

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6503

**Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und
mikrotribologischen Wechselwirkungen an Si- und
SiC-Einkristallen mit dem Rasterkraftmikroskop***

Klaus Pöhlmann

Institut für Materialforschung

*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und mikrotribologischen Wechselwirkungen an Si- und SiC-Einkristallen mit dem Rasterkraftmikroskop

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys.
Klaus Pöhlmann
aus Selb

Tag der mündlichen Prüfung:	13. Juli 2000
Hauptreferent:	Prof. Dr.-Ing. K.-H. Zum Gahr
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. T. Schimmel

Kurzfassung

SiC-Hochleistungskeramiken weisen aufgrund ihrer geringen Dichte, hohen Härte, guten chemischen und thermischen Beständigkeit sowie ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit ein großes Potential für den Einsatz als tribologisch, chemisch und/oder thermisch hoch beanspruchte Bauteile auf. SiC-Werkstoffe werden industriell u. a. als Gleitlager oder Gleitringdichtungen in Pumpen zur Förderung flüssiger, korrosiver Medien, als Heizleiter oder Brennerdüsen und in steigendem Maße als mikromechanische bzw. mikroelektromechanische Bauteile im Rahmen der zunehmenden Miniaturisierung eingesetzt. Das tribologische Verhalten im ungeschmierten Gleitkontakt wird hierbei maßgeblich durch die Oxidation bzw. Hydroxidation der Funktionsflächen bestimmt. Der Aufbau und die Eigenschaften der Oxidschichten auf SiC-Oberflächen sind daher von hohem praktischem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächeneigenschaften von einkristallinem SiC in Abhängigkeit von der thermischen Oxidationsvorbehandlung sowie die mikrotribologischen und Adhäsionseigenschaften im Kontakt mit einkristallinen Diamant- bzw. Si-Spitzen in einem Rasterkraft-/Reibungskraftmikroskop untersucht.

Der chemische Aufbau unbehandelter und thermisch voroxidiertes 6H-SiC- und Si-Einkristall- sowie amorpher SiO₂-Oberflächen wurde mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie analysiert und das Benetzungsverhalten der Oberflächen durch Wasser mit dem Verfahren des „ruhenden Tropfens“ untersucht. Nanohärteeindruck- und Furchungsuntersuchungen wurden mit einem modifizierten Rasterkraft-/Reibungskraftmikroskop und einem natürlichen Diamant mit spitzer Indentergeometrie durchgeführt. Bei den mikrotribologischen und Adhäsionsmessungen wurde der Einfluss der Normalkraft, der relativen Luftfeuchte, der Oxidationsvorbehandlung sowie der Proben topographie und Spitzengeometrie auf die maßgeblichen Wechselwirkungsmechanismen im Sondenspitze/Probe-Kontakt charakterisiert und anhand der Oberflächeneigenschaften erklärt.

Das Benetzungsverhalten der SiC-Proben wies ebenso wie die Oxidschichtdicke und -zusammensetzung eine deutliche Abhängigkeit von der thermischen Oxidationsvorbehandlung auf. Mit zunehmender Oxidschichtdicke wurde eine Abnahme der Nanohärte bzw. ein Anstieg der Furchentiefe verzeichnet, wobei sich für SiC nach einer zehnstündigen Oxidationsvorbehandlung bei 1050°C gegenüber amorphem SiO₂ kein signifikanter Unterschied mehr zeigte.

Im reversierenden, ungeschmierten Gleitkontakt mit Si-Sondenspitzen nahm die Reibungszahl entsprechend einer $F_N^{-1/3}$ -Funktion mit der Normalkraft ab. Dies wurde mit Hilfe eines Kontaktmodells beschrieben. Bei niedrigen Luftfeuchten stiegen die Reibungszahl und die Abrisskraft mit zunehmendem Si₄C₄O₄-Volumenanteil der amorphen, stöchiometrischen SiO₂-Oberflächenschicht an. Die mit der Probenpaarung variierende Abhängigkeit der Reibungszahl und der Abrisskraft von der relativen Luftfeuchte wurde auf das unterschiedliche Benetzungsverhalten der Probenoberflächen zurückgeführt. Die Spitzengeometrie der Si-Spitzen wies ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf das mikrotribologische und Adhäsionsverhalten auf, wobei die Reibungszahl und die Abrisskraft generell mit der Kontaktbreite zunahm. Im Gleitkontakt mit der Diamant-Spitze wurde eine ausgeprägte Normalkraftabhängigkeit der mikrotribologischen Eigenschaften gemessen und verschiedene Wechselwirkungsmechanismen identifiziert.

Abstract

Characterization of surface properties and microtribological interactions on single-crystal Si and SiC using atomic force microscopy

SiC high performance ceramics show a tremendous potential for the application as tribological, chemical and/or thermal high-duty components because of their low density, high hardness, good chemical and thermal stability as well as high thermal conductivity. Industrially, SiC materials are used as bearings or face seals in pumps for conveying liquid, corrosive media, as heating conductors or burning nozzles and with increasing amount as micromechanical and microelectromechanical components, respectively, in the scope of the increasing miniaturisation process. The tribological behaviour in unlubricated sliding contact is mainly influenced by the oxidation and hydroxidation of the functional areas. Thereby, the composition and the properties of the oxide layers of the SiC surfaces are of highly practical interest.

In this work the surface properties of single-crystal SiC as a function of the thermal oxidation treatment as well as the microtribological and adhesion properties in contact to single-crystal diamond and Si tips, respectively, were studied using atomic force/friction force microscopy.

The chemical structure of untreated and thermally oxidized single-crystal 6H-SiC and Si as well as amorphous silica surfaces was analysed using Auger electron spectroscopy. The wetting behaviour of the surfaces by water was investigated using “sessile drop” method. Nanoindentation and single grid scratching experiments were conducted using a modified atomic force/friction force microscope and a natural diamond with a sharp indenter geometry. In microtribological and adhesion measurements the influence of normal force, relative humidity of the surrounding air, oxidation treatment as well as sample topography and tip geometry on the leading interaction mechanisms in the contact between tip and sample were characterized and explained by the surface properties.

The wetting behaviour of the SiC samples as well as the oxide thickness and composition showed a strong dependence on the thermal oxidation treatment. Nanohardness decreased and scratching depth increased with increasing oxide thickness showing no significant difference between SiC oxidized at 1050°C for 10h and amorphous silica.

The friction coefficient in reciprocating, unlubricated sliding contact against Si tips decreased with the normal force according to the function $F_N^{-1/3}$, which was explained using a contact model. At low humidities both the friction coefficient and the pull off force increased with increasing Si₄C₄O₄ volume fraction of the amorphous, stoichiometric SiO₂ surface layer. Dependence of the friction coefficient and the pull off force on relative humidity varied with different sliding pairs and was related to the different wetting behaviour of the samples. The apex geometry of the Si tips had a strong influence on the adhesive and microtribological behaviour. Friction coefficient and pull off force always increased with the apex width of the tip. In sliding contact against the diamond tip a distinct dependence of the microtribological properties on the normal force was measured and various interaction mechanisms were identified.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Grundlagen der Tribologie	2
1.2 Rasterkraft- und Reibungskraftmikroskopie	4
1.3 Silicium und Siliciumcarbid	6
1.3.1 Werkstoffaufbau und -eigenschaften	6
1.3.2 Tribologische Eigenschaften	10
1.4 Zielsetzung	14
2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden	15
2.1 Versuchsmaterialien und Oxidationsvorbehandlung	15
2.2 Analytische und mikroskopische Charakterisierung	18
2.2.1 Mikrohärte- und Elastizitätsmodul-Bestimmung	18
2.2.2 Benetzungswinkeluntersuchung	19
2.2.3 Augerelektronenspektroskopie	20
2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie	20
2.3 Mikrotribologische und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	21
2.3.1 Experimentelle Versuchseinrichtung	21
2.3.2 Messtechnik, Versuchsdurchführung und -auswertung	23
2.3.2.1 Topographie	24
2.3.2.2 Adhäsion	26
2.3.2.3 Nanohärte	29
2.3.2.4 Tribologische Messungen und Ritzversuche	31
3 Versuchsergebnisse	36
3.1 Oberflächeneigenschaften	36
3.1.1 Chemische Zusammensetzung	36
3.1.2 Oberflächentopographie	40
3.1.3 Benetzungsverhalten	45
3.1.4 Mikro- und Nanohärte	46
3.1.5 Ritzversuche	51
3.2 Mikrotribologische und Adhäsionseigenschaften	56
3.2.1 Si/Si- bzw. Si/SiC-Gleitpaarungen	56
3.2.1.1 Si-Spitzen im tribologischen Gleitkontakt	57
3.2.1.2 Einfluss der Oxidationsvorbehandlung und der Luftfeuchte	63
3.2.1.3 Einfluss der Normalkraft	71
3.2.1.4 Einfluss der Spitzengeometrie	74
3.2.1.5 Einfluss der Oberflächentopographie	80
3.2.2 Diamant/Si- bzw. Diamant/SiC-Gleitpaarungen	83
3.2.2.1 Diamant-Spitze im tribologischen Gleitkontakt	83
3.2.2.2 Einfluss der Oxidationsvorbehandlung	85
3.2.2.3 Einfluss der Normalkraft	88
4 Diskussion	100
5 Zusammenfassung	130
6 Literaturverzeichnis	135

Verwendete Formelzeichen

Symbol	Einheit	Erklärung
a	m	Kontaktradius des Kugel/Ebene-Kontaktes
A_{DMT}	m^2	reale Kontaktfläche des Kugel/Ebene-Kontaktes nach dem DMT-Modell (Derjaguin, Muller, Toporov)
A_{FK}	m^2	reale Festkörperkontaktfläche zwischen Spitze und Probenoberfläche
A_H	m^2	bleibende projizierte Fläche des Härteeindrucks
A_{Kap}	m^2	reale Kapillarkontaktfläche
$A_{Kontakt}$	m^2	gesamte Kontaktfläche, bestehend aus realer Kapillar- und Festkörperkontaktfläche
B_C	m	Cantileverbreite
B_S	m	Spitzenendbreite
d	m	Oxidschichtdicke
D_C	m	Cantileverdicke
d_i, d_p, d_T	-	prozentualer dispersiver Anteil an der Oberflächenenergie γ_i der Probenoberfläche P bzw. der Sondenspitze T
E	GPa	Elastizitätsmodul
E^*	GPa	reduzierter Elastizitätsmodul
E_{eff}	GPa	effektiver Elastizitätsmodul
f	s^{-1}	Rasterfrequenz
F	N	Kraft
F_A	N	Abrisskraft, ermittelt aus Kraft-Weg-Kurven (statische Abrisskraft)
F_{Ad}	N	Adhäsionskraft im Festkörperkontakt zwischen Spitze und Probenoberfläche
$F_{A,dyn}$	N	Abrisskraft, bestimmt aus der Gleitbewegung (dynamische Abrisskraft)
F_C	N	Federkraft des Cantilevers
$F_{C,max}$	N	maximale Federkraft des Cantilevers bei der Messung von Kraft-Weg-Kurven
F_E	N	Einsprungkraft in der Kraft-Weg-Kurve
F_{Kap}	N	Kapillarkraft zwischen Sondenspitze und Probenoberfläche
F_N	N	Normalkraft
F_R	N	Reibungskraft
H	GPa	Härte
h	m	Topographiehöhe
h_c	m	plastische Eindringtiefe (Kontakttiefe) des Indenters bei Härteeindruckversuchen
H_{eff}	GPa	effektive Nanohärte
h_i	m	Topographiehöhe des i-ten Messpunktes
h_m	m	mittlere Topographiehöhe

h_{\max}	m	maximale Topographiehöhe
h_{\min}	m	minimale Topographiehöhe
i	-	laufender Index
k_C	N/m	Federkonstante (Normalbiegesteifigkeit) des Cantilevers
L_C	m	Cantileverlänge
L_S	m	Spitzenlänge
N	-	Anzahl von Messpunkten
p_0	GPa	mittlere Pressung der Kontaktfläche
p_i, p_P, p_T	-	prozentualer polarer Anteil an der Oberflächenenergie γ_i der Probenoberfläche P bzw. der Sondenspitze T
R_a	m	arithmetischer Mittenrauwert
R_S	m	Spitzenradius
R_t	m	maximale Rautiefe
s	m	z-Piezostellelementweg bei der Messung von Kraft-Weg-Kurven
s_E	m	Einsprunglänge in der Kraft-Weg-Kurve
s_g	m	Gleitweg
T	°C	Temperatur
t_F	m	bleibende Furchentiefe bei Furchungsversuchen
t_H	m	bleibende Eindringtiefe des Härteeindrucks
v_g	m/s	Gleitgeschwindigkeit
V_{Tropfen}	m ³	Tropfenvolumen
v_v	m/s	Vorschubgeschwindigkeit des z-Piezostellelements bei der Messung der Nanohärte und von Kraft-Weg-Kurven
W_{Ad}	J/m ²	Adhäsionsenergie
W_l	m	linearer Verschleißbetrag, nach Versuchende aus der Topographie ermittelt
Y	GPa	Fließgrenze
z_C	m	Cantileverauslenkung aus der Ruhelage
α_S	Grad	Spitzenöffnungswinkel
Δh	m	Differenz der Topographiehöhen zwischen Vor- und Rücklauf
$\Delta_i, \Delta_P, \Delta_T$	-	prozentualer induktiver Anteil an der Oberflächenenergie γ_i der Probenoberfläche P bzw. der Sondenspitze T
Δs	m	Hublänge
$\gamma_i, \gamma_P, \gamma_T$	J/m ²	Oberflächenenergie γ_i der Sondenspitze T und der Probenoberfläche P
γ_L	J/m ²	Oberflächenenergie einer Flüssigkeit
γ_S	J/m ²	Oberflächenenergie eines Festkörpers
γ_{SL}	J/m ²	Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit
γ_{SS}	J/m ²	Grenzflächenenergie des Festkörper-Festkörper-Kontaktes
μ	-	Reibungszahl
μ_{FK}	-	Reibungszahl, bedingt durch Festkörperreibung
μ_{Kap}	-	Reibungszahl, bedingt durch Flüssigkeitsreibung

ν	-	Poisson-Zahl
Θ	Grad	Benetzungswinkel
ρ	kg/m^3	Dichte
τ_{FK}	J/m^2	Scherfestigkeit des Festkörperkontaktes zwischen Spitze und Probe
$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$	J/m^2	Scherfestigkeit des Wasserfilms

Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskop
AFM	Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)
ARXPS	winkelaufgelöste Röntgenphotospektroskopie
FFM	Reibungskraftmikroskop (friction force microscope)
HRTEM	hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
r.F.	relative Luftfeuchte
RT	Raumtemperatur

Probenbezeichnungen

a-SiO ₂	100 nm dicke amorphe Siliciumdioxid-Schicht auf einkristallinem Silicium
Si(100)	einkristallines Silicium mit (100)-Oberflächenorientierung
Si(111)	einkristallines Silicium mit (111)-Oberflächenorientierung
SiC-C0	einkristallines 6H-Siliciumcarbid mit (000 $\bar{1}$)-Oberflächenorientierung
SiC-Si0	einkristallines 6H-Siliciumcarbid mit (0001)-Oberflächenorientierung
SiC-Si10	SiC-Si0-Einkristall, thermisch oxidiert bei 1050°C/0,25h
SiC-Si10h3/4	SiC-Si0-Einkristall, thermisch oxidiert bei 1050°C/0,75h
SiC-Si10h10	SiC-Si0-Einkristall, thermisch oxidiert bei 1050°C/10h
SiC-Si10H	SiC-Si0-Einkristall, thermisch oxidiert bei 1050°C/0,25h und ausgelagert in Wasser bei 90°C/60h
SiC-Si6	SiC-Si0-Einkristall, thermisch oxidiert bei 625°C/3h

Sondenspitzen

Diamant	einkristalline, aus natürlichem Diamant bestehende Spitze
Si	einkristalline Silicium-Spitze mit (100)-Oberflächenorientierung

1 Einleitung

Die wichtigsten im Maschinenbau als Strukturwerkstoffe eingesetzten Hochleistungskeramiken sind Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 und SiC . Unter Hochleistungskeramik werden hierbei synthetisch gewonnene, aus hochreinen Oxiden, Carbiden, Nitriden und Boriden bestehende Werkstoffe definierter Zusammensetzung verstanden, deren Formgebung und Herstellung zumeist über die Pulverroute durch Pressen und Sintern erfolgt. Die Nutzung der Keramik als Strukturwerkstoff in hoch beanspruchten Bauteilen liegt vor allem in ihren günstigen Eigenschaften wie Härte, Steifigkeit und Druckfestigkeit sowie chemischer und thermischer Beständigkeit begründet. SiC besitzt darüber hinaus eine geringe Dichte sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Die Hochleistungskeramiken versprechen außerdem einen hohen Verschleißwiderstand, weisen dafür aber im ungeschmierten Gleitkontakt im Allgemeinen eine relativ hohe Reibungszahl auf [1,2]. Die tribologischen Eigenschaften werden nicht nur durch die Werkstoffeigenschaften, sondern auch von den Umgebungsmedien und der Temperatur beeinflusst. So bilden die Si-basierenden Keramiken SiC und Si_3N_4 unter bestimmten Beanspruchungsbedingungen auf den Funktionsflächen tribochemisch induzierte Oxid- und Hydroxidschichten aus, die deutlich reibungsmindernd wirken können [3-5]. Aufgrund dieser günstigen tribologischen, thermischen und chemischen Eigenschaften wird SiC trotz seines vergleichsweise hohen Preises als Gleitlager oder Gleitringdichtung in Pumpen zur Förderung flüssiger, korrosiver Medien sowie als Heizleiter oder Brennerdüse in der Energietechnik eingesetzt [6-8].

Auch in der Elektrotechnik finden verstärkt Hochleistungskeramiken wie Strontium-, Blei- und Bariumtitanat sowie SiC wegen ihrer magnetischen bzw. ferro-, piezo- und (di-)elektrischen Eigenschaften Anwendung. SiC wird als Halbleiterbauelement u. a. als Hochspannungsdiode, UV-Detektor, FET und Hochtemperatur-IC verwendet, da es aufgrund seiner vergleichsweise großen Energielücke Einsatztemperaturen von bis zu 700°C ermöglicht [9-11].

Die ständig wachsenden Anforderungen an die moderne Technik führten in den letzten Jahrzehnten zu einer ständig zunehmenden Miniaturisierung elektronischer, aber auch mechanischer Bauteile. Dies umfasst die unterschiedlichsten Bereiche wie z. B. Werkzeuge für die minimal invasive Chirurgie in der Medizintechnik oder mikromechanische Komponenten für magnetische Speichersysteme in der Computerindustrie. SiC kommt hierbei vor allem als Substratmaterial für Lese-/Schreibköpfe in magnetischen Speichermedien und als mikroelektromechanisches Bauteil (z. B. als Mikromotor) für den Betrieb in korrosiven Medien oder bei erhöhten Temperaturen zum Einsatz [12,13]. Durch die fortschreitende Miniaturisierung, insbesondere mikromechanischer Komponenten, gewinnen verstärkt oberflächenstrukturelle sowie tribologische Eigenschaften an Bedeutung und beeinflussen oder bestimmen die Funktionsfähigkeit des gesamten Mikrosystems [14]. Aus diesem Grund ist es von hohem praktischen Interesse, die tribologischen und die Oberflächeneigenschaften in einem der Belastung und der Dimensionierung angepassten Modellsystem zu charakterisieren.

1.1 Grundlagen der Tribologie

Der Begriff **Tribologie** wurde von dem griechischen Wort „tribos“, das wörtlich übersetzt Reibungslehre bedeutet, abgeleitet und 1966 erstmals im so genannten „Jost-Report“ [15] in Großbritannien verwendet. In [16] wurde die Tribologie als die „Wissenschaft und Kunst von wechselwirkenden Oberflächen, die sich in relativer Bewegung zueinander befinden“ bezeichnet. Nach DIN 50233 Teil 1 [17] umfasst die Tribologie das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen ein. Angesichts der zentralen Bedeutung der Funktion von technischen Bauteilen und Systemen wurde die Tribologie in [18] verallgemeinert dargestellt als ein interdisziplinäres Fachgebiet zur Optimierung mechanischer Technologien durch Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Stoffverluste. Aufgrund der Vielzahl und Komplexität von Einflussgrößen wie der Beanspruchung, Umgebung oder Werkstoffpaarung sind Reibung und Verschleiß keine reinen Werkstoffkenngrößen, sondern stets Systemeigenschaften [19].

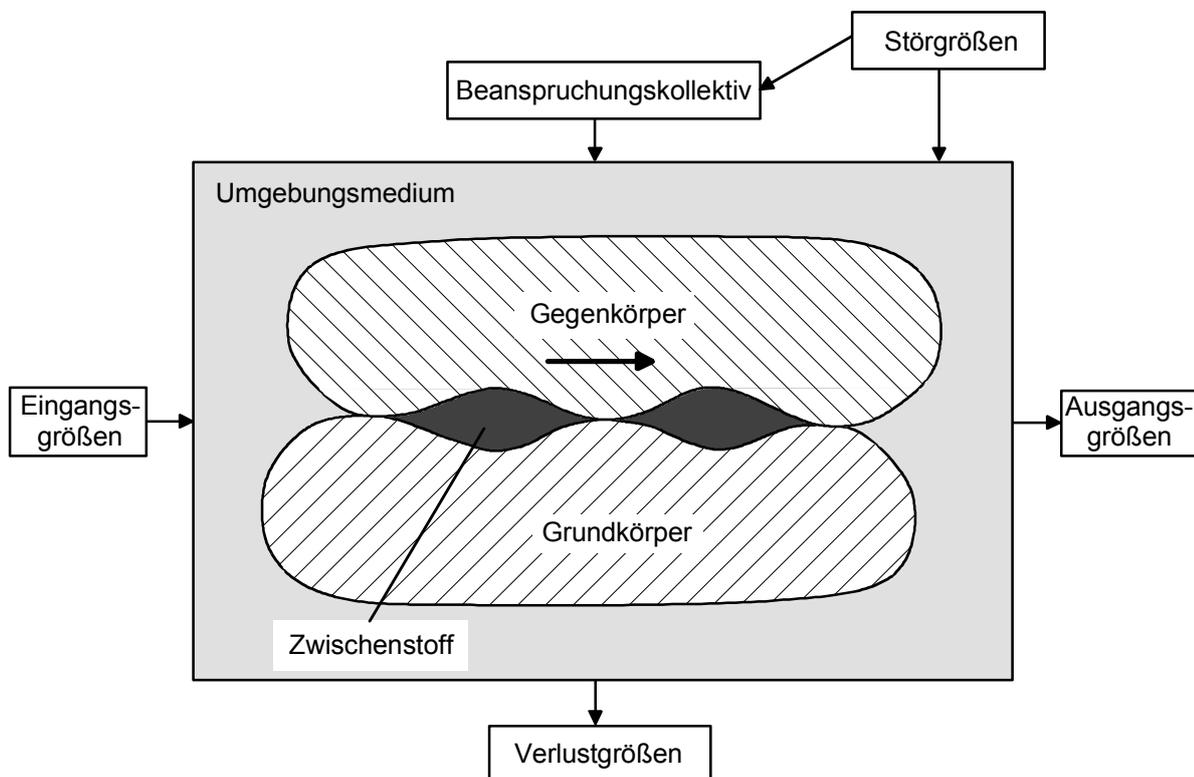


Bild 1.1: Schematische Darstellung des tribologischen Systems nach [20].

Die elementare Struktur eines solchen **tribologischen Systems (Bild 1.1)**, zu dessen Funktion die Übertragung und/oder die Umformung von Bewegung, Arbeit, Masse oder Information zählen, setzt sich aus den vier Systemelementen Grund- und Gegenkörper sowie Zwischenstoff und Umgebungsmedium zusammen [18,21]. Hierbei unterliegen die Systemelemente ständig der Einwirkung des Beanspruchungskollektivs und der daraus resultierenden tribologischen Beanspruchung. Das Beanspruchungskollektiv wird aus den physikalisch-techni-

schen Beanspruchungsparametern (Normalkraft, Geschwindigkeit, Temperatur, Belastungsdauer) sowie der Bewegungsform und dem zeitlichen Bewegungsablauf gebildet. Zudem erfolgt im Allgemeinen eine Überlagerung mit Störgrößen (z. B. Vibrationen, Temperatur- und Luftfeuchteschwankungen). Neben den erwünschten Ausgangsgrößen wie Arbeit und Bewegung treten daneben auch Verlustgrößen auf, die sich in Form von Reibung, Schall, Wärme, Schwingungen und Materialverlusten sowie in Oberflächenveränderungen des Grund- und Gegenkörpers äußern.

Reibung ist die Wechselwirkung von zwei sich stofflich berührenden Körpern, die eine Relativbewegung zwischen den Körpern verhindert (Haftreibung, statische Reibung) oder ihr entgegenwirkt (dynamische Reibung) [22]. In Abhängigkeit von der Bewegungsform der Reibpartner ist eine Differenzierung der Reibungsarten in Gleit-, Roll-, Wälz- und Bohrreibung sowie ihrer Überlagerungen möglich. Gleitreibung ist die Reibung zwischen Körpern, deren Geschwindigkeit in den Berührungsflächen nach Betrag und/oder Richtung unterschiedlich ist [23]. Eine Einteilung der Reibungszustände erfolgt anhand der Aggregatzustände der beteiligten Stoffe: Hierbei wird zwischen Festkörper-, Flüssigkeits-, Gas- und Mischreibung unterschieden. Bei der Festkörperreibung befinden sich die Oberflächen des Grund- und Gegenkörpers im unmittelbaren Kontakt zueinander, wohingegen bei der Flüssigkeits- und Gasreibung ein trennender Film aus der jeweiligen Flüssigkeit bzw. dem Gas vorliegt. Als Mischreibung wird jede Überlagerung der vier Reibungszustände bezeichnet. In der Regel wird als Kenngröße die dimensionslose Reibungszahl μ verwendet, die sich aus dem Quotienten von Reibungskraft F_R und Normalkraft F_N berechnet [23]. Die für die energiedissipierenden und bewegungshemmenden Elementarereignisse in der Kontaktzone des tribologischen Systems verantwortlichen Prozesse werden als Reibungsmechanismen bezeichnet. Hierbei wird zwischen Abscheren adhäsiver Bindungen, elastischer Hysterese, plastischer Deformation sowie Furchung unterschieden [18,24].

Verschleiß ist definiert als der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d. h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers [20]. Er äußert sich sowohl in Form- und Stoffänderungen der tribologisch beanspruchten Oberflächenschicht als auch im Auftreten von losgelösten kleinen Teilchen (Verschleißteilchen). Eine generelle Differenzierung erfolgt hierbei in Verschleißarten, Verschleißmechanismen und Verschleißerscheinungsformen. Die Verschleißarten werden nach der Kinematik und der Struktur des Tribosystems, u. a. in Gleit-, Roll-, Wälz-, Stoß-, Schwingungs- und Furchungverschleiß, eingeteilt. Als Verschleißmechanismen werden die während des Verschleißvorgangs auftretenden physikalischen und chemischen Prozesse in Form von energetischen und stofflichen Wechselwirkungen zwischen Grund- und Gegenkörper bezeichnet. Diese werden in der Regel auch durch den Zwischenstoff und das Umgebungsmedium beeinflusst. Eine Unterteilung wird hierbei in die vier folgenden Mechanismen vorgenommen: Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktion [20]. In der Praxis tritt zumeist eine Überlagerung der Verschleißmechanismen auf [24].

Der adhäsive Verschleiß äußert sich durch die Ausbildung von Grenzflächen-Haftverbindungen (Adhäsionsbindungen) und deren Trennung durch Abscheren infolge der Relativbewegung der Oberflächen [18,25]. Erfolgt die Trennung nicht in der ursprünglichen Grenzfläche, sondern in angrenzenden Oberflächenbereichen von Grund- oder Gegenkörper, so führt dies zum Materialübertrag und zur Ausbildung von Löchern. Bei der Abrasion dringt der härtere Körper (z. B. Mikrorauheit oder Verschleißpartikel) in den weicheren ein, wobei dies zum Materialabtrag aus dem weicheren Körper führen kann. Generell wird hierbei zwischen vier Mechanismen unterschieden: Mikropflügen, Mikrospanen, Mikrobrechen und Mikroermüdung [18,19,24,26-29]. Zu den wichtigsten Einflussfaktoren auf den abrasiven Verschleißwiderstand, insbesondere bei keramischen Werkstoffen, zählt hierbei neben der Porosität und der Bruchzähigkeit die Härte [30-32]. Tribochemische Reaktionen beruhen auf chemischen Reaktionen zwischen Grund- und Gegenkörper des Tribosystems und dem Zwischenstoff bzw. Umgebungsmedium infolge der tribologischen Beanspruchung (Aktivierung). Die Bildung eines Oxids mit einer geringen Scherfestigkeit auf einem harten Substrat kann sich hierbei durchaus reibungs- und verschleißmindernd auswirken. Bedingt durch das harte Substrat besitzt die Haftverbindung dadurch eine kleine Kontaktfläche sowie aufgrund des Oxids eine niedrige Scherfestigkeit [33]. Daneben können auch adsorbierte Filme zu einer veränderten Härte und Verformbarkeit der Oberflächen sowie veränderten tribologischen Eigenschaften führen [18,19]. Die Oberflächenzerrüttung wird infolge wechselnder mechanischer Spannungen durch Ermüdung und Rissbildung in Oberflächenbereichen hervorgerufen [34,35]. Aus der Verschleißerscheinungsform, d. h. den Oberflächenveränderungen der Kontaktflächen von Grund- und Gegenkörper sowie der Art und Form der entstehenden Verschleißpartikel, lässt sich auf den der tribologischen Beanspruchung zugrunde liegenden Verschleißmechanismus schließen. In DIN 50320 [20] sind den vier Verschleißmechanismen typische Verschleißerscheinungsformen zugeordnet.

1.2 Rasterkraft- und Reibungskraftmikroskopie

Durch die fortschreitende Miniaturisierung technischer Bauteile, insbesondere mikromechanischer und mikroelektromechanischer (MEMS) Komponenten (z. B. Mikroturbinen, Mikrowerkzeuge oder magnetische Speichersysteme wie Festplatten [36-42]), gewinnen verstärkt oberflächentopographische und -strukturelle sowie tribologische Eigenschaften an Bedeutung und beeinflussen oder bestimmen die Funktionsfähigkeit des gesamten Mikrosystems [14,43]. Parallel hierzu steigt auch der Einfluss der physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften, die sich insbesondere durch die Bauelementvorbereitung und durch Kontaminate sowie Adsorbate grundlegend von denen des Grundmaterials unterscheiden können. Aus diesem Grund ist es erforderlich, ein in der Belastung und der Dimensionierung angepasstes tribologisches Modellsystem sowie geeignete analytische Methoden zur Charakterisierung der tribologischen und der Oberflächeneigenschaften auszuwählen [44,45].

In den letzten Jahren eröffnete sich durch neue experimentelle Methoden, wie der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) oder Reibungskraftmikroskopie (Friction Force Microscopy, FFM), die Möglichkeit, Reibungs- und Verschleißphänomene sowie adhä-

sive Wechselwirkungen auch auf atomarer Skala und auf der Größenordnung mikromechanischer Systeme zu untersuchen [36,41,46-53]. Diese zur Gruppe der Rastersondenmikroskope (Scanning Probe Microscope, SPM) gehörenden Messinstrumente stellen hierbei die wichtigsten Hilfsmittel bei der Charakterisierung relevanter Wechselwirkungsmechanismen im Mikro-/Nanokontakt (Nanometerbereich) dar.

Als Anfang der achtziger Jahre, durch die sich rasch weiterentwickelnde Computertechnik, die Grundlage für die messtechnische Regelung und die Erfassung großer Datenmengen gelegt wurde, begann ebenfalls die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie. Zunächst wurde 1982 das Rastertunnelmikroskop von Binnig und Rohrer vorgestellt [54]. Darauf aufbauend brachte die Folgezeit eine ganze Reihe weiterer Instrumente [18,55-61] hervor, die alle auf einem gemeinsamen Grundprinzip basieren. Eine Sondenspitze wird in einem Abstand, der lediglich Bruchteile eines Nanometers beträgt, über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe verfahren. Erfolgt dies in einer rasterartigen Bewegung, so ermöglicht dies eine flächige Darstellung der Spitze/Probe-Wechselwirkungen wie z.B. der Proben-topographie. Sowohl die laterale Bewegung als auch die Messung bzw. Regelung des Spitze/Probe-Abstands wird über piezoelektrische Aktuatoren realisiert. Die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe können hingegen ganz unterschiedlicher Natur sein. Im Rastertunnelmikroskop wird z. B. der elektrische Strom (sog. Tunnelstrom), im Rasternahfeldmikroskop werden nahfeld-optische Kontraste sowie im Rasterwärmemikroskop Temperaturunterschiede als Messgrößen zur Bildgebung herangezogen. Die räumliche Auflösung dieser Methoden ist hierbei nicht durch die Wellenlänge der zu detektierenden Wechselwirkung begrenzt, sondern vielmehr durch die laterale Ausdehnung des Wechselwirkungsbereichs zwischen Spitze und Probe (Nahfeldmikroskopie [55,56]). Aus diesem Grund werden möglichst feine Sonden-spitzen eingesetzt.

1986 wurde von Binnig, Quate und Gerber [62] das Rasterkraftmikroskop entwickelt. Es ermöglicht auch bei Nichtleitern, wie z. B. keramischen Werkstoffen, die Aufzeichnung von Kräften, die im unmittelbaren Kontakt zwischen der Sondenspitze und der Probenoberfläche wirken. Zu diesen Kräften gehören vor allem anziehende van-der-Waals- und Adhäsions-sowie abstoßende interatomare Wechselwirkungskräfte, aber auch die Reibungskraft [63,64]. Die Kraftaufbringung erfolgt über einen mechanischen Federbalken (Cantilever), durch dessen Dimensionierung die Normalbiegesteifigkeit (Federkonstante) und somit auch der einstellbare Normalkraftbereich bestimmt ist. Typische Werte liegen hierfür im Nano- bzw. Mikronewtonbereich. Die Größe der Kontaktfläche beträgt lediglich einige Quadratnanometer und kann experimentell ermittelt bzw. über entsprechende Modellberechnungen abgeschätzt werden. Im Allgemeinen wird dazu ein Einzelrauheits-Kontakt (Single Asperity Contact) angenommen. Die Kontaktbedingungen zwischen Spitze und Probe sind daher im Gegensatz zu makroskopischen Tribosystemen wohl definiert. Dies ermöglicht eine detailliertere Charakterisierung der komplexen Reibungs- und Verschleißvorgänge hinsichtlich ihrer Mechanismen, zumal typische Wechselwirkungszonen auf kleine Volumina von oftmals wenigen Atomlagen beschränkt sind [47]. Aufgrund der kleinen Kontaktflächen, Kräfte und

beanspruchter Volumina im Reibungskontakt wurde hierfür Anfang der neunziger Jahre der Begriff Nano-/Mikrotribologie geprägt [44,47,65-67].

1.3 Silicium und Siliciumcarbid

1.3.1 Werkstoffaufbau und -eigenschaften

Silicium ist neben Sauerstoff das auf der Erde am häufigsten vorkommende Element. Es findet sich in natürlicher Form vor allem in Verbindungen wie Quarz (SiO_2) und in einer Vielzahl von Silicaten, die in den verschiedensten Bereichen eine industrielle Verwendung finden. Technisch erfolgt die Herstellung von elementarem Silicium aus Quarz durch die thermisch aktivierte Reduktion mit Kohle bzw. aluminothermisch durch die Umsetzung mit Aluminium [68]. Für mikroelektronische bzw. mikroelektromechanische Anwendungen [69-75] werden daraus hochreine Si-Einkristalle mittels verschiedener Tiegel- und Zonenziehverfahren produziert.

Von elementarem Silicium existieren zwei Modifikationen, eine kubische (α -Si) sowie eine instabile, hexagonale Modifikation bei Temperaturen oberhalb von 700°C , die allerdings keine technische Bedeutung besitzt [76,77]. α -Si besteht aus einer flächenzentrierten Elementarzelle mit vier besetzten Tetraederlücken (Diamant-Struktur). Durch seine kovalente Bindungsstruktur ist Silicium bei Raumtemperatur spröde, wird ab Temperaturen von 500°C plastisch verformbar und bleibt bis zum Schmelzpunkt von 1414°C stabil [68]. Die Dichte beträgt $2,33 \text{ g/cm}^3$ und der E-Modul weist, bezüglich der kristallographischen Orientierung, mit Werten von 130 bis 190 GPa eine deutliche Anisotropie auf [71,77-79]. Die Härte bzw. Mikrohärtigkeit wird mit 9,3 - 13,7 GPa angegeben, wobei hierbei kein wesentlicher Einfluss der Orientierung festzustellen ist [80-88]. Elektrisch gesehen ist Silicium ein Halbleiter, der für Anwendungen sowohl positiv als auch negativ dotiert werden kann [89].

Chemisch ist Silicium sehr reaktionsträge und in Wasser bzw. verdünnten Säuren im Wesentlichen unlöslich. In verdünnten Alkalilaugen hingegen reagiert es unter Bildung von Alkalisilicaten. Gegenüber Sauerstoff bildet Silicium bereits bei Raumtemperatur eine passivierende amorphe Siliciumdioxid-Schicht (α - SiO_2) aus, die vor einem weiteren Angriff schützt. Diese ist thermodynamisch stabil, wird auch als natürliche Oxidschicht (Native Oxide) bezeichnet und besitzt eine Dicke von etwa 1 - 2,5 nm [90,91]. Bei höheren Temperaturen und einem ausreichenden Sauerstoffpartialdruck erfolgt die Oxidschichtbildung nach einem parabolischen Wachstumsgesetz (diffusionsgesteuert), wobei die Oxidationsrate in feuchter Atmosphäre etwa eine Größenordnung höher liegt [92]. Der Grund hierfür liegt vor allem in der vermehrten Bildung von Defekten in Form von Si-OH-Gruppen innerhalb der α - SiO_2 -Schicht, die das Netzwerk aufweiten und so eine verstärkte Diffusion in der Schicht ermöglichen [71,92,93]. Bei geringem Sauerstoffpartialdruck bildet sich hingegen gasförmiges SiO . Da in diesem Fall die Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht verhindert wird, führt dies zur so genannten aktiven Oxidation [92,94,95].

Die amorphe **Siliciumdioxid-Schicht** wird von einem regellosen, stöchiometrischen SiO_2 -Netzwerk, bestehend aus einzelnen SiO_4 -Tetraedern, gebildet, die jeweils über die Sauerstoffatome, durch sog. Siloxanbindungen ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), miteinander verknüpft sind. Die Bindungswinkel innerhalb der Tetraeder betragen für O-Si-O jeweils 109,5 Grad, wohingegen sie für Si-O-Si, d. h. zwischen den verschiedenen Tetraedern, von 120 bis 180 Grad variieren [90,96]. Im Gegensatz zu den kristallinen Modifikationen von SiO_2 weist das a- SiO_2 -Netzwerk darüber hinaus Defekte in Form freier Bindungen auf, die ebenso wie die ungesättigten Oberflächenbindungen bei Anwesenheit von Wasser mit Wasserstoffatomen ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) bzw. Silanolgruppen ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) terminiert werden können. Die a- SiO_2 -Oberflächenschicht ist über eine etwa zwei Monolagen dicke (0,3 nm), unter starken Druckspannungen stehende kristalline SiO_2 -Komponente mit dem Si-Einkristall verbunden [97,98]. Abweichend davon wird für diese Komponente teilweise auch eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung berichtet [90,99].

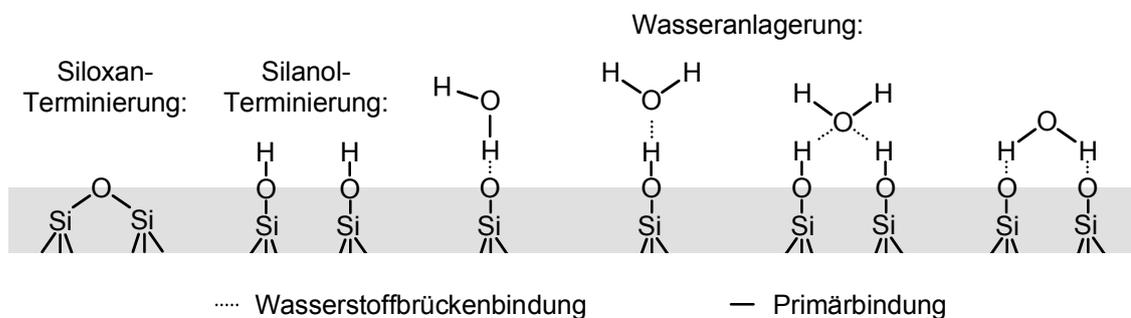
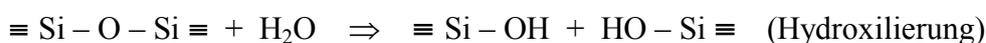


Bild 1.2: Oberflächenterminierung von (amorphem) Siliciumdioxid sowie Wechselwirkungen mit Wassermolekülen nach [100-103].

Amorphes SiO_2 besitzt eine Dichte von $2,2 \text{ g/cm}^3$ und einen E-Modul von 69 - 73 GPa [72,85,86,104-108]. Die (Mikro-)Härte schwankt mit Werten von 7 bis 17 GPa je nach Literaturquelle [83,85,86,106,109,110] relativ stark. Bedingt durch seine niedrige elektrische Leitfähigkeit ist a- SiO_2 ein Isolator. Die chemische Reaktivität ist ebenso wie die von Silicium relativ gering, so dass mit Wasser und verdünnten Säuren keine nennenswerten Reaktionen auftreten. Amorphes SiO_2 löst sich hingegen in wässrigen Alkalilaugen unter Bildung von Alkalisilicaten, bedingt durch die fortschreitende Aufspaltung von Siloxanbindungen. In Verbindung mit Wasser neigen Alkalisilicate darüber hinaus zur Gelbildung [68]. Durch Aufspalten oberflächennaher Siloxanbindungen und Terminierung ungesättigter Bindungen erreicht die a- SiO_2 -Oberfläche eine maximale Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) von etwa 4,5 bis $6 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$. Die maximale Oberflächenbedeckung hängt vor allem von der spezifischen Oberfläche ab: Für Pulver mit einer feinen Körnung liegt sie im Allgemeinen deutlich höher als für eine glatte Oberfläche [111]. Die Aufspaltung erfolgt hierbei gemäß [70,100,101,111,112]:



Bedingt durch die OH-Terminierung der Oberfläche reagiert diese schwach sauer [102]. Aufgrund ihrer hohen Wasseraffinität unterstützen die Silanolgruppen die weitere Anlagerung von Wasser durch Chemisorption der ersten Monolage und Physisorption aller folgenden Lagen. Die Wechselwirkung erfolgt hierbei primär über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Silanolgruppen bleiben auch nach dem Ausheizen der Proben bis etwa 150°C erhalten [111,113-116]. Bis zu dieser Temperatur ist bereits ein Großteil der angelagerten Wassermoleküle desorbiert. Vollständig ist die Desorption hingegen erst bei etwa 400 bis 450°C abgeschlossen. Oberhalb von 170°C [117] beginnen auch die Silanolgruppen unter Bildung von Wasser verstärkt zu entweichen (Dehydroxilierung). Die Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen nimmt mit zunehmender Glühtemperatur auf Werte von 2,5 OH⁻ nm⁻² bei 400°C bzw. 0,4 OH⁻ nm⁻² bei 1000°C ab. Die zunächst mit einer hohen Konzentration an Silanolgruppen bedeckten Oberflächen verlieren durch die Dehydroxilierung ihren hydrophilen Charakter und werden mit zunehmender Glühtemperatur hydrophober, d. h. sie werden in eine Siloxan-terminierte Oberfläche ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) umgewandelt [102,103]. Dies zeigt sich vor allem an ihrem Benetzungsverhalten mit Wasser. Ausgehend von einem Benetzungswinkel von 19 Grad nach einer thermischen Behandlung bei 200°C steigt der Benetzungswinkel auf Werte von 20 Grad bei 400°C sowie 49 Grad bei 900°C an [111,113]. Der Benetzungswinkel auf a-SiO₂-Oberflächen ist durch das unterschiedliche Verhalten der Silanol- und Siloxangruppen gegenüber Wasser unmittelbar mit der Oberflächenbedeckung an Silanolgruppen korreliert. Ideal hydrophile Oberflächen weisen eine Bedeckung von etwa 6 OH⁻ nm⁻² und einen Benetzungswinkel von etwa 2 Grad mit Wasser sowie ideal hydrophobe, vollständig Siloxan-terminierte Oberflächen einen Winkel von 60 - 70 Grad auf [111,113,118,119]. Durch die Auslagerung in Wasser für eine Dauer von mehreren Tagen bei Temperaturen knapp unterhalb des Siedepunktes ist eine nahezu vollständige Rehydroxilierung der Siloxan-terminierten Oberfläche möglich [111,120].

Siliciumcarbid findet sich in der Natur zumeist in Form von Moissanit [121]. Dessen technische Bedeutung ist aufgrund der bescheidenen natürlichen Vorkommen allerdings äußerst gering. Großtechnisch wird SiC vor allem in Widerstandsöfen nach dem Acheson-Verfahren [122] hergestellt. Hierbei wird im Wesentlichen Quarzsand durch carbothermische Reduktion mit Petrolkoks bei Temperaturen von etwa 2300°C in SiC und gasförmiges Kohlenmonoxid umgesetzt.

Die Nahordnung von SiC besteht, ähnlich wie die von SiO₂, aus einer tetraedrischen Grundeinheit mit einem zentralen Si-Atom und vier benachbarten C-Atomen an den Ecken des Tetraeders. Aufgrund der ähnlichen Elektronegativität von Si und C ist die Bindung zum überwiegenden Teil kovalent und nur in geringem Maße (9 - 12%) ionisch [123]. Für SiC sind eine Reihe unterschiedlicher Kristallstrukturen bekannt: eine metastabile, kubische Tieftemperatur-Modifikation (β -SiC) sowie verschiedene rhomboedrische bzw. hexagonale Hochtemperatur-Modifikationen (α -SiC), die bei Temperaturen oberhalb von 2000°C gebildet werden [121,124-128]. β -SiC existiert lediglich in einer einzigen Form, wohingegen α -SiC in

einer Vielzahl polytyper Modifikationen auftritt. Die verschiedenen Polytypen ergeben sich durch die unterschiedlichen Ausrichtungen (parallel oder antiparallel) und durch die Stapelfolge aufeinander folgender Tetraederschichten. Hierbei sind mehr als 150 verschiedene Polytypen bekannt. Der Grund für diese Vielfalt wird thermodynamischen und kinetischen Effekten während des Kristallwachstums, wie z. B. Verunreinigungen, zugeschrieben [123-128]. 6H-SiC (**Bild 1.3**) ist hierbei die am häufigsten vorkommende Modifikation von α -SiC. In der Orientierung $\{0001\}$ besitzt sie Ebenen, in denen sich jeweils ausschließlich Si- bzw. C-Atome befinden. Nahe beieinander liegende Si- und C-Ebenen mit einem Abstand von 0,063 nm werden als Doppelebenen bezeichnet. Für das hexagonale 6H-SiC beträgt die Anzahl aufeinander folgender Doppelebenen bis zur Deckungsgleichheit (Stapelfolge) jeweils 6 Ebenen [129]. Die ideale 6H-SiC-Kristallstruktur entspricht der des kubischen Diamantgitters [130,131]. Hierbei wird die ideale 6H-SiC(0001)-Basalfläche von Si-Atomen und die $(000\bar{1})$ -Basalfläche von C-Atomen abgeschlossen (**Bild 1.3**). Wegen ihrer Si- und C-Heteroatome besitzt die 6H-SiC-Kristallstruktur eine kristallographische Polarität für beide $\{0001\}$ -Oberflächenebenen, da sowohl ihre Symmetrie als auch ihre elementare Zusammensetzung unterschiedlich sind.

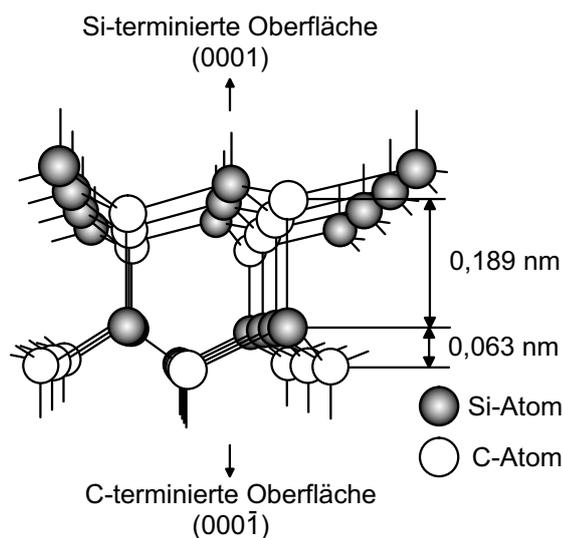


Bild 1.3: Kristallstruktur des idealen 6H-SiC Einkristallgitters nach [130] mit den beiden Basalflächen: SiC-(0001) Si-terminiert (oben) und SiC-(000 $\bar{1}$) C-terminiert (unten).

Die Dichte von SiC beträgt $3,21 \text{ g/cm}^3$ und der E-Modul 461- 481 GPa [132-137]. Die Härte bzw. Mikro- bzw. Nanohärteeindrücken (im Milli- bzw. Mikronewtonbereich) bestimmten Härtewerte von β -SiC-Schichten und α -SiC-Oberflächen, ebenso wie die von unbehandelten und oxidierten ein- und polykristallinen Si-Oberflächen, in der Regel etwas höher als die vergleichbaren Vickershärtewerte lagen [13,82,83,106,109,110,138,139,142]. Elektrisch gesehen ist SiC ebenso wie Si ein Halbleiter [143,144]. Neben diesen guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften zeichnet sich die Hochleistungskeramik SiC weiterhin durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit, Temperaturwechselfestigkeit sowie gute Oxidations- und Korrosions-

beständigkeit aus [145]. SiC ist sehr reaktionsträge und in Wasser, organischen Lösungen sowie konzentrierten Säuren und Laugen unlöslich. Bei Temperaturen oberhalb von 500°C erfolgt hingegen ein korrosiver Angriff durch geschmolzene Salze, Metalloxide und Metalle [146]. Gegenüber Sauerstoff bildet SiC, ebenso wie Si, bereits bei Raumtemperatur eine natürliche Oxidschicht (α -SiO₂) mit einer Dicke von etwa 1 - 1,5 nm aus [147]. Bei höheren Temperaturen erfolgt bei ausreichend hohem Sauerstoffpartialdruck die Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht (passive Oxidation). Das Oxidationsverhalten wurde hierbei zu meist mit einem parabolischen Wachstumsgesetz, das charakteristisch für eine diffusionskontrollierte Reaktion ist, beschrieben [148-153]. Demgegenüber zeigten Oxidationsuntersuchungen an 6H-SiC eine lineare Zunahme der Oxidschichtdicke für Dicken kleiner 10 nm [84,154-157]. Dies deutet auf einen im Wesentlichen von der Reaktionsgeschwindigkeit an der SiO₂/SiC-Grenzfläche dominierten Prozess hin. Bei Untersuchungen an 6H-SiC-Einkristallen wurde hierbei eine etwa 0,5 - 1 nm dicke Grenzschichtkomponente Si₄C_{4-x}O₂ ($x < 2$) identifiziert [156]. Ebenso wurde innerhalb des amorphen SiO₂-Netzwerks eine Si₄C₄O₄-Komponente nachgewiesen, die in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur in unterschiedlichen Konzentrationen auftrat. Andere Autoren [158,159] berichten im Temperaturbereich von 400 bis 1250°C ebenfalls von einer nicht näher bezeichneten ternären, metastabilen SiCO-Phase in der Oxidschicht. Die für SiC bestimmten Oxidationsraten liegen hierbei stets unter denen von Si, wobei hohe Feuchten wiederum den Oxidationsprozess fördern. Bei den gebildeten Oxiden handelt es sich jeweils um α -SiO₂. Bei Temperaturen oberhalb von 1070°C und Glühzeiten größer als 30 h wurde daneben auch eine Kristallisation zu Cristobalit beobachtet [148,150,160-163]. Diese wird vor allem von Verunreinigungen und hohen Feuchten begünstigt. Die Stabilität der Oxidschichten bei hohen Temperaturen hängt insbesondere vom Sauerstoffpartialdruck ab [146,151,164,165]. Fällt dieser unter einen von der Temperatur abhängigen kritischen Wert ab, so wird SiO₂ zu gasförmigem SiO reduziert und SiC zu den ebenfalls gasförmigen Bestandteilen SiO und CO oxidiert. Die damit einhergehende Gasentwicklung führt im Allgemeinen zu einem Aufplatzen und schließlich zur vollständigen Zersetzung der Oxidschicht. Die nun frei liegende SiC-Oberfläche wird durch den massiv einsetzenden Sauerstoffangriff ebenfalls in die gasförmigen Bestandteile SiO und CO zersetzt und vollständig korrodiert (aktive Oxidation).

1.3.2 Tribologische Eigenschaften

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über den bisherigen Kenntnisstand tribologischer und insbesondere mikrotribologischer Eigenschaften von Silicium, Siliciumcarbid bzw. Siliciumdioxid im ungeschmierten Gleitkontakt gegeben. Insbesondere werden auch deren Adhäsionseigenschaften im Festkörperkontakt dargestellt.

Für die mikrotribologischen Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop ist dabei zu berücksichtigen, dass zur Charakterisierung der normal zur Probenoberfläche wirkenden Kraft im Spitze/Probe-Kontakt uneinheitlich die Federkraft bzw. teilweise die Normalkraft (Summe aus Federkraft und Adhäsionskraft) angegeben wurde. Darüber hinaus existieren zur Berechnung der Reibungskraft bzw. Reibungszahl verschiedene Modelle [49,51,166-170], die zu

erheblichen Abweichungen bei der Angabe von Absolutwerten bis zu einem Faktor 3 führen. Da nicht in jedem Fall Informationen über die verwendeten Modelle vorliegen, liefern unter vergleichbaren Messbedingungen durchgeführte Untersuchungen oftmals erheblich voneinander abweichende Ergebnisse. Dies hat zur Folge, dass die angegebenen Werte nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Aus diesem Grund wird hier auf die Angabe von Absolutwerten aus der Literatur verzichtet.

Bei zahlreichen tribologischen Untersuchungen [171-180] an Si-basierenden Werkstoffen (Si, SiC, Si₃N₄) im ungeschmierten Gleitkontakt bildeten sich auf den Kontaktflächen, in Abhängigkeit von den gewählten Belastungs-, Temperatur- und Umgebungsbedingungen sowie von der Gleitgeschwindigkeit, tribochemisch induzierte, hydratisierte Siliciumoxidschichten. Insbesondere bei moderaten Belastungsbedingungen bestimmte die Oxidation bzw. Hydroxidation das Reibungs- und Verschleißverhalten im Gleitkontakt maßgeblich [4,175,176,179-181] und zwar bei niedrigen Luftfeuchten vor allem durch die Bildung amorpher SiO₂-Schichten sowie in wässrigen Stoffen durch die tribochemische Lösung von Hydroxiden. Kontakt- und tribologische Phänomene auf atomarer Skala wurden auch an unterschiedlich vorbehandelten Si-Proben sowie in sehr geringem Maße an SiC-Proben mit dem Rasterkraft-/Reibungskraftmikroskop untersucht [13,49-51,83,138,139,182-187], wobei sich ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Oxidschicht und dem Chemismus (dem hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter) der Probenoberfläche ergab.

Der Einfluss der **Umgebungsatmosphäre** auf die Haftreibung zwischen Si und SiO₂ in Selbst- sowie gemischten Paarungen, in den Systemen Stift/Platte bzw. Platte/Platte, wurde in [43] untersucht. Dabei zeigte sich eine Zunahme der Reibungszahl in der Reihenfolge der Umgebungsmedien Stickstoff, Argon und Sauerstoff. In Sauerstoffatmosphäre lag die Reibungszahl für die SiO₂-Selbstpaarung höher als für die SiO₂/Si-Paarung. Als Grund hierfür wurde eine stärkere Bindung der Oberflächen im selbstgepaarten System angegeben. Die Abnahme der Reibungszahl an Luft unmittelbar nach einer Wärmebehandlung der Proben (20 Minuten bei 200°C) wurde mit der Reduzierung der auf der Probenoberflächen adsorbierten Wassermenge begründet. Eine Evakuierung der Probenkammer besaß hierbei den gleichen Effekt.

Bei rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen im Kontakt zwischen einer Si₃N₄-Spitze (Radius 50 nm) und einer unbehandelten, mit ihrer natürlichen Oxidschicht bedeckten, Si(100)-Oberfläche wurde in Abhängigkeit von der **relativen Luftfeuchte** ein Anstieg der Adhäsionskraft festgestellt, wohingegen sich für die Reibungszahl kein eindeutiger Trend abzeichnete [182]. Die Autoren begründeten dies mit einem Anstieg der Kapillarkraft/-fläche sowie der gleichzeitigen Abnahme der Scherfestigkeit im Festkörperkontakt. Bei der parallel hierzu durchgeführten Variation des **Spitzenradiuses** mittels aufgeklebter, unterschiedlich großer SiO₂-Mikrokugeln (im Bereich von etwa 4 bis 15 µm) ergab sich in Abhängigkeit der Feuchte jeweils ein entsprechender Verlauf. Mit zunehmendem Radius wurde dabei jedoch eine Zunahme der Adhäsionskraft und der Reibungszahl beobachtet. Dies wurde mit einem Anstieg der Kapillar- und Festkörperkontaktfläche erklärt. Im System Si-Sondenspitze gegen Si(100)-

Oberfläche [51] nahmen sowohl die Reibungszahl als auch die Adhäsionskraft mit zunehmender relativer Luftfeuchte deutlich zu, was auf die zunehmende Bildung von Kapillarmeniskiten im Kontaktbereich zwischen Spitze und Probe zurückgeführt wurde. Weiterhin wurde gefolgert, dass bei geringen Luftfeuchten der Festkörperkontakt und bei hohen Luftfeuchten die Kapillarmeniskiten ausschlaggebend waren. Sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Luftfeuchten nahm die Reibungszahl mit zunehmender **Normalkraft** ab. Dieses Verhalten entsprach qualitativ dem der einfachen Adhäsionstheorie für den elastischen Kontakt. Im Tribosystem Wolframspitze (Radius 100 nm) gegen Si(100)-Oberfläche nahm hingegen die Reibungskraft im gesamten untersuchten Feuchtebereich mit der Normalkraft linear zu [188]. Die Autoren führten dies auf eine Vergrößerung der Mikrokontaktfläche mit der Normalkraft zurück. Darüber hinaus wurde ein Anstieg der Reibungs- und Adhäsionskraft mit der Anzahl an Übergleitungen beobachtet. Als Grund hierfür wurde ebenfalls die Vergrößerung der Kontaktfläche im Verlauf der Messung angegeben.

In [189] wurden Untersuchungen zur einsinnigen Gleitbeanspruchung im System Stift/Scheibe unter Laboratmosphäre zwischen verschiedenen **ein- und polykristallinen Si-** sowie zwischen **SiO₂-Oberflächen** durchgeführt. Hierbei wurde kein Einfluss der Orientierung der Si-Oberflächen auf die Reibungszahl festgestellt. Im Gleitkontakt zwischen ein- und polykristallinen Si-Oberflächen wurde hingegen eine geringfügig höhere sowie für die SiO₂-Selbstpaarung eine wesentlich höhere Reibungszahl als für die Selbstpaarung einkristalliner Si-Proben gemessen. Bei rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen mit Si₃N₄-Spitzen (Radius 30 nm) auf unterschiedlich vorbehandelten ein- und polykristallinen Si-Oberflächen unter Laboratmosphäre [83] wurde dagegen kein wesentlicher Einfluss der Voroxidation (trocken bzw. feucht) oder der Kristallorientierung auf die Reibungszahl beobachtet. Die mittlere Reibungszahl zeigte ebenfalls keine Abhängigkeit von der **Oberflächenrauheit**. Lokal ergab sich hingegen eine unmittelbare Korrelation zwischen Topographiesteigung und Reibung. Dieses Phänomen wurde ebenfalls in [182,184,190] beschrieben. Bei tribologischen Untersuchungen im Makrokontakt stieg dagegen die Reibungszahl aufgrund mechanischer Wechselwirkungen, wie z. B. dem Verhaken, im Allgemeinen mit zunehmender Oberflächenrauheit an [191-193].

Die mikrotribologischen Untersuchungen an oxidierten, **hydrophilen** und oxidfreien, **hydrophoben** (mit H-terminierten Dangling-Bonds) Si-Proben im Gleitkontakt gegen eine Si-Sondenspitze mit einem Radius von 10 nm in feuchter Luft zeigten, dass die Reibungskraft auf den H-terminierten Proben um etwa 20% größer war [187]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in [49,183] berichtet. Im Kontakt einer Si-Spitze mit einer HF-geätzten (zu 85% mit H, 5% mit OH und 10% mit F terminierten) Si-Oberfläche in reiner Stickstoffatmosphäre wurde im Vergleich zu einer SiO₂-Oberfläche eine um den Faktor 2 höhere Reibungszahl gemessen [183]. Tribologische Versuche an Si(100) im Gleitkontakt mit einer Saphirkugel (Radius 1 mm) ergaben für hydrophobes Si (HF-geätzt) eine schwächere Abhängigkeit der Reibungskraft von der relativen Luftfeuchte als für hydrophiles Si [194], was auf die unterschiedlich starke Ausbildung von Kapillaren mit zunehmender Luftfeuchte zurückgeführt wurde. Anhand von rasterkraftmikroskopischen Messungen wurde der Einfluss der Feuchte in einer Stickstoffatmosphäre auf die Gleitreibung und das Adhäsionsverhalten zwischen einer hydro-

philen, mit ihrer natürlichen Oxidschicht bedeckten Si-Probe im Kontakt mit einer Wolframspitze (Radius 100 nm) untersucht [188]. Sowohl die Reibungszahl als auch die Adhäsionskraft nahmen mit zunehmender Feuchte im Bereich zwischen 75 und 95% auf die Hälfte ab. Im Gegensatz dazu wurde für eine hydrophobe, aus amorphem Kohlenstoff bestehende Oberflächenschicht mit geringerer Oberflächenenergie keine Feuchteabhängigkeit der Reibungszahl festgestellt und stets geringere Werte der Reibungszahl sowie der Adhäsionskraft als auf der hydrophilen Oberfläche gemessen. Dieses Verhalten wurde auf die Wechselwirkung mit angelagerten Wassermolekülen, die Ausbildung von Kapillarmeniskern und den schmierenden Effekt von H₂O-Molekülschichten auf der hydrophilen Probe zurückgeführt, wohingegen diese Effekte auf der hydrophoben Probe größtenteils unterdrückt wurden. Die zwischen Spitze und Probenoberfläche unmittelbar vor dem Kontaktabriss gemessene Adhäsionskraft in trockener oder feuchter Luft ist dabei vor allem ein Maß für die Festkörperadhäsion und die Kapillarkraft zwischen Spitze und Probenoberfläche [50,63]. Ellipsometrie- und rastertunnelmikroskopische (STM-) Untersuchungen [195,196] ergaben mit zunehmender relativer Luftfeuchte und hydrophilerem Oberflächencharakter eine Dickenzunahme der auf der Oberfläche adsorbierten Wasserschicht.

Bei Furchungsuntersuchungen mit einer **Diamant-Spitze** (Radius 1 µm) auf einkristallinem Si wurden in Laboratmosphäre in Abhängigkeit von der aufgebrachten Normalkraft (Milli-newtonbereich) unterschiedliche Verschleißmechanismen beobachtet [197]. Bei niedrigen Werten der **Normalkraft** wurden tribochemische Veränderungen der Oberflächen sowie mit zunehmender Normalkraft zunächst ein Übergang zum Mikropflügen und schließlich zum Mikrobrechen festgestellt. Der Übergang zum Mikrobrechen war mit einem abrupten Anstieg der Reibungszahl verbunden und erfolgte bei einer vergleichsweise kleinen Last. Als Grund hierfür gaben die Autoren die relativ niedrige Bruchzähigkeit von Si an. Bereits bei Lasten kleiner 1 µN wurde im Gleitkontakt zwischen einer Diamant-Spitze (Radius 80 nm) und einkristallinem Si nach etwa 20 Übergleitungen ein Schichtaufbau von etwa 0,1 nm sowie nach 200 Zyklen Materialabtrag in derselben Größenordnung gefunden [198]. Wurden die Untersuchungen unter Sauerstoffausschluss durchgeführt, so zeigte sich hingegen kein Schichtaufbau. Die Autoren wiesen daher darauf hin, dass auch im Mikrokontakt bei Lasten kleiner 1 µN tribochemische Reaktionen zu berücksichtigen seien. Der Materialabtrag bzw. die Furchentiefe bei Einkornfurchungsversuchen auf unterschiedlich vorbehandelten einkristallinen Si-Oberflächen sowie β-SiC-Schichten bzw. heißgepresstem α-SiC nahm im Mikro-newtonbereich mit der Anzahl an Übergleitungen fast immer linear zu [13,83,138,139]. In Abhängigkeit von der Normalkraft begann der Verschleiß zumeist erst oberhalb eines kritischen Wertes signifikant anzusteigen. Als dominierender Mechanismus hierfür wurde die Abrasion in Verbindung mit plastischer Deformation identifiziert. Das Auftreten von Rissen bzw. von Versetzungen [185,186], bedingt durch die tribologische Beanspruchung, wurde in der Regel nicht beobachtet.

1.4 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss einer Oxidationsvorbehandlung auf die Oberflächeneigenschaften von kommerziell verfügbarer, einkristalliner SiC-Keramik zu charakterisieren sowie die mikrotribologischen und Adhäsionseigenschaften im Kontakt mit kommerziellen Si- und Diamant-Sondenspitzen rasterkraftmikroskopisch aufzuklären. Hierbei sollte die SiC-Oberfläche durch eine thermische Oxidationsvorbehandlung im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 1000°C gezielt modifiziert werden.

Bei der Oberflächencharakterisierung sollten mikroanalytische und Benetzungsuntersuchungen zur Bestimmung des chemischen Aufbaus der Oberflächenschichten durchgeführt sowie rasterkraft- bzw. rasterelektronenmikroskopische Abbildungen der Oberflächentopographie und der Spitzengeometrie der verwendeten Sondenspitzen vorgenommen werden. Zusätzlich sollte die Ermittlung der Nanohärte und des Furchungsverhaltens unter geeigneten Belastungsbedingungen Aussagen über mechanische Eigenschaften der Oberflächenschichten ermöglichen und der Interpretation von mikrotribologischen Eigenschaften dienen.

Das Reibungs- und Verschleißverhalten der unbehandelten und thermisch voroxidierten SiC-Keramik war im ungeschmierten, reversierenden Gleitkontakt zu untersuchen sowie mit dem von einkristallinem Si und amorphem SiO₂ zu vergleichen. Darüber hinaus sollte das Adhäsionsverhalten im Kontakt mit den Sondenspitzen bestimmt werden. Dabei sollte sowohl der Einfluss der Oberflächentopographie als auch von der Belastung, der Luftfeuchte sowie des eingesetzten Gegenkörpers (Si- und Diamant-Sondenspitzen) und dessen Spitzengeometrie herausgearbeitet werden.

2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

2.1 Versuchsmaterialien und Oxidationsvorbehandlung

Bei den untersuchten Probenmaterialien handelte es sich um kommerzielle Si-Einkristallwafer der Firmen L.O.T.-Oriel bzw. CrysTec GmbH mit kristallographischen Oberflächenorientierungen parallel zur (100)- bzw. (111)-Ebene und um kommerzielle 6H-SiC-Einkristallwafer der Firma Cree Research Inc. mit den Oberflächenebenen (0001) sowie (000 $\bar{1}$). Als Vergleichsmaterial wurde ein kommerzieller Si-Einkristallwafer der Firma Physical Electric Inc. (PHI) mit einer 100 nm dicken amorphen SiO₂-Oberflächenschicht (a-SiO₂) mit in die Untersuchungen einbezogen. In **Tabelle 2.1** und **Tabelle 2.2** sind die Eigenschaftskennwerte der untersuchten Probenmaterialien zusammengefasst.

Probenmaterial	Si		6H-SiC		a-SiO ₂
Gefüge	einkristallin		einkristallin		amorph
Kristallstruktur	kubisch (Diamant)		hexagonal		-
Dotierung	n	n(Phosphor)	n(Stickstoff)		-
Dotierungsdichte [cm ⁻³]	n. a.	n. a.	10 ¹⁸		-
Spez. elektrischer Widerstand [Ωcm]	0,01 - 0,02	0,1 - 10	0,06		10 ¹³ - 10 ^{22*}
Kristallographische Orientierung der Probenoberfläche	(100)	(111)	(0001)	(000 $\bar{1}$)	-
Orientierungsabweichung [Grad]	n. a.	± 0,5	± 0,5	± 0,5	-

Tabelle 2.1: Eigenschaftskennwerte der Probenmaterialien laut Herstellerangaben (*: nach [104]; n. a.: nicht angegeben).

Probenmaterial	Si		hexagonales SiC		a-SiO ₂
Kristallographische Orientierung der Probenoberfläche	(100)	(111)	(0001)	(000 $\bar{1}$)	-
Elastizitätsmodul E [GPa]	130	190	461 - 481		72
Dichte ρ [g/cm ³]	2,33		3,21		2,2
(Mikro-) Härte H [GPa]	9,3 - 13,7		24 - 34		7 - 18
Poissonzahl ν	0,22		0,17		0,17

Tabelle 2.2: Eigenschaftskennwerte von Si [76,78,79,81-83,85-88,138,199], SiC [13,132-141] und a-SiO₂ [85,86,104-108,140,200].

