

Nanotribologische Untersuchungen  
von ultradünnen Wasserfilmen auf  
hydrophoben und hydrophilen  
Siliziumoberflächen

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

– Dr. rer. nat. –

der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technische Universität Ilmenau

vorgelegt von

Diplomphysiker Andreas Opitz

geboren am 09.11.1972 in Köthen/Anhalt

Gutachter:

Prof. Dr. M. Scherge, IAVF Antriebstechnik AG Karlsruhe

Prof. Dr. Th. Schimmel, Universität Karlsruhe

Prof. Dr. B. Stühn, Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 24. September 2002

Tag der öffentlichen Aussprache: 12. Februar 2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und Zielstellung</b>	<b>4</b>
	Geschichte der Tribologie . . . . .	4
	Mikrosystemtechnik . . . . .	5
	Messgeräte der Mikro- und Nanotribologie . . . . .	7
	Stand der Forschung . . . . .	9
	Zielstellung . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Vorbetrachtungen</b>	<b>15</b>
2.1	Nanotribologie . . . . .	15
2.1.1	Grenzreibung . . . . .	16
	Newtonsche Flüssigkeit . . . . .	16
2.1.2	Festkörperreibung und Kontaktmodelle . . . . .	17
	Bowden-Tabor-Modell . . . . .	18
	Maugis-Modell . . . . .	18
	Atomare Reibung . . . . .	25
2.2	Dissipationsmechanismen . . . . .	26
	Phononische Reibung . . . . .	27
	Elektronische Reibung . . . . .	28
	Viskose Dissipation . . . . .	28
2.3	Wechselwirkungskräfte . . . . .	28
2.3.1	Oberflächenenergie und Kapillarkraft . . . . .	29
2.3.2	Coulomb-Wechselwirkung . . . . .	30
2.3.3	Van-der-Waals-Wechselwirkung . . . . .	31
2.3.4	Elektrochemische Doppellagenkraft . . . . .	32
2.4	Materialien . . . . .	34
2.4.1	Reines Silizium und Oberflächenmodifizierungen . . . . .	34
2.4.2	Siliziumoxid und Oberflächenmodifizierungen . . . . .	35
2.4.3	Wasser . . . . .	37
	Wasser an Oberflächen . . . . .	38
	Wasserschichten in begrenzter Geometrie . . . . .	41

<b>3</b>	<b>Messaufbau und Probenpräparation</b>	<b>42</b>
3.1	Aufbau des SFM/STM . . . . .	42
3.1.1	Ultrahochvakuum-Anlage . . . . .	42
3.1.2	Rastersondenmikroskop . . . . .	45
3.1.3	Cantilever . . . . .	49
3.2	Messung und Kalibrierung . . . . .	50
3.2.1	Adhäsionskraft . . . . .	50
3.2.2	Reibungskraft . . . . .	51
3.2.3	Kalibrierung . . . . .	52
3.2.4	Messung der Wasserschichtdicke . . . . .	53
3.3	Proben . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>61</b>
4.1	Tribologische Eigenschaften während der Verringerung des Wasserpartialdruckes . . . . .	62
4.1.1	Verringerung des Wasserpartialdruckes . . . . .	62
4.1.2	Wasserschichtdicke . . . . .	63
4.1.3	Hydrophiles Siliziumoxid . . . . .	68
4.1.4	Hydrophobes Silizium . . . . .	76
4.2	Tribologische Eigenschaften während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes . . . . .	78
4.2.1	Wasserangebot . . . . .	78
4.2.2	Hydrophiles und hydrophobes Siliziumoxid . . . . .	80
4.3	Vergleich der Messungen auf hydrophilem Siliziumoxid . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>88</b>
<b>A</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>92</b>
<b>B</b>	<b>Wichtige physikalische Größen</b>	<b>93</b>

# Kapitel 1

## Einführung und Zielstellung

Die fortschreitende Miniaturisierung mechanischer und elektronischer Bauteile erfordert eine verstärkte Zusammenarbeit von Tribologie und Oberflächenwissenschaft. Je kleiner die Bauelemente sind, desto größer ist die Oberfläche in Relation zum Volumen des Bauelementes. In der Tribologie hat die Oberfläche der Reibpartner einen sehr großen Einfluss auf die Reibungskraft und den Verschleiß. Nach einem kurzen geschichtlichen Abriss wird auf die Probleme der Mikrosystemtechnik aus der Sicht der Tribologie eingegangen. Anschließend werden die Messgeräte der Mikro- und Nanotribologie vorgestellt. Aus der Literatur bekannte Messergebnisse werden gezeigt und die Zielstellung dieser Arbeit abgeleitet.

### Geschichte der Tribologie

Die Geschichte der Reibung wurde vor über 5500 Jahren begründet [1, 2]. Zum Transport der riesigen Statuen benutzten die alten Ägypter Schmiermittel, die unter die Statue gegossen wurden und somit die Reibungskraft verringerten. Leonardo da Vinci (1452-1519) führte die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen zur Reibung durch und führte das Konzept des Reibungskoeffizienten als Verhältnis zwischen Reibungskraft und Normalkraft ein. 1699 erkannte Guillaume Amontons (1663-1705) die direkte Proportionalität zwischen Reibungskraft und Normalkraft und fand, dass die Reibungskraft unabhängig von der Kontaktfläche sei. Charles Coulomb (1736-1806) zeigte 1781 den Unterschied zwischen statischer Reibung (Haftreibung) und kinetischer Reibung (Gleitreibung). Daraus lassen sich 3 Gesetze zur Beschreibung der makroskopischen Reibung ableiten. Sie werden oft auch die „Coulombschen Gesetze“ [3] genannt.

**Gesetz von Leonardo**

Die Reibungskraft ist unabhängig von der Auflagefläche.

**Gesetz von Amonton**

Die Reibungskraft ist proportional der Normalkraft. Die statische Reibung ist größer als die kinetische Reibung.

**Gesetz von Coulomb**

Kinetische Reibung ist unabhängig von der Geschwindigkeit.

Die Unabhängigkeit der Reibungskraft von der Kontaktfläche erscheint Wissenschaftlern schon lange paradox. F. P. Bowden und D. Tabor [4] lösten das Problem, indem sie zwischen realer und scheinbarer Kontaktfläche unterschieden. Die reale Berührungsfläche zweier Körper ist auf Grund der Rauheit der Körper nur ein kleiner Teil der scheinbaren Kontaktfläche. Greenwood [5,6] zeigte, dass für raue Oberflächen das makroskopische Reibungsbild mit diesem mikroskopischen Kontaktbild der realen Kontaktfläche erklärt werden kann. Dafür wird eine Oberfläche mit einer gaußförmigen Rauheitsverteilung angenommen [5, 6].

Mit der Entwicklung des Rasterkraftmikroskopes [7] 1986 wurde erstmals ein Gerät geschaffen, mit dem neben der Topographie auch die Reibung im Bereich von Nano- bis Mikronewton mit einer Kontaktfläche von Quadratnanometern (Einzelpunktkontakte) gemessen werden kann. Heute ist es möglich, Reibungs- und Verschleissprozesse auf atomarer Ebene zu studieren [8] .

**Mikrosystemtechnik**

Die Mikrosystemtechnik beschäftigt sich mit der Forschung und Entwicklung im Bereich der Mikrostrukturtechnologie und der Realisierung von Mikrosystemen [10, 11]. Mechanisch bewegte Bauteile in den Mikrosystemen werden immer kleiner. Die kleinsten elektromechanischen Motoren haben einen Durchmesser von nur noch 2 mm [12] und werden im kleinsten Hubschrauber der Welt eingesetzt. Dieser hat 2 Motoren, ist nur 24 mm lang und kann selbstständig fliegen. Mikrozahnräder haben einen Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  und werden zu komplexen Getrieben zusammengesetzt [13]. Durch die Erfahrungen der Mikroelektronik zur Strukturierung von Silizium, ist Silizium ein häufig verwendetes Material der Mikrosystemtechnik [10, 11].

Adhäsion, Reibung und Verschleiß sind die grundlegenden Probleme, die die Laufzeit von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) begrenzen

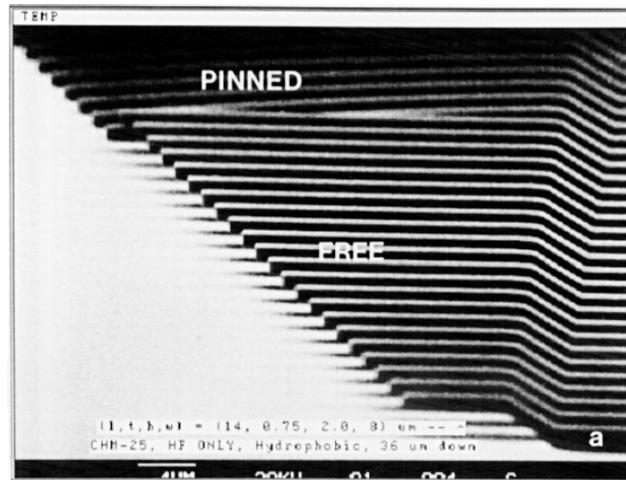


Abbildung 1.1: Anordnung aus frei hängenden Federbalken (free). Durch die Kapillarkraft und die unterschiedlichen Steifigkeiten der verschieden langen Federbalken kommt es zum Anhaften der Federbalken (pinned). Mit Hilfe dieser Strukturen kann die Oberflächenenergie bestimmt werden [9].

[14–16]. Die Adhäsion in MEMS kann mit Silizium-Federbalken verschiedener Länge (siehe Abb. 1.1) bestimmt werden [9, 16–19]. Die Adhäsionskraft wird aus der Länge und den mechanischen Eigenschaften der anhaftenden Federbalken berechnet. Hier zeigt sich, dass für höhere Luftfeuchten die Adhäsion steigt [20] und dass die Adhäsion durch Terminierung der Siliziumoberfläche mit Wasserstoff verringert werden kann [16]. Untersuchungen von Mikrogetrieben und -zahnradern zeigen, dass die Laufzeit von der Luftfeuchte und der Antriebsfrequenz abhängt [14, 15]. Die Erhöhung der Umdrehungszahl solcher Getriebe erhöht die Lebensdauer [14]. Die Erhöhung der Luftfeuchte verringert die Lebensdauer für polykristallines Silizium, zeigt aber keine Veränderung für organisch-beschichtetes Silizium [15]. Die Analyse zeigt, dass sowohl adhäsiver als auch abrasiver Verschleiß vorhanden ist [14].

Wasser hat, wie schon angedeutet, einen großen Einfluss auf Reibung und Adhäsion im Mikro- und Nanobereich. Viele Oberflächen werden durch Lagerung an Luft wasseranziehend. Meist ist der Grund, dass sich eine Oxidschicht durch den Wassereinfluss der Luft bildet [21]. Die Oxidschicht enthält OH-Gruppen an der Oberfläche, an die weitere Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen ankoppeln können. Derartige Oberflächen werden als hydrophil bezeichnet. Durch eine chemische Behandlung der Oberfläche kann diese wasserabstossend präpariert werden. Diese Oberflächen werden

hydrophob genannt. Eine solche Modifizierung der Silizium-Oberfläche kann das Entfernen des Oxides und die Terminierung mit Wasserstoff sein [16]. Weiterhin kann das Oxid genutzt werden, um organische Moleküle mit hydrophoben Endgruppen (z.B. OTS - Octadecyltrichlorosilan) an die Oberfläche zu binden [22].

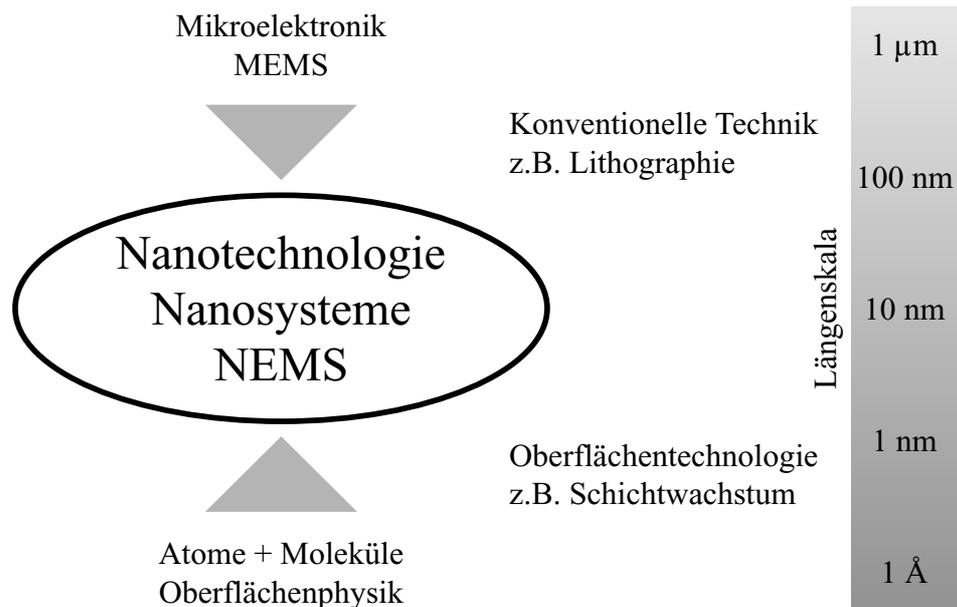


Abbildung 1.2: Einführung in nanoelektromechanische Systeme (NEMS).

Um diese mikroelektromechanischen Systeme (MEMS) noch kleiner zu dimensionieren, muss man neue Wege gehen (Abb. 1.2). Einer weiteren Verkleinerung stehen z.B. optische Grenzen der Lithographie gegenüber. Ein anderer Weg zu den nanoelektromechanischen Systemen (NEMS) beginnt in den Oberflächenwissenschaften. Die Atome und Moleküle können so manipuliert und aufgewachsen werden, dass Nanostrukturen entstehen [23, 24]. Die Vereinigung der Mikrosysteme und der atomaren/molekularen Systeme bringt den Zugang zu den Nanosystemen.

### Messgeräte der Mikro- und Nanotribologie

Für die Messung der Adhäsions- und Reibungskräfte werden in der Mikro- und Nanotribologie verschiedene Apparaturen genutzt.

### Mikrotribologie

Die Grundidee des *Oberflächen-Kraft-Apparats* (SFA) ist der punktförmige Kontakt zweier gekreuzter Zylinder [25, 26]. Der Abstand zwischen den Zylindern wird mit Mikrometerschrauben und piezoelektrischen Elementen variiert und mittels optischer Technik (Mehrstrahlen-Interferenzringe) mit einer Genauigkeit besser als 0,1 nm gemessen. Damit können die Adhäsion und die Reibung für atomar glatte und raue Materialien in Luft, in Flüssigkeiten und im Vakuum untersucht werden [25]. Weiterhin werden Flüssigkeiten untersucht, die molekulare Schichten zwischen zwei Festkörpern bilden [27, 28]. Dabei sind die Übergänge bei der Verringerung der Schichtanzahl, dem Ausdrücken von Flüssigkeitsschichten, von besonderem Interesse.

Im *Reibungs- und Adhäsionstester* wird der Kontakt zwischen einer Kugel (Durchmesser 1 - 10 mm) und einer ebenen Probe oder zwischen zwei ebenen Proben hergestellt [29]. Die Bewegung der ebenen Probe wird über piezoelektrische Elemente ausgeführt. Die Messung der Kräfte erfolgt über die Auslenkung von Glasfedern, die mit einem Laserinterferometer oder einer Faseroptik gemessen wird. Die Messung von Reibungs- und Adhäsionskräften ist sowohl für feste Materialien (z.B. Silizium) im Vakuum, in Luft und in Flüssigkeiten [22, 30, 31] als auch für Lebewesen (z.B. eine Heuschrecke) möglich [32].

Der Haftreibungskoeffizient kann durch *Gleitexperimente* mit flachen, ausgedehnten Proben an einer schiefen Ebene bestimmt werden. Während die untere Probe gedreht wird, fängt die obere Probe bei einem Winkel  $\alpha$  an zu gleiten [33]. Dabei gilt für den Reibungskoeffizienten  $\mu = \tan \alpha$ .

### Nanotribologie

Das *Reibungskraftmikroskop* [34–36] basiert auf dem Rasterkraftmikroskop (SFM) [7, 37]. Eine Spitze mit einem Endradius kleiner als 100 nm wird in den Kontakt mit einer Probe gebracht. Die Spitze ist an einem Federbalken angebracht. Durch die Auslenkung des Federbalkens werden die wirkenden Kräfte bestimmt. Zur Messung dieser Kräfte wird häufig die Strahlablenkung benutzt. Ein Lichtstrahl wird auf die Rückseite des Federbalkens geführt und das reflektierte Licht auf einem 4-Quadrantenphotodetektor ausgewertet (siehe Abschnitt 3.1.2). Damit wird die Verbiegung ( $\rightarrow$  Normalkraft) und die Torsion des Federbalkens ( $\rightarrow$  Lateral- und Reibungskraft) ermittelt. Durch die verschiedenen Messmodi [38] können unter anderem die Reibungskraft und damit Unterschiede der Oberflächenchemie (Kontaktmodus), die Wechselwirkung (Kontakt- und Nichtkontaktmodus) und die Topographie der Oberfläche bestimmt werden (Kontakt- und Nichtkontaktmodus). Leitfähige Spitzen mit einer angelegten Gleichspannung (Wechselspannung)

können benutzt werden, um elektrostatische (kapazitive) Effekte zu untersuchen. Mit Hilfe von magnetischen Spitzen ist es möglich, Magnetkraftmikroskopie zu betreiben. Das Rasterkraftmikroskop trägt auch den Namen Atomkraftmikroskop (AFM). Es ist damit möglich, die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen der Spitze und der Probe zu messen [39–41].

### Stand der Forschung

Diese Arbeit beschreibt das tribologische Verhalten zwischen verschiedenen Silizium- und Siliziumoxid-Oberflächen in Abhängigkeit von der Wasserbenetzung und -bedeckung der Oberflächen. Dazu wird ein kurzer Überblick über den Stand der Forschung in der Mikro- und Nanotribologie gegeben. Es wird auf die Adhäsions- und Reibungskraft als Funktion der Luftfeuchte und der Oberflächenchemie eingegangen. Desweiteren werden Unterschiede zwischen dem Reibungsverhalten in der Mikro- und Nanotribologie gezeigt.

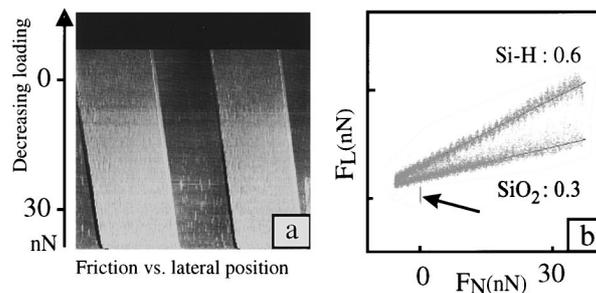


Abbildung 1.3: Ortsaufgelöste Messung der Reibungskraft (a) auf einer mit Streifen präparierten H-terminierten (helle Streifen) und oxidierten (dunkle Streifen) Si(110)-Oberfläche bei Verringerung der externen Last. Die Messung der Reibungskraft als Funktion der Normalkraft (b) für die Messung aus (a) zeigt, dass die Reibung in trockener Umgebung (Luftfeuchte  $< 2\%$ ) auf dem oxidierten Silizium kleiner ist. Der Reibungskoeffizient  $\mu$  dieser Messung ist für Si-H mit 0,6 und für SiO<sub>2</sub> mit 0,3 angegeben [42].

In vielen Untersuchungen wurden die Reibungsunterschiede für hydrophiles SiO<sub>2</sub>:Si und hydrophobes H:Si gezeigt [42, 43, 46]. Es wurden die Oberflächen in trockener Atmosphäre (Stickstoff, Argon, Ultrahochvakuum) oder in feuchter Atmosphäre (Luft) verglichen. Entsprechende Ergebnisse sind exemplarisch in Abb. 1.3 und Abb. 1.4 dargestellt. In trockener Umgebung

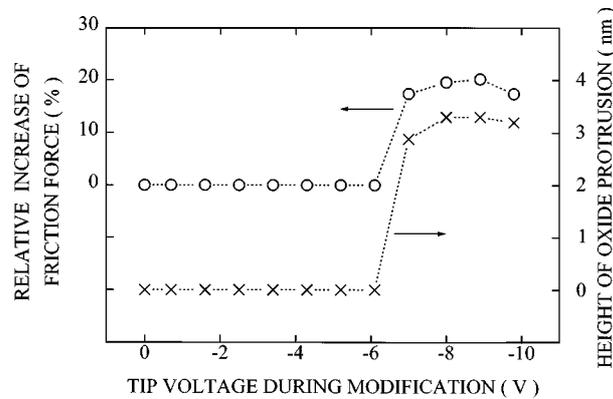


Abbildung 1.4: Messung der relativen Erhöhung der Reibungskraft als Funktion der angelegten Oxidationsspannung einer H-terminierten Si(100)-Oberfläche. Durch die Spannungspulse oxidiert die Oberfläche und die Reibung verändert sich. Bei einer Luftfeuchte von  $\sim 70\%$  ist die Reibung auf dem oxidierten Silizium größer [43].

ist die Reibung auf der H-terminierten Oberfläche höher. In feuchter Umgebung hat Siliziumoxid eine höhere Reibung. Die Unterschiede für die  $\text{SiO}_2$ :Si-Oberflächen liegen in der Wasserbedeckung. In feuchter Umgebung bildet sich ein Wasserfilm auf der Oberfläche und es wirkt die Kapillarkraft, die die Reibung erhöht.

Die hydrophobe H:Si-Oberfläche kann in feuchter Umgebung zur Strukturierung verwendet werden [43, 46–48]. Durch Reibung oder durch zusätzliches Anlegen eines Spannungspulses kann der Wasserstoff desorbiert werden und die freie Si-Oberfläche mittels Wasser oder Sauerstoff oxidiert werden [43]. Die so entstandenen Strukturen haben unterschiedliche Strukturhöhen und bewirken unterschiedliche Reibungskräfte. Die Strukturbreite ist durch die Kontaktfläche der Spitze und die Breite des elektrischen Feldes begrenzt. Es wurden Streifen schmäler als 100 nm gezeigt [42, 43]. Die Breite der Oxidationsstreifen steigt mit der Luftfeuchte.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reibungs- und Adhäsionskraft von der Wasserbedeckung wurden die Kräfte als Funktion der relativen Luftfeuchte bestimmt. Die Adhäsionskraft wird als Abrisskraft aus Kraft-Abstands-Kurven mit dem Rasterkraftmikroskop. Ihre Abhängigkeit von der Luftfeuchte kann in 3 Bereiche eingeteilt werden [44, 49, 50] (Abb. 1.5). Bei geringen Luftfeuchten (Bereich I) wirken nur van-der-Waals-Kräfte. Der Was-

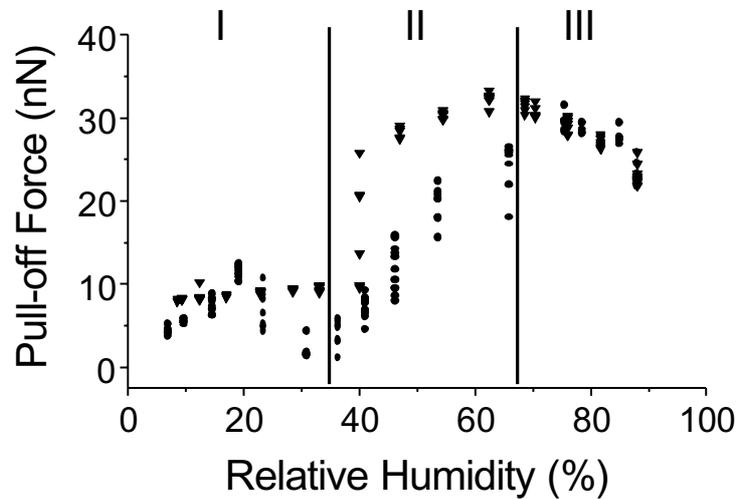


Abbildung 1.5: Messung der Abrisskraft als Funktion der relativen Luftfeuchte zwischen einer hydrophilen Spitze und einer flachen Siliziumprobe im Rasterkraftmikroskop. Die Messungen erfolgten während der Erhöhung (●) und der Verringerung (▼) der relativen Luftfeuchte [44].

serfilm ist zu dünn, um einen Kapillarrhals am Kontaktpunkt zu bilden und die Adhäsionskraft ändert sich nicht mit der Luftfeuchte. Dieser Bereich erstreckt sich bis 40 % relative Luftfeuchte für Siliziumoxid [44], bis 20 % relative Luftfeuchte für Glimmer [49] und bis 10 % relative Luftfeuchte für Kalziumfluorid [44]. Im Bereich II kommt zu der van-der-Waals-Wechselwirkung die Kapillarkraft hinzu. Der Wasserfilm kann nun einen Kapillarrhals um den Kontaktpunkt bilden und die Adhäsionskraft steigt. Der Übergang zwischen Bereich I und II ist abhängig von der Dicke des Wasserfilmes und von der Möglichkeit, einen Kapillarrhals zu bilden. Das Maximum liegt bei 70 % relative Luftfeuchte für Siliziumoxid [44], bei 30 % relative Luftfeuchte für Glimmer [49] und bei 20 % relative Luftfeuchte für Kalziumfluorid [44]. Für sehr hohe Luftfeuchten (Bereich III) kommt es zur Abnahme der Adhäsionskraft [44, 49, 51]. Die Abnahme der Adhäsionskraft geht auf die Abstoßung der Oberflächen zurück, die mit der Abnahme des chemischen Potentials  $\mu$  ( $\mu \sim \ln \phi$ ) als Funktion der relativen Luftfeuchte  $\phi$  korreliert wird [44, 51]. Die gleichen Aussagen lassen sich für die Reibungskraft treffen. Für geringe Luftfeuchten steigt die Reibungskraft mit der relativen Luftfeuchte

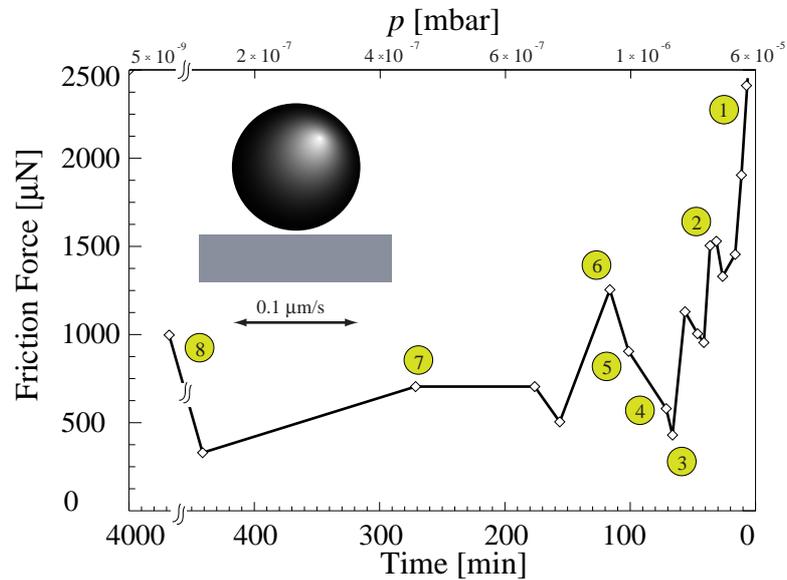


Abbildung 1.6: Messung der Reibungskraft als Funktion der Zeit während der Evakuierung einer Vakuumkammer zwischen zwei Siliziumproben in einer Kugel-Platte-Geometrie. Die Desorption der Wasserschicht führt zur Verringerung der Reibungskraft. Die Reibung wechselt zwischen festkörperartiger Reibung (Stick-Slip) in den Maxima der Reibungskraft und flüssigkeitsartiger Reibung in den Minima [45].

an [22, 30, 50, 52] (Bereich II). Die Adhäsionskraft wirkt als zusätzliche Normalkraft und führt zur Erhöhung der Reibung. Für hohe Luftfeuchten (größer als 50 - 70 % relative Luftfeuchte) wurde für hydrophiles Siliziumoxid die Abnahme der Reibungskraft beobachtet [51]. Dies ist auf die abnehmende Adhäsionskraft für höhere Luftfeuchten zurückzuführen [48, 51].

Die Abhängigkeit der Reibungskraft von der Geschwindigkeit wurde für zwei Grenzfälle untersucht. Auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen gibt es verschiedene Verhaltensweisen. Für hydrophile Proben mit einer Wasserschicht sinkt die Reibungskraft linear mit dem Logarithmus der Geschwindigkeit [22, 45, 52]. Die Reibung steigt dagegen auf hydrophoben Proben ohne Wasser mit dem Logarithmus der Geschwindigkeit [22, 52]. Für atomar glatte, kristalline Proben (Graphit, Glimmer) wurde dies theoretisch vorhergesagt [53, 54]. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit beruht auf der thermischen Aktivierung der sprungartigen Bewegung der Spitze. Auf hydrophoben Pro-

ben wurde ein ähnliches Verhalten gemessen [22, 52]. Der Kapillalhals einer hydrophilen Probe kann der Bewegung für höhere Geschwindigkeiten nicht mehr folgen. Die Kapillarkraft wird geringer und die Reibung nimmt ab [52].

Die Abhängigkeit der Reibung während der Verringerung des Wasserpartialdruckes wurde im Reibungs- und Adhäsionstester [30, 45] und in Gleitexperimenten [33] betrachtet. In beiden Versuchen kommt es zu einer Abnahme der Reibungskraft bzw. des Reibungskoeffizienten nach Beginn des Evakuierens einer Vakuumkammer. Bei einem Druck von  $10^{-4}$  mbar bildet sich ein lokales Maximum der Reibung, das auf die viskose Reibung des Wasserfilmes zwischen den Reibpartner zurückgeführt wird. Während in den Gleitexperimenten nur ein Maximum zu sehen ist, werden im Reibungs- und Adhäsionstester mehrere Maxima und Minima beobachtet (Abb. 1.6). Bei einem Druck kleiner als  $10^{-9}$  mbar steigt die Reibung wieder an. Die wiederholten Minima und Maxima im Reibungs- und Adhäsionstester während der Verringerung des Wasserpartialdruckes werden auf die Desorption von geordneten Monolagen von Wasser zurückgeführt. Während die Monolagen geschlossen (Abb. 1.6 - z.B. Punkte (2) und (6)) sind, entsteht durch Schereffekte im geordneten Wasser eine hohe Reibung (begleitet von Stick-Slip-Effekten). Für unvollständige Monolagen (Abb. 1.6 - z.B. Punkt (3)) können diese als Schmierfilm wirken und die Reibung wird geringer. Aus der Anzahl der Übergänge wurde auf eine stabile Schicht von 4 Monolagen zu Beginn dieses Bereiches geschlossen. In den Gleitexperimenten sind diese Minima und Maxima nicht zu erkennen, da hier nur der Haftreibungskoeffizient bestimmt wird, der nichts über die Bewegung selber aussagt. Zusammenfassend kann die Reibung in 4 Bereiche eingeteilt werden. Bei hohen Kammerdrücken (großer als  $10^{-4}$  mbar - Bereich 1) wirkt die Kapillarkraft. Mit abnehmendem Kammerdruck fällt die Reibung, da die Kapillarkraft abnimmt. Im Bereich 2 kommt es zu viskosen Effekten, die sich im Reibungs- und Adhäsionstester als Minima und Maxima der Reibungskraft zeigen. Bei ca.  $10^{-8}$  mbar hat die Reibung ein globales Minimum (Bereich 3). Unterhalb dieses Druckes steigt die Reibung wieder an. In diesem 4. Bereich kommt es zur Wechselwirkung der Reibpartner ohne Wasser. Er wird auch als kohäsiver Reibungsbereich bezeichnet, da hier zwei gleiche Materialien ohne Wasser im Kontakt sind.

Große Unterschiede im Reibungsverhalten treten in der Mikro- und der Nanotribologie auf [55]. Für vergleichbare Probensysteme (SFM mit Spitze, SFM mit kleiner Kugel, SFA) mit unterschiedlichen Spitzen- bzw. Kugelradien (20 nm, 15  $\mu$ m, 1 cm) ergeben sich verschiedene Relationen der Reibungskoeffizienten für gleiche Materialien mit zwei verschiedene Schmiermittel. Im SFM mit der Spitze sind die Reibungskoeffizienten für beide Schmiermittel nahezu gleich, im SFM mit einer kleinen Kugel gibt es geringe und im SFA starke Unterschiede im Reibungskoeffizient. Im SFA beträgt die Schichtdicke der Schmiermittel 2-3 Monolagen und der Kontaktdruck  $\sim 12$  MPa. Mit ab-

nehmendem Spitzenradius steigt der Kontaktdruck (für  $15\ \mu\text{m}$  -  $130\ \text{MPa}$  und für  $20\ \text{nm}$  -  $6\ \text{GPa}$ ). Der unterschiedliche Kontaktdruck bewirkt starke Unterschiede in der Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen den Reibpartnern und der Reibung. Es wird davon ausgegangen, dass der Kontaktdruck im SFM groß genug ist, um den Flüssigkeitsfilm zu durchdringen und keinen Schmierfilm aufzubauen [55, 56]. Für Reibungsmessungen im Mikrobereich wird oft von Stick-Slip-Effekten (Haften-Gleiten) berichtet [25, 45]. Diese beruhen auf geordneten Monolagen einer Flüssigkeit zwischen den Reibpartnern. Durch die Ordnung werden beim Bewegen der Reibpartner die geordneten Moleküle geschert. Die Scherbewegung bewirkt ein lineares Ansteigen der Reibungskraft (Haften - Stick). Wenn die angelegte Bewegungskraft größer als die maximale Scherkraft des Flüssigkeitsfilms ist, wird die Ordnung im Film aufgehoben und die Reibungskraft sinkt sprunghaft. In kurzer Zeit gleitet der bewegte Reibpartner auf dem ungeordneten Flüssigkeitsfilm mit hoher Geschwindigkeit (Gleiten - Slip) bis zum Ruhepunkt der Messfeder. Der Flüssigkeitsfilm geht wieder in den geordneten Zustand, da die Scherkraft, die zum Auflösen der Ordnung führte, nicht mehr wirkt. Der Prozess beginnt von Neuem mit der Scherung der geordneten Moleküllagen. Ähnliche Prozesse gibt es auf atomarer Skala auch im SFM für einkristalline Oberflächen, jedoch ohne Flüssigkeitsfilme. Die Stick-Slip-Effekte beruhen auf einem sinusförmigen Potential der Oberfläche (siehe Abschnitt 2.1.2) in dessen Minima die Spitze haftet und bei der nötigen Scherung in das nächste Minimum springt.

### Zielstellung

Ziel der vorgelegten Arbeit war die nanotribologische Untersuchung von dünnen Wasserschichten auf Siliziumoberflächen. Die Eigenschaften der Wasserschicht und ihre Wirkung auf die Reibung sollten analysiert werden.

Die Messungen wurden an Silizium, einem häufig verwendeten Material der Mikrosystemtechnik und der Mikroelektronik, für verschiedene Oberflächenmodifikationen (hydrophiles und hydrophobes Siliziumoxid sowie hydrophobes, H-terminiertes Silizium) durchgeführt. Die Rasterkraftmikroskopie wurde zur Messung der Oberflächentopographie und der Reibungskraft verwendet. Mit der dynamischen Kraftspektroskopie und der Tunnelspektroskopie als Funktion des Abstandes wurden die Wasserschichtdicken untersucht. Damit können Reibung und Adhäsion für Punktkontakte sowie die Wasserschichtdicke für die Oberflächen bestimmt werden. Die Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft ( $60\ \text{nN}$  bis Abrisskraft) und von der Bewegungsgeschwindigkeit ( $1\ \text{nm/s}$  bis  $14000\ \text{nm/s}$ ) sollte zur Analyse verwendet werden. Zur Untersuchung der Reibung wurden die Desorption von Wasser im Druckbereich von Luftdruck bis  $10^{-8}$  mbar und die Adsorption von Wasser im Druckbereich von  $10^{-10}$  mbar bis  $10^{-5}$  mbar genutzt.

