

Und für geometrischen Effekt:

$$G_{geom} = (F_t - F_r) / 2$$

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass Energiedissipation bei der Dekoration der Palladiumkristallstufen unwesentlich kleiner wird, aber am Anfang des Wachstums von den Palladiuminseln bedeutsam größer wird. Nach der Bildung einer Pd-Monolage wird die Schwöbelbarriere auf der Stufe kleiner, aber immer noch dreimal größer als der Wert, der bei $E = 10$ mV erhalten wurde.

Es ist zu betonen, dass der geometrischen Effekt auch nicht konstant bleibt, obwohl es keine Änderung in Oberflächengeometrie gibt. Das könnte durch den Potential- bzw. Doppelschichtänderung verursacht werden.

Die Querschnitte, aufgenommen an anderer Stelle, befinden sich in Addendum Teil 2. Eine Versuchsreproduktion ist in Addendum Teil 3 zu finden.

Potential (mV)	Reibungskraft auf Terrassen (nN)	Energie Trace (eV)	Energie Retrace (eV)	Energiedissipation (Schwöbelbarriere) (eV)	Energiedissipation (Geom.) (eV)
10	10	101	- 36,6	32,2	68,8
- 30	10	63,3	- 18,2	22,5	40,75
- 40	10	41,6	-10	15,8	25,8
- 60	6	184,3	68,6	126,4	57,8
- 120	8	94,4	75,5	84,9	9,45

Tabelle 3

Die Verkleinerung der Schwöbelbarriere bei der Palladiumdekoration mit ihrer darauffolgenden Vergrößerung ist auf einer Palladium-Monolage zu sehen. Wahrscheinlich spielen hier mehrere Prozesse, die in diesem System stattfinden, eine Rolle. Bei der

ursprünglichen Palladiumadsorption findet Desorption der Tetrachloropalladat-Komplexe statt, was zu der Abnahme der Reibungskraft auf den Stufen führt. Danach wird die Reibungskraft auf Grund der ungeordneten Strukturen von einer in dem Moment bildenden Schicht größer; der ähnliche Prozess wurde in dem Kapitel 5.1. beobachtet. Und nach der Adsorptionbeendigung nimmt die Schwöbelbarriere wieder bis zu der Größe zu dem Wert zu, der dem Palladium entspricht.

5.2 Kupfer auf Au(665)

Im folgenden soll untersucht werden, ob die Anisotropie regelmäßig gestufter Oberflächen auch zu einer Anisotropie der Reibung führt. Dazu wird die Oberfläche eines Au(665) einmal parallel zu den Stufen und dann senkrecht zu den Stufen gescant. Ein zyklisches Voltammogramm eines gut präparierten Au(665) in 0,05 M H₂SO₄ Lösung ist in Abb. 3.4 des Kapitels 3.6 dargestellt.

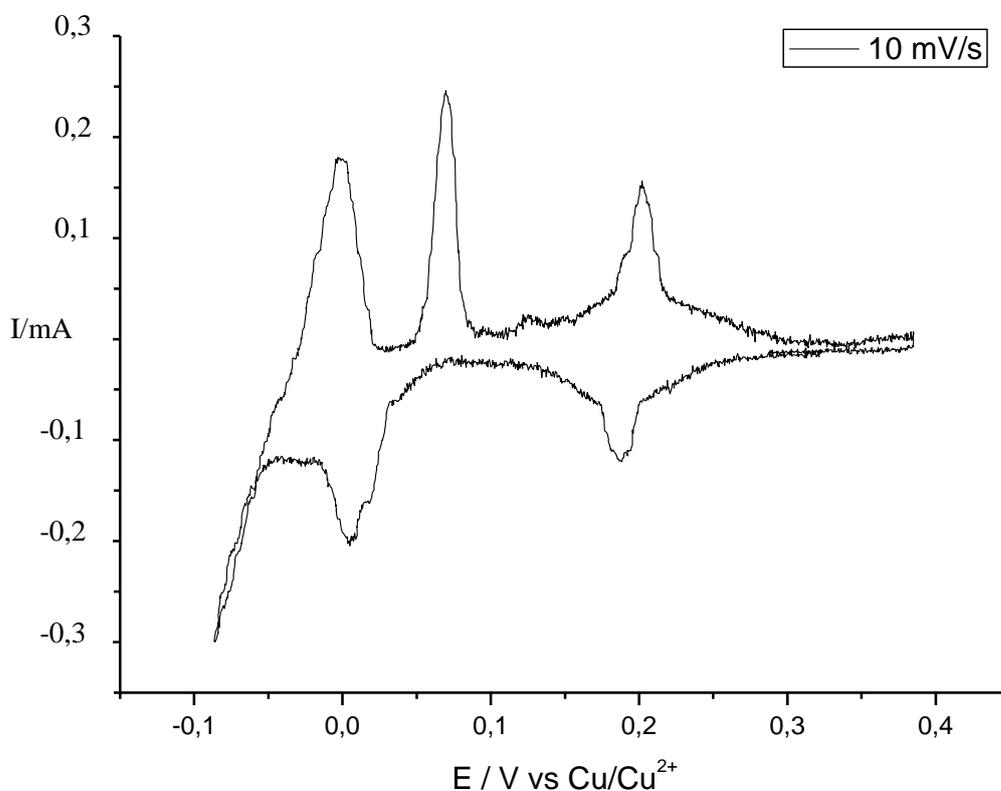


Abb. 5.7 ZV von Au(665) in 0,05 M H₂SO₄+4·10⁻⁴ CuSO₄; 50 mV/s (AFM-Zelle).

Auf dem Bild 5.7 ist ein CV von Au(665) in kupferhaltiger Schwefelsäure dargestellt. Dieses CV ähnelt dem des Au(111).

Nach der Kristallpräparation wurde der Kristall in der AFM-Zelle so positioniert, dass die Kristallstufen senk- oder Parallel in Bezug auf die Scanrichtung orientiert waren. Bild 5.8 zeigt die Topografie der Kristalloberfläche.

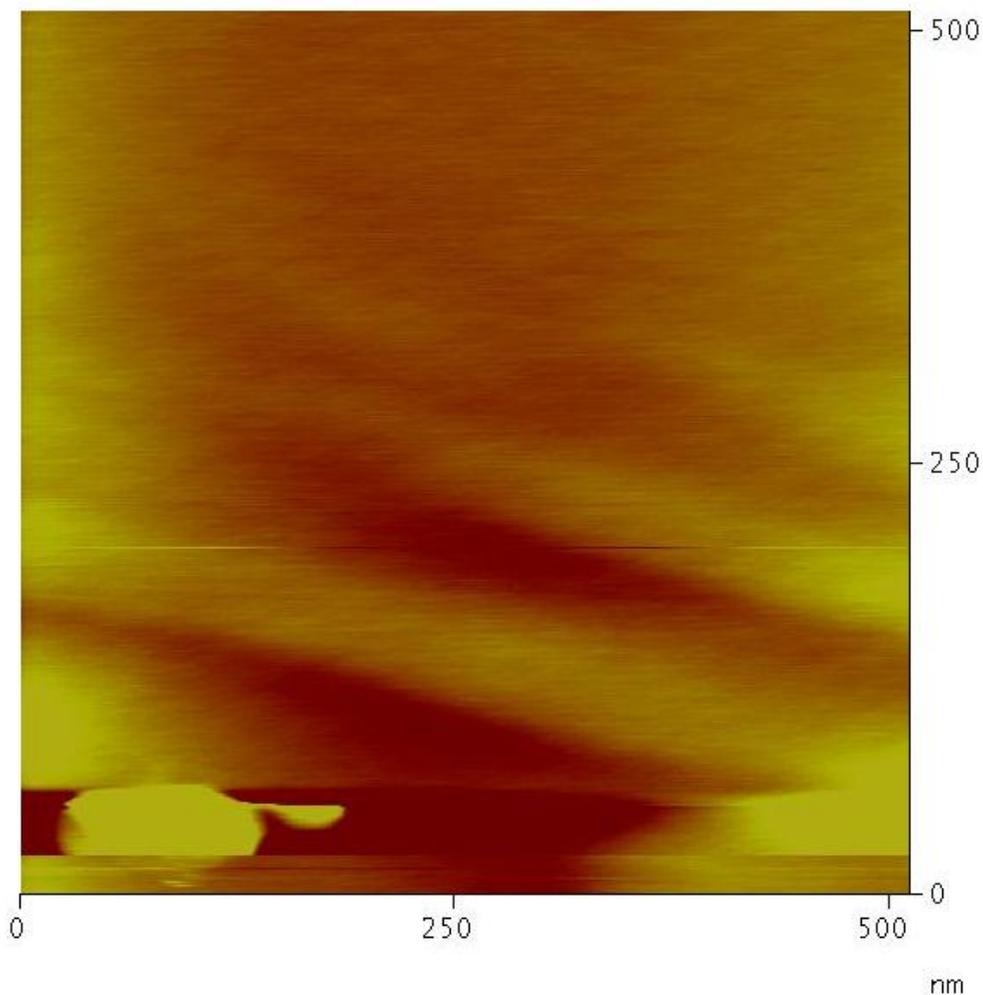
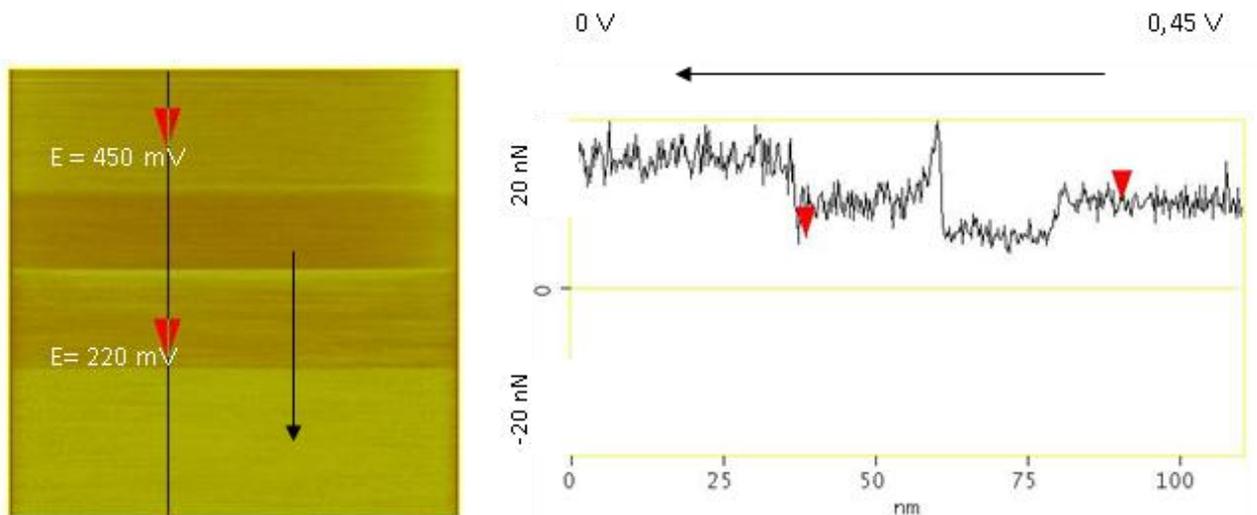


Abb. 5.8 Topografie von Au(665) in $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 4 \cdot 10^{-4}\text{ M CuSO}_4$ Lösung. $E = 240\text{ mV}$ gegen Cu/Cu^{2+} , $F_N = 45\text{ nN}$.

Auf Grund des kleinen Abstandes zwischen zwei Stufen, der kleiner als die typische Cantileverkrümmung ist, können die Stufen auf dem Bild nicht aufgelöst werden.

Im Laufe des Versuchs wurden das Elektrodenpotential sowie die Normalkraft verändert. In diesem Fall habe ich bei konstanter F_N das Elektrodenpotential durch Potentialsprung geändert, danach habe ich die eben beschriebene Operation bei einer anderen



er01115.004

Normalkraft wiederholt.

Abb. 5.9 Differenzbild des Au(665) in kupferhaltiger Elektrolyt; Beispielhafte Potential-Step Aufnahme zur Bestimmung der Lateralkraft bei verschiedenen Potentialen; Stufen parallel; $F_N = 80 \text{ nN}$

Die Reibungskraft verändert sich gemäß der Veränderung des Elektrodenpotentials (s. Abb. 5.9). Zur Überprüfung der Resultate wurde die Methode der langsamen Potentialverschiebung während der Bildaufnahme verwendet. Die Vorschubgeschwindigkeit muss dabei der Scangeschwindigkeit so angepasst sein, dass das Potential in der Zeit der Bildentstehung genau einen Kathoden- oder Anodenzyklus durchlaufen kann (Abb. 5.10).

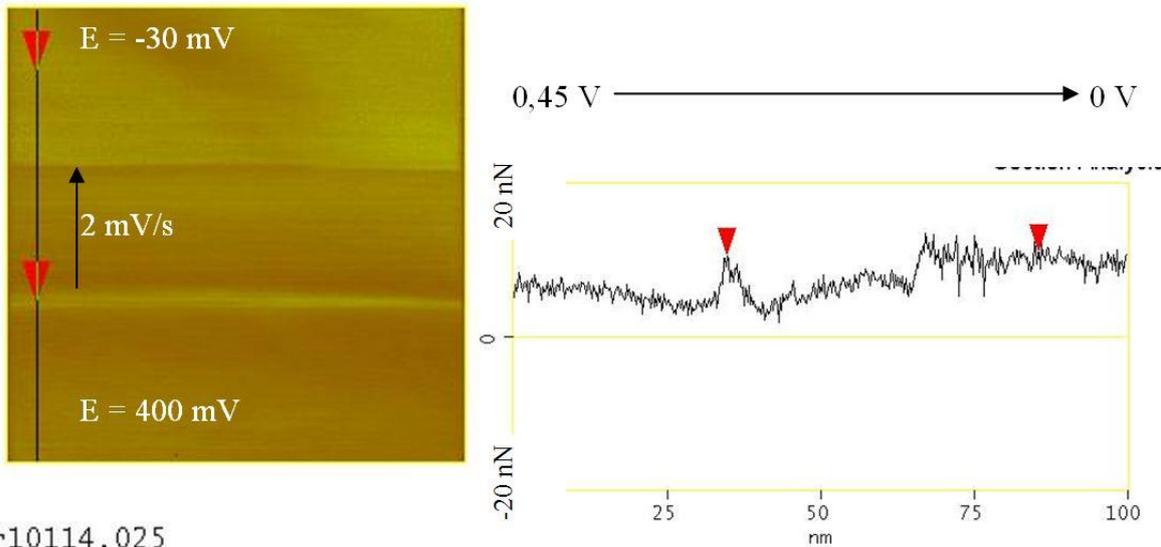


Abb. 5.10 Differenzbild des Au(665) in kupferhaltiger Elektrolyt; Beispielhafte Potentialvorschub-Aufnahme zur Bestimmung der Lateralkraft bei verschiedenen Potentialen in katodische Richtung; Stufen parallel; $F_N = 80$ nN.

Die Ergebnisse sind in der Graphik in Abb. 5.11 dargestellt.

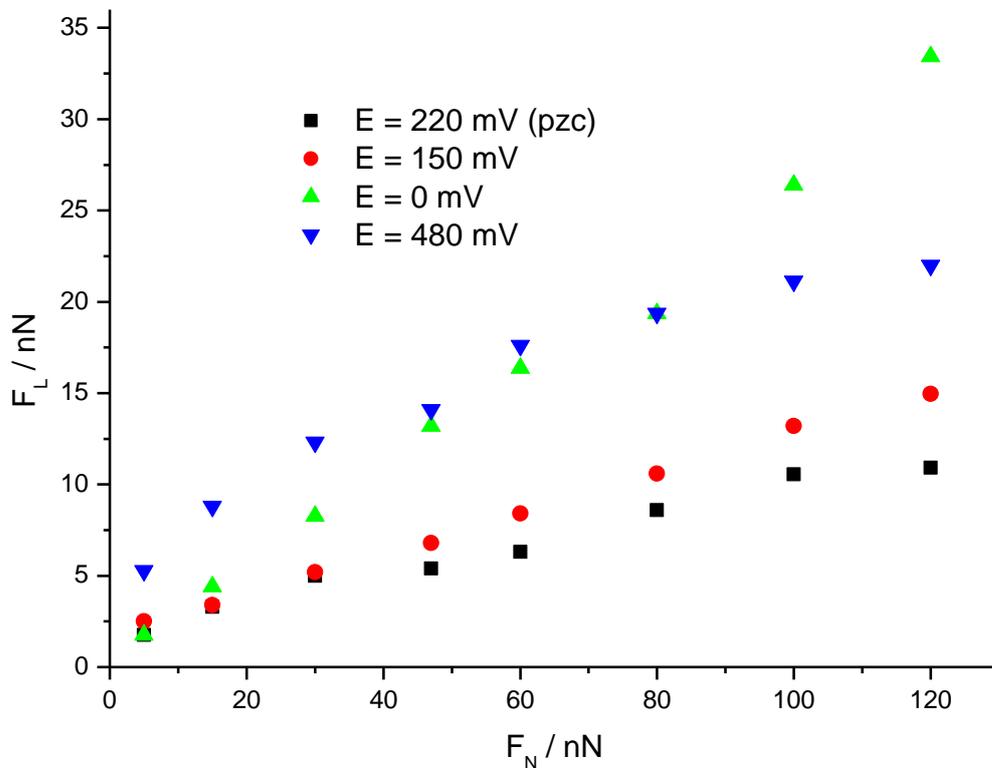


Abb. 5.11 Lateralkraft gegen Normalkraft auf Au(665) bei verschiedenen Potentialen; Stufen waagrecht.

Auf dem Bild ist zu sehen, dass die Reibungskraft auf einem gestuften Kristall bei paralleler Anordnung der Stufen sich auf ähnliche Art und Weise ändert, wie auch auf Au(111) (s. Kapitel 5.1). Allerdings ist in diesem Fall die Reibungskraft anderthalbmal höher als auf Au(111), was durch die erhöhte Oberflächenenergie bedingt sein kann, aber auch durch die nicht exakt parallele Ausrichtung die Stufen zum Scanrichtung.

In dem Fall, wenn die Kristallstufen zur AFM-Scanrichtung senkrecht liegen, ist die Reibungskraft auf der Oberfläche bedeutend höher und verändert sich kaum bei der Änderung des Elektrodenpotentials. Die Resultate für die senkrechte Orientierung des Kristalls in Abb. 5.12 angeführt.