Zur Probenherstellung wurden die Wafer auf der Rückseite mittels Nd:YAG-Laserstrahlung geritzt und in 3 x 3 mm² große Plättchen mit einer Dicke von etwa 0,3 mm gebrochen. Be-

dingt durch den Herstellungsprozess der Si-Cantilever-Strukturen auf den Si(100)-Wafern waren Stege mit einer etwa $5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ großen (100)-Fläche und einer Dicke von etwa 1 mm entstanden. Diese Stege wurden aus den Wafern herausgebrochen und als Si(100)-Probenplättchen verwendet. Anschließend wurden die Proben für etwa 15 min in einem Ultraschallbad mit Aceton und Methanol gereinigt. Bei der nachfolgenden thermischen Oxidation der SiC-Proben (**Tabelle 2.3**) wurde der Aluminiumoxidrohrföfen nach dem Einföhren der Proben bis auf einen Restdruck von 10^{-3} Pa evakuiert und mit fließendem Argon gespöhlt. Der Rohföfen wurde mit einer Aufheizrate von 20 K/min bis zur Glöhutemperatur von 625°C bzw. 1050°C aufgeheizt. Anschließend wurde von fließendem Argon auf fließende synthetische Luft (80% Stickstoff und 20% Sauerstoff) umgestellt. Am Ende der Glöhung nach 0,25 h bis 10 h wurde der Rohföfen erneut evakuiert, mit fließendem Argon gespöhlt und mit einer Rate von 20 K/min auf Raumtemperatur abgeköhlt. Eine SiC-Probe (SiC-Si10H) wurde nach der Glöhung in synthetischer Luft zusätzlich in hochreinem, deionisiertem Wasser (spezifischer Widerstand $14 \text{ M}\Omega\text{cm}$) bei 90°C für 60 h ausgelagert. Die Kennzeichnung der unterschiedlich oxidierten SiC-Proben sowie der unbehandelten Proben erfolgt im Weiteren mit den in **Tabelle 2.3** dargestellten Probenbezeichnungen. Vor den nachfolgenden analytischen, elektronenmikroskopischen bzw. rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben für etwa 24 h in einem evakuierten Exsikkator ausgelagert.

Thermische Oxidationsbehandlung	6H-SiC (000 $\bar{1}$)	6H-SiC (0001)	Si (111)	Si (100)	amorphe SiO ₂ -Schicht
unbehandelt	SiC-C0	SiC-Si0	Si(111)	Si(100)	a-SiO ₂
625°C/3 h		SiC-Si6			
1050°C/0,25 h		SiC-Si10			
1050°C/0,25 h + 90°C/60 h H ₂ O		SiC-Si10H			
1050°C/0,75 h		SiC-Si10h3/4			
1050°C/10 h		SiC-Si10h10			

Tabelle 2.3: Bezeichnungen und thermische Oxidationsbehandlung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten amorphen SiO₂- sowie einkristallinen Si- und SiC-Proben.

Für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wurden ein Stahl-Cantilever mit einer dreiseitigen, pyramidenförmigen Sondenspitze aus natürlichem, einkristallinem Diamant (Fa. Olympus Optical Co.) und einkristalline Si-Cantilever mit integrierter Sondenspitze und einer im Spitzenendbereich ebenfalls dreiseitigen, pyramidenförmigen Geometrie (Fa. L.O.T.-Oriol) verwendet. Die Cantilever (Federbalken) wiesen jeweils eine rechteckige Balkengeometrie und die in **Tabelle 2.4** angegebenen Kennwerte auf. In **Bild 2.1** sind schematisch die Cantilever- und die Spitzengeometrie dargestellt sowie wichtige Kenngrößen definiert. Der Stahl-Cantilever war im Gegensatz zu den Si-Cantilevern nicht starr mit einem Tröhgersubstrat verbunden, sondern wurde für die Untersuchungen mittels einer Klemmvorrichtung auf dem

Cantileverträger befestigt und besaß folglich eine einstellbare Länge L_C (**Bild 2.1b**). Darüber hinaus war der Stahl-Cantilever auf der der Messspitze gegenüberliegenden Cantileverfläche, zur Verbesserung der Reflexionseigenschaften und folglich des Signal/Rauschverhältnisses bei den AFM-Messungen, zusätzlich mit Platin beschichtet.

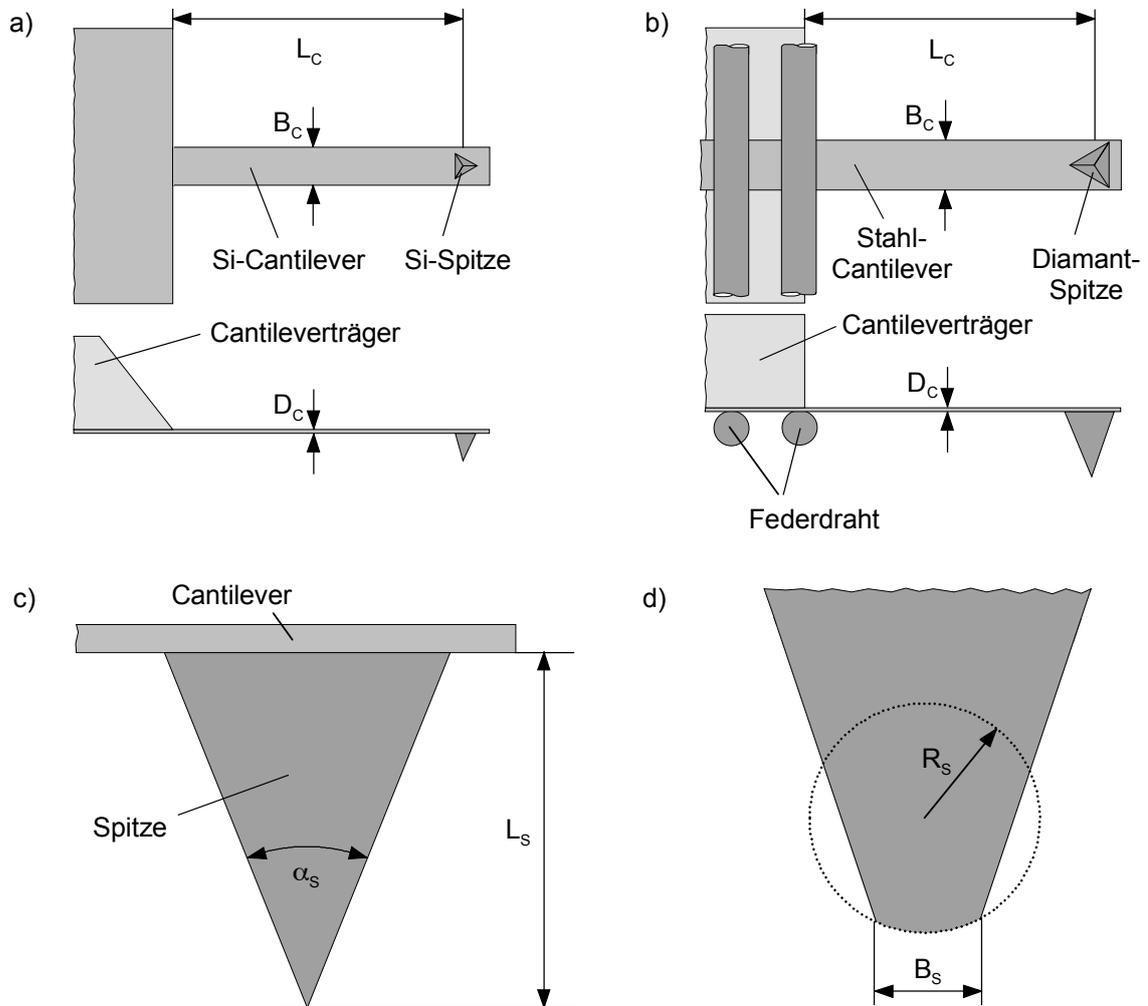


Bild 2.1: Schematische Darstellung der Cantilevergeometrie der (a) Si- und (b) Stahl-Cantilever sowie deren (c) Spitzen- bzw. (d) Spitzenendgeometrie mit wichtigen Kenngrößen.

Die Spitzenendgeometrie tribologisch beanspruchter Sondenspitzen wurde neben dem Spitzeneckradius R_S zusätzlich durch die Spitzeneckbreite B_S (**Bild 2.1d**) charakterisiert. Diese errechnet sich aus dem Abstand der Punkte, in denen der gerade Kurvenverlauf, der durch die seitlichen Kanten der pyramidenförmigen Spitze bestimmt wird, in den gekrümmten Kurvenverlauf der Deckfläche am Spitzenende übergeht.

Sondenspitze	Si	Diamant
Gefüge	einkristallin	einkristallin
Kristallographische Orientierung der Spitzenendfläche	(100)	nicht angegeben
Spitzenradius R_S [nm]	< 10	15
Öffnungswinkel α_S [Grad]	50...60, am Spitzenende < 20	60
Spitzenlänge L_S [μm]	10...15	383 [†]
Cantilevermaterial	einkristallines Si	einseitig platinbeschichteter Stahl
Cantileverlänge L_C [μm]	210...235	350...20.000
Cantileverbreite B_C [μm]	50...67	200
Cantileverdicke D_C [μm]	0,7...1,1	20
Federkonstante k_C [N/m]	0,1...0,3	0,01...1750
Elastizitätsmodul E des Cantilevers [GPa]	130	189

Tabelle 2.4: Kennwerte der Si- und Diamant-Sondenspitzen sowie ihrer Cantilever nach Herstellerangaben ([†]: Messung am Institut für Materialforschung I).

2.2 Analytische und mikroskopische Charakterisierung

2.2.1 Mikrohärte- und Elastizitätsmodul-Bestimmung

Die Mikrohärte der Si- und 6H-SiC-Proben wurde nach dem Vickersverfahren an einem Kleinlasthärteprüfgerät der Firma Shimadzu (Typ HMV-2000) bei Raumtemperatur und der Normalkraft von 4,91 N (HV0,5) bestimmt. Die Einwirkzeit betrug 15 s. Die angegebenen Härtewerte stellen Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen dar.

Die Anwendung des Kraft-Eindringtiefe-Verfahrens [201] ermöglichte zusätzlich eine Bestimmung des reduzierten Elastizitätsmoduls E^* . Die entsprechenden Messungen wurden mit einem Ultramikrohärteprüfgerät der Firma Fischer (Model H100 VP) durchgeführt. Der Be- und Entlastungsvorgang erfolgte jeweils in 100 Schritten mit einer Haltezeit von je 0,1 s, die maximale Normalkraft betrug 500 mN (HV0,051). Bei diesem Verfahren wird die Eindringtiefe des Indenters (Vickerspyramide) kontinuierlich während des Be- und Entlastungszykluses in Abhängigkeit von der Prüfkraft gemessen [202]. In erster Näherung verhält sich der Kurvenverlauf zu Beginn der Entlastungskurve aufgrund einer rein elastischen Werkstoffrückfederung linear. Unter Vernachlässigung des durch die Belastung auftretenden mehrachsigen Spannungszustandes [203] kann nach [203,204] aus der Steigung der Tangente an den linearen Bereich der Entlastungskurve der reduzierte Elastizitätsmodul E^* in guter Näherung berechnet werden. Zusätzlich wurden Härtewerte aus den Diagonalen der lichtmikroskopisch vermessenen, bleibenden Härteindrücke entsprechend der Vorschrift für die Vickershärte berechnet [205,206]. Den angegebenen Mittelwerten lagen mindestens 5 Messungen zugrunde.

2.2.2 Benetzungswinkeluntersuchung

Die Benetzbarkeit der Probenoberflächen wurde durch Winkelmessungen nach dem Verfahren des „ruhenden Tropfens“ (**Bild 2.2**) [207-209] charakterisiert, wobei hochreines, deionisiertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 14 M Ω cm verwendet wurde. Aufgrund der relativ kleinen Abmessungen der Probenplättchen konnte deren Benetzbarkeit ebenfalls nur mit Hilfe kleiner Tropfenvolumina von wenigen Mikrolitern untersucht werden. Da für Tropfen unterhalb einer kritischen Größe sowohl das Tropfenvolumen als auch eine mögliche zeitliche Volumenänderung einen signifikanten Einfluss auf den Benetzungswinkel besitzen [210-212], wurden die Untersuchungen nach einem festen zeitlichen Ablauf sowie unter definierten Umgebungsbedingungen in einer Klimakammer bei der relativen Luftfeuchte von $30 \pm 3\%$ und bei Raumtemperatur (RT) durchgeführt. Die Tropfenbildung erfolgte jeweils an der Spitze einer dünnwandigen Glaskapillare, mit einem Innendurchmesser von wenigen Mikrometern, die mit einem Pipetten-Puller (Fa. Narishige, Modell PC-10) am Ende einer Mikropipette (Fa. Merck, Typ Blaubrand Intraend 1 μ l) erzeugt worden war. Mit Hilfe einer Laborpumpe (Fa. Desaga, Modell KP 2000) und einer Pumprate von weniger als 1 ml/h wurde dazu hochreines Wasser kontinuierlich durch die Kapillare gedrückt. Während der Tropfenbildung an der Spitze der Kapillare bestand zunächst ein Kräftegleichgewicht. Erreichte der Tropfen schließlich eine für die Kapillare charakteristische Größe, so löste er sich von ihr. Durch den Einsatz einer starr befestigten Kapillare konnte folglich neben einem reproduzierbaren Volumen auch eine konstante Fallhöhe für den Wassertropfen sichergestellt werden. Das Tropfenvolumen V_{Tropfen} betrug jeweils etwa 5 μ l.

Für die optische Abbildung stand ein Auflichtmikroskop Wild M10 (Fa. Leica) mit waagrecht verlaufender optischer Achse und einer großen Brennweite (75 mm) zur Verfügung, womit eine seitliche Aufnahme des ruhenden Tropfens auf der Probenoberfläche möglich war. Die Abbildungserzeugung erfolgte mittels einer an das Lichtmikroskop angeschlossenen Echtzeit-CCD-Kamera und durch die Bildausgabe auf einen Videomonitor. Jeweils 15 s nach der Erzeugung des ruhenden Tropfens wurde mit Hilfe eines Videoprinters das momentane Monitorbild ausgedruckt und anschließend der Benetzungswinkel Θ auf dem Ausdruck vermessen. Die angegebenen Benetzungswinkel wurden als Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelmessungen mit einem Messfehler von ± 3 Grad errechnet. Nach dem Verfahren des „ruhenden Tropfens“ gilt: Je kleiner der Benetzungswinkel des Tropfens, desto besser ist die Benetzung. Insbesondere beträgt der Winkel $\Theta = 0$ Grad für ideale Benetzbarkeit bzw. $\Theta = 90$ Grad für den Übergang zwischen benetzend und nicht benetzend. Nach der Young-Gleichung [213] verknüpft der Benetzungswinkel Θ zusammen mit der Oberflächenenergie γ_L der Flüssigkeit (beträgt für Wasser bei Raumtemperatur 72,8 mJ/m² [209]) darüber hinaus die Oberflächenenergie γ_S des Festkörpers mit seiner Grenzflächenenergie γ_{SL} zur Flüssigkeit (siehe **Bild 2.2**):

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \Theta \quad (2.1)$$

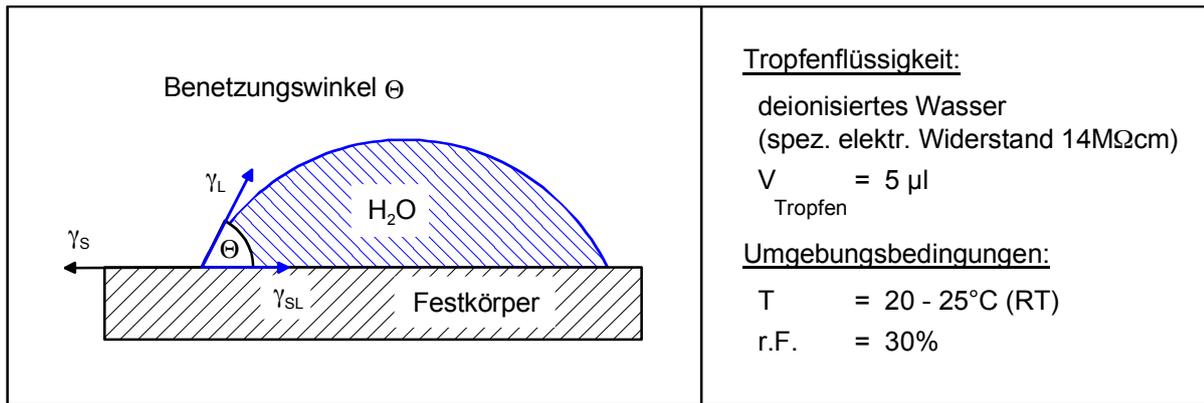


Bild 2.2: Schematische Darstellung des Verfahrens „ruhender Tropfen“.

2.2.3 Augerelektronenspektroskopie

Mikroanalytisch wurden die Probenoberflächen mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) an einem Scanning Auger Multiprobe Spektrometer PHI 600 (Fa. Physical Electric Inc.) mit LaB_6 -Kathode bei einer Anregungsspannung von 10 kV und einem Strahlstrom von 500 nA untersucht. Die maximale laterale Auflösung betrug dabei etwa 100 nm, wodurch ortsaufgelöste Messungen an mikrotribologisch beanspruchten Probenoberflächen möglich waren. Die Austrittstiefe von Augerelektronen nimmt mit zunehmender kinetischer Energie zu und beträgt nach [214] etwa 0,3 bis 3 nm. Durch den anschließenden parallelen Einsatz der integrierten Ionenätzenanlage Duoplasmatron (Fa. Physical Electric Inc.) mit einem Argon-Ionenstrahl (Ionenenergie 3 kV, Kippwinkel 30 Grad, Rasterfläche $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$) konnte ein kontinuierlicher Abtrag von Oberflächenbereichen erreicht und eine Tiefenprofilanalyse der Oberflächen durchgeführt werden. Während der Tiefenprofilanalyse wurden die Messsignale der zwei Silicium-Peaks Si_{LMM} und Si_{KLL} sowie des Sauerstoff-Peaks O_{KLL} und des Kohlenstoff-Peaks C_{KLL} aufgezeichnet. Da neben der Elementverteilung auch der chemische Bindungszustand der Probenoberflächen von Interesse war, wurde zusätzlich zu den Peak-to-Peak-Intensitäten auch die Form und die Energieverschiebung der AES-Peaks durch Fitten ihrer Kurvenverläufe in den gemessenen Spektren ausgewertet. Hierdurch war eine Differenzierung verschiedener Bindungszustände der einzelnen Elemente über die unterschiedlichen Peakenergien möglich. Die angegebenen Profiltiefen wurden an einem SiO_2 -Standard mit bekannter Schichtdicke über die gemessenen Abtragsraten kalibriert.

2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung der Spitzenendgeometrie und der Oberflächenzusammensetzung von Si-Sondenspitzen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) stand ein Gerät der Firma Philips (Modell CM 30 ST) zur Verfügung. Die Cantilever mit integrierter Si-Spitze mussten wegen räumlicher Beschränkungen bei den TEM-Untersuchungen von den Cantilever-Trägern abgelöst werden und standen somit für weitere rasterkraftmikroskopische Untersuchungen nicht mehr zur Verfügung. Die abgelösten Cantilever wurden

mit einem hochvakuumtauglichen Kleber (Fa. Varian, Typ Torr Seal) so auf einem Probenhalter befestigt, dass ein parallel zur Zylinderachse des ringförmigen Probenhalters (**Bild 2.3**) einfallender Elektronenstrahl die Si-Spitzen seitlich durchdringen konnte und die langen Achsen der Cantilever jeweils senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert waren. Um ein Schwingen der Cantilever infolge von statischen Aufladungseffekten zu minimieren, wurden die Cantilever zusätzlich mit Leitsilber kontaktiert. Anschließend wurden die so präparierten Probenhalter für eine Woche im Exsikkator ausgelagert, um ein vollständiges Ausgasen von Kleber und Kontaktierung sicherzustellen. Für die HRTEM-Untersuchungen wurden die Probenhalter mit den Si-Spitzen in einen Doppelkipphalter eingebaut. Dieser erlaubte ein Verkippen der einkristallinen Si(100)-Spitzen um zwei Achsen und damit ein exaktes Ausrichten der Silicium-Netzebenen zum einfallenden Elektronenstrahl. Um eine Kontamination der Si-Spitzen im Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops zu minimieren, wurde die Probenkammer nach dem Einschleusen der Probenhalter bis auf einen Hintergrunddruck von kleiner $5 \cdot 10^{-5}$ Pa evakuiert und die Si-Spitzen dem Elektronenstrahl nur möglichst kurzzeitig ausgesetzt. Typische Einstellungen während der HRTEM-Aufnahmen waren eine Beschleunigungsspannung von 200 kV, ein Emissionsstrom von 1 - 5 nA sowie ein Hintergrunddruck von $3 - 5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

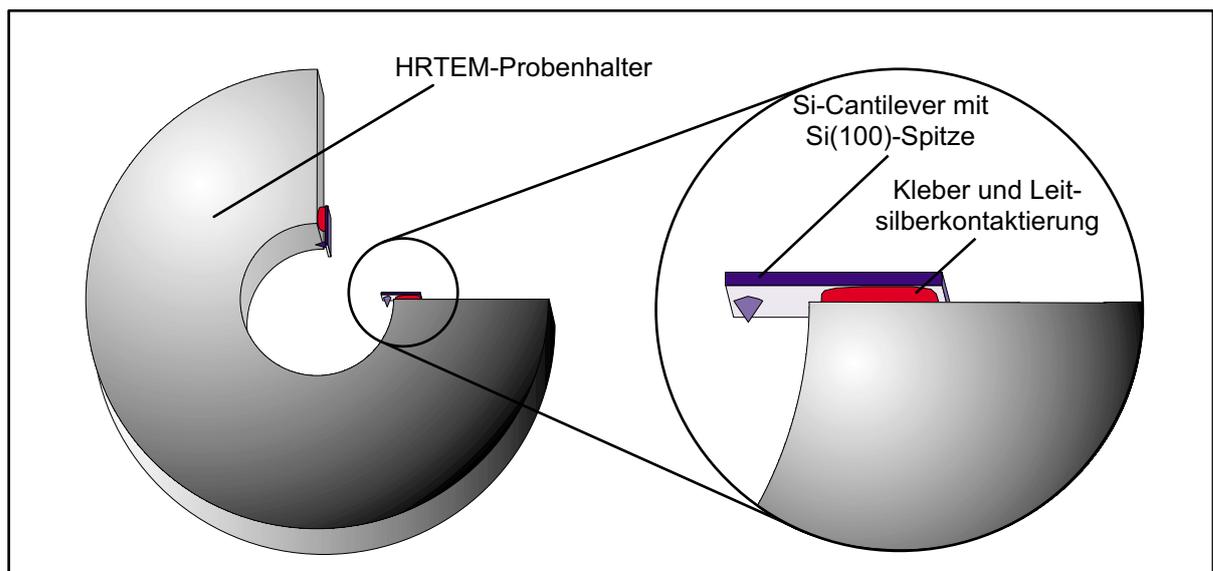


Bild 2.3: Schematische Darstellung eines für HRTEM-Untersuchungen präparierten Probenhalters mit aufgeklebten und kontaktierten Cantilevern und den integrierten Si-Spitzen.

2.3 Mikrotribologische und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

2.3.1 Experimentelle Versuchseinrichtung

Zur Durchführung der rasterkraft-/reibungskraftmikroskopischen Untersuchungen (Atomic Force Microscopy, AFM bzw. Friction Force Microscopy, FFM) standen zwei kommerzielle Geräte TMX 1000 Explorer und TMX 2000 Discoverer (Fa. TopoMetrix) mit AFM-Messköp-

20 Vol.-% Stickstoff) mit Hilfe eines 2-Punkte-Reglers zwischen 2% und 70% r.F. und mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ r.F. eingestellt. Um die Feuchtigkeitsbelastung der sich im Discoverer-Gehäuse befindenden Verstärkerelektronik zu begrenzen, wurde die maximale relative Luftfeuchte im AFM-Discoverer auf 50% r.F. beschränkt.

Rasterkraftmikroskop	Discoverer	Explorer
Laterale x-y-Positioniereinheit	x-y-Linearmotor	x-y-Linearmotor
Maximaler Positionierbereich	7 x 7 mm ²	15 x 15 mm ²
Minimale Schrittweite	je 50 nm	je 60 nm
Laterale x-y-Piezostellelemente	10 μ m x-y-z-Tubescanner	150 μ m x-y-Linearscanner
Maximaler Rasterbereich	10 x 10 μ m ²	150 x 150 μ m ²
Wegauflösung	jeweils 0,15 nm	jeweils 5,5 nm
Vertikales z-Piezostellelement	10 μ m x-y-z-Tubescanner	10 μ m z-Linearscanner
Maximaler Rasterbereich	9 μ m	9 μ m
Wegauflösung	0,06 nm	0,6 nm
Maximale Probenabmessungen		
Lateral	7 x 7 mm ²	40 x 60 mm ²
Vertikal	3 mm	25 mm

Tabelle 2.5: Kennwerte der eingesetzten Piezostellelemente und Positioniereinheiten sowie der maximalen Probenabmessungen für die Rasterkraftmikroskope Discoverer und Explorer.

2.3.2 Messtechnik, Versuchsdurchführung und -auswertung

Aus sekundärelektronenmikroskopischen Aufnahmen der einzelnen Cantilever (Federbalken) an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Jeol, Modell JSM-840, bei Beschleunigungsspannungen von 5 - 15 kV und einem Strahlstrom von etwa 20 pA, wurde die exakte Spitzenlänge L_S sowie die exakte Geometrie der Cantilever (Länge L_C , Breite B_C und Dicke D_C , siehe **Bild 2.1**) bestimmt und mit dem E-Modul E des Cantilevers daraus deren Normalbiegesteifigkeit (Federkonstante k_C) nach [215-218] berechnet:

$$k_C = \frac{EB_C D_C^3}{4L_C^3} \tag{2.2}$$

Aufgrund einer genügend hohen elektrischen Leitfähigkeit der Si- sowie dem einseitig platinbeschichteten Stahl-Cantilever war eine spezielle Präparation der Cantilever für die REM-Untersuchung nicht notwendig. Es wurde aber stets darauf geachtet, die Sondenspitzen dem Elektronenstrahl nur möglichst kurzzeitig und bei möglichst kleiner Vergrößerung auszusetzen. Dadurch sollte eine Kontamination der Sondenspitzen durch eine Polymerisation von im Restgas befindlichen Kohlenwasserstoffen [219,220] vermieden werden.

Für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wurden die Cantilever durch Aufkleben ihrer Cantileverträger auf die dafür vom Hersteller vorgesehenen halbkreisförmigen Halter (TopoMetrix) mit Hilfe eines Zwei-Komponenten-Klebers (Varian, Typ Torr Seal) befestigt. Nach der Aushärtung des Klebers wurden sie mit Leitsilber kontaktiert, um elektrostatische Aufladungseffekte im Laserstrahl des Rasterkraftmikroskops zu minimieren. Vorbereitend für die AFM-Untersuchungen wurde jeweils ein derart präparierter Cantilever in das AFM eingebaut und das Lasermesssystem justiert. Anschließend wurde eine Probe eingebaut und eine eventuelle Neigung der Probenoberfläche bezüglich der lateralen Bewegungsebene der Piezostellelemente ausgeglichen. Die Klimakammer wurde geschlossen und die entsprechende relative Luftfeuchte eingestellt. Nach einer Haltezeit von etwa 1 - 2 h hatte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand eingestellt und die nachfolgenden Messungen konnten durchgeführt werden.

2.3.2.1 Topographie

Die topographischen Oberflächenuntersuchungen der verschiedenen Proben wurden im sog. Constant-Force-Mode [57] durchgeführt. Hierbei wurde die Sondenspitze im Kontakt zur Probenoberfläche mit einer konstanten Federkraft, d. h. bei konstanter vertikaler Auslenkung des Cantilevers, lateral über die Probenoberfläche verfahren, wobei sie durch das vom Regelkreis gesteuerte vertikale Piezostellelement dem Oberflächenprofil der Probe folgte. Das Regelsignal des vertikalen Piezostellelements ist ein Maß für dessen Längenänderung und folglich auch für die topographische Höhe der Probenoberfläche. Eine entsprechende Kalibrierung des Regelsignals sowie der verwendeten Piezostellelemente wurde an Testgittern durchgeführt.

Die Topographien selbst wurden durch das zeilenweise Abtasten eines quadratischen Rasterfeldes bei gleichzeitiger Aufzeichnung des kalibrierten Regelsignals erstellt (**Bild 2.5**). Dies geschah in der Weise, dass zunächst eine Zeile geradlinig und mit konstanter Geschwindigkeit in Vor- und Rücklaufrichtung, also einmal reversierend, abgetastet wurde und anschließend ein Zeilenvorschub zur nächsten Zeile erfolgte. Diese Prozedur wiederholte sich schließlich bis zur letzten Zeile. Als Ergebnis wurden jeweils zwei vollständige Topographien der entsprechenden Probenstelle erstellt: eine in Vor- und eine in Rücklaufrichtung. Ein Rasterfeld bestand jeweils aus 200 äquidistanten Rasterlinien mit jeweils 200 äquidistanten Rasterpunkten. Eine Rasterfrequenz f (Rasterzeilen pro Sekunde) von 5 Hz für die Si-Cantilever mit integrierter Si-Spitze bzw. 2 Hz für den Stahl-Cantilever mit der Diamant-Spitze erwies sich bei der Optimierung des Regelverhaltens als sinnvolle Größe. Bei der Aufzeichnung einer Oberflächentopographie mit einem Si-Cantilever über einen Probenbereich von beispielsweise $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, also einer Tastlänge (Hublänge) von $10 \mu\text{m}$, betrug die Tastgeschwindigkeit (Gleitgeschwindigkeit v_g) $50 \mu\text{m/s}$ und der Abstand einzelner Rasterpunkte (laterale Auflösung) demzufolge 50 nm . Zur Aufzeichnung der Topographie wurde der Cantilever stets auf Rasterlinien senkrecht (normal) zur Längsachse des Cantilevers (Normalmodus) mit anschließendem Zeilenvorschub parallel zur Längsachse bewegt (siehe **Bild 2.5**). Die Federkraft wurde dabei möglichst niedrig gewählt, um die tribologische Beanspruchung

von Spitze und Probe gering zu halten. Für die Si-Cantilever betrug sie etwa 5 - 10 nN und für den Stahl-Cantilever je nach eingestellter Federkonstante 100 - 500 nN. Die Federkraft F_C berechnete sich dabei nach der Hookschen Beziehung aus der Federkonstante k_C und der vertikalen Auslenkung z_C des Cantilevers:

$$F_C = k_C \cdot z_C \quad (2.3)$$

Die Messung der Oberflächentopographien erfolgte dabei, wenn möglich, mit Hilfe von Si-Cantilevern, da für diese eine geringere Federkraft eingestellt werden konnte und deren Si-Spitzen einen kleineren Spitzenradius sowie einen kleineren Öffnungswinkel (größeres Aspektverhältnis) am Spitzenende besaßen. Lediglich die die mikrotribologischen und Nano-härte-Untersuchungen mit der Diamant-Spitze begleitenden Topographie-Abbildungen wurden auch mit der Diamant-Spitze durchgeführt. Die Luftfeuchte in der Klimakammer betrug, wenn nicht anders angegeben, r.F. = 30% und die Temperatur lag bei $T = 20 - 25^\circ\text{C}$ (RT).

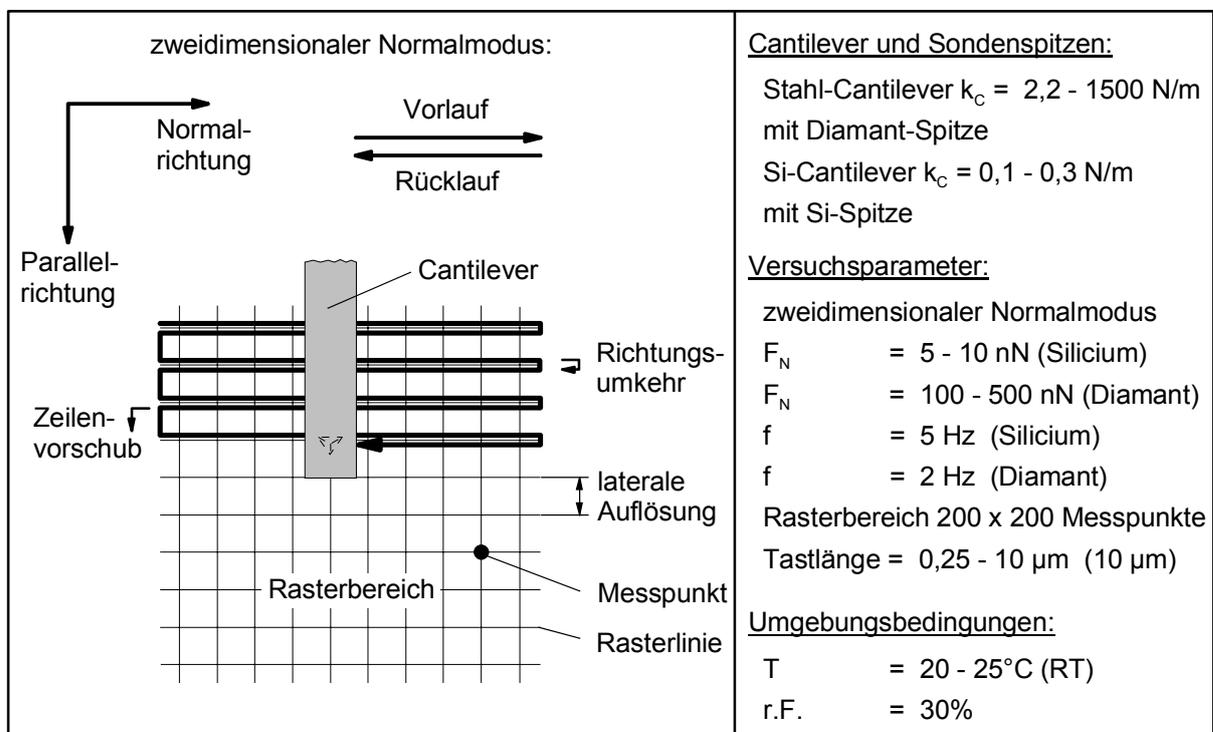


Bild 2.5: Schematische Darstellung der Topographiemessung und Versuchsparameter.

Die Charakterisierung der gemessenen Oberflächentopographien erfolgte anhand der Rauheitskennwerte R_t (maximale Rautiefe) bzw. R_a (arithmetischer Mittenrauwert) [221,222], die nach den **Gleichungen 2.4 - 2.6** aus den Topographiehöhen h_i aller Rasterpunkte i ($1 \dots N$) innerhalb des betrachteten Rasterbereichs sowie deren Maximalwert h_{\max} , Minimalwert h_{\min} und Mittelwert h_m berechnet wurden:

$$R_t = h_{\max} - h_{\min} \quad (2.4)$$

$$h_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.5)$$

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |h_i - h_m| \quad (2.6)$$

Den angegebenen Mittelwerten lagen dabei wenigstens 4 Topographiemessungen zugrunde.

2.3.2.2 Adhäsion

Das Adhäsionsverhalten der verschiedenen Probenoberflächen wurde mittels sog. Kraft-Weg-Kurven (Force-Separation-Curve, FSC) charakterisiert, bei denen abstandsabhängige Wechselwirkungskräfte zwischen Sondenspitze und Probenoberfläche in Abhängigkeit von dem vertikalen Piezostellelementweg s aufgezeichnet wurden. Im Fernbereich sind dabei vor allem van-der-Waals-, elektrostatische und magnetische Kräfte, teilweise in einem Abstand von bis zu mehreren 10 nm, messbar, wohingegen im Nahbereich, in einem Abstand von kleiner 1 nm, die Festkörperadhäsions-, Kapillar- sowie repulsive (abstoßende) interatomare Wechselwirkungskräfte dominieren. Für eine ausführlichere Diskussion der hier erwähnten Wechselwirkungskräfte sei auf weiterführende Literatur [63,64] verwiesen. Die Messung der Wechselwirkungskräfte erfolgte über die Aufzeichnung der vertikalen Cantileverauslenkung z_C und ihre Berechnung mit der Hookschen Beziehung: $F = k_C \cdot z_C$.

Der Verlauf einer Kraft-Weg-Kurve ist in **Bild 2.6** schematisch dargestellt. Zunächst wird das vertikale Piezostellelement von der kräftefreien Ausgangslage des Cantilevers (A), d. h. von einem großen Abstand zwischen Sondenspitze und Probe ausgehend, über die Kontaktherstellung (C) bis zur maximalen Federkraft (E) in Probenrichtung verfahren (Vorlaufzyklus). Die Kontaktherstellung zwischen Sondenspitze und Probenoberfläche erfolgt durch den sog. Einsprung (Jump-In) von Punkt B nach Punkt C, wenn der Gradient der anziehenden Wechselwirkungskräfte (dF/ds) den Gradienten der Rückstellkraft des Cantilevers (entspricht der Federkonstante k_C) übersteigt und der Cantilever aus seiner Gleichgewichtslage sprungartig in Probenrichtung ausgelenkt wird. Durch den Kontakt stellt sich ein neues Kräftegleichgewicht ein (Punkt C). Die Größe der negativen Cantileverauslenkung z_C im Punkt C bzw. die damit über die Federkonstante k_C verbundene Kraft wird als Einsprungkraft F_E (Jump-In-Force) bezeichnet:

$$F_E = -k_C \cdot z_C \quad (2.7)$$

Im Punkt D besitzt der Cantilever ein kräftefreies Gleichgewicht, an dem die Federkraft $F_C = 0$ beträgt und an dem folglich die Auslenkung $z_C = 0$ beträgt. Der Punkt D wird außerdem als Nullpunkt für den vertikalen Piezostellelementweg ($s = 0$) definiert [223]. Der Piezostellelementweg zwischen Punkt C und D wird als Einsprunglänge s_E (Jump-In-Length) bezeichnet und stellt ebenso wie die Einsprungkraft F_E ein Maß für die van-der-Waals-Kraft zwischen Sondenspitze und Probe sowie für die Schichtdicken etwaiger, durch die Luftfeuch-

te bedingter, Wasserfilme auf den Oberflächen der Sondenspitze und der Probe dar [63,64, 195,224-226]. Im Umkehrpunkt der Bewegungsrichtung des Piezostellelementes (E) wird der Maximalwert der vom Cantilever aufgebrachtten Federkraft $F_C = F_{C,max}$ während eines Messzykluses erreicht, wobei die Federkraft durch **Gleichung 2.3** bestimmt wird.

Anschließend wird der Cantilever, vom Umkehrpunkt E ausgehend, über den Kontaktabriss (F) hinaus in entgegengesetzte Richtung bis zur Erreichung des kräftefreien Gleichgewichts (G) und des Ausgangszustandes (A) verfahren (Rücklaufzyklus). Der Kontakt zwischen Sondenspitze und Probenoberfläche bleibt hierbei solange bestehen, bis die nun repulsiv wirkende Federkraft des Cantilevers die anziehenden Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe übersteigt und der Kontaktabriss in Punkt F erfolgt. Aus den auf diese Weise ermittelten Hysteresen in den Kraft-Weg-Kurven wird die sog. Abrisskraft F_A (Pull-Off-Force) durch die negative Cantileverauslenkung z_C im Punkt F bestimmt:

$$F_A = -k_C \cdot z_C \quad (2.8)$$

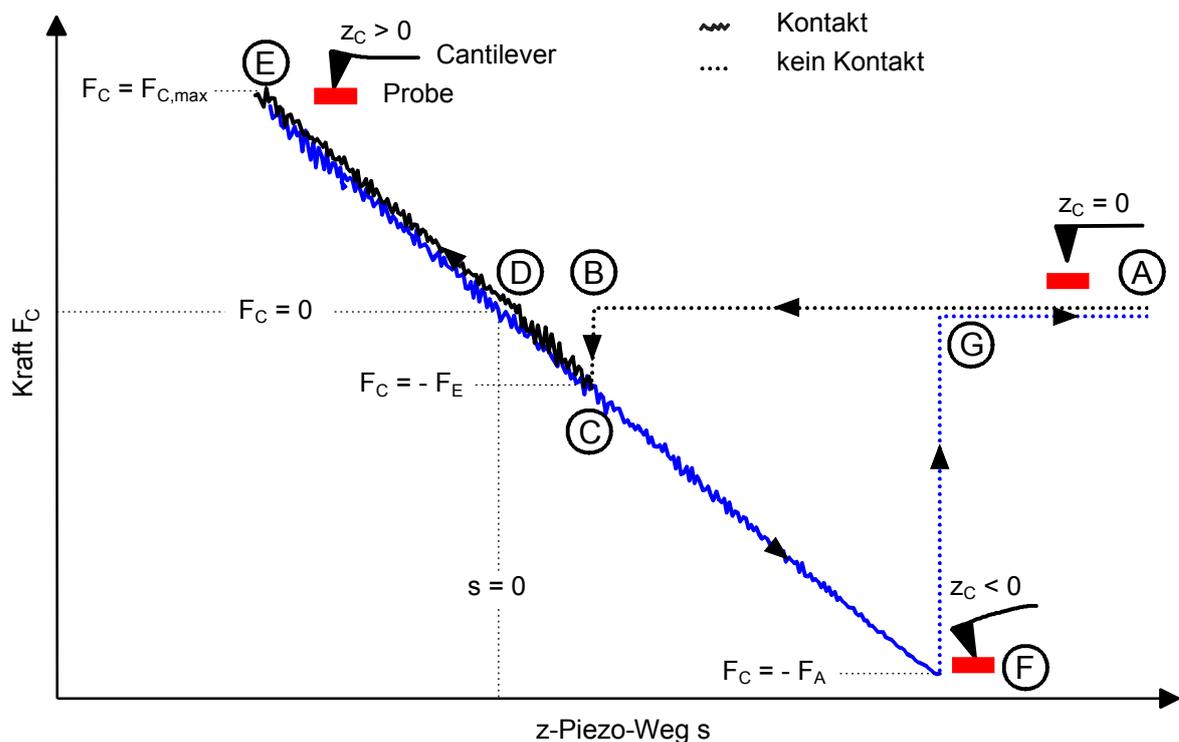


Bild 2.6: Schematische Darstellung der Kraft-Weg-Kurve.

Die Abrisskraft stellt dabei vor allem ein Maß für die Festkörperadhäsion und die durch die Luftfeuchte verursachten Kapillarmeniskten zwischen Spitze und Probenoberfläche dar [50,63, 64,188,227-230]. Der Abstand zwischen Punkt D und G wird außerdem als Break-Free-Length bezeichnet. In Fällen, in denen aufgrund einer sehr großen Abrisskraft die Aufzeichnung des Rücklaufzykluses nur teilweise möglich war (d. h. bis zum Erreichen der maximal messbaren negativen Cantileverauslenkung/Federkraft sowie erneut beginnend nach

dem erfolgten Kontaktabriss), wurde die Abrisskraft F_A aus der bis zum Kontaktabriss linear extrapolierten Steigung der Rücklaufkurve approximiert.

Die während des Kontaktes auf die Sondenspitze und die Probenoberfläche wirkende Normalkraft F_N ergibt sich hierbei aus der extern aufgeprägten Federkraft F_C des Cantilevers sowie der Abrisskraft F_A zwischen Spitze und Probe [49,169,231]:

$$F_N = F_C + F_A \quad (2.9)$$

Das zugehörige System Sondenspitze/Probenoberfläche bei den Adhäsionsmessungen und die Versuchsparameter sind in **Bild 2.7** dargestellt. Bei der Messung der Kraft-Weg-Kurven wurden für den Vorlauf- und Rücklaufzyklus jeweils 300 Messpunkte aufgezeichnet. Die Vorschubgeschwindigkeit v_v , mit der der Cantilever zunächst in Probenrichtung und anschließend in entgegengesetzter Richtung verfahren wurde, betrug $0,5 \mu\text{m/s}$. Alle Versuchsläufe wurden in einer Klimakammer und bei einer Temperatur von $20 - 25^\circ\text{C}$ (RT) durchgeführt. Als Standardbedingungen wurden die relative Luftfeuchte von 30% und eine maximale Federkraft

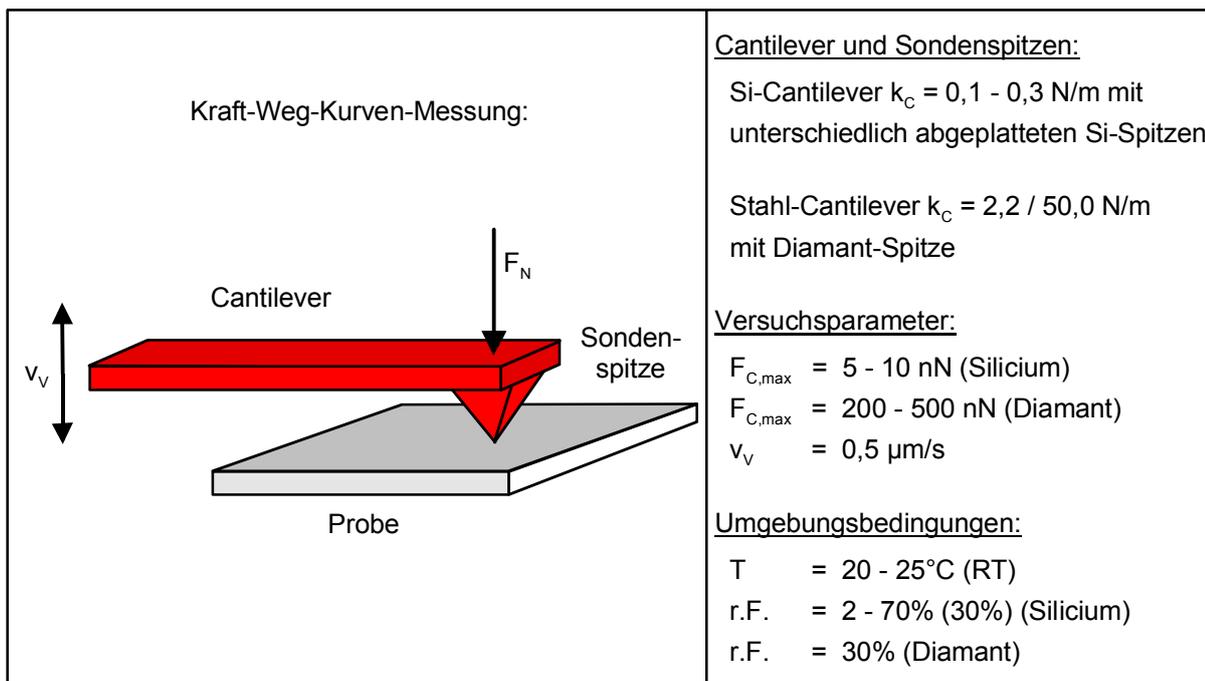


Bild 2.7: System Sondenspitze/Probenoberfläche bei der Messung von Kraft-Weg-Kurven und Versuchsparameter.

$F_{C,max}$ von $5 - 10 \text{ nN}$ für Si-Spitzen bzw. $200 - 500 \text{ nN}$ für die Diamant-Spitze ausgewählt. Die Messung von Kraft-Weg-Kurven auf den unbehandelten sowie thermisch oxidierten Proben mittels der Diamant-Spitze wurden stets unter Standardbedingungen durchgeführt. Bei den Messungen mit den Si-Spitzen wurden standardmäßig durch eine Einfahrprozedur (siehe Kapitel 2.3.2.4) abgerundete Si-Spitzen verwendet. In drei weiterführenden Versuchsreihen wurde zusätzlich die Spitzengeometrie durch eine gezielte Verrundung bzw. Abplattung der

Si-Spitzen, die relative Luftfeuchte $r.F.$ und die maximale Federkraft $F_{C,max}$, die nach **Gleichung 2.9** mit der Normalkraft F_N verknüpft ist, variiert. Für die relative Luftfeuchte wurden hierbei Werte von 2, 10, 30, 50 und 70% gewählt. Die Variation der Normalkraft erfolgte mit von der Abrisskraft nach unten begrenzten Werten in Schritten von 12,5 nN bis zu einem Maximalwert von 87,5 nN. Die angegebenen Werte der Einsprungs- bzw. Abrisskraft wurden durch Mittelung aus mindestens 8 Versuchsläufen errechnet.

Kraft-Weg-Kurven wurden außer zur Bestimmung des Adhäsionsverhaltens auch zur Kalibrierung des vertikalen Photodetektorsignals (Differenzsignal zwischen den beiden oberen und den beiden unteren Segmenten der 4-Segment-Photodiode) in Abhängigkeit von der Federkraft F_C bzw. nach der Hookschen Beziehung $F_C = k_C \cdot z_C$ von der Cantileverauslenkung z_C herangezogen. Die Kalibrierung war notwendig, um bei Topographie- und Reibungsmessungen im Constant-Force-Mode eine gewünschte Federkraft über das vom Regelkreis auf einem konstanten Wert gehaltene vertikale Photodetektorsignal einstellen zu können.

2.3.2.3 Nanohärte

Die Bestimmung der Nanohärte erfolgte mittels Nanoindenterversuchen (**Bild 2.8**) unter Einsatz des Stahl-Cantilevers mit der dreiseitigen, pyramidenförmigen Diamant-Spitze. Zur Erzeugung eines Härteeindrucks wurde hierbei, analog zu den Adhäsionsmessungen mittels Kraft-Weg-Kurven, das vertikale Piezostellelement, von der kräftefreien Ausgangslage des Cantilevers ausgehend, über die Kontaktherstellung von Spitze und Probe bis zum Erreichen der maximalen Federkraft mit konstanter Geschwindigkeit in Probenrichtung und anschließend bis über den Kontaktabriss hinaus in entgegengesetzter Richtung verfahren. Infolge der sich während des Be- und Entlastungszykluses ändernden Federkraft F_C erfährt der Cantilever eine Auslenkung z_C , d. h. eine Durchbiegung. Diese führt zu einem sich ändernden Neigungswinkel zwischen Spitze und Probe sowie einer lateralen Bewegung der Spitze während des gesamten Zykluses. Um die Cantileverauslenkung z_C und deren Folgeeffekte bei gegebener Federkraft F_C zu minimieren, musste, gemäß der Hookschen Beziehung $F_C = k_C \cdot z_C$, die Federkonstante k_C möglichst groß gewählt werden. Daher wurden die Nanoindenterversuche im Gegensatz zu den mikrotribologischen Untersuchungen mit einer außerordentlich hohen Federkonstante von 1500 N/m durchgeführt. Hierfür wurde der Stahl-Cantilever so auf den Cantileverträger geklemmt, dass die Länge L_C des Cantilevers genau 369 μm betrug. Die Berechnung der Federkonstante erfolgte hierbei mit **Gleichung 2.2**. Die Kraftauflösung betrug bei der gewählten Einstellung etwa 500 nN. Die maximale Federkraft wurde mit 100 μN festgelegt. Eine Abrisskraft zwischen der Spitze und der Probenoberfläche konnte nicht mehr aufgelöst werden und lag folglich niedriger als 500 nN. Nach **Gleichung 2.9** konnte die Abrisskraft vernachlässigt werden und die Normalkraft F_N entsprach dem Wert der Federkraft von 100 μN . Die Vorschubgeschwindigkeit, mit der der Cantilever zunächst in Probenrichtung und anschließend in entgegengesetzter Richtung verfahren wurde, betrug, wie auch bei der Messung der Kraft-Weg-Kurven, 0,5 $\mu\text{m/s}$.

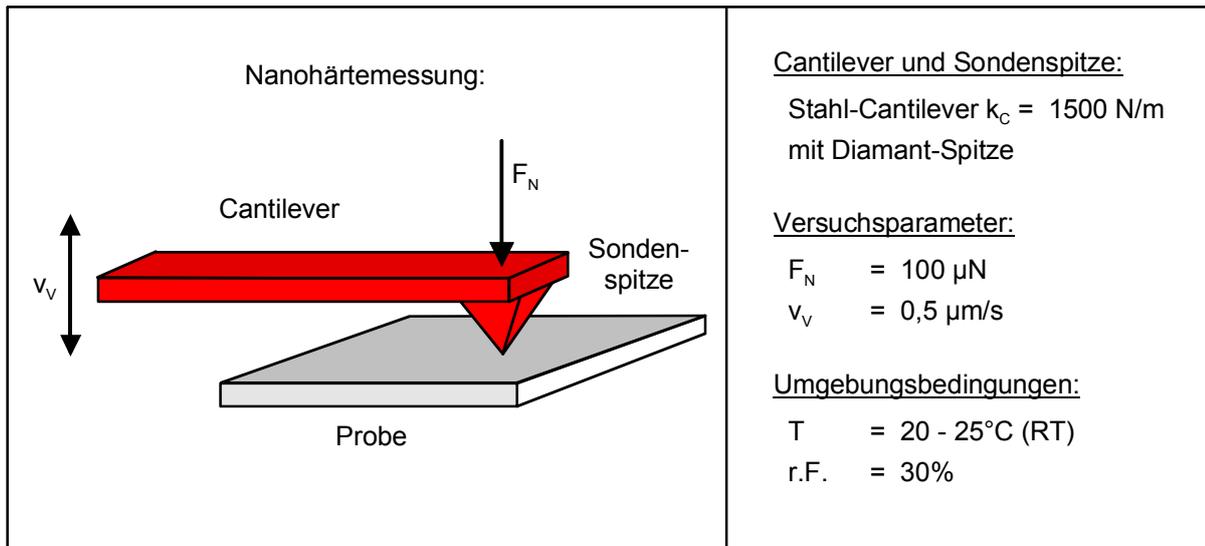


Bild 2.8: System Sondenspitze/Probenoberfläche bei Nanoindenterversuchen sowie Versuchsparameter.

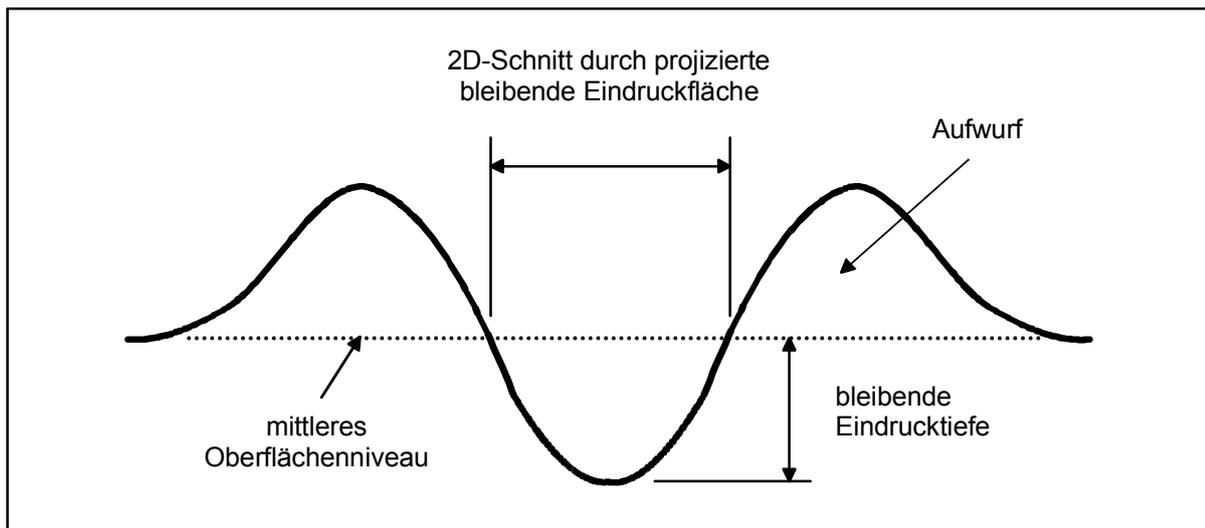


Bild 2.9: Schematische Darstellung eines 2D-Profiles durch den tiefsten Punkt des bleibenden Härteeindrucks.

Unmittelbar vor und nach der Erzeugung der Härteeindrücke wurde die entsprechende Probenstelle mit derselben Diamant-Spitze und demselben Versuchsaufbau topographisch abgebildet. Hierbei wurde die kleinstmögliche Federkraft von 500 nN verwendet, um eine tribologisch bedingte Probenveränderung durch die Topographieabbildung zu minimieren. Die Rasterfläche betrug $250 \times 250 \text{ nm}^2$. Entsprechend lag die laterale Punktauflösung mit 200×200 Messpunkten bei 1,25 nm. Alle Versuche wurden, um eine sehr hohe laterale sowie vertikale Auflösung der Härteeindrücke zu erreichen, im AFM-Discoverer bei der relativen Luftfeuchte von 30% und der Temperatur von 20 - 25°C (RT) durchgeführt.

Die topographischen Höheninformationen der zweidimensionalen Abbildungen einer Probenstelle nach und vor Erzeugung des Härteeindrucks wurden zunächst numerisch voneinander

subtrahiert, wobei eine laterale Probendrift zwischen den beiden Abbildungen berücksichtigt werden konnte, und anschließend erneut zu einer zweidimensionalen Oberflächentopographie zusammengesetzt. Die Anwendung dieser Subtraktionstechnik [232] war notwendig, um die Messfehler bei der Bestimmung der bleibenden Eindrucktiefe sowie der bleibenden Eindruckfläche (**Bild 2.9**) zu minimieren, da die Eindrucktiefen teilweise in derselben Größenordnung lagen wie die R_t -Werte der Oberflächenrauheiten. Die bleibende Eindrucktiefe t_H wurde hierbei definiert als die Höhendifferenz zwischen der größten Eindrucktiefe und dem mittleren Oberflächenniveau, das durch den arithmetischen Mittelwert der gesamten Fläche außerhalb des Härteeindrucks bestimmt wurde. Die bleibende Eindruckfläche A_H des Härteeindrucks wurde entsprechend als die von den umgebenden Aufwürfen begrenzte projizierte Fläche in Höhe des mittleren Oberflächenniveaus definiert. Härtewerte H wurden anschließend aus der bleibenden Eindruckfläche A_H und der maximalen Normalkraft F_N berechnet:

$$H = \frac{F_N}{A_H} \quad (2.10)$$

Die angegebenen Werte der bleibenden Eindringtiefe sowie der Härte entsprechen Mittelwerten aus jeweils 10 Härteeindrücken.

2.3.2.4 Tribologische Messungen und Ritzversuche

Die mikrotribologischen Untersuchungen wurden ebenso wie die topographischen Oberflächenabbildungen jeweils in einer Klimakammer bei Raumtemperatur (20 - 25°C) und im Constant-Force-Mode, d. h. bei konstanter Kraft, durchgeführt. Dabei wurde zwischen den Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Reibungskraft sowie begleitenden qualitativen Reibungskontrastmessungen, die parallel zur Abbildung von Oberflächentopographien aufgezeichnet wurden, unterschieden.

Quantitative Reibungsmessungen

Zur Bestimmung der Reibungskraft im Tribosystem Si-Spitze/Probenoberfläche (**Bild 2.10**) wurde das AFM-Explorer eingesetzt. Die Untersuchungen an den unbehandelten und thermisch oxidierten Proben wurden im eindimensionalen Parallelmodus durchgeführt. Das bedeutet, dass der Cantilever parallel zu seiner Längsachse reversierend mit einer Gleitgeschwindigkeit v_g von 50 $\mu\text{m/s}$, einer Hublänge Δs von 10 μm und über einen Gleitweg s_g von 400 μm (20 Übergleitungen) verfahren wurde. Als Standardbedingungen wurden die Normalkraft F_N , die sich aus der Summe der Abrisskraft F_A zwischen Spitze und Probe und der extern aufgebrauchten Federkraft F_C des Cantilevers zusammensetzt, von 87,5 nN sowie die relative Luftfeuchte r.F. von 30% gewählt. Die Abrisskraft F_A wurde jeweils begleitend aus Kraft-Weg-Kurven bestimmt. Um für alle Reibungsversuche möglichst konstante Ausgangsbedingungen zu schaffen bzw. um den Einfluss etwaiger Spitzenveränderungen durch eine vorhergehende Messung (Gedächtniseffekt [51,233]) zu minimieren, wurde vor jeder Reibungsmessung ein Vorversuch mit einer Normalkraft von etwa 10 nN durchgeführt. Als Sonden spitzen wurden standardmäßig durch eine Einfahrprozedur abgerundete Si-Spitzen ver-

wendet. Der Einfahrvorgang erfolgte hierbei im Kontakt zu der Si(111)-Probe unter Standardbedingungen, jedoch abweichend davon bei der höheren Normalkraft F_N von 100 nN sowie über den Gleitweg s_g von 15 mm (750 Übergleitungen).

In weiterführenden Versuchsreihen wurde die Normalkraft F_N in Schritten von 12,5 nN zwischen 12,5 und 87,5 nN variiert und die relative Luftfeuchte r.F. auf Werte von 2, 10, 30, 50 sowie 70% eingestellt, wobei die Versuche jeweils in der Reihenfolge aufsteigender Luftfeuchte durchgeführt wurden. Zur Bestimmung des Einflusses der Spitzengeometrie wurden Si-Spitzen gezielt verrundet bzw. abgeplattet. Die Variation der Probenmorphologie erfolgte anhand der sich topographisch relativ stark unterscheidenden Si(111)- sowie Si(100)-Probenoberflächen.

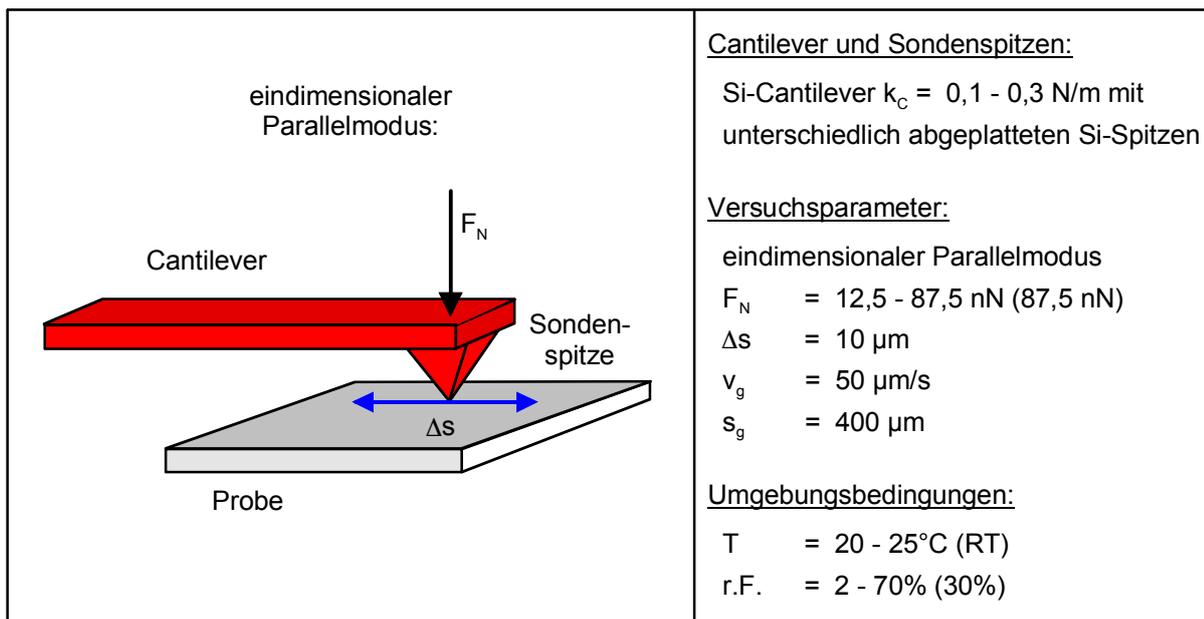


Bild 2.10: Tribosystem Si-Spitze/Probenoberfläche und Versuchsparameter.

Im Tribosystem Diamant-Spitze/Probenoberfläche (**Bild 2.11**) wurde zusätzlich nach Ende der Reibungskraftmessungen eine quantitative Bestimmung des linearen Verschleißbetrags W_1 auf den tribologisch beanspruchten Probenoberflächen durchgeführt. Da aus diesem Grund eine höhere vertikale Wegauflösung notwendig war, wurde das AFM-Discoverer verwendet. Aufgrund eines kleineren maximalen lateralen Rasterbereichs im AFM-Discoverer wurde die Hublänge bei den mikrotribologischen Versuchen auf $5 \text{ }\mu\text{m}$ beschränkt. Die Untersuchungen an den unbehandelten und thermisch oxidierten Proben wurden im zweidimensionalen Parallelmodus durchgeführt. Der Cantilever wurde hierbei parallel zu seiner Längsachse einmal reversierend mit einer Gleitgeschwindigkeit v_g von $10 \text{ }\mu\text{m/s}$ über einer Hublänge Δs von $5 \text{ }\mu\text{m}$ verfahren und anschließend 25 nm seitlich versetzt, um ständig unbeanspruchte bzw. unverschlissene Oberflächenbereiche in die Kontaktzone zu bringen. Diese Prozedur wurde 200-mal wiederholt, wodurch ein quadratischer Rasterbereich von $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ abgetastet wurde und der Gleitweg $s_g = 2 \text{ mm}$ betrug. Die dreiseitige pyramidenförmige Diamant-Spitze

war hierbei so orientiert, dass eine der drei Pyramidenkanten in Richtung des Vorlaufs und eine Pyramidenfläche in Richtung des Rücklaufs zeigte. Anschließend wurde eine Oberflächentopographie (im Normalmodus bei der Normalkraft $F_N = 200 - 500 \text{ nN}$) der tribologisch beanspruchten Probenstelle und ihrer Umgebung über einen Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ aufgezeichnet. Begleitend zur Oberflächentopographie wurde eine Reibungs-kontrast-Messung durchgeführt (siehe nächstes Teilkapitel).

Im Rahmen der tribologischen Untersuchungen mit der Diamant-Spitze wurden als Standardbedingungen die relative Luftfeuchte r.F. von 30% sowie die Normalkraft F_N von $60 \mu\text{N}$ gewählt, wobei die Abrisskraft F_A durch die vorherige Bestimmung aus Kraft-Weg-Kurven berücksichtigt wurde. Die Federkonstante k_C wurde auf den Wert von $50,0 \text{ N/m}$ bei einer Länge L_C des Stahl-Cantilevers von $1148 \mu\text{m}$ eingestellt.

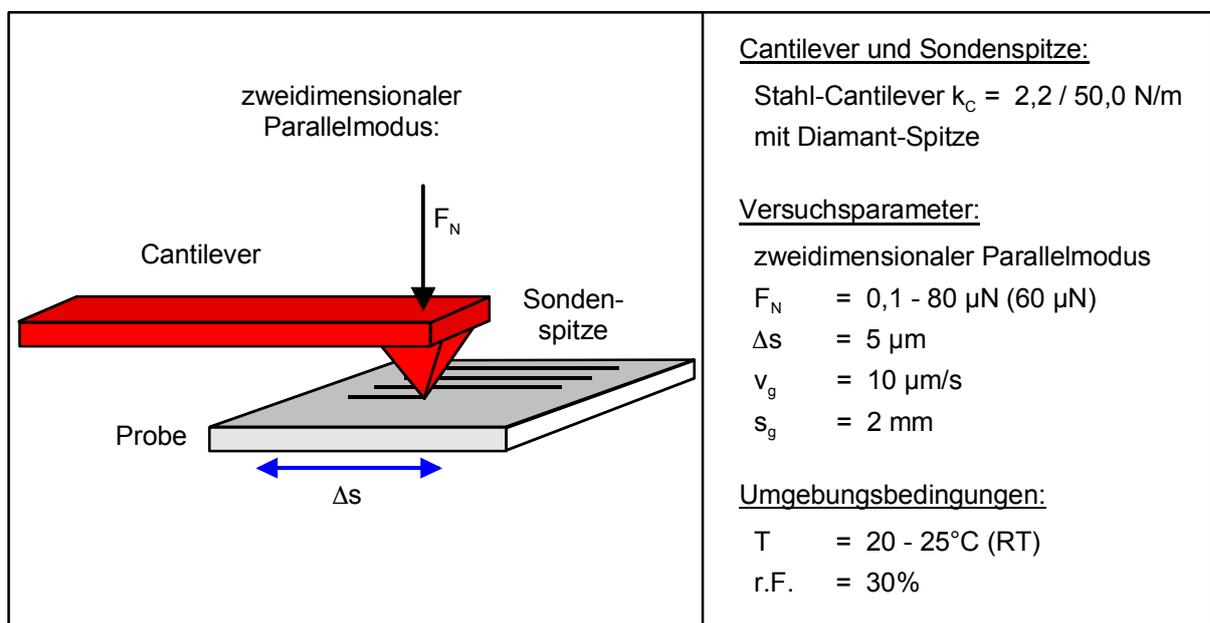


Bild 2.11: Tribosystem Diamant-Spitze/Probenoberfläche und Versuchsparemeter.

Auf den beiden Proben Si(111) sowie SiC-SiO (**Tabelle 2.3**) wurde darüber hinaus der Normalkrafteinfluss im Bereich von $0,1$ bis $80 \mu\text{N}$ untersucht. Zur zuverlässigen Einstellung von Werten der Normalkraft unter $10 \mu\text{N}$ wurde eine kleinere Federkonstante k_C mit einem Wert von $2,2 \text{ N/m}$ ($L_C = 3250 \mu\text{m}$) gewählt.

