

**Untersuchung der temperaturabhängigen
Kontaktalterung nanoskaliger Kontakte mittels
Rasterkraftmikroskopie**

Analysis of temperature dependent contact aging of nano-scale contacts
by atomic force microscopy

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von
M.Sc.
Matthias Vorholzer
geboren am 14.10.1988 in Reutlingen

Justus-Liebig-Universität Gießen
Institut für Angewandte Physik
Arbeitsgruppe Schirmeisen

Mai 2019

Zusammenfassung

Die präzise Kontrolle von tribologischen Eigenschaften auf der atomaren Ebene ist von besonderem Interesse für das Forschungsfeld der Tribologie. Dabei klaffen bisher noch Lücken im Verständnis der grundlegenden Ursachen von Reibung und deren quantitativer Beschreibung, wobei diese Arbeit einen Beitrag dazu liefern soll, um diese Lücken zu schließen. Ein Schlüsselkonzept der Tribologie ist die Beschreibung der Dynamik der Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Körpern, wodurch sowohl Gleitreibung als auch Haftreibung gleichermaßen beschrieben werden können. In Bezug auf diese Dynamik wird auch von Kontaktalterung gesprochen.

Für die Beschreibung der Kontaktalterung wird zunächst eine treffende Definition derselben thematisiert, mit dem Ergebnis, dass diese sich ideal über die Steifigkeit des Kontaktes messen lässt. Zur Untersuchung wurden gezielte Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Kontaktalterung mit einem Ultrahochvakuum-Rasterkraftmikroskop mit verschiedenen Materialkombinationen durchgeführt, wobei der Fokus dieser Arbeit auf der detaillierten Beschreibung von SiO_2 - SiO_2 -Kontakten liegt. Es wird dabei das sogenannte *Slide-Hold-Slide*-Protokoll für die Messungen eingesetzt.

Anhand von Simulationen wird die Dynamik dieser Kontakte beschrieben, wobei sich insbesondere die Temperaturabhängigkeit als wesentlich für die Überprüfung bestehender Modelle herauskristallisiert. Dabei wurden chemische Interaktionen in der Grenzfläche als Triebfeder der Kontaktalterung identifiziert, während die mechanischen Eigenschaften nur eine untergeordnete Rolle spielen. Es wird folglich eine Zunahme der Kontaktqualität anstelle der Kontaktquantität als Ursache für Kontaktalterung der verwendeten Proben ermittelt. Mit den gewonnenen Erkenntnissen für SiO_2 - SiO_2 -Kontakte können dann Ansätze für die Beschreibung weiterer Materialkombinationen erstellt werden.

Anhand der Ergebnisse wird ein direkter Zusammenhang zwischen dem Verständnis von Kontaktalterung mit den tribologischen Eigenschaften wie Gleit- und Haftreibung aufgezeigt.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundkonzepte und Modelle der Tribologie | 7 |
| 2.1 | Kontaktmechanik-Modelle | 10 |
| 2.2 | Das Prandtl-Tomlinson-Modell | 14 |
| 2.3 | Das thermisch aktivierte PT-Modell | 17 |
| 2.4 | Das Frenkel-Kontorova-Modell | 20 |
| 2.5 | Das mechano-kinetische Modell | 22 |
| 2.6 | Molekulardynamik-Simulationen | 25 |
| 2.7 | Haftreibung | 26 |
| 3 | Kontakalterung und Verschleißtheorien | 29 |
| 3.1 | Kontakalterung | 29 |
| 3.2 | Verschleiß | 34 |
| 3.2.1 | Verschleißtheorien auf der Makroskala | 34 |
| 3.2.2 | Verschleißtheorien auf der Nanoskala | 36 |
| 4 | Rasterkraftmikroskopie | 39 |
| 4.1 | Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe | 39 |
| 4.1.1 | Elektrostatische Kräfte | 40 |
| 4.1.2 | Van-der-Waals-Kräfte und Pauli-Repulsion | 40 |
| 4.1.3 | Chemische Kräfte | 42 |
| 4.2 | Rasterkraftmikroskopie | 43 |
| 4.2.1 | Die grundlegende Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops | 43 |
| 4.2.2 | Kraft-Abstands-Kurven und Normalkraft | 46 |
| 4.2.3 | Der Kontaktmodus | 49 |
| 4.2.4 | Dynamische Modi | 53 |
| 4.2.5 | Kraftkalibrierung | 54 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Versuchsaufbau | 61 |
| 5.1 | UHV-Kammer | 61 |
| 5.2 | Aufbau des AFMs | 64 |
| 5.3 | Proben und Spitzen | 66 |
| 5.3.1 | Präparation der Spitzen | 66 |
| 5.3.2 | Präparation der Proben | 67 |
| 6 | Das Slide-Hold-Slide-Protokoll und Überlegungen zu dessen Eignung | 71 |
| 6.1 | Slide-Hold-Slide-Messungen | 71 |
| 6.2 | Gleitreibung | 75 |
| 6.3 | Kriechen des Kontaktes | 76 |
| 6.4 | Verschleiß | 81 |
| 6.4.1 | Verschleiß innerhalb einer SHS-Messung | 82 |
| 6.4.2 | Verschleißbestimmung anhand von Referenzmessungen | 84 |
| 6.4.3 | Vorher-Nachher-Vergleich der Topographie | 86 |
| 7 | Ergebnisse zur Kontaktalterung | 95 |
| 7.1 | Kontaktalterung bei SiO ₂ auf SiO ₂ | 95 |
| 7.1.1 | Haftreibung | 95 |
| 7.1.2 | Kontaktsteifigkeit | 97 |
| 7.1.3 | Vergleich von Haftreibung und Kontaktsteifigkeit | 101 |
| 7.2 | Kontaktalterung bei Diamant auf SiO ₂ | 103 |
| 7.3 | Kontaktalterung bei Diamant auf Si(111) | 106 |
| 7.4 | Verteilung der k_{eff} -Werte | 111 |
| 8 | Numerische Modelle zur Kontaktalterung | 117 |
| 8.1 | Reaktionsgeschwindigkeits-Rechnung | 118 |
| 8.1.1 | 1-Niveau-Verteilung | 119 |
| 8.1.2 | Ein-Niveau-Verteilung mit Scherspannung | 122 |
| 8.1.3 | Zwei-Niveau-Verteilung mit Scherspannung | 124 |
| 8.1.4 | Zwei-Niveau-Verteilung mit Scherspannung und Bindungsbruch | 127 |
| 8.2 | MD-Simulationen zu Kontaktalterung | 129 |
| 9 | Zusammenfassung und Ausblick | 133 |

1 Einleitung

Reibung ist ein Phänomen, welches omnipräsent bei Alltagserfahrungen ist. Im Allgemeinen ist Reibung immer dann zu finden, wenn zwei Körper im Kontakt miteinander sind. Reibung kann dabei einmal in Form von Gleitreibung auftreten, also sobald sich diese Körper in relativer Bewegung zueinander befinden, und dann zu einer Energiedissipation in der Grenzfläche führen. Ferner gibt es noch die Haftreibung, welche auftritt, wenn eine wirkende Kraft zu gering ist um eine relative Bewegung zu initiieren.

Es handelt sich dabei um einen Prozess, bei dem im Allgemeinen je nach Situation unterschiedlichste Eigenschaften als optimal betrachtet werden können, abhängig davon, inwiefern Reibung für den Prozess notwendig ist. Daher ist es zum Erreichen maßgeschneiderter Reibungseigenschaften von elementarer Bedeutung, die zu Grunde liegenden Prozesse zu verstehen. Für das Verständnis und die Optimierung dieser Prozesse existiert ein eigener Wirtschafts- und Wissenschaftszweig, die Tribologie (*griech.: tribein = reiben, logos = Lehre*). Insbesondere durch die Miniaturisierung vieler Komponenten nimmt die Bedeutung von tribologischen Eigenschaften beständig zu, da mit abnehmender räumlicher Ausdehnung die Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu Bulkeigenschaften an Bedeutung gewinnen. Dies trifft beispielsweise auf die Herstellung von Komponenten für elektronische [Martin, 2005], optische [Pita et al., 2008] und medizinische Geräte [Wagner et al., 2006] zu.

Das große Potential der Forschung bei Reibungsprozessen wurde schon früh erkannt, so gibt es erste Zeugnisse von gezielter tribologischer Einflussnahme bereits bei den Ägyptern ca. 1880 v. Chr. [Bartz, 1988]. Dort wurde durch den Einsatz von Flüssigkeiten - vermutlich Wasser - die Rollreibung beim Transport von Steinblöcken über Holzstämmen reduziert. Erste systematische Untersuchungen zu Reibung sowie die Einführung des Reibungskoeffizienten μ als Maßeinheit für das Verhältnis von Reibungskraft zu Gewichtskraft sind von Leonardo da Vinci überliefert. Nach seinen Studien ist Reibung proportional zur Normalkraft und unabhängig von der Größe der Kontaktfläche. Seine Manuskripte gerieten jedoch in Vergessenheit, sodass im

1 Einleitung

Jahre 1699 der französische Physiker Guillaume Amontons ähnliche Untersuchungen anstellte [Wisniak, 2005] und zusätzlich eine Unabhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit fand. Zusammen mit weiteren Untersuchungen von Charles Augustin de Coulomb im Jahre 1785 wurden grundlegende phänomenologische Gesetzmäßigkeiten gefunden, welche bis ins 20. Jahrhundert den Wissenskern der Grundlagenforschung zu (trockener) Reibung darstellen. Eine Grundannahme war, dass Reibung durch die Rauheit der Kontaktflächen hervorgerufen wird - eine Annahme, die sich nicht mit makroskopischen Experimenten validieren lässt.

Die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops (engl. *atomic force microscope*, AFM) von Binnig im Jahre 1986 markiert den Beginn detaillierter Studien zu tribologischen Prozessen [Binnig et al., 1986]. Mit dem AFM ist es erstmals möglich gewesen, die untersuchte Grenzfläche auf eine einzelne Asperität zu limitieren und diese unter kontrollierten Bedingungen in einen wohldefinierten mechanischen Kontakt zu bringen. Seither hat eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Studien das Wissen über Reibungseffekte massiv erweitert. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Kontaktgeometrie [Baumberger and Caroli, 2006, Charrault et al., 2008], die Reaktivität der Oberflächen [Petzold et al., 2018], der Abrieb [Kato, 2000] und Umgebungsbedingungen wie die Atmosphäre [Sasaki, 1989] und die Temperatur [Spijker et al., 2013] die beobachteten Reibungsprozesse dramatisch beeinflussen können. Gemäß verschiedener Modelle, welche in Kapitel 2 noch näher erläutert werden, spielt die Temperatur eine wichtige Rolle für das tribologische Verhalten. Dennoch ist dieser Faktor in experimentellen Arbeiten häufig nicht systematisch untersucht.

Aktuell existiert noch kein universelles Modell für die Beschreibung von Reibungsprozessen, sondern lediglich für jeweils einzelne Aspekte spezialisierte Modelle. Das Modell von Dieterich and Kilgore [1994] ist dabei ein sehr erfolgreiches Modell, insbesondere auf der Makroskala, und wird auch als Geschwindigkeits- und Zustands-Reibungsgesetz (engl. *rate-and-state friction law*) bezeichnet. In diesem Modell wird den Einfluss von Geschwindigkeit und die zeitabhängige Stärke von Kontakten beschreiben. Dieses Modell beschreibt die Reibungsprozesse phänomenologisch und daher kann aus diesem Modell nicht direkt abgeleitet werden, welche physikalischen Prozesse für die Beschreibung von Reibung relevant sind.

Auf der Nanoskala ist das Prandtl-Tomlinson-Modell etabliert für die Beschreibung der Bewegung eines einzelnen Atoms in einer periodischen Oberfläche, wobei sich diese Bewegung aus alternierenden Haft- und Gleitphasen (engl. *stick-slip*) zusammensetzt [Prandtl, 1928, Tomlinson, 1929]. Zu dem Prandtl-Tomlinson-Modell gibt es eine

Reihe an Erweiterungen, welche weitere Aspekte in die Betrachtung einbeziehen, wie beispielsweise den Einfluss von Temperatur [Gnecco et al., 2000, Krylov et al., 2005, Sang et al., 2001]. Damit eignet sich das Prandtl-Tomlinson-(PT-)Modell für ein grundlegendes Verständnis, setzt jedoch ideale Bedingungen voraus und kann daher nicht direkt auf makroskopische Objekte übertragen werden.

Auch zwischen diesen Extremen für die Skala der Kontaktgröße existieren Modelle, wie beispielsweise das Mechano-Kinetik-Modell [Barel et al., 2010, Filippov et al., 2004, Persson, 1995]. Hier wird ein Kontakt durch die Ausbildung und das Aufbrechen einer Vielzahl individueller Verbindungen modelliert. Dieses Modell gehört zu den Multikontakt-Modellen, es wird also die Wechselwirkung in der Grenzfläche durch eine Vielzahl individueller Kontakte beschrieben. Dadurch schlägt diese Kategorie von Modellen eine Brücke schlägt dem Modellen nanoskaliger und makroskaliger Reibung. Zusätzlich eignen sich diese Multikontakt-Modelle ideal für die Beschreibung von Reibungsprozessen in einem AFM. Es wird zwar idealisiert angenommen, dass in einem AFM nur einzelne Atome den Kontakt zwischen Spitze und Probe herstellen, realistische Beschreibungen des Kontakts in einem AFM stellen dies jedoch infrage [Mo et al., 2009]. Für einen akkuraten Vergleich zwischen den Vorhersagen von Multikontakt-Modellen und experimentellen Beobachten müssen jedoch auch die räumliche und zeitliche Verteilung der Kontakte berücksichtigt werden [Liu and Szlufarska, 2012].

Dabei enthalten das Mechano-Kinetik-Modell sowie das Geschwindigkeits- und Zustands-Reibungsgesetz eine spannende Komponente, welche ideal für Untersuchungen von Reibungsprozessen geeignet ist: die Kontaktalterung. Kontaktalterung bedeutet, dass abhängig von der Ruhezeit die nötige Kraft zum Aufbrechen des Kontaktes ansteigt, woraus letztlich auch der Unterschied zwischen Haft- und Gleitreibung hervorgerufen wird. Einschlägige Untersuchungen zu diesem Effekt sind für lange Zeit auf die Makroskala beschränkt gewesen, insbesondere ist hier die Seismologie zu nennen [Brace and Byerlee, 1966, Nakatani, 2001]. Auf der Nanoskala ist dieser Effekt erst wesentlich später eindeutig nachgewiesen worden [Li et al., 2011]. Bei Betrachtung der Kontaktalterung werden die zeitlich veränderlichen Interaktionen zwischen den Körpern in den Vordergrund gestellt. Die Kontaktalterung eignet sich daher für die Untersuchung sowohl statischer als auch dynamischer Reibungseffekte, da beide Aspekte gleichzeitig durch Alterung beschrieben werden können. Dennoch wird dieses Vorgehen bisher selten eingesetzt gegenüber einer direkten Messung von Haftbeziehungsweise Gleitreibung. Zusätzlich können anhand des genauen Verlaufs der Al-

1 Einleitung

terung Rückschlüsse auf die physikalischen Ursachen für Reibung gefunden werden, was beispielsweise anhand der Alterungsrate untersucht werden kann.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Kontaktalterung bei nanoskaligen Kontakten zu verstehen und damit einen Grundstein zu legen, um die physikalischen Ursachen von Reibung zu verstehen. Wesentlich hierfür ist auch der Zugang zur Kontaktsteifigkeit als eine neue Messgröße im Kontext dieser Reibungsphänomene. Weiterhin wird ein neues Modell für die Beschreibung von Kontaktalterung entwickelt, welches unmittelbar den Einfluss verschiedener Materialparameter und experimentellen Konfigurationen auf die erwarteten Alterungseffekte aufzeigen kann.

Zur Erreichung dieses Ziels werden mit einem AFM gezielt die Reibungseigenschaften von Diamant- und Siliziumspitzen auf einem Siliziumwafer untersucht. Silizium eignet sich zum einen, da es das häufigste Element in der Erdkruste ist und damit eine ausgezeichnete Referenz zu seismologischen Untersuchungen darstellt [Taylor, 1964]. Zum anderen ist Silizium für moderne Anwendungen auf der Nanoskala relevant als zentrales Material der Halbleiterfertigung für Nanosystemtechnik (engl. *nano electromechanical systems*, NEMS). Experimentell wurden die Untersuchungen mit dem *Slide-Hold-Slide*-Protokoll (SHS-Protokoll) durchgeführt, wobei durch Variation der Haltezeit gezielte Alterung des Kontaktes erreicht werden kann. Sämtliche Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, um Grenzflächenkontamination gering zu halten. Bei den Messungen ist ein Schwerpunkt die Untersuchung der Kontaktalterung und insbesondere deren Temperaturabhängigkeit. Dazu werden weitere Dynamiken der Grenzflächen untersucht, beispielsweise der Verschleiß an Spitze und Probe sowie der Aufbruchprozess der Kontakte. Durch Betrachtung dieser Eigenschaften soll auch der Gültigkeitsbereich bestehender Theorien und Modelle erörtert werden. An diesem Punkt knüpft ein selbst entworfenes Modell an, welches auf Grundlage von chemischen Bindungen und Scherkräften Alterungsprozesse abbilden kann.

In Kapitel 2 wird eine kurze historische Einordnung von Modellen zur Nanotribologie gegeben. Es werden dann in Kapitel 3 die bisherigen Erkenntnisse in Bezug auf die Kontaktalterung zusammengefasst und in diesem Kontext werden auch Modelle zu Verschleiß vorgestellt. Die grundlegende Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops sowie die relevanten Wechselwirkungskräfte werden in Kapitel 4 vorgestellt. Die Details der UHV-Kammer, des verwendeten AFM sowie der eingesetzten Proben und Spitzen werden in Kapitel 5 erläutert. Für die Messungen ist ein einheitliches Messprotokoll notwendig, welches in Kapitel 6 vorgestellt wird. Es werden dabei außerdem weitere Überlegungen über mögliche Fehlerquellen dieses Messprotokolls angestellt.

Mit diesen Überlegungen können dann die eigentlichen Messungen diskutiert werden (vgl. Kap. 7). Um die Ergebnisse mit bestehenden Theorien zu vergleichen, wurden zwei verschiedene numerische Modelle für die Modellierung von Kontaktalterung verwendet (vgl. Kap. 8). Anschließend werden die Ergebnisse der Messungen und der Modelle verglichen und zusammengefasst (vgl. Kap. 9).

2 Grundkonzepte und Modelle der Tribologie

Der Begriff *Tribologie* stammt von dem griechischen Wort $\tau\rho\acute{\iota}\beta\omega$ (tribo), zu deutsch reiben oder abnutzen, sowie $\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$ (logos), also der Lehre. Unter dem Begriff der Reibungslehre sind alle Bereiche aus Wissenschaft und Technologie subsumiert, welche sich mit wechselwirkenden Grenzflächen in relativer Bewegung zueinander beschäftigen. Ein wesentliches Thema in der Tribologie ist die Reibung, beziehungsweise genauer Reibungskraft, welche der relativen Bewegung zweier Körper zueinander entgegenwirkt. Ebenfalls in den Feld der Tribologie fallen auch Untersuchungen zu Verschleißerscheinungen durch Reibung sowie die Eigenschaften von Schmierstoffen zur Optimierung von Reibung und Verschleiß.

Es gibt drei Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung von Reibung, welche für lange Zeit das Fundament aller Beschreibungen von Reibung bildeten [*Persson, 2000*]:

1. Die Reibungskraft F_{fric} ist proportional zur Normalkraft F_{load} : $F_{fric} = \mu \cdot F_{load}$
2. F_{fric} ist unabhängig von der scheinbaren Kontaktfläche: $F_{fric}(A) = F_{fric}$
3. F_{fric} ist unabhängig von der Relativgeschwindigkeit: $F_{fric}(v) = F_{fric}$

Obwohl die ersten systematischen Untersuchungen von Leonardo da Vinci (1452-1519) stammen, wird ihm die Entdeckung dieser Gesetzmäßigkeiten nicht zugeschrieben, da seine Manuskripte zu diesen Untersuchungen unveröffentlicht blieben. Die ersten beiden dieser Gesetze wurden unabhängig von den Arbeiten da Vincis von Guillaume Amontons (1663-1705) entdeckt und daher auch als *Amontons Gesetze* bezeichnet.

Das erste Gesetz enthält den Reibungskoeffizienten μ , für welchen $0 < \mu < \infty$ gilt [*Bartlett, 1944*]. Dieser Koeffizient hängt von den beteiligten Materialien ab und dient als erste Einschätzung für die makroskopischen Reibungseigenschaften dieser

Materialien. Der Koeffizient kann bisher nur empirisch bestimmt und nicht theoretisch berechnet werden. Das dritte der oben genannten Reibungsgesetze wird Charles Augustin de Coulomb (1736-1806) zugeschrieben.

Insgesamt lassen sich mit diesen drei Zusammenhängen eine Vielzahl makroskopischer Reibungsphänomene beschreiben, sowohl für geschmierte als auch für trockene Kontakte, und haben sich als vielseitig einsetzbar erwiesen. Die Reibungsgesetze können auf der Makroskala zwar als brauchbare Abschätzung verwendet werden, es zeigt sich jedoch insbesondere auf der Nanoskala, dass diese Gesetze die auf der Nanoskala ablaufenden Prozesse im Detail nicht mehr angemessen modellieren. Beispielsweise haben Untersuchungen von Reibungseffekten gezeigt, dass bei der Modellierung der auftretenden Reibungskräfte die Temperatur [Jansen et al., 2010, Schirmeisen et al., 2006], die Scangeschwindigkeit [Barel et al., 2011, Feldmann et al., 2014], die Normalkraft [Evtigneev et al., 2006] sowie die Rauheit [Marchetto et al., 2008] berücksichtigt werden müssen. In den klassischen makroskopischen Beschreibungen kommen diese Variablen jedoch nicht vor. Weiterhin sind diese drei Gesetzmäßigkeiten eine rein phänomenologische Beschreibung von Reibungsprozessen, weswegen sich aus diesen Gesetzen kein tiefgreifendes Verständnis von Reibungsprozessen ableiten lässt.

Ein Weg, um der Ursache von Reibung auf die Spur zu kommen, setzt eine detaillierte Betrachtung der Oberfläche voraus. Beispielsweise haben Bowden and Tabor [1942] starke Hinweise darauf gefunden, wieso die Oberflächenrauheit einen großen Einfluss haben könnte. Bei näherer Betrachtung besitzt jede makroskopisch glatte Oberfläche eine endliche Rauheit, es gibt also Erhöhungen, auch Asperitäten genannt, und Vertiefungen in ihrer Struktur. Bringt man zwei solche Oberflächen in Kontakt miteinander, treffen hauptsächlich die Asperitäten auf die gegenüberliegende Kontaktfläche (vgl. Abb. 2.1). Dabei verbleibt ein großer Teil der scheinbaren makroskopischen Kontaktfläche A_M mit einem endlichen Abstand zueinander [Greenwood and Williamson, 1966]. Daraus folgt, dass die Kontaktfläche A_N auf nanoskaliger Ebene zwischen den zwei Oberflächen deutlich kleiner ist als die scheinbare Kontaktfläche auf makroskopischer Ebene, also $A_M \gg A_N = \sum_{i=0}^n A_{N,i}$. Noch komplexer wird die Definition einer tatsächlichen Kontaktfläche, wenn berücksichtigt wird, dass auch innerhalb der einzelnen Asperitäten nicht alle möglichen Bindungen ausgebildet sein müssen. So kann man als atomare Kontaktfläche einer Asperität $A_{A,j}$ definieren über die tatsächlich ausgebildeten Bindungen in der Asperität in Verhältnis zu der Gesamtzahl der theoretisch möglichen Bindungen (vgl. Abb. 2.1d). Dann ist diese atomare Kontaktfläche höchstens genauso groß wie die nanoskalige Kontaktfläche der Aspe-

rität $\sum_{j=0}^m A_{A,j} \leq A_{N,i}$. Die mikroskopischen Asperitäten und deren Eigenschaften bestimmen maßgeblich die Reibungseigenschaften des Kontaktes, wie unter anderem die Rauheit der Oberfläche sowie die Adhäsion in dem Kontakt [Persson et al., 2004].

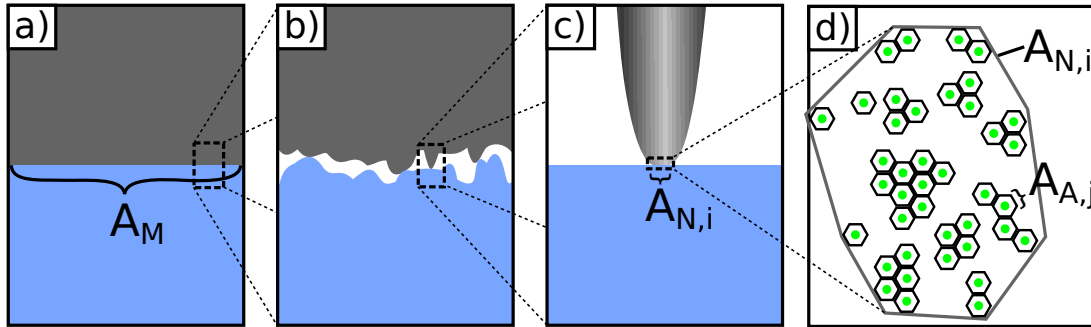


Abbildung 2.1: Darstellung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf die Kontaktfläche. **a)** Eine auf der Makroskala glatte Oberfläche mit der scheinbaren Kontaktfläche A_M . **b)** Auf mikroskopischer Ebene ist davon auszugehen, dass die reale Kontaktfläche aus n Einzelkontakten (Asperitäten) besteht. **c)** Die Kontaktfläche Asperitäten ist zusammengenommen deutlich kleiner als die makroskopische Kontaktfläche. **d)** Jede Asperität besteht wiederum aus Bindungen zwischen den Grenzflächen, wobei typischerweise nicht alle grundsätzlich möglichen Bindungen ausgebildet sind [Mo et al., 2009]. Weist man jeder Bindung eine Kontaktfläche zu, gibt es zusätzlich einen Unterschied zwischen nanoskaliger $A_{N,i}$ und atomarer $A_{A,j}$ Kontaktfläche innerhalb einer Asperität.

Unter der Annahme, dass die mikroskopische Struktur der Oberfläche maßgeblich die Reibungseigenschaften mitbestimmt, kann als nächster sinnvoller Schritt zur Untersuchung der Ursachen von Reibung die Betrachtung von wenigen oder gar einzelnen Asperitäten und deren Eigenschaften vorgenommen werden. Gelingt eine angemessene Beschreibung einzelner Asperitäten, so ist anzunehmen, dass sich daraus auch Hinweise auf mikroskopische Eigenschaften als Mittel über eine Vielzahl einzelner Asperitäten ableiten lassen. Die Reduktion der Kontaktgröße bietet somit die Möglichkeit, direkte Einblicke in die der Reibung zugrundeliegenden Wechselwirkungen zu bekommen. Um einzelne Asperitäten untersuchen zu können, darf die Kontaktfläche nicht größer als wenige Nanometer sein, deshalb eignet sich hierfür beispielsweise die Spitze eines Rasterkraftmikroskops. Der betreffende Wissenschaftszweig, welcher die Untersuchung von solchen nanoskaligen Reibungseffekten untersucht, wird daher auch als *Nanotribologie* bezeichnet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die detaillierte Betrachtung von Kontakten, insbesondere einzelner Asperitäten, für das Verständnis der Reibungseigenschaften vielversprechend ist. Für die Beschreibung eines ausgedehnten Kontaktes

wird vorausgesetzt, dass die Kontaktgeometrie durch elastisches und plastisches Verhalten der Asperitäten adäquat berücksichtigt wird. Hierfür ist eine treffende Beschreibung der Kontaktmechanik notwendig. Es werden daher zunächst die Kontaktmechanik-Modelle von Hertz, Johnson-Kendall-Roberts (JKR) und Derjaguin-Müller-Toporov (DMT) in Kapitel 2.1 vorgestellt. Mit einer bekannten Kontaktgeometrie kann dann für diese Geometrie die Reibung modelliert werden. Ein etabliertes und schlichtes Modell zur Beschreibung von Grenzflächenreibung ist das Prandtl-Tomlinson-Modell, wobei dieses Modell auf die Beschreibung von periodischen Oberflächen limitiert ist (vgl. Kapitel 2.2). Dieses Modell kann außerdem je nach Anwendungsfall um verschiedene Eigenschaften erweitert werden, wie beispielsweise den Einfluss einer endlichen Temperatur (vgl. Kapitel 2.3) oder zur die Beschreibung von ausgedehnten Kontaktflächen (vgl. Kapitel 2.4). Die vorhergesagte Temperaturabhängigkeit deckt sich mit experimentellen Befunden bei periodischen Oberflächen [*Jansen et al., 2010*]. Das Prandtl-Tomlinson-Modell und dessen Erweiterungen eignen sich am besten um idealisierte Kontakte zu beschreiben, für reale Kontakte sind häufig Näherungen notwendig. Das mechano-kinetische Modell setzt genau dort an und vereinfacht die Modellierung der beteiligten Körper und kann dadurch insbesondere chemische Wechselwirkungen und die Reibung bei amorphen Oberflächen modellieren. Damit bietet es die Möglichkeit, auch komplexere Zusammenhänge wie nichtmonotone Temperaturabhängigkeiten zu erklären (vgl. Kapitel 2.5), wie es bei amorphen Oberflächen auch beobachtet werden kann [*Schirmeisen et al., 2006*]. Für die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten, meistens amorphen, Oberflächen ist daher das mechano-kinetische Modell in idealer Weise geeignet. Auf Basis dieses Modells wird später ein eigenes Modell für die Beschreibung der Kontaktalterung entwickelt (vgl. Kap. 8.1).

2.1 Kontaktmechanik-Modelle

Erste wegweisende Überlegungen zur Beschreibung der Kontaktfläche verschiedener geometrischer Körper stammen von Hertz [*Hertz, 1881*]. Mit dem Modell von Hertz kann die Kontaktfläche in Abhängigkeit der Normalkraft sowie der in dem Kontakt herrschende Druck beschrieben werden. Das Hertz'sche Modell kann an verschiedene Kontaktgeometrien angepasst werden. Es wird hier das Modell für eine Kugel auf einer ebenen Fläche verwendet (vgl. Abb. 2.2). Überträgt man dieses Modell auf die Situation in einem AFM, so entspricht die Kugel der AFM-Spitze und die ebene Fläche der Probe. Damit das Modell brauchbare Beschreibungen liefert, müssen einige

Annahmen über die beteiligten Körper getroffen werden [Schwarz, 2003]:

- Die Deformationen von Probe und Spitze werden als rein elastisch betrachtet, sodass das Hooke'sche Gesetz gilt
- Das Elastizitätsmodul E beider Körper ist isotrop
- Das Elastizitätsmodul E sowie das Poisson-Verhältnis ν ist für beide Körper unabhängig von der Normalkraft
- Die Materialien werden als Kontinuum ohne atomare Struktur betrachtet
- Der Kontaktradius a ist klein gegenüber dem Radius der Spitze R

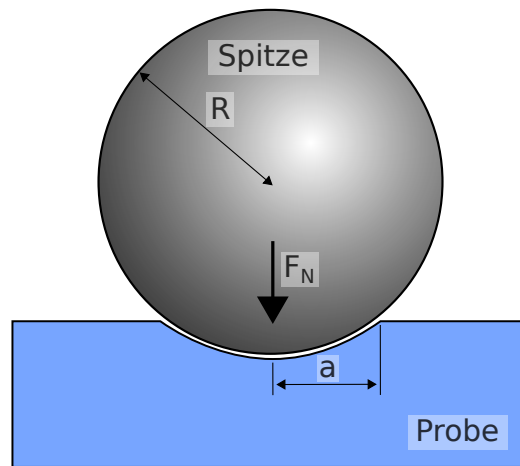


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Hertz'schen Modell für eine Kugel mit Radius R auf einer ebenen Fläche. Die Kugel wird mit einer Normalkraft F_N die Probe indentiert. Dadurch werden Spitze und Probe verformt (für Spitze nicht dargestellt), entsprechend der jeweiligen Elastizitätsmodule. Die geometrische Kontaktfläche kann dann über den Kontaktradius a ermittelt werden. Die innere Struktur von Spitze und Probe werden in diesem Modell vernachlässigt.

Im Hertz'schen Kontaktmodell wird weiterhin Adhäsion zwischen den Oberflächen vernachlässigt. Es ergibt sich dann für den Radius a der Kontaktfläche:

$$a = \left(\frac{R \cdot F_N}{K} \right)^{1/3} \quad (2.1)$$

mit dem Radius der Sphäre R und dem effektiven Elastizitätsmodul $K = 4/3[(1 - \nu_t^2)/E_t + (1 - \nu_s^2)/E_s]^{-1}$, in welchem die Elastizitätsmoduli $E_{t,s}$ und Poisson-Zahlen

$\nu_{t,s}$ von Spitze respektive Probe vorkommen. Für die resultierende kreisförmige Kontaktfläche A ergibt sich:

$$A = \pi a^2 = \pi \left(\frac{R \cdot F_N}{K} \right)^{2/3} \quad (2.2)$$

Weiterhin lässt sich noch eine Formel für die Berechnung der Druckverteilung $p(r)$ innerhalb des Kontaktes herleiten:

$$p(r) = \frac{3 \cdot K \cdot a}{2 \cdot \pi \cdot R} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2} \quad (2.3)$$

Erweitert man dieses Modell um Adhäsion, lassen sich verschiedene Fälle unterscheiden, abhängig von der Form des Adhäsionspotentials. Die Form dieses Adhäsionspotentials kann einen erheblichen Einfluss auf die Kräfte im Kontaktbereich haben. Im Falle des Johnson-Kendall-Roberts-Modells (JKR-Modell) wird für die Adhäsion eine Deltafunktion mit Fläche γ im Punkt des Kontaktes (Spitze-Probe-Abstand $z = 0$) hinzugefügt, welche sich errechnet über [Johnson et al., 1971]:

$$\gamma = \int_{z_0}^{\infty} \sigma(z) dz \quad (2.4)$$

mit dem Gleichgewichtabstand z_0 und der Oberflächenspannung $\sigma(z)$. γ entspricht also der Adhäsionsenergie pro Kontaktfläche. Nach diesem Modell wirkt die Adhäsion nur innerhalb des Kontaktbereiches. Um aus diesem modifizierten Interaktionspotential einen effektiven Kontaktradius zu erhalten, kann, analog zu dem Hertz'schen Modell, eine effektive Normalkraft unter Berücksichtigung der JKR-Adhäsion berechnet werden [Schwarz, 2003]

$$F_N^{JKR} = F_N + 3\pi R\gamma + \sqrt{6\pi R\gamma F_N + (3\pi R\gamma)^2} \quad (2.5)$$

Die nötige Kraft, um den Kontakt von Spitze und Probe zu trennen, auch als kritische Kraft F_c bezeichnet, ergibt sich mit diesem Ansatz zu

$$F_c^{JKR} = -1.5\pi R\gamma \quad (2.6)$$

Ein anderer Ansatz, um Adhäsion in einem Kontaktmodell zu berücksichtigen ist im Derjaguin-Müller-Toporov-Modell (DMT-Modell) umgesetzt. Ziel ist es hier, auch in Bereichen ohne direkten physischen Kontakt eine attraktive Wechselwirkung zu realisieren [Derjaguin et al., 1975]. Hierbei wird eine langreichweitige Wechselwir-

kung ähnlich den van-der-Waals-Kräften angenommen. Als analytische Lösung für die effektive Normalkraft ergibt sich [Maugis, 1992]:

$$F_N^{DMT} = F_N + 2\pi R\gamma \quad (2.7)$$

Effektiv wirkt sich die zusätzliche Wechselwirkungskomponente im DMT-Modell also wie ein einfacher Offset in der Normalkraft aus. Die kritische Kraft F_c ist im DMT-Modell gegeben durch

$$F_c^{DMT} = -2\pi R\gamma \quad (2.8)$$

Die Kontaktradien erhält man durch einsetzen der effektiv wirkenden Normalkräfte des Modells in Gleichung 2.1.

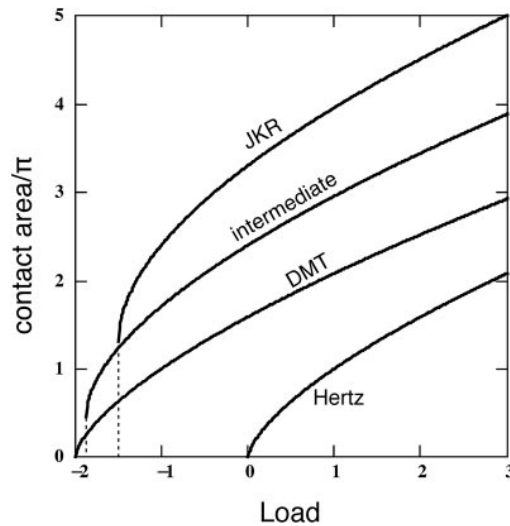


Abbildung 2.3: Kontaktradien in Abhängigkeit der Normalkraft nach den unterschiedlichen Modellen. Das JKR-Modell sowie das DMT-Modell stellen Grenzfälle für die Kontaktfläche dar, für weiche Materialien mit hoher Adhäsion respektive harte Materialien mit niedriger Adhäsion. Mit einer Übergangsfunktion (engl. *intermediate*) kann die Kontaktfläche auch zwischen diesen Grenzfällen bestimmt werden. Für verschwindende Adhäsion $\gamma \rightarrow 0$ folgt in diesen Modellen die Kurve nach Hertz. Nachdruck mit Genehmigung von *Carpick et al. [1999]*.

Sowohl das JKR-Modell als auch das DMT-Modell können als Grenzfälle für den Einfluss von Adhäsion auf die Kontaktmechanik betrachtet werden (vgl. Abb. 2.3). Das JKR-Modell ist eine gute Repräsentation bei weichen Materialien und ausgeprägter Adhäsion. Für harte Materialien mit niedriger Adhäsion kann das DMT-

Modell verwendet werden. Der Bereich dazwischen kann mit einer Übergangsfunktion in Abhängigkeit von den Materialparametern dargestellt werden [Carpick et al., 1999].

2.2 Das Prandtl-Tomlinson-Modell

Neben der im Wesentlichen statischen Beschreibung der Kontaktgeometrie über Kontaktmodelle spielt auch die Kinetik des Kontaktes eine wichtige Rolle, insbesondere bei der Betrachtung von Reibungsphänomenen. Ein sehr erfolgreiches und zugleich minimalistisches Modell hierfür ist das Prandtl-Tomlinson-(PT-)Modell [Prandtl, 1928]. Anders als die Benennung des Modells zunächst vermuten lässt, wurde das Modell lediglich von Prandtl entwickelt. Aus historischen Gründen wird jedoch auch der Entwurf von Tomlinson damit assoziiert [Tomlinson, 1929]. Es eignet sich insbesondere für eine grundlegende Beschreibung der Reibungsprozesse in einem AFM und liefert qualitative Erkenntnisse, welche sich häufig auch in weitaus komplexeren Modellen wiederfinden [Popov and Gray, 2012].

Im PT-Modell wird die Bewegung einer Punktmasse in einem eindimensionalen sinusförmigen Potential beschrieben (vgl. Abb. 2.4). Die Punktmasse ist über eine elastische Feder an eine bewegliche Halterung gekoppelt. Bei konstanter Bewegung der Halterung können aus den auf die Punktmasse wirkenden Kräften Rückschlüsse auf die Reibungskraft dieser Punktmasse gezogen werden.

Das Potential V_{PT} , in welchem sich die Punktmasse bewegt, setzt sich zusammen auf dem Potential der Oberfläche V_{surface} sowie dem Federpotential V_{spring}

$$V_{\text{PT}} = V_{\text{surface}} + V_{\text{spring}} \quad (2.9)$$

$$= \frac{V_0}{2} \sin(2\pi x/a) + \frac{1}{2}k(x - vt)^2 \quad (2.10)$$

mit der Amplitude V_0 des sinusförmigen Potentials und dessen Wellenlänge a , der lateralen Position der Punktmasse x , der Federkonstante k sowie der Geschwindigkeit v der Halterung. Überträgt man dieses Modell auf ein AFM, so entspricht die Punktmasse einer idealisierten Spitze, das periodische Potential der Probenoberfläche und die Feder dem Cantilever. Bei der Federkonstante handelt es sich um die torsionale Federkonstante, es müssen also die Erläuterungen aus Kapitel 4.2.5 für eine Anwendung des Modells berücksichtigt werden.

Um aus diesem Potential eine passende Bewegungsgleichung abzuleiten, wird noch

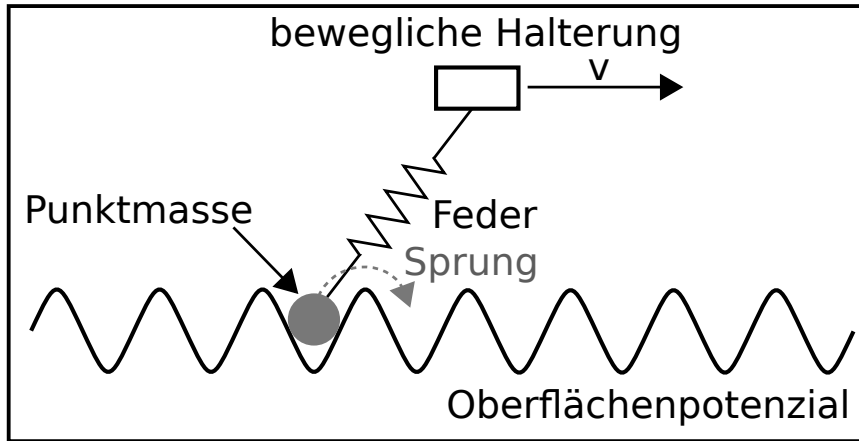


Abbildung 2.4: Darstellung des Prandtl-Tomlinson-Modells. Für die Oberfläche wird ein periodisches Potential angenommen, in welchem sich als Spitze eine Punktmasse bewegen kann. Die Punktmasse ist über eine Feder mit einer beweglichen Halterung verbunden. Durch die Bewegung wird die Kraft der Feder solange erhöht, bis es zu einem Sprung der Spitze in das nächste Potentialminimum möglich wird.

ein Mechanismus zur Dissipation der Energie der Spitze benötigt. Für eine detailgetreue Wiedergabe der Realität müsste dabei die Joule'sche Wärme berücksichtigt werden, in diesem simplifizierten Modell soll ein einfacher Dämpfungsterm der Form $-\gamma_x \dot{x}$ mit dem Dämpfungskoeffizienten γ_x genügen, wodurch eine kritische Dämpfung realisiert wird [Vanossi et al., 2013]:

$$m\ddot{x} = -\gamma_x \dot{x} - \frac{dV_{\text{PT}}}{dx} \quad (2.11)$$

$$= -\gamma_x \dot{x} - \frac{\pi V_0}{a} \cos(2\pi x/a) - k(x - vt) \quad (2.12)$$

Das PT-Modell ermöglicht zwei unterschiedliche Bewegungsmodi. Diese werden unterschieden anhand des dimensionslosen Parameters σ , welcher die Potentialhöhe des Oberflächenpotentials in Relation zu der Federkonstante setzt:

$$\sigma = \frac{2\pi^2 V_0}{ka^2} \quad (2.13)$$

Für $\sigma < 1$ ergibt sich eine kontinuierliche Bewegung, da es zu jeder Zeit in V_{PT} nur ein einziges Minimum gibt. Bei $\sigma > 1$ können im Potential mehrere Minima koexistieren, wodurch eine charakteristische Bewegung aus Phasen der Ruhe (Spitze befindet sich im Potentialminimum) und rapiden Sprüngen (Übergang zwischen zwei

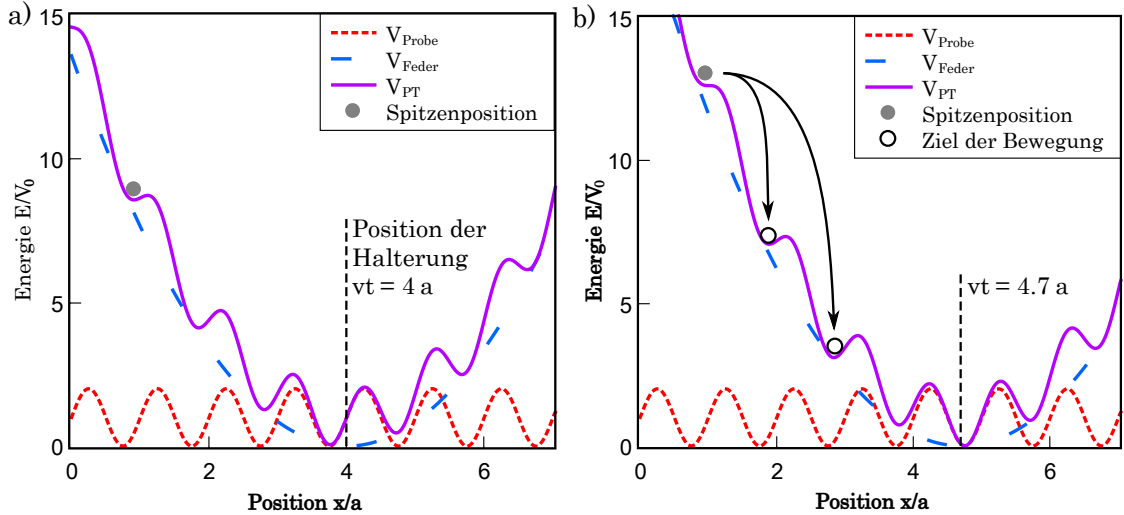


Abbildung 2.5: Ursache der *Stick-Slip*-Bewegung im Prandtl-Tomlinson-Modell.

Eine Punktmasse (grau) bewegt sich in dem kombinierten Potenzial (lila) aus periodischer Oberfläche (rot, gepunktet) und Hebelarm (blau, gestrichelt). Die Position der Halterung wird durch die vertikale gestrichelte schwarze Linie dargestellt. **a)** Die Spitze verbleibt an ihrer Position, solange dort ein lokales Minimum im kombinierten Potenzial darstellt, dies entspricht in Messungen einer sog. *Stick*-Phase. **b)** Sobald durch die Bewegung der Halterung das lokale Minimum verschwindet ist eine sprunghafte Bewegung in das nächste Minimum oder auch weiter entfernte Minima möglich. Dies wird als *Slip*-Phase bezeichnet.

Minima) entsteht (vgl. Abb. 2.5). Häufig wird der letztgenannte Bewegungstypus auch als *Stick-Slip*-Bewegung bezeichnet. Bei der *Stick-Slip*-Bewegung befindet sich die Spitze bis zum Einsetzen der *Slip*-Phase in einem lokalen Potentialminimum, welches zeitgleich zum Einsetzen der Bewegung verschwindet. Daher kann der Beginn der *Slip*-Bewegung dadurch bestimmt werden, dass der Wendepunkt von V_{PT} bestimmt wird

$$\frac{d^2 V_{\text{PT}}}{dx^2} = 0 \quad (2.14)$$

Die dabei erreichte kritische laterale Kraft zum Überwinden der Potentialbarriere bei $T = 0 \text{ K}$ wird angegeben als $F_{L,c}$. Abhängig von der Stärke des Dämpfungsterms η , der Korruption des Oberflächenpotentials V_0 und der Federkonstante k kommt es nun zu einer Bewegung in das nächste lokale Potentialminimum oder auch in weiter entfernte Minima [Medyanik et al., 2006].

Dissipation von Energie findet in diesem Modell in erster Linie während der Be-

wegung, also während des *Slips* statt (vgl. Abb. 2.6). Daher ist grundsätzlich die mittlere Reibung unabhängig von der Geschwindigkeit v der Halterung. Dies ändert sich jedoch, sobald $v \approx v_{slip}$ ist, mit der Geschwindigkeit v_{slip} der Spitze während des *Slips* [Zwörner et al., 1998]. Für Geschwindigkeiten von $v > 10 \mu\text{m/s}$ kann es daher auch alleine durch die hohe Geschwindigkeit ebenfalls zu einer kontinuierlichen Bewegung kommen, wobei in diesem Fall eine geschwindigkeitsabhängige Reibung beobachtet wird. Für solche hohen Geschwindigkeiten nimmt die Reibung linear mit der Geschwindigkeit zu und wird dominiert von dem linearen Dämpfungsterm aus Gleichung 2.12. Dieser Bereich der Reibung wird auch als viskose Reibung bezeichnet in Anlehnung an die Fluidodynamik.

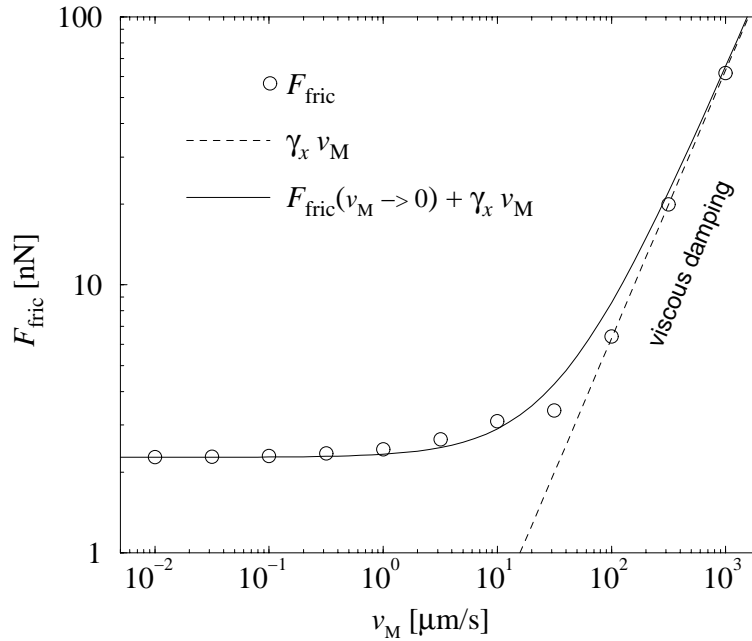


Abbildung 2.6: Gleitreibung F_{fric} als Funktion der Geschwindigkeit v_M . Für niedrige Geschwindigkeiten ist die Reibung konstant, da Energiedissipation nur während des *Slips* stattfindet. Bei hohen Geschwindigkeiten nimmt die Reibung linear mit der Geschwindigkeit zu $F_{fric} \propto \gamma_x v_M$, dies wird auch als viskose Reibung bezeichnet. Nachdruck mit Genehmigung von Zwörner et al. [1998].

2.3 Das thermisch aktivierte PT-Modell

In der bisher dargestellten Form ist das PT-Modell nur gültig für $T = 0 \text{ K}$. Eine Erweiterung des Modells, welche auch thermische Effekte einbezieht, wird im thermisch ak-

tivierten Prandtl-Tomlinson-Modell realisiert [Gnecco et al., 2000, Sang et al., 2001]. Hier wird der Spitze eine thermische Energie zugewiesen, sodass ein Sprung in das nächste Potentialminimum schon bei einer endlichen Energiebarriere mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $p(t)$ möglich ist (Abb. 2.7). Das Wechselwirkungspotential V_{PT} wird in dieser Erweiterung nicht modifiziert.

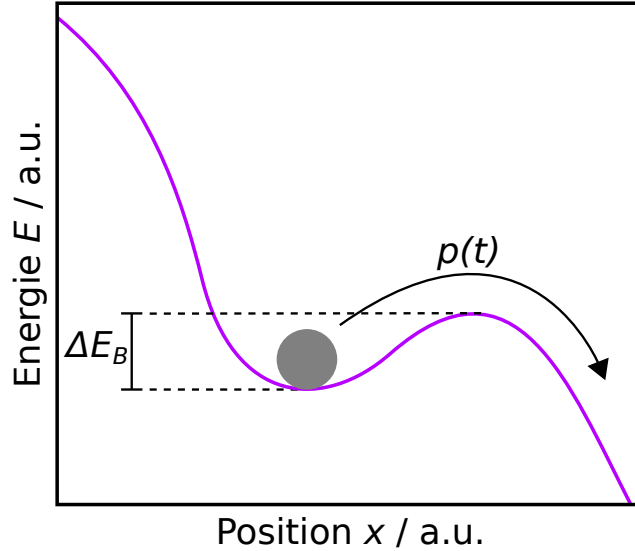


Abbildung 2.7: Thermisch aktivierter Sprung im PT-Modell. Auch wenn die Spitze sich noch in einem lokalen Minimum des kombinierten Potentials (lila) befindet, kann die thermische Energie schon zu einem Sprung über die Potentialbarriere ΔE_B führen. Sobald sich die Spitze bei einer endlichen Temperatur befindet, gibt es auch eine endliche Sprungwahrscheinlichkeit $p(t)$ trotz verbleibender Energiebarriere.