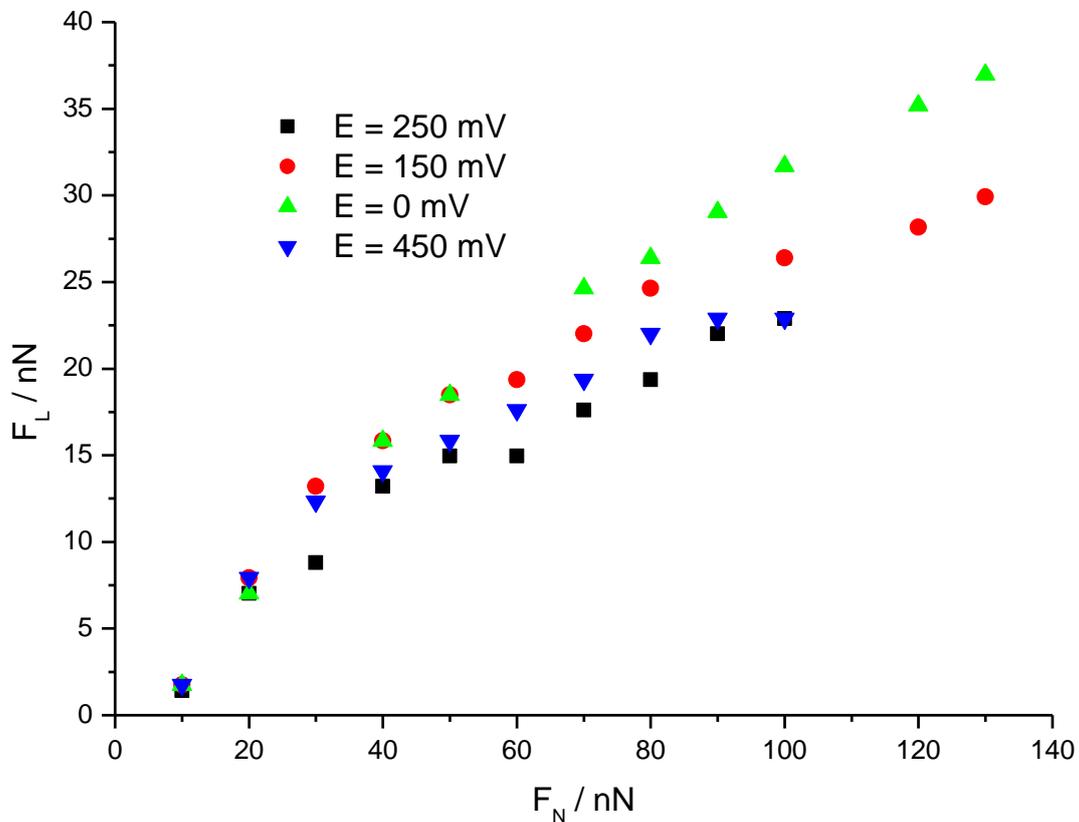
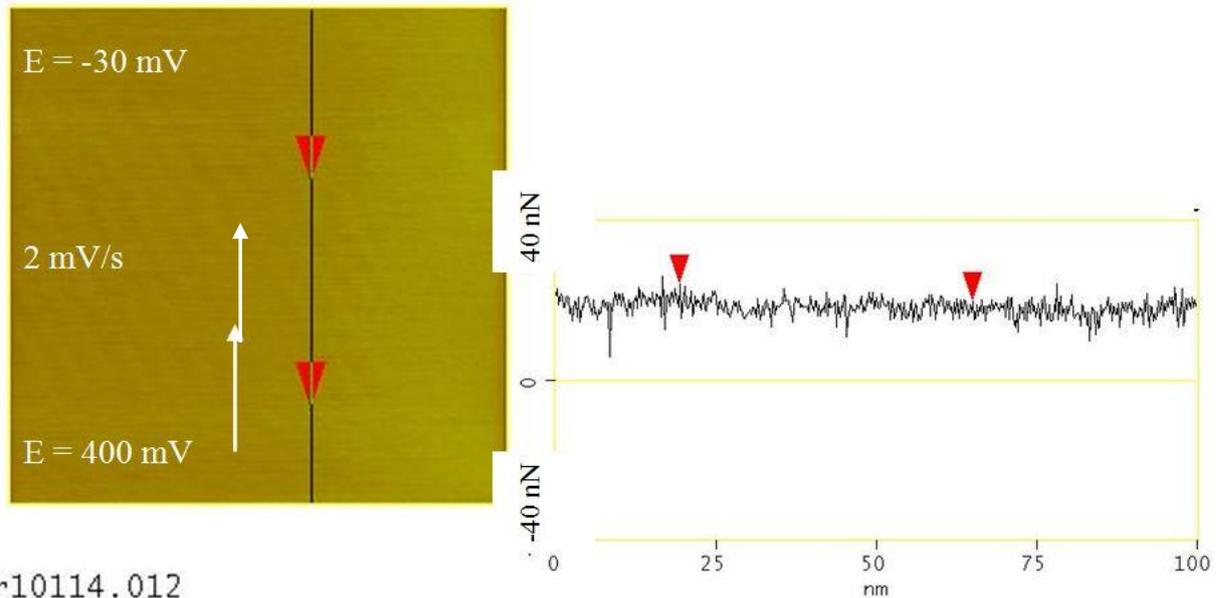


Abb. 5.12 Lateralkraft gegen Normalkraft auf Au(665) bei verschiedenen Potentialen; Stufen senkrecht.

Beim Scannen mit der gleichzeitigen Verschiebung des Potentials (Abb. 5.13) ist der Reibungskraftunterschied unbedeutend oder fehlt sogar ganz, wie aus dem Querschnitt ersichtlich ist.



er10114.012

Abb. 5.13 Differenzbild des Au(665) in kupferhaltiger Elektrolyt; Beispielhafte Potentialvorschub Aufnahme zur Bestimmung der Lateralkraft bei verschiedenen Potentialen in katodische Richtung; Au(665); Stufen senkrecht; $F_N = 80 \text{ nN}$

Um die Lateralkraft auf Stufen mit den Werten aus Kapitel 5.1 zu vergleichen, nehmen wir alle möglichen Beispielsbilder, in denen Reibung auf Terrassen gemessen wurde, und lesen die Höhe der Reibungskraft auf Stufen ab. Die Versuchsreihe ist auf dem Bild 5.14 zu sehen. Dann können wir die Ergebnisse mit denen, die in Abb. 5.12 dargestellt sind, vergleichen.

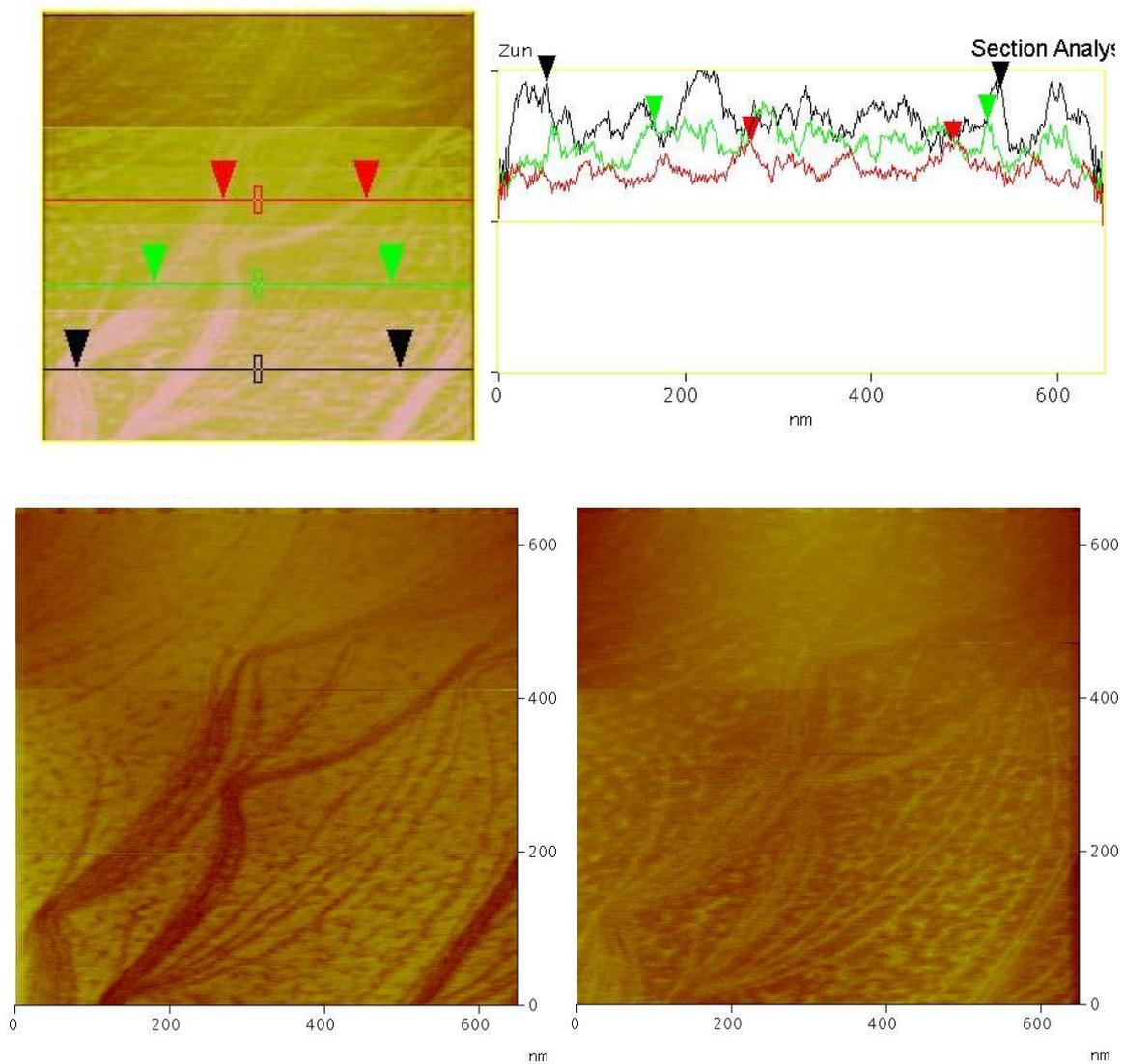


Abb. 5.14 Au(111) in kupferhaltiger Elektrolyt. Differenzbild mit querschnitte (oben) und Trace (unten links) Retrace (unten rechts); Beispielhafte Aufnahme zur Bestimmung der Lateralkraft auf Stufen bei verschiedenen F_N ; $E = 250$ mV

Die Werte stellen wir im der Grafik Abb. 5.15 dar.

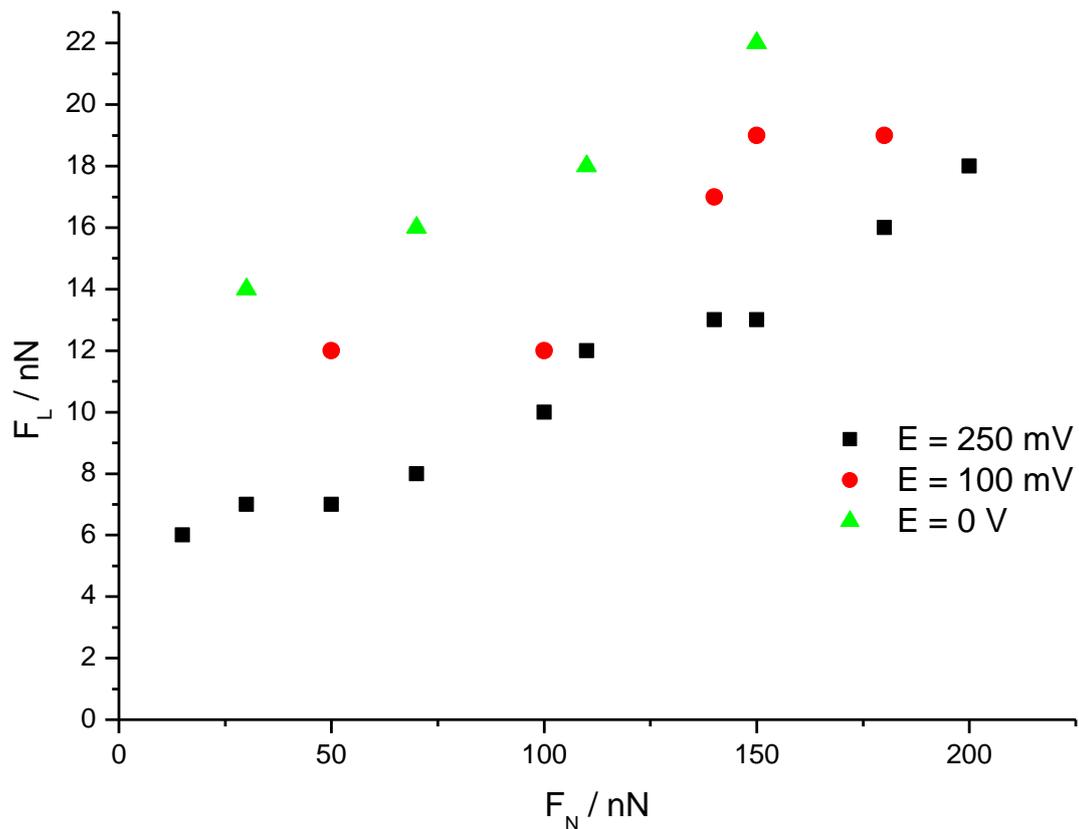


Abb. 5.15 Lateralkraft gegen Normalkraft auf Au(111) bei verschiedenen Potentialen; Stufen senkrecht.

Aus der Grafik ist zu sehen, dass die Reibungskraft auf Au(111) in senkrechter Scanrichtung zu den Stufen wesentlich kleiner als auf dem gestuften Kristall ist.

Die Reibungskraft ist auf einem gestuften Kristall bei der parallelen Scannrichtung am pzc wesentlich höher. Beim Potential 220 mV (s. Abb. 5.10) ist die Reibungskraft zweimal größer als die, die unter gleichen Bedingungen am Au(111) erhalten werden. Bei dem Vergleich der Reibungskräfte bei den anderen Potentialen, wie z.B. in dem Fall der Bedeckung ($\theta_{Cu}=2/3$) oder Monolage des Kupfers, ist die Reibungskraft auf einem gestuften Kristall bei solchem Experiment der Reibungskraft auf Au(111) ähnlich. Bei der senkrechten Scannrichtung (s. Abb. 5.11) ist die Abhängigkeit der Reibungskraft von dem Potential sehr gering. Reibungskräfte bei den beliebigen Potentialen liegen nahe dem Wert, der auf der Kupfermonoschicht auf Gold(111) erhalten wurde.

Atomare Auflösung des stick-slip auf Au(665) kann sowohl bei waage- als auch bei senkrechter Scannrichtung bezüglich der Kristallstufen erreicht werden (s. Abb. 5.16).

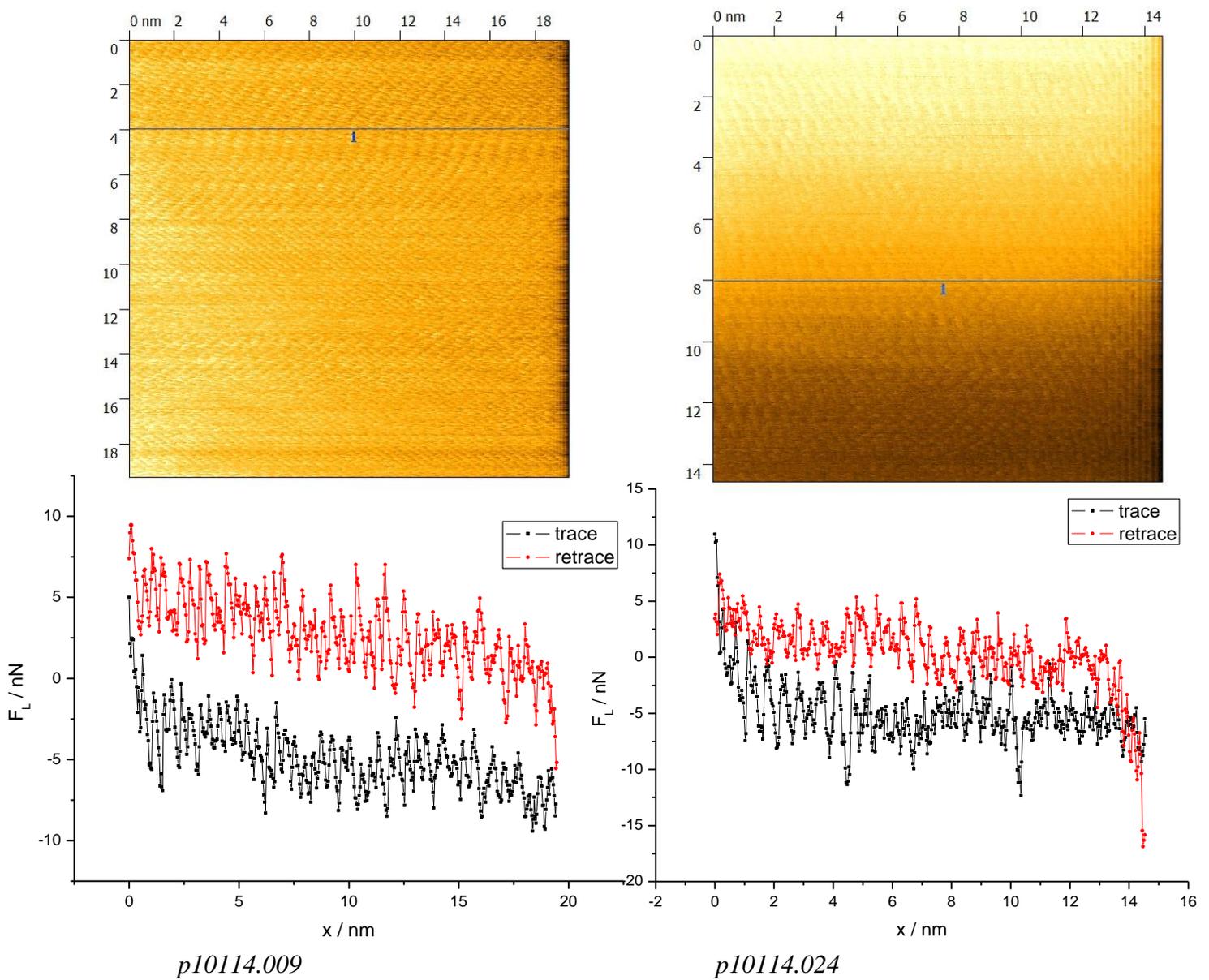


Abb. 5.16 Atomare Auflösung des Cu(2/3) Struktur in senkrecht (links) und in waagrecht (rechts) position; $F_N = 60 \text{ nN}$; $E = 120 \text{ mV}$; 7 Hz (Gitterabstand $4,6 \text{ \AA}$)

Die atomare Auflösung ist nicht so scharf, wie auf den Terrassen von Au(111) bei $\Theta = 2/3$, aber lässt uns doch die Periodizität des Kristallgitters aus dem Stick-slip Querschnitt ausrechnen. Diese Periodizität beträgt $0,45 \text{ nm}$, was den Werten entspricht, die auf Au(111) mit einer Bedeckung von $\Theta=2/3$ erhalten wurden. Erstaunlicherweise wird die gleiche Periodizität senkrecht zu den Stufen beobachtet, obwohl der Stufenbreite nur 3 nm ist.

6 Reibungskraft auf Pt(111)

6.1 Sulfat auf Pt

Besonders interessant sowohl in der Tribologie als auch in der Elektrochemie sind Untersuchungen der Pt-Oberfläche, denn Platin wird heutzutage sehr oft im Bereich der Brennstoffzelle verwendet, weil es ein guter Katalysator für viele chemische Prozessen ist.

Tribologische Untersuchungen auf Platin lassen uns sowie die Oberflächeneigenschaften, als auch der tribologischen Unterschied zwischen zwei (Gold und Platin) Elektroden nachvollziehen.

Der Reibungskoeffizient von Platin ist bedeutend höher als auf Gold (0,025 für Gold und 0,05 für Platin), was die Ergebnisse hier bestätigen. Die doppelt so große Reibungskraft auf Platin im Vergleich zu Reibungskraft auf Gold, die möglicherweise mit der katalytischen Aktivität des Platins zusammenhängt wird, führt zur Zunahme eines Adhäsionsbestandteils bei einem Dissipationsprozess. Aus Nielingers Arbeit ist ersichtlich, dass bei der Adsorption von Kupferkationen die Reibungskraft unwesentlich größer wird. Eine deutliche Änderung der Reibungskraft erfolgt nur im Bereich großer Normalkräfte[15].

Ein gegenseitiger Effekt wurde hier bei der Adsorption von Sulfatanionen beobachtet. Man sieht Reibungsunterschiede zwischen reiner und bedeckter Kristalloberfläche im Bereich der kleineren Normalkräfte. Dafür wurden Versuche auf Platin in reiner Schwefelsäure ohne Additive durchgeführt. Auf der Abb. 6.1 ist die zyklische Voltammetrie für Platin in dieser Lösung dargestellt.