Die Berechnung der Reibungskraft F_R erfolgte anschließend mittels der während der Reibungsmessung aufgezeichneten Topographiedaten gemäß **Gleichung 2.11** aus der Differenz Δh der Topographiehöhen (vertikale Piezostellelement-Position) zwischen Vorlauf und Rücklauf, der Federkonstante k_C und der Länge L_C des Cantileverbalkens sowie der Länge der Sondenspitze L_S nach [32,234]:

$$F_R = \frac{\Delta h \cdot k_C \cdot L_C}{L_S} \quad (2.11)$$

Die Reibungszahl μ wurde aus der Reibungskraft F_R und der Normalkraft F_N (**Gleichung 2.9**) bestimmt:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2.12)$$

Die angegebenen Werte der Reibungskraft F_R und der Reibungszahl μ wurden bei den Untersuchungen im System Si-Spitze/Probe jeweils als Mittelwerte aus mindestens 4 Einzelmessungen bzw. im System Diamant-Spitze/Probe aus einer Messung errechnet, angegebene Fehlerbalken entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die Normalkraft F_N wurde bei den Reibungsmessungen mit den Si-Spitzen mit einer Toleranz von ± 4 nN und mit der Diamant-Spitze im Normalkraftbereich von 0,1 - 1 μ N mit $\pm 0,05$ μ N, bis 7,5 μ N mit $\pm 0,2$ μ N sowie von 10 - 80 μ N mit ± 2 μ N eingestellt.

Ritzversuche

Mit der Diamant-Spitze wurden zusätzlich Ritzversuche als Einzel- und Mehrfachübergleitungen (1- bis 5-fach) auf den unbehandelten sowie thermisch oxidierten Probenoberflächen durchgeführt, wobei der Cantilever abweichend von den Standardbedingungen der Reibungsmessungen nach einer einzelnen reversierenden Übergleitung (Gleitweg $s_g = 10$ μ m) um 1,25 μ m seitlich versetzt wurde. Anschließend wurden 2 reversierende Übergleitungen durchgeführt und der Cantilever erneut seitlich versetzt. Diese Prozedur wiederholte sich schließlich für jeweils 3, 4 und 5 reversierende Übergleitungen. Die dreiseitige, pyramidenförmige Diamant-Spitze war bei den Furchungsversuchen wie bei den Reibungsmessungen folgendermaßen orientiert: Eine der drei Pyramidenkanten zeigte in Richtung des Vorlaufs und eine Pyramidenfläche in Richtung des Rücklaufs. Am Ende dieses Ritztests waren 5 voneinander getrennte, parallele Furchen entstanden. Diese wurden anschließend topographisch abgebildet. Eine Angabe von Reibungskraftwerten bei den Furchungsversuchen erfolgte nicht, da die entsprechenden Messwerte bei der Auswertung von Einzelübergleitungen und steuerungsbedingt bei der jeweils ersten Übergleitung jeder Furche zu stark streuten und demzufolge keinerlei Tendenzen erkenntlich waren. Bei den Versuchen wurde jedoch die bleibende Furchentiefe t_F analog der in **Bild 2.9** dargestellten Messmethode zur Bestimmung der bleibenden Eindringtiefe t_H bei den Härtemessungen ermittelt. Die angegebenen Werte der bleibenden Furchentiefe entsprechen Mittelwerten aus mindestens 2 unabhängigen Messungen.

Die tribologischen Untersuchungen sowie die Furchungsversuche mit der Diamant-Spitze wurden nach Beendigung der Härtemessungen mit derselben Spitze durchgeführt, um eine Verfälschung der Messergebnisse aufgrund einer Veränderung der Spitzenendgeometrie während der Nanoindenterversuche auszuschließen. Aus der Literatur [235,236] ist bekannt, dass eine große Anzahl von Übergleitungen, insbesondere auf sehr harten Probenoberflächen, zu einem Verschleiß der Diamant-Spitze führen kann. Deswegen wurde vor den tribologischen und Furchungsuntersuchungen eine Einfahrprozedur der Diamant-Spitze auf der

SiC-SiO-Probe unter Standardbedingungen, abweichend davon im eindimensionalen Parallelmodus über einen Gleitweg von 600 μm (60 reversierende Übergleitungen), ausgeführt. Im Anschluss wurden zuerst die Furchungsversuche und nachfolgend die tribologischen Untersuchungen im zweidimensionalen Parallelmodus in der Reihenfolge aufsteigender Normalkraft durchgeführt. Zudem wurde die Geometrie der eingefahrenen Diamant-Spitze regelmäßig anhand von Furchungsversuchen auf der Referenzprobe Si(111) sowie anhand rasterkraftmikroskopischer Topographieabbildungen der Diamant-Spitze untersucht.

Reibungskontrastmessungen

Die Bestimmung von Oberflächentopographien (siehe **Bild 2.5**) erfolgte durch das zeilenweise Abtasten eines quadratischen Rasterfeldes, dessen Rasterlinien stets senkrecht zur Längsachse des Cantilevers orientiert waren (zweidimensionaler Normalmodus). Die durch Reibung zwischen Spitze und Probe bedingte Lateralkraft verursachte folglich eine Torsionsauslenkung des Cantilevers. Bei der Reibungskontrastmessung wurde zusätzlich zum Topographiesignal (geregelttes Differenzsignal zwischen den beiden oberen und den beiden unteren Segmenten der 4-Segment-Photodiode) das Differenzsignal zwischen den beiden linken und den beiden rechten Diodensegmenten als Maß für die Torsionsauslenkung und damit auch als Maß für die Lateralkraft aufgezeichnet (**Bild 2.12**). Reibungskontrastmessungen erfolgten unter den gleichen Standardbedingungen wie die topographischen Abbildungen (siehe Kapitel 2.3.2.1) und wurden begleitend zu den Reibungskraftmessungen zur Charakterisierung tribologisch beanspruchter Probenstellen durchgeführt. Als Ergebnis wurden jeweils 2 Reibungskontrastabbildungen der entsprechenden Probenstelle erstellt: eine in Vor- und eine in Rücklaufrichtung.

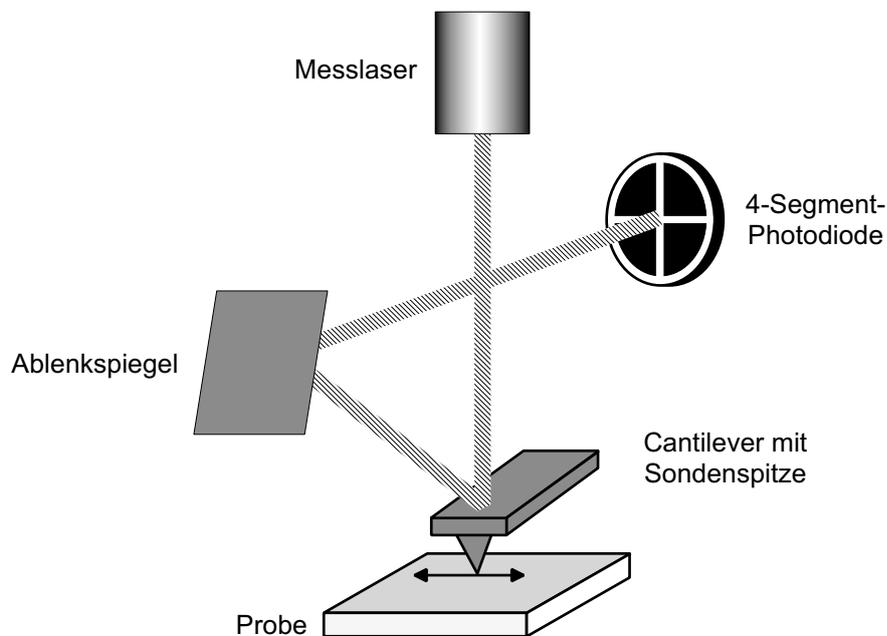


Bild 2.12: Schematische Darstellung der Reibungskontrastmessung.

3 Versuchsergebnisse

3.1 Oberflächeneigenschaften

An den verschiedenen unbehandelten und thermisch voroxidierten 6H-SiC- sowie a-SiO₂-, Si(111)- und Si(100)-Proben (**Tabelle 2.3**) wurden mikroanalytische, oberflächentopographische und Benetzungsuntersuchungen sowie Ritz- und Nanohärteeindruckversuche gemäß **Tabelle 3.1** durchgeführt. Zum Vergleich wurden darüber hinaus die Mikrohärtigkeit und der E-Modul der unbehandelten Proben SiC-C0, SiC-Si0 und Si(111) sowie der thermisch oxidierten Probe SiC-Si10h3/4 bei einer deutlich höheren Normalkraft bestimmt.

	SiC-C0	SiC-Si0	SiC-Si6	SiC-Si10	SiC-Si10h3/4	SiC-Si10h10	SiC-Si10H	a-SiO ₂	Si(111)	Si(100)
Chemische Zusammensetzung	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Oberflächentopographie	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Benetzungsverhalten	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Furchungsverhalten	•	•	•	•	•	•		•	•	
Nanohärte	•	•	•	•		•		•	•	
Mikrohärtigkeit und E-Modul	•	•			•				•	

Tabelle 3.1: Durchgeführte Untersuchungen (•) zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Proben.

3.1.1 Chemische Zusammensetzung

Bild 3.1 zeigt beispielhaft die AES-Spektren einer SiC-Si10-Probe, aufgenommen an der Oberfläche bzw. nach einem Abtrag von 10 nm. In den Spektren dominieren die Si_{KLL}-, Si_{LMM}-, O_{KLL}- sowie C_{KLL}-Peaks. Der Ar_{LMM}-Peak im AES-Spektrum nach dem Abtrag (**Bild 3.1b**) ist auf die teilweise Einlagerung der beim Sputterprozess verwendeten Argonionen auf Zwischengitterplätzen in oberflächennahen Probenbereichen und nicht auf die chemische Zusammensetzung der Probenoberflächen bzw. ihrer Substrate zurückzuführen.

Die mikroanalytischen Ergebnisse der a-SiO₂-Probe und der unbehandelten bzw. thermisch oxidierten 6H-SiC-Proben sind anhand von AES-Tiefenprofilen der Peaks Si_{KLL}, Si_{LMM}, O_{KLL} sowie C_{KLL} in **Bild 3.2** dargestellt, wobei die Peakenergien als Parameter zusätzlich zur Elementbezeichnung angegeben wurden. Aus der berücksichtigten Form (Peak-Shape) bzw. Ver-

schiebung (Peak-Shift) der Peakenergien konnten folglich Rückschlüsse auf den chemischen Bindungszustand der entsprechenden Elemente gezogen werden.

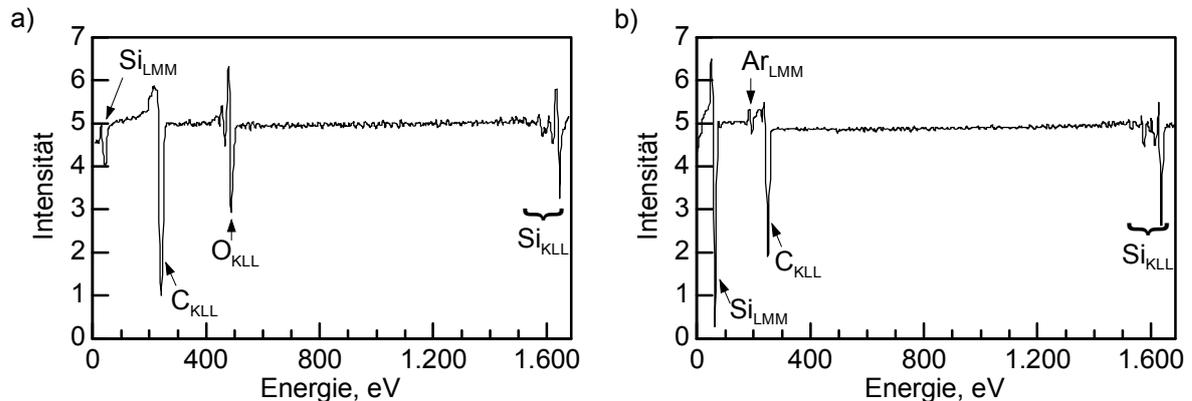


Bild 3.1: AES-Spektren der SiC-Si10-Probe (a) an der Oberfläche und (b) nach einem Abtrag von 10 nm.

Die hauptsächlich im oberflächennahen Bereich der SiC-Proben (**Bild 3.2e - h**) mit hoher Intensität auftretenden Peaks $\text{Si}_{1622\text{eV}}$ und $\text{O}_{507\text{eV}}$ wurden durch Kalibrierung mit der a-SiO₂-Probe (**Bild 3.2a**) auf eine SiO_x-Oxidschicht sowie die mit zunehmender Sputtertiefe auf einen Schwellenwert ansteigenden Peaks $\text{Si}_{1615\text{eV}}$ und $\text{C}_{273\text{eV}}$ auf das Substrat der 6H-SiC-Proben zurückgeführt. Eine Verschiebung der Peakenergie von $\text{Si}_{1622\text{eV}}$ zu $\text{Si}_{1618\text{eV}}$ wurde bei den unbehandelten Proben SiC-C0 bzw. SiC-Si0 (**Bild 3.2b** und **c**) sowie zu $\text{Si}_{1620\text{eV}}$ bei der Probe SiC-Si6 (**Bild 3.2d**) dadurch verursacht, dass durch die Austrittstiefe der Augerelektronen von 1 bis 3 nm gleichzeitig Signale aus der Oxidschicht an der Probenoberfläche ($\text{Si}_{1622\text{eV}}$) sowie aus dem darunter befindlichen SiC-Substrat ($\text{Si}_{1615\text{eV}}$) detektiert wurden. Entsprechend der linearen Mischungsregel variierten somit die gemessenen Peakenergien.

Die Oxidschichtdicken der Proben wurden aus der abnehmenden Intensität des Peaks $\text{O}_{507\text{eV}}$ nach dem 80%/20%-Verfahren berechnet, d. h. die Grenze zwischen Oxidschicht und Substrat wurde durch den arithmetischen Mittelwert der Sputtertiefen bei 80% und 20% Intensität festgelegt. Eine Kalibrierung der Werte erfolgte über die Abtragsrate der 100 nm dicken Oxidschicht der a-SiO₂-Probe (**Bild 3.2a**). Die Ergebnisse zeigten, dass die natürlichen Oxidschichten auf den unbehandelten SiC-Si0- und SiC-C0-Proben (**Bild 3.2b** und **c**) mit jeweils $1,0 \pm 0,5$ nm die geringsten Dicken aufwiesen. Dagegen nahmen die Oxidschichtdicken mit zunehmender Glühzeit während der thermischen Vorbehandlung von $1,5 \pm 0,5$ nm bei 625°C (SiC-Si6, **Bild 3.2d**) auf $3,0 \pm 0,5$ nm bei 1050°C (SiC-Si10 bzw. SiC-Si10H, **Bild 3.2e** und **f**) zu. Eine Zunahme der Oxidschichtdicken erfolgte ebenfalls mit zunehmender Glühzeit bei 1050°C in der Reihenfolge SiC-Si10 mit $3,0 \pm 0,5$ nm, SiC-Si10h3/4 mit $8,0 \pm 1,5$ nm sowie SiC-Si10h10 mit 38 ± 5 nm (siehe **Bild 3.2e, g** und **h**). Obwohl für die SiC-C0- und SiC-Si0-Proben mittels 80%/20%-Verfahrens aufgrund der begrenzten Auflösung von $\pm 0,5$ nm kein Oxidschichtdickenunterschied festgestellt werden konnte, besaß die SiC-C0-Probe ein um 30% höheres Intensitätsverhältnis $\text{O}_{507\text{eV}}(\text{Oberfläche})/\text{C}_{273\text{eV}}(\text{Substrat})$ (**Bild 3.2b**

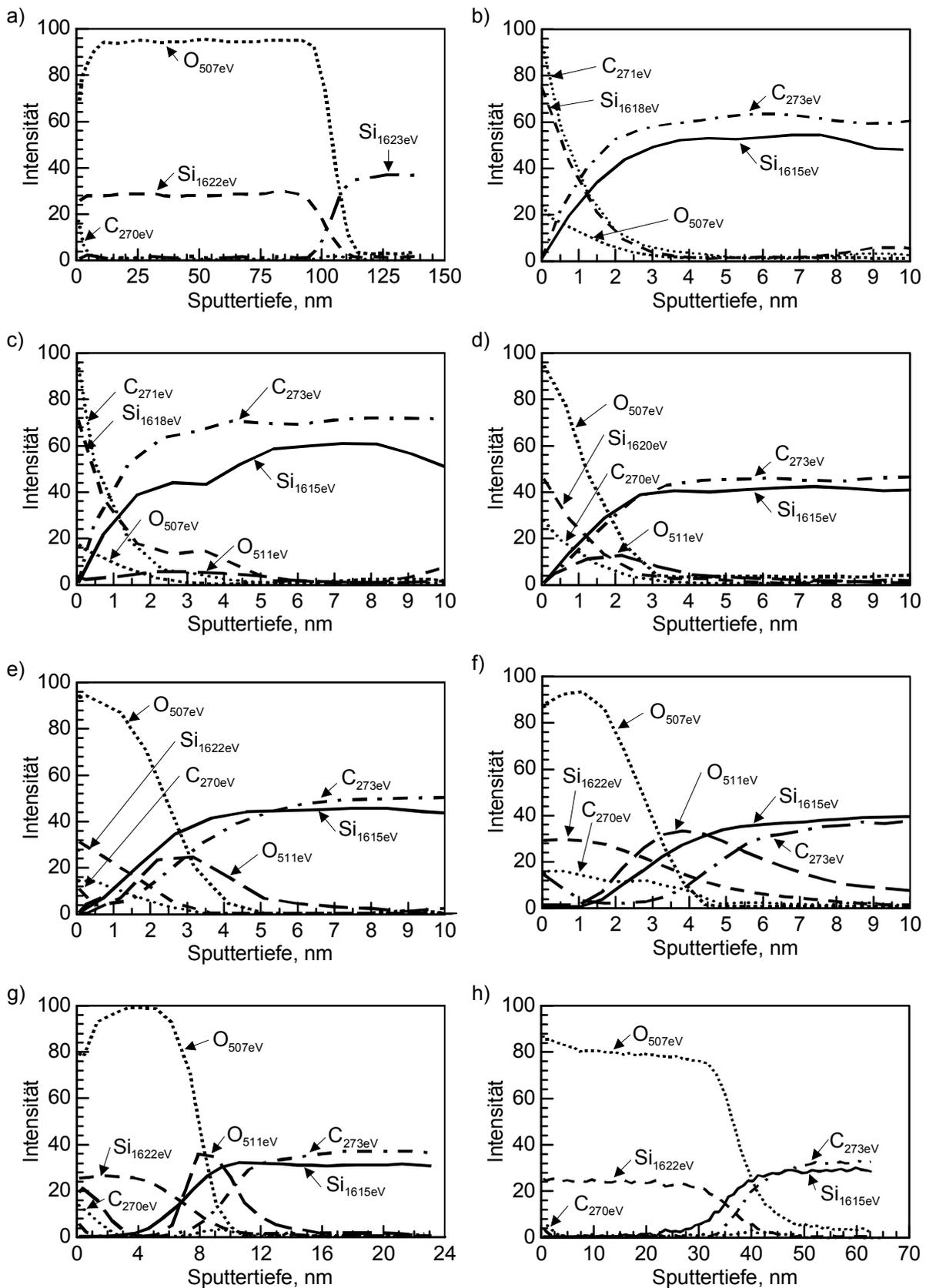


Bild 3.2: AES-Tiefenprofile der unbehandelten (a) a-SiO₂-, (b) SiC-C0- und (c) SiC-Si0-Proben sowie der thermisch voroxidierten Proben (d) SiC-Si6, (e) SiC-Si10, (f) SiC-Si10H, (g) SiC-Si10h3/4 und (h) SiC-Si10h10.

und c). Dies deutet darauf hin, dass die SiC-C0-Probe, aufgrund ihrer um etwa den Faktor 2 höheren Oxidationsrate, auch bei Raumtemperatur eine geringfügig größere Oxidschichtdicke besitzt als die SiC-Si0-Probe.

Auf fast allen SiC-Proben wurde außerdem ein zusätzlicher Sauerstoffpeak ($O_{511\text{eV}}$) an der Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und dem SiC-Substrat detektiert, der mit zunehmender Oxidschichtdicke deutlicher aufgelöst werden konnte (**Bild 3.2c - g**). Die SiC-Si10h10-Probe (**Bild 3.2h**) hingegen wies an der Grenzfläche keinen Sauerstoffpeak auf, was durch einen nicht vollständig homogenen Abtrag der vergleichsweise dicken Oxidschicht während der Tiefenprofilmessung und einen folglich diffusen Übergang an der Grenzfläche bedingt sein könnte. Die Tiefenprofilanalyse der SiC-C0-Probe zeigte an der Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat ebenfalls keinen Sauerstoffpeak.

Alle SiC-Proben wiesen zudem einen Kohlenstoffpeak ($C_{270\text{eV}}$) an der Oberfläche auf, der für Proben mit Oxidschichtdicken kleiner 2 nm – bedingt durch die gleichzeitige Detektion von Augerelektronen des SiC-Substrats ($C_{273\text{eV}}$) – zu höheren Energien verschoben war. Die mit der linearen Mischungsregel korrigierten Intensitätsverhältnisse $C_{270\text{eV}}(\text{Oberfläche})$ zu $C_{273\text{eV}}(\text{Substrat})$ sind in **Bild 3.4b** für die untersuchten Proben zusammengefasst. Hierbei zeigte sich auf den SiC-Proben eine deutliche Abnahme des Intensitätsverhältnisses in der Reihenfolge der Proben SiC-C0, SiC-Si0, SiC-Si6, SiC-Si10H, SiC-Si10, SiC-Si10h3/4 und SiC-Si10h10 (**Bild 3.2b - h**). D. h. mit Ausnahme der SiC-C0-Probe nahm das Intensitätsverhältnis mit zunehmender Oxidschichtdicke ab, wobei für die bei 1050°C voroxidierten Proben die Unterschiede sehr gering ausfielen.

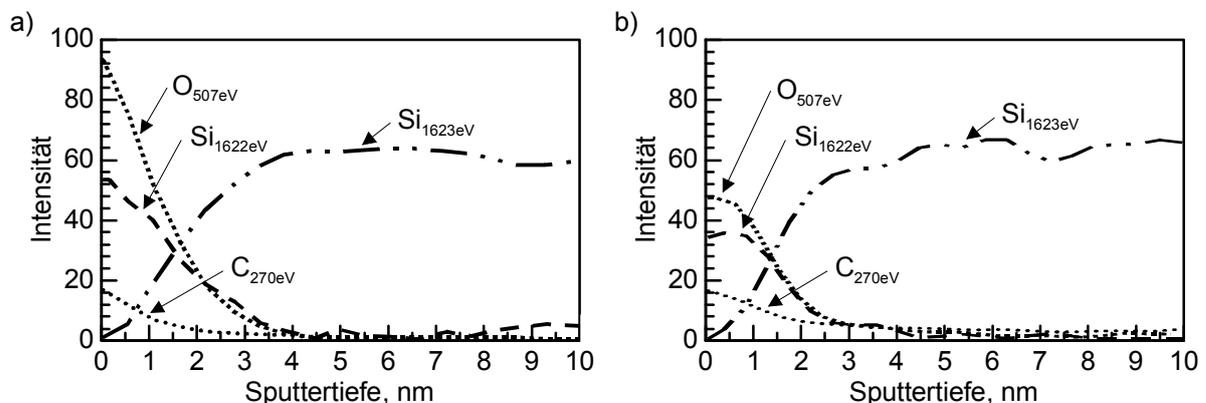


Bild 3.3: AES-Tiefenprofile der unbehandelten (a) Si(111)- und (b) Si(100)-Proben.

In **Bild 3.3** sind die AES-Tiefenprofile der beiden Si-Proben Si(111) und Si(100) abgebildet. Auf deren Probenoberflächen konnten, ebenso wie auf denen der SiC-Proben, mit Hilfe der Peaks $Si_{1622\text{eV}}$ und $O_{507\text{eV}}$ SiO_x -Oxidschichten nachgewiesen werden. Die geringe Energieverschiebung zwischen dem oxidischen $Si_{1622\text{eV}}$ -Peak der Probenoberflächen und dem des Si-Substrats (1623eV) von nur 1 eV konnte hierbei sehr gut aufgelöst werden, wie aus dem parallelen Anstieg des $Si_{1623\text{eV}}$ -Peaks bzw. Abfall des $O_{507\text{eV}}$ -Peaks ersichtlich ist. Auf den Probenoberflächen wurden zudem jeweils geringe Intensitäten des $C_{270\text{eV}}$ -Peaks festgestellt. Die natürlichen Oxidschichten auf den Si-Proben besaßen mit Werten von jeweils

$1,5 \pm 0,5$ nm, berechnet nach dem 80%/20%-Verfahren, aufgrund von höheren Oxidationsraten größere Schichtdicken als die der unbehandelten SiC-Proben.

In **Bild 3.4** sind mit den Oxidschichtdicken und den Intensitätsverhältnissen $C_{270\text{eV}}(\text{Oberfläche})$ zu $C_{273\text{eV}}(\text{Substrat})$ die wichtigsten quantitativen Ergebnisse der verschiedenen Proben bei den mikroanalytischen Untersuchungen zusammengefasst.

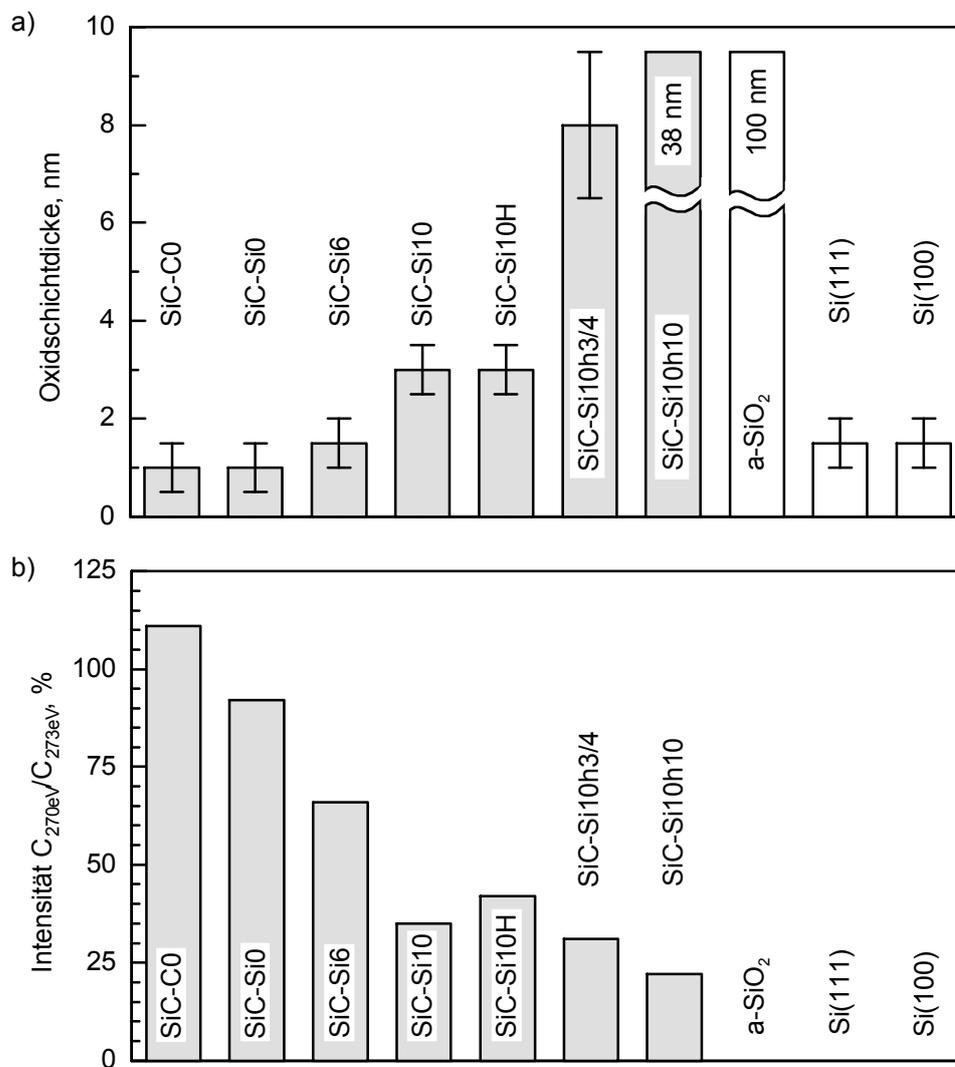


Bild 3.4: Aus AES-Tiefenprofilen ermittelte (a) Oxidschichtdicken und (b) relative Intensitäten der oberflächennahen Kohlenstoffteaks $C_{270\text{eV}}$ der verschiedenen Proben, normiert auf die Intensitäten der $C_{273\text{eV}}$ -Peaks der Substrate.

3.1.2 Oberflächentopographie

Zur Charakterisierung der geometrischen Oberflächenmerkmale und zur Bestimmung von Rauheitskennwerten wurden auf den unbehandelten bzw. thermisch voroxidierten Proben topographische Oberflächenabbildungen über Rasterbereiche von 10×10 sowie $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ mit standardmäßig eingefahrenen Si-Sondenspitzen im AFM-Discoverer aufgezeichnet.

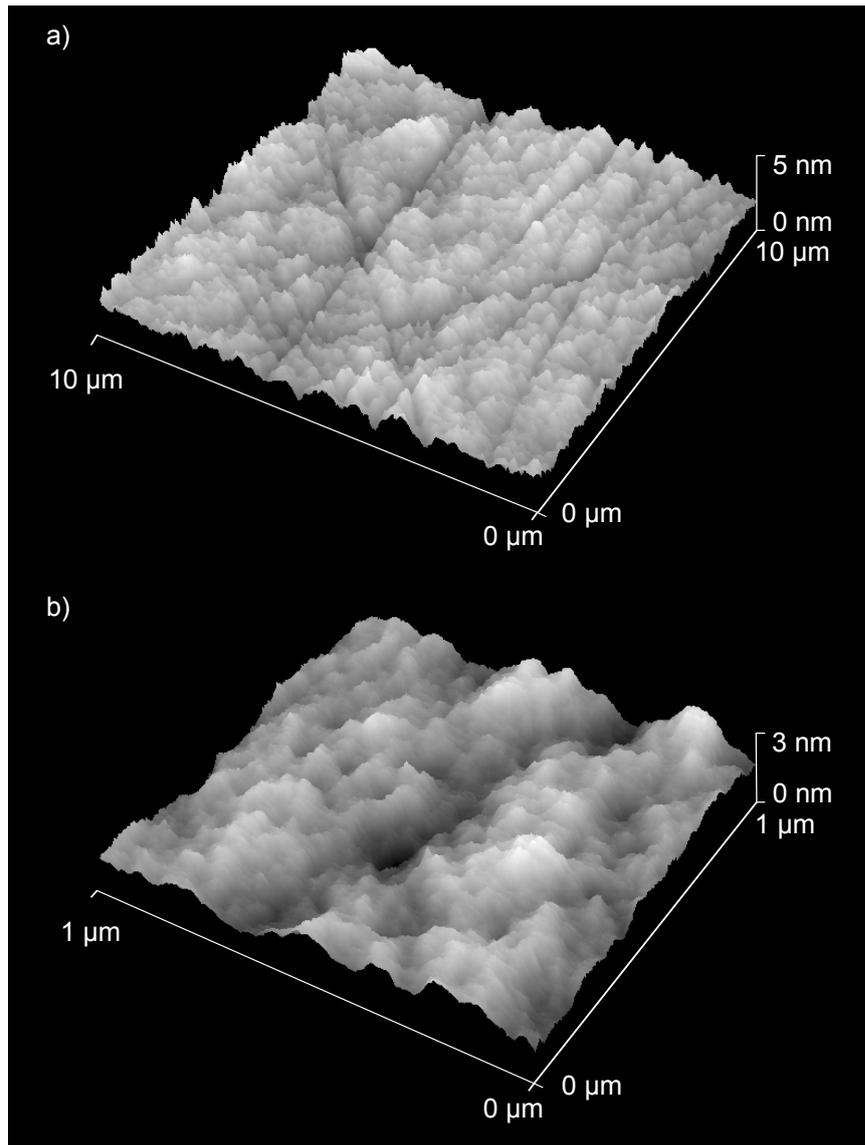


Bild 3.5: Oberflächentopographien der SiC-SiO-Probe über einen Rasterbereich von (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Bild 3.5 zeigt die Oberflächentopographien eines $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ sowie $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ großen Probenbereichs auf einer SiC-SiO-Oberfläche mit einer lateralen Punktauflösung von 50 bzw. 5 nm. Auf der SiC-SiO-Oberfläche waren neben homogen verteilten Rauheitskuppen deutlich ausgeprägte Polierriefen erkennbar (**Bild 3.5a**). Die Polierriefen wiesen keine Vorzugsorientierung auf und besaßen statistisch verteilte Riefentiefen. In der hochauflösenden Topographie (**Bild 3.5b**) waren die Polierriefen aufgrund ihrer, im Bezug zur Bildgröße, relativ großen Breite kaum zu erkennen, und die Oberfläche wurde von flachkuppigen Erhöhungen dominiert. Die aus der jeweiligen Gesamtfläche berechneten R_a -Werte betragen für einen Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ im Mittel $0,40 \pm 0,05 \text{ nm}$ bzw. für $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ $0,30 \pm 0,05 \text{ nm}$, die R_t -Werte wurden typischerweise zu 5,0 bzw. 3,0 nm bestimmt. Insbesondere über einen Rasterbereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ schwankten die R_t -Werte bedingt durch vereinzelte, verhältnismäßig tiefe Riefen beträchtlich.

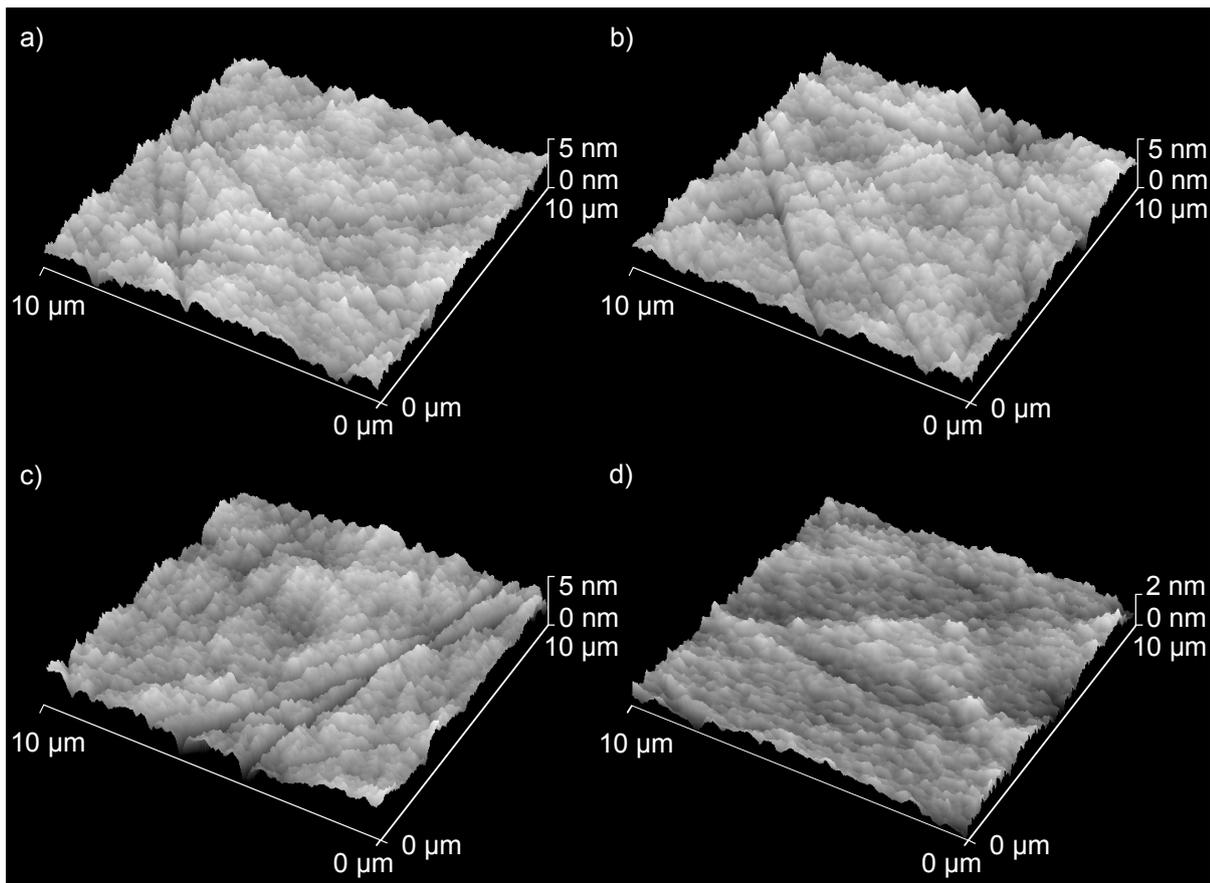


Bild 3.6: Oberflächentopographien der SiC-Proben (a) SiC-C0, (b) SiC-Si6 und (c) SiC-Si10 sowie der (d) a-SiO₂-Probe über einen Rasterbereich von 10 x 10 μm².

Die Oberflächen der unbehandelten SiC-C0-Probe (**Bild 3.6a**) sowie der thermisch oxidierten SiC-Proben (beispielhaft sind die Topographien der SiC-Si6- (**Bild 3.6b**) bzw. SiC-Si10-Probe (**Bild 3.6c**) abgebildet) wurden ebenso wie die der SiC-Si0-Probe von homogen verteilten Rauheitskuppen sowie Polierriefen geprägt und wiesen in Form und Verteilung nahezu identische Topographien auf. Die über einen Rasterbereich von jeweils 10 x 10 μm² (Punktauflösung 50 nm) ermittelten R_a -Werte betragen für die unbehandelten SiC-C0- und SiC-Si0-Proben $0,40 \pm 0,05$ nm. Mit zunehmender Glühtemperatur während der Oxidationsbehandlung nahmen sie geringfügig auf $0,45 \pm 0,05$ nm für SiC-Si6 bzw. auf $0,50 \pm 0,05$ nm für die verschiedenen bei 1050°C voroxidierten SiC-Proben zu. Die R_t -Werte der verschiedenen unbehandelten und thermisch oxidierten SiC-Proben zeigten hingegen keine messbare Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung sowie den kristallographischen Oberflächenebenen (0001) bzw. (000 $\bar{1}$). Sie lagen stets bei Werten von $5,0 \pm 1,5$ nm, wobei die Schwankungsbreite vor allem durch die unterschiedlich tiefen Polierriefen bestimmt wurde.

Die Oberfläche der a-SiO₂-Probe (**Bild 3.6d**) besaß dagegen einen vergleichsweise kleinen R_a -Wert von $0,20 \pm 0,05$ nm sowie eine flachkuppige Topographie mit muldenförmigen Vertiefungen sowie rundlichen Erhöhungen mit Durchmessern von etwa 200 - 400 nm. Die R_t -Werte lagen etwa im Bereich von $2,0 \pm 0,5$ nm.

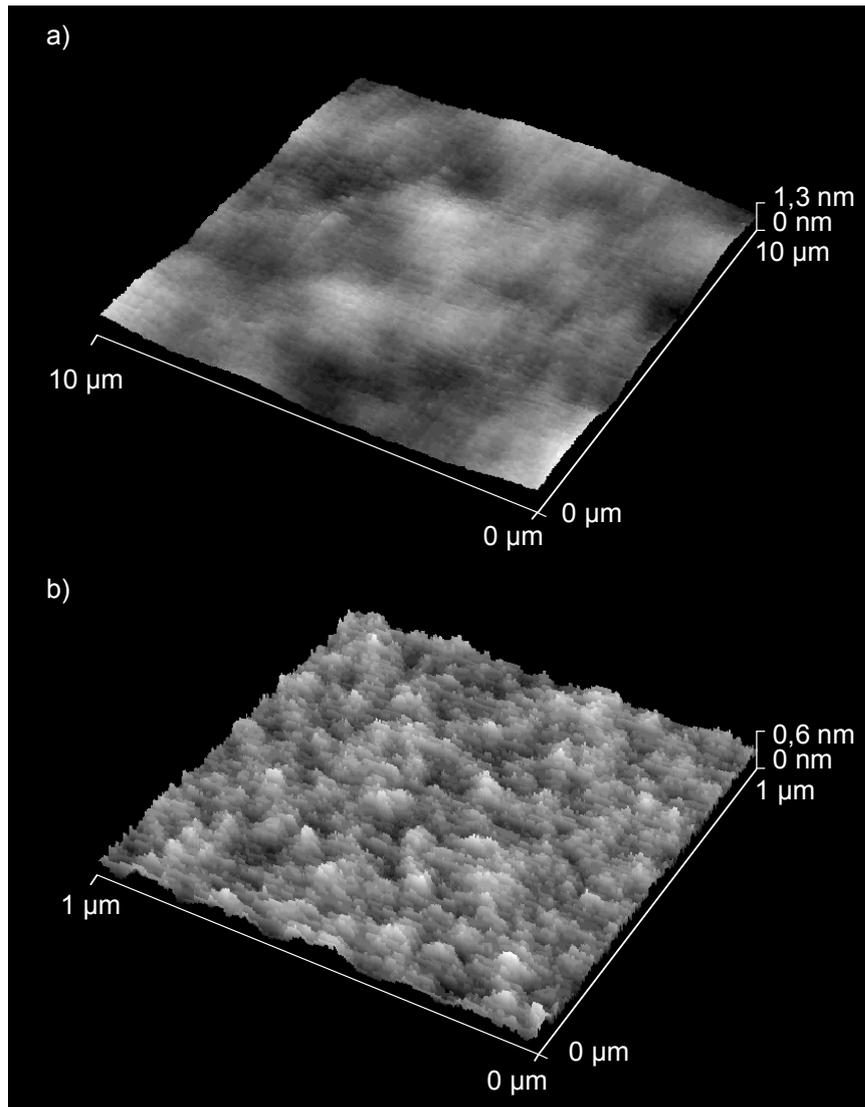


Bild 3.7: Oberflächentopographien der Si(111)-Probe über einen Rasterbereich von (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

In **Bild 3.7** sind die Oberflächentopographien der Si(111)-Probe über die Rasterbereiche von 10×10 sowie $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ dargestellt. Die Probenoberfläche (**Bild 3.7a**) wies hierbei eine nahezu atomar ebene Topographie mit flach ansteigenden Rauheitshügeln auf, wohingegen in der Hochauflösung (**Bild 3.7b**) rundliche Erhöhungen mit lateralen Abmessungen von 50 - 100 nm die Probenoberfläche prägten. Die Oberfläche besitzt möglicherweise eine noch feinere Struktur, die jedoch, bedingt durch den endlichen Spitzenradius der Sondenspitze, nicht weiter aufgelöst werden konnte. Die R_a -Werte lagen für den Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ im Mittel bei $0,10 \pm 0,05 \text{ nm}$ bzw. für $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bei $0,05 \pm 0,02 \text{ nm}$ sowie die mittleren R_t -Werte bei $1,25 \pm 0,25 \text{ nm}$ bzw. $0,50 \pm 0,20 \text{ nm}$. Die Si(111)-Oberfläche wies damit die niedrigsten R_a - und R_t -Werte aller untersuchten Proben auf.

Bild 3.8 zeigt die Oberflächentopographien der Si(100)-Probe über die Rasterbereiche von 10×10 sowie $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Die Oberflächentopographie (**Bild 3.8a**) bestand im Gegensatz zur Si(100)-Probe aus gleichmäßig verteilten, muldenförmigen Vertiefungen sowie rundlichen

Erhöhungen. In der Hochauflösung (**Bild 3.8b**) wurde die Probentopographie von homogen verteilten, rundlichen Erhöhungen mit Durchmessern von 20 - 100 nm, ähnlich denen der Si(111)-Probe, dominiert. Über den Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ergab sich der mittlere R_a -Wert zu $2,0 \pm 0,6 \text{ nm}$ und über den Bereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ zu $0,3 \pm 0,1 \text{ nm}$ sowie die R_t -Werte zu $12,5 \pm 2,5 \text{ nm}$ bzw. $3,0 \pm 1,0 \text{ nm}$. Die Rauheitskennwerte R_a und R_t der Si(100)-Probe lagen folglich im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben stets deutlich höher.

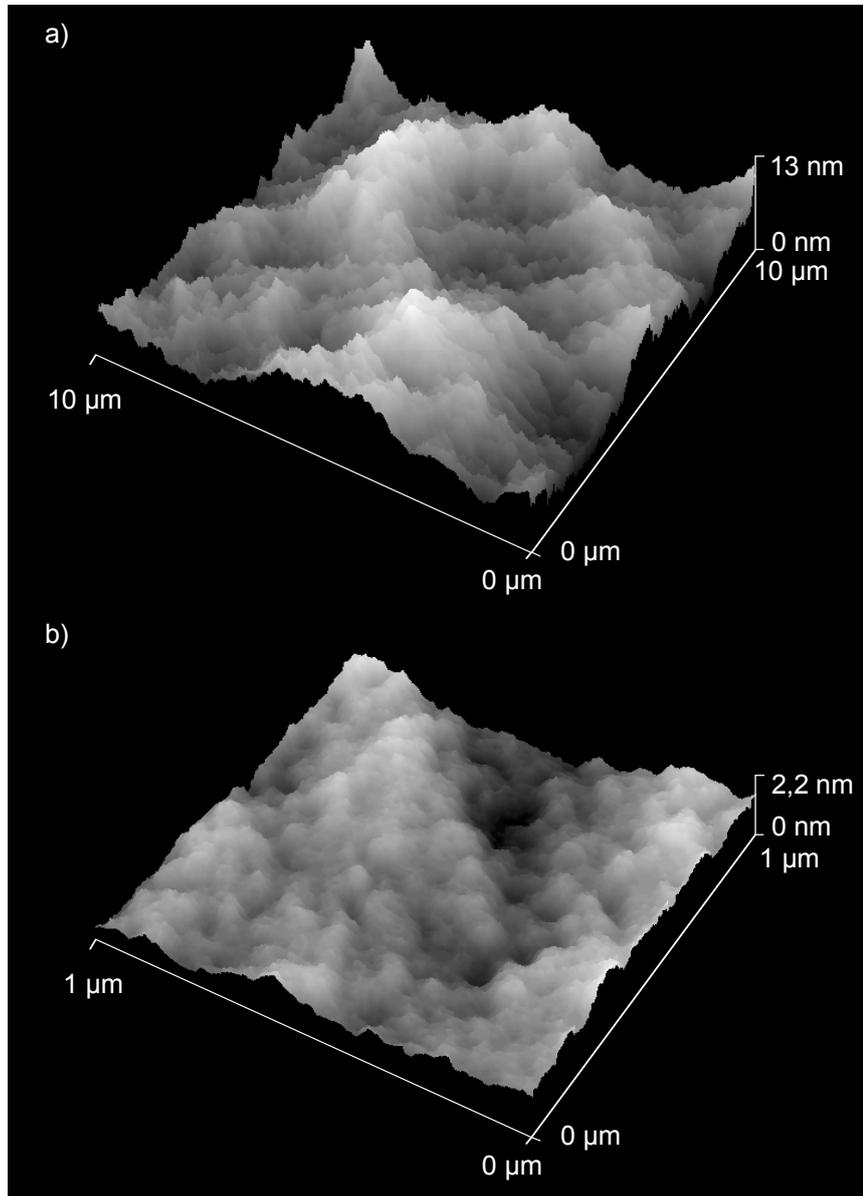


Bild 3.8: Oberflächentopographien der Si(100)-Probe über einen Rasterbereich von (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Die mit den standardmäßig eingefahrenen Si-Sondenspitzen über einen Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ermittelten R_a -Werte der untersuchten Proben sind in **Bild 3.9** zusammengefasst.

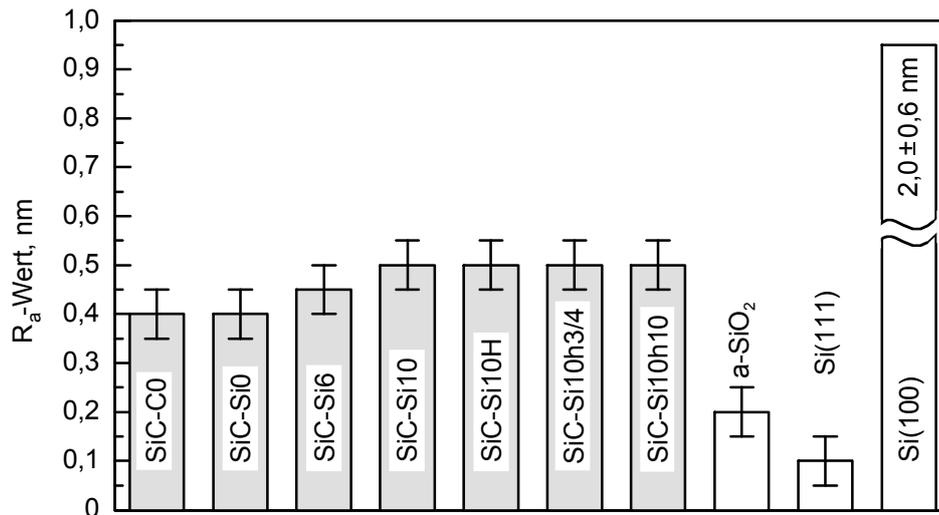


Bild 3.9: Mittelwerte des arithmetischen Mittenrauheits R_a der untersuchten Probenoberflächen für einen Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

3.1.3 Benetzungsverhalten

In **Bild 3.10** sind beispielhaft lichtmikroskopische Aufnahmen von auf den Probenoberflächen der SiC-Si0- bzw. der SiC-Si10-Probe „ruhenden Tropfen“ aus hochreinem, deionisiertem Wasser, 15 s nach ihrer Erzeugung in einer Klimakammer bei 30% r.F., abgebildet. Zusätzlich wurden die ermittelten Benetzungswinkel zwischen den Wassertropfen und den Probenoberflächen von 18 Grad für die SiC-Si0-Probe bzw. 57 Grad für die SiC-Si10-Probe in die Aufnahmen eingezeichnet.

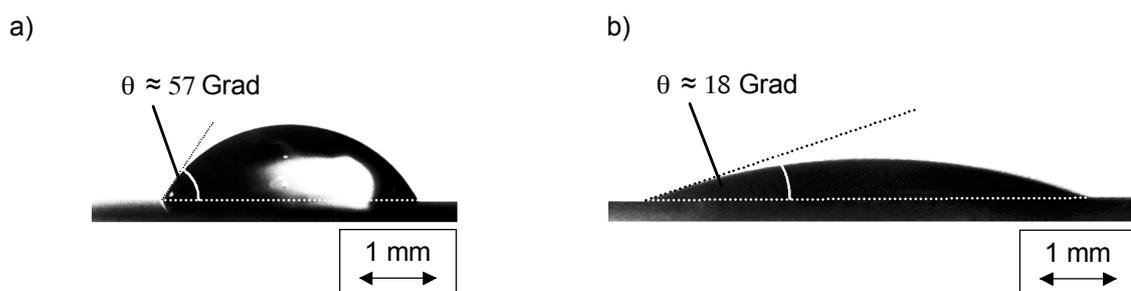


Bild 3.10: „Ruhende Tropfen“ aus Wasser sowie ihre Benetzungswinkel im Kontakt zu den Oberflächen der (a) SiC-Si0- sowie (b) SiC-Si10-Probe.

Die nach dem Verfahren des „ruhenden Tropfens“ zwischen Wasser und den verschiedenen Probenoberflächen unter Standardbedingungen bestimmten mittleren Benetzungswinkel sind in **Bild 3.11** dargestellt. Die Messfehler betragen jeweils ± 3 Grad. Die Benetzungswinkel für die unbehandelten SiC-Proben SiC-Si0 und SiC-C0 lagen bei 19 bzw. 22 Grad. Der Benetzungswinkel nahm mit zunehmender Glüh­temperatur bei der thermischen Oxidationsbehandlung in der Reihenfolge der Proben SiC-Si6 und SiC-Si10 auf 35 bzw. 56 Grad deutlich zu.

Die jeweils bei 1050°C voroxidierten SiC-Proben unterschieden sich trotz verschieden langer Glühzeiten von 15 min bis 10 h in ihren Benetzungswinkeln von 56 Grad für SiC-Si10, 58 Grad für SiC-Si10h3/4 und 57 Grad für SiC-Si10h10 nur unwesentlich voneinander. Die zusätzlich in Wasser ausgelagerte Probe SiC-Si10H wies hingegen, ebenso wie die Si(111)-Probe, einen deutlich geringeren Benetzungswinkel von 30 Grad auf. Für die a-SiO₂-Probe wurde ein Benetzungswinkel von 34 Grad ermittelt.

Wie die Ergebnisse der topographischen Oberflächenabbildungen gezeigt haben, lagen die R_a-Werte auf allen untersuchten Proben in der Größenordnung von Nanometern (**Bild 3.9**) und die maximalen bzw. mittleren Topographiesteigungen lagen unter 2,5 Grad bzw. deutlich unter 1 Grad, so dass die unterschiedlichen Rauheiten der Probenoberflächen zu keiner Verfälschung der gemessenen Benetzungswinkel innerhalb des Messfehlers von ± 3 Grad führen konnten.

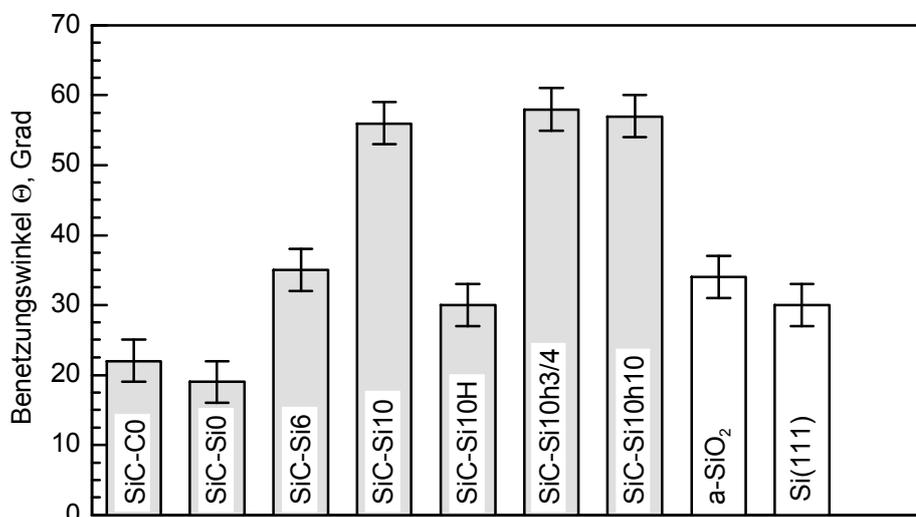


Bild 3.11: Mittelwerte der Benetzungswinkel zwischen Wasser und den untersuchten Probenoberflächen, bestimmt nach dem Verfahren des „ruhenden Tropfens“.

3.1.4 Mikro- und Nanohärte

In **Bild 3.12** sind topographische Abbildungen der mit einer Normalkraft von 100 µN erzeugten Härteeindrücke, beispielhaft für die unbehandelten SiC-Proben SiC-C0 und SiC-Si0, über einen Rasterbereich von 0,25 x 0,25 µm² dargestellt. Hierbei sind die nach der Erzeugung der Härteeindrücke aufgezeichneten Oberflächentopographien (**Bild 3.12a, b**) den bearbeiteten topographischen Abbildungen (**Bild 3.12c, d**), die durch Subtraktion der Topographiehöhen nach und vor der Erzeugung der Härteeindrücke berechnet wurden, gegenübergestellt. Diese Subtraktionstechnik war notwendig, um Messfehler bei der Bestimmung der bleibenden Eindringtiefe sowie der bleibenden Eindruckfläche (siehe **Bild 2.9**) zu minimieren, da die Eindringtiefen mit Werten von 4 - 5 nm für die SiC-C0- sowie SiC-Si0-Probe (**Bild 3.12a, b**) in derselben Größenordnung lagen wie deren maximale Rautiefen R_t mit Werten

von etwa 3 nm über einen Rasterbereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (**Bild 3.5b**). Für alle folgenden Abbildungen von Härteeindrücken wurde jeweils die bearbeitete topographische Abbildung gewählt.

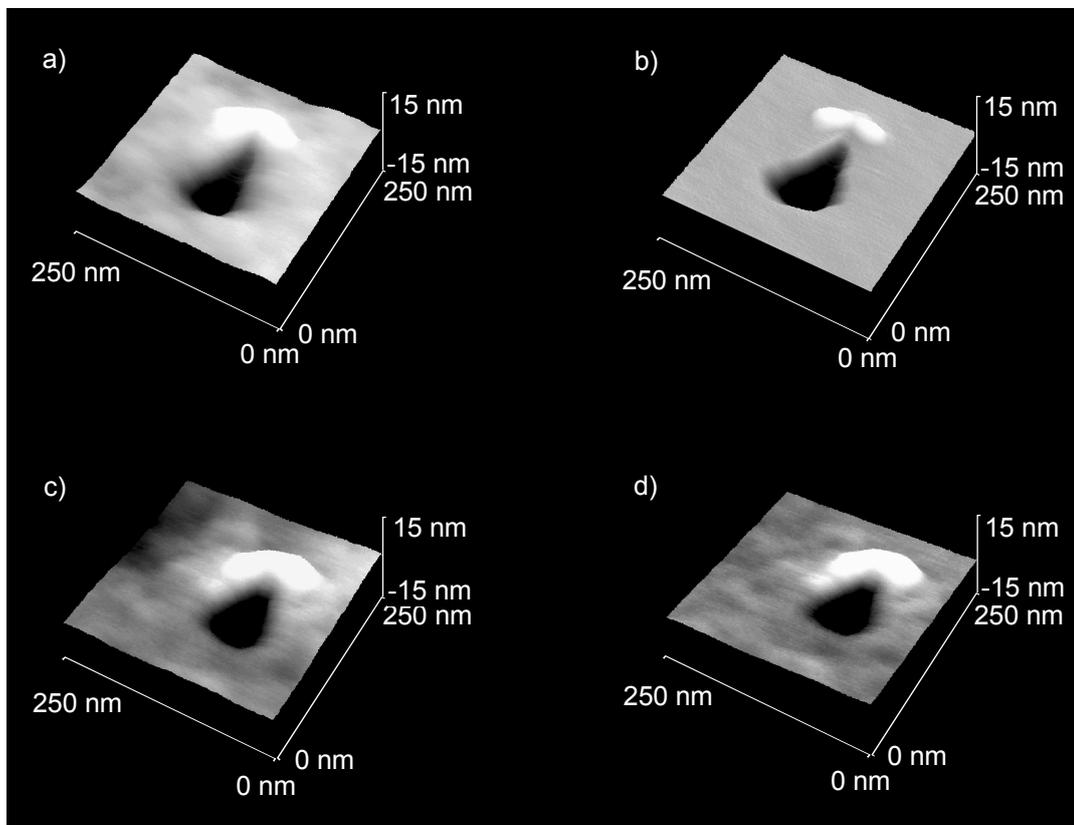


Bild 3.12: Topographieabbildungen der mit einer Normalkraft von $100 \mu\text{N}$ erzeugten Härteeindrücke auf den unbehandelten SiC-Proben (a, b) SiC-C0 und (c, d) SiC-Si0 (a, c) vor sowie (b, d) nach der Subtraktion der Oberflächentopographien über einen Rasterbereich von $0,25 \times 0,25 \mu\text{m}^2$.

Die mittels der Subtraktionstechnik bearbeiteten Topographien der mit einer Normalkraft von $100 \mu\text{N}$ auf den unbehandelten Proben SiC-C0, SiC-Si0, a-SiO₂ und Si(111) sowie auf den thermisch oxidierten Proben SiC-Si6, SiC-Si10 und SiC-Si10h10 erzeugten Härteeindrücke sind in **Bild 3.13** dargestellt. Auf allen untersuchten Probenoberflächen wurden plastische Aufwürfe um die Härteeindrücke herum festgestellt. Mit zunehmender Eindruckfläche auf den verschiedenen Probenoberflächen zeigte sich sowohl eine zunehmende Eindrucktiefe als auch eine deutliche Zunahme der lateralen und vertikalen Ausdehnung der plastischen Aufwürfe. Mit zunehmender Eindruckfläche nahm außerdem die leichte Asymmetrie in der geometrischen Anordnung der Aufwürfe ab. Diese Asymmetrie war möglicherweise durch eine nicht vermeidbare laterale Bewegung der Diamant-Spitze während des Be- und Entlastungszykluses der Nanohärtemessung als Folge der Cantileverdurchbiegung bei der Kraftaufbringung bedingt.

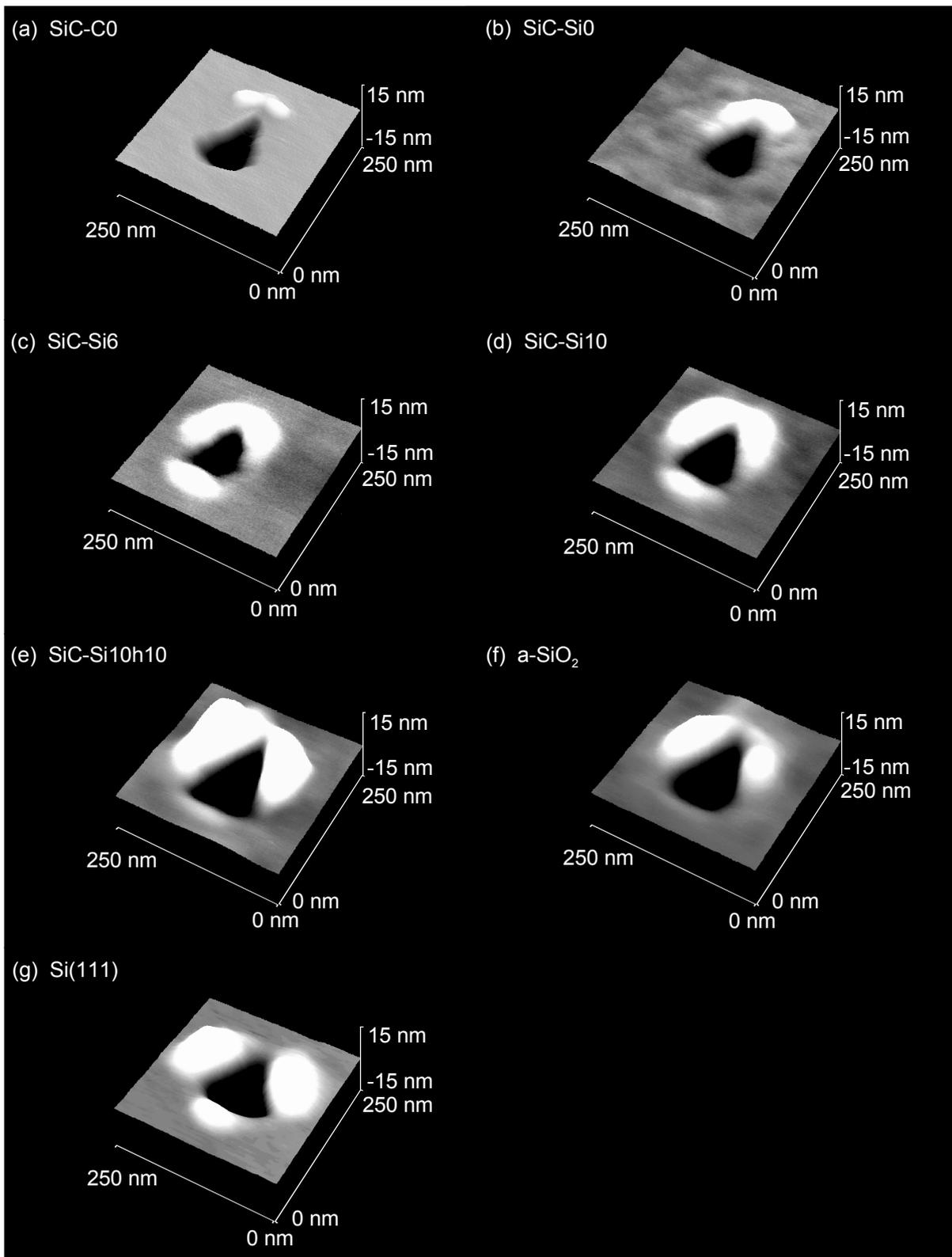


Bild 3.13: AFM-Abbildungen (Rasterbereich $0,25 \times 0,25 \mu\text{m}^2$) der mit einer Normalkraft von $100 \mu\text{N}$ erzeugten Härteeindrücke auf den (a) SiC-C0-, (b) SiC-Si0-, (c) SiC-Si6-, (d) SiC-Si10-, (e) SiC-Si10h10-, (f) a-SiO₂- und (g) Si(111)-Proben nach der Subtraktion der Oberflächentopographien.

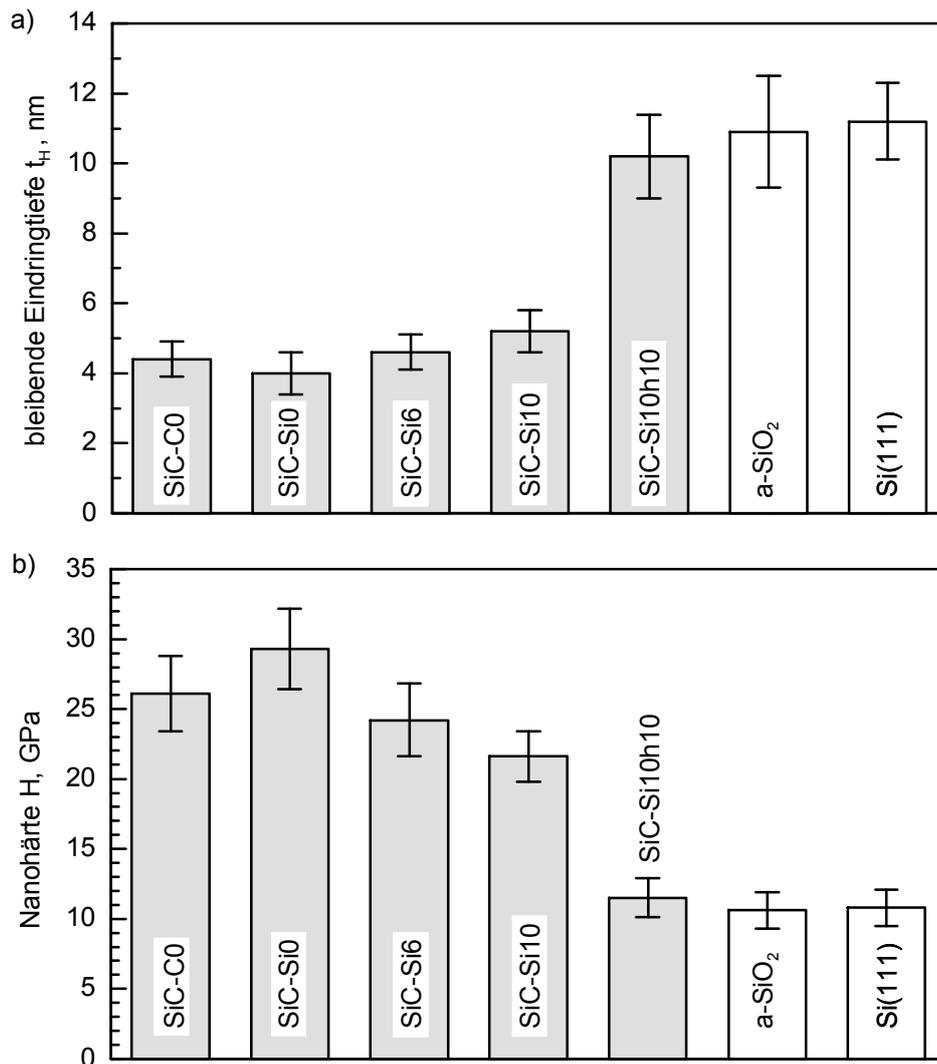


Bild 3.14: (a) Mittlere bleibende Eindringtiefe der mit einer Normalkraft von 100 μN erzeugten Härteeindrücke sowie (b) die aus der bleibenden projizierten Eindruckfläche berechneten mittleren Nanohärtewerte der verschiedenen Probenoberflächen.

In **Bild 3.14** sind die mittleren bleibenden Eindringtiefen sowie die aus den bleibenden, projizierten Flächen der Härteeindrücke berechneten mittleren Nanohärtewerte für die untersuchten Probenoberflächen zusammen mit ihren Standardabweichungen wiedergegeben. Die Werte der mittleren Eindringtiefe (**Bild 3.14a**) waren hierbei auf der unbehandelten SiC-Si0-Probe, gefolgt von der SiC-C0-Probe, mit 4,0 bzw. 4,4 nm am niedrigsten. Mit zunehmender Temperatur bei der thermischen Oxidationsvorbehandlung nahm die Eindringtiefe in der Reihenfolge der Proben SiC-Si6 und SiC-Si10 mit Werten von 4,7 und 5,2 nm zu. Für die SiC-Si10h10-Probe, die, verglichen mit der SiC-Si10-Probe, über einen wesentlich längeren Zeitraum hinweg (10 h gegenüber 0,25 h, siehe **Tabelle 2.3**) bei 1050°C oxidiert worden war, ergab sich eine deutlich größere Eindringtiefe von 10,2 nm. Für die a-SiO₂- und die Si(111)-Probe wurden mit 10,9 sowie 11,2 nm ähnliche Werte der Eindringtiefe gemessen.