In Folge der thermischen Aktivierung der Spitze ändert sich die Wahrscheinlichkeit, dass die Spitze im lokalen Minimum bleibt, mit der Zeit entsprechend folgender Reaktionsratengleichung [Gnecco et al., 2000]:

$$\frac{dp(t)}{dt} = -f_0 \exp\left(\frac{\Delta E_B(t)}{k_B T}\right) p(t) \quad (2.15)$$

mit einer intrinsischen Frequenz f_0 (engl. *attempt frequency*), der verbleibenden Energiebarriere $E_B(t)$ zum Zeitpunkt t , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T . Wichtig ist bei dieser Sprungwahrscheinlichkeit, dass Sprünge entgegen der mittleren Fortbewegungsrichtung als Folge einer deutlich höheren Energiebarriere in dieser Richtung vernachlässigt werden. Zur Bestimmung der lateralen Kraft F_L , bei der die Spitze über die Energiebarriere springt, kann eine Variablensubstitution durchgeführt werden [Gnecco et al., 2000]:

$$\frac{dp(F_L)}{dF_L} = -f_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_B(F_L)}{k_B T}\right) \left(\frac{dF_L}{dt}\right)^{-1} p(F_L) \quad (2.16)$$

Dabei gilt:

$$\frac{dF_L}{dt} = \frac{dF_L}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = k_x \cdot v \quad (2.17)$$

Plausibel erscheint diese mathematische Umformung dadurch, dass in experimentellen Untersuchungen eine linear zunehmende Kraft in den Haltephasen der *Stick-Slip*-Bewegung beobachtet werden kann [Craciun et al., 2016, Jansen et al., 2010]. Weiterhin muss der Verlauf von $E_B(F_L)$ kurz vor dem Sprung parametrisiert werden. Es wird eine mit zunehmender Lateralkraft linear abnehmende Energiebarriere der Form

$$\Delta E_B(F_L) = \lambda(F_{L,c} - F_L) \quad (2.18)$$

angenommen, wobei λ die Geschwindigkeitsabhängigkeit bestimmt [Gnecco et al., 2000]. Die kritische Lateralkraft, bei der es auch ohne thermische Aktivierung zur Überwindung der Potentialbarriere kommt, ist $F_{L,c}$. Daraus lässt sich analog zu dem Vorgehen für $T = 0$ K über den Wendepunkt der Wahrscheinlichkeitsfunktion $p(F_L)$ die für das Überwinden der Barriere nötige Lateralkraft ableiten [Gnecco et al., 2000]:

$$F_L(v) = F_{L,c} + \frac{k_b T}{\lambda} \ln\left(\frac{v k_x \lambda}{f_0 k_b T}\right) = F_{L,c} + \frac{k_b T}{\lambda} \ln \frac{v}{v_0} \quad (2.19)$$

$F_{L,c}$, λ und f_0 sind in diesem Modell unabhängig von Temperatur und Geschwindigkeit. Aus dieser Gleichung folgt eine lineare Abhängigkeit der Lateralkraft von der Temperatur sowie eine logarithmische Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Eine genauere Betrachtung von ΔE_B unter Berücksichtigung eines nichtlinearen Verlaufs liefert ein leicht abgewandeltes Resultat [Sang et al., 2001]:

$$F_F(T) \approx F_F^0 + F_F^1 (T \log(\gamma T))^{2/3} \quad (2.20)$$

mit den angepassten Parametern F_F^0 , F_F^1 und γ . Zusätzlich ist durch diese genaueren Betrachtung des Potentialverlaufs die Geschwindigkeitsabhängigkeit auch für Geschwindigkeiten $v < v_0$ gültig [Sang et al., 2001]. Für $v < v_0$ ist auch eine Reibungsabnahme trotz steigender Temperatur möglich, wie es auch in Experimenten beobachtet werden kann [Barel et al., 2010].

2.4 Das Frenkel-Kontorova-Modell

Für das PT-Modell wird der idealisierte Fall angenommen, dass die Spitze aus einer einzelnen Punktmasse besteht. Im Falle von ausgedehnten Oberflächen, welche in Wechselwirkung miteinander treten, ist es notwendig, auch die Wechselwirkung unter den beteiligten Atomen innerhalb beider Körper zu betrachten. Selbst für scharfe Spitzen (Spitzenradius < 10 nm) und Proben mit geringer Rauheit ist davon auszugehen, dass mehrere Spitzenatome zum Kontaktverhalten beitragen [Mo et al., 2009]. Als Erweiterung des PT-Modells auf mehrere untereinander gekoppelte Punktmassen in einem periodischen Potential hat sich das Frenkel-Kontorova-(FK-)Modell etabliert (vgl. Abb. 2.8) [Braun and Kivshar, 1998]. Hauptsächliches Einsatzgebiet des Modells ist die Beschreibung von adsorbierten Monolayern und allgemein adsorbierten Partikeln, sowie die Beschreibung von Gitterfehlstellen.

Für die Probe wird analog zum PT-Modell ein sinusförmiges Potential angenommen. In diesem Potential befinden sich n Atome oder Punktmassen der Masse m , welche eine kinetische Energie $E_{kin,n}$ der Form:

$$E_{kin,n} = \frac{p_n^2}{2m} \quad (2.21)$$

besitzen, mit dem dazugehörigen Impuls p_n . Die Wechselwirkung zwischen den Punktmassen wird durch eine harmonische Nächste-Nachbar-Wechselwirkung mit einer elastischen Konstante ϵ modelliert. Das Potential der Nächste-Nachbar-Wechselwirkung V_{nn} ist dabei

$$V_{nn} = \frac{\epsilon}{2} \sum_n (x_{n+1} - x_n - a_0)^2 \quad (2.22)$$

mit dem Gleichgewichtsabstand a_0 zwischen zwei benachbarten Atomen an den Positionen x_n sowie x_{n+1} . Die Wechselwirkung mit der Probe wird beschrieben durch

$$V_{\text{sample}} = \frac{V_0}{2} \sum_n \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi x_n}{a_{\text{Probe}}} \right) \right] \quad (2.23)$$

mit der Periodizität der Probe a_{Probe} . Die Probenoberfläche wird als starr angenommen. Durch anlegen einer externen graduell zunehmenden Kraft an die bewegliche Halterung kann mit diesem Modell beispielsweise die Reibungskraft einer ausgedehnten Spitze bestimmt werden.

Das FK-Modell liefert einen wichtigen Mechanismus für laterale Bewegungen für

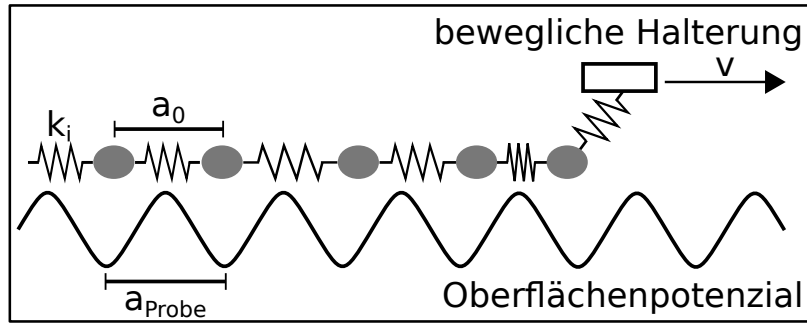


Abbildung 2.8: Bewegung im Frenkel-Kontorova-Modell. Eine über Federn gekoppelte Kette von Atomen bewegt sich durch ein periodisches Oberflächenpotenzial. Das vorderste Atom ist an einer beweglichen Halterung über eine Feder fixiert. Neben der Bewegung als Einheit können die Atome auch individuelle Bewegungen ausführen, wenn der Gleichgewichtsabstand a_0 nicht mit der Wellenlänge des Oberflächenpotenzials a_{Probe} übereinstimmt.

eine ausgedehnte Spitze: Knickstellen (engl. *kinks*). Wählt man den Gleichgewichtsabstand der Atome a_0 identisch zu der Periodizität des Potentials a_{Probe} , also einer perfekt kommensurablen Konfiguration, und fügt dann der Spitze ein weiteres Atom hinzu ohne dabei die Ausdehnung zu verändern, entsteht ein *kink* [Vanossi et al., 2013]. Nach der Relaxation der Kette von Atomen kommt es an einer Stelle auf Grund des hinzugefügten Atoms zu einer Stauchung der Kette. An dieser Position ist die Aktivierungsenergie für die Bewegung deutlich niedriger, weswegen sich ein *kink* deutlich einfacher bewegen lässt als die übrigen Atome der Kette. Analog gilt dies auch für das Entfernen eines Atoms aus der Spitze, dort ist die Bezeichnung *anti-kink* gebräuchlich.

Der massive Einfluss von topologische Defekten bei Reibungseffekten hat sich bereits in frühen Arbeiten von Frenkel gezeigt [Frenkel, 1926]. Unter der Annahme, dass zum Erreichen der Dehngrenze (engl. *yield strength*) eine Ebene eines Kristallgitter im Ganzen gegen eine andere Ebene verschoben werden muss, wurden von Frenkel für diese Materialeigenschaft wesentlich zu große Werte errechnet. Damit standen seine Berechnungen im Konflikt mit den experimentell gefundenen Werten. Als Ursache für die Diskrepanz sind die in realen Materialien häufig vorkommenden Fehlstellen zu nennen [Vanossi et al., 2013]. Erst für ein perfekt kristallines Material ergibt sich die von Frenkel berechnete Dehngrenze. In der Realität dominiert die Beweglichkeit von *kinks* die Dehngrenze und sogar noch weitere Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit.

Insgesamt ist festzuhalten, dass sowohl das PT-Modell als auch das FK-Modell ei-

ne Beschreibung von nanoskaligen Kontakten ermöglichen. Die Modelle setzen dabei kristalline Materialien voraus, wodurch der Anwendungsbereich dieser Modelle limitiert ist. Der Formalismus ist grundsätzlich auch für amorphe Materialien anwendbar, dafür ist jedoch eine Anpassung des periodischen Oberflächenpotentials notwendig.

2.5 Das mechano-kinetische Modell

Ein Modell, welches keine spezifischen Anforderungen an die Ordnung der beteiligten Materialien stellt und zusätzlich eine explizite Zeitabhängigkeit beinhaltet, ist das mechano-kinetische (MK) Modell [Filippov et al., 2004, Persson, 1995]. Weiterhin ist das MK-Modell auch auf Multikontakte anwendbar, welche selbst bei scharfen Spitzen in einem AFM anzutreffen und dementsprechend auch für sämtliche makroskopischen Experimente relevant sind [Mo et al., 2009]. Ein zusätzlich zu berücksichtigender Faktor sind langreichweitige Wechselwirkungskräfte zwischen den Körpern gemäß des Lennard-Jones-Potentials, welche in dem PT-Modell und dem FK-Modell nicht einbezogen werden (Kapitel 4.1.3).

Im MK-Modell werden beide beteiligten Körper als Kontinuum betrachtet, zwischen denen sich Bindungen ausbilden können (vgl. Abb. 2.9). Die Art der Bindung ist dabei zunächst unbestimmt. Als Bindungstypen kommen beispielsweise molekulare Bindungen, die Ausbildung von (Flüssigkeits-)Menisken, Kontakte von Asperitäten rauher Oberflächen oder in geschmierten Kontakten auch Verbindungen durch Moleküle oder erstarrtes Schmiermittel in Frage. Jede individuelle Bindung wird als ein elastischer Kontakt zwischen den beiden Körpern repräsentiert. Bis zum Bruch eines Kontaktes wird dieser gestreckt und übt eine messbare Rückstellkraft auf die Spitze aus. Diese Rückstellkraft kann dazu genutzt werden, die beobachtbare Reibung zu beschreiben. Sowohl der Prozess der Kontaktbindung als auch das Aufbrechen werden mit einer separaten Energiebarriere und damit auch Reaktionsrate betrachtet. Abhängig von der Art der betrachteten oder vermuteten Bindung, müssen die Reaktionsraten, die elastische Konstante einer einzelnen Bindung sowie die mögliche Gesamtzahl der Bindungen entsprechend gewählt werden. Gerade bei atomaren Kontakten spielen Menisken und molekulare Bindungen eine wichtige Rolle und für beide Kontaktarten ist eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten.

Da hier eine endliche Reaktionsrate für die Bindungsformation in das Modell einfließt, können mit dem Modell auch komplexere Reibungsphänomene beschrieben werden, wie beispielsweise die Haftreibung. Zudem eignet sich dieses Modell auch, um

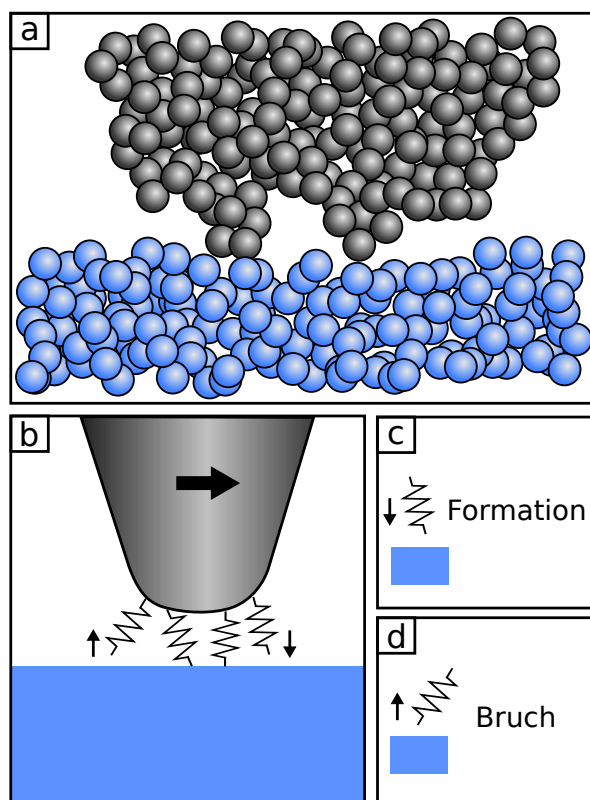


Abbildung 2.9: Darstellung des mechano-kinetischen Modells nach *Vanossi et al. [2013]*. **a)** Ein ausgedehnter Kontakt zwischen Spitze (grau) und Probe (blau) besitzt eine komplexe Wechselwirkung. **b)** Sowohl Probe als auch Spitze werden vereinfacht durch ein Kontinuum repräsentiert, welche Bindungen **c)** ausbilden und **d)** aufbrechen können. Diesen Prozessen wird dabei eine entsprechende Reaktionsrate zugewiesen. Die Spitze führt eine kontinuierliche Bewegung durch und die Bindungen werden durch Federn abgebildet.

experimentelle Befunde zu der Abnahme der Reibung bei zunehmender Geschwindigkeit und Beobachtungen zu nichtlinearer Temperaturabhängigkeit zu modellieren [*Barel et al., 2010, Schirmeisen et al., 2006*].

Im MK-Modell werden die Reaktionsraten auf der Nanoskala für die Formation R_F und für das Aufbrechen R_R der Bindungen dargestellt mit Arrheniusgleichungen der Form:

$$R_F = \omega_F \exp\left(\frac{-\Delta E_F}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

$$R_R = \omega_R \exp\left(\frac{-\Delta E_R(1 - f_i/f_c)^{3/2}}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

mit den Anregungsfrequenzen ω_F und ω_R , den Energiebarrieren E_F und E_R jeweils respektive für Bindung und Aufbrechen. Die mit zunehmender Streckung schwindende Energiebarriere zum Aufbrechen wird über den Term $(1 - f_i/f_c)^{3/2}$ dargestellt, wobei f_i die momentan ausgeübte Kraft auf die i -te Bindung ist und f_c die kritische Kraft zum Aufbrechen der Bindung darstellt [Filippov et al., 2004]. Explizit ist in den Formeln noch keine maximale Gesamtzahl der Bindungen enthalten, notwendig wird die Betrachtung hiervon erst, wenn die Sättigung der Konzentration annähernd erreicht wird.

Die Bewegungsart kann auch nach diesem Modell in eine gleichförmige und eine *Stick-Slip*-Bewegung unterteilt werden. Eine gleichförmige Bewegung ergibt sich für hohe Temperaturen und niedrige Geschwindigkeit, da die thermische Energie dann eine hohe Wahrscheinlichkeit hat, den Kontakt frühzeitig aufzubrechen. Dieses thermische Aufbrechen eines Kontakts ist unkorreliert zu dem Aufbrechen der übrigen Kontakte, wodurch insgesamt eine gleichförmige Bewegung entsteht. Auch bei hohen Geschwindigkeiten und niedrigen Temperaturen stellt sich eine kontinuierliche Bewegung ein, da die Formation der Bindungen unterbunden wird. Im Bereich dazwischen, für mittlere Temperaturen und Geschwindigkeiten, ergibt sich eine kollektive Bewegung entsprechend der *Stick-Slip*-Bewegung aus dem PT-Modell.

Das Aufbrechen von einer Bindung erhöht die wirkende Kraft auf die verbleibenden Bindungen, woraus eine Kettenreaktion entstehen kann. Damit ist auch bei amorphen, makroskopischen Körpern eine *Stick-Slip*-Bewegung möglich, wie es auch in Experimenten mit einem *Surface Force Apparatus* beobachtet wurde [Drummond et al., 2003].

Bisher werden beide Oberflächen noch als vollständig rigide angenommen und es wird von festen Energiebarrieren ausgegangen. Ähnlich wie bei dem Konzept der *kinks* im Rahmen des FK-Modells zeigt sich in Molekulardynamik-Simulationen, dass die Formation einer Bindung einen Einfluss auf die Struktur der benachbarten Atome hat. Dadurch wird wiederum die Energiebarriere für eben jene Atome verändert und es entsteht eine komplexe Verteilung der Energiebarriere [Liu and Szlufarska, 2012]. Durch Erweiterung des Modells um eine Verteilungsfunktion für die Bindungsenergien ΔE_F wird also gleichzeitig auch implizit eine gewisse Mobilität der Atome berücksichtigt. Diese Modifikation des MK-Modells wird auch kapillares MK-Modell bezeichnet, da sich eine Verteilung von ΔE_B auch ergibt, wenn man kapillare Brücken zwischen den Oberflächen als zusätzlichen Effekt im Modell berücksichtigt [Barel et al., 2012]. Das MK-Modell wird in dieser Arbeit für die Simulation der beobachteten Kontaktalte-

rung verwendet. Insbesondere durch die Erweiterung einer Verteilungsfunktion für die Bindungsenergien sowie weiterer, spezifisch für den verwendeten Aufbau benötigten, Erweiterungen eignet sich dieses Modell für eine Modellierung vieler Details aus den experimentellen Daten (vgl. Kap. 8.1).

2.6 Molekulardynamik-Simulationen

Die bisherigen Modelle zur Beschreibung der Kontaktkinetik sind eine drastische Vereinfachung der Realität und treffen damit bereits Annahmen über die zu erwarteten Effekte. So wird etwa sowohl im PT-Modell als auch dem FK-Modell die Annahme getroffen, dass die Probe durch ein rigides Potential dargestellt werden kann. Ein flexibles Verhalten der Oberfläche wird kategorisch ausgeschlossen und kann damit systematisch zu einer Fehlinterpretation der Reibungseigenschaften führen.

Um den Einfluss solcher möglicher systematischer Fehler in den Modellen zu minimieren, wird daher noch ein wesentlich aufwendigerer Ansatz verfolgt: die Molekulardynamik-Simulationen (MD-Simulationen). In MD-Simulationen wird in einer gewissen Umgebung um den Kontakt herum jedes Atom individuell mit seinem Interaktionspotential zu allen benachbarten Atomen abgebildet. Dann wird für einen Zeitschritt, welcher typischerweise in der Größenordnung von Femtosekunden liegt, anhand der Wechselwirkungspotentiale und den Newtonschen Bewegungsgleichungen die Startposition jedes Atoms für den nächsten Zeitschritt numerisch berechnet. Durch geeignete Wahl der Randbedingungen können Reibung, Adhäsion und Verschleiß untersucht werden [*Gnecco and Meyer, 2015, S. 191 ff*].

In den Anfängen wurde die Methode zur Simulation von harten Kugeln verwendet [*Alder and Wainwright, 1959*]. Im Wesentlichen ist der limitierende Faktor dieser Simulationen die Rechenkapazität der verfügbaren Computer. Mit den schnell voranschreitenden Rechenkapazitäten der Computer hat sich somit im Laufe der Zeit der Detailgrad der verwendeten Interaktionspotentiale, die Anzahl der berechneten Atome sowie die Zeitskala der Interaktion drastisch vergrößert und umfasst mittlerweile Größenordnungen, die für eine angemessene Simulation eines AFM geeignet erscheinen [*Mo et al., 2009*].

Für ausgedehnte Objekte, wie im Falle des AFMs die laterale Ausdehnung der Probe, kann ein kleiner Ausschnitt mit periodischen Randbedingungen zum Einsatz kommen. In normaler Richtung der Probe können periodische Randbedingungen nicht verwendet werden, da in dieser Richtung kein Kontinuum vorliegt. In dieser Richtung

werden daher die äußersten Atomlagen der Probe und der Spitze fixiert. In diesen fixierten Schichten sind keine direkten Bewegungen der Atome möglich, durch die direkte Anbindung an die simulierten Atomlagen tragen diese Schichten dennoch zu dem Verhalten des Ensembles bei. Um die Bewegung der Spitze abzubilden, kann eine Kraft direkt auf die fixierten Lagen der Spitze simuliert werden.

Aufgrund der numerischen Berechnung entstehen in jedem Zeitschritt kumulierende Fehler, welche nicht vollständig kompensiert werden können. Daher lässt, insbesondere bei längeren Simulationen, die Zuverlässigkeit dieser Methode nach. Außerdem ist die Wahl der Kraftfelder kritisch für eine akkurate Abbildung der jeweiligen Struktur. Es haben sich eine Vielzahl an möglichen Kraftfelder im Laufe der Zeit mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen etabliert [Cowen and El-Genk, 2015].

Als Ergebnis können Parameter wie die momentane und die mittlere Reibungskraft, die Geschwindigkeit der Atome und der Wärmefluss analysiert werden. Die Interpretation der Ergebnisse kann jedoch durchaus schwierig sein. So kommt es allgemein bei MD-Simulationen atomarer Reibung bei einer Geschwindigkeit in der Größenordnung von 1 m/s zu einem Übergang von einer gleichförmigen zu einer *Stick-Slip*-Bewegung, während experimentelle Messungen zeigen, dass dieser Übergang bereits bei 1 $\mu\text{m/s}$ stattfindet [Braun et al., 2005]. Selbst dieser gut zugängliche Aspekt hat eine langwierige Diskussion hervorgerufen und zeigt damit auch die Grenzen der MD-Simulationen auf [Vanossi et al., 2013].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in enger Zusammenarbeit mit J. G. Vilhena aus der Gruppe von Rubén Pérez an der Universidad Autónoma de Madrid MD-Simulationen durchgeführt. Bei diesen wurden realistische Dimensionen eines AFM abgebildet und dabei die Kontaktalterung für verschiedene Temperaturen untersucht (vgl. Kap. 8.2).

2.7 Haftreibung

Mit den bisher vorgestellten Modellen wird typischerweise vorrangig Gleitreibung beschrieben. Neben der Gleitreibung gibt es noch ein weiteres Konzept, welches eine zentrale Rolle im Kontext der Reibung spielt: die Haftreibung. Unter Haftreibung versteht man die Kraft, welche nötig ist um, ein ruhendes Objekt in Bewegung zu versetzen. Die Haftreibungskraft ist größer als die minimale Kraft um diese Bewegung aufrecht zu erhalten [Gerthsen, 2006]. Zusätzlich ist bei genauer Betrachtung die Haftreibung ein komplexes Phänomen, welche nicht durch einen statischen Rei-

bungswert beschrieben werden kann, sondern unter anderem auch von der Dauer der Haltephase vor dem Lösen des Kontaktes abhängig [*Feldmann et al., 2016*]. Durch diese dynamischen Eigenschaften der Haftreibung ist es von Vorteil, Haftreibung nicht als eigenständiges Phänomen zu beschreiben, sondern Haftreibung als das Ergebnis einer dynamischen Wechselwirkung innerhalb der Grenzfläche zu verstehen. Der zugrundeliegende dynamische Prozess wird als Kontaktalterung bezeichnet und wird im folgenden Kapitel ausführlich erklärt.

3 Kontaktalterung und Verschleißtheorien

Die bisher vorgestellten Modelle beschränken sich auf die grundlegende Beschreibung von Reibung und damit im Wesentlichen auf Gleitreibung. Für die hier vorliegende Arbeit sind jedoch darüber hinausgehende Aspekte von Reibung von essentieller Bedeutung, insbesondere die Dynamik der Wechselwirkungen in der Kontaktfläche, welche als Kontaktalterung beschrieben werden kann. Weiterhin beschreiben die Modelle der Nanoskala hauptsächlich wohldefinierte Kontakte in perfekt kontrollierten Bedingungen ohne störende Einflüsse durch beispielsweise Umgebungsluft oder Kontamination der Kontaktflächen. Als Kontrast dazu werden hier weitere Modelle vorgestellt, welche auf der Makroskala gültig sind und damit eine phänomenologische Beschreibung der Realität liefern. Letztendlich sollten die Modelle zur Beschreibung von Reibungseffekten auf der Nanoskala in Kapitel 2 es ermöglichen, die Phänomene der Makroskala abzubilden. Für die Makroskala ist ein weit verbreitetes Modell das *Rate-and-State*-Modell, welches daher als Referenz für die Validität von hochskalierten Modellen der Nanoskala herangezogen werden kann.

3.1 Kontaktalterung

Beim Stoppen einer Bewegung findet ein gradueller Übergang zwischen Gleit- und Haftreibung statt, dieser Übergang läuft also nicht instantan ab [*Baumberger and Caroli, 2006*]. Dieser graduelle Prozess wird als Kontaktalterung bezeichnet. Auf der Makroskala ist dieser Effekt universell anzutreffen und wird zum Beispiel als ein Kernaspekt bei der Dynamik von Erdbeben betrachtet [*Brace and Byerlee, 1966, Scholz, 1998*].

Um diesen Effekt zu messen, wird zunächst ein noch nicht gealterter Kontakt benötigt. Dies ist zu erreichen, indem entweder die sich berührenden Körper in relative Bewegung zueinander gebracht werden oder durch Lösen und erneutes Wieder-

herstellen des Kontaktes. Anschließend verbleibt der Kontakt für eine definierte Haltezeit t_{hold} in Ruhe, woraufhin die Bewegung fortgesetzt werden kann oder der Kontakt durch Entfernung der beiden Körper erneut voneinander getrennt wird. Häufig wird die Messung durch vorherige und anschließende relative Bewegung zweier sich berührender Körper durchgeführt. Durch gezielte Variation der Haltezeit kann dann die Haftreibung als Funktion der Haltezeit $F_{St}(t_{\text{hold}})$ gemessen werden, Ergebnisse solcher Messungen sind in Abb. 3.1 dargestellt.

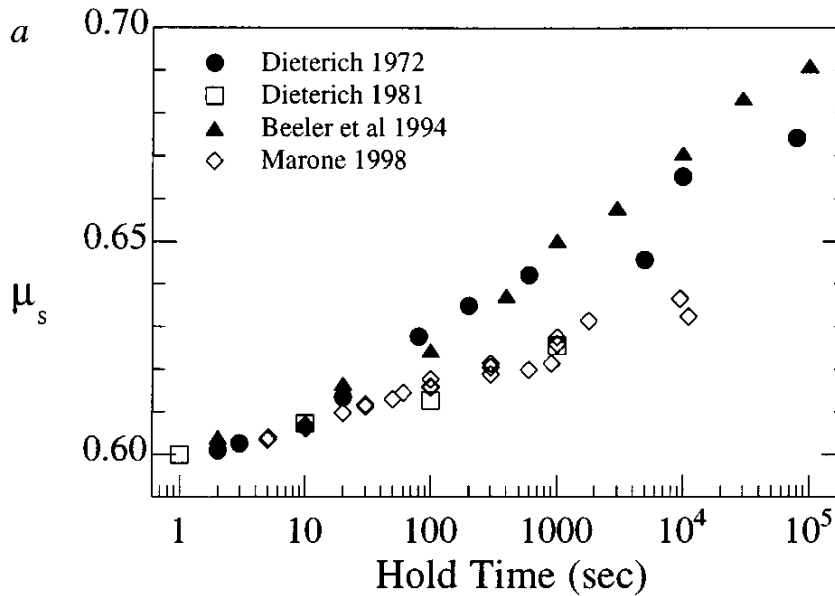


Abbildung 3.1: Messungen der Kontaktalterung bei Gesteinen als Granulat (offene Symbole) und Gesteinsblöcken (ausgefüllte Symbole). Die Werte sind zur Vergleichbarkeit auf $\mu_s = 0.6$ bei 1 s festgelegt und stellen damit nur relative Änderungen korrekt dar. Nachdruck mit Genehmigung von *Marone [1998]*.

Diese Form der Kontaktalterung ist beispielsweise für Gesteine vielfältig untersucht worden [*Marone, 1998, Ruina, 1983, Scholz, 1998*]. Dabei hat sich das phänomenologische *Rate-and-State*-Modell für eine treffende Beschreibung der beobachteten Vorgänge etabliert [*Dieterich and Kilgore, 1994, Rice and Ruina, 1983, Ruina, 1983*]. Grundannahme in diesem Modell ist, dass der Reibungskoeffizient μ abhängig ist von der relativen Geschwindigkeit (engl. *rate*) sowie dem momentanen Zustand der Grenzfläche (engl. *state*) ist. Beschrieben wird das Verhalten durch

$$\mu = \frac{\tau}{\sigma} = \mu_0 + A \ln \left(\frac{V}{V_0} + 1 \right) + B \ln \left(\frac{\theta}{\theta_0} + 1 \right) \quad (3.1)$$

mit der Scherspannung τ , der Zugspannung σ , der relativen Geschwindigkeit V und

einer Zustandsvariablen θ . Weiterhin sind μ_0 , A sowie B experimentell zu bestimmende Parameter, V_0 und θ_0 stellen Normalisierungskonstanten dar. Die Zustandsvariable θ kann folgende Differentialgleichung gelöst werden [Rice and Ruina, 1983]:

$$\dot{\theta} = 1 - \frac{\dot{x}\theta}{D_c} \quad (3.2)$$

mit einer charakteristischen Länge D_c . Von dem Modell wird eine logarithmische Geschwindigkeitsabhängigkeit passend beschrieben - wie sie auch im thermisch aktivierten PT-Modell und FK-Modell enthalten ist. Bei dem Übergang zwischen zwei konstanten Geschwindigkeiten kommt es durch langsame Änderungen in der Zustandsvariablen zunächst zu einer drastischen Veränderung des Reibungskoeffizienten, welcher sich graduell dem neuen Gleitreibungswert annähert. Ein charakteristischer Verlauf für den Wechsel zwischen zwei Geschwindigkeiten ist in Abb. 3.2 dargestellt.

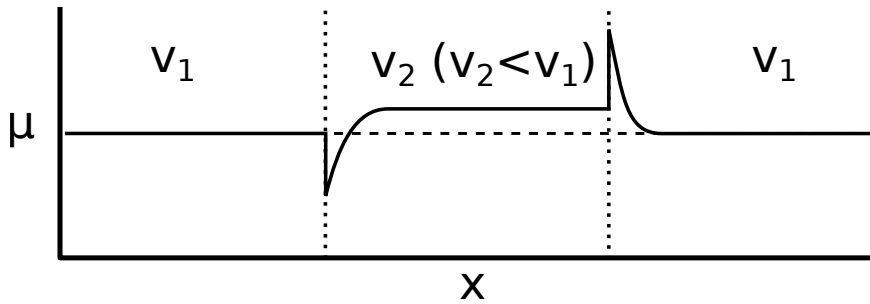


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Geschwindigkeitswechsels im *Rate-and-State*-Modell. Zunächst ist die relative Geschwindigkeit der Körper v_1 konstant und es stellt sich ein konstanter Reibungskoeffizient μ ein. Nachdem ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird die Geschwindigkeit auf v_2 reduziert. Der Zeitpunkt des Geschwindigkeitswechsels ist durch die erste vertikale gepunktete Linie gekennzeichnet. Daraufhin kommt es zu einer sprunghaften Veränderung von μ , gefolgt von einer graduellen Anpassung an ein neues Gleitreibungsniveau. Wird dann die Geschwindigkeit wieder auf die ursprüngliche Geschwindigkeit v_1 erhöht (zweite vertikale gepunktete Linie), findet erneut eine sprunghafte Änderung von μ gefolgt von einer langsamen Anpassung an das ursprüngliche Gleitreibungsniveau statt.

Als Spezialfall kann dieses Modell auch Kontaktalterung beschreiben, wie sie in dieser Arbeit untersucht wird, wenn eine der Geschwindigkeiten bei einem Geschwindigkeitswechsel auf Null gesetzt wird. Es wird dann mit zunehmender Haltezeit t_{hold} eine logarithmische Zunahme von $\mu(t_{\text{hold}})$, oder äquivalent auch $F_{St}(t_{\text{hold}})$, erwartet:

$$F_{St}(t_{\text{hold}}) = F_0 + F_1 \log \left(\frac{t_{\text{hold}}}{t_c} \right) \quad (3.3)$$

mit den Fitparametern F_0 und F_1 sowie einer charakteristischen Zeitkonstante t_c . Sogar für die Beschreibung von *Stick-Slip*-Bewegung ist die Berücksichtigung der Alterung während der *Stick*-Phasen relevant [Baumberger and Caroli, 2006, Feldmann et al., 2016].

Eine zentrale Frage für die Beschreibung von Kontaktalterung ist die konkrete Ursache derselben. So existieren beispielsweise Belege dafür, dass die logarithmische Alterung aus einer Vergrößerung der tatsächlichen Kontaktfläche A_R herrührt, wobei die daraus resultierende Reibung direkt proportional zur Kontaktfläche ist $F_{St} \propto A_R$ [Baumberger and Caroli, 2006, Dieterich and Kilgore, 1994, Persson, 1995]. Dies wird auch als Erhöhung der Kontaktquantität bezeichnet. In dieser Beschreibung wird davon ausgegangen, dass für die Reibung Materialeigenschaften wie Elastizitätsmodul und Rauheit relevant sind.

Ein alternativer Vorschlag dazu ist eine Veränderung der Kontaktqualität, also das bei gleichbleibender tatsächlicher Kontaktfläche die Wechselwirkungskräfte zunehmen. Dies kann durch langsam ablaufende chemische Prozesse in der Grenzfläche erklärt werden, insbesondere wenn der Einfluss durch plastische Verformung ausgeschlossen werden kann [Hrma et al., 1988, Li et al., 2011]. Bei diesem Konzept wird die Formierung chemischer Bindungen zwischen den Grenzflächen als zentrale Ursache für Alterung angeführt [Gotsmann and Lantz, 2012, Liu and Szlufarska, 2012]. Durch den direkten Bezug auf eine chemische Wechselwirkung ist hierbei auch eine erwartete Temperaturabhängigkeit erklärbar. Das MK-Modell kann als direkte Adaption dieser Vorstellung herangezogen werden, wenn die einzelnen ‘Federn’ als chemische Bindungen interpretiert werden.

Die experimentelle Beobachtung auf der Nanoskala von ausgeprägter Haftreibung und insbesondere von Kontaktalterung ist erst vor wenigen Jahren gelungen [Li et al., 2011]. Hierbei hat sich analog zu den Befunden auf der Makroskala gezeigt, dass die Kontaktalterung logarithmisch mit der Zeit zunimmt (vgl. Abb. 3.3). Das Messprotokoll ist dabei identisch mit dem in dieser Arbeit verwendeten *Slide-Hold-Slide*-Protokoll. Dabei wird die Spitze zunächst über die Probenoberfläche bewegt, anschließend wird die Bewegung für eine vorgegebene Zeit unterbrochen und dann wird die Bewegung wieder fortgesetzt. Anhand des Lateralkraftverlaufs der zweiten Bewegungsphase lässt sich die Kontaktalterung bestimmen.

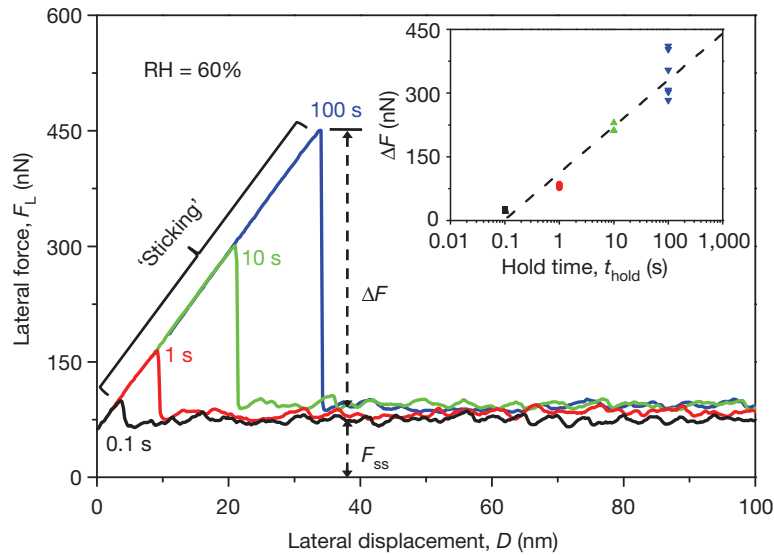


Abbildung 3.3: Gemessene Kontaktalterung einer *Slide-Hold-Slide*-Messung mit einem Luft-AFM für einen SiO_2 - SiO_2 -Kontakt bei 60% Luftfeuchtigkeit. Die Lateralkraft aus der zweiten Bewegungsphase ist dargestellt. Mit zunehmender Haltezeit nimmt auch die gemessene Haftreibung zu. Die Differenz ΔF von Haftreibung zu Gleitreibung nimmt logarithmisch mit der Haltezeit zu (siehe Inset). Nachdruck mit Genehmigung von *Li et al. [2011]*.

Insbesondere für die Materialkombination SiO_2 - SiO_2 wurden seither auf der Nanoskala theoretische und experimentelle Studien veröffentlicht [*Feldmann, 2013, Li and Szlufarska, 2018, Liu and Szlufarska, 2012, Tian et al., 2017*]. Eine gängige Erklärung für die beobachtete Kontaktalterung in diesem Fall ist die Formation von Siloxanbrücken (Si–O–Si). In den experimentellen Studien werden die Messungen dabei häufig an Luft durchgeführt mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von $> 50\%$. Dabei ist davon auszugehen, dass Ablagerungen aus der Luft, insbesondere Wasser, den Kontakt der eigentlich untersuchten SiO_2 -Oberflächen modifizieren und zusätzlich die Reaktivität der Oberflächen verändern können [*Vigil et al., 1994*]. In einer wasserhaltigen Umgebung kann die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert werden, so dass Silanol-Gruppen (Si–O–H) an der Grenzfläche gebildet werden. Mit zunehmender Silanol-Konzentration an den Oberflächen ergeben Simulationen, dass Reibung, Verschleiß und Reaktivität in der Grenzfläche abnehmen [*Wang et al., 2019, Wang and Duan, 2017*]. Es existieren bereits erste experimentelle Studien, bei denen die Kontaktalterung in einer Vakuumkammer untersucht wurden, um eine kontrolliert wasserfreie Umgebung zu erhalten [*Feldmann, 2013*]. An diesem Punkt setzen die Untersuchungen dieser Arbeit an, um die Kontaktalterung weiter zu untersuchen.

3.2 Verschleiß

Reibung kann beschrieben werden als der Verlust an mechanischer Energie, sobald zwei sich berührende Körper relativ zueinander bewegen. Es wird dabei zunächst keine Aussage darüber getroffen, durch welchen Prozess es zu einer Energiedissipation kommt. Neben verschleißfreien Prozessen, wie beispielsweise der Umwandlung in Wärme oder in elastische Verformungen, ist auch Verschleiß eine mögliche Form der Energiedissipation. Verschleiß bezeichnet dabei allgemein den Materialverlust aus der Oberfläche von mindestens einem der Körper. Daher hängen Reibung und Verschleiß nicht direkt zusammen, wobei Reibung als eine notwendige Voraussetzung für Verschleiß angesehen werden kann.

3.2.1 Verschleißtheorien auf der Makroskala

Auf der Makroskala wird Verschleiß anhand der verschiedenen Mechanismen bei der Entstehung des Verschleißes unterteilt. Die Mechanismen charakterisieren dabei die Wechselwirkungen in der Grenzfläche. Allgemein werden dabei vier verschiedene Verschleißmechanismen unterschieden: Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktionen, [Gahr, 1985].

Der adhäsive Verschleiß erfolgt durch Adhäsionskräfte zwischen den beiden Oberflächen. Durch die Adhäsionskräfte bleibt zunächst ein Teil des Materials der einer Oberfläche an der anderen Oberfläche haften und wird dann aus der Ersteren entfernt. Im weiteren Verlauf der Bewegung kann sich das entfernte Material erneut lösen und als Abrieb zurückbleiben.

Abrasion tritt vor allem dann auf, wenn die beteiligten Materialien eine unterschiedliche Härte haben. Das härtere Material dringt dann in das Weichere ein und furcht dieses dann bei einer Relativbewegung.

Als Oberflächenzerrüttung wird ein Verschleißmechanismus bezeichnet, wenn sich zunächst Mikrorisse in dem Material bilden, welche sich dann zu Brüchen ausweiten.

Kommt es zu einer chemischen Reaktion in der Grenzfläche zwischen den beiden Oberflächen, so wird von tribochemischen Reaktionen gesprochen. Zu den tribochemischen Reaktionen zählt beispielsweise der oxidative Verschleiß, wenn sich eine Oxidschicht auf einer Oberfläche als Folge der Interaktion der Grenzflächen bildet.

Sowohl für den adhäsiven als auch den abrasiven Verschleiß gibt es Modelle, welche die Verschleißrate W quantifizieren. Diese Modelle sind das Archard-Modell respektive das Rabinowicz-Modell [Gnecco and Meyer, 2015, Kap 23.3]. Beide Modelle

sollen hier ausgeführt werden, damit es bei auftretendem Verschleiß in den hier durchgeführten Reibungsmessungen ein Vergleich zu den Modellen hergestellt werden kann.

Das Modell nach Archard beschreibt die adhäsive Verschleißrate W_{Ad} mit der Gleichung

$$\begin{aligned} W_{Ad} &= \frac{V_{Ad}}{L} \\ &= k_{Ad} A_K \\ &= k_{Ad} \frac{F_N^\gamma}{H} \end{aligned} \tag{3.4}$$

mit dem abgeriebenen Volumen V_{Ad} , der zurückgelegten Strecke L der beiden Oberflächen relativ zueinander, dem Verschleißkoeffizient k_{Ad} , der Kontaktfläche A_K , der Normalkraft F_N , der Härte H und einem Faktor γ , welcher die Plastizität des Kontaktes beschreibt. Der Verschleißkoeffizient ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Asperitäten aneinander haften bleiben und es zu einem Materialtransfer zwischen den beiden Reibungspartnern kommt. Trotz dieser relativ einfachen Repräsentation des adhäsiven Verschleißes in dem Archard-Modell, ist dieses Modell sehr erfolgreich für die Beschreibung von beobachtetem Verschleiß. Eine dabei häufig getroffene Annahme ist, dass an den Berührungspunkten der Kontakt vollständig plastisch ist. In diesem Fall ist $\gamma = 1$ zu wählen. Sind die Kontakte jedoch zumindest teilweise in einem elastischen Regime, so gilt $0,6 \leq \gamma \leq 1$ [Gnecco and Meyer, 2015]. Adhäsiver Verschleiß ist insbesondere dann relevant, wenn die beiden Reibungspartner vergleichbare chemische und mechanische Eigenschaften haben. Für eine grobe Abschätzung, ob es zu adhäsiven Verschleiß kommt, kann die Härte der beiden Materialien verglichen werden. Ist der relative Unterschied in der Härte $> 20\%$, so ist stattdessen mit abrasivem Verschleiß zu rechnen.

Abrasiver Verschleiß kann mit dem Modell von Rabinowicz beschrieben werden. Für die Modellierung der Verschleißrate wird in diesem Modell das härtere Material durch eine unendlich steife, konische Spitze mit einem Öffnungswinkel Θ beschrieben und das weichere Material als ebene Fläche, welche ausschließlich plastisch verformt wird. Es ergibt sich dann für die abrasive Verschleißrate W_{Ab} folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned}
 W_{Ab} &= \frac{V_{Ab}}{s} \\
 &= \frac{2}{\pi \tan \Theta} \frac{F_N}{H} \\
 &= k_{Ab} \frac{F_N}{H}
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Sowohl adhäsiver als auch abrasiver Verschleiß lassen sich also über formal identische Gleichungen beschreiben, der Unterschied besteht lediglich in der Bedeutung des Verschleißkoeffizienten, obwohl die beschriebenen Verschleißmechanismen deutlich unterschiedlich sind.

3.2.2 Verschleißtheorien auf der Nanoskala

Anhand der Modelle für Verschleiß auf der Makroskala könnte man davon ausgehen, dass diese Modelle in ähnlicher Form auch für nanoskalige gelten sollten, da keine Abhängigkeit von der Größe des Systems besteht. Es unterscheiden sich jedoch die zugrundeliegenden Mechanismen auf der Nanoskala deutlich von denen auf der Makroskala. So kann davon ausgegangen werden, dass bei dem Übergang zu atomaren Längenskalen der Kontakte Abriebsmechanismen auf Grundlage von erheblicher plastischer Verformung, wie Furchung und Delamination, nicht die dominanten Prozesse sein können, wenn nur wenige Atomlagen in dem Kontakt involviert sind. Molekulardynamik-Simulationen von Kontakten, welche nur aus wenigen Atomen bestehen, deuten darauf hin, dass Verschleiß auf der Nanoskala im Wesentlichen aus dem Herausreißen einzelner Atome aus den Reibungspartnern resultiert [Harrison et al., 1993, Landman et al., 1992]. Basierend auf unter anderem diesen Ergebnissen wurde ein theoretisches Modell entwickelt, welches zur Beschreibung von Verschleiß in nanoskaligen Kontakten eingesetzt werden kann [Bassani and D'Acunto, 2000]. In diesem Modell befinden sich die Atome beider Reibungspartner in einem gemeinsamen Potential, welches je ein Minimum für beide Reibungspartner hat und eine endliche Energiebarriere dazwischen. Aus diesem Modell lässt sich als Maß für den Verschleiß ableiten, wie viele Atome $N(t)$ pro Zeiteinheit von der Probe auf die Spitze übergehen:

$$N(t) = n \cdot \omega \cdot V_{at} \tag{3.6}$$

mit der anfänglichen Atomanzahl in der Probe n , einer Übergangsrate ω und dem Volumen der Atome V_{at} . Die Übergangsrate folgt dabei einem Arrhenius-Gesetz:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

mit der Energiebarriere zwischen den beiden Minima ΔE und einer charakteristischen Frequenz ω_0 .

Die Verschleißrate $N(t)$ aus dem Verschleißmodell für die Nanoskala bezieht sich auf die Zeit des Kontaktes. Für eine direkte Vergleichbarkeit mit den makroskopischen Verschleißraten ist eine Abhängigkeit von der zurückgelegten Strecke notwendig. Diese Umformung ist mit der Relativgeschwindigkeit der Spitze v_t möglich. Es ergibt sich dann für die nanoskalige Verschleißrate W_N :

$$\begin{aligned} W_N &= n \frac{\omega \cdot V_{At}}{v_T} \\ &= \frac{A_K}{A_{K/n}} \frac{\omega \cdot V_{At}}{v_t} \\ &= k_N A_K \end{aligned} \quad (3.8)$$

wobei die Atomanzahl $n = A_K/A_{K/n}$ über die Kontaktfläche A_K und die Querschnittsfläche der Atome $A_{K/n}$ ausgedrückt werden kann. Auf der Nanoskala kann Verschleiß also durch den gleichen Formalismus erklärt werden, wie es auch gemäß Gleichung 3.4 für die Makroskala möglich ist. Ein wesentlicher Unterschied ist dabei, dass auf der Nanoskala der Verschleißkoeffizient k_N Abhängig von der Geschwindigkeit und der Temperatur ist:

$$k_N = \frac{\omega \cdot V_{At}}{A_{K/n} \cdot v_t} \quad (3.9)$$

wobei diese explizite Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Temperatur einen deutlichen Unterschied zu den Modellen der Makroskala darstellt.

Diese eher allgemeinen Überlegungen zu Verschleiß auf der Nanoskala können auch noch weiter konkretisiert werden. Zu den jeweiligen Potentialminima der beiden Körper mit einer Energiebarriere dazwischen kommt es auch, wenn man die beteiligten Bindungen betrachtet [Gotsmann and Lantz, 2008, Shao et al., 2017]. So sind die Atome an der Grenzfläche der Körper typischerweise mit mehreren Bindungen an das Bulkmaterial gebunden und können Bindungen zu der anderen Grenzfläche ausbilden. Es

kann zum Bindungsbruch kommen, wenn beispielsweise einer der Körper mit konstanter Geschwindigkeit bewegt wird und so eine Scherkraft die Bindung aufbricht. Dabei ist jedoch zunächst offen, ob entweder die Bindungen in der Grenzfläche aufbrechen, wobei es zu verschleißfreier Reibung kommt, oder die Bindungen eines Atoms der Grenzfläche zum Bulkmaterial, wobei es zu Reibung mit Verschleiß kommt.

Mit dieser Art der Modellierung können verschiedene beobachtete Verhaltensweisen erklärt werden. Bei niedriger Normalkraft und Adhäsion bilden sich nur wenige Bindungen in der Grenzfläche aus, wodurch nur minimaler Verschleiß auftritt und die Reibung geschwindigkeitsabhängig ist. Wenn Normalkraft oder Adhäsion groß sind, ist der Verschleiß von der zurückgelegten Strecke dominiert, statt von der Geschwindigkeit, wie auch in dem Archard-Modell. Dieses Multibond-Modell eignet sich daher gut für eine Beschreibung von Verschleiß auf der Nanoskala für unterschiedliche Kontakte. Ein konzeptionell nah verwandtes Modell wird auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um die Reibung auf der Nanoskala zu modellieren. In beiden Fällen, der hier betrachteten Reibung und beim Verschleiß, spielen Scherkräfte außerdem eine wichtige Rolle für die Kinematik der Vorgänge [*Gotsmann and Lantz, 2008*].

4 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop gehört zu den Rastersondentechniken, bei denen eine scharfe Spitze eine Probe abrastert, um Informationen über die Topographie und Spitze-Probe-Interaktionen aufzunehmen. Es stellt damit eine Erweiterung des Rastertunnelmikroskops (engl. *scanning tunneling microscope*, STM) dar, welches von *Binnig et al. [1982]* entwickelt wurde und einen Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe als Regelgröße verwendet. Das AFM wurde zuerst von *Binnig et al. [1986]* beschrieben und hat sich seither als vielfältiges Werkzeug zur Untersuchung fundamentaler Kraftwechselwirkungen herausgestellt. Es bietet die Möglichkeit der direkten Abbildung von Strukturen atomarer Größenordnungen ohne eine Limitierung auf (halb-)leitende Proben, wie es beim STM der Fall ist. Mit dem AFM kann daher anstelle von Zustandsdichten mechanische Kräfte und dadurch beispielsweise auch Mechanismen zur Energiedissipation untersucht werden. Eine Weiterentwicklung des AFM, das Reibungskraftmikroskop (engl. *friction force microscope*, FFM), ermöglicht zusätzlich die Untersuchung von Reibungskräften [*Mate et al., 1987*]. Der Begriff AFM wird in dieser Arbeit auch als Synonym für FFM verwendet. Im Folgenden werden daher zunächst die typischerweise relevanten Wechselwirkungen in einem AFM erklärt. Anschließend wird die Funktionsweise des AFM dargestellt, mit den möglichen Scanmodi und den notwendigen Schritten für eine Kalibrierung der Sensoren.

4.1 Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe

In der Rasterkraftmikroskopie gibt es viele mögliche Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe. Diese sind dabei im Wesentlichen abhängig von der Gestaltung von Spitze und Probe. Die typischerweise wirkenden Kräfte unterscheiden sich deutlich in ihrer Stärke und ihrem Vorzeichen, es gibt also attraktive und repulsive Kräfte. Gemessene Wechselwirkungskräfte sind typischerweise eine Überlagerung mehrerer Kräfte, deren einzelne Kraftkomponenten nur bedingt separiert werden können. Im Folgenden werden einige häufig relevante Kraftwechselwirkungen beschrieben. Für ei-

ne ausführliche Betrachtung siehe beispielsweise [Foster and Hofer, 2006] und [Hunklinger and Kittel, 2005].

4.1.1 Elektrostatische Kräfte

Eine relevante Wechselwirkung entsteht durch statische Aufladung von Spitze und Probe. Neben dem gezielten Anlegen einer Spannung an leitende Proben und Spitzen kann es, insbesondere bei Isolatoren, auch durch bestimmte Präparationsmethoden zu einer statischen Aufladung kommen. Zu diesen Präparationsmethoden zählen das Sputtern mit Ionenstrahlen sowie das Spalten bei Ionenkristallen. Ebenfalls kann ein Iontentransfer zwischen Spitze und Probe stattfinden und so zu einer Aufladung beitragen, was auch als tribologische Aufladung (engl. *tribocharging*) bezeichnet wird [Terris et al., 1990]. Die hierdurch eingebrachten Ladungen können tagelang erhalten bleiben, zur Neutralisierung eignet sich in diesen Fällen ein Tempern der Probe.