# Kapitel 2

## Vorbetrachtungen

### 2.1 Nanotribologie

Die Tribologie ist die Lehre von Reibung, Schmierung und Verschleiß aufeinander einwirkender Oberflächen in Relativbewegung. Die Reduktion der Kräfte auf Nanonewton und der Kontaktfläche auf Quadratnanometer wird durch die Nanotribologie [2, 6, 57] beschrieben. Dabei sind die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Reibpartner und des Flüssigkeitsfilms sowie die Fluidmechanik von großem Interesse.

In Abhängigkeit von den Berührungen der Reibpartner sind zwei Reibungsarten für die Nanotribologie interessant. Die Grenz- und die Festkörperreibung sind schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

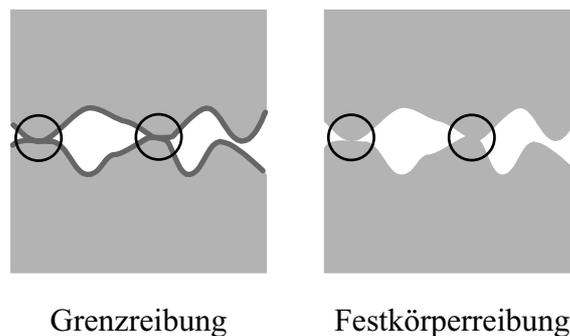


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Grenz- und der Festkörperreibung.

Die Festkörperreibung beruht auf dem direkten Kontakt zweier Festkörper. Mit der Grenzreibung wird zusätzlich ein sehr dünner Schmierfilm betrachtet. Dieser kann aus einer Beschichtung der Oberfläche oder aus einem Flüssigkeitsfilm bestehen.

Der Anteil der Schmierung wird weitestgehend über die Viskosität beschrieben. Hier werden die Modelle der inneren Reibung in Newtonschen Flüssigkeiten und das Schermodell des Couette-Flusses [25, 58] vorgestellt.

1950 stellten Bowden und Tabor [4] ein Modell zur Beschreibung von Reibung mit verschiedenen Mechanismen vor, wobei die Kontaktreibung und die Schmierung der Reibpartner sowie die Furchung und der Verschleiß eine entscheidene Rolle spielen. In der vorliegenden Arbeit soll nur die Kontaktreibung behandelt werden. Furchung und Verschleiß werden nicht näher beschrieben, da in den Messungen Verschleiß und Spurbildung nur eine Nebenerscheinung sind.

Die Tribochemie beschreibt chemische Prozesse und Reaktionen in dem Reibungskontakt [59]. Sie werden anhand der Messergebnisse erläutert und diskutiert.

### 2.1.1 Grenzreibung

#### Newtonsche Flüssigkeit

Schmierfilme werden näherungsweise als Newtonsche Flüssigkeit beschrieben. Diese ist eine inkompressible Flüssigkeit, deren Viskosität  $\eta$  nicht vom äußeren Druck auf die Flüssigkeit abhängt. Die Viskosität ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Scherspannung der Flüssigkeit in Bewegungsrichtung  $\tau_x$  und dem Geschwindigkeitsgradienten  $\frac{dv_x}{dy}$  (Abb. 2.2) senkrecht zur Oberfläche [25, 58]

$$\tau_x = \eta \frac{dv_x}{dy}. \quad (2.1)$$

Zur Beschreibung der Reibungskraft  $F_R$  wird die Scherspannung  $\tau_x$  durch die Reibungskraft pro Kontaktfläche  $\frac{F_R}{A}$  ersetzt

$$F_R = \eta A \frac{dv_x}{dy}. \quad (2.2)$$

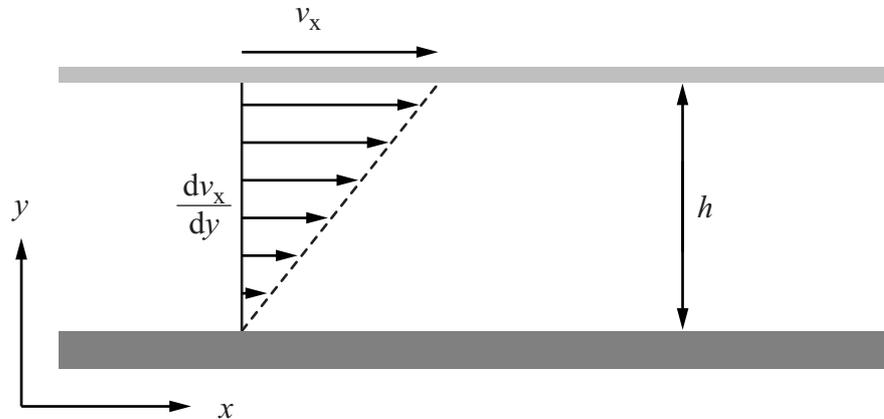


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Flusses einer Flüssigkeit zwischen zwei ebenen Platten. Der Geschwindigkeitsgradient  $\frac{dv_x}{dy}$  wird als linear zwischen den Reibpartnern angenommen.

Zur einfachen Beschreibung wird das Modell der effektiven Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  unter der Annahme eines linearen Geschwindigkeitsgradienten  $\frac{dv}{dy} = \frac{v}{h}$  (Couette-Fluss) [2, 25, 58] benutzt. Dann gilt

$$F_R = \eta_{\text{eff}} A \frac{v}{h}. \quad (2.3)$$

Dieses Modell kann über weite Bereiche, z.B. zur Beschreibung der Viskositätserhöhung von Flüssigkeiten an Grenzflächen und im Kugel-Platte-Kontakt, benutzt werden [31, 60–62].

Anzumerken sei hier, dass diese Formeln nur gelten, wenn zwischen den Reibpartnern ein Flüssigkeits- oder Schmierfilm existiert. Außerdem wird nur der viskose Anteil der Reibung beschrieben.

### 2.1.2 Festkörperreibung und Kontaktmodelle

Eine reale, makroskopische Oberfläche ist rau. Beim Aufeinandertreffen zweier rauer Körper kommt es zur Ausbildung einzelner Punktkontakte. Diese können in einfacher Näherung als Kugel-Kugel-Kontakte beschrieben werden. Bowden und Tabor [4, 63] stellten erstmals einen Ansatz vor, der zwi-

schen scheinbarer und realer Kontaktfläche unterscheidet. Damit kann die Reibungskraft auf die reale Kontaktfläche zurückgeführt werden.

Für Kontakte zweier kugelförmiger Oberflächen gibt es verschiedene Modelle, die alle unter dem Begriff Kontakttheorie zusammengefasst werden. 1881 stellte H. Hertz [64] das erste Modell für den Kontakt zweier elastischer Kugeln ohne Adhäsionskräfte vor. Derjaguin, Muller und Toporov [65] stellten 1975 das sogenannte DMT-Modell und Johnson, Kendell und Roberts [66] 1971 das sogenannte JKR-Modell vor, die beide auf verschiedene Weise Adhäsion berücksichtigen. Alle drei Modelle können jedoch als Spezialfälle der 1992 von Maugis [67] vorgestellten, verallgemeinerten Theorie betrachtet werden.

### **Bowden-Tabor-Modell**

Bowden und Tabor [4, 63] stellten zu ihren Untersuchungen der Festkörperreibung ein Modell zum Zusammenhang zwischen Scherspannung und Reibungskraft und damit einen Zusammenhang zwischen Kontaktfläche und Reibungskraft vor

$$F_R = A_K \cdot \tau. \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $A_K$  die reale Kontaktfläche und  $\tau$  die Scherspannung im Reibungskontakt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich der Zusammenhang zwischen Kontaktradius  $a$  und Reibungskraft

$$F_R = \pi a^2 \cdot \tau. \quad (2.5)$$

Diese Gleichung ist Ausgangspunkt für die Reibung nach den Kontakttheorie-Modellen.

### **Maugis-Modell**

Das Maugis-Modell [67–69] beschreibt die elastische Verformung zweier Körper im Kontakt. Dabei wird die externe Last und die adhäsive Wechselwirkung zwischen den Körpern berücksichtigt. Die Wechselwirkung wird als Kraft pro Fläche  $\sigma$  in Abhängigkeit vom Abstand der Oberflächen  $z$  betrachtet. Um die Wechselwirkung analytisch behandeln zu können, beschrieb Maugis diese durch die Dugdale-Näherung [70]. Dabei wird die Wechselwirkungskraft pro Fläche durch einen konstanten Wert  $\sigma_0$  für die Reichweite  $h_0$  (Abb. 2.3) beschrieben.  $\sigma_0$  ist das Minimum der realen Wechselwirkungskraft pro Fläche und  $z_0$  der Gleichgewichtsabstand.

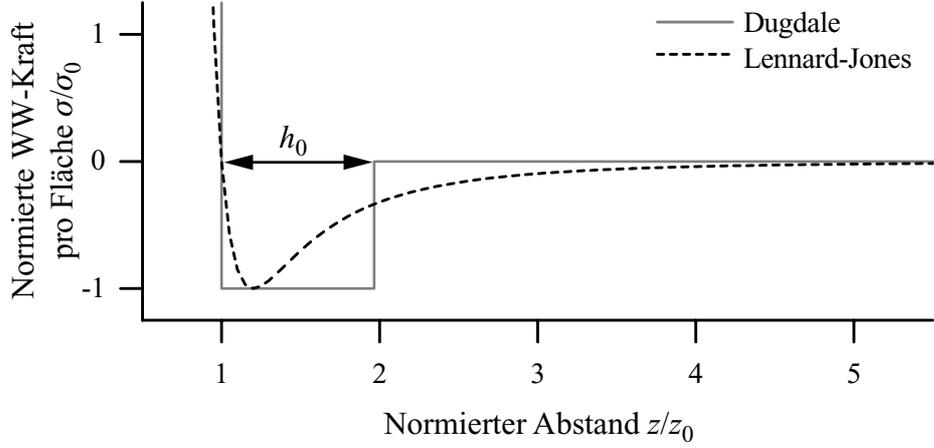


Abbildung 2.3: Die normierte Wechselwirkungskraft pro Fläche  $\sigma/\sigma_0$  dargestellt als Funktion des normierten Abstandes  $z/z_0$ . Die Wechselwirkungskraft nach Lennard-Jones wurde als Beispiel auf eine konstante, vom Abstand unabhängige Fläche bezogen.  $h_0$  ist die Reichweite der Dugdale-Näherung.

Die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit  $w$  wird durch

$$w = \int_{z_0}^{\infty} \sigma(z) dz = \sigma_0 \cdot h_0 \quad (2.6)$$

bestimmt. Eine konstante Anziehungskraft im Kontaktbereich wird angenommen.

Mit einem Ansatz aus der Elastizitätstheorie fester Körper und der Bruchmechanik [67, 68] wird für die externe Last  $F_L$ , die Eindringtiefe  $\delta$  und den Kontaktradius  $a$  folgendes Gleichungssystem aufgestellt

$$1 = \frac{\lambda a^2}{2} \left( \frac{K}{2\pi w R^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left[ \sqrt{m^2 - 1} + (m^2 - 2) \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] + \frac{4\lambda^2 a}{3} \left( \frac{K}{2\pi w R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ 1 - m + \sqrt{m^2 - 1} \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] \quad (2.7a)$$

$$F_L = \frac{K a^3}{R} - \lambda a^2 \left( \frac{2\pi w K^2}{R} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ \sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] \quad (2.7b)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \frac{4\lambda a}{3} \left( \frac{\pi w}{RK} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ \sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right]. \quad (2.7c)$$

Der Parameter  $\lambda$  ist definiert als

$$\lambda = \lambda_{\text{Maugis}} = 2\sigma_0 \left( \frac{R}{\pi w K^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.8)$$

Er wird zur Unterscheidung der Grenzfälle des Maugis-Modells benutzt (siehe unten) und nimmt Werte zwischen null und unendlich an. Desweiteren ist  $K$  der reduzierte Elastizitätsmodul und  $m$  das Verhältnis vom Kontaktradius  $a$  zum Wechselwirkungsradius der Adhäsion  $c$ . Dabei gilt  $c = a + h_0$ .

Carpick et al. [71] gaben für dieses Gleichungssystem eine analytische Näherungslösung für den Kontaktradius  $a$  an:

$$a = a_0(\alpha) \left( \frac{\alpha + \sqrt{1 - \frac{F_L}{F_{\text{Ad}}(\alpha)}}}{1 + \alpha} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2.9)$$

Der Parameter  $\alpha$  hat dabei die gleiche Aufgabe wie  $\lambda_{\text{Maugis}}$ , ist zwischen null und eins definiert und lässt sich in

$$\lambda_{\text{Maugis}} = -0,924 \cdot \ln(1 - 1,02\alpha) \quad (2.10)$$

umrechnen. Diese analytische Näherung weicht von der exakten Lösung des Gleichungssystems 2.7 um weniger als 1 % ab. Die Adhäsionskraft  $F_{\text{Ad}}$  und der Kontaktradius ohne Belastung  $a_0$  (für  $F_L = 0$ ) können über den Parameter  $\lambda$  berechnet werden. Der dimensionslose Parameter  $\bar{F}_L$  beschreibt die externe Last bezogen auf die Adhäsionskraft und der dimensionslose Parameter  $\bar{a}_0$  beschreibt das Verhältnis zwischen dem Kontaktradius mit Adhäsion und dem Kontaktradius ohne Adhäsion. Sie sind wie folgt definiert

$$\begin{aligned} F_{\text{Ad}} &= \pi w R \cdot \bar{F}(\lambda) \\ \bar{F}_L(\lambda) &= -\frac{7}{4} + \frac{1}{4} \cdot \frac{4,04 \lambda^{1,4} - 1}{4,04 \lambda^{1,4} + 1} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} a_0 &= \left( \frac{2\pi w R^2}{K} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \bar{a}_0(\lambda) \\ \bar{a}_0(\lambda) &= 1,54 + 0,279 \cdot \frac{2,28 \lambda^{1,3} - 1}{2,28 \lambda^{1,3} + 1}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Damit ergibt sich als direkte Funktion zum Anpassen der Messwerte einer Reibungskraft-Last-Kurve (nach den Gln. 2.5 und 2.9) folgende Gleichung:

$$F_R = \pi \tau a_0^2 \left( \frac{\alpha + \sqrt{1 - \frac{F_L}{F_{Ad}}}}{1 + \alpha} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (2.13)$$

Der Vorfaktor ( $\pi \tau a_0^2$ ) sowie die Parameter  $F_{Ad}$  und  $\alpha$  werden numerisch angepasst. Daraus lassen sich dann bei bekanntem Elastizitätsmodul  $K$  und Spitzenradius  $R$  mit Hilfe der Gln. 2.10, 2.11 und 2.12 die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit  $w$  und die Scherspannung  $\tau$  berechnen.

Die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit  $w$  ist durch die Oberflächenenergien  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  zweier Materialien und die Grenzflächenenergie  $\gamma_{12}$  zwischen den Materialien zu

$$w = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.14)$$

bestimmt [72]. Wenn die beiden Körper aus dem gleichen Material sind, ist die Grenzflächenenergie  $\gamma_{11} = 0$ , und die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit wird mittels der Oberflächenenergie als  $w = 2\gamma_1 = 2\gamma$  berechnet.

Im Folgenden werden die einzelnen Grenzfälle des Maugis-Modells diskutiert und durch ihre Grenzen sowie die Reibungs- und Adhäsionskraft charakterisiert. Die Grenzen sind die externe Last  $F_L$ , die Adhäsionskraft  $F_{Ad}$  und die Kompression  $\delta$  definiert. Die Kompression wird in die adhäsive Kompression (durch die Adhäsionskraft) und die elastische Kompression (durch die externe Last) unterteilt.

### Kontaktmodell nach Hertz

Als Grenzfall kleiner Adhäsionskräfte wird das Hertz-Modell [64] verwendet. Für  $F_{Ad}/F_L \ll 1$  können die Adhäsionskräfte vernachlässigt werden. Es gilt

$$\begin{aligned} a_{\text{Hertz}} &= \left( \frac{R}{K} \right)^{\frac{1}{3}} F_L^{\frac{1}{3}} \\ F_{R,\text{Hertz}} &= \pi \tau \left( \frac{R}{K} \right)^{\frac{2}{3}} F_L^{\frac{2}{3}} \\ F_{Ad,\text{Hertz}} &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

**Kontaktmodell nach Bradley**

Für steife Materialien ohne Deformation wird das Bradley-Modell [73] verwendet. Dabei ist die elastische Deformation  $\delta_e$  viel kleiner als die effektive Reichweite  $h_0$ . Es gilt  $\delta_e/h_0 \ll 1$ .

**Kontaktmodell nach Derjaguin, Muller, Toporov**

Ursprünglich beinhaltete das DMT-Modell [65] nur Adhäsionskräfte, die außerhalb der Kontaktfläche wirken. Aus dem Maugis-Modell ist jedoch ersichtlich, dass die Adhäsion auch im Kontakt vorhanden ist. Dies wurde von Muller et. al [74] korrigiert. Das Modell wird für kleine, adhäsive Deformationen  $\delta_a/h_0 \ll 1$  verwendet. Die Deformation durch die Adhäsionskräfte wird vernachlässigt. Das Modell wird allgemein für harte Körper, kleine Krümmungsradien und geringe Adhäsionsenergien verwendet. Es gilt

$$\begin{aligned} a_{\text{DMT}} &= \left(\frac{R}{K}\right)^{\frac{1}{3}} (F_L + 4\pi \gamma R)^{\frac{1}{3}} \\ F_{\text{R,DMT}} &= \pi \tau \left(\frac{R}{K}\right)^{\frac{2}{3}} (F_L + 4\pi \gamma R)^{\frac{2}{3}} \\ F_{\text{Ad,DMT}} &= -4\pi \gamma R. \end{aligned} \tag{2.16}$$

**Kontaktmodell nach Johnson, Kendell, Roberts**

Bei starken elastischen und adhäsiven Verformungen wird das JKR-Modell [66] verwendet. Für  $\delta_a/h_0 \gg 1$  ist die Deformation durch die Adhäsionskräfte  $\delta_a$  viel größer als die effektive Reichweite  $h_0$ . Es werden die Adhäsionskräfte außerhalb des Kontakts vernachlässigt. Das Modell wird allgemein für weiche Körper, große Krümmungsradien und hohe Adhäsionsenergien verwendet. Es gilt

$$\begin{aligned} a_{\text{JKR}} &= \left(\frac{R}{K}\right)^{\frac{1}{3}} \left(F_L + 6\pi \gamma R + \sqrt{12\pi \gamma R F_L + (6\pi \gamma R)^2}\right)^{\frac{1}{3}} \\ F_{\text{R,JKR}} &= \pi \tau \left(\frac{R}{K}\right)^{\frac{2}{3}} \left(F_L + 6\pi \gamma R + \sqrt{12\pi \gamma R F_L + (6\pi \gamma R)^2}\right)^{\frac{2}{3}} \\ F_{\text{Ad,JKR}} &= -3\pi \gamma R. \end{aligned} \tag{2.17}$$

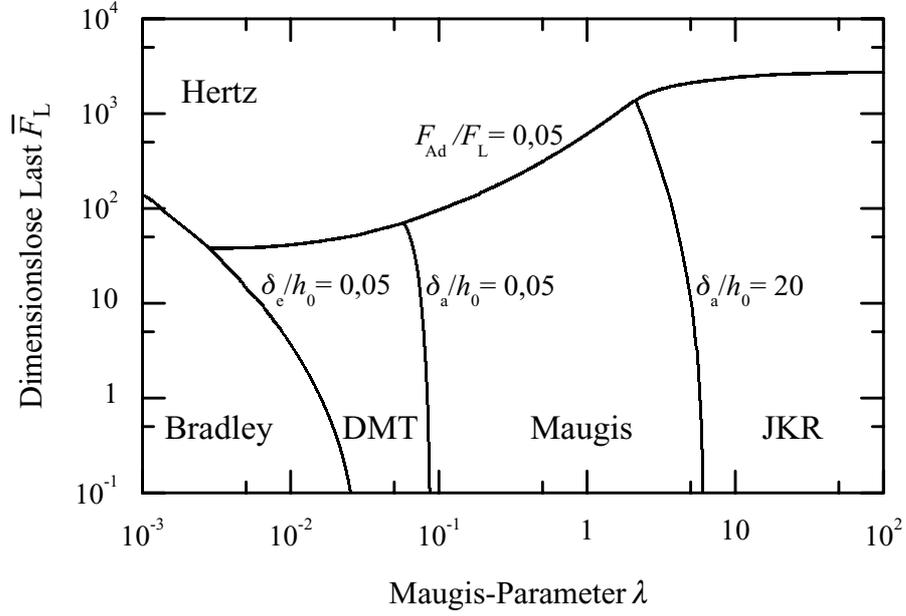


Abbildung 2.4: Adhäsions-Karte - nach Johnson et al. [69],  $F_{Ad}$  - Adhäsionskraft,  $F_L$  - Externe Last,  $\delta_e$  - elastische Kompression,  $\delta_a$  - adhäsive Kompression,  $h_0$  - effektive Reichweite.

Der Parameter  $\lambda$  wird als Übergangparameter zwischen DMT- und JKR-Modell verwendet. In der Literatur [67, 74, 75] ist er unterschiedlich definiert [67, 71].

$$\lambda_{\text{Derjaguin}} = \frac{32}{3\pi} \left( \frac{2 w^2 R (1 - \nu^2)^2}{\pi E^2 z_0^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.18a)$$

$$\lambda_{\text{Tabor}} = \left( \frac{R w^2}{K^2 z_0^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.18b)$$

$$\lambda_{\text{Maugis}} = 2 \sigma_0 \left( \frac{R}{\pi w K^2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \quad (2.18c)$$

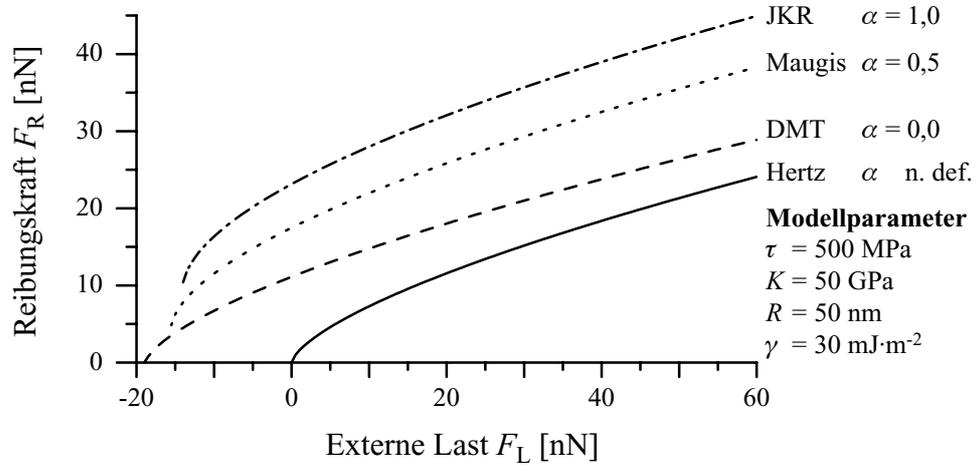


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Reibungskraft  $F_R$  von der externen Last  $F_L$  für verschiedene Kontaktmodelle bei konstanten Werten für  $\tau$ ,  $K$ ,  $R$  und  $\gamma$  (verwendete Werte siehe Abbildung).

Die Umrechnung erfolgt dabei mit [67, 71]

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Maugis}} &= 1,157 \lambda_{\text{Derjaguin}} \\ \lambda_{\text{Maugis}} &= 0,4 \lambda_{\text{Tabor}}. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Zusätzlich kann der Parameter  $\alpha$  aus der Carpick-Näherung [71] für die Bestimmung des Übergangs zwischen den Modellen verwendet werden. Dabei gilt folgende Tabelle für die Anwendung der Modelle in Abhängigkeit der Parameter

$$\begin{aligned} \lambda &\Rightarrow 0 \quad (\lambda < 0,1) \\ \alpha &\Rightarrow 0 & \longrightarrow \text{DMT-Modell} \\ \lambda &\Rightarrow \infty \quad (\lambda > 5) \\ \alpha &\Rightarrow 1 & \longrightarrow \text{JKR-Modell.} \end{aligned}$$

In Abb. 2.5 sind für gleiche Materialkonstanten  $\tau$ ,  $K$ ,  $R$  und  $\gamma$  und variable Parameter  $\alpha$  die Kurven  $F_R(F_L)$  dargestellt. In Abhängigkeit von  $\alpha$  ergeben sich unterschiedliche Kurven. Für das Hertzsche Modell beginnt die Kurve im Koordinatenursprung. Es wird keine Adhäsion betrachtet. Die Kurve für das DMT-Modell ist auf der  $F_L$ -Achse um die Adhäsionskraft nach links verschoben. Mit steigendem  $\alpha$  verringert sich die Adhäsionskraft und es erhöht

sich jedoch die Reibungskraft. Die geringste Reibungskraft ist für  $\alpha > 0$  nicht mehr 0, wie im DMT- oder Hertz-Modell.

### Atomare Reibung

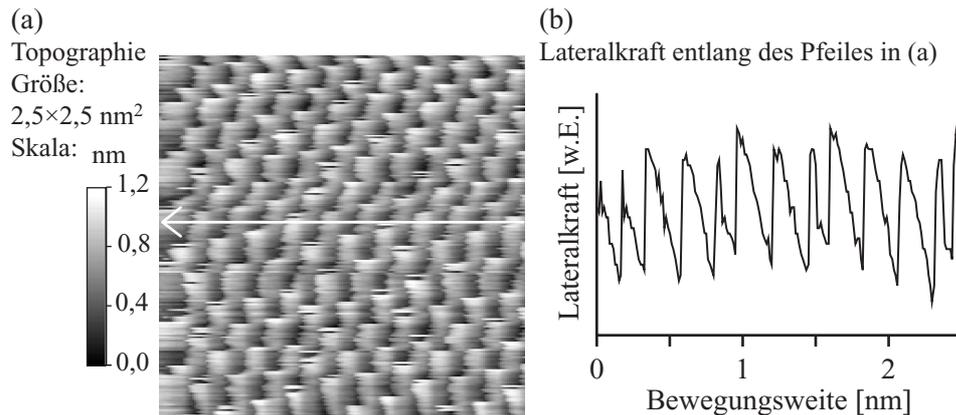


Abbildung 2.6: „Atomare“ Auflösung (a) und Stick-Slip-Bewegung (b) auf hochorientiertem, pyrolytischem Graphit (HOPG) [ $F_L=0 \text{ nN}$ ,  $v=10 \text{ nm/s}$ ]. Die Bewegung läuft von rechts nach links.

Auf atomar glatten Oberflächen (Graphit und Glimmer) werden atomare Stick-Slip-Phänomene beobachtet. Die atomare Struktur kann durch das Tomlinson-Modell [76] beschrieben werden. Die Abbildung der Oberfläche von hochorientiertem, pyrolytischem Graphit (HOPG) ist in Abb. 2.6 gezeigt. Die Bewegung verläuft nicht kontinuierlich. In einem Potentialminimum auf der Oberfläche verharrt der Cantilever. Das Bewegungspotential für den Cantilever ist nach dem Tomlinson-Modell die Summe aus einem parabelförmigen Potential für die Verbiegung des Cantilevers und einem sinusförmigen Potential für die geordnete, atomar glatte Oberfläche (siehe Abb. 2.7). Durch die Bewegung des Cantilevers verschiebt sich das sinusförmige Potential unter dem Cantilever. Der Cantilever verbleibt während der weiteren Bewegung im Minimum (Stick), bis er durch thermische Anregung die Potentialbarriere zum nächsten tieferen Minimum sprunghaft überwinden kann (Slip). Modellrechnungen [8, 77, 78] zeigen, dass die Abbildung von HOPG mit dem

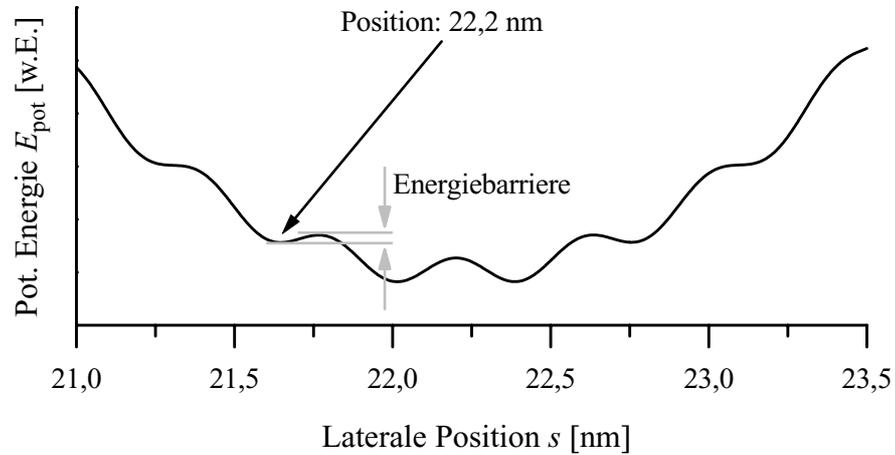


Abbildung 2.7: Potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  des Cantilevers als Funktion der Bewegungsstrecke  $s$  bei der Bewegung auf einer atomar glatten Oberfläche [54].

SFM nicht die Atome selber, sondern die Mittelpunkte der hexagonalen Kohlenstoffringe darstellt. In diesen Ringen liegt das Potentialminimum, in dem sich die Spitze während des Haftprozesses befindet. Beim Gleitprozess springt die Spitze über die Atome des umgebenden Kohlenstoffrings.

Mit diesem Modell für den Reibkontakt kann auch die theoretische Abhängigkeit der Reibungskraft  $F_R$  von der Geschwindigkeit  $v$  und der Temperatur  $T$  auf geordneten, atomar glatten Oberflächen bestimmt werden. Eine Analyse [54] ergibt

$$F_R \sim F_K - T^{2/3} \left| \ln \frac{v}{T} \right|^{2/3}. \quad (2.20)$$

$F_K$  ist der Nullpunktoffset dieser Gleichung.

## 2.2 Dissipationsmechanismen

Während der Reibungsvorgänge wird Energie in das Reibsystem geführt. Die irreversible Abgabe dieser Energie an die umgebenden Materialien wird Dissipation genannt. Dabei wird die Energie vom makroskopischen System an mikroskopische Freiheitsgrade abgegeben, die als thermodynamisches Wärmebad fungieren.

Generell können folgende Aussagen über die Energiedissipation getroffen werden [57]:

- Dissipation existiert nur in geschlossenen, thermodynamischen Systemen und nicht in offenen.
- Dissipation ist der Energietransfer durch die Systemgrenzen.

Die phononische und in Metallen ebenfalls die elektronische Reibung [6, 57, 79] sind die wichtigsten Dissipationsmechanismen in der Reibung. Diese sind in Fig 2.8 schematisch dargestellt. In Flüssigkeiten ist die viskose Reibung zusätzlich von Bedeutung.

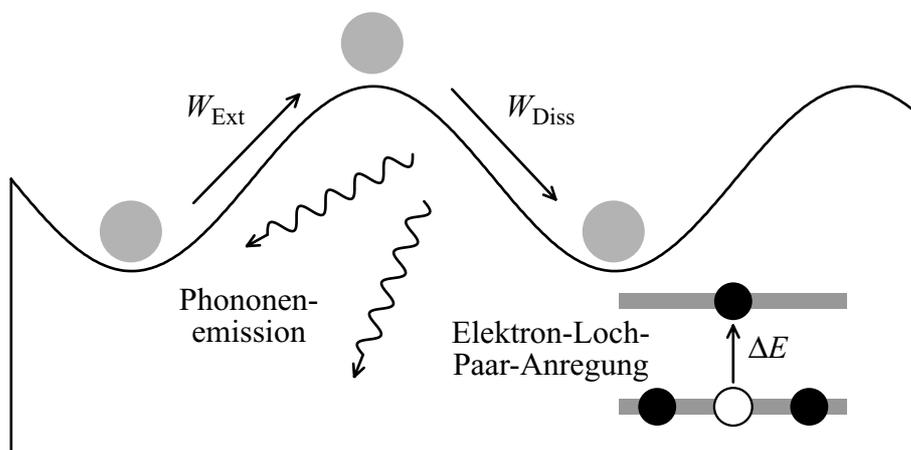


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Dissipationsmechanismen der Festkörperreibung.  $W_{\text{Ext}}$  ist die Bewegungsenergie, die von außen in das System gebracht wird.  $W_{\text{Diss}}$  ist die dissipierte Energie, die in das System abgegeben wird [79].

### Phononische Reibung

Die im Reibsystem aufgebaute Energie wird durch die Erzeugung von Phononen in die Reibpartner abgegeben. Die Phononen können direkt an die Oberflächenwechselwirkung durch die Reibung ankoppeln. Eine harmonische Näherung [80,81] wurde benutzt, um die phononische Reibung zu berechnen,

die den Energietransfer in die Normalmoden eines harmonischen Kristalls beschreibt. Die Größenordnung der Scherspannung für phononische Reibung, die mit dem Reibungskraftmikroskop bestimmt wurde, liegt zwischen  $10^9$  und  $10^5$  Pa [82, 83].

### Elektronische Reibung

Durch die Bildung von Elektronen-Loch-Paaren wird Energie aus der Reibung in leitfähige Materialien abgegeben [84]. Die elektronische Reibung kann durch die Änderung des effektiven Kontaktwiderstands von Metallen während der Reibung gemessen werden. Die Größenordnung der Scherspannung, die aus elektronischer Reibung resultiert, wurde mit der Quarzmikrowaage zu  $10^{-1}$  Pa [85] bestimmt.

### Viskose Dissipation

Die Reibung in Flüssigkeiten wird durch die Umwandlung von kinetischer in thermische Energie mittels viskoser Reibung gekennzeichnet. Die Grundlage dafür ist die innere/molekulare Reibung der umgebenden Flüssigkeit. Diese ist sowohl für die umgebende Flüssigkeit als auch für einen Schmierfilm zwischen den Reibpartnern interessant [58].

## 2.3 Wechselwirkungskräfte

Die Wechselwirkung von Atomen, Molekülen und Festkörpern ist sehr unterschiedlich. Ein Überblick über die Wechselwirkungskräfte ist in [72, 86, 87] dargestellt. In diesem Kapitel wird insbesondere auf die Oberflächenenergie und die daraus resultierende Kapillarkraft  $F_{\text{Kap}}$ , die Coulomb-Kraft  $F_{\text{C}}$ , die van-der-Waals-Kraft  $F_{\text{vdW}}$  und die elektrochemische Doppellagenkraft  $F_{\text{eDL}}$  eingegangen.