Die mittleren Werte der Nanohärte (**Bild 3.14b**) verhielten sich entsprechend der Härtedefinition reziprok zu denen der Eindringtiefe (**Bild 3.14a**), d. h. sie nahmen mit zunehmender Eindringtiefe ab. Auf den unbehandelten SiC-Proben SiC-Si0 und SiC-C0 wurden mit 29,3 GPa bzw. 26,1 GPa die höchsten Nanohärtewerte gemessen. Die Nanohärte nahm mit zunehmender Glüh Temperatur bei der thermischen Oxidationsbehandlung ebenso wie mit zunehmender Glühdauer bei konstanter Temperatur ab. Für die Proben SiC-Si6, SiC-Si10 und SiC-Si10h10 wurden hierbei Werte von 24,2, 21,6 bzw. 11,5 GPa ermittelt. Damit lag die Nanohärte von SiC-Si10h10 verglichen mit der unbehandelten SiC-Si0-Probe bei einem fast um den Faktor 3 kleineren Wert und nur unwesentlich über den Werten der a-SiO₂- sowie der Si(111)-Probe mit 10,6 bzw. 10,9 GPa.

Weiterhin wurde die Mikrohärtigkeit einiger ausgewählter Proben bei einer Normalkraft von 4,91 N (HV0,5) im Kleinlasthärteprüfgerät nach dem Vickersverfahren bestimmt. Diese Messungen dienten der Ermittlung eines verlässlichen, von den Oberflächenschichten unabhängigen, Härtewertes für die Si- bzw. SiC-Substrate der verschiedenen Proben. Deswegen wurde eine relativ hohe Normalkraft gewählt, um einerseits im Verhältnis zu den Oberflächenschichten große beanspruchte Probenvolumina und andererseits hinreichend große Eindruckdiagonalen mit entsprechend hoher Messgenauigkeit zu gewährleisten. Die Härtewerte der unterschiedlichen Proben (**Bild 3.15a**) wurden außerdem zur Vergleichbarkeit von Ergebnissen der Nano- sowie Mikrohärtemessung jeweils in GPa und nicht in der dafür sonst gebräuchlichen dimensionslosen Größe HV angegeben. Hierbei ergaben sich für die SiC-Proben SiC-C0, SiC-Si0 und SiC-Si10h3/4 mit mittleren Härtewerten von $29,7 \pm 1,2$ GPa, $29,8 \pm 1,4$ GPa bzw. $30,0 \pm 1,3$ GPa innerhalb der statistischen Messfehler keine signifikanten Unterschiede. Für die Si(111)-Probe wurde ein mittlerer Härtewert von $10,8 \pm 0,6$ GPa berechnet.

Zusätzlich wurden Messungen im Ultramikrohärteprüfgerät mittels des Kraft-Eindringtiefe-Verfahrens bei einer Normalkraft von 500 mN (HV0,051) durchgeführt, um daraus den Elastizitätsmodul der Substrate zu ermitteln. Die lichtmikroskopische Vermessung der bleibenden Eindruckdiagonalen sowie die Berechnung von Härtewerten diente lediglich Überprüfungszwecken, d. h. um festzustellen, ob die gemessenen Werte bei der Normalkraft von 500 mN von den unterschiedlich thermisch vorbehandelten Oberflächen der SiC-Proben oder im Wesentlichen vom SiC-Substrat abhingen. Die mittleren Härtewerte der SiC-Proben SiC-C0, SiC-Si0 und SiC-Si10h3/4 zeigten hierbei keine signifikanten Unterschiede zur Messung bei 4,91 N (**Bild 3.15a**) und lagen jeweils bei $30,0 \pm 2,5$ GPa. Der mittlere Wert für die Si(111)-Probe entsprach mit $11,0 \pm 1,0$ GPa ebenfalls dem der Messung bei 4,91 N. Die maximalen Eindringtiefen des Indenters während der Messung betrugen für die SiC-Proben etwa 1,1 µm bzw. für Si(111)-Probe etwa 1,7 µm und lagen folglich mindestens um einen Faktor 100 über den Oxidschichtdicken der untersuchten thermisch oxidierten Proben. In **Bild 3.15b** sind die mittleren Werte des Elastizitätsmoduls E der untersuchten Proben dargestellt. Für die SiC-Proben SiC-C0, SiC-Si0 und SiC-Si10h3/4 wurden Werte von 495 ± 40 GPa,

486 ± 35 GPa bzw. 503 ± 40 GPa ermittelt, die sich innerhalb der Messfehler nicht signifikant unterschieden. Für die Si(111)-Probe wurde ein Wert von 166 ± 15 GPa gemessen.

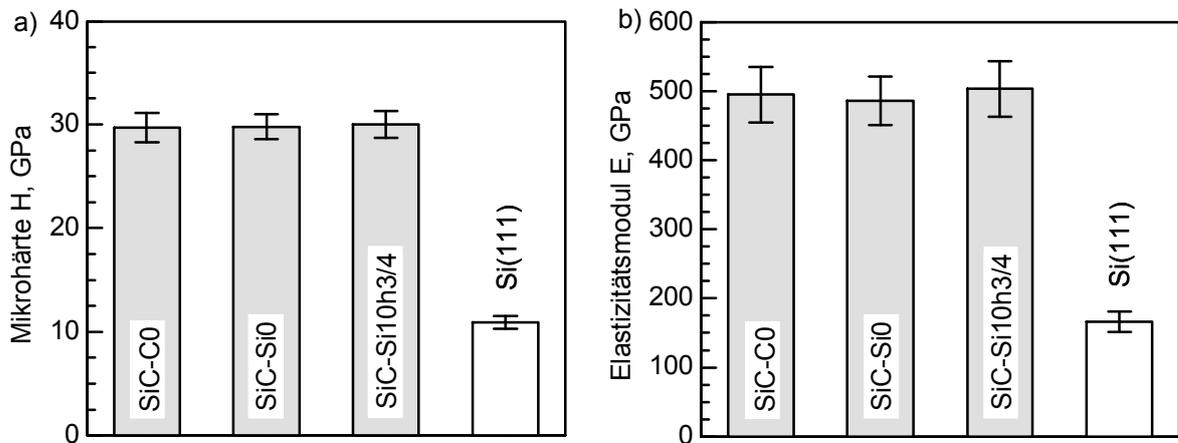


Bild 3.15: Mittelwerte (a) der Mikrohärtigkeit bei der Normalkraft von 4,91 N und (b) des Elastizitätsmoduls bei einer Normalkraft von 500 mN für die untersuchten Proben.

3.1.5 Ritzversuche

In **Bild 3.16** und **Bild 3.17** sind Topographien und 2D-Profile von Ritzspuren auf den untersuchten Proben dargestellt, die mittels der Diamant-Spitze und 1 bis 5 reversierenden Übergleitungen bei einer Normalkraft von 60 µN erzeugt wurden. Die Anzahl der reversierenden Übergleitungen ist jeweils in den 2D-Profilen angegeben. Die Vorlaufrichtung bei den Ritzversuchen verlief auf den topographischen Abbildungen jeweils in Pfeilrichtung, wobei eine der drei Pyramidenkanten in Richtung des Vorlaufs und eine Pyramidenfläche in Richtung des Rücklaufs zeigte. Das aus den Ritzspuren abgetragene Material fand sich in den topographischen Abbildungen vor allem an den Spuren wieder, wobei am Spurende in Rücklaufrichtung, d. h. in Richtung der Pyramidenfläche, eine besonders große Häufung auftrat. Auf allen Proben wurde mit steigender Übergleitungszahl eine zunehmende Furchentiefe und -breite festgestellt, die mit einer zunehmenden Materialanlagerung an den Spuren verbunden war. Materialabplatzungen oder Risse wurden hingegen nicht beobachtet. Die unbehandelten SiC-Proben wiesen die kleinsten Werte der Furchentiefe auf (**Bild 3.16**). Mit zunehmender Oxidationstemperatur und -dauer nahm die Furchentiefe in der Reihenfolge der Proben SiC-Si6, SiC-Si10, SiC-Si10h3/4 und SiC-Si10h10 zu. Auf den Proben Si(111) und a-SiO₂ wurden die größten Werte gemessen (**Bild 3.17**).

Lose Partikel wurden in den Topographieabbildungen nicht gefunden, da solche Partikel an der Diamant-Spitze anhafteten und aus dem abgebildeten Probenbereich bewegt wurden. Um die Frage loser Partikel genauer zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen von den Ritzspuren ohne eine vorherige topographische Abbildung des entsprechenden Probenbereichs aufgezeichnet (**Bild 3.18**). Hierzu sind beispielhaft die REM-Aufnahmen von Ritzspuren auf der unbehandelten SiC-Si0- sowie der bei 1050°C voroxidierten SiC-Si10h3/4-Probe abgebildet. Die Anzahl reversierender Übergleitungen ist jeweils neben der entsprechenden Ritzspur

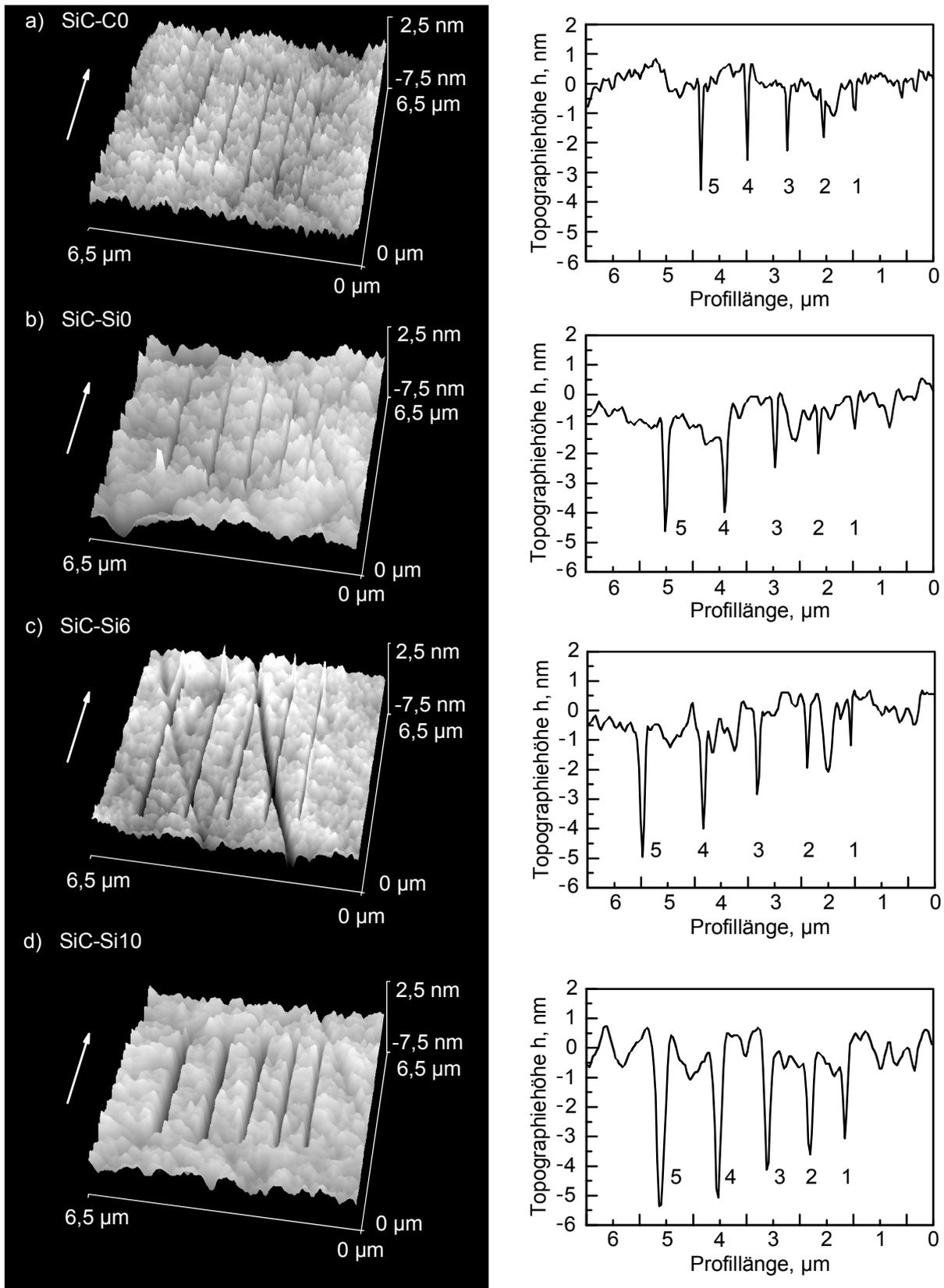


Bild 3.16: Topographien (links) und 2D-Profile (rechts) der mittels Diamant-Spitze und 1 bis 5 reversierenden Überleitungen bei einer Normalkraft von $60 \mu\text{N}$ erzeugten Ritzspuren auf der (a) SiC-C0-, (b) SiC-Si0-, (c) SiC-Si6- sowie (d) SiC-Si10-Probenoberfläche.

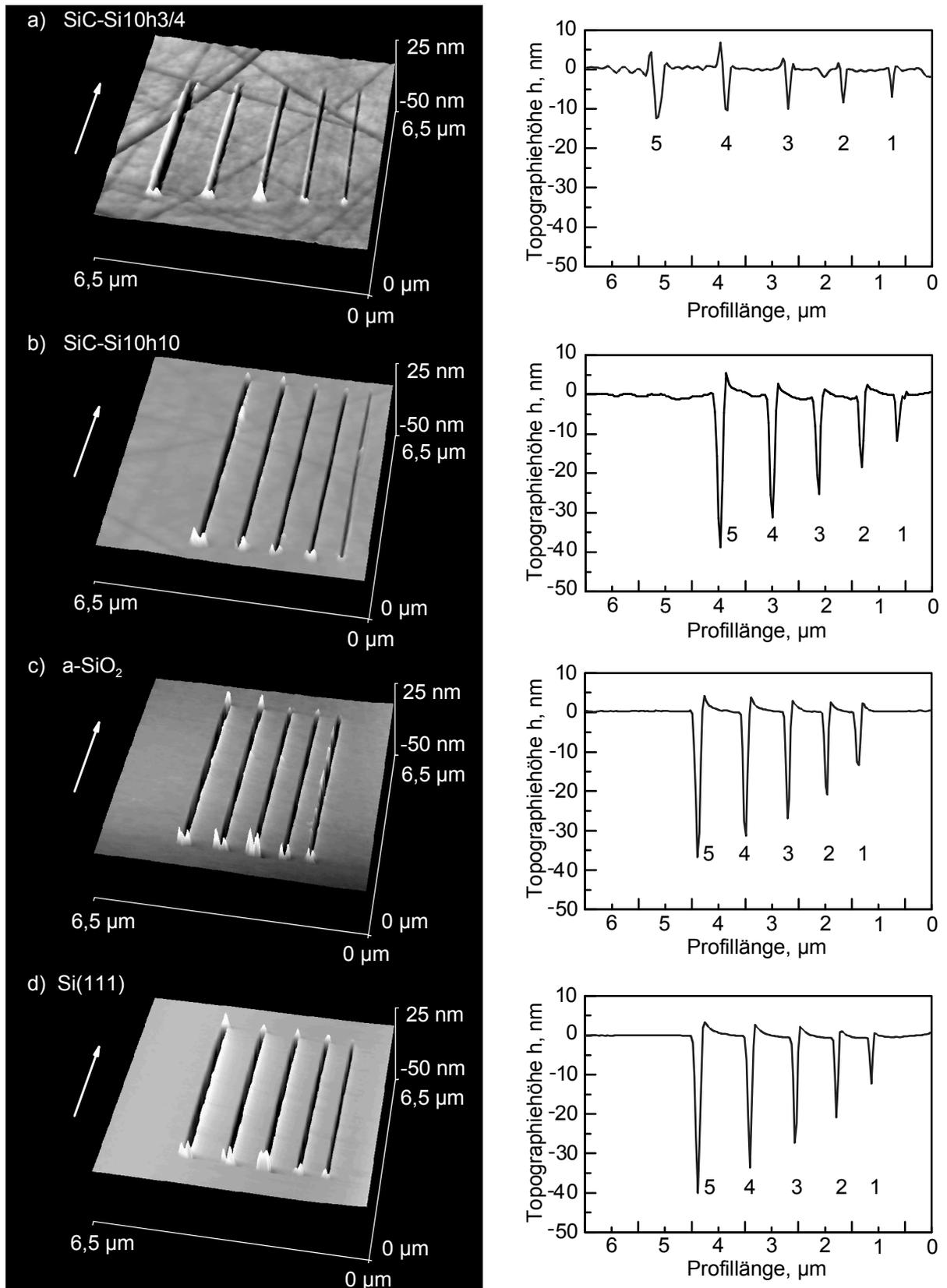


Bild 3.17: Topographien (links) und 2D-Profile (rechts) der mittels Diamant-Spitze und 1 bis 5 reversierenden Übergleitungen bei einer Normalkraft von 60 μN erzeugten Ritzspuren auf der (a) SiC-Si10h3/4-, (b) SiC-Si10h10-, (c) a-SiO₂- sowie (d) Si(111)-Probenoberfläche.

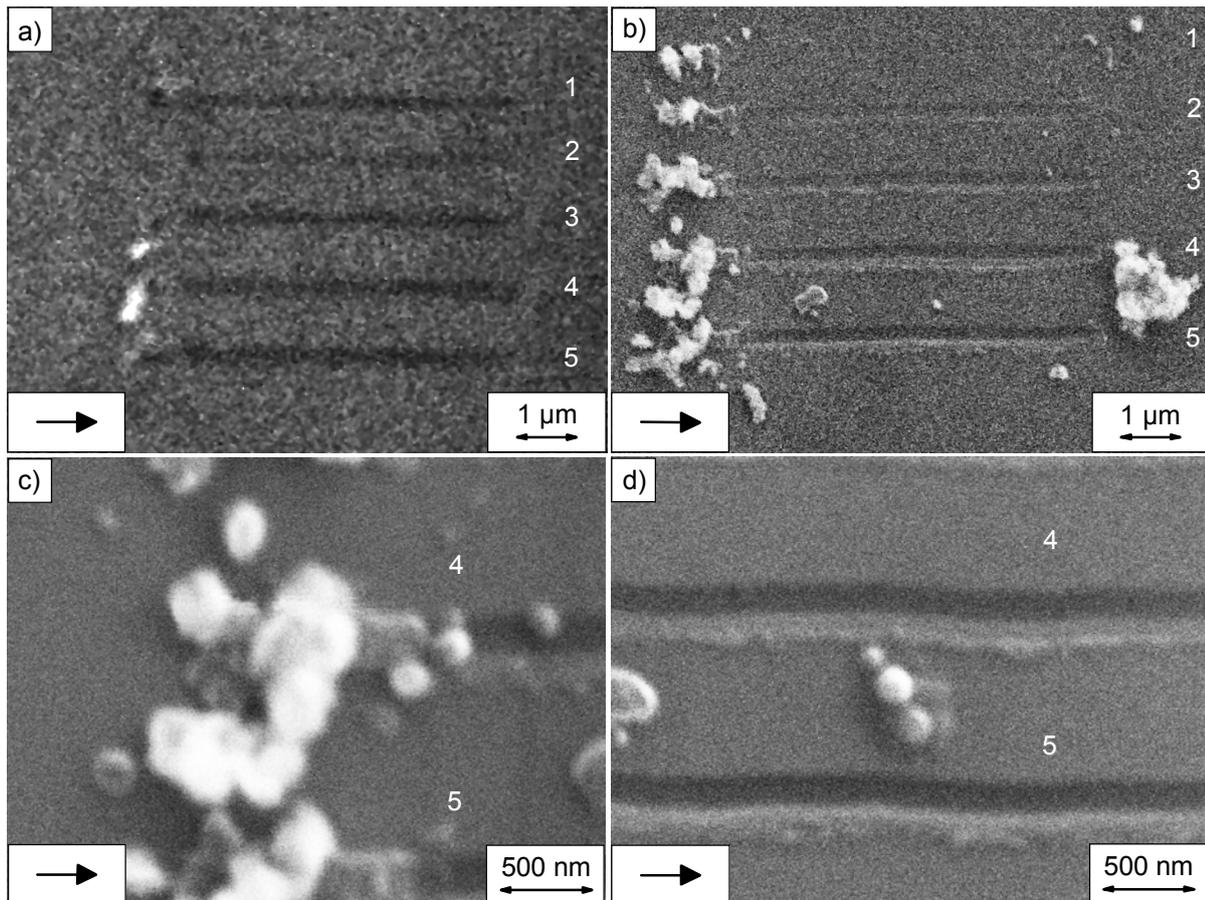


Bild 3.18: REM-Aufnahmen von Ritzspuren, erzeugt mittels Diamant-Spitze und 1 bis 5 reversierenden Übergleitungen bei einer Normalkraft von $60 \mu\text{N}$, auf der (a) SiC-Si0- und (b) SiC-Si10h3/4-Probe sowie (c, d) Detailaufnahmen von Ritzspuren und Partikeln aus (b).

angegeben. Die Vorlaufrichtung bei den Furchungsversuchen verlief jeweils in Pfeilrichtung. Auf der unbehandelten SiC-Si0-Probe (**Bild 3.18a**), die mittlere Furchentiefe zwischen 0,6 und 3,6 nm aufwies, wurden nur wenige, zumeist runde Partikel mit Durchmessern von 100 - 200 nm gefunden. Diese befanden sich ausschließlich an den Spuren. Hierbei darf angenommen werden, dass die Partikel größtenteils an der Spitze anhafteten und an den Spuren abfielen. Eine wesentlich größere Anzahl an Partikeln mit Durchmessern typischerweise in der Größenordnung von 100 - 300 nm wurde hingegen auf der bei 1050°C voroxidierten Probe SiC-Si10h3/4 (**Bild 3.18b - d**) beobachtet. Deren mittlere Furchentiefe wies Werte zwischen 8 und 14 nm auf. Ein Großteil der Partikel befand sich hierbei in agglomerierter Form an den Spuren, wohingegen nur wenige lose Partikel an den seitlichen Rändern der Ritzspuren gefunden wurden. Mit zunehmender Übergleitungszahl nahm die Anzahl an Partikeln deutlich zu. Eine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Anzahl an Übergleitungen oder der Furchentiefe wurde hingegen nicht festgestellt.

In **Bild 3.19** sind die Mittelwerte der Furchentiefe in Abhängigkeit von der Anzahl an reversierenden Übergleitungen für die untersuchten Proben zusammengefasst. Die Standardabweichung

chung der Messfehler betrug bei 5 Übergleitungen etwa $\pm 13\%$. Die Furchentiefe nahm auf allen untersuchten Proben mit der Anzahl an reversierenden Übergleitungen zu. Auf den unbehandelten SiC-Proben wurden die kleinsten Furchentiefen gemessen, wobei die SiC-Si0-Probe mit 0,6 bis 3,6 nm für 1 bis 5 Übergleitungen geringfügig kleinere Werte aufwies als die SiC-C0-Probe mit 0,8 bis 3,9 nm (**Bild 3.19a**). Darüber hinaus nahm die Furchentiefe mit zunehmender Oxidationstemperatur und -dauer während der thermischen Vorbehandlung auf den Si-terminierten SiC-Proben (**Bild 3.19a - c**) in der Reihenfolge der Proben SiC-Si6, SiC-Si10, SiC-Si10h3/4 und SiC-Si10h10 mit Werten von 1,4 - 4,5 nm, 2,6 - 5,6 nm, 7,2 - 12,7 nm und 11,3 - 37,7 nm zu. Damit lag die Furchentiefe auf der bei 1050°C für 10 h voroxidierten SiC-Si10h10-Probe (**Bild 3.19c**) beinahe um den Faktor 10 über der der unbehandelten SiC-Si0-Probe (**Bild 3.19a**). Auf den unbehandelten SiC-Proben vergrößerte sich die Furchentiefe bei jeder reversierenden Übergleitung im Mittel um 0,8 nm, auf der voroxidierten SiC-Si10h10-Probe hingegen um 8 nm. Dieser Wert entsprach in etwa dem der a-SiO₂- sowie Si(111)-Probe, die Furchentiefen von 11,6 - 37,9 nm bzw. 12,5 - 40,3 nm aufwiesen. Auf allen SiC-Proben, mit Ausnahme der SiC-Si10h10-Probe, zeigte sich darüber hinaus ab der zweiten Übergleitung jeweils eine übereinstimmende Zunahme der Furchentiefe um 0,8 nm pro Übergleitungszyklus.

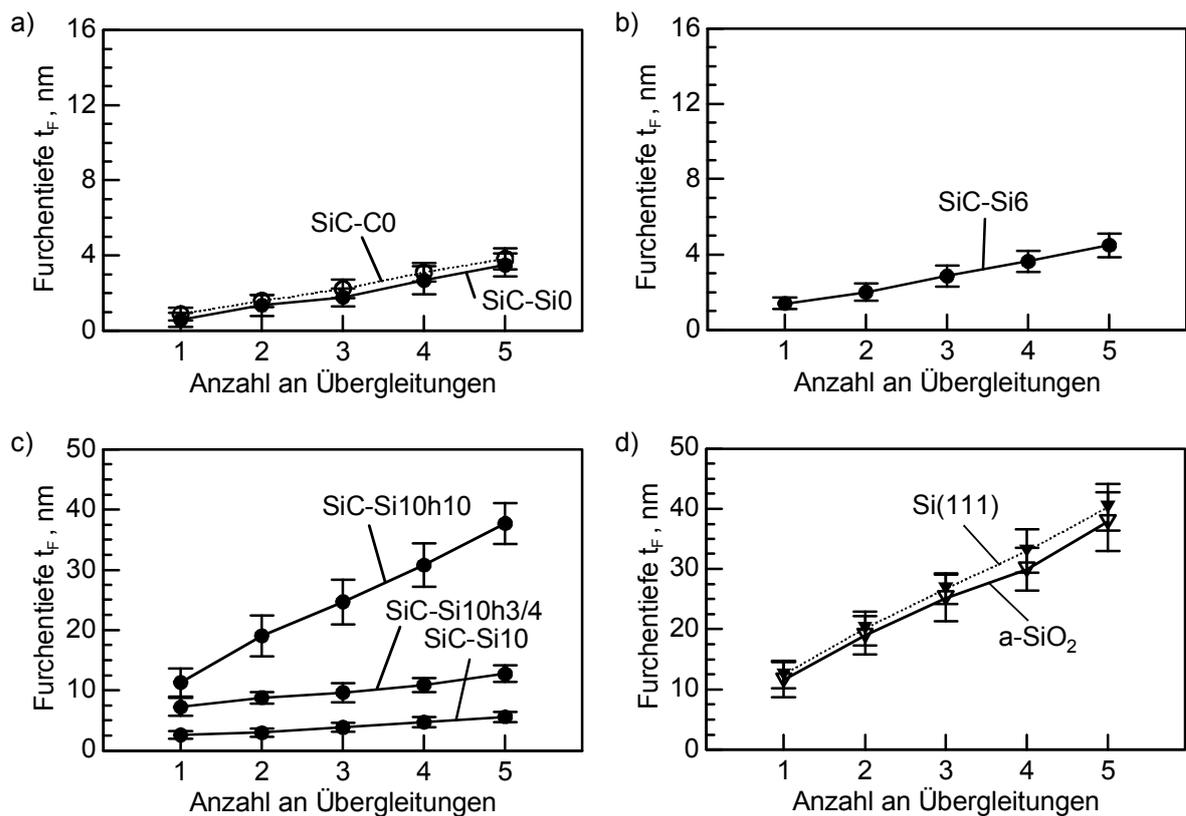


Bild 3.19: Mittlere Furchentiefe der (a) SiC-C0-, SiC-Si0-, (b) SiC-Si6-, (c) SiC-Si10-, SiC-Si10h3/4, SiC-Si10h10-, (d) Si(111)- sowie a-SiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Anzahl an reversierenden Übergleitungen bei einer Normalkraft von 60 μ N.

3.2 Mikrotribologische und Adhäsionseigenschaften

3.2.1 Si/Si- bzw. Si/SiC-Gleitpaarungen

Reibungs- und Adhäsionsmessungen wurden mit Si-Sondenspitzen an den unbehandelten SiC-Proben SiC-C0 bzw. SiC-Si0, an den thermisch voroxidierten Proben SiC-Si6, SiC-Si10 und der zusätzlich in Wasser ausgelagerten Probe SiC-Si10H durchgeführt. Darüber hinaus wurden die unbehandelten a-SiO₂-, Si(111)- und Si(100)-Proben mit in die Untersuchungen einbezogen. In **Tabelle 3.2** sind die durchgeführten Untersuchungen (•) zur Adhäsionsmessung mittels Kraft-Weg-Kurven gemäß **Bild 2.7** sowie zur Messung der Reibungskraft bzw. Reibungszahl gemäß **Bild 2.10** zusammengefasst. Hierbei waren die Standardbedingungen durch eine relative Luftfeuchte r.F. = 30% sowie durch eine eingefahrene Si-Sondenspitze (Einfahrprozedur: $F_N = 100$ nN; r.F. = 30%, Gleitweg $s = 15$ mm; im Kontakt zu Si(111)) definiert. Für die Adhäsionsmessungen wurde standardmäßig eine maximale Federkraft $F_{C,max} = 5 - 10$ nN bzw. für die Reibungsmessungen eine Normalkraft $F_N = 87,5$ nN verwendet. Die Variationen der Normalkraft F_N , der relativen Luftfeuchte r.F. sowie der Spitzengeometrie wurden bei den jeweiligen Standardbedingungen und, falls von besonderem Interesse, bei weiteren Bedingungen durchgeführt. Die Variation der Probenmorphologie erfolgte anhand der sich topographisch relativ stark unterscheidenden Si(111)- sowie Si(100)-Probenoberflächen. Die Adhäsionsuntersuchungen wurden, wenn nicht anders angegeben, begleitend zu den Reibungsmessungen unmittelbar nach deren Aufzeichnung, d. h. in einem tribologisch beanspruchten Zustand der Si-Sondenspitzen und der Proben, durchgeführt.

	SiC-C0	SiC-Si0	SiC-Si6	SiC-Si10	SiC-Si10h3/4	SiC-Si10h10	SiC-Si10H	a-SiO ₂	Si(111)	Si(100)
Standardbedingungen	•	•	•	•			•	•	•	•
Variation der relativen Luftfeuchte r.F.	•	•	•	•			•	•	•	•
Variation der Normalkraft F_N		•							•	•
Variation der Spitzengeometrie									•	•
Variation der Oberflächentopographie									•	•

Tabelle 3.2: Durchgeführte Reibungs- und Adhäsionsmessungen (•) im Tribosystem Si-Sondenspitze/Probenoberfläche.

3.2.1.1 Si-Spitzen im tribologischen Gleitkontakt

TEM-Untersuchungen unterschiedlich beanspruchter Si-Spitzen

In **Bild 3.20** sind eine TEM-Hellfeld-Aufnahme einer Si-Sondenspitze im Anlieferungszustand und die schematische Darstellung der Spitzengeometrie abgebildet. Die Betrachtungsrichtung lag, ebenso wie bei allen folgenden HRTEM-Aufnahmen, jeweils senkrecht zu den Längsachsen des Cantilevers und der Spitze, d. h. in Bewegungsrichtung der Sondenspitze bei den Reibungsmessungen im Normalmodus (entspricht der Zylinderachse des ringförmigen TEM-Probenhalters in **Bild 2.3**). Hierdurch waren – eine exakte Ausrichtung der Cantilever bei den Reibungsuntersuchungen vorausgesetzt – die tribologisch beanspruchten Kontaktflächen bzw., wie in diesem Fall, die unbeanspruchte Endfläche der Sondenspitzen stets senkrecht zur Betrachtungsrichtung orientiert. Die im Mittel etwa 15 μm hohen pyramidenförmigen Si-Spitzen besaßen einen Öffnungswinkel von etwa 60 Grad, der sich zum Spitzeneende hin deutlich verjüngte (**Bild 3.20a**). In der TEM-Hellfeld-Aufnahme traten weiterhin Keilinterferenzen aufgrund der Dickenvariation der Si(100)-Spitze auf. Diese waren bedingt durch die dreiseitige pyramidenförmige Spitzengeometrie, die schematisch in **Bild 3.20b** dargestellt ist.

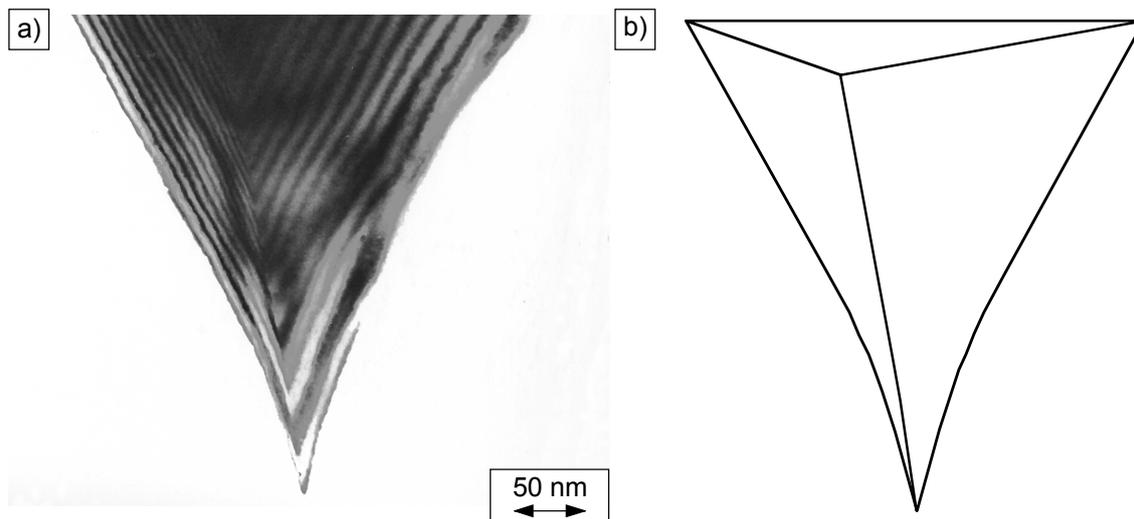


Bild 3.20: (a) TEM-Hellfeld-Aufnahme einer Si-Spitze im Anlieferungszustand sowie (b) die schematische Darstellung der Spitzengeometrie.

In **Bild 3.21** sind die HRTEM-Aufnahme einer Si-Spitze im Anlieferungszustand und die schematische Darstellung der Spitzenendgeometrie abgebildet. In der HRTEM-Abbildung (**Bild 3.21a**) unterschied sich der kristalline Kernbereich der Si(100)-Spitze mit zwei, sich unter dem Winkel von 72 Grad schneidenden Si<200>-Netzebenenscharen und dem Netzebenenabstand von 0,271 nm deutlich von der amorphen, oberflächennahen Schicht. Dieser homogene, amorphe Randbereich wies eine Dicke von 1,5 - 2,5 nm auf und entsprach damit in etwa der Schichtdicke der SiO_x-Oberflächenschicht der Si(111)-Probe. Zwischen den amorphen Randbereichen der Spitzenflanken und der Spitzenendfläche konnte kein Schichtdickenunterschied festgestellt werden. Das Aufwachsen einer amorphen Kontaminationsschicht durch die Polymerisation von im Restgas befindlichen Kohlenwasserstoffen im Elektronen-

strahl während der TEM-Untersuchungen konnte nicht vollständig ausgeschlossen werden, so dass dieser Effekt möglicherweise zu einer Vergrößerung der Schichtdicke führte. Zwischen amorphen Kontaminations- und SiO_x -Anteilen konnte darüber hinaus nicht unterschieden werden. Der Öffnungswinkel im Endbereich der Spitze lag bei 15 - 20 Grad, einem typischen Wert aller untersuchten Si-Spitzen. Der Spitzenradius (**Bild 3.21b**) betrug etwa 4 nm. Die Radien variierten im Anlieferungszustand für verschiedene Spitzen typischerweise zwischen 2 - 4 nm, wobei einzelne Chargen der kommerziellen Si-Spitzen auch systematisch höhere Werte von bis zu 10 nm aufwiesen.

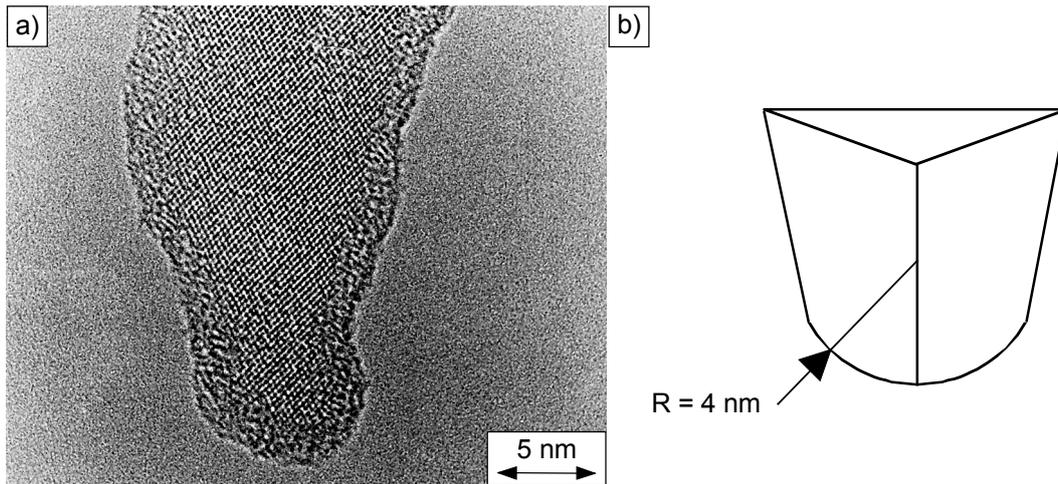


Bild 3.21: (a) HRTEM-Aufnahme einer Si-Spitze im Anlieferungszustand sowie (b) die schematische Darstellung der Spitzenendgeometrie.

Um die Veränderungen an den Si-Spitzen durch schwellende Normalkraftbeanspruchungen während der Messung von Kraft-Weg-Kurven zu charakterisieren, wurden Si-Spitzen nach den Messungen bei Maximalwerten der Normalkraft von 87,5 nN im Kontakt zu Si(111)-Proben mittels HRTEM untersucht (**Bild 3.22a**). Hierbei zeigte sich – im Vergleich zu den unbeanspruchten Si-Spitzen derselben Charge (siehe **Bild 3.21a**) – eine Verrundung bzw. Abplattung der Spitzenendgeometrie mit einem signifikant größeren Radius von etwa 7 nm. Die amorphe Schicht auf der Spitzenendfläche, d. h. der Kontaktfläche (siehe Pfeil in **Bild 3.22a**) zu der Si(111)-Probe bei der Messung der Kraft-Weg-Kurven, zeigte hingegen keine messbaren Veränderungen bezüglich Struktur oder Schichtdicke. Sie wies hingegen mit 1,5 - 2,5 nm eine vergleichbare Dicke wie die amorphen Randbereiche im Flankenbereich oder auf den unbeanspruchten Si-Spitzen auf.

Um auch Veränderungen an den Si-Spitzen aufgrund mikrotribologischer Beanspruchungen im Gleitkontakt zu Si(111)-Proben untersuchen zu können, wurden Si-Sondenspitzen nach unterschiedlichen Belastungsbedingungen im HRTEM abgebildet.

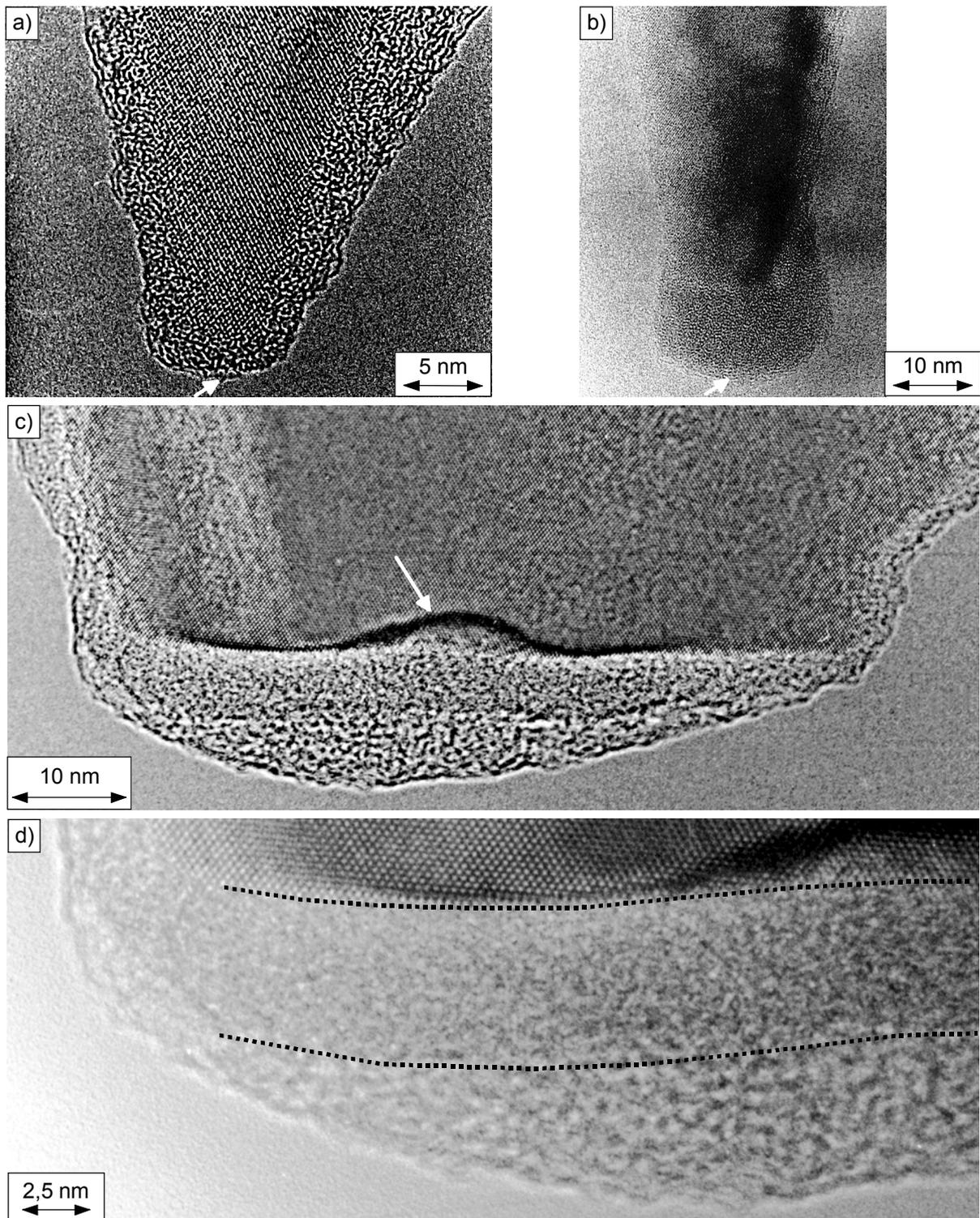


Bild 3.22: (a) HRTEM-Aufnahmen von Si-Spitzen (a) nach Adhäsionsmessungen mit einer Normalkraft von 87,5 nN ohne jegliche tribologische Beanspruchung, (b) nach der standardmäßigen Einfahrprozedur bei einer Normalkraft von 100 nN und (c) nach einer tribologischen Vorbeanspruchung bei einer Normalkraft von etwa 200 nN sowie (d) einer Detailaufnahme des Spitzenendbereichs aus (c).

In **Bild 3.22b** ist die HRTEM-Aufnahme einer Si-Spitze nach einer standardmäßigen Einfahrprozedur ($F_N = 100$ nN; r.F. = 30%; $s = 15$ nm) im Kontakt zu Si(111) dargestellt. Die durch mehrfache Kontrastinversion des Punktgitters entstandenen Helligkeitsvariationen innerhalb des kristallinen Kernbereichs wurden durch die Dickenvariation der Spitze aufgrund ihres dreieckigen Querschnitts (siehe **Bild 3.21b**) verursacht. Der homogene, amorphe Randbereich besaß auf den durch Reibung während des Einfahrvorgangs nicht beanspruchten Spitzenflanken eine Schichtdicke von 2 - 3 nm. Im Gegensatz dazu wurde im tribologisch beanspruchten Kontaktbereich (siehe Pfeil) eine deutlich größere Schichtdicke von etwa 10 nm bestimmt. Diese wurde durch Tribooxidation – verbunden mit einer Volumenzunahme bei der Oxidationsreaktion von Si zu SiO_x um etwa den Faktor 2 – sowie durch Materialanlagerungen während des Einfahrvorgangs verursacht. Strukturänderungen oder Grenzflächen waren innerhalb der amorphen Schicht nicht zu erkennen. Für die Spitze wurde ein Öffnungswinkel von etwa 20 Grad ermittelt. Außerdem wurde die sich durch den Einfahrvorgang einstellende Spitzenendgeometrie als Halbkugel mit einem Radius von etwa 12 nm abgeschätzt. Für unterschiedliche, nach der standardmäßigen Einfahrprozedur eingefahrene Si-Spitzen ergab sich eine Schwankungsbreite von etwa $\pm 20\%$.

In **Bild 3.22c** ist, beispielhaft für die im Rahmen der Reibungs- und Adhäsionsuntersuchungen bei der Variation der Spitzenendgeometrie eingesetzten Si-Spitzen, die HRTEM-Aufnahme einer Spitze nach der Einfahrprozedur bei einer Normalkraft von etwa 200 nN und den anschließenden mikrotribologischen sowie Adhäsionsmessungen im Kontakt zu der Si(111)-Probe dargestellt. Hierbei zeigte sich, im Gegensatz zu der bei standardmäßig eingefahrenen Spitzen festgestellten Verrundung (**Bild 3.22b**), eine Abplattung zu einem Pyramidenstumpf. Bei der Abplattung handelte es sich um einen schrägen Pyramidenstumpf, d. h. die abgeplattete Fläche war nicht exakt senkrecht zur Längsachse der Si-(100)-Spitze ausgerichtet, sondern um einen Winkel von etwa 8 Grad dazu gekippt. Dieser Winkel war bedingt durch den Neigungswinkel zwischen Cantilever und Probe (geräteabhängige Größe) und der Durchbiegung (Auslenkung) des Cantilevers infolge der aufgebrachten Federkraft. Bei Messreihen mit konstanter Kraft konnte dieser Winkel daher gezielt zu einer Überprüfung der Federkonstante des Cantilevers genutzt werden.

Bei der abgeplatteten Spitze zeigte sich darüber hinaus zwischen der tribologisch beanspruchten Kontaktfläche und den nicht beanspruchten Oberflächen auf den Spitzenflanken ein deutlich ausgeprägter Unterschied in der Dicke der amorphen Schicht. Auf den Spitzenflanken lag die Schichtdicke mit 2 - 3 nm wesentlich unter den im Kontaktbereich gemessenen Werten von 6 - 10 nm. Der zweischichtige Aufbau des amorphen Bereichs in der Kontaktfläche (siehe **Bild 3.22c** und Detailaufnahme **Bild 3.22d**) deutet außerdem darauf hin, dass es sich bei der inneren Schicht um eine amorphe SiO_x -Oberflächenschicht der Spitze und bei der äußeren Schicht um Materialübertrag von der Probe bzw. kompaktierte, amorphe Verschleißpartikel von Spitze oder Probe handelte. Die gegenüber unbelasteten amorphen Bereichen erhöhte Dicke der homogenen, inneren Schicht (**Bild 3.22d**) von 4 - 6 nm deutet somit auf eine verstärkte Oxidation bzw. Tribooxidation infolge der Beanspruchung hin.

Zudem verläuft der Übergang vom kristallinen in den amorphen Bereich nicht auf der gesamten abgeplatteten Kontaktfläche innerhalb einer Netzebene. Vielmehr ist der Übergang neben einem größeren Ausbruch aus dem Si-Einkristall (siehe Pfeil) auch von kleineren Rauheiten gekennzeichnet. Folglich darf davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der amorphen Schicht in der Kontaktfläche ebenfalls Rauheiten in dieser Größenordnung (1 - 2 nm) besaß.

Die abgeplattete Spitzenendgeometrie (**Bild 3.22c**) war typisch für alle Si-Spitzen, die im Rahmen der Untersuchungen zur Variation der Spitzengeometrie mit Werten der Normalkraft von größer 100 nN gezielt eingefahren und anschließend für Reibungs- und Adhäsionsmessungen eingesetzt worden waren. Die Geometrie dieser Si-Spitzen wurde zusätzlich durch die Spitzenendbreite B_S (siehe **Bild 2.1d**) charakterisiert. Anhand der HRTEM-Aufnahme (**Bild 3.22c**) wurde für die Spitzenendbreite ein Wert von etwa 67 nm abgeschätzt. Die nach den Reibungs- und Adhäsionsmessungen mittels HRTEM untersuchten Si-Spitzen wiesen Endbreiten zwischen 25 und 90 nm auf.

Einfahrverhalten von Si-Spitzen im Gleitkontakt mit Si(111)

In **Bild 3.23** sind typische Kurvenverläufe der aus Kraft-Weg-Kurven ermittelten Abrisskraft F_A sowie der Reibungszahl μ von unbeanspruchten Si-Spitzen im Kontakt mit der Si(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von dem zurückgelegten Gleitweg dargestellt. Jeder Wert der Abrisskraft entspricht dem arithmetischen Mittel aus 4 Messungen unter Angabe der Standardabweichung bzw. jeder Wert der Reibungszahl dem Mittelwert über den zurückgelegten Gleitweg ab dem vorherigen Messpunkt. Die relative Luftfeuchte betrug 30% und die Normalkraft 100 nN, entsprechend den Bedingungen bei der standardmäßigen Einfahrprozedur der Si-Spitzen. Innerhalb der ersten 10 mm zeigte sich eine Zunahme der Abrisskraft von 5 nN ausgehend auf den quasistationären Wert von 16,5 nN (**Bild 3.23**) mit einer Schwankungsbreite von etwa $\pm 2,5$ nN. Der Anstieg der Abrisskraft innerhalb dieses Bereichs fiel dabei unterschiedlich aus. Einerseits wurde eine kontinuierliche Zunahme (**Bild 3.23a**) und andererseits ein rascher Anstieg mit einer kurzzeitigen Überhöhung festgestellt (**Bild 3.23b**). Ab einem Gleitweg von etwa 10 mm wurde dagegen für beide Messreihen ein quasistationäres Verhalten mit übereinstimmenden Werten gefunden. Beide Kurvenverläufe waren typisch für das Einfahrverhalten. Die in **Bild 3.23b** parallel zu der Abrisskraft dargestellte Reibungszahl fiel mit zunehmendem Gleitweg im Allgemeinen sehr schnell auf den quasistationären Wert von $\mu = 0,28 \pm 0,02$ ab. Das Erreichen eines quasistationären Zustandes der Reibungszahl und der Abrisskraft bei der Einfahrprozedur nach einem Gleitweg von etwa 10 mm war nahezu allen Si-Spitzen gemein.

Wie sich aus den Ergebnissen der im Anschluss an die Einfahrprozedur durchgeführten TEM-Untersuchungen zeigte, wiesen solchermaßen vorbeanspruchte Si-Spitzen eine abgerundete Endgeometrie (**Bild 3.22b**) mit einem Radius von 12 nm und einer Schwankungsbreite von ± 20 Prozent auf. Die Zunahme des Spitzenradius während der Einfahrprozedur erfolgte ausgehend von 2 - 4 nm im Anlieferungszustand (**Bild 3.21a**) auf einen Wert von 12 nm.

Parallel hierzu nahm die Abrisskraft von etwa 5 nN im Anlieferungszustand auf im Mittel 17 ± 3 nN zu (**Bild 3.23a und b**). Aufgrund dieser engen Korrelation von Abrisskraft und Spitzenradius sowie dem Umstand, dass die TEM-Untersuchungen aufwendig und vor allem für die Si-Cantilever nicht zerstörungsfrei waren, wurde die Abrisskraft im Weiteren als Kriterium zur Abschätzung des Spitzenradius bzw. der Endgeometrie herangezogen.

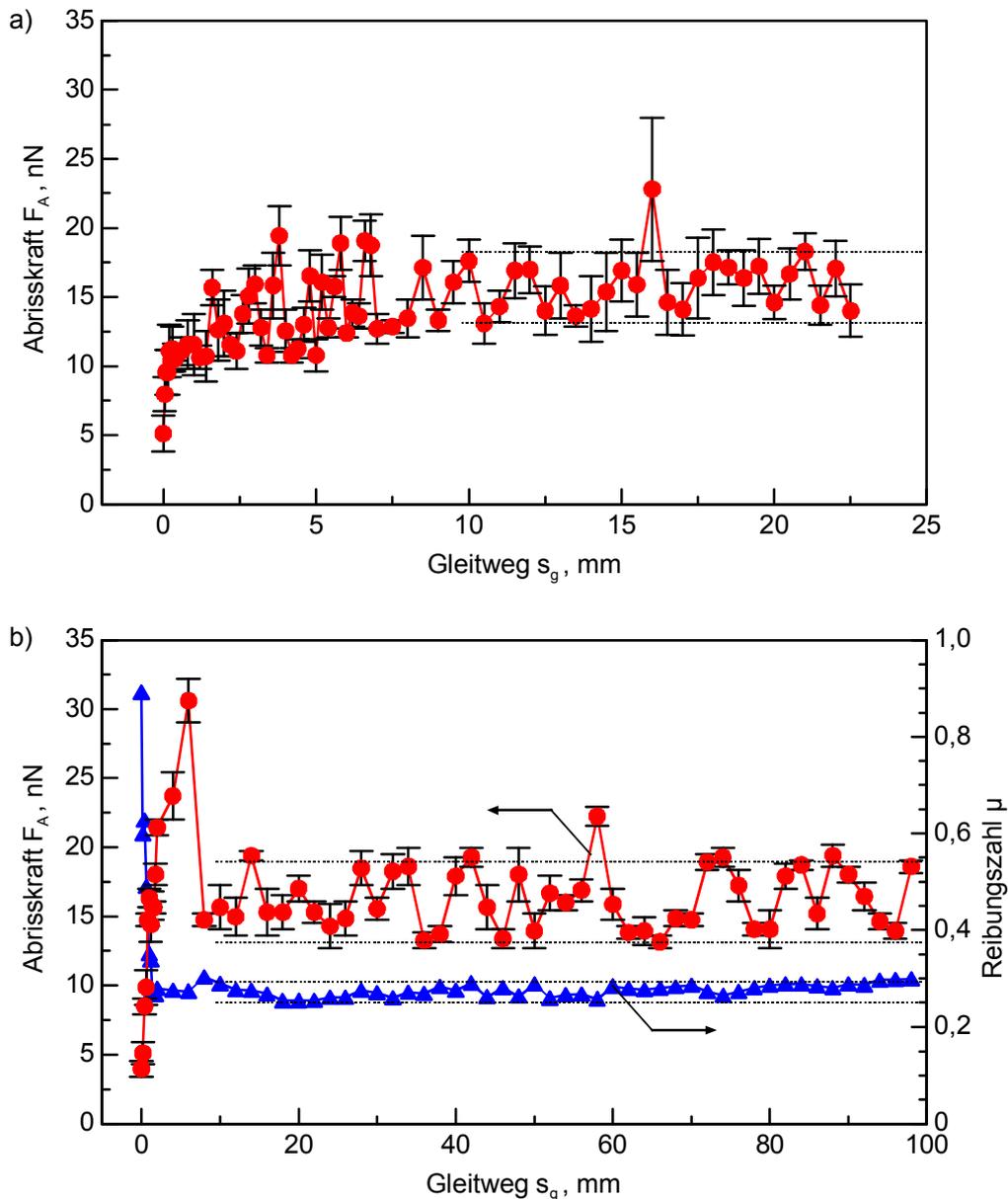


Bild 3.23: (a, b) Abrisskraft und (b) Reibungszahl des Systems Si-Spitze im Anlieferungszustand gegen Si(111)-Probe bei 30% r.F. und der Normalkraft von 100 nN in Abhängigkeit vom zurückgelegten Gleitweg.

Da ein Ausgleich der im Anlieferungszustand variierenden Spitzenradien – einzelne Chargen besaßen Radien von bis zu 10 nm – für die nachfolgenden Untersuchungen notwendig war und sich durch die Einfahrprozedur eine reproduzierbare Abrisskraft von 17 nN, respektive

ein Radius von 12 nm, einstellte, wurden die Si-Spitzen standardmäßig im Gleitkontakt mit einer Si(111)-Probe bei der Normalkraft von 100 nN und der relativen Luftfeuchte von 30% über einen Gleitweg von 15 mm eingefahren. Um sicherzustellen, dass während der nachfolgenden mikrotribologischen und Adhäsionsuntersuchungen keine Ergebnisverfälschung durch eine fortschreitende Verrundung bzw. Abplattung erfolgte, wurde die Abrisskraft der Si-Spitzen im Kontakt mit der Si(111)-Probe bei 30% r.F. zur Kontrolle in regelmäßigen Abständen wiederholt gemessen. Si-Spitzen, die bei der Einfahrprozedur nach einem Gleitweg von 15 mm oder bei einer nachfolgenden Kontrollmessung von der mittleren Abrisskraft $F_A = 17 \pm 3$ nN signifikant abwichen, wurden nicht weiter verwendet.

3.2.1.2 Einfluss der Oxidationsvorbehandlung und der Luftfeuchte

Reibungszahl

Bild 3.24 zeigt die Mittelwerte der Reibungszahl für die unterschiedlichen Gleitpaarungen bei Standardbedingungen (Normalkraft $F_N = 87,5$ nN; standardmäßig eingefahrene Si-Spitze) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. Für die Gleitpaarungen Si-Spitze/SiC-Si0-Probe und Si/SiC-C0 waren die Werte der Reibungszahl annähernd unabhängig von der relativen Luftfeuchte. Die größte Reibungszahl wurde für die Paarung Si/SiC-C0 mit $\mu = 0,52$ gemessen und war damit deutlich größer als für die Paarung Si/SiC-Si0 mit $\mu = 0,38$. Die Si/Si-Selbstpaarung und die Paarungen der Si-Spitze gegen die thermisch oxidierten SiC-Proben zeigten hingegen mit zunehmender relativer Luftfeuchte unterschiedlich starke Zunahmen der Reibungszahl. Die Reibungszahl der Si/Si-Selbstpaarung lag mit Werten von 0,26 (2% r.F.) bis 0,33 (70% r.F.) im gesamten Feuchtebereich deutlich niedriger als die aller anderen Gleitpaarungen mit Ausnahme der Si/a-SiO₂-Paarung, von der sie sich nicht signifikant unterschied. Die Reibungszahl der Gleitpaarungen Si/SiC-Si0, Si/SiC-Si6 und Si/SiC-Si10 nahm bei 2% relativer Luftfeuchte mit zunehmender Glühstemperatur bei der thermischen Oxidation (**Tabelle 2.3**) ab. Der Anstieg der Reibungszahl mit der relativen Luftfeuchte erhöhte sich hingegen mit der Glühstemperatur. Bei 2% relativer Luftfeuchte stimmte die Reibungszahl der Gleitpaarung Si/SiC-Si10H mit der der Paarung Si/SiC-Si10 überein, nahm aber mit zunehmender relativer Luftfeuchte deutlich schwächer zu.

Adhäsion

In **Bild 3.25** sind die Kraft-Weg-Kurven (**Bild 2.6**) standardmäßig eingefahrener Si-Spitzen auf den Proben SiC-C0, SiC-Si0, SiC-Si6, SiC-Si10, SiC-Si10H und Si(111) beispielhaft für die relativen Luftfeuchten von 2, 30 sowie 70% zusammengestellt. Bei 2% r.F. zeigte sich für alle Proben eine kleine Einsprungkraft (**Bild 2.6**, Punkt C) sowie ein linearer Verlauf der Entlastungskurve bis zum Kontaktabriss (**Bild 2.6**, Punkt F). Hierbei wurden für die unbehandelten SiC-Proben SiC-C0 (**Bild 3.25a**) bzw. SiC-Si0 (**Bild 3.25b**) die größten und für die bei 1050°C voroxidierten Proben SiC-Si10 (**Bild 3.25d**) bzw. SiC-Si10H (**Bild 3.25e**) sowie für die Si(111)-Probe (**Bild 3.25f**) die kleinsten Werte der Abrisskraft gemessen. Im Vergleich zu den Messungen bei 2% r.F. nahm bei 30% r.F. die Einsprungkraft geringfügig zu und die Abrisskraft für alle Paarungen ab. Für alle untersuchten Proben zeigte sich während des Kontak-

tes wiederum ein lineares Verhalten. Bei 70% r.F. wurde auf der SiC-Si10-Probe (**Bild 3.25d**) eine deutlich größere Einsprungkraft sowie eine leichte Verrundung der Entlastungskurve kurz vor dem Kontaktabriss festgestellt. Im Gegensatz hierzu wurde auf der SiC-C0- (**Bild 3.25a**) und SiC-Si0-Probe (**Bild 3.25b**) ein frühzeitiges Abweichen von dem linearen Kurvenverlauf beobachtet. Hierbei blieb die Kraft bis zum Kontaktabriss innerhalb einer kleinen Schwankungsbreite konstant. Dieses Verhalten war durch eine zunehmende Trennung von Spitze und Probenoberfläche bei gleichzeitig fortbestehendem Kapillarmeniskus durch eine sich deh nende Wasserbrücke bedingt. Der endgültige Kontaktabriss erfolgte schließlich bei der Trennung der Kapillarbrücke. Der Verlauf der Entlastungskurve, gemessen auf der SiC-Si6-Probe (**Bild 3.25c**), ähnelte stärker dem der SiC-Si0-Probe, die Verläufe der

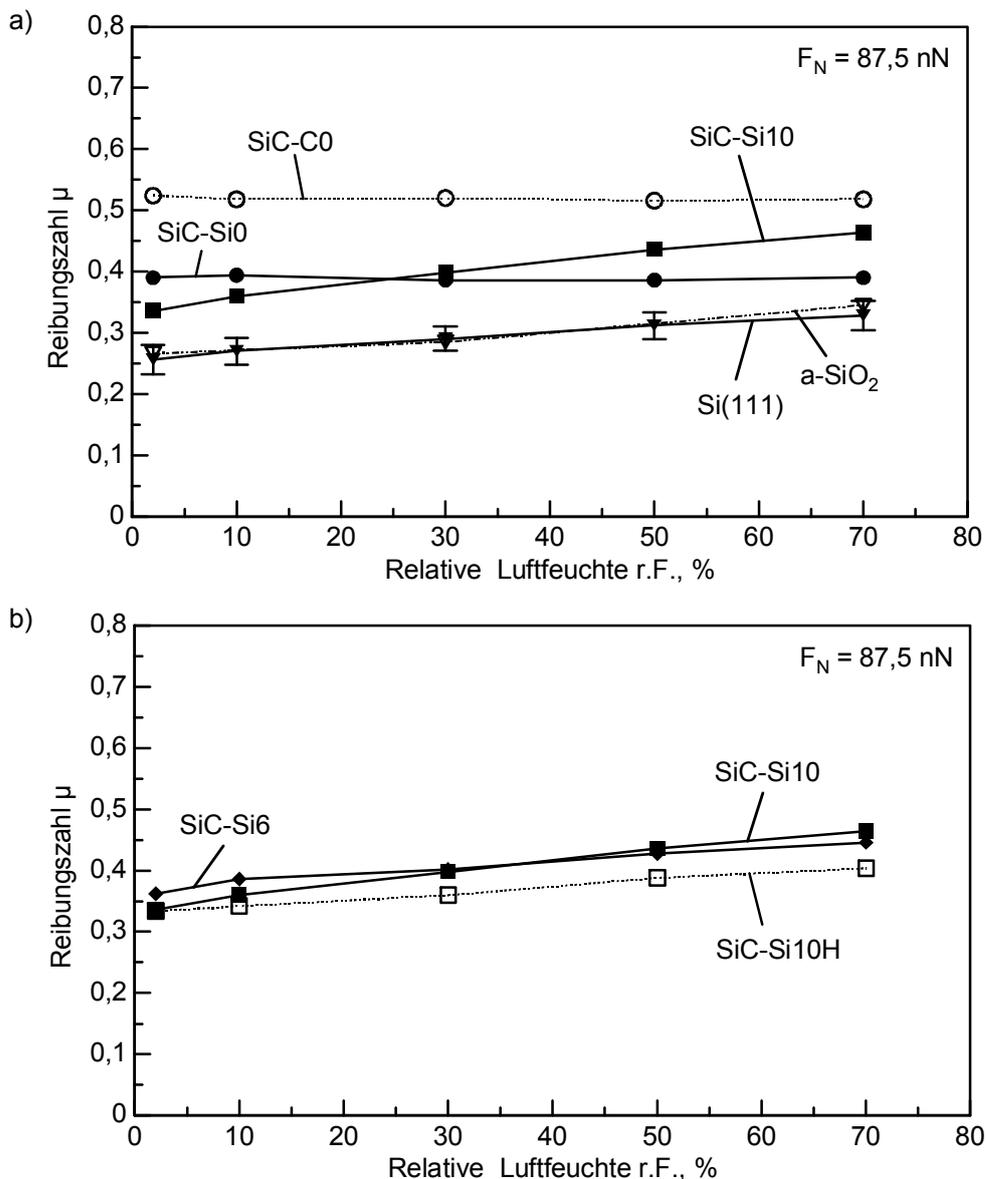


Bild 3.24: Mittlere Reibungszahl der verschiedenen Proben im Gleitkontakt mit einer Si-Spitze bei Standardbedingungen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, mit (a, b) der SiC-Si10-Probe als Referenz.

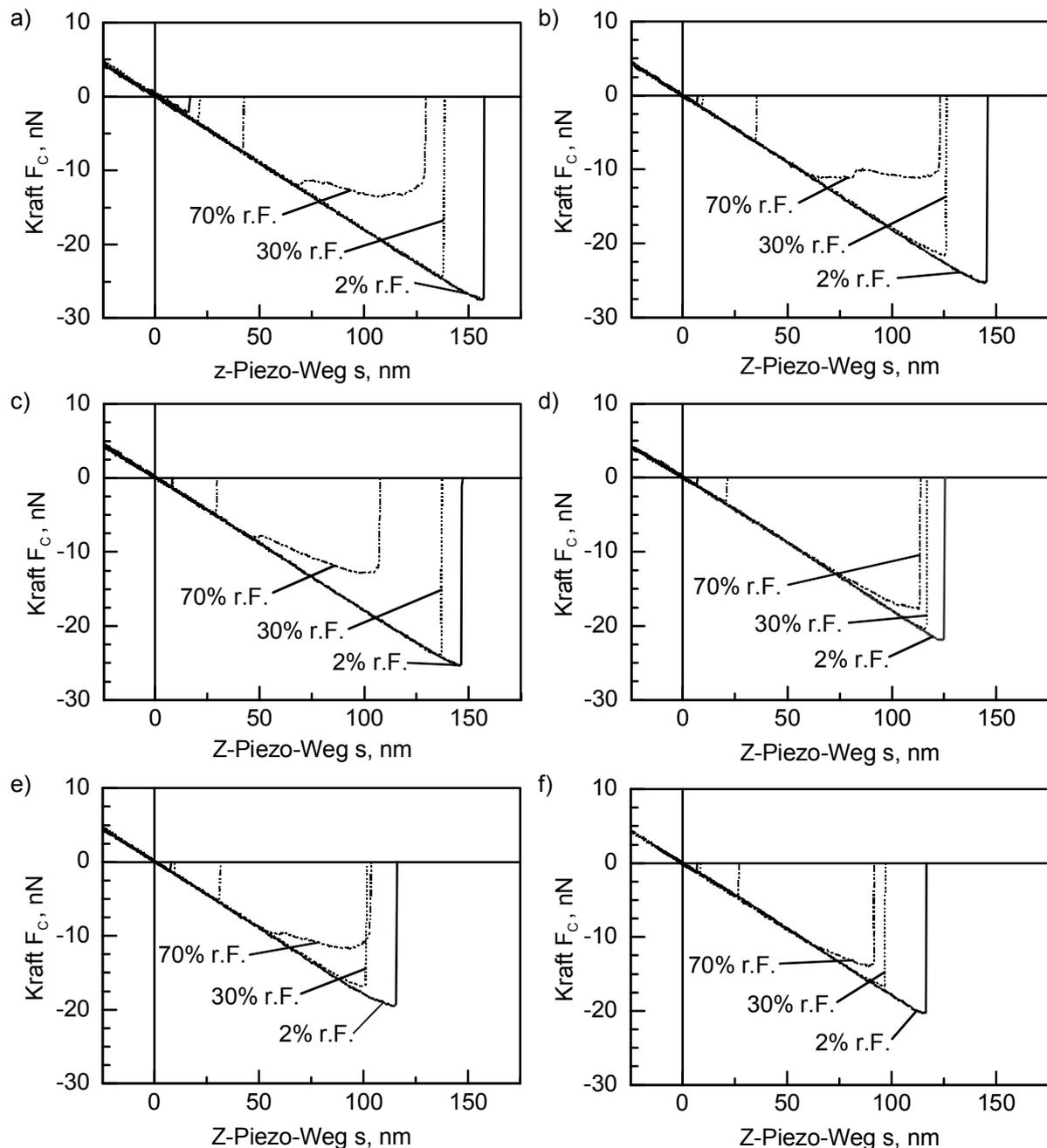


Bild 3.25: Kraft-Weg-Kurven von standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen auf den Oberflächen der Proben (a) SiC-C0, (b) SiC-Si0, (c) SiC-Si6, (d) SiC-Si10, (e) SiC-Si10H sowie (f) Si(111) jeweils bei den relativen Luftfeuchten von 2, 30 und 70%.