Ebenfalls zu den elektrostatischen Wechselwirkungen zählen geladene Defekte in Kristallgittern, welche Dipole hervorrufen. Im Gegensatz zu den Dipolen zu der van-der-Waals-Wechselwirkung, können Gitterdefekte zu einer permanenten Verschiebung von Atomen aus dem regulären Gitter führen und dabei einen statischen Dipol hervorrufen. Diese Dipole können mit anderen Dipolen oder einem statisch aufgeladenen Körper zu langreichweitigen Kräften führen [Burnham et al., 1993]. Unabhängig von der Ursache der elektrostatischen Wechselwirkung lassen sich deren Stärke und Reichweite über das Coulomb-Gesetz beschreiben.

4.1.2 Van-der-Waals-Kräfte und Pauli-Repulsion

Die van-der-Waals-(vdW-)Kräfte beschreiben elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen fluktuierenden Dipolen [Margenau, 1939]. Die dadurch hervorgerufene Kräfte sind im Vergleich zu Kernkräften gering. Je nach Atom beziehungsweise Molekül können drei Ursachen für die Wechselwirkung unterschieden werden.

Erstens können permanente Dipole in polaren Molekülen in anderen Atomen Dipole induzieren und dadurch eine Wechselwirkung hervorrufen. Die so entstehenden Kräfte werden als Induktions-Kräfte bezeichnet. Zweitens kann es allgemein auch in neutralen Atomen und Molekülen zu einer spontanen Entstehung von Dipolen durch Fluktuationen der Elektronendichte kommen. Dadurch werden in weiteren Atomen Dipole hervorgerufen, wodurch die typischerweise dominante Komponente der vdW-Kräfte entsteht: die Dispersions-Kräfte. Drittens führen ebenfalls die Interakti-

4.1 Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe

on permanenter Dipole in polaren Molekülen zu einer attraktiven Wechselwirkung in Abhängigkeit der relativen Orientierung der Dipole zueinander. Diese Anteile werden auch als Orientierungs-Kräfte bezeichnet.

Insgesamt führen diese Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen in einem Abstand r zu einem Potential der Form [Foster and Hofer, 2006]

$$V_{vdW}(r) = -\frac{A}{r^6} \quad (4.1)$$

mit einer atomspezifischen Wechselwirkungskonstante A . Für die resultierenden Kräfte muss dieser Term für alle Wechselwirkungspaare berechnet werden. Sollen die vdW-Kräfte zwischen zwei makroskopischen Körpern berechnet werden, sind deshalb Vereinfachungen erforderlich [Hamaker, 1937]. Zu dieser Vereinfachung gehört, dass ein homogenes, kontinuierliches Medium für beide Körper angenommen wird. Weiterhin wird nur die Wechselwirkung von jeweils zwei Atomen aufeinander berücksichtigt und dies für sämtliche Kombinationen aus zwei Atomen der beteiligten Körper berechnet. Bei Berücksichtigung des Einflusses weiterer, benachbarter Atome kann die Polarisierbarkeit dieser Atome modifiziert werden und eine Schlussfolgerung der Additivität der Wechselwirkung kann nicht mehr allgemein getroffen werden. Damit ergibt sich für die vdW-Kräfte einer pyramidenförmigen Spitze und einer flachen Probe im Abstand D zueinander:

$$F(D) = -\frac{2H \tan^2(\theta/2)}{3\pi D} \quad (4.2)$$

mit der Hamaker-Konstante $H = \pi^2 C_6 \rho_{Tip} \rho_{Sample}$, welche die Dichte der Spitze ρ_{Tip} und der Probe ρ_{Sample} sowie den Öffnungswinkel der Pyramidenspitze θ enthält.

Die vdW-Kräfte führen häufig zu einer attraktiven Wechselwirkung, wodurch sich die Wechselwirkung aller Atome in der Spitze und der Probe in einem AFM aufsummieren. Durch die hohe Reichweite dieser Kräfte dominieren diese häufig die Wechselwirkung für große Abstände ($D > 1$ nm).

Bei deutlich geringeren Abständen zweier Atome zueinander, also etwa $D < 1$ Å, wirkt eine repulsive Kraft aufgrund des Pauli-Prinzips. Nach diesem Prinzip ist es verboten, dass sich die Wellenfunktionen zweier Teilchen mit identischen Quantenzahlen überlagern. Daraus folgend müssen bei hinreichender Annäherung zweier Atome ein Teil der Elektronen in einen energetisch ungünstigeren Zustand übergehen. Weiterhin kann es durch den Orbitalüberlapp zu einer Verringerung der Elektronendichte zwischen den Atomrümpfen kommen, wodurch eine zusätzliche abstoßende Kraftkom-

ponente wirkt. Das Pauli-Prinzip bewirkt, dass sich Atome effektiv wie harte Kugeln verhalten, also nicht auf beliebige Abstände aneinander angenähert werden können. Als empirische Beschreibung dieses Effekts wird häufig die Formel

$$V_P(r) = -\frac{B}{r^{12}} \quad (4.3)$$

verwendet, wobei B hier eine positive Konstante darstellt. Der Exponent 12 wird häufig gewählt, da dann $V_P(r) \propto V_{vdW}^2(r)$ gilt und sich dies numerisch relativ einfach berechnen lässt. Für die Abstandsabhängigkeit kann auch eine Exponentialfunktion verwendet werden.

Als Kombination aus den vdW-Kräften und des Pauli-Prinzips wird das Lennard-Jones-Potential gebildet [*Lennard-Jones, 1931*]. Dieses Potential beschreibt also die Wechselwirkungen zwischen zwei neutralen Atomen im Abstand r zueinander und wird wie folgt formuliert:

$$V_{LJ}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (4.4)$$

mit der Bindungsenergie ε im Gleichgewichtsabstand r . Dieses Potential eignet sich weiterhin um näherungsweise den Potentialverlauf zwischen Spitze und Probe abzubilden, solange keine chemischen Bindungen ausgebildet werden wie sie im nächsten Abschnitt erläutert werden.

4.1.3 Chemische Kräfte

Chemische Kräfte können sowohl attraktiv als auch repulsiv wirken, abhängig von den beteiligten Elementen, deren Bindungskonfiguration und Orientierung. Attraktive Wechselwirkungen, also Bindungen, können in verschiedene Typen eingeteilt werden. In Metallen tritt die metallische Bindung auf, bei der quasi-statische Atomrümpfe und delokalisierte Elektronenwolken zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit sowie Wärmeleitfähigkeit beitragen. Bei Ionenkristallen, also Salzen, ist die ionische Bindung anzutreffen. Die beteiligten Atome versuchen jeweils eine Elektronenkonfiguration zu erreichen, welche dem Edelgas dieser oder der vorangehenden Periode im Periodensystem der Elemente entspricht. Beispielsweise in Natriumchlorid gibt dafür Natrium ein Elektron an Chlor ab, wodurch beide Atome die energetisch günstige Edelgaskonfiguration erreichen und eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Atomen hervorgerufen wird. Eine weitere wichtige Bindungsart, welche in Halbleitern, Isolatoren und Molekülen vorkommt, ist die kovalente Bindung, welche auch

Elektronenpaarbindung genannt wird. Dabei teilen sich die Bindungspartner ein Elektronenpaar, um eine Edelgaskonfiguration zu erreichen. Die Reichweite dieser chemischen Bindungstypen beträgt nur wenige Ångström und ist damit kurzreichweitig im Vergleich zu den vorgenannten vdW-Kräften.

4.2 Rasterkraftmikroskopie

4.2.1 Die grundlegende Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

In einem AFM oder FFM ist eine kraftsensitive Sonde an einem langen Hebelarm (engl. *cantilever*) befestigt (Abb. 4.1). Die Sonde endet in einer scharfen Spitze, um eine hohe Ortsauflösung zu erreichen, der typische Radius einer neuen Spitze liegt bei < 5 nm. Um das Rastern zu ermöglichen, ist entweder die Spitze oder die Probe auf einem Piezo-Scanner befestigt. Dabei wird in Abhängigkeit vom Anwendungsfall entschieden welches Element bewegt wird. Für optimale Auflösung, insbesondere wenn Spitze und Probe nicht im direkten Kontakt sind, wird die Probe bewegt, da es sonst zur Einkopplung von Schwingungen in die Spitze kommen kann. Um große Scannbereiche erreichen zu können sowie für den Kontaktmodus, wird typischerweise die Spitze bewegt. Der Piezo-Scanner ermöglicht Positionierung und Bewegung bis in den sub-Ångström-Bereich in horizontaler und vertikaler Richtung durch Ausnutzung des piezoelektrischen Effekts: Bei piezoelektrischen Materialien führt das Anlegen einer Gleichspannung zu einer mechanischen Verformung und vice versa.

Sobald Kräfte zwischen Spitze und Probe wirken, führt dies zu einer mechanischen Verformung des Cantilevers. Die Detektion der Verbiegung kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden, beispielsweise piezoresistiv [Stahl et al., 1994], kapazitiv [Göddenhenrich et al., 1990], interferometrisch [Jarvis et al., 1993, Mate et al., 1987], optisch durch das Lichtzeiger-Prinzip [Alexander et al., 1989] oder mittels Polarisationsseffekten [Schönenberger and Alvarado, 1989]. Die beiden möglichen Verformungen des Cantilevers durch die Einwirkung von Kräften in Normalrichtung und laterale Richtung sind in Abb. 4.2 dargestellt.

Das heutzutage am weitesten verbreitete Detektionsverfahren ist das sogenannte Lichtzeiger-Prinzip, welches auch in dem hier verwendeten AFM eingesetzt wird. Dabei wird ein Laserstrahl an der Rückseite des Cantilevers reflektiert und gelangt von dort auf eine Vier-Quadranten-Photodiode, welche Spannungssignale liefert. Die ein-

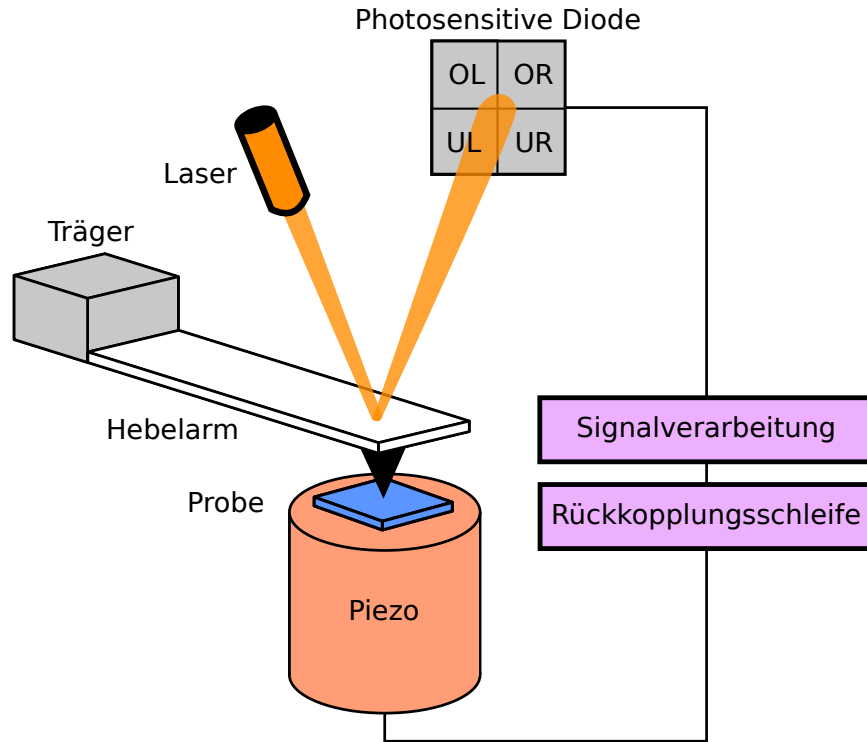


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des verwendeten AFM und dessen Komponenten. Die Messspitze ist an einem langen, flexiblen Hebelarm befestigt und wechselwirkt mit der Probe. Ein Piezoelement steuert die relative Positionierung von Spitze und Probe zueinander. Zur Kraftdetektion wird ein Laserstrahl an der Rückseite des Hebelarm reflektiert und fällt von dort auf eine positionssensitive Photodiode. Das ausgelesene Kraftsignal wird ausgewertet und zur Regelung der Piezoposition verwendet.

zelenen Quadranten werden anhand ihrer Position über Indizes beschrieben, U steht für unten, O für oben, L für links und R für rechts. Durch diese Anordnung können simultan Normal- sowie Lateralkräfte durch Verrechnung der Intensitäten der einzelnen Quadranten gemessen werden. Als Spannungssignal der Normalkraft U_N wird die Differenz aus den oberen und unteren Quadranten gebildet und auf die Gesamtintensität U_{PSD} normalisiert. Analog dazu kann auch das Signal der Lateralkraft U_L aus der Differenz der linken und rechten Quadranten gebildet werden (vgl. Abb. 4.1)

$$U_N = \frac{(U_{OL} + U_{OR}) - (U_{UL} + U_{UR})}{U_{PSD}} \quad (4.5)$$

$$U_L = \frac{(U_{OL} + U_{UL}) - (U_{OR} + U_{UR})}{U_{PSD}} \quad (4.6)$$

Solange die Verschiebung des Mittelpunktes klein im Verhältnis zur Größe des Leuchtflecks ist, kann als gute Näherung angenommen werden, dass die tatsächlich wirkende Kraft direkt proportional zu dem gemessenen Signal ist. Dazu muss nur ein passender Kalibrierfaktor α_z bzw. α_x bestimmt und die Nulllage $U_{N,0}$ bzw. $U_{L,0}$ korrigiert werden, jeweils respektive für die Normalkraft und die Lateralkraft. Die Kräfte ergeben sich dann als

$$F_N = \alpha_z \cdot (U_N - U_{N,0}) \quad (4.7)$$

$$F_L = \alpha_x \cdot (U_L - U_{L,0}) \quad (4.8)$$

Die Bestimmung der Kalibrierfaktoren α_z und α_x wird in Kapitel 4.2.5 erläutert. Zur Offset-Korrektur für die Normalkraft wird das Signal auf der Photodiode auf Null justiert, während die Spitze sich nicht im Kontakt mit der Probe befindet. Die Bestimmung des Referenzniveaus der Lateralkraft ist etwas komplizierter und wird in Kapitel 4.2.3 erläutert.

Durch die Verwendung dieses Aufbaus wird es in dieser Arbeit möglich, bei einer konstanten Normalkraft die Reibung zu messen. Insbesondere durch Kombination mit einer geeigneten Bewegung der Spitze kann damit Kontaktalterung untersucht werden.

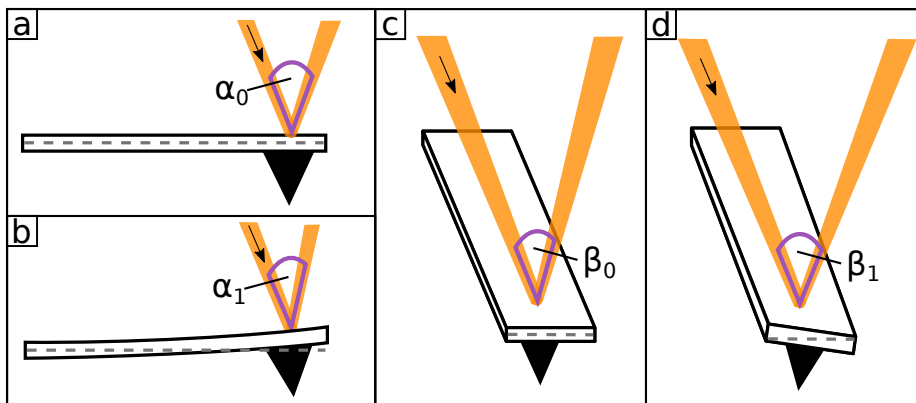


Abbildung 4.2: Über den Hebelarm können sowohl Kräfte in Normalrichtung (a,b) als auch in Lateralrichtung (c,d) detektiert werden. Dies geschieht über die Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl an der Rückseite des Hebelarmes. Ein Vergleich zwischen den Winkeln ohne Wechselwirkung mit der Probe α_0 und β_0 zu denen mit Wechselwirkung α_1 und β_1 lässt auf die wirkenden Kräfte schließen.

4.2.2 Kraft-Abstands-Kurven und Normalkraft

Mit dem AFM ist es möglich, eine Vielzahl von verschiedenen Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu untersuchen, wie beispielsweise van-der-Waals-, Adhäsions- und Reibungskräfte sowie elektrostatische und magnetische Kräfte oder auch die Pauli-Repulsion [Bhushan, 2008, S. 113]. Typischerweise sind die attraktiven langreichweitigen van-der-Waals-Kräfte und die kurzreichweitige Pauli-Repulsion dominierend. Aus diesen beiden Wechselwirkungen ergibt sich das Lennard-Jones-Potential (siehe Gleichung 4.4).

Anhand einer Kraft-Abstands-Kurve (KA-Kurve) können einige Aspekte dieses Potentials erkannt werden, welche beispielsweise auch für die Kalibrierung und eine Abschätzung des Spitzenradius relevant sind. Bei einer solchen KA-Kurve ist die Spitze zunächst nicht im Kontakt mit der Probe, wird dann mit konstanter Geschwindigkeit an die Probe angenähert bis eine repulsive Kraft gemessen wird, und wird anschließend wieder bis zum Kontaktverlust zurückgezogen. Als Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe F_{SP} ergibt sich für diese Bewegung aus dem Lennard-Jones-Potential $F_{SP}(z) = -dV_{LJ}(z)/dz$, schematisch dargestellt in Abb. 4.3a. Resultierend aus der Wechselwirkungskraft in vertikaler Richtung F_z auf die Spitze, verbiegt sich der Cantilever entsprechend dem hookeschen Gesetz

$$F_z = \kappa_z \cdot \Delta z \quad (4.9)$$

mit der Federkonstante des Cantilevers in Normalrichtung κ_z und der Verschiebung der Spitze Δz .

Zu Beginn der KA-Kurve ist der Spitze-Probe-Abstand noch groß, sodass eine vernachlässigbar kleine Kraft auf den Cantilever ausgeübt wird. Dieser Punkt wird daher als Referenz für einen unausgelenkten Cantilever $F_N = \alpha \cdot U_{N,0}$ verwendet. Während der Annäherung der Spitze an die Probe erreicht das Potential einen Punkt, an welchem die Spitze in den mechanischen Kontakt mit der Probe springt (siehe Abb. 4.3 **i** \rightarrow **ii**, engl. *snap to contact*). Wird die Spitze weiter angenähert, so wird eine linear zunehmende Auslenkung der Spitze gemessen, nach Gleichung 4.7 wirkt somit eine linear zunehmende Kraft auf die Spitze. Wird die Kraft zu weit erhöht, kann es neben elastischen Deformationen auch zu plastischen Deformationen und sogar zur Zerstörung des Cantilevers kommen. Nach Umkehr der Bewegungsrichtung nimmt die gemessene Kraft ab, bis es bei $-F_{\text{Adh}}$ zu einem plötzlichen Sprung aus dem Kontakt kommt (siehe Abb. 4.3 **iii** \rightarrow **iv**). Die dabei gemessene maximale Adhäsionskraft er-

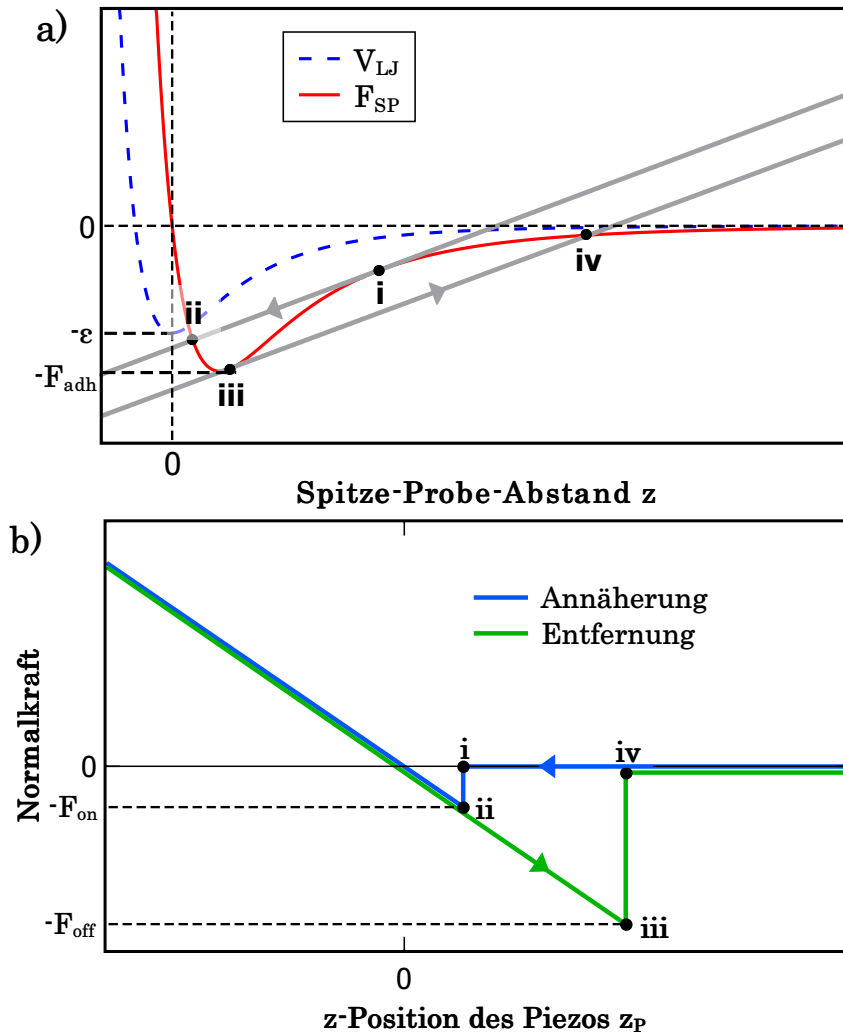


Abbildung 4.3: a) Darstellung des Lennard-Jones-Potenzials V_{LJ} und der daraus resultierenden Wechselwirkungskraft F_{SP} . Als Referenz für die Kräfte ist die Federkonstante des Hebelarmes (grau) eingezeichnet. b) Bei einer Kraft-Abstands-Kurve gemessene Normalkraft in Abhängigkeit der z -Position des Piezos z_P . Für $z_P > i$ wirkt eine vernachlässigbar kleine Kraft auf die Spitze. Von i nach ii springt die Spitze in den Kontakt mit der Probe, dabei wirkt durch das Potential eine größere Kraft auf die Spitze als die Rückstellkraft des Hebelarmes. Bei $z_P < ii$ wird eine linear zunehmende repulsive Kraft gemessen. Nach der Bewegungsumkehr ist für $z_P < iii$ nimmt die Kraft linear ab, wobei eine deutliche Adhäsion bis $-F_{off}$ aufgrund des Potentialverlaufs beobachtet werden kann. Von iii nach iv springt die Spitze dann aus dem Kontakt in die näherungsweise kraftfreie Ruhelage zurück.

gibt sich aus dem Potentialverlauf. Erst wenn die Rückstellkraft des Cantilevers $k_z \cdot z$ größer wird als die Kraft des Lennard-Jones-Potenzials F_{LJ} kommt es zu einem Kontaktverlust. Dadurch ergibt sich eine mechanische Hysterese in der Kraft-Abstands-Kurve.

Der resultierende Kraftverlauf ist in Abb. 4.3b dargestellt. Die Steigung ist für beide Bewegungsrichtungen im Bereich des mechanischen Kontaktes annähernd linear. Um dies zu verstehen, ist ein näherer Blick auf die beteiligten Federkonstanten notwendig. Allgemein kann der Kontakt als eine Reihenschaltung verschiedener Federn mit effektiver Federkonstante κ interpretiert werden:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{k_z} + \frac{1}{k_{S,z}} + \frac{1}{k_{K,z}} + \frac{1}{k_{P,z}} \quad (4.10)$$

mit den Federkonstanten in z-Richtung des Cantilevers k_z , der an dem Cantilever befestigten Spitze $k_{S,z}$, des Kontaktes $k_{K,z}$ sowie der Probe $k_{P,z}$. Bei AFM-Spitzen, welche an einem Silizium-Cantilever angebracht sind, insbesondere jedoch bei Spitzen für den Kontaktmodus, ist der Cantilever sehr elastisch im Vergleich zu der elastischen Verformbarkeit der Spitze selbst, also $k_z \ll k_{S,z}$ und kann daher in der Betrachtung vernachlässigt werden. Dies ist jedoch beispielsweise bei qPlus-Sensoren nicht der Fall, welche auf einer Quarz-Stimmgabel basieren. Diese sind jedoch grundsätzlich nicht für den Kontaktmodus geeignet und daher für diese Arbeit nicht relevant.

Weiterhin spielt das Kontaktpotential eine Rolle, also das Lennard-Jones-Potential. Die Federkonstante, welche aus diesem Potential resultiert, ist im attraktiven Bereich der Wechselwirkung sehr niedrig und beeinflusst daher die effektive Federkonstante des Gesamtsystems. Im repulsiven Bereich, welcher hier für den Kontaktmodus verwendet wird, gilt $d^2V_{LJ}/dz^2 \gg k_z$ und somit kann auch dieser Term vernachlässigt werden. Bei den verwendeten Proben handelt es sich um Silizium-Wafer, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass das Elastizitätsmodul der Probe weit größer ist als die des Cantilevers $k_{P,z} \gg k_z$.

Unter diesen Annahmen lässt sich Gleichung 4.10 auf folgende Form reduzieren:

$$\kappa \approx k_z \quad (4.11)$$

Damit ist die gemessene Verbiegung gemäß dem hookeschen Gesetz aus Gleichung 4.9 linear von der Wechselwirkungsstärke zwischen Spitze und Probe sowie der Federkonstante des Cantilevers k_z abhängig. Folglich muss lediglich k_z eindeutig bestimmt werden, um die detektierten Auslenkungen in die wirkende Kraft auf die Spitze um-

rechnen zu können. Daher ist für diese Arbeit für die quantitative Bestimmung der Normalkräfte nur eine Kalibrierung der Federkonstante des Cantilevers sowie der Sensitivität der Photodiode notwendig (siehe Kap. 4.2.5).

4.2.3 Der Kontaktmodus

Die in Kapitel 4.1, 4.2.1 und 4.2.2 dargestellten Überlegungen zu den in Normalrichtung zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräften zeigen, dass sich der Kontaktmodus als ein möglicher Betriebsmodus zur Untersuchung von Wechselwirkungen der Körper eignet. Die Spitze ist in diesem Modus in physischem Kontakt mit der Probe und es wird die Normalkraft F_N sowie die z -Position des Piezos aufgezeichnet (siehe Kap. 4.2.2). Ein Abbild der Topographie ergibt sich durch die Aufnahme der z -Auslenkung des Piezos während des zeilenweise Scannens der Probe. Daraus ergeben sich auch die möglichen Regelparameter für diesen Modus. Es kann entweder die Normalkraft konstant gehalten werden (engl. *constant force mode*) und die Informationen über Topographie und Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe sind in der z -Position des Piezos enthalten. Alternativ kann die z -Position konstant gehalten werden (engl. *constant height mode*) und die Normalkraft enthält sämtliche Informationen. Im Kontaktmodus kommt der *constant height mode* nur selten zur Anwendung da starke Topographieänderungen zu einer Beschädigung der Spitze oder Probe führen können. Daher wird typischerweise der *constant force mode* verwendet.

In diesem Modus erfolgt die Regelung über einen Proportional-Integral-Differential-Regler (PID-Regler). Die Wahl der PID-Koeffizienten hat einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse: werden die Koeffizienten zu groß gewählt, führt dies zu einer zu schnellen Regelung, wodurch Überschwinger im Regelkreis hervorgerufen werden. Dadurch überlagern diese Messartefakte das eigentliche Topographiesignal. Eine zu langsame Regelung kann Topographieänderungen nur ungenügend folgen, wodurch die Normalkraft stark von dem Sollwert abweichen kann.

Bereits minimale repulsive Kräfte können bei einer scharfen Spitze zu einem hohen Druck im Kontakt führen. Dadurch ist sowohl Verschleiß wahrscheinlich als auch durch hervorgerufene Verspannungen eine Umordnung der Probenoberfläche. Insbesondere bei instabilen Beschichtungen und einzelnen Molekülen ist dies kaum zu vermeiden. Darüber hinaus treten im Kontakt elastische Deformationen auf, welche die Kontaktfläche bei steigender Kraft vergrößern und dadurch die erreichbare Auflösung bei großen Kräften limitieren. Weitere Erläuterungen hierzu sind in Kapitel 2.1 zu finden.

Eine denkbare Lösung dieser Problematik ist der Betrieb des AFM im attraktiven Wechselwirkungsbereich. Hier gibt es jedoch aus der mechanischen Hysterese eine Instabilität im kombinierten Wechselwirkungspotential, das sich aus dem Lennard-Jones-Potential und dem Federpotential des Cantilevers zusammensetzt (vgl. Kap. 4.1.2). Diese Instabilität führt dazu, dass sich anhand der z -Position des Piezos und der Normalkraft F_N nicht mehr eindeutig die Oberfläche rekonstruieren lässt. Die Instabilität des kombinierten Wechselwirkungspotentials lässt sich vermeiden, indem ein Cantilever mit hinreichend hoher Federkonstante gewählt wird. Da jedoch das detektierte Signal invers proportional zu der Federkonstante des Cantilevers ist, bedeutet ein steifer Cantilever auch ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl. *signal-to-noise-ratio*).

Zusätzlich zu den Kräften, die in Richtung der Oberflächennormalen wirken, ist es beim Betrieb des AFM im Kontaktmodus auch möglich, Kraftwechselwirkungen in der Ebene der Oberfläche, also parallel zur Scanrichtung, zu detektieren. Diese Wechselwirkungen werden auch als Lateralkräfte oder Reibungskräfte bezeichnet. Da die Beobachtung von Reibungskräften der wesentliche Bestandteil dieser Arbeit sind, wird folglich auch der Kontaktmodus für sämtliche Messungen verwendet.

Lateralkraft-Messungen

Bereits kurz nach der Entwicklung des AFM von Binnig wurde die Möglichkeit der Messung von Reibungskräften F_L auf der Nanoskala von *Mate et al. [1987]* realisiert. In dem ursprünglichen Aufbau des AFM von *Binnig et al. [1986]* wurde die Höheninformation über ein STM ausgelesen, welches den Abstand zur Rückseite des AFM-Cantilevers detektiert. Mit diesem Aufbau können also Lateralkräfte nicht detektiert werden. Bei dem heutzutage weit verbreiteten Aufbau, welcher das Lichtzeigerprinzip und eine Vier-Quadranten-Photodiode verwendet, ist eine Detektion von Lateralkräften möglich (vgl. Abb. 4.1).

Die Bewegung der Spitze folgt einem linienweise aufgebauten Raster in der Ebene. Eine Möglichkeit ist es, die schnelle Scanrichtung orthogonal zur Längsachse des Cantilevers ausgerichtet ist (hier als x -Richtung bezeichnet). Dadurch wird bei Torsion des Cantilevers durch Reibung das Lateralkraftsignal F_L messbar, welches von der Verbiegung des Cantilevers in Normalrichtung weitgehend unabhängig ist. Dies geschieht durch den Vergleich der Signalstärken auf der rechten und linken Hälfte der Photodiode (Gleichung 4.6). Ein Einstreuen (engl. *crosstalk*) der Normalkraftkomponente, insbesondere der Topographie, in die Reibungsmessungen lässt sich dabei

jedoch nicht vollständig ausschließen.

Eine weitere Möglichkeit ist es, die schnelle Scanrichtung parallel zu der Längsachse des Cantilevers zu wählen, dabei kommt es jedoch zu einer Überlagerung von der Verbiegung des Cantilevers durch die Topographie und der Verbiegung durch Reibungseffekte. In der Folge ist eine eindeutige Trennung der beiden Signalkomponenten nicht mehr möglich, weswegen diese Betriebsweise nur in Spezialfällen eingesetzt wird.

Ähnlich wie bei der Messung der Normalkraft, ist es auch hier notwendig ein Referenzniveau zu definieren, welches einem Zustand ohne auf die Spitze wirkende Lateralkräften entspricht. Eine allgemeingültige Bestimmung wie bei der Normalkraft ist für die Lateralkraft nicht möglich. Eine Ursache dafür ist, dass sich eine Verkippung der Probenoberfläche relativ zu der z-Richtung des Scannerpiezos nicht vermeiden lässt und dadurch bereits die Normalkraft zu einer Torsion des Cantilevers führt. Analog zu einer Verkippung der Probenoberfläche kann die Normalkraft auch dann zu einer messbaren Torsion führen, wenn die Spitze nicht exakt in der Mitte der Längsachse des Cantilevers positioniert ist oder der Cantilever beim Fixieren auf dessen Halterung eine Verkippung erfährt. Weiterhin ändert sich auch der Referenzwert für die Lateralkraft, wenn die Normalkraft nicht auf einem konstanten Niveau gehalten werden kann. Zusätzlich folgt die Bewegung des Piezos einer Kugeloberfläche und führt damit in Abhängigkeit von der x- und y-Koordinate zu einer unterschiedlichen Verkippung des Cantilevers gegenüber der zentralen Lage. Die Überprüfung und Korrektur dieser Fehlerquellen ist nur bedingt möglich und mit erheblichem Zusatzaufwand verbunden, sodass als pragmatische Lösung eine rechnerische Kompensation des Fehlers angestrebt wird.

Um diese Probleme bei der Bestimmung eines Referenzniveaus zu adressieren, kann eine Messung in beide Richtungen entlang der schnellen Scanrichtung zu einer sogenannten Reibungsschleife (engl. *friction loop*) kombiniert werden (siehe Abb. 4.4). Das gemessene Lateralkraftsignal F_L einer solchen Messung ist aufgrund der vorgenannten Problematiken entlang der y-Achse verschoben, in der Kurve aus Abb. 4.4 etwa um 1 nN. Es zeigt sich außerdem, dass im Bereich der Gleitreibung einer Reibungsschleife die Lateralkraft von der horizontalen Auslenkung abhängen kann, was dann eine Korrektur erfordert. Diese Verkippung ergibt sich, da die Spitze sich auf einer Sphäre bewegt während der Laser bei dieser Bewegung an einem Ort bleibt und somit verschiedene Bereiche des Cantilevers trifft. Die eingeschlossene Fläche des *friction loops* entspricht der dissipierten Energie E_{diss} . Bezogen auf die zurückgelegte Strecke eines Einzelscans Δx lässt sich die mittlere Reibungskraft F_F berechnen über

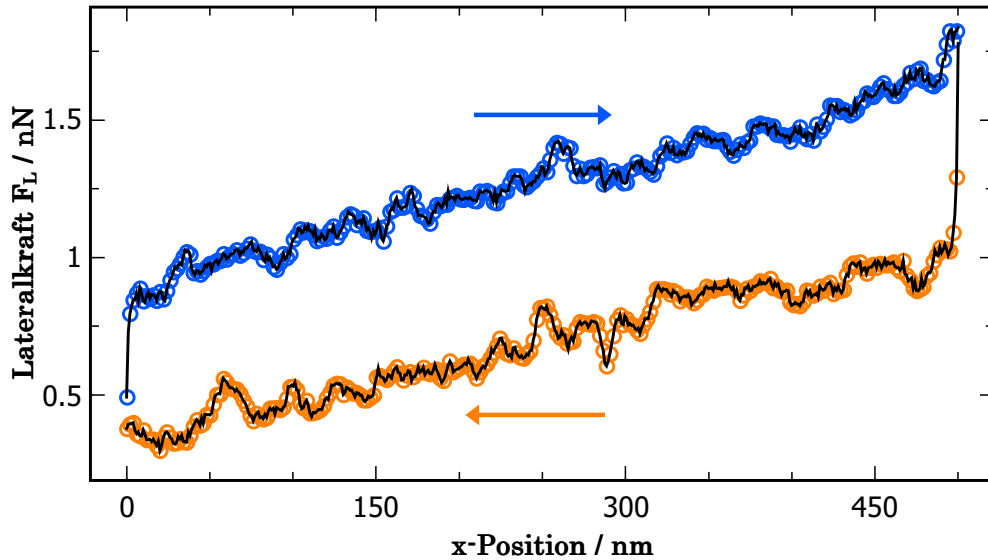


Abbildung 4.4: Gemessene Lateralkraft während einer Reibungsschleife in einem AFM. Es wird die Lateralkraft bei der Vorwärts- (blau) und Rückwärtsbewegung (orange) entlang der x-Achse gemessen, wobei sich eine typische Hysteresis zeigt. Die eingeschlossene Fläche entspricht der dabei dissipierten Energie. An den Umkehrpunkten der Bewegung ist eine lineare Kraftzunahme zu erkennen, während die Spitze an ihrer Position bleibt. Diese Bereiche enthalten keine Information über die Reibung. Die mittlere Lateralkraft der Kurve entspricht dem Referenzniveau wenn keine Kraft auf die Spitze wirkt. Es ergibt sich eine Verkippung der Reibungsschleife aus mehreren im Text erläuterten Gründen, welche nachträglich korrigiert werden kann.

folgende Formel: [Gnecco and Meyer, 2015, S. 9]

$$F_F = \langle F_L \rangle = \frac{E_{diss}}{2\Delta x} = \left| \frac{\langle F_{L,H} - F_{L,R} \rangle}{2} \right| \quad (4.12)$$

mit den Lateralkräften für den Hinweg $F_{L,H}$ und Rückweg $F_{L,R}$. An den Wendepunkten des Scanbereichs ist ein rapider Wechsel zwischen den beiden Gleitreibungsniveaus zu beobachten. Die Spitze ist während dieser Phasen in einem weitgehend statischen Kontakt mit der Probe und wird zunächst soweit tordiert, bis die Kraft des Cantilevers die Haftreibung der Spitze überschreitet. Diese Anteile sind daher bei der Berechnung der Reibung zu vernachlässigen.

Für die Lateralkraft kann eine Betrachtung der relevanten Federkonstanten analog zu der Betrachtung der Normalkraft gemacht werden. Gleichung 4.10 gilt dann mit den Pendanten für die Lateralkräfte:

$$\frac{1}{\kappa_L} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_{S,x}} + \frac{1}{k_{K,x}} + \frac{1}{k_{P,x}} \quad (4.13)$$

mit den torsionalen Federkonstanten des Cantilevers k_x und der Spitze $k_{S,x}$ sowie den Federkonstanten des Kontaktes $k_{K,x}$ und der Probe $k_{P,x}$. Die schwächsten Federn in diesem System sind typischerweise das Kontaktpotenzial sowie die Spitze selbst. Für die Federkonstante der Spitze $k_{S,x}$ wurde Anhand von Modellen ein typischer Wert in der Größenordnung von wenigen N/m bestimmt [Tshiprut et al., 2008, van Baarle et al., 2018]. Bei $k_{P,x}$ handelt es sich um das Schermodul, welches zwar niedriger als das Elastizitätsmodul, jedoch deutlich größer als wenige N/m ausfällt. Die Federkonstante des Cantilevers selbst ist bei Torsion, abhängig von dem Aspektverhältnis des Cantilevers, um einen Faktor 100 (Cantilever vom Typ LFMR) bis 1000 (Typ ADC-H-V0) härter als die Federkonstante für die Verbiegung in Normalrichtung, damit ist auch $k_x \gg k_{S,x}$. Im Falle des Kontaktpotentials $k_{K,x}$ ist die Wechselwirkungsstärke von den beteiligten Materialien abhängig. In dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fall der Bewegung einer SiO₂-Spitze auf einer SiO₂-Oberfläche ist ein vergleichsweise hoher Reibungskoeffizient von 0,2 zu erwarten [Deng and Ko, 1992]. Dennoch liegen die gemessenen Federkonstanten des Kontakts um einen Faktor 10 unter k_x für den dazugehörigen Cantilever. Zusätzlich wird bei den Messungen eine Abhängigkeit der Kontaktsteifigkeit von der Dauer des Kontaktes gemessen - eine Beobachtung die nicht durch eine Veränderung der Materialeigenschaften von Cantilever, Spitze oder Probe erklärt werden kann. Da folglich Änderungen von $k_{K,x}$ beobachtet werden, kann diese Federkonstante nicht deutlich größer sein als $k_{S,x}$. Insgesamt kann Gleichung 4.13 deshalb wie folgt vereinfacht werden:

$$\frac{1}{\kappa_L} \approx \frac{1}{k_{S,x}} + \frac{1}{k_{K,x}} \quad (4.14)$$

4.2.4 Dynamische Modi

Als Alternative zu dem Kontaktmodus, bei dem die Spitze mit einer konstanten Kraft im direkten physischen Kontakt auf die Probe drückt, gibt es noch dynamische Betriebsmodi. Hierzu zählen der Klopfmodus (engl. *tapping mode*) sowie der kontaktfreie Modus (engl. *non-contact mode*). In diesen Modi wird die Spitze über den Piezo gezielt zu Schwingungen angeregt, wobei im Klopfmodus die Spitze in ihrer Bewegung auch die Probe berührt. Es existieren verschiedene Varianten dieses Betriebsmodus, beispielsweise kann eine Amplituden- oder Frequenzmodulation des Signals zur Re-

gelung des Signals genutzt werden.

Ausgenutzt wird bei allen Varianten, dass eine durch das Lennard-Jones-Potential beschriebene Kraft zwischen der Spitze und der Probe wirkt, mit einer Abstand-sabhängigkeit nach Gleichung 4.4. Hierdurch verändert sich die Eigenfrequenz des Cantilevers, wodurch Amplitude und Phase der Cantileverschwingung relativ zum Anregungssignal verschoben werden. Diese Änderungen werden als Regelgröße verwendet.

Im kontaktfreien Modus kann das AFM grundsätzlich vollständig verschleißfrei betrieben werden und ist somit auch für fragile Proben geeignet. Weiterhin ist es auf diese Weise möglich, die atomare [Giessibl, 1995] und sogar subatomare Struktur [Giessibl, 2000] abzubilden. Die Nachteile des Kontaktmodus, Verschleiß und limitiertes Auflösungsvermögen, lassen sich durch den dynamischen Betrieb beheben, dafür ist jedoch die erreichbare Scangeschwindigkeit niedriger und eine Detektion von Reibungskräften effektiv ausgeschlossen.

Ein relativ neuer Betriebsmodus, bei welchem die Spitze ähnlich einem Pendel über die Probe schwingt, ermöglicht auch eine Messung von Lateralkräften [Gysin et al., 2011]. Jedoch wird auch hier die Spitze nicht in direkten Kontakt mit der Probe gebracht, sodass die für diese Arbeit relevante Kontaktreibung nicht messbar ist. Daher können die dynamischen Betriebsmodi für Messungen, wie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, nicht verwendet werden.

4.2.5 Kraftkalibrierung

Um die wirkenden Kräfte bei Verwendung verschiedener Cantilever nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu vergleichen, ist eine Kalibrierung des AFM und der verwendeten Cantilever notwendig. Messungen mit dem AFM liefern über die photosensitive Diode Spannungssignale für F_N und F_L , welche für einen Vergleich der relativen Kräfte, welche auf diesen Cantilever wirken, genutzt werden können. Um aus diesen Spannungssignalen auf die tatsächlichen Kräfte zu schließen, muss jeder Cantilever zunächst kalibriert werden, wobei für die Normal- und Lateralkraft jeweils separate Kalibrierungsschritte erforderlich sind. Ziel dieser Kalibrierungen ist es, unter Verwendung von den Gleichungen 4.7 und 4.8 die Kalibrierungsfaktoren α_z sowie α_x zu bestimmen. Aus einem systemabhängigen σ und dem cantileverspezifischen k Kalibrierfaktor ergibt sich der endgültige Kalibrierfaktor α zu:

$$\alpha_z = \sigma_z \cdot k_z \quad (4.15)$$

$$\alpha_x = \sigma_x \cdot k_x \quad (4.16)$$

In den folgenden Abschnitten wird die Bestimmung der Kalibrierfaktoren k und σ erklärt.

Kalibrierung der Federkonstanten

Aus den geometrischen Abmessungen von Cantilever und Spitze sowie dem Elastizitäts- und Schermodul des Materials lassen sich die Federkonstanten k_z und k_x bestimmen. Für die Federkonstante in Normalrichtung kann eine Formel zur Berechnung ausgedrückt werden durch [Bhushan, 2008, S. 74 ff]

$$k_z = \frac{Ewh^3}{4L^3} \quad (4.17)$$

mit dem Elastizitätsmodul E sowie der Breite w , Höhe h und Länge L des Cantilevers. Die Federkonstante bei Torsion an der Spitze des Cantilevers ist gegeben durch [Bhushan, 2008, S. 77 ff]

$$k_x = \frac{Gwh^3}{3Lh_S^2} \quad (4.18)$$

mit dem Schermodul G und der Höhe der Spitze h_S , gemessen ab dem Cantilever. Diese Formeln gelten nur für breite, dünne Cantilever ($w \gg h$) mit einer Spitze, welche sich in der Mitte der Längsachse befindet.

In dieser Arbeit wurden Cantilever vom Typ PPP-LFMR (NANOWORLD AG, NEUCHÂTEL, SCHWEIZ) mit Siliziumspitze sowie ADC-H-V0 (ADAMA INNOVATIONS LTD., DUBLIN, IRLAND) mit Diamantspitze eingesetzt. Dabei ist zu beachten, dass sowohl das Elastizitätsmodul E als auch das Schermodul G von der Kristallorientierung abhängig sind [Hopcroft et al., 2010]. Gemäß den Angaben der Hersteller ist die Längsachse der Cantilever entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert. Nach Hopcroft et al. [2010] sind für diesen Fall $E = 169$ GPa und $G = 50,9$ GPa zu verwenden.

Bei beiden Cantilevertypen sind die Sensoren auf hohe Sensitivität bei Lateralkraftmessungen ausgelegt, was durch eine möglichst geringe Höhe h des Cantilevers und damit auch geringe torsionale Federkonstante erzielt wird. Die Abmessungen eines Cantilevers unterliegen herstellungsbedingt Schwankungen, die Nennwerte und

| Parameter | PPP-LFMR | ADC-H-V0 |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Länge L / μm | 225 ± 10 | 225 ± 10 |
| Breite b / μm | 48 ± 8 | 30 ± 2 |
| Dicke h / μm | 1.0 ± 0.9 | $1.0^{+1.0}_{-0.5}$ |
| Spitzenhöhe h_S / μm | 12.5 ± 2.5 | 6.0 ± 0.2 |
| Spitzenradius / nm | <10 | <10 |
| Normalfederkonstante k_N / N/m | $0.2^{+1.67}_{-0.19}$ | $0.2^{+0.2}_{-0.15}$ |
| Torsionsfederkonstante k_L / N/m | 32^{+190}_{-31} | 140^{+450}_{-130} |
| Resonanzfrequenz f_{res} / kHz | 23^{+34}_{-22} | 20^{+30}_{-10} |

Tabelle 4.1: Kenngrößen der im AFM verwendeten PPP-LFMR-Cantilever (Hersteller: NANOWORLD AG, NEUCHÂTEL, SCHWEIZ) und ADC-H-V0-Cantilever (Hersteller: ADAMA INNOVATIONS LTD., DUBLIN, IRLAND), entnommen aus den Datenblättern der Hersteller.

die spezifizierten Toleranzbereiche sind für beide Typen in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Bei der Höhe h des Cantilevers fällt die Unsicherheit relativ zum Nennwert besonders groß aus und eine möglichst präzise Bestimmung ist wegen $k_x \propto h^3$ von erheblicher Bedeutung. Ebenfalls sind Länge und Breite des Cantilevers mit Fertigungstoleranzen behaftet, welche beispielsweise durch Analyse in einem Rasterelektronenmikroskop überprüft werden können. Dennoch werden für diese Abmessungen die Nominalwerte verwendet, da die relativen Toleranzen hinreichend niedrig ausfallen. Eine einfache Möglichkeit für die Bestimmung der Höhe bietet die Messung der freien Resonanzfrequenz f_{res} im Vakuum, aus der die Höhe h berechnet werden kann über [Nonnenmacher, 1991]

$$h = \frac{4\sqrt{3}}{0.59692\pi} \sqrt{\frac{\rho}{E}} f_{res} L^2 \quad (4.19)$$

mit der Dichte ρ . Hier ist die Dichte von Silizium $\rho_{Si} = 2330 \text{ kg/m}^3$ zu benutzen [Hall, 1967]. Die Resonanzfrequenz kann direkt mit dem verwendeten AFM bestimmt werden. Es wird hierfür der Cantilever zur Schwingung angeregt und die Schwingungsamplitude und -phase beobachtet. Wenn ausreichend viele Frequenzen - insbesondere in der Nähe der Resonanzfrequenz - aufgenommen wurden, lässt sich anhand der Resonanzkurve die Eigenfrequenz ablesen.

Der Strahlengang

Zur Bestimmung des systemabhängigen Anteil der Kalibrierung σ ist eine Betrachtung des Strahlengangs notwendig. Das Licht eines Lasers oder einer Superlumineszenzdiode fällt fokussiert auf den Cantilever und dessen Reflexion wird auf eine Vier-Quadranten-Photodiode geführt. Der Winkel zwischen einfallendem und reflektierten Strahl ist proportional zu der auf die Spitze wirkenden Kraft, wodurch die am Sensor detektierte Positionsverschiebung des Lichtstrahls proportional abhängig von der Strecke zwischen Cantilever und Photodiode ist. Weiterhin ist die Intensität der Lichtquelle, Verluste im Strahlengang und bei der Reflexion an der Rückseite des Cantilevers sowie die Sensitivität der Photodiode zu berücksichtigen. Diese Faktoren werden eliminiert durch Normierung der Signale auf die Summe der Spannungssignale aller Quadranten in Gleichung 4.5 und 4.6. In einem letzten Schritt kann das Signal intern verstärkt werden, bevor es ausgelesen wird. Dieser Verstärkungsfaktor stellt einen systemabhängigen Anteil an der Kalibrierung σ dar und deren Kalibrierung muss prinzipiell nur einmalig jeweils für F_N und F_L durchgeführt werden. Das Vorgehen unterscheidet sich dabei für Normalkraft und Lateralkraft und wird daher separat erklärt.

Kalibrierung der Normalkraft

Mit der bekannten Normalkraftfederkonstante k_N und Gleichung 4.11 muss für die Kalibrierung der Normalkraft nur noch die Sensitivität des Sensors für diese Kalibrierung bestimmt werden. Hierfür wird die inverse Steigung der Kraft-Abstands-Kurve im Bereich des Kontaktes ($z < 0$) verwendet

$$\sigma_z = \frac{dz}{dU_B} \quad (4.20)$$

Mit Gleichung 4.15 können so die Spannungssignale der Photodiode in absolute Kräfte umgerechnet werden.

Kalibrierung der Lateralkraft

Um die Sensitivität der Lateralkraftkomponente zu bestimmen, haben sich eine Reihe von verschiedenen Methoden etabliert [Bilas et al., 2004, Feiler et al., 2000, Schwarz et al., 1996, Varenberg et al., 2003]. Die Methode von Feiler et al. [2000] erfordert das Fixieren eines zusätzlichen Balkens an der Cantileverspitze und ist daher in der experimentellen Umsetzung aufwendig. Eine alternative Kalibrierungsmethode, welche

mit einer *friction loop* auf einer ebenen Fläche arbeitet, ist die Methode von *Schwarz et al. [1996]*. Daher kann die Methode von *Varenberg et al. [2003]* als Verbesserung der Methode von *Schwarz et al. [1996]* angesehen werden, da eine *friction loop* über eine ebene und eine geneigte Fläche verwendet wird. Dadurch stehen mehr Informationen über die Verkipfung des Cantilevers bei verschiedenen Lateralkräften zur Verfügung und die Kalibrierung wird konzeptionell verbessert. Die Methode von *Varenberg et al. [2003]* wurde daher zunächst durchgeführt. Es ergaben sich jedoch häufig imaginäre oder extrem große beziehungsweise kleine Kalibrierungsfaktoren, weswegen diese in der Theorie akkurate Methode sich in der Praxis als schwierig umzusetzen erwies. Daher wurde für die hier verwendeten Cantilever die Methode von *Bilas et al. [2004]* verwendet. Bei dieser Methode wird gezielt die Verbiegung des Piezos bei der Ansteuerung von Positionen weit außerhalb der Ruhelage genutzt. Die Spitze scannt einen großen Bereich ohne Kontakt zur Probe ab, hier $3\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 4.5). Das resultierende Normalkraftbild zeigt eine lineare Abhängigkeit von der y-Position γ_N , in der Lateralkraft ist analog eine lineare Abhängigkeit in x-Richtung γ_L zu beobachten. Aus diesen Steigungen kann bei bekannter Sensitivität für Normalkräfte die Sensitivität für Lateralkräfte bestimmt werden.

$$F_L = \frac{2G}{E} \cdot \frac{L}{h} \cdot \frac{\gamma_L}{\gamma_N} \cdot \frac{V_L}{V_N} \cdot F_N \quad (4.21)$$

wobei V_L/V_N vergleichbar ist mit einem unkalibrierten Reibungskoeffizienten. Für die Bestimmung von V_L/V_N werden bei einem Scan im Kontakt verschiedene Setpoints für die Normalkraft gewählt. Es wird dann jeweils das dazugehörige Lateralkraftsignal $V_F(V_N)$ detektiert, wobei sich ein linearer Zusammenhang ergibt, dessen Steigung V_L/V_N entspricht. Gleichung 4.21 kombiniert die Kalibrierung von k_x und σ_x . Mit dieser Gleichung für die Kalibrierung der Lateralkraft ergibt sich dann mit Gleichung 4.16 der Kalibrierungsfaktor α_x , wobei eine vorherige Kalibrierung der Normalkraft vorausgesetzt wird. Dadurch können im folgenden absolute Kräfte zwischen den Cantilevern verglichen werden. Damit sind die allgemeinen Grundlagen für Reibungsmessungen mit einem AFM erklärt und es wird folgend der konkrete Versuchsaufbau beschrieben.