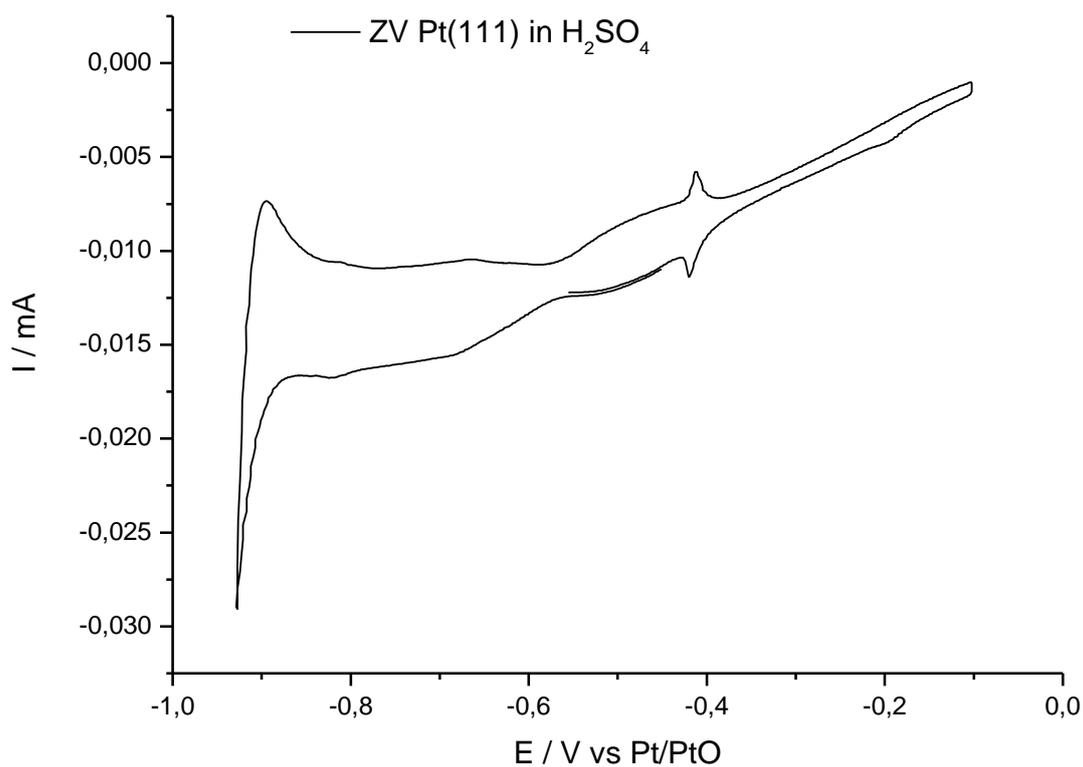
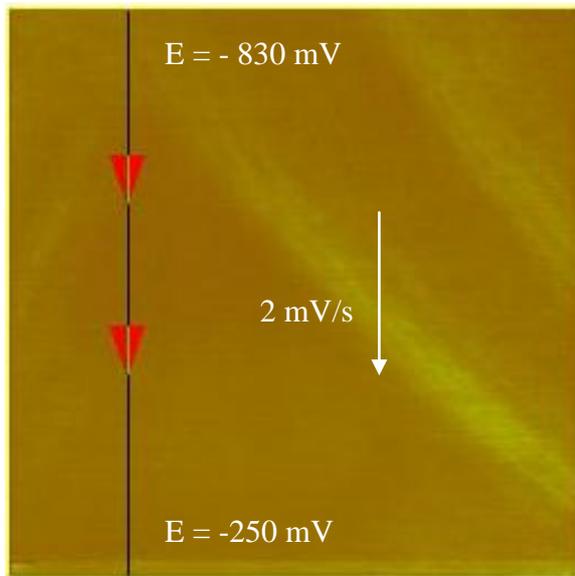


Abb. 6.1 Zyklische Voltammetrie auf Pt(111) in 0,05 M H₂SO₄ p8111309

In diesem Versuch haben wir Adsorption nicht nur der Sulfatanionen erforscht, sondern auch der Wasserstoffprotonen. Bei der Durchführung dieses Versuchs haben wir weiter während der Bildaufnahme des Potential gezyckelt. Auf dem Bild 6.2 sehen wir ein Verfahren der Versuchsdurchführung sowie Querschnitt der Reibungskraft für zwei Normalkräfte.

Um die Geräusche bei dem entstandenen AFM-Signal zu beseitigen wurden die Bilder mittels Fourierfilter bearbeitet, wodurch die Schärfe der Abbildung nachgelassen hat.

Er81113.020



Er81113.018

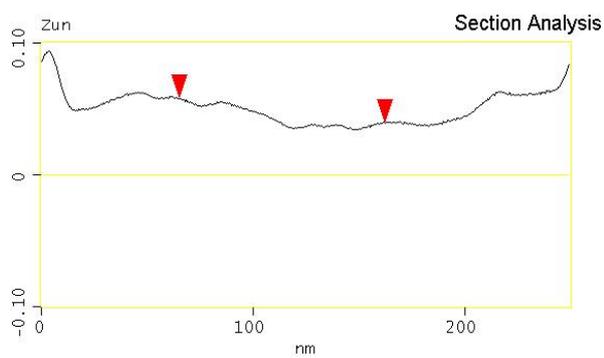
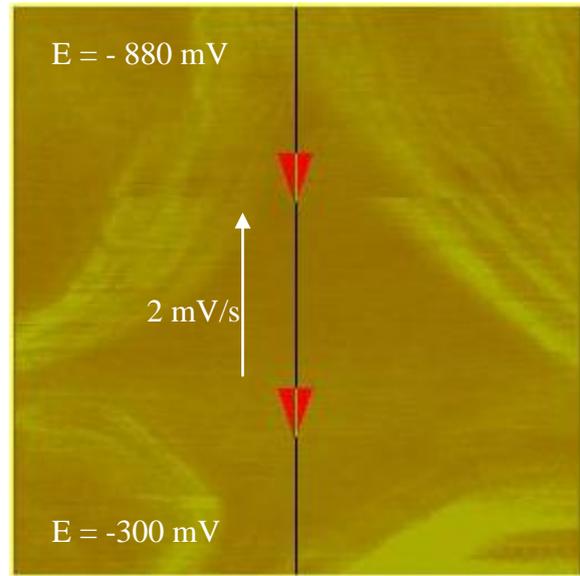
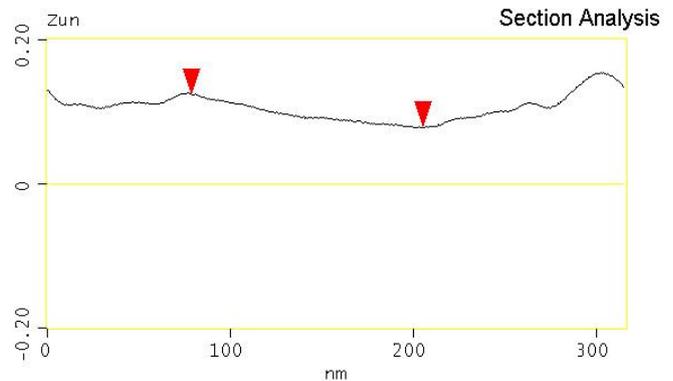
**a)****b)**

Abb. 6.2 Reibungskraftbild der Pt(111) Kristall in H_2SO_4 bei $F_N = 120$ (a) und 220 nN (b)

Wir sehen, dass im Bereich der Adsorption von Protonen sowie Sulfatanionen die Reibungskraft auf Platin etwas größer wird. Die Vergrößerung ist jedoch genau so unbedeutend wie im Fall des Kupfers. Man muss bemerken, dass beim Potential $E = -550 \text{ mV}$, der dem pzc in dieser Lösung entspricht, die Reibungskraft minimal ist. Derselbe Effekt wurde auf Gold im gleichen Elektrolyt beobachtet.

Die Ergebnisse für alle Normalkräfte, die in dieser Lösung erhalten wurden, sind in einer Grafik auf dem Bild 6.3 dargestellt.

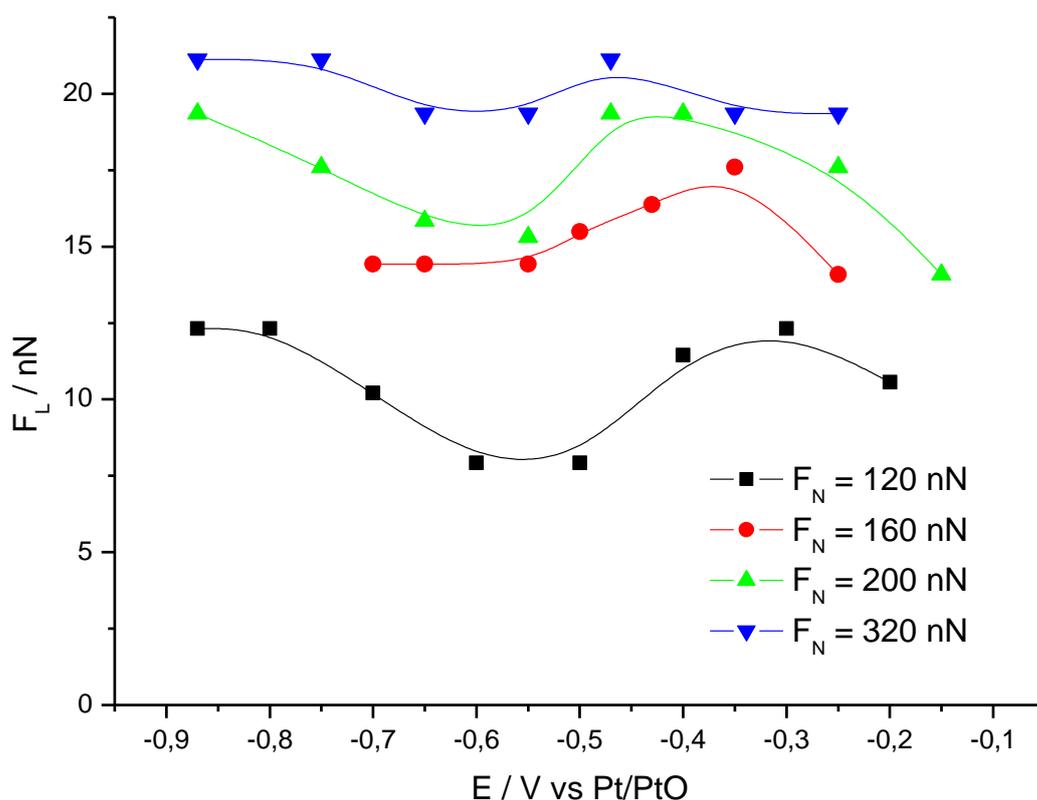


Abb. 6.3 Reibungskraft gegen Potential für Pt(111) in H_2SO_4 bei verschiedene F_N

Es fällt auf, dass beim Potential -200 mV, das der Vollendung der Adsorption der Sulfatmonoschicht auf Platin entspricht, nach der Restrukturisation die Reibungskraft wieder kleiner wird und ähnliche Werte wie auf Platin beim PZC erreicht.

Wichtig ist auch, dass die Reibungskraftveränderung bei der Adsorption der Protonen oder Anionen bei einem großen Wert der Normalkraft nicht besonders groß ist (Abb. 6.3 $F_N = 320$ nN). Grund dafür ist die möglicherweise größere Härte des Platins, wodurch die Änderung Verringerung der Oberflächenelastizität bei der Potentialänderung kein Einfluss mehr hat. Somit bleiben hier nur Adhensionskräfte und der Effekt des Eindringens der Spitze in die Doppelschicht.

6.2 CO auf Pt(111)

Die Elektrochemische Oxydation von CO auf Platin ist heute einer der meist untersuchten Prozesse. Die Motivation für die zahlreichen Untersuchungen in diesem Bereich

ist die Abgabe von CO₂ in die Atmosphäre ebenso wie die Kinetik der Prozesse in einer Brennstoffzelle bei der CO-Oxydation auf einer Pt-Elektrode.

Viele elektrochemische Untersuchungen wurden sowohl auf der Einkristalloberfläche selbst durchgeführt [100][101][102] als auch auf Pt-Legierungen [103][104].

CO adsorbiert auf der Pt-Oberfläche bei Potentialen negativer als 0,6 V gegen RHE, und blockiert die Kristalloberfläche für Wasserstoffadsorption. Dabei entsteht auf der Pt(111)-Oberfläche eine CO-Schicht mit $\Theta = 0,65$ und mit unterschiedlichen Adsorbatstrukturen (1×3 , verzerrte $\left(\frac{41}{15}\right)$, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ mit $\Theta_{\max} = 0,75$) [105].

Das Potential der CO-Oxydation ist vom Adsorptionspotential und von der Adsorptionszeit auf der Elektrodenoberfläche abhängig. Dennoch verfügt der Oxydationsprozess immer über zwei verschiedene Bereiche: Einen Prä-Peak der Kohlenmonoxydoxydation auf den Defektstellen des Kristalls beim Potential $E \approx 0,6$ V und den Hauptpeak im Bereich von ca 0,8 V, bei dem das ganze auf der Oberfläche adsorbierte CO oxydiert wird.

In meiner Arbeit untersuche ich die Wirkung des adsorbierten CO und seiner Oxydation auf die Reibungskraft auf einer Pt-Elektrode. Tribologische Untersuchungen ermöglichen uns, eine Vorstellung von Wechselwirkungskräften des Kohlmonoxides und der Oberfläche bei der Adsorption des Monoxides aus Lösung zu entwickeln.

Auf dem Bild 6.4 ist das zyklische Voltamogramm für eine Pt-Elektrode dargestellt, die sich in mit Kohlmonoxid gesättigter Schwefelsäure befindet. Bevor mit dem Zykeln begonnen wird, wird CO als Monoschicht auf Pt-Oberfläche adsorbiert, indem ein konstantes Potential von $E = -300 \text{ mV}$ drei Minuten lang beibehalten wird. Der Peak im Bereich $E = 150 \text{ mV}$ in der Kurve des ersten Zyklus entspricht der Oxidation der CO-Monoschicht, die während der dreiminütigen Adsorption auf der Pt-Oberfläche adsorbiert wurde. Die Peaks in den nächstkommenden Zyklen werden kleiner, weil hier die Menge CO, die während des Zyklus adsorbiert wurde, oxidiert werden kann. Außerdem unterscheiden sich die Peaks voneinander, weil die CO-Menge in der Lösung durch seine Oxidation auf der Elektrode geringer wird.

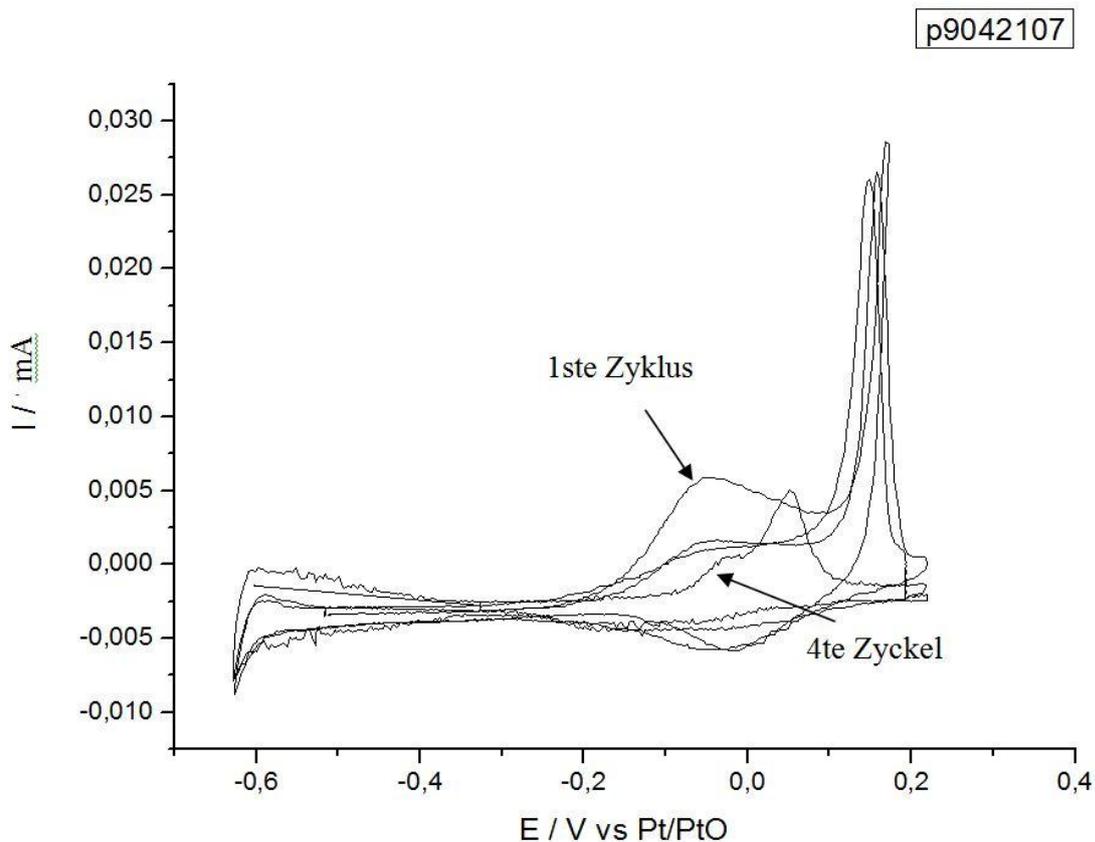


Abb. 6.4 Zyklische Voltammetrie für Pt(111) in $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit CO gesättigt Lösung

Wir haben die Reibungskraft auf Platin vor, während und nach der Oxidation des Kohlmonoxydes untersucht. Dafür haben wir Potentialsprung angewendet, wie es auf dem Bild 6.5 dargestellt ist.

Aus der Abb. 6.5 ist ersichtlich, dass während der CO-Oxidation die Reibungskraft unbedeutend größer wird, ebenso wie bei der Sulfatadsorption auf der Pt-Oberfläche.

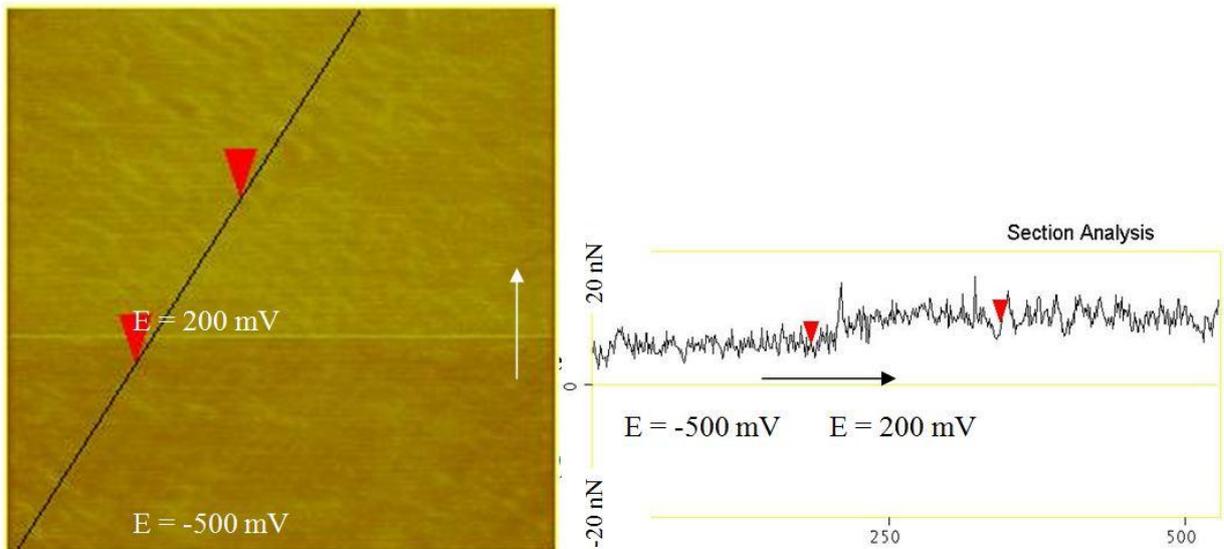


Abb. 6.5 Reibungskraftbild und Querschnittanalyse bei Potentialsprung auf Pt(111) in CO haltige H_2SO_4

Auf diesem Bild sehen wir eine mit CO bedeckte Pt-Terrasse. Stufen, wenn sie vorhanden sind, können bei solcher Auflösung kaum erkannt werden. Die schlechte Qualität der Aufnahme ist durch die CO-Adsorption bedingt, was auch die unten angeführten Ergebnisse bestätigen.