SiC-Si10H- (**Bild 3.25e**) und der Si(111)-Probe (**Bild 3.25f**) hingegen dem der SiC-Si10-Probe, wenngleich die Verrundungen kurz vor dem Kontaktabriss deutlicher ausgeprägt waren. Gleichzeitig wurde auf den SiC-Si0- (**Bild 3.25a**) und SiC-C0-Proben (**Bild 3.25b**) bei 70% r.F. gegenüber den anderen Proben in der Belastungskurve eine erhöhte Einsprungkraft (Maß für die van-der-Waals-Kraft zwischen Spitze und Probe sowie etwaige auf den Oberflächen vorhandene Wasserfilme) festgestellt. Die SiC-Si10-Probe wies dagegen die kleinste Einsprungkraft bei 70% r.F. auf.

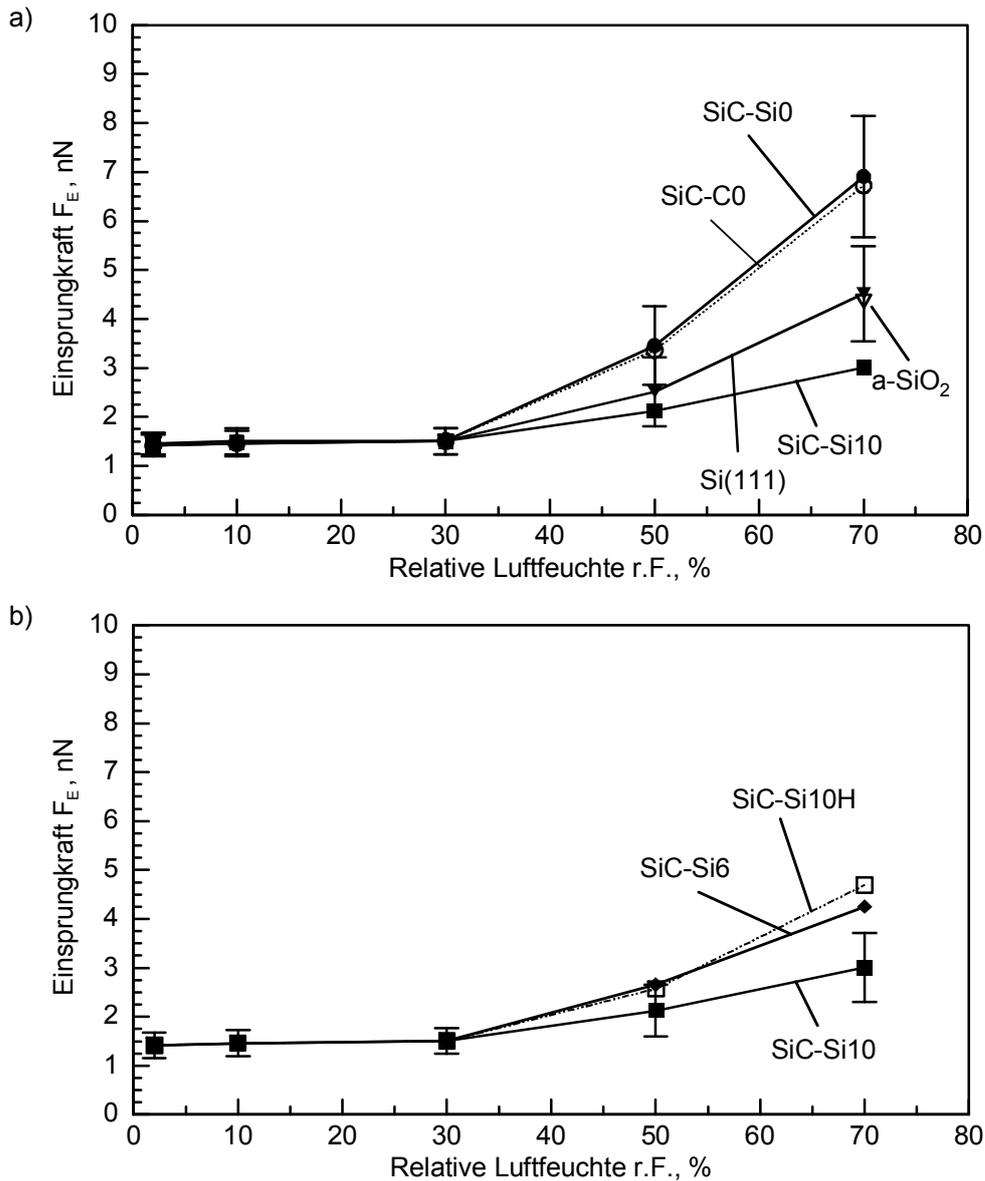


Bild 3.26: Einsprungkraft zwischen standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen und den verschiedenen Probenoberflächen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, mit (a, b) SiC-Si10 als Referenzprobe.

In **Bild 3.26** ist die aus den Kraft-Weg-Kurven berechnete Einsprungkraft für die untersuchten Probenoberflächen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte dargestellt. Die Einsprungkraft nahm auf allen untersuchten Oberflächen mit zunehmender relativer Luftfeuchte und damit auch mit der auf der Oberfläche adsorbierten Wassermenge zu. Im Bereich der relativen Luftfeuchte zwischen 2 und 30% wurden zwischen den verschiedenen Probenoberflächen keine signifikanten Unterschiede in der Einsprungkraft festgestellt. Die Einsprungkraft nahm in diesem Bereich nur sehr geringfügig von etwa 1,4 auf 1,6 nN zu. Oberhalb von 30% r.F. hingegen stieg sie mit zunehmender relativer Luftfeuchte rasch an. Die unbehandelten SiC-Proben SiC-C0 und SiC-Si0 wiesen hierbei mit 6,7 und 6,9 nN bei 70% r.F. die größten Werte auf. Mit zunehmender Oxidationstemperatur nahm die Einsprungkraft bei 70% r.F. mit Wer-

ten von 4,3 nN für die SiC-Si6- und 3,0 nN für die SiC-Si10-Probe ab. Für die zusätzlich in Wasser ausgelagerte SiC-Si10H-Probe sowie die Si(111)- und a-SiO₂-Proben ergaben sich vergleichsweise geringe Zunahmen der Einsprungkraft auf Werte von 4,7, 4,5 bzw. 4,4 nN bei 70% r.F.

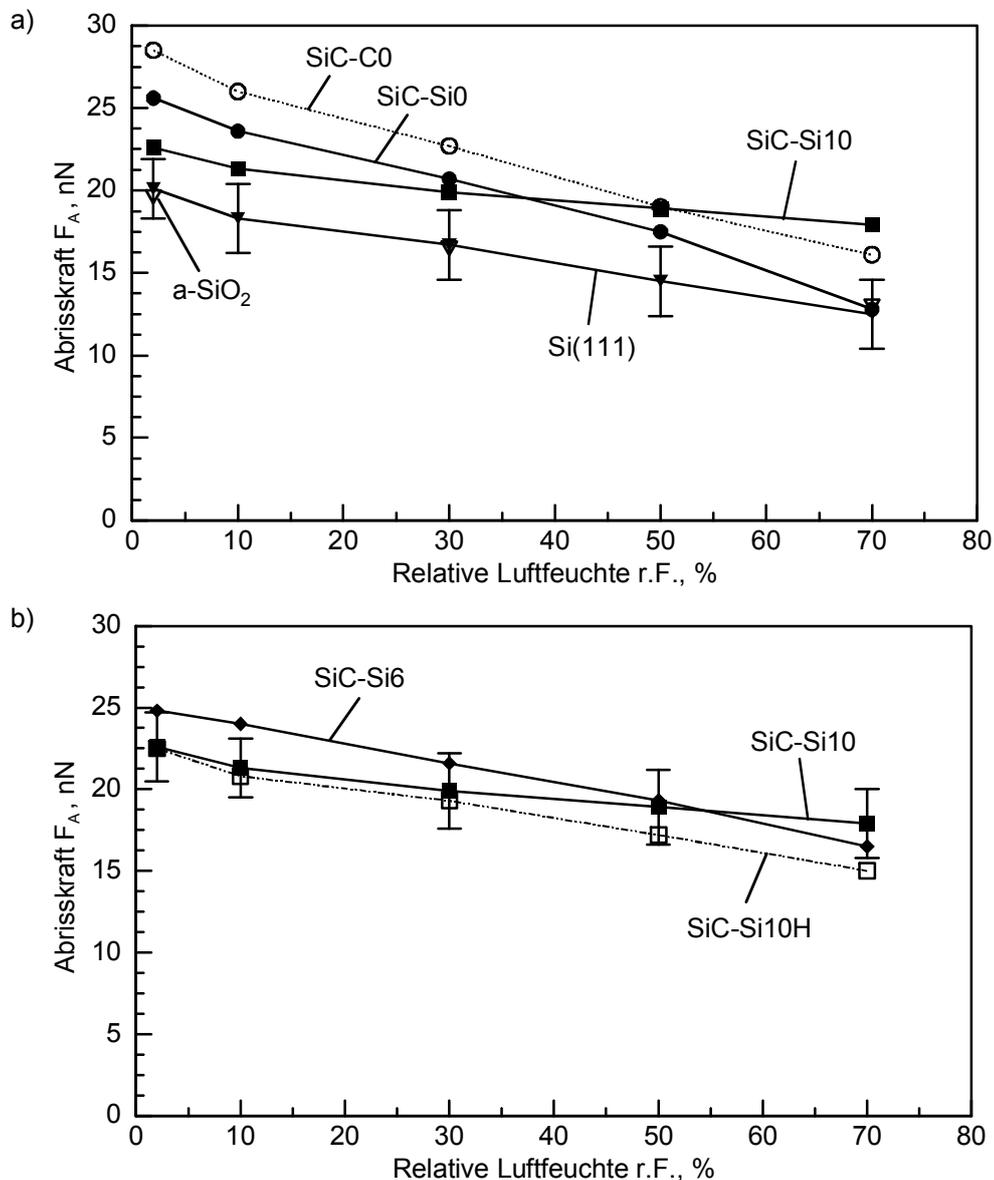


Bild 3.27: Abrisskraft zwischen standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen und den verschiedenen Probenoberflächen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, mit (a, b) SiC-Si10 als Referenzprobe.

In **Bild 3.27** sind die aus den Kraft-Weg-Kurven ermittelten Werte der Abrisskraft für die verschiedenen Probenoberflächen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte aufgetragen. Bei 2% r.F. wies die Abrisskraft auf den unbehandelten SiC-Proben (SiC-C0 und SiC-Si0) mit 28,5 nN bzw. 25,6 nN die größten Werte auf. Die Streuung der Messwerte um etwa

$\pm 10\%$ ist beispielhaft für die SiC-SiO-Probe dargestellt. Mit zunehmender Oxidationstemperatur von 625°C auf 1050°C nahm die Abrisskraft der Proben SiC-Si6 und SiC-Si10 von $24,8\text{ nN}$ auf $22,6\text{ nN}$ ab. Eine zusätzliche Auslagerung der SiC-Si10H-Probe in Wasser bewirkte mit einer Abrisskraft von $22,5\text{ nN}$ keine signifikante Änderung. Auf der Si(111)-Probe wurde mit $20,1\text{ nN}$ bei 2% r.F. der niedrigste Wert gemessen. Dieser unterschied sich nicht wesentlich von der Abrisskraft $F_A = 19,6\text{ nN}$ der zusätzlich als Referenz mit in die Messungen einbezogenen a-SiO₂-Probe. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte wurde auf allen Probenoberflächen eine stetige Abnahme der Abrisskraft festgestellt, wobei dieser Effekt besonders stark auf den unbehandelten SiC-Oberflächen (**Bild 3.27a**) ausgeprägt war. Die SiC-Si10-Probe wies bei 2% r.F. den kleinsten Wert der Abrisskraft aller SiC-Proben und bei 70% den größten auf und zeigte damit die geringste Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. Dagegen reagierte die zusätzlich in Wasser ausgelagerte Probe SiC-Si10H auf eine Änderung der relativen Luftfeuchte deutlich stärker (**Bild 3.27b**). Die Si(111)- sowie die a-SiO₂-Probe (**Bild 3.27a**) besaßen im gesamten Luftfeuchteintervall die kleinsten Werte der Abrisskraft, wobei sie sich kaum voneinander unterschieden.

Oberflächenveränderung durch die tribologische Beanspruchung

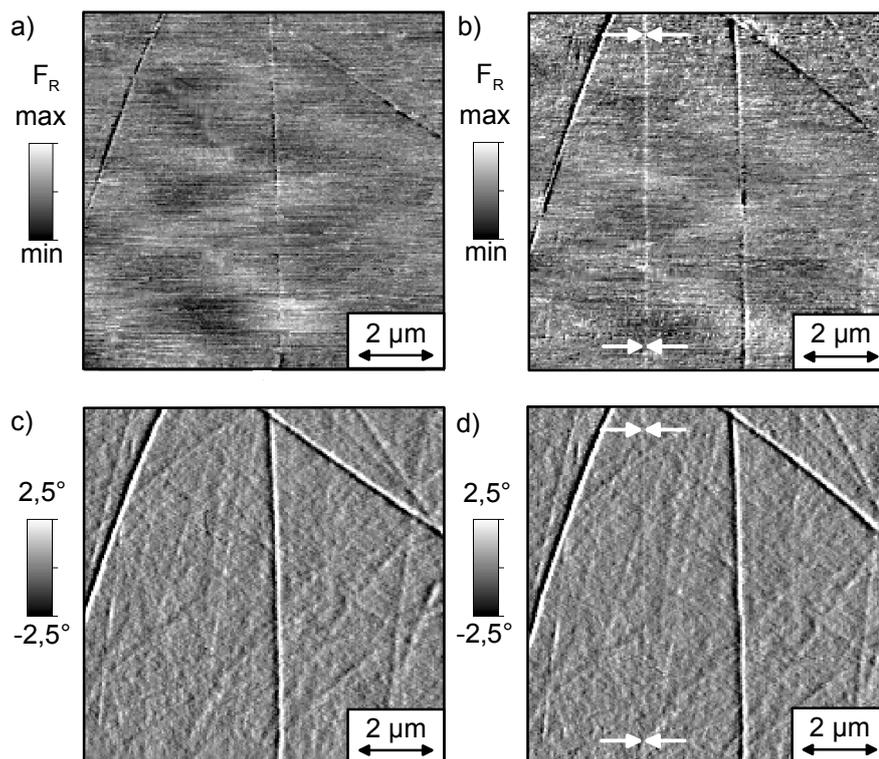


Bild 3.28: (a, b) Reibungskontrast- bzw. (c, d) Topographie-Abbildungen von SiC-SiO-Oberflächen (a, c) vor bzw. (b, d) nach der tribologischen Beanspruchung durch 20 reversierende Übergleitungen (siehe Pfeil) mit einer standardmäßig eingefahrenen Si-Spitze unter der Normalkraft von $87,5\text{ nN}$ und der relativen Luftfeuchte von 50% .

Um die durch die tribologische Beanspruchung hervorgerufenen Veränderungen der Probenoberflächen zu untersuchen, wurden die Topographie und der Reibungscontrast (d. h. die durch Reibung zwischen Spitze und Probe bedingte Torsionsauslenkung des Cantilevers im Normalmodus) sowohl vor als auch nach der tribologischen Untersuchung aufgezeichnet.

In **Bild 3.28a** und **b** sind die Reibungscontrast-Aufnahmen, beispielhaft an der SiC-SiO-Probe, vor und nach der mikrotribologischen Beanspruchung durch 20 reversierende Übergleitungen bei der Normalkraft von 87,5 nN und der relativen Luftfeuchte von 50% gegenübergestellt. Im Bereich des tribologischen Kontaktes (durch Pfeile gekennzeichnete senkrecht verlaufende Spur) wurde eine im Mittel um etwa 7% erhöhte Reibungskraft festgestellt (**Bild 3.28b**). In der Abbildung des Topographiegradienten (Steigungen der lokalen Oberflächentopographie) nach der tribologischen Beanspruchung (**Bild 3.28d**) war darüber hinaus die Reibspur als deutlich sichtbare Riefe erkennbar. Die mittlere Riefentiefe betrug etwa 0,2 nm und lag somit in der Größenordnung eines Gitterabstandes der SiO_x-Schicht.

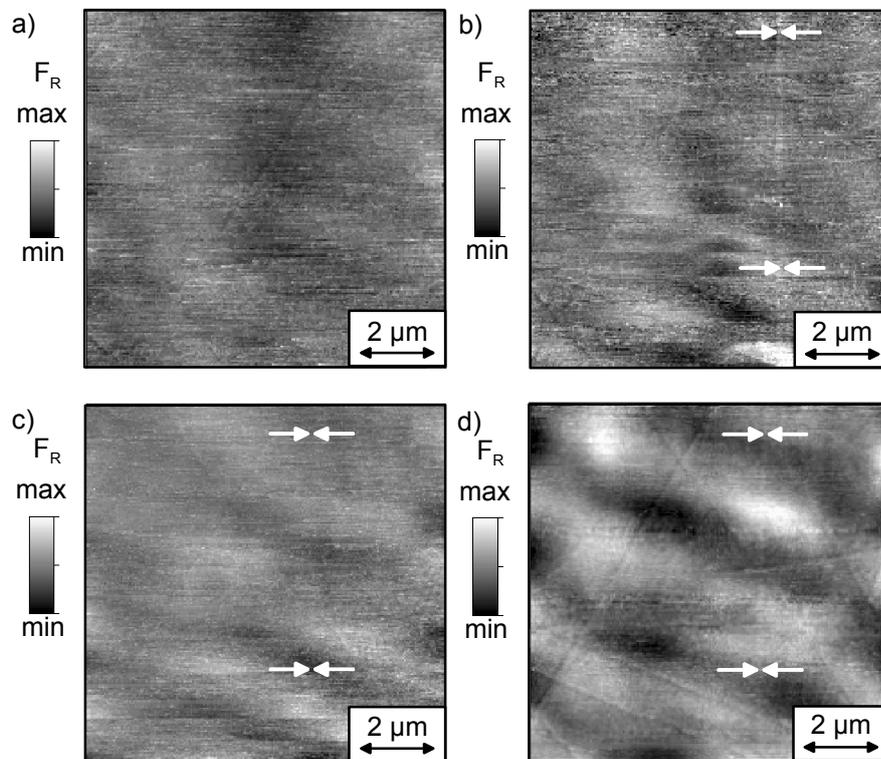


Bild 3.29: Reibungscontrast-Abbildungen einer SiC-SiO-Probenoberfläche, (a) vor und (b, c, d) nach der tribologischen Beanspruchung durch 20 reversierende Übergleitungen (siehe Pfeile) mit einer standardmäßig eingefahrenen Si-Spitze bei der Normalkraft von 87,5 nN und der relativen Luftfeuchte von 50%, aufgenommen (a, b, d) bei 50% r.F. sowie (c) bei 2% r.F.

In **Bild 3.29** sind Reibungscontrast-Aufnahmen einer SiC-SiO-Probenoberfläche vor und nach der mikrotribologischen Beanspruchung durch 20 reversierende Übergleitungen bei der Nor-

malkraft von 87,5 nN und 50% r.F. dargestellt. Im Bereich des tribologischen Kontaktes (**Bild 3.29b**, siehe Pfeile) zeigte sich im Vergleich zur Abbildung vor der Beanspruchung (**Bild 3.29a**) eine um etwa 6% erhöhte Reibungskraft in Form eines helleren Kontrastes. Beide Abbildungen wurden bei jeweils 50% r.F. aufgenommen. Wurde anschließend von demselben Probenbereich eine weitere Kontrastmessung bei 2% r.F. aufgezeichnet (**Bild 3.29c**), so war die Reibspur kaum mehr sichtbar, wohingegen sie bei einer nachfolgenden Messung bei 50% r.F. wieder deutlich durch eine um 5% erhöhte Reibungskraft gegenüber unbeanspruchten Probenbereichen zu erkennen war (**Bild 3.29d**). Die Reibspur konnte darüber hinaus nach einer Verweilzeit von 24 h bei 50% r.F. als kaum abgeschwächter Kontrast (4%) nachgewiesen werden.

In **Bild 3.30** ist die mittlere Reibungskrafterhöhung durch die tribologische Beanspruchung von 20 reversierenden Übergleitungen bei der Normalkraft von 87,5 nN und der relativen Luftfeuchte von 50% bzw. 2% dargestellt. Die Reibungskontrastmessungen wurden jeweils unmittelbar nach der mikrotribologischen Beanspruchung bei der entsprechenden relativen Luftfeuchte durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Reibungskrafterhöhung bei 50% r.F. (**Bild 3.30a**) auf den unbehandelten SiC-Proben SiC-Si0 bzw. SiC-C0 mit Werten von $6 \pm 2\%$ am stärksten ausgeprägt war, wohingegen sie mit zunehmender Oxidationstemperatur während der thermischen Vorbehandlung in der Reihenfolge der Proben SiC-Si6 und SiC-Si10 auf Werte von $4 \pm 2\%$ bzw. $2 \pm 2\%$ abnahm. Auf der zusätzlich in Wasser ausgelagerten SiC-Si10H-Probe ergab sich, ebenso wie auf der Si(111)-Probe, eine Erhöhung von etwa $4 \pm 2\%$. Bei 2% r.F. (**Bild 3.30b**) besaßen die verschiedenen Proben dagegen einen deutlich geringeren Reibungskontrast. So wurde für alle untersuchten Proben eine schwache Erhöhung um $1 \pm 1\%$ festgestellt, wohingegen für die SiC-Si10-Probe keine Erhöhung nachgewiesen werden konnte.

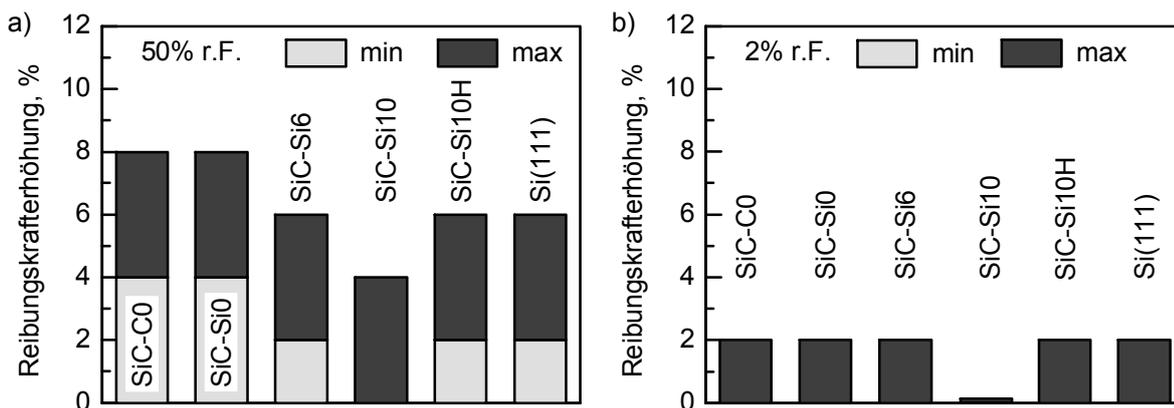


Bild 3.30: Mittlere Reibungskrafterhöhung auf den verschiedenen Probenoberflächen nach der tribologischen Beanspruchung durch 20 reversierende Übergleitungen mit einer standardmäßig eingefahrenen Si-Spitze bei der Normalkraft von 87,5 nN und der relativen Luftfeuchte von (a) 50% sowie (b) 2%.

3.2.1.3 Einfluss der Normalkraft

Reibungskraft und Reibungszahl

In **Bild 3.31** sind die Werte der Reibungskraft und der Reibungszahl für die SiC-SiO- und die Si(111)-Probe, gemessen bei 30% r.F. im Gleitkontakt mit standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen, in Abhängigkeit von der Normalkraft (F_N gemäß **Gleichung 2.9**) aufgetragen. Für die Gleitpaarung Si-Spitze/SiC-SiO ergaben sich sowohl für die Reibungskraft als auch für die Reibungszahl stets größere Werte als für die Selbstpaarung Si/Si. Die Reibungskraft (**Bild 3.31a**) nahm bei beiden Gleitpaarungen mit zunehmender Normalkraft zu und erreichte bei 87,5 nN Werte von 33,2 nN (Si/SiC-SiO) bzw. 25,1 nN (Si/Si). Die Reibungszahl (**Bild 3.31b**) nahm hingegen mit zunehmender Normalkraft ab, wobei für die Gleitpaarungen Si/SiC-SiO und

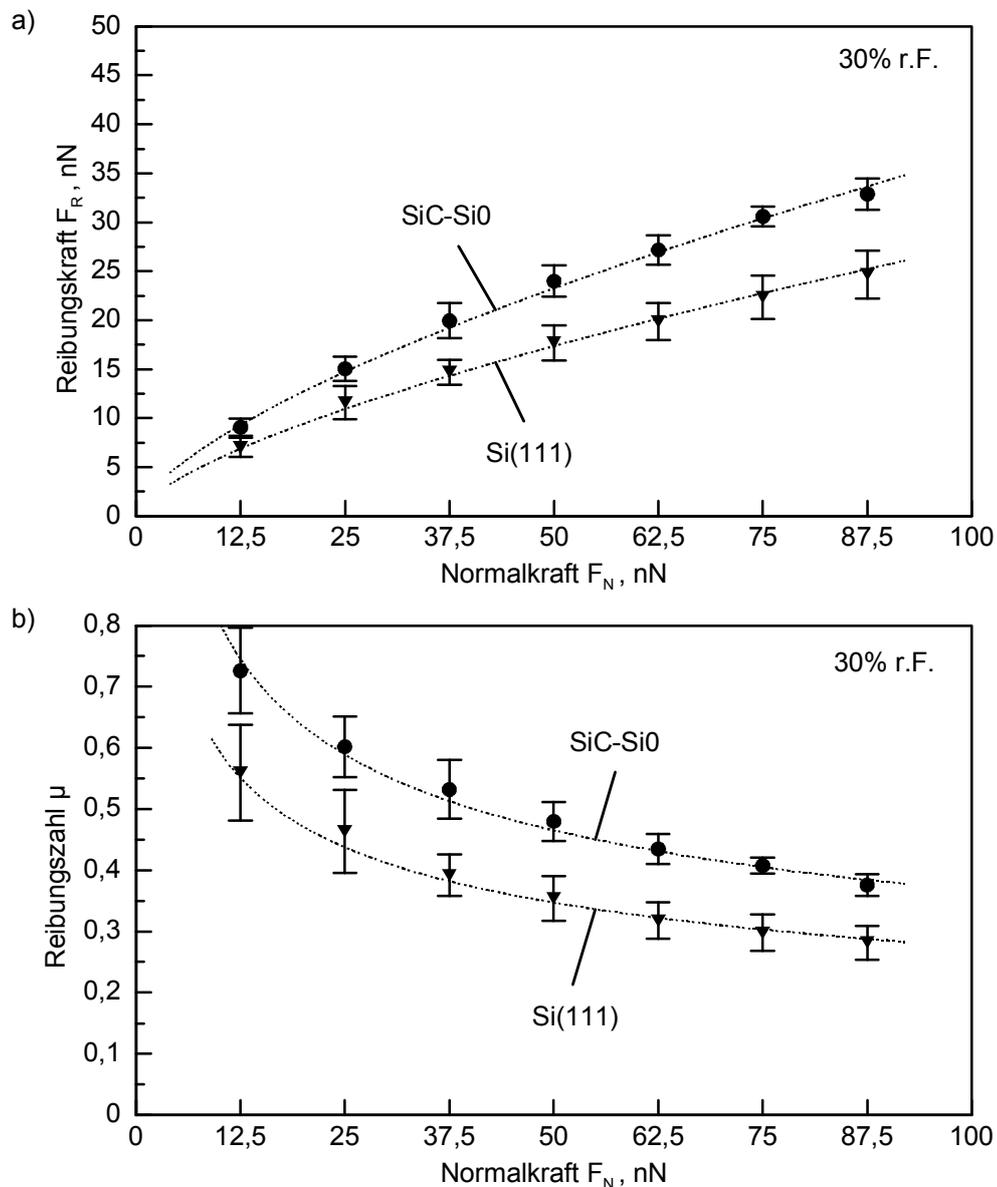


Bild 3.31: (a) Reibungskraft und (b) Reibungszahl von SiC-SiO- sowie Si(111)-Proben im Gleitkontakt zu standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen bei der relativen Luftfeuchte von 30% in Abhängigkeit von der Normalkraft.

Si/Si bei der Normalkraft von 87,5 nN Werte von 0,38 bzw. 0,29 gemessen wurden. Eine Regressionsanalyse (**Bild 3.31b**) zeigte, dass die Reibungszahl mit zunehmender Normalkraft jeweils proportional zu $F_N^{-1/3}$ abnahm.

Durch den Tribokontakt von Spitze und Probe hervorgerufene Veränderungen der Probenoberflächen in Form von Riefenbildung oder einer erhöhten Reibungskraft in tribologisch beanspruchten gegenüber unbeanspruchten Probenbereichen (vgl. **Bild 3.29**) fielen mit abnehmender Normalkraft zunehmend schwächer aus und waren für Werte der Normalkraft von kleiner 37,5 nN kaum mehr nachweisbar. Eine Riefenbildung wurde nur für Werte der Normalkraft zwischen 75 und 87,5 nN festgestellt.

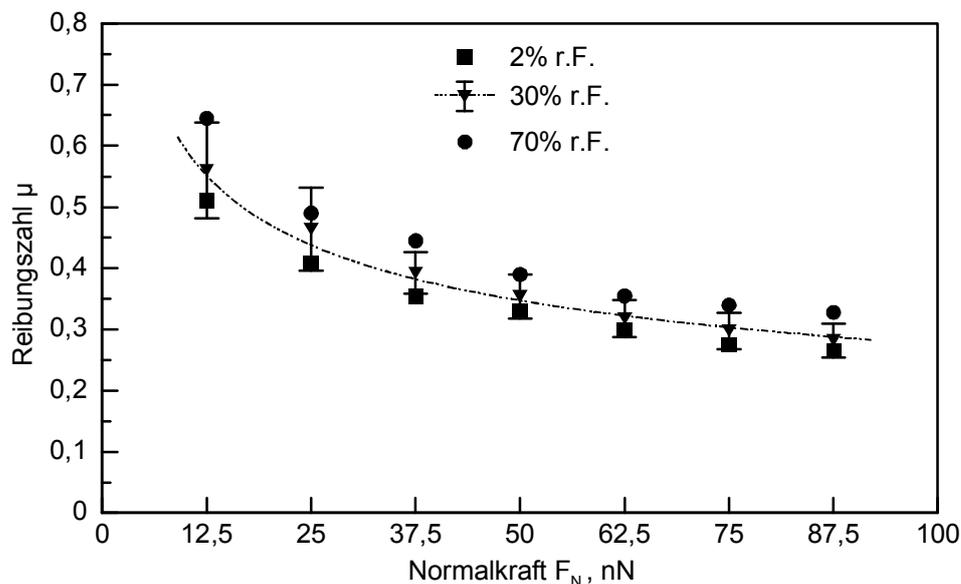


Bild 3.32: Reibungszahl der Si(111)-Probe im Gleitkontakt mit standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen in Abhängigkeit von der Normalkraft bei den relativen Luftfeuchten von 2, 30 und 70%.

In **Bild 3.32** ist die Reibungszahl in Abhängigkeit von der Normalkraft für die Si(111)-Probe im Gleitkontakt mit standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen beispielhaft für die relativen Luftfeuchten von 2, 30 bzw. 70% dargestellt. Bei allen Luftfeuchten wurde eine Abnahme der Reibungszahl mit zunehmender Normalkraft festgestellt, wobei eine Regressionsanalyse ergab, dass die Reibungszahl jeweils gemäß der Funktion $F_N^{-1/3}$ abnahm. Außerdem zeigte sich in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der Si/Si-Selbstpaarung bei der Feuchtevariation (**Bild 3.24b**) ein Anstieg der Reibungszahl mit zunehmender relativer Luftfeuchte.

Adhäsion

Die zwischen standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen und der Si(111)-Probenoberfläche gemessenen Werte der Abrisskraft sind im **Bild 3.33** in Abhängigkeit von der Normalkraft der vorhergehenden Reibungsmessung aufgetragen. D. h., die zur Bestimmung der Abrisskraft

aufgezeichneten Kraft-Weg-Kurven wurden bedingt durch die Normalkraftvariation nach unterschiedlichen tribologischen Beanspruchungen und folglich mit unterschiedlichen Beanspruchungszuständen der Si-Spitzen und Proben durchgeführt. Bei allen relativen Luftfeuchten wurde ein Anstieg der Abrisskraft mit zunehmender Normalkraft festgestellt, wobei der Anstieg bei hohen relativen Luftfeuchten deutlicher ausfiel. Bei 2% r.F. nahm die Abrisskraft bei einer Erhöhung der Normalkraft von 12,5 auf 87,5 nN um etwa 5% sowie bei 30 und 70% r.F. um jeweils etwa 20% zu.

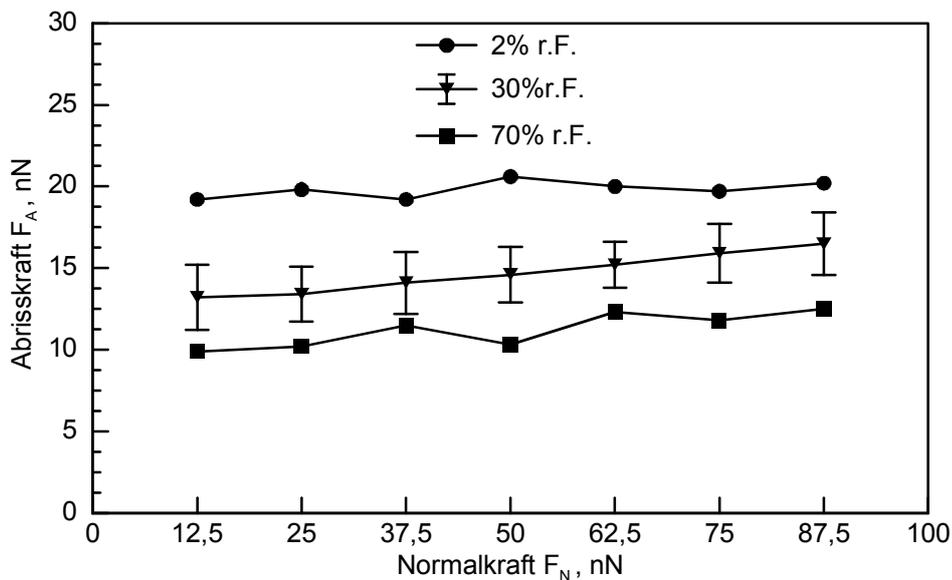


Bild 3.33: Abrisskraft zwischen standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen und der Si(111)-Probe bei den relativen Luftfeuchten von 2, 30 und 70% in Abhängigkeit von der Normalkraft der vorhergehenden Reibungsmessung.

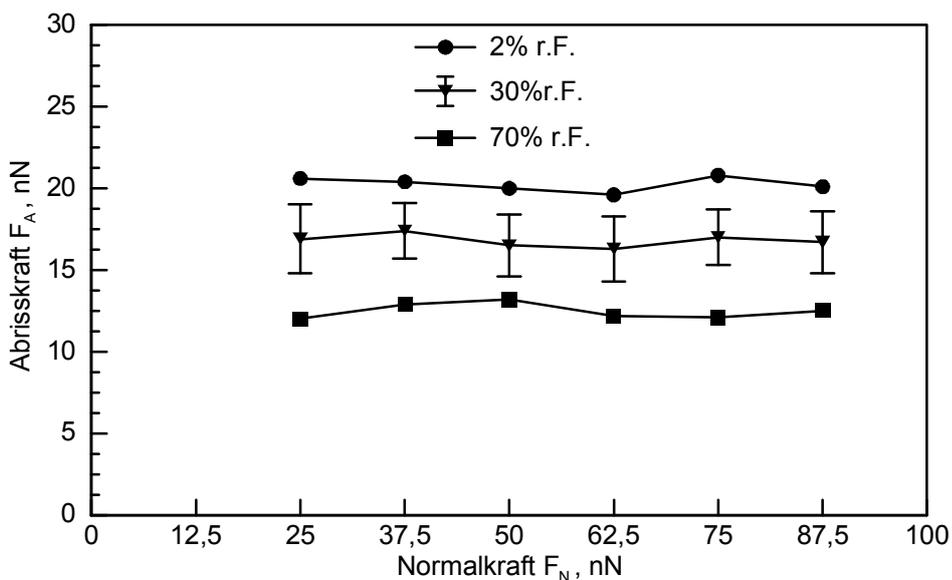


Bild 3.34: Abrisskraft zwischen standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen und der Si(111)-Probe bei 2, 30 und 70% r.F. in Abhängigkeit von der bei der Kraft-Weg-Kurven-Messung maximal aufgebracht Normalkraft.

In **Bild 3.34** ist die Abrisskraft von standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen auf der Si(111)-Oberfläche beispielhaft für die relative Luftfeuchte von 2, 30 und 70% in Abhängigkeit von der maximal aufgebrachtten Normalkraft bei der Kraft-Weg-Kurven-Messung (siehe **Bild 2.6**, Umkehrpunkt E) dargestellt. Dabei zeigte sich innerhalb des untersuchten Belastungsintervalls bei keiner Luftfeuchte ein Einfluss der Normalkraft auf die Abrisskraft.

3.2.1.4 Einfluss der Spitzengeometrie

Um den Einfluss der Spitzengeometrie auf das Adhäsions- und Reibungsverhalten bei Standardbedingungen sowie in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Normalkraft zu charakterisieren, wurden unterschiedlich stark abgerundete bzw. abgeplattete Si-Spitzen im Kontakt zu Si(111)-Proben untersucht. Abweichend von der Einfahrprozedur standardmäßig eingefahrener Si-Spitzen wurde für die stärker abgeplatteten Spitzen eine größere Normalkraft von etwa 200 nN sowie zur Einstellung unterschiedlicher Spitzenendbreiten Gleitwege von 25 bis 500 nm gewählt. Aufgrund der gezeigten engen Korrelation von Abrisskraft und Spitzenradius bei der standardmäßigen Einfahrprozedur der Si-Spitzen, wurde die Abrisskraft im Weiteren als Kriterium zur Abschätzung der Spitzenendgeometrie herangezogen. Um sicherzustellen, dass während der nachfolgenden mikrotribologischen und Adhäsionsuntersuchungen keine Ergebnisverfälschung durch eine fortschreitende Abplattung erfolgte, wurde die Abrisskraft der Si-Spitzen im Kontakt zu der Si(111)-Probe bei 30% r.F. zur Kontrolle in regelmäßigen Abständen wiederholt gemessen. Es werden im Folgenden ausschließlich Ergebnisse von Si-Spitzen präsentiert, die bei den Kontrollmessungen während der durchgeführten Versuchsreihen keine signifikante Änderung der mittleren Abrisskraft aufwiesen.

Adhäsion

In **Bild 3.35** sind die Mittelwerte der aus Kraft-Weg-Kurven bestimmten (statischen) Abrisskraft F_A sowie der analog aus der Gleitbewegung bei Reibungsmessungen (durch Reduzierung der Federkraft F_C des Cantilevers bis zum Kontaktabriss) ermittelten dynamischen Abrisskraft $F_{A,dyn}$ für unterschiedliche Spitzenendbreiten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte gegenübergestellt. Als ebener Gegenkörper bei dieser Spitzenvariation wurde jeweils eine Si(111)-Probe eingesetzt. Zur Unterscheidung der beiden Abrisskräfte wird im Folgenden die Bezeichnung statische (F_A) bzw. dynamische ($F_{A,dyn}$) Abrisskraft verwendet.

Für die standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen (**Bild 3.35a**, $B_S = 26$ nm) zeigte sich für die dynamische und statische Abrisskraft die gleiche Feuchteabhängigkeit, wobei die Werte der dynamischen Abrisskraft niedriger lagen. Da die Differenz nur geringfügig über dem Messfehler der statischen Abrisskraft lag und die Messung der dynamischen Abrisskraft wesentlich aufwendiger war, wurde die statische Abrisskraft bei den standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen jeweils zur Abschätzung der Adhäsionskraft im Tribokontakt herangezogen. D. h., die Normalkraft F_N setzte sich entsprechend **Gleichung 2.9** aus der statischen Abrisskraft F_A und der Federkraft F_C des Cantilevers zusammen. Bei den stärker abgeplatteten Si-Spitzen, beispielhaft sind die Abrisskräfte von Spitzen mit Endbreiten $B_S = 40$ nm und 90 nm in **Bild 3.35**

dargestellt, zeigte sich hingegen mit zunehmender Endbreite und relativer Luftfeuchte eine wachsende Diskrepanz zwischen den Werten der statischen bzw. dynamischen Abrisskraft. Ein Abschätzung der Adhäsionskraft im Tribokontakt mittels der statischen Abrisskraft war daher zu ungenau. Für Si-Spitzen, deren Endbreiten größer als die der standardmäßig eingefahrenen Spitzen ($B_S = 26 \text{ nm}$) waren, wurde daher die Normalkraft F_N im folgenden aus der Federkraft F_C des Cantilevers und der dynamischen Abrisskraft $F_{A,dyn}$ berechnet:

$$F_N = F_C + F_{A,dyn} \quad (3.1)$$

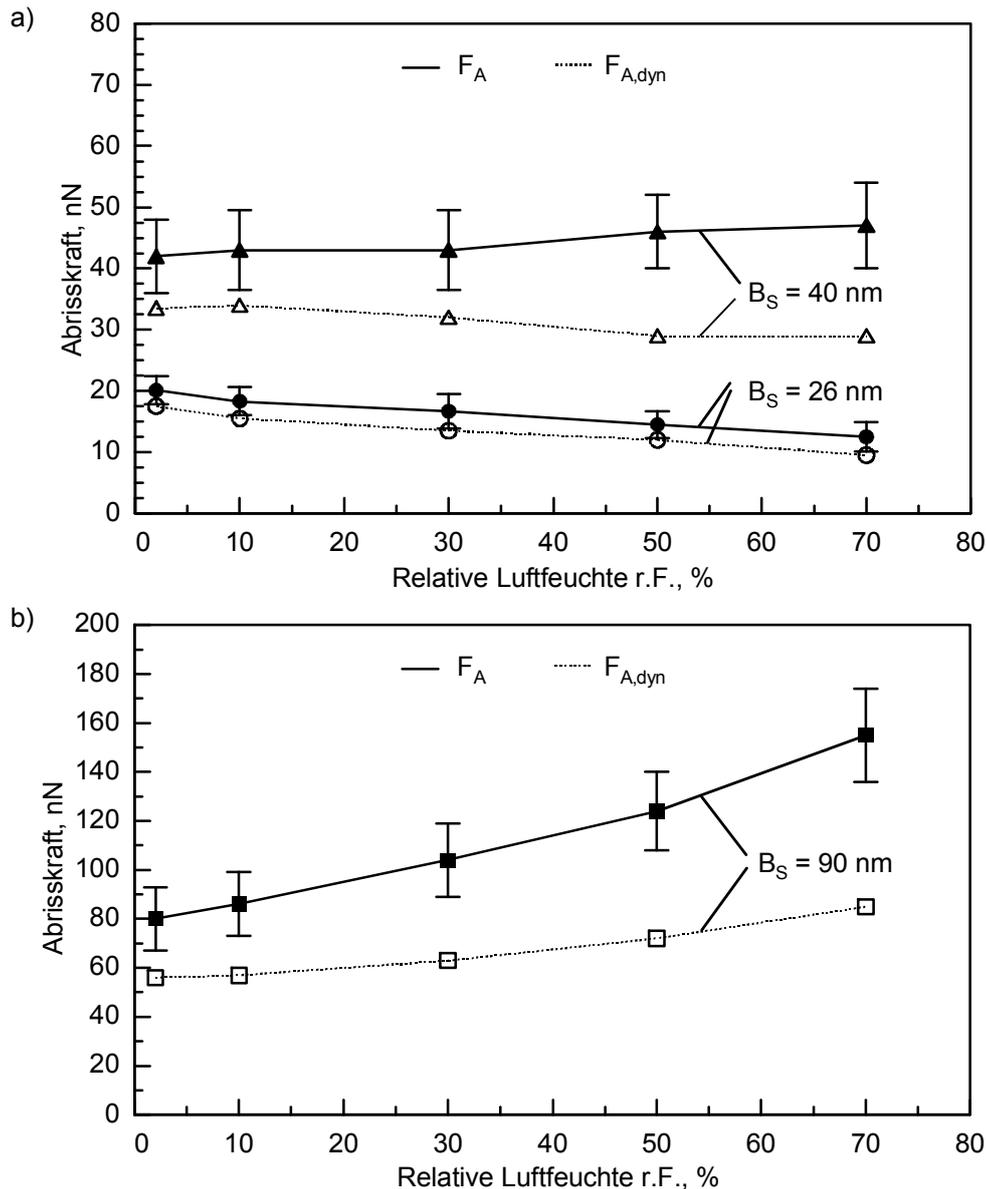


Bild 3.35: Mittelwerte der aus Kraft-Weg-Kurven bestimmten Abrisskraft F_A sowie der aus der Gleitbewegung gemessenen dynamischen Abrisskraft $F_{A,dyn}$ (a) standardmäßig eingefahrener ($B_S = 26 \text{ nm}$) sowie abgeplatteter Si-Spitzen mit Endbreiten von $B_S = 40 \text{ nm}$ und (b) $B_S = 90 \text{ nm}$ im Kontakt zu Si(111)-Proben in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

Mit zunehmender Endbreite der abgeplatteten Si-Spitzen von 26 auf 90 nm wurde eine deutliche Zunahme sowohl der statischen als auch der dynamischen Abrisskraft festgestellt (**Bild 3.35**). Die Mittelwerte der Abrisskraft für die Spitze mit einer Endbreite von 90 nm lagen, je nach betrachteter relativer Luftfeuchte, etwa um den Faktor 3 bis 12 über denen der standardmäßig eingefahrenen Spitze. Bei der standardmäßig eingefahrenen Si-Spitze ($B_S = 26$ nm) zeigte sich eine Abnahme der statischen und dynamischen Abrisskraft mit der relativen Luftfeuchte von 20,1 auf 12,5 nN bzw. von 17,5 auf 9,5 nN. Die Spitze mit der Endbreite von 40 nm zeigte ein uneinheitliches Verhalten: Die dynamische Abrisskraft nahm mit der relativen Luftfeuchte von 33 auf 29 nN ab, wohingegen die statische Abrisskraft von 42 auf 47 nN anstieg (**Bild 3.35a**). Für Si-Spitzen mit Endbreiten größer 50 nm wurde dagegen sowohl für die statische als auch die dynamische Abrisskraft stets ein Anstieg mit zunehmender relativer Luftfeuchte gemessen, beispielhaft hierfür sind die Messdaten einer Spitze mit der Endbreite von 90 nm in **Bild 3.35b** dargestellt. Der Anstieg der dynamischen Abrisskraft betrug hierbei etwa 50% und der der statischen Abrisskraft etwa 100%.

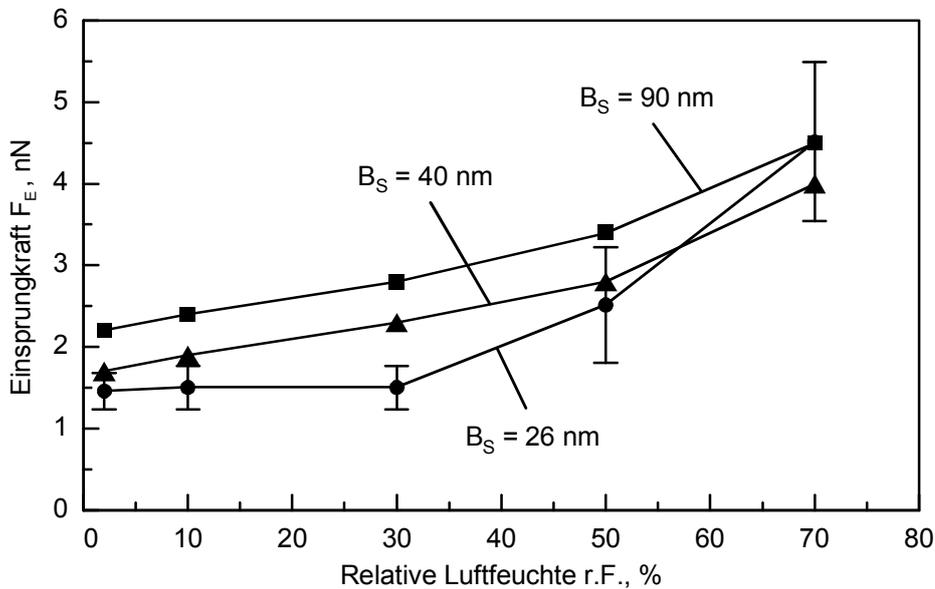


Bild 3.36: Mittelwerte der Einsprungkraft standardmäßig eingefahrener ($B_S = 26$ nm) sowie abgeplatteter Si-Spitzen mit Endbreiten von $B_S = 40$ nm und 90 nm auf der Si(111)-Probe in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

Die Mittelwerte der Einsprungkraft (**Bild 3.36**) nahmen dagegen bei allen Paarungen mit zunehmender relativer Luftfeuchte zu. Für die standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen zeigte sich im Bereich von 2 bis 30% r.F. lediglich ein geringfügiger Anstieg der Einsprungkraft, von 30 auf 70% r.F. hingegen eine deutlich ausgeprägtere Zunahme von 1,5 auf 4,5 nN. Auf den stärker abgeplatteten Si-Spitzen mit Endbreiten von 40 bzw. 90 nm wurde auch im Bereich zwischen 2 und 30% r.F. ein merklicher Anstieg der Einsprungkraft von 1,7 auf 2,3 nN bzw. von 2,2 auf 2,8 nN festgestellt. Zwischen 30 und 70% r.F. stiegen die Werte von 2,3 auf 4,0 nN bzw. von 2,8 auf 4,5 nN ebenfalls deutlicher an. Bei hohen relativen Luftfeuchten war darüber hinaus eine größere Schwankung der Messwerte festzustellen. Mit Ausnahme der

relativen Luftfeuchte von 70% wurde außerdem mit zunehmender Endbreite der Si-Spitzen ein Anstieg der Einsprungkraft festgestellt.

Reibungskraft und Reibungszahl

In **Bild 3.37** ist die mittlere Reibungszahl der Si-Spitzen im Gleitkontakt mit Si(111) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei der Normalkraft von 87,5 nN für verschiedene Spitzenendbreiten dargestellt. Ebenso wie bei den Werten der Einsprungkraft (**Bild 3.36**) zeigte sich hierbei ein Anstieg der Reibungszahl mit zunehmender relativer Luftfeuchte und Spitzenendbreite. Der Anstieg der Reibungszahl von 0,26 auf 0,33 mit zunehmender relativer Luftfeuchte von 2 auf 70% r.F. fiel für die Gleitpaarungen der Si-Spitzen mit Endbreiten von 26 nm am niedrigsten aus (**Bild 3.37**). Auch nahm die Reibungszahl über den gesamten untersuchten Feuchtebereich gleichmäßig zu. Demgegenüber zeigten die beiden anderen Gleitpaarungen im Bereich zwischen 30 und 70% r.F. eine deutlich größere Reibungszahlzunahme. Hierbei wurde für die Si-Spitzen mit Endbreiten von 40 bzw. 90 nm zwischen 2 und 30% r.F. ein leichter Anstieg der Reibungszahl von 0,29 auf 0,34 bzw. von 0,36 auf 0,41 sowie bei weiterer Erhöhung der Luftfeuchte auf 70% ein stärker ausgeprägter Anstieg auf Werte von 0,45 bzw. 0,87 gemessen.

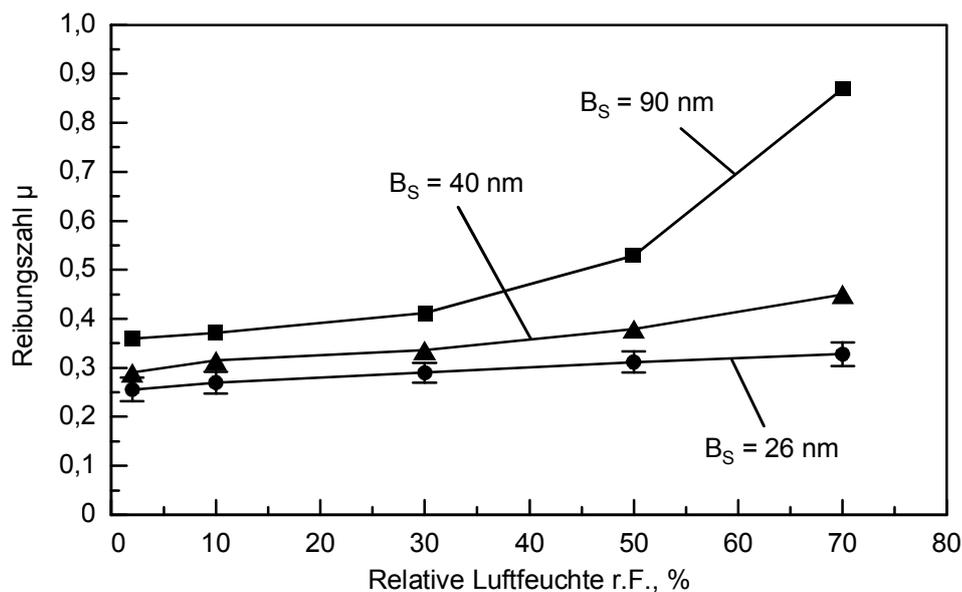


Bild 3.37: Mittelwerte der Reibungszahl standardmäßig eingefahrener ($B_S = 26$ nm) sowie abgeplatteter Si-Spitzen mit Endbreiten von $B_S = 40$ nm und 90 nm im Kontakt zu Si(111)-Proben bei einer Normalkraft von 87,5 nN in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

In **Bild 3.38** sind die mittlere Reibungskraft und Reibungszahl der unterschiedlich abgeplatteten Si-Spitzen im tribologischen Kontakt zu Si(111) in Abhängigkeit von der Normalkraft bei der relativen Luftfeuchte von 30% sowie zusätzlich bei 2 und 70% für die Si-Spitze mit der Endbreite von 90 nm dargestellt. Für alle Gleitpaarungen wurde hierbei eine Zunahme der Reibungskraft mit der Normalkraft festgestellt (**Bild 3.38a**). Eine Regressionsanalyse zeigte,

dass im Bereich von 2 bis 30% r.F. die Reibungskraft für alle Gleitpaarungen jeweils proportional zu $F_N^{2/3}$ zunahm, wobei die Analysedaten beispielhaft für die standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen bei 30% r.F. in **Bild 3.38a** dargestellt sind. Darüber hinaus wurde bei konstanter relativer Luftfeuchte, dargestellt sind die Messdaten für 30% r.F., ein Anstieg der Reibungskraft mit der Spitzenendbreite B_S festgestellt. Hierbei erreichte die standardmäßig eingefahrene Si-Spitze bei der Normalkraft von 87,5 nN einen Wert der Reibungskraft von 25,1 nN sowie die Spitzen mit den Endbreiten von 40 bzw. 90 nm Werte von 29,4 und 36,1 nN. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte zeigte sich außerdem ein deutlicher Anstieg der Reibungskraft für die abgeplatteten Spitzen. Hierbei ergaben sich für die Spitze mit der Endbreite von 90 nm (**Bild 3.38a**) bei der Normalkraft von 87,5 nN und 2, 30 sowie 70% r.F.

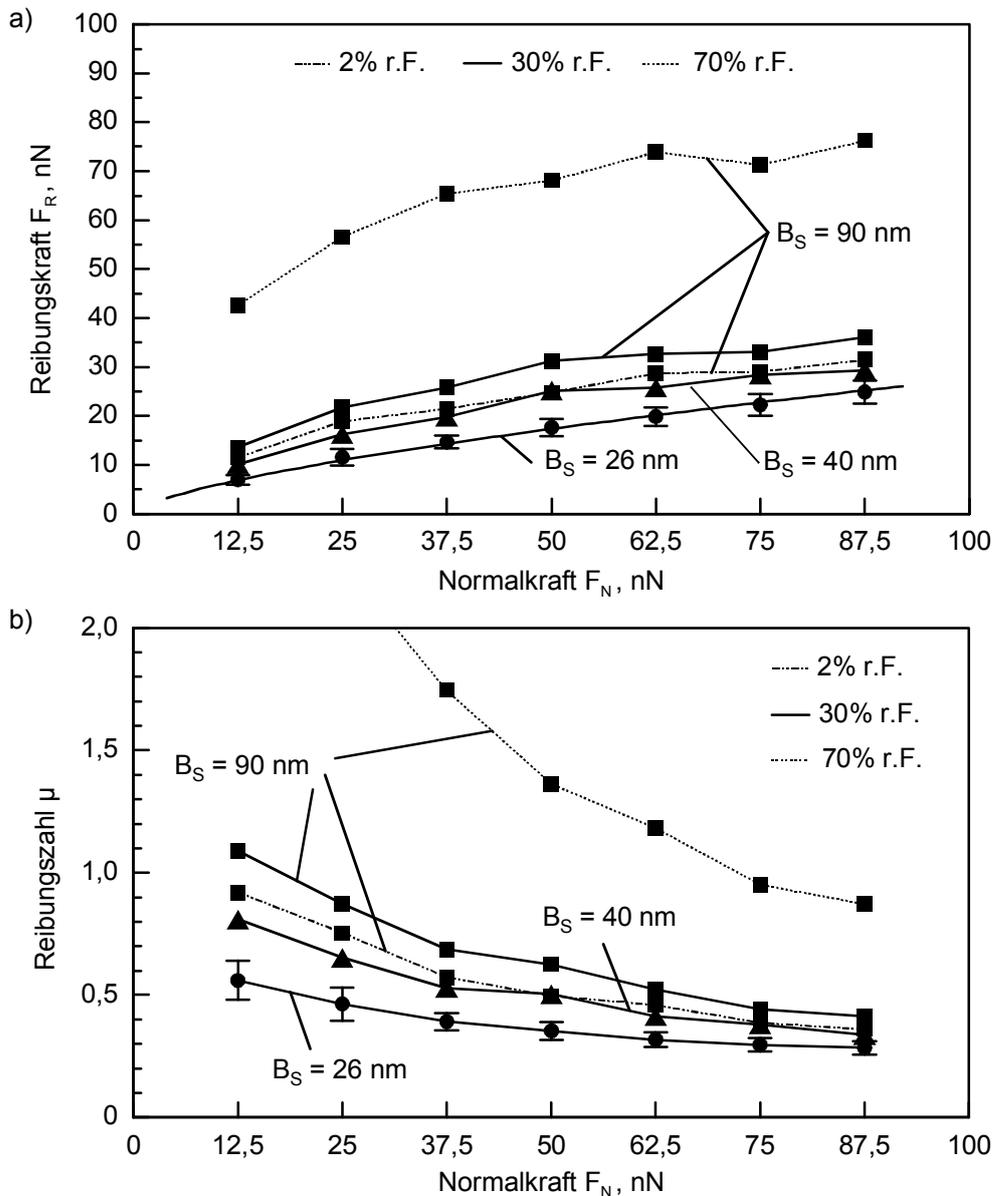


Bild 3.38: Mittelwerte (a) der Reibungskraft und (b) der Reibungszahl standardmäßig eingefahrener ($B_S = 26$ nm) sowie abgeplatteter Si-Spitzen mit Endbreiten von $B_S = 40$ nm bzw. 90 nm im Kontakt zu Si(111)-Proben in Abhängigkeit von der Normalkraft bei relativen Luftfeuchten von 2, 30 und 70%.

Werte von 31,5 nN, 36,1 nN bzw. 76,2 nN. Alle bei 70% r.F. im Normalkraftintervall von 12,5 bis 87,5 nN gemessenen Werte der Reibungskraft (42,6 - 76,2 nN) lagen oberhalb der höchsten Reibungskraftwerte der niedrigeren Luftfeuchten (31,5 nN bei 2% r.F. bzw. 36,1 nN bei 30% r.F.). Die Zunahme der Reibungskraft bei Erhöhung der Normalkraft von 12,5 auf 87,5 nN war dennoch bei allen relativen Luftfeuchten vergleichbar, die Absolutwerte der Reibungskraft bei 70% r.F. lagen jedoch auf einem deutlich höheren Niveau.

Wie aus **Bild 3.38b** ersichtlich ist, nahm die Reibungszahl für die untersuchten Gleitpaarungen im Kontakt zu Si(111) mit zunehmender Normalkraft ab. Eine Regressionsanalyse ergab, dass diese Abnahme im Feuchteintervall von 2 bis 30% r.F. jeweils gemäß $F_N^{-1/3}$ erfolgte. Im Gegensatz dazu besaßen die Gleitpaarungen der abgeplatteten Si-Spitzen mit Endbreiten größer 26 nm bei 50 und 70% r.F. eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von der Normalkraft. Für die Si-Spitze mit einer Endbreite von 90 nm wurde bei 70% r.F. (**Bild 3.38b**) und der Normalkraft von 12,5 nN eine Reibungszahl von 3,40 sowie bei 50 nN bzw. 87,5 nN ein deutlicher Abfall auf Werte von 1,36 bzw. 0,87 gemessen.

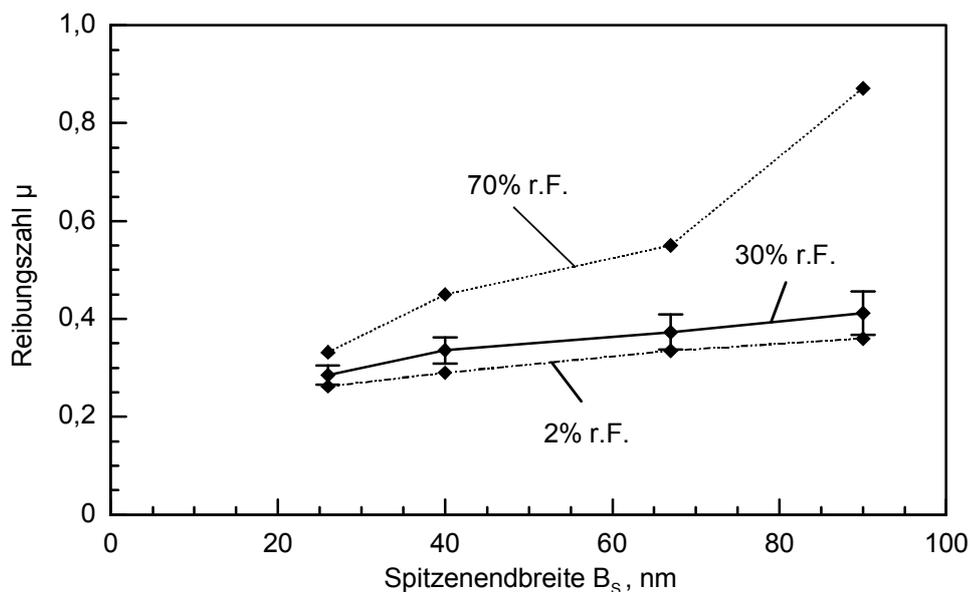


Bild 3.39: Mittelwerte der Reibungszahl von Si-Spitzen im Kontakt zu Si(111)-Proben in Abhängigkeit von der Spitzenendbreite bei der Normalkraft von 87,5 nN sowie den relativen Luftfeuchten von 2, 30 und 70%.

In **Bild 3.39** sind die Mittelwerte der Reibungszahl von Si-Spitzen im Kontakt zu Si(111) für die relativen Luftfeuchten von 2, 30 und 70% in Abhängigkeit von der Spitzenendbreite der eingesetzten Si-Spitzen zusammengefasst. Hierbei zeigte sich für alle Luftfeuchten ein Anstieg der Reibungszahl mit der Spitzenendbreite. Bei 2 bzw. 30% r.F. fiel dieser Anstieg mit zunehmender Spitzenendbreite von 26 auf 90 nm mit Werten von 0,26 auf 0,36 bzw. 0,29 auf 0,41 gleichmäßig und mit etwa derselben Steigung aus. Für die Messungen bei 70% r.F. wurde mit zunehmender Spitzenendbreite eine wesentlich stärkere Zunahme der Reibungszahl von 0,33 auf einen Wert von 0,87 für die Spitzenendbreite von 90 nm festgestellt.

3.2.1.5 Einfluss der Oberflächentopographie

Um den Einfluss der Oberflächentopographie auf das Reibungs- und Adhäsionsverhalten von im Kontakt befindlichen Si-Spitzen und Si-Proben zu charakterisieren, wurde eine Variation der Proben topographie anhand der sich topographisch relativ stark unterscheidenden Si(111)- sowie Si(100)-Oberflächen (siehe **Bild 3.7** und **Bild 3.8**) mit R_a -Werten von 0,1 bzw. 2,0 nm über einen Messbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (**Bild 3.9**) durchgeführt. Für die Messungen wurden dieselben Si-Spitzen verwendet, die auch bei den Untersuchungen zum Einfluss der Spitzengeometrie eingesetzt wurden.

Adhäsion

In **Bild 3.40** sind die Mittelwerte der Abrisskraft von Si-Spitzen mit Endbreiten von 26 und 90 nm im Kontakt zu den Oberflächen der Si(111)- bzw. Si(100)-Proben in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte gegenübergestellt. Für die standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen ($B_S = 26 \text{ nm}$) zeigte sich im Kontakt zu den Si(111)- bzw. Si(100)-Probenoberflächen innerhalb der Messfehler kein Unterschied und mit zunehmender relativer Luftfeuchte eine Abnahme der Abrisskraft. Im Gegensatz dazu nahm die Abrisskraft der Si-Spitze mit der Endbreite von 90 nm im Kontakt zu der Si-(100)- und der Si(111)-Oberfläche mit zunehmender relativer Luftfeuchte jeweils zu. Die Werte auf der raueren Si(100)-Probe lagen dabei signifikant niedriger. Insbesondere im Kontakt zu der Si(100)-Oberfläche wurde mit zunehmender relativer Luftfeuchte ein progressiver Anstieg der Abrisskraft festgestellt.

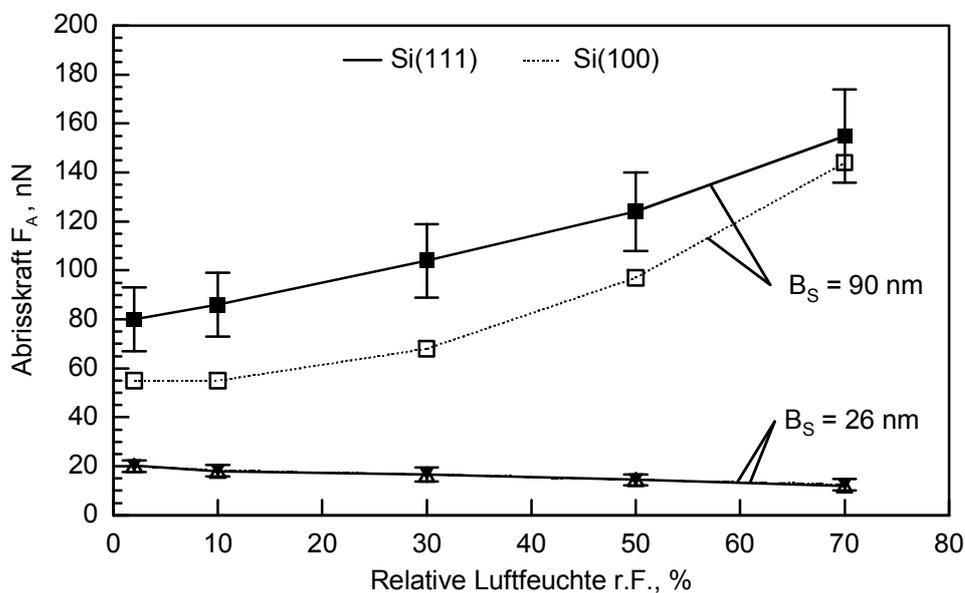


Bild 3.40: Mittlere Abrisskraft standardmäßig eingefahrener ($B_S = 26 \text{ nm}$) und abgeplatteter ($B_S = 90 \text{ nm}$) Si-Spitzen auf den Oberflächen von Si(111)- bzw. Si(100)-Proben in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

Reibungszahl

In **Bild 3.41** sind die Mittelwerte der Reibungszahl von Si-Spitzen mit Endbreiten von 26 und 90 nm im Gleitkontakt mit den Si(111)- sowie Si(100)-Probenoberflächen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte dargestellt. Für die standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen ($B_S = 26$ nm) zeigte sich im Kontakt zu beiden Si-Oberflächen mit zunehmender relativer Luftfeuchte von 2 auf 70% r.F. eine stetige Zunahme der Reibungszahl von 0,26 auf 0,33. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Si(111)- bzw. Si(100)-Oberfläche wurde hierbei nicht festgestellt.

Bei den Reibungsmessungen der abgeplatteten Si-Spitze mit der Endbreite von 90 nm wurde hingegen im Gleitkontakt mit den Si(111)- bzw. Si(100)-Oberflächen mit zunehmender relativer Luftfeuchte eine ansteigende Differenz der Reibungszahlwerte gefunden. Für die rauere Si(100)-Probe wurden stets die niedrigeren Werte mit 0,33 bis 0,75 gegenüber 0,36 bis 0,87 gemessen. Die Reibungszahl nahm ebenso wie die Abrisskraft (**Bild 3.40**) im Kontakt zu der Si(111)- und Si(100)-Probe mit zunehmender relativer Luftfeuchte progressiv zu.