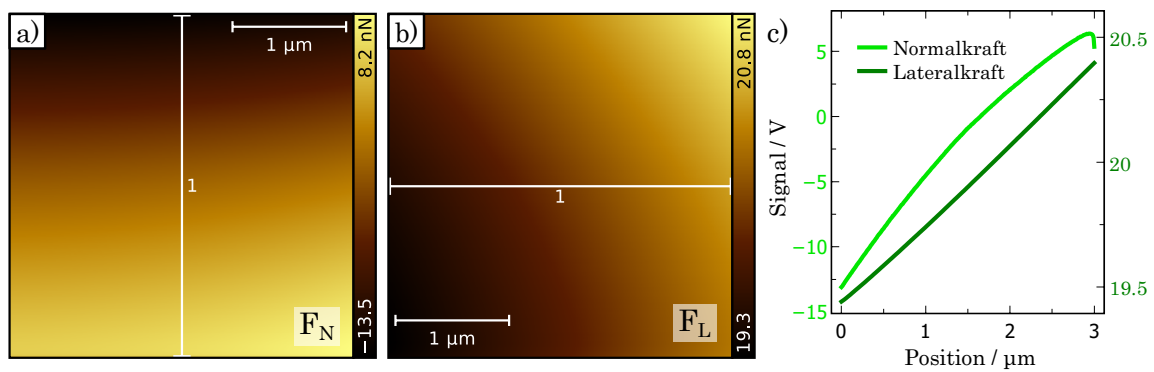


Abbildung 4.5: a) Normalkraft F_N und b) Lateralkraft F_L eines $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ großen Scans, in welchem die Spitze weit von der Probe entfernt ist. c) Die Steigung von F_N in y-Richtung sowie die Steigung von F_L in x-Richtung werden für die Kalibrierung der Spitze nach der Methode von *Bilas et al. [2004]* benötigt.

5 Versuchsaufbau

Das verwendete VT-AFM (engl. *Variable Temperature AFM*, OMICRON NANOTECHNOLOGY GMBH, TAUNUSSTEIN, DEUTSCHLAND) besteht aus einer Vielzahl an Komponenten. Im Wesentlichen können diese unterteilt werden in die UHV-Kammer selbst, den AFM-Kopf sowie die verwendeten Proben und Spitzen. Die UHV-Kammer ist primär verantwortlich für den Druck, bei dem die Messungen stattfinden können, und die Präparation von Proben und Spitzen wird darin durchgeführt (vgl. Kap. 5.1). In dem AFM Dämpfung und Temperatur bei denen die Messungen durchgeführt werden und wird im folgenden Abschnitt erklärt. Der AFM-Kopf kontrolliert die Probe und die Spitze, enthält die Sensorik, sorgt für Dämpfung eingekoppelter Schwingungen und kann in der Temperatur variiert werden. Das AFM befindet sich in dieser UHV-Kammer und wird in Kapitel 5.2 näher erläutert. Die verwendeten Proben und Spitzen sowie deren Präparation wird in Kapitel 5.3 näher beleuchtet, da diese Komponenten maßgeblich für die Messungen relevant sind.

5.1 UHV-Kammer

Als Ultrahochvakuum werden Drücke von $p < 10^{-7}$ mbar bezeichnet. Dieser Druckbereich ist für die geplanten Messungen erforderlich, da bereits eine geringe Anzahl von Verunreinigungen einen erheblichen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften der Probe und der Spitze haben kann. Wenn alle auf die Oberfläche treffenden Moleküle dort haften bleiben, beträgt die Zeit, bis die Probenoberfläche bei 10^{-9} mbar mit einer Monolage an Adsorbaten bedeckt wird, ca. 100 min [Gatzen *et al.*, 2015]. Während den Experimenten herrscht in der Kammer ein Druck von $p < 5 \cdot 10^{-10}$ mbar, wodurch ausreichend Zeit für die Durchführung der Messungen bleibt.

Die Vakuumkammer besteht aus einem Edelstahlgehäuse, welches an den Verbindungsstücken mit Kupferringen abgedichtet ist (CF-Flansch). Der Enddruck ist um 12 Größenordnungen geringer als Raumdruck. Um diesen Druck zu erreichen, ist eine Kombination verschiedener Vakuumpumpen notwendig. Die verwendeten Pumpenty-

pen und das Vakuummeter werden hier kurz beschrieben, eine ausführliche Erklärung der Funktionsweise dieser Komponenten sowie über Vakuumtechnik im Allgemeinen siehe beispielsweise *Jousten and Nakhosteen [2016]*.

Die erste Stufe wird aus einer Kombination aus einer Drehschieber- und einer Turbomolekularpumpe gebildet. Diese mechanische Pumpen arbeiten mit einer Kombination aus Rotoren und Statoren, um den größten Teil des Gases aus der Anlage zu pumpen. Die Drehschieberpumpe sorgt zunächst für ein Grobvakuum von etwa 10^{-3} mbar. Zwischen der Drehschieberpumpe und der Vakuumkammer ist die Turbomolekularpumpe positioniert, welche das Restgas weiter verdichtet, so dass es von der Drehschieberpumpe aus der Kammer gefördert werden kann. Die Turbomolekularpumpe erzeugt in der Kammer einen Druck von 10^{-8} mbar.

Für tiefere Drücke werden Pumpen ohne bewegliche Teile eingesetzt, welche das Restgas in der Kammer binden, statt es heraus zu fördern. In der folgenden Pumpstufe - einer Ionengetterpumpe - werden Restgasatome ionisiert und in einem elektrischen Feld auf ein Gettermaterial, häufig Titan, beschleunigt. In der verwendeten Anlage ist damit ein Druck von 10^{-9} mbar zuverlässig erreichbar.

Die letzte Pumpstufe ist eine Titansublimationspumpe. Wie auch bei der Ionengetterpumpe ist das Grundprinzip, dass das Restgas an einem Getter-Material adsorbiert. Hierbei sind jedoch keine elektrischen und magnetischen Felder notwendig, es wird hier Titan in regelmäßigen Abständen thermisch verdampft und großflächig in der Vakuumkammer verteilt. Dadurch entsteht eine große reaktive Oberfläche und es kann ein Enddruck von etwa 10^{-10} mbar erzielt werden.

Nach dem Öffnen der Kammer ist es für ein zügiges Erreichen von UHV unerlässlich, die Kammer auszuheizen. Die Kammer wird dazu in ein thermisch isolierendes Zelt gepackt, in dem für 48 h eine Temperatur von 140°C aufrechterhalten wird. Dabei desorbieren von den Kammerwänden Adsorbate, insbesondere Wasser, welche sich aus der Umgebungsluft dort abgelagert haben.

Eine Druckmessung in der Kammer erfolgt mit einem Bayard-Alpert-Vakuummeter. Dieses Druckmessgerät besteht aus einer Glühkathode, einer Anode und einem Gitter, welches die Anode umgibt und auch als Ionenfänger bezeichnet wird. Die emittierten Elektronen der Glühkathode ionisieren Restgasatome in der Nähe des Vakuummeters, welche in Richtung des Ionenfängers beschleunigt werden. Dort aufgefangene Ionen führen zu einem messbaren Strom, aus welchem der Druck in der Vakuumkammer abgeleitet werden kann.

Die UHV-Kammer selbst ist in drei Kammern unterteilt, die Schleuse, die Präpa-

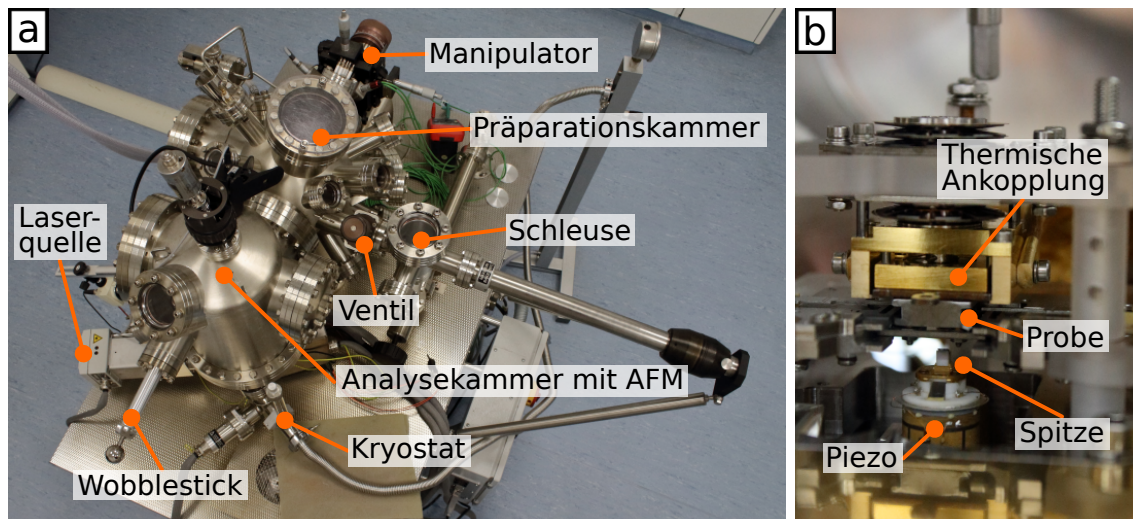


Abbildung 5.1: a) Photographie des VT-AFM. Das System besteht aus einer Schleuse, welche über ein Ventil von der Präparationskammer getrennt ist. In der Präparationskammer können die nötigen Vorbereitungsschritte für Proben und Spitzen auf dem Manipulator durchgeführt werden. In der Analysechamber befindet sich das AFM mit der dazugehörigen Messelektronik und einem Kryostaten. b) Photographie des AFM-Kopfes in der Analysechamber. Die Probe hängt kopfüber in einer Halterung und kann thermisch an den Kryostaten gekoppelt werden. In diesem Aufbau wird die Spitze bewegt während die Probe ruht, die Feinpositionierung wird über einen Piezo realisiert.

rationskammer und die Analysechamber (vgl. Abb. 5.1a). Die Schleuse dient dem Transfer von Proben und Spitzen während sich die Kammer im Vakuumbetrieb befindet. Sie ist über ein Ventil von dem Rest der Anlage getrennt und besitzt einen eigenen Anschluss an die mechanischen Pumpstufen. Präparations- und Analysechamber sind nur räumlich voneinander getrennt, aber nicht durch ein Ventil isoliert. In der Präparationskammer können die Proben auf dem Manipulator getempert und bedampft werden, wobei Letzteres im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig war. Proben und Spitzen können über ein separates Heizelement erhitzt werden, wobei die Probe auch zusätzlich über einen direkten Stromfluss durch die Probe erhitzt werden kann. Weiterhin sind sämtliche Pumpen an die Präparationskammer angeschlossen. In der Analysechamber befindet sich der Messkopf des AFM (vgl. Abb. 5.1b), welcher im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

5.2 Aufbau des AFMs

Der Kopf des AFM ist an einer Halterung montiert, welche durch vier Federn während des Messbetriebs frei in der Analysekammer hängt. Zusätzlich werden Schwingungen der Halterung durch eine Wirbelstrombremse gedämpft. Die Kombination aus Feder-aufhängung mit der Wirbelstrombremse stellt den wesentlichen Teil des Dämpfungssystems dar. Die Federn befinden sich in Röhren, welche an der Bodenplatte der Analysekammer befestigt sind.

Der Einbau der Spitzen erfolgt durch Platzierung einer Spitze in einer speziellen Halterung in der Probenaufnahme mithilfe des *wobble sticks*. Von dort kann der Piezo die Spitze aufnehmen, wobei die Spitze hier nach oben zeigt und eine Probe kopfüber in der Probenaufnahme gehalten wird. Es ist möglich, die Temperatur der Probe gezielt einzustellen, wobei für ein Abkühlen und Aufheizen der Probe jeweils unterschiedliche Probenhalter notwendig sind.

Für die Kühlung der Probe im Messkopf kann eine thermische Ankopplung an einen Durchflusskryostaten außerhalb der Analysekammer über vergoldete Kupferdrähte hergestellt werden. Der Durchflusskryostat kann sowohl mit flüssigem Helium als auch mit flüssigem Stickstoff betrieben werden. Die Temperaturregelung des Kryostaten erfolgt durch ein Heizelement, welches außerhalb der Kammer im Kryostaten zusammen mit einem Thermoelement verbaut ist. Die Kupferlitzen der thermischen Ankopplung enden in einem massiven Kupferblock, welcher auf die Probe gepresst werden kann. In diesem Kupferblock befindet sich ein weiteres Thermoelement, dessen gemessene Temperatur annähernd der Proben temperatur entspricht. Mit Stickstoff ist eine Proben temperatur von etwa 100 K erreichbar, bei Helium wurden im besten Fall 15 K am Thermoelement ausgelesen. Durch den Abstand zwischen Temperatursensor und Probenoberfläche ist anzunehmen, dass es einen Messfehler gibt, welcher auf Grund konstanter Wärmestrahlung der Kammer näherungsweise linear mit dem Abstand zur Raumtemperatur zunimmt. Eine separate Kalibrierung wurde nicht vorgenommen, die Werte des Thermoelements am Messkopf werden grundsätzlich als Proben temperatur verwendet. Nach einem Temperaturwechsel wurde der Anlage 45 min nach Erreichen der neuen Temperatur Zeit gegeben, um ein thermisches Äquilibrium zu erreichen.

Durch Befestigen der thermischen Ankopplung wird zusätzlich die Beweglichkeit der Probe innerhalb der Probenaufnahme vermindert. Cantilever und Spitze können in diesem Aufbau nicht direkt gekühlt werden.

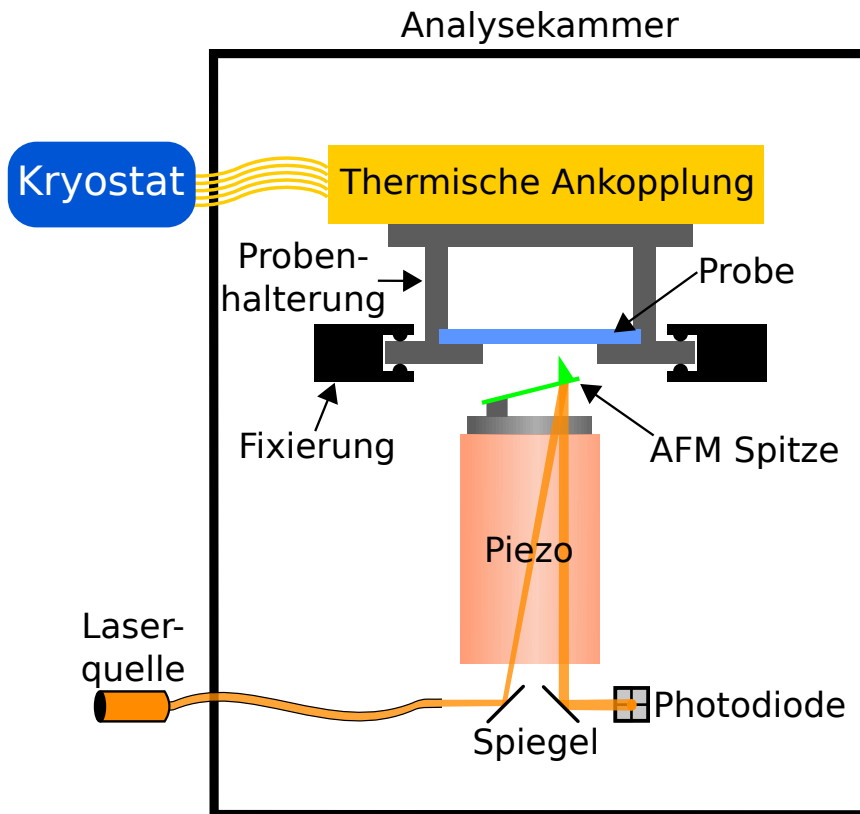


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des AFM. Die Probe befindet sich in einem Probenhalter und wird kopfüber im AFM fixiert. An der Rückseite der Probenhalterung kann über Kupferdrähte ein thermischer Kontakt zum Kryostaten hergestellt und dadurch die Probe gekühlt werden. Von unten wird die Probe mit einer AFM-Spitze abgerastert, wobei die Spitzenbewegungen über einen Piezo durchgeführt werden. Für die Kraftdetektion wird ein Laserstrahl in die Kammer geführt und dort über einen Spiegel auf die Rückseite des Hebelarms gelenkt. Von dort reflektiert gelangt der Strahl über einen weiteren Spiegel auf eine positionsempfindliche Photodiode. Wirken Kräfte auf die Spitze ändert sich entsprechend die Position des Lasers auf der Photodiode und kann so ausgelesen werden.

Der Laserstrahl für die Kraftdetektion wird außerhalb der Kammer erzeugt und über ein System aus Glasfasern und Spiegeln auf die Spitze geführt. Dabei ist eine freie Positionierung des Laserstrahls in der Probenebene möglich. Nach der Reflexion an dem Cantilever wird der Strahl über einen weiteren Spiegel auf die Vier-Quadranten-Photodiode geführt. In diesem Teilstück ist nur eine Korrektur des Lichtweges in Richtung der Normalkraft möglich, eine Korrektur der Lateralkraftkomponente kann nicht erfolgen. Dies ist bereits bei dem Befestigen der Spitzen auf dem Spitzenhalter entsprechend zu berücksichtigen.

5.3 Proben und Spitzen

Als Proben- und Spitzenhalterung wurden jeweils von OMICRON kommerziell vertriebene Halterungen verwendet. Die Spitzenhalter bestehen aus einer runden Metallplatte, welche im Piezoscanner des AFMs über ein Dreibein an der Unterseite fixiert wird. Auf der Oberseite wird ein trapezoider MACOR¹-Block befestigt, dessen Oberseite etwa um 15° gegen die Ebene der Spitzenhalterung geneigt ist. Auf dieser geneigten Fläche wird der Cantilever aufgeklebt, wobei auf eine akkurate Positionierung zu achten ist. Die Platte der Spitzenhalterung besitzt eine Aussparung für die Durchführung des Laserstrahls.

Für die hier gezeigten Experimente wurden insgesamt drei verschiedene Spitzen verwendet, davon zwei Siliziumspitzen vom Typ PPP-LFMR und eine Diamantspitze vom Typ ADC-H-V0. Die genauen Kalibrierungswerte dieser Spitzen sind in Tabelle 5.1 zu finden.

Die Probenhalter von OMICRON sind aus Molybdän gefertigt und haben eine gelbe, isolierende Keramikscheibe als Deckplatte. Die Probe wird zwischen der Deckplatte und den darunterliegenden Elementen eingeklemmt, sodass die Probe gegenüber der Probenaufnahme isoliert ist. Eine gezielte elektrische Kontaktierung der Probe ist möglich durch Herstellen eines mechanischen Kontaktes zur thermischen Ankopplung. Bei Probenhaltern, welche für die Direktstromheizung ausgelegt sind, wird über seitliche Kontakte dauerhaft ein elektrischer Kontakt hergestellt.

Es wurden drei Arten von Proben verwendet. Einmal kommen Bruchstücke thermisch oxidierte p-Typ <111>-Siliziumwafer mit einer 300 nm dicken Oxidschicht zum Einsatz. Weiterhin wurden vorgeschchnittene Stücke aus einem p-Typ <111>-Siliziumwafer mit nativer Oxidschicht verwendet. Letztere dienen auch zur Erzeugung der Siliziumproben ohne Oxidschicht als dritte Probenvariante.

5.3.1 Präparation der Spitzen

Vor der Verwendung einer Spitze wurden diese auf dem Manipulator zunächst für mindestens 2 h auf 250 °C erhitzt. Dies dient der Desorption von Restwasser sowie der Entfernung von Ablagerungen aus der Umgebungsluft.

Weiterhin ist es für die Vergleichbarkeit von aufeinander folgenden Reibungsmessungen wichtig, dass der Verschleiß der Spitze gering ausfällt. Es wurde daher mit

¹Bei MACOR handelt es sich um eine Glaskeramik welche spanend und fräsend bearbeitet werden kann, der Name leitet sich von dem dafür verwendeten englischen Begriff *machinable ceramic* ab

| Parameter | LFMR-7 | LFMR-24 | ADC-H-V0-2 |
|------------------------------------|--------|---------|------------|
| Dicke h / μm | 0.8588 | 1.247 | 0.7399 |
| Normalfederkonstante k_N / N/m | 0.1128 | 0.3452 | 0.0451 |
| Torsionsfederkonstante k_L / N/m | 14.67 | 44.91 | 25.46 |
| Resonanzfrequenz f_{res} / kHz | 23.31 | 33.84 | 20.01 |
| Kalibrierfaktor lateral α_x | 2.149 | 7.975 | 2.784 |
| Setpoint Normalkraft / nN | 14.91 | 4.01 | 25.83 |
| Adhäsion / nN | 25.2 | 66.7 | 1.82 |

Tabelle 5.1: Kalibrierte Parameter der drei verwendeten Spitzen. LFMR-7 wurde auf nativem Silizium verwendet, LFMR-24 kam auf thermisch oxidiertem Silizium zum Einsatz. Beide Spitzen sind aus Silizium. ADC-H-V0-2 ist die Diamantspitze und wurde sowohl auf thermisch oxidiertem Silizium als auch auf Si(111) verwendet.

den Spitzen eine Strecke von 10–70 μm mit derselben Normalkraft wie für die Experimente gescannt. Diese Strecke entspricht 200–1400 Scans bei 1 μm Kantenlänge und 500 Linien pro Bild. Dadurch nimmt bei den Siliziumspitzen der Spitzenradius zu, wodurch sowohl ein verbessertes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis für Reibungsmessungen erzielt als auch die Rate der Spitzendegradation deutlich gesenkt wird. Da beide Reibungspartner identisch sind, kann als grobe Abschätzung das Archard-Modell für adhäsiven Verschleiß herangezogen werden (vgl. Kap. 3.2.1). Bei genauerer Betrachtung kann bei konstanter Normalkraft der Spitzenradius r in Abhängigkeit von der gescannten Strecke s durch ein Potenzgesetz der Form $r \propto s^\gamma$, mit $\gamma \leq 1/3$ beschrieben werden [Gotsmann and Lantz, 2008]. Dadurch ist nach einer anfänglichen rapiden Veränderung der Spitzengeometrie im weiteren Verlauf mit relativ geringen Änderungen zu rechnen. Bei den Diamantspitzen ist nicht von einer signifikanten Änderung des Spitzenradius auszugehen, da Diamant härter ist als Silizium. Aus Gründen der Variablenkontrolle wurde jedoch auch hier identisch vorgegangen. Eine Untersuchung der Diamantspitze nach den Experimenten mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) schließt einen deutlichen Verschleiß der Diamantspitze aus (vgl. Abb. 5.3).

5.3.2 Präparation der Proben

Sämtliche Proben wurden nach dem Einschleusen in die Vakuumkammer für mindestens 2 h bei 250 °C ausgeheizt. Dabei desorbiert insbesondere Restwasser aber auch andere physisorbierten Moleküle, welche sich aus der Umgebungsluft vorher auf die

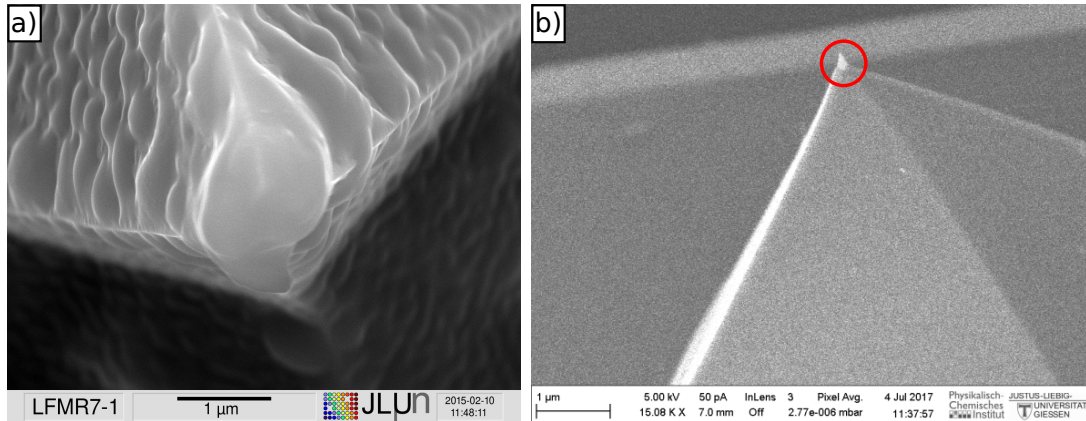


Abbildung 5.3: Aufnahmen zweier Spitzen nach den durchgeführten Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop. **a)** Die Spitze des LFMR-7 ist erheblich größer als gemäß der Herstellerspezifikation zu erwarten. Das abgeflachte Plateau hat einen Durchmesser von knapp $1\ \mu\text{m}$, jedoch konnte eine erheblich bessere Auflösung mit der Spitze erreicht werden. **b)** Die Spitze des ADC-HV0-2 besteht aus einer normalen Siliziumspitze, an welcher eine zusätzliche monokristalline Diamantspitze aufgewachsen wird. Die Diamantspitze ist mit einem roten Kreis hervorgehoben, im Rahmen des Auflösungsvermögens kann kein Verschleiß dieser Spitze festgestellt werden.

sen Proben abgelagert haben. Die Sauberkeit der Probe wurde zusätzlich vor jeder Messung separat durch Topographiescans evaluiert.

Weitere Vorbereitungen sind bei der reinen Siliziumoberfläche ohne passivierende Oxidschicht nötig. Dafür wird die Si(111) Oberfläche durch *flash annealing* hergestellt [Liebhaber et al., 2014]. Insbesondere ist bei der Handhabung der Proben auf nickelfreie Werkzeuge zu achten, da Nickel eine sehr hohe Diffusivität in Siliziumkristallen aufweist und so die Kristallstruktur modifiziert [Kuznetsov and Svensson, 1995]. Durch eine solche Kontamination wird ein Nachweis einer erfolgreichen Präparation über eine Si(111)7x7-Rekonstruktion erheblich erschwert [Chabal et al., 1981].

Als Probe wird ein schmaler Streifen eines Siliziumwafers von etwa 1 mm Breite verwendet. Dieser wird auf einem Direktstrom-Heizhalter eingeschleust und bei $350\ \text{°C}$ über 3 h mit einem resistiven Heizelement im Manipulator dort ausgeheizt. In einem nächsten Schritt wird auf Direktstromheizung gewechselt. Ab diesem Schritt erfolgt die Bestimmung der Probentemperatur über die Farbe des glühenden Werkstoffs, da keine zuverlässigeren Temperaturmessverfahren wie Pyrometer in der Anlage bei Verwendung der Direktstromheizung verfügbar sind. Hierbei soll die Probe für 8 h schwach glühen, was einer Temperatur von ca. $600\ \text{°C}$ entspricht. Diese Schritte dienen

der Reinigung der Probe von Oberflächenkontaminationen.

Anschließend wird die Oxidschicht durch schnelles Erhitzen der Probe für 3 s auf 1250 °C entfernt. Die Probe wird dann schnell auf 950 °C abgekühlt und danach mit einer Rate von etwa 2 K/s auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei gelungener Durchführung kommt es bei dieser Prozedur zu einer 7×7 -Rekonstruktion der reinen Siliziumoberfläche, welche mit einem STM nachgewiesen werden kann [Ansari et al., 2006]. Als die Rekonstruktion der Oberfläche nachgewiesen werden konnte, wurde die Präparation der Probe mit identischen Parametern wiederholt ohne dabei jedes mal erneut die Rekonstruktion zu überprüfen (vgl. Abb. 5.4).

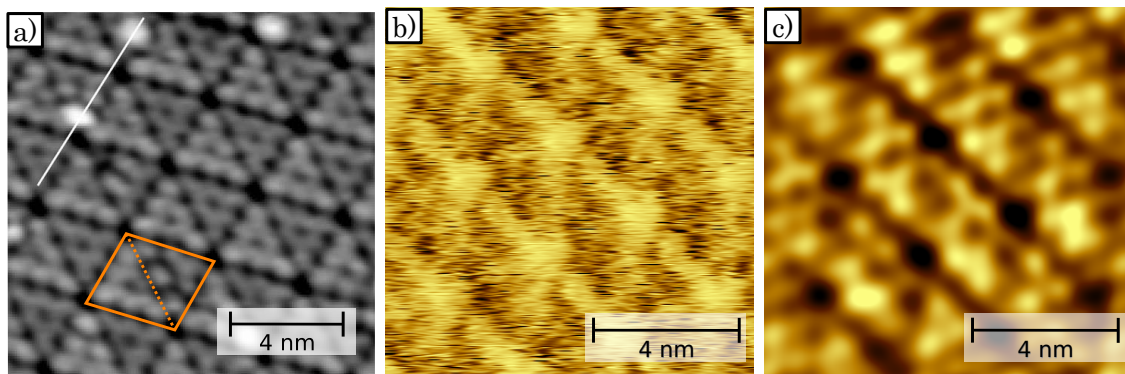


Abbildung 5.4: Mit einem STM gemessene 7×7 -Rekonstruktion einer Si(111)-Oberfläche. **a)** Rekonstruktion, gemessen bei $U_s = -2,0 \text{ V}$, Nachdruck mit Genehmigung von Ansari et al. [2006]. Eine Einheitszelle 7×7 -Rekonstruktion ist hervorgehoben (orange). Diese Einheitszelle besteht aus zwei Dreiecken (durch gestrichelte Linie getrennt), wobei davon eines heller als das andere ist. **b)** Rohdaten der eigenen Messung der Rekonstruktion. **c)** Nachdem mit einer FFT-Filterung das Rauschen aus den Daten von **b)** entfernt wurde, ist die Rekonstruktion deutlich zu erkennen. Ebenfalls sind alternierende helle und dunkle Dreiecke in der Struktur zu erkennen.

6 Das Slide-Hold-Slide-Protokoll und Überlegungen zu dessen Eignung

Für die Durchführung der *Slide-Hold-Slide*-Messungen wird ein immer gleiches Messprotokoll verwendet, welches hier zunächst detailliert vorgestellt wird. Anschließend werden noch die Plausibilität der Ergebnisse des Messprotokolls sowie allgemeine Störfaktoren bei den Messungen untersucht, bevor in Kapitel 7 die Auswertung der Daten aus den *Slide-Hold-Slide*-Messungen diskutiert wird.

Anhand der Gleitreibung wird überprüft, ob die Art der Implementierung grundsätzlich zuverlässige Ergebnisse liefert. Da das zentrale Thema dieser Arbeit die Kontaktalterung ist, ist eine zuverlässige Bestimmung des Alters des Kontaktes erforderlich. Dafür werden Kriechbewegungen der Spitze während der Haltephase untersucht. Ein weiterer Punkt, welcher grundsätzlich bei Reibungsmessungen einen störenden Einfluss auf die Messungen haben kann, ist der Verschleiß. Es wird das Ausmaß des Verschleißes auf verschiedenen Wegen bestimmt und daraus der Einfluss auf die Reibungsmessungen abgeleitet.

6.1 Slide-Hold-Slide-Messungen

Zur Analyse der Kontaktalterung wurden *Slide-Hold-Slide*-(SHS-)Messungen durchgeführt, welches von *Li et al. [2011]* auf der Nanoskala eingeführt wurden. Das hier verwendete Messprotokoll dazu kann als Erweiterung der weit verbreiteten Methodik von alternierenden schnellen und langsamen Bewegungen angesehen werden, wobei $v = 0$ bei der langsamen Bewegung verwendet wird [*Dieterich and Kilgore, 1994, Marone, 1998*]. Im Wesentlichen wird die Spitze zunächst mit einer konstanten Geschwindigkeit über die Probe bewegt, hier $2,5 \mu\text{m/s}$, bis ein stabiles Gleitreibungsniveau erreicht wird. Die Spitze wird dann für eine definite Haltezeit t_{hold} gestoppt. Anschließend wird die Bewegung mit der ursprünglichen Geschwindigkeit fortgesetzt. Aus diesen drei Phasen, einer Gleitphase (*slide*), einer Haltephase (*hold*) und einer

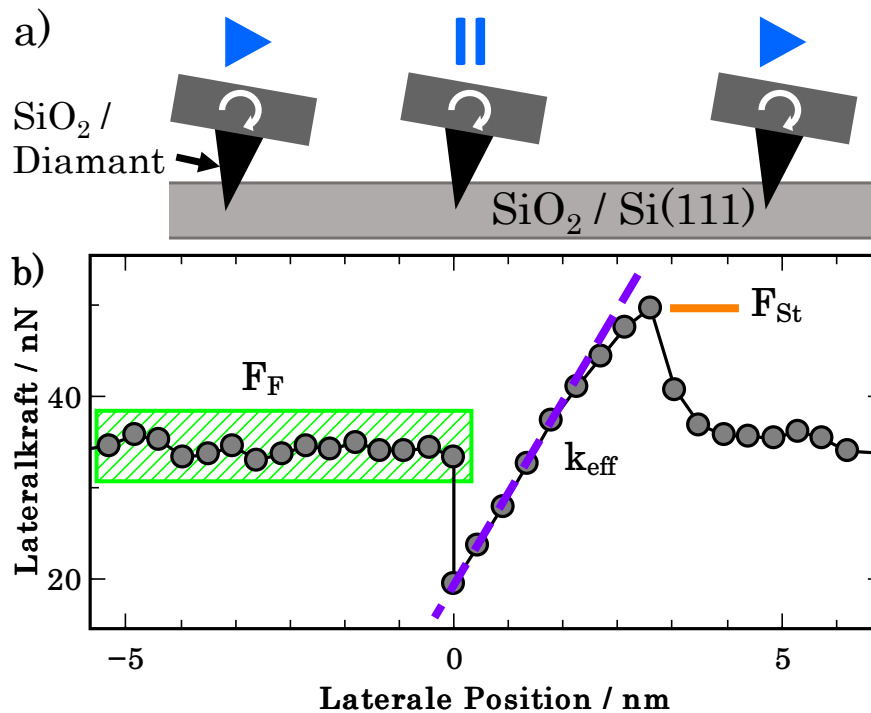


Abbildung 6.1: Darstellung einer *Slide-Hold-Slide*-Messung, aufgenommen mit LFM-24 bei $T = 200$ K und $t_{\text{hold}} = 2,1$ s. **a)** Die Spitze bewegt sich zunächst mit konstanter Geschwindigkeit und wird dann für eine vordefinierte Haltezeit gestoppt. Anschließend wird die Bewegung mit der ursprünglichen Geschwindigkeit fortgesetzt. **b)** Eine dabei registrierte Lateralalkraftkurve. Zunächst ist ein konstantes Gleitreibungsniveau zu erkennen. Am Haltepunkt fällt die Lateralalkraft während der Haltezeit ab. Beim Wiedereinsetzen der Bewegung nimmt die Lateralalkraft bis zur Haftreibung näherungsweise linear zu. Anschließend fällt die Lateralalkraft auf die Gleitreibung ab.

erneuten Gleitphase (*slide*), ist die Bezeichnung der Prozedur abgeleitet. Um absolute Reibungswerte zuverlässig bestimmen zu können ist ein geschlossener *friction loop* notwendig, daher wird in beiden Bewegungsrichtungen der Bewegungsrhythmus einer SHS-Messung durchgeführt. Der für die SHS-Messung charakteristische Ausschnitt einer *friction loop* ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Mit dem SHS-Protokoll wird die genaue Durchführung der SHS-Messungen beschrieben (vgl. Abb. 6.2 mitte). Zur Charakterisierung der Kontaktalterung werden SHS-Messungen an einer Stelle (= Scanlinie) mit verschiedenen Haltezeiten t_{hold} durchgeführt. Als kürzeste Haltezeit wurde 1 ms gewählt, die Haltezeit wird dann jeweils um einen konstanten Faktor bis zur maximalen Haltezeit erhöht. Anschließend wird die Haltezeit mit den gleichen Abständen wieder auf 1 ms reduziert. Es werden dabei Haltezeiten von bis zu 10 s realisiert mit 6–18 Haltezeiten pro Dekade. Dabei ist

zu beachten, dass die Messelektronik eine Zeit von etwa 10 ms zwischen dem Beenden einer Bewegung und dem Beginn der Nächsten benötigt, sodass effektiv ein Offset von 10 ms auf sämtliche Haltezeiten hinzugerechnet werden muss.

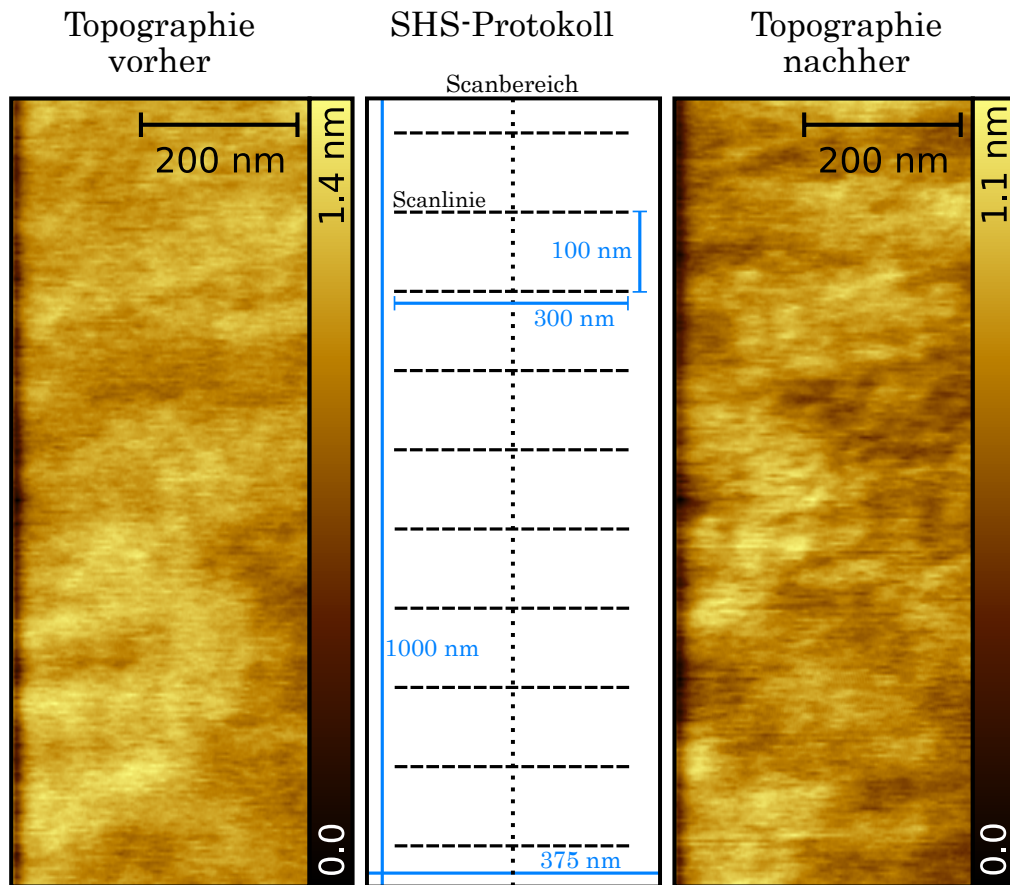


Abbildung 6.2: Vor (links) und nach (rechts) einer SHS-Messung wird ein Topographiescan mit einem Scanbereich von hier 375 nm x 1000 nm durchgeführt. Zwischen diesen Aufnahmen werden nach dem SHS-Protokoll an verschiedenen Stellen, den Scanlinien, innerhalb des Scanbereichs SHS-Messungen durchgeführt.

Es werden weiterhin vor und nach den SHS-Messungen Topographiebilder aufgenommen (vgl. Abb. 6.2, links und rechts). Dies dient einmal vor den SHS-Messungen der Überprüfung der Oberfläche auf Kontamination und zum Anderen nach den Messungen um dadurch hervorgerufene Topographieänderungen festzustellen. Nach einer SHS-Messung entlang einer Scanlinie wird die Spitze um 100 nm in y-Richtung verschoben und die SHS-Messung erneut durchgeführt, bis der vorher bestimmte kontaminationsfreie Bereich vollständig untersucht ist. Häufig wird in y-Richtung ein Bereich von 1000 nm als Scanbereich gewählt. Bei den Topographiemessungen wird

ein Bereich mit einer Breite von 375 nm Breite gescannt, wobei eine Scanlinie eine Breite von 300 nm hat. Auf dem verbleibenden Rand zu beiden Seiten können eventuelle Ablagerungen untersucht werden. Für die Topographieaufnahmen wurde eine Geschwindigkeit von 2 $\mu\text{m/s}$ gewählt.

Bei Reibungsmessungen gibt es ein erhebliches intrinsisches Rauschen. Um den Einfluss davon auf die Ergebnisse gering zu halten, wurden für jedes Tupel (t_{hold}, T) ca. 50 SHS-Messungen durchgeführt und dementsprechend alle Parameter 100-fach bestimmt. Für alle weiteren Berechnungen wird der Mittelwert dieser 100 Messungen verwendet, sofern nicht explizit anders angegeben.

Der Haltepunkt eines *friction loops* liegt genau in der Mitte zwischen den Wendepunkten der Bewegung. Die Länge des *friction loops* ist so gewählt, dass zuverlässig ein stabiles Gleitreibungsniveau vor Erreichen des Haltepunktes erzielt wird. Gelegentlich sind bei den Messungen Artefakte am Rand von bis zu 30 nm Ausdehnung zu beobachten, daher wird dieser Bereich für die hier durchgeführten Messungen grundsätzlich nicht ausgewertet.

Aus diesem *friction loop* werden verschiedene Größen für die weitere Verwendung bestimmt. Die Gleitreibung F_F wird durch Mittelwertbildung der Lateralkraft auf den letzten 75 nm vor dem Stoppen sowie 45 nm nach dem Stopp über die nächsten 45 nm errechnet. Für die Haftreibung F_{St} wird das Maximum der Lateralkraft innerhalb der ersten 15 nm nach der Haltephase verwendet. Der Erste Datenpunkt in der zweiten *Slide*-Phase wird als F_{min} bezeichnet. Als weiterer Parameter wird die effektive laterale Federkonstante k_{eff} berechnet. Hierfür wird zunächst die Kraftdifferenz ΔF zwischen F_{min} und der Haftreibung F_{St} bestimmt $\Delta F = F_{St} - F_{min}$. Dann wird der erste Datenpunkt F_i gesucht, dessen Lateralkraft $F_i \geq F_{min} + 0.3 \cdot \Delta F$ erfüllt. k_{eff} wird dann zwischen F_{min} und F_i bestimmt.

Für die Bestimmung von F_F wurde ein maximal großer Bereich gewählt, welcher jedoch mögliche Artefakte vor und nach den Wendepunkten der Bewegung ausschließt sowie den Bereich der Haftreibung nach dem Stopp. Es kann bei der Haftreibung F_{St} kann ein Fehler entstehen, wenn das Rauschen der Gleitreibung ΔF_F größer ist als die Differenz von Haft- zu Gleitreibung $\Delta F_F \geq F_{St} - F_F$. Eine Auswertungsroutine, welche dies berücksichtigt wäre sehr komplex und fehleranfällig und würde - gemessen an der Gesamtzahl der Messungen - nur einen Bruchteil der Messungen verbessern. Jedoch ist ein Fehler in der Bestimmung von F_{St} insbesondere für die Bestimmung bei k_{eff} zu berücksichtigen und könnte dort zu wesentlich zu niedrigen Werten führen. Eine pragmatische Lösung dieses Problems ist es, dass für die Berechnung von k_{eff}

lediglich die ersten 30% von ΔF einbezogen werden. Weiterhin ist noch vor Erreichen des Maximums der Haftreibung ein Abknicken der Steigung zu beobachten was einem graduell aufbrechendem Kontakt entspricht was in gleicher Weise wie ein falsch bestimmtes F_{St} zu einer Verfälschung von k_{eff} führen kann. Ausführlichere Erläuterungen zu dem Verlauf der Kontaktsteifigkeit, welche zu der 30%-Regelung führten, sind in Kapitel 7.4 zu finden.

6.2 Gleitreibung

Zur Überprüfung des Messprotokolls lohnt sich zunächst ein Blick auf die Gleitreibung F_F . Die Messwerte in Abb. 6.3a,b zeigen deutlich, dass die Gleitreibung mit steigender Temperatur abnimmt. Dies passt zu den Vorhersagen von Modellen mit expliziter Berücksichtigung der Temperatur, wie beispielsweise dem thermisch aktiviertem PT-Modell und dem MK-Modell [Persson et al., 2003, Sang et al., 2008]. In diesen Modellen wird angenommen, dass die vorhandene thermische Energie beim Überwinden der Energiebarriere zum nächsten Potentialminimum hilft, wodurch die beobachteten Ergebnisse erklärt werden können. Teilweise kann in Experimenten auch, insbesondere bei sehr niedrigeren Temperaturen, eine Umkehrung des Trends beobachtet werden, dann nimmt also die Reibung mit der Temperatur zu, bis ein Maximum erreicht wird [Barel et al., 2010, Feldmann et al., 2014, Mazo et al., 2017]. Jedoch zeigt sich in diesen Veröffentlichungen auch, dass die Existenz eines solchen Maximums der Gleitreibung stark von den gewählten Parametern, wie der Geschwindigkeit und der Normalkraft abhängt, selbst bei gleichen Materialien. Daher kann die Existenz oder Abwesenheit eines Maximums der Gleitreibung nicht als Indikator für eine zuverlässige Messungen herangezogen werden, eine generell abnehmende Gleitreibung bei steigender Temperatur ist jedoch grundsätzlich zu erwarten. Die temperaturabhängige Gleitreibung wurden mit Gleichung 2.20 angepasst, also:

$$F_F(T) = F_F^0 + F_F^1(T \log(\gamma T))^{2/3} \quad (6.1)$$

mit den freien Parametern F_F^0 , F_F^1 und γ . Der gemessene Temperaturverlauf wird mit dieser Formel gut nachgebildet, dies trifft ebenfalls auf die übrigen Materialkombinationen zu. Dieser Temperaturverlauf ist auch nach dem thermisch aktivierten PT-Modell zu erwarten. Zusätzlich ist bei F_F keine Abhängigkeit von der Haltezeit zu erkennen (vgl. Abb. 6.3a) - wie es auch zu erwarten ist, da es keine Korrelation zwischen Haltezeit und Gleitreibung geben sollte. Da die Ergebnisse somit insgesamt eine

gute Übereinstimmung zu vergleichbaren empirischen Arbeiten aufweisen und auch eine hohe Passung zu Modellen zur temperaturabhängigen Reibung aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die verwendete Methode grundsätzlich zuverlässige Ergebnisse liefert.

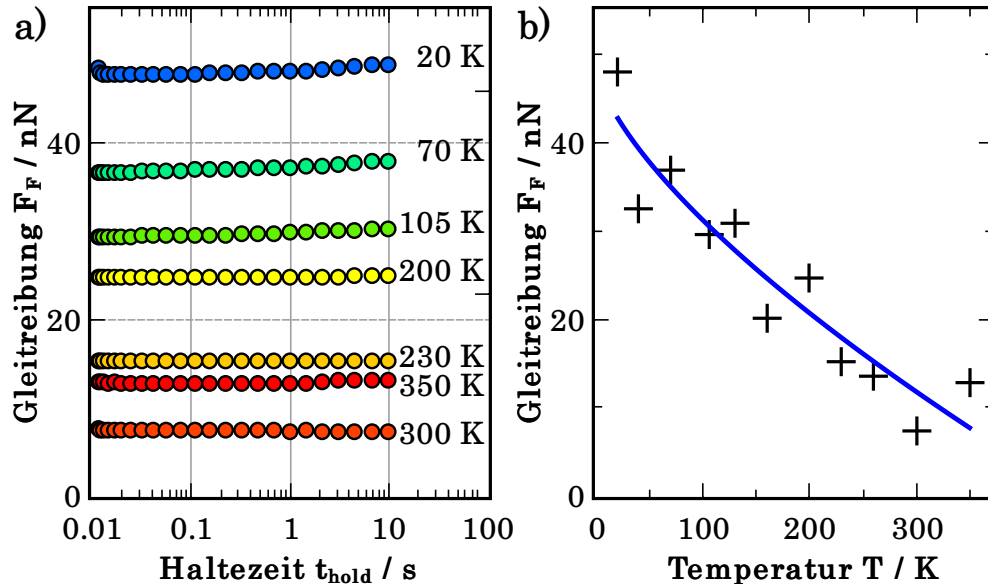


Abbildung 6.3: Gleitreibung der Siliziumspitze LFMR-24 auf SiO_2 . **a)** Die Gleitreibung ist bei allen Temperaturen unabhängig von der Haltezeit, manche Kurven sind der Übersichtlichkeit halber ausgelassen. **b)** Mit zunehmender Temperatur nimmt die Gleitreibung ab, die blaue Kurve ist ein Fit nach Gl. 6.1.

6.3 Kriechen des Kontaktes

Wie bereits in Abbildung 6.1b zu erkennen ist, kommt es innerhalb der Haltephase zu einer Abnahme der Lateralkraft. Dieses Kriechen der Spitze während der Haltephase ist dabei deutlich abhängig von der Haltezeit - je länger diese ist, desto größer fällt auch der Unterschied zwischen Gleitreibungsniveau und dem Anfang der nächsten Bewegungsphase aus. Die möglichen Ursachen für dieses Kriechen sowie der genau Verlauf davon werden hier näher erläutert, da sich daraus Einflüsse auf die Kontaktalterung ergeben können.

Dieses Phänomen kann beispielsweise bei Piezo-Aktuatoren beobachtet werden, da das piezoelektrische Material ein Hystereseverhalten zeigt [Cao and Chen, 2014]. Die exakte Auslenkung des Piezos ist also abhängig von dem vorherigen Verlauf der angelegten Spannungen an diesen Piezo. Die Kompensation dieses Regelfehlers bedarf

eines erheblichen Aufwands, da das Ausmaß der Hysterese zusätzlich von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängt. Der Einfluss der Hysterese auf die Ergebnisse der SHS-Messung ist jedoch unwesentlich, da die exakte Positionierung innerhalb der Scanlinie nicht relevant ist, solange die Abweichungen bei jeder Messung ähnlich ist. Da lediglich die Haltezeit variiert wird, ist aufgrund der Hysterese des Piezos höchstens von einem gleichbleibenden Positionierungsfehler auszugehen. Zusätzlich ist die Verformung des Piezos nicht instantan, sodass die Bewegung erst in der Größenordnung von Sekunden vollendet wird [Jung and Gweon, 2000]. Dieses langsame Nachkriechen des Piezos sollte zu einem graduellen Anstieg der Lateralkraft während des Stopps führen. Die in Abb. 6.1 gezeigten Ergebnisse deuten jedoch auf ein genau entgegengesetztes Verhalten hin. Da die laterale Kraft abnimmt, kann gefolgert werden, dass das Nachkriechen des Piezos langsamer ist als die Restgeschwindigkeit der Spitze.