Nach der Oxydation des Kohlenstoffmonoxids werden die monoatomaren Stufen auf der Platinoberfläche sichtbar. Dabei ist die Lösung bereits wenig gesättigt und in der zyklischen Voltammetrie wird 1/3 der CO-Adsorption beobachtet (s. Abb. 6.4, Zyklus 4).

Auf Bild 6.6 sind monoatomare Platinstufen sowie die Reibungskraftvergrößerung bei der Oxydation auf der Terasse geschildert. Bemerkenswert ist hier, dass die Reibungskraft auf den Pt-Stufen bedeutend zunimmt, denn die Oxydation des Kohlenmonoxids findet bevorzugt auf den Defektstellen statt, die in dem Fall die Kristallstufen sind.

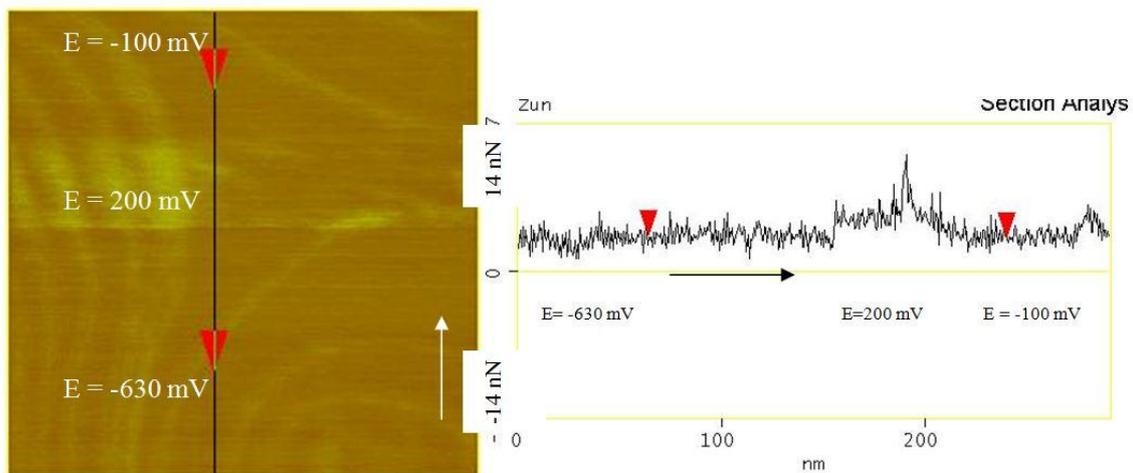


Abb. 6.6 Reibungskraftbild und Querschnittanalyse bei Potentialsprung auf Pt(111) in CO haltige H₂SO₄

Die Änderung der Reibungskraft auf den Stufen kann mittels Querschnitten, die festgestellt werden. Diese Querschnitte sind auf dem Bild 6.7 zu sehen.

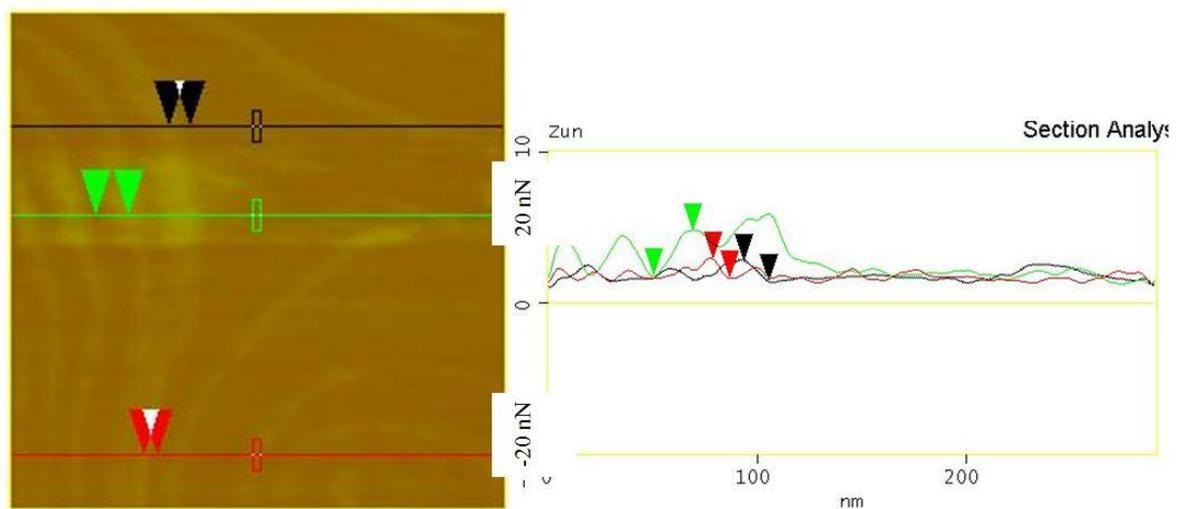


Abb. 6.7 Querschnitten für Abbildung 6.6

Abb. 6.7 zeigt, dass Reibungskraft bei der CO-Oxydation auf den Kristallstufen dreifach größer als auf der Terrasse wird, währenddessen dieses Verhältnis beim negativen Potential, wenn CO-Oxydation nicht stattfindet, nur zweimal so groß ist.

6.3 Iod auf Pt(111)

Für die Untersuchung der Wirkung der physikalischen Adsorption auf die Reibungskraft wurde die Methode der Blockierung der Pt-Oberfläche durch spezifische Iodadsorption angewendet. Es sind mehrere Methoden bekannt, mittels deren Iod auf die Pt-Oberfläche aufgetragen wird: So z. B. Adsorption des Dampfes, der von den Iodkristallen ausgeht. Letztere befinden sich unter der bis zu 900° C erhitzten Elektrode. Eine Weitere Methode wäre die Adsorption der Iodidionen aus der KI-Lösung, worauf ein Transport des Platins in eine andere Elektrolytlösung folgt.

Alle diese Methoden sind dadurch miteinander verwandt, dass Iod ohne Potentialkontrolle adsorbiert (Iodadsorption ist ein energetisch günstiger Prozess) und dass nur eine Iodmonoschicht auf der Pt-Oberfläche stabil ist. Danach wird jegliche Adsorption (auch die weitere Iodadsorption) durch die aufgetragene Monoschicht blockiert.

Die Adsorbierte Iod-Monolage ist in weiteren Potentialbereichen stabil. Das Verhalten der von Iod blockierten Pt(111)-Oberfläche in Elektrolytlösungen wurde von Baltruschat et al. sehr genau untersucht und die Ergebnisse sind ausführlich in folgender Literatur beschrieben worden [106][76][107]. Die Resultate der Untersuchungen über die Abhängigkeit des Potentialbereich des Oxidations/Reduktions-Prozesses und der Iodstruktur vom pH-Wert wurden in [108] veröffentlicht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Struktur des Iods verändert sich mit pH Änderung in diesem breiten Bereich ($3 \cdot 3$, $\sqrt{7} \cdot \sqrt{7}$, $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$).

Wenn der Pt-Kristall in die iodionenhaltige Lösung (hier KI $2 \cdot 10^{-4}$ M + 0,05 M H_2SO_4) eingesetzt wird und in diese Lösung benötigte Menge der Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Pufferlösung hinzugefügt wird, entsteht die gewünschte Lösung mit pH=4. Ein Zyklisches Voltammogramm für Platin in dieser Lösung sehen wir auf dem Bild 6.8.

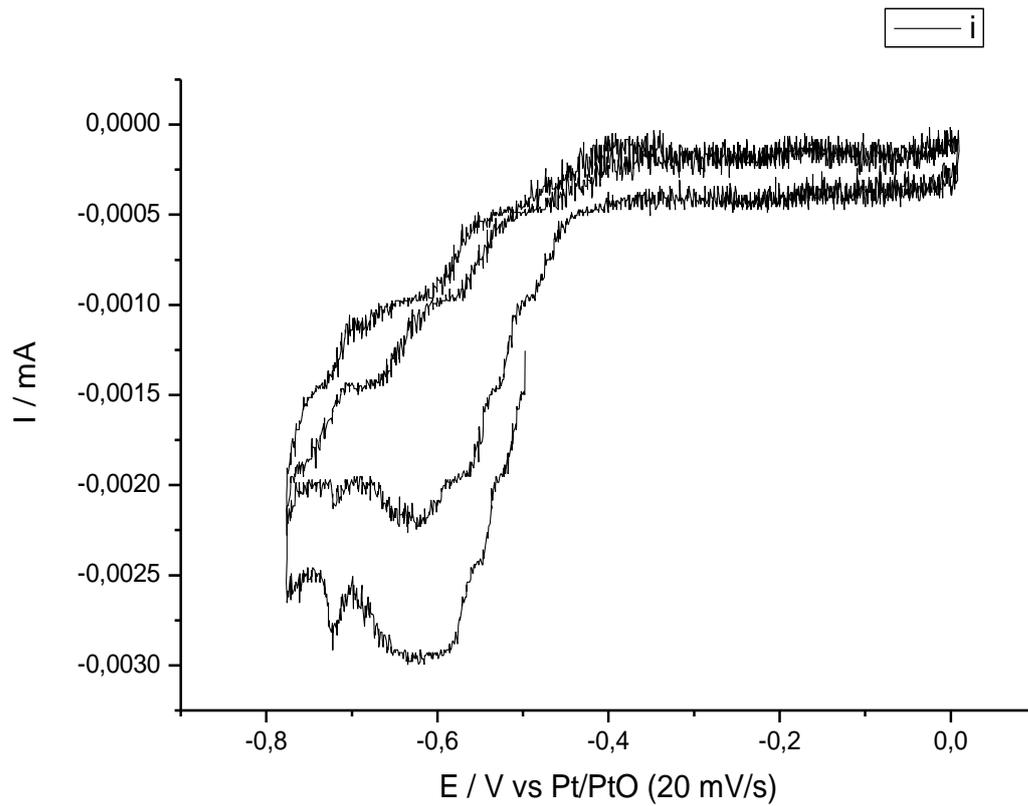


Abb. 6.8 Zyklisches Voltammogramm des Pt(111) in 0,05 M H_2SO_4 + 10^{-4} M KI + 0,05 M Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Pufferlösung ; $V = 2$ mV/s

Das zyklische Voltammogramm ist sehr verrauscht, was durch die niedrige Scanngeschwindigkeit bedingt ist. Die Ursache des negativen Stroms ist Sauerstoff im Elektrolyt.

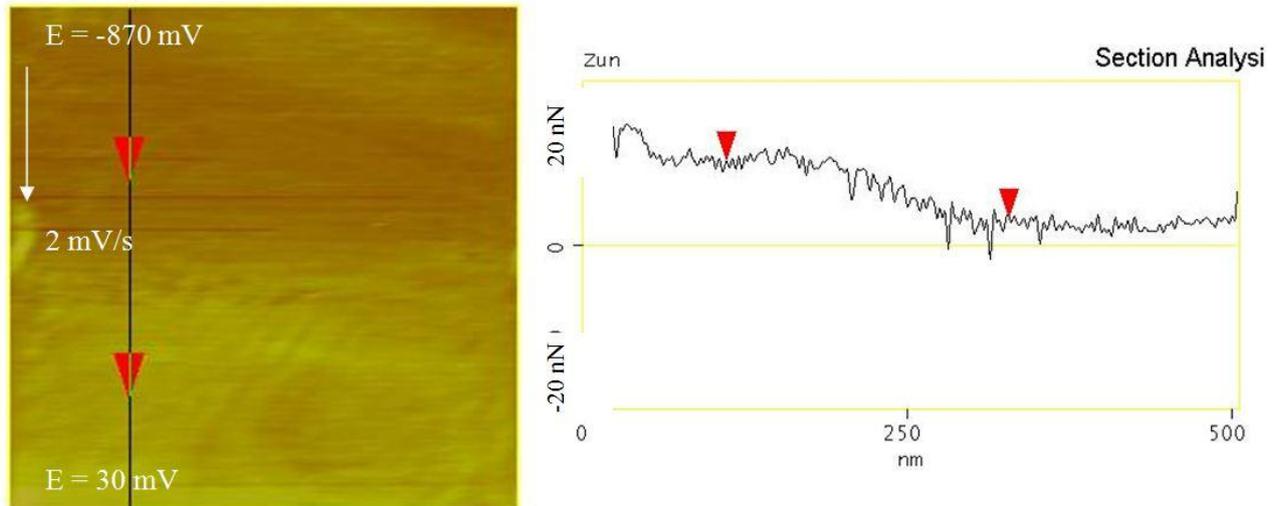


Abb. 6.9 Reibungskraftbild auf Pt(111)+ I_{ads} in 10^{-4} M KI + 0,05 M H_2SO_4 ; pH=4; $F_N = 50$ nN

Die Wahl des pH ist nicht zufällig. Denn beim Potential $E = -720$ mV gegen Pt/PtO ist bei diesen pH ein Peak zu sehen: positiv von diesem Peak ist auf der Pt-Oberfläche eine Iodmonoschicht mit $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Struktur vorhanden und negativer von diesem Peak hat Iod eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Struktur. Reibungskraftuntersuchungen bei den verschiedenartigen Strukturen des adsorbierten Iods lassen uns Erklärungen für mögliche Entstehungsgründe der Energiedissipation finden.

Reibungskraftmessungen wurden mittels der allmählichen Potentialsverschiebung während des Scannens durchgeführt (s. Abb. 6.9).

Alle Resultate, die auf Platin bei pH=4 erhalten wurden, sind in Abb. 6.10 dargestellt.

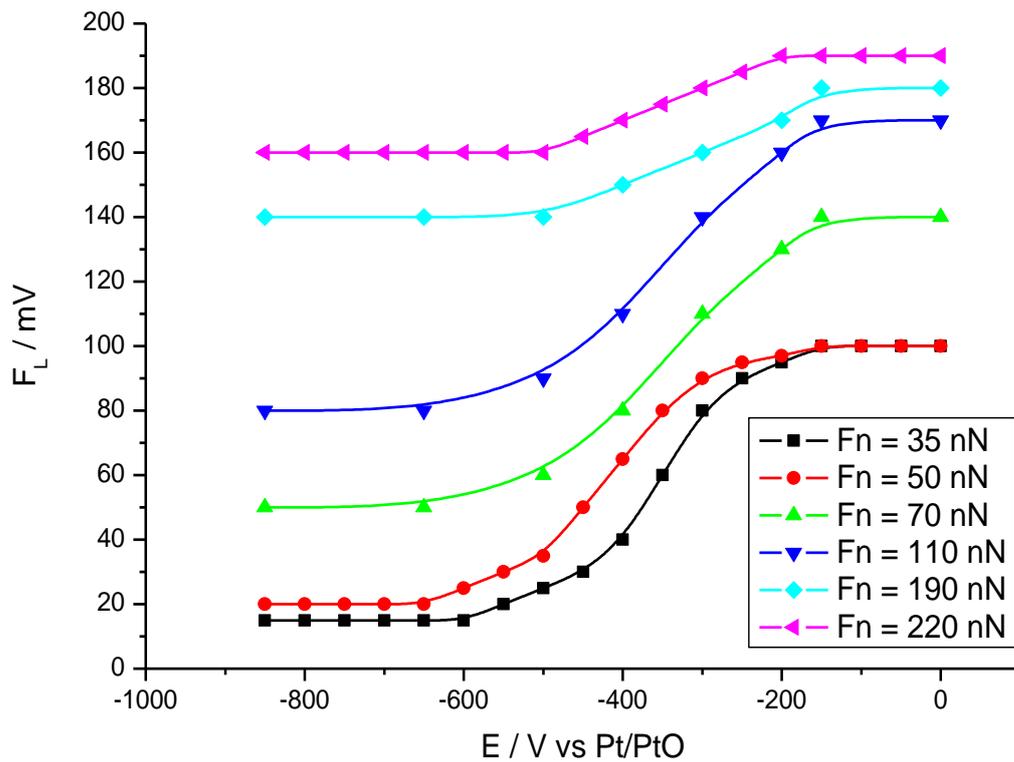


Abb. 6.10 Reibungskraft gegen Potential auf Pt(111)+ I_{ads} in 0,05 M H_2SO_4 ; pH=4

In Potentialbereichen von -850 bis -720 mV, wo die Struktur des adsorbierten Iods 3×3 war, wurden die Reibungskraftveränderungen nicht festgestellt.

Für die eingehende Untersuchung muss pH-Lösung auf 7 gebracht werden. Das zyklische Voltammogramm ist dem auf dem Bild 6.11 dargestellten CV ähnlich, aber das adsorbierte Iod verfügt über drei unterschiedliche Strukturen: $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ negativ von Peak, $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ positiv davon und 3×3 ab -400 mV und höher[106]. Die Iodgitterveränderung ist aus geometrischer Sicht unbedeutend, dennoch kann sie starke auf die Reibungskraft einwirken.

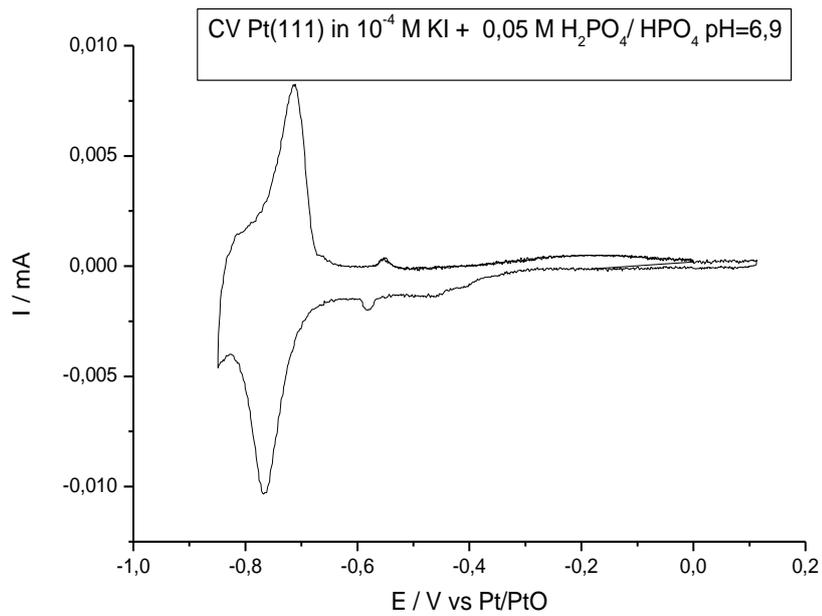
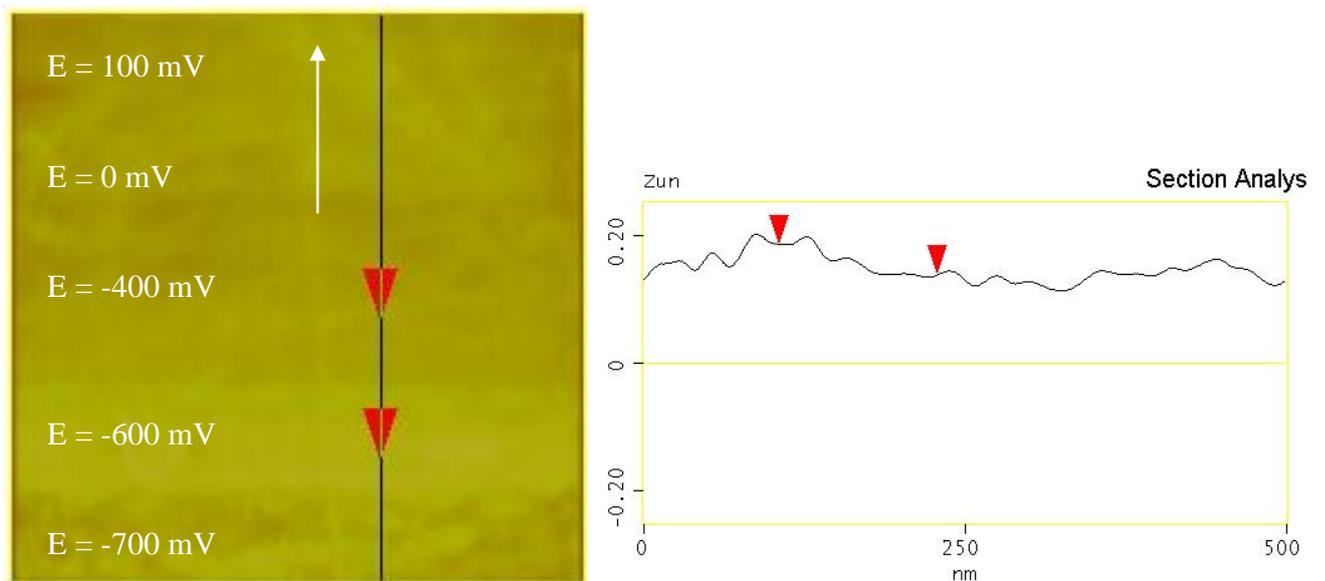


Abb. 6.11 Zyklische Voltammetrie des Pt(111) in 0,05 M H_2SO_4 + 10^{-4} M KI + 0,05 M Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Pufferlösung; pH = 7; $V = 20$ mV/s (AFM-Zelle)

Die Darstellung der Reibungskraft auf dem Pt-Kristall ist auf der Abbildung 6.12 zu sehen.



p90209.008

Abb. 6.12 Reibungskraftbild auf Pt(111)+ I_{ads} in 0,05 M H_2SO_4 ; pH=7; $F_N = 130$ nN

Alle Ergebnisse der Reibungskraft, die in diesem System bekommen worden sind, sind aus der Graphik (Abb. 6.13) ersichtlich.