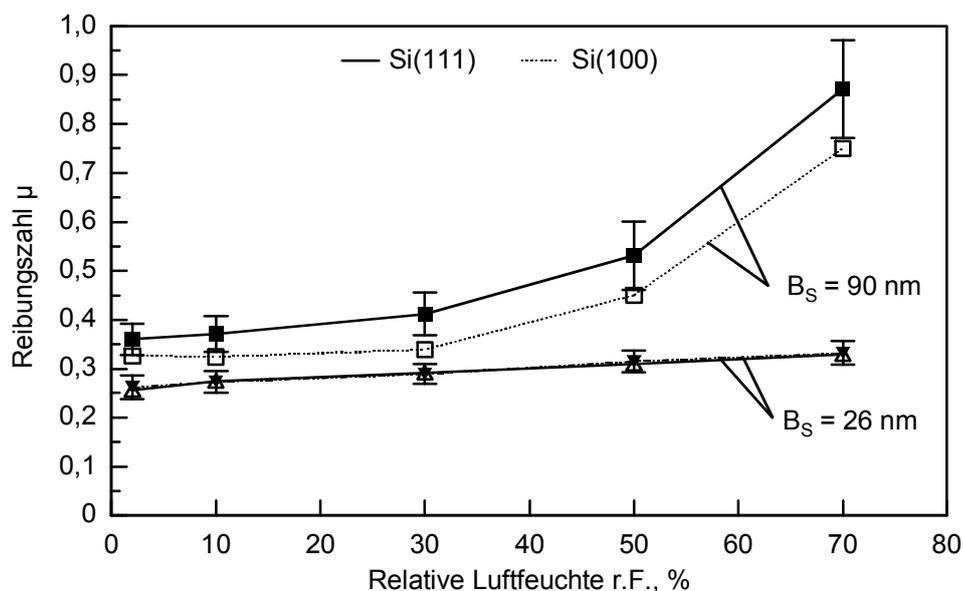


Bild 3.41: Mittlere Reibungszahl standardmäßig eingefahrener ($B_S = 26$ nm) und abgeplatteter ($B_S = 90$ nm) Si-Spitzen auf den Oberflächen der Si(111)- bzw. Si(100)-Probe in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

Der Einfluss der Oberflächentopographie auf lokale Änderungen der Reibungskraft wurde mittels Reibungskontrastmessungen im Normalmodus untersucht, da in diesem Messmodus zwei unabhängige Messgrößen – die der Topographiehöhe und die des Reibungskontrastes – zur Verfügung stehen. **Bild 3.42a** zeigt hierzu ein 2D-Profil der im Normalmodus über eine Profillänge von 1 μm abgetasteten Oberflächentopographie der Si(111)-Probe. In **Bild 3.42b** sind die numerisch aus den Topographiehöhen h (**Bild 3.42a**) berechneten Topographiesteigungen dh/ds_g und in **Bild 3.42c** die dazugehörigen Reibungskontrastdaten der entsprechenden Probenstelle, beispielhaft für die Vorlaufrichtung, dargestellt. Zwischen der lokalen To-

pographiesteigung und dem lokalen Reibungskontrast (**Bild 3.42b** und **c**) war eine enge Korrelation festzustellen: Mit positiver Topographiesteigung stellte sich lokal ein Anstieg der Reibungskraft ein, bei negativer Steigung hingegen nahm die Reibungskraft ab. Hierbei zeigte sich in guter Näherung ein proportionales Verhalten von Reibungskraft und Topographiesteigung. Ein analoges Verhalten wurde ebenfalls für die Rücklaufriechung beobachtet.

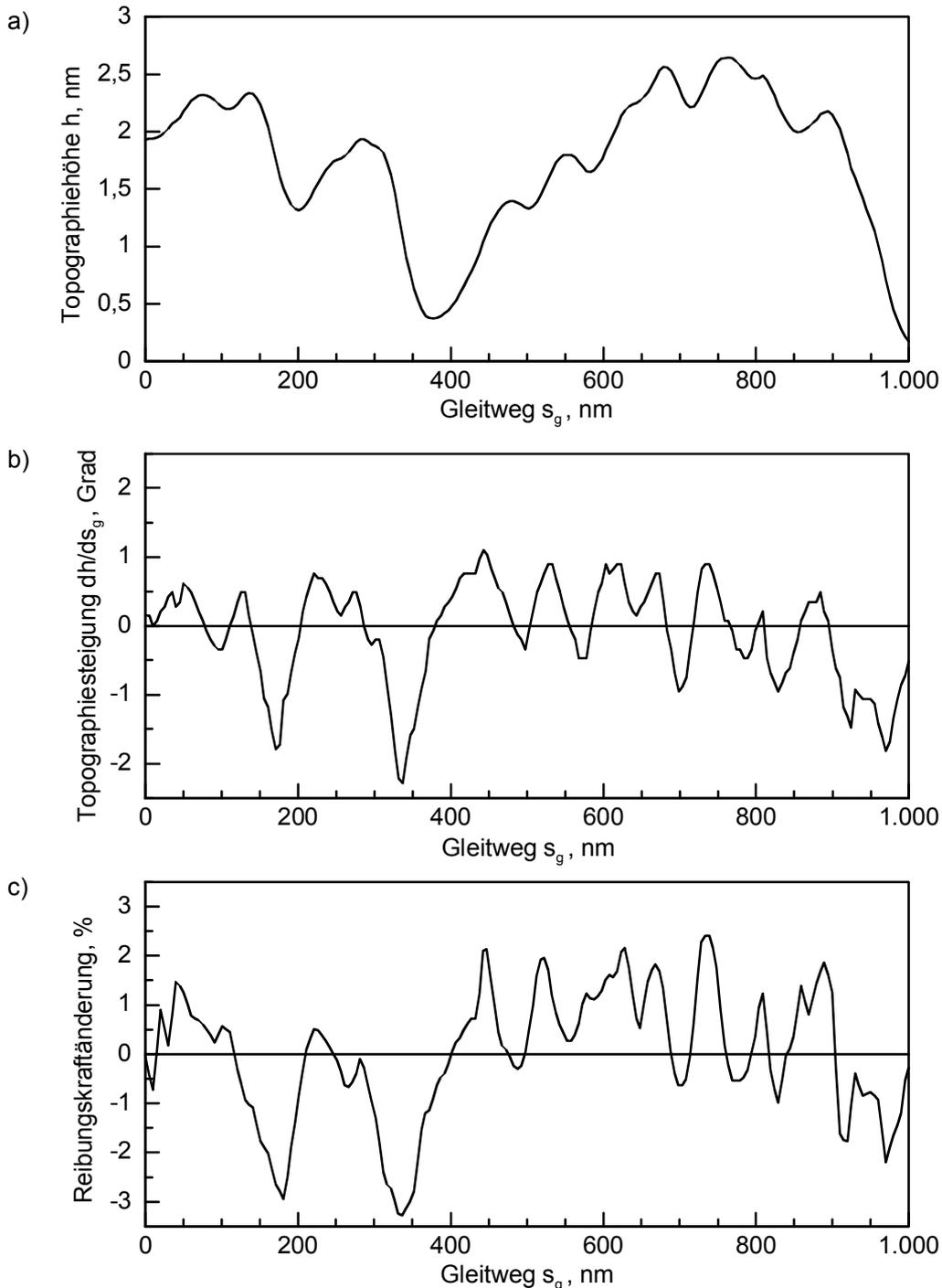


Bild 3.42: Lokale Änderung der Reibungskraft in Abhängigkeit von der lokalen Topographie der Si(100)-Probe: 2D-Profil (a) der Topographie, (b) der Topographiesteigung dh/ds_g und (c) der prozentualen Reibungskraftänderung, ermittelt aus den Reibungskontrastdaten der entsprechenden Probenstelle.

Eine Analyse der Häufigkeitsverteilung der Topographiesteigungen über die Rasterbereiche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bzw. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ergab für die Si(100)-Oberfläche, ebenso wie für alle anderen untersuchten Probenoberflächen, annähernd eine Normalverteilung. Unter Berücksichtigung dieser statistischen Normalverteilung und der engen Korrelation von Topographiesteigung und Reibungskraft war folglich auch die Reibungskraft normalverteilt. Der Einfluss der lokalen Probenmorphologie auf den Mittelwert der Reibungszahl war somit vernachlässigbar.

3.2.2 Diamant/Si- bzw. Diamant/SiC-Gleitpaarungen

Mikrotribologische Untersuchungen zur Gleitreibung wurden mit der Diamant-Spitze im Kontakt mit den unbehandelten SiC-Proben SiC-C0 bzw. SiC-Si0, den thermisch voroxidierten Proben SiC-Si6, SiC-Si10, SiC-Si10h3/4 und der zusätzlich in Wasser ausgelagerten Probe SiC-Si10H durchgeführt. Ebenfalls untersucht wurden die unbehandelten Si(111)- und a-SiO₂-Proben. In **Tabelle 3.3** sind die durchgeführten Untersuchungen (•) zur Messung der Reibungskraft bzw. Reibungszahl gemäß **Bild 2.11** zusammengefasst. Begleitend hierzu wurde die Probenmorphologie mit derselben Diamant-Spitze jeweils vor sowie nach der Reibungsmessung abgebildet, um etwaige durch den tribologischen Kontakt bedingte Veränderungen der Probenoberflächen zu charakterisieren. Die Standardbedingungen bei den Reibungsmessungen waren durch die Normalkraft von 60 μN und die relative Luftfeuchte von 30% definiert. Die Variation der Normalkraft F_N wurde ebenfalls bei 30% r.F. sowie mit den Proben SiC-Si0 und Si(111) durchgeführt.

	SiC-C0	SiC-Si0	SiC-Si6	SiC-Si10	SiC-Si10h3/4	SiC-Si10h10	SiC-Si10H	a-SiO ₂	Si(111)	Si(100)
Standardbedingungen	•	•	•	•	•		•	•	•	
Variation der Normalkraft F_N		•							•	

Tabelle 3.3: Durchgeführte Reibungsuntersuchungen (•) im Tribosystem Diamant-Sondenspitze/Probenoberfläche.

3.2.2.1 Diamant-Spitze im tribologischen Gleitkontakt

In **Bild 3.43** sind eine REM-Aufnahme der Diamant-Spitze im Anlieferungszustand sowie eine AFM-Topographie derselben Spitze nach der Einfahrprozedur im Kontakt zu SiC-Si0 und den Furchungsversuchen auf den verschiedenen Probenoberflächen bei der Normalkraft von 60 μN dargestellt. Bei der REM-Aufnahme war die Diamant-Spitze so orientiert, dass eine der drei Pyramidenflächen parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet war. Der Öffnungswinkel und der Spitzenradius lagen laut den Herstellerangaben bei 60 Grad sowie 15 nm (**Bild 3.43a**). Durch die tribologische Beanspruchung während des Einfahrvorgangs und der Fur-

chungsversuche bedingt ergab sich eine sichtbare Verrundung der Spitzenendgeometrie (**Bild 3.43b**). Durch die Pfeilrichtung ist die Bewegungsrichtung während des Vorlaufs bei den Versuchen angedeutet. Darüber hinaus ist außerhalb des Endbereichs von etwa 40 nm – dieser entspricht in etwa der maximalen Furchentiefe bei den Furchungsversuchen – die dreiseitige Spitzengeometrie deutlich zu erkennen.

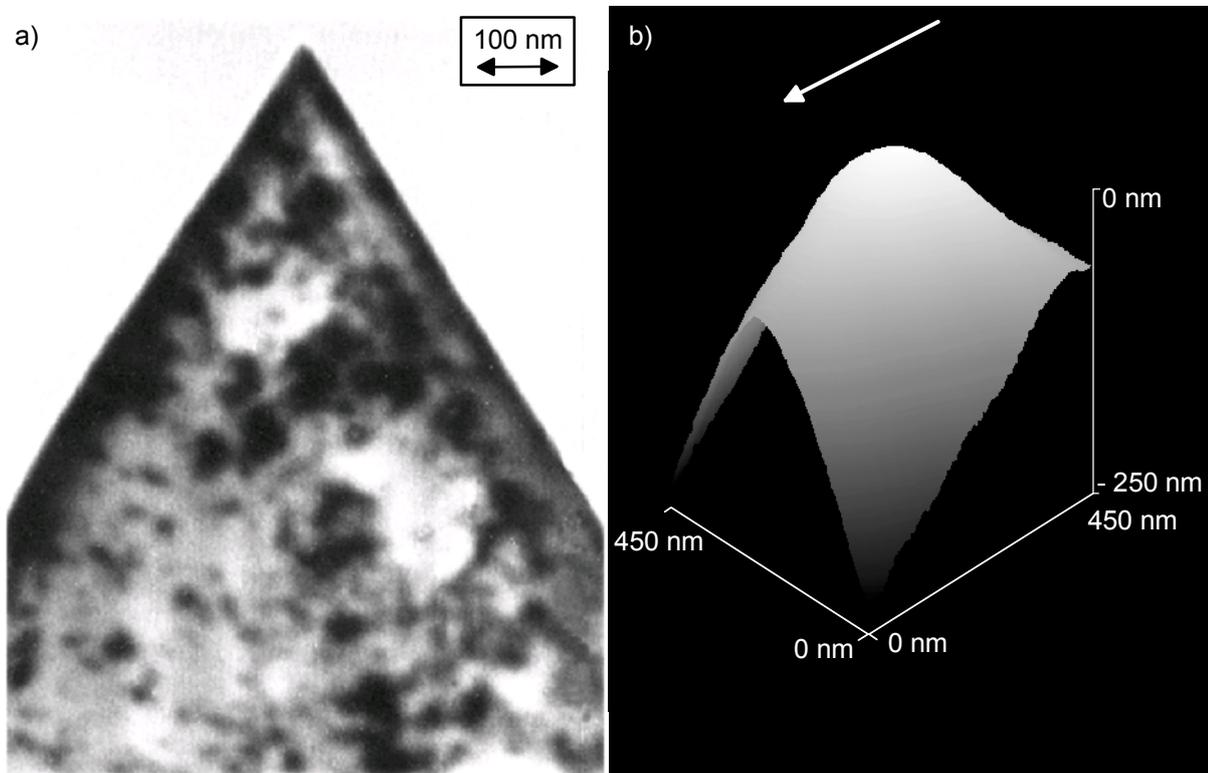


Bild 3.43: (a) REM-Aufnahme der Diamant-Spitze im Anlieferungszustand sowie (b) AFM-Topographie der Diamant-Spitze vor den Reibungsmessungen, d. h. nach der Einfahrprozedur und den Furchungsversuchen mit der Normalkraft von 60 μN .

Die aus der Topographie des Spitzenendbereichs der Diamant-Spitze nach den Furchungsversuchen (**Bild 3.43b**) bestimmten 2D-Profile (**Bild 3.44a**) sind den Profilen nach den Reibungsmessungen im Normalkraftintervall von 0,1 - 60 μN (**Bild 3.44b**) gegenübergestellt. Die Profile wurden jeweils senkrecht zur Bewegungsrichtung der Diamant-Spitze bei den tribologischen Versuchen ermittelt. Eine Riefenbildung in Beanspruchungsrichtung war hierbei jedoch nicht nachzuweisen. Für die 2D-Profile nach den Furchungsversuchen, d. h. unmittelbar vor den Reibungsmessungen, (**Bild 3.44a**) wurde die Spitzengeometrie als Kugel mit einem Radius von 143 nm und nach den Messungen im Normalkraftbereich von 0,1 - 60 μN (**Bild 3.44b**) mit einem Radius von 160 nm approximiert. Eine signifikante Erhöhung stellte diese Zunahme allerdings nicht dar, da die Messunsicherheit für den Radius bei etwa $\pm 15\%$ lag. Für die Reibungsmessungen im Normalkraftbereich von 0,1 bis 60 μN ergab sich ein mittlerer Radius von etwa 145 ± 25 nm. Bei einer Reibungsmessung im Kontakt zu der SiC-SiO-Probe bei der höchsten untersuchten Normalkraft von 80 μN kam es schließlich zu einem Abscheren

des kompletten Endbereichs der Diamant-Spitze. Die neu entstandene Endfläche war hierbei derart undefiniert, dass weitere Messungen nicht mehr durchgeführt werden konnten.

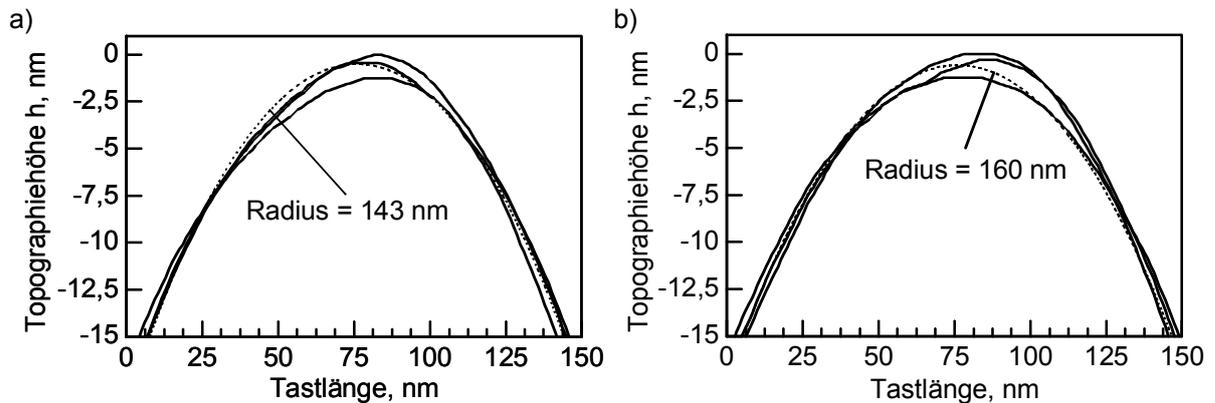


Bild 3.44: 2D-Profile der Spitzenendgeometrie ermittelt aus den AFM-Topographien der Diamant-Spitze (a) vor den Reibungsmessungen, d. h. nach der Einfahrprozedur und den Furchungsversuchen mit der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$, sowie (b) nach den Reibungsmessungen mit Werten der Normalkraft von $0,1$ bis $60 \mu\text{N}$.

3.2.2.2 Einfluss der Oxidationsvorbehandlung

Die Werte der Abrisskraft zwischen der Diamant-Spitze und den verschiedenen Probenoberflächen wurden jeweils begleitend zu den Reibungsmessungen mittels Kraft-Weg-Kurven ermittelt. Hierbei ergaben sich Werte von etwa $0,25 \pm 0,05 \mu\text{N}$. Ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Proben konnte nicht festgestellt werden. Die Abrisskraft wurde jeweils entsprechend **Gleichung 2.9** bei der Einstellung der Normalkraft berücksichtigt.

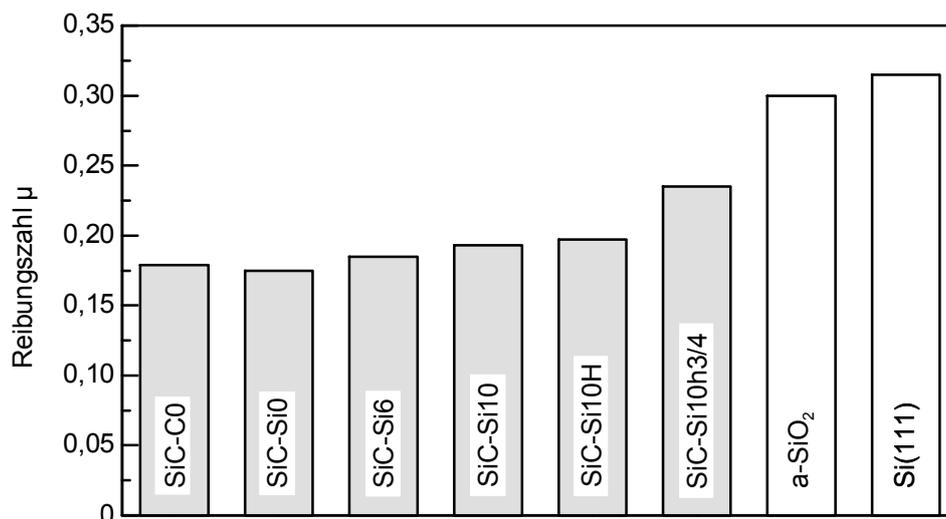


Bild 3.45: Mittlere Reibungszahl der Diamant-Spitze im Gleitkontakt zu den untersuchten Probenoberflächen bei der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$.

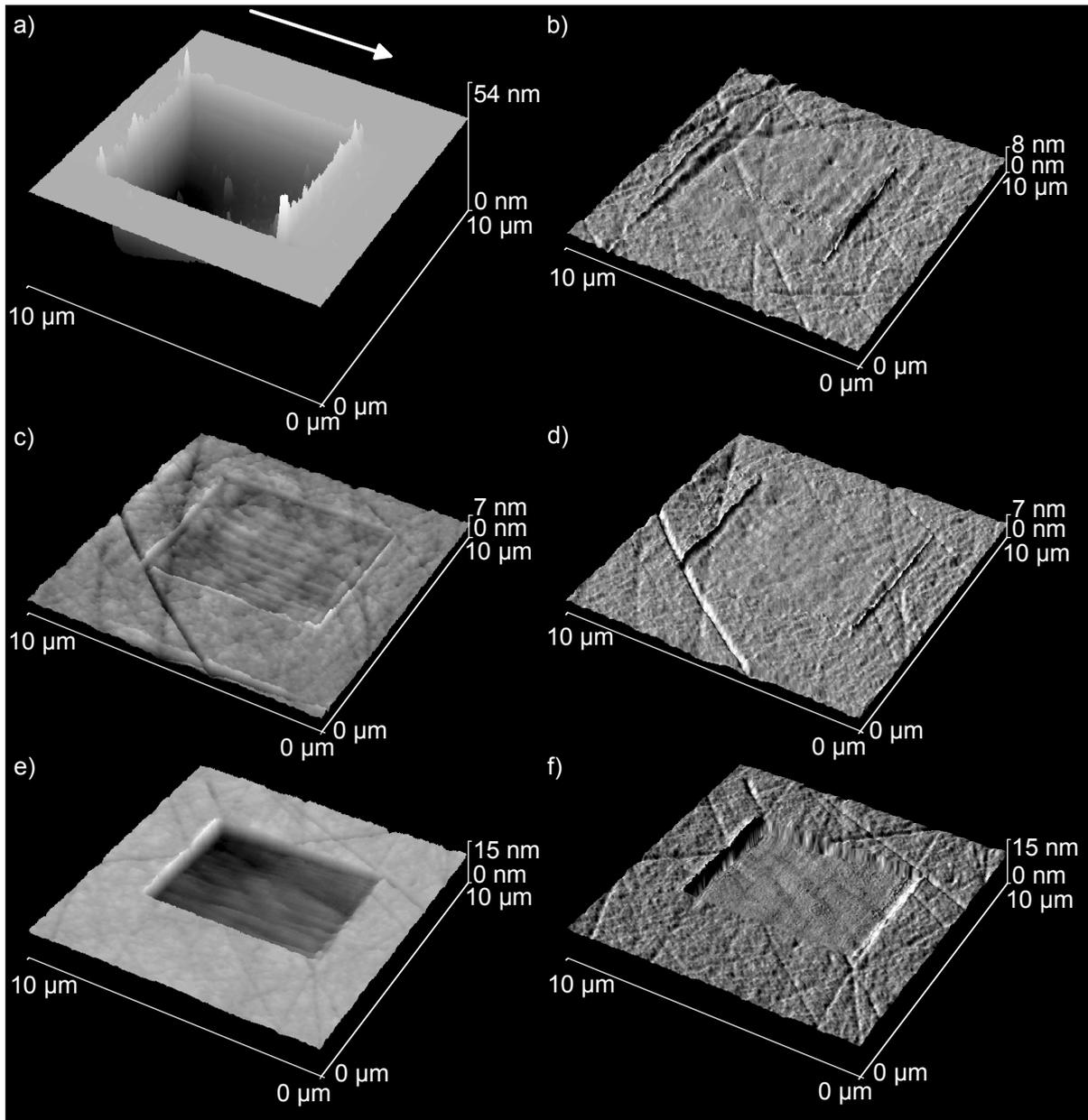


Bild 3.46: (a, c, e) Topographien sowie (b, d, f) Gradientendarstellung der Topographien über einen Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ der im Gleitkontakt mit der Diamant-Spitze bei der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$ über einen Rasterbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ durch eine reversierenden Übergleitung tribologisch beanspruchten Oberflächen der (a) Si(111)-, (b) SiC-Si0-, (c, d) SiC-Si6- und (e, f) SiC-Si10h3/4-Proben.

In **Bild 3.45** sind die Mittelwerte der Reibungszahl für die unterschiedlichen Gleitpaarungen mit der Diamant-Spitze bei Standardbedingungen (Normalkraft $60 \mu\text{N}$; relative Luftfeuchte 30%) dargestellt. Für die unbehandelten SiC-Proben SiC-C0 ($\mu = 0,175$) sowie SiC-Si0 ($\mu = 0,180$) wurden die kleinsten Werte der Reibungszahl ermittelt, wobei die Werte auf der Si-terminierten Probe geringfügig niedriger lagen. Mit zunehmender Oxidationstemperatur und -dauer bei der thermischen Vorbehandlung (**Tabelle 2.3**) zeigte sich ein Anstieg der Reibungszahl in der Reihenfolge der Proben SiC-Si0, SiC-Si6 ($\mu = 0,185$), SiC-Si10 ($\mu = 0,195$),

SiC-Si10H ($\mu = 0,200$) und SiC-Si10h3/4 ($\mu = 0,235$). Hierbei wich lediglich die Reibungszahl der Gleitpaarung mit der SiC-Si10h3/4-Probe deutlich von denen der anderen SiC-Gleitpaarungen ab. Demgegenüber wiesen die a-SiO₂- und Si(111)-Probe mit $\mu = 0,300$ bzw. $\mu = 0,315$ wesentlich höhere Werte auf.

In **Bild 3.46** sind Oberflächentopographien nach der tribologischen Beanspruchung bei der Normalkraft von 60 μN beispielhaft anhand der Si(111)-, SiC-Si0-, SiC-Si6 und SiC-Si10h3/4-Proben dargestellt. Die Vorlaufrichtung bei den mikrotribologischen Versuchen verlief auf den topographischen Abbildungen jeweils in Pfeilrichtung, wobei eine der drei Pyramidenkanten in Richtung des Vorlaufs und eine Pyramidenfläche in Richtung des Rücklaufs zeigte. Die Verschleißspuren wiesen hierbei im Allgemeinen keine homogenen Tiefen auf, sondern zeigten auf den SiC-Proben tendenziell in Rücklaufrichtung eine geringfügige Tiefenzunahme in der Größenordnung von etwa 1 nm. Auf der a-SiO₂- und der Si(111)-Probe (**Bild 3.46a**) war diese Tiefenzunahme in Rücklaufrichtung mit etwa 5 - 10 nm hingegen deutlicher ausgeprägt, wenngleich auch die mittleren Tiefen (mittlerer linearer Verschleißbeitrag) mit Werten von 27 bzw. 29 nm wesentlich über denen der SiC-Proben mit 0,6 bis 6,9 nm (**Bild 3.46b - f**) lagen. Ein Teil des abgetragenen Materials fand sich in Form von Materialaufwürfen bzw. einzelnen fest anhaftenden Verschleißpartikeln vor allem an den Umkehrpunkten der Bewegungsrichtung bei der tribologischen Untersuchung wieder. Innerhalb der Verschleißspur fanden sich, mit Ausnahme der a-SiO₂- und Si(111)-Probe (**Bild 3.46a**), kaum Verschleißpartikel. Auf den SiC-Proben waren bei geringem Verschleißbeitrag (**Bild 3.46b - d**) innerhalb der beanspruchten Flächen Polierriefen und Rauheitskuppen der ursprünglichen Oberfläche noch deutlich zu erkennen. Wie aus der Gradientendarstellung der Topographien (Steigung der Topographie) in **Bild 3.46b** und **d** ersichtlich ist, lag hierbei die Rauheit der abgetragenen Oberflächen deutlich unter der unbeanspruchter Probenbereiche. In der Verschleißspur der SiC-Si10h3/4-Probe (**Bild 3.46e, f**) mit einer mittleren Tiefe von 6,9 nm waren hingegen die topographischen Konturen der ursprünglichen Oberfläche nicht mehr zu erkennen. Die Topographie der abgetragenen Oberfläche war teilweise von einem Streifenmuster (**Bild 3.46c, e**) geprägt, das durch Interferenzen im Strahlengang des Lasers bedingt war: Während des Abtrags der Oberfläche bei der Reibungsmessung (im Constant-Force-Mode) führten diese Interferenzen zu einer Modulierung des vom Schwingkreis geregelten Messsignals und folglich zu einer flächenhaften Modulierung der Normalkraft. Die messprinzipbedingten Schwankungen der Normalkraft hatten einen ungleichmäßigen Abtrag der Oberfläche und somit das beobachtete Streifenmuster zur Folge.

Die aus den Oberflächentopographien nach der mikrotribologischen Beanspruchung bestimmten Mittelwerte des linearen Verschleißbeitrags sind in **Bild 3.47** zusammengefasst. Für die unbehandelten SiC-Proben SiC-C0 und SiC-Si0 wurden hierbei mit 0,8 bzw. 0,6 nm die niedrigsten Werte gemessen, wobei die Si-terminierte Probe den kleineren Wert besaß. Mit zunehmender Oxidationstemperatur und -dauer zeigte sich eine deutliche Zunahme des linearen Verschleißbeitrags: Die SiC-Si6-Probe wies einen Wert von 1,3 nm, die SiC-Si10-

bzw. SiC-Si10H-Probe Werte von 2,6 bzw. 2,5 nm und die SiC-Si10h3/4-Probe einen Wert von 6,9 nm auf. Die a-SiO₂- und Si(111)-Proben besaßen mit 27 bzw. 29 nm die mit Abstand größten Werte.

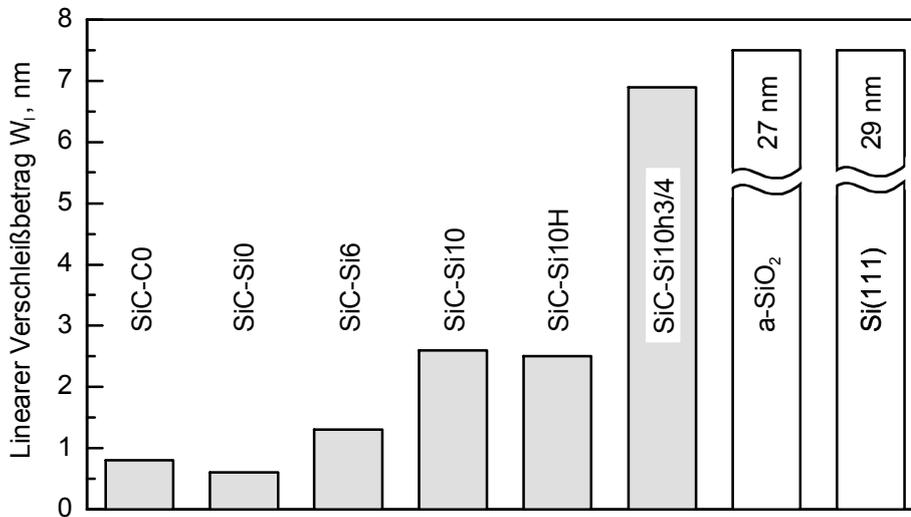


Bild 3.47: Mittelwert des linearen Verschleißbetrags der untersuchten Proben, bestimmt aus den Oberflächentopographien nach der tribologischen Beanspruchung durch eine reversierende Übergleitung bei der Normalkraft von 60 μ N im Gleitkontakt mit der Diamant-Spitze.

Die ermittelten Werte des linearen Verschleißbetrags der verschiedenen SiC-Proben stimmten mit den mittleren Furchentiefen (**Bild 3.19**) bei den Furchungsversuchen nach einer reversierenden Übergleitung innerhalb der Messfehler überein, lediglich die Werte der a-SiO₂- und Si(111)-Proben lagen, verglichen mit denen der Furchungsuntersuchungen, um beinahe einen Faktor 3 höher. Außerdem zeigte sich bei den Reibungsmessungen ein enger Zusammenhang zwischen Reibungszahl (**Bild 3.45**) und linearem Verschleißbetrag (**Bild 3.47**): Mit zunehmender Oxidationstemperatur und -dauer nahmen Reibungszahl und Verschleißbetrag gleichermaßen zu, wenn auch die Zunahme des Verschleißbetrags deutlicher ausfiel. Die a-SiO₂- und Si(111)-Proben besaßen sowohl die größten Werte der Reibungszahl als auch des Verschleißbetrags aller untersuchten Proben.

3.2.2.3 Einfluss der Normalkraft

In **Bild 3.48** sind die Reibungskraft und die Reibungszahl in Abhängigkeit von der Normalkraft bei der tribologischen Beanspruchung im Gleitkontakt zwischen der Diamant-Spitze und den Si(111)- sowie SiC-Si0-Proben dargestellt. Im Bereich der Normalkraft zwischen 0,1 und 2,5 μ N (**Bild 3.48a**) zeigte sich für beide Gleitpaarungen eine monotone Zunahme der Reibungskraft. Ein signifikanter Unterschied in der Reibungskraft wurde für die beiden Gleitpaarungen nicht festgestellt, wenngleich die Paarung Diamant/Si(111) im Mittel etwas niedrigere Werte besaß. Die Werte der Reibungszahl (**Bild 3.48b**) nahmen hingegen mit zunehmender Normalkraft ab. Eine Regressionsanalyse ergab, dass diese Abnahme im Bereich der Normalkraft von 0,1 - 1,0 μ N für beide Gleitpaarungen proportional zu $F_N^{-1/3}$ erfolgte. Ab

einem Wert der Normalkraft von $1\ \mu\text{N}$ zeigte sich dagegen eine schwache lineare Abnahme der Reibungszahl von etwa 0,09 auf 0,08 bei $2,5\ \mu\text{N}$. Bei der kleinsten untersuchten Normalkraft von $0,1\ \mu\text{N}$ – diese entspricht der Normalkraft bei der Einfahrprozedur der Si-Spitzen – ergaben sich für die Diamant/Si(111)- und Diamant/SiC-Si0-Paarungen Werte der Reibungszahl von 0,17 und 0,19. Diese lagen etwa um den Faktor 1/3 niedriger als bei der Si/Si-Selbstpaarung, die einen Wert von 0,28 aufwies.

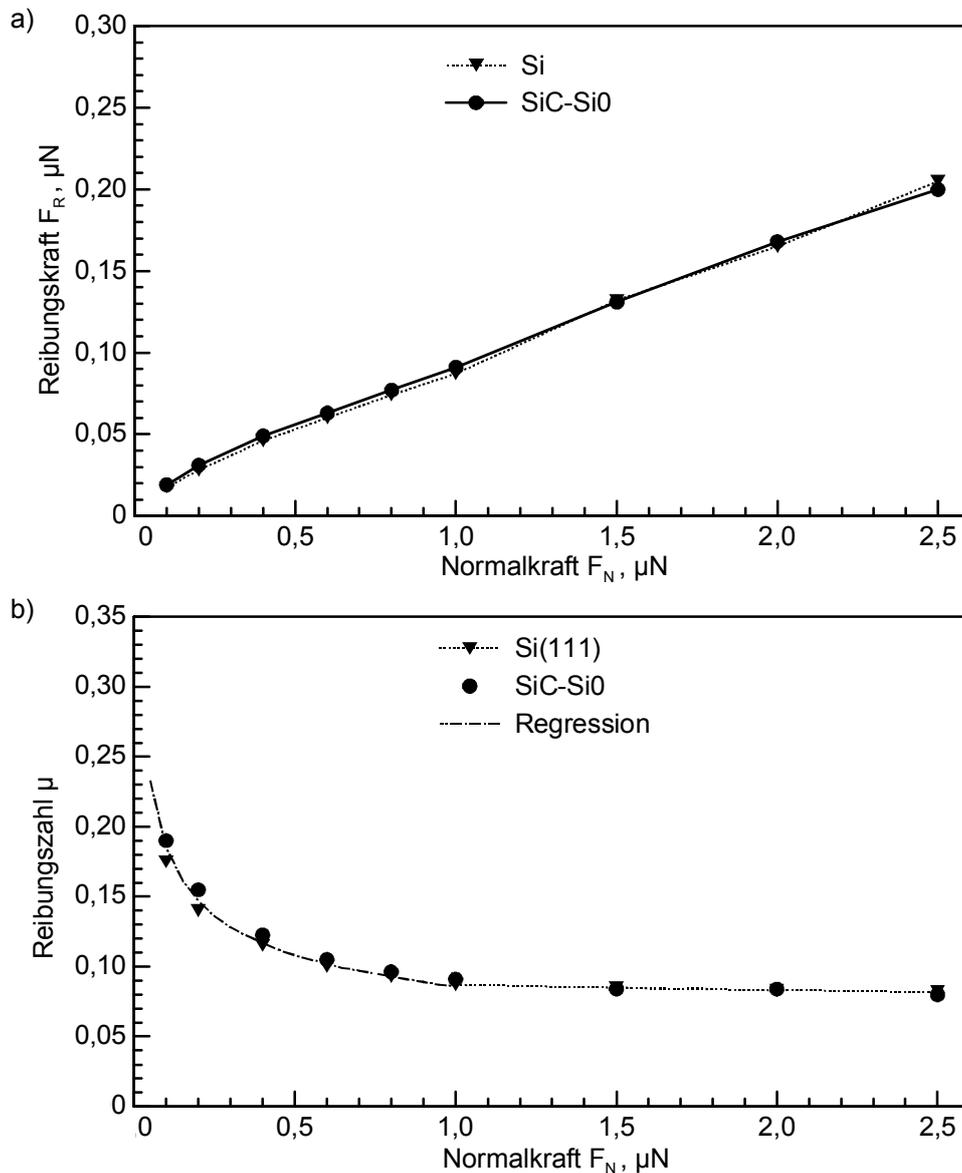


Bild 3.48: Mittelwerte der (a) Reibungskraft und der (b) Reibungszahl der Diamant-Spitze im Kontakt zu den Oberflächen der Si(111)- sowie SiC-Si0-Probe in Abhängigkeit von der Normalkraft im Bereich zwischen $0,1$ und $2,5\ \mu\text{N}$.

In **Bild 3.49** sind die Reibungskraft und die Reibungszahl der beiden Gleitpaarungen in Abhängigkeit von der Normalkraft im Bereich von $2,5$ bis $80\ \mu\text{N}$ dargestellt, wobei die höchste untersuchte Normalkraft für die Diamant/Si(111)-Paarung bei $60\ \mu\text{N}$ lag. In beiden Gleitpaarungen nahm die Reibungskraft (**Bild 3.49a**) mit der Normalkraft progressiv zu. Die Rei-

bungskraft auf der Si(111)-Probe zeigte ab der Normalkraft von 2,5 μN kontinuierlich einen stärkeren Anstieg als auf der SiC-SiO-Probe und erreichte bei der Normalkraft von 60 μN einen Wert von 18,9 μN . Demgegenüber wurde für die Diamant/SiC-SiO-Paarung bei der Normalkraft von 80 μN ein Wert von 19,3 μN gemessen. Wie aus **Bild 3.49b** ersichtlich ist, nahm auch die Reibungszahl in beiden Gleitpaarungen von 0,08 bei der Normalkraft von 2,5 μN ausgehend kontinuierlich zu und erreichte bei der Normalkraft von 60 μN für die Diamant/Si(111)-Paarung einen Wert von 0,32. Der Höchstwert für die Diamant/SiC-SiO-Paarung wurde bei der Normalkraft von 80 μN gemessen und lag bei 0,24. Für beide Paarungen wurde ab der Normalkraft von 25 μN ein deutlich stärkerer Anstieg der Reibungszahl mit der Normalkraft festgestellt, für die Diamant/SiC-SiO-Paarung war darüber hinaus ab der Normalkraft von 70 μN nochmals eine Zunahme der Steigung zu beobachten.

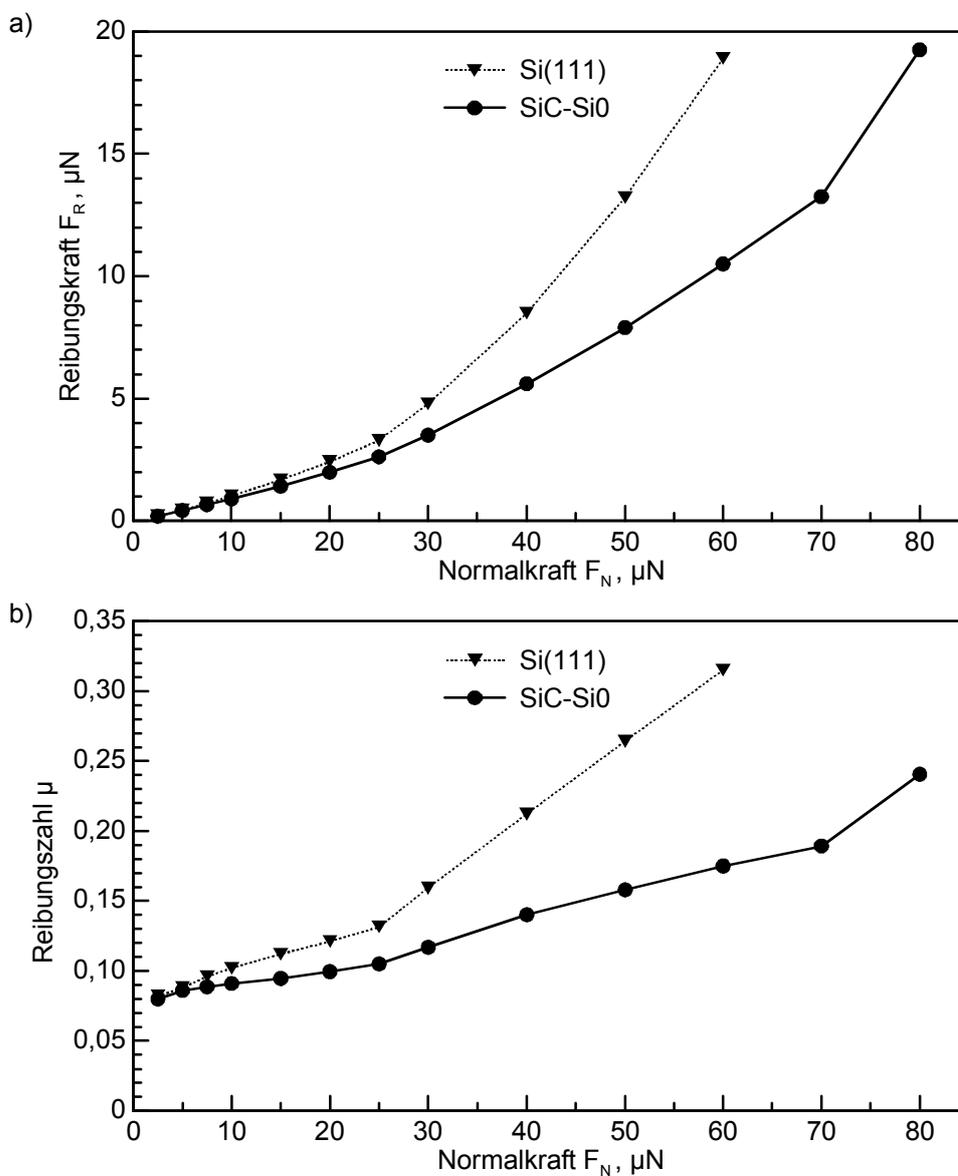


Bild 3.49: Mittelwerte der (a) Reibungskraft und der (b) Reibungszahl der Diamant-Spitze im Kontakt mit den Oberflächen der Si(111)- sowie SiC-SiO-Probe in Abhängigkeit von der Normalkraft im Bereich zwischen 2,5 und 80 μN .

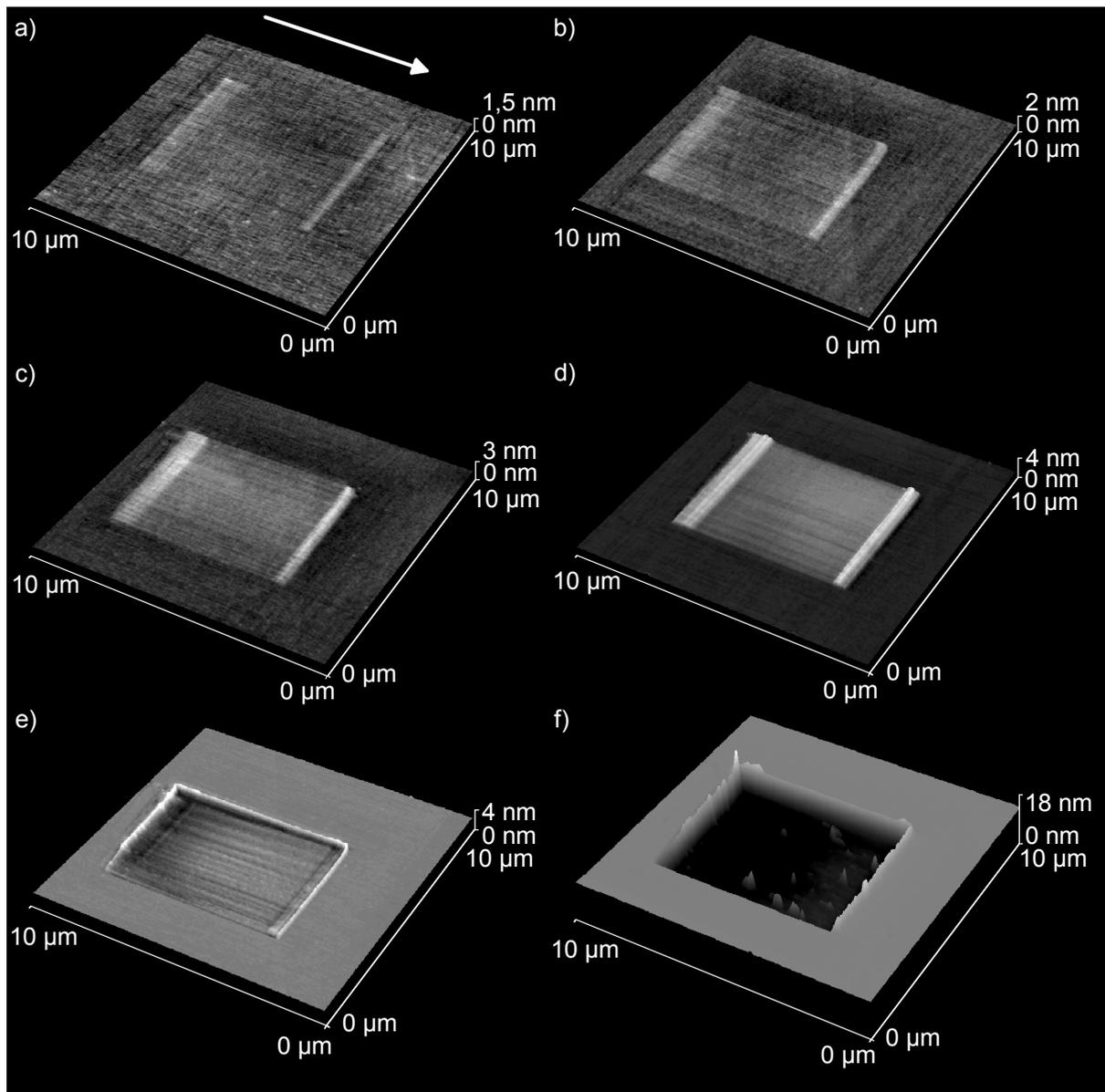


Bild 3.50: Topographien (Rasterbereich $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) der im Gleitkontakt mit der Diamant-Spitze bei der Normalkraft von (a) $2,5 \mu\text{N}$, (b) $5 \mu\text{N}$, (c) $10 \mu\text{N}$, (d) $20 \mu\text{N}$, (e) $22,5 \mu\text{N}$ sowie (f) $40 \mu\text{N}$ über einen Rasterbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ durch eine reversierenden Übergleitung tribologisch beanspruchten Si(111)-Oberflächen.

In **Bild 3.50** sind Oberflächentopographien der Si(111)-Proben nach unterschiedlichen tribologischen Beanspruchungen mit Werten der Normalkraft von $2,5$ bis $40 \mu\text{N}$ dargestellt. Die angegebene Pfeilrichtung entspricht dabei der Vorlaufrichtung des tribologischen Versuchs. Bei der Normalkraft von $2,5 \mu\text{N}$ (**Bild 3.50a**) zeigte sich innerhalb des $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen Rasterfeldes keine erkennbare Oberflächenveränderung infolge der tribologischen Beanspruchung. In den Bereichen der Bewegungsumkehr bei der Reibungsmessung wurde dagegen eine im Vergleich zu den nicht beanspruchten Probenbereichen um etwa $0,2 - 0,3 \text{ nm}$ erhabene Topographie, d. h. ein Schichtaufbau, festgestellt. Diese zwei besagten Bereiche schließen sich unmittelbar an das $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ große Rasterfeld an und besitzen eine Breite von

jeweils 10% der Hublänge, d. h. $0,5 \mu\text{m}$. Diese Bereiche wurden während der Reibungsmessung zum Abbremsen und Beschleunigen der Diamant-Spitze verwendet und blieben bei der Aufzeichnung von topographischen sowie Reibungsdaten von der Messsoftware ungenutzt. Bei der Normalkraft von $5 \mu\text{N}$ (**Bild 3.50b**) zeigte sich auch innerhalb des Rasterfeldes eine im Mittel um $0,1 \text{ nm}$ erhabene Topographie gegenüber unbeanspruchten Probenbereichen sowie in den Umkehrbereichen ein Schichtaufbau von etwa $0,3 - 0,5 \text{ nm}$. Mit steigenden Werten der Normalkraft von 10 auf $20 \mu\text{N}$ (**Bild 3.50c** und **d**) wurde eine stetige Dickenzunahme der aufgebauten Schichten festgestellt. Bei der Normalkraft von $20 \mu\text{N}$ betrug diese im Mittel etwa 1 nm sowie im Bereich der Richtungsumkehr etwa $2 - 3 \text{ nm}$. Bei der Normalkraft von $22,5 \mu\text{N}$ (**Bild 3.50e**) zeigte sich innerhalb des tribologisch beanspruchten Bereichs ein uneinheitliches Verhalten: In einigen Teilbereichen ergab sich hierbei gegenüber unbeanspruchten Probenstellen ein mit bis zu $0,4 \text{ nm}$ positiver, in anderen Teilbereichen ein mit bis zu $0,4 \text{ nm}$ negativer linearer Verschleißbetrag, wobei die mittlere Topographiehöhe $0,1 \text{ nm}$ unterhalb des Niveaus unbeanspruchter Probenstellen lag. Im Bereich der Richtungsumkehr wies die Si(111)-Probe im Mittel eine um $0,2 \text{ nm}$ niedrigere Topographiehöhe gegenüber dem $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen Rasterfeld auf. Daraus wurde geschlossen, dass die Normalkraft im Bereich der Richtungsumkehr stets etwas größer als im $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Rasterfeld war, weshalb in diesem Bereich bei Werten der Normalkraft von bis zu $20 \mu\text{N}$ ein verstärkter Schichtaufbau und bei Werten der Normalkraft von größer $22,5 \mu\text{N}$ ein verstärkter Materialabtrag auftrat. Das Streifenmuster in der Topographie des beanspruchten Probenbereichs war hierbei wiederum auf Normalkraftschwankungen während der Reibungsmessung, bedingt durch Interferenzen des Laser-Messsystems, zurückzuführen. Um den tribologisch beanspruchten Probenbereich herum wurde darüber hinaus die Anlagerung abgetragenen Materials in Form von Verschleißpartikeln und möglicherweise auch leichten Aufwürfen beobachtet. Bei der Normalkraft von $40 \mu\text{N}$ (**Bild 3.50f**) zeigte sich ein deutlicher Materialabtrag mit einem linearen Verschleißbetrag von 12 nm . Verschleißpartikel wurden hierbei sowohl am Rand der Verschleißspur als auch innerhalb der beanspruchten Fläche gefunden.

In **Bild 3.51** sind die Oberflächentopographien der SiC-SiO-Proben nach den tribologischen Beanspruchungen jeweils in Gradientendarstellung abgebildet. Bei der Normalkraft von $2,5 \mu\text{N}$ (**Bild 3.51a**) konnte keine Oberflächenveränderung tribologisch beanspruchter Probenbereiche festgestellt werden. Ab der Normalkraft von $5 \mu\text{N}$ (**Bild 3.51b**) wurde eine leichte Glättung der Probenoberfläche beobachtet. Eine Änderung der mittleren Topographiehöhe konnte bei dieser Normalkraft nicht nachgewiesen werden. Bei Werten der Normalkraft von 10 und $25 \mu\text{N}$ (**Bild 3.51c** und **d**) trat die Glättung der tribologisch beanspruchten Fläche deutlicher in Erscheinung: Polierriefen und Rauheitskuppen der ursprünglichen Probenoberfläche waren nur noch in abgeschwächter Form zu erkennen. Außerdem wurde ein Anstieg des linearen Verschleißbetrags von $0,2$ und $1,2 \text{ nm}$, d. h. Materialabtrag, festgestellt. Die Anlagerung von Verschleißpartikeln sowie möglicherweise leichte Materialaufwürfe wurden um die Verschleißspur herum beobachtet. Bei der Normalkraft von $40 \mu\text{N}$ (**Bild 3.51e**) ergab sich gegenüber der Messung bei $20 \mu\text{N}$ (**Bild 3.51d**) eine Verringerung des linearen Verschleiß-

betrags von 1,2 auf 0,7 nm. Auf der tribologisch bei der Normalkraft von 80 μN beanspruchten SiC-SiO-Oberfläche (**Bild 3.51f**) zeigte sich dagegen ein verstärkter Materialabtrag mit einem linearen Verschleißbetrag von 3,5 nm. Die Probe besaß außerdem im beanspruchten Probenbereich eine sichtbar glattere Oberfläche.

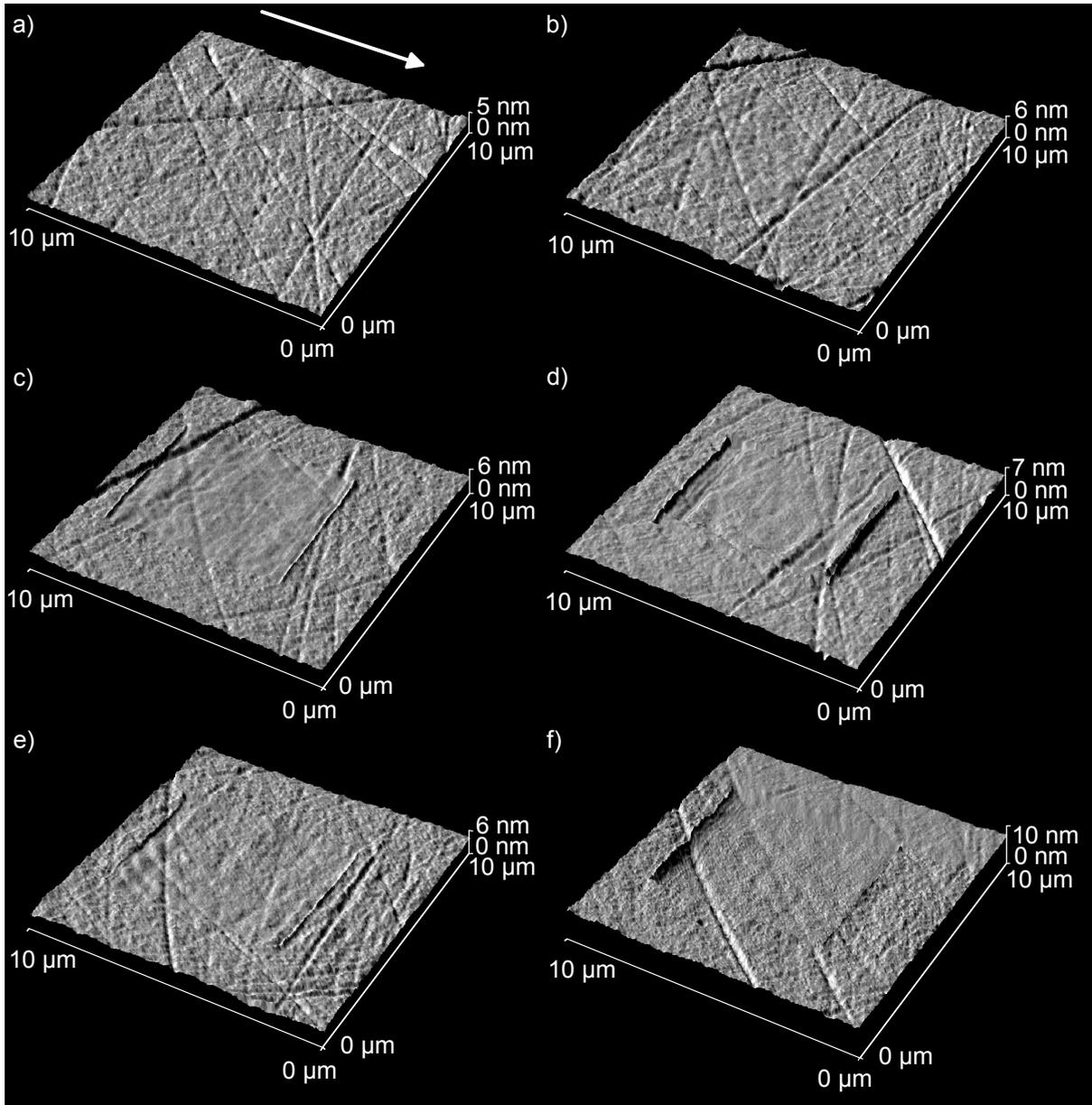


Bild 3.51: Topographien (Rasterbereich $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) der im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze bei der Normalkraft von (a) 2,5 μN , (b) 5 μN , (c) 10 μN , (d) 25 μN , (e) 40 μN sowie (f) 80 μN über einen Rasterbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ durch eine reversierenden Übergleitung tribologisch beanspruchten SiC-SiO-Oberflächen jeweils in Gradientendarstellung.

Die aus den Proben topographien bestimmten Mittelwerte des linearen Verschleißbetrags sind in **Bild 3.52** in Abhängigkeit von der Normalkraft für die Si(111)- und die SiC-SiO-Probe dargestellt. Auf der Si(111)-Oberfläche zeigte sich bei der Normalkraft von 5 μN ein

Schichtaufbau, d. h. ein negativer Verschleißbetrag von $-0,1$ nm. Der Verschleißbetrag nahm bis $20 \mu\text{N}$ auf einen Wert von $-1,0$ nm ab. Bei $22,5 \mu\text{N}$ hoben sich Schichtaufbau und Materialabtrag in etwa auf, weshalb im Mittel ein Verschleißbetrag von $-0,1$ nm gemessen wurde. Mit zunehmender Normalkraft stieg der Verschleißbetrag ab $25 \mu\text{N}$ rasch an und erreichte bei $60 \mu\text{N}$ einen Wert von 29 nm.

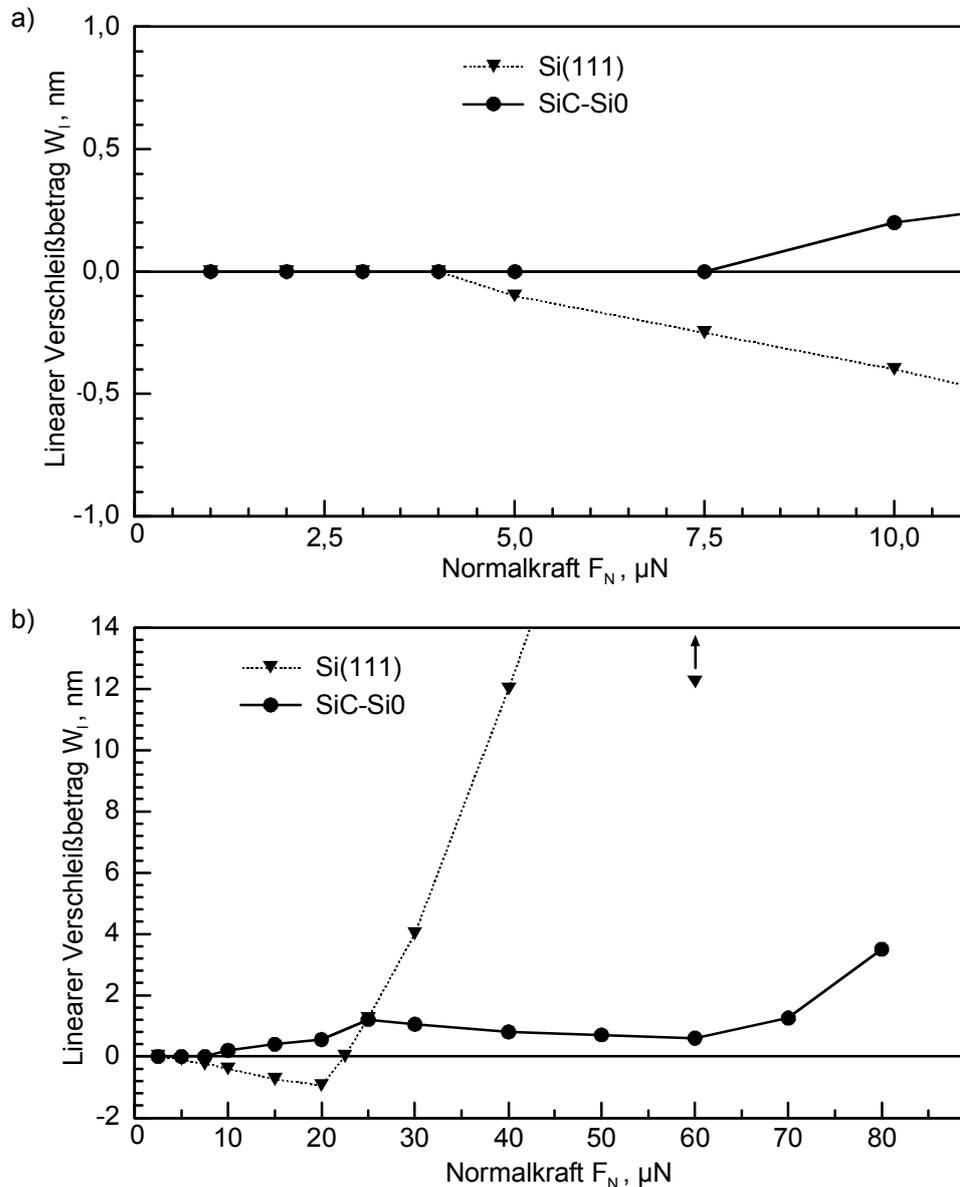


Bild 3.52: Mittelwerte des linearen Verschleißbetrags nach einer reversierenden Übergleitung auf den Oberflächen der Si(111)- und SiC-SiO-Proben im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze in Abhängigkeit von der Normalkraft im Bereich (a) 1 bis $10 \mu\text{N}$ bzw. (b) bis $80 \mu\text{N}$.

Auf der SiC-SiO-Probe konnte ab $5 \mu\text{N}$ eine leichte Glättung der Oberfläche festgestellt werden, ein Materialabtrag konnte hingegen erst ab $10 \mu\text{N}$ mit einem Wert des linearen Verschleißbetrags von $0,2$ nm quantifiziert werden. Bis $25 \mu\text{N}$ wurde ein Anstieg des Verschleißbetrags auf einen Wert von $1,2$ nm nachgewiesen, oberhalb von $25 \mu\text{N}$ nahm er

hingegen wiederum leicht ab. Ein Minimum ergab sich für den Normalkraftbereich von 50 - 60 μN . Ab 60 μN nahm der Verschleißbetrag rasch von 0,6 nm auf 3,5 nm bei 80 μN zu.

Für die beiden Gleitpaarungen wurde bis zu einer Normalkraft von 4 μN weder ein signifikanter Unterschied in der Reibungszahl (**Bild 3.49a**) noch ein messbarer Verschleiß festgestellt (**Bild 3.52a**). Ab der Normalkraft von 5 μN stieg die Reibungszahl für beide Gleitpaarungen erstmals merklich an. Parallel hierzu wurden auf der Si(111)-Oberfläche ein Schichtaufbau und auf der SiC-SiO-Oberfläche eine leichte Glättung sowie Materialabtrag beobachtet. Der deutlich stärkere Anstieg der Reibungszahl oberhalb von 25 μN (**Bild 3.49b**) war bei der Diamant/Si(111)-Paarung sehr eng mit der raschen Zunahme des linearen Verschleißbetrags (**Bild 3.52b**) verknüpft. Bei der Diamant/SiC-SiO-Paarung war der Anstieg der Reibungszahl oberhalb von 25 μN schwächer ausgeprägt. Parallel dazu nahm der Verschleißbetrag von seinem Maximum bei 25 μN ausgehend mit der Normalkraft leicht ab. Für die Diamant/SiC-SiO-Gleitpaarung wurde darüber hinaus ab der Normalkraft von 70 μN gleichermaßen ein deutlicher Anstieg der Reibungszahl und des linearen Verschleißbetrags festgestellt.

Um die tribologische Beanspruchung der Oberflächen auch mikroanalytisch zu charakterisieren, wurden AES-Tiefenprofile der beanspruchten Probenstellen aufgenommen. In **Bild 3.53** sind beispielhaft die AES-Tiefenprofile der Si(111)-, SiC-SiO- und SiC-Si10H-Proben ohne jegliche Vorbeanspruchung sowie nach Reibungsmessungen im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze bei der Normalkraft von 60 μN gegenübergestellt. Im Vergleich zu der unbeanspruchten Si(111)-Oberfläche (**Bild 3.53a**) wiesen die Peaks $\text{O}_{507\text{eV}}$ und $\text{Si}_{1622\text{eV}}$ im Tiefenprofil nach der Beanspruchung (**Bild 3.53b**) auch in größeren Sputtertiefen eine höhere Intensität auf. Folglich besaß die tribologisch beanspruchte Oberfläche eine größere Oxidschichtdicke. Darüber hinaus verlief der Übergang zwischen der Oxidschicht und dem Si-Substrat nach der Reibungsmessung sichtlich diffuser. Grund hierfür war möglicherweise eine inhomogenere Oxidschichtdicke auf der verschlissenen Si(111)-Oberfläche. Ebenso trat der $\text{C}_{270\text{eV}}$ -Peak im oberflächennahen Probenbereich mit einer größeren Intensität auf. Auf der SiC-SiO-Probenoberfläche zeigte sich nach der Reibungsmessung (**Bild 3.53d**) ein ähnliches Verhalten: Die Peaks $\text{O}_{507\text{eV}}$ und $\text{Si}_{1622\text{eV}}$ wurden im Vergleich zu der unbeanspruchten Probe (**Bild 3.53c**) aufgrund einer dickeren Oxidschicht in deutlich größeren Sputtertiefen nachgewiesen. Der an der Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und dem SiC-Substrat auftretende Peak $\text{O}_{511\text{eV}}$ besaß eine größere Intensität und ein diffuseres Tiefenprofil. Der im oberflächennahen Bereich detektierte $\text{C}_{270\text{eV}}$ -Peak hingegen wies eine vergleichbare Intensität wie der mit der Mischungsregel korrigierte $\text{C}_{271\text{eV}}$ -Peak der unbeanspruchten Oberfläche auf. In den Tiefenprofilen der SiC-Si10H- (**Bild 3.53f**) und SiC-SiO-Proben (**Bild 3.53d**) wurde nach der tribologischen Beanspruchung kein signifikanter Unterschied festgestellt, obschon die Tiefenprofile der unbeanspruchten Probenoberflächen (**Bild 3.53e und c**) sichtliche Unterschiede in der Oxidschichtdicke und der Intensität des $\text{C}_{270\text{eV}}$ -Peaks besaßen.