Zusammengefasst kann die Wechselwirkungskraft in den verwendeten Systemen wie folgt beschrieben werden:

$$F_{\text{WW}} = F_{\text{Kap}} + F_{\text{C}} + F_{\text{vdW}} + F_{\text{eDL}}. \quad (2.21)$$

### 2.3.1 Oberflächenenergie und Kapillarkraft

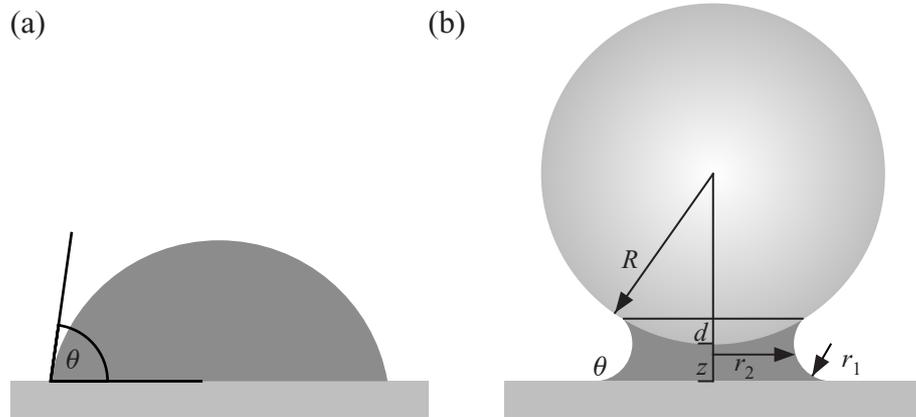


Abbildung 2.9: (a) Schematische Darstellung zur Messung des Kontaktwinkels. (b) Schematische Darstellung eines Kugel-Platte-Kontakts mit einem Kapillarhals und den Größen zur Berechnung der Kapillarkraft. Dabei sind  $R$  der Kugelradius,  $d$  die Benetzungshöhe der Kugel,  $z$  der Abstand zwischen Platte und Kugel,  $r_1$  der Krümmungsradius der Oberfläche des Kapillarhalses,  $r_2$  der Radius des Kapillarhalses und  $\theta$  der Kontaktwinkel [72].

Die Oberflächenenergie  $\gamma_1$  (z.B. einer Flüssigkeit) ist der Quotient aus geleisteter Arbeit zur Vergrößerung der Oberfläche  $\Delta E$  und der Änderung der Oberfläche  $\Delta A$ .

$$\Delta E = \gamma_1 \cdot \Delta A \quad (2.22)$$

Wird eine Oberfläche von dem Tropfen einer Flüssigkeit benetzt, so lässt sich der Kontaktwinkel  $\theta$ , wie in Abb. 2.9 (a) gezeigt, mit Hilfe einer Kamera bestimmen [88].

Der kapillare Kontakt zweier Oberflächen ist in Abb. 2.9 (b) gezeigt. Zwischen zwei Oberflächen gleicher Materialien, hier eine Kugel und eine Platte, befindet sich eine Flüssigkeit, die mit dem Kontaktwinkel  $\theta$  die beiden

Oberflächen benetzt. Da die Vergrößerung der Oberfläche Energie benötigt, bildet sich in der Flüssigkeit der so genannte Laplace-Druck [72, 86]

$$p_{\text{Laplace}} = \gamma_1 \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.23)$$

aus. Die Radien  $r_i$  sind in Abb. 2.9 (b) gezeigt und bestimmen die Ausdehnung des Kapillarhalses. Näherungsweise kann damit für Kugelradien, die größer als die Flüssigkeitsschichtdicke sind, die Kapillarkraft als Anziehungskraft aus dem Laplace-Druck zu [72]

$$F_{\text{Kap}} = \frac{4\pi \cdot R \cdot \gamma_1 \cdot \cos \theta}{1 + z/d} \quad (2.24)$$

berechnet werden.  $z$  ist der Abstand zwischen Kugel und Platte,  $d$  die Benetzungshöhe der Kugel,  $R$  der Kugelradius und  $\theta$  der Kontaktwinkel. Wird die Kugel in direkten Kontakt mit der Probe gebracht ( $z=0$ ), vereinfacht sich die Formel zu [72]

$$F_{\text{Kap}} = 4\pi \cdot R \cdot \gamma_1 \cdot \cos \theta. \quad (2.25)$$

### 2.3.2 Coulomb-Wechselwirkung

Die Coulomb-Kraft beschreibt die Wechselwirkung der Ladungen  $q_i$  im Abstand  $z$ . Sie wird nach

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{z} \quad (2.26)$$

berechnet [72, 89].  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante und  $\epsilon$  die dielektrische Konstante des umgebenden Mediums. Die Coulomb-Kraft erreicht für einzelne Ladung Kräfte im Nanonewton-Bereich und ist langreichweitig [72, 89]. Für eine sphärische Spitze mit dem Radius  $R$  gegenüber einer flachen Probe kann die Coulomb-Kraft im Vakuum durch

$$F_C = \pi\epsilon_0 V^2 \frac{R}{z} \quad (2.27)$$

beschrieben werden [87]. Dabei ist  $V$  die angelegte Spannung, die Ladungen auf Spitze und Probe bringt.  $z$  der Abstand zwischen Probe und Spitze. Diese Näherung gilt für  $R \ll D$ .

Um einen Einfluss der Coulomb-Kraft zu verhindern, werden in den Reibungsexperimenten Spitze und Probe geerdet. In den hier vorzustellenden Experimenten wurden mit der isolierenden Siliziumoxid-Schicht keine Aufladungseffekte beobachtet.

### 2.3.3 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Die anziehende van-der-Waals-Kraft basiert auf der Wechselwirkung von permanenten und induzierten Dipolen. Mit den Dipolmomenten  $u_i$  und den Polarisierbarkeiten  $\alpha_i$  kann die van-der-Waals-Wechselwirkung in die permanente, induzierte und London-Wechselwirkung eingeteilt werden [72]. Die London-Wechselwirkung beschreibt dabei die Wechselwirkung von quantenmechanisch fluktuierenden Dipolen. Für zwei Atome oder Moleküle ( $i=1,2$ ) ergibt dies die Abstandsabhängigkeit der van-der-Waals-Energie [72]

$$\begin{aligned} E_{\text{vdW}} &= -\frac{C}{z^6} = -[C_{\text{perm}} + C_{\text{ind}} + C_{\text{London}}]/z^6 \\ &= -\left[ \frac{u_1^2 u_2^2}{3kT} + (u_1^2 \alpha_1 + u_2^2 \alpha_2) + \frac{3\alpha_1 \alpha_2 h \nu_1 \nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right] / (4\pi\epsilon_0)^2 z^6. \end{aligned} \quad (2.28)$$

$\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu_i$  sind die Orbitalfrequenzen der Elektronen in den betrachteten Atomen oder Molekülen und  $z$  der Abstand der Atome oder Moleküle.

Beim Übergang von einzelnen Molekülen zum Festkörper ändert sich die Abstandsabhängigkeit. Durch die Wechselwirkung von vielen Atomen oder Molekülen ergibt sich für die van-der-Waals-Energie eines Kugel-Platte-System [72]

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{AR}{6z} \quad (2.29)$$

$R$  ist der Radius der Kugel und  $A$  die Hamaker-Konstante. Diese Konstante kann nach der Lifshitz-Theorie [90] aus den dielektrischen Funktionen  $\epsilon_i$  und den Brechungsindizes  $n_i$  ( $i=1,2$ ) der beteiligten Materialien bestimmt werden

$$\begin{aligned} A &\approx \frac{3}{4} kT \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \\ &\quad + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

$\nu_e$  beschreibt die stärkste elektronische Absorptionsfrequenz im ultravioletten Licht. Medium zwei ( $i=2$ ) ist z.B. die Flüssigkeit zwischen zwei Festkörpern ( $i=1$ ). Für das System Quarz/Wasser/Quarz ist die Hamaker-Konstante  $0,83 \cdot 10^{-20}$  J [72].

In der Derjaguin-Näherung [91] für den direkten Kontakt wird die van-der-Waals-Kraft durch die Grenzflächenenergie (Grenzfläche fest-flüssig)  $\gamma_{sl}$  zwischen einem Festkörper und dem umgebenden Medium dargestellt

$$F_{\text{vdW}} = 4\pi R\gamma_{sl}. \quad (2.31)$$

Unter Berücksichtigung der Kapillarkraft (Gl. 2.25) und der Derjaguin-Näherung (Gl. 2.31) folgt

$$F = 4\pi R(\gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl}). \quad (2.32)$$

Damit wird die Wechselwirkung im Kontakt auf wenige physikalische Größen reduziert.

Neben der van-der-Waals-Anziehung kommt es bei der Annäherung von Atomen zu einer repulsiven Elektronen- und Kernwechselwirkung [72]. Diese Abstoßung kann mit einem Potenzgesetz der Form  $F_{\text{rep}} = +(\sigma/z)^n$  beschrieben werden. Durch die Zusammenfassung dieser repulsiven und der anziehenden van-der-Waals-Wechselwirkung erhält man das Lennard-Jones-Potential (siehe Abb. 2.3). Zwei Atome oder Moleküle haben dann genau den Abstand, der dem Potentialminimum entspricht.

Die Wasserstoffbrückenbindung als besondere Dipol-Wechselwirkung im Wasser wird im Abschnitt 2.4.3 beschrieben.

### 2.3.4 Elektrochemische Doppellagenkraft

Die elektrochemische Doppellage [72, 86, 92], die an der Berührungsfläche von einem Festkörper mit einer Flüssigkeit (hauptsächlich Wasser) auftritt, wird durch Ladungsverschiebung hervorgerufen. Bringt man eine partiell geladene Oberfläche in Kontakt mit einer wässrigen Lösung, entsteht eine Potentialdifferenz. Die an der Grenzfläche befindlichen Ladungen werden mit einer gleichen Anzahl von Ladungsträgern (Gegenionen) in der wässrigen Phase kompensiert. Ein Teil davon kann als Schicht unmittelbar an der Phasengrenze adsorbiert sein. Diese Schicht wirkt wie ein Plattenkondensator und führt zum Potentialabfall vom Oberflächenpotential  $\Psi_0$  (auch Sternpotential genannt) auf  $\Psi_\delta = \Psi_0 \exp(-z/\lambda_D)$  (Abb. 2.10) [72, 92].  $\lambda_D$  ist die Debye-Länge und beschreibt die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht. Der verbliebene Teil von Gegenladungen befindet sich im diffusen Teil der Doppelschicht, in dem das Potential exponentiell mit dem Abstand abfällt. Dieses exponentiell verlaufende Potential wird Zetapotential genannt. Das Zetapotential kann maximal gleich dem Sternpotential sein.

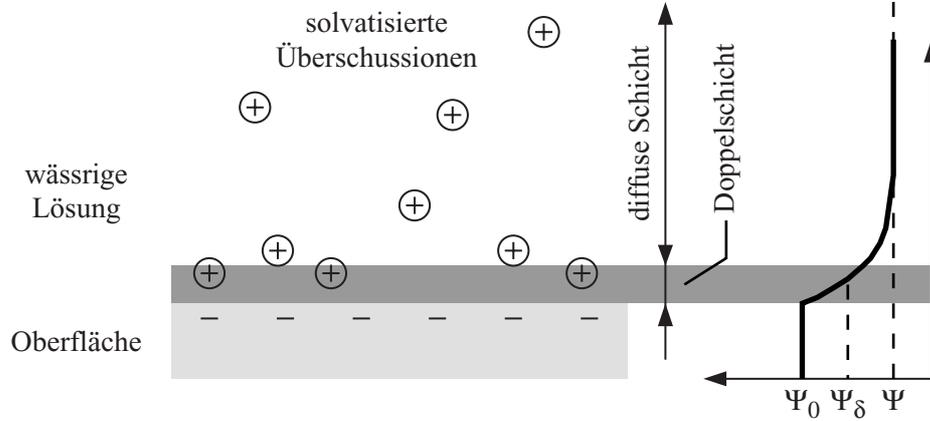


Abbildung 2.10: Elektrisches Potential einer teilweise geladenen Oberfläche und das Schichtmodell für eine wässrige Lösung [92].

Zwischen zwei Oberflächen, die durch eine Wasserschicht verbunden sind, wirkt die abstoßende, elektrische Doppellagenkraft. Diese kann für Oberflächen mit geringem Oberflächenpotential [72] zu

$$F_{\text{eDL}}(z) = \frac{2\sigma_1\sigma_2}{\epsilon_e\epsilon_0} A_K \exp \frac{-z}{\lambda_D} \quad (2.33)$$

berechnet werden.  $\sigma_i$  ( $i=1,2$ ) sind die Ladungsdichten der beiden Oberflächen mit der Fläche  $A_K$ .  $\epsilon_e$  ist die dielektrische Konstante der Flüssigkeit und  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante. Die Debye-Länge  $\lambda_D$  kann aus [72]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_e\epsilon_0 k_B T}{e^2 \sum_j^n c_j \chi_j^2}} \quad (2.34)$$

bestimmt werden.  $e$  ist die Elementarladung und  $k_B T$  die thermische Energie. Die Summation erstreckt sich über die ionische Wertigkeit  $\chi_j$  und die Konzentrationen  $c_j$  der  $n$  Komponenten der Flüssigkeit ( $j=1..n$ , z.B. der gelösten Ionen).

Unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Kraft und der elektrischen Doppellagenabstoßung erhält man die DLVO-Kraft (nach Derjaguin und Landau (1941), Verwey und Overbeek (1948)) als Funktion des Abstandes  $z$  [72]

$$F_{\text{DLVO}}(z) = F_{\text{eDL}}(z) + F_{\text{vdW}}(z). \quad (2.35)$$

Analysen der komplexen DLVO-Theorie sind in [72] zu finden. Durch die repulsive Doppellagenkraft kann bei geeigneter Ionenkonzentration die anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung überwunden werden und es existiert kein Potentialminimum an der Oberfläche [93,94].

## 2.4 Materialien

Zur Untersuchung wurden Si(100)-Wafer (p-dotiert, 1-10  $\Omega\text{cm}$ ) verwendet. Diese sind mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckt. Ihre mechanischen und strukturellen Eigenschaften sowie Oberflächenmodifizierungen der Materialien werden im folgenden diskutiert. Als Flüssigkeit im Reibungskontakt wird Wasser verwendet, das näher in Abschnitt 2.4.3 beschrieben wird.

### 2.4.1 Reines Silizium und Oberflächenmodifizierungen

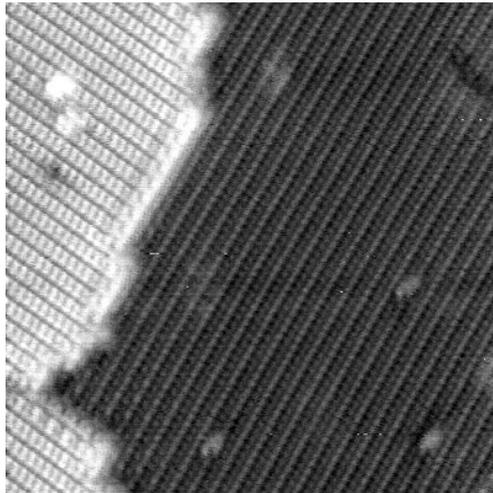


Abbildung 2.11: Rastertunnelmikroskopische Messung der atomaren Struktur der Si(100)-Oberfläche im Ultrahochvakuum [Größe  $19,0 \times 17,5 \text{ nm}^2$ ,  $U=1,0 \text{ V}$  an der Wolframspitze,  $I_T=0,5 \text{ nA}$ ].

Silizium hat 4 Valenzelektronen, die zu  $\text{sp}^3$ -Orbitalen hybridisieren. Es kristallisiert in der Diamantstruktur. Die Gitterkonstante beträgt  $5,43 \text{ \AA}$ . Die natürliche Spaltfläche des Si ist die (111)-Fläche. Die technologisch wichtigste Oberfläche ist die (100)-Fläche. Auf der sauberen (100)-Oberfläche bilden

	Silizium Si	Siliziumoxid SiO <sub>2</sub>
Struktur	Diamantgitter	amorph
Gitterkonstante [nm]	0,543	
Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	2,33	2,22
Elastizitätsmodul [GPa]	131	73
Schermodul [GPa]	80	31
Poissonzahl	0,28	0,17
Elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega\text{cm}$ ]	1-10 (p-dotiert) hier verwendet	$10^{11} - 10^{12}$

Tabelle 2.1: Materialkonstanten für Silizium und Siliziumoxid [45].

sich Dimere, welche sich in Dimerreihen formieren. Die Dimere sind asymmetrisch und haben je Atom eine freie Bindung. Bei Raumtemperatur wechseln die Dimere zwischen ihren beiden Zuständen und erscheinen symmetrisch. Es wird eine  $2 \times 1$ -Rekonstruktion beobachtet. Diese Struktur ist in Abb. 2.11 gezeigt. An einer Stufe auf der Oberfläche ändert sich die Richtung der Dimere und der Dimerreihen [95, 96].

In Tab. 2.1 sind wichtige Materialeigenschaften für Silizium und Siliziumoxid, das in dieser Arbeit verwendet wurde, zusammengefasst. Die angegebenen Werte sind Volumenwerte.

Die wichtigste Oberflächenmodifizierung ist die Terminierung der Si(100)-Oberfläche mit atomarem Wasserstoff, H:Si(100). Diese kann durch Wechselwirkung mit atomarem Wasserstoff im UHV [97] oder durch nasschemisches Ätzen mit Flußsäure (HF) oder Ammoniumfluorid (NH<sub>4</sub>F) erzeugt werden [16, 98] (siehe Abb. 2.12(d)). Im letzteren Fall wird das Oxid auf der Oberfläche entfernt und die Oberfläche mit Wasserstoff abgesättigt. Da die (111)-Oberfläche die energetisch günstige Oberfläche ist, wird die (100)-Oberfläche mit (111)-Facetten aufgeraut. Die H:Si(100)-Fläche ist hydrophob, da Wasser nicht an die Oberfläche ankoppeln kann [16].

## 2.4.2 Siliziumoxid und Oberflächenmodifizierungen

Durch Lagerung der Silizium-Wafer an Luft bildet sich eine Oxidschicht [16]. Diese Oxidschicht besteht aus amorphem SiO<sub>2</sub>. Die amorphe Struktur bewirkt, dass die Bindungswinkel und Bindungslängen der Si-O-Bindung stark variieren. Die geordnete Modifikation eines SiO<sub>2</sub>-Kristalls ist der Quarz. Die

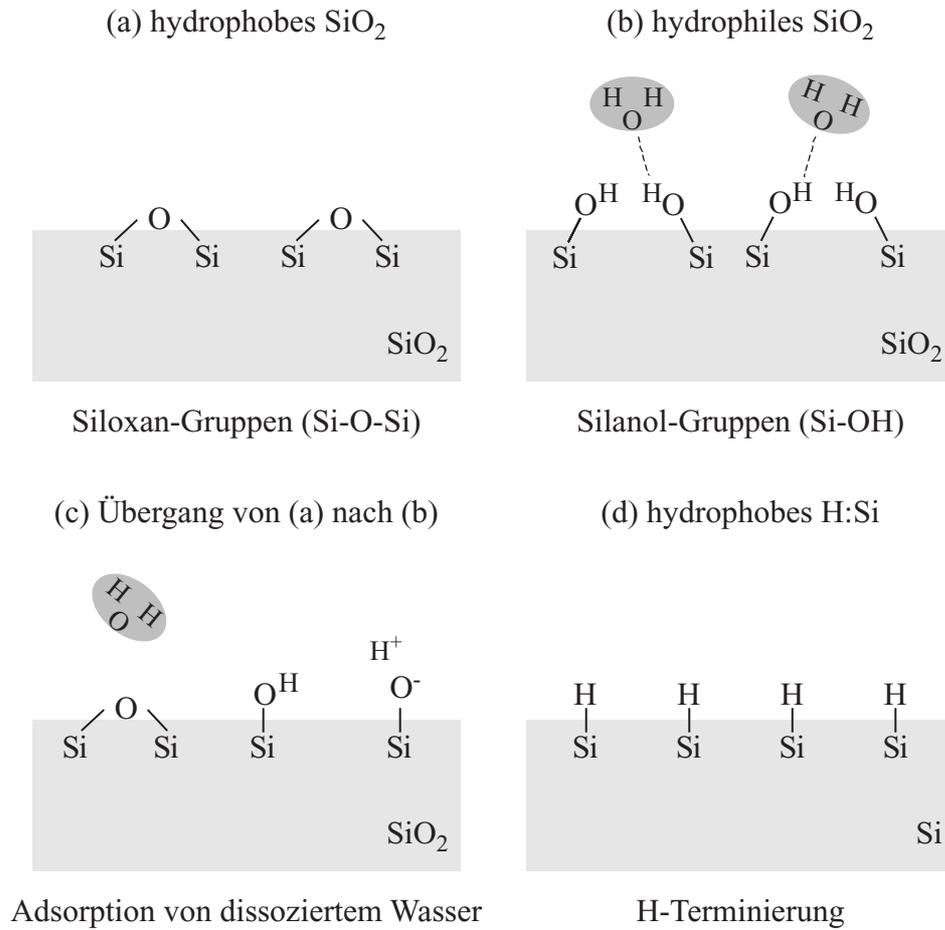
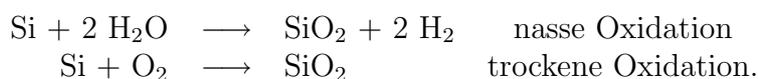


Abbildung 2.12: Strukturmodelle der (a) hydrophoben und (b) hydrophilen Siliziumoxid-Oberfläche, der (c) dissoziativen Adsorption von Wasser zum Übergang von einer hydrophoben zu einer hydrophilen Siliziumoxid-Oberfläche [99] sowie der (d) hydrophoben H-terminierten Si-Oberfläche.

wichtigen Materialkonstanten für amorphes  $\text{SiO}_2$  sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Kieselerde ist ebenfalls ein amorphes Siliziumoxid (engl.: silica).

Durch die Oxidation an Luft bilden sich in der Oxidschicht nicht nur Si-O-Si-Bindungen sondern auch Si-OH-Gruppen. Diese Si-OH-Gruppen machen die Oberfläche hydrophil, da Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche koppeln kann. Das Oxid wird auch als nasses Oxid bezeichnet. Eine Oxidation unter Wasserausschluss ergibt ein trockenes Oxid. Die Reaktionsgleichungen für beide Oxidationen sind [11]



Ein trockenes Oxid hat allerdings durch Lagerung an Luft an der Oberfläche eine Schicht nassen Oxides. Die Oxidschicht wandelt sich durch das Wasser aus der Luftfeuchte um (siehe Abb. 2.12) [16, 99, 100]. Eine Lagerung von trockenem Siliziumoxid ist nur unter Wasserausschluss oder im Vakuum möglich. Durch Heizen kommt es zur Dehydratisierung der Oberfläche, und es kann sich eine hydrophobe Oberfläche bilden [100].

Die Siliziumoxid-Oberfläche kann durch Beschichtungen mit organischen Molekülen in ihren Eigenschaften stark verändert werden. Durch selbstorganisierte Anlagerung von Kettenmolekülen (self-assembled monolayers, SAM) mit einer Silan-Kopfgruppe, für die Bindung an das Siliziumoxid, und einer hydrophoben Kette kann die Oberfläche wasser-abweisend präpariert werden [22, 45]. Damit ist eine Veränderung der Oberflächenenergie und der Benetzbarkeit verbunden.

### 2.4.3 Wasser

Wasser (Abb. 2.13) ist eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit [92]. Das Wassermolekül ist gewinkelt angeordnet (Bindungswinkel: H-O-H  $104,5^\circ$ , Atomabstand 96 pm). Die Bindung basiert auf der  $\text{sp}^3$ -ähnlichen Hybridisierung des Sauerstoffs. Zwei Orbitale sind mit dem Wasserstoff gebunden, zwei Orbitale haben freie Elektronenpaare. Durch diesen Aufbau ist Wasser ein polares Molekül, wobei im Mittel das Sauerstoffatom die negative und die Wasserstoffatome eine positive Partiaalladung tragen. Bei Normaldruck kristallisiert Wasser zu Eis in einer hexagonalen Struktur. Es sind 8 polymorphe Formen in Abhängigkeit von Umgebungstemperatur und -druck bekannt [101].

Die Eigenschaften und die Struktur von Wasser werden stark von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Die relativ schwache Bindung wirkt zwischen dem Wasserstoff (Protonendonator) und dem freien Elektronenpaar des

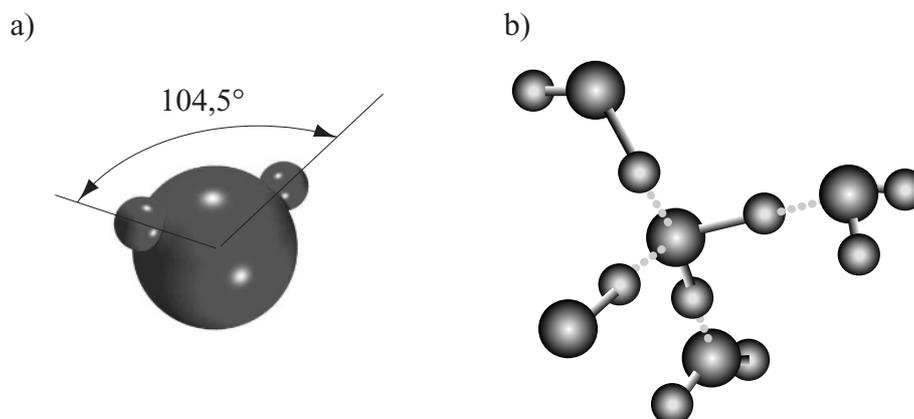


Abbildung 2.13: (a) Wassermolekül. (b) Tetragonale Struktur aus Wassermolekülen [45].

Sauerstoffs (Protonenakzeptor). Die Bindung kann auch zwischen Wasserstoff-Atomen anderer Moleküle und zu anderen Atomen gebildet werden (z.B. HF,  $\text{NH}_3$ , aber auch intramolekulare Bindungen in organischen Verbindungen). Diese Bindung wird durch eine gepunktete Linie dargestellt ( $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOH}$ ).

Durch die Wasserstoffbrückenbindung treten die Wassermoleküle zu größeren, fluktuierenden, an den Sauerstoffatomen tetraedrisch konfigurierten Aggregaten zusammen. Beim Schmelzen von Eis zerbricht die offene, hexagonale Struktur. Die Packungsdichte und damit die Dichte im Wasser ist bei  $4^\circ \text{C}$  höher als im Eis, da sich die Wassercluster ineinander schieben. Dies erklärt die Dichteanomalie. Wasser hat im Vergleich zu den anderen Wasserstoffverbindungen der sechsten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente durch die Wasserstoffbrückenbindung einen hohen Schmelz- und Siedepunkt, was in ähnlicher Form auch bei HF und  $\text{NH}_3$  auftritt. Die starke Vernetzung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im flüssigen Zustand ist die Ursache für die hohe Oberflächenenergie des Wassers von  $72 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ . Durch Lösung von Salzen, Eigendissoziation und Staub erlangt Wasser seine Leitfähigkeit.

### Wasser an Oberflächen

Die Bindung von Wasser an Oberflächen kann wie folgt zusammengefasst werden [21]:

- Wasser bildet Wasserstoffbrückenbindungen.
- Das Sauerstoffatom bindet an die Oberfläche.
- Es erfolgt ein Ladungstransfer zur Oberfläche. Das Wasser wirkt als Lewis-Base.
- Wasser dissoziiert an der Oberfläche. Die Bruchstücke (OH, H, O) haben eine höhere Bindungsenergie als das Wasser.

Im Ultrahochvakuum dissoziiert Wasser bei Raumtemperatur an der sauberen Siliziumoberflächen und es sind Hydrid- und Hydroxyl-Gruppen zu beobachten [97, 102]. Bei tiefen Temperaturen (kleiner 170 K) wird das Wasser nach der dissoziativen Adsorption in Multilagen eingefroren [102–104] und die Bedeckung nimmt für diese Multilagen mit dem Angebot unbegrenzt zu. Beim Heizen der Si-Proben desorbieren die Multilagen von Wasser bei ca. 170 K, die Wasserstoff-Terminierung als H<sub>2</sub> bei ca. 800 K und der Sauerstoff als SiO bei ca. 950 K [104].

Auf Siliziumoxid-Oberflächen gibt es drei verschiedene Zustände der Wasseradsorption.

1. Chemisorbiertes Wasser ist in Silanolgruppen an der Oberfläche gebunden. Es gilt die Reaktionsgleichung



Durch Heizen des Siliziumoxids im Vakuum auf Temperaturen über 300° C wird das Wasser von der Oberfläche entfernt. Die Aktivierungsenergie der Desorption des chemisorbierten Wassers liegt bei ca. 200 kJ/mol [105–108].

2. Durch Wasserstoffbrückenbindung wird Wasser auf der Siliziumoxid-Oberfläche an den OH-Gruppen gebunden. Die chemische Reaktion wird mit



beschrieben. Bei Temperaturen bis 200° C desorbiert dieses Wasser von der Oberfläche. Die Aktivierungsenergie der Desorption dieser Wassermoleküle wurde zwischen 55 und 90 kJ/mol bestimmt [105–108].

3. Adsorbierte Multilagen von Wasser existieren bei Raumtemperatur in einer feuchten Umgebung. In Vakuum können diese bei Temperaturen unter 250 K eingefroren werden. Dabei nimmt die Wasserbedeckung linear mit dem Wasserangebot zu. Die Aktivierungsenergie der Desorption ist mit ca. 23 kJ/mol in der Größenordnung typischer Wasserstoffbrückenbindungen z.B. im Wasser [92, 105, 106].

Wie im Abschnitt 2.3.4 beschrieben, kommt es bei Verwendung von Wasser im Multilagenbereich bei Raumtemperatur zur Ausbildung der elektrochemischen Doppellage. Diese ist die Grundlage für den Aufbau geordneter Moleküllagen an der Oberfläche und basiert auf der Anbindung des Wasser durch Wasserstoffbrücken an die Oberfläche.

Mit optischen, schwingungsspektroskopischen Untersuchungen [109, 110] lassen sich Unterschiede in der Wasserumgebung und der Ordnung zeigen. Es kann an Hand von Intensitätsmaxima bei drei verschiedenen Frequenzen zwischen Volumenwasser (freie OH-Streckschwingung,  $\nu_1$ ), ungeordnetem (OH-Streckschwingung in nicht tetraedrisch koordinierte Anordnung der Wassermoleküle,  $\nu_2$ ) und geordnetem (OH-Streckschwingung in tetraedrisch koordinierte Anordnung der Wassermoleküle,  $\nu_3$ ) Grenzflächenwasser unterschieden werden. An der Grenzfläche zwischen Wasser und Glas [110] wurde mittels Infrarot-Spektroskopie an internen Grenzflächen ( $\nu_1 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 \sim 3240 \text{ cm}^{-1}$ ) die Abnahme der Intensität für geordnetes Wasser und die Zunahme der Intensität für freies Wasser mit zunehmendem Abstand gemessen. Mit der Spektroskopie der Summenfrequenzgeneration (SFG) ( $\nu_1 \sim 2375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 \sim 2510 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 \sim 2740 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden die Ordnungszustände für Wasser auf einer Glimmeroberfläche gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Luftfeuchte erst der Anteil an geordnetem Wasser steigt und bei Luftfeuchten über 90 % zusätzlich Volumenwasser erkennbar ist [109].

Durch diese Ordnung an der Oberfläche kommt es zu einer Viskositäts-erhöhung für Abstände zur Oberfläche kleiner 10 nm. Diese kann mit dynamischer Scherkraftspektroskopie bestimmt werden [60–62]. Durch Messung der Amplitude und der Phasenverschiebung einer parallel zur Oberfläche schwingenden Spitze bei der Annäherung an eine Probe können die elastischen und viskosen Kräfte in dem Scherkontakt gemessen werden. Im Vergleich zur Viskosität von Volumenwasser ( $\eta_0 = 1,003 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bei  $20^\circ \text{ C}$  [61]) wird bis zum Abstand von 1 nm eine Viskositätserhöhung um 2 Größenordnungen und für Abstände kleiner 1 nm eine Erhöhung von bis zu 4 Größenordnungen gemessen [60]. Diese erhöhte Viskosität beruht auf der Ordnung in den Wasserschichten. Durch die Bindungen zwischen den Wassermolekülen wird die innere Reibung in dem Flüssigkeitsfilm erhöht.

## Wasserschichten in begrenzter Geometrie

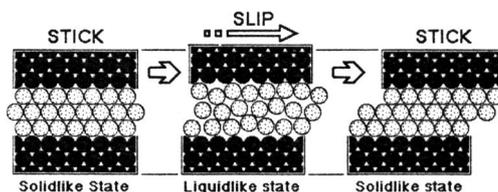


Abbildung 2.14: Phasenübergangsmodell für eine Stick-Slip-Bewegung am Beispiel eines dünnen Flüssigkeitsfilms, der von zwei Festkörpern begrenzt ist. Es ist der Wechsel von einem geordneten (solidlike) zu einem ungeordneten (liquidlike) und wieder zum geordneten (solidlike) Zustand der Flüssigkeit durch Einwirkung einer äußeren Scherkraft gezeigt [25].

Wasserschichten in begrenzter Geometrie sind zu beobachten, wenn der Abstand zweier Reibpartner kleiner als 1 nm ist. Durch die Ordnung der Wassermoleküle an beiden Oberflächen und den geringen Abstand der Oberflächen kommt es zur Ausbildung geordneter Wasserlagen. Diese Ordnung kann durch Reibungsmessungen gezeigt werden [25,45]. Die Reibung für diese Wasserschichten zeigt starke Stick-Slip-Effekte. Das sind Haft- und Gleitreibungseffekte, die auf die Ordnung im Wasserfilm zurückzuführen sind. Die geordneten Moleküle werden durch die Bewegung lateral geschert (stick). Wenn die Energie der Scherung größer als die Bindungsenergie der Moleküle ist, kommt es zum Aufbrechen der Bindungen und zu einer ruckartigen Bewegung (slip). Danach kommt es wieder zur Ordnung der Moleküle und zur lateralen Scherung.

# Kapitel 3

## Messaufbau und Probenpräparation

### 3.1 Aufbau des SFM/STM

#### 3.1.1 Ultrahochvakuum-Anlage

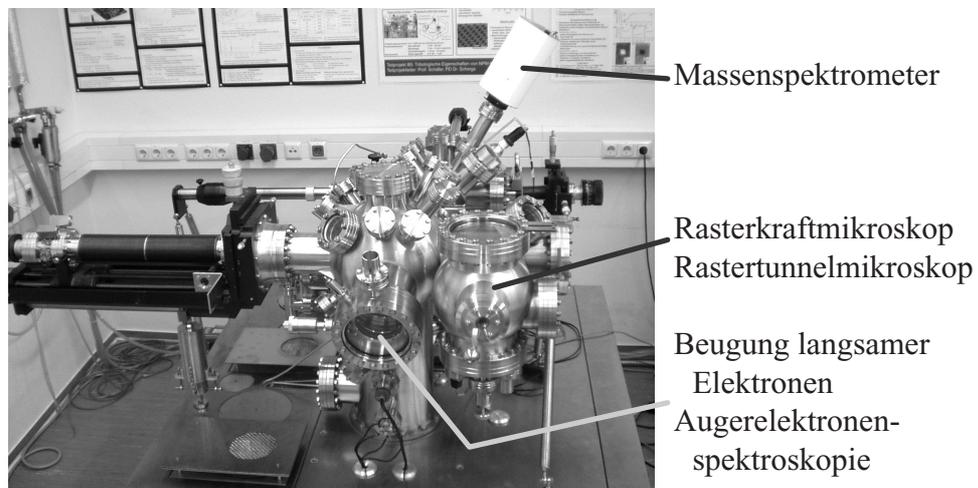


Abbildung 3.1: Fotografie der verwendeten Vakuumanlage.