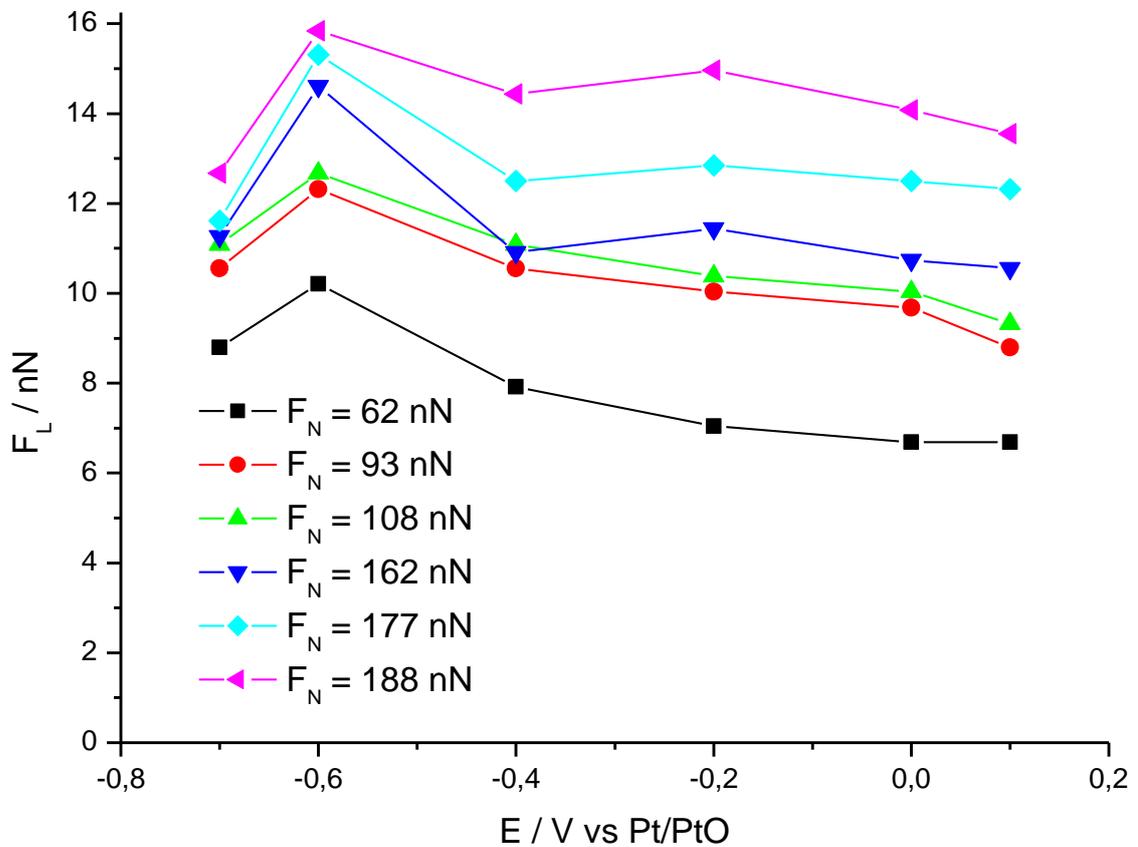


Abb. 6.13 Reibungskraft gegen Potential auf Pt(111)+I_{ads} in 0,05 M H₂SO₄; pH=7

Nun sehen wir, dass sich auch in diesem System die Reibungskraft bei der Veränderung der Iodstruktur kaum ändert. Eine Reibungskraftvergrößerung erfolgt nur beim Potential $E = -600$ mV, bei dem sich neue Iodstruktur herausbildet und Iod aus der Lösung adsorbiert. Ähnliche Reibungskraftvergrößerung wird auch auf Platin bei der Kupfer- und Sulfatadsorption beobachtet.

Bemerkenswert ist, dass im Fall von Iod auf Pt(111) beim Potential ab -300 mV und höher die Reibungskraft nicht zunimmt, wie es in den vorherigen Fall beobachtet wurde. Hier wirkt die physische Sulfatadsorption auf Energiedissipation nicht ein, weil sie durch die Strukturveränderung des adsorbierten Iodin kompensiert wird.

Daraus kann geschlossen werden, dass physikalische und elektrostatische Wechselwirkungskräfte eine gewichtige Rolle bei der Energiedissipation auf Platin spielen.

Zum Schluss stellen wir die Graphik aus dem Bild 6.14 in einer anderen Form dar, die uns die Koeffizientanalyse der Reibung auf der mit Iod bedeckten Platin machen lässt.

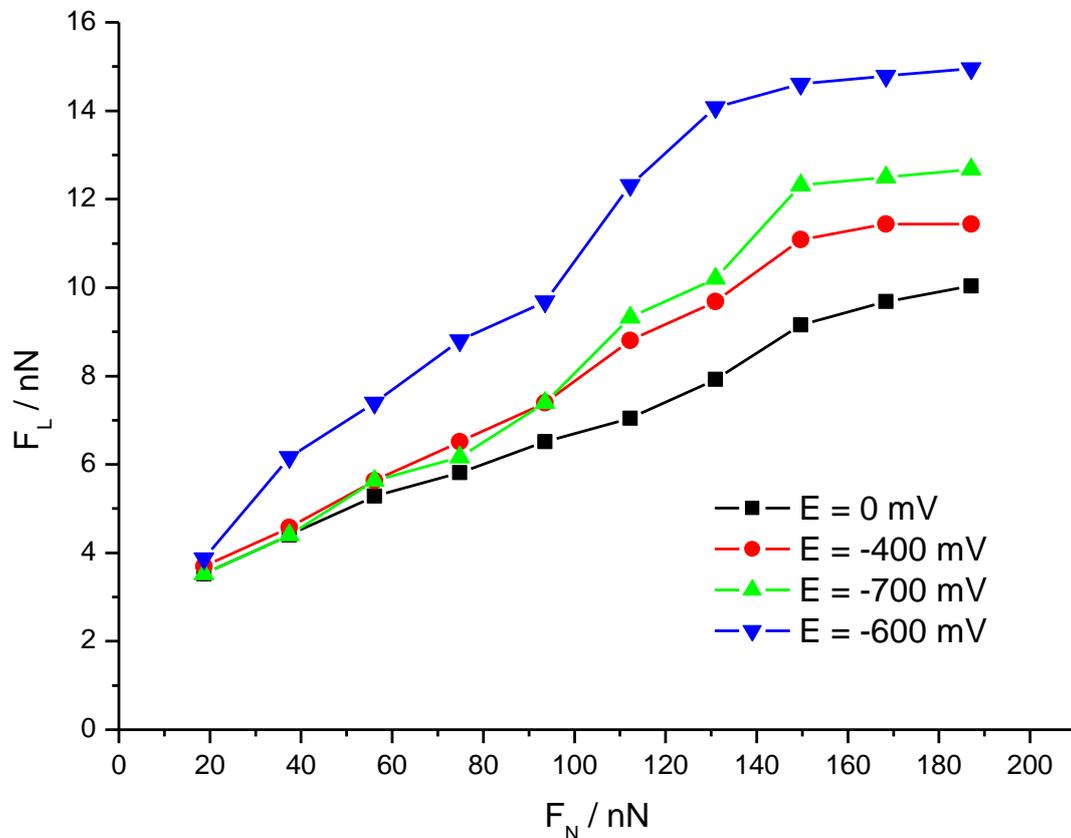


Abb. 6.14 Reibungskraft gegen Normalkraft auf Pt(111)+ I_{ads} in 0,05 M H_2SO_4 ; pH=7

Aus der Abb. 6.14 wird ersichtlich, dass Reibungskoeffizient ab $F_N = 150$ nN kleiner wird. Diese Verkleinerung hat auch schon auf Platin stattgefunden. Die ist auf dem Bild 6.3 zu sehen. Ebenso zeigen uns diese Bilder, dass Adsorption und Strukturveränderung auf Platin bei der großen Normalkraft nicht zur eine Änderung der Reibungskraft führen.

Man muss bemerken, dass die Reibungskraft auf Platin, die mit Iodmonoschicht bedeckt ist, größer ist, als auf der reinen Platin in der Schwefelsäurelösung. Urteil über diese Erscheinung ohne Durchführung der erforderlichen Untersuchungen im Bereich der atomare Auflösung kann man darüber nur spekulieren. Die Reibungskraftveränderung kann auf Grund der Oberflächegittervergrößerung erfolgen, denn die Iodatome sind erheblich größer als die Platinatome. In dem Fall kann die Oberfläche mehr kommensurabel als die anderen sein und auf der Oberfläche können die Superlubricity- Prozesse stattfinden.

Auf Grund der katalytischen Aktivität des Platins sind die Messungen schwer durchzuführen. Um die Fehler bei der Durchführung des Versuchs zu vermeiden, muss die Sauberkeit im höchsten Maße innehalten werden. Die Pt-Aktivität ist sehr hoch, somit ist auch die Reibungskraft auf Platin viel stärker als auf dem Gold. Hauptbestandteil der Reibung ist die Adhensionskomponente, die auch nach der Dekorierung und Bedeckung des Platins mit der Adsorptionsschicht nicht verschwindet. Demgemäß sind die Reibungskraftveränderungen, die durch Adsorbate beigetragen werden, geringer als bei den analogen Bedingungen auf dem Gold.

7 Organische Adsorbate auf Einkristallelektroden

7.1 Nafion auf Pt(100)

Das Ziel dieser Versuche ist es, die Wechselwirkung von Nafion mit der Elektrodenoberfläche zu untersuchen. Nafion spielt eine große Rolle als Polymerelektrolyt in der Brennstoffzelle (PEFC). Es ist daher wichtig, hierzu Informationen auch im Nanometermaßstab zu erhalten. R. Hiesgen und al. haben vor kurzem einen ausführlichen Artikel[109] über die Eigenschaften der PEFC veröffentlicht.

Markovic und al. [110, 111] haben als erste die Natur sehr dünner Nafion Schichten auf Pt-Einkristallelektroden mit verschiedenen Orientierungen mittels Voltammetrie untersucht. Feliu et al.[112] haben mittels Fourier transform IR spectroscopy (FTIR) und elektrochemischer Methoden die Nafion/Elektrode Oberfläche untersucht. Die Autoren haben gefunden, dass Nafionadsorption auf der Pt Oberfläche über die Sulfonat Gruppe erfolgt ist. Attard und andere[113] haben die Voltammetrie nafionbedeckter Oberfläche als Funktion der Stufendichte an gestuften Pt-Kristallen beobachtet. Sie haben festgestellt, dass der Elektrosorptionspeak stark von der Stufendichte abhängig ist.

Es gibt wenig Untersuchungen, die Rastermikroskopie zu diesem Thema anwenden. Hiesgen et al.[114] hat eine getemperte Nafionschicht auf goldbeschichtete Quarz (Gold (111)) und auch auf HOPG durch die STM untersucht.

Für den Versuch wird ein Pt(100)-Kristall verwendet. Nach der Kristallpräparation wird die Nafionschicht adsorbiert. Dafür wird zunächst eine Br-Schicht auf der Elektrode ohne Potentialkontrolle adsorbiert. Dann wird der Kristall in nafionhaltige Lösung mit einer Konzentration von 1:1000 verdünnte 5% Nafion Lösung transportiert. Die Br-Schicht schützt dabei die Oberfläche vor Verunreinigungen. Dann wird der Kristall mit einem Tropfen bedeckt und bei 150⁰C getrocknet und die Schicht getempert. Die Br-Schicht wird später in Perchlorsäure in der H-Zelle durch den Potentialvorschub bis 50 mV vs RHE von der Oberfläche entfernt. Der Prozess muss zwei Mal wiederholt werden. Die Methode ist ausführlich in Referenz[113] beschrieben.

In Abb. 7.1 ist das CV der Pt(100)-Elektrode ohne und mit Nafion-Schicht nach Belegung mit einen „Nafion-Tropfen“ dargestellt. Der Peak bei 400 mV ist verkleinert und ist durch den Elektrosorptionspeak der Sulfonatgruppe[113] ersetzt. Das heißt, dass die

Oberfläche schon durch Nafion komplett bedeckt ist. Danach wird die Elektrode in die AFM-Zelle mit Perchlorsäure transportiert und unter Potentialkontrolle untersucht.

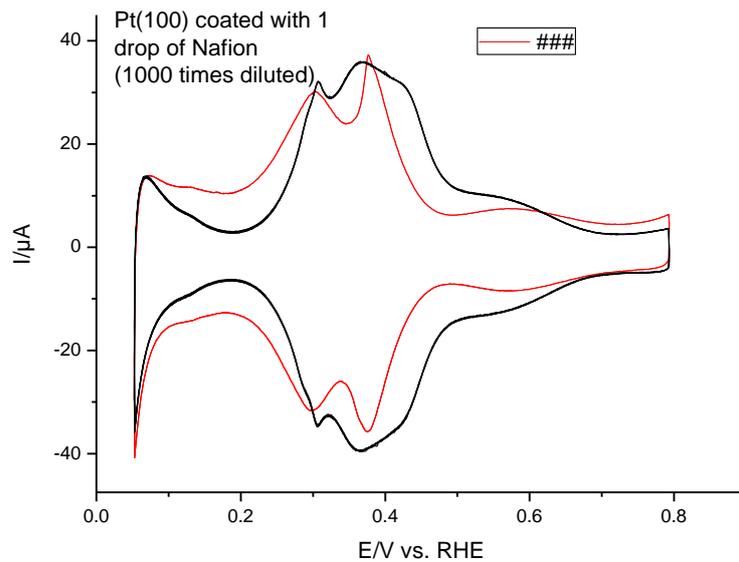


Abb. 7.1 CV Pt(100) in HClO_4 ohne (schwarz) und mit einer Nafion-Bedeckung (rot): Scangeschwindigkeit 50 mV/s; H-Zelle

Abb. 7.2 stellt die Topografie der Nafion/Pt(100) Oberfläche dar. Auf dem Bild sieht man unstrukturierte helle Punkte, die wahrscheinlich Nafion Strukturen hinweisen. Der maximale Höheunterschied beträgt ~ 4.3 nm, das entspricht der Höhe der Nafion-Schicht. Beim Scannen wird die Normalkraft stufenweise geändert. Die Höhe der Normalkraft ist auf dem Bild in weiß angegeben.

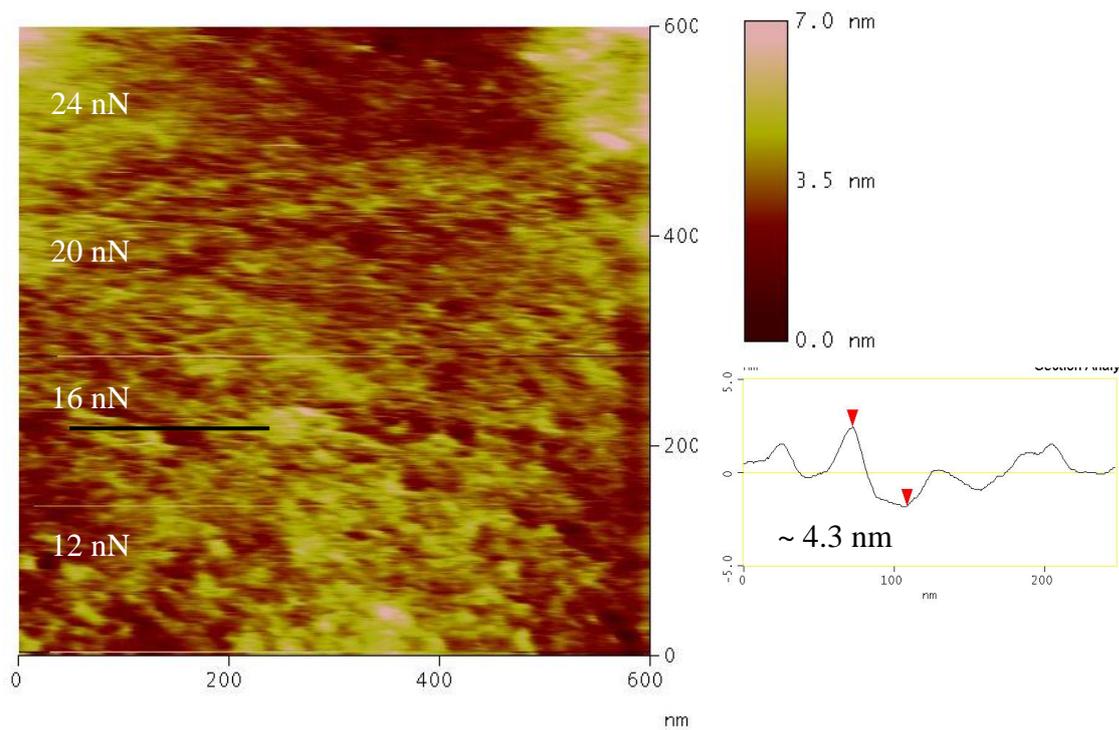


Abb. 7.2 Topografiebild der Nafion/Pt(100) Oberfläche in HClO_4 Lösung. Scangeschwindigkeit $3,6 \mu\text{m/s}$; $E - 300 \text{ mV}$ gegen Pt/PtO; Cantilever NanoCon $k=0,09 \text{ N/m}$

Reibungskraft, die dabei entsteht, ist sehr groß, der Reibungskoeffizient auf Nafion beträgt 1,3. Der Reibungskoeffizient auf Pt(111) in H_2SO_4 ist 0,05. Die Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft ist auf dem Bild 7.3 dargestellt.