Unabhängig von möglichen Positionierungsfehlern der Elektronik bewegt sich also die Spitze auch während der eigentlichen Haltezeit noch weiter. Daher ist die angegebene Haltezeit grundsätzlich nicht mehr exakt zutreffend. Um die Auswirkungen auf die Haltezeit zu evaluieren wird der Geschwindigkeitsverlauf während der Haltephase näher untersucht. Die Analyse dieses Geschwindigkeitsverlaufs kann anhand der verfügbaren Messdaten noch näher ausgewertet werden, allerdings ist hierfür die Erhebung von der Lateralkraft bei Einsetzen der zweiten *Slide*-Phase F_{min} notwendig. F_{min} entspricht also der Lateralkraft direkt nach der Haltephase, welche konstant sein sollte, falls die Spitze während der Haltephase exakt an ihrer Position bleibt und das Kriechen des Piezos vernachlässigt wird. Im Falle von einem Nachkriechen der Spitze oder dem Piezo während der Haltephase ist jedoch eine Abhängigkeit von der Haltezeit zu erwarten. Es wird dabei ein Nachkriechen der Spitze beobachtet, also $F_{min}(t_1) > F_{min}(t_2)$, mit $t_2 > t_1$. Anhand dieser Kriechbewegung kann, zusammen mit den dazugehörigen Haltezeiten t_{hold} und der lateralen Federkonstante des Cantilevers k_x , auch eine momentane Geschwindigkeit der Spitze v_{tip} berechnet werden über:

$$v_{tip} = k_x \frac{F_{min,i} - F_{min,i-1}}{t_{hold,i} - t_{hold,i-1}} \quad (6.2)$$

Das Resultat dieser Berechnung ist für beide Siliziumspitzen in Abbildung 6.4 zu sehen, wobei jeweils die Mittelwerte von F_{min} verwendet wurden. Bei der Analyse dieser Ergebnisse fällt auf, dass selbst bei der maximalen Haltezeit noch immer eine Bewegung der Spitze detektiert werden kann, welche dann jedoch in der

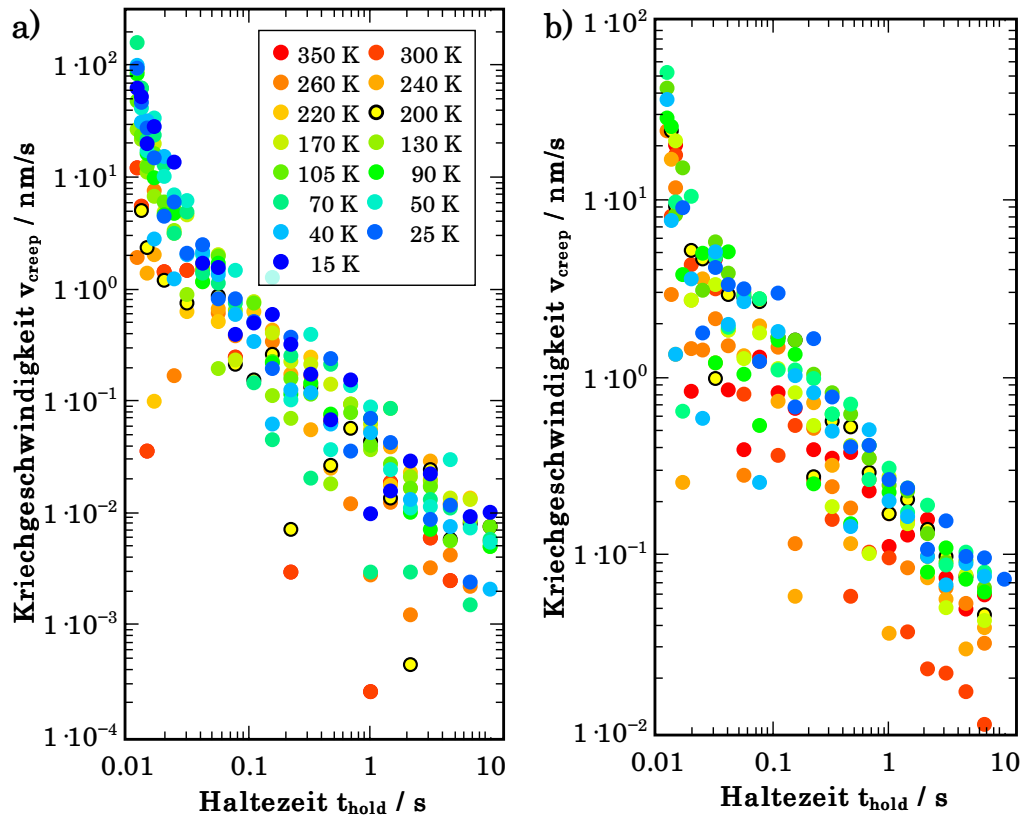


Abbildung 6.4: Kriechgeschwindigkeit während der Haltephase für beide SiO₂-SiO₂-Kontakte. Es kann sowohl für LFMR-7 (a) als auch für LFMR-24 (b) die Abnahme der Kriechgeschwindigkeit gemäß eines Potenzgesetzes festgestellt werden. Die Potenzen sind -1.05 und -0.8 für LFMR-7 respektive LFMR-24. Die Temperatur spielt hierbei eine untergeordnete Rolle. Es können Geschwindigkeiten bis unterhalb von pm/s aufgelöst werden.

Größenordnung von einigen pm/s ist. Die Beschreibung als ruhender Kontakt stellt damit eine Vereinfachung der Realität dar, welche typischerweise in Modellen nicht adäquat abgebildet wird. Da jedoch bereits nach etwa 50 ms die Geschwindigkeit um drei Größenordnungen niedriger ist als während der eigentlichen Bewegungsphase und die insgesamt zurückgelegte Strecke der Spitze in der Haltephase bei < 2,5 nm liegt, wobei ca 80% der zurückgelegten Strecke während der ersten 15 ms stattfinden, ist die Beschreibung als ruhender Kontakt eine akzeptable Näherung.

Weiterhin folgt die Kriechgeschwindigkeit v_{tip} in beiden Fällen einem Potenzgesetz, also

$$v_{tip}(t_{\text{hold}}) = a \cdot t_{\text{hold}}^{-\gamma} \quad (6.3)$$

mit dem Fitparameter a und den $\gamma = 1,05$ und $0,8$ für die Messungen auf nativen respektive thermisch oxidiertem Silizium. Ein solches Potenzgesetz kann hergeleitet werden, unter der Annahme, dass man den kriechenden Kontakt als geschwindigkeitsabhängige Reibung beschreiben kann. Dann kann als Ansatz [Gnecco et al., 2000]

$$k_x x(t_{\text{hold}}) = F_F = F_{F,0} + F_{F,1} \ln \frac{\dot{x}(t_{\text{hold}})}{v_1} \quad (6.4)$$

mit den freien Parametern $F_{F,0}$, $F_{F,1}$ und v_1 verwendet werden. Als Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich

$$x(t_{\text{hold}}) = F_{F,1} \ln \left(k_x \frac{\exp(F_{F,0}/F_{F,1}) \cdot v_1 \cdot t_{\text{hold}} + C}{F_{F,1}} \right) \quad (6.5)$$

mit einer Integrationskonstante C , welche von den Startbedingungen abhängig ist. Diese Funktion zeigt tatsächlich bei geeigneten Parametern über viele Größenordnungen in der Haltezeit eine Abnahme in Form eines Potenzgesetzes. Daher ist es plausibel, dass der beobachtete Verlauf der Kriechgeschwindigkeit während der Haltephase lediglich auf das Phänomen der geschwindigkeitsabhängigen Reibung zurückzuführen ist. Damit ist dies ein Aspekt, welcher grundsätzlich bei SHS-Messungen aufgrund der abrupten Geschwindigkeitswechsel für eine exakte Beschreibung zu berücksichtigen ist, jedoch unter Umständen nur einen geringen Einfluss auf die Interpretation der Ergebnisse hat.

Die in Abb. 6.4 dargestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Geschwindigkeit in der Tendenz bei den höheren Temperaturen früher abfällt, da für sämtliche t_{hold} die niedrigsten Temperaturen typischerweise die höchsten Geschwindigkeiten zeigen. Da unabhängig von der Temperatur die Anfangsgeschwindigkeit der Spitze identisch ist, verbleiben für eine naheliegende Erklärung thermisch aktiviertes Kriechen des Kontaktes sowie ein Einfluss der Gleitreibung $F_{F,0}$, also der absoluten Verspannung des Cantilevers. Durch eine erhöhte Gleitreibung $F_{F,0}$, wie es bei niedrigen Temperaturen auftritt, sollte nach dem Modell der geschwindigkeitsabhängigen Reibung die Geschwindigkeit der Spitze schneller abnehmen, im Kontrast zu den Beobachtungen im Experiment. Ein thermisch aktiviertes Kriechen der Spitze kann sowohl $F_{F,0}$ als auch $F_{F,1}$ beeinflussen, wobei eine Vorhersage schwierig ist. Es kann dabei festgehalten werden, dass der grobe Verlauf der Kriechgeschwindigkeit sehr gut durch geschwindigkeitsabhängige Reibung beschrieben werden kann, jedoch kann die Ursache für die geringen Unterschiede bei verschiedenen Temperaturen nicht anhand des Modells beschrieben werden.

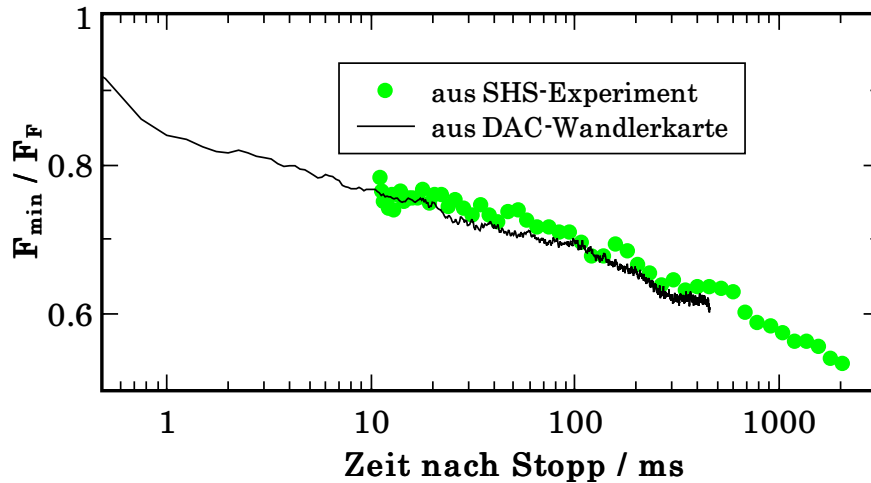


Abbildung 6.5: Vergleich der Kriechgeschwindigkeit, welche anhand des Lateralkraftabfalls während der Haltephase (grün) bestimmt wurde, mit einer Messung über eine separate Messelektronik, welche auch während der Haltephase Daten aufnehmen kann (schwarz).

Aus den Daten der SHS-Messungen kann lediglich die Endposition der Spitze nach der Haltephase abgeleitet werden. Über den Verlauf während der ersten 10 ms ist daher zunächst keine Aussage möglich, da lediglich die Lateralkraft vor und nach der Bewegung zugänglich sind, jedoch keine Zwischenwerte. Um die Kriechbewegung der Spitze treffend zu beschreiben ist jedoch auch Kenntnis über den Bereich der kürzeren Haltezeiten notwendig. Exemplarisch wurde daher eine separate Messelektronik verwendet um während der Haltephase die Lateralkraft zu messen. Hierfür wurde eine externe Digital-Analog-Wandlerkarte (DAC) eingesetzt, welche die Lateralkraftsignale unterbrechungsfrei messen kann. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.5 dargestellt, wobei die Lateralkraft auf die Gleitreibung normiert ist für eine einfache Vergleichbarkeit mit den Daten aus den SHS-Messungen. Dabei zeigt für die Messung mit der DAC eine nach einem Potenzgesetz abnehmende Lateralkraft auch für Haltezeiten $t_{\text{hold}} < 10$ ms. Vergleicht man diese Kurve mit den Resultaten der SHS-Messung, so ergibt sich sogar eine quantitative Übereinstimmung dieser beiden Messmethoden (vgl. Abb. 6.5). Der zeitliche Verlauf der Lateralkraft ergibt sich dabei als direkte Fortsetzung bis hinunter zu der Auflösungsgrenze der DAC von 0,25 ms. Daher ist es naheliegend, dass aus den SHS-Messungen die Geschwindigkeit der Spitze auch zu kürzeren Haltezeiten hin extrapoliert werden kann. Analog dürfte dies auch für höhere Haltezeiten als den hier untersuchten gelten, wobei dies nicht explizit überprüft wurde.

Insgesamt kann die Bewegung der Spitze durch geschwindigkeitsabhängige Reibung beschrieben werden. Idealerweise sollte diese Bewegung auch in der Beschreibung der Kontaktalterung berücksichtigt werden. Jedoch ist einerseits kein definiertes Ende der Bewegung der Spitze zu beobachten und andererseits ist die Geschwindigkeit nach wenigen Millisekunden bereits um drei Größenordnungen im Vergleich zur regulären Bewegungsgeschwindigkeit abgefallen. Weiterhin ist die insgesamt zurückgelegte Strecke im Bereich weniger Ångström und damit sehr gering. Daher ist höchstens ein geringer Einfluss auf die beobachtete Kontaktalterung zu erwarten, weswegen die Kriechgeschwindigkeit während der Haltephase nicht explizit bei der Modellierung der Ergebnisse berücksichtigt wird.

6.4 Verschleiß

Bei Reibungsmessungen kann es immer auch zu Verschleiß der Probe und/oder der Spitze kommen. Wenn Verschleiß auftritt ist davon auszugehen, dass dadurch die aufgenommenen Absolutwerte der gemessenen Reibungskräfte beeinflusst, weil sich die Topographie und chemischen Eigenschaften der Kontaktfläche verändern können. Dadurch wiederum ist beispielsweise eine Veränderung der Adhäsionskräfte in dem Kontakt möglich. Außerdem kann Verschleiß während der Messungen möglicherweise sogar die Kontaktalterung beeinflussen, wenn die Oberflächeneigenschaften der Körper modifiziert werden. Es ist deshalb erforderlich zu untersuchen, inwiefern im Rahmen der SHS-Messungen Verschleiß aufgetreten ist und ob ein Einfluss auf die Messungen beobachtet werden kann. Im Rahmen der Messungen gibt es mehrere Möglichkeiten, das Auftreten sowie einen möglichen Einfluss von Verschleiß auf die Messungen zu untersuchen.

Eine Möglichkeit ergibt sich daraus, dass bei jeder SHS-Messung an einer Stelle sämtliche Haltezeiten doppelt gemessen werden, sodass ein Vergleich zwischen diesen beiden Messungen möglich ist (vgl. Abschnitt 6.4.1). Ein Indikator für Verschleiß, insbesondere wenn dieser Einfluss auf die Reibungswerte hat, ist ein Unterschied zwischen der jeweils ersten und zweiten Messung jeder Haltezeit. Neben Verschleiß kann es auch beispielsweise durch Adsorbate auf der Oberfläche zu einem Unterschied zwischen den jeweils ersten und zweiten Messungen kommen, wenn diese, häufig schwach gebundenen, Adsorbate während der Messung entfernt werden. Für eine weitere Möglichkeit zur Analyse von Verschleiß wurden regelmäßig Referenzmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt, typischerweise nach der Vermessung von

drei verschiedenen Temperaturen. Aus dem Vergleich dieser Referenzmessungen ergibt sich die Möglichkeit, eine Änderung der absoluten Reibungswerte über größeres Intervall als lediglich innerhalb einer einzelnen SHS-Messung zu vergleichen (vgl. Abschnitt 6.4.2). Dieses Vorgehen ist primär für die Untersuchung des Verschleißes der Spitze geeignet, da der untersuchte Bereich auf der Probe bei jeder Messung neu gewählt wird. Eine dritte Herangehensweise ergibt sich aus Topographiemessungen, welche vor und nach den SHS-Messungen durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 6.4.3). Dabei kann anhand von Änderungen zwischen diesen beiden Aufnahmen auf Verschleiß an der Probe geschlossen werden.

Verschleiß wird hier im Rahmen der Überprüfung eines möglichen Einflusses auf die Messungen der Kontaktalterung diskutiert. Jedoch sollte dabei auch berücksichtigt werden, dass es bisher nur wenige Studien zu nanoskaliger Reibung mit einer systematisch veränderten Temperatur existieren. Insofern stellt auch die temperaturabhängige Messung von Verschleiß eine eigene wissenschaftliche Fragestellung dar, welche bisher nur wenig Beachtung fand. Bei der Untersuchung der Verschleißrate auf der Nanoskala konnte bisher ein positiver Zusammenhang von Verschleiß mit höherer Temperatur und größeren Scherkräften im Kontakt beobachtet werden [Sheehan, 2005].

6.4.1 Verschleiß innerhalb einer SHS-Messung

Bei jeder SHS-Messung, bestehend aus je zwei Messungen zu jeder Haltezeit an derselben Stelle, kann analysiert werden, ob es auf dieser Skala bereits zu systematischen Veränderungen des Spitze-Probe-Kontaktes kommt. Um einen Hinweis auf lokale Veränderungen während einer Messung zu erhalten, können die individuellen Messpunkte bei einer Temperatur betrachtet werden im Vergleich zu dem resultierenden Mittelwert (vgl. Abb. 6.6). Die visualisierten Daten stellen dabei zwei sehr häufige Situationen dar. So ist in der Messung bei $T = 40$ K im Wesentlichen zu erkennen, dass die einzelnen Kontaktsteifigkeitswerte weit um den Mittelwert schwanken. Dabei ergibt sich jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen der jeweils ersten und zweiten Messung von einer Haltezeit. Um dies hervorzuheben, wurde jeweils nur von den ersten beziehungsweise nur den zweiten Messungen jeder Haltezeit der Mittelwert gebildet (orange bzw. gelbe gestrichelte Linie). In dem Beispiel bei $T = 260$ K zeigt sich ein etwas anderes Bild. Hier ist eine deutlich erkennbare Diskrepanz zwischen der ersten und der zweiten Messung der gleichen Haltezeit erkennbar. Zu Beginn liegt k_{eff} systematisch höher als bei der nachfolgenden Messung, wobei der Effekt bei anderen Messungen auch umgekehrt auftreten kann.

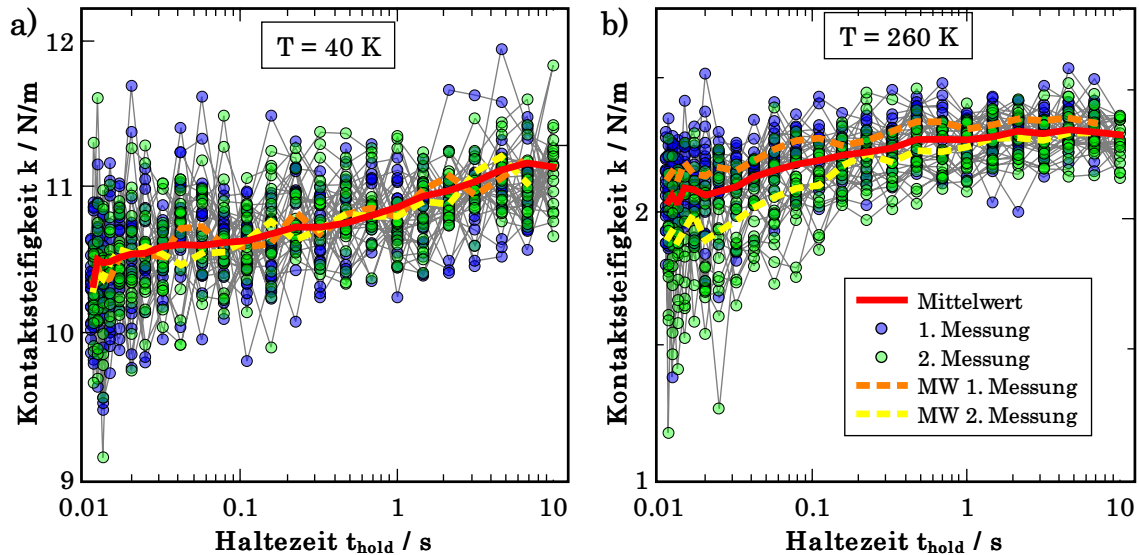


Abbildung 6.6: Vergleich zwischen jeweils erster (blau) und zweiter (grün) Messung einer Haltezeit mit deren Mittelwerten (orange resp. gelb) sowie dem Mittelwert aller Messungen (rot) von LFMR-24. Die ausgeprägten Schwankungen der Messungen werden hier deutlich, welche lediglich durch Mittelwertbildung über eine Vielzahl an Messungen verringert werden kann. **a)** Bei $T = 40 \text{ K}$ stimmen die jeweils ersten und zweiten Messungen jeder Haltezeit überein. **b)** Für $T = 260 \text{ K}$ ist insbesondere bei kurzen Haltezeiten eine Diskrepanz beider Messungen erkennbar.

Für eine belastbare Aussage über die Unterschiede zwischen der jeweils ersten und zweiten Messung jeder Haltezeit können diese Unterschiede quantifiziert werden. Dafür wurden aus den gezeigten Kurven bei $T = 40 \text{ K}$ und $T = 260 \text{ K}$ jeweils separat der Mittelwert sowie die Standardabweichung exemplarisch für zwei Haltezeiten bestimmt (vgl. Tabelle 6.1). Dabei ist durchweg zu erkennen, dass aufgrund der erheblichen intrinsischen Schwankungen sogar bei getrennter Betrachtung von erster und zweiter Messung die Abweichung der Mittelwerte geringer ist als die jeweilige Standardabweichung. Allgemein kann die zweite Messung über, unter oder auf dem gleichen Niveau wie die erste liegen, unter Berücksichtigung der Standardabweichung gibt es jedoch typischerweise keinen Unterschied zwischen diesen Messungen. Daher handelt es sich vermutlich um einen statistischen Fehler bei den Messungen und keinen systematischen Fehler.

Diese Analyse wurde für alle verfügbaren Datensätze durchgeführt, wobei sich typischerweise ein vergleichbares Bild ergibt. Die einzige Ausnahme davon sind Messungen mit einer Diamantspitze auf Si(111), da sich dabei die Oberfläche massiv verändert

| Parameter | 1. Messung von k_{eff} | 2. Messung von k_{eff} |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 40 K, 20 ms | 2.340 ± 0.105 | 2.403 ± 0.069 |
| 40 K, 250 ms | 2.330 ± 0.080 | 2.401 ± 0.048 |
| 260 K, 20 ms | 2.093 ± 0.214 | 1.894 ± 0.192 |
| 260 K, 250 ms | 2.232 ± 0.091 | 2.217 ± 0.122 |

Tabelle 6.1: Quantitative Auswertung für zwei exemplarische Haltezeiten aus Abb. 6.6.

hat (vgl. Kap. 6.4.3). Für diese Materialkombination wurde daher die Auswertung etwas modifiziert, wie es in Kapitel 7.3 näher erläutert und begründet wird.

Anhand der vorhandenen Daten und der verfügbaren experimentellen Analysemöglichkeiten kann ein systematischer Einfluss von Verschleiß oder möglicherweise entfernten Adsorbaten auf die Reibung und die Kontaktalterung innerhalb einer einzelnen SHS-Messung ausgeschlossen werden.

6.4.2 Verschleißbestimmung anhand von Referenzmessungen

Der Zustand der Spitze, insbesondere die Größe der Kontaktfläche, hat einen entscheidenden Einfluss auf die absoluten Reibungswerte (vgl. Kap. 2.1). Um in der Lage zu sein, einen systematischen Einfluss von Spitzenverschleiß während den Messreihen zu untersuchen, wurde spätestens nach der Durchführung von Messreihen bei drei verschiedenen Temperaturen eine Referenzmessung bei Raumtemperatur durchgeführt. Dadurch wird es möglich, auch über eine längere Zeitskala die Stabilität der Spitze zu überprüfen. Die Resultate dieser Messungen für den Cantilever LFMR-24 sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

Hierbei ist zu erkennen, dass von der ersten bis zur letzten Referenzmessung eine vergleichbare Kontaktalterung beobachtet werden kann, jedoch die absoluten Reibungswerte variieren. So gibt es einen leichten Trend, dass spätere Messungen zu höheren Federkonstanten führen, passend zu einer größeren Spitze und damit auch höherer Adhäsion bei diesen Durchläufen. Dabei sind jedoch die intrinsischen Schwankungen bei den Reibungsmessungen zu berücksichtigen. Für sämtliche Messreihen können vergleichbare Werte wie in Tabelle 6.1 für die Standardabweichung bei den Messungen beobachtet werden, die relative Standardabweichung beträgt typischerweise 5%-10%. Diese Werte ergeben sich auch bei Referenzmessungen. Wie anhand von Abbildung 6.7 zu erkennen ist, beträgt die relative Änderung der absoluten Reibungs-

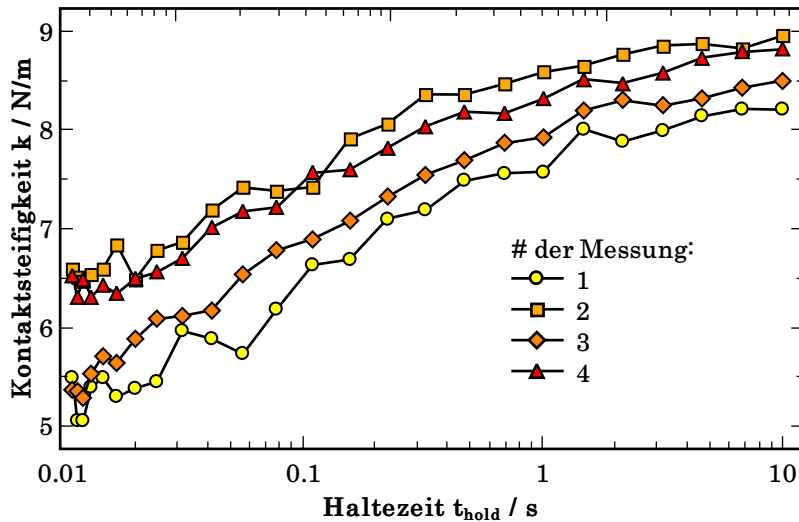


Abbildung 6.7: Darstellung aller Referenzmessungen bei $T = 300 \text{ K}$ für LFM-24. Alle Messreihen zeigen eine vergleichbare Kontaktalterung, jedoch sind die absoluten Reibungswerte der einzelnen Kurven leicht unterschiedlich.

werte der Referenzmessungen etwa 20%. Die absoluten Reibungswerte liegen also etwa zwei Standardabweichungen auseinander, was für einen systematischen Einfluss sprechen kann. Jedoch wird die Reibung nicht konsekutiv größer, sondern schwankt zwischen höheren und niedrigeren Werten - sofern sich dies anhand der wenigen Datenpunkte überhaupt deutlich bestimmen lässt. Insgesamt kann somit keine klare Aussage darüber getroffen werden, ob lediglich das Rauschen der Reibungsmessungen oder eine graduelle Veränderung der Spitze die Unterschiede zwischen den Referenzmessungen erklären. Es kann jedoch gefolgert werden, dass die Spitze im Verlauf der Messungen zumindest weitgehend stabil geblieben ist. Insofern hat die anfängliche Vorbehandlung der Spitze seinen Zweck erfüllt.

Für die beiden anderen verwendeten Spitzen kommt eine solche Untersuchung der Referenzmessungen zu analogen Ergebnissen. Ein möglicher systematischer Einfluss durch Verschleiß führt also auch dort höchstens zu Änderungen in den absoluten Reibungswerten, welche mit typischen Fluktuationen in den Messungen vergleichbar ist. Insbesondere ist dabei für die Diamantspitze bei den Messungen auf SiO_2 nicht von einem deutlichen Verschleiß der Spitze auszugehen, da Diamant das wesentlich härtere Material ist. Außerdem zeigt die Diamantspitze bei Untersuchung in einem Rasterelektronenmikroskop keinen sichtbaren Verschleiß (vgl. Abb. 5.3b)

Insgesamt deuten die Ergebnisse der Referenzmessungen für sämtliche Spitzen darauf hin, dass Verschleiß höchstens einen geringfügigen Einfluss auf die beobachte-

ten Reibungswerte sowie Kontaktalterung hat. Daher können auch direkte Vergleiche zwischen den SHS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen angestellt werden, unabhängig davon zu welchem Zeitpunkt diese Temperaturen gemessen wurden.

6.4.3 Vorher-Nachher-Vergleich der Topographie

Ein weiterer Aspekt in Bezug auf das Thema Verschleiß ist das Auftreten von Veränderungen der Proben topographie durch die SHS-Messungen. Wird die Probenoberfläche durch die Messungen manipuliert so müssen die Folgen davon individuell abgeschätzt werden. Es konnte bei den Vorher-Nachher-Vergleichen der Topographiebilder Verschleiß, keine Veränderungen oder sogar teilweise Erhebungen auf der Probe nach den Messungen festgestellt werden. Daher werden alle Materialkombinationen separat auf den Einfluss von Verschleiß hin untersucht.

Bei der Präparation der Proben ist die Oberfläche homogen, sowohl in Bezug auf die Rauheit, auf die chemische Stabilität und auf die Zusammensetzung als auch bezüglich möglicher Adsorbate an der Oberfläche. All diese Faktoren ändern sich, sobald Verschleiß - auch an der Spitze - eintritt. Daher ist es grundsätzlich erstrebenswert, Veränderungen der Probenoberfläche während den Messungen gezielt zu vermeiden. Dies stellte sich jedoch nicht als vollständig realisierbar heraus, insbesondere da der Verschleiß typischerweise erst bei niedrigen Temperaturen auftritt. Für jede Materialkombination wurde individuell diskutiert, inwiefern auch verschleißbehaftete Messungen verwertbar sind.

Verschleiß bei SiO_2 auf SiO_2

Bei dem Vergleich der Topographieaufnahmen für SiO_2 auf SiO_2 kann manchmal Verschleiß beobachtet werden. Wenn es durch die SHS-Messungen nicht zu einem sichtbaren Verschleiß der Oberfläche kommt, so ist die Oberfläche nicht von der Vorher-Aufnahme zu unterscheiden (vgl. Abb. 6.8a). In einigen Fällen konnte jedoch eine deutliche Veränderung beobachtet werden. Diese Veränderung besteht in der Ausformung von Gräben entlang der Scanlinien (vgl. Abb. 6.8b). Anhand eines Profils entlang der y-Achse in der Mitte der Bilder, also entlang der Haltepunkte bei den SHS-Messungen, verdeutlicht die Oberflächenveränderung durch Verschleiß. Ohne Verschleiß ist dabei die typische Rauheit der Oberfläche zu erkennen (vgl. Abb. 6.8c). Bei der Topographieaufnahme mit Verschleiß sind deutliche Vertiefungen sichtbar (vgl. Abb. 6.8d). Die Gräben zeigen eine weitgehend gleichbleibende Breite und Tie-

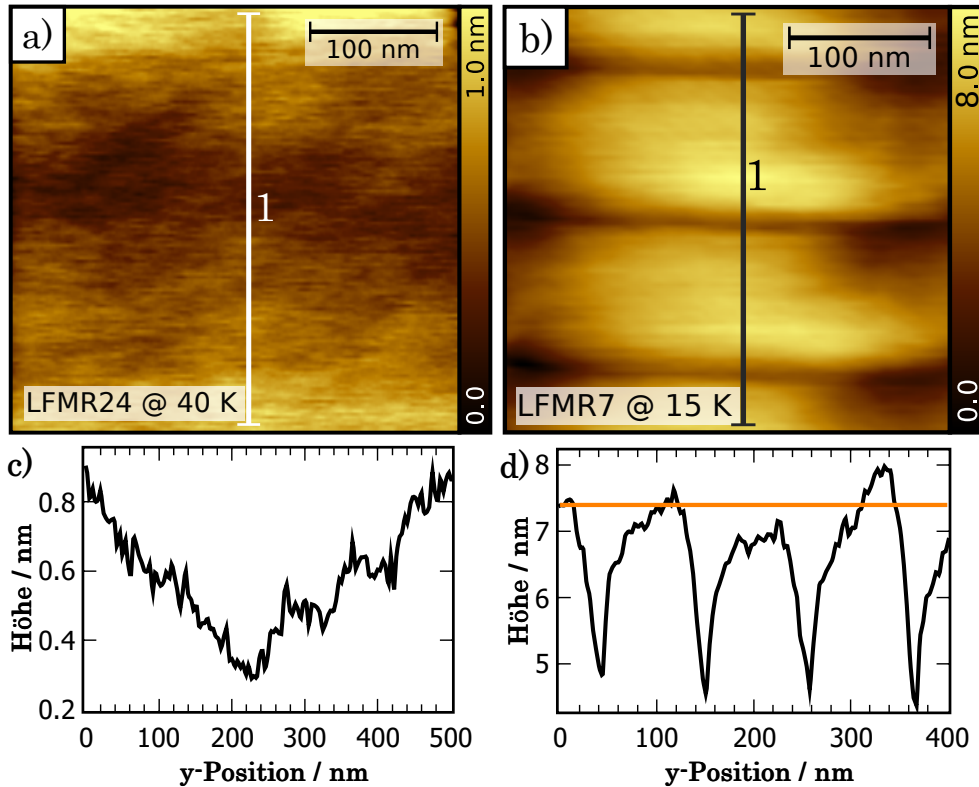


Abbildung 6.8: Topographiebild nach den SHS-Messungen für **a,c)** LFM-7 auf dünner Oxidschicht bei $T = 15$ K und für **b,d)** LFM-24 auf dicker Oxidschicht bei $T = 40$ K. Die Topographieaufnahmen zeigen zwei typische Situationen, **a)** einmal ohne erkennbare Veränderungen durch die SHS-Messungen und **b)** einmal mit erkennbaren Gräben entlang der Scanlinien. Die dazugehörigen Profile entlang der y-Achse in der Mitte der Bilder zeigen **c)** nur die typische Rauheit der Probe bzw. **d)** Vertiefungen von etwa 2,5 nm Tiefe und 50 nm Breite. Die Probeneben (orange) ist in **d)** angedeutet.

fe über deren gesamte Länge, der Haltepunkt nimmt also keine exponierte Stellung für den beobachteten Verschleiß ein. Hingegen sind an den Umkehrpunkten großflächigere Veränderungen der Probe zu beobachten, wobei die Ursache hiervon nicht klar identifiziert werden kann. Dieser großflächige Verschleiß bei den Umkehrpunkten ist Ursache für den Fokus auf den Zentralen Bereich der Scanlinien bei der Auswertung der SHS-Messungen.

Der Abstand zwischen zwei durch Verschleiß hervorgerufenen Gräben ist geringfügig größer als erwarteter Abstand zweier Scanlinien, dies kann jedoch durch Drift erklärt werden. Durch die Temperaturänderung entsteht innerhalb des AFM ein Temperaturgefälle, welches nur langsam in ein thermisches Equilibrium übergeht. Dies ist nach

einer Wartezeit von 45 min offenbar noch nicht vollständig erreicht.

Von den Gräben wurde die Querschnittsfläche des Abriebs in der Mitte bestimmt, wofür individuell die Referenzebene der unbeschädigten Probe festgelegt wurde. Es fällt im Querschnitt der Gräben auf, dass diese einen wesentlich größeren Öffnungswinkel α haben als die Spitze welche sie erzeugt hat. So ist in Abb. 6.8c) die Breite der Struktur ca. 50 nm und deren Tiefe 2,5 nm. Damit beträgt der Öffnungswinkel $\alpha_{wear} = 168^\circ$ und ist wesentlich größer als der Öffnungswinkel der Spitze $\alpha_{tip} = 30^\circ$. In gleicher Weise wie der Abstand zweier Scanlinien wegen thermischen Drifts einige Nanometer größer als erwartet ist, so ist auch hier der thermische Drift für die Streckung in y-Richtung verantwortlich. Die Breite der Gräben liegt immer im Bereich von 40–80 nm, wobei keine Abhängigkeit von der Tiefe oder der Temperatur festgestellt werden kann. Gleiches gilt für die Diamantspitze auf SiO₂.

Die symmetrische Form der Gräben erschließt sich nicht direkt, wenn ein konstanter thermischer Drift sowie ein gleichbleibender Abtrag mit jeder Bewegung der Spitze über die Probe angenommen wird. Dann sollte die Vertiefung an den Rändern am stärksten ausgeprägt sein aufgrund des geringeren Einflusses von Drift bei kurzen Haltezeiten und entsprechend in der Mitte der Struktur am schwächsten ausgeprägt. Da jedoch das genaue Gegenteil beobachtet wird, liegt es nahe, dass auch die Haltezeit selbst einen Einfluss auf den beobachteten Verschleiß hat. Die längstens Haltezeiten sowie der größte Verschleiß sind in der Mitte der Struktur zu erkennen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass aufgrund der ausgeprägten Kontaktalterung bei langen Haltezeiten auch die Bindung zwischen Spitze und Probe stärker wird. Beim Aufbrechen hiervon müssen folglich auch mehr Bindungen aufgebrochen werden, wobei jede aufgebrochene Bindung auch zu Verschleiß führen kann [Li et al., 2014]. Die benachbarten Atome dieser Fehlstellen sind dann schwächer im Material gebunden und können folglich im weiteren Verlauf leichter entfernt werden, wodurch die Ausbreitung bis zu den Rändern hin erklärt werden kann [Sheehan, 2005].

Zur Quantifizierung des Abriebs kann beispielsweise die Tiefe der Gräben oder deren Querschnittsfläche ausgewertet werden. Unter der Annahme, dass bei jeder Bewegung der Spitze eine gleichbleibende Anzahl von Atomen aus der Oberfläche entfernt werden, ist davon auszugehen, dass die Tiefe linear und die Querschnittsfläche quadratisch mit der Abriebsrate skaliert. Es wurde die Querschnittsfläche gewählt, dabei zu erwarten ist, dass auch geringe Änderungen der Verschleißrate deutlich zu erkennen sind. Auf dem thermisch oxidierten Silizium ist bei allen Temperaturen kein Verschleiß der Probe erkennbar (vgl. Abb. 6.9a). Im Falle des nativen Siliziums ist für

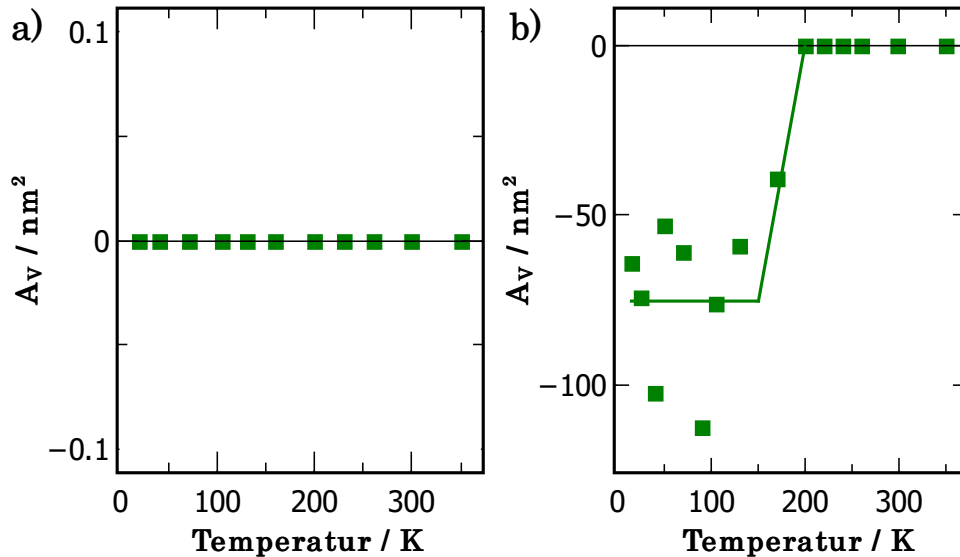


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit des Abriebs für beide SiO_2 - SiO_2 -Kontakte. a) Für LFMR-24 ist kein Abrieb der Probe zu messen. b) Bei LFMR-7 ist oberhalb einer Grenztemperatur kein Verschleiß der Probe erkennbar. Darunter steigt der Verschleiß rapide bis auf ein Sättigungsniveau an.

$T \leq 200 \text{ K}$ deutlicher Abrieb erkennbar (vgl. Abb. 6.9b). Überraschenderweise bleibt der Verschleiß auf einem weitgehend gleichbleibenden Niveau im Bereich von $T = 20\text{--}160 \text{ K}$. Eine naheliegende Erklärung für das gleichbleibende Verschleißniveau ist die geringe Dicke der Oxidschicht. Da in fast allen Fällen mit Abrieb auch eine Tiefe der Gräben von $2\text{--}2,5 \text{ nm}$ erreicht wird, kann es sein, dass das abgeriebene Volumen durch die Dicke der Oxidschicht von ebenfalls etwa $2,5 \text{ nm}$ begrenzt wird. Aus den Topographiemessungen kann direkt nicht auf ein Abrieb des darunterliegenden reinen $\text{Si}(111)$ geschlossen werden. Anhand der Beobachtungen bei Diamant auf $\text{Si}(111)$ und SiO_2 erscheint das Durchbrechen der Oxidschicht während den Messungen als limitierender Faktor für den weiteren Verschleiß plausibel (vgl. Kap. 6.4.3). Eine andere mögliche Erklärung ist, dass für den SiO_2 - SiO_2 -Kontakt zu erwarten ist, dass Abriebspartikel bestehend aus wenigen Atomen entstehen [Li et al., 2014]. Diese können eine tribologische Zwischenschicht im Kontakt bilden und dadurch den weiteren Abrieb limitieren.

Verschleiß bei Diamant auf SiO_2

In gleicher Form wie für SiO_2 auf SiO_2 ist auch eine Analyse des Abriebs bei Diamant auf thermisch oxidiertem SiO_2 durchgeführt worden. Es wurde hier nicht das nativ

oxidierte Silizium untersucht, damit, falls bei den Messungen die Oxidschicht lokal entfernt wird, es nicht zu Einflüssen der Kontaktalterung durch die darunter liegende Schicht reinen Siliziums kommt. Es zeigt sich dabei ein vergleichbares Resultat wie bei der Siliziumspitze LFMR-7 auf dem nativen Silizium, nämlich Abrieb unterhalb von einer Grenztemperatur von hier 150 K. Die erzeugten Gräben sind exemplarisch in Abb. 6.10a und ein Höhenprofil in y-Richtung entlang der Haltepunkte in Abb. 6.10b dargestellt.

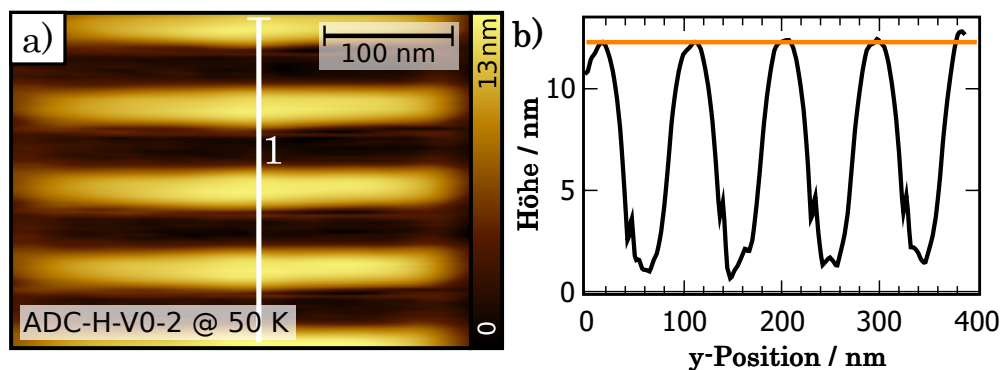


Abbildung 6.10: Topographie nach den SHS-Messungen mit der Diamantspitze bei $T = 50$ K. **a)** Es sind ausgeprägte Gräben in der Topographie erkennbar. **b)** Ein Profil entlang der y-Achse durch die Mitte offenbart die Dimension der durch Abrieb entfernten Querschnittsfläche der Probe. Die Probenebene (orange) ist angedeutet.

Die Form der Vertiefungen ist hier etwas anders als auf dem nativen Silizium. Zum einen werden bis zu 10 nm von der Probe abgetragen, was jedoch bei dieser Probe noch nicht zu einem Kontakt mit einer unter der Oxidschicht liegenden Schicht von reinem Silizium führen kann, da die Oxidschicht eine Dicke von ca. 300 nm hat.

Auch hier ist der Abstand zweier Gräben wenige Nanometer größer als der Abstand zweier Scanlinien, was erneut durch einen thermischen Drift während der Messungen erklärt werden kann. Außerdem wird anstelle einer spitz zulaufenden Vertiefung, wie in Abb. 6.8d, hier ein breiter Boden mit steilen Flanken im Profil erkennbar. Es kommt hier also zu einem gleichmäßigeren Abrieb. Dies kann damit begründet werden, dass es sich bei Diamant um ein härteres Material als bei SiO_2 handelt und daher auch bei einfachem Scannen mit Verschleiß der Probe zu rechnen ist.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit des Abriebs zeigt sich hier erneut eine weitgehend konstantes Niveau der abgetragenen Querschnittsfläche (vgl. Abb. 6.11). Durch die geringe Anzahl der davon betroffenen Temperaturen lässt es sich hier jedoch

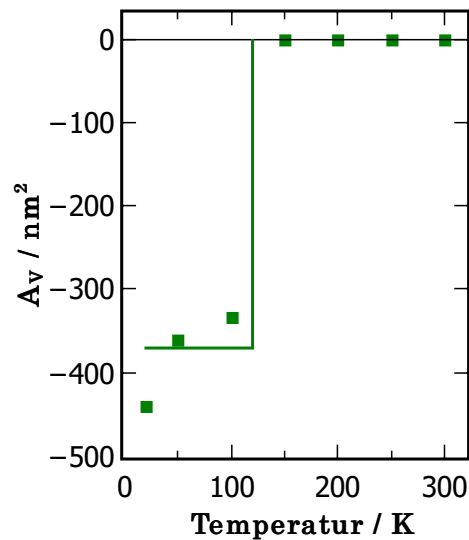


Abbildung 6.11: Einfluss der Temperatur auf den Verschleiß von Diamant auf SiO_2 . Auch hier ist oberhalb einer Grenztemperatur kein Abrieb auf der Probe erkennbar. Unter dieser Temperatur steigt der Abrieb zügig auf ein Sättigungsniveau an.

nicht eindeutig aus den experimentellen Daten folgern.

Zusammen mit den Beobachtungen für SiO_2 auf SiO_2 ergibt sich ein einheitliches Bild das, sobald es in dieser experimentellen Konfiguration zu Abrieb kommt, auch eine Sättigung im Verschleiß beobachtet wird. Dabei kann ein eventuell vorhandener Übergangsbereich nicht festgestellt werden, für eine detaillierte Untersuchung müsste der Abstand zweier gemessener Temperaturen noch wesentlich reduziert werden.

Verschleiß bei Diamant auf Si(111)

Auf der Si(111)-Oberfläche kann nicht im eigentlichen Sinne von Abrieb gesprochen werden, da es hier anstelle von einem Abtrag der Oberfläche es zu Ablagerungen auf der Probe kommt (vgl. Abb. 6.12a). Diese Ablagerungen sind im Wesentlichen auf den Bereich um die Haltepunkte konzentriert, während bei den Umkehrpunkten keine eindeutigen Veränderungen der Oberfläche zu erkennen sind. Das Profil zeigt Erhebungen von ca. 4 nm Höhe und ca. 30 nm Breite. Insbesondere die Höhe dieser Ablagerungen ist überraschend, da es sich um viele Atomlagen handelt. Es ist daher von Interesse, den Ursprung der dafür nötigen Atome in den Strukturen zu klären, um zu identifizieren welche Materialien bei der Formation beteiligt sind.

Sollte für in die Erhebung Kohlenstoff aus der Spitze eingebaut werden, so kann der erwartete Verschleiß der Spitze grob abgeschätzt werden. Das Volumen einer dieser

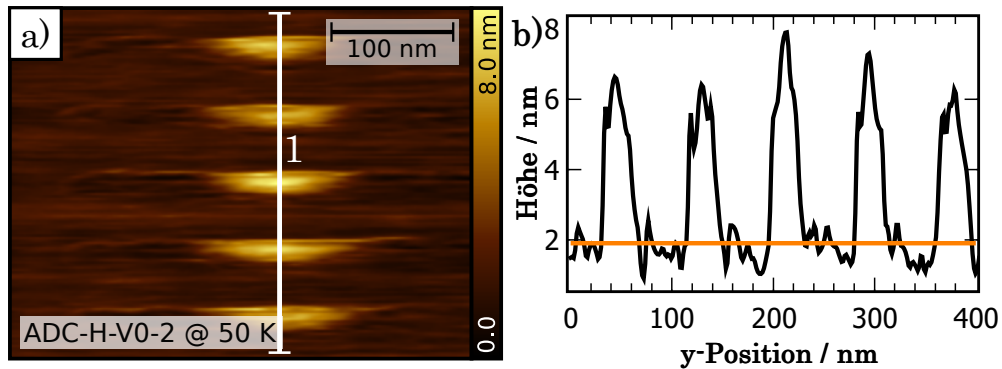


Abbildung 6.12: Topographieaufnahme nach einer SHS-Messung mit der Diamantspitze auf Si(111) bei $T = 50$ K. **a)** Durch die Messung entsteht auf der Oberfläche eine deutliche Erhöhung. Diese ist am stärksten ausgeprägt an der Stelle des Haltepunktes und fällt von dort zu den Seiten hin ab. **b)** Ein Profil entlang der y-Achse durch die Haltepunkte zeigt die Abmessungen der erzeugten Struktur. Die Probenebene (orange) ist angedeutet.

Erhebungen beträgt bei 50 K etwa $10\,000\text{ nm}^3$. Das Volumen der Diamantspitze ist um einen Faktor 200 größer (vgl. Abb. 6.12). Es ist jedoch zu beachten, dass für jede Temperatur 40 einzelne SHS-Messungen gemacht werden, von denen jede eine solche Erhebung erzeugen. Außerdem sind Ablagerungen vergleichbarer Größe bei 9 der gemessenen Temperaturen zu erkennen. Folglich ist insgesamt etwa das doppelte Spitzenvolumen an Strukturen auf dem Si(111) erzeugt worden, wobei jedoch gleichzeitig ein Spitzenverschleiß bei einer Aufnahme in einem Rasterelektronenmikroskop nicht erkennbar ist (vgl. Abb. 5.3. Insofern kann Kohlenstoff als Hauptbestandteil ausgeschlossen werden.

Bei einem Druck in der Vakuumkammer von $p \leq 5 \cdot 10^{-10}$ mbar bildet sich innerhalb der Zeit einer SHS-Messung, also ca. 30 min, weniger als eine halbe Monolage an Adsorbaten aus dem Restgas (vgl. Kap. 5.1). Insofern kann auch dies als wesentlicher Bestandteil der Erhebung ausgeschlossen werden.

Folglich bleibt noch die Probe selbst als ein möglicher Kandidat übrig. Es könnte dort durch die externe Krafteinwirkung zu einer Umlagerung von Siliziumatomen kommen. Dann müsste jedoch dieses Material in der Nähe der Erhebung fehlen und eine messbare Vertiefung in der Oberfläche hinterlassen. Dies wird jedoch nicht beobachtet, wodurch auch die Probe selbst als Quelle der Atome für die entstehende Struktur ausgeschlossen werden kann.

Ein weiterer Erklärungsansatz ist die Amorphisierung des Siliziums. In kristalliner Form hat Silizium eine etwa 2% höhere Dichte als in amorpher Form [Custer et al.,

1994]. Durch die Einwirkung externer Kräfte könnte das Silizium amorphisiert werden und sich dadurch lokal ausdehnen. Ein Unterschied in der Dichte von 2% bedeutet jedoch, dass für eine 4 nm hohe Erhebung das Silizium in einer Tiefe von ca. 200 nm amorphisiert werden müsste. Bei den verwendeten Kräften in dem Experiment scheint eine Strukturveränderung in einer solchen Tiefe des Materials unplausibel.

Somit ist die Herkunft des Hauptbestandteils des Materials in den Erhebungen aus den naheliegenden Quellen, nämlich den Bulkmaterialien, durch Umlagerung oder Amorphisierung, sowie dem Restgas, ausgeschlossen. Es kann daher keine Aussage über die Zusammensetzung der Struktur getroffen werden. Möglicherweise ist auch eine Kombination aus allen drei Quellen möglich, wobei jede Quelle jedoch für sich genommen nicht ausreichend Material zur Verfügung stellen können. Außerdem stehen in der verwendeten UHV-Kammer keine Analysemethoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) zur Verfügung, um eine Spektralanalyse der Struktur durchzuführen.

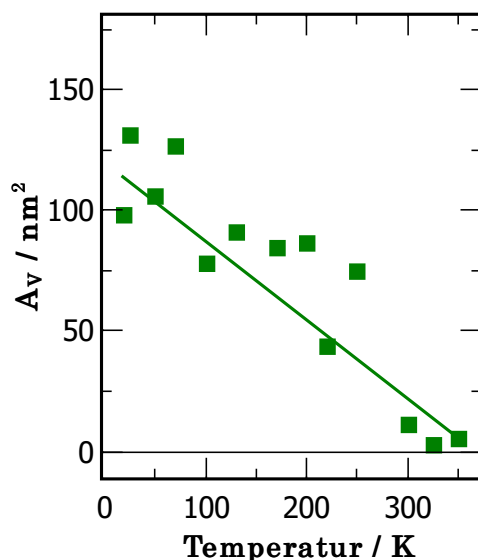


Abbildung 6.13: Einfluss der Temperatur auf die Größe der erzeugten Struktur für Diamant auf Si(111). Ein deutlicher Einfluss der Temperatur ist zu beobachten, wobei die Querschnittsfläche der Struktur annähernd linear mit der Temperatur abnimmt und bei Raumtemperatur kaum von der Oberflächenrauheit unterschieden werden kann.