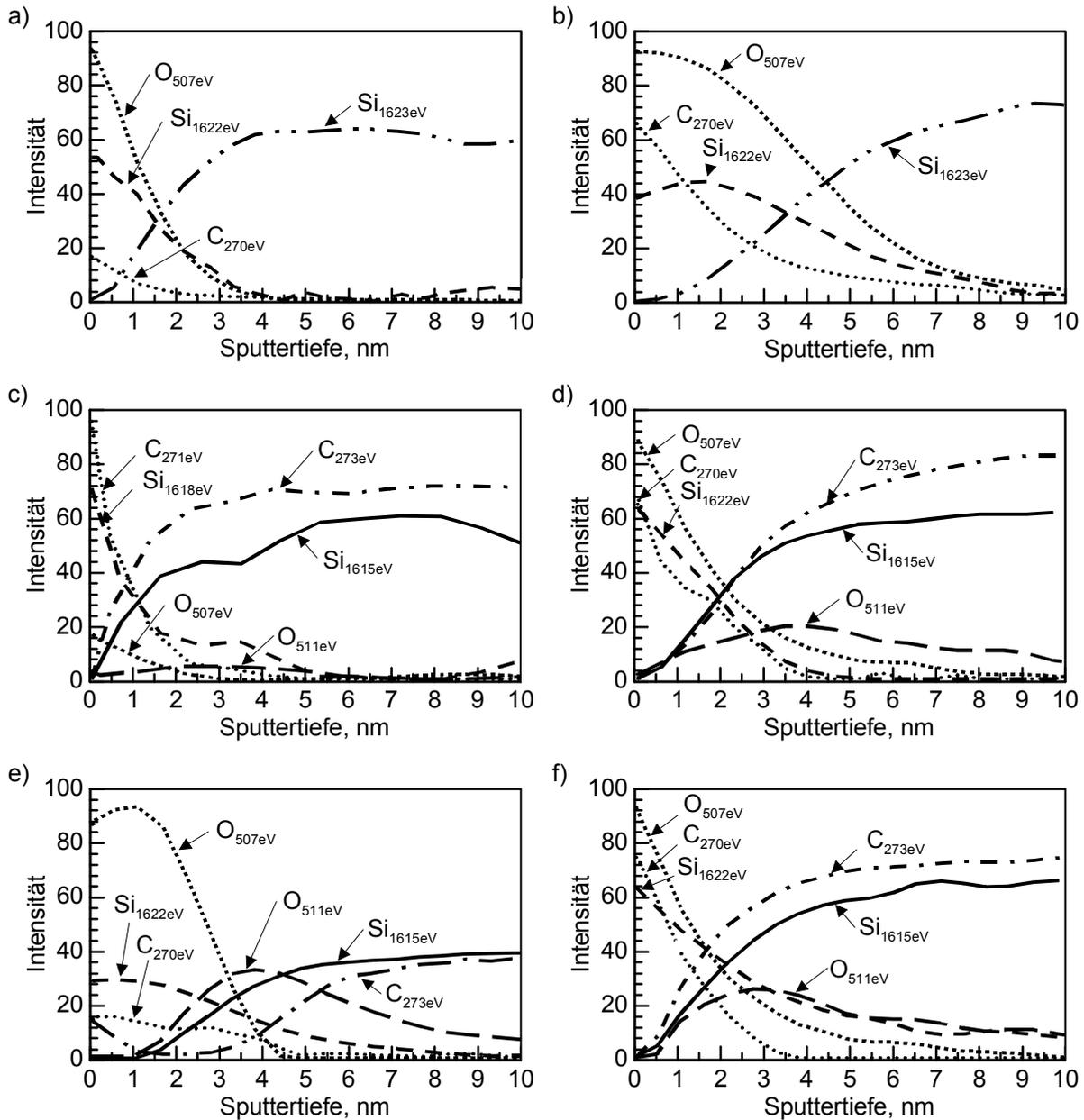


Bild 3.53: AES-Tiefenprofile der (a, b) Si(111)-, (c, d) SiC-Si₀- und (e, f) SiC-Si₁₀H-Probenoberflächen (a, c, e) ohne sowie (b, d, f) nach einer mikrotribologischen Beanspruchung im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze bei der Normalkraft von 60 μ N.

Die aus den AES-Tiefenprofilen bestimmten Oxidschichtdicken und die mit der linearen Mischungsregel korrigierten relativen C_{270eV}-Intensitäten unmittelbar an der Probenoberfläche sind in **Bild 3.54** in Abhängigkeit von der Normalkraft bei der tribologischen Beanspruchung zusammengefasst. Die relative C_{270eV}-Intensität entspricht hierbei dem $C_{270eV(\text{Oberfläche})}$ zu $C_{273eV(\text{Substrat})}$ -Verhältnis. Für die Si(111)-Probe wurde dazu das C_{270eV} zu C_{273eV}-Verhältnis näherungsweise aus dem gemessenen C_{270eV(Oberfläche)} zu Si_{1622eV(Oberfläche)}-Verhältnis und dem Si_{1622eV(Oberfläche)} zu C_{273eV(Substrat)}-Verhältnis der SiC-Si₁₀H-Probe (**Bild 3.2h**) abgeschätzt.

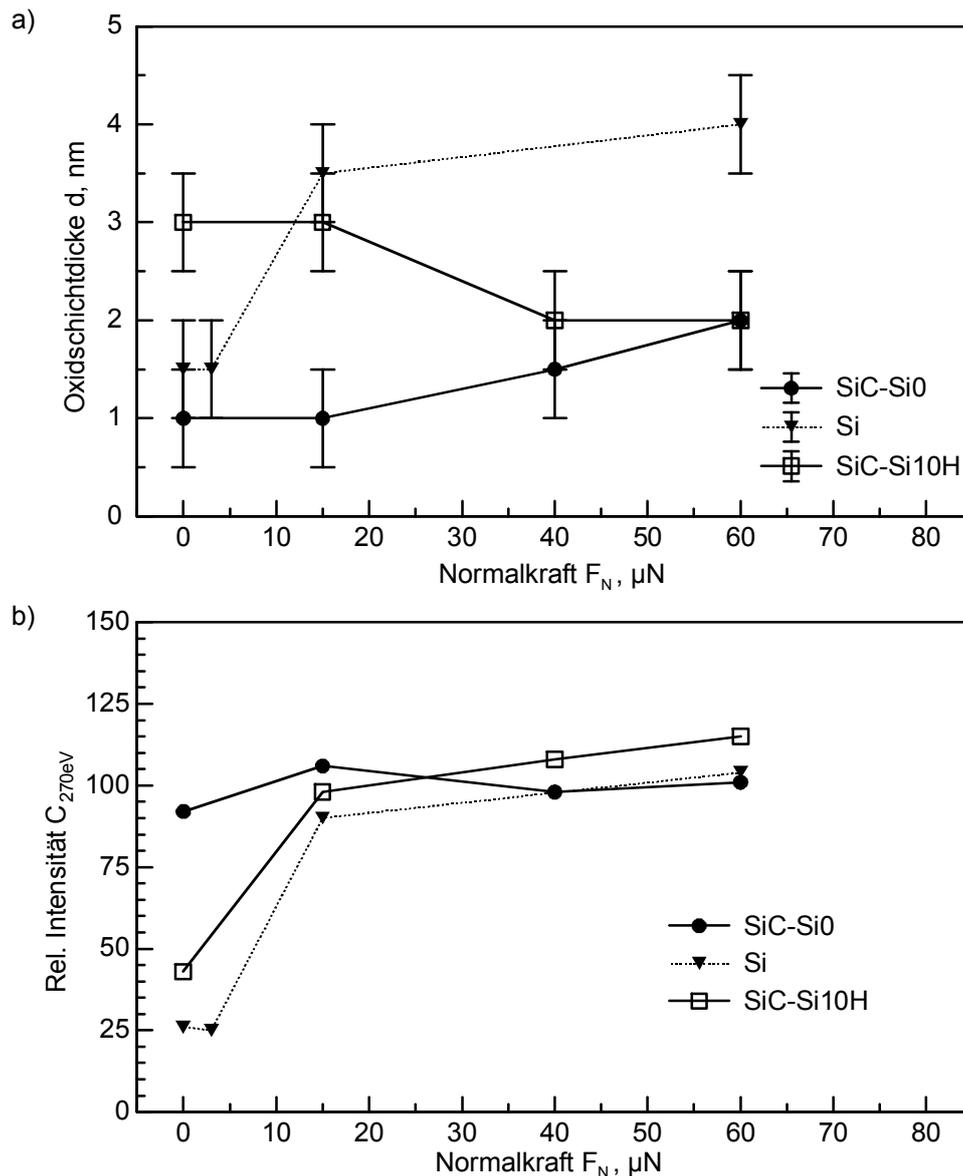


Bild 3.54: Aus AES-Tiefenprofilen ermittelte (a) Oxidschichtdicken und (b) relative Intensitäten des C_{270eV} -Peaks auf den Oberflächen der Si(111)-, SiC-Si0- sowie SiC-Si10H-Proben in Abhängigkeit von der Normalkraft bei der mikrotribologischen Beanspruchung im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze.

Auf der Si(111)-Oberfläche wurde nach einer Reibungsmessung bei der Normalkraft von $2,5 \mu\text{N}$ kein Unterschied in der Oxidschichtdicke, verglichen mit der unbeanspruchten Oberfläche, gefunden (**Bild 3.54a**). Dagegen zeigte sich nach einer tribologischen Beanspruchung bei der Normalkraft von $15 \mu\text{N}$ ein Anstieg der Oxidschichtdicke auf $3,5 \text{ nm}$. Dieser Anstieg war verbunden mit einem Schichtaufbau von $0,8 \text{ nm}$ (**Bild 3.52b**). Nach einer Beanspruchung bei der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$ – der lineare Verschleißbetrag betrug hierbei 29 nm – wurde schließlich eine nur unwesentlich größere Oxidschichtdicke von $4,0 \text{ nm}$ gemessen. Diese Schichtdicke war damit in etwa doppelt so groß wie die auf der unbeanspruchten Oberfläche. Auf der SiC-Si0-Probe wurde bei der Normalkraft von $15 \mu\text{N}$ – in der Probentopographie wurde hierbei eine leichte Glättung festgestellt – eine gegenüber der unbeanspruchten Probe

unveränderte Oxidschichtdicke von 1,0 nm gemessen. Bei der Normalkraft von 40 μN wuchs die Schichtdicke auf 1,5 nm an. Parallel hierzu war ein linearer Verschleißbetrag von 0,8 nm gemessen worden (**Bild 3.52b**). Nach einer Beanspruchung bei der Normalkraft von 60 μN wies die Oxidschicht eine Dicke von 2,0 nm auf und lag damit in etwa doppelt so hoch wie die auf der unbeanspruchten Probe. Aus Vergleichsgründen ist eine bei 1050°C thermisch oxidierte SiC-Si10H-Probe mit in die Untersuchungen einbezogen worden. Nach einer tribologischen Beanspruchung bei der Normalkraft von 15 μN wies diese bezüglich der unbehandelten Probe keine veränderte Oxidschichtdicke auf. Bei Werten der Normalkraft von 40 und 60 μN wies sie hingegen eine geringere Schichtdicke von 2,0 nm auf. Damit zeigte sich eine Übereinstimmung der Oxidschichtdicken der SiC-Si0- und SiC-Si10H-Probe nach einer Beanspruchung bei der Normalkraft von 60 μN .

Die relativen $C_{270\text{eV}}$ -Intensitäten (**Bild 3.54b**) aller untersuchten Probenoberflächen stimmten nach den tribologischen Beanspruchungen bei 15, 40 und 60 μN innerhalb einer geringen Schwankungsbreite mit der der unbeanspruchten SiC-Si0-Probe überein und zeigten im Wesentlichen keine Abhängigkeit von der Normalkraft. Lediglich auf der Si(111)-Probenoberfläche ergab sich nach der Reibungsmessung bei der Normalkraft von 2,5 μN ein deutlich kleinerer Wert, der dem der unbehandelten Si(111)-Probe entsprach.

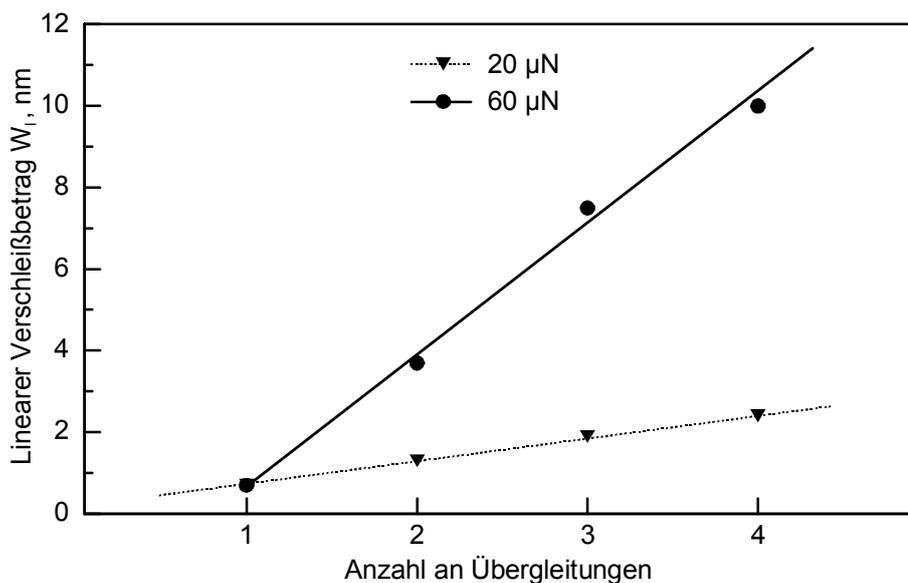


Bild 3.55: Mittelwerte des linearen Verschleißbetrags der SiC-Si0-Probenoberfläche im Gleitkontakt mit der Diamant-Spitze bei der Normalkraft von 20 bzw. 60 μN in Abhängigkeit von der Anzahl an Übergleitungen.

Der lineare Verschleißbetrag der SiC-Si0-Probenoberfläche im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze betrug sowohl bei der Normalkraft von 20 μN als auch bei 60 μN jeweils etwa 0,6 nm (**Bild 3.52b**). Um dieses Verschleißverhalten der Diamant/SiC-Si0-Paarung genauer zu untersuchen, wurden bei diesen beiden Werten der Normalkraft Mehrfachübergleitungs-Experi-

mente durchgeführt, d. h. nach einem abgeschlossenen Messzyklus über den Rasterbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ wurde die Reibungsmessung auf derselben Probenstelle 1- bis 3-mal wiederholt. Zwischen den reversierenden Übergleitungen zweier aufeinander folgender Experimente lag hierbei eine Zeitspanne von etwa 10 min. In **Bild 3.55** sind die aus den Oberflächentopographien nach den Reibungsmessungen bestimmten Mittelwerte des linearen Verschleißbetrags in Abhängigkeit von der Anzahl an Übergleitungen aufgetragen. Für die Messreihe bei der Normalkraft von $20 \mu\text{N}$ zeigte sich eine lineare Zunahme des Verschleißbetrags von etwa 0,6 nm nach einer Übergleitung auf 2,4 nm nach 4 Übergleitungen. Im Gegensatz dazu stieg bei der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$ der lineare Verschleißbetrag von 0,6 nm nach der 1. Übergleitung kontinuierlich auf 10,6 nm nach 4 Übergleitungen an. D. h., ab der 2. Übergleitung stieg der lineare Verschleißbetrag mit 3,1 nm pro Zyklus bei der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$ gegenüber 0,6 nm pro Zyklus bei $20 \mu\text{N}$ um den Faktor 5 stärker an.

4 Diskussion

SiC-Werkstoffe finden zunehmend Anwendung als Gleitkomponenten in wassergeschmierten Systemen [5,174,237]. Kommt es unter bestimmten Betriebszuständen jedoch zum Versagen des trennenden Wasserfilms und damit zum Festkörperkontakt der Gleitpartner, so können schwerwiegende Schädigungen auf den Funktionsflächen auftreten [174,177,237-239]. Hiermit eng verbunden sind natürliche oder durch die tribologische Beanspruchung erzeugte Oxidschichten. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit wird SiC außer in tribologischen und strukturellen Anwendungen auch in MEMS- und elektronischen (Hochtemperatur-) Anwendungen eingesetzt [10,11]. Eine große Bedeutung kommt dabei wiederum den isolierenden, amorphen SiO₂-ähnlichen Schichten auf den Oberflächen zu. Der Aufbau und die Eigenschaften von Oxidschichten auf SiC-Oberflächen sind daher von hohem praktischem Interesse.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse verschiedener Untersuchungen [148,156,161] kann aufgrund von ARXPS-Analysen (winkelaufgelöste Röntgenphotospektroskopie) davon ausgegangen werden, dass thermisch bis 1050°C oxidierte 6H-SiC{0001}-Oberflächen eine stöchiometrische, amorphe SiO₂-Schicht aufweisen. Eine Entglasung bzw. teilweise Kristallisation dieser Schichten zu Cristobalit wurde erst nach Glühungen oberhalb von 1070°C für Zeiten größer als 30 h nachgewiesen [148,161]. Zwischen der SiO₂-Schicht und dem SiC-Substrat wurde eine Si₄C_{4-x}O₂-Grenzschichtkomponente als erstes Reaktionsprodukt von SiC zu SiO₂ gefunden. Darüber hinaus wurde die in einem weiteren Reaktionsschritt entstandene Komponente Si₄C₄O₄ als Bestandteil des regellosen SiO₂-Netzwerks der Oxidschicht an der Oberfläche nachgewiesen [156]. Aufgrund der relativ geringen Menge dieser Si₄C₄O₄-Komponente konnte jedoch nicht festgestellt werden, ob sie sich homogen über die SiO₂-Schicht verteilt oder an der Oberfläche anhäuft. Daneben wurden auf der Oberfläche stets geringe Mengen adsorbierter Kohlenwasserstoffe sowie möglicherweise Graphitcluster gefunden. Die Komponenten Si₄C_{4-x}O₂ sowie Si₄C₄O₄ waren gleichermaßen Reaktionsprodukte aus der unvollständigen Oxidation von SiC zu SiO₂ und somit spezifisch für die Oxidation von SiC. Aus diesem Grund traten sie insbesondere bei der Reaktion von Si zu SiO₂ nicht auf [97, 240,241].

Dieses Bild des **chemischen Aufbaus** von oxidierten SiC-Oberflächen lässt sich auf die AES-Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung übertragen (**Bild 3.54a**). Mit zunehmender Glüh-temperatur bei der thermischen Oxidationsvorbehandlung nahm die Dicke der amorphen SiO₂-Oberflächenschicht auf den SiC-Proben gemäß (**Bild 3.4a**) zu. Hierbei wies die SiC-C0-gegenüber der SiC-Si0-Probe aufgrund der um etwa 30% größeren Intensität des Sauerstoff-peaks O_{507eV} (**Bild 3.2b** und **c**) an der Probenoberfläche eine geringfügig dickere Oxidschicht auf, auch wenn diese mit dem zur Dickenbestimmung herangezogenen 80%/20%-Verfahren und dessen begrenzter Auflösung von ± 0,5 nm nicht nachgewiesen werden konnte. Die größere Oxidschichtdicke ist mit der um etwa den Faktor 2 höheren Oxidationsrate der

SiC-C0-Oberfläche jedoch durchaus erklärbar [131,156,242]. Aufgrund der geringen Oxidationsraten von SiC unterhalb von 600°C [131] wurde mittels ARXPS kein wesentlicher Unterschied in der Oxidschichtdicke von 6H-SiC-Proben festgestellt, welche für 3 h bei 500°C [156] bzw. für eine Woche bei Raumtemperatur an Luft [243] ausgelagert wurden. Dementsprechend stimmten die Oxidschichtdicken der unbehandelten SiC-Si0- bzw. SiC-C0-Proben mit denen bei 500°C für 3 h ausgelagerten 6H-SiC-Proben derselben Orientierung [156] innerhalb der Auflösungsgrenzen überein. Ebenso ergab sich eine Übereinstimmung der Schichtdicken auf den Proben SiC-Si6 bzw. SiC-Si10 mit Si-terminierten 6H-SiC-Proben, die unter vergleichbaren Bedingungen bei 600°C für 3 h und anschließend bei 650°C für 1/2 h bzw. bei 1100°C für 1/4 h an Luft gegläht wurden.

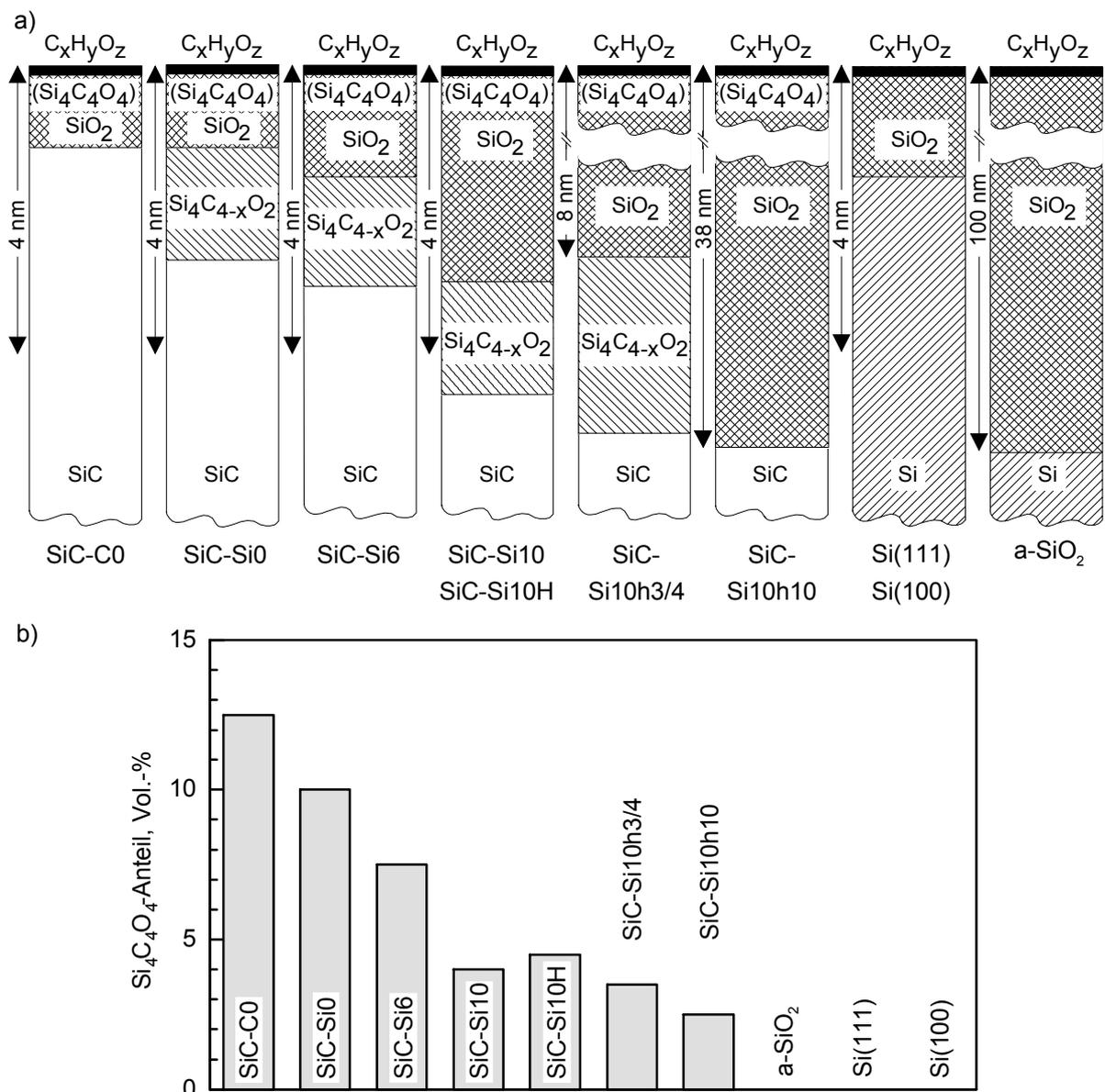


Bild 4.1: (a) Chemischer Aufbau und (b) Si₄C₄O₄-Volumenanteil in der amorphen SiO₂-Oberflächenschicht der untersuchten Proben.

An der Grenzfläche zwischen der SiO_2 -Schicht und dem SiC-Substrat korrelierte der in den AES-Tiefenprofilen gemessene Sauerstoffpeak $\text{O}_{511\text{eV}}$ (**Bild 3.2c - g**) jeweils mit dem Auftreten der $\text{Si}_4\text{C}_{4-x}\text{O}_2$ -Komponente. Auf einer bei 500°C für 3 h an Luft geglühten C-terminierten 6H-SiC-Probe [156] war diese Grenzflächenkomponente, verglichen mit einer Si-terminierten Probe, deutlich schwächer ausgeprägt. Dies erklärten die Autoren mit einer unterschiedlichen Reaktionskinetik an der Grenzfläche, bedingt durch die kristallographische Polarität der $\{0001\}$ -Ebenen von 6H-SiC. Die geringere Menge der $\text{Si}_4\text{C}_{4-x}\text{O}_2$ -Komponente an der Grenzfläche scheint auch der Grund dafür zu sein, dass sie im AES-Tiefenprofil der SiC-C0-Probe (**Bild 3.2b**) nicht nachgewiesen werden konnte. Auf der SiC-Si10h10-Probe (**Bild 3.2h**) wurde ebenfalls kein $\text{O}_{511\text{eV}}$ -Peak detektiert. Grund hierfür könnte ein nicht vollständig homogener Abtrag der vergleichsweise dicken Oxidschicht während der Tiefenprofilmessung und folglich ein diffuser Übergang an der Grenzfläche sein.

Die relativen AES-Intensitäten $\text{C}_{270\text{eV}}/\text{C}_{273\text{eV}}$ (**Bild 3.4b**) der verschiedenen SiC-Proben wurden anhand der in den ARXPS-Analysen [156] gemessenen $\text{Si}_4\text{C}_4\text{O}_4$ -Volumenanteilen kalibriert. Demzufolge ergaben sich für die unbehandelten SiC-C0- bzw. SiC-Si0-Proben $\text{Si}_4\text{C}_4\text{O}_4$ -Anteile von etwa 12,5% bzw. 10% (**Bild 3.54b**). Mit zunehmender Glüh­temperatur von 625°C auf 1050°C bei der Voroxidation nahm der $\text{Si}_4\text{C}_4\text{O}_4$ -Anteil in der Reihenfolge SiC-Si6 auf 7,5% sowie SiC-Si10H bzw. SiC-Si10 auf 4,5% bzw. 4,0% ab. Für die ebenfalls bei 1050°C voroxidierten Proben SiC-Si10h3/4 und SiC-Si10h10 wurden geringfügig niedrigere Werte von 3,5% und 2,5% ermittelt. Außerdem ist davon auszugehen, dass ein kleiner Teil der gemessenen Intensität des $\text{C}_{270\text{eV}}$ -Peaks auf Verunreinigungen in Form von physisorbierten Kohlenwasserstoffen ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) auf den Probenoberflächen zurückzuführen ist.

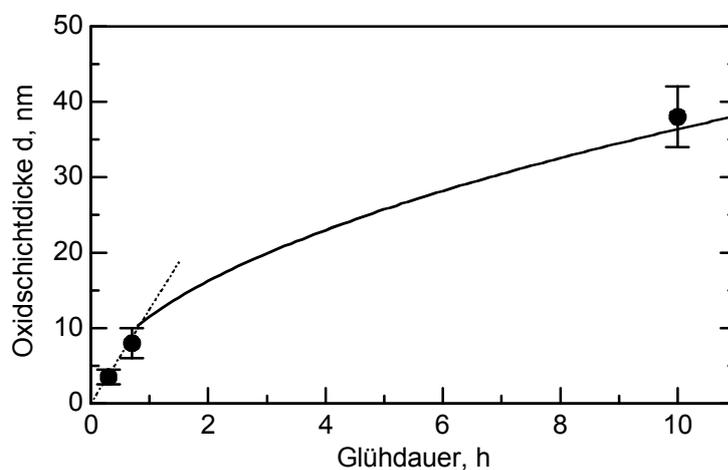


Bild 4.2: Oxidschichtdicke der bei 1050°C voroxidierten SiC-Proben in Abhängigkeit von der Glühdauer.

In **Bild 4.2** ist die Oxidschichtdicke der bei 1050°C voroxidierten Si-terminierten SiC-Proben in Abhängigkeit von der Glühdauer aufgetragen. Das Oxidationsverhalten wurde hierbei durch ein parabolisches Wachstumsgesetz approximiert. Auf den ersten 10 nm hingegen konnte das Wachstumsverhalten mittels linearer Regression durch den Nullpunkt gefittet werden. Aus der Literatur [149,152,153] ist bekannt, dass sowohl die Si- als auch die C-terminierten

nierte 6H-SiC-Oberfläche für größere SiO₂-Schichtdicken (≥ 10 nm) ein parabolisches Oxidationsverhalten (O₂-diffusionsgesteuert) besitzen, wobei für die Si-terminierte Oberfläche abweichend davon auch teilweise ein lineares Wachstumsgesetz (grenzflächengesteuerte Oxidation) berichtet wurde. Für die ersten 10 nm wurde dagegen bei Temperaturen unterhalb von 1100°C für beide {0001}-Oberflächenebenen übereinstimmend stets eine lineare Abhängigkeit (durch die Reaktionen an der SiO₂-Si₄C_{4-x}O₂-SiC-Grenzfläche gesteuert) [84,154-157] gefunden.

Ideal **hydrophile** SiO₂-Oberflächen weisen eine Bedeckung mit **Silanolgruppen** ($\equiv\text{Si-OH}$) von $6 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$ bzw. kleine Benetzungswinkel von ca. 2 Grad mit Wasser auf, wohingegen ideal **hydrophobe** SiO₂-Oberflächen vollständig durch **Siloxangruppen** ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) bestimmt werden bzw. große Benetzungswinkel von 60 bis 70 Grad mit Wasser besitzen [111, 113]. Durch eine thermische Behandlung bei 1100°C kann eine hydrophile SiO₂-Oberfläche in eine hydrophobe bzw. eine hydrophobe durch Auslagerung in Wasser in eine hydrophile Oberfläche umgewandelt werden. Aus Literaturdaten [113-116,118] wurde die Oberflächenbe-

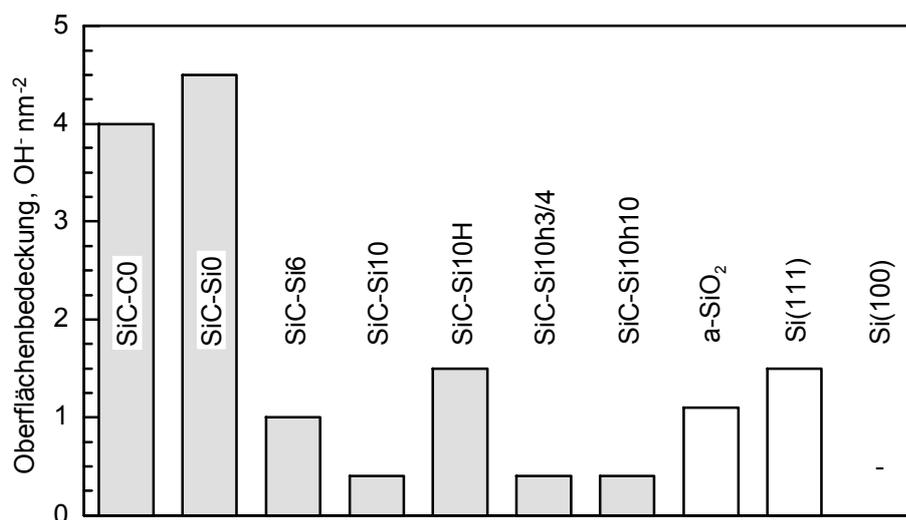


Bild 4.3: Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen auf den untersuchten Proben.

deckung mit Silanolgruppen aus den gemessenen Benetzungswinkeln (**Bild 3.11**) für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben abgeschätzt (**Bild 4.3**). Für die unbehandelten Proben SiC-Si0 und SiC-C0 ergab sich die größte Oberflächenbedeckung mit Werten von $4,5 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$ bzw. $4,0 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$, wobei sich die geringere Bedeckung auf der SiC-C0-Oberfläche mit dem größeren Si₄C₄O₄-Anteil in der SiO₂-Schicht bzw. geringeren Volumenanteil an SiO₂ erklären ließ. Mit zunehmender Glüh Temperatur von 625°C auf 1050°C sank die Oberflächenbedeckung in der Reihenfolge SiC-Si6 und SiC-Si10 auf Werte von 1,0 bzw. $0,4 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$. Die zusätzlich in Wasser ausgelagerte Probe SiC-Si10H wies hingegen eine deutlich größere Bedeckung mit Silanolgruppen von $1,5 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$ auf. Dies wurde auf eine Rehydroxilierung durch das Wasserbad zurückgeführt. Die unbehandelte Si(111)- sowie die a-SiO₂-Probe zeigten mit 1,5 bzw. $1,1 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$ ähnliche Werte wie die SiC-Si10H-Probe.

Die auf den verschiedenen Probenoberflächen gemessenen Werte der Nanohärte ($F_N = 100 \mu\text{N}$) und der Furchentiefe ($F_N = 60 \mu\text{N}$) nach einer reversierenden Übergleitung sind in **Bild 4.4** in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke der entsprechenden Proben aufgetragen.

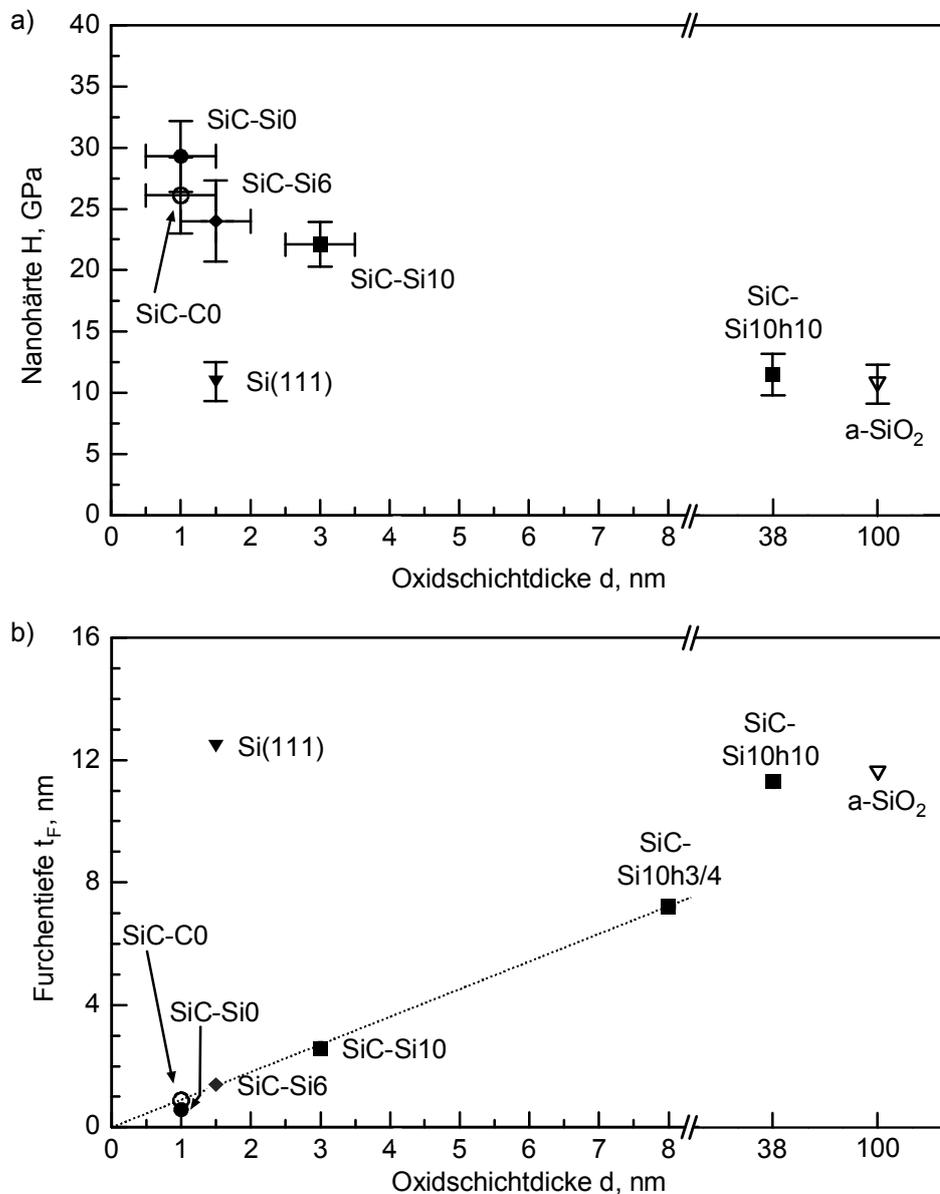


Bild 4.4: (a) Nanohärte bei der Normalkraft von $100 \mu\text{N}$ und (b) Furchentiefe bei der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$ nach einer reversierenden Übergleitung mit der Diamant-Spitze in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke der untersuchten Proben.

Die mittlere **Nanohärte** (**Bild 4.4a**) der Si(111)-Probe von 10,9 GPa stimmt mit Literaturwerten [81-83,85-88,138] für ein- und polykristallines Silicium (9,3 - 13,7 GPa) überein, wobei für diese kein wesentlicher Einfluss der kristallographischen Oberflächenorientierung festgestellt wurde. Die in der Literatur angegebenen Nano- und Mikrohärtewerte [83,85,86,106,109,110] für unterschiedlich thermisch oxidierte bzw. mit amorphen CVD-Oxiden beschichtete Si-Einkristalle sowie für Quarzglas wiesen eine relativ große Schwankungsbreite von 7

bis 18 GPa auf. Hierbei besaß thermisch oxidiertes Silicium im Allgemeinen eine etwas größere Nanohärte als unbehandeltes, mit einer natürlichen Oxidschicht bedecktes oder hydrophob geätztes Silicium. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung ergab sich für die a-SiO₂- und die Si(111)-Probe mit Werten von 10,6 bzw. 10,9 GPa hingegen kein deutlicher Unterschied. Die Nanohärte der SiC-Si10h10-Probe (Oxidschichtdicke $d = 38$ nm) lag mit 11,5 GPa ebenfalls nur geringfügig höher. Hierbei sollte berücksichtigt werden, dass bei der SiC-Si10h10-Probe die Dicke der amorphen Oberflächenschicht um den Faktor 3 bis 4 größer als die bleibende Eindringtiefe des Härteeindrucks war (**Bild 3.14a**). Folglich sollte die Nanohärte im Wesentlichen von den mechanischen Eigenschaften der Oberflächenschicht und nicht des darunter befindlichen SiC-Substrats bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu wiesen alle anderen SiC-Proben stets größere bleibende Eindringtiefen als Oxidschichtdicken auf. Aus diesem Grund sollten deren Nanohärtewerte als Härtewerte des Oberflächenverbundes, bestehend aus der Oxidschicht und dem SiC-Substrat, und nicht als intrinsische Werte für 6H-SiC aufgefasst werden. Eine direkte Korrelation zwischen Nanohärte und Oxidschichtdicke ist dabei in **Bild 4.4a** zu erkennen: Mit zunehmender Oxidschichtdicke der SiC-Proben nahm die Nanohärte sichtlich ab. Die unbehandelten SiC-Proben SiC-Si0 und SiC-C0 besaßen Werte von 29,3 und 26,1 GPa. Die gemessenen Werte entsprachen damit Literaturdaten [13,138-141] für β -SiC-Schichten und α -SiC (24 - 34 GPa).

Darüber hinaus konnte bei den Härtemessungen generell gezeigt werden, dass die verwendete Normalkraft von 100 μ N geeignet war, messbare Härteeindrücke auf den unterschiedlichen SiC-Proben zu erzeugen und deren Nanohärte zu bestimmen. Hierbei wiesen die Oxidschichten der untersuchten SiC-Proben Dicken auf wie sie typischerweise auch in mikromechanischen sowie MEMS-Anwendungen eingesetzt werden.

Bei Furchungsuntersuchungen auf unbehandelten bzw. thermisch oxidierten Si(111)-Proben [83] bei der Normalkraft von 40 μ N ergaben sich nach 10 reversierenden Übergleitungen **Furchentiefen** von 20 bzw. 16 bis 17 nm, womit die Furchentiefe auf den oxidierten Proben bei niedrigeren Werten lag. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung (**Bild 4.4b**) wiesen sowohl die a-SiO₂- als auch die SiC-Si10h10-Probe nach 1 bis 5 Übergleitungen bei der Normalkraft von 60 μ N geringfügig kleinere Furchentiefen als die Si(111)-Probe auf. Die Furchentiefen auf den unbehandelten SiC-Si0- und SiC-C0-Proben waren mit 0,6 bzw. 0,9 nm nach einer reversierenden Übergleitung (**Bild 4.4b**) vergleichbar mit dem Literaturwert von heißgepresstem α -SiC [13] mit 0,4 nm nach Furchungsversuchen unter denselben Bedingungen. Damit lag die Furchentiefe auf den a-SiO₂- und SiC-Si10h10-Proben um etwa den Faktor 10 höher als die unbehandelten SiC-Proben SiC-Si0 bzw. SiC-C0. Aus der Korrelation von Oxidschichtdicke und Furchentiefe (**Bild 4.4b**) lässt sich folgern, dass die Oxidschicht für alle SiC-Proben, mit Ausnahme von SiC-Si10h10, nach lediglich einem Furchungszyklus bei der Normalkraft von 60 μ N vollständig abgetragen wurde. Die Furchentiefe nahm dadurch linear mit der Oxidschichtdicke der Proben zu (siehe Regressionsgerade **Bild 4.4b**). Auf der SiC-Si10h10-Probe lag die Furchentiefe mit 11,3 nm hingegen deutlich unter der Oxidschichtdicke von 38 nm.

Sowohl für die Nanohärte als auch für die Furchentiefe ergab sich somit ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Oxidschichtdicke der unterschiedlich voroxidierten SiC-Proben: Die Nanohärte nahm mit zunehmender Oxidschichtdicke von 29,3 GPa für SiC-Si0 auf etwa 11 GPa für SiC-Si10h10 bzw. a-SiO₂ ab. Die Furchentiefe nahm von 0,6 nm für SiC-Si0 ausgehend linear mit der Oxidschichtdicke bis auf 8 nm (SiC-Si10h3/4) zu und erreichte für SiC-Si10h10 (Oxidschichtdicke 38 nm) bzw. a-SiO₂ einen Wert von etwa 11 nm. Dies entsprach einer Abnahme der Nanohärte um etwa den Faktor 3 bzw. einer Zunahme der Furchentiefe um den Faktor 10 auf Werte, die mit denen von a-SiO₂ vergleichbar waren. Obwohl für die unbehandelten SiC-Si0- und SiC-C0-Proben nach dem 80%/20%-Verfahren innerhalb der Auflösungsgrenzen kein Unterschied in der Oxidschichtdicke bestimmt werden konnte, lagen die relativen AES-Intensitäten des Sauerstoffpeaks O_{507eV} der C-terminierten Oberfläche höher als die der Si-terminierten (**Bild 3.2b** und **c**). Dies deutet auf eine geringfügig dickere Oxidschicht auf der SiC-C0-Probe hin und erklärt, warum auf der C-terminierten Probenoberfläche die Nanohärte niedriger und die Furchentiefe stets höher lag (**Bild 4.4a** und **b**). Dies korreliert außerdem mit den in [131,154-156] bestimmten höheren Oxidationsraten für die C-terminierte verglichen mit der Si-terminierten Oberfläche.

Die mit der Oxidschichtdicke variierenden Werte der Nanohärte können qualitativ mit einem für die registrierende Härtemessung entwickelten Finite-Elemente-Modell für Dünnschichten nach Bhattacharaya und Nix [244] verstanden werden. Das Modell berechnet für einen konischen Indenter aus dem Elastizitätsmodul, der Härte sowie der Fließgrenze des Substrates und der Oberflächenschicht einen effektiven Härtewert H_{eff} in Abhängigkeit von dem Verhältnis der plastischen Eindringtiefe h_c des Indenters und der Schichtdicke d (**Bild 4.5**). Zur Berechnung der dargestellten Kurve wurden hierbei für das SiC-Substrat bzw. die a-SiO₂-Oberflächenschicht die Härte H von 29,3 bzw. 10,6 GPa und die E-Moduln E von 475 GPa (**Bild 3.15b**, [132-134,136,137,141,245]) bzw. 72 GPa [72,85,86,104-108] verwendet. Die Fließgrenze Y wurde aus der für elastisch-perfekt-plastische und verfestigende Werkstoffe [246] im Kontakt zu pyramidenförmigen Vickers- und kugelförmigen Indentern gültigen Beziehung $H \approx 3Y$ [247] grob abgeschätzt. Ebenfalls in das Diagramm eingezeichnet ist der Verlauf des effektiven E-Moduls E_{eff} nach dem analytischen Modell von Gao et al. [248], der aus dem E-Modul und der Poissonzahl für das SiC-Substrat ($E = 475$ GPa und $\nu = 0,17$ [132,133,135,136]) sowie für die a-SiO₂-Schicht ($E = 72$ GPa und $\nu = 0,17$ [104,249-251]) berechnet wurde.

Aus den Modellen wird deutlich, dass für große plastische Eindringtiefen $h_c \gg d$ sowohl der effektive Elastizitätsmodul als auch die effektive Härte gegen die Werte des SiC-Substrats streben, hingegen für kleine Eindringtiefen $h_c \ll d$ gegen die Werte von amorphem SiO₂. Für die tribologischen Untersuchungen im System Si-Spitzen gegen Si-, a-SiO₂- und SiC-Probenoberflächen, bei denen kein bzw. kaum Verschleiß aufgetreten war, können folglich die mechanischen Eigenschaften der Spitzen- und Probensubstrate gegenüber denen der Oberflächenschichten vernachlässigt werden. Auch im tribologischen Kontakt der Diamant-Spitze und der verschiedenen Probenoberflächen kann bei kleinen Werten der Normalkraft von

einem Diamant/Oxidschicht-Kontakt ausgegangen werden. Erst bei höheren Werten der Normalkraft und nach dem Auftreten von plastischen Verformungen bzw. Verschleiß müssen auch die mechanischen Eigenschaften der Probensubstrate mit berücksichtigt werden. Bei der SiC-Si10h10-Probe besitzt das SiC-Substrat aufgrund der überaus hohen Schichtdicke und der dazu vergleichsweise kleinen Eindringtiefe $h_c \ll d$ hingegen keinen wesentlichen Einfluss auf die Spitze/Probe-Wechselwirkung, was auch unmittelbar aus **Bild 4.4b** ersichtlich ist.

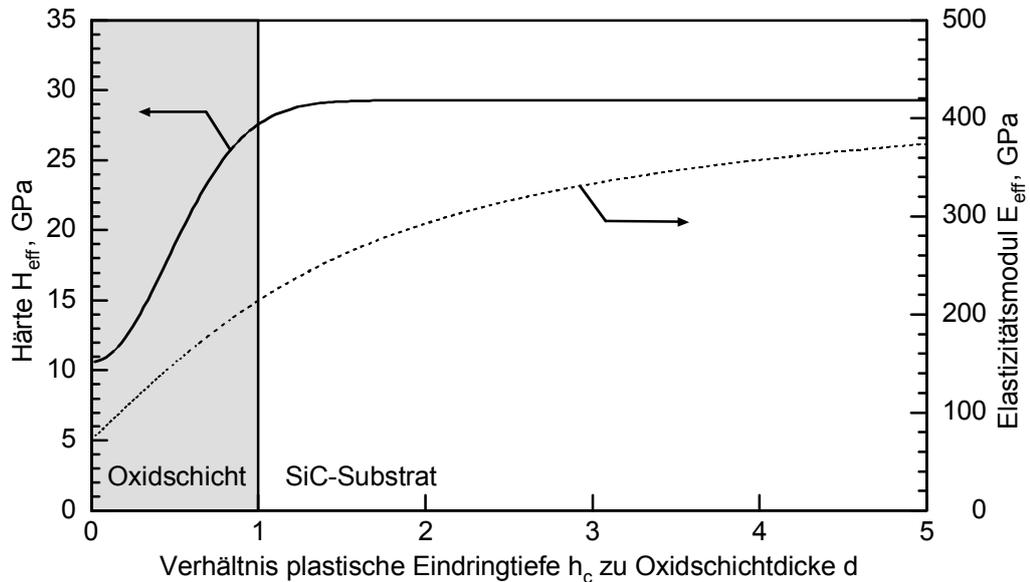


Bild 4.5: Effektive Härte und effektiver Elastizitätsmodul des Systems amorphe SiO_2 -Schicht/SiC-Substrat in Abhängigkeit von dem Verhältnis der plastischen Eindringtiefe und der Oxidschichtdicke nach den Dünnschichtmodellen von Bhattacharaya und Nix bzw. Gao [244,248].

Die mikrotribologischen Untersuchungen zur Gleitreibung im System Si-Spitze gegen die Si(111)- und die SiC-Si0-Proben zeigten im gesamten Luftfeuchteintervall eine abnehmende **Reibungszahl** mit zunehmender **Normalkraft** (**Bild 3.31b** und **3.32**) entsprechend einer $F_N^{-1/3}$ -Abhängigkeit. Dieses Reibungsverhalten in Abhängigkeit von der Normalkraft stimmt mit dem DMT-Kontaktmodell (Derjaguin, Muller, Toporov [252-255]) überein. Das DMT-Kontaktmodell geht, wie auch das Hertzsche Modell, vom idealisierten Kontakt (**Bild 4.6**) zwischen einer ebenen Oberfläche und einer Kugel (der kugelförmigen Endgeometrie der Messspitze) aus. Die sich aus der DMT-Theorie ergebenden Formeln entsprechen denen der Hertzschen Theorie, mit dem Unterschied, dass sich die Normalkraft F_N aus mehreren Anteilen zusammensetzt: in diesem Fall aus der externen Federkraft F_C und der Abrisskraft F_A (d. h. der Adhäsionskraft F_{Ad} innerhalb (Festkörperadhäsion) und der Kapillarkraft F_{Kap} außerhalb der Festkörperkontaktfläche). D. h., auch ohne Aufbringen einer externen Federkraft ergibt sich aufgrund der adhäsiven Wechselwirkungen zwischen Kugel und Probenoberfläche eine Abplattung der Kugel und somit eine endliche Kontaktfläche $A_{\text{DMT}} = \pi \cdot a^2$ (**Bild 4.6**). Die Reibungszahl μ , die Kontaktfläche A_{DMT} und die mittlere Pressung p_0 auf der Kontaktfläche errechnen sich in Analogie zur Hertzschen Theorie zu:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} = \frac{\tau}{F_N} A_{\text{DMT}} = \tau \pi \left(\frac{3 R}{4 E^*} \right)^{2/3} F_N^{-1/3} \quad (4.1)$$

$$p_0 = \frac{F_N}{A_{\text{DMT}}} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{16 E^*{}^2}{9 R^2} F_N \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

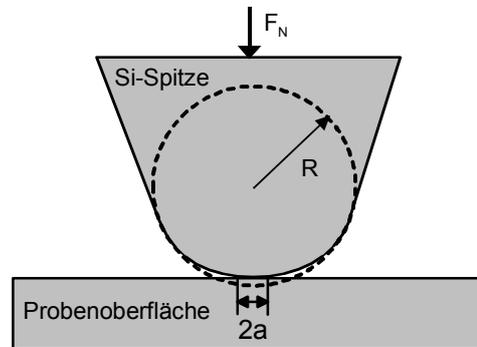


Bild 4.6: Schematische Darstellung der Kontaktgeometrie des mikrotribologischen Systems Si-Spitze/Probenoberfläche.

Unter der Annahme, dass die mikrotribologischen Wechselwirkungen auf die Oxidschichten von Spitze und Probe beschränkt waren (**Bild 4.5**), lässt sich die Kontaktfläche aus dem Spitzenradius $R = 12 \text{ nm}$, der Normalkraft $F_N = 87,5 \text{ nN}$, der Poissonzahl $\nu = 0,17$ und dem Elastizitätsmodul $E = 72 \text{ GPa}$ für amorphes SiO_2 (reduzierter Elastizitätsmodul $E^* = 37 \text{ GPa}$; $1/E^* = 2 \cdot (1-\nu_{\text{SiO}_2}^2) / E_{\text{SiO}_2}$) zu $A_{\text{DMT}} = 24 \text{ nm}^2$ berechnen. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit von **Gleichung 4.1** kann darüber hinaus aus der Reibungszahl μ die Scherfestigkeit τ im Tribokontakt der verschiedenen Gleitpaarungen abgeschätzt werden. Das Reibungsverhalten der Si/Si- und Si/SiC-SiO-Paarungen in der vorliegenden Untersuchung (**Bild 3.31b** und **3.32**) kann somit in der Abhängigkeit von der Normalkraft nach **Gleichung 4.1** beschrieben werden.

Die mittlere Pressung p_0 für den Kugel/Ebene-Kontakt errechnet sich unter diesen Bedingungen gemäß **Gleichung 4.2** zu $3,6 \text{ GPa}$. Dieser Wert entspricht damit in etwa dem der Fließgrenze Y , die sich unter der Näherung $Y \approx H / 3$ [247] aus der Härte H für a-SiO_2 (**Bild 4.5**) zu $3,5 \text{ GPa}$ abschätzen lässt. Für den Kugel/Ebene-Kontakt liegt hierbei der Übergang zwischen dem vollständig elastischen und elastisch-plastischen Verhalten bei $p_0 \approx 1,1 Y$ sowie der Übergang zwischen dem elastisch-plastischen und vollständig plastischen Verhalten bei $p_0 \approx 3 Y \approx H$ [247]. Die durch die tribologische Beanspruchung bedingte schwache Riefenbildung auf den Probenoberflächen mit Tiefen von etwa $0,2 \text{ nm}$ (**Bild 3.28d**) kann dabei sowohl auf Mikrospanen als auch auf Mikropflügen, bedingt durch das Einsetzen des plastischen Fließvorgangs, zurückgeführt werden, da eine Riefenbildung nur bei großen Werten der Normalkraft zwischen 75 und $87,5 \text{ nN}$ festgestellt wurde. Weiterhin kann ausgeschlossen werden, dass die Riefen lediglich auf den Abtrag einer chemisorbierten, quasi eisförmig gebundenen Wasserschicht (Kristallwasser) mit einer Dicke von einer Monolage zurückzu-

führen waren, da die beobachteten Riefen auch nach Verweildauern von über 24 h nachzuweisen waren. In diesem Zeitraum hätte sich die Wasserschicht wieder ausgebildet.

Die Abplattung einer Si-Spitze mit einem Radius $R \approx 2 - 3$ nm im Anlieferungszustand auf etwa 7 nm, durch die Messung von Kraft-Weg-Kurven bei Werten der Normalkraft von 87,5 nN bedingt (**Bild 3.22a**), lässt ebenfalls auf ein plastisches Fließverhalten der Spitze schließen. Die fehlende Abhängigkeit der Abrisskraft von der maximalen Normalkraft bei der Aufzeichnung von Kraft-Weg-Kurven (**Bild 2.6**, Punkt E) standardmäßig eingefahrener Si-Spitzen (**Bild 3.34**) deutet hingegen, aufgrund des wesentlich größeren Spitzenradius von 12 nm, auf einen elastischen oder nahezu elastischen Kontakt während des Be- und Entlastungszykluses hin.

Unabhängig von dem Einsetzen des plastischen Fließvorgangs bei großen Werten der Normalkraft zeigte sich darüber hinaus im gesamten untersuchten Normalkraftbereich eine Zunahme der Abrisskraft mit der Normalkraft der vorhergehenden tribologischen Beanspruchung (**Bild 3.33**). Da diese Normkraftabhängigkeit bei hohen relativen Luftfeuchten deutlicher ausgeprägt war als bei niedrigen, scheint diese Abhängigkeit in der tribologisch induzierten Veränderung der Oberflächenchemie (Silanol- und Siloxangruppen) begründet zu sein. Eine ausführlichere Diskussion hierzu wird später geführt.

In **Bild 4.7a** ist die **Abrisskraft** zwischen den untersuchten Probenoberflächen und Si-Spitzen bei 2% r.F. in Abhängigkeit von dem **Si₄C₄O₄-Volumenanteil** in der SiO₂-Schicht dargestellt [256]. Mit einem von 0% auf 12,5% ansteigenden Si₄C₄O₄-Anteil nahmen die Werte linear von 20,1 nN um etwa 40% auf 28,5 nN zu. Bei 2% r.F. sollten Kapillarmenischen vernachlässigbar sein und die Abrisskraft im Wesentlichen von der Festkörperadhäsion zwischen Spitze und Probe bestimmt werden. Nach der DMT-Theorie [257] berechnet sich die Adhäsionskraft aus dem Spitzenradius R und der Adhäsionsenergie W_{Ad} :

$$F_{Ad} = 2\pi R W_{Ad} \quad (4.3)$$

Bei 2% r.F. ergibt sich für die Si/Si-Selbstpaarung mit der Adhäsionskraft $F_{Ad} = F_A = 20,1$ nN (**Bild 3.27a**) und unter Vernachlässigung der Grenzflächenenergie γ_{SS} in der Dupré-Gleichung ($W_{Ad} = 2\gamma_S - \gamma_{SS}$ [258]) daraus die Oberflächenenergie $\gamma_S = W_{Ad}/2$ zu 135 mJ/m². Dieser Wert stimmt mit Literaturangaben [111,209,259-263] von 129 bis 260 mJ/m² für amorphe SiO₂-Oberflächen gut überein, zumal er durch die Vernachlässigung der Grenzflächenenergie γ_{SS} lediglich eine Abschätzungsgrenze nach unten hin darstellt. In Anlehnung an [197,209, 264] wurde die Adhäsionsenergie W_{Ad} auf den hier untersuchten SiC-Proben aus der Oberflächenenergie γ_i (der Spitze T und der Probe P) sowie deren polaren p_i , dispersiven d_i und weiteren induktiven Δ_i (vor allem metallischen, ionischen und Wasserstoffbrücken-) Anteilen abgeschätzt:

$$W_{Ad} = 2\sqrt{\gamma_T \gamma_P} \left(\sqrt{d_T d_P} + \sqrt{p_T p_P} + \sqrt{\Delta_T \Delta_P} \right) \quad (4.4)$$

Sowohl für die Si-Spitzen- als auch die jeweilige Probenoberfläche gilt dabei der Zusammenhang $p_i + d_i + \Delta_i = 1$. Unter der Annahme ähnlicher Oberflächen von Si und SiC wurden die

Anteile zu $p_T = p_P$, $d_T = d_P$ und $\Delta_T = \Delta_P$ approximiert. Dadurch kann aus den **Gleichungen 4.3** und **4.4** folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$F_{Ad} = 4\pi R \sqrt{\gamma_T \gamma_P} \quad (4.5)$$

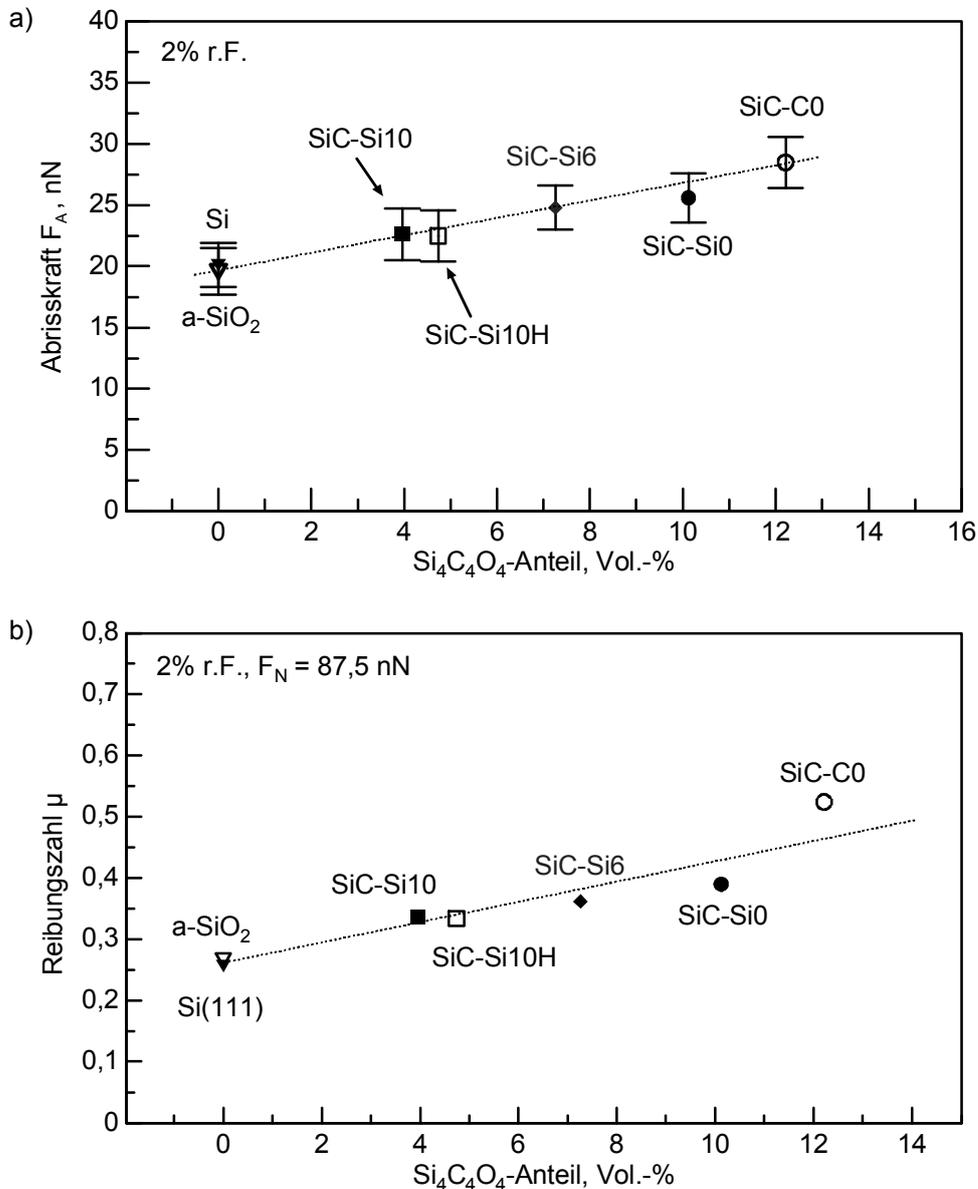


Bild 4.7: (a) Abrisskraft und (b) Reibungszahl im Kontakt der Si-Spitze mit den verschiedenen Probenoberflächen bei 2% relativer Luftfeuchte in Abhängigkeit von dem $Si_4C_4O_4$ -Volumenanteil in den SiO_2 -Oxidschichten.

Mit der aus der Si/Si-Selbstpaarung abgeschätzten Oberflächenenergie γ_T der Spitze und dem Spitzenradius R von 12 nm (**Bild 3.22b**) sowie der gemessenen Abrisskraft F_A als Adhäsionskraft F_{Ad} wurde die Oberflächenenergie γ_P der a-SiO₂- und der SiC-Proben errechnet. Hier-nach nahm die Oberflächenenergie mit zunehmendem $Si_4C_4O_4$ -Anteil von 166 mJ/m² für SiC-Si10 bzw. SiC-Si10H über 206 mJ/m² für SiC-Si6, 214 mJ/m² für SiC-Si0 bis 265 mJ/m² für SiC-C0 zu. Die Oberflächenenergie von a-SiO₂ unterschied sich hingegen nicht von der

der Si(111)-Probe. Die SiC-C0-Probe wies damit eine in etwa doppelt so große Oberflächenenergie wie die Si(111)- und a-SiO₂-Probe auf.

In **Bild 4.7b** sind die Werte der **Reibungszahl** bei der Normalkraft von 87,5 nN und 2% relativer Luftfeuchte im System Si-Spitze/Probe für die untersuchten Paarungen in Abhängigkeit des **Si₄C₄O₄-Volumenanteils** in der SiO₂-Schicht dargestellt [265]. Danach ergab sich mit der Zunahme des Si₄C₄O₄-Volumenanteils, ausgehend von 0% für die Paarung Si/Si bis zu 12,5% für die Paarung Si/SiC-C0, eine Verdoppelung der Reibungszahl von 0,26 auf 0,52, wobei die Zunahme in guter Näherung linear erfolgte (**Bild 4.7b**). Die aus Adhäsionsmessungen bei 2% r.F. (**Bild 4.7a**) ermittelte Zunahme der Oberflächenenergie von 133 mJ/m² auf 265 mJ/m² zeigte damit die gleiche Abhängigkeit vom Si₄C₄O₄-Volumenanteil wie die Reibungszahl im tribologischen Kontakt mit der Si-Spitze. Für die relativ niedrige Luftfeuchte von 2% kann davon ausgegangen werden, dass Kapillarmeniskten zu vernachlässigen waren und die Abrisskraft sowie die Scherfestigkeit hauptsächlich vom Festkörperkontakt bestimmt wurden. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen auf die Oxidschichten beschränkt waren (**Bild 4.5**), errechnete sich die Scherfestigkeit für die Si/Si-Selbstpaarung aus **Gleichung 4.1** für 2% relative Luftfeuchte zu 0,94 GPa. Die höchste Scherfestigkeit wies die Si/SiC-C0-Paarung mit 2,13 GPa, gefolgt von der Si/SiC-Si0-Paarung mit 1,58 GPa auf. Die Paarungen Si/SiC-Si6 (1,46 GPa) sowie Si/SiC-Si10 und Si/SiC-Si10H mit jeweils 1,34 GPa lagen bei etwas geringeren Werten. Die Scherfestigkeit der Si/a-SiO₂-Paarung entsprach mit 0,97 GPa in etwa dem Wert der Si/Si-Selbstpaarung.

Aus der Übereinstimmung der Reibungszahl sowie der Einsprung- und Abrisskraft für die Si/Si(111)- und Si/a-SiO₂-Paarungen bei 2% r.F. (**Bild 3.26a** und **Bild 4.7**) wurde geschlossen, dass die tribologischen und adhäsiven Wechselwirkungen auf die amorphen Oberflächenschichten beschränkt waren und der Einfluss der Substrate zu vernachlässigen war. Dies stimmt außerdem mit der Vorhersage des in **Bild 4.5** dargestellten Dünnschichtmodells überein und bestätigt die Richtigkeit der zur Berechnung der Scherfestigkeit getroffenen Annahme, nur die mechanischen Eigenschaften der Oberflächenschicht zu berücksichtigen.

Die prozentuale Änderung der **Abrisskraft** zwischen 2% und 70% relativer Luftfeuchte ist für die verschiedenen Proben in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung mit **Silanolgruppen** in **Bild 4.8** dargestellt. Die Abnahme der Abrisskraft zwischen 2% und 70% relativer Luftfeuchte erfolgte in etwa linear mit der Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen. Insbesondere zeigte sich für die hydrophilen Probenoberflächen SiC-Si0 und SiC-C0, mit Bedeckungen von $\geq 4,0 \text{ OH} \text{ nm}^{-2}$, die größte Abnahme der Abrisskraft und damit die stärkste Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. Die wesentlich hydrophobere SiC-Si10-Oberfläche, mit ihrer geringen Bedeckung von $0,4 \text{ OH} \text{ nm}^{-2}$, besaß hingegen die schwächste Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

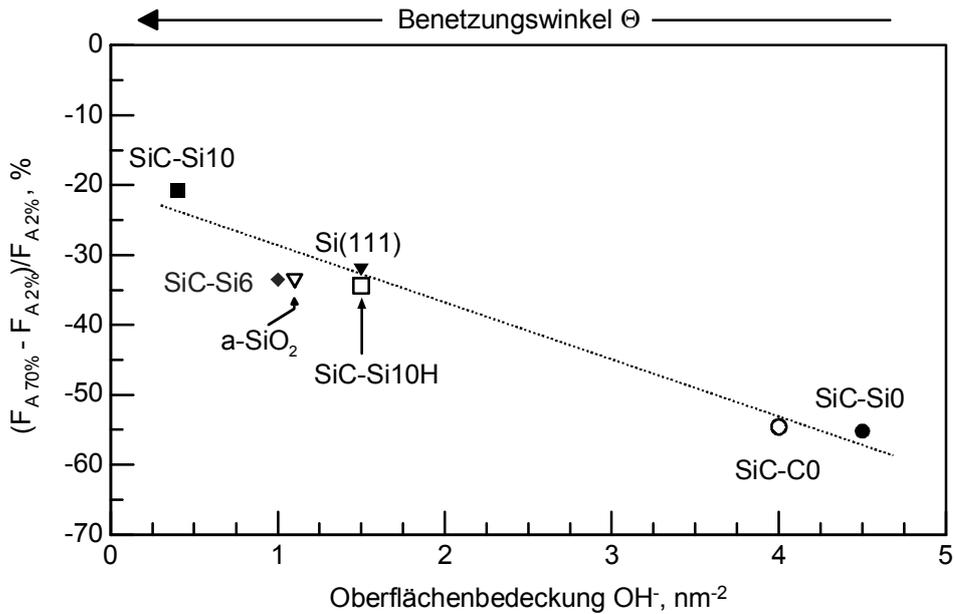


Bild 4.8: Prozentuale Änderung der Abrisskraft bei der Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 2 auf 70% in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung mit OH⁻-Gruppen.