Die verwendete Anlage (siehe Abb. 3.1) arbeitet standardmäßig im Ultrahochvakuum (UHV). Sie besteht aus einer Schleuse, einer Präparationskammer und einer Analysenkammer. Die Anlage wird durch Vorpumpe, Tur-

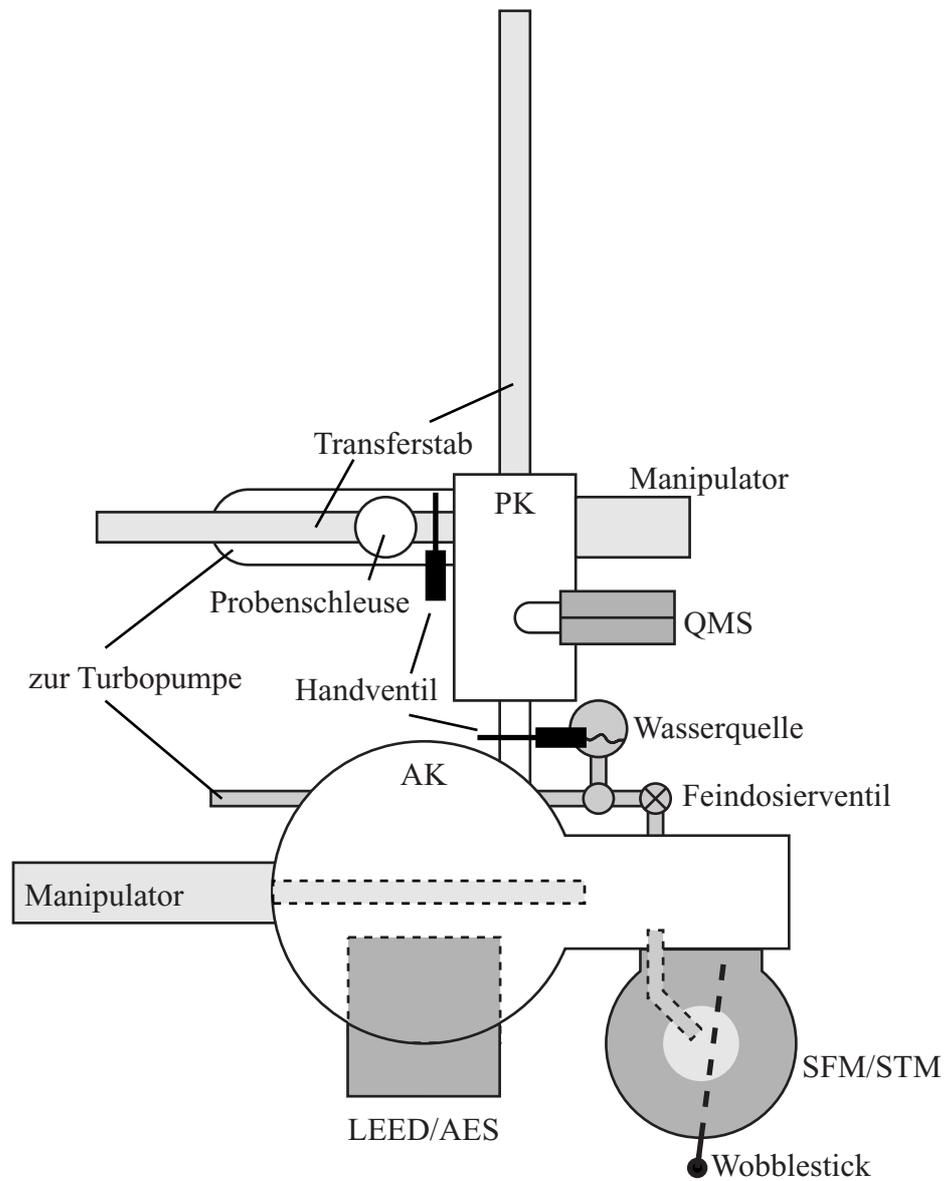


Abbildung 3.2: Skizze der verwendeten Vakuumanlage mit Wassereinlasssystem in Draufsicht (AK - Analysenkammer, PK - Präparationskammer; AES - Augerelektronenspektroskopie, LEED - Beugung langsamer Elektronen, QMS - Quadrupolmassenspektrometer, SFM - Rasterkraftmikroskop, STM - Rastertunnelmikroskop).

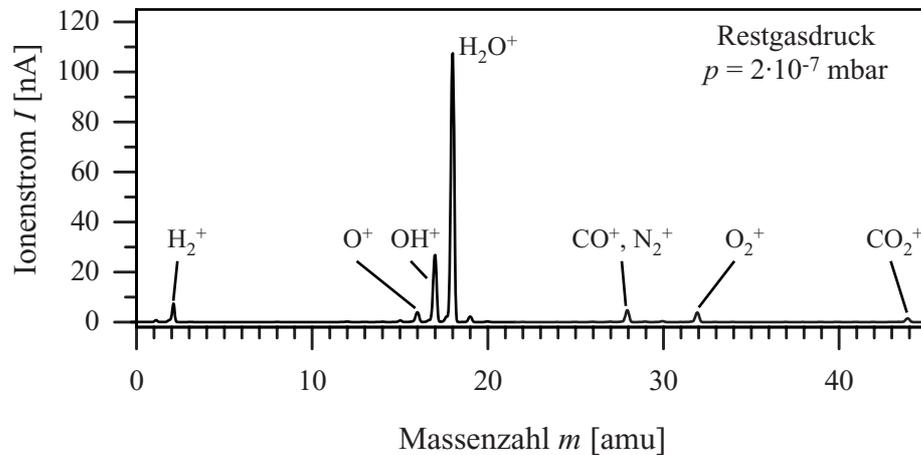


Abbildung 3.3: Ionenstrom  $I$  als Funktion der Massenzahl  $m$  als Massenspektrum in der verwendeten Vakuumkammer während des Wasserangebots.

bopumpen, Ionengetterpumpen und Titansublimationspumpen in der Analysenkammer auf einen Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar (nach dem Ausheizen) gepumpt.

Zur Messung der tribologischen Eigenschaften im Hoch- und Ultrahochvakuum wurde ein Wassereinlasssystem (Abb.3.2) [111] an die Anlage montiert. Dieses kann durch eine Turbopumpe auf einen Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar evakuiert werden. Als Einlassquelle fungiert dabei ein Glasgefäß, in dem sich flüssiges, doppelt-destilliertes Wasser befindet. Durch die Evakuierung stellt sich über dem Wasser bei Raumtemperatur (300 K) ein Wasserdampfdruck von 32 mbar ein. Zum Einlass des Wasserdampfes in die Kammer wird der Pumpweg geschlossen und der Wasserdampf über ein Dosierventil und ein Rohrleitungssystem bis auf ca. 1 cm an die Probe geführt. Das elektronische Feindosierventil ist über eine Regelung mit dem Druckmessgerät der Analysenkammer gekoppelt. Damit lässt sich der Druck in der Kammer auf einem vorgewählten Druck halten. Der lokal im Mikroskop erreichte Wasserpartialdruck ist 1-2 Größenordnungen höher als der Druck in der restlichen Analysenkammer. Dieser Aufbau kann auch zur Untersuchung anderer Flüssigkeiten (z.B. Ethanol) genutzt werden.

Zur Funktionsprüfung des Einlasssystems wird in Abb. 3.3 ein Massenspektrum (aufgenommen mit einem Quadrupolmassenspektrometer) während

der Dosierung mit Wasser gezeigt. In der folgenden Tabelle sind die Verhältnisse der Ionenströme der wichtigsten Intensitätsmaxima für Wasser zusammengestellt.

	Abb. 3.3	[112]
$I_{18}/I_{18}$	1,00	1,00
$I_{17}/I_{18}$	0,25	0,21
$I_{16}/I_{18}$	0,04	0,01

Die Referenz [112] und das gemessene Spektrum zeigen ähnliche Intensitätsverhältnisse. Durch das Einlasssystem wird Wasser in die Kammer geleitet.

Die Proben können zur Präparation in beiden Manipulatoren geheizt und mit Ionen beschossen werden. Neben dem kombinierten SFM/STM ist ein System zur Messung der Beugung langsamer Elektronen (LEED) und zur Augerelektronenspektroskopie (AES) mittels Gegenfeldanalysator vorhanden.

### 3.1.2 Rastersondenmikroskop

Das verwendete Mikroskop ist ein kombiniertes Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskop (SFM/STM) der Firma Omicron. Die Messspitze wird während der Messung festgehalten und die Probe mittels eines Piezo-Scanners bewegt. Dieser Scanner ist als Röhrenpiezo ausgeführt und hat einen Messbereich von  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  in der Ebene und eine Längenänderung von  $\pm 1,5 \mu\text{m}$  senkrecht zur Probenebene.

Im Rastertunnelmikroskop [113–115] (Abb.3.4, STM) wird eine metallische Spitze (hier Wolfram) in einem Abstand kleiner 1 nm über die Oberfläche bewegt und der quantenmechanische Tunnelstrom gemessen. Durch eine Abstandsregelung, die während der rasterförmigen Bewegung der Probe den Tunnelstrom konstant hält, kann ein topographieähnliches Abbild der Oberfläche gemessen werden. Das Ergebnis ist eine Faltung von Topographie und elektronischen Zuständen [115], da neben den geometrischen Strukturen auch die Zustandsdichte der Elektronen einen maßgeblichen Anteil zum Tunnelstrom beiträgt. Desweiteren können durch Messung des Tunnelstroms [115, 116] als Funktion der angelegten Spannung die elektronischen Zustände (elastisches Tunneln) und die Energieverluste (inelastisches Tunneln, Elektron verliert Energie an Anregungszustände in Spitze und Probe oder Molekülen und dünnen Schichten entlang der Tunnelstrecke) spektroskopiert werden. Dabei kann der ersten logarithmischen Ableitung des Stroms

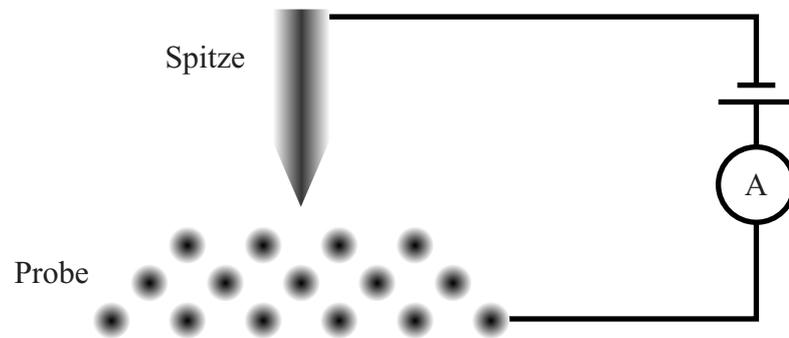


Abbildung 3.4: Prinzipskizze zur Rastertunnelmikroskopie.

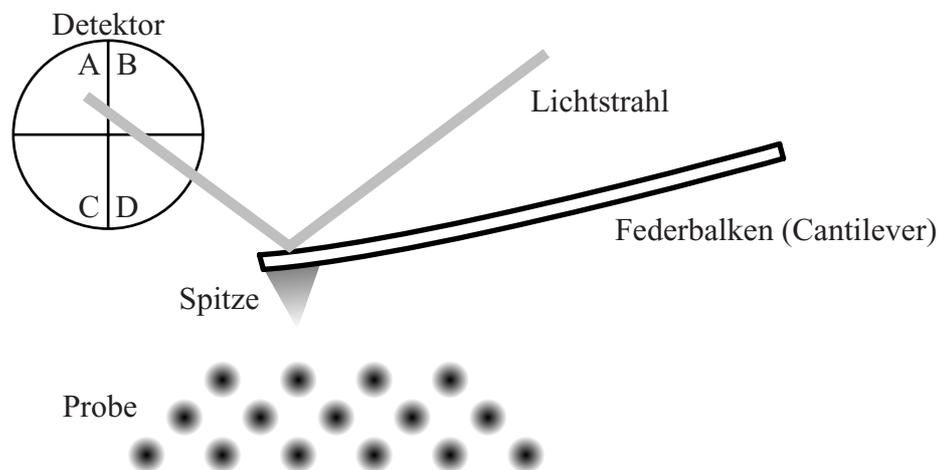


Abbildung 3.5: Prinzipskizze zur Rasterkraftmikroskopie.

nach der Spannung die Zustandsdichte und der zweiten Ableitung die Energieverlustfunktion zugeordnet werden [115, 116]

$$\begin{aligned} \frac{d \ln I}{d \ln U} &\sim \text{Zustandsdichte}(U) \\ \frac{d^2 I}{dU^2} &\sim \text{Verlustfunktion}(U). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Durch die Spektroskopie des Tunnelstroms als Funktion des Abstandes kann die effektive Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{eff}}$  bestimmt werden. Dabei gilt

$$\frac{d \ln I}{z} \sim \sqrt{\Phi_{\text{eff}}}. \quad (3.2)$$

Die effektive Austrittsarbeit ist der arithmetische Mittelwert der Austrittsarbeiten von Probe und Spitze. Zur Messung mit dem Rastertunnelmikroskop sind leitfähige Oberflächen oder Deckschichten nötig.

Im Rasterkraftmikroskop [7, 38] (Abb. 3.5, SFM) können zusätzlich nichtleitende Proben gemessen werden. Durch die Wechselwirkung einer kleinen Spitze am Ende eines Federbalkens (Cantilever, 100 bis 400  $\mu\text{m}$  lang) können Kräfte bis in den pN-Bereich gemessen werden. Auf die Cantilever wird im Abschnitt 3.1.3 näher eingegangen. Durch die Auslenkung des Cantilevers (siehe Abb. 3.6) senkrecht zur Probe wird die Wechselwirkung in normaler Richtung (Normalkraft) und durch die Torsion des Cantilevers im Kontakt die Lateral- und die Reibungskraft bestimmt.

Die Auslenkung des Cantilevers wird mittels Strahlableitungstechnik gemessen. Der Lichtstrahl einer Laserdiode wird über einen Spiegel auf die Rückseite des Cantilevers gelenkt. Durch einen zweiten Spiegel wird das reflektierte Licht auf einen 4-Quadrantenphotodetektor gelenkt (siehe Abb. 3.5).

Die Auswertung der Verbiegung und der Torsion des Cantilevers erfolgt durch Auswertung der 4 Einzelströme in den Quadranten des Photodetektors. Zur Bestimmung der einzelnen Signale werden folgende Summen der Einzelströme der Quadranten benutzt

$$\begin{array}{lll} \text{Gesamtintensität} & (A+B+C+D) & U_{\text{gesamt}} \\ \text{Normales Signal} & (A+B)-(C+D) & U_{\text{normal}} \\ \text{Laterales Signal} & (A+C)-(B+D) & U_{\text{lateral}}. \end{array}$$

Die Gesamtintensität wird zur Ausrichtung des Lichtstrahls und der Spiegel genutzt. Dabei werden die Spiegel so eingerichtet, dass eine maximale Intensität des Lichtstrahls auf dem Detektor gemessen werden kann. Das normale Signal beschreibt die Verbiegung des Cantilevers senkrecht zur Oberfläche, das laterale Signal die Torsion des Cantilevers (Abb. 3.6).

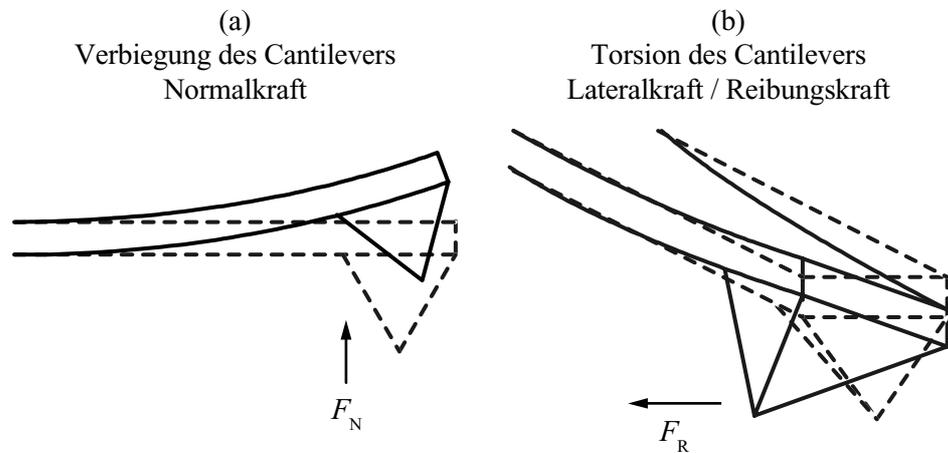


Abbildung 3.6: Darstellung der Verbiegung des Cantilevers durch die Normalkraft und die Torsion des Cantilevers durch die Reibungskraft im Rasterkraftmikroskop (SFM).

Zur Messung der Oberflächentopographie im SFM sollen hier zwei Methoden vorgestellt werden.

Im *Kontakt-Modus* werden der Cantilever und die Probe in direkten Kontakt gebracht. Als Messsignal fungiert hier die Verbiegung des Cantilevers, die als Normalkraft gemessen wird. Durch Regelung des Abstandes zwischen Spitze und Probe auf eine konstante Normalkraft kann für die abgerasterte Oberfläche ein dreidimensionales Höhenbild gemessen werden. Durch die Torsion des Cantilevers während der Bewegung im Kontakt zur Probe kann die Lateralkraft und daraus die Reibungskraft (Reibungskraftmikroskop) ermittelt werden.

Im *Nichtkontakt-Modus* wird der Cantilever zum Schwingen in seiner Resonanzfrequenz angeregt. Dabei erhält eine zusätzliche Regelung immer eine konstante Amplitude. Durch Annäherung des schwingenden Cantilevers an die Probe wird die Resonanzfrequenz des Cantilevers durch die Wechselwirkung mit der Probe verstimmt. Diese Frequenzverschiebung wird als Messsignal für die Abstandsregelung benutzt. Damit kann ein dreidimensionales Höhenbild der Oberfläche gemessen werden, ohne einen mechanischen Kontakt zwischen Probe und Spitze herzustellen.

### 3.1.3 Cantilever

Für die Messungen in Kontakt- und Nichtkontaktmodus wurden zwei verschiedene Cantilever (siehe z.B. Abb. 3.7) verwendet. Beide Cantileverarten stammen von der Firma Nanosensors. Sie sind aus Silizium hergestellt und haben eine Deckschicht aus natürlichem Siliziumoxid. Der Spitzenradius ist nach Herstellerangaben für beide Spitzen kleiner als 15 nm. Durch die Messung im Kontaktmodus erhöht sich der Spitzenradius [117, 118]. In dieser Arbeit wird ein Spitzenradius von 30 nm angenommen [55, 118].

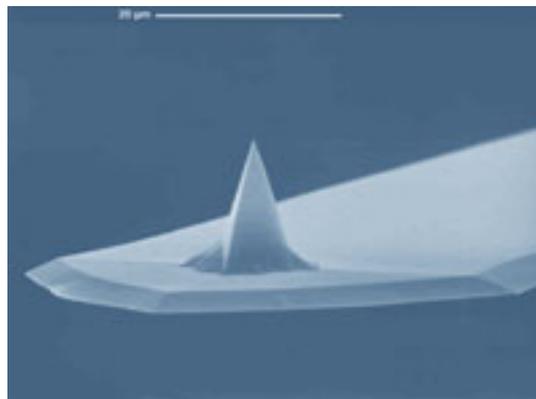


Abbildung 3.7: Die Spitze eines kommerziell hergestellten Si-Cantilevers. Die Höhe beträgt 12  $\mu\text{m}$  [119].

Für die Kontakt- und Reibungskraftmikroskopie wurden 440  $\mu\text{m}$  lange und mit einer Federkonstante von ca. 0,11 N/m in normaler Richtung sehr weiche Cantilever genutzt. Die Resonanzfrequenz beträgt ca. 11 kHz. Mit diesen Cantilevern kann eine hohe Auflösung in der Messung der Normal- und Reibungskraft erreicht werden. Die maximal messbare Adhäsionskraft (siehe unten) ist für diese Cantilever und den verwendeten Piezo-Scanner auf ca. 150 nN begrenzt. Durch die Messungen im Kontaktmodus kann sich der Spitzenradius verändern [117, 118]. Diese Cantilever wurden vom Hersteller ausgemessen und mit einem Datenblatt versehen. Mit diesen Daten wurden die Federkonstante und die Kalibrierungsfaktoren bestimmt.

Für die Nichtkontakt-Mikroskopie werden härtere Cantilever mit einer Federkonstanten von ca. 42 N/m in normaler Richtung verwendet. Damit ist eine Resonanzfrequenz von ca. 310 kHz mit hoher mechanischer Güte verbunden. Die Frequenzverschiebung der Schwingung wird zur Messung genutzt.

## 3.2 Messung und Kalibrierung

Im Reibungskraftmikroskop wird die Normalkraft für die Reibungsmessung eingestellt. Die Normalkraft für die Reibungsmessungen setzt sich aus der externen Last (durch den Cantilever) und der Adhäsionskraft (durch den Spitze-Probe-Kontakt) zusammen. Dabei wirkt die Adhäsionskraft, wie in den Kontaktmodellen beschrieben, unterschiedlich und nur für das DMT-Modell kann die Normalkraft als Summe von externer Last und Adhäsionskraft  $F_N = F_L + F_{Ad}$  bestimmt werden.

### 3.2.1 Adhäsionskraft

Die Adhäsion wird über Kraft-Abstands-Kurven [87] bestimmt. Dabei wird der Cantilever aus dem Kontakt von der Oberfläche abgezogen. Vollständige Kraft-Abstands-Kurven beinhalten neben dem Abziehen/Entfernen des Cantilevers von der Probe auch das Annähern.

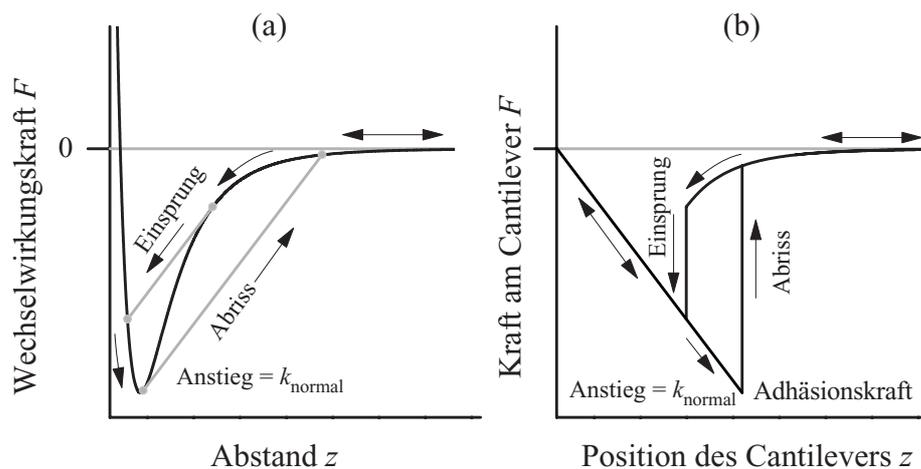


Abbildung 3.8: (a) Wechselwirkungskraft nach der Lennard-Jones-Wechselwirkung, die grauen Linien entsprechen der Federkonstanten eines Cantilevers. (b) Kraft am Cantilever in Abhängigkeit von der Position des Cantilevers zum Vergleich mit der Kraftkurve in (a).

Die einzelnen Phasen der Kraft-Abstands-Kurve sind in Abb. 3.8 gezeigt. Der Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve wird durch die Wechselwirkungs-

kraft bestimmt. Der Cantilever läuft auf der Kraftkurve (Abb. 3.8) entlang bis der Anstieg der Kraftkurve größer als die Federkonstante des Cantilevers ist. Dann springt er entlang einer Geraden mit dem Anstieg der Federkonstanten auf einen energetisch günstigeren Zustand (Einsprung). Nahe dem Minimum verharret der Cantilever und es ist die Verbiegung des Cantilevers im Kontakt messbar. Beim Abziehen des Cantilevers von der Probe bleibt die Spitze im Potentialminimum bis die Kraft des Cantilevers größer als die Kraft im Minimum ist (Abriss). Dadurch lässt sich die Anziehungskraft bestimmen. Beim Verlassen des Minimums springt der Cantilever zurück auf die Potentialkurve. Die Fläche der so entstandenen Hysterese entspricht der abgegebenen Energie des Systems [120].

### 3.2.2 Reibungskraft

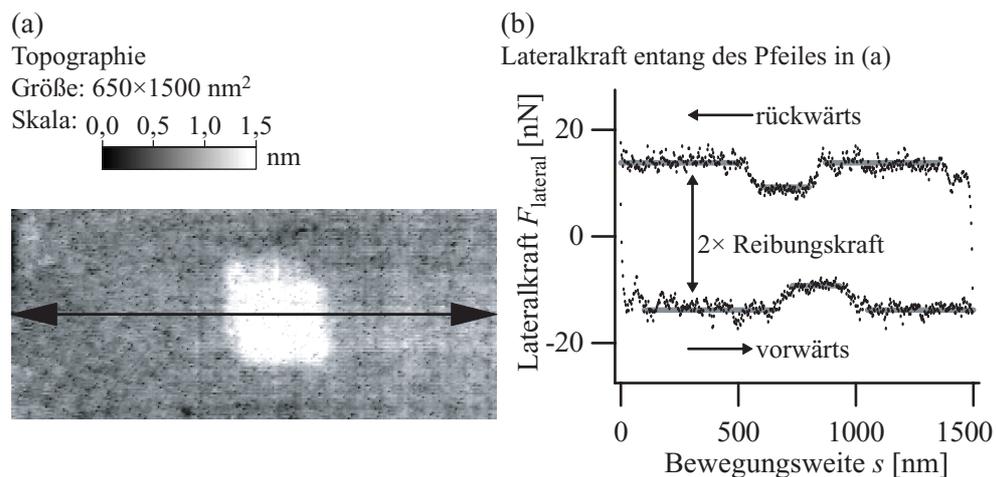


Abbildung 3.9: Topographie (a) und Profil einer Lateralkraftmessung (b) für die Vorwärts- und Rückwärtsbewegung am Beispiel einer H:Si(100)-Oberfläche, die teilweise zu  $\text{SiO}_2$ :Si(100) oxidiert wurde [ $F_L=60 \text{ nN}$ ,  $v=1500 \text{ nm/s}$ ].

Die Reibungskraft kann nicht direkt gemessen werden. Es ist nötig, das Lateralkraftsignal während der Vorwärts- und der Rückwärtsbewegung zu messen. Damit wird die Torsion des Cantilevers in beide Richtungen in der Messung erfasst. In Abb. 3.9 ist der Verlauf der Lateralkraft an einem Beispiel gezeigt. Die Lateralkraft für Vorwärts- und Rückwärtsbewegung ergibt eine

Hysterese, deren Höhe der doppelten Reibungskraft entspricht. Im mittleren Teil der Messung ist eine Erhöhung im Topographiebild zu sehen, die mit einer Verringerung der Reibungskraft verbunden ist. In diesem Fall ist es eine H-terminierte Si(100)-Probe, die im mittleren Bereich oxidiert wurde. So lassen sich durch Messung der Reibungskraft chemische Unterschiede auf der Oberfläche sichtbar machen.

Der Bereich, in dem die Lateralkraft verändert wurde, ist in den beiden Bewegungsrichtungen zueinander verschoben (Abb. 3.9(b)). Dies ist auf die Torsion des Cantilevers zurückzuführen. In der Bewegung läuft der Kontaktpunkt zwischen Probe und Spitze der realen Position des Scanners hinterher, was durch die Bewegung in beide Richtungen ebenfalls zu einer Hysterese führt.

Zur Messung der Reibungskraft-Normalkraft-Kurven bzw. der Reibungskraft-Geschwindigkeits-Kurven wurde in der Messsoftware die Normalkraft bzw. die Geschwindigkeit variiert und die Lateralkraft gemessen. Die Auswertung der Messungen erfolgte durch selbstgeschriebene und der Problemstellung angepasste Programme.

Die Reibungskraft wird über die Mittelung mehrerer Reibungshysteresen bestimmt. Dabei wird die gleiche Linie mehrfach vermessen. In den Diagrammen werden die Mittelwerte der Reibungskraft gezeigt. Die Messunsicherheit der Reibungsmessungen wird aus der statistischen Schwankung der Messwerte ermittelt und kann allgemein mit kleiner 10 % angegeben werden.

### 3.2.3 Kalibrierung

Die verwendete Kalibrierung zur Messung der Normal- und Lateralkraft im Rasterkraftmikroskop wurde von Schwarz et al. [121] vorgestellt. Hierbei wird die Kalibrierung des Cantilevers über seine geometrischen Abmessungen und die lineare Verbiegung des Cantilevers an der Probe bestimmt.

Die Federkonstanten in normaler und lateraler Richtung sowie für die Torsion können mit den Formeln [122]

$$\begin{aligned}
 k_{\text{normal}} &= \frac{E \cdot t^3 \cdot b}{4 \cdot l^3} \\
 k_{\text{lateral}} &= \frac{E \cdot t \cdot b^3}{4 \cdot l^3} \\
 k_{\text{torsion}} &= \frac{G \cdot t^3 \cdot b}{3 \cdot l} \frac{1}{h^2}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

bestimmt werden. Hierbei sind  $t, b, l$  Dicke, Breite und Länge des Cantilevers, die vom Hersteller optisch ausgemessen werden.  $h$  ist die Höhe der

Spitze auf dem Cantilever.  $E$  ist der Elastizitätsmodul ( $E_{\text{Si}} = 169$  GPa für die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung) und  $G$  der Torsionsmodul ( $G_{\text{Si}} = 50$  GPa) [122].

Zur Messung der Normal- und Lateralkraft ( $F_{\text{normal}}$  und  $F_{\text{lateral}}$ ) müssen die gemessenen Spannungen des Photodetektors ( $U_{\text{normal}}$  und  $U_{\text{lateral}}$ ) umgerechnet werden.

Für die Kalibrierung der Normalkraft wird die Empfindlichkeit des Detektors durch eine  $F(z)$ -Kurve bestimmt. Der Anstieg der Verbiegung des Cantilevers an der Probe wird als  $S_{\text{normal}}$  in der Einheit V/nm bestimmt. Durch Multiplikation der Federkonstanten mit dem reziproken Wert von  $S_{\text{normal}}$  ergibt sich der Kalibrierungsfaktor für die Normalkraft [121]

$$F_{\text{normal}} = \frac{k_{\text{normal}}}{S_{\text{normal}}} \cdot U_{\text{normal}}. \quad (3.4)$$

Aus geometrischen Überlegungen wurde gezeigt, dass die Kalibrierung der Lateralkraft auf die Größe  $S_{\text{normal}}$  zurückgeführt wird. Dazu ist zusätzlich die unterschiedliche Empfindlichkeit des Detektors in normaler und lateraler Richtung ( $m_{\text{normal}}$  und  $m_{\text{lateral}}$ ) zu bestimmen. Wenn der Detektor, wie der hier verwendete, in beiden Richtungen gleich empfindlich ist, gilt  $m = m_{\text{normal}}/m_{\text{lateral}} = 1$ . Damit ergibt sich der Kalibrierungsfaktor für die Lateralkraft [121]

$$F_{\text{lateral}} = \frac{3}{4} \cdot k_{\text{torsion}} \frac{h}{l} \cdot \frac{1}{m \cdot S_{\text{normal}}} \cdot U_{\text{lateral}}. \quad (3.5)$$

### 3.2.4 Messung der Wasserschichtdicke

Die Messung der Wasserschichtdicke im Nanometerbereich soll mit Raster-sondentechniken erfolgen. Dazu wurden die Tunnelspektroskopie als Funktion des Abstandes (DTS) [123] und die dynamische Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes (DDFS) [124] gewählt.

Für die DTS wird der Tunnelstrom  $I$  als Funktion des Abstandes  $z$  bei der Annäherung der Probe gemessen (Abb. 3.10). Der Kurvenverlauf lässt sich in drei Bereiche einteilen. Weit entfernt von der Oberfläche ist kein Strom messbar (Bereich (a)). Bei der Annäherung der Spitze an die Probe erfolgt ein Sprung auf einen Strom von ca. 100 pA (Punkt 1). Der Stromfluss erfolgt durch das Wasser [123, 125]. Bei weiterer Annäherung erfolgt ein Übergang von einem konstanten Strom (Bereich (b)) auf einen exponentiell ansteigenden Strom (Bereich (c)). Der maximal messbare Strom in dem verwendeten Mikroskop liegt bei 50 nA (Punkt 2), dem Nullpunkt des Abstandes für diese Messung. Die angelegte Spannung beträgt +10 V an der Spitze. Die

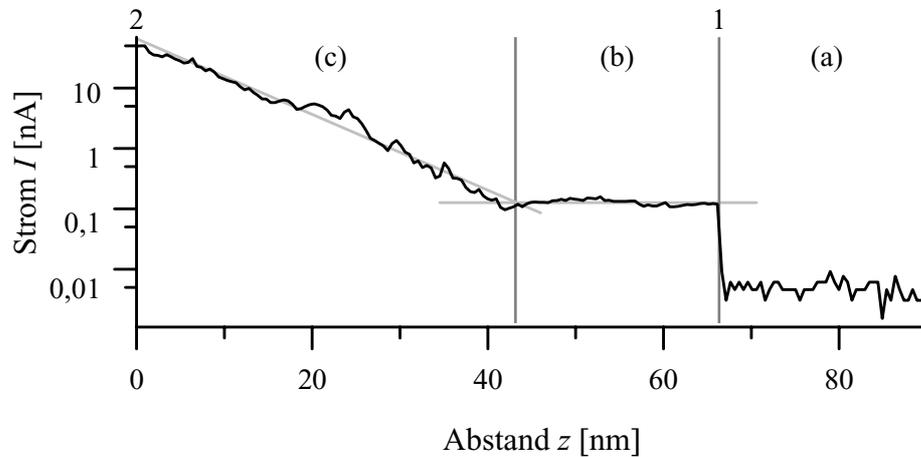


Abbildung 3.10: Der Tunnelstrom  $I$  als Funktion des Abstandes  $z$  für die Messung der Wasserschichtdicke bei der Annäherung von Spitze und Probe.

W-Spitze und die Si-Probe sind von einer isolierenden Oxidschicht bedeckt. Bei kleineren Spannungen (unter 5 V) ist kein Strom messbar.

Der Abstand zwischen dem Einsetzen des Stromflusses (Punkt 1) und dem Erreichen des maximal messbaren Stromes (Punkt 2) wird als doppelte Wasserschichtdicke interpretiert, da für Probe und Spitze die gleiche Wasserschichtdicke angenommen wurde. Ein Nullpunktoffset (Messwert ohne Wasserbedeckung) wurde nicht beobachtet. Im UHV führt kein Sprung zum Stromfluss und es wurde direkt ein exponentieller Anstieg beobachtet, da kein Wasser vorhanden ist.

Der Tunnelwiderstand beträgt am Ende der Messung ca. 200 M $\Omega$ . Da in den Messungen keine Sättigung des Stromes vor dem Erreichen des Maximalstromes und damit des Tunnelwiderstandes zu messen ist, liegt der Kontaktwiderstand für diesen Isolator-Isolator-Übergang niedriger als die angegebenen 200 M $\Omega$ . Der reale Kontakt kann nicht gemessen werden. Dies ist ein technisches Problem, das beachtet werden muss [125].