Die Größe der erzeugten Struktur zeigt eine annähernd lineare Temperaturabhängigkeit, welche für $T > 300 \text{ K}$ auf Null abfällt und keine Oberflächenveränderungen aufweist (vgl. Abb. 6.13).

Eine inverse Abhängigkeit der Strukturgröße mit der Temperatur kann möglicherweise durch den gleichen Prozess erklärt werden es bereits für Kontaktalterung zu einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit führte. Bei niedrigen Temperaturen ist auch hier eine erhöhte Gleitreibung und damit auch Scherspannung während der Haltezeit erkennbar. Diese Aussage ist auch gültig, wenn anstelle von nur den zweiten Messungen einer Haltezeit sämtliche Messungen berücksichtigt werden. Eine weiterführende Erklärung ist erst im Zusammenhang mit der Klärung der chemischen Zusammensetzung der Struktur sinnvoll, da die Quelle sowie mögliche Reaktionswege auch die zu erwartende Temperaturabhängigkeit beeinflussen.

7 Ergebnisse zur Kontaktalterung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente mit den verwendeten Silizium- und Diamantspitzen auf Silizium mit nativer Oxidschicht, thermisch oxidiertem Silizium und Si(111) näher betrachtet. Am ausführlichsten wird die Kontaktalterung am Beispiel von SiO_2 auf SiO_2 erläutert, da bei dieser Materialkombination mehrere Messreihen durchgeführt wurden. Außerdem ist diese Materialkombination für die Nanosystemtechnik sowie die Seismologie von besonderem Interesse, weswegen allgemeine Beobachtungen und Überlegungen zu den Messungen nur für dafür näher ausgeführt werden. Sofern nicht explizit anders angegeben, gelten die Beobachtungen dabei auch für die übrigen Materialkombinationen.

Die Kontaktalterung wird zunächst anhand der Haftreibung untersucht, wie es in der Literatur die übliche Vorgehensweise darstellt. Als Alternative zu der Haftreibung wird dann die Kontaktsteifigkeit als Maß für Kontaktalterung untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse beider Größen mit den Erwartungen an einen einfachen thermisch aktivierten Prozess, der üblichen Interpretation der Kontaktalterung, verglichen. Danach wird der Aufbruchprozess detailliert untersucht.

7.1 Kontaktalterung bei SiO_2 auf SiO_2

7.1.1 Haftreibung

Zunächst wird die Haftreibung F_{St} für den SiO_2 - SiO_2 -Kontakt näher betrachtet (vgl. Abb. 7.1a). Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die absoluten Werte für niedrige Temperaturen am höchsten sind, was direkt korreliert ist mit dem Verlauf von F_F (vgl. Abb. 6.3). Außerdem ist bei jeder Temperatur eine Abhängigkeit der Haftreibung von der Haltezeit erkennbar. Bemerkenswert ist dabei, dass sowohl die Absoluten als auch die relativen Änderungen bei niedrigen Temperaturen am Größten ausfallen (vgl. Abb. 7.1b). So ist bei Raumtemperatur bei der höchsten Haltezeit die Haftreibung um 10% höher als bei der niedrigsten Haltezeit, für die Messung bei 40 K sind es 30%.

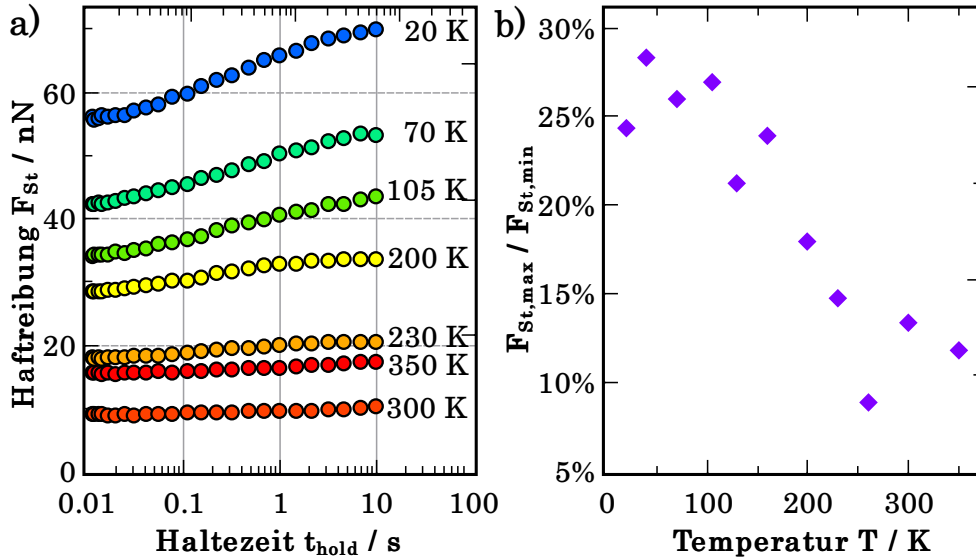


Abbildung 7.1: Haftreibung der Siliziumspitze LFMR-24 auf SiO_2 . a) Die Haftreibung zeigt für sämtliche Temperaturen eine logarithmische Zunahme mit der Haltezeit, die größte absolute und relative Alterung tritt bei niedrigen Temperaturen auf. Manche Kurven sind der Übersichtlichkeit halber ausgelassen. b) Die relative Zunahme der Haftreibung durch die Kontaktalterung ist für niedrige Temperaturen am größten.

Gängige Erklärungsansätze von Kontaktalterung verwenden als zugrundeliegenden Prozess entweder ein graduelles plastisches Kriechen von Probe und Spitze oder eine Art von Bindung in der Kontaktfläche [Barel et al., 2010, Mazo et al., 2017]. Beide Prozesse laufen bei steigender Temperatur schneller ab. Das bedeutet für die durchgeführten Messungen, dass Kontaktalterung am stärksten bei hohen Temperaturen auftreten sollte. Als Maß für die Untersuchung von Kontaktalterung wird häufig die Haftreibung verwendet [Li et al., 2011, Petzold et al., 2018, Tian et al., 2017]. Tatsächlich stehen damit die hier durchgeführten Messungen in einem direkten Widerspruch zu den Erwartungen, da die Kontaktalterung bei niedrigen Temperaturen am stärksten ausgeprägt ist. Wird jedoch die Messung bei jeder Temperatur alleinstehend betrachtet, so ergibt sich das gewohnte Bild von logarithmischer Kontaktalterung in allen Fällen.

Studien, welche die Temperaturabhängigkeit der Kontaktalterung untersuchen, sind bisher rar, trotz der weitreichenden Möglichkeiten zur Überprüfung bestehender Modelle die sich aus ihnen ergeben (vgl. Kapitel 3). So gibt es temperaturabhängige Messungen in Bezug auf *Stick-Slip*-Bewegungen, welche als Erweiterung von SHS-Messungen kürzeren Haltezeiten ($t_{hold} < 10$ ms) betrachtet werden können. Dabei wer-

den sowohl eine monoton abnehmende mittlere Reibung auf Siliziumoxid mit der Temperatur [Craciun et al., 2016] wie auch komplexere, nicht-monotone Zusammenhänge mit Antimon-Nanopartikeln auf Graphit beobachtet [Feldmann et al., 2014]. Für Siliziumoxid-Nanokontakte wurde bereits eine Temperaturabhängigkeit des Gleitreibung beobachtet, jedoch eine von der Temperatur weitgehend unabhängige Kontaktalterung [Feldmann, 2013]. Bei Betrachtung der Kontaktsteifigkeit als Maß für das mittlere Alter eines Kontaktes während einer *Stick-Slip*-Bewegung auf NaCl zeigt sich keine eindeutige Temperaturabhängigkeit [Mazo et al., 2017]. In MD-Simulationen mit Siliziumoxid-Kontakten kann außerdem festgestellt werden, dass die Differenz zwischen Haft- und Gleitreibung zwar von der Temperatur abhängt, jedoch nimmt dabei die Alterungsrate - analog zu den bisher präsentierten Messungen - zu hohen Temperaturen hin ab [Li and Szlufarska, 2018]. Zusammenfassend entsteht aus den wenigen Publikationen zu Kontaktalterung auf unterschiedlichen Substraten kein einheitliches Bild zur Beschreibung des Themenkomplexes. Um diesen Konflikt aufzulösen, wird die Verwendung der Haftreibung als Messgröße für die Kontaktalterung hinterfragt.

7.1.2 Kontaktsteifigkeit

Für den SiO₂-SiO₂-Kontakt wurde als Probe ein nativ oxidiertes Siliziumwafer sowie ein thermisch oxidiertes Wafer verwendet. Der Unterschied zwischen den Proben beschränkt sich auf die Dicke der Oxidschicht, welche bei nativ oxidiertem Wafer ca. 2,5 nm beträgt [Morita et al., 1990], bei dem thermisch oxidierten Wafer sind es laut Herstellerangabe ca. 300 nm. Für beide Proben wurde die Kontaktsteifigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei sich bei jeder Temperatur eine logarithmische Zunahme der Kontaktsteifigkeit mit der Haltezeit beobachten lässt (vgl. Abb. 7.2a,b). Zur Anpassung der Kurven wird analog zu Gleichung 3.3 für die Kontaktsteifigkeit $k_{\text{eff}}(t_{\text{hold}})$ folgende Formel definiert:

$$k_{\text{eff}}(t_{\text{hold}}) = k_0 + \alpha(T) \ln \left(\frac{t_{\text{hold}}}{t_c} \right) \quad (7.1)$$

mit den freien Parametern k_0 und $\alpha(T)$, sowie der charakteristischen Zeitkonstante t_c .

Da der Verlauf von $k_{\text{eff}}(t_{\text{hold}})$ bei den Messungen auch zu den kürzesten Haltezeiten hin noch logarithmisch und kein Übergang zu einem konstanten Niveau ersichtlich ist, kann die Zeitkonstante t_c der Kontaktalterung nicht exakt bestimmt werden. Als

besten Fit ergeben sich Werte von $0 < t_c \leq 10$ ms. Diese Zeitkonstanten können nicht zuverlässig aus den Daten entnommen werden, da der Beginn der Kontaktalterung eine kürzere Zeitkonstante hat, als sie messtechnisch aufgelöst werden kann. Für die Fits ist die Zeitkonstante jedoch ein zentraler Faktor. Daher wird $t_c = 10$ ms als eine obere Grenze festgelegt, welche in einer plausiblen Größenordnung liegt [Feldmann *et al.*, 2016]. Eine Untersuchung einer denkbaren Temperaturabhängigkeit oder weiterer Details über diesen Parameter sind hier nicht sinnvoll zu realisieren und können nur durch Erweiterung des Messbereichs zu kurzen Haltezeiten hin ermöglicht werden.

Vor der detaillierten Auswertung ist es nötig darauf hinzuweisen, dass es bei der Messung mit der Spitze LFMR-7 (vgl. Abb. 7.2a,c,e) unterhalb von 200 K ein Verschleiß der Probenoberfläche nach den Messungen festgestellt wurde. Im Detail wurde der Verschleiß in Kapitel 6.4 näher diskutiert, wobei festgestellt wurde, dass durch den Abrieb bis zu 2,5 nm der Oberfläche abgetragen wurden. Damit liegt die Tiefe der Abgetragenen Oberfläche in der Größenordnung der Dicke der nativen Oxidschicht, wodurch wesentlich unterschiedliche Reibungseigenschaften auftreten können.

Es kann in den Fällen mit Abrieb bei Betrachtung der Einzelmessungen keine signifikante Abweichung von den Messungen ohne Abrieb festgestellt werden. Weiterhin ist qualitativ kein Unterschied zu den Messungen auf thermisch oxidiertem Silizium zu erkennen, wobei für sämtliche Temperaturen kein Abrieb festgestellt werden konnte. Folglich können auch Messungen mit Abrieb in der Gesamtanalyse berücksichtigt werden. Eine weiterführende Diskussion des Abriebs und dessen Temperaturabhängigkeit ist in Kapitel 6.4.3 zu finden.

Anhand der Fits kann nun für beide Proben der Offset (vgl. Abb. 7.2c,d) sowie die Alterungsrate (vgl. Abb. 7.2e,f) analysiert werden. Für beide Proben zeigt sich bei dem Offset k_0 unterhalb von $T = 200$ K ein Plateau mit annähernd konstanter Kontaktsteifigkeit. Zu den höheren Temperaturen hin gibt es einen Trend zu abnehmender initialer Kontaktsteifigkeit. Da der zeitliche Beginn der Kontaktalterung nicht aufgelöst werden kann, ist es möglich, dass k_0 auch bereits von der Kontaktalterung beeinflusst wird. Der Verlauf der Alterungsrate kann in zwei Regionen unterteilt werden, welche mit dem Wechsel zwischen verschleißbehafteten und -verschleißfreien Messungen bei 200 K koinzidiert. In beiden Bereichen nimmt die Rate linear mit der Temperatur zu. Dabei ist jedoch die Steigung der Rate bei niedrigen Temperaturen geringer als bei erhöhten Temperaturen, wodurch bei $T = 200$ K ein Knick in Abb. 7.2e,f erkennbar ist.

Interessanterweise ist dieser Knick auch teilweise in den einzelnen Alterungskurven

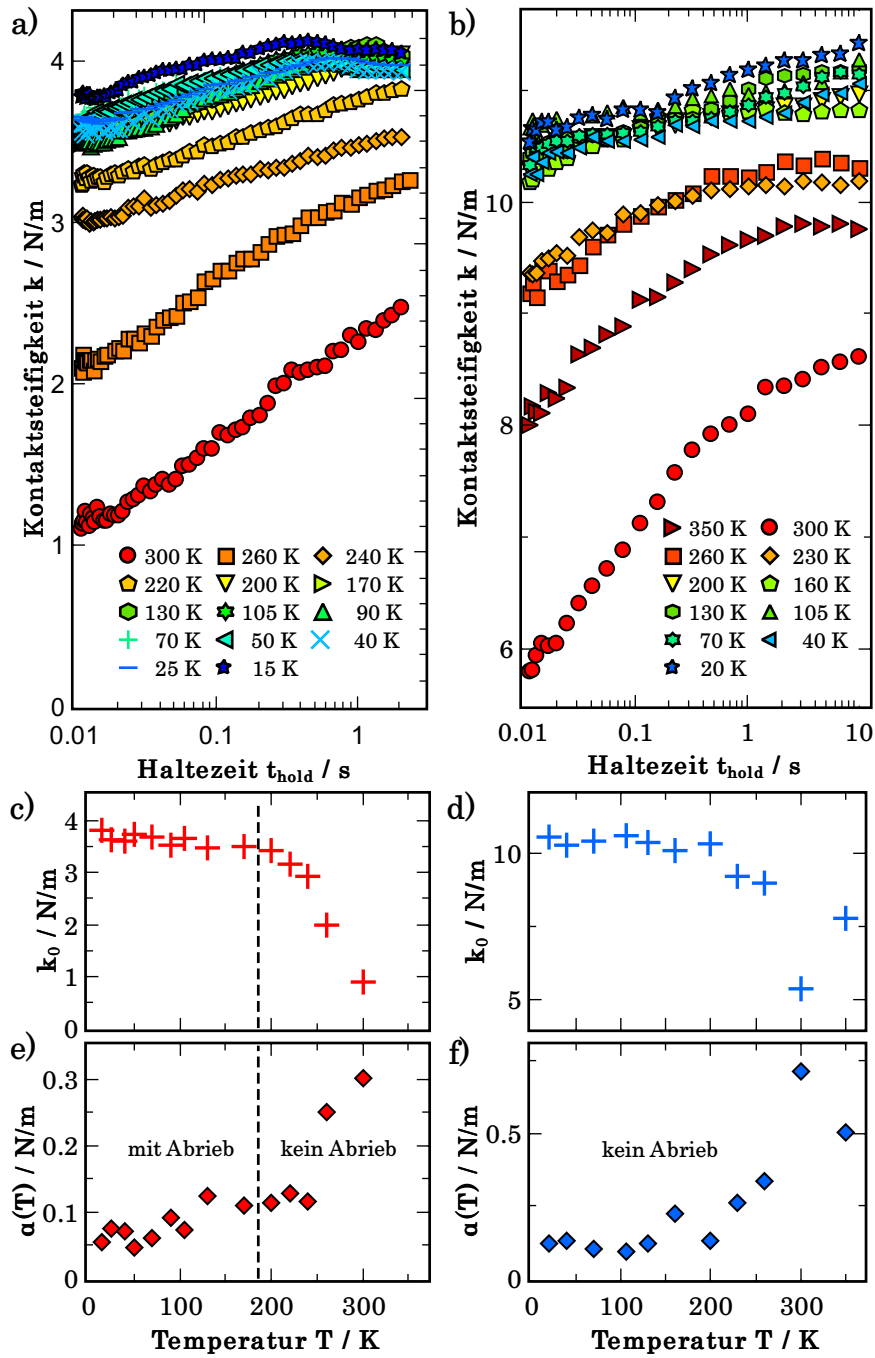


Abbildung 7.2: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Kontaktsteifigkeit für beide SiO_2 - SiO_2 -Kontakte. Für jede Temperatur werden die Messdaten von a) LFMR-7 und b) LFMR-24 mit einer logarithmischen Funktion gefittet. c,d) Der Offset der Kontaktsteifigkeit zeigt in beiden Fällen einen leicht abnehmenden Trend. e,f) Bei der Alterungsrate ist im Allgemeinen eine positive Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen. Bei näherer Betrachtung zeigt sich für niedrige Temperaturen eine geringere Steigung als bei hohen Temperaturen. Bei LFMR-7 kam es für $T < 200$ K zu Abrieb an der Probe, wobei im direkten Vergleich kein qualitativer Unterschied beobachtet wird.

erkennbar. So ist in Abb. 7.2b für alle Temperaturen $T > 200$ K auch innerhalb der Kontaktsteifigkeit ein Knick zu erkennen. Zu Beginn ist die Alterung dabei schneller und fällt dann bei längeren Haltezeiten auf ein niedrigeres Niveau ab. Dieses Detail kann durch die Verteilung der Energiebarrieren zur Bindungsformation erklärt werden (vgl. Kap. 8.1).

Der Trend der logarithmischen Alterung setzt sich bei den meisten Temperaturen bis zu den höchsten Haltezeiten hin fort, wobei für die niedrigsten Temperaturen teilweise eine einsetzende Saturierung erkennbar ist. Da jedoch sämtliche Kurven einer gewissen Schwankung unterliegen, kann die einsetzende Saturierung auch das Resultat dieser Schwankungen sein. Alternativ ist es ebenfalls möglich, dass bei dieser gemessenen Kontaktstärke bereits sämtliche möglichen Bindungen zwischen Spitze und Probe bereits ausgebildet sind und daher auch eine weitere Alterung ausgeschlossen ist. Diese zweite Hypothese erscheint anhand der später näher erläuterten numerischen Rechnungen in Kapitel 8.1 plausibel.

Man könnte davon ausgehen dass es bei einem thermisch aktivierten Prozess, insbesondere da ein Bezug zu chemischen Bindungen naheliegend ist, eine exponentielle Temperaturabhängigkeit entsprechend der Arrhenius-Kinetik zu erwarten wäre. Unter dieser Annahme sollte insbesondere die Alterungsrate eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, was anhand von diesem Datensatz eine mögliche Interpretation ist. Es wird sich jedoch im Kontext mit den durchgeführten numerischen Rechnungen (vgl. Kap. 8) zeigen, dass die hier gewählte Interpretation als Abschnitte mit linearer Steigung tatsächlich zu erwarten ist. Der wesentliche Grund dafür ist, dass es sich nicht um eine einheitliche Energiebarriere für sämtliche Bindungen handelt, sondern eine Verteilung an Energiebarrieren vorliegt [Liu and Szlufarska, 2012]. Bei einer Verteilung der Energiebarrieren wird auch bei einer Reaktionsrate mit Arrhenius-Kinetik eine lineare Temperaturabhängigkeit erwartet.

Bei der Kontaktsteifigkeit kann also genauso wie bei der Haftreibung eine logarithmische Alterung beobachtet werden. Der Kontaktsteifigkeit bei kurzen Haltezeiten zeigt eine leichte Abnahme hin zu höheren Temperaturen, was sich ebenfalls weitgehend mit den Beobachtungen bei der Haftreibung deckt. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich bei der Temperaturabhängigkeit der Alterungsrate. Diese ist bei der Kontaktsteifigkeit positiv, was auf eine Erklärung durch einen einfach thermisch aktivierten Prozess eine wichtige Voraussetzung ist. Bei genauerer Betrachtung konnten sogar zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung der Alterungsrate beobachtet werden. Auf die ausgewerteten Parameter in Bezug auf die Kontaktalterung konnte durch

Verschleiß bei manchen Temperaturen in einer der beiden Messreihen kein Einfluss festgestellt werden.

7.1.3 Vergleich von Haftreibung und Kontaktsteifigkeit

In der Literatur wird in Bezug auf Kontaktalterung sowohl die Haftreibung als auch die Kontaktsteifigkeit als Parameter ausgewertet, wobei typischerweise die Haftreibung gewählt wird. Daher sollen diese beiden Parameter anhand der hier durchgeführten Messungen mit den Erwartungen von Modellen verglichen werden. Zum Vergleich von Haftreibung F_{St} und Kontaktsteifigkeit k_{eff} wurden beide Parameter für jede Temperatur individuell mit einer Funktion nach Gleichung 3.3 beziehungsweise 7.1 angepasst.

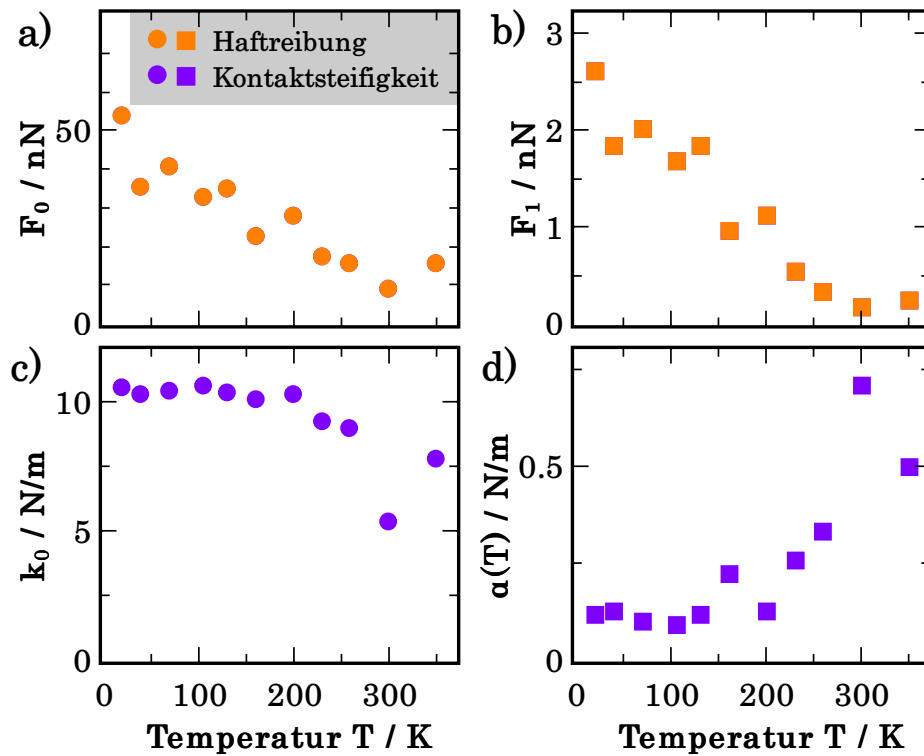


Abbildung 7.3: Vergleich der temperaturabhängigen Alterung von Haftreibung und Kontaktsteifigkeit für LFMR-24 auf thermisch oxidiertem Silizium, normiert auf die Werte bei $T = 300$ K. Die Haftreibung zeigt sowohl einen mit der Temperatur abnehmenden Anfangswert F_0 (a) als auch eine gleichförmig abnehmende Alterungsrate F_1 (b). Bei der initialen Kontaktsteifigkeit k_0 ist ein leicht abnehmender Trend feststellbar (c) und die Alterungsrate der Steifigkeit $\alpha(T)$ nimmt mit der Temperatur zu (d).

Aus diesen Fits wird jeweils der Offset F_0 bzw. k_0 sowie die Steigung F_1 bzw. $\alpha(T)$ in Abb. 7.3 dargestellt. Der Offset zeigt für beide Parameter eine mit der Temperatur abnehmende Tendenz. Damit lässt sich in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit aus dem Offset noch kein klarer Schluss ableiten. Es kommt bei dem Offset in der Kontaktsteifigkeit noch dazu, dass auch die Materialeigenschaften von SiO_2 einen Einfluss darauf haben, da in diese Federkonstante auch die Federkonstante der Spitze einfließt (vgl. Gleichung 4.14). Aufgrund der Änderung der Materialeigenschaften ist für die Federkonstante der Spitze eine Änderung von lediglich 1% zu erwarten [Hopcroft et al., 2010], was geringer ist als die statistischen Schwankungen der Messungen und damit in erster Näherung für den Temperaturverlauf der Kontaktsteifigkeit vernachlässigt werden kann. Bei der Änderungsrate zeigt sich jedoch zwischen F_{St} und k_{eff} ein deutlicher Unterschied. So ist bei der Haftreibung entgegen der Erwartung nicht etwa eine thermische Aktivierung zu erkennen, sondern eine scheinbare thermische Inhibition. Eine mögliche Erklärung für die thermische Inhibition der Haftreibung ist, dass zusätzlich zu der erwarteten Kontaktalterung ein weiterer Prozess relevant ist: der Aufbruch des Kontaktes. Der Einfluss durch das Aufbrechen des Kontaktes soll durch die für AFM-Experimente vergleichsweise hohe Scangeschwindigkeit, und damit einer schnellen Lastrampe, minimiert werden. Dennoch wirkt sich der Aufbruchprozess deutlich auf die Ergebnisse aus. Die Kombination aus einem thermisch aktivierten Alterungsprozess mit einem ebenfalls thermisch aktivierten Aufbruchprozess ist in der Lage, die Beobachtung erklären. Im Gegensatz dazu offenbart sich bei der Kontaktsteifigkeit ein thermisch aktiviertes Verhalten für die Kontaktalterung, wie es bei einem einfachen thermisch aktivierten Prozess.

Das es sich gerade um den Aufbruchprozess handelt, welcher den markanten Unterschied zwischen Haftreibung und Kontaktsteifigkeit erklärt, kann in beispielsweise anhand der exemplarischen Messkurve in Abb. 6.1b sowie Abb. 7.8c erkannt werden und wird in Kapitel 7.4 ausführlicher dargestellt. Zusammengefasst sollte bis zum Erreichen des Haftreibungspeaks eine lineare Steigung zu beobachten sein, wenn der Einfluss des Aufbrechens vernachlässigt werden kann. In diesem Fall würde der Kontakt sich bis dorthin noch nicht im Aufbrechen befinden und daher während der Bewegung lediglich gestreckt werden. Zu einem Bruch der individuellen Kontakte käme es erst, wenn kollektiv auch die Bewegung der Spitze einsetzt. Es ist jedoch eine deutliche Abweichung von der Linearität festzustellen, welche in Abb. 7.8c sehr stark ausgeprägt ist.

Betrachtet man den Kontakt im Rahmen des MK-Modells, so zeigt sich die Alterung des Kontaktes einer Zunahme der Bindungsanzahl. Da die Bindungen als Federn interpretiert werden, ist damit auch direkt die Steifigkeit des Kontaktes ein Maß für die Bindungsanzahl und somit auch für das Alter des Kontaktes. Auch in diesem Modell ist die Haftreibung ein nachgelagerter Prozess, welcher zwar von Kontaktalterung beeinflusst wird, jedoch muss auch die Dynamik des Aufbruchs für die Haftreibung berücksichtigt werden. Daher ist auch konzeptionell zu erwarten, dass die Kontaktsteifigkeit besser als ein direktes Maß für die Kontaktalterung geeignet ist.

Anhand der Daten der hier durchgeführten Messungen kann die Temperaturabhängigkeit der Kontaktsteifigkeit durch einen einfachen thermisch aktivierten Prozess erklärt werden, während in Bezug auf die Haftreibung ein komplexerer Prozess notwendig ist. Daher wird für ein grundlegendes Verständnis von Kontaktalterung hier die detaillierte Analyse der Kontaktsteifigkeit vorgezogen, um zunächst die Ursache der Kontaktalterung besser zu verstehen, bevor weitere Prozesse in die Betrachtung einbezogen werden. Die beiden anderen Materialkombinationen werden daher nur anhand der Kontaktsteifigkeit erörtert.

7.2 Kontaktalterung bei Diamant auf SiO₂

Anhand des Systems von SiO₂ auf SiO₂ sind wurden wesentliche Aspekte der beobachteten Kontaktalterung beschrieben. Als nächstes wird nun eines der beteiligten Materialien geändert, um aus den Gemeinsamkeiten und Unterschieden der Kontaktalterung zu erschließen, welche Aspekte der Kontaktalterung materialspezifisch und welche allgemeingültig sein können. Hierfür wurden SHS-Messungen mit einer monokristallinen Diamantspitze auf einem thermisch oxidierten Siliziumwafer durchgeführt. Bei der Präparation von Proben und Spitzen sowie der Durchführung der SHS-Messungen wurde identisch vorgegangen wie für SiO₂ auf SiO₂.

Als Bindungspartner in der Grenzfläche kommen nun C–Si und C–O in Betracht, insofern handelt es um völlig andere Bindungen. Es zeigt sich bei der Gleitreibung auch hier erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von t_{hold} , jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Temperatur. Die Gleitreibungswerte liegen im Bereich von 0,4–1,0 nN.

Die Kontaktsteifigkeit zeigt für sämtliche Temperaturen logarithmische Kontaktalterung (vgl. Abb. 7.4a). Auch für dieses Probensystem liegt die charakteristische Zeitkonstante der Kontaktalterung t_c bei < 10 ms und weswegen für den Fit mit Gleichung 7.1 $t_c = 10$ ms festgelegt.

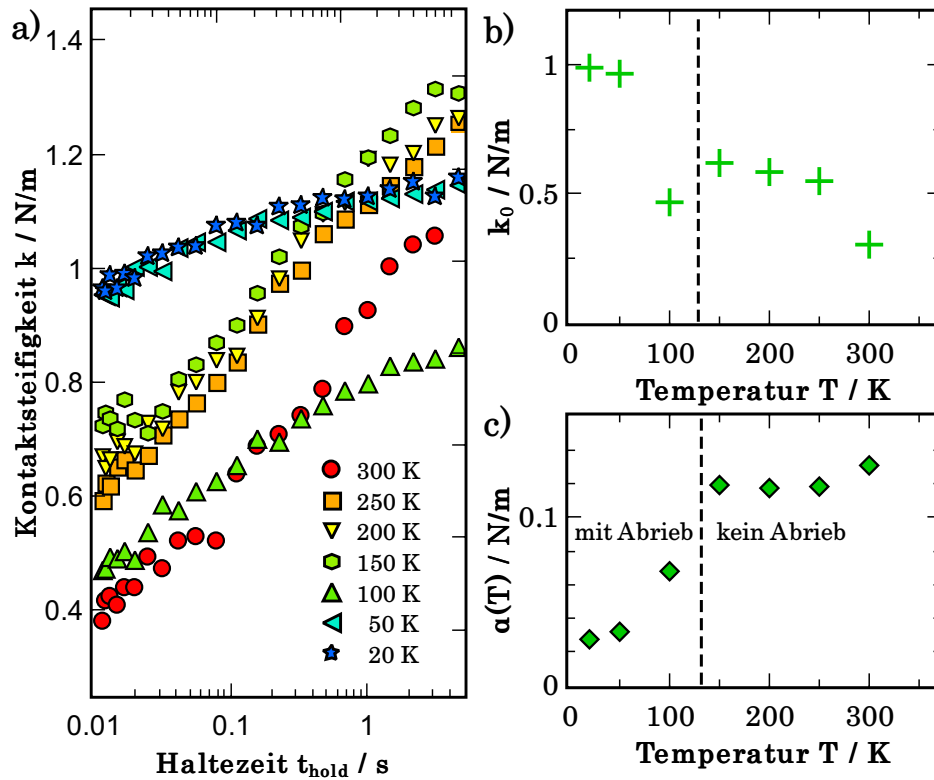


Abbildung 7.4: Ergebnisse der SHS-Messungen mit einer Diamantspitze auf SiO₂. **a)** Bei jeder Temperatur wird eine logarithmische Zunahme der Kontaktsteifigkeit beobachtet und entsprechend gefittet. **b)** Mit zunehmender Temperatur nimmt die Kontaktsteifigkeit bei $t_{\text{hold}} = 10$ ms ab. **c)** Die Alterungsrate nimmt tendenziell mit der Temperatur zu, wobei zwei diskrete Bereiche unterschieden werden können. Bei niedrigen Temperaturen ist die Steigung höher als bei hohen Temperaturen. Der Übergang zwischen diesen Bereichen fällt zusammen mit dem Übergang zwischen verschleißfreien und verschleißbehafteten Messungen.

Für Diamant auf SiO₂ war nach den SHS-Messungen, vergleichbar zu der Messung mit SiO₂-Spitze auf nativ oxidiertem Silizium, für einige Temperaturen deutlich sichtbarer Abrieb zu erkennen. Da es sich bei Diamant um ein härteres Material als bei SiO₂ handelt ist Verschleiß der Probe nicht überraschend, insbesondere abrasiver Verschleiß. Es wurden im Extremfall die obersten 10 nm der Oberfläche entlang der Scanlinien der SHS-Messung abgetragen, wobei die Dicke des Oxids mit 300 nm wesentlich größer ist. Auch im Falle von Verschleiß ist somit trotzdem von einem Kontakt zwischen Diamant und der oxidierten Schicht des Siliziums auszugehen. Die Ergebnisse mit Verschleiß wurden hier genauso wie bei den SiO₂-SiO₂-Grenzfläche mit besonderer Vorsicht ausgewertet. Dabei wurden analog zu diesen Messungen auch hier keine

drastischen Veränderungen beispielsweise im zeitlichen Verlauf der einzelnen Messungen an ein und derselben Stelle gefunden, sodass davon ausgegangen wird, dass die Kontaktalterung auch hier nicht signifikant durch den Abrieb beeinflusst wird.

Die Ergebnisse von MD-Simulationen legen Nahe, dass es im Kontakt zwischen Diamant und SiO₂ zu einem starken Verschleiß des Diamants kommen kann [Pegiviron *et al.*, 2016]. Ein signifikanter Verschleiß der Diamantspitze kann jedoch durch Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (vgl. Abb. 5.3) ausgeschlossen werden, da auch nach den durchgeführten Experimenten die etwa 300 nm hohe Spitze noch vollständig zu erkennen ist.

Die initiale Kontaktsteifigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, was hier auch über abnehmende Gleitreibung bei hohen Temperaturen erklärt werden kann. Es gibt dabei keine klare Diskrepanz zwischen den abriebsfreien Messungen für $T > 100$ K und den darunter liegenden Temperaturen.

Weiterhin ist für die Alterungsrate erneut eine positive Korrelation zur Temperatur festzustellen (vgl. Abb. 7.4c). Die Alterungsrate zeigt zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung, für niedrige Temperaturen ist die Steigung wesentlich höher als bei hohen Temperaturen. Für die SiO₂-SiO₂-Kontakte wurde zunächst eine geringe Steigung und bei höheren Temperaturen eine größere Steigung bei $\alpha(T)$ beobachtet. Damit liegt hier ein umgekehrter Fall im Vergleich zu SiO₂ auf SiO₂ vor. Jedoch ist zu berücksichtigen das es sich insgesamt nur um eine vergleichsweise kleine Anzahl an Datenpunkten handelt und die Schlussfolgerung über den exakten Verlauf der Alterungsrate deswegen nicht überinterpretiert werden darf. Zusätzlich koinzidiert der Übergang zwischen den Steigungen der Alterungsrate erneut etwa mit dem Übergang zwischen verschleißfreien und verschleißbehafteten Messungen. Auch wenn der Verschleiß bei der Materialkombination SiO₂-SiO₂ scheinbar keinen Einfluss auf die Alterungsrate hat, muss dies nicht unbedingt in gleicher Weise für Diamant auf SiO₂ gültig sein.

Im Rahmen der in Kapitel 8 erörterten numerischen Modells ist eine Erklärung des beobachteten Verhaltens möglich. Im Vergleich zu dem SiO₂-SiO₂-Kontakt ist ein wesentlicher Unterschied die Temperaturabhängigkeit der Alterungsrate. Für beide Materialkombinationen wird ein Bereich mit höherer und ein Bereich mit niedrigerer Steigung der Alterungsrate beobachtet. Dies kann in dem Reaktionsgeschwindigkeitsmodell abgebildet werden, indem die es eine Verteilung der Energiebarrieren mit zwei Niveaus gibt. Im Vergleich zu der Verteilungsfunktion für den SiO₂-SiO₂-Kontakt müssten also das hohe und niedrige Niveau der Verteilungsfunktion getauscht wer-

den. Damit könnte die beobachtete Alterungsrate der Diamantspitze auf SiO_2 erklärt werden. Da es sonst keine wesentlichen Unterschiede im Experiment gibt, kann anhand des Reaktionsgeschwindigkeits-Modells also abgeschätzt werden, welche Form der Verteilungsfunktion zu erwarten ist.

Zusammenfassend kann man festgehalten werden, dass durch den Austausch der Siliziumspitze mit Diamant weiterhin eine logarithmische Kontaktalterung bei allen Temperaturen beobachtet wird. Außerdem nimmt für beide Spitzenmaterialien der Offset tendenziell mit der Temperatur ab, was wahrscheinlich aus einer abnehmenden Gleitreibung bei zunehmender Temperatur resultiert. Bei der Alterungsrate ist bei beiden Materialkombinationen eine positive Temperaturabhängigkeit zu erkennen, welche jedoch in Bereiche niedriger und hoher Steigung unterschieden werden kann. Die Reihenfolge dieser hohen und niedrigen Steigung ist bei der Diamantspitze vertauscht gegenüber der Siliziumspitze, was darauf hindeutet, dass der genaue Verlauf der Alterungsrate materialspezifisch ist.

7.3 Kontaktalterung bei Diamant auf Si(111)

Als dritte Materialkombination im Rahmen dieser Arbeit wurde erneut eine Diamantspitze verwendet und damit Kontaktalterung auf einer Si(111)-Oberfläche vermessen. Die Idee für diese Materialkombination ist in Analogie zu dem SiO_2 - SiO_2 -Kontakt zu sehen. Dort konnte bei den Messungen mit Verschleiß keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob die Oxidschicht der Probe in den Messungen entfernt wurde und sich dadurch möglicherweise die Kontaktalterung verändert. Für die Diamantspitze wurde daher speziell eine Probe ohne Oxidschicht präpariert, um einen Vergleich zwischen Messungen auf Silizium mit und ohne Oxidschicht zu erhalten. Hier ist bereits die Probenpräparation eine enorme Herausforderung, da keine präzise pyrometrische Messvorrichtung zur Verfügung stand, jedoch die Temperatur während der Präparation innerhalb enger Korridore sein muss um eine saubere Si(111)-Oberfläche zu erreichen.

Zur Überprüfung der gelungenen Präparation wird daher die Probe mit einem Rastertunnelmikroskop (STM, engl. *scanning tunneling microscope*) überprüft. In einer STM-Aufnahme ist dann eine charakteristische 7×7 -Rekonstruktion der Oberfläche zu erkennen. Hierfür muss lediglich eine passende STM-Spitze verwendet werden, da das verwendete Mikroskop auch diesen Messmodus unterstützt.

Als eine zuverlässig funktionierende Präparationsmethode gefunden und die 7×7 -

Rekonstruktion beobachtet wurde (vgl. Abb. 5.4), wurde erst mit den SHS-Messungen begonnen. Da es sich bei Si(111) um eine hochreaktive Oberfläche handelt, wurde die Probenpräparation täglich wiederholt, wobei an einem Tag typischerweise bei zwei Temperaturen SHS-Messungen durchgeführt werden konnten. Im weiteren Verlauf wurden die SHS-Messungen genauso durchgeführt wie bei den übrigen verwendeten Probensystemen.

Dieses Probensystem stellte sich als wesentlich Unterschiedlich zu den bisher untersuchten Materialkombinationen heraus. Bisher wurde bei den SHS-Messungen nach der Messung entweder eine unversehrte Probe beobachtet oder es wurde ein Teil der Probe abgetragen und damit verschlissen. Auf dem Si(111) konnte hingegen entlang der Scanlinien eine erhöhte Struktur beobachtet werden (vgl. Abb. 6.12). Diese entspricht annähernd dem Inversen der erzeugten Gräben bei Messungen mit Verschleiß der Probe, die Struktur ist also deutlich breiter als sie hoch ist, beispielsweise ca. 40 nm breit und ca. 6 nm hoch. Außerdem nimmt hier jedoch die Querschnittsfläche der Erhebung zu den Umkehrpunkten der Bewegung hin ab und ist in der Mitte - also an dem Punkt an welchem die Spitze stoppt - am deutlichsten ausgeprägt. Es könnte also eine zeitabhängige Reaktion zwischen Spitze und Probe für die gebildete Struktur auf der Oberfläche verantwortlich sein.

Naheliegenderweise resultiert aus der Entstehung dieser deutlichen Erhebung noch ein weiterer, direkt relevanter Effekt. Und zwar ist ein drastischer Unterschied zwischen den jeweils ersten Messungen einer Haltezeit innerhalb einer SHS-Messung zu den zweiten Messungen zu erkennen (vgl. Abb. 7.5). Hervorzuheben ist dabei, dass die jeweils zweite Messung einer Haltezeit eine weitgehend reguläre Kontaktalterung zeigt, vergleichbar zu den bisherigen Probensystemen, während die jeweils erste Messung davon jedoch stark abweicht. Es dürfte daher während den ersten Messungen zu der Formierung der Struktur kommen bis diese ein hinreichend stabiles Niveau erreicht und daran anschließend, bei den jeweils zweiten Messungen jeder Haltezeit, findet auf diesem Kontakt dann die beobachtete Kontaktalterung statt. Es kann jedoch anhand der verfügbaren Daten diese vermutete stabile Struktur bei den jeweils zweiten Messungen der Haltezeiten nicht überprüft werden. Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Kontaktalterung bei den bisher gezeigten Materialkombinationen liegt diese Vermutung nahe. Für eine deutlichere Aussage sind weitere Messungen nötig, welche spezifisch auf die Untersuchung der Entstehung dieser Strukturen ausgerichtet ist.

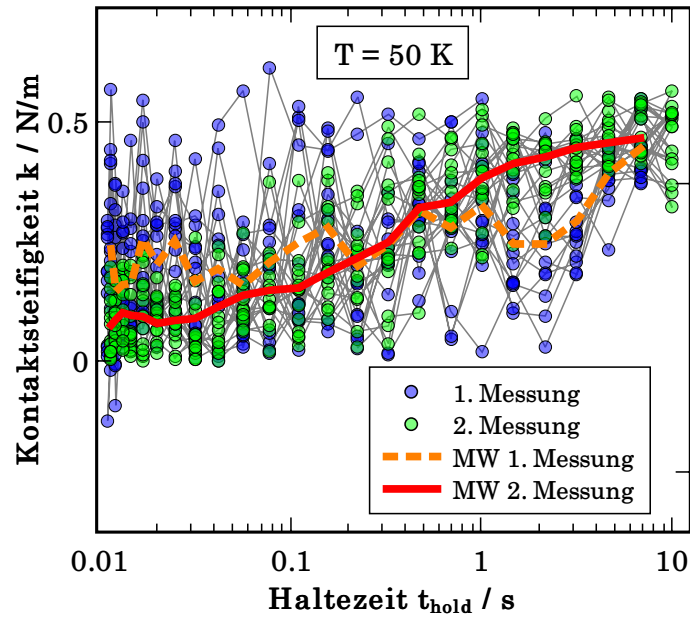


Abbildung 7.5: Vergleich der jeweils ersten (blau) und zweiten (grün) Messung jeder Haltezeit mit dem Mittelwert beider Messungen (orange bzw. rot) für Diamant auf Si(111). Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den jeweils ersten und zweiten Messungen zu erkennen. Die jeweils zweite Messung zeigt ein typisches Alterungsverhalten, wohingegen bei der ersten Messung eine annähernd gleichbleibende Kontaktsteifigkeit gemessen wird. Für die Auswertung wird nur die jeweils zweite Messung berücksichtigt.

Um welches Material es sich bei dieser neu gebildeten Struktur handeln kann wird in Kapitel 6.4.3 näher erörtert, bleibt jedoch rätselhaft. Denkbar wäre beispielsweise eine Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). In der verwendeten UHV-Kammer ist eine solche Analysemethode nicht verfügbar. Außerdem ist davon auszugehen, dass die Si(111)-Oberfläche während des Transfers zu einem externen XPS oxidiert und dadurch die erzeugten Strukturen voraussichtlich nur mit hohem Aufwand wiedergefunden werden können. Daher wurden entsprechende spektroskopische Messungen nicht durchgeführt.

Aufgrund der jeweils instabilen ersten Messung bei einer bestimmten Haltezeit wird diese Messung hier verworfen und es wird anhand der verbleibenden Daten eine Abschätzung zur Kontaktalterung von Diamant auf Si(111) durchgeführt. Die gemessene Gleitreibung zeigt eine typische Temperaturabhängigkeit und liegt im Bereich von 0,005–0,15 nN.

In der Kontaktsteifigkeit ist hier zu erkennen, dass für alle Temperaturen zu Beginn ein beinahe identischer Wert vorliegt (vgl. Abb. 7.6a). Im weiteren Verlauf ist für

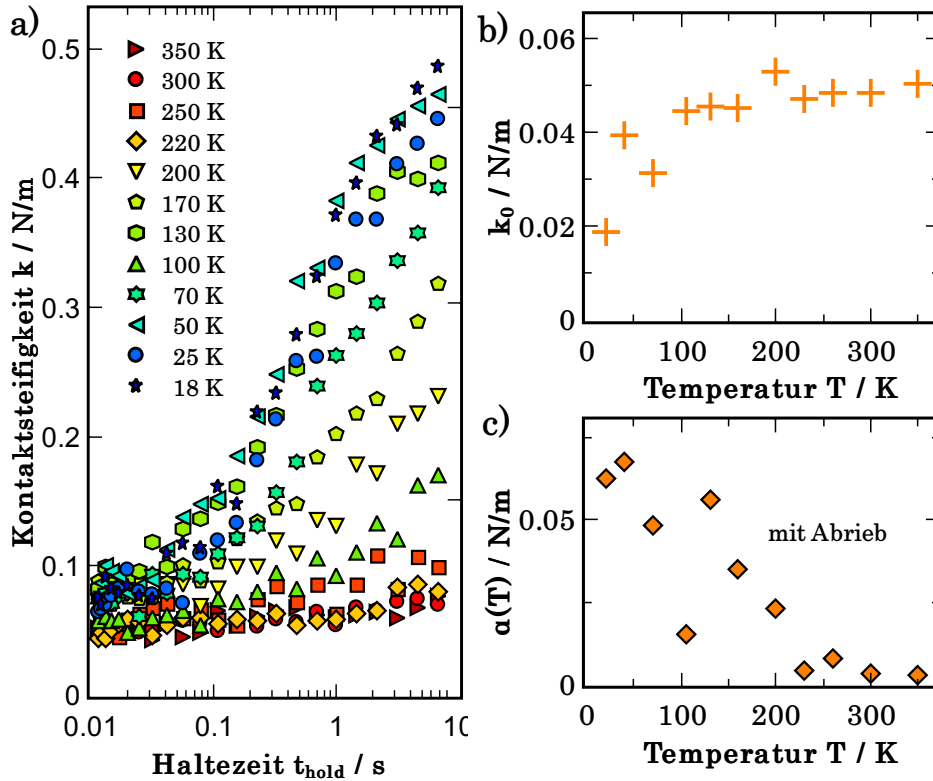


Abbildung 7.6: Kontaktalterung bei Diamant auf Si(111). **a)** Bei sämtlichen Temperaturen ist ein Beginn bei der gleichen Kontaktsteifigkeit zu erkennen. Im Anschluss daran folgt der Beginn langsamer Kontaktalterung. Die einzelnen Kurven werden mit einer logarithmischen Funktion gefittet, wobei wie im Text erläutert auch hier $t_c = 10$ ms festgesetzt wird. **b)** Dadurch zeigt sich beim Anfangswert der Kontaktsteifigkeit eine leichte Temperaturabhängigkeit, welche jedoch nicht in den Rohdaten enthalten ist. **c)** Die Alterungsrate nimmt mit der Temperatur graduell ab.

$T \leq 200$ K eine graduell zunehmende Kontaktsteifigkeit zu erkennen, vergleichbar mit dem erwarteten langsamen Beginn von Kontaktalterung. Dabei fällt auf, dass die Kontaktalterung mit steigender Temperatur langsamer wird.

Trotz des relativ deutlichen Beginns der logarithmischen Kontaktalterung erweist es sich hier als unpraktikabel auch die charakteristische Zeitkonstante t_c als freien Fitparameter zu verwenden. Die resultierenden Fits konvergieren trotz mehrerer getesteter Algorithmen nicht, daher wird hier erneut $t_c = 10$ ms festgelegt (vgl. Abb. 7.6b,c). Es kommt dadurch teilweise zu Abweichungen zwischen den tatsächlichen und den gefitteten Werten von k_0 .

Bei der Alterungsrate ist hier zu erkennen, dass diese bei niedrigsten Temperaturen am höchsten ist und zu hohen Temperaturen hin abnimmt. Damit liegt der Verdacht

nahe, dass es sich wegen dieser Temperaturabhängigkeit nicht um einen einfach thermisch aktivierten Prozess handelt. Es ist jedoch auffällig, dass die Querschnittsfläche der gebildeten Struktur einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf zeigt wie auch die Alterungsrate (vgl. Kap. 6.4.3). Daher ist auch eine alternative Erklärung für den Verlauf der Alterungsrate möglich. So könnte es auch zwischen der Diamantspitze und der Si(111)-Oberfläche noch nicht zu einer messbaren Kontaktalterung kommen und erst durch die Formation der erhöhten Struktur wird eine Grenzfläche geschaffen, welche Kontaktalterung zeigen kann. Dann wäre es auch plausibel, dass die Kontaktalterung genauso wie die Größe der erzeugten Struktur mit der Temperatur abnimmt. Es erscheint damit ein starker Einfluss der Struktur auf die beobachtete Alterungsrate wahrscheinlich.

Eine Erklärung der Kontaktalterung anhand der in Kapitel 8 gezeigten Modelle ist ebenfalls schwierig. Dabei ist es möglich, dass bei hohen Temperaturen die niedrigsten Energiebarrieren innerhalb der untersuchten Haltezeiten noch nicht thermisch aktiviert überwunden werden können, sodass noch keine chemischen Bindungen zustande kommen. Bei den niedrigeren Temperaturen könnte dann über die höhere Gleitreibung eine Verschiebung durch den Eyring-Term stattfinden und so die ersten Bindungen ermöglichen. Da auch für die anderen Materialkombinationen deutlich wurde, dass der Einfluss der Vorspannung der Spitze größer ist als der Einfluss der Temperatur auf den relevanten Energiebereich der Verteilungsfunktion der Energiebarrieren, wirkt dies zunächst plausibel. Problematisch an dieser Erklärung ist jedoch, dass die Gleitreibung hier etwa eine Größenordnung geringer ist als bei den bisher untersuchten Materialkombinationen und damit auch der Effekt der Vorspannung geringer ausfallen sollte. Dies könnte durch entsprechende Wahl der Aktivierungslänge l_a ausgeglichen werden, jedoch war diese schon für SiO₂ auf SiO₂ mit $l_a = 20$ nm vergleichsweise groß im Verhältnis zu den Prozessen auf der Nanoskala. Zusätzlich kann alleine über die Verschiebung der Energiebarrieren nicht erklärt werden, wieso die Alterungsrate bei Abkühlung der Probe immer weiter zunimmt. Sobald die Kontaktalterung beginnt, was bei hohen Temperaturen erst bei einer längeren Haltezeit sein kann, so wäre ab dem Beginn der Kontaktalterung mit einer Steigung proportional zur Temperatur zu rechnen. Jedoch wird dies nicht beobachtet, wodurch anhand der numerischen Rechnungen das Verhalten der Kontaktalterung für Diamant auf Si(111) nicht erklärt werden kann.

Es konnte für sämtliche Temperaturen erneut logarithmische Kontaktalterung beobachten, wobei diesmal der Übergangsbereich zwischen dem Offset und der logarith-

mischen Zunahme in den experimentellen Daten beobachtet wurde. Außerdem beginnen sämtliche Kurven bei einer ähnlichen Kontaktsteifigkeit, was darauf hindeutet, dass bei den kürzesten Haltezeiten sich die Effekte von thermischer Aktivierung und sinkender Scherspannung bei zunehmender Temperatur gegenseitig aufheben. Es lässt sich jedoch eindeutig festhalten, dass durch die Entfernung der Oxidschicht die Kontaktalterung der Diamantspitze sich drastisch geändert hat. Daraus kann allerdings nicht direkt auf einen ähnlichen Einfluss auf die Ergebnisse bei der Siliziumspitze geschlossen werden, da dort andere Reaktionen in der Grenzfläche möglich sind.