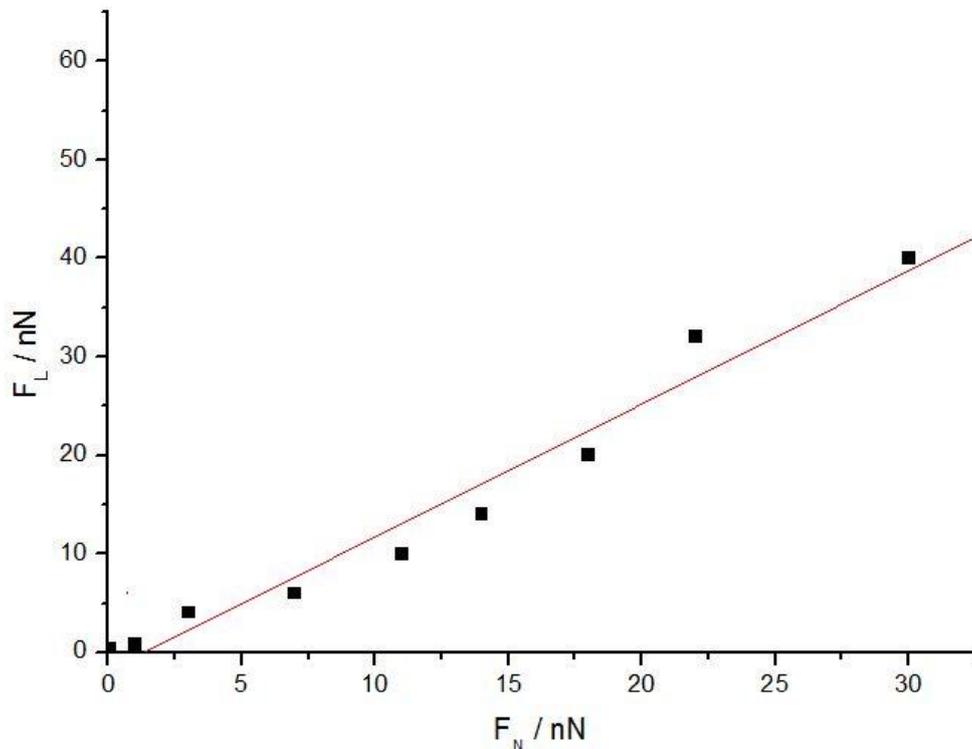


Abb. 7.3 Lateral- gegen Normalkraft im System Nafion/Pt(100) in HClO_4 Lösung

Bei einer Normalkraft von 24 nN und höher wird der Abrieb des Nafion von der Elektrodenoberfläche beobachtet. Vermutlich wird die Nafionschicht mittels AFM-Cantilever bei höheren Normalkräften verschoben. Das komplette Wegschieben des Nafion kann bei der Normalkraft von 30 nN erreicht werden.

Auf dem Bild 7.4 ist die 1,6 μm Bereich Nafion/Pt(100) Oberfläche dargestellt. Das Bild zeigt eine lithographisch geänderte Nafion-Schicht in der Mitte. Dies wurde durch dauerhafte Scannen (5 min) mit $F_N = 30 \text{ nN}$ erzeugt. Diese Art der Lithographie ist irreversibel.

Aus dem Querschnitt in Bild 7.4b ist zu sehen, dass die geänderte Oberfläche 4.3 nm tiefer als ungeänderte (Nafion-bedeckte) liegt. Das weist auf komplettes "Wegschieben" der Nafionschicht hin. Am Rand ist eine höhere (bis zum 20 nm) Stelle zu sehen. Dies entspricht dem Material, das zuvor verschoben wurde.

Auf dem Bild 7.3c und 7.4d sind zwei durch Digitalzoom vergrößerte Bereiche aus 7.3a dargestellt. Auf dem Bild 7.4c ist eine Nafion/Pt(100) Oberfläche zu erkennen, während das Bild 7.4d eine freie Pt(100) Oberfläche darstellt. Obwohl die Zoom-Auflösung nicht scharf ist, ist es noch möglich die atomaren Stufen zu erkennen. Die mittlere Stelle (reines Pt

Abb. 7.4b) liegt deutlich tiefer als alle tiefste Stellen auf bedecktem Platin (links und rechts davon). Das weist auf die komplette Kristallbedeckung hin. Der Höhenunterschied zwischen hellen und dunkleren Bereichen kann am Sulfonat-Teil liegen.

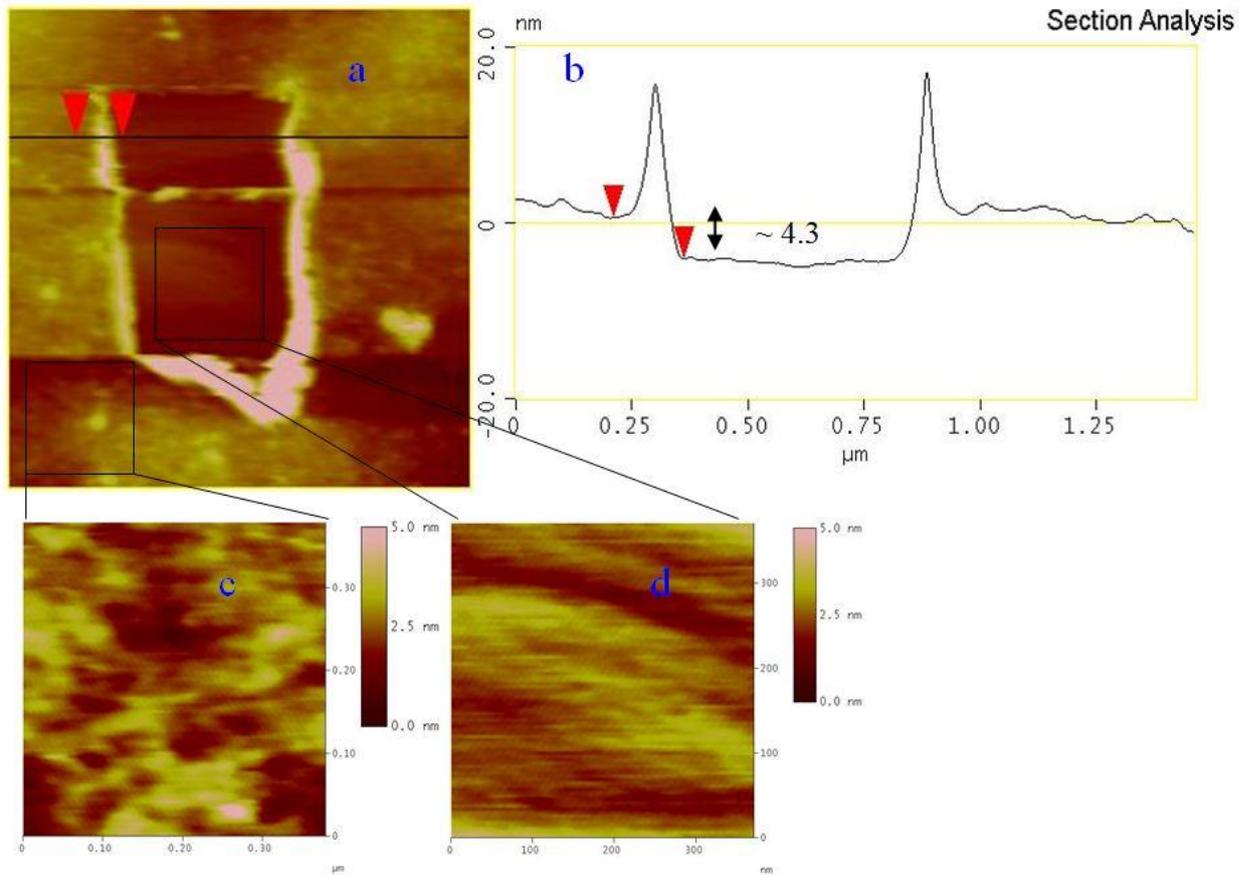


Abb. 7.4 AFM-Bild von Nafion/Pt(100) Oberfläche nach der Nanolithographie. $F_N = 1,5 \text{ nN}$;
Scan rate $3,6 \text{ } \mu\text{m/s}$

Die Untersuchung der Kraft-Abstand Kurven (Abb. 7.5) zeigt eine Spitzenpenetration in die Nafionschicht.

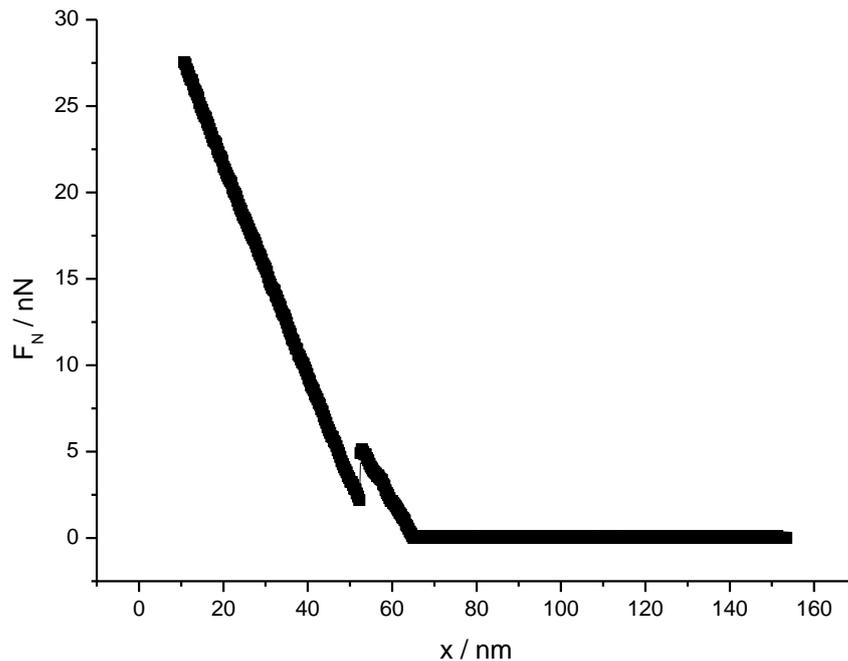


Abb. 7.5 Kraft-Abstand Kurve auf Nafion/Pt(100) Oberfläche in $HClO_4$

Um die Ergebnisse anschaulicher darzustellen, können wir die Kraft-Abstand in eine Kurve als Funktion der Normalkraft des Spitze/Probe-Abstandes Kurve umformen. Diese Kurve zeigt nicht den Piezo Abstand, sondern die reale Distanz zwischen Spitze und Oberfläche.

Abb. 7.6 zeigt die Normalkraft als Funktion des Spitze/Probe Abstandes auf der Pt(100) Oberfläche mit (Abb. 7.6a) und ohne Nafionschicht (Abb. 7.6b) Auf der Nafion-bedeckte Oberfläche erfolgt die Penetration der AFM-Spitze. Nach dem ersten Kontakt im Punkt "a" verbiegt sich der Cantilever bis Punkt "b". Hier wird eine plötzliche Penetration beobachtet. Der Sprungabstand beträgt dabei etwa 5 nm. Das ist ähnlich wie die Höhe der Nafionschicht, der auf der Topografiebild (Abb. 7.2) gezeigt wurde entspricht auch der Tiefe der nanolithografischen Struktur in Abb.7.4.

Dieser Effekt ist bei der scharfen Spitze in 50% der Fälle zu sehen. Als möglichere Erklärung dazu wäre die Wahrscheinlichkeit mit welche sich die Spitze über die helle Punkt (Sulfonat-Teil) aus Topografiebild befindet. Das heißt dieser Effekt ist nur auf Sulfonatgrup als höhere Plätze der Nafionmembran zu sehen.

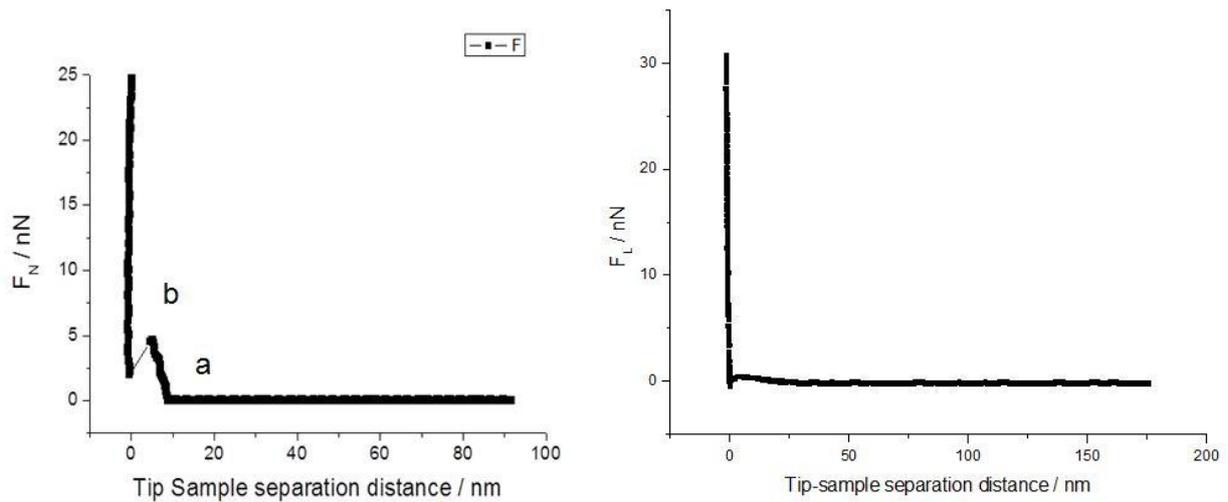


Abb. 7.6 Normalkraft als Funktion des Spitze/Probe Abstand (genommen aus Kraft-Abstand Kurven) auf Nafion/Pt(100) Oberfläche (links) und freie Pt(100) Oberfläche (rechts).

7.2 Pyridin auf Au(111)

Von grundsätzlicher Bedeutung ist die Frage, inwieweit sich die Reibung durch organische Adsorbate beeinflussen lässt. Als Modellsystem hierfür haben wir Pyridin adsorbiert auf Au(111) gewählt. Die Adsorption von Pyridin auf polykristallinem Au und Au-Einkristalloberflächen wurde vor Längerem schon mittels oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie und IR-Spektroskopie charakterisiert.[115-117] Lipkowski und Mitarbeiter zeigten durch eine thermodynamische Bestimmung der Bedeckungsgrade, dass Pyridin bei niedrigen Potentialen auf Au(111) flach (π -gebunden), bei höheren Potentialen vertikal (über N gebunden) orientiert ist[118].

Der unten beschriebene Versuch wurde mit einem Si Cantilever von Nanosensors mit $k = 0,09$ N/m durchgeführt. Pyridin desorbiert unterhalb von -800 V. Die in pyridinfreier Lösung bei stattfindende Rekonstruktion der Au(111)- Oberfläche findet in Anwesenheit von Pyridin erst bei -500 mV gegen Pt/PtO statt, sie wird wie auch in pyridinfreier Lösung erst bei 300 mV gegen Pt/PtO, also im Bereich beginnender Sauerstoffadsorption, aufgehoben[119].

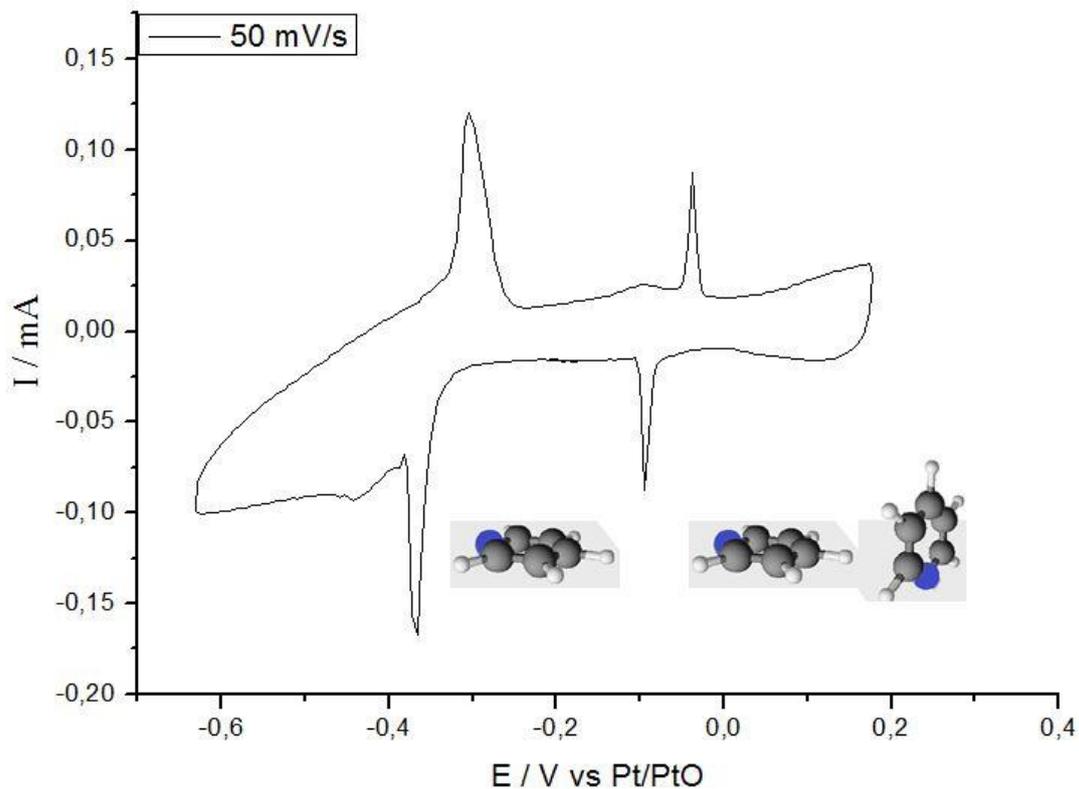


Abb. 7.7 CV Au(111) in 10^{-2} M Py + 0,1 M NaClO₄ in AFM-Zelle: Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s

Das Bild 7.8 demonstriert Topografie- und Reibungskraftbild der Au(111) Oberfläche bei verschiedenen Potentialen in dieser Lösung. Die hohen (hellen) Stellen auf dem Topografiebild beim Potential 150 mV entsprechen Positionen mit kleinerer Reibungskraft auf Reibungsbild. Wie ist schon erwähnt, muss Pyridin bei dem Potential eine senkrechte Lage haben. Diese „Inseln“ kennzeichnen die Positionen, wo Pyridin senkrecht auf Oberfläche setzt. Die kleine Reibungskraft kann durch der s.g. „Brush Effect“ [120] (die Veränderung der Oberflächenelastizität durch die senkrechte Orientierung der Organismoleküle) verursacht werden.