Für die DDFS wird die Auslenkung  $a$  und das Normalkraftsignal  $F_N$  des senkrecht zur Probenoberfläche schwingenden Cantilevers als Funktion des Abstandes bei der Annäherung der Probe gemessen (Abb. 3.11). Eine genauere Analyse der Wechselwirkung wird in [126, 127] beschrieben. Dabei muss die repulsive Wechselwirkung, die Kapillarkraft und die van-der-Waals-Kraft

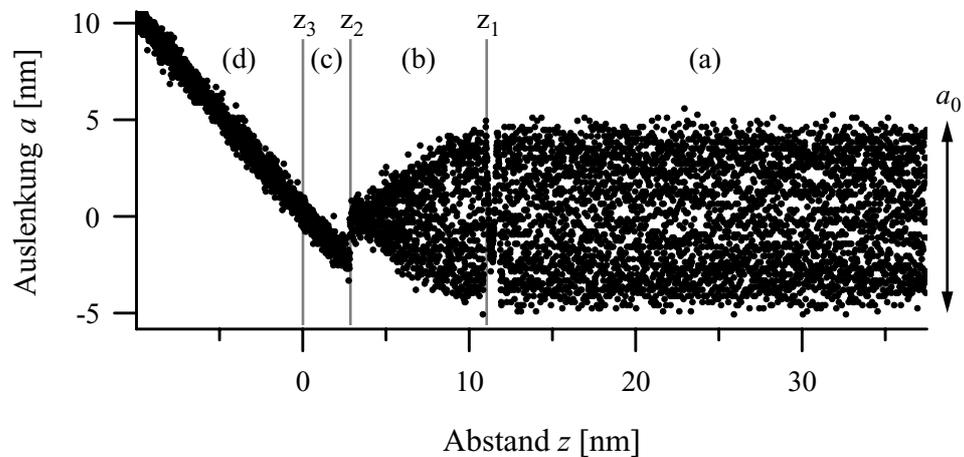


Abbildung 3.11: Die Cantilever-Auslenkung  $a$  als Funktion des Abstandes  $z$  für die Messung der Wasserschichtdicke bei der Annäherung von Spitze und Probe.  $a_0$  ist die Anregungsamplitude.

berücksichtigt werden. Für die hier vorgestellte Messmethode zur Bestimmung der Wasserschichtdicke ist diese Analyse nicht nötig, und es wird auf die Referenzen [126, 127] verwiesen.

Die Messkurve kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Weit entfernt von der Oberfläche ist die Schwingung des Cantilevers mit einer festen Amplitude  $a_0$  um den Nullpunkt zu beobachten (Bereich (a)). Bei Verringerung des Abstandes zwischen Spitze und Probe kommt es zur Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze [126, 127]. Damit ist eine Abnahme der Schwingungsamplitude verbunden (Bereich (b), Beginn bei  $z_1$ ). Bei weiterer Abnahme des Abstandes kommt es zum Sprung in den Kontakt ( $z_2$ ). Danach ist die lineare Verbiegung des Cantilevers im Kontakt zur Probe zu sehen (Bereiche c und d). Bei  $z_3$  erreicht der Cantilever seinen Ruhepunkt im Kontakt mit der Probe, dem Nullpunkt des Abstandes für diese Messung.

Der Abstand zwischen dem Beginn der Amplitudenverringerung (Punkt 1) und dem Erreichen des Ruhepunktes des Cantilevers im Kontakt zur Probe (Punkt 3) wird als Abstand  $z_1$  interpretiert. Eine Analyse dieses Wertes zeigte, dass während der Verringerung des Wasserpartialdruckes, die mit einer Abnahme der Wasserschichtdicke verbunden ist, der Abstand  $z_1$  zunimmt. Eine weitere Analyse zeigte, dass der Anstieg der linearen Verbiegung

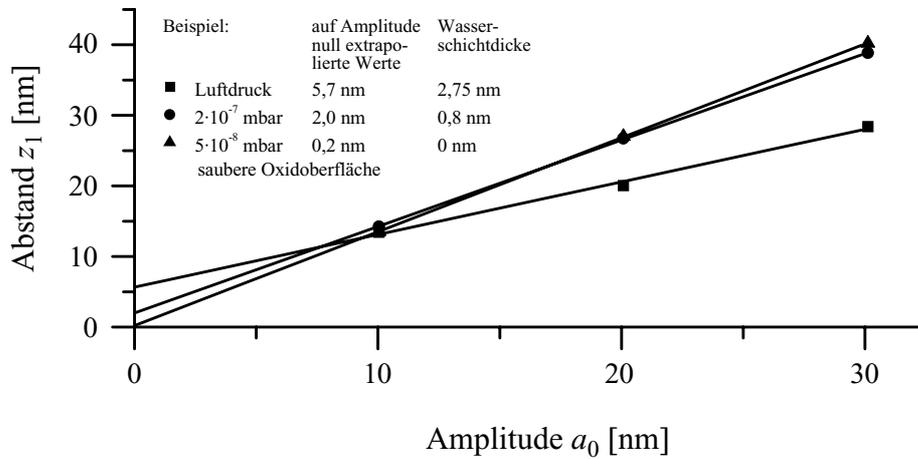


Abbildung 3.12: Der Abstand der Amplitudenverringerng  $z_1$  bei der Annäherung eines schwingenden Cantilevers als Funktion der Anregungsamplitude  $a_0$  für verschiedene Restgasdrücke.

des Cantilevers im Kontakt ebenfalls während der Verringerung des Wasserpartialdruckes variiert. Beide Effekte sind mit der Haftung des Cantilevers während der Messung als Funktion des Abstandes verbunden. Ohne Wasserschicht kann die Spitze des Cantilevers sich auf der Oberfläche bewegen. Bei hohen Wasserschichtdicken sitzt die Spitze durch die Adhäsion und damit durch die Reibung an der Oberfläche fest. Um diese Abhängigkeiten auszuschließen, wird  $z_1$  für verschiedene Schwingungsamplituden aufgezeichnet und auf die Nullamplitude extrapoliert (ergibt  $z_1(0)$ , Abb. 3.12). Weiterhin ist zu beachten, dass sich Wasser auf Spitze und Probe befindet. Für Spitze und Probe wird das gleiche Material (Siliziumoxid) verwendet, weshalb eine gleiche Schichtdicke für Spitze und Probe angenommen wird. Es ist zu beobachten, dass im UHV ohne Wasser ein Nullpunktoffset (Messwert ohne Wasserbedeckung) für  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$  von  $z_0 = 0,39$  nm (für  $\text{H}:\text{Si}(100)$   $z_0 = 3,97$  nm) gemessen wurde. Dieser Nullpunktoffset ist auf die direkte Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe (z.B. van-der-Waals) zurückzuführen. Damit ergibt sich für die Berechnung der Wasserschichtdicke die Formel

$$\text{Wasserschichtdicke} = \frac{z_1(0) - z_0}{2}. \quad (3.6)$$

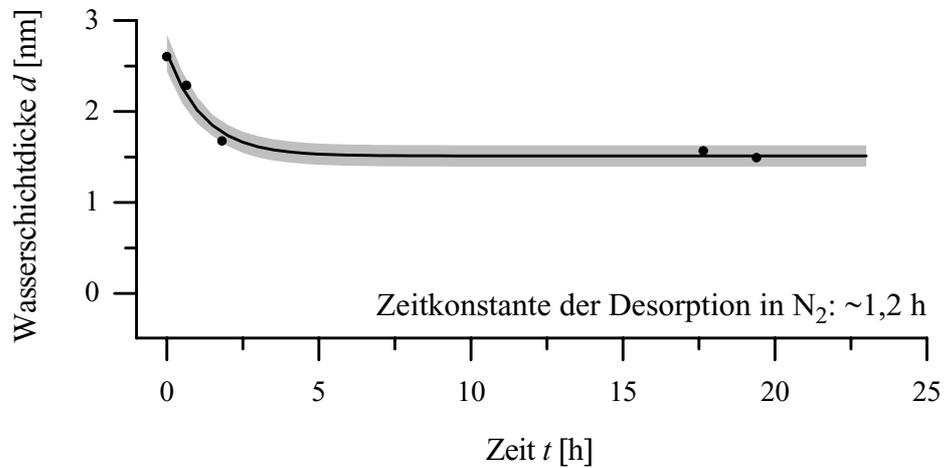


Abbildung 3.13: Die Wasserschichtdicke als Funktion der Zeit gemessen mit dynamischer Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes (DDFS) während der Desorption bei ca. 40 % Luftfeuchte. Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit der Messung an.

Mit dieser Methode wurde die Wasserschichtdicke nach der Probenpräparation bestimmt (Abb. 3.13). Die Wasserschichtdicke nimmt mit der Zeit exponentiell ab. Der Anfangswert beträgt  $(2,6 \pm 0,2)$  nm und der Endwert  $(1,5 \pm 0,2)$  nm bei einer Luftfeuchte von ca. 40 %.

Die Wasserschichtdicke wurde, wenn es in einem Bereich möglich war, mehrfach gemessen. Das Ergebnis ist dann der Mittelwert und aus der Schwankung wurde die Messunsicherheit bestimmt.

Zur Bestimmung der Wasserschichtdicke mit mikroskopischen Methoden [109, 128] müssen Wasserinseln auf der Oberfläche vorhanden sein. Die Inseln können dann durch topographische Messungen in der Höhe vermessen werden. Diese Methoden greifen nicht mehr, wenn die Oberfläche komplett mit einem Wasserfilm bedeckt ist [109]. Hier muss eine Spektroskopie als Funktion des Abstandes (DTS oder DDFS) benutzt werden. In den hier vorgestellten Messungen wurden keine Wasserinseln gefunden. Der Wasserfilm ist geschlossen, da der jeweils letzte Präparationsschritt das Spülen der Probe mit Wasser war.

### 3.3 Proben

Die verwendeten Proben sind p-dotierte (1-10  $\Omega\text{cm}$ , B-dotiert) Si(100)-Scheiben. Die Proben wurden durch Ritzen und Brechen auf die Größe  $3 \times 10 \text{ mm}^2$  gebracht. Zur Charakterisierung wurde die durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Kontaktwinkelbestimmung verwendet.

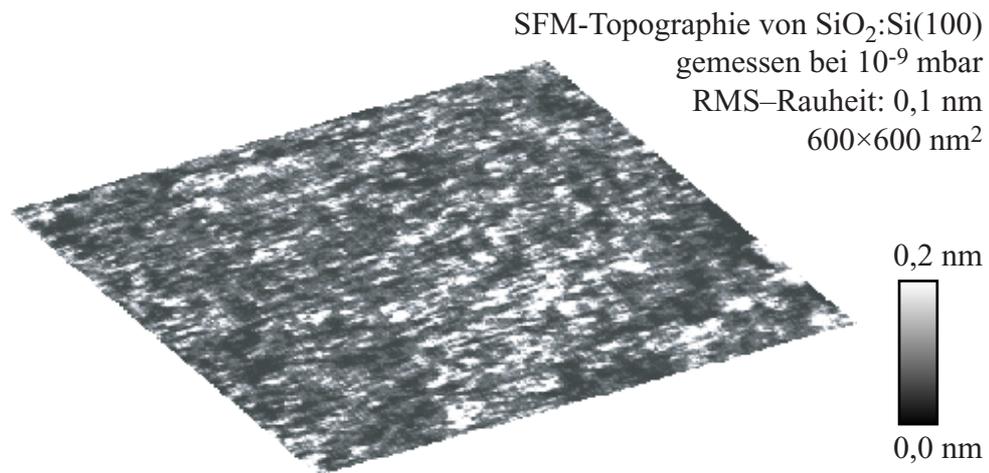


Abbildung 3.14: Topographie einer  $\text{SiO}_2$ -Probe, gemessen mit dem Rasterkraftmikroskop (SFM) [ $F_L=60 \text{ nN}$ ,  $v=2000 \text{ nm/s}$ ]. Auf einem Bereich von  $600 \times 600 \text{ nm}^2$  ist die mittlere quadratische Schwankung (RMS-Rauheit) 0,1 nm.

Für die Untersuchungen wurden 3 verschiedene Probenmodifikationen verwendet.

#### 1. Hydrophiles Siliziumoxid - $\text{SiO}_2\text{:Si}(100)$

Auf den Siliziumscheiben ist durch Lagerung an Luft eine natürliche Oxidschicht vorhanden. Dieses natürliche Oxid wurde nicht nur durch Luftsauerstoff, sondern auch durch Wasser gebildet. Diese hydrophile Siliziumoxid-Oberfläche ist OH-terminiert [16] und hat eine Rauheit (RMS - mittlere quadratische Schwankung) von ca. 0,1 nm (Abb. 3.14). Die Proben wurden im Ultraschallbad 5 min mit Isopropanol und 5 min mit Methanol gereinigt und anschließend 2 min mit doppelt-distilliertem Wasser gespült (Abb. 2.12 b).

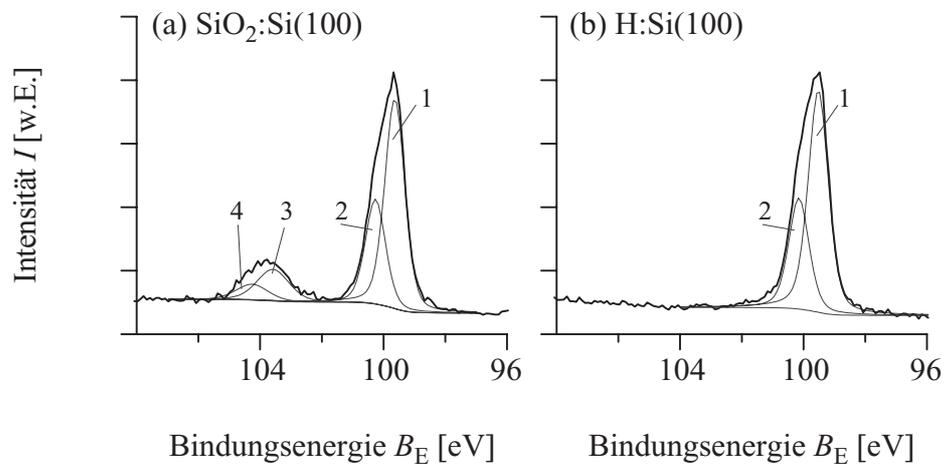


Abbildung 3.15: Messung der Si-2p-Niveaus für (a) oxidiertes Silizium (Dicke 1,3 nm [129]) und (b) flusssäure-geätztes Silizium durch Röntgenstrahlung ( $\text{Mg K}\alpha$ ) induzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die Intensitätsmaxima 1 und 2 entsprechen den Si 2p  $3/2$  und 2p  $1/2$  Energieniveaus für das reine Silizium und die Intensitätsmaxima 3 und 4 den Si 2p  $3/2$  und 2p  $1/2$  Energieniveaus für Siliziumoxid.

## 2. Hydrophobes Siliziumoxid - $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$

Nach dem Heizen der hydrophilen Siliziumoxid-Probe für ca. 30 min bei  $300^\circ\text{C}$  im UHV sind die OH-Gruppen der Oberfläche desorbiert [130, 131] und die Oberfläche bildet ein hydrophobes Siliziumoxid [99]. Die Rauheit ändert sich durch das Heizen nicht und beträgt ebenfalls ca. 0,1 nm (Abb. 2.12 a).

## 3. Hydrophobes Silizium - $\text{H}:\text{Si}(100)$

Hydrophobe Silizium-Proben wurden durch Ätzen mit Flusssäure (HF) hergestellt. Die Säure entfernt das Oxid, die Oberfläche raut auf und es entsteht eine Wasserstoff-Terminierung [98]. Die RMS-Rauheit der  $\text{H}:\text{Si}(100)$ -Proben liegt bei ca. 0,7 nm (Abb. 2.12 d).

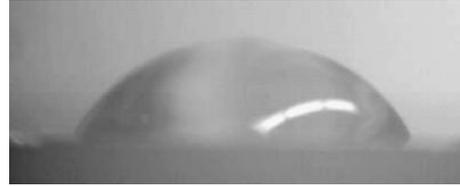
Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wurde mit XPS bestimmt (Abb. 3.15). Für das Herauslösen von Photoelektronen gilt die Energiebilanz:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \Phi \quad (3.7)$$

(a) SiO<sub>2</sub>:Si(100)

hydrophil: 37°

(b) H:Si(100)



hydrophob: 60°

Abbildung 3.16: Kontaktwinkelmessungen für (a) oxidiertes Silizium und (b) Flusssäure-geätztes Silizium. Die Aufnahmen wurden mit einer CCD-Kamera in den Rechner eingelesen. Die Tropfengröße beträgt ca. 4  $\mu\text{l}$ .

Durch die Messung der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der Elektronen wird die Bindungsenergie  $E_b$  der Elektronen im Atom bestimmt.  $h\nu$  ist die Energie des eingestrahnten Photons und  $\Phi$  die Austrittsarbeit der Probe. Durch Veränderung der chemischen Bindung im Atom kommt es zu einer Verschiebung der Bindungsenergie, die mit XPS bestimmt werden kann. Dies ist in Abb. 3.15 (a) zu erkennen. Neben dem Intensitätsmaximum für das Si2p-Niveau (aufgespalten in das 2p<sub>3/2</sub> und das 2p<sub>1/2</sub> Niveau) bei ca. 99,3 eV ist das Intensitätsmaximum für Silizium in einer Sauerstoffumgebung bei ca. 104 eV zu sehen. Die Si-Oberfläche hat eine Oxidschicht (geschrieben als SiO<sub>2</sub>:Si(100)), die durch die Analyse der oxidierten und sauberen Siliziumprobe [132, 133] zu einer Dicke von 1,3 nm [129] bestimmt wurde. Für eine HF-geätzte Probe ist das Intensitätsmaximum für Siliziumoxid nicht messbar. Das Oxid wurde entfernt und durch eine H-Terminierung ersetzt.

Messungen des Kontaktwinkels dienen zur weiteren Charakterisierung der Oberflächen (Abb. 3.16). Die Oberfläche der hydrophilen SiO<sub>2</sub>:Si(100)-Probe zeigt einen Kontaktwinkel von  $37^\circ \pm 5^\circ$ , die Oberfläche der H:Si(100)-Probe hat einen Kontaktwinkel von  $60^\circ \pm 5^\circ$  [134]. Auf der hydrophoben SiO<sub>2</sub>:Si(100)-Probe konnte kein Kontaktwinkel gemessen werden, da diese Probe an Luft nicht stabil ist und sich in eine hydrophile SiO<sub>2</sub>:Si(100)-Probe umwandelt.

# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

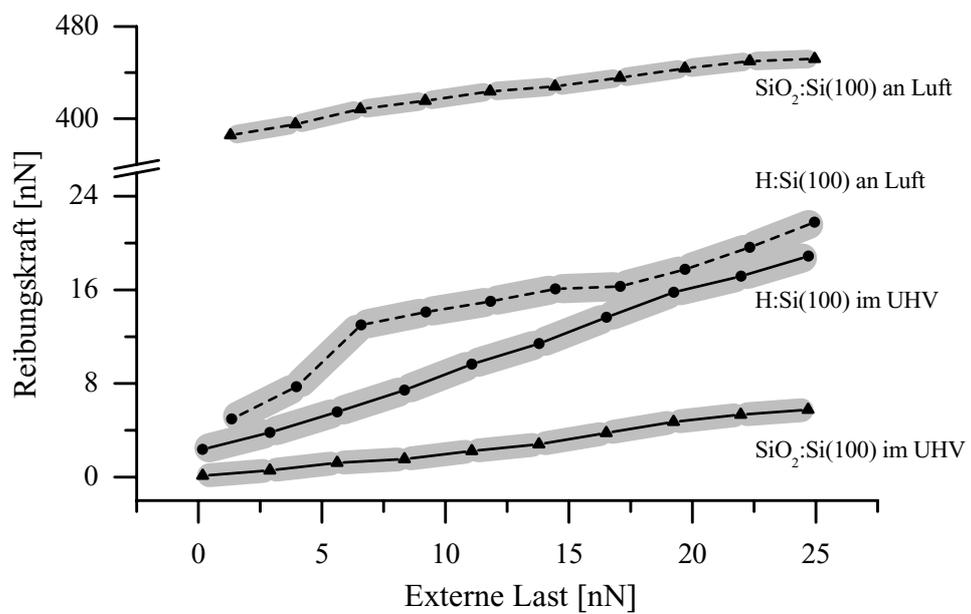


Abbildung 4.1: Reibungskraft  $F_R$  als Funktion der externen Last  $F_L$  für oxidiertes und H-terminiertes Si(100) an Luft und im UHV. Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an.

Die Reibungskraft hängt in vielen Fällen von der Oberflächenpräparation und den Umgebungsbedingungen ab. In Abb. 4.1 ist die Reibungskraft als

Funktion der externen Last für H:Si(100) und SiO<sub>2</sub>:Si(100) an Luft und im Ultrahochvakuum (UHV) gezeigt. Die Reibung auf H:Si(100) ist für Messungen in beiden Umgebungen vergleichbar. Die Abweichung der Kurven untereinander im Bereich 5-10 nN ist durch die Oberflächentopographie der raueren H:Si(100)-Probe bedingt. Die Reibungskraft für SiO<sub>2</sub>:Si(100) ist an Luft im untersuchten Bereich 2-3 Größenordnungen größer im Vergleich zu der im UHV. Oxidiertes Silizium zeigt im Vergleich zu H-terminierten Silizium eine höhere Reibung in feuchter Umgebung (Luft) und eine geringere Reibung in trockener Umgebung (UHV). Die Messungen zeigen damit die gleichen Abhängigkeiten, wie in der Einführung (siehe Abb. 1.3 und 1.4) vorgestellt. Dies ist der Ausgangspunkt, um die Abhängigkeit der Reibungskraft beim Übergang von Luft zum Vakuum zu untersuchen.

## 4.1 Tribologische Eigenschaften während der Verringerung des Wasserpartialdruckes

### 4.1.1 Verringerung des Wasserpartialdruckes

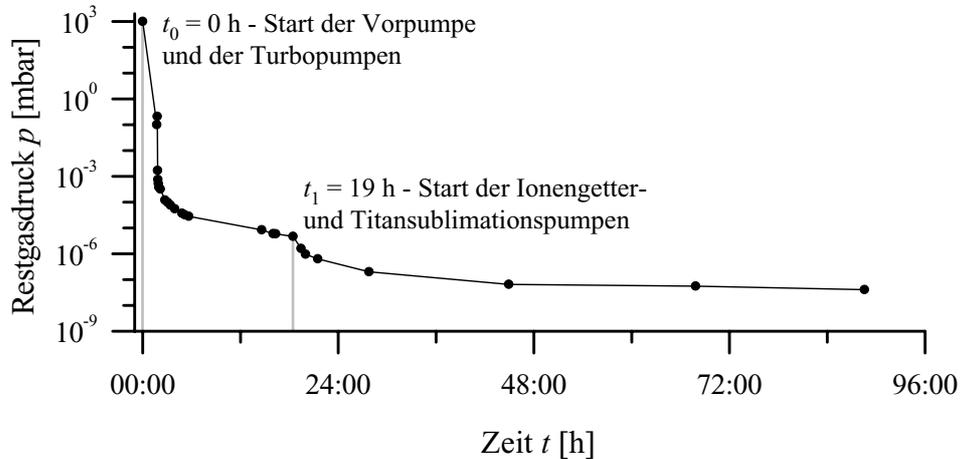


Abbildung 4.2: Restgasdruck  $p$  als Funktion der Zeit  $t$  während der Evakuierung der Vakuumkammer.

Für die Experimente zur Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde die verwendete Vakuumkammer evakuiert. Ca. 2 h nach dem Ein-

schalten der Vorpumpe ( $3,3 \text{ m}^3/\text{h}$ ) und zwei nacheinander geschaltete Turbopumpen ( $56$  und  $240 \text{ l/s}$ ) stellt sich ein Restgasdruck von  $10^{-4}$  mbar ein (Abb. 4.2), nach ca. 19 h ist der Restgasdruck auf  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar gefallen. Durch Zuschalten der Ionengetterpumpen und der Titansublimationspumpen wurde nach ca. 88 h der Enddruck für diese Experimente von  $10^{-8}$  mbar erreicht. Für einen besseren Restgasdruck hätte die Kammer ausgeheizt und das Experiment unterbrochen werden müssen. Die Verringerung des Restgasdrucks ist verbunden mit einer Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , da das Wasser zusammen mit dem Restgas aus der Kammer gepumpt wird.

### 4.1.2 Wasserschichtdicke

Die Wasserschichtdicke wurde während der Verringerung des Restgasdrucks mit Tunnelspektroskopie als Funktion des Abstandes (DTS) (Abb. 4.3) und dynamischer Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes (DDFS) (Abb. 4.4) gemessen. Es werden hier die Ergebnisse beider Methoden vorgestellt und danach die Vor- und Nachteile der Methoden diskutiert.

In beiden Abbildungen sind in der Kurve zwei Stufen zu sehen. Der Übergang von Bereich (a) nach (b) ist zwischen den beiden Messungen verschoben, der Übergang von (b) nach (c) liegt im gleichen Druckbereich.

Die Verschiebung des Übergangs vom Bereich (a) nach (b) geht auf die unterschiedlichen Kontaktzeiten von Spitze und Probe zurück. Während der Verringerung des Wasserpartialdruckes zu den DDFS-Messungen wurde der schwingende Cantilever in großem Abstand ( $1500 \text{ nm}$ ) von der Probe gehalten. Das Volumenwasser auf der Probe desorbiert, wenn der Restgasdruck den Wasserdampfdruck bei Raumtemperatur von  $32 \text{ mbar}$  unterschreitet. Die Spitze für die DTS-Messungen wurde durchgehend im Tunnelkontakt gehalten. Durch die angelegte Spannung baut sich im Inneren des Kapillarlhalses ein elektrostatischer Druck auf, der die Desorption verhindert [135].

Die gemessenen Wasserschichtdicken in den einzelnen Bereichen sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Wasserschichtdicke [nm]	(a)	(b)	(c)
DTS	$66 \pm 6$	$17 \pm 5$	$0 \pm 4$
DDFS	$2,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,1$

Die ermittelten Schichtdicken sind in der DTS-Messung 25mal höher als in der DDFS-Messung. Diese Überhöhung resultiert aus der angelegten Spannung. Während die DDFS-Messung den direkten mechanischen Kontakt ausnutzt, wird für die DTS-Messung eine Spannung von  $10 \text{ V}$  angelegt. Diese Spannung, der geringe Abstand zwischen Spitze und Probe sowie der Spitzeneffekt führen zu einem sehr hohen elektrischen Feld. In diesem Feld werden

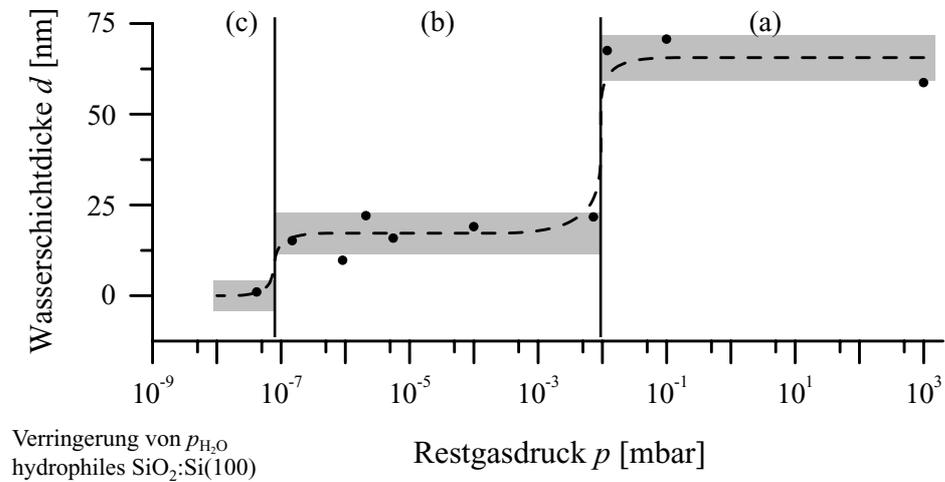


Abbildung 4.3: Die Wasserschichtdicke  $d$  auf hydrophilem  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$  als Funktion des Restgasdrucks  $p$  gemessen mit Tunnelspektroskopie als Funktion des Abstandes (DTS) während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit der Messung an.

die Wasserdipole ausgerichtet. So wird während der Annäherung von Spitze und Probe ein elektrischer Strompfad mit dem Wasser aufgebaut, weit bevor ein mechanischer Kontakt vorhanden ist [136].

Ein Vergleich der beiden Methoden zeigt, dass sie den gleichen Kurvenverlauf der Schichtdicke während der Verringerung des Wasserpartialdruckes wiedergeben. Mit der DTS wurden überhöhte Werte gemessen, die sich nach den hier vorgestellten Messungen mit den Ergebnissen der DDFS kalibrieren lassen. Die Zeit zur Messung der Schichtdicke im Experiment ist jedoch durch die Messung mehrerer Amplituden mit der DDFS höher als mit der DTS. In Experimenten, die wie die Verringerung des Wasserpartialdruckes nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden, hat eine schnelle Messung Vorteile. Durch die höhere Messgeschwindigkeit konnten mit der DTS für den Bereich (a) in Abb. 4.3, in dem eine starke Druckänderung (siehe Abb. 4.2) erfolgt, mehr Messwerte aufgenommen werden. Dies zeigt, dass in diesem Bereich eine konstante Schichtdicke vorhanden ist, die dann auch in den Messungen der DDFS angenommen wird.

Um den gemessenen Schichtdicken ein Strukturmodell zuzuordnen, ist in Tab. 4.1 eine Übersicht mit Messungen zu Wasserschichtdicken für verschiedene Umgebungen und Materialien zusammengefasst. Der Abstand zwischen

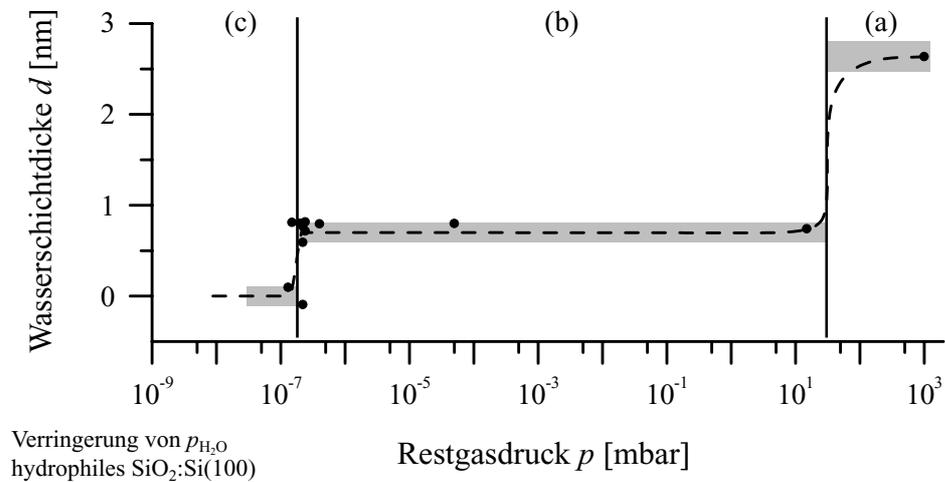


Abbildung 4.4: Die Wasserschichtdicke  $d$  auf hydrophilem  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$  als Funktion des Restgasdrucks  $p$  gemessen mit dynamischer Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes (DDFS) während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit der Messung an.

zwei Sauerstoffatomen des Wassermoleküls im Eiskristall beträgt 0,276 nm [101]. Der Vergleich in Tab. 4.1 zeigt, dass eine Monolage Wassermoleküle auf einer geordneten Oberfläche eine Dicke von  $(0,25 \pm 0,02)$  nm hat. Damit kann für den Bereich (b) aus den Schichtdickenmessungen (Abb. 4.4) auf eine Schichtdicke von 4 Monolagen Wasser (2 Doppellagen) geschlossen werden. Es ist zu beachten, dass zwei Monolagen Wasser durch die tetragonale Struktur dünner als zwei Lagen freies Wasser sind. Durch die Messung der Scherkraft mit dynamischer Scherkraftspektroskopie als Funktion des Abstandes im SFM [60](Glas-Glimmer) und die Messung der repulsiven Kraft bei der Annäherung im SFA [28](Glimmer-Glimmer) wurde gezeigt, dass zwischen den Reibpartnern 4 Monolagen sehr stark (hohe Scherkraft, hohe Abstoßung) und 4 weitere Monolagen schwächer (geringere Scherkraft, geringere Abstoßung) gebunden sind. Dabei sind Abstufungen der Scherkraft und die Abstoßung der einzelnen Wasserlagen zu beobachten. Auf jedem der Reibpartner sind demnach zwei Monolagen geordnetes Wasser (elektrochemische Doppelschicht) und zwei Monolagen quasi-geordnetes Wasser vorhanden. In mikrotribologischen Messungen [45] wurden 4 Monolagen Wasser im

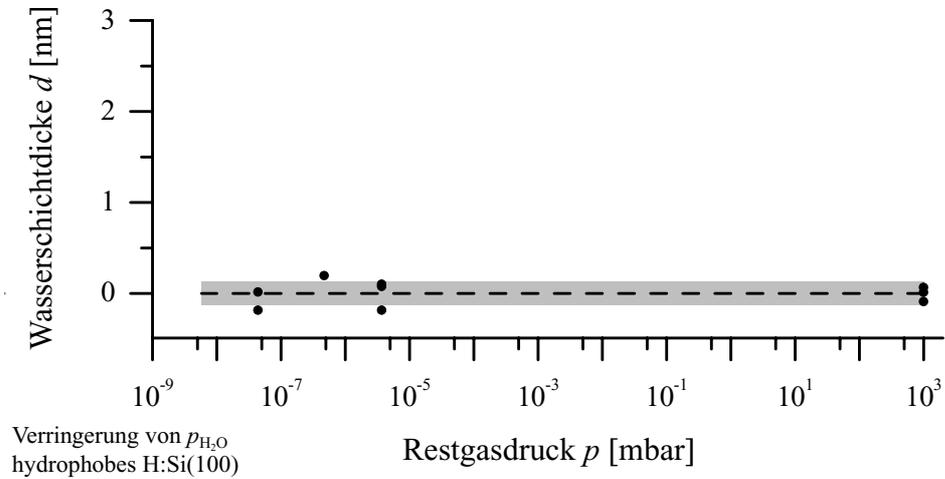


Abbildung 4.5: Die Wasserschichtdicke  $d$  auf hydrophobem H:Si(100) als Funktion des Restgasdrucks  $p$  gemessen mit dynamischer Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes (DDFS) während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit der Messung an.

Reibungskontakt gemessen. Hier wurde die Verringerung des Wasserpartialdruckes für einen Mikrokontakt aus einer hydrophilen Si-Kugel ( $D = 1$  mm) und einer ebenen  $\text{SiO}_2$ :Si(100)-Probe betrachtet. Durch das Evakuieren und den Reibvorgang kommt es dabei zur Desorption der Wasserschichten aus dem Reibkontakt. In der Messung sind Wechsel zwischen flüssigkeitsartiger und festkörperartiger Reibung zu sehen. Bei festkörperartiger Reibung ist davon auszugehen, dass komplette Monolagen von Wassermolekülen im Reibkontakt vorhanden sind. Es wurden 4 Bereiche mit festkörperartiger Reibung gefunden, was auf 4 Monolagen Wasser (je 2 Monolagen der elektrochemischen Doppelschicht der beiden Reibpartner) als stabile Form im Reibkontakt am Beginn des Experimentes zurückgeführt werden kann. Die jeweils 2 Monolagen quasi-geordnetes Wasser der Reibpartner wurden hier aus dem Kontakt gedrückt.

Damit lässt sich ein Modell der Wasserschicht auf  $\text{SiO}_2$ :Si(100) bei Luftdruck mit 2,6 nm Dicke (Bereich (a)) aufstellen. An der Festkörperoberfläche befindet sich eine Schicht von 2 Monolagen (elektrochemische Doppelschicht) quasi-geordnetem Wasser [28, 45, 60]. Darauf folgt eine Übergangsschicht mit 2 Monolagen Wasser, das aber nicht frei beweglich ist [28, 60].