7.4 Verteilung der k_{eff} -Werte

In Kapitel 6.1 wurde bereits erwähnt, dass ein graduelles Aufbrechen des Kontaktes bereits vor dem Haftreibungsspeak häufig zu beobachten ist. Deswegen ist auch der ausgewertete Bereich für die Kontaktsteifigkeit relativ gering gewählt, um einen Einfluss genau dieses Effektes auszuschließen. Im folgenden Abschnitt soll die Beobachtung des graduellen Aufbrechens näher analysiert werden, um die Dynamik des Kontaktes noch besser zu verstehen. Hierfür werden nun sämtliche Datenpunkte in der zweiten *Slide*-Phase bis zum Haftreibungsspeak berücksichtigt. Aus jeweils zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten wird die Federkonstante zwischen x_{i-1} und x_i berechnet, wobei der räumliche Abstand zweier Datenpunkte 0,375 nm beträgt und der zeitliche Abstand 150 μs . Auf diese Weise kann über den gesamten Verlauf des Kontaktes die Stabilität des Kontaktes visualisiert werden.

Zunächst wird die Dynamik des Kontaktes für kurze und lange Haltezeiten besprochen. Beispielhaft sind hierfür auf dem thermisch oxidierten Silizium für 230 K die Histogramme der Werte von $k_{\text{eff},i}$ für eine kurze (10 ms) und eine lange (1 s) Haltezeit in Abb. 7.7 dargestellt. Zum einen zeigt sich, dass insbesondere bei den ersten Datenpunkten nach Wiedereinsetzen der Bewegung eine Normalverteilung vorliegt, deren Erwartungswert durch eine schwarze Linie hervorgehoben ist.

Bei der kürzeren Haltezeit ist im Mittel ein früheres Aufbrechen im Vergleich zu der längeren Haltezeit zu erkennen. Folgt man dem MK-Modell, so hat der Kontakt dann weniger Zeit zum Altern und damit auch weniger Bindungen in der Grenzfläche ausgebildet. Die thermische Aktivierung ist beim Aufbrechen jedoch unabhängig von der Haltezeit und führt bei dem schwächeren Kontakt zu einem früheren Aufbrechen. Die Beobachtung des früheren Aufbrechens bei kürzeren Haltezeiten ist in dieser Modellvorstellung demnach zu erwarten. Der Erwartungswert ändert sich zwischen

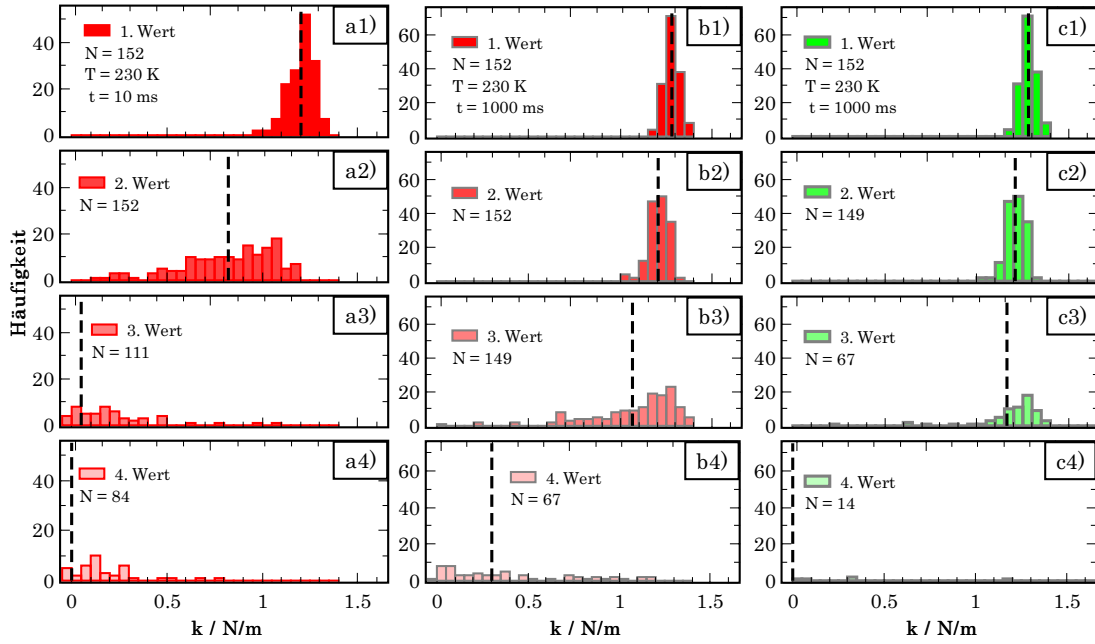


Abbildung 7.7: Zeitliche Entwicklung der Kontaktsteifigkeit nach Beginn der zweiten *Slide*-Phase des LFMR-24 bei $T = 230$ K. Das arithmetische Mittel ist mit einer vertikalen gestrichelten Linie dargestellt. Bei einer kurzen Haltezeit (**a1**) ist zunächst eine enge Verteilung der Steifigkeitswerte zu erkennen. Diese nimmt rapide ab und die mittlere Kontaktsteifigkeit ist bereits nach $0,75$ nm auf Null abgefallen (**a2-a4**). Es kommt dabei zu einer starken Aufweitung der Kontaktsteifigkeit, da das intrinsische Rauschen der Gleitreibung vergleichbar mit der Differenz zur Haftreibung ist und so die Auswerterroutine nicht fehlerfrei funktioniert. Bei einer langen Haltezeit (**b1**) zeigt sich zunächst ein beinahe identisches Bild. Es dauert jedoch länger, bis die Kontakte graduell aufbrechen (**b2-b4**). Dabei zeigt fast ausschließlich der letzte Datenpunkt bei Erreichen der Haftreibung eine niedrigere Kontaktsteifigkeit. Um dies zu verdeutlichen wurde in (**c1-c4**) dieser jeweils letzte Datenpunkt nicht berücksichtigt. Daraufhin verschwindet das Aufweichen des Kontaktes beinahe vollständig.

den Haltezeiten in diesem Beispiel nur marginal, wie es jedoch auch bereits anhand von Abb. 7.2 erwartet werden kann.

Sobald der Kontakt in die Nähe seiner Belastungsgrenze kommt, wird aus den zunächst sehr einheitlich verteilten Steifigkeiten ein Kontinuum bis hinab zu $k_{\text{eff}} = 0$. Dies gilt in besonderem Maße für den jeweils letzten Punkt aus jeder Kurve, wobei dies zu erwarten ist. Durch die endliche räumliche Auflösung des AFM kann es bereits vor dem finalen Messwert zum Aufbrechen des Kontaktes kommen, sodass dieser Punkt keine zuverlässige Information mehr liefert. Wird also dieser letzte Datenpunkt bei Erreichen der Haftreibung verworfen, da keine zuverlässige Information enthal-

ten ist, kann dies im Extremfall 50% des Bereichs der Haftreibung sein. Daher ist es sinnvoll, für die Auswertungsroutine von k_{eff} mindestens diese letzten 50% des Haftreibungsbereichs zu verwerfen. Es geht dabei keine wesentliche Information verloren, da im Anfangsbereich $\langle k_{\text{eff}} \rangle$ konstant ist (vgl. Abb. 7.8).

Um den Einfluss des jeweils letzten Datenpunktes klar zu illustrieren, ist für die lange Haltezeit das Histogramm auch einmal ohne eben jenen letzten Datenpunkt gezeigt (vgl. Abb. 7.7c). Dabei entfallen fast vollständig solche Werte der Kontaktsteifigkeit, welche niedrigere Werte annehmen als in der initialen Verteilung vorhanden sind. Für die Konfiguration auf thermisch oxidiertem Silizium bei $T = 230$ K und $t_{\text{hold}} = 1000$ ms ist folglich der Übergang von einem vollständig intakten Kontakt zum Aufbruch im Rahmen der Messgenauigkeit nicht auflösbar, was jedoch ein thermisch aktiviertes graduelles Aufbrechen nicht ausschließt.

In dem Beispiel von $t_{\text{hold}} = 10$ ms ist dies nicht der Fall, jedoch ist hier der Unterschied zwischen F_F und F_{St} in der Größenordnung des typischen Rauschens der Reibungsbestimmung. Dadurch, dass der gemessene Effekt von vergleichbarer Größe wie das typische Rauschen in der Messung ist, kann es bei der automatisierten Auswertung zu Fehlern kommen. Deren Korrektur, also die Beschränkung auf die ersten Datenpunkte, wurde für dieses Beispiel jedoch explizit verworfen, um die gesamte Dynamik des Kontaktes zu erhalten. Daher sind bei der Auswertung, insbesondere für die kurze Haltezeit, die Kontakte noch über mehrere Nanometer noch nicht als aufgebrochen registriert, jedoch ist eine mittlere Kontaktsteifigkeit von 0 N/m ab etwa dem 3. Datenpunkt zu erkennen. Für die Messungen auf thermisch oxidiertem Silizium stellt dieses Verhalten, ein scheinbarer Kontakt mit einer Steifigkeit $k_{\text{eff}} = 0$, ein Artefakt der Auswertungsroutine dar. Diese Schlussfolgerung kann jedoch nicht in gleicher Form für die Messungen auf dem nativen Silizium getroffen werden, wie es anhand von Abb. 7.8 noch erläutert wird. Die Diskrepanz zwischen den Probenmaterialien liegt wahrscheinlich nicht an einem Unterschied zwischen derer physikalischer Eigenschaften, welche sich durch unterschiedliche Präparation ergeben könnten, sondern an den verwendeten Spitzen. Diese Erklärung konnte durch weitere kurze Testreihen auf beiden Substraten bestätigt werden.

Bei Auswertung der aus k_{eff} abgeleiteten Dynamik für weitere Temperaturen sowie für das native Silizium ergeben sich ähnliche allgemeine Beobachtungen. Exemplarisch soll dies noch anhand von den Resultaten für nativ oxidiertes Silizium bei $T = 40$ K und $T = 240$ K besprochen werden (vgl. Abb. 7.8). Dabei sind hier gezielt die Daten aus der anderen Messreihe gewählt worden, um auch den bei diesem Cantilever

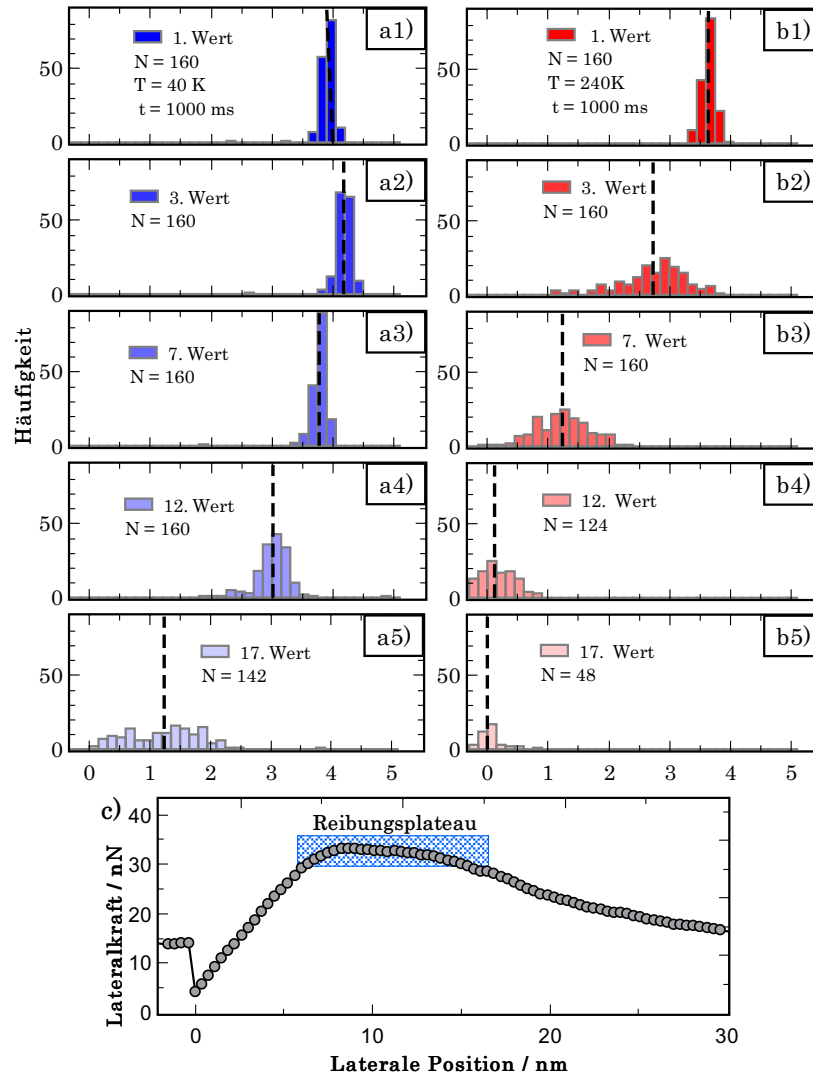


Abbildung 7.8: Graduelles Aufbrechen des Kontaktes für LFMR-7, die absoluten Effekte sind hier wesentlich größer als bei LFMR-24 weswegen nur exemplarische Datenpunkte gezeigt werden. Bei $T = 40$ K ist während der ersten ca. 3 nm eine einheitliche und konstante Kontaktsteifigkeit erkennbar (**a1-a3**). Ab dann kommt es zu einem sehr langsamen, graduellen Aufbrechen über die nächsten ca. 5 nm (**a4-a5**). Zu Beginn ist bei $T = 160$ K ebenfalls eine einheitliche Kontaktsteifigkeit erkennbar (**b1**). Hier kommt es jedoch durch thermische Aktivierung zu einem wesentlich früheren graduellen Aufbrechens des Kontaktes (**b2-b5**). **c)** Eine exemplarische Kurve zeigt das sehr langsame Aufbrechen des Kontaktes bei dem Cantilever LFMR-7.

auftretenden wesentlich längeren Aufbruchsprozess zu illustrieren.

Bei der niedrigeren Temperatur ist das thermisch aktivierte Aufbrechen drastisch reduziert, insbesondere auch bis es zu einer ersten signifikanten Verringerung von

k_{eff} kommt. Konkret ist bei $T = 40\text{ K}$ noch bis zum 7. Messpunkt keine deutliche Abweichung der mittleren Steifigkeit im Vergleich zum 1. Messpunkt erkennbar, wohingegen bei $T = 240\text{ K}$ der Kontakt dann bereits wesentlich geschwächt ist. Überraschenderweise ist dabei zu erkennen, dass der Kontakt grundsätzlich über mehrere Nanometer gestreckt werden kann und sich dabei entsprechend einer einfachen Feder verhält. Dabei kann diese Dehnung eine weitaus größere Strecke sein, als es für die Dehnung einer einzelnen chemischen Bindung möglich ist [Beyer, 2000]. Eine naheliegende Erklärung hierfür ist, dass nicht ausschließlich die erste Atomlage aus ihrer Ruhelage ausgelenkt wird, sondern auch tieferliegende Atome zu der gesamten Verformung beitragen.

Ein gravierender Unterschied zwischen den beiden eingesetzten Silizium-Cantilevern zeigt sich bei dem graduellen Aufbrechen des Kontaktes. So ist auf dem nativen Silizium ein langsames, zähes Aufbrechen zu beobachten im Gegensatz zu dem rapiden Aufbrechen auf thermisch oxidiertem Silizium. Die Kontaktsteifigkeit zeigt auf dem nativen Silizium häufig bereits weit vor dem Haftreibungspeak eine deutliche Abnahme, bis hin zu ausgedehnten Plateaus mit verschwindender Kontaktsteifigkeit (vgl. Abb. 7.8c). Bei diesen Plateaus scheint die Spitze in einem metastabilen Zustand zu sein. Einerseits bewegt die Spitze sich schon gleichsam mit dem Cantilever, andererseits ist die Reibung noch deutlich erhöht im Vergleich zu der regulären Gleitreibung. Also kann dieser Zustand weder eindeutig zu Haftreibung noch zu Gleitreibung gezählt werden. Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen erstreckt sich über bis zu einige Nanometer. Beide Substrate sind in diesem Vergleich als gleichwertig zu betrachten, da die Dicke der Oxidschicht und deren Erzeugung keinen Einfluss auf die Zusammensetzung und die Strukturierung haben. Zu der Diskrepanz, über welche Strecke die Kontakte in beiden Messreihen aufbrechen, kommt es daher vermutlich durch die unterschiedlichen Cantilever. Jedoch sind diese beide aus der gleichen Produktserie des gleichen Herstellers, die Präparation vor Einsatz für die Messungen ist ebenfalls weitgehend identisch. Ein Unterschied besteht in den Kalibrierfaktoren der Cantilever, wobei derjenige für LFMR-24 auf thermisch oxidiertem Silizium etwa um einen Faktor 4 größer ist. Dadurch wurden auch höhere Normalkräfte für die Messungen verwendet, da jeweils der unkalibrierte Setpoint für die Normalkraft gleich gewählt wurde. Daraus wäre höchstens eine stärkere Kontakalterung wegen der höheren Normalkraft zu erwarten, woraus jedoch im Rahmen der vorgestellten Modelle kein direkter Schluss auf die Dynamik gefolgert werden kann. Anhand der gezielt beeinflussten Parameter kann also keine eindeutige Ursache für das deutlich unterschiedliche Ver-

halten beim Aufbrechen des Kontaktes abgeleitet werden. Möglich ist ein Einfluss des Spitzenradius, wofür eine Reihe unterschiedlicher Effekte in Frage kommen. Bei ausgedehnten Spitzen setzt sich die reale Kontaktfläche aus eine Vielzahl von einzelnen Asperitäten zusammen, welche unabhängig voneinander Kontakte ausbilden können. Weiterhin ist die Verteilung der Scherkräfte innerhalb einer Asperität nicht uniform, sogar dann wenn der Kontakt als uniform angenommen wird [Li et al., 2011]. Es kommt dann zu lokalen Unterschieden der Scherkraft, welche bei einigen Asperitäten zu einem Aufbrechen führt, während andere noch intakt bleiben. Dann können sich die gebrochenen Asperitäten in einer neuen Ruhelage wieder mit der anderen Grenzfläche verbinden. So könnte ein Einsetzen der Gleitreibung hinausgezögert werden, wobei der nun neu geformte Kontakt aufgrund der kurzen Alterungszeit vermutlich schwächer sein wird als der zuvor gebrochene. Im Mittel wäre also entsprechend der Beobachtung eine abnehmende Kontaktsteifigkeit zu erwarten.

Es kann also festgehalten werden, dass das Aufbrechen des Kontaktes ein komplexer und unter Umständen auch sehr langsamer Prozess ist. Daher kann auch durch thermische Aktivierung ein großer Einfluss auf diesen Prozess ausgeübt werden, selbst wenn wie hier mit $2,5 \mu\text{m/s}$ eine hohe Geschwindigkeit für AFM-Messungen verwendet wird. Dies ist erneut eine Bestätigung dafür, dass die untersuchte Kontaktalterung für ein grundlegendes Verständnis zunächst anhand der Kontaktsteifigkeit untersucht werden sollte, da hier ein massiver Einfluss des Aufbruchprozesses die Stärke des Kontaktes gezeigt werden konnte. Weiterhin begründet sich aus dem graduellen Aufbrechen auch deutlich die Notwendigkeit der Beschränkung auf einen Bereich weit vor Erreichen der Haftreibung, wobei die hier gewählten ersten 30% eine konservative Abschätzung darstellen.

8 Numerische Modelle zur Kontaktalterung

In der bisherigen Analyse der Kontaktalterung für Silizium-Silizium-Kontakte wurden im Wesentlichen Trends und Zusammenhänge beschrieben und erste Erklärungen formuliert. Die Erklärungen beschränken sich bisher auf die experimentell zugänglichen Daten, weswegen oft nur Vermutungen über die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse aufgestellt werden können, wobei eine tatsächliche Verifizierung nur anhand der Experimente meist nicht direkt möglich ist. In diesem Kapitel sollen nun anhand von Modellrechnungen die Erklärungen in Bezug auf die SHS-Messungen mit theoretischen Annahmen über die ablaufenden Prozessen verknüpft werden, so dass eine Interpretation der auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse möglich wird. Ein zentraler Aspekt bei der Modellierung ist die Frage, ob die im Experiment beobachtete Kontaktalterung durch einen einfachen thermisch aktivierten Prozess erklärt werden kann.

Zur Modellierung werden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt. Einmal wird ein eigenes Modell auf Basis des MK-Modells entwickelt (vgl. Kap. 2.5). Dabei wird unter anderem die atomare Struktur der Reibungspartner vernachlässigt, wodurch die Berechnungen dieses Modells sehr schnell durchgeführt werden können. Dadurch wird es möglich, den Einfluss diverser Parameter auf die modellierte Kontaktalterung zu untersuchen um somit abschätzen zu können, welche der Parameter essentiell für die Beschreibung der experimentell beobachteten Kontaktalterung sind. Eine zweite Herangehensweise sind Molekulardynamik-Simulationen. Dabei wird insbesondere die innere Struktur der Reibungspartner berücksichtigt, wodurch diese Simulationen rechenintensiv sind. Dieses Modell wird genutzt, um wenige zentrale Aspekte der Kontaktalterung anhand dieser wesentlich detaillierteren Modellierung zu überprüfen. Die Ergebnisse beider Modelle werden dann mit der im Experiment beobachteten Kontaktalterung verglichen.

8.1 Reaktionsgeschwindigkeits-Rechnung

Als einen Ansatz zur Modellierung von Kontaktalterung wird hier ein Modell entwickelt, welches sich an dem MK-Modell orientiert. So wie auch in dem MK-Modell, werden hier nicht die Interaktionen sämtlicher Atome individuell betrachtet, sondern Spitze und Probe als Kontinuum modelliert. Diese Simulationen lassen sich sehr schnell durchführen, weswegen es möglich ist, den Einfluss verschiedener Parameter wie die Scherspannung, die Temperatur und insbesondere die Verteilung der Energiebarrieren im Detail zu untersuchen. Überprüft wird auch hier, inwiefern bei der modellierten Kontaktalterung der Offset und die Alterungsrate zu den Experimenten passen.

Diese Simulationen sollen hier als Reaktionsgeschwindigkeits-(RG-)Modell bezeichnet werden. In diesem Teil liegt ein Augenmerk auf einer vergleichsweise simplen Realisierung der interatomaren Wechselwirkungen und der Kontaktgeometrie, um dafür die Möglichkeit zu erhalten, eine Vielzahl an Parametern und deren Bedeutung für Kontaktalterung zu modellieren. Bei der Modellierung mit den MD-Simulationen konnten manche Aspekte der gemessenen Kontaktalterung nicht abgebildet werden. Dazu zählen die Temperaturabhängigkeit des Offsets, die zwei unterschiedlichen Steigungen der Alterungsrate sowie bei einigen Temperaturen der SHS-Messungen einen Übergang von anfänglich schnellerer Kontaktalterung zu dann langsam werdender Kontaktalterung.

In diesem Modell wird für jede Bindung die Wahrscheinlichkeit $p(t)$, dass diese Bindung zum Zeitpunkt t ausgebildet ist, berechnet. Weiterhin wird eine Verteilungsfunktion $A(E_B)$ benötigt, welche für jede Energiebarriere E_B die relative Häufigkeit von möglichen Bindungen angibt. Daher muss in einem ersten Schritt die Bindungswahrscheinlichkeit $p(t, E_B)$ für eine gegebene E_B bestimmt werden durch [Liu and Szlufarska, 2012]

$$\frac{dp(t, E_B)}{dt} = f_0 \cdot A(E_B)[1 - p(t, E_B)]e^{-E_B/k_B T} \quad (8.1)$$

mit einer Anregungsfrequenz f_0 (engl. *attempt frequency*), der Boltzmannkonstante k_B und der Randbedingung

$$p(0, E_B) = 0 \quad (8.2)$$

Für diese Differentialgleichung ist eine analytische Lösung für $p(t, E_B)$ möglich. Als nächsten Schritt wird die Gesamtwahrscheinlichkeit $p(t)$, dass eine Bindung ausgebil-

det wird, berechnet durch Integration über sämtliche mögliche Energiebarrieren

$$p(t) = \int_0^\infty p(t, E_B) dE_B = \int_0^\infty A(E_B) \left[1 - \exp \left(-t f_0 \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) \right) \right] dE_B \quad (8.3)$$

Diese Bindungswahrscheinlichkeit entspricht der Bindungskonzentration im Kontakt, ohne dass dafür eine exakte Beschreibung der möglichen Bindungen notwendig ist. Daher ist diese Formulierung konzeptionell unabhängig von der Größe des Kontaktes und den beteiligten Materialien gültig.

8.1.1 1-Niveau-Verteilung

Wählt man nun für $A(E_B)$ eine Deltafunktion so resultiert eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur im Widerspruch mit den experimentellen Resultaten. Stattdessen kann eine breite Verteilungsfunktion verwendet werden, wie sie mittels MD-Simulationen für SiO₂-SiO₂-Grenzflächen berechnet wurde [Liu and Szlufarska, 2012]. Die berechnete Verteilungsfunktion dieser MD-Simulationen wird als Anhaltspunkt für die Implementation im RG-Modell verwendet und in verschiedenen Detailgraden abgebildet. Dabei ist vorab zu erwähnen, dass sämtliche hier verwendeten Verteilungsfunktionen für eine optimale Vergleichbarkeit der Kontaktalterung innerhalb dieses Modells eine identische Gesamtzahl an Bindungen enthalten sollen. Aus dem gleichen Grund ist es erstrebenswert, dass die Höhe der Verteilungsfunktion ε vergleichbar bleibt. Um beide Anforderungen zu erfüllen, muss folglich die Breite der Verteilungsfunktion angepasst werden, also der Bereich an Energien, bei welchen eine endliche Bindungsanzahl zur Verfügung steht. Dabei soll $A_2(E_B)$ (vgl. Kap. 8.1.3) die genaueste Nachbildung der in MD-Simulationen berechneten Verteilungsfunktion darstellen. Für $A_2(E_B)$ wurde daher eine möglichst genaue Passung zu der berechneten Verteilungsfunktion gewählt. Bei $A_1(E_B)$ sowie $A_3(E_B)$ wurde die obere Grenze des Energiebereiches der Verteilungsfunktionen angepasst, um die Bedingungen für eine optimale Vergleichbarkeit innerhalb des RG-Modells zu erfüllen.

In einem ersten Schritt wird die berechnete Verteilungsfunktion in ersten Näherung implementiert als eine konstante Verteilung innerhalb eines gewissen Energiebereiches der Form

$$A_1(E_B) = \begin{cases} \varepsilon & 0,75 \text{ eV} \leq E_B \leq 1,125 \text{ eV} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (8.4)$$

wobei ε über Gleichung 8.10 festgelegt wird und die obere Grenze des Intervalls so gewählt wird, dass $\int A_1(E_B)dE_B = 1$ gilt. Weiterhin wird als Anregungsfrequenz $f_0 = 10$ MHz verwendet. Der Einfluss von f_0 auf das Modell beschränkt sich auf die relevante Zeitskala, in welcher Kontaktalterung beobachtet werden kann. f_0 ist in den gesamten Rechnungen für das RG-Modell einheitlich und wurde so gewählt, dass insgesamt eine optimale Passung zu den Experimenten erzielt wird.

Mit diesen Annahmen kann nun die erwartete Bindungskonzentration $p_1(t, T)$ numerisch bestimmt werden (vgl. Abb. 8.1a). Die Simulation ist dabei in der Lage, das in den Experimenten beobachtete Verhalten von logarithmischer Kontaktalterung nachzubilden. Zum Fitten der Ergebnisse des RG-Modells wird folgende logarithmische Gleichung verwendet:

$$p_x(t, T) = p_x(t_0, T) + \alpha_{p,x}(T) \ln \left(\frac{t}{t_c} \right) \quad (8.5)$$

mit $t_c = 10$ ms, genauso wie in den Experimenten, sowie $x \in \{1, 2, 3\}$ korrespondierend zu den Verteilungsfunktionen $A_1(E_B)$, $A_2(E_B)$ und $A_3(E_B)$.

Der Beginn der Alterung zeigt eine deutliche lineare Abhängigkeit von der Temperatur, wobei eine hohe Temperatur zu einem früheren Einsetzen der Kontaktalterung führt. Daher ist auch die initiale Bindungskonzentration $p_1(t_0, T)$ positiv korreliert mit der Temperatur. Diese Korrelation tritt allerdings nur dann auf, wenn $t_0 \geq 10$ s gewählt wird, da vorher kaum Kontaktalterung auftritt (vgl. Abb. 8.1c). Die Alterungsrate nimmt linear mit der Temperatur zu und verschwindet für $T = 0$ K (vgl. Abb. 8.1d).

Die Alterungsrate weist also bereits einen Trend, der mit den Messungen vergleichbar ist und zeigt damit, dass die Alterungsrate mit einem einfach thermisch aktivierten Prozess erklärt werden kann. In dem RG-Modell zeigt sich für den zeitlichen Anfang der Kontaktalterung jedoch ein deutlicher Kontrast zu den Messungen. In den Messungen zeigte sich eine Verringerung von k_0 mit zunehmender Temperatur, während das RG-Modell eine lineare Zunahme von $p_1(t_0, T)$ mit der Temperatur ergibt. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist, dass das RG-Modell bisher noch nicht sämtliche relevanten Aspekte des Experiments abbildet, d.h. dass die physikalischen Bedingungen im Kontakt während der Alterung noch nicht präzise genug beschrieben werden.

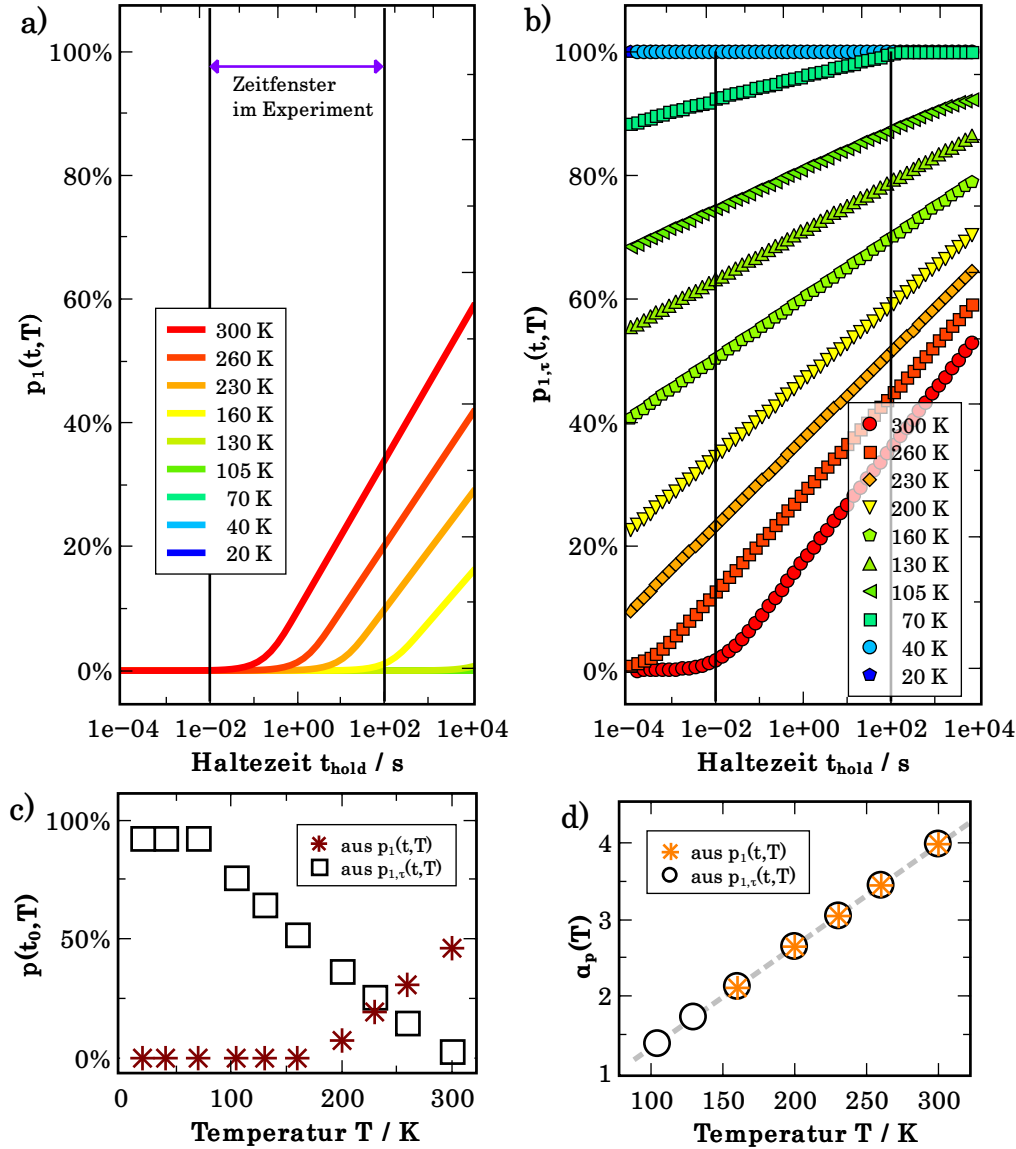


Abbildung 8.1: Ergebnisse der numerischen Rechnungen mit dem RG-Modell zur Kontaktalterung mit Verteilungsfunktion $A_1(E_B)$ bei verschiedenen Temperaturen. Bei allen Temperaturen kann logarithmische Kontaktalterung beobachtet werden, die Daten werden gefittet mit Gl. 8.5 für $t = 10 \text{ ms}..100 \text{ s}$, also innerhalb des experimentell zugänglichen Zeitfensters. **a)** Nach Gl. 8.3 führt eine erhöhte Temperatur zu früher einsetzender und schnellerer logarithmischer Kontaktalterung. **b)** Wird dabei eine temperaturabhängige Scherkraft nach Gl. 8.6 einbezogen, so kehrt sich die Temperaturabhängigkeit des zeitlichen Beginns der Bindungsformation um. **c)** $p(t_0, T)$ zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit, welche ohne Einbeziehung von Scherkräften (Quadrate) negativ und mit Scherkräften (Sterne) positiv ist. Die Auswertung erfolgt für $p_1(t, T)$ bei $t = 100 \text{ s}$ und für $p_{1,\tau}(t, T)$ bei $t = 0,01 \text{ s}$. **d)** Die Alterungsrate $\alpha_p(T)$ ist sowohl für $p_1(t, T)$ (Sterne) als auch für $p_{1,\tau}(t, T)$ (Kreise) identisch. Es zeigt sich hier eine lineare Abhängigkeit der Temperatur (graue Trendlinie).

8.1.2 Ein-Niveau-Verteilung mit Scherspannung

In den Messungen befindet sich die Spitze zunächst in einer Gleitreibungsphase, bis die Haltezeit beginnt. Dieser Aspekt ist bisher noch nicht in dem RG-Modell berücksichtigt. Bei den Messungen wirkt zu Beginn der Haltephase eine signifikante Scherkraft auf den Kontakt, welche zuvor noch als Reibungskraft F_F gemessen wurde. Es ist bereits die Temperaturabhängigkeit der Gleitreibung $F_F(T)$ erläutert worden (vgl. Kap. 6.2). Über diese Temperaturabhängigkeit der Gleitreibung kann eine temperaturabhängige Scherkraft erklärt werden. In dem gespannten Kontakt wirkt eine Scherspannung τ zwischen Spitze und Probe und es folgt aus dieser Verspannung effektiv eine Reduktion der Energiebarriere zum Ausbilden von Bindungen [Eyring, 1936]. Die verbleibende effektive Energiebarriere ist dann

$$E_{B,\text{eff}} = E_B - \tau \cdot V_a \quad (8.6)$$

mit dem Aktivierungsvolumen V_a . Dieser Korrekturterm wird häufig auch als Eyring-Term bezeichnet, nach der Formulierung von Eyring [1936]. In der mathematischen Modellierung kann dieser Korrekturterm aus zwei gleichwertige Arten implementiert werden, welche unterschiedliche Bezugssysteme beschreiben. Die Implementierung kann entweder durch Verringerung der Energiebarrieren gemäß

$$A_1(E_B) \Rightarrow A_1(E_{B,\text{eff}}) \quad (8.7)$$

oder durch Erhöhung der verfügbaren Energie zur Bindungsformation im exponentiellen Term entsprechend

$$\exp(-E_B/k_B T) \Rightarrow \exp(-(E_B + \tau \cdot V_a)/(k_B T)) \quad (8.8)$$

erfolgen. Es wurde dabei erstere Implementierung gewählt, da diese Implementierung leichter erschien.

Im Experiment kann die Größe τ nicht direkt gemessen werden, da in diese Größe auch die Kontaktfläche einfließt. Die Kontaktfläche ist jedoch nicht genau bestimmbar, im besten Fall kann über den Spitzenradius eine Abschätzung über die maximale Kontaktfläche entsprechend der Kontaktmechanik-Modelle angestellt werden. Direkt zugänglich ist jedoch die Kraft, welche zu der Scherspannung führt, da die Gleitreibung F_F im Moment des Stoppens der Scherkraft des Kontaktes entspricht. Damit enthält F_F bereits eine Aktivierungsfläche A_a , der Korrekturterm kann dann umfor-

muliert werden über

$$\tau \cdot V_a = \frac{F_F}{A_a} \cdot A_a \cdot l_a = F_F \cdot l_a \quad (8.9)$$

mit einer Aktivierungslänge l_a . Für $l_a = 20$ nm wird eine optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten erzielt. Typische Aktivierungsvolumina bei Reibungsmessungen sind ca. 1 nm^3 , was häufig grob mit dem Volumen von Atomen und den chemischen Bindungen zwischen diesen assoziiert wird [Stark et al., 2004, Tian et al., 2017]. Ein direkter Vergleich zu der Aktivierungslänge l_A ist schwierig, aufgrund der unbekanntenen Aktivierungsfläche A_A . Jedoch erscheint der Wert für l_A sehr groß, insbesondere im Vergleich zu Bindungslängen chemischer Bindungen.

Die Bindungswahrscheinlichkeit, welche die Scherspannung τ berücksichtigt wird als $p_{x,\tau}(t, T)$ bezeichnet. Mit dieser Korrektur für die Scherspannung verändert sich die nach dem RG-Modell erwartete Kontaktalterung deutlich, wie in Abb. 8.1b zu sehen ist. Ohne die Berücksichtigung der Vorspannung der Spitze in dem RG-Modell helfen hohe Temperaturen dabei, die Kontaktalterung früher beginnen zu lassen, was nicht zu den experimentellen Beobachtungen passt. Wird jedoch die Vorspannung in dem RG-Modell berücksichtigt, so verschiebt sich effektiv die Verteilungsfunktion mit wachsender Scherspannung τ hin zu niedrigeren Energien. Dann führen niedrigere Temperaturen zu einem früheren Einsetzen der Alterung, was sich mit den Beobachtungen aus den Experimenten deckt (vgl. Abb. 8.1c). Der Einfluss von τ über den Eyring-Term ist damit eine wesentliche Komponente für die Modellierung der hier vorliegenden experimentellen Konfiguration, zumindest in Bezug auf den zu erwartenden Zeitpunkt, ab dem die Kontaktalterung beginnt. Entsprechend dem Zeitpunkt des Kontaktalterungsbeginns ist auch die initiale Bindungskonzentration $p_{1,\tau}(t_0, T)$ invertiert und für niedrigere Temperaturen am höchsten. Hingegen wird kein Einfluss durch die Berücksichtigung von τ auf die Alterungsrate $\alpha_{p,\tau}(T)$ beobachtet (vgl. Abb. 8.1d). Es wurde nur von denjenigen Temperaturen die Alterungsrate bestimmt, bei welchen auch in Abb. 8.1a,b Kontaktalterung beobachtet werden kann. Dabei kann $\alpha_1(T) = \alpha_{1,\tau}(T)$ beobachtet werden. Konzeptionell kann der Bereich der Haltezeiten in dem RG-Modell auch zu wesentlich längeren und kürzeren Haltezeiten erweitert werden, sodass für sämtliche Temperaturen ein Bereich mit Kontaktalterung gefunden werden kann. Die Alterungsrate setzt dann exakt den linearen Trend, welcher in Abb. 8.1d beobachtet werden kann, zu niedrigeren Temperaturen hin fort. Extrapoliert man diesen Trend der Alterungsrate zu $T = 0 \text{ K}$, so ergibt sich $p(0 \text{ K}) = p_\tau(0 \text{ K}) = 0$, was physikalisch plausibel ist.

Die Modellierung des Kontaktalterung über die Reaktionsrate chemischer Bindungen mit einer breiten, konstanten Verteilung an Energiebarrieren für die Bindungsformation unter Berücksichtigung von temperaturabhängigen Scherspannungen im Kontakt liefert also qualitativ vergleichbare Ergebnisse zu den Messungen. Bisher wurde jedoch bewusst eine stark vereinfachte Form der Verteilungsfunktion verwendet, welche noch genauer an die Ergebnisse von Molekulardynamik-Simulationen angepasst werden kann.

8.1.3 Zwei-Niveau-Verteilung mit Scherspannung

In dem bisher vorgestellten Variante des RG-Modells ist bei der Verteilungsfunktion für die Energiebarrieren der Bindungsformation eine deutliche Vereinfachung gegenüber einer Verteilungsfunktion wie sie, gemäß MD-Simulationen, als realitätsnah angesehen werden kann. Daher wird in diesem Abschnitt die verwendete Verteilungsfunktion genauer an diese realitätsnahe Verteilungsfunktion angepasst. Dadurch kann einerseits überprüft werden, ob dadurch das RG-Modell die Messungen besser abbilden kann, und andererseits wird so der allgemein Einfluss der Verteilungsfunktion auf die zu erwartende Kontaktalterung deutlich. Dabei wird weiterhin die Scherspannung τ berücksichtigt. In Anlehnung an die berechnete Verteilungsfunktion von *Liu and Szlufarska [2012]* werden statt einem Niveau nun zwei diskrete Niveaus berücksichtigt (vgl. Abb. 8.2b). Die zugehörige Verteilungsfunktion $A_2(E_B)$ wird wie folgt definiert:

$$A_2(E_B) = \begin{cases} \varepsilon & 0,75 \text{ eV} \leq E_B \leq 0,95 \text{ eV} \\ \varepsilon/2 & 0,95 \text{ eV} < E_B \leq 1,3 \text{ eV} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (8.10)$$

wobei auch hier $\int A_2(E_B)dE_B = 1$ gilt, wobei dies durch Anpassung des Energiebereiches, in welchem die Verteilungsfunktion $\neq 0$ ist, erzielt wurde. Die resultierende Kontaktalterung ist in Abb. 8.2a dargestellt.

Ein Unterschied, welcher durch $A_2(E_B)$ anstelle von $A_1(E_B)$ hervorgerufen wird ist, dass sich nun aus dem RG-Modell innerhalb einer Temperatur zwei verschiedene Alterungsraten ergeben. So ist grundsätzlich die Rate der Bindungsformation für die erste Hälfte der Bindungen doppelt so hoch wie für die zweite Hälfte der Bindungen. Dies resultiert daraus, dass die Verteilungsfunktion $A_2(E_B)$ für die Bindungen bei niedrigen Energien auch doppelt so viele freie Zustände pro Energieintervall zur Verfügung stellt. Im Rahmen des in Abb. 8.2a dargestellten Fensters der Haltezeit ist

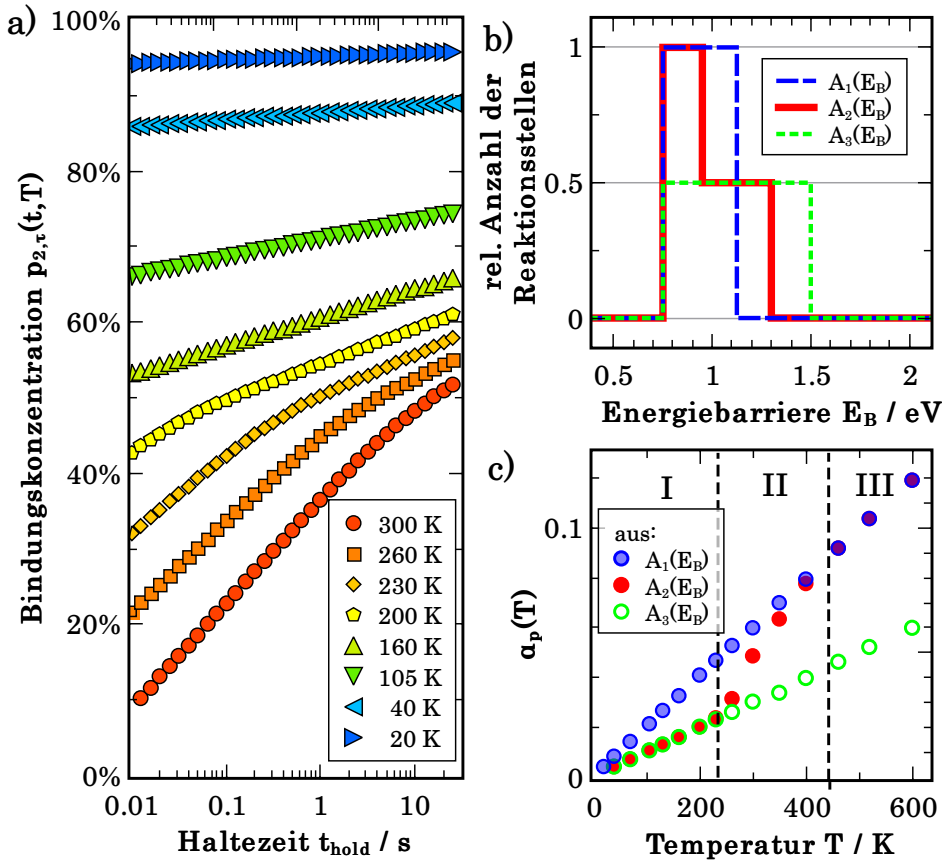


Abbildung 8.2: a) Ergebnisse für $p_{2,r}(t, T)$ des RG-Modells für die Verteilungsfunktion $A_2(E_B)$. Das RG-Modell ergibt nun eine Kontaktalterung, welche für die ersten 50% der Bindungen sowie danach jeweils logarithmisch ist, jedoch ändert sich genau an dieser Grenze die Steigung. b) Darstellung der verwendeten Verteilungsfunktionen $A_1(E_B)$ (blau), $A_2(E_B)$ (rot) und $A_3(E_B)$ (grün). c) Darstellung der Alterungsraten, welche sich bei einem Fit von $p_\tau(t, T)$ im Bereich von $t_{\text{hold}} = 0,01..10$ s mit Gl. 8.5 ergeben.

dies bei $T \geq 200$ K direkt zu beobachten. Für niedrigere Temperaturen ist derselbe Übergang zu beobachten, jedoch bei deutlich niedrigeren Haltezeiten. Der Übergang zwischen den beiden Alterungsraten tritt im Modell immer bei 50% der Bindungen auf. Ob der Übergang in dem relevanten Bereich der Haltezeiten stattfindet, hängt daher stark von der anfänglichen Bindungskonzentration und somit auch von der temperaturabhängigen Scherspannung τ ab.

In direkter Konsequenz aus der Beobachtung verschiedener Alterungsraten, ausgelöst durch die zwei separaten Niveaus der Verteilungsfunktion, resultieren auch verschiedene Alterungsraten der logarithmischen Fits. Entscheidend für die Alterungsrate ist im Endeffekt die Haltezeit t_c , bei welcher eine Bindungskonzentration von 50%

erreicht wird. Liegt t_c außerhalb des Fensters der betrachteten Haltezeiten, ist entweder nur der hohe Teil der Verteilungsfunktion oder nur der niedrige Teil relevant. Liegt t_c innerhalb dieses Fenster der Haltezeiten, so werden beide Teile der Verteilungsfunktion relevant. Um zu verdeutlichen, welcher Anteil der Verteilungsfunktion die Alterungsrate bestimmt, wird noch eine dritte Verteilungsfunktion $A_3(E_B)$ definiert, welche konstant ein niedriges Niveau an Reaktionsstellen hat (vgl. Abb. 8.2b):

$$A_3(E_B) = \begin{cases} \varepsilon_2 & 0,75 \text{ eV} \leq E_B \leq 1,5 \text{ eV} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (8.11)$$

Es kann nun für alle drei Verteilungsfunktionen jeweils die gefitteten Alterungsraten in dem Fenster der Haltezeiten berechnet werden (vgl. Abb. 8.2c). Dafür wurde außerdem die obere Grenze der berechneten Temperaturen auf $T = 600 \text{ K}$ erhöht. Erwartungsgemäß ist durchweg die Steigung der Alterungsrate bei ε , entsprechend $A_1(E_B)$, doppelt so hoch wie bei $\varepsilon/2$, entsprechend $A_3(E_B)$. Für $A_2(E_B)$ muss es folglich in einem gewissen Temperaturbereich einen Übergang zwischen diesen beiden Steigungen der Alterungsraten geben, da beispielsweise bei $T = 230 \text{ K}$ beide Steigungen in dem Bereich der Haltezeiten enthalten sind. Der Verlauf der Alterungsrate von $A_2(E_B)$ kann daher in drei Bereiche unterteilt werden:

| | | |
|--------------------|---|---|
| Bereich I | $T < 230 \text{ K}$ | nur $\varepsilon_2/2$ ist relevant |
| Bereich II | $230 \text{ K} \leq T \leq 420 \text{ K}$ | Übergang von $\varepsilon_2/2$ nach ε_2 |
| Bereich III | $420 \text{ K} < T$ | nur ε_2 ist relevant |

Zwischen $T = 230 \text{ K}$ und $T = 420 \text{ K}$ liegt auch t_c in dem Fenster der betrachteten Haltezeiten. Außerhalb dieses Fensters ist die Alterungsrate von $A_2(E_B)$ entweder mit $A_1(E_B)$ oder $A_3(E_B)$ identisch. Zwischen diesen Temperaturen zeigt sich der erwartete Übergangsbereich.

In den Messungen aus Abb. 7.2e,f ist ein vergleichbarer Knick in den Alterungsraten in diesem Temperaturbereich zu erkennen. Dieser Knick kann durch die präzisere Anpassung an die berechnete Verteilungsfunktion in den Simulationen abgebildet werden. Zusätzlich zeigt das RG-Modell auch hier, dass $\alpha_p(T = 0) = 0$ gilt, was in guter Näherung auch im Experiment beobachtet wird. Im Experiment sind lediglich die Bereiche **I** und **II** zugänglich. In diesen Bereichen ist eine gute Übereinstimmung von $\alpha(T)$ aus dem Experiment und $\alpha_p(T)$ aus dem RG-Modell zu erkennen. Hierbei offenbart sich auch die Notwendigkeit eines großen Temperaturbereichs in den Mes-

sungen. Wäre nur Bereich **II** in den Messungen enthalten, könnte leicht der Eindruck entstehen, dass Kontaktalterung unterhalb von 200 K nicht mehr auftritt entsprechend einer Extrapolation der in Bereich **II** beobachteten Steigung von $\alpha(T)$. Ebenso ist es für weitergehende Messungen wünschenswert, auch Bereich **III**, also $T > 420$ K, einzubeziehen, um die Passung des RG-Modells noch genauer überprüfen zu können.

Es kann nun also nachvollzogen werden, welchen Einfluss die Verteilung der Energiebarriere für Bindungsformation auf die beobachtete Kontaktalterung hat. Die wesentlichen Aspekte der Kontaktalterung können bereits mit der vereinfachten Verteilungsfunktion mit zwei diskreten Niveaus beschrieben werden. Eine detailliertere Abbildung der Verteilung entsprechend *Liu and Szlufarska [2012]* sollte die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment weiter verbessern. An diesem Punkt kann das RG-Modell mit seiner vergleichsweise geringen Komplexität bereits sämtliche Aspekte der beobachteten Kontaktalterung im Experiment beschreiben.

8.1.4 Zwei-Niveau-Verteilung mit Scherspannung und Bindungsbruch

Obwohl das RG-Modell bereits eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Messungen liefert, soll ein weiterer Aspekt mit dem Modell untersucht werden. Eine weitere Möglichkeit für eine Erweiterung des RG-Modells wird erzielt, indem man berücksichtigt, dass Bindungen nach der Formation wieder aufbrechen können. Unter anderem kann damit ein Bezug zu der typischerweise verwendeten Haftreibung hergestellt werden, für die eine Kombination aus Bindungsformation und -bruch erwartet wird. Um den Bindungsbruch zu implementieren, wird Gleichung 8.1 um einen Term für den Bindungsbruch erweitert:

$$\dot{p}(t, E_B) = f_0 \cdot [A_0(E_B) - p(t, E_B)]e^{-E_B/k_B T} - f_1 \cdot p(t, E_B)e^{-E_R/k_B T} \quad (8.12)$$

mit einer Anregungsfrequenz für den Kontaktbruch f_1 und der Energiebarriere zum Aufbrechen einer Bindung E_R . Es wird $f_1 = f_0 = 10$ MHz gewählt sowie $E_R = 1,1$ eV nach *Rimsza et al. [2016]*.