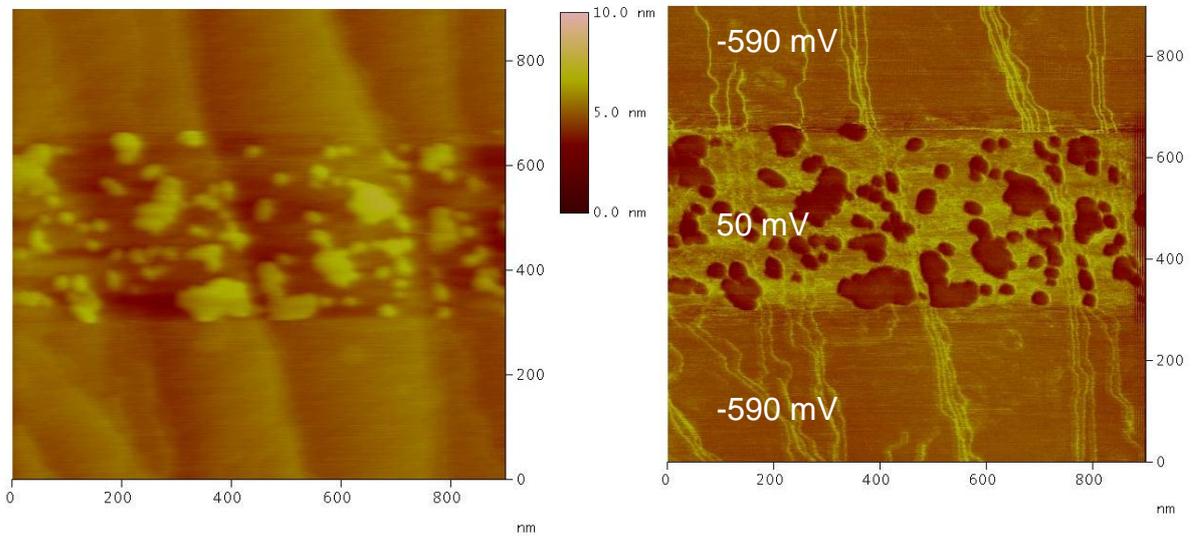
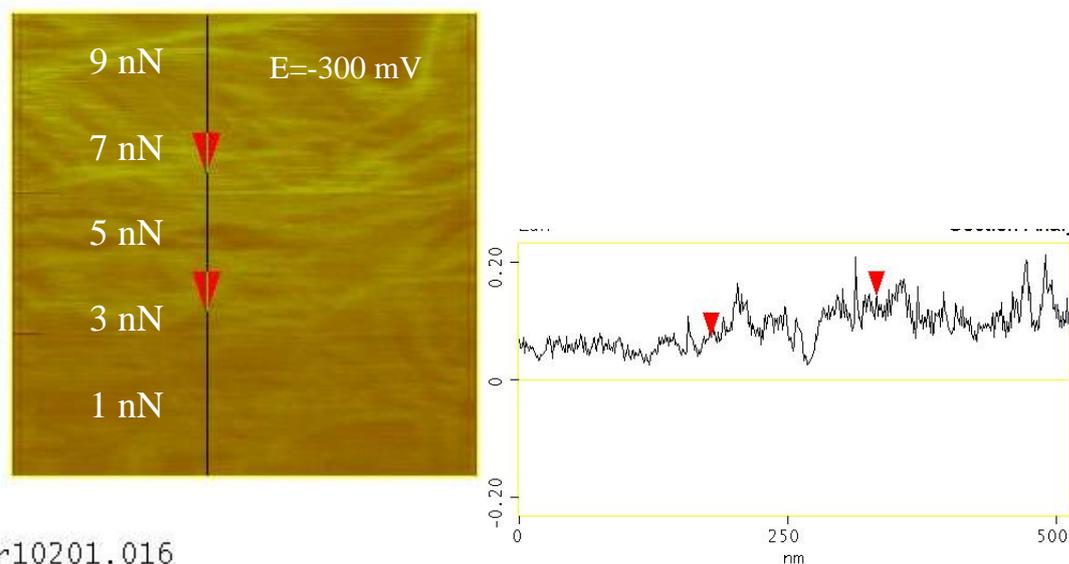


Abb. 7.8 AFM Aufnahme Au(111) in 10^{-2} M Py + 0,1 M NaClO₄: Topografie (links) und Reibungsbild (rechts)

Dieses Verhalten ist typisch für ein Potential, das positiver als der bei -100 mV liegende Peaks ist. Allgemein sind im gesamten Potentialbereich nur drei verschiedenen Reibungsgrößen zu sehen: negativer des ersten Peak (bei -350 mV), zwischen dem und dem scharfen Peak bei -100 mV und positiver davon. Für alle drei wurde die Reibungskraft als Funktion der Normkraft gemessen. Die Messung wurde beim konstanten Potential mit stufenweiser Änderung der Normkraft (siehe Abb. 7.9) durchgeführt.



er10201.016

Abb. 7.9 Reibungsbild beim Potential $E = -300 \text{ mV}$ mit verschiedene Normalkräfte (links) und Reibungskraft aus Querschnitt (rechts)

Das Bild 7.10 stellt die Lateralkraft als Funktion der Normalkraft bei verschiedenen Potentialen dar. Es sei zu erwähnen, dass für das Potential $E = 100 \text{ mV}$ zwei verschiedene Reibungskräfte eingetragen sind. Eine ist die Reibungskraft auf senkrecht orientiertem Pyridin (auf Inseln), die andere auf waagerechte (flach liegenden) Pyridin-Molekülen.

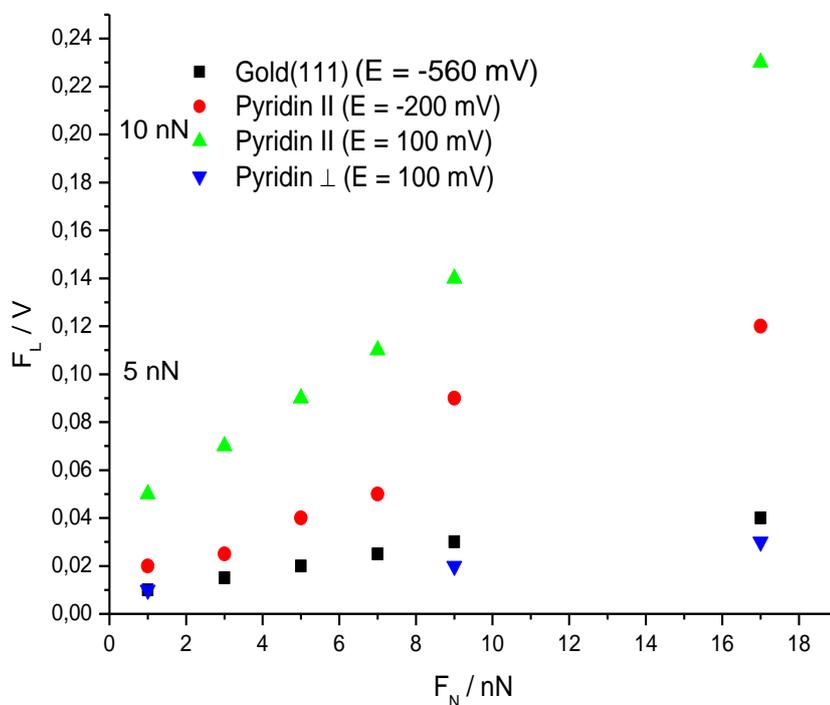


Abb. 7.10 Reibungskraft als Funktion der Normalkraft bei verschiedenen Potentiale.

Beim Potential -500 mV ist es möglich, die atomare Auflösung des Au(111) zu bekommen. Ab Peak bei $E = -350$ mV und positiver ist stick-slip atomare Auflösung nicht zu erreichen, sogar bei höher (bis zu 30 nN) Normalkraft. Positiver vom den scharfen Pyridin- Restrukturisations Spike ist es möglich, den atomaren Stick-Slip auf „Inseln“ zu sehen. Abbildung 7.9 stellt die Bilder für stick-slip Verhalten auf bei den Potentialen $E = -500$ mV (Abb. 7.11 links) und $E = 50$ mV (Abb. 7.11 rechts) dar. Beim Potential $E = 50$ mV ist die Reibungskraft gleich, wie auf Pyridin Inseln.

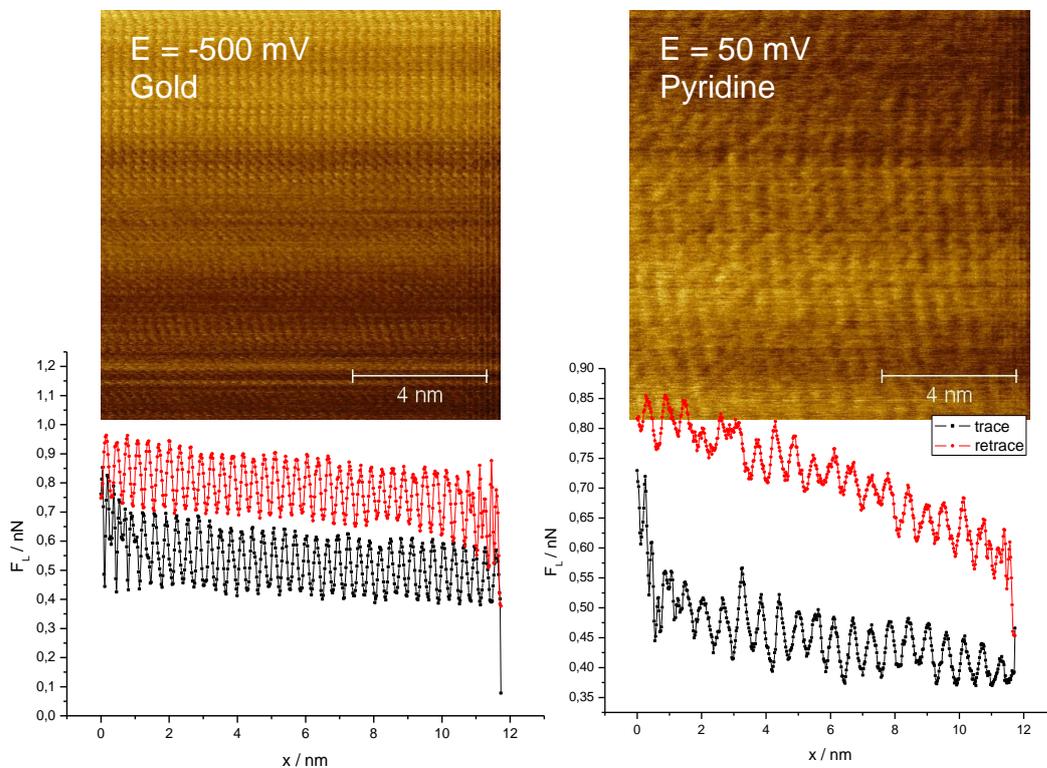


Abb. 7.11 Stick stick-slip Bild auf Au(111) in Pyridin haltige Lösung. Potentialen $E = -500$ mV links und $E = 50$ mV rechts; $F_N = 9$ nN

Der Abstand zwischen regelmässigen stick-slip Minima auf senkrecht orientierte Pyridin-Moleküle beträgt 0.5 nm. Es ist auffällig, dass die gesamte Federkonstante k_{ges} (Stick-Neigung) bei dieser Pyridin-Anordnung kleiner als auf Goldoberfläche ist. Die zwei, zusammen eingetragene Stick-Slip-Kurven sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Die gesamte Federkonstante für diese Art des Cantilevers k_{ges} ist auf harter Oberfläche (auf Gold) 1,2 N/m, für senkrechte Pyridin „Inseln“ k_{ges} beträgt 0,6 N/m.

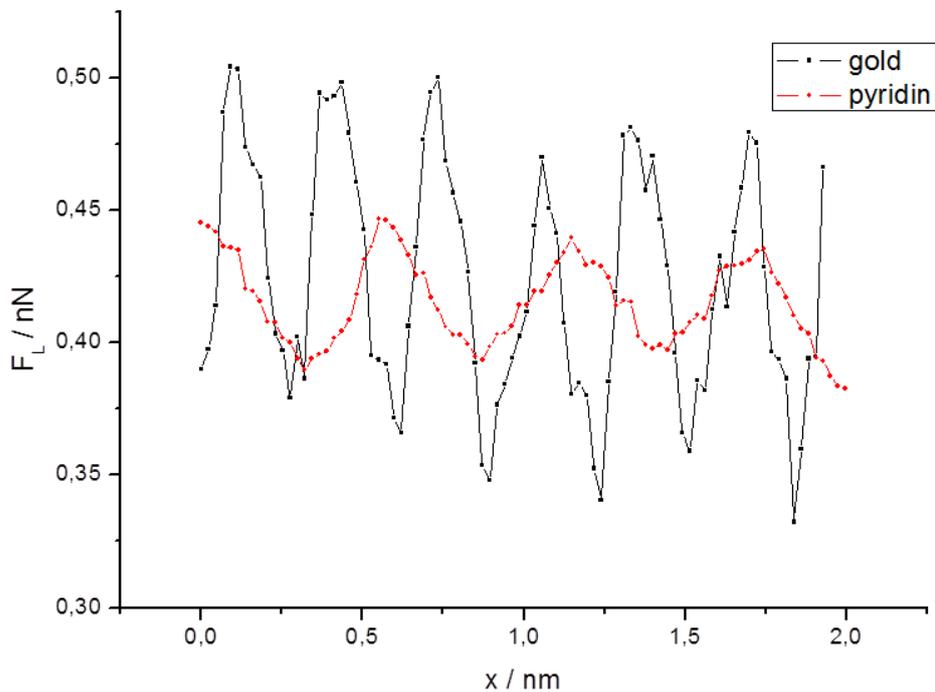


Abb. 7.12 Stick-Slip Abschnitten für $E = -500 \text{ mV}$ (schwarz) und $E = 50 \text{ mV}$ (rot) aus Abb. 7.9

Es wurde auch Experiment in diesem System mit dem härteren Cantilever von Veeco mit $k = 0.9 \text{ nN/nm}$ durchgeführt. Abbildung 7.13 zeigt das Topografiebild, aufgenommen während eines Potentialscans. In Abbildung 7.13 ist zu sehen, dass die „Inseln“-Bildung zusammen mit dem Spike bei -50 mV stattfindet.

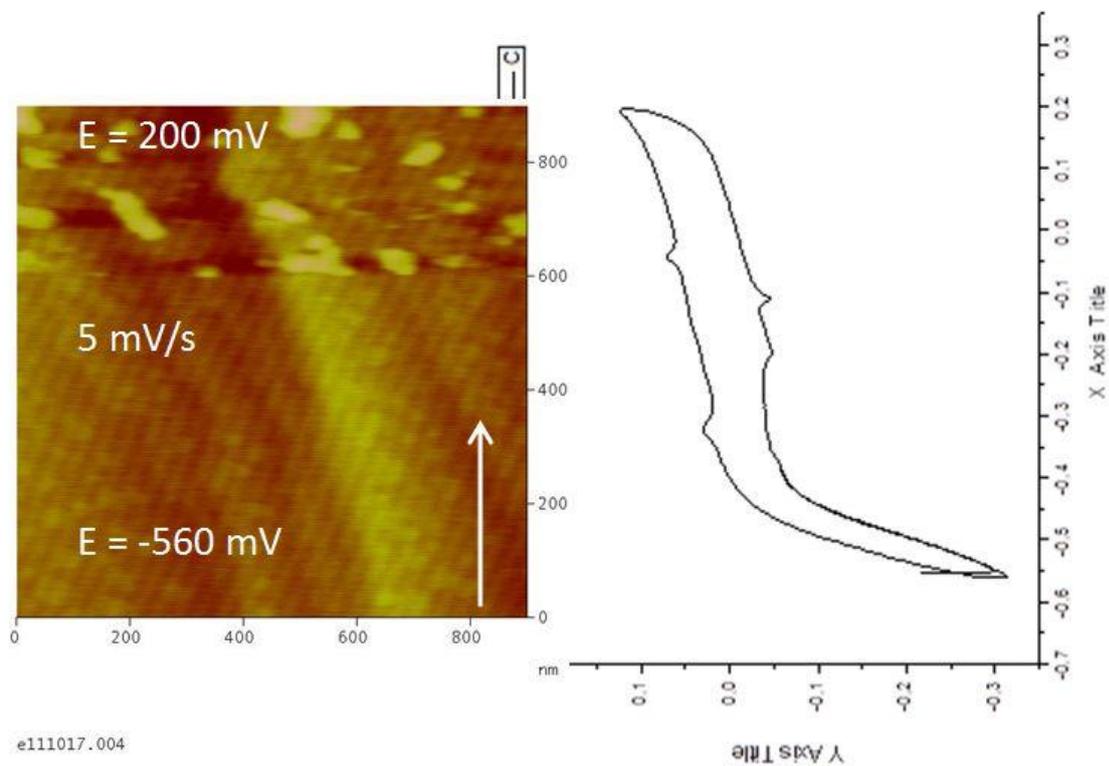


Abb. 7.13 Topografie AFM-Aufnahme von Au(111) in 10^{-2} M Py + 0,1 M NaClO₄ und CV mit 5 mV/s in AFM-Zelle.

Eine Untersuchung der Pyridinadsorption auf Au(111) zeigt Zunahme der Reibungskraft in waagerechter Pyridins Lage und wesentliche Abnahme bei der senkrechten Adsorption. Dabei sind die Pyridinmoleküle im senkrechten Zustand so elastisch, dass die gesamte Federkonstante SpitzenPyridin zweimal kleiner als bei Spitzenoberfläche ist.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Analyse der Reibung an Elektroden in Elektrolyten durchgeführt. Dabei wurde das Verhalten der reibenden Körper bei unterschiedlichen Normalkraft und Krümmung (Rauhigkeit) des Kontaktes an verschiedenen monoatomaren Defektstellen untersucht.

Es wurde festgestellt, dass der Cantilever schon bei relativ kleiner Normalkraft ($F_N = 15 \text{ nN}$) auf Au(111) in kupferhaltigen H_2SO_4 durch die elektrochemische Doppelschicht dringt, die von Sulfatanionen gebildet wird. Bei geringeren Belastungen berührt die Spitze die Sulfatschicht nicht, sondern ist im Kontakt mit der Doppelschicht, die aus den mehr oder weniger geordneten Wassermolekülen und Sulfatanionen besteht.

Es wurde gezeigt, dass der Stick-Slip auf Sulfatanionen sich sogar bei extrem großer Normalkraft (bis 300 nN) auf der adsorbierten Kupferschicht vorhanden ist.

Außerdem wurde nachgewiesen, dass die Veränderung des Reibungskoeffizienten auf der Kupfermonoschicht mit einer Veränderung der Slip-Länge bei Erhöhung der Normalkraft zusammenhängt. Beim Übergang von Doppel- zu Tripel-slip nimmt der Reibungskoeffizient zu.

Es wurde experimentell belegt, dass die Reibungskraft durch Kristallstufen beim Scannen senkrecht zu den Stufen vergrößert wird. Dennoch ist diese Vergrößerung bei der großen Dichte der monoatomaren Au(665)-Stufen unbedeutend. Oberflächeenergie durch die Schwöbelbarriere in allen geometrischen Richtungen erhöht die Energiedissipation.

Ebenso wurde in dieser Arbeit eine Abhängigkeit der Reibungskraft von der aktiven Kontaktoberfläche beobachtet. Eine ausführliche Analyse hat gezeigt, dass die Reibungskraftzunahme auf flacher Ebene von der gesamte Kontakte mehr als von Kontaktdurchmesser abhängig ist.

Die Reibungskraft auf Platin ist größer als auf Gold. Die Reibungskraft hängt vermutlich mit der chemischen Reaktivität des Metalls zusammen. Nur auf den Kristallstufen (Defektstellen) ist die Reibungskraft stark von der Art des Adsorbates auf Pt abhängig (CO auf Pt(111)).

Eine dünne Schicht Nafion auf einem Pt(100)-Einkristall kann mittels AFM-Spitze weggeschoben werden. Diese Art von Nanolithographie ist irreversibel. Es wurde festgestellt, dass die Schichtdicke von 4 bis 5 nm beträgt. Bei Kraft-Abstand Messungen dringt die Spitze in die Nafionschicht ein.

Eine Untersuchung der Pyridinadsorption auf Au(111) zeigt eine Zunahme der Reibungskraft für waagrecht adsorbiertes Pyridin Lage und eine wesentliche Abnahme bei der senkrechten Adsorption. Dabei sind die Pyridinmoleküle im senkrechten Zustand so elastisch, dass die gesamte Federkonstante Spitze/Pyridin zweimal kleiner als die der Spitze/Gold ist.

Literatur

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Inc., New York, Weinheim, 2001.
- [2] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, and G. J. Hutchings, *Science* **311**:362 (2006).
- [3] D. M. Kolb, M. Przasnyski, and H. Gerischer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **54**:25 (1974).
- [4] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth, VCH, Weinheim, 1996.
- [5] M. Paunovic and M. Schlesinger, The fundamentals of electrochemical deposition, Wiley-Interscience, New York, 1998.
- [6] F. Hernandez, in Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2006.
- [7] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München, 1999.
- [8] G. Somorjai, Chemistry in Two Dimensions: Surfaces, Cornell University Press, Ltd., London, Ithaca and London, 1981.
- [9] J. Kaul, Diplomarbeit in Chemie, Bonn (2010).
- [10] D. Dowson and C. Taylor, *ANNUAL REVIEW OF FLUID MECHANICS* **11** (1979).
- [11] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Physical Review Letters* **56**:930 (1986).
- [12] B. Bhushan, Nanotribology and Nanomechanics - An introduction, Springer, Berlin, 2005.
- [13] B. Bhushan, J. N. Israelachvili, and U. Landman, *Nature* **374**:607 (1995).
- [14] E. Gnecco and E. Meyer, *Nature Materials* (2007).
- [15] M. Nielinger, Dissertation (2008).
- [16] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, *Surface Science Reports* **59**:1 (2005).
- [17] R. Garcia and R. Perez, *Surface Science Reports* **47**:197 (2002).
- [18] F. J. Giessibl, *Reviews of Modern Physics* **75**:949 (2003).
- [19] H. Beyer, M. Muller, and T. Schimmel, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **68**:163 (1999).
- [20] Veeco, (2000).
- [21] J. Ralston, I. Larson, M. W. Rutland, A. A. Feiler, and M. Kleijn, *Pure and Applied Chemistry* **77**:2149 (2005).
- [22] L. Prandtl, *Zeitschrift Fur Angewandte Mathematik und Mechanik* **8** (1928).
- [23] F. J. Giessibl, M. Herz, and J. Mannhart, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99**:12006 (2002).
- [24] H. Hölscher and U. Schwarz, *Center of Advanced European Studies and Research (caesar)* (2002).
- [25] Krylov, Dijkstra, and Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **97**:166103 (2006).
- [26] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, *Physical Review Letters* **59**:1942 (1987).
- [27] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, and E. Meyer, *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**:R619 (2001).
- [28] P. A. Thompson and M. O. Robbins, *Science* **250**:792 (1990).
- [29] N. S. Tambe and B. Bhushan, *Nanotechnology* **16**:2309 (2005).
- [30] R. M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, R. Luthi, L. Howald, H. J. Guntherodt, M. Fujihira, H. Takano, and Y. Gotoh, *Nature* **359**:133 (1992).