	Umgebungsbedingungen	Material	Wasserschichtdicke [nm]	Modelle für die Wasserschichten	
Monolagenbereich	$10^{-1} - 10^{-6}$ mbar	SiO <sub>2</sub>	0,7±0,1	4 Monolagen	diese Arbeit, [124]
	Elektrolyt	Silber	>0,3	1 Doppellage	[137]
	Luft	Gold	0,2	1 Monolage	[128]
	Luft	Glimmer	0,25±0,05	1 Monolage	[109]
	Luft	Glimmer	0,25±0,03	1 Monolage	[28]
	Luft	Glimmer	0,254	1 Monolage	[60]
	Luft	Glimmer	0,85	4 Monolagen	[60]
	Luft	SiO <sub>2</sub>	2,6±0,2		diese Arbeit, [124]
Multilagenbereich	Luft	Graphit	5		[128]
Methoden:					
[124] Dynamische Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes					
[137] Tunnelspektroskopie als Funktion des Abstandes					
[128] Dynamische Kraftmikroskopie					
[109] Polarisationskraftmikroskopie					
[28] Messung der abstoßenden Kraft als Funktion des Abstandes					
[60] Dynamische Scherkraftspektroskopie als Funktion des Abstandes					

Tabelle 4.1: Gemessene Wasserschichtdicken im Vergleich mit anderen Methoden.

Das freie Volumenwasser [109] bildet den Abschluss für dicke Schichten. Die Wasserschicht mit 0,7 nm Dicke (Bereich (b)) besteht aus 2 Monolagen quasi-geordnetem Wasser (elektrochemische Doppelschicht) und den 2 Monolagen der Übergangsschicht (zusammengefasst als 4 Monolagen Grenzflächenwasser). Das Volumenwasser desorbiert, wenn der Wasserpartialdruck der Umgebung kleiner als der Dampfdruck für Volumenwasser (32 mbar bei 25° C) ist. Der Dampfdruck für das Grenzflächenwasser (elektrochemische Doppelschicht und Übergangsschicht) kann aus der Desorption dieser Schicht (Abb. 4.4) zu ungefähr  $10^{-7}$  mbar (bei 25 °C) bestimmt werden.

Zum Vergleich wurden die Messungen zur Wasserschichtdicke mit DDFS auf hydrophobem H:Si(100) durchgeführt (Abb. 4.5). In den Messwerten konnte keine Änderung der Schichtdicke gemessen werden. Die Messunsicherheit wurde für alle Drücke während der Verringerung des Wasserpartialdruckes mit kleiner 0,2 nm bestimmt. Dies bestätigt die Annahme, dass die Oberfläche hydrophob ist. Es sei darauf hingewiesen, dass die Spitze wieder aus hydrophilem SiO<sub>2</sub> bestand.

### 4.1.3 Hydrophiles Siliziumoxid

Die Reibungskraft als Funktion des Restgasdrucks wurde während der Verringerung des Restgasdrucks bestimmt (Abb. 4.6). Die Messung wurde für die externe Last  $F_L = 60$  nN, die Geschwindigkeit  $v = 300$  nm/s und die Bewegungsweite  $s = 300$  nm durchgeführt.

In der Messung treten für die Reibungskraft drei Plateaus auf. Mit abnehmendem Druck nimmt die Reibungskraft stufenweise ab. Die drei Plateaus sind vergleichbar mit den drei Bereichen der Wasserschichtdicke aus Abb. 4.4. Die unterschiedlichen Übergänge zwischen den Bereichen (a) → (b) resultieren aus den unterschiedlichen Kontaktzeiten. Während der Reibungsmessung stehen Spitze und Probe kontinuierlich im Kontakt, ähnlich wie bei der Schichtdickenmessung mit Hilfe der DTS. Für die DDFS-Messungen wurde nur kurzzeitig (ca. 1 Sekunde) ein Kontakt während der Messung hergestellt. Im kontinuierlichen Kontakt der Reibungsmessung kann sich der Kapillarlack durch den Laplace-Druck beim Evakuieren auch bei geringeren Restgasdrücken halten als ohne Kontakt.

Zur Charakterisierung der Reibung wurde bei verschiedenen Restgasdrücken die Reibungskraft  $F_R$  als Funktion der Geschwindigkeit  $v$  und der externen Last  $F_L$  aufgenommen. Für die drei Bereiche aus Abb. 4.6 sind exemplarisch  $F_R(v)$ -Kurven (siehe Abb. 4.7) dargestellt. Die Geschwindigkeit  $v$  ist dabei logarithmisch skaliert. Für alle Bereiche tritt eine lineare Abhängig-

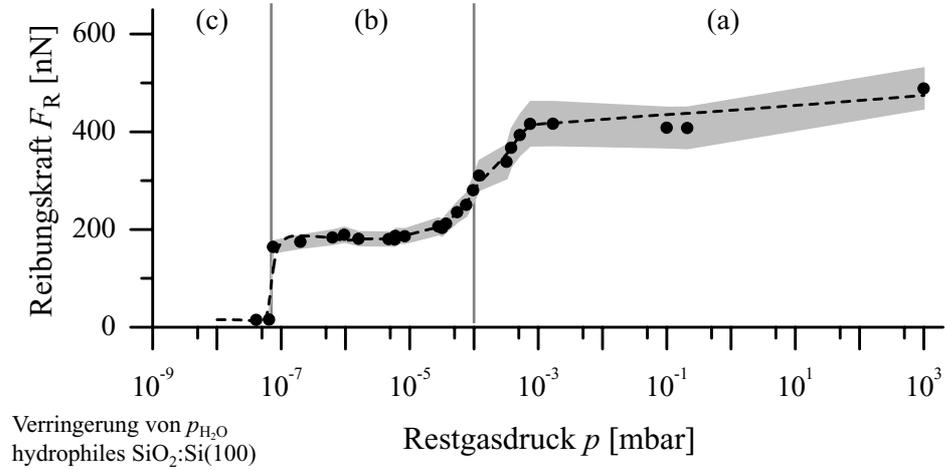


Abbildung 4.6: Die Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion des Restgasdrucks  $p$  während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit der Messung an. Im Bereich (c) ist die Messunsicherheit kleiner als die Symbolgröße. ( $F_L = 60$  nN,  $v = 300$  nm/s,  $s = 300$  nm).

keit vom Logarithmus der Geschwindigkeit auf. Der Zusammenhang kann mit der Gleichung [52]

$$F_R = F_O + F_G \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \quad (4.1)$$

beschrieben werden. Dabei sind  $F_O$  die Offsetkraft und  $F_G$  der Anstieg der Kurve. Der Parameter  $v_0$  wird zu 1 nm/s aus Gründen der physikalischen Einheiten festgelegt. Die Gleichung 2.20 wird nicht zur Anpassung verwendet. Diese Formel zeigt die Abhängigkeit  $F_R(v)$  für geordnete, atomar glatte Oberflächen. Die hier verwendete  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Oberfläche ist jedoch amorph. Desweiteren können keine negativen Anstiege, wie in Abb. 4.7 zu sehen, nach diesem Modell erklärt werden. Der Anstieg  $F_G$  in Gl. 4.1 ist als Funktion des Restgasdrucks in Abb. 4.8 dargestellt. Wiederum treten drei Bereiche im Diagramm auf. Im Bereich (a) ist der Anstieg  $F_G$  negativ, im Bereich (b) stark positiv und im Bereich (c) schwach positiv.

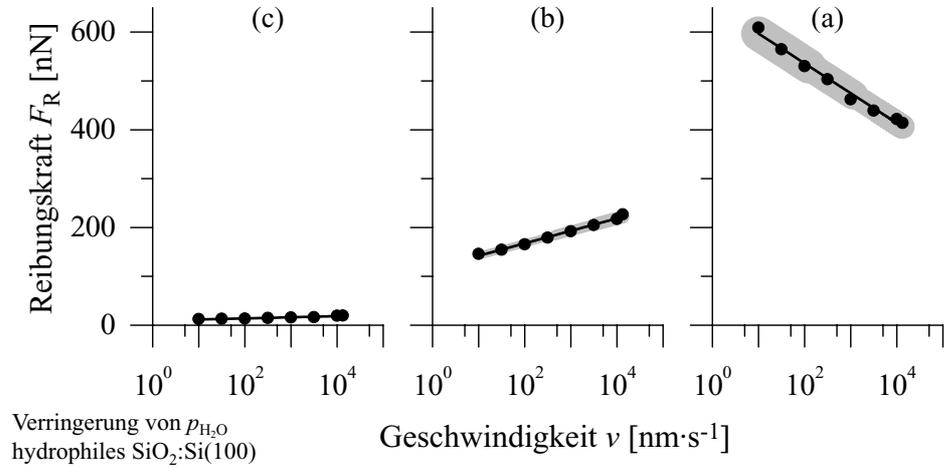


Abbildung 4.7: Die Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion der Geschwindigkeit  $v$  für die Bereiche (a), (b), (c) während der Verringerung des Restgasdrucks. Die Messpunkte sind nach Gl. 4.1 gefittet (schwarze Linie). Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an. Im Bereich (c) ist die Messunsicherheit kleiner als die Symbolgröße. ( $F_L = 60$  nN,  $s = 300$  nm).

Logarithmische Abhängigkeiten der Reibungskraft von der Geschwindigkeit wurden für unterschiedliche Materialien gemessen [22, 45, 52]. Für hydrophobe Oberflächen wurde ein geringer, positiver Anstieg gefunden. Auf diesen Oberflächen ist kein Wasser adsorbiert. Dies kann hier für die hydrophile  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Oberfläche ohne Wasser beobachtet werden. Für hydrophile Oberflächen mit einer dicken Wasserschicht wird ein negativer Anstieg gemessen (siehe Bereich (a)). In den hier vorgestellten Messungen wurden diese Bereiche auf derselben Probe gemessen. Zusätzlich wurde in einem Übergangsbereich ein stark positiver Anstieg gemessen.

Für hydrophile Oberflächen mit einer dickeren Wasserschicht spielt die Kapillarkraft die entscheidende Rolle. Die erhöhte Reibung geht auf die Erhöhung der Normalkraft durch die Kapillarkraft als Adhäsion zurück. Die Wirkung der Kapillarkraft entsteht durch den Aufbau eines Kapillarhalses. Während der Bewegung muss der Kapillarhals um den punktförmigen Kontakt mit der Spitze bewegt werden. Für schnellere Bewegungen kann der Kapillarhals nicht mehr folgen [52]. Der Einfluss der Kapillarkraft nimmt mit

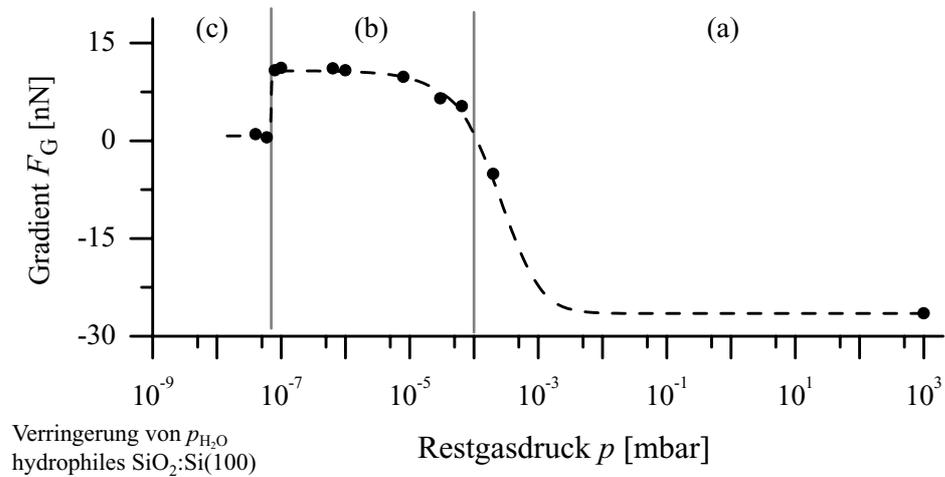


Abbildung 4.8: Der Gradient der Reibungskraft  $F_G$  nach Gl. 4.1 auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion des Restgasdrucks  $p$  während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Die Messunsicherheit ist kleiner als die Symbolgröße.

steigender Geschwindigkeit stark ab. Dies entspricht dem negativen Anstieg der  $F_R(v)$ -Kurven. Für den Bereich (b) ist aus den Schichtdickenmessungen bekannt, dass hier geordnete Moleküllagen existieren. In diesen Schichten existiert eine höhere Viskosität als im Volumenwasser [60–62] und die Reibungskraft wird durch diese erhöhte Viskosität bestimmt. Im Bereich (c) ist der Anstieg der Kurve am geringsten. Der Einfluss des Wassers ist vollständig verloren gegangen. Diese Abhängigkeit wurde ebenfalls auf hydrophoben Oberflächen [22,45,52] und für atomar glatte Oberflächen [53,54] beobachtet.

Die höchste Geschwindigkeit, die mit dem verwendeten Gerät erzielt werden kann, beträgt  $14 \mu\text{m/s}$ . Die Verlängerung der Kurve in den Bereichen (a) und (b) ergeben bei ca.  $1,8 \text{ mm/s}$  einen Schnittpunkt. Zusätzliche Messungen über das Verhalten der beiden Kurven für diese und höhere Geschwindigkeiten wären sinnvoll. Wenn die Reibungskraft für beide Bereiche ähnlich steigen sollte, gäbe das ein Hinweis darauf, dass der kapillare Einfluss des Volumenwassers im Bereich (a) vollständig verloren gegangen ist, und die viskosen Effekte der darunter liegenden elektrochemischen Doppelschicht dominieren.

Reibungskraft-Normalkraft-Kurven sind in Abb. 4.9 für die drei Bereiche der Verringerung des Wasserpartialdruckes gezeigt. Die Reibungskraft ist als Funktion der externen Last aufgetragen. Die Abhängigkeit ist nicht linear

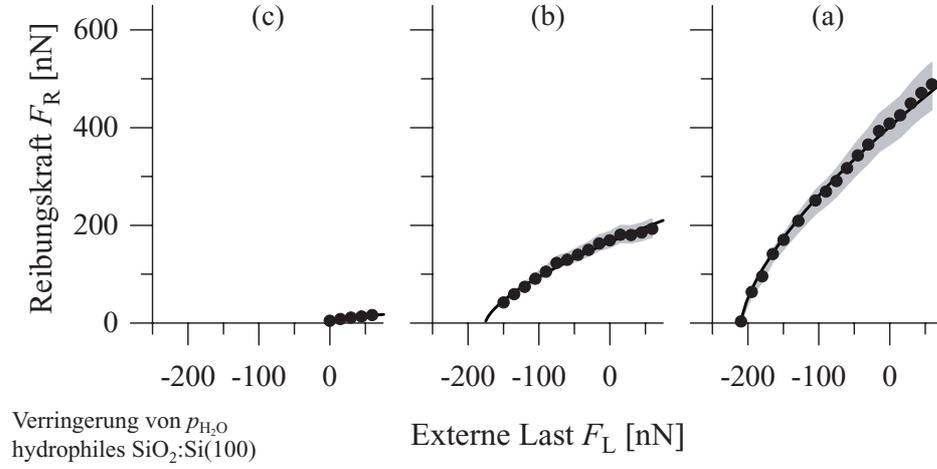


Abbildung 4.9: Die Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion der externen Last  $F_L$  für die Bereiche (a), (b), (c) während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Die Messpunkte sind nach der Gl. 2.16 gefittet (schwarze Linie). Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an. Im Bereich (c) ist die Messunsicherheit kleiner als die Symbolgröße. ( $v = 300 \text{ nm/s}$ ,  $s = 300 \text{ nm}$ ).

und hat unterschiedliche Verschiebungen auf der Abszisse.

Die Kontaktmodelle beschreiben die Abhängigkeit der Reibungskraft von der externen Last. Zuerst soll untersucht werden, ob ein Grenzfall des allgemeinen Maugis-Modells (siehe Abschnitt 2.1.2) benutzt werden kann. Dazu wird der Parameter  $\lambda_{\text{Maugis}}$  bestimmt. Dieser kann auf die Oberflächenenergie durch die Zusammenhänge  $w = \sigma_0 \cdot h_0 = 2\gamma$  umgerechnet werden.

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Maugis}} &= 2 \sigma_0 \left( \frac{R}{\pi w K^2} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= \left( \frac{32 R \gamma^2}{\pi K^2 h_0^3} \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Parameter werden zu  $R = 30 \text{ nm}$  (Spitzenradius),  $\gamma_{\text{SiO}_2} = 20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  (Oberflächenenergie) [16] und  $K_{\text{SiO}_2} = 50,1 \text{ GPa}$  (reduzierter E-Modul für einen  $\text{SiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Kontakt) [45] angenommen. Die Breite des Maugis-Poten-

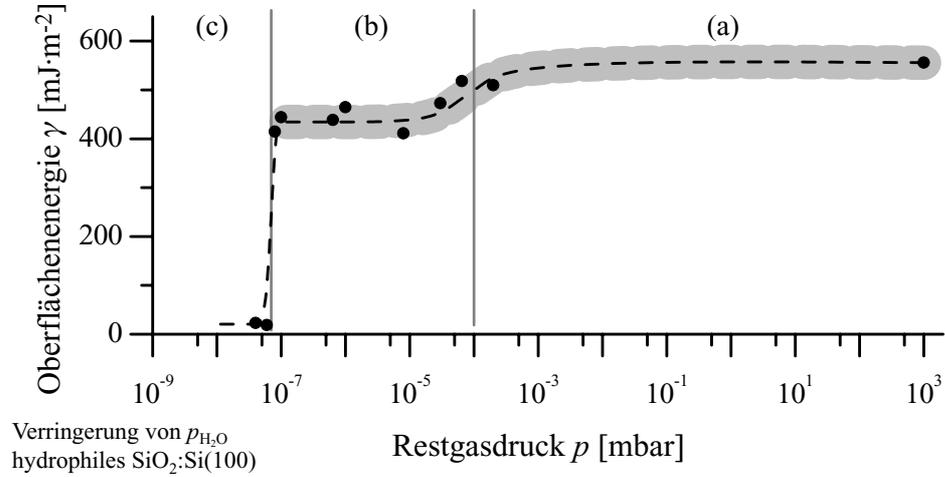


Abbildung 4.10: Die Oberflächenenergie  $\gamma$  nach Gl. 4.3 auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion des Restgasdrucks  $p$  während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit an. Im Bereich (c) ist die Messunsicherheit kleiner als die Symbolgröße.

tials  $h_0$  wird in dieser Abschätzung zu 0,5 nm (Größenordnung der Atomabstände) angenommen. Damit ergibt sich  $\lambda_{\text{Maugis}} = 0,07$ . Aus der Tabelle für die Anwendung der Grenzfälle in Abschnitt 2.1.2 folgt, dass der Kontakt im DMT-Regime ist und hier das DMT-Modell mit

$$F_{\text{R}} = \pi \tau \left( \frac{R}{K} \right)^{\frac{2}{3}} (F_{\text{L}} + 4\pi \gamma R)^{\frac{2}{3}} \quad (4.3)$$

Verwendung finden kann.

Die  $F_{\text{R}}(F_{\text{L}})$ -Kurven in Abb. 4.9 sind nach Gl. 4.3 angefitet. Die ermittelten Parameter sind die Scherspannung  $\tau$  und die Oberflächenenergie  $\gamma$  als Maß für die Adhäsionskraft nach  $F_{\text{Ad}} = 4\pi\gamma R$ . Die ermittelten Parameter sind für verschiedene Restgasdrücke in Abb. 4.10 und 4.11 dargestellt.

Die Oberflächenenergie (Abb. 4.10) ändert sich in 2 Stufen. Die Oberflächenenergie im UHV ist mit  $21 \pm 3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  mit Literaturwerten [16] vergleichbar. Im Bereich (b) beträgt die mittlere Oberflächenenergie  $434 \pm 26 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  und im Bereich (a)  $556 \pm 26 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Die Differenz von  $\gamma$  in den Bereichen (a) und (b) beträgt  $122 \pm 26 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  und ist damit in der Größenordnung der Oberflächenenergie von Volumenwasser

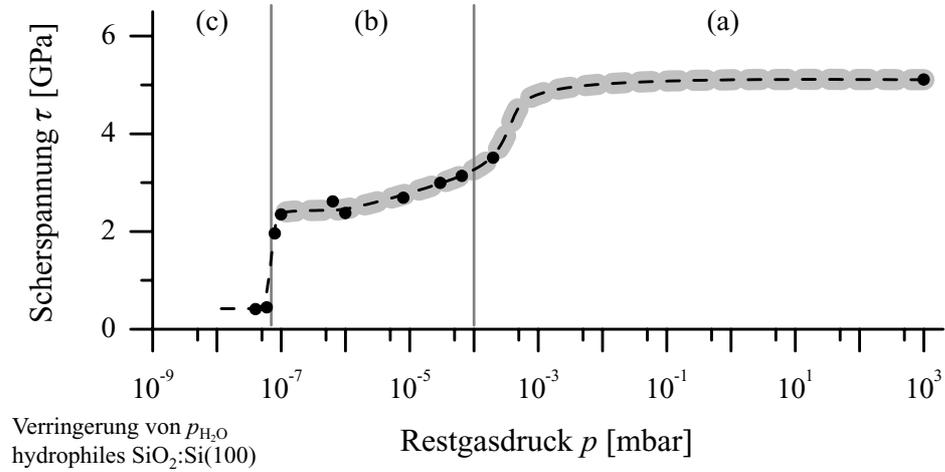


Abbildung 4.11: Die Scherspannung  $\tau$  nach Gl. 4.3 auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion des Restgasdrucks  $p$  während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit an. Im Bereich (c) ist die Messunsicherheit kleiner als die Symbolgröße.

( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Dies zeigt, dass die Desorption in der ersten Stufe durch Volumenwasser und die Übergangsschicht bestimmt wird. Die Oberflächenenergie einer mit Wasser bedeckten  $\text{SiO}_2\text{:Si}(100)$ -Oberfläche liegt deutlich höher als die Oberflächenenergie der reinen  $\text{SiO}_2\text{:Si}(100)$ -Oberfläche. Dies ist auf die Struktur der Wasserschichten in den betrachteten Bereichen (a) und (b) zurückzuführen.

Die Änderung der Scherspannung (Abb. 4.11) während der Verringerung des Wasserpartialdruckes erfolgt ebenfalls in 2 Stufen. Eine Interpretation der Daten ist hier allerdings schwieriger als für die Oberflächenenergie. Die Scherspannung beschreibt die laterale Kraft pro Fläche, die nötig ist, die Reibpartner relativ zueinander zu bewegen. Für eine hohe Wasserschichtdicke (Bereich (a)) ergibt sich die höchste Scherspannung. Im mittleren Bereich ist die Scherspannung wie die Reibungskraft reduziert. Im UHV erreichen Scherspannung und Reibungskraft ihren geringsten Wert. Die Wasserschichten behindern die laterale Bewegung der Reibpartner, eine dicke Wasserschicht (2,6 nm) behindert hier die Reibung mehr als eine dünne Wasserschicht (0,7 nm). Dies ist konsistent, da die Scherspannung die Reibungskraft bezogen auf die Kontaktfläche wiedergibt. Die Kontaktfläche ändert sich in dem Experiment nicht nur durch die Änderung der externen Last in den  $F_{\text{R}}(F_{\text{L}})$ -Kurven sondern

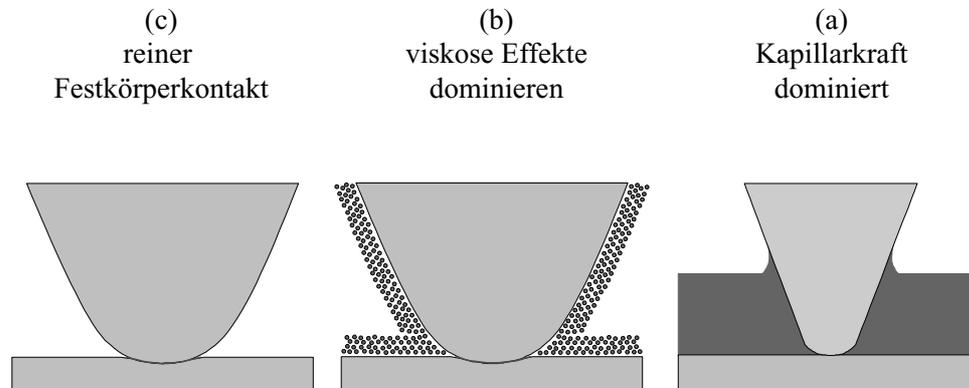


Abbildung 4.12: Schematische Modelle für den Reibungskontakt in den drei Bereichen (a), (b), (c).

auch durch die Änderung der Wasserschichtdicke, die einen Einfluss auf die Adhäsionskraft hat. Externe Last und Adhäsionskraft wirken zusammen als Normalkraft im DMT-Modell auf die Kontaktfläche.

Zur Zusammenfassung sind in Abb. 4.12 die schematischen Wasserbedeckungen und ihre Wirkungsweisen dargestellt. In keinem Fall gibt es Hinweise auf Wasser, das zwischen Spitze und Probe in begrenzter Geometrie existiert. Es wurden keine Stick-Slip-Bewegungen beobachtet. Der Kontaktdruck liegt für alle drei Bereiche nach dem DMT-Modell bei 2-3 GPa. Dieser Druck ist ausreichend, damit die Spitze den Wasserfilm durchstößt und immer ein direkter Kontakt zwischen Probe und Spitze besteht [55]. Im Bereich (a) existiert eine dicke Wasserschicht. Diese Wasserschicht bewirkt eine hohe Kapillarkraft, die wiederum eine Erhöhung der Normalkraft bewirkt. Dieser Effekt ist stärker als die viskosen Effekte des Grenzflächenwassers. Das Grenzflächenwasser entfaltet seine Wirkung, wenn das Volumenwasser desorbiert ist (Bereich (b)). Der Einfluss der Kapillarkraft ist stark zurückgegangen. Durch die Ordnung im Grenzflächenwasser kommt es zu einer erhöhten Viskosität und damit verbunden zur erhöhten inneren Reibung im Wasserfilm. Dies bewirkt die Reibung, die die Bewegung behindert. Ein reiner Festkörper-Festkörper-Kontakt ohne Wasser liegt im Bereich (c) vor. Hier beruht die Reibung allein auf dem mechanischen Kontakt und der Kohäsion der Körper.

#### 4.1.4 Hydrophobes Silizium

Die Reibungskraft als Funktion des Restgasdrucks wurde während der Verringerung des Restgasdrucks bestimmt (Abb. 4.13). Die Messung wurde für  $F_L = 60$  nN,  $v = 300$  nm/s und  $s = 300$  nm durchgeführt.

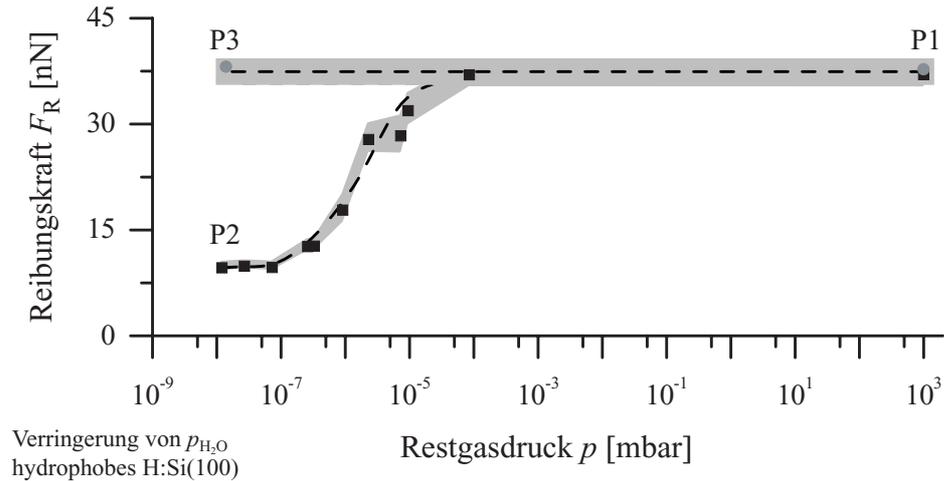


Abbildung 4.13: Die Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophobem Silizium als Funktion des Restgasdrucks  $p$  während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Die Messung von P1 nach P2 erfolgte kontinuierlich, der Punkt P3 wurde an einer anderen Stelle gemessen. Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an. ( $F_L = 60$  nN,  $v = 300$  nm/s,  $s = 300$  nm).

In der Messung während der Verringerung des Restgasdrucks (Linie P1-P2) zeigt die Reduzierung der Reibung auf ca. ein Fünftel des Ausgangswertes. Da die H:Si(100)-Probe hydrophob und kein Wasser auf der Oberfläche vorhanden ist (Abb. 4.5), kann die Änderung nicht durch die Desorption von Wasser hervorgerufen werden. Im Messpunkt P3 wurde die Reibung nach dem Evakuieren an einer anderen Stelle der Probe aufgenommen. An dieser unbenutzten Stelle hat die Reibung allerdings einen Wert wie zum Anfang des Experiments. Dies zeigt, dass sich die Reibung durch den Kontakt zwischen Spitze und Probe und die Reibungsbewegung verändert (Linie P1-P2). Ähnliche Ergebnisse liefert die Analyse der  $F_R(v)$ -Kurve für die Punkte P1, P2 und P3 (Abb. 4.14). Die Kurve für die Punkte P1 und P3 sind sehr ähnlich. Im Punkt P2 ist die gemessene Reibung geringer.

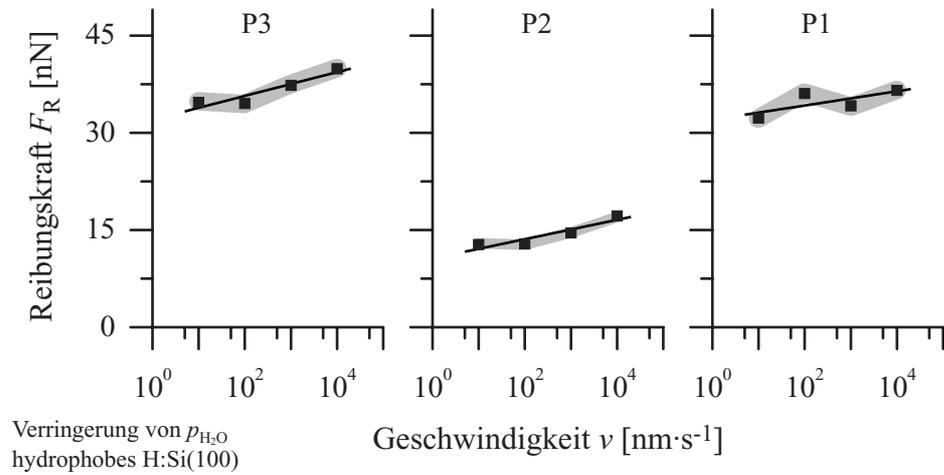


Abbildung 4.14: Die Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophobem Silizium als Funktion der Geschwindigkeit  $v$  für die Punkte (P1), (P2), (P3) aus Abb. 4.13 während der Verringerung des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an. ( $F_L = 60$  nN,  $s = 300$  nm).

Zur Charakterisierung der Oberfläche wurde die Topographie der Oberfläche in dem veränderten Bereich untersucht. In Abb. 4.15 (a) ist die Topographie und in Abb. 4.15 (b) die Reibungskraft (halbe Reibungshysterese) für einen solchen Bereich dargestellt. In der Mitte der Abbildungen ist der beanspruchte Bereich zu sehen. Das Reibungskraftbild zeigt die Verringerung der Reibung im mittleren Teil. Diese Verringerung wurde schon in den Desorptionmessungen  $F_R(p)$  4.13 gesehen. Im Topographie-Bild ist an der Stelle der verringerten Reibung eine Erhöhung zu sehen. Dieser Bereich ist ca. 1,3 nm höher als die Umgebung.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Oberfläche einer H-terminierten Si-Probe an Luft durch Reibung verändert wird [42, 43, 46]. Dabei kommt es zur reibungsinduzierten Desorption des Wasserstoffs und zur Oxidation des Siliziums. Zum Ende dieses Experiments sind bei einem Druck von  $10^{-8}$  mbar noch genügend Wasser- und Sauerstoffmoleküle vorhanden, um die Probe zu oxidieren. Die Reibungswerte für die so oxidierte Oberfläche sind vergleichbar mit den Reibungswerten für die hydrophile  $\text{SiO}_2$ :Si(100)-Oberfläche im UHV (vergleiche Abb. 4.6 und 4.7). Die hydrophobe H:Si(100)-Oberfläche zeigt keine Veränderung der Reibung während des Evakuierens. Die Reibung

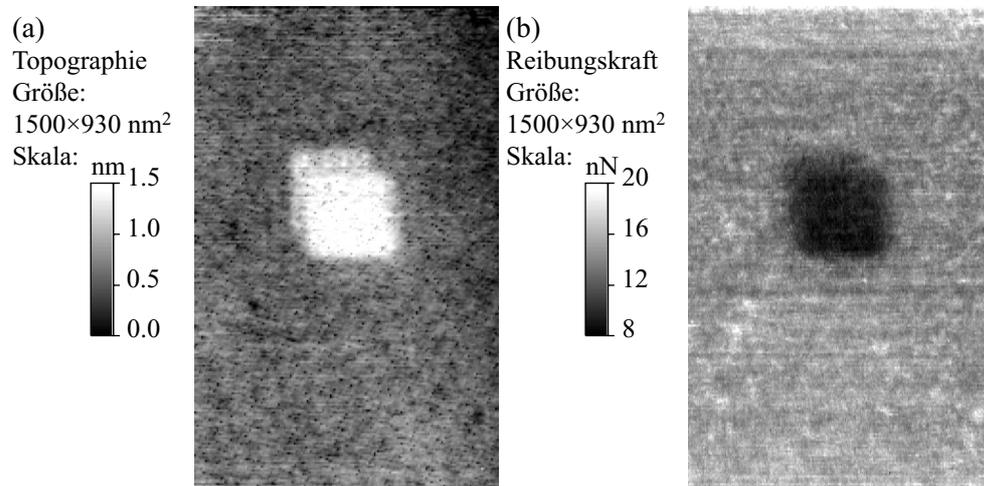


Abbildung 4.15: SFM-Aufnahme der Topographie (a) und der Reibungskraft (b) für H:Si(100). In der Mitte der Bilder ist der durch Reibung beanspruchten Bereich mit einer Oxidschicht sichtbar. ( $F_L = 60$  nN,  $v = 1500$  nm/s).

ist unabhängig vom Restgasdruck und damit bestätigt sich, dass die Probe hydrophob ist. Allerdings ist die Oberflächenmodifikation im Reibkontakt nicht stabil und aus der hydrophoben H:Si(100)-Oberfläche bildet sich eine hydrophile SiO<sub>2</sub>:Si(100)-Oberfläche. Diese Methode kann zur Oberflächenstrukturierung benutzt werden [42, 43, 46].