Durch die Einführung von E_R können effektiv keine Bindungen mit einer Energiebarriere $\geq 1,1$ eV formiert werden, da diese direkt wieder aufbrechen (vgl. Abb. 8.3). Effektiv wird durch Berücksichtigung der aufbrechenden Bindungen die maximale Bindungskonzentration auf einen Wert $p(t_{max}) < 100\%$ limitiert. Bis zum Erreichen

dieser Sättigung sind keine signifikanten Abweichungen im Vergleich zu den Ergebnissen ohne Bindungsbruch erkennbar.

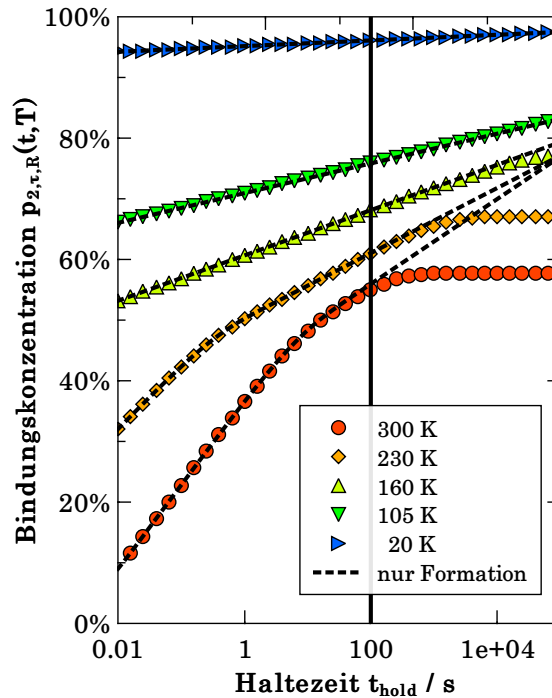


Abbildung 8.3: Vergleich des RG-Modells für eine zwei-Niveau-Verteilung mit (farbig) und ohne (schwarz) der Möglichkeit des Bindungsbruchs. Durch die Einbeziehung des Bindungsbruchs gibt es effektiv ein oberes Limit für die Bindungskonzentration bei $p_{2,\tau,R} < 100\%$.

Es könnten nun ähnliche Fragen gestellt werden wie bei der Bindungsformation, beispielsweise ob und in welchem Maße die Scherspannung einen Einfluss hat, ob es eine Temperaturabhängigkeit gibt und ob eine einfache Energiebarriere die Realität adäquat widerspiegelt oder eine Verteilungsfunktion notwendig ist. Aus den vorhandenen Daten der Messungen kann über diese Fragen lediglich spekuliert werden, da die Änderungen bei der verwendeten Modellierung des Bindungsbruchs erst außerhalb des messbaren Bereichs der Haltezeiten auftreten. Es wird auf eine nähere Analyse, welchen Einfluss die möglichen Fragestellungen bedeuten, verzichtet, da diese Auswirkungen nicht mit experimentellen Daten abgeglichen werden können. Aus den gleichen Gründen wird auch auf die Modellierung der Haftreibung mit dem RG-Modell verzichtet, da sich aus den vorhandenen Daten zu viele freie Parameter für belastbare Ergebnisse ergeben. In dem RG-Modell können die Aspekte der offenen Fragen jedoch grundsätzlich berücksichtigt werden, in gleicher Weise wie es auch bei der Bindungsformation erläutert wurde.

8.2 MD-Simulationen zu Kontaktalterung

Ein weiterer Zugang zur Modellierung von temperaturabhängiger Kontaktalterung stellen MD-Simulationen dar (vgl. Kap. 2.6, für eine ausführliche Beschreibung siehe auch *Vorholzer and Vilhena [2019]*). Die MD-Simulationen wurden dabei in Kooperation mit J. G. Vilhena durchgeführt, insbesondere in Bezug auf die Fragestellung. Zu Beginn wird für die Simulation ein realistisches Modell von Spitze und Probe benötigt. In den Simulationen müssen diese zunächst vorbereitet werden. Als Grundlage für Spitze und Probe wird in den Simulationen zunächst ein amorphes Stück SiO_2 mit einer Dicke von 18 nm und einer Oberfläche von $60 \times 60 \text{ nm}^2$ mit periodischen Randbedingungen erzeugt. Eine zufällige Amorphisation des Materials wird erzielt durch die Simulation von Tempern bei 5000 K mit anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur. Aus diesem Bulkmaterial amorphes Siliziumoxids wird dann einmal ein $8,5 \times 25 \times 25 \text{ nm}^3$ großer Block als Probenmaterial entnommen. In ähnlicher Weise wird als Spitze eine Halbkugel mit 10,25 nm Radius extrahiert. Von der Spitze werden dann noch die Atome in den untersten 8,7 nm entfernt um eine abgeflachte Spitze zu erhalten, wie sie durch Verschleiß bei den Messungen zu erwarten ist. Für die Probe werden alle Atome in den untersten 0,7 nm fixiert, um Bewegungen des Materials zu verhindern. Die Spitze wird dann in die Probe vertikal eingedrückt, wobei auf die Atome innerhalb der obersten 0,7 nm der Spitze eine Kraft von 40 nN in Richtung der Probe ausgeübt wird. Alle übrigen Atome können sich während der Simulationen frei bewegen.

Durch die externe Kraft auf die Spitze wird der Kontakt zwischen Spitze und Probe hergestellt und es kann zu Kontaktalterung kommen. Ab dann wird der zeitliche Verlauf der Gesamtsumme der Bindungen bestimmt, wobei Si–O sowie O–O Bindungen möglich sind (siehe Abb. 8.4a). Wie auch im Experiment, zeigt sich hier bei sämtlichen Temperaturen eine logarithmische Änderung der Bindungszahl in der Grenzfläche. Analog zu den Gleichungen 3.3, 7.1 und 8.5 wird hier zum Fitten der Kurven folgende Gleichung verwendet:

$$N(t, T) = N(t_0, T) + \alpha_N(T) \ln \left(\frac{t}{t_c} \right) \quad (8.13)$$

mit $t_c = 1 \text{ ns}$, entsprechend der minimalen Haltezeit in den MD-Simulationen. Es wird davon die Temperaturabhängigkeit von Offset $N(t_0, T)$ und Alterungsrate $\alpha_N(T)$ mit den Experimenten verglichen.

Bei den MD-Simulationen zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Bild bei der in-

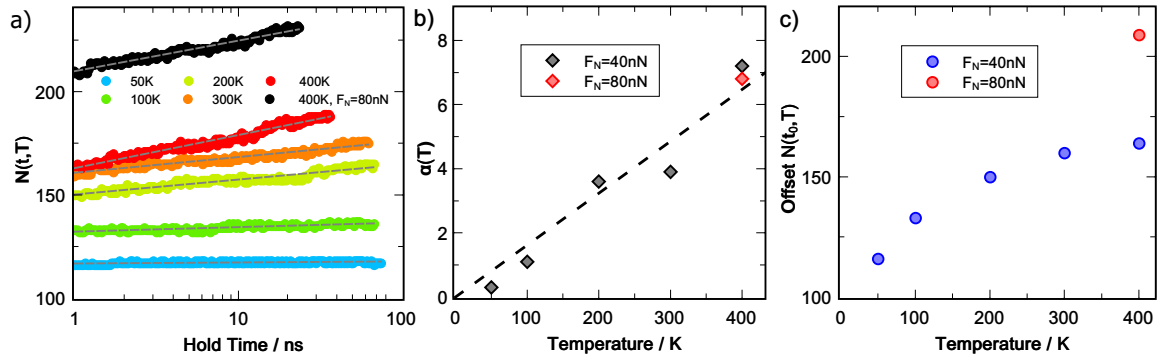


Abbildung 8.4: Ergebnisse zur Kontaktalterung aus den MD-Simulationen. **a)** Bei jeder Temperatur ist eine logarithmische Zunahme der Bindungszahl mit der Haltezeit zu erkennen, daher werden die Kurven mit einer logarithmischen Funktion gefittet. **b)** Die Bindungszahl bei $t_{\text{hold}} = 1$ ns nimmt mit der Temperatur (blau) zu und hängt zusätzlich stark von der gewählten Normalkraft (rot) ab. **c)** Die abgeleitete Alterungsrate (grau) nimmt linear mit der Temperatur zu, wobei eine erhöhte Normalkraft (rot) keinen Einfluss hat.

italen Bindungszahl $N(t_0, T)$ im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen (vgl. Abb. 8.4c). Zum einen ist zu sehen, dass eine erhöhte Normalkraft einen drastischen Einfluss auf die anfängliche Bindungszahl hat. Zum anderen ist hier zu beobachten, dass eine höhere Temperatur positiv mit höheren $N(t_0, T)$ korreliert, wohingegen im Experiment das Gegenteil der Fall ist. An dieser unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit zeigt sich eine “Schwachstelle” der hier vorgenommenen Modellierung. In den Simulationen wird die Spitze in Normalrichtung auf die Probe zu bewegt und dann in diese eingedrückt. Es sind daher grundsätzlich keine weiteren Kräfte in diesem Kontakt zu erwarten, insbesondere keine Kräfte welche eine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dies ist eine Abweichung von der experimentellen Konfiguration des Kontaktes. Die Spitze wird in der Bewegung einer *friction loop* unterbrochen, also steht die Spitze noch unter Spannung. Diese Scherspannung τ führt über den Eyring-Term zu effektiven Veränderung der Energiebarrieren für Bindungsformation. Konzeptuell ist für den Eyring-Term die Lateralkraft, welche die Spitze auf die Probe ausübt, in ihrer Auswirkung vergleichbar mit der Normalkraft, da beide Kräfte zu einer Reduktion der Energiebarriere für die Bindungsformation bewirken. Eine ausführlichere Erklärung, warum sich diese Kräfte in ihrer Wirkung auf die Kontaktalterung gleichen, wird im Rahmen des RG-Modells gegeben (vgl. Kap. 8.1. Damit wird auch die Bedeutung der Rahmenbedingungen für die Kontaktalterung hervorgehoben.

Die Alterungsrate $\alpha(T)$ zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur (vgl.

Abb. 8.4b). Dabei fällt dabei jedoch auf, dass die Alterungsrate in den Simulationen eine einheitliche Steigung aufweist, wohingegen in den Experimenten zwei unterschiedliche Steigungen festgestellt wurden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass es stark auf die gewählten Parameter, insbesondere den Bereich der betrachteten Haltezeiten, ankommt, ob verschiedene Steigungen der Alterungsrate erwartet werden [Liu and Szlufarska, 2012]. Daher müsste vermutlich der Bereich der Haltezeiten noch erweitert werden, um auch in den MD-Simulationen bei den gewählten Parametern zwei unterschiedliche Steigungen der Alterungsrate zu beobachten. Weiterhin ist exemplarisch ein einzelner Durchlauf mit erhöhter Normalkraft durchgeführt worden. Dabei bleibt die Reaktionsrate von dieser Änderung jedoch unbeeinflusst.

Aus den MD-Simulationen ergibt sich weiterhin die Möglichkeit, die beiden möglichen Bindungsarten, also Si-O sowie O-O, getrennt voneinander zu betrachten. Dabei zeigt sich, dass die O-O Bindungen im Wesentlichen einen konstanten Beitrag zu der Gesamtzahl der Bindungen beitragen. Dies gilt im Rahmen der simulierten Konfigurationen für Änderungen in der Temperatur, in der Haltezeit sowie in der Normalkraft. Diese Bindungsart darf also für die Kontaktsteifigkeit nicht vernachlässigt werden, für sämtliche Einflüsse der Temperatur und Normalkraft auf die Kontaktalterung sind jedoch dementsprechend lediglich die Si-O Bindungen verantwortlich.

Die MD-Simulationen können den Temperaturverlauf der Alterungsrate qualitativ abbilden. Außerdem zeigt sich in Bezug auf den Einfluss von externen Kräften die gleiche Situation, wie es auch in dem RG-Modell auftritt: externe Kräfte modifizieren den Offset der Bindungskonzentration, haben jedoch keinen Einfluss auf die Alterungsrate. Es konnte bei den MD-Simulationen eine positive Abhängigkeit des Offsets von der Temperatur beobachtet werden, was sich nicht mit den Experimenten deckt. Im Rahmen des RG-Modell lässt sich eine Erklärung für diese Diskrepanz zwischen MD-Simulationen ableiten. In den MD-Simulationen gelten nicht die gleichen Rahmenbedingungen wie im Experiment, da temperaturabhängige externe Kräfte nicht in den MD-Simulationen berücksichtigt werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Es besteht ein massives Interesse an dem Verständnis der atomaren Vorgänge, welche Reibung hervorrufen. Wenn die physikalischen Prozesse verstanden sind, welche zu Reibung beitragen, sollte es unter anderem möglich sein, vorherzusagen, welche Reibungseigenschaften bei einer Materialkombination zu erwarten sind. Bisher muss dies für unbekannte Materialpaarungen im Experiment herausgefunden werden. Als Materialkombinationen wurde hier SiO_2 mit SiO_2 , Diamant mit SiO_2 sowie Diamant mit Si(111) untersucht. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der erstgenannten Materialkombination, da diese einen großen Anwendungsbereich in der Mikrosystemtechnik sowie in der Seismologie hat. Die Beobachtungen und Erklärungen für SiO_2 - SiO_2 werden dann auf die beiden übrigen Probensysteme übertragen, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede herauszuarbeiten.

Eine Möglichkeit, um die Ursachen von Reibung zu untersuchen, ist die Messung der Kontaktalterung. Dies wurde bereits häufiger sowohl auf der Makroskala als auch auf der Nanoskala erforscht (vgl. Kap. 3). In der Literatur wird typischerweise stets die Kontaktalterung der Haftreibung verwendet. Es konnten in dieser Arbeit jedoch deutliche Hinweise darauf gefunden werden, dass die Haftreibung insgesamt ein komplexer Prozess ist, welcher nicht optimal für ein grundlegendes Verständnis von Kontaktalterung geeignet ist. Stattdessen wurde in dieser Arbeit für die Kontaktalterung die Kontaktsteifigkeit untersucht. Die Kontaktsteifigkeit ist bei geeigneter Auswertung aus den Daten nicht beeinflusst von einem Aufbruchprozess des Kontaktes, wodurch die Kontaktsteifigkeit besser geeignet ist für eine Erklärung von Kontaktalterung.

Auf der Nanoskala eignet sich ein Rasterkraftmikroskop für die Messungen (vgl. Kap. 4). Das AFM wurde hier in einer UHV-Kammer betrieben, um Kontaminationen der Kontaktflächen durch das umgebende Restgas zu minimieren und insbesondere auch den Einfluss von Wasser auf die Reibungsmessungen zu vermeiden (vgl. Kap. 5).

Für die Messungen wurde hier zur Untersuchung von Kontaktalterung das *Slide-Hold-Slide*-Protokoll verwendet (vgl. Kap. 6). Im Allgemeinen sind bei Reibungsmessung störende Einflüsse durch Verschleiß von Probe oder Spitze möglich. Daher wur-

den die Messungen daraufhin überprüft, ob Verschleiß festgestellt werden kann und inwiefern dieser die Experimente beeinflusst. Der Einfluss auf die gemessene Reibung wurde innerhalb der SHS-Messungen, nach mehreren SHS-Messreihen bei Raumtemperatur sowie anhand von Topographiebildern vor und nach den SHS-Messungen untersucht. Innerhalb einzelner SHS-Messungen sowie anhand der Referenzmessungen bei Raumtemperatur wurde kein signifikanter Einfluss durch Verschleiß erkenntlich. Für den SiO₂-SiO₂-Kontakt wurden zwei verschiedene Messreihen durchgeführt, einmal ohne und einmal teilweise mit erkennbarem Verschleiß der Probe in den Topographieaufnahmen. Der Verschleiß trat dabei nur für $T \leq 200$ K auf, jedoch könnte dadurch die Oxidschicht der Siliziumprobe vollständig abtragen und somit auch die Kontaktalterung beeinflusst werden. Die Kontaktalterung in beiden Messreihen unterscheidet sich jedoch nicht, weswegen hier gefolgert wurde, dass Verschleiß der Probe bei dieser Materialkombination eine untergeordnete Rolle spielt. Bei dem Diamant-SiO₂-Kontakt zeigte sich ebenfalls ein temperaturabhängiger Verschleiß der Probe, wobei analog zu SiO₂ auf SiO₂ davon ausgegangen wird, dass die Kontaktalterung davon nicht stark beeinflusst wurde. Bei Diamant auf Si(111) entstanden durch die Messungen Strukturen auf der Probe, deren Größe sich als temperaturabhängig herausstellte. Die Zusammensetzung der Strukturen stellt ein Rätsel dar. Jedoch musste die Auswertung angepasst werden, um vergleichbare Kontaktalterung wie bei den beiden anderen Materialkombinationen zu erhalten. Es konnte dabei nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Resultate der Kontaktalterung zu dieser Materialkombination zuverlässig sind. Insgesamt ist temperaturabhängige Reibung bisher wenig untersucht, daher liefern die Befunde der Messungen Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen in dieser Richtung sein können.

Bei den Messungen konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Spitzen während der Haltephasen eine Kriechbewegung ausführen. Die Kriechgeschwindigkeit folgte einem Potenzgesetz, wobei diese Beobachtung durch geschwindigkeitsabhängige Reibung erklärt werden konnte. Die Kriechgeschwindigkeit fällt rapide ab und die insgesamt während der Haltephase zurückgelegte Strecke ist im Bereich weniger Ångström. Daher dürfte der Einfluss des Kriechens auf die Messungen vernachlässigbar gering sein, für eine exakte Modellierung sollte das Nachkriechen jedoch berücksichtigt werden.

Zur Überprüfung des Messprotokolls wurde weiterhin die Gleitreibung und deren Temperaturabhängigkeit analysiert. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit passte zu experimentellen und theoretischen Studien, es zeigte sich hier also ein zu erwar-

tendes Verhalten.

Mit der überprüften Vorgehensweise bei dem Messprotokoll konnten die Ergebnisse zur Kontaktalterung ausgewertet werden. Es wurde ausführlich anhand des Beispiels von SiO_2 auf SiO_2 die Temperaturabhängigkeit der Kontaktalterung untersucht, sowohl auf Grundlage der Haftreibung als auch der Kontaktsteifigkeit. Anhand der beobachteten Temperaturabhängigkeit wurde argumentiert, dass der Verlauf der Kontaktsteifigkeit mit einem einfach thermisch aktivierten Prozess erklärt werden kann, wohingegen bei der Haftreibung ein komplexerer Prozess notwendig ist. Vermutlich ist für die Haftreibung zusätzlich noch der ebenfalls temperaturabhängige Prozess des Aufbruchs des Kontaktes relevant. Insgesamt wurde daher die Auswertung der Kontaktsteifigkeit für die Kontaktalterung vorgezogen.

Zusätzlich zu den Messungen wurden numerische Simulationen durchgeführt. Es kamen einmal Molekulardynamik-Simulationen zum Einsatz, welche aufgrund des hohen Rechenaufwandes nur für die Modellierung einzelner Aspekte der Kontaktalterung herangezogen werden können (vgl. Kap. 8.2). Außerdem wurde noch ein eigenes Modell entwickelt, welches die Kontaktalterung durch die Reaktionskinetik chemischer Bindungen abbildet (vgl. Kap. 8.1). Die Rechnungen in diesem Modell lassen sich sehr schnell durchführen, weswegen anhand dieses Modell versucht wurde, alle beobachteten Details zur Kontaktalterung in den Messungen abzubilden. Insbesondere sind dabei alle Aspekte des Reaktionsgeschwindigkeits-Modells mit physikalischen Prozessen motiviert.

Anhand des Probensystems SiO_2 auf SiO_2 ließen sich einige Aspekte der Kontaktalterung beobachten, welche auch in den Modellen nachgebildet werden konnten (vgl. Kap. 7). Grundsätzlich wurde bei jeder Temperatur eine logarithmische Zunahme der Kontaktsteifigkeit mit der Haltezeit beobachtet, wie es auch in der Literatur beobachtet wird. Es wurde dann die Kontaktalterung bei jeder Temperatur mit einer logarithmischen Funktion gefittet und von dieser Funktion der Offset und die Steigung weiter ausgewertet.

Beim Offset zeigte sich, dass dieser mit der Temperatur abnimmt. Dies kann nicht mit einem einfachen thermisch aktivierten Prozess erklärt werden. Eine Erklärung dafür konnte darin gefunden werden, dass bei den Messungen die Gleitreibung temperaturabhängig ist und diese mit der Temperatur abnimmt. Eine hohe Gleitreibung setzt effektiv die Energiebarrieren zur Bindungsformation herab. Mit dem Reaktionsgeschwindigkeits-Modell konnte gezeigt werden, dass genau die Scherspannung, welche aus der Gleitreibung resultiert, den beobachteten Temperaturverlauf erklären

kann. Wird die Scherspannung in dem RG-Modell ausgelassen, so kehrt sich die Temperaturabhängigkeit um und zeigt dann ein vergleichbares Verhalten wie in den Molekulardynamik-Simulationen, welche ebenfalls die Scherspannung nicht einbeziehen. In den MD-Simulationen zeigte eine erhöhte Normalkraft den gleichen Effekt wie eine erhöhte Scherkraft in dem RG-Modell. Beide externen Kräfte führten durch den Eyring-Term in gleicher Form zu einer Reduktion der effektiven Energiebarriere für die Bindungsformation.

Die Steigung des logarithmischen Fits, also die Alterungsrate, nahm mit der Temperatur zu. Genauer konnten sogar zwei Bereiche mit unterschiedlicher linearer Steigung der Alterungsrate unterschieden werden, wobei für niedrige Temperaturen die Steigung der Alterungsrate geringer und bei höheren Temperaturen größer war. An diesem Punkt wurde in dem RG-Modell die Verteilung der Energiebarrieren zur Bindungsformation relevant. War diese Verteilungsfunktion konstant, so ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Alterungsrate von der Temperatur. Wurde eine Verteilungsfunktion verwendet, welche zwei unterschiedliche Niveaus hat, konnten auch zwei Steigungen in der Alterungsrate mit dem Modell abgebildet werden. Um die Ergebnisse des Experiments gut abzubilden sollte die Verteilungsfunktion bei niedrigen Energien hoch und bei höheren Energien niedriger sein. Genau eine solche Form der Verteilungsfunktion wird in der Literatur als Ergebnis von MD-Simulationen berichtet. Für eine gute Übereinstimmung zwischen RG-Modell und Experiment war auch hier die Scherspannung wichtig. Bei konstanter Scherspannung müsste die Reihenfolge der Niveaus in der Verteilungsfunktion getauscht werden, um den Verlauf der Alterungsrate im Experiment abzubilden. Erst durch die temperaturabhängige Scherspannung stimmte die im RG-Modell nötige Verteilungsfunktion mit der aus der Literatur überein. Aus den MD-Simulationen, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ergab sich ein linearer Verlauf der Alterungsrate. Hier konnte die MD-Simulation also nicht das Experiment nachbilden, da konstante externe Kräfte angenommen wurden. Nach dem RG-Modell ist zu erwarten, dass bei Temperaturen $T \geq 420$ K eine dritte Steigung der Alterungsrate beobachtet werden kann, hierfür sind jedoch weiterführende Experimente notwendig.

Zusätzlich konnte bei der Kontaktalterung im Experiment auch innerhalb einzelner Kurven ein Übergang zwischen zunächst schnellerer und später langsamerer Kontaktalterung beobachtet werden. Durch die Einführung der Verteilungsfunktion mit zwei Niveaus in dem RG-Modell wurde auch genau ein solcher Verlauf abgebildet, wobei sogar der dafür relevante Temperaturbereich bei Experiment und RG-Modell

übereinstimmten.

Das hier entwickelte RG-Modell war also in der Lage, sämtliche Aspekte der im Experiment beobachteten Kontaktalterung zu beschreiben, wobei sämtliche Phänomene durch plausible physikalischen Ursachen abgebildet wurden. In einem letzten Schritt wurde für diese Materialkombination das RG-Modell erweitert um die Möglichkeit des Bindungsbruchs. Dieser Aspekt sollte einen Übergang zu den Messungen der Haftreibung liefern, der üblichen Messgröße für die Kontaktalterung. Anhand einer einfachen, von Scherspannung unbeeinflussten Energiebarriere ergaben sich maximale Bindungskonzentrationen kleiner 100%. Diese wären jedoch erst bei Haltezeiten zu beobachten, welche weitaus länger sind als in diesem Experiment realisierbar war. Anhand der verfügbaren Daten konnten keine konkreten Schlüsse abgeleitet werden, da keine weiteren Aspekte in der beobachteten Kontaktalterung zu erklären waren. Jedoch stellte diese Erweiterung des Bindungsbruchs eine Möglichkeit zur Verwendung des Modells in weiterführenden Studien dar, welche spezifisch auf die Analyse des Bindungsbruchs ausgelegt sind.

Mit dem gut funktionierenden RG-Modell konnte dann auch die Kontaktalterung mit der Diamantspitze auf SiO_2 sowie $\text{Si}(111)$ interpretiert werden. Bei Diamant auf SiO_2 wurde ebenfalls bei jeder Temperatur eine logarithmische Kontaktalterung beobachtet und dementsprechend auch mit einer logarithmischen Funktion gefittet (vgl. Kap. 7.2). Der Offset nahm tendenziell mit zunehmender Temperatur ab, vergleichbar zu den Beobachtungen bei SiO_2 auf SiO_2 . Die temperaturabhängige Alterungsrate zeigte zwei unterschiedliche Steigungen, wobei bei niedrigen Temperaturen eine hohe Steigung und bei hohen Temperaturen eine niedrige Steigung beobachtet wurde. Also war die Reihenfolge der Steigungen im Vergleich zu SiO_2 auf SiO_2 getauscht. Da es sich nun um eine andere Materialkombination handelte, war auch mit anderen chemischen Bindungen zu rechnen. Für die Verteilungsfunktion kam es genau auf diese chemischen Bindungen an und es lag nahe, dass zwei unterschiedliche Materialsysteme auch verschiedene Verteilungsfunktionen für die Modellierung benötigten. Da hier die Steigungen der Alterungsrate in umgekehrter Reihenfolge wie bei SiO_2 auf SiO_2 auftraten, sollte auch die Reihenfolge von hohem und niedrigem Niveau der Verteilungsfunktion vertauscht sein. Es lag jedoch zu Diamant auf SiO_2 keine Literatur vor, in welcher die Verteilungsfunktion für diesen Fall berechnet wurde. Ohne weitere Anhaltspunkte zu haben, wie die Verteilungsfunktion aussehen und insbesondere auch bei welchen Energiebereichen diese ungleich Null sein sollte, wurde auf eine weiterführende Analyse der möglichen zugrundeliegenden Verteilungsfunktion

verzichtet.

Zuletzt wurde die Kontaktalterung bei der Materialkombination Diamant auf Si(111) diskutiert (vgl. Kap. 7.3). Nach den Messungen konnten auf der Probe deutlich sichtbare Strukturen beobachtet werden, deren Wachstum vermutlich bei den ersten Haltezeiten an dem Haltepunkt der Scanlinie erzeugt werden. Daher wurden nur die jeweils zweiten Messungen ausgewertet. Auch für diese Materialkombination konnte eine logarithmische Kontaktalterung beobachtet werden, wobei hier der Anfang des logarithmischen Bereichs beobachtet wurde. Der Offset zeigte in den Fits eine positive Temperaturabhängigkeit, jedoch wurde in den Daten des Experiments ein annähernd gleicher Anfangswert beobachtet. Die Alterungsrate nahm mit der Temperatur ab und war damit deutlich unterschiedlich zu den davor gemessenen Probensystemen. Insbesondere da es sich jeweils um den Beginn der Kontaktalterung handelt, konnte diese Messreihe nicht analog zu den anderen Materialkombinationen über eine angepasste Verteilungsfunktion der Energiebarrieren zur Bindungsformation erklärt werden. Es wurde daher davon ausgegangen, dass die Ausbildung der Erhebungen auf der Probe eine mögliche Kontaktalterung überlagert und unbestimmbar macht.

Es wurde außerdem ein graduelles Aufbrechen des Kontaktes untersucht, wofür aus allen Datenpunkten vor Erreichen der Haftreibung die momentane Kontaktsteifigkeit bestimmt wurde (vgl. Kap. 7.4). Dabei wurde beobachtet, dass bei sämtlichen Messungen eines Tupels aus Temperatur und Haltezeit die Kontaktsteifigkeit anfänglich eine schmale Normalverteilung zeigte. Der weitere Verlauf hing dann von der Spitze ab. Für die Siliziumspitze auf thermisch oxidiertem Silizium konnte der Aufbruchprozess kaum aufgelöst werden, die gemessenen Kontaktsteifigkeiten meistens waren entweder in der anfänglichen Verteilung enthalten oder der Kontakt war aufgebrochen. Auf dem nativen Silizium zeigt sich ein Aufbruchprozess, welcher über mehrere Nanometer gestreckt sein konnte. Dabei wurden teilweise über längere Strecken verschwindend geringe Kontaktsteifigkeiten gemessen werden, obwohl die Reibung dabei deutlich über dem Gleitreibungsniveau lag. Bei der dabei verwendeten Spitze gab es also Zustände, welche weder durch Haftreibung noch durch Gleitreibung eindeutig charakterisiert werden konnten. Es wurde erläutert, wieso es naheliegend ist, dass die Diskrepanzen zwischen den Messungen an der Spitze und nicht an der Probe liegen.

Insgesamt konnte also die Kontaktalterung des Modellsystems von SiO_2 - SiO_2 -Kontakten mit dem eigens entwickelten Reaktionsgeschwindigkeits-Modell vollständig erklärt werden. Für die Modellierung waren die temperaturabhängige Scherspannung der Spitze und die Verteilungsfunktion der Energiebarrieren zur Bindungsformation

die wesentlichen Aspekte, um die Kontaktalterung mit Hilfe von chemischen Bindungen in der Grenzfläche zu erklären. Das Modell liefert folglich eine Grundlage zur Erklärung von Kontaktalterung und sollte sich auch leicht an weitere Materialkombinationen anpassen lassen, insbesondere wenn die Verteilungsfunktion der Energiebarrieren dafür bekannt sind. Außerdem konnte anhand der Daten eine Kriechgeschwindigkeit der Spitze während der Haltephase präzise ermittelt werden, ein Aspekt der selten in der Modellierung beachtet wird. Jedoch dieser Aspekt auch hier nicht direkt relevant für die Beschreibung der Kontaktalterung. Es konnte außerdem temperaturabhängiger Verschleiß beobachtet werden, wobei bisher nur wenige Studien existieren, welche explizit die Temperatur bei Reibungsmessungen berücksichtigen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der graduelle Aufbruchprozess bei der Haftreibung einen signifikanten Einfluss hat. Insbesondere konnten Zustände beobachtet werden, welche weder eindeutig der Gleitreibung oder der Haftreibung zugeordnet werden können. Es konnten einige Aspekte von Reibungsprozessen, insbesondere der Kontaktalterung, erklärt werden, jedoch erfordert die Überprüfung der Allgemeingültigkeit davon sowie die Aufklärung von temperaturabhängiger Reibung, dem Kriechen der Spitze während der Haltephase, der temperaturabhängigen Verschleiß sowie die Details der Dynamik des Aufbruchs eines Kontaktes noch weitere Untersuchungen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde nur durch die Unterstützung der folgenden Personen möglich, denen ich dafür ausdrücklich danken möchte:

- Prof. Dr. André Schirmeisen, meinem Doktorvater, ohne den diese Arbeit undenkbar wäre. Sein beständiges Interesse an dem Thema der Nanotribologie sowie sein Enthusiasmus waren sehr motivierende Faktoren. Außerdem möchte ich ihm für die fruchtbaren Diskussionen über die Rasterkraftmikroskopie danken, welche zu wichtigen Fortschritten dieser Arbeit führten,
- Dr. Dirk Dietzel für seine große Hilfe bei der Einführung in das AFM und die intensive Betreuung während der Arbeit und außerdem für die Korrekturen an der Dissertation,
- Prof. Dr. Michael Dürr, Prof. Dr. Peter Klar sowie Prof. Dr. Simone Sanna für die Teilnahme an der Prüfungskommission zu dieser Arbeit,
- meinen Kollegen, von denen viele im Laufe der Jahre zu Freunden geworden sind und die die Zeit im und außerhalb des Büros bereichert haben, insbesondere auch für viele fruchtbare Diskussionen, auch wenn diese nicht immer auf die Arbeit bezogen waren. Das Mondlicht ist dabei nur eine der vielen Erinnerungen an diese Zeit,
- meiner Mutter Heidi, meinem Vater Hans-Dieter, welcher diesen Arbeit leider nicht mehr lesen kann, und meiner Großmutter Liesl, für ihre große Unterstützung seit meiner Kindheit an,
- meinen Freunden, insbesondere Tamara, Stephanie und Steffen, Meike, Jan, Christian, Maxi, Christian und Laura
- und besonders meinem Bruder, mit dem es Freude macht die Grenzen meines Verständnisses von Physik zu finden und für wichtige sprachliche Korrekturen in meinen Arbeiten.

Literaturverzeichnis

- Alder, B. J. and Wainwright, T. E. (1959). Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466.
- Alexander, S., Hellemans, L., Marti, O., Schneir, J., Elings, V., Hansma, P. K., Longmire, M., and Gurley, J. (1989). An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever. *Journal of Applied Physics*, 65(1):164–167.
- Ansari, Z. A., Tomitori, M., and Arai, T. (2006). Evidence of temperature dependence of initial adsorption sites of Ge atoms on Si(111)-7x7. *Applied Physics Letters*, 88(17):171902.
- Barel, I., Filippov, A. E., and Urbakh, M. (2012). Formation and rupture of capillary bridges in atomic scale friction. *The Journal of Chemical Physics*, 137(16):164706.
- Barel, I., Urbakh, M., Jansen, L., and Schirmeisen, A. (2010). Multibond Dynamics of Nanoscale Friction: The Role of Temperature. *Physical Review Letters*, 104(6):066104.
- Barel, I., Urbakh, M., Jansen, L., and Schirmeisen, A. (2011). Unexpected temperature and velocity dependencies of atomic-scale stick-slip friction. *Physical Review B*, 84(11):115417.
- Bartlett, B. W. (1944). Coefficients of Friction Greater than Unity. *American Journal of Physics*, 12(1):48–48.
- Bartz, W. J. (1988). *Zur Geschichte der Tribologie*. Expert-Verlag GmbH.
- Bassani, R. and D’Acunto, M. (2000). Nanotribology: tip-sample wear under adhesive contact. *Tribology International*, 33(7):443–452.
- Baumberger, T. and Caroli, C. (2006). Solid friction from stick-slip down to pinning and aging. *Advances in Physics*, 55(3-4):279–348.

- Beyer, M. K. (2000). The mechanical strength of a covalent bond calculated by density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 112(17):7307–7312.
- Bhushan, B. (2008). *Nanotribology and Nanomechanics*. Springer Berlin Heidelberg.
- Bilas, P., Romana, L., Kraus, B., Bercion, Y., and Mansot, J. L. (2004). Quantitative characterization of friction coefficient using lateral force microscope in the wearless regime. *Review of Scientific Instruments*, 75(2):415–421.
- Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. (1982). Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61.
- Bowden, F. P. and Tabor, D. (1942). Mechanism Of Metallic Friction. *Nature*, 150(3798):197–199.
- Brace, W. F. and Byerlee, J. D. (1966). Stick-slip as a mechanism for earthquakes. *Science*, 153(3739):990–992.
- Braun, O. M. and Kivshar, Y. S. (1998). Nonlinear dynamics of the Frenkel–Kontorova model. *Physics Reports*, 306(1-2):1–108.
- Braun, O. M., Peyrard, M., Bortolani, V., Franchini, A., and Vanossi, A. (2005). Transition from smooth sliding to stick-slip motion in a single frictional contact. *Physical Review E*, 72(5).
- Burnham, N. A., Colton, R. J., and Pollock, H. M. (1993). Interpretation of force curves in force microscopy. *Nanotechnology*, 4(2):64–80.
- Cao, Y. and Chen, X. B. (2014). A Survey of Modeling and Control Issues for Piezo-electric Actuators. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 137(1):014001.
- Carpick, R. W., Ogletree, D., and Salmeron, M. (1999). A General Equation for Fitting Contact Area and Friction vs Load Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(2):395–400.
- Chabal, Y. J., Culbertson, R. J., Feldman, L. C., and Rowe, J. E. (1981). Si(111): Ni surface studies by AES, UPS, LEED, and ion scattering. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18(3):880–882.

- Charrault, E., Gauthier, C., Marie, P., and Schirrer, R. (2008). Structural recovery (physical ageing) of the friction coefficient of polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(13):1337–1347.
- Cowen, B. J. and El-Genk, M. S. (2015). On force fields for molecular dynamics simulations of crystalline silica. *Computational Materials Science*, 107:88–101.
- Craciun, A. D., Gallani, J. L., and Rastei, M. V. (2016). Stochastic stick–slip nanoscale friction on oxide surfaces. *Nanotechnology*, 27(5):055402.
- Custer, J. S., Thompson, M. O., Jacobson, D. C., Poate, J. M., Roorda, S., Sinke, W. C., and Spaepen, F. (1994). Density of amorphous Si. *Applied Physics Letters*, 64(4):437–439.
- Deng, K. and Ko, W. H. (1992). A study of static friction between silicon and silicon compounds. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2(1):14–20.
- Derjaguin, B., Muller, V., and Toporov, Y. (1975). Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53(2):314–326.
- Dieterich, J. H. and Kilgore, B. D. (1994). Direct observation of frictional contacts: New insights for state-dependent properties. *Pure and Applied Geophysics*, 143(1-3):283–302.
- Drummond, C., Israelachvili, J., and Richetti, P. (2003). Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Physical Review E*, 67(6).
- Evstigneev, M., Schirmeisen, A., Jansen, L., Fuchs, H., and Reimann, P. (2006). Force Dependence of Transition Rates in Atomic Friction. *Physical Review Letters*, 97(24).
- Eyring, H. (1936). Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *The Journal of Chemical Physics*, 4(4):283–291.
- Feiler, A., Attard, P., and Larson, I. (2000). Calibration of the torsional spring constant and the lateral photodiode response of frictional force microscopes. *Review of Scientific Instruments*, 71(7):2746–2750.
- Feldmann, M. (2013). *Nanoparticle Friction and Contact Ageing*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universitaet Giessen.

- Feldmann, M., Dietzel, D., Fuchs, H., and Schirmeisen, A. (2014). Influence of Contact Aging on Nanoparticle Friction Kinetics. *Physical Review Letters*, 112(15):155503.
- Feldmann, M., Dietzel, D., Tekiel, A., Topple, J., Grütter, P., and Schirmeisen, A. (2016). Universal Aging Mechanism for Static and Sliding Friction of Metallic Nanoparticles. *Physical Review Letters*, 117(2).
- Filippov, A. E., Klafter, J., and Urbakh, M. (2004). Friction through Dynamical Formation and Rupture of Molecular Bonds. *Physical Review Letters*, 92(13).
- Foster, A. and Hofer, W. (2006). *Scanning Probe Microscopy*. Springer New York.
- Frenkel, J. (1926). Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper. *Zeitschrift fuer Physik*, 37(7-8):572–609.
- Gahr, K. H. Z. (1985). Tribologie: Reibung - Verschleiss - Schmierung. *Naturwissenschaften*, 72(5):260–267.
- Gatzen, H. H., Saile, V., and Leuthold, J. (2015). Vacuum Technology. In *Micro and Nano Fabrication*, pages 7–63. Springer Berlin Heidelberg.
- Gerthsen, C. (2006). *Physik*, volume 23. Prof. Dr. Dieter Meschede.
- Giessibl, F. J. (1995). Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*, 267(5194):68–71.
- Giessibl, F. J. (2000). Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy. *Science*, 289(5478):422–425.
- Gnecco, E., Bennewitz, R., Gyalog, T., Loppacher, C., Bammerlin, M., Meyer, E., and Güntherodt, H. J. (2000). Velocity dependence of atomic friction. *Physical Review Letters*, 84(6):1172–1175.
- Gnecco, E. and Meyer, E., editors (2015). *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Springer International Publishing.
- Gotsmann, B. and Lantz, M. A. (2008). Atomistic Wear in a Single Asperity Sliding Contact. *Physical Review Letters*, 101(12).
- Gotsmann, B. and Lantz, M. A. (2012). Quantized thermal transport across contacts of rough surfaces. *Nature Materials*, 12(1):59–65.

- Greenwood, J. and Williamson, J. (1966). Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 295:300.
- Gysin, U., Rast, S., Kisiel, M., Werle, C., and Meyer, E. (2011). Low temperature ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope in the pendulum geometry. *Review of Scientific Instruments*, 82(2):023705.
- Göddenhenrich, T., Lemke, H., Hartmann, U., and Heiden, C. (1990). Force microscope with capacitive displacement detection. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(1):383–387.
- Hall, J. J. (1967). Electronic Effects in the Elastic Constants of n-Type Silicon. *Physical Review*, 161(3):756–761.
- Hamaker, H. (1937). The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10):1058–1072.
- Harrison, J. A., Colton, R. J., White, C. T., and Brenner, D. W. (1993). Effect of atomic-scale surface roughness on friction: A molecular dynamics study of diamond surfaces. *Wear*, 168(1-2):127–133.
- Hertz, H. (1881). Ueber die Beruehrung fester elastischer Koerper. *Journal fuer reine und angewandte Mathematik*, 92:156.
- Hopcroft, M. A., Nix, W. D., and Kenny, T. W. (2010). What is the Youngs Modulus of Silicon? *Journal of Microelectromechanical Systems*, 19(2):229–238.
- Hrma, P., Han, W., and Cooper, A. (1988). Thermal healing of cracks in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102(1-3):88–94.
- Hunklinger, S. and Kittel, C. (2005). *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissensch. Vlg.
- Jansen, L., Hoelscher, H., Fuchs, H., and Schirmeisen, A. (2010). Temperature Dependence of Atomic-Scale Stick-Slip Friction. *Physical Review Letters*, 104(25).
- Jarvis, S. P., Oral, A., Weihs, T. P., and Pethica, J. B. (1993). A novel force microscope and point contact probe. *Review of Scientific Instruments*, 64(12):3515–3520.
- Johnson, K. L., Kendall, K., and Roberts, A. D. (1971). Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 324(1558):301–313.

- Jousten, K. and Nakhosteen, C. B. (2016). *Handbook of Vacuum Technology*, volume 2. Wiley-VCH.
- Jung, H. and Gweon, D.-G. (2000). Creep characteristics of piezoelectric actuators. *Review of Scientific Instruments*, 71(4):1896–1900.
- Kato, K. (2000). Wear in relation to friction — a review. *Wear*, 241(2):151–157.
- Krylov, S. Y., Jinesh, K. B., Valk, H., Dienwiebel, M., and Frenken, J. W. M. (2005). Thermally induced suppression of friction at the atomic scale. *Physical Review E*, 71(6).
- Kuznetsov, A. Y. and Svensson, B. G. (1995). Nickel atomic diffusion in amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, 66(17):2229–2231.
- Landman, U., Luedtke, W., and Ringer, E. M. (1992). Atomistic mechanisms of adhesive contact formation and interfacial processes. *Wear*, 153(1):3–30.
- Lennard-Jones, J. E. (1931). Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461–482.
- Li, A., Liu, Y., and Szlufarska, I. (2014). Effects of Interfacial Bonding on Friction and Wear at Silica/Silica Interfaces. *Tribology Letters*, 56(3):481–490.
- Li, Q., Tullis, T. E., Goldsby, D., and Carpick, R. W. (2011). Frictional ageing from interfacial bonding and the origins of rate and state friction. *Nature*, 480(7376):233–236.
- Li, Z. and Szlufarska, I. (2018). Multiphysics model of chemical aging in frictional contacts. *Physical Review Materials*, 2(6).
- Liebhauer, M., Bass, U., Bayersdorfer, P., Geurts, J., Speiser, E., Räthel, J., Baumann, A., Chandola, S., and Esser, N. (2014). Surface phonons of the Si(111)-(7x7) reconstruction observed by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 89(4).
- Liu, Y. and Szlufarska, I. (2012). Chemical Origins of Frictional Aging. *Physical Review Letters*, 109(18):186102.
- Marchetto, D., Rota, A., Calabri, L., Gazzadi, G., Menozzi, C., and Valeri, S. (2008). AFM investigation of tribological properties of nano-patterned silicon surface. *Wear*, 265(5-6):577–582.

- Margenau, H. (1939). Van der waals forces. *Reviews of Modern Physics*, 11(1):1–35.
- Marone, C. (1998). Laboratory-derived friction laws and their application to seismic faulting. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26(1):643–696.
- Martin, C. R. (2005). Materials Science: Expanding the Molecular Electronics Toolbox. *Science*, 309(5731):67–68.
- Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R., and Chiang, S. (1987). Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface. *Physical Review Letters*, 59(17):1942–1946.
- Maugis, D. (1992). Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 150(1):243–269.
- Mazo, J. J., Dietzel, D., Schirmeisen, A., Vilhena, J., and Gnecco, E. (2017). Time Strengthening of Crystal Nanocontacts. *Physical Review Letters*, 118(24):246101.
- Medyanik, S. N., Liu, W. K., Sung, I.-H., and Carpick, R. W. (2006). Predictions and Observations of Multiple Slip Modes in Atomic-Scale Friction. *Physical Review Letters*, 97(13).
- Mo, Y., Turner, K. T., and Szlufarska, I. (2009). Friction laws at the nanoscale. *Nature*, 457(7233):1116–1119.
- Morita, M., Ohmi, T., Hasegawa, E., Kawakami, M., and Ohwada, M. (1990). Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3):1272–1281.
- Nakatani, M. (2001). Conceptual and physical clarification of rate and state friction: Frictional sliding as a thermally activated rheology. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106(B7):13347–13380.
- Nonnenmacher, M. (1991). Scanning force microscopy with micromachined silicon sensors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(2):1358.
- Peguiron, A., Moras, G., Walter, M., Uetsuka, H., Pastewka, L., and Moseler, M. (2016). Activation and mechanochemical breaking of C–C bonds initiate wear of diamond (110) surfaces in contact with silica. *Carbon*, 98:474–483.

- Persson, B., Albohr, O., Mancosu, F., Peveri, V., Samoilov, V., and Sivebaek, I. (2003). On the nature of the static friction, kinetic friction and creep. *Wear*, 254(9):835–851.
- Persson, B. N. J. (1995). Theory of friction: Stress domains, relaxation, and creep. *Physical Review B*, 51(19):13568–13585.
- Persson, B. N. J. (2000). *Sliding Friction*. Springer-Verlag GmbH.
- Persson, B. N. J., Albohr, O., Tartaglino, U., Volokitin, A. I., and Tosatti, E. (2004). On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(1):R1–R62.
- Petzold, C., Koch, M., and Bennewitz, R. (2018). Friction force microscopy of tribochemistry and interfacial ageing for the SiO_x/Si/Au system. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9:1647–1658.
- Pita, M., Kraemer, M., Zhou, J., Poghossian, A., Schoening, M. J., Fernandez, V. M., and Katz, E. (2008). Optoelectronic Properties of Nanostructured Ensembles Controlled by Biomolecular Logic Systems. *ACS Nano*, 2(10):2160–2166.
- Popov, V. L. and Gray, J. A. T. (2012). Prandtl-Tomlinson model: History and applications in friction, plasticity, and nanotechnologies. *Zeitschrift fuer Angewandte Mathematik und Mechanik*, 708(9):683–708.
- Prandtl, L. (1928). Ein Gedankenmodell zur kinetischen Theorie der festen Koerper. *Zeitschrift fuer Angewandte Mathematik und Mechanik*, 8(2):6–106.
- Rice, J. R. and Ruina, A. L. (1983). Stability of Steady Frictional Slipping. *Journal of Applied Mechanics*, 50:343.
- Rimsza, J. M., Yeon, J., van Duin, A. C. T., and Du, J. (2016). Water Interactions with Nanoporous Silica: Comparison of ReaxFF and ab Initio based Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(43):24803–24816.
- Ruina, A. L. (1983). Slip Instability and State Variable Friction Laws. *Journal of Geophysical Research*, 88(B12):10359–10370.
- Sang, Y., Dube, M., and Grant, M. (2001). Thermal Effects on Atomic Friction. *Physical Review Letters*, 87(17):174301.

- Sang, Y., Dubé, M., and Grant, M. (2008). Dependence of friction on roughness, velocity, and temperature. *Physical Review E*, 77(3).
- Sasaki, S. (1989). The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride. *Wear*, 134(1):185–200.
- Schirmeisen, A., Jansen, L., Hölscher, H., and Fuchs, H. (2006). Temperature dependence of point contact friction on silicon. *Applied Physics Letters*, 88(12):123108.
- Scholz, C. H. (1998). Earthquakes and friction laws. *Nature*, 391(6662):37–42.
- Schwarz, U. (2003). A generalized analytical model for the elastic deformation of an adhesive contact between a sphere and a flat surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(1):99–106.
- Schwarz, U. D., Köster, P., and Wiesendanger, R. (1996). Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments. *Review of Scientific Instruments*, 67(7):2560–2567.
- Schönenberger, C. and Alvarado, S. F. (1989). A differential interferometer for force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 60(10):3131–3134.
- Shao, Y., Jacobs, T. D. B., Jiang, Y., Turner, K. T., Carpick, R. W., and Falk, M. L. (2017). Multibond Model of Single-Asperity Tribochemical Wear at the Nanoscale. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(40):35333–35340.
- Sheehan, P. (2005). The wear kinetics of NaCl under dry nitrogen and at low humidities. *Chemical Physics Letters*, 410(1-3):151–155.
- Spijker, P., Anciaux, G., and Molinari, J.-F. (2013). Relations between roughness, temperature and dry sliding friction at the atomic scale. *Tribology International*, 59:222–229.
- Stahl, U., Yuan, C. W., de Lozanne, A. L., and Tortonesi, M. (1994). Atomic force microscope using piezoresistive cantilevers and combined with a scanning electron microscope. *Applied Physics Letters*, 65(22):2878–2880.
- Stark, R. W., Schitter, G., and Stemmer, A. (2004). Velocity dependent friction laws in contact mode atomic force microscopy. *Ultramicroscopy*, 100(3-4):309–317.

- Taylor, S. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8):1273–1285.
- Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D., and Mamin, H. J. (1990). Localized charge force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(1):374–377.
- Tian, K., Gosvami, N. N., Goldsby, D. L., Liu, Y., Szlufarska, I., and Carpick, R. W. (2017). Load and Time Dependence of Interfacial Chemical Bond-Induced Friction at the Nanoscale. *Physical Review Letters*, 118(7).
- Tomlinson, G. (1929). CVI.A molecular theory of friction. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 7(46):905–939.
- Tshiprut, Z., Filippov, A., and Urbakh, M. (2008). Effect of tip flexibility on stick–slip motion in friction force microscopy experiments. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(35):354002.
- van Baarle, D. W., Krylov, S. Y., Beck, M. E. S., and Frenken, J. W. M. (2018). On the non-trivial origin of atomic-scale patterns in friction force microscopy. *Tribology Letters*, 67(1).
- Vanossi, A., Manini, N., Urbakh, M., Zapperi, S., and Tosatti, E. (2013). Colloquium: Modeling friction: From nanoscale to mesoscale. *Reviews of Modern Physics*, 85(2):529–552.
- Varenberg, M., Etsion, I., and Halperin, G. (2003). An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 74(7):3362–3367.
- Vigil, G., Xu, Z., Steinberg, S., and Israelachvili, J. (1994). Interactions of Silica Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165(2):367–385.
- Vorholzer, M. and Vilhena, G. (2019). Temperature Activates Contact Ageing in Silica Nanocontacts. *in preparation*.
- Wagner, V., Dullaart, A., Bock, A.-K., and Zweck, A. (2006). The emerging nanomedicine landscape. *Nature Biotechnology*, 24(10):1211–1217.
- Wang, M., Duan, F., and Mu, X. (2019). Effect of Surface Silanol Groups on Friction and Wear between Amorphous Silica Surfaces. *Langmuir*, 35(16):5463–5470.

- Wang, M. and Duan, F.-L. (2017). Atomic-level wear behavior of sliding between silica (010) surfaces. *Applied Surface Science*, 425:1168–1175.
- Wisniak, J. (2005). Guillaume Amontons. *Revista CENIC Ciencias Quimicas*, 36(3).
- Zwörner, O., Hölscher, H., Schwarz, U., and Wiesendanger, R. (1998). The velocity dependence of frictional forces in point-contact friction. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66(7):S263–S267.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der "Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis" niedergelegt sind, eingehalten.