- [31] H. Hölscher, H. Fuchs, and L. Jansen, *Physical Review Letters* **104** (2010).
- [32] H. Hölscher and U. Schwarz, *Physical Review B* **57** (1998).
- [33] M. Ternes and F. Giessibl, *Science* **319** (2008).
- [34] J. Krim, D. H. Solina, and R. Chiarello, *Physical Review Letters* **66**:181 (1991).
- [35] J. Krim, *Langmuir* **12**:4564 (1996).
- [36] A. Socoliuc and R. Bennewitz, *Physical Review Letters* **92** (2004).
- [37] U. Wyder, A. Baratoff, E. Meyer, L. N. Kantorovich, J. David, S. Maier, T. Filleter, and R. Bennewitz, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **25**:1547 (2007).
- [38] E. Meyer, *Tribology Letters* **39** (2010).
- [39] M. Seizo, *Surface Science Reports* **23** (1996).
- [40] M. Hirano and K. Shinjo, *Physical Review B* **41** (1990).
- [41] M. Sorensen and K. Jacobsen, *Physical Review Letters* **77** (1996).
- [42] M. Dienwiebel, N. Pradeep, G. S. Verhoeven, H. W. Zandbergen, and J. W. M. Frenken, *Surface Science* **576**:197 (2005).
- [43] U. Schwarz, O. Zwörner, and P. Köster, *Phys. Rev. B* **56** (1997).
- [44] S. Medyanik and R. Carpick, *Physical Review Letters* (2006).
- [45] E. Gnecco, E. Meyer, and R. Roth, *Tribology Letters* **39** (2010).
- [46] N. N. Gosvami, T. Filleter, and R. Bennewitz, *Tribology Letters* **39** (2010).
- [47] B. Bhushan and S. Sundararajan, *Acta Materialia* **46**:3793 (1998).
- [48] S. Sundararajan and B. Bhushan, *Journal of Applied Physics* **88**:4825 (2000).
- [49] F. Hausen, M. Nielinger, S. Ernst, and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **53**:6058 (2008).
- [50] R. Schwöbel and E. Shipsey, *Journal Of Applied Physics* **37** (1966).
- [51] S. Bose, TU Berlin PhD Thesis (2000).
- [52] H. Hölscher, D. Ebeling, and U. D. Schwarz, *Physical Review Letters* **101**:246105 (2008).
- [53] H. Bluhm and U. Schwarz, *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **61** (1995).
- [54] H. J. Butt, K. Graf, and M. Kappel, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, 2003.
- [55] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997.
- [56] U. Hartmann, *Journal Of Vacuum Science & Technology B* **9** (1991).
- [57] M. Binggeli, R. Christoph, H.-E. Hintermann, J. Colchero, and O. Marti, in *Nanotechnology*, Vol. 4, 1993, p. 59.
- [58] G. H. Kelsall, Y. Y. Zhu, and H. A. Spikes, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **89**:267 (1993).
- [59] Y. Y. Zhu, G. H. Kelsall, and H. A. Spikes, *Tribology Transactions* **37**:811 (1994).
- [60] A. Marti, G. Hahner, and N. D. Spencer, *Langmuir* **11**:4632 (1995).
- [61] A. Labuda, F. Hausen, N. N. Gosvami, P. H. Grul'tter, R. B. Lennox, and R. Bennewitz, *Langmuir* **27**:2561 (2011).
- [62] W. Kautek, S. Dieluweit, and M. Sahre, *Journal of Physical Chemistry B* **101**:2709 (1997).
- [63] E. Gaub and A. Fornof, *Nano Letters* (2011).
- [64] M. Nielinger, F. Hausen, N. Podghainiy, and H. Baltruschat, in *Friction, Wear and Wear Protection* (A. Fischer and K. Bobzin, eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2009, p. 178.
- [65] F. Hausen, M. Nielinger, S. Ernst, and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **53**:6058 (2008).
- [66] M. Nielinger and H. Baltruschat, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**:3965 (2007).

- [67] M. Kleinert, A. Cuesta, L. A. Kibler, and D. M. Kolb, *Surface Science* **430**:L521 (1999).
- [68] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, and R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **107**:205 (1980).
- [69] L. A. Kibler, *Preparation and Characterization of Noble Metals Single Crystal Electrodes*, University of Ulm, 2003.
- [70] G. J. Edens, X. Gao, and M. J. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **375**:357 (1994).
- [71] D. M. Kolb, *Angew. Chem.* **113**:1198 (2001).
- [72] F. Hernandez and H. Baltruschat, *Journal of Solid State Electrochemistry* **11**:877 (2007).
- [73] F. Hernandez and H. Baltruschat, *Langmuir* **22**:4877 (2006).
- [74] A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming, and R. Vogel, *Surface Science* **324**:L343 (1995).
- [75] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, and D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **484**:73 (2000).
- [76] R. Vogel, I. Kamphausen, and H. Baltruschat, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **96**:525 (1992).
- [77] X.-Y. Xiao, in *Department of Chemistry*, Xiamen University, Xiamen, 2000.
- [78] J. M. Orts, A. Fernández-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, and J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **327**:261 (1992).
- [79] R. Gomez, V. Climent, J. M. Feliu, and M. J. Weaver, *Journal of Physical Chemistry B* **104**:597 (2000).
- [80] U. Schwarz and P. Koester, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996).
- [81] R. Liithi and E. Meyer, *Surface Science* (1995).
- [82] M. H. Holzle, U. Retter, and D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **371**:101 (1994).
- [83] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb, and R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **64**:2929 (1991).
- [84] R. J. Behm, O. M. Magnussen, and F. Möller, *Electrochimica Acta* **40**:1259 (1995).
- [85] X. H. Xia, L. Nagle, R. Schuster, O. M. Magnussen, and R. J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**:4387 (2000).
- [86] D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**:1421 (1994).
- [87] M. S. Zei, G. Qiao, G. Lehmpfuhl, and D. M. Kolb, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* **91**:349 (1987).
- [88] M. Sadakane and E. Steckhan, *Chemical Reviews* **98**:219 (1998).
- [89] L. J. Wu S., *Progress in Surface Science* (1995).
- [90] J. E. T. Andersen, G. BechNielsen, P. Moller, and J. C. Reeve, *Journal of Applied Electrochemistry* **26**:161 (1996).
- [91] U. Stimming, R. Vogel, D. M. Kolb, and T. Will, *Journal of Power Sources* **43**:169 (1993).
- [92] Z. Shi and J. Lipkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **365**:303 (1994).
- [93] C. E. Täubert, M. Petri, and D. M. Kolb, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **221**:1493 (2007).
- [94] E. Herrero, L. J. Buller, and H. D. Abruña, *Chemical Reviews* **101**:1897 (2001).
- [95] J. Liu, J. Lei, N. Magtoto, S. Rudenja, M. Garza, and J. A. Kelber, *Journal of the Electrochemical Society* **152**:G115 (2005).
- [96] H. Naohara, S. Ye, and K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry B* **102**:4366 (1998).
- [97] J. Tang, M. Petri, L. A. Kibler, and D. M. Kolb, *Electrochimica Acta* **51**:125 (2005).
- [98] L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, and D. M. Kolb, *Surface Science* **443**:19 (1999).

- [99] F. Hernandez, J. Sanabria-Chinchilla, M. P. Soriaga, and H. Baltruschat, in Electrode Processes VII, Vol. 18 (V.I. Birss, M. Josowicz, D. Evans, and M. Osawa, eds.), Electrochemical Society Proceedings, Pennington, 2004, p. 15.
- [100] L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani, and A. Wieckowski, *Surface Science* 199:183 (1988).
- [101] F. Kitamura, M. Takahashi, and M. Ito, *Surface Science* 223:493 (1989).
- [102] C. M. Vitus, S.-C. Chang, B. C. Schardt, and M. J. Weaver, *Journal of Physical Chemistry* 95:7559 (1991).
- [103] K. A. Friedrich, K.-P. Geyzers, U. Linke, U. Stimming, and J. Stumper, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 402:123 (1996).
- [104] V. R. Stamenkovic, M. Arenz, C. A. Lucas, M. E. Gallagher, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *Journal of the American Chemical Society* 125:2736 (2003).
- [105] I. Oda, J. Inukai, and M. Ito, *Chemical Physics Letters* 203:99 (1993).
- [106] H. Baltruschat, U. Bringemeier, and R. Vogel, *Faraday Discuss.* 94:317 (1992).
- [107] R. Vogel and H. Baltruschat, *Surface Science Letters* 259:L739 (1991).
- [108] F. Lu, G. N. Salaita, H. Baltruschat, and A. T. Hubbard, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 222:305 (1987).
- [109] R. Hiesgen, I. Wehl, S. Helmly, and A. Haug, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 662 (2011).
- [110] R. Subbaraman, D. Strmcnik, V. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *The Journal of Physical Chemistry C* 114:8414 (2010).
- [111] R. Subbaraman, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *ChemPhysChem* 11:2825 (2010).
- [112] A. M. Gomez-Marin, A. Berna, and J. M. Feliu, *Journal of Physical Chemistry C* 114:20130 (2010).
- [113] M. Ahmed, D. Morgan, and G. Attard, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* (2011).
- [114] R. Hiesgen, D. Eberhardt, and E. Aleksandrova, *Fuel Cells* 6 (2006).
- [115] H. Baltruschat and J. Heitbaum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 157:319 (1983).
- [116] M. Hoon-Khosla, W. R. Fawcett, A. C. Chen, J. Lipkowski, and B. Pettinger, *Electrochimica Acta* 45:611 (1999).
- [117] A. G. Brolo, D. E. Irish, and J. Lipkowski, *Journal of Physical Chemistry B* 101:3906 (1997).
- [118] L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, and D. E. Irish, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 307:241 (1991).
- [119] S. Wu, J. Lipkowski, O. M. Magnussen, B. M. Ocko, and T. Wandlowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 446:67 (1998).
- [120] L. Ang, R. S, and S. N, *Soft Matter* 8 (2012).

Addendum
Teil 1

F_N (nN)	A (nm ²)							
	65	125	140	150	190	200	370	730
5	6,32 5		10,5 4	11 2,5	12,8 2,7			
10	9,99 6		16,5 4,4	17,4 3,8				
15	13 6,8		21,7 6,2	22,7 5,2	26,5 3,1	27,5 3,1/4	41,2 1,4	64 1
20		23,8 5,2	26 7,7	27,5 6,2		33,2 5		
25		27,6 5,9	30,4 11		37,1 3,7	38,5 5,2	56,6 1,8	89,5 1,8
30		32 6,3				43,5 3,9/6,9	64 3	
35		34,5 6,7/7,3			46,4 4,7	48 5,1/7,7	70,7 3,4	112 3
40						52,3 5,9		
45		41 9/9,3				56,7 6,9	83,5 6,8	132 3,9
50						61 7,6		

Tabelle 2 Die reale Kontaktfläche (dicker Schrift) und Lateralkraft (dünnere Schrift) bei bekommenen Normalkraft

Dabei merken wir, dass der roten Schrift in Tabelle sich die Werte zur Kontaktfläche (A) bezieht.

Teil 2

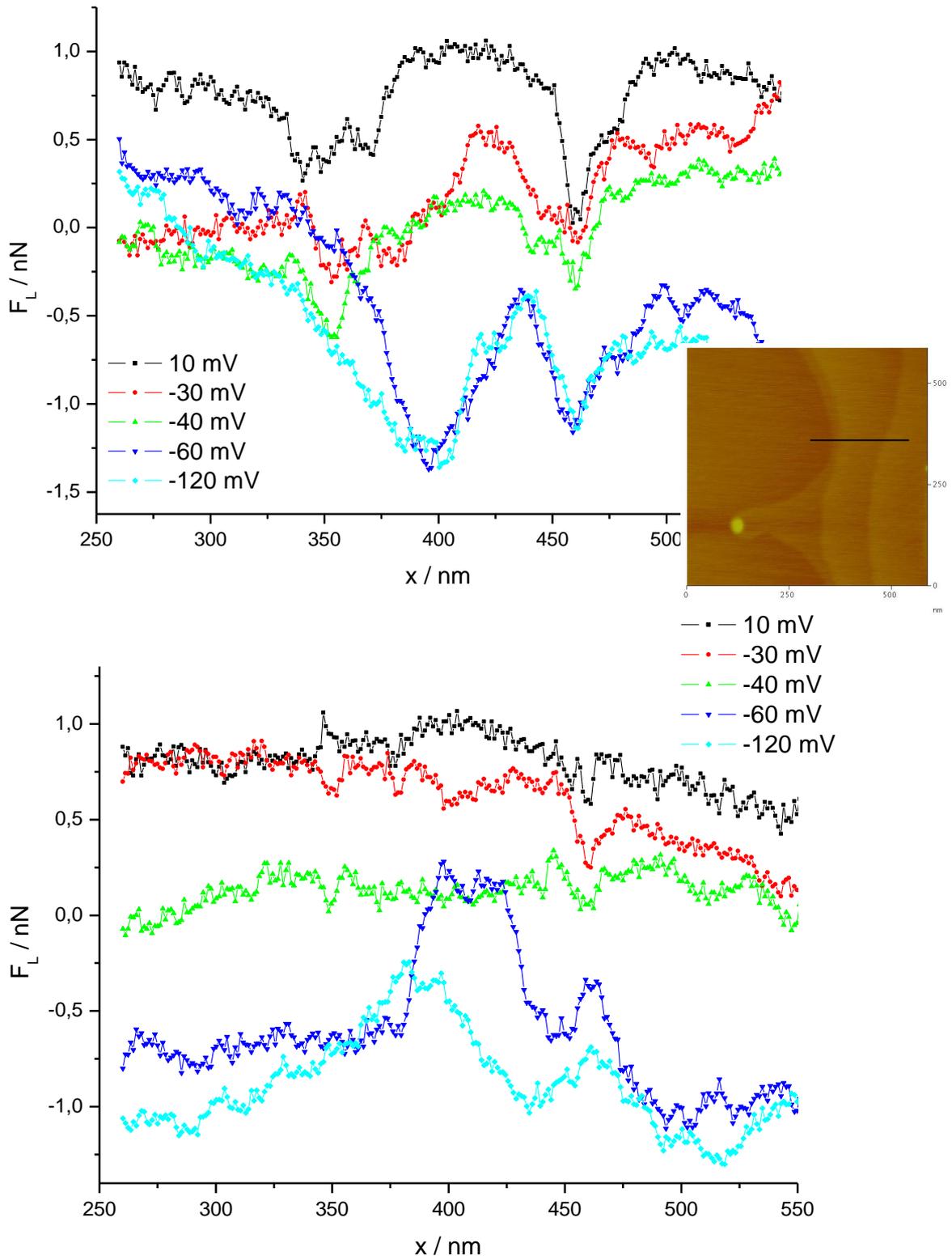
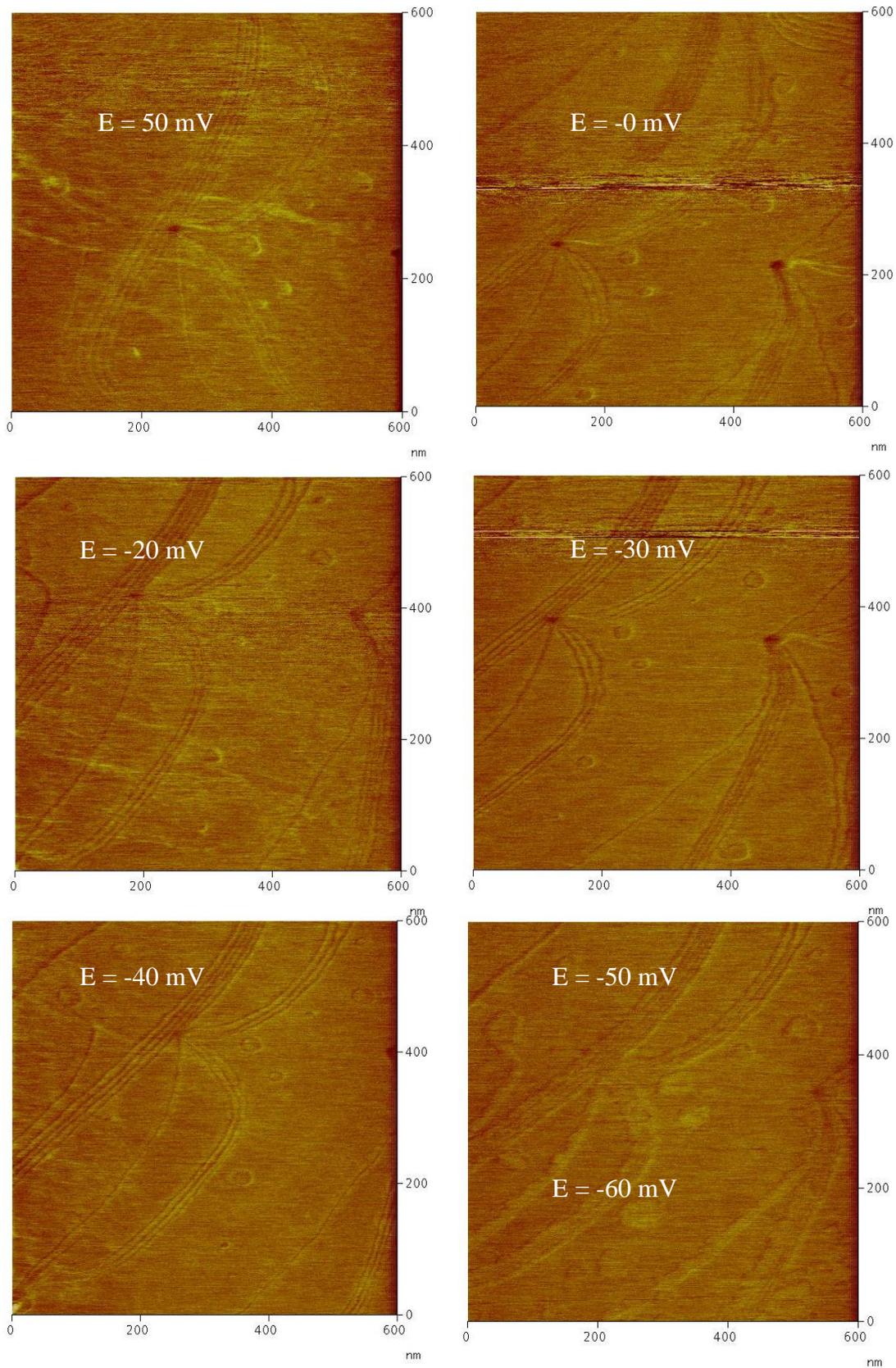


Abb. Querschnitte für Trace (oben) und Retrace (unten) Scanrichtungen für die Stelle markierte auf der eingefügten Topografie-Bild

Teil 3

retrace



trace