## 4.2 Tribologische Eigenschaften während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes

### 4.2.1 Wasserangebot

Durch das kontrollierte Einlassen von Wasser in die Vakuumkammer wird sowohl der Restgasdruck als auch der Wasserpartialdruck erhöht. Das Wasserangebot während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes wurde mit einem Quadrupolmassenspektrometer kontrolliert. Im Massenspektrometer wird das Restgas ionisiert und massenselektiv getrennt. Damit kann jede Spezies des Restgases einzeln detektiert und der Partialdruck vermessen werden. In Abb. 4.16 sind die ermittelten Ionenströme für Wasser und Kohlenmon-

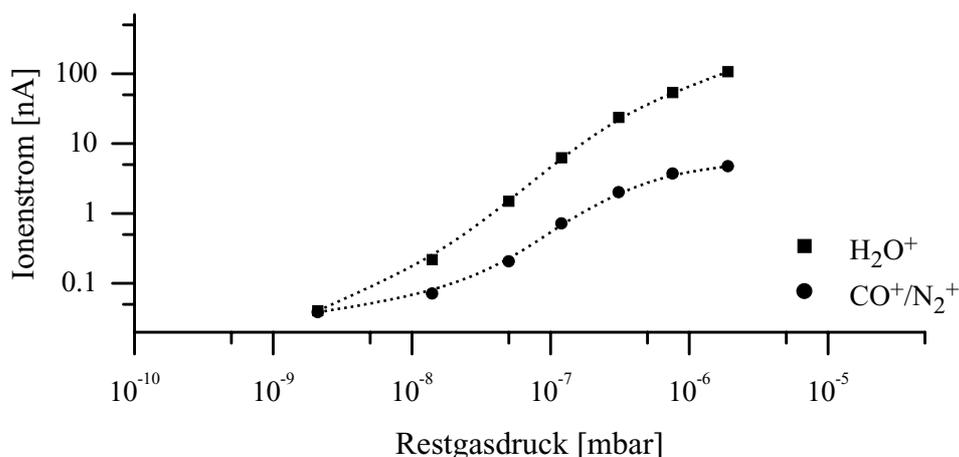


Abbildung 4.16: Ionenstrom  $I$  für Wasser und Kohlenmonoxid/Stickstoff als Funktion des Restgasdrucks  $p$  während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes  $p_{H_2O}$ .

oxid/Stickstoff als Funktion des Restgasdrucks dargestellt. Wasser ( $H_2O$ ) hat die Massenzahl 18, Kohlenmonoxid ( $CO$ ) und Stickstoff ( $N_2$ ) haben die Massenzahl 28. Alle genannten Moleküle werden als einfach geladene Ionen detektiert. Zum Vergleich für den eingelassenen Wasserdampf wird das Intensitätsmaximum der Massenzahl 28 gewählt, da Kohlenmonoxid in einer ausgeheizten UHV-Kammer das höchste Intensitätsmaximum im Massenspektrum ist. Durch die heißen Filamente in der Kammer (Massenspektrometer, Druckmesssonde) werden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid desorbiert. In Abb. 4.16 ist erkennbar, dass mit zunehmendem Druck in der Kammer während der Wasseradsorption der Ionenstrom des Wassers und des Kohlenmonoxids/Stickstoffs steigt. Während bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar die Ströme ungefähr gleich sind, ist der Ionenstrom für Wasser bei  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar ca. 2 Größenordnungen höher als der Ionenstrom von Kohlenmonoxid/Stickstoff. Das zeigt, dass der Einlass hauptsächlich Wasser in die Kammer bringt und die anderen Komponenten des Restgases vernachlässigbar sind. Der Ionenstrom ist 2 und mehr Größenordnungen kleiner. Ein komplettes Spektrum für das eingelassene Wasser ist in Abb. 3.3 zu sehen. Die Fragmente des Wassers, die durch die Ionisation entstehen, haben ein bestimmtes Intensitätsverhältnis. Somit konnte gezeigt werden, dass mit dem Einlasssystem Wasser in die Kammer geleitet wird und dass für steigende Drücke in der Kammer der Wasserpartialdruck steigt.

## 4.2.2 Hydrophiles und hydrophobes Siliziumoxid

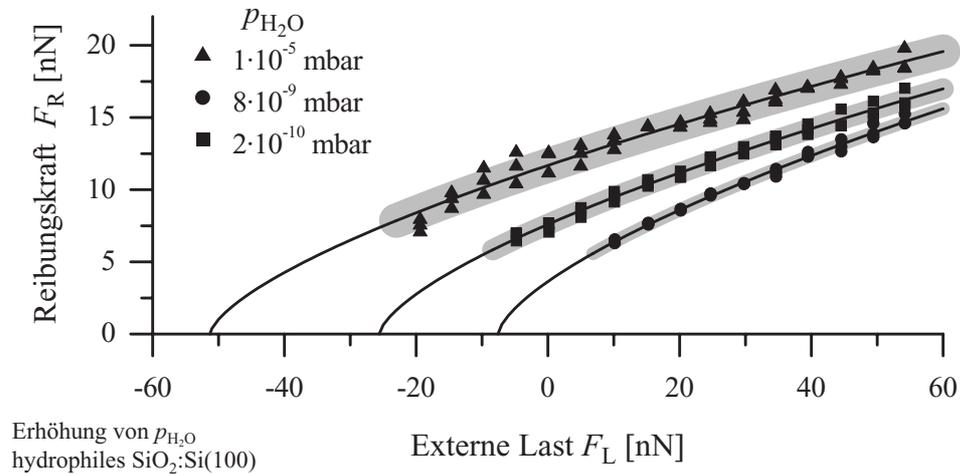


Abbildung 4.17: Die Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion der externen Last  $F_L$  für verschiedene Wasserpartialdrücke  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  auf hydrophilem Siliziumoxid. Die Messpunkte sind nach Gl. 4.3 gefittet (schwarze Linien). Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an. ( $v = 300 \text{ nm/s}$ ,  $s = 300 \text{ nm}$ ).

Für die Messung während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes wurden hydrophile und hydrophobe Siliziumoxid-Proben verwendet. Die Messung wurde für  $F_L = 60 \text{ nN}$ ,  $v = 300 \text{ nm/s}$  und  $s = 300 \text{ nm}$  durchgeführt. Nach der Erhöhung des Wasserpartialdruckes wurde das System ca. 10 h nicht bewegt. Während dieser Wartezeit sind die Spitze und die Probe im Kontakt. Danach wurde die zeitliche Abhängigkeit der Reibung für ca. 20 min bestimmt. Die Abhängigkeit der Reibungskraft von der externen Last wurde an einer anderen Stelle der Probe ermittelt, um Reibungsunterschiede zwischen der Kontaktstelle während der Wartezeit und anderen Probenregionen sichtbar zu machen. Der Wasserpartialdruck wurde während der Wartezeit und der Reibungsmessungen (zusammen ca. 12 h) konstant gehalten. Nach Abschluss der Messungen wurde der Wasserpartialdruck weiter erhöht.

Für hydrophiles Siliziumoxid sind in Abb. 4.17 verschiedene  $F_R(F_L)$ -Kurven gezeigt. Die Kurven sind stark abhängig vom Druck. Dabei ist zu sehen, dass die Reibungskraft nicht in einfacher Weise mit dem Druck steigt.

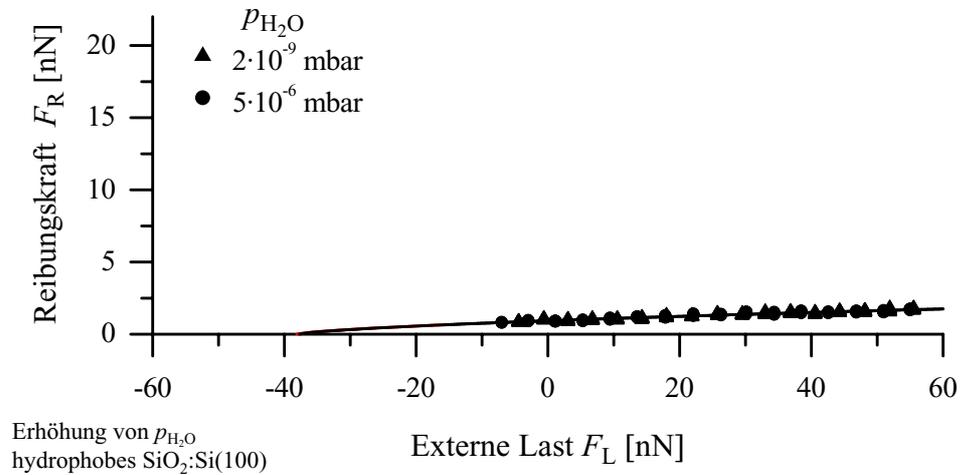


Abbildung 4.18: Die Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophobem Siliziumoxid als Funktion der externen Last  $F_L$  für verschiedene Wasserpartialdrücke  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  auf hydrophobem Siliziumoxid. Die Messpunkte sind nach der Gl. 4.3 gefittet (schwarze Linien). Die Messunsicherheit ist kleiner als die Symbolgröße. ( $v = 300 \text{ nm/s}$ ,  $s = 300 \text{ nm}$ ).

Die niedrigste Reibungskraft wurde für einen Druck von  $8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  gemessen. Für hydrophobes Siliziumoxid sind 2 Kurven in Abb. 4.18 aufgetragen. Diese Kurven sind in dem Druckbereich kaum zu unterscheiden.

Zum Anpassen der Kurven wurde wiederum das DMT-Modell (Gl. 2.16) verwendet. Dieses Modell kann, wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, für die Anpassung der Reibungskraft-Normalkraft-Kurven benutzt werden. Die Auswertung der Messergebnisse ergab, dass die Scherspannung (Abb. 4.19) keine Abhängigkeit vom Wasserdruck für hydrophile und hydrophobe Proben zeigt. Der Mittelwert der Scherspannung für die verschiedenen Wasserpartialdrücke beider Proben hat eine Messunsicherheit von ca. 7,8 %. Auch die Oberflächenenergie (Abb. 4.20) zeigt zumindest für die hydrophobe Probe keine Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck. Dies wurde für eine hydrophobe  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Probe auch nicht erwartet, da das Wasser nicht an die Oberfläche ankoppeln kann. Die Reibungskraft ist unabhängig vom Wasserangebot. Ähnliches wurde in den Experimenten zur Verringerung des Wasserpartialdruckes für hydrophobes  $\text{H}:\text{Si}(100)$  und für die Variation der Luftfeuchte für andere hydrophobe Proben [22, 44, 45] festgestellt.

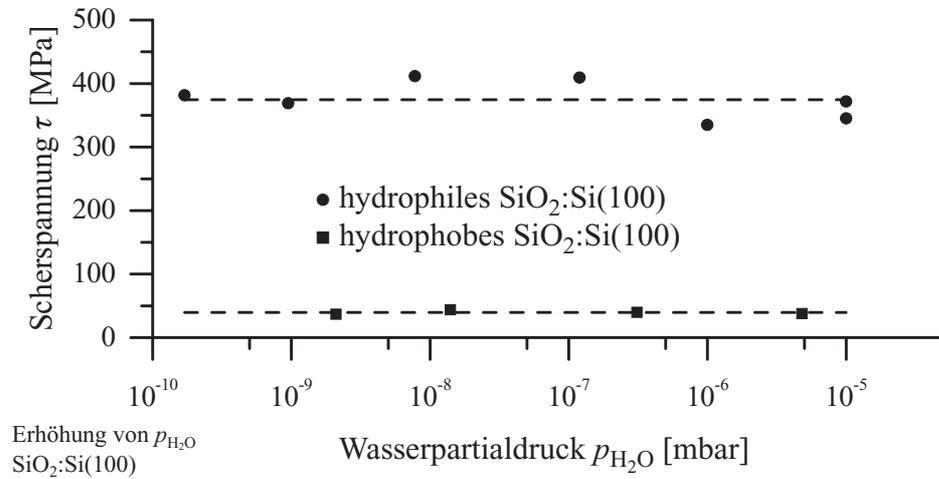


Abbildung 4.19: Die Scherspannung  $\tau$  nach Gl. 4.3 auf hydrophilem und hydrophobem Siliziumoxid als Funktion des Wasserpartialdruckes  $p_{H_2O}$ . Die Messwerte beider Messreihen haben eine Messunsicherheit von 7,8 %.

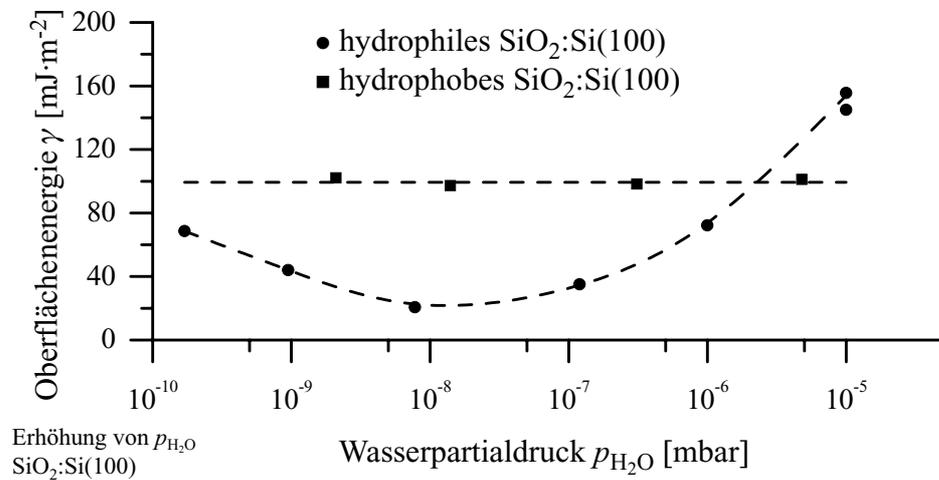


Abbildung 4.20: Die Oberflächenenergie  $\gamma$  nach Gl. 4.3 auf hydrophilem und hydrophobem Siliziumoxid als Funktion des Wasserpartialdruckes  $p_{H_2O}$ . Die Messunsicherheit ist kleiner als die Symbolgröße.

Während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes der hydrophilen  $\text{SiO}_2$ -Probe fällt die Reibung und die Oberflächenenergie bis zu einem Minimum bei ca.  $10^{-8}$  mbar. Bei einem erhöhten Angebot von Wasser steigt die Reibung und die Oberflächenenergie. Das Minimum der Oberflächenenergie liegt bei  $(20 \pm 3) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  und ist damit genauso groß, wie bei den Experimenten zur Verringerung des Wasserpartialdruckes. Die höhere Reibung im Bereich unter  $10^{-8}$  mbar kann nur auf eine Änderung der Oberflächenchemie zurückgeführt werden. Im UHV von  $10^{-10}$  mbar sind die Verunreinigungen von der Oberfläche desorbiert [105]. Die Oberfläche ist sauber. Hier wird vermutet, dass auch die OH-Gruppen teilweise von der Oberfläche desorbieren. Die Oberfläche wird hydrophober. Das zeigt auch die Oberflächenenergie, die bei  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar fast den Wert für hydrophobes Siliziumoxid erreicht. Bei höheren Wasserpartialdrücken dissoziiert das angebotene Wasser auf der Oberfläche. Dadurch werden die OH-Gruppen wieder aufgebaut. Die vollständige Bedeckung mit OH-Gruppen ist bei ca.  $10^{-8}$  mbar erreicht. Dort ist das Minimum für die Reibung und die Oberflächenenergie. Danach kommt es zur Adsorption von Wasser an den OH-Gruppen [105]. Die dadurch entstehende Erhöhung der Reibung auf hydrophilen Proben durch Erhöhung des Wasserpartialdruckes ist vergleichbar mit der Erhöhung der Reibung und der Adhäsionskraft bei steigender Luftfeuchte. Dies wurde für verschiedene hydrophile Oberflächen beobachtet [22, 44, 50].

Die zeitliche Abhängigkeit der Reibungswerte nach der Erhöhung des Wasserpartialdruckes ist in Abb. 4.21 für die hydrophile und in Abb. 4.22 für die hydrophobe Siliziumoxid-Probe gezeigt. Für Restgasdrücke unterhalb  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar ist auf der hydrophilen Probe keine zeitliche Abhängigkeit messbar. Für höhere Wasserdrücke ist direkt nach dem Wasserangebot eine hohe Reibung (■) messbar und nach ca. 10 min hat die Reibung exponentiell abgenommen (●). Ein solches Verhalten während der Reibung wurde für mikrotribologische Kontakte beschrieben [138]. Die Reibung nimmt während der Bewegung durch Desorption ab und erreicht einen Gleichgewichtszustand zwischen Wasseradsorption aus dem Vakuum und reibungsinduzierter Desorption von der Probe. Diese Abhängigkeit vom Wasserdruck kann allerdings erst auftreten, wenn Wasserschichten auf der Oberfläche gebildet werden können. Im Druckbereich unter  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar tritt diese Veränderung der Reibung mit der Zeit nicht auf, da hier keine Wasserschichten adsorbiert sind.

Wie an der hydrophilen  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Probe gesehen, kommt es durch das Angebot von Wasser zur Änderung der chemischen Zusammensetzung der obersten Atomlagen der Oberfläche. Eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der Oberfläche ist der Kontakt mit der hydrophilen Spitze. Während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes ist die Spitze die gesamte Zeit im Kon-

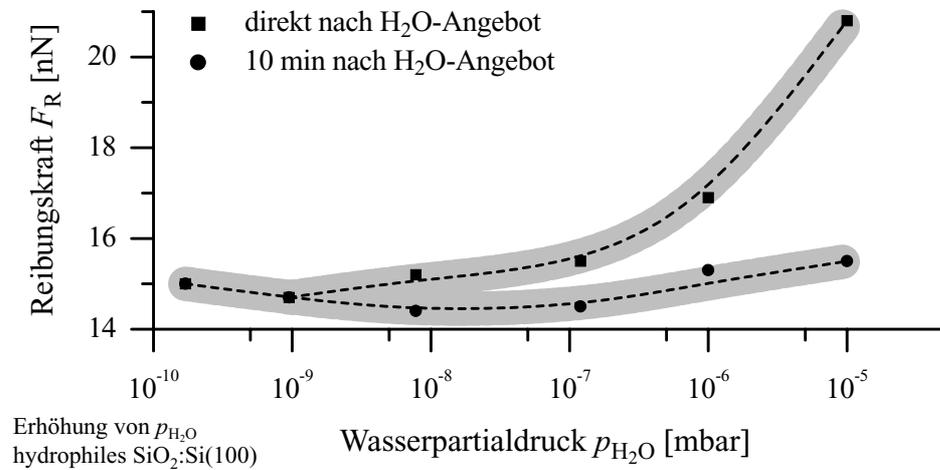


Abbildung 4.21: Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophilem Siliziumoxid als Funktion des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  nach verschiedenen Messzeiten während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes. Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an. ( $F_L = 60$  nN,  $v = 300$  nm/s,  $s = 300$  nm).

takt zur Probe. Durch den Kontakt kommt es zur Ausbildung einer Kapillare. In diese kann das Wasser kondensieren [138]. Durch das kondensierte Wasser kann sich die hydrophobe Oberfläche, die aus Si-O-Si-Gruppen besteht, mit OH-Gruppen bedecken. Dies wurde für andere Materialien ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ebenfalls gemessen [21, 139, 140]. Dabei wird davon ausgegangen, dass in einer dicken Wasserschicht das Dipolfeld der Wassermoleküle so groß ist, dass die X-O-X-Bindung aufgebrochen und X-OH-Gruppen gebildet werden können. Dabei steht das X für die verschiedenen Elemente (Si, Mg, Ti, Al).

Diese Veränderung der Oberfläche kann in den Reibungsmessungen detektiert werden. In Abb. 4.22 sind die Reibungskräfte auf der hydrophoben Siliziumoxid-Probe für unterschiedliche Messzeitpunkte gezeigt. Direkt nach dem Wasserangebot ( $\blacksquare$ ) und nach ca. 10 min ( $\bullet$ ) ist die Reibungskraft dargestellt. Es ist eine Abhängigkeit der Reibungskräfte vom Wasserpartialdruck zu sehen. Zum Vergleich sind die Messungen auf einer vorher nicht beanspruchten Stelle der hydrophoben Oberfläche ( $\blacktriangle$ ) gezeigt. Während die hydrophobe Oberfläche keine Veränderung der Reibung für ein steigendes Wasserangebot zeigt, steigen die beiden anderen Messwerte mit dem Wasserdruck. Direkt nach dem Wasserangebot ist die Reibung hoch, da sich ein Kapillarrhals aus Wasser durch spontane Adsorption [138] gebildet hat. Der

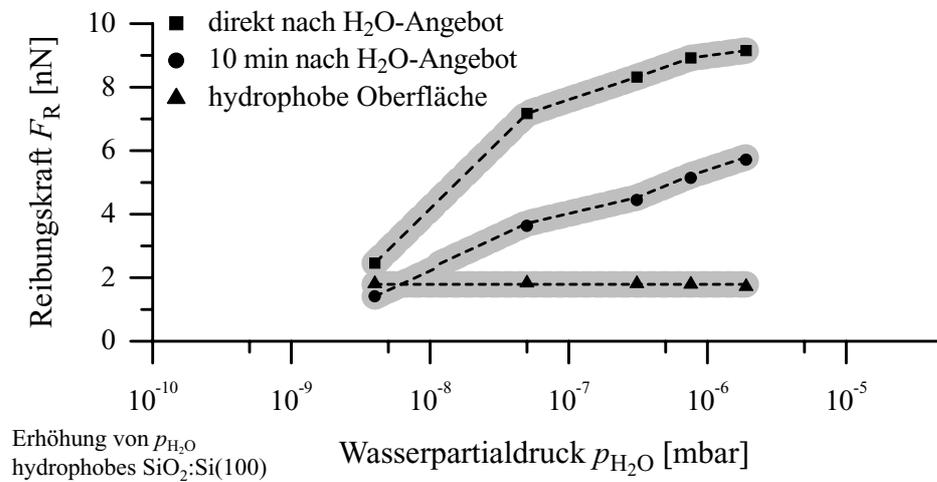


Abbildung 4.22: Reibungskraft  $F_R$  auf hydrophoben Siliziumoxid als Funktion des Wasserpartialdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  nach verschiedenen Messzeit während der Erhöhung des Wasserpartialdruckes. Zum Vergleich sind die Messwerte auf einer vorher nicht beanspruchten Stelle der hydrophoben Oberfläche als Funktion des Wasserpartialdruckes ebenfalls gezeigt. Die grauen Streifen geben die Messunsicherheit der Messungen an. ( $F_L = 60 \text{ nN}$ ,  $v = 300 \text{ nm/s}$ ,  $s = 300 \text{ nm}$ ).

Kapillarhals desorbiert während der Reibung in den nächsten 10 min und die Reibung fällt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls in Abb. 4.21 für hydrophiles Siliziumoxid gezeigt. Die Oberfläche wurde also durch das Angebot an Wasser und den Spitzenkontakt von einer hydrophoben in eine hydrophile Oberfläche umgewandelt. Offensichtlich reicht die Wassermenge im kapillaren Kontakt der Spitze aus, um eine Wasserschicht zu bilden, die die Si-O-Si-Bindung aufbricht und Si-OH-Gruppen an der Oberfläche bildet.

Die Veränderung der hydrophoben Oberfläche bei einem Wasserpartialdruck von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  ist in Abb. 4.23 gezeigt. Im mittleren Teil der Abbildung ist der beanspruchte Bereich zu sehen. An der Position, an der die Spitze während der Adsorption stand und unmittelbar danach bewegt wurde, ist eine Erhöhung der Reibung verbunden mit einer Spurbildung in der Topographie zu sehen. Die Erhöhung der Reibung ist schon in Abb. 4.22 gezeigt. Die Ausdehnung des veränderten Bereiches beträgt ca.  $40 \times 300 \text{ nm}^2$ .  $300 \text{ nm}$  beträgt die Bewegungsstrecke der Reibungsmessung und die  $40 \text{ nm}$  sind ein Maß für den Durchmesser des Kapillarhalses. Im Topographiebild

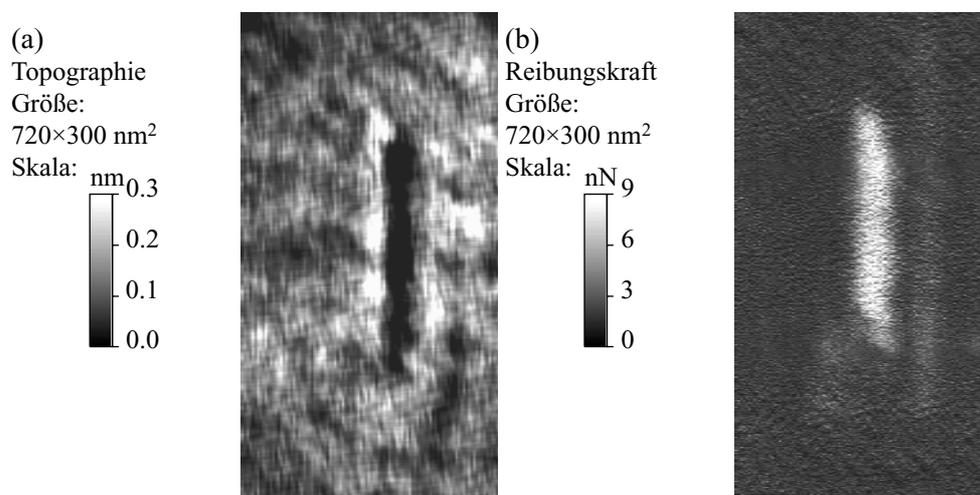


Abbildung 4.23: Topographiebild (a) und Reibungskraftbild (b) einer hydrophoben SiO<sub>2</sub>:Si(100)-Probe nach Wasserangebot und Reibungskraftmessungen bei einem Wasserdruck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar. ( $F_L = 60$  nN,  $v = 1000$  nm/s).

ist eine Vertiefung von ca. 0,3 nm zu sehen. Die Umwandlung der hydrophoben in die hydrophile Oberfläche ist verbunden mit der Anlagerung von OH-Gruppen. Auf der hydrophilen Oberfläche wurde für hohe Normalkraft (50  $\mu$ N) Verschleiß beobachtet [141]. Durch die Umwandlung einer hydrophoben in eine hydrophile Oberfläche wurde hier mit geringeren Lasten ebenfalls Verschleiß beobachtet.

### 4.3 Vergleich der Messungen auf hydrophilem Siliziumoxid

Da der Einbau einer neuen Probe ins Ultrahochvakuum auch als Verringerung des Wasserpartialdruckes betrachtet werden muss, kommt zu den 3 Bereichen aus den entsprechenden Experimenten ein vierter Bereich hinzu. In diesem Bereich steigt die Reibungskraft und die Oberflächenenergie wieder an (siehe oben).

Am Beispiel der Oberflächenenergie sei hier die Hysterese für die Desorption und die Adsorption gezeigt (Abb. 4.24). Der Haftkoeffizient von Wasser, der die Adsorption auf einer hydroxylierten Siliziumoxid-Oberfläche be-

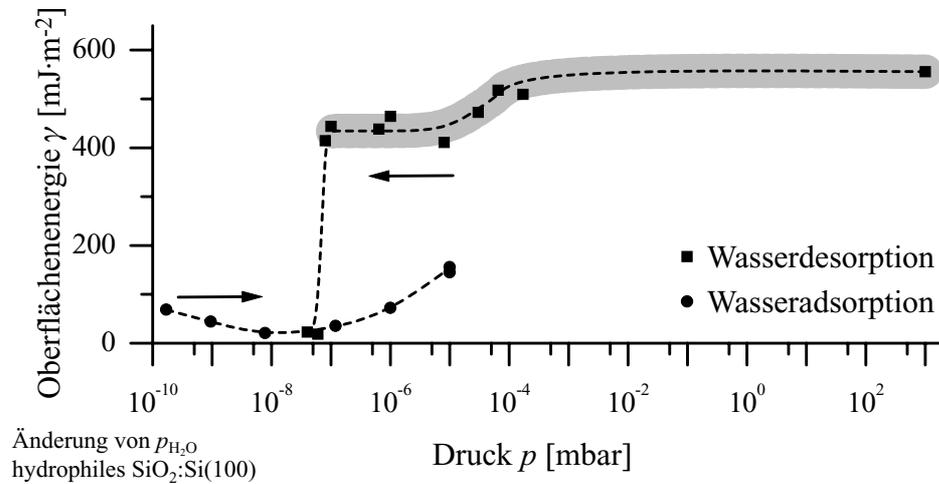


Abbildung 4.24: Zusammenstellung der Oberflächenenergie  $\gamma$  für die Desorption und Adsorption von Wasser auf der hydrophilen  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Oberfläche als Funktion des Druckes. Der graue Streifen gibt die Messunsicherheit der Messung an. Für Oberflächenenergien kleiner als  $200 \text{ mJ}\cdot\text{m}^2$  ist die Messunsicherheit kleiner als die Symbolgröße.

schreibt, liegt bei eins [105]. Allerdings wurde die Adsorption von Wasser in [105] nur bis zu einem Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar untersucht. Die Desorptionsenergie von Wassermolekülen an der Oberfläche liegt mit  $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [105] sehr hoch. Sie ist vergleichbar mit der Desorptionsenergie von Wasser auf Edelstahl (über  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [142]). Die Bindungsenergie von Wasserstoffbrückenbindungen kann bis zu  $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [101] betragen. Durch das schnelle Adsorbieren und das langsame Desorbieren kommt es zu dieser starken Hysterese. Eine vergleichbare Hysterese wurde in mikrotribologischen Messungen ermittelt [45]. Die Desorption setzt bei  $10^{-6}$  mbar ein und liefert eine Verringerung der Reibungskraft. Bei den Adsorptionsexperimenten ist eine deutliche Steigerung der Reibungskraft erst bei  $10^{-4}$  mbar sichtbar.

Die hier vorgestellten Messungen (Abb. 4.24) zeigen, dass die Minima beider Kurven bei vergleichbaren Oberflächenenergien und Drücken liegen. Die vollständige Hysterese zur Wasseradsorption und -desorption (Anstieg und Abfall der Oberflächenenergie) erstreckt sich über mindestens 3 Größenordnungen im Wasserpartialdruck.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Wasser auf der Oberfläche oder in der Umgebung von Reibpartnern hat einen großen Einfluss auf die nanotribologischen Eigenschaften. In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Reibung und der Adhäsion von der Wasserumgebung und von der Wasserschichtdicke untersucht. Die Messungen erfolgten an hydrophobem, wasserstoff-terminiertem Silizium sowie an hydrophilem und hydrophobem Siliziumoxid.

### **Schichtdickenmessung**

Die dynamische Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes (DDFS) ist eine neue Methode zur Schichtdickenmessung von Flüssigkeiten. Durch die Messung der Amplitude und der Normalkraft eines schwingenden Federballens als Funktion des Abstandes kann die Dicke von geschlossenen Flüssigkeitsfilmen bestimmt werden. Die Tunnelspektroskopie als Funktion des Abstandes (DTS) liefert auf Grund der angelegten Spannung 25mal höhere Werte für die Schichtdicken von Wasser.

### **Verringerung des Wasserpartialdruckes**

Die Untersuchung wurde für hydrophiles  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$  und für hydrophobes  $\text{H}:\text{Si}(100)$  durchgeführt.

- In den Messungen zur Verringerung des Wasserpartialdruckes an der hydrophilen  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Oberfläche existieren 3 Bereiche, in denen die Reibungskraft konstant ist. Durch die Messung der Wasserschichtdicke sowie der Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft (Anpassung nach dem Kontaktmodell von Derjaguin, Muller, Toporov) und der Geschwindigkeit (logarithmische Anpassung) können folgende Zuordnungen getroffen werden:

- *Bereich (a)* Luftdruck  $\Rightarrow 10^{-4}$  mbar

An der Oberfläche wird eine Wasserschichtdicke von  $(2,6 \pm 0,2)$  nm ermittelt. Diese setzt sich aus geordneten Schichten an der Oberfläche und Volumenwasser darüber zusammen. Auf Grund dieser Wasserschicht wirkt eine Kapillarkraft, die die tribologischen Eigenschaften bestimmt. Der Einfluss der Kapillarkraft wird für höhere Geschwindigkeiten kleiner und die Reibungskraft nimmt ab. Die Reibungskraft (400 bis 600 nN für  $F_L=60$  nN) und die Oberflächenenergie  $((556 \pm 29) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2})$  sind in diesem Bereich am höchsten.

- *Bereich (b)*  $10^{-4}$  mbar  $\Rightarrow 10^{-7}$  mbar

In diesem Bereich existiert eine Wasserschichtdicke von  $(0,7 \pm 0,1)$  nm. Durch den Vergleich mit der Literatur zeigt sich, dass diese Schicht aus 4 Monolagen Wasser besteht. Das Volumenwasser ist desorbiert. In dieser geordneten Schicht ist die Viskosität des Wassers gegenüber dem Volumenwasser erhöht. Dadurch nimmt die Reibungskraft für höhere Geschwindigkeiten zu. Die Reibungskraft (200 bis 300 nN für  $F_L=60$  nN) und die Oberflächenenergie  $((434 \pm 26) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2})$  liegen niedriger als im Bereich (a).

- *Bereich (c)*  $10^{-7}$  mbar  $\Rightarrow 10^{-8}$  mbar

Das Wasser ist vollständig desorbiert. Der Dampfdruck der elektrochemischen Doppelschicht wurde durch die Desorption des Wasser zu  $10^{-7}$  mbar bei Raumtemperatur bestimmt. Die Reibung wird allein durch den Festkörper-Festkörper-Kontakt bestimmt. In diesem Bereich sind die Reibungskraft (10 bis 50 nN für  $F_L=60$  nN) und die Oberflächenenergie  $((21 \pm 3) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2})$  am geringsten.

- An hydrophoben H:Si(100)-Oberfläche wurden, ausgehend von Luftdruck bis  $10^{-8}$  mbar, keine Wasserschicht und keine Veränderung der tribologischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck gemessen. Die Oberfläche oxidiert während der tribologischen Beanspruchung.

### **Erhöhung des Wasserpartialdruckes**

Es wurde die hydrophile und die hydrophobe  $\text{SiO}_2$ :Si(100)-Oberfläche untersucht. Die Reibungskraft-Normalkraft-Messungen wurden mit dem Kontaktmodell von Derjaguin, Muller, Toporov angepasst.

- Für die hydrophile Oberfläche wurden zwei Bereiche gemessen.
  - *Bereich (1)*  $10^{-10}$  mbar  $\Rightarrow$   $10^{-8}$  mbar  
 Die OH-Gruppen der Oberfläche desorbieren teilweise im unteren Druckbereich, die Oberfläche wird hydrophober. Durch das Wasserangebot erhöht sich die Zahl der gebundenen OH-Gruppen und die Reibungskraft (von 15 auf 14 nN für  $F_L=60$  nN) und die Oberflächenenergie (von 68 auf  $20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) sinkt. In diesem Bereich ist keine zeitliche Abhängigkeit der Reibung messbar.
  - *Bereich (2)*  $10^{-8}$  mbar  $\Rightarrow$   $10^{-5}$  mbar  
 Bei einem Druck von  $10^{-8}$  mbar ist das Minimum für die Reibung (14 nN für  $F_L=60$  nN) und die Oberflächenenergie ( $(20\pm 3) \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) erreicht. Das Ansteigen der Reibung (von 14 auf 16 nN für  $F_L=60$  nN) und der Oberflächenenergie (von 20 auf  $154 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) ist mit der Anlagerung von Wasser an die OH-terminierte  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Oberfläche verbunden. Es ist eine exponentielle Abnahme der Reibungskraft mit der Zeit messbar, da sich im Stillstand von Spitze und Probe sowie während der Bewegung der Probe relativ zur Spitze für den Kapillarhals verschiedene Gleichgewichte zwischen Wasseradsorption und bewegungsinduzierter Desorption und damit verschiedene Kapillarkräfte einstellen.
- Für die hydrophobe  $\text{SiO}_2:\text{Si}(100)$ -Oberfläche wurde keine Veränderung der Reibungskraft und der Oberflächenenergie gemessen. Die beanspruchte Oberfläche weist Ritzspuren von 0,3 nm Tiefe auf, die die Umwandlung der hydrophoben zu einer hydrophilen Oberfläche in Anwesenheit von Wasser zeigt.

### Hysterese von Adsorption und Desorption

Die Oberflächenenergie zeigt eine deutliche Hysterese in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck. Während der Adsorption von Wasser im Druckbereich von  $2\cdot 10^{-8}$  bis  $10^{-5}$  mbar steigt die Oberflächenenergie von  $(20\pm 3)$  auf  $(154\pm 15) \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  langsam an und während der Desorption fällt sie im Druckbereich von  $10^{-7}$  bis  $2\cdot 10^{-8}$  mbar sprunghaft von  $(434\pm 26)$  auf  $(21\pm 3) \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  ab. Die Minima der beiden Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung.

**Ausblick**

- In zukünftigen Messungen können die vorgestellten Erkenntnisse auf die Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte erweitert werden. Dabei ist zusätzlich die Untersuchung sehr hoher Luftfeuchten möglich.
- Durch Heizen des Cantilevers und durch Ankleben von Mikrokugeln kann der Spitzenradius verändert werden. Damit kann der Übergang von der Nano- zur Mikrotribologie untersucht werden und die Parameter zum Ausschluss von Stick-Slip-Bewegungen bestimmt werden.
- In den vorgestellten Experimenten war eine Trennung des kapillaren und des viskosen Einflusses für hohe Wasserschichtdicken nicht möglich. Untersuchung mit höheren Gleitgeschwindigkeiten (bis zu mm/s) lassen erwarten, dass diese Unterscheidung möglich wird.
- Für die Anwendung in den nanoelektromechanischen Systemen ist die Untersuchung weiterer Oberflächenmodifikationen nötig. Neben den hydrophoben Oberflächenbeschichtungen (selbstorganisierende Monolagen oder Fluorocarbonplasmapolymers-Schichten) können auch Oberflächenstrukturierungen (z.B. höhere Rauheiten) betrachtet werden.
- Die durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie kann weitere Aufschlüsse über die OH-Terminierung und die Wasseranlagerung in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck auf der Si-Oberfläche geben.

# Anhang A

## Abkürzungen

AES	<b>A</b> uger- <b>E</b> lektronen- <b>S</b> pektroskopie
AFM	engl.: <b>A</b> tomic <b>F</b> orce <b>M</b> icroscopy Atomkraftmikroskopie
DDFS	engl.: <b>D</b> istance <b>D</b> ynamic <b>F</b> orce <b>S</b> pectroscopy dynamische Kraftspektroskopie als Funktion des Abstandes
DLVO	Theorie der Oberflächenpotentiale nach <b>D</b> erjaguin, <b>L</b> andau, <b>V</b> erwey and <b>O</b> verbeek
DMT	Kontakt-Modell nach <b>D</b> erjaguin, <b>M</b> uller, <b>T</b> oporov
DTS	engl.: <b>D</b> istance <b>T</b> unneling <b>S</b> pectroscopy Tunnelspektroskopie als Funktion des Abstandes
HOPG	<b>h</b> ochorientierter, <b>p</b> yrolytischer <b>G</b> raphit
JKR	Kontaktmodell nach <b>J</b> ohnson, <b>K</b> endell und <b>R</b> oberts
LEED	engl.: <b>L</b> ow <b>E</b> nergy <b>E</b> lectron <b>D</b> iffraction Beugung langsamer Elektronen
MEMS	<b>M</b> ikroelektromechanische <b>S</b> ysteme
NEMS	<b>N</b> anoelektromechanische <b>S</b> ysteme
RMS	engl.: <b>R</b> oot <b>M</b> ean <b>S</b> quare mittlere quadratische Schwankung für Rauheitsmessungen
SFA	engl.: <b>S</b> urface <b>F</b> orces <b>A</b> pparatus Oberflächen-Kraft-Apparat
SFM	engl.: <b>S</b> canning <b>F</b> orce <b>M</b> icroscopy Rasterkraftmikroskopie
STM	engl.: <b>S</b> canning <b>T</b> unneling <b>M</b> icroscopy Rastertunnelmikroskopie
UHV	<b>U</b> ltrahochvakuum
XPS	engl.: <b>X</b> -ray induced <b>P</b> hoto <b>E</b> lectron <b>S</b> pectroscopy durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie

# Anhang B

## Wichtige physikalische Größen

$\alpha$	Übergangsparameter der Kontaktmodelle in der Carpick-Näherung
$\epsilon$	Dielektrische Konstante
$\epsilon_0$	Dielektrische Konstante im Vakuum
$\eta$	Viskosität
$\gamma_i$	Oberflächenenergie eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit
$\gamma_{ij}$	Grenzflächenenergie für den Kontakt zweier Festkörper oder eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit
$\lambda$	Übergangsparameter der Kontaktmodelle
$\mu$	Reibungskoeffizient
$\nu_i$	Poisson-Zahlen
$\tau$	Scherfestigkeit
$a$	Kontaktradius
$\bar{a}_0$	dimensionsloser Kontaktradius ohne Last
$A_K$	Kontaktfläche
$b$	Breite des Federbalkens/Cantilevers
$c$	Radius der adhäsiven Wechselwirkung
$E_i$	Elastizitätsmoduli
$E_{\text{vdW}}$	Energie der van-der-Waals-Wechselwirkung
$\bar{F}$	dimensionslose Last
$F_{\text{Ad}}$	Adhäsionskraft
$F_{\text{C}}$	Kraft der Coulomb-Wechselwirkung
$F_{\text{eDL}}$	elektrochemische Doppellagenkraft
$F_{\text{G}}$	Gradient für die logarithmische Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibung
$F_{\text{Kap}}$	Kapillarkraft
$F_{\text{L}}$	extern aufgebrachte Last
$F_{\text{lateral}}$	Lateralkraft

$F_N$	Normalkraft
$F_{\text{normal}}$	Normalkraft
$F_R$	Reibungskraft
$F_{\text{vdW}}$	Kraft der van-der-Waals-Wechselwirkung
$F_{\text{WW}}$	Wechselwirkungskraft
$h$	Höhe der Spitze am Federbalken/Cantilever
$h_0$	Breite des Dugdale-Potential
$i,j$	Indizes für physikalische Größen verschiedener Materialien
$K$	reduzierter Elastizitätsmodul
	$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)$
$l$	Länge des Federbalkens/Cantilevers
$R$	Radius der Spitze
$s$	Wegstrecke der Reibungsbewegung
$t$	Dicke des Federbalkens/Cantilevers
$v$	Gleitgeschwindigkeit
$w$	Adhäsionsenergie pro Flächeneinheit
	$w = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$
$W_{\text{Diss}}$	dissipierte Energie
$W_{\text{Ext}}$	extern eingebrachte Energie
$z$	Abstand zweier Atome, Moleküle oder Körper
$z_0$	Gleichgewichtsabstand im Wechselwirkungspotential

# Literaturverzeichnis

- [1] DOWSON, D.: *History of Tribology*. London : Longman, 1979
- [2] BHUSHAN, B.: *Handbook of Micro/Nanotribology*. 2nd. edn. Boca Raton : CRC Press, 1999
- [3] GYALOG, T. ; FREIBURGHANUS, C. ; GUGGISBERG, M. *Atomare Reibung*. <http://www.nano-world.org>. 2001
- [4] BOWDEN, F. P. ; TABOR, D.: *The friction and lubrication of solids*. Oxford : Clarendon Press, 1950
- [5] GREENWOOD, J. A.: Problems with surface roughness. In: SINGER, I. L. (Hrsg.) ; POLLOCK, H. M. (Hrsg.): *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*. Dordrecht : Kluwer, 1992, S. 57
- [6] PERSSON, B. N. J.: *Sliding Friction*. 2nd. edn. Berlin/Heidelberg/New York : Springer-Verlag, 2000
- [7] BINNIG, G. ; QUATE, C. ; GERBER, C.: Atomic force microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), S. 930
- [8] VON TOUSSAINT, U. ; SCHIMMEL, Th. ; KÜPPERS, J.: Computer Simulation of the AFM/LFM Imaging Process: Hexagonal versus Honeycomb Structure on Graphite. In: *Surf. Interface Anal.* 25 (1997), S. 620
- [9] MASTRANGELO, C. H.: Adhesion-Related Failure Mechanisms in Micromechanical Devices. In: *Tribol. Lett.* 3 (1997), S. 223
- [10] MENZ, W. ; MOHR, J.: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. 2nd. edn. Weinheim : Wiley-VCH, 1997
- [11] MADOU, M. J.: *Fundamentals of microfabrication*. 2nd. edn. Boca Raton : CRC Press, 2002

- [12] THÜRIGEN, C. ; EHRFELDER, W. ; HAGEMANN, B. ; LEHR, H. ; MICHEL, F.: Development, Fabrication and Testing of a Multi-Stage Micro Gear System. In: BUSHAN, B. (Hrsg.): *Tribology Issues and Opportunities in MEMS*. Dordrecht : Kluwer Academic, 1997, S. 397
- [13] STARK, K. C. ; MEHREGANY, M. ; PHILLIPS, S. M.: Analysis of Gear Tooth Performance of Mechanically-Coupled, Outer-Rotor Polysilicon Micromotors. In: BUSHAN, B. (Hrsg.): *Tribology Issues and Opportunities in MEMS*. Dordrecht : Kluwer Academic, 1997, S. 403
- [14] TANNER, D. M. ; MILLER, W. M. ; EATON, W. P. ; IRWIN, L. W.: The Effect of Frequency on the Lifetime of a Surface Micromachined Microengine Driving a Load. In: *IEEE Int. Rel. Phys. Symp. Proc.* (1998), S. 26
- [15] TANNER, D. M. ; WALRAVEN, J. A. ; IRWIN, L. W. ; DUGGER, M. T. ; SMITH, N. F. ; EATON, W. P. ; MILLER, W. M. ; MILLER, S. L.: The Effect of Humidity on the Reliability of a Surface Micromachined Microengine. In: *IEEE Int. Rel. Phys. Symp. Proc.* (1999), S. 189
- [16] MABOUDIAN, R.: Surface progress in MEMS technology. In: *Surf. Sci. Rep.* 30 (1998), S. 207
- [17] SULOFF, R. E.: MEMS Opportunities in Accelerators and Gyros and the Microtribology Problems Limiting Commercialization. In: BUSHAN, B. (Hrsg.): *Tribology Issues and Opportunities in MEMS*. Dordrecht : Kluwer Academic, 1997, S. 109
- [18] MASTRANGELO, C. H. ; HSU, C. H.: Mechanical Stability and Adhesion of Microstructures Under Capillary Force—Part I: Basic Theory. In: *IEEE J. MEMS* 2 (1993), S. 33
- [19] MASTRANGELO, C. H. ; HSU, C. H.: Mechanical Stability and Adhesion of Microstructures Under Capillary Force—Part II: Experiments. In: *IEEE J. MEMS* 2 (1993), S. 44
- [20] DE BOER, M. P. ; CLEWS, P. J. ; SMITH, B. K. ; MICHALSKE, T. A.: Adhesion of polysilicon microbeams in controlled humidity ambients. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 518 (1998), S. 131
- [21] THIEL, P. A. ; MADEY, T. E.: The Interaction of Water with solid Surfaces: Fundamental Aspects. In: *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987), S. 211

- [22] LIU, H. ; AHMED, S. I.-U. ; SCHERGE, M.: Microtribological properties of silicon and silicon coated with diamond like carbon, octadecyltrichlorosilane and stearic acid cadmium salt films: A comparative study. In: *Thin Solid Films* 381 (2001), S. 135
- [23] ZEPPENFELD, P. ; HOHAGE, M.: Nanostrukturierte Oberflächen. In: *Phys. Bl.* 11 (2000), S. 33
- [24] CROMMIE, M. F. ; LUTZ, C. P. ; EIGLER, D. M.: Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. In: *Science* 262 (1993), S. 218
- [25] ISRAELACHVILI, J. N. ; BERMAN, A. D.: Surface forces and Microrheology of Molecular Thin Liquid Films. In: BHUSHAN, B. (Hrsg.): *Handbook of Micro/Nanotribology*. Boca Raton : CRC Press, 1999, S. 371
- [26] ISRAELACHVILI, J. ; MCGUIGGAN, P. M.: Forces between Surfaces in Liquids. In: *Science* 241 (1988), S. 795
- [27] MUGELE, F. ; SALMERON, M.: Dynamics of Layering Transitions in Confined Liquids. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 5796
- [28] ISRAELACHVILI, J. N. ; PASLEY, R. M.: Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. In: *Nature* 306 (1983), S. 249
- [29] SCHERGE, M. ; SCHAEFER, J. A.: Microtribological investigations of stick/slip phenomena using novel oscillatory friction and adhesion tester. In: *Tribol. Lett.* 4 (1998), S. 37
- [30] SCHERGE, M. ; LI, X. ; SCHAEFER, J. A.: The effect of water on friction in MEMS. In: *Tribol. Lett.* 6 (1999), S. 215
- [31] HILD, W. ; SCHAEFER, J.A. ; SCHERGE, M.: Microhydrodynamical studies of hydrophilic and hydrophobic surfaces. In: *13th International Colloquium Tribology*. Esslingen : Technische Akademie, 2002
- [32] SCHERGE, M. ; GORB, S. N.: Using biological principles to design MEMS. In: *J. Micromech. Microeng.* 10 (2000), S. 359
- [33] DEULIN, E. A. ; GATSENKO, A. A. ; LOGINOV, B. A.: Friction force of smooth surfaces of SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> as a function of residual pressure. In: *Surf. Sci.* 433-435 (1999), S. 288

- [34] MARTI, O.: AFM Instrumentation and Tips. In: BHUSHAN, B. (Hrsg.): *Handbook of Micro/Nanotribology*. Boca Raton : CRC Press, 1999, S. 81
- [35] MARTI, O. ; COLCHERO, J.: Reibungsmikroskopie. In: *Phys. Bl.* 48 (1992), S. 1007
- [36] SCHWARZ, U. D. ; HÖLSCHER, H.: Reibung auf der Nanometerskala - Nanotribologie mit dem Rasterkraftmikroskop. In: *Phys. Bl.* 54 (1998), S. 1127
- [37] FUCHS, H.: SXM-Methoden - nützliche Werkzeuge für die Praxis? In: *Phys. Bl.* 50 (1994), S. 837
- [38] SCHWARZ, U. D.: Scanning Force Microscopy. In: AMELINCKX, S. (Hrsg.) ; VAN DYCK, D. (Hrsg.) ; VAN LANDUYT, J. (Hrsg.) ; VAN TENDELOO, G. (Hrsg.): *Handbook of microscopy : applications in materials science, solid-state physics and chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH, 1997, S. 827
- [39] GIESSIBL, F. J.: Rasterkraftmikroskopie sieht ins Innere des Atoms. In: *Spek. Wissenschaft* April (2001), S. 22
- [40] FUCHS, H.: Chemische Bindungen unter dem Rasterkraftmikroskop. In: *Phys. Bl.* 57 (2001), S. 22
- [41] GIESSIBL, F. J. ; HEMBACHER, S. ; BIELEFELDT, H. ; MANNHART, J.: Subatomic Features on the Silicon(111)-(7×7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy. In: *Science* 289 (2000), S. 422
- [42] SCANDELLA, L. ; MEYER, E. ; HOWALD, L. ; LÜTHI, R. ; GUGGISBERG, M. ; GOBRECHT, J. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Friction forces on hydrogen passivated (110) silicon and silicon oxide studied by scanning force microscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996), S. 1255
- [43] TEUSCHLER, T. ; MAHR, K. ; MIYAZAKI, S. ; HUNDHAUSEN, M. ; LEY, L.: Nanometer-scale modification of the tribological properties of Si(100) by scanning force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), S. 2499
- [44] HE, M. ; SZUCHMACHER, A. ; ASTON, E. ; BUENVIAJE, C. ; LUGINBÜHL, R. ; OVERNEY, R. M.: Critical Phenomena of Water Bridges in Nanoasprity Contacts. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 1355
- [45] SCHERGE, M. ; GORB, S. N.: *BioMicro- and Nanotribology*. Berlin/Heidelberg/New York : Springer-Verlag, 2001

- [46] TEUSCHLER, T. ; MAHR, K. ; MIYAZAKI, S. ; HUNDHAUSEN, M. ; LEY, L.: Nanometer-scale modification of tribomechanical properties of Si(111):H surfaces performed and investigated by a conducting-probe scanning force microscope. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996), S. 1268
- [47] AVOURIS, P. ; HERTEL, T. ; MARTEL, R.: Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 285
- [48] JUNGBLUT, H. ; WILLE, D. ; LEWERENZ, H. J.: Nano-oxidation of H-terminated p-Si(100): Influence of the humidity on growth and surface properties of oxide islands. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 168
- [49] XU, L. ; LIO, A. ; HU, J. ; OGLETREE, D. F. ; SALMERON, M.: Wetting and Capillary Phenomena of Water on Mica. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 540
- [50] FUJIHIRA, M. ; AOKI, D. ; OKABE, Y. ; TAKANO, H. ; HOKARI, H. ; FROMMER, J. ; NAGATANI, Y. ; SAKAI, F.: Effect of Capillary Force on Friction Force Microscopy: A Scanning Hydrophilicity Microscope. In: *Chem. Lett.* 7 (1996), S. 499
- [51] BINGGELI, M. ; MATE, C. M.: Influence of water vapor on nanotribology studied by friction force microscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 13 (1995), S. 1312
- [52] RIEDO, E. ; LÈVY, F. ; BRUNE, H.: Kinetics of Capillary Condensation in Nanoscopic Sliding Friction. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 185505
- [53] GNECCO, E. ; BENNEWITZ, R. ; GAYLOG, T. ; LOPPACHER, Ch. ; BAMMERLIN, M. ; MEYER, E. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Velocity Dependence of Atomic Friction. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 1172
- [54] SANG, Y. ; DUBE, M. ; GRANT, M.: Thermal Effects on Atomic Friction. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 174301
- [55] MCGUIGGAN, P. M. ; ZHANG, J. ; HSU, S. M.: Comparison of friction measurements using the atomic force microscope and the surface forces apparatus: the issue of scale. In: *Tribol. Lett.* 10 (2001), S. 217
- [56] CARPICK, R. W.: Scratching the Surface: Fundamental Investigation of Tribology with Atomic Force Microscopy. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), S. 1163

- [57] MEYER, E. ; OVERNEY, R. M. ; DRANSFELD, K. ; GYALOG, T.: *Nanoscience: Friction and Rheology on the Nanometer Scale*. Singapore/New Jersey/London/Hong Kong : World Scientific, 1998
- [58] BHUSHAN, B.: *Principles and applications of tribology*. New York : John Wiley & Sons, 1999
- [59] HARRISON, J. A. ; STUART, S. J. ; BRENNER, D. W.: Atomic-Scale Simulations of Tribological and Related Phenomena. In: BHUSHAN, B. (Hrsg.): *Handbook of Micro/Nanotribology*. Boca Raton : CRC Press, 1999, S. 525
- [60] ANTOGNOZZI, M. ; HUMPHRIS, A. D. L. ; MILES, M. J.: Observation of molecular layering in a confined water film and study of the layers viscoelastic properties. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 300
- [61] BRUNNER, R. ; MARTI, O. ; HOLLRICHTER, O.: Influence of environmental conditions on shear-force distance control in near-field optical microscopy. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), S. 7100
- [62] WEI, P. K. ; FANN, W. S.: The effect of humidity on probe-sample interactions in near-field scanning optical microscopy. In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), S. 2561
- [63] BOWDEN, F. P. ; TABOR, D.: *Reibung und Schmierung fester Körper*. Berlin/Göttingen/Heidelberg : Springer-Verlag, 1959
- [64] HERTZ, H.: Ueber die Berührung fester elastischer Körper. In: *J. Reine Angew. Math.* 92 (1881), S. 156
- [65] DERJAGUIN, B. V. ; MULLER, V. M. ; TOPOROV, Y. P.: Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. In: *J. Colloid Interface Sci.* 53 (1975), S. 314
- [66] JOHNSON, K. L. ; KENDALL, K. ; ROBERTS, A. D.: Surface energy and contact of elastic solids. In: *Proc. Roy. Soc. London A* 324 (1971), S. 301
- [67] MAUGIS, D.: Adhesion of Spheres: The JKR-DMT Transition Using Dugdale Model. In: *J. Colloid Interface Sci.* 150 (1992), S. 243
- [68] MAUGIS, D.: *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*. Berlin/Heidelberg/New York : Springer-Verlag, 1999

- [69] JOHNSON, K. L. ; GREENWOOD, J. A.: An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres. In: *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997), S. 326
- [70] DUGDALE, D. S.: Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. In: *J. Mech. Phys. Solids* 8 (1960), S. 100
- [71] CARPICK, R. W. ; OGLETREE, D. F. ; SALMERON, M.: A General Equation for Fitting Contact Area and Friction vs Load Measurements. In: *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1999), S. 395
- [72] ISRAELACHVILLI, J.: *Intermolecular & Surface Forces*. 2nd. edn. San Diego : Academic Press, 1995
- [73] BRADLEY, R. S.: The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids. In: *Philos. Mag.* 13 (1932), S. 853
- [74] MULLER, V. M. ; YUSHCHENKO, V. S. ; DERJAGUIN, B. V.: On the Influence of Molecular Forces on the Deformation of an Elastic Sphere and Its Sticking to a Rigid Plane. In: *J. Colloid Interface Sci.* 77 (1980), S. 91
- [75] TABOR, D.: Surface forces and surface interactions. In: *J. Colloid Interface Sci.* 58 (1977), S. 2
- [76] TOMLINSON, G. A.: A Molecular Theory of Friction. In: *Philos. Mag.* 7 (1929), S. 905
- [77] HÖLSCHEL, H. ; SCHWARZ, U. D. ; ZWÖRNER, O. ; WIESENDANGER, R.: Consequences of the stick-slip movement for the scanning force microscopy imaging of graphite. In: *Rhys. Rev. B* 57 (1998), S. 2477
- [78] HÖLSCHEL, H. ; SCHWARZ, U. D. ; WIESENDANGER, R.: Modelling of the scan process in lateral force microscopy. In: *Surf. Sci.* 375 (1997), S. 395
- [79] FUHRMANN, D. ; WÖLL, Ch.: The microscopic origins of sliding friction: a spectroscopic approach. In: *New Journal of Physics* 1 (1998), S. 1
- [80] ZWANZIG, R.: Nonlinear generalized Langevin equations. In: *J. of stat. Physics* 9 (1973), S. 215
- [81] HÄNGGI, P. ; TALKNER, P. ; BORKOVEC, M.: Reaction-rate theory. In: *Rev. Mod. Phys.* 62 (1990), S. 251

- [82] MEYER, E. ; OVERNEY, R. ; BRODBECK, D. ; HOWALD, L. ; LÜTHI, R. ; FROMMER, J. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Friction and wear of Langmuir-Blodgett films observed by friction force microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), S. 1777
- [83] LÜTHI, R. ; MEYER, E. ; HAEFKE, H. ; HOWALD, L. ; GUTMANNSSBAUER, W. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Sled-Type Motion on the Nanometer Scale: Determination of Dissipation and Cohesive Energies of C<sub>60</sub>. In: *Science* 266 (1994), S. 1979
- [84] PERSSON, B. N. J.: Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 3277
- [85] KRIM, J. ; DALY, C.: Electronic Contributions to Sliding Friction. In: PERSSON, B. N. J. (Hrsg.) ; TOSSATTI, E. (Hrsg.): *Physics of Sliding Friction, NATO ASI Series E, Vol. 311*. Dordrecht : Kluwer Academic, 1996, S. 191
- [86] ADAMASON, A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th. edn. New York : John Wiley & Sons, 1997
- [87] CAPPELLA, B. ; DIETLER, G.: Force-distance curves by atomic force microscopy. In: *Surf. Sci. Rep.* 34 (1999), S. 1
- [88] v. OSS, C. J.: Acid-base interfacial interactions in aqueous media. In: *Colloids and Surface A* 78 (1993), S. 1
- [89] BURNHAM, N. A. ; KULIK, A. J.: Surface forces and adhesion. In: BHUSHAN, B. (Hrsg.): *Handbook of Micro/Nanotribology*. Boca Raton : CRC Press, 1999, S. 247
- [90] LIFSHITZ, E. M.: The theory of Molecular Attractive Forces Between Solids. In: *Soviet Phys. JETP (Engl. Transl.)* 2 (1956), S. 73
- [91] DERJAGUIN, B. V.: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. In: *Kolloid Zeits.* 69 (1934), S. 155
- [92] KARCHER, R.: *Lexikon der Chemie: A-Z*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2001
- [93] HÜTTL, G. ; BEYER, D. ; MÜLLER, E.: Investigation of Electrical Double Layers in SiO<sub>2</sub> Surfaces by Means of Force vs. Distance Measurements. In: *Surf. Interface Anal.* 25 (1997), S. 543

- [94] SOKOLOV, I. Y. ; HENDERSON, G. S. ; WICKS, F. J. ; OZIN, G. A.: Improved atomic force microscopy resolution using an electric double layer. In: *Appl. Phys. Lett* 70 (1997), S. 844
- [95] NEDDERMEYER, H.: Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces. In: *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996), S. 701
- [96] KUBBY, J. A. ; BOLAND, J. J.: Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces. In: *Surf. Sci. Rep.* 26 (1996), S. 61
- [97] SCHAEFER, J. A. ; STUCKI, F. ; FRANKEL, D. J. ; GÖPEL, W. ; LAPEYRE, G. J.: Adsorption of H, O, and H<sub>2</sub>O at Si(100) and Si(111) surfaces in the monolayer range: A combined EELS, LEED, and XPS study. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 2 (1984), S. 359
- [98] OKORN-SCHMIDT, H. F.: Characterization of silicon surface preparation processes for advanced gate dielectrics. In: *IBM J. Res. Develop.* 43 (1999), S. 351
- [99] VIGIL, G. ; HU, Z. ; STEINBERG, S. ; ISRAELACHVILI, J.: Interaction of Silica Surfaces. In: *J. Colloid Interf. Sci.* 165 (1994), S. 367
- [100] ILLER, R. K.: *The Chemistry of Silica*. Chichester : Wiley Interscience, 1979
- [101] GEISLER, G. ; SEIDEL, H.: *Die Wasserstoffbrückenbindung*. Berlin : Akademie-Verlag, 1977
- [102] SCHAEFER, J. A. ; ANDERSON, J. ; LAPEYRE, G. J.: Water adsorption on cleaved silicon surfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985), S. 1443
- [103] ZHOU, X.-L. ; FLORES, C. R. ; WHITE, J. M.: Adsorption and decomposition of water on Si(100): A TPD and SSIMS Study. In: *Appl. Surf. Sci.* 62 (1992), S. 223
- [104] KOEHLER, B. G. ; MAK, C. H. ; GEORGE, S. M.: Decomposition of H<sub>2</sub>O on Si(111)7×7 studied using laser-induced thermal desorption. In: *Surf. Sci.* 221 (1989), S. 565
- [105] SNEH, O. ; CAMERON, M. A. ; GEORGE, S. M.: Adsorption and desorption kinetics of H<sub>2</sub>O on a fully hydroxylated SiO<sub>2</sub> surface. In: *Surf. Sci.* 364 (1996), S. 61

- [106] FENG, A. ; MCCOY, B. J. ; MUNIR, Z. A. ; CAGLIOSTRO, D. E.: Water adsorption and desorption kinetics on silica insulator. In: *J. Colloid Interface Sci.* 180 (1996), S. 276
- [107] ITO, S. ; HOMMA, Y. ; SASAKI, E.: Reduction of water in inorganic spin on glass. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), S. 2696
- [108] PROOST, J. ; KONDOH, E. ; VEREECKE, G. ; HEYNS, M. ; MAEX, K.: Critical role of degassing for hot aluminium filling. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998), S. 2091
- [109] MIRANDA, P. B. ; XU, L. ; SHEN, Y. R. ; SALMERON, M.: Icelike Water Monolayer on Mica at Room Temperature. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 5876
- [110] YALAMANHALI, M. R. ; ATIA, A. A. ; MILLER, J. D.: Analysis of Interfacial Water at a Hydrophilic Silicon Surface by in-Situ FTIR/Internal Reflection Spectroscopy. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 4176
- [111] BAZOCK, M. J. ; MUEHLHOFF, L. ; ROSSELL, JR., J. N. ; CHOYKE, W. J. ; YATES, JR., J. T.: Methods in semiconductor surface chemistry. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987), S. 1
- [112] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (USA). *NIST Chemistry WebBook*. <http://webbook.nist.gov/chemistry>. 2001
- [113] BINNIG, G. ; QUATE, C. ; GERBER, C.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), S. 57
- [114] CHEN, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. New York/Oxford : Oxford University Press, 1993
- [115] WIESENDANGER, R.: Scanning Tunnelling Microscopy. In: AMELINCKX, S. (Hrsg.) ; VAN DYCK, D. (Hrsg.) ; VAN LANDUYT, J. (Hrsg.) ; VAN TENDELOO, G. (Hrsg.): *Handbook of microscopy : applications in materials science, solid-state physics and chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH, 1997, S. 807
- [116] HAMANN, C. ; HIETSCHOLD, M.: *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. Berlin : Akademie-Verlag, 1991
- [117] PÖHLMANN, K.: *Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und mikrotribologischen Wechselwirkungen an Si- und SiC-Einkristallen*

- mit dem Rasterkraftmikroskop*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2000
- [118] FRANZKA, S.: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Reibung von Silicium- und  $Al_2O_3$ -Einkristalloberflächen im Kontakt mit Silicium*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1999
- [119] NANOSENSORS GMBH & CO. KG (WETZLAR). *Silicon-SPM-Sensors*. <http://www.nanosensors.com>. 2002
- [120] GOTSMANN, B. ; SEIDEL, C. ; ANCZYKOWSKI, B. ; FUCHS, H.: Conservative and dissipative tip-sample interaction forces probed with dynamic AFM. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 11051
- [121] SCHWARZ, U. D. ; KÖSTER, P. ; WIESENDANGER, R.: Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments. In: *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996), S. 2560
- [122] NANOSENSORS GMBH & CO. KG (WETZLAR). *Product Guide*. 2000
- [123] FREUND, J. ; HALBRITTER, J. ; HÖRBER, J. K. H.: How Dry are Dried Samples? Water Adsorption Measured by STM. In: *Microsc. Res. Techn.* 44 (1999), S. 327
- [124] OPITZ, A. ; AHMED, S. I.-U. ; SCHAEFER, J. A. ; SCHERGE, M.: Friction of thin water films: a nanotribological study. In: *Surf. Sci.* 504 (2002), S. 199
- [125] FREUND, J.: *Messung der Wasser-Adsorption auf leitfähigen Oberflächen mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop*, Universität Heidelberg, Diplomarbeit, 1998
- [126] LUNA, M. ; COLCHERO, L. ; BARÒ, A. M.: Intermittent contact scanning force microscopy: The role of liquid necks. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), S. 3461
- [127] ZITZLER, L. ; HERMINGHAUS, S. ; MUGELE, F.: Humidity Dependence of Cantilever Dynamics in Tapping Mode AFM. In: *Phys. Rev. B* submitted (2002)
- [128] GIL, A. ; COLCHERO, J. ; LUNA, M. ; GÓMEZ-HERRERO, J. ; BARÒ, A. M.: Adsorption of Water on Solid Surfaces Studied by Scanning Force Microscopy. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 5086

- [129] HILD, W.: *Mikrohydrodynamik an oberflächenmodifizierten Reibpaarungen*, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2002
- [130] PAPAARAZZO, E. ; FANFONI, M. ; SEVERINI, E. ; PRIORI, S.: Evidence of Si-OH species at the surface of aged silica. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992), S. 2892
- [131] D'SOUZA, A. S. ; PANTANO, C. G. ; KALLURY, K. M. R.: Determination of the surface silanol concentration of amorphous silica surfaces using static secondary ion mass spectroscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997), S. 526
- [132] BRIGGS, D. ; SEAH, M. P.: *Practical Surface Analysis*. 2nd. edn. Chichester : John Wiley & Sons, 1998
- [133] SCHAEFER, J. A. ; GÖPEL, W.: Initial stages of oxidation of Si{100}(2×1): A combined vibrational(EELS) and electron binding energy (XPS) study. In: *Surf. Sci.* 155 (1985), S. 535
- [134] VERHAVERBEKE, S. ; ALAY, J. ; MERTENS, P. ; MEURIS, M. ; HEYNS, M. ; VANDERVORST, W. ; MURRELL, M. ; SOFIELD, C.: Surface characterisation of Si after HF treatments and its influence on the dielectric breakdown of thermal oxides. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 259 (1992), S. 391
- [135] MUGELE, F. ; HERMINGHAUS, S.: Electrostatic Stabilization of Fluid Microstructures. In: *Appl. Phys. Lett.* submitted (2002)
- [136] KLINGNER, A. ; BECKER, T. ; MUGELE, F.: Confined liquids in pores with chemically patterned walls. In: *Verhandlungen der DPG* 1 (2002), S. 438, CPP 15.9
- [137] HALBRITTER, J.: Charge transfer via interface, especially of nanoscale materials. In: *Appl. Phys. A* 68 (1999), S. 153
- [138] NEVSHUPA, R. A. ; SCHERGE, M. ; AHMED, S. I.-U.: Transitional Microfriction Behavior of Silicon induced by spontaneous Water Adsorption. In: *Surf. Sci.* 517 (2002), S. 17
- [139] FOSTER, M. ; FURSE, M. ; PASSON, D.: An FTIR study of water thin films on magnesium oxide. In: *Surf. Sci.* 502-503 (2002), S. 102
- [140] KRISCHOK, S. ; HÖFFT, O. ; KEMPTER, V.: The chemisorption of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> surfaces: studies with MIES and UPS (HeI/II). In: *Surf. Sci.* 507-510 (2002), S. 69

- [141] MOON, W. C. ; YOSHINOBU, T. ; IWASAKI, H.: Nanotribology of Si oxide layers on Si by atomic force microscopy. In: *Ultramicroscopy* 86 (2001), S. 49
- [142] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 2nd. edn. Stuttgart : Teubner, 1994

# Lebenslauf

Name : Andreas Opitz  
Geburtsdatum : 09. November 1972  
Geburtsort : Köthen/Anhalt

privat : verheiratet  
2 Kinder

## Ausbildung

11/1992 - 10/1997 Diplom in Physik  
Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg  
**Rastertunnelmikroskopie an reiner und  
an Pt-bedeckter Si(111)7×7-Oberfläche**  
Abschluss: Diplomphysiker

11/1997 - 02/2003 Promotion  
Technische Universität Ilmenau  
**Nanotribologische Untersuchungen von  
ultradünnen Wasserfilmen auf hydropho-  
ben und hydrophilen Siliziumoberflächen**

# Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Leute beigetragen. Diesen soll diese Seite gewidmet sein.

Zuerst möchte ich Jürgen Schäfer und Matthias Scherge danken. Sie verhalfen mir zu diesem interessanten Thema. Beide haben die Arbeit mit ihren verschiedenen Sichtweisen immer wieder gefördert.

Bedanken möchte ich mich bei aktiven und ehemaligen Mitarbeitern der Mikrotribologiegruppe. Mit Imad Ahmed, Wolfram Hild und Gudrun Hungenbach war die Zusammenarbeit interessant und fruchtbar. Es hat Spaß gemacht mit euch.

Weiterhin danke ich der ganzen Fachgruppe Technische Physik I. Die wissenschaftlichen und technischen Gespräche mit Daniel Bauer, Maxim Eremtchenko und Gerd Hartung im Labor brachten neue Einblicke in die Physik und die ganze Welt. Günter Hartung hat mir viele Türen geöffnet und oft unkonventionell geholfen. Karin Schiller und Jana Spindler machten die Arbeit nicht nur aus bürokratischer Sicht angenehm. Danke möchte ich auch Lutz Hertneck †. Mit ihm verbanden mich viele elektronische und technische Aufgaben und Spielereien.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken. Kathi, Tim und Ivo haben zwar nicht alles verstanden, aber sie haben immer mit viel Liebe zu mir gestanden.

# Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, den 19. Februar 2003

---

Andreas Opitz