Aus den übereinstimmenden Werten der Abrisskraft auf der SiC-Si10- und der SiC-Si10H-Probe bei 2% relativer Luftfeuchte (**Bild 3.27b**), bei gleichzeitig unterschiedlichen Bedeckungen mit Silanolgruppen von 1,5 bzw. 0,4 OH⁻ nm⁻², wurde Folgendes geschlossen: Die Abrisskraft wird bei geringen relativen Luftfeuchten hauptsächlich vom Si₄C₄O₄-Anteil in der Oxidschicht (**Bild 4.7a**) bestimmt und besitzt lediglich eine vernachlässigbare Abhängigkeit von der Bedeckung mit Silanolgruppen. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte nahm die Abrisskraft auf der SiC-Si10H-Probe stärker ab als auf der SiC-Si10-Probe (**Bild 3.27b**), was auf den mit der relativen Luftfeuchte zunehmenden Einfluss der Benetzungseigenschaften der Probenoberflächen, d. h. deren Bedeckung mit Silanolgruppen, zurückgeführt wurde (**Bild 4.8**). Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen [63,195,209], die mit zunehmender relativer Luftfeuchte und hydrophilem Oberflächencharakter eine Dickenzunahme der auf der Oberfläche adsorbierten Wasserschicht sowie eine verstärkte Ausbildung von Kapillarmeniskern im Kontakt zwischen Spitze und Probe zeigten. Modellmäßig kann die Abrisskraft F_A in feuchter Luft daher als Summe aus der Adhäsionskraft F_{Ad} und der Kapillarkraft F_{Kap} beschrieben werden. Nach der DMT-Theorie [257] kann die Kapillarkraft aus dem Spitzenradius R von 12 nm, der Oberflächenenergie γ_L von 72,8 mJ/m² [209] für Wasser, der minimalen Separation D_0 von 0,2 nm [63,257] zwischen Spitze und Probe während des Kontaktes sowie dem Kelvinradius r_K (beträgt etwa 3 nm für 70% r.F. [207]) und dem Benetzungswinkel Θ berechnet werden:

$$F_{Kap} = 4\pi R\gamma_L \left(1 - \frac{D_0}{2r_K}\right) \cos \Theta \quad (4.6)$$

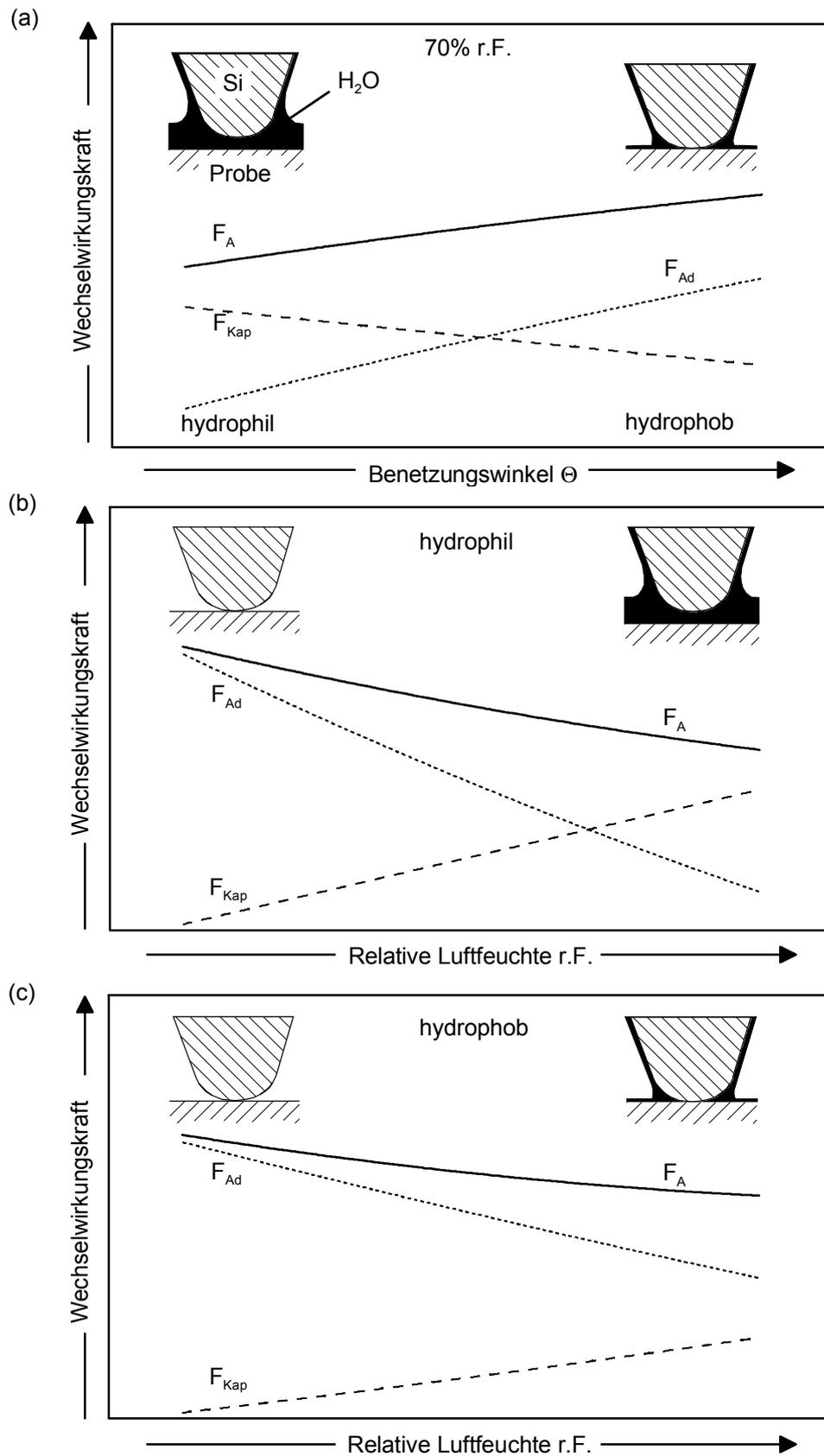


Bild 4.9: Schematische Darstellung der maßgeblichen Wechselwirkungskräfte zwischen Si-Spitzen und SiC-Proben in Abhängigkeit (a) von dem Benetzungswinkel und (b, c) von der relativen Luftfeuchte für (b) hydrophile sowie (c) hydrophobe Oberflächen.

Bei 70% r.F. ergeben sich für die Proben SiC-SiO und SiC-Si10 mit den Benetzungswinkeln Θ von 19 bzw. 56 Grad (**Bild 3.11**) Werte der Kapillarkraft von 10,0 bzw. 5,9 nN, dies entspricht einem Anteil von 78 bzw. 33% der gemessenen Werte der Abrisskraft F_A von 12,8 bzw. 17,9 nN (**Bild 3.27a**). Die Abrisskraft zwischen Spitze und Probe bei 70% r.F. (**Bild 4.9a**) wird daher auf hydrophileren Oberflächen (SiC-SiO) von der Kapillarkraft bzw. auf hydrophoberen Oberflächen (SiC-Si10) von der Adhäsionskraft dominiert. Die Zunahme der Festkörperadhäsion mit zunehmendem Benetzungswinkel Θ kann dabei qualitativ mit der Dupré- und Young-Gleichung beim Kontakt zweier Festkörper in feuchter Luft $W_{Ad} = 2\gamma_S - \gamma_{SS} - 2\gamma_L \cos\theta = 2\gamma_{SL} - \gamma_{SS}$ aufgrund der weniger effektiven Benetzung der hydrophoberen Oberflächen erklärt werden. Die Abrisskraft als Summe aller Wechselwirkungskräfte nimmt mit zunehmend hydrophobem Oberflächencharakter infolge der starken Zunahme der Adhäsionskraft zu (**Bild 4.9a**), was sich insbesondere bei den Proben SiC-Si10 und SiC-Si10H (**Bild 3.27b**) mit gleichem Oxidschichtaufbau zeigte. Auf der hydrophilen Probe SiC-SiO äußerte sich der große Kapillarkraftanteil durch eine sich deh nende Kapillarbrücke (**Bild 3.25b**) bei zunehmender Trennung zwischen Spitze und Probenoberfläche bis zum endgültigen Kontaktabriss.

Mit zunehmender relativer Luftfeuchte zeigte sich stets eine Abnahme der Abrisskraft für alle untersuchten Proben (**Bild 4.9b** und **c**), beispielhaft sei auf die hydrophile SiC-SiO- und die hydrophobe SiC-Si10-Probe (**Bild 3.25b** und **d**) mit Abnahmen von 25,6 auf 12,8 nN bzw. 22,6 auf 17,9 nN zwischen 2 und 70% r.F. verwiesen. Bei niedrigen Luftfeuchten dominierte die Festkörperadhäsion, wohingegen bei hohen Luftfeuchten, je nach hydrophilem Charakter der Oberfläche, die Adhäsionskraft oder die Kapillarkraft überwog. Die Abnahme der Festkörperadhäsion mit zunehmender Luftfeuchte ist hierbei auf die flächenmäßig zunehmende Bedeckung mit Wasser und die folglich abnehmende effektive Oberflächenenergie der Proben zurückzuführen. Die zunehmende Kapillarkraft, je nach Oberflächencharakter stärker oder schwächer ausgeprägt, korreliert dabei unmittelbar mit der flächenmäßig anwachsenden Bedeckung durch den Wasserfilm.

Bei niedrigen relativen Luftfeuchten adsorbieren Wassermoleküle zunächst an Stellen erhöhter Oberflächenenergie, wie zum Beispiel an Stufen oder Oberflächendefekten der Spaltfläche eines NaCl-Kristalls [266]. Auf hydrophoberen Oberflächen neigt Wasser mit zunehmender relativer Luftfeuchte zunächst zur Inselbildung mit Dicken von mehreren Monolagen und erst bei höheren relativen Luftfeuchten zur Ausbildung einer geschlossenen Wasserschicht [195]. Demgegenüber bildet Wasser auf hydrophilen Probenoberflächen erst eine flächendeckende Wasserschicht, deren Dicke im Weiteren mit zunehmender relativer Luftfeuchte anwächst. Hierbei scheinen Oberflächenrauheiten außerdem das Inselwachstum zu unterstützen. Darüber hinaus gibt es im Allgemeinen eine Diskrepanz bei der Angabe von Wasserschichtdicken, die mittels Ellipsometrie bzw. mit dem AFM/STM gemessen wurden. So liegen die ellipsometrisch bestimmten Wasserschichtdicken auf Glimmer und Silicium (mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckt) für relative Luftfeuchten von 10 bis 90% r.F. bei etwa 0,2 bis 1,0 nm [196,267]. Demgegenüber wurden für Glimmer, Silicium, Graphit und Titan mittels AFM/STM

[188,268-270] Werte in der Größenordnung von etwa 10 nm angegeben. Mittels AFM und SPFM (Raster-Polarisations-Kraftmikroskopie) wurde gezeigt [271], dass sich durch den Kontakt von Sondenspitze und Probe aufgrund von Kapillarkondensation kleine Wassertropfen auf den Oberflächen bildeten, die auch nach einem Zeitraum von etwa 1 h noch nachgewiesen werden konnten. Das Wasser konnte dabei sowohl von Oberflächenbereichen der Spitze als auch der Probe in den Kontaktbereich von Spitze und Probe gezogen werden. Auf hydrophoben Oberflächen kann, durch die begrenzte Ausdehnung der einzelnen Wasserinseln bedingt, weniger Wasser in den Spitze/Probe-Kontakt gezogen werden als auf hydrophileren Oberflächen mit einer flächendeckenden Wasserschicht.

Neben der Abrisskraft F_A stellt insbesondere die **Einsprungkraft** F_E bzw. die Einsprunglänge s_E ($F_E = k \cdot s_E$) ein Maß für die Dicke einer Wasserschicht auf den Probenoberflächen dar. Es wurde gezeigt [188,224-226], dass das Einsprungsverhalten für Kontaktgeometrien und -größenordnungen, wie sie im Rasterkraftmikroskop typischerweise vorliegen, wesentlich stärker von Wasserschichten und der Ausbildung von Kapillarmenissen beeinflusst wird als von der van-der-Waals-Kraft. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb bei 2% r.F. kein signifikanter Unterschied zwischen den Werten der Einsprungkraft auf den verschiedenen Probenoberflächen festgestellt wurde (**Bild 3.26**). Auch bei 2% r.F. darf davon ausgegangen werden, dass die Spitzen- und Probenoberflächen noch partiell (mit einer geringen Flächendeckung) mit Wasser bedeckt waren [102,103].

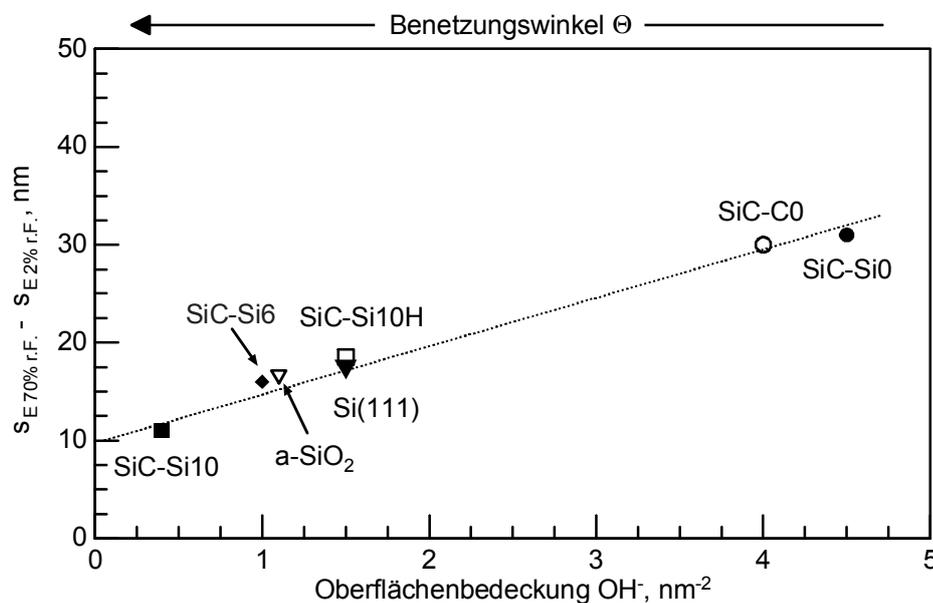


Bild 4.10: Änderung der Einsprunglänge bei der Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 2 auf 70% in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung mit OH⁻-Gruppen.

In **Bild 4.10** ist die Differenz der Einsprunglängen bei 70 und 2% r.F. in Abhängigkeit von der Silanolbedeckung dargestellt. Unter der Annahme, dass die van-der-Waals-Kraft keine starke Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte aufweist [63,223,272-275], ist die dargestellte Differenz der Einsprunglängen unabhängig von der van-der-Waals-Kraft. Folglich

stellt sie unmittelbar ein Maß für den Dickenzuwachs des Wasserfilms bei Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 2 auf 70% dar. Hierbei zeigte sich eine lineare Zunahme der Differenz mit der Oberflächenbedeckung an OH-Gruppen von 11 nm für SiC-Si10 und einer Bedeckung von $0,4 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$ ausgehend auf 31 nm für SiC-Si0 ($4,5 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$). Es darf daher davon ausgegangen werden, dass durch die Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 2 auf 70% bei der Kontaktherstellung zwischen der Si-Spitze und der hydrophilen SiC-Si0-Probe ein wesentlich größeres Wasservolumen in den Kontaktbereich gezogen wurde als dies für das System Si-Spitze und hydrophobe SiC-Si10-Probe der Fall war. Dieses Verhalten stimmt außerdem sehr gut mit der Modellvorstellung der Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe (**Bild 4.9a**) überein.

In **Bild 4.11** ist die Differenz der **Reibungszahlwerte** bei 70% und 2% **relativer Luftfeuchte** für die verschiedenen Gleitpaarungen in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen dargestellt. Dabei zeigte sich, dass die Differenz der Reibungszahlwerte ($\mu_{70\% \text{ r.F.}} - \mu_{2\% \text{ r.F.}}$) linear mit der Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen abnahm. Insbesondere für die hydrophilen Oberflächen SiC-Si0 und SiC-C0 mit Bedeckungen von $\geq 4,0 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$ wurde keine Abhängigkeit der Reibungszahl von der relativen Luftfeuchte festgestellt, wohingegen die wesentlich hydrophobere SiC-Si10-Probenoberfläche, mit ihrer geringen Bedeckung von $0,4 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$, den größten Anstieg der Reibungszahl mit zunehmender relativer Luftfeuchte besaß. Aus den übereinstimmenden Werten der Reibungszahl in den Paarungen mit den Proben SiC-Si10 (Oberflächenbedeckung $0,4 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$) und SiC-Si10H ($1,5 \text{ OH}^- \text{ nm}^{-2}$) bei 2% relativer Luftfeuchte (**Bild 3.24b**) wurde geschlossen, dass bei geringen relativen Luftfeuchten die Reibungszahl ebenso wie die Abrisskraft (**Bild 3.27b**) für die

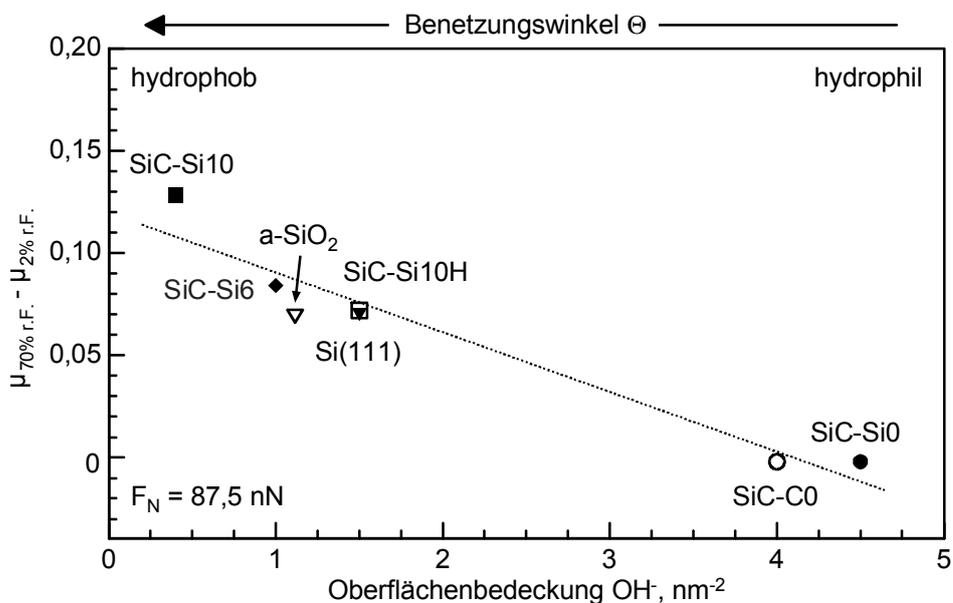


Bild 4.11: Änderung der Reibungszahl bei der Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 2 auf 70% in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung mit OH-Gruppen.

untersuchten Systeme im Wesentlichen vom $\text{Si}_4\text{C}_4\text{O}_4$ -Volumenanteil der Oxidschicht abhing. Der Einfluss der Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen war in diesem Fall gering. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte zeigten insbesondere die Paarungen mit den Proben SiC-Si10 und SiC-Si10H unterschiedlich große Zunahmen der Reibungszahl (siehe **Bild 4.11**). Grund dafür waren die unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der Probenoberflächen, die ebenfalls die Ursache für die unterschiedlich starke Abnahme der Abrisskraft mit der relativen Luftfeuchte waren (**Bild 4.8**).

Modellmäßig (**Bild 4.12**) wurde diese Luftfeuchteabhängigkeit auf die Ausbildung eines Kapillarmeniskus um die Festkörperkontaktfläche der Gleitpartner zurückgeführt. Da die auf Festkörperoberflächen adsorbierte Wassermenge sowohl mit der relativen Luftfeuchte als auch mit dem hydrophilen Oberflächencharakter zunimmt [63,195,196], war bei hohen relativen Luftfeuchten für eine hydrophile Probenoberfläche eine dickere Schicht aus Wassermolekülen – in der Größenordnung von etwa 10 nm [188,195] – und folglich auch die Ausbildung eines größeren Kapillarmeniskus als für eine hydrophobere Probenoberfläche zu erwarten. Die Reibungszahl setzte sich daher bei höheren relativen Luftfeuchten aus einem Anteil an Festkörperreibung μ_{FK} (Kontaktfläche A_{FK} , Scherfestigkeit τ_{FK}) und einem Anteil an Flüssigkeitsreibung μ_{Kap} (Fläche des Kapillarmeniskus A_{Kap} um den Festkörperkontakt, Scherfestigkeit $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$) zusammen:

$$\mu = \mu_{\text{FK}} + \mu_{\text{Kap}} = \frac{1}{F_{\text{N}}} (\tau_{\text{FK}} A_{\text{FK}} + \tau_{\text{H}_2\text{O}} A_{\text{Kap}}) \quad (4.7)$$

Hierbei gilt für die gesamte Kontaktfläche $A_{\text{Kontakt}} = A_{\text{FK}} + A_{\text{Kap}}$. Die Normalkraft F_{N} war jeweils konstant. In den Gleitpaarungen mit den unbehandelten, hydrophilen SiC-Si0- und SiC-C0-Proben war die Reibungszahl über den gesamten Luftfeuchtebereich jeweils konstant (**Bild 4.11**). Da für Gleitpaarungen mit hydrophilen Probenoberflächen die Kapillarkontaktfläche A_{Kap} und folglich der Anteil der Flüssigkeitsreibung ($\tau_{\text{H}_2\text{O}} \cdot A_{\text{Kap}}$) mit zunehmender relativer Luftfeuchte deutlich zunahm, musste gleichzeitig die Festkörperreibung deutlich abnehmen (**Bild 4.12a**). In den anderen Gleitpaarungen stieg die Reibungszahl mit der relativen Luftfeuchte jeweils an (**Bild 4.11**). Dieser Anstieg fiel mit zunehmend hydrophobem Charakter, d. h. zunehmendem Benetzungswinkel bzw. abnehmender Silanolbedeckung, deutlicher aus, und der Anteil an Flüssigkeitsreibung nahm entsprechend ab (**Bild 4.12c**). Folglich nahm in Paarungen mit hydrophileren Probenoberflächen (**Bild 4.12a**) die Festkörperreibung mit der relativen Luftfeuchte stärker ab als in Paarungen mit hydrophileren Probenoberflächen (**Bild 4.12b**).

Dies steht auch nicht im Widerspruch zu tribologischen Paarungen [188] von Saphirkugeln (Radius 1 mm) gegen hydrophile, oxidierte bzw. hydrophobe, H-terminierte Si-Wafer, bei denen die Reibungskraft mit zunehmender Luftfeuchte auf der hydrophilen Probenoberfläche stärker zunahm als auf der hydrophoben. Dies wurde auf den dominierenden Einfluss der Kapillarkraft zwischen Kugel und Probe und nicht auf die Festkörperadhäsion zurückgeführt.

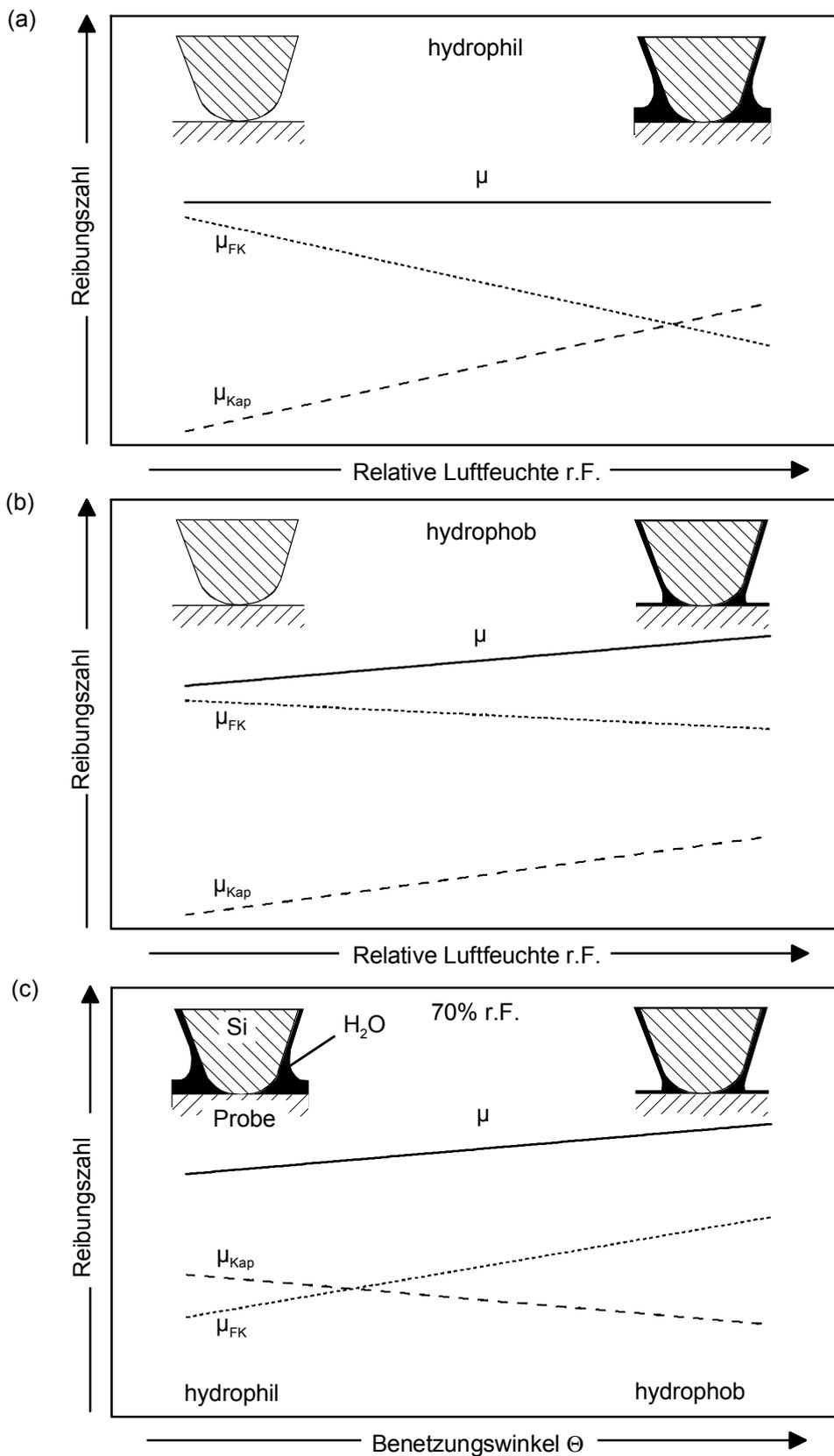


Bild 4.12: Schematische Darstellung der Reibungszahl und ihrer maßgeblichen Anteile im tribologischen Kontakt zwischen Si-Spitzen und SiC-Proben in Abhängigkeit (a, b) von der relativen Luftfeuchte für (a) hydrophile sowie (b) hydrophobe Oberflächen und (c) von dem Benetzungswinkel Θ .

Insbesondere ist aus der Literatur [63,196,276] bekannt, dass bei kleinen Spitzenradien ($\ll 100$ nm), wie in der vorliegenden Untersuchung, die Spitzen schwächer benetzen, daher weniger zur Ausbildung von Kapillaren neigen und die Kapillarkraft im Vergleich zur Festkörperadhäsion schwächer ausfällt.

Die mit steigender relativer Luftfeuchte abnehmende Festkörperreibung ($A_{FK} \cdot \tau_{FK}$) kann insbesondere durch die abnehmende effektive Scherfestigkeit aufgrund der zunehmenden Hydratisierung (Anlagerung von H_2O) und der gleichzeitigen Abnahme der Oberflächenenergie [256] erklärt werden. Die stärkere Abnahme der Festkörperreibung auf hydrophileren Oberflächen wird auf die stärkere Belegung und Wechselwirkung mit adsorbierten Wassermolekülen unter Bildung schmierender, hydratisierter Oxidschichten [4] zurückgeführt.

Aus einem Vergleich der durch den Flüssigkeits- und Festkörperkontakt bedingten Wechselwirkungskräfte bei der Kraft-Weg-Kurven-Messung und der Reibungszahl bei der mikrotribologischen Beanspruchung wird dabei Folgendes deutlich (die schematischen Verläufe in Abhängigkeit von der Luftfeuchte sind in **Bild 4.9** und **4.12** zusammengefasst): Die auf den Festkörperkontakt zurückzuführenden Anteile F_{Ad} an der Wechselwirkungskraft und μ_{FK} an der Reibungszahl nehmen parallel zueinander mit der relativen Luftfeuchte ab. Bei niedrigen Luftfeuchten (2% r.F.) zeigt sich kein wesentlicher Einfluss des hydrophilen Oberflächencharakters, wohingegen F_{Ad} und μ_{FK} bei hohen Luftfeuchten (70% r.F.) mit dem hydrophilen Charakter abnehmen. Die durch den Flüssigkeitskontakt bedingten Anteile F_{Kap} und μ_{Kap} steigen dagegen jeweils übereinstimmend mit der relativen Luftfeuchte an. Bei niedrigen Luftfeuchten sind diese Anteile vernachlässigbar und bei hohen Luftfeuchten nehmen sie mit dem hydrophilen Charakter zu. Die auf den Flüssigkeits- und Festkörperkontakt zurückzuführenden Anteile verhalten sich damit jeweils gegensätzlich zueinander. Für die Abrisskraft F_A als Summe der Wechselwirkungskräfte F_{Ad} und F_{Kap} ergibt sich mit zunehmender relativer Luftfeuchte jeweils eine Abnahme, wohingegen die Reibungszahl μ als Summe aus μ_{FK} und μ_{Kap} konstant bleibt bzw. leicht ansteigt. Dies liegt möglicherweise in der zusätzlichen Relativbewegung der Gleitpartner bei der Reibungs- gegenüber der Kraft-Weg-Kurven-Messung bzw. in den unterschiedlichen Belastungsbedingungen bei der Reibungsmessung (konstante, hohe Normalkraft) gegenüber dem Kontaktabriss (minimale Normalkraft) begründet, durch die unterschiedliche dynamische bzw. statische Bedingungen im Kontakt zwischen Spitze und Probe herrschen.

Durch die tribologische Beanspruchung hervorgerufene **Oberflächenveränderungen** auf den unterschiedlich vorbehandelten Proben äußerten sich in den nachfolgenden Topographie- bzw. Reibungskontrastmessungen in Form von Riefenbildung und/oder Reibungskrafterhöhungen. Eine Riefenbildung trat dabei ausschließlich bei hohen Werten der Normalkraft auf und war durch einen abrasiven Abtrag im Gleitkontakt bedingt. Daneben wurde auch bei niedrigeren Werten der Normalkraft bei nahezu allen Proben eine erhöhte Reibungskraft auf vorher tribologisch beanspruchten Probenstellen gegenüber nicht beanspruchten Probenbereichen (**Bild 3.28**) festgestellt. Diese Erhöhung besaß daher keine unmittelbare Korrelation

mit Veränderungen der Oberflächentopographie. Vielmehr ergab sich für sie eine sichtliche Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte (**Bild 3.30**): Bei hohen **relativen Luftfeuchten** war die Reibungskrafterhöhung stärker ausgeprägt als bei niedrigen. Bei 50% r.F. lag die mittlere Erhöhung auf den hydrophilen SiC-Si0- und SiC-C0-Proben (mit großen **Silanolbedeckungen** von 4,5 bzw. 4,0 OH⁻ nm⁻²) bei etwa 6% und auf den SiC-Si6-, SiC-Si10H- sowie Si(111)-Proben (mit Bedeckungen von 1,0 bis 1,5 OH⁻ nm⁻²) bei etwa 4%. Auf der hydrophoben SiC-Si10-Probe (0,4 OH⁻ nm⁻²) hingegen ergab sich ein relativ niedriger Wert von etwa 2%. Die Reibungskrafterhöhung nahm folglich mit der Oberflächenbedeckung an OH⁻-Gruppen, also dem hydrophilen Oberflächencharakter, zu. Bei 2% r.F. stellte sich ein ähnlicher Trend für die verschiedenen Probenoberflächen ein, jedoch auf wesentlich niedrigerem Niveau: Für die hydrophobe SiC-Si10-Probe wurde keine Reibungskrafterhöhung festgestellt, wohingegen für die anderen, hydrophileren Proben innerhalb der Auflösungsgrenze derselbe Mittelwert von etwa 1% bestimmt wurde. Diese Luftfeuchteabhängigkeit wurde ebenfalls von den in **Bild 3.29** dargestellten Reibungs-kontrastabbildungen bestätigt: Wurde bei einer Reibungs-kontrastmessung auf SiC-Si0 bei 50% r.F. noch eine Reibungskrafterhöhung von etwa 6% ermittelt, so war die Reibspur bei einer nachfolgenden Messung bei 2% r.F. kaum mehr nachzuweisen, wohingegen anschließend bei 50% r.F. erneut ein höherer Wert von 5% bestimmt wurde.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Oberflächenveränderungen durch den Tribokontakt bei allen relativen Luftfeuchten induziert wurden, jedoch mit zunehmender relativer Luftfeuchte deutlicher in Erscheinung traten. Da dieser Effekt zudem mit der Silanolbedeckung zunahm, kann dieses Verhalten mit dem Abtrag von OH-Gruppen im mikrotribologischen Kontakt von Spitze und Probe verstanden werden, wodurch die Probenoberfläche in der Reibspur (lokal) einen hydrophoberen Charakter erhält. Da bei 2% r.F., also bei niedrigen Luftfeuchten, keine wesentliche Abhängigkeit der Abrisskraft oder der Reibungszahl von der Silanolbedeckung festgestellt wurde (vgl. Proben SiC-Si10 und SiC-Si10H in **Bild 4.7**), ist folglich auch kein deutlicher Reibungs-kontrast zu erwarten. Bei hohen relativen Luftfeuchten hingegen wiesen hydrophobere Proben stets eine höhere Reibungszahl (**Bild 4.12c**) und eine höhere Abrisskraft (**Bild 4.9a**) als hydrophilere Proben auf. Aus diesem Grund sollte für die hydrophobere Reibspur auch eine erhöhte Reibungskraft zu beobachten sein. Mit diesem Modell kann folglich das in **Bild 3.29** und **3.30** festgestellte Verhalten erklärt werden. Die Reibungszahl hängt dadurch nicht nur unmittelbar von der Bedeckung mit Silanolgruppen, sondern auch von der Wechselwirkung und Hydratisierung der OH-terminierten Oberfläche mit Wasser ab. Bei Reibungs-kontrastmessungen mit dem AFM im System Si-Spitze/Si(100)-Oberfläche [51] war auf tribologisch beanspruchten Probenbereichen ebenfalls eine höhere Reibungskraft als auf nicht beanspruchten Probenstellen beobachtet worden.

Bei den mikrotribologischen und Adhäsionsmessungen von standardmäßig eingefahrenen (verrundeten) und unterschiedlich stark abgeplatteten Si-Spitzen (siehe **Bild 3.22**) im Kontakt zu Si(111) ergaben sich teilweise deutlich voneinander abweichende Ergebnisse. So nahm die **Abrisskraft** F_A mit zunehmender relativer Luftfeuchte für Si-Spitzen mit kleinen **Endbreiten**

B_s (Bild 2.1d) ab und für Spitzen mit großen Endbreiten zu (Bild 3.35). Für eine mittlere Endbreite von etwa 40 nm stellte sich ein von der Luftfeuchte unabhängiger Wert ein. Dabei nahm die Abrisskraft mit der Spitzenendbreite bei allen untersuchten Luftfeuchten jeweils zu. Dieses Verhalten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte kann hierbei auf den unterschiedlich starken Einfluss von Festkörperadhäsion und Kapillarkraft bei verschiedenen Endbreiten zurückgeführt werden (Bild 4.13).

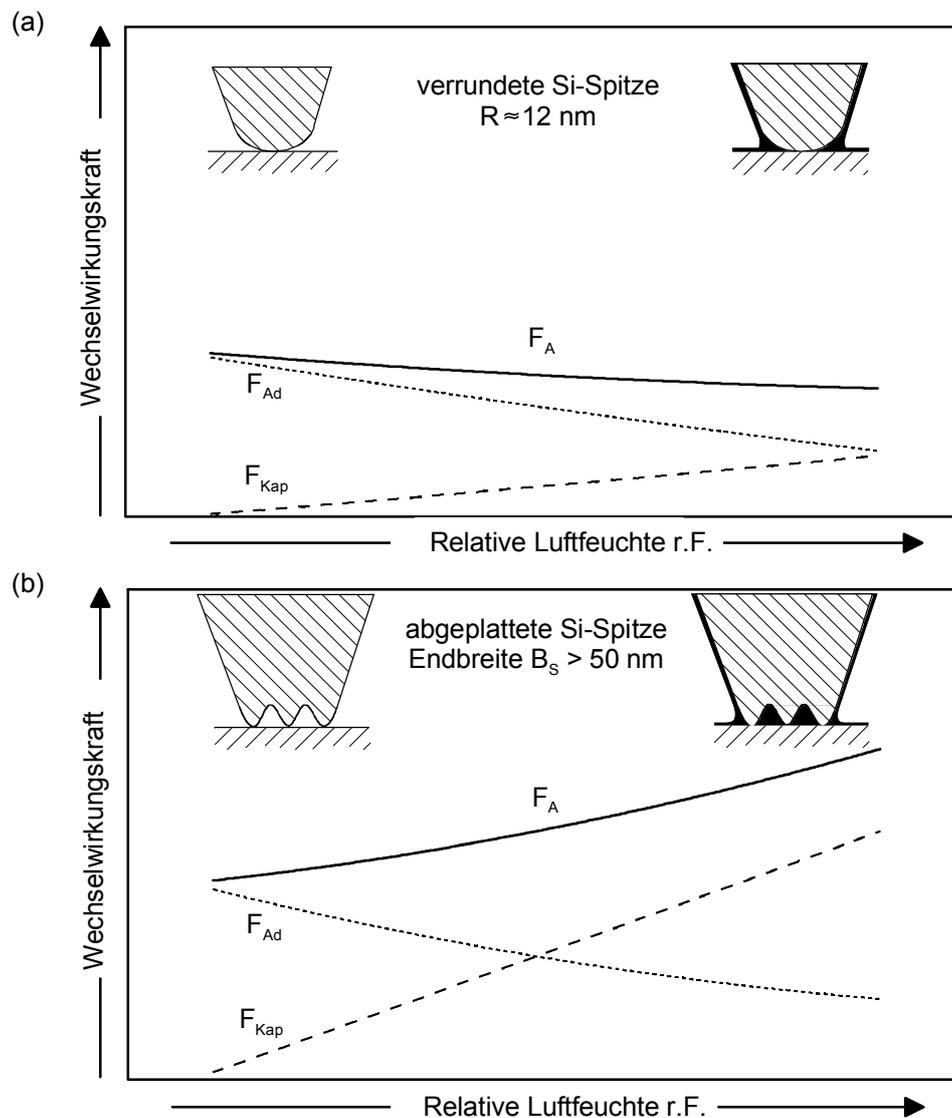


Bild 4.13: Schematische Darstellung der maßgeblichen Wechselwirkungskräfte zwischen (a) standardmäßig eingefahrenen, verrundeten und (b) stark abgeplatteten Si-Spitzen im Kontakt zu Si(111)-Oberflächen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

Für die standardmäßig eingefahrenen, verrundeten Si-Spitzen (mit kleinen Endbreiten) lassen sich die Wechselwirkungskräfte für die weder ausgeprägt hydrophile noch ausgeprägt hydrophobe Si(111)-Probe in Analogie zu Bild 4.9b und c beschreiben (Bild 4.13a). Mit zunehmender relativer Luftfeuchte nimmt hierbei die Kapillarkraft aufgrund der zunehmenden Bedeckung mit Wasser zu und die Festkörperadhäsion aufgrund der effektiveren Oberflächenbenetzung ab. Sowohl die Festkörperadhäsion als auch die Kapillarkraft skalieren gemäß Gleichung

chung 4.5 und **4.6** mit dem Radius der Sondenspitze. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Abrisskraft mit zunehmender Spitzenendbreite anstieg. Da jedoch durch die Einfahrprozedur keine Verrundung mit zunehmendem Spitzenradius, sondern eine zunehmende Abplattung zu einem Pyramidenstumpf mit wachsender Spitzenendbreite auftrat (**Bild 3.22c**), wich die Spitzenendgeometrie zusehends stärker von der einer Kugel ab. Aus diesem Grund darf auch nicht davon ausgegangen werden, dass die Kapillar- und Adhäsionskraft proportional zueinander zunehmen. Vielmehr stieg die Kapillarkraft, verglichen mit der Adhäsionskraft, überproportional an. Dies führte dazu, dass bei großen Spitzenendbreiten eine Zunahme der Abrisskraft mit der relativen Luftfeuchte festgestellt wurde (**Bild 4.13b**). Bei hohen Luftfeuchten dominierte damit die Kapillarkraft im Kontakt zwischen den abgeplatteten Si-Spitzen und der Si(111)-Probe, obwohl die Si(111)-Oberfläche nicht ausgeprägt hydrophil war (vgl. **Bild 4.9b**). Dieses Verhalten ist ebenfalls von im Kontakt befindlichen, makroskopisch großen Festkörperoberflächen mit hoher Oberflächengüte (kleinen R_a -Werten) bekannt [177,180, 194]. So werden insbesondere die Oberflächen von Festplatten mittels Laserstrahlung strukturiert, d. h. es werden gezielt Rauheiten auf der Oberfläche erzeugt, um bei hohen Luftfeuchten die Ausbildung großflächiger Kapillaren zwischen Plattenoberfläche und Schreib/Lesekopf zu verhindern [277,278]. Auch für abgeplattete Si-Spitzen im Kontakt zu Si(100)-Oberflächen wurde mit zunehmender relativer Luftfeuchte ein vergleichbarer Anstieg der Abrisskraft berichtet [51,279]. Die gegenüber der Kapillarkraft vergleichsweise schwächere Zunahme der Festkörperadhäsion liegt auch in einem zusehends kleiner werdenden Verhältnis aus realer und scheinbarer Kontaktfläche der Spitzenendfläche begründet. Für makroskopische Kontaktflächen kann dieses Verhältnis durchaus viele Größenordnungen betragen. Wie aus der HRTEM-Aufnahme einer abgeplatteten Si-Spitze (**Bild 3.22c** und **d**) ersichtlich ist, besaßen die Endflächen, u. a. durch Ausbrüche und durch die Anlagerung von Materialabtrag bedingt, Rauheiten in der Größenordnung von etwa 1 - 2 nm. Auch dies deutet darauf hin, dass die reale Kontaktfläche kleiner war als die scheinbare Kontaktfläche.

Für die **Reibungszahl** in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte ergaben sich für die standardmäßig eingefahrenen und stärker abgeplatteten Si-Spitzen ebenfalls deutlich voneinander abweichende Ergebnisse (**Bild 3.37**). So nahm die Reibungszahl für standardmäßig eingefahrene Si-Spitzen im Kontakt zu der mäßig hydrophilen Si(111)-Probe entsprechend dem Modell in **Bild 4.12a** und **b** mit der relativen Luftfeuchte schwach zu. Für die abgeplatteten Si-Spitzen zeigte sich mit zunehmender **Endbreite** ein deutlich ausgeprägter Anstieg der Reibungszahl bei hohen relativen Luftfeuchten sowie ein insgesamt höher liegendes Niveau im gesamten Feuchteintervall (**Bild 3.37** und **3.39**). Die Zunahme der Reibungszahl mit der Spitzenendbreite kann hierbei mit **Gleichung 4.7** erklärt werden. Bei 2% r.F. darf der Kapillarkraftanteil wiederum vernachlässigt werden, weshalb die Reibungszahlzunahme mit der Endbreite auf einen Anstieg der realen Festkörperkontaktfläche A_{FK} zurückzuführen war. Der ausgeprägte Anstieg der Reibungszahl bei hohen relativen Luftfeuchten war dagegen durch die verstärkte Ausbildung von Kapillaren und der damit einhergehenden überproportionalen Zunahme der Kapillarkontaktfläche A_{Kap} gegenüber der Festkörperkontaktfläche A_{FK} bedingt.

Der große Anteil der Flüssigkeitsreibung bei hohen Werten der relativen Luftfeuchte machte sich auch bei der Messung der Reibungskraft bzw. -zahl in Abhängigkeit von der Normalkraft (**Bild 3.38**) bemerkbar. So konnte die Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft bis etwa 30% r.F. für alle verrundeten und abgeplatteten Si-Spitzen im Kontakt zu Si(111) mittels einer $F_N^{2/3}$ -Proportionalität gefittet werden. D. h., der Spitzen/Proben-Kontakt verhielt sich auch für abgeplattete Si-Spitzen näherungsweise wie ein elastischer Kontakt zwischen einer Kugel und einer Ebene bzw. mehreren gleichhohen Kugeln und einer Ebene, wie mit dem DMT-Modell (**Bild 4.6**) nach **Gleichung 4.1** beschrieben. Bei hohen relativen Luftfeuchten von 50 und 70% r.F. unterschied sich das Reibungsverhalten abgeplatteter Si-Spitzen in Abhängigkeit von der Normalkraft hingegen entscheidend von dem standardmäßig eingefahrener Spitzen (**Bild 3.38**). Die Zunahme der Reibungskraft bei einer Erhöhung der Normalkraft von 12,5 auf 87,5 nN für die abgeplatteten Spitzen bei 70% r.F. war hierbei in etwa vergleichbar mit denen bei niedrigeren Luftfeuchten. Jedoch lagen die Werte der Reibungskraft auf einem deutlich höheren Niveau (**Bild 3.38a**). Dieser von der Normalkraft unabhängige und lediglich bei hohen Luftfeuchten auftretende Effekt kann nach **Gleichung 4.7** durch den Flüssigkeitsanteil an der Reibungskraft ($A_{\text{Kap}} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}$) erklärt werden.

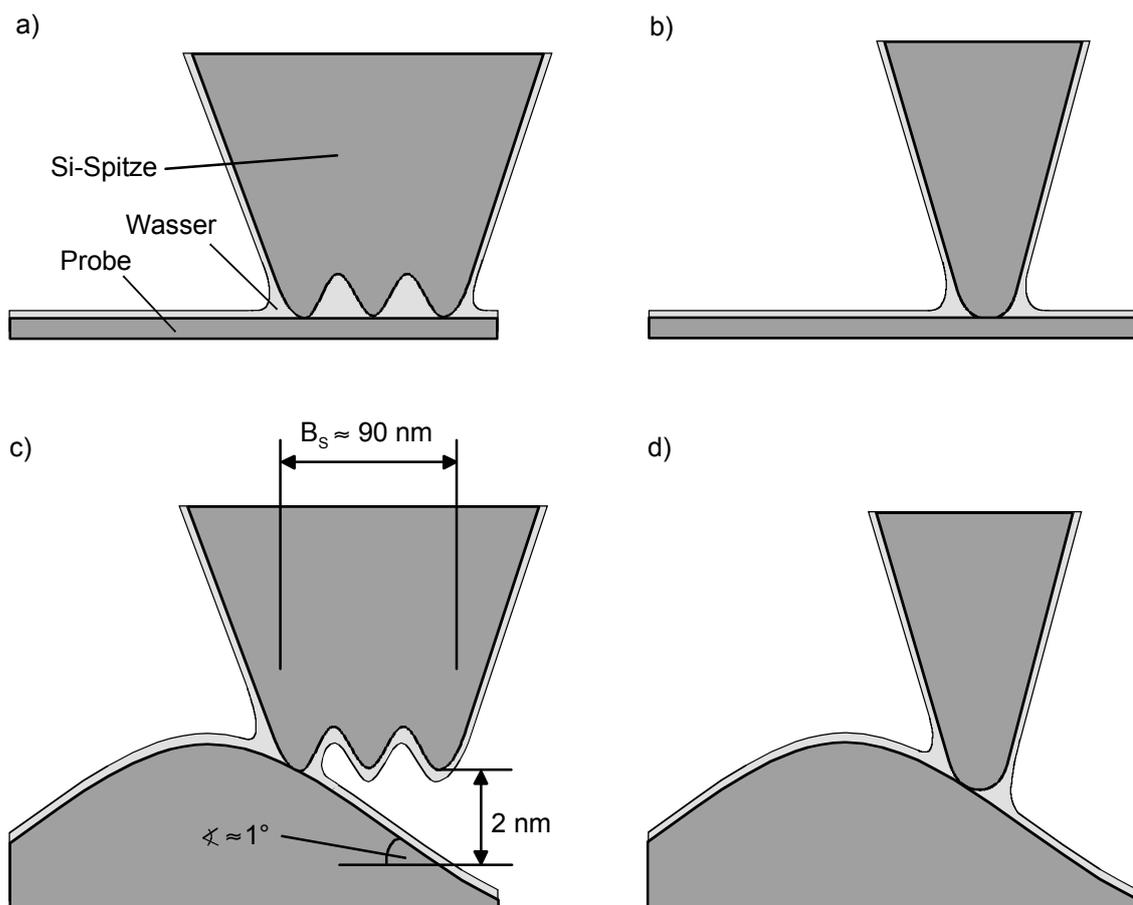


Bild 4.14: Schematische Darstellung der Kontaktgeometrien zwischen (a, c) stark abgeplatteten und (b, d) standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen im Kontakt zu (a, b) der glatten Si(111)- und (c, d) der rauhen Si(100)-Oberfläche bei 70% r.F.

Die Kapillarkontaktfläche A_{Kap} als auch die Scherfestigkeit $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ sind im Wesentlichen unabhängig von der Normalkraft. Der starke Anstieg der Flüssigkeitsreibung mit der relativen Luftfeuchte korreliert unmittelbar mit dem Auffüllen der durch Mikrorauheiten in der Größenordnung von wenigen Nanometern bedingten Zwischenräume von Spitze und Probe durch die Kapillarkondensation von Wasser (**Bild 4.14a**). In **Bild 4.14b** ist die Kontaktgeometrie einer standardmäßig eingefahrenen, verrundeten Si-Spitze (mit einem relativ kleinen Radius) im Kontakt zu einer Si(111)-Oberfläche zum Vergleich gegenübergestellt.

Bei den mikrotribologischen Untersuchungen war darüber hinaus eine unmittelbare Korrelation der lokalen **Topographie** und der lokalen Reibungskraft bzw. -zahl festgestellt worden (**Bild 3.42**): Mit zunehmender Topographiesteigung nahm die Reibungszahl zu sowie mit abnehmender Steigung ab. Dieser Effekt (Ratchet Mechanism [169,182,184,280]) ist auch von anderen Autoren berichtet worden. Ein Einfluss auf die mittlere **Reibungszahl** wurde für die standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen aufgrund der annähernden Gleichverteilung der Topographiesteigungen nicht beobachtet, weshalb für die Gleitpaarungen mit den unterschiedlich rauen Si(111)- (**Bild 4.14b**) und Si(100)-Oberflächen (**Bild 4.14d**) im gesamten Feuchteintervall übereinstimmende Werte der Reibungszahl gemessen wurden (**Bild 3.41**). Ebenso ergab sich für die **Abrisskraft** zwischen den standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen und den Si(111)- und Si(100)-Proben keine signifikante Abweichung (**Bild 3.40**).

Im Gegensatz dazu wurde für die abgeplatteten Si-Spitzen ein Einfluss der Proben-topographie auf das tribologische und Adhäsionsverhalten festgestellt. Die Abrisskraft im Kontakt zu der raueren Si(100)-Probe lag im untersuchten Feuchteintervall jeweils wesentlich unter der der Si(111)-Probe (**Bild 3.40**). Ebenso zeigte die Gleitpaarung mit der Si(100)-Probe stets niedrigere Werte der Reibungszahl als die Paarung mit der Si(111)-Probe (**Bild 3.41**). Dies wurde der Kombination von Mikrorauheiten auf der Spitzenendfläche und der Probenoberfläche zugeschrieben (**Bild 4.14d**). Ein typisches Oberflächenprofil der Si(100)-Probe ist in **Bild 3.42a** dargestellt. Charakteristische Topographiesteigungen für die Si(100)-Probe lagen bei etwa 1 Grad (**Bild 3.42b**). Für eine Topographiesteigung von etwa 1 Grad und für eine Spitzenendbreite von etwa 90 nm ergeben sich ein mittlerer sowie maximaler Abstand zwischen Endfläche und Probenoberfläche von 1 bzw. 2 nm (**Bild 4.14d**). Dies führt bei niedrigen Luftfeuchten zu einer geringeren Anzahl von Mikrokontakten und einer insgesamt niedrigeren Kontaktfläche A_{FK} zwischen Spitze und Probe. Unter der Annahme, dass sich dabei die Scherfestigkeit τ_{FK} nicht wesentlich erhöht, liegt die Reibungszahl ($\propto \tau_{\text{FK}} \cdot A_{\text{FK}}$) im Kontakt zu der raueren Si(100)-Probe niedriger als im Gleitkontakt zu der Si(111)-Oberfläche. Bedingt durch die kleinere Kontaktfläche ergibt sich ebenfalls eine niedrigere Festkörperadhäsion und folglich eine niedrigere Abrisskraft. Bei hohen relativen Luftfeuchten führt der größere mittlere Abstand zwischen Spitzenendfläche und Probenoberfläche zusätzlich zu einer kleineren Kapillarkontaktfläche A_{Kap} (**Bild 4.14c**) und dementsprechend zu einem niedrigeren Wert der Kapillarkraft F_{Kap} und der Flüssigkeitsreibung ($\tau_{\text{H}_2\text{O}} \cdot A_{\text{Kap}}$). Die Werte der Reibungszahl und der Abrisskraft lagen im gesamten untersuchten Feuchteintervall für die Paarung mit der Si(100)-Probe um etwa 15 bis 25% niedriger als für die Paarung mit der

Si(111)-Probe. Daher darf davon ausgegangen werden, dass auch die Kontaktfläche im Mittel um etwa 20% kleiner war.

In **Bild 4.15** sind die Reibungszahl und der lineare Verschleißbetrag im Gleitkontakt der **Diamant-Spitze** mit den Si(111)- und SiC-SiO-Oberflächen sowie die Oxidschichtdicke der Proben nach der tribologischen Beanspruchung in Abhängigkeit von der Normalkraft zusammengestellt. Das untersuchte Normalkraftintervall wurde hierbei in vier Bereiche (I bis IV) unterteilt. Bei Werten der Normalkraft $< 5 \mu\text{N}$ (**Bereich I**) wurde keine Veränderung der Probenoberflächen in Form eines linearen Verschleißbetrags, einer Glättung oder einer Oxidschichtdickenzunahme beanspruchter Probenstellen festgestellt (**Bild 3.50a** und **Bild 3.51a**). Die Reibungszahl nahm hierbei für beide Paarungen mit zunehmender Normalkraft gleichermaßen bis auf einen Wert von etwa 0,08 bei $4 \mu\text{N}$ ab. Eine Regressionsanalyse ergab, dass die Reibungszahl bis zu der Normalkraft von etwa $1 \mu\text{N}$ mit einer Funktion $F_N^{-1/3}$ und anschließend bis $4 \mu\text{N}$ geringfügig schwächer abnahm. Dieses Reibungsverhalten in Abhängigkeit der Normalkraft stimmt mit dem DMT-Kontaktmodell des Kugel/Ebene-Kontaktes (**Bild 4.6**) überein. In Bereich I darf daher von einem im Wesentlichen elastischen Gleitkontakt und von adhäsiven Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe ausgegangen werden. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen zwischen der Diamant-Spitze und den Probenoberflächen auf die Oxidschicht beschränkt waren (**Bild 4.5**), kann mit **Gleichung 4.1** die Scherfestigkeit im Gleitkontakt berechnet werden. Für die Reibungszahl μ von 0,08 bei der Normalkraft F_N von $1 \mu\text{N}$, die Elastizitätsmoduln E für Diamant bzw. amorphes SiO_2 von $1050 [186,235,281]$ bzw. 72 GPa und deren Poissonzahlen ν von $0,07 [186,281]$ bzw. $0,17$ sowie dem Radius der Diamant-Spitze R von 145 nm (**Bild 3.43**) ergibt sich daraus ein reduzierter E-Modul E^* von 69 GPa und eine Scherfestigkeit τ von $0,19 \text{ GPa}$. Die Scherfestigkeit im Gleitkontakt zwischen der Diamant-Spitze und den untersuchten Probenoberflächen betrug damit nur etwa 10% der Scherfestigkeit im System Si-Spitze gegen Si- und SiC-Proben.

Im Normalkraftintervall von 5 bis etwa $22,5 \mu\text{N}$ (**Bereich II**) wurden unterschiedlich starke Zunahmen der Reibungskraft von $0,08$ auf $0,13$ bzw. $0,10$ für die Gleitpaarung der Diamant-Spitze mit der Si(111)- bzw. SiC-SiO-Probe gemessen (**Bild 4.15**). Parallel hierzu war auf der SiC-SiO-Oberfläche eine Glättung beanspruchter Probenstellen (**Bild 3.51b** und **c**) sowie ein mit zunehmender Normalkraft ansteigender linearer Verschleißbetrag von bis zu 1 nm festgestellt worden. Dies entspricht einem teilweisen bis vollständigen (bei $F_N = 22,5 \mu\text{N}$) Abtrag der etwa 1 nm dicken Oxidschicht auf der Probenoberfläche (**Bild 3.4a**). Die nach der tribologischen Beanspruchung bei der Normalkraft von $15 \mu\text{N}$ festgestellte Oxidschichtdicke von 1 nm entsprach damit der natürlichen Oxidschicht (**Bild 4.15c**). Die Übereinstimmung wurde auf die Oxidation des freigelegten SiC-Substrats an der Umgebungsluft zurückgeführt. Auf der Si(111)-Oberfläche wurde hingegen keine Glättung beobachtet. Grund hierfür war die nahezu atomar ebene Oberflächentopographie. Parallel hierzu wurde mittels AES-Tiefenprofilanalyse eine Zunahme der Oxidschichtdicke von $1,5 \text{ nm}$ für die natürliche Oxidschicht auf $3,5 \text{ nm}$ bei der Normalkraft von $15 \mu\text{N}$ (**Bild 4.15c**) festgestellt und der Anstieg auf Tribooxidation, verbunden mit einer Volumenzunahme um etwa den Faktor 2, zurückgeführt.

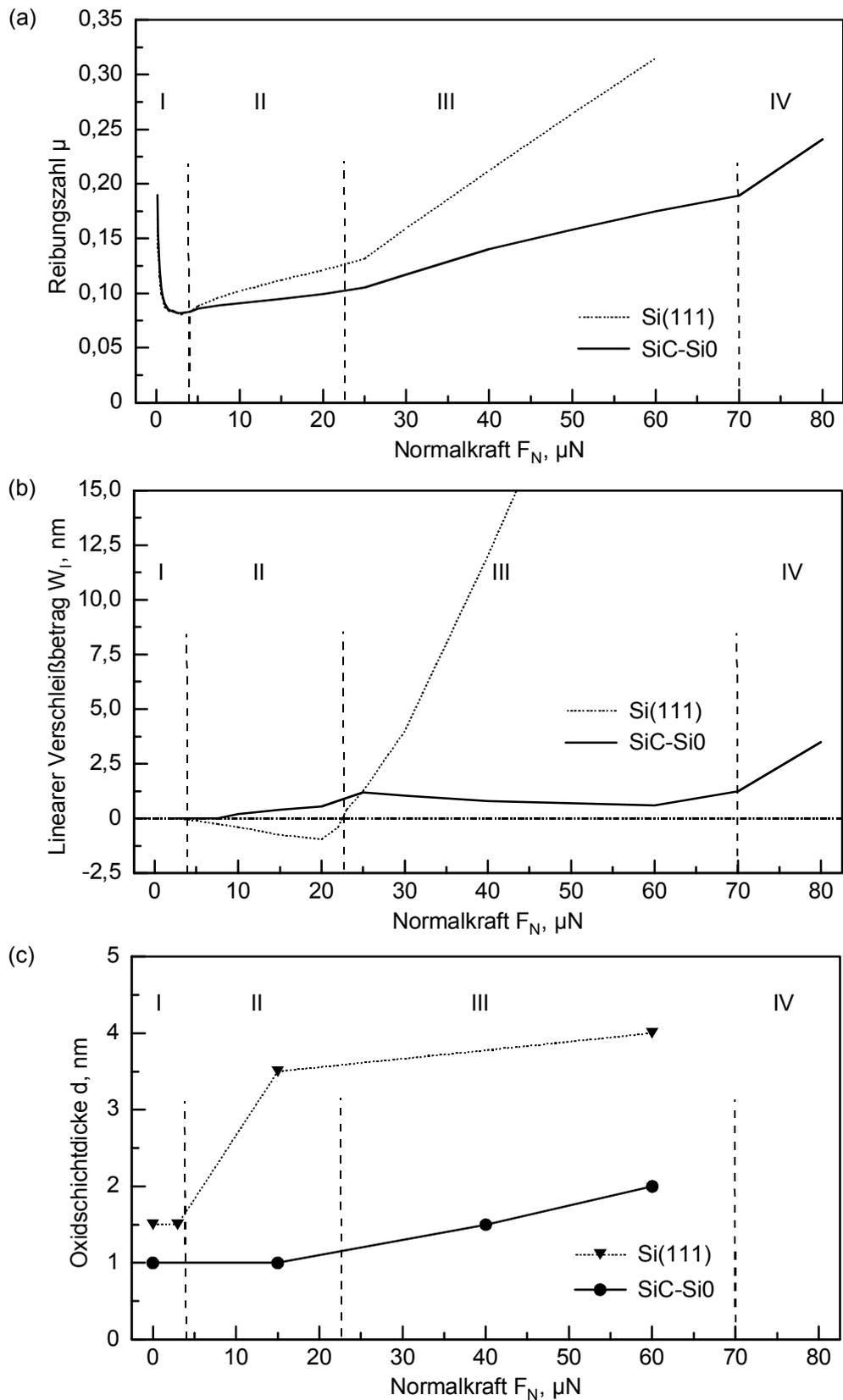


Bild 4.15: (a) Reibungszahl und (b) linearer Verschleißbetrag der Si(111)- und SiC-SiO-Proben im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze sowie (c) deren durch die tribologische Beanspruchung bedingte Oxidschichtdicke in Abhängigkeit von der Normalkraft.

Dies erklärt ebenfalls den in der Topographie beobachteten Schichtaufbau (negativer linearer Verschleißbetrag) von bis zu 1 nm bei der Normalkraft von 20 μN (**Bild 3.50b - d**). Gegenüber der Dickenzunahme um etwa 2 nm fiel der negative lineare Verschleißbetrag mit etwa 1 nm geringer aus. Dies lässt vermuten, dass im Gleitkontakt auch teilweise ein Materialabtrag stattfand. Diese Annahme wird von Sekundärelektronen-Aufnahmen gestützt, die begleitend zu den AES-Untersuchungen aufgenommen wurden und die vereinzelt Verschleißpartikel am Rand einer bei der Normalkraft von 15 μN beanspruchten Probenstelle aufzeigten. Mit zunehmender Normalkraft nahm der Materialabtrag zu, so dass sich an der Grenze zwischen Bereich II und III ($F_N = 22,5 \mu\text{N}$) der Schichtaufbau durch Tribooxidation und der Materialabtrag gegenseitig ausglich ($W_1 \approx 0 \text{ nm}$; **Bild 3.50e** und **Bild 4.15b**). Die Zunahme der Reibungszahl in Bereich II (**Bild 4.15a**) wurde daher auf den zusätzlich auftretenden Materialabtrag zurückgeführt, wobei dieser aufgrund der größeren Oxidschichtdicke der Si(111)-Probe auch stärker ausfiel. Ein weiterer Grund für die größere Reibungszahl im Gleitkontakt zu der Si(111)-Probe könnte hierbei ebenfalls der kleinere effektive E-Modul, bedingt durch den Substrateinfluss, und die damit einhergehende größere Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe sein.

Für den Kugel/Ebene-Kontakt ist der Übergang für elastisch-plastisches zu vollständig plastischem Verhalten bei $p_0 \approx 3Y \approx H$ bzw. für vollständig elastisches zu elastisch-plastischem Verhalten bei $p_0 \approx 1,1 Y$ zu erwarten [247]. An der Grenze zwischen Bereich I und II ($F_N = 5 \mu\text{N}$) errechnet sich aus den Elastizitätsmoduln und Poissonzahlen von Diamant und amorphem SiO_2 sowie dem Spitzenradius R von 145 nm gemäß **Gleichung 4.2** eine mittlere Pressung p_0 von 4,0 GPa. Unter Berücksichtigung der Nanohärte H von amorphem SiO_2 von 10,6 GPa (**Bild 3.14**) korreliert diese Grenze daher mit dem Ansatz plastischen Fließens. Da beim Übergang zwischen Bereich II und III ($F_N = 22,5 \mu\text{N}$) die Oxidschichten vollständig abgetragen und durch Tribooxidation wieder gebildet wurden, war nach dem Dünnschichtmodell (**Bild 4.5**) ein wesentlicher Substrateinfluss zu erwarten. Aus diesem Grund wurde die mittlere Pressung p_0 aus den E-Moduln und Poissonzahlen von Diamant und Silicium ($E = 160 \text{ GPa}$ [76,78,85-88,199,282]; $\nu = 0,22$ [76,199]) bzw. SiC ($E = 475 \text{ GPa}$ [132-134,136,137,245,249]; $\nu = 0,17$ [132,133,135,136]) zu 11,0 bzw. 19,0 GPa abgeschätzt. Die Nanohärte von Si(111) bzw. SiC-SiO war hierbei zu 10,9 bzw. 29,3 GPa (**Bild 3.14**) bestimmt worden. Für die Paarung Diamant/Si(111) entspricht die Normalkraft von 22,5 μN folglich in etwa dem Übergang zum vollständig plastischen Verhalten, wohingegen diese für die Diamant/SiC-SiO-Paarung mit einer Pressung von $p_0 = 29 \text{ GPa}$ erst bei Werten der Normalkraft von 70 - 80 μN (Grenze Bereich III und IV) erreicht wird.

Der **Bereich III** ($F_N = 22,5 - 70 \mu\text{N}$) wird von einer starken Zunahme des linearen Verschleißbetrags und einem ebenso deutlichen Anstieg der Reibungszahl auf der Si(111)-Oberfläche bis auf Werte von $W_1 = 29 \text{ nm}$ bzw. $\mu = 0,315$ bei der Normalkraft von 60 μN (**Bild 3.50f**) charakterisiert. Die Entstehung von Rissen wurde hierbei nicht festgestellt. Es darf daher davon ausgegangen werden, dass bei Werten der Normalkraft von $F_N < 22,5 \mu\text{N}$ adhäsive und tribochemische sowie bei $F_N > 22,5 \mu\text{N}$ im Wesentlichen abrasive Wechselwirkungen das mikrotribologische Verhalten bestimmten. Eine deutliche Zunahme der Oxidschichtdicke

zwischen Bereich II und III wurde ebenfalls nicht festgestellt (**Bild 4.15c**). Dieses Verhalten stimmt mit Angaben aus der Literatur [185,186,283] überein, die im Gleitkontakt zwischen einer Diamant-Spitze (Radius 160 nm) und Si(100) ab der Normalkraft von 20 μN abrasiven Verschleiß verbunden mit plastischen Verformungen beobachteten.

Auf der SiC-SiO-Oberfläche (**Bild 3.51e**) wurde hingegen ein stetig abnehmender linearer Verschleißbetrag von 1,2 nm bei $F_N = 25 \mu\text{N}$ auf 0,6 nm bei $F_N = 60 \mu\text{N}$ beobachtet (**Bild 4.15b**). Erst bei Werten oberhalb von 60 μN stieg der lineare Verschleißbetrag wieder an. Parallel zur Abnahme des linearen Verschleißbetrags wurde eine Zunahme der Oxidschichtdicke von 1,0 nm für die natürliche Oxidschicht auf 1,5 bzw. 2,0 nm bei Werten der Normalkraft von 40 bzw. 60 μN gemessen (**Bild 4.15c**). Dies wurde auf die zunehmende Tribooxidation des SiC-Substrats (verbunden mit einer Volumenzunahme von etwa dem Faktor 2) infolge der anwachsenden tribologischen Beanspruchung zurückgeführt. In Bereich III nahm damit die Oxidschichtdicke stärker als der Materialabtrag zu. Die mit der Normalkraft ansteigende Reibungszahl (**Bild 4.15a**) ist hierbei möglicherweise der ab einer mittleren Pressung $p_0 \approx 1,1 Y \approx 1,1 \cdot H / 3$ von 10,7 GPa für SiC zunehmenden plastischen Verformung zuzuschreiben. Ab der Normalkraft von 70 μN (**Bereich IV**) wurde gleichermaßen ein starker Anstieg der Reibungszahl und des linearen Verschleißbetrags im Gleitkontakt zwischen der Diamant-Spitze und SiC-SiO festgestellt (**Bild 3.51f**, **Bild 4.15a** und **b**). Dieser Anstieg korrelierte hierbei nach [247] mit dem Übergang vom elastisch-plastischen zum vollständig plastischen Verhalten bei der mittleren Pressung $p_0 \approx Y \approx H$.

Die auf der SiC-SiO-Probe bei Werten der Normalkraft von 20 μN (Bereich II) und 60 μN (Bereich III) gemessenen linearen Verschleißbeträge in Abhängigkeit der Anzahl an Übergleitungen (**Bild 3.55**) können durch obige Ergebnisse ebenfalls verstanden werden. Bei der Normalkraft von 20 μN wurde die Oxidschicht jeweils teilweise abgetragen (0,6 nm pro Übergleitung). Dagegen wurde bei der Normalkraft von 60 μN jeweils die komplette Oxidschicht und ein Teil des SiC-Substrates abgetragen sowie die Oxidschicht durch Tribooxidation neu gebildet. Durch die Bildung der deutlich dickeren Oxidschicht reduzierte sich daher bei der ersten Übergleitung der effektive lineare Verschleißbetrag auf 0,6 nm. Bei jeder nachfolgenden Übergleitung erhöhte sich der lineare Verschleißbetrag jeweils durch den Abtrag der dickeren Oxidschicht auf etwa 3 nm/Übergleitung.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der mikrotribologischen Untersuchungen im Gleitkontakt der Diamant-Spitze zu der SiC-SiO-Probe im Normalkraftbereich III (**Bild 4.15**) wurde für die unterschiedlich thermisch voroxidierten SiC-Proben bei der Normalkraft von 60 μN jeweils ein der Oxidschichtdicke entsprechender linearer Verschleißbetrag gemessen (siehe Regressionsgerade in **Bild 4.16**). Dasselbe Ergebnis wurde auch bei den Furchungsuntersuchungen bei der Normalkraft von 60 μN erzielt [284]. Die auf den Probenoberflächen beobachtete Glättung (**Bild 3.46**) entsprach jeweils der bei SiC-SiO festgestellten (**Bild 3.51**). In Analogie zu den Ergebnissen auf der SiC-SiO-Oberfläche darf davon ausgegangen werden, dass die Oxidschichten und ein Teil des SiC-Substrates abgetragen und tribochemisch induzierte Oxidschichten auf den Oberflächen gebildet wurden. Die für die unterschiedlich thermisch oxidierten SiC-Proben ermittelten Werte der Reibungszahl (**Bild 3.45**) wiesen eine sehr

starke Korrelation mit dem linearen Verschleißbetrag auf (**Bild 3.47**), indem sie mit zunehmendem Verschleißbetrag anstiegen. D. h., die Unterschiede in der Reibungszahl wurden im Wesentlichen von den verschieden stark ausfallenden abrasiven Anteilen aufgrund der unterschiedlichen Oxidschichtdicken bestimmt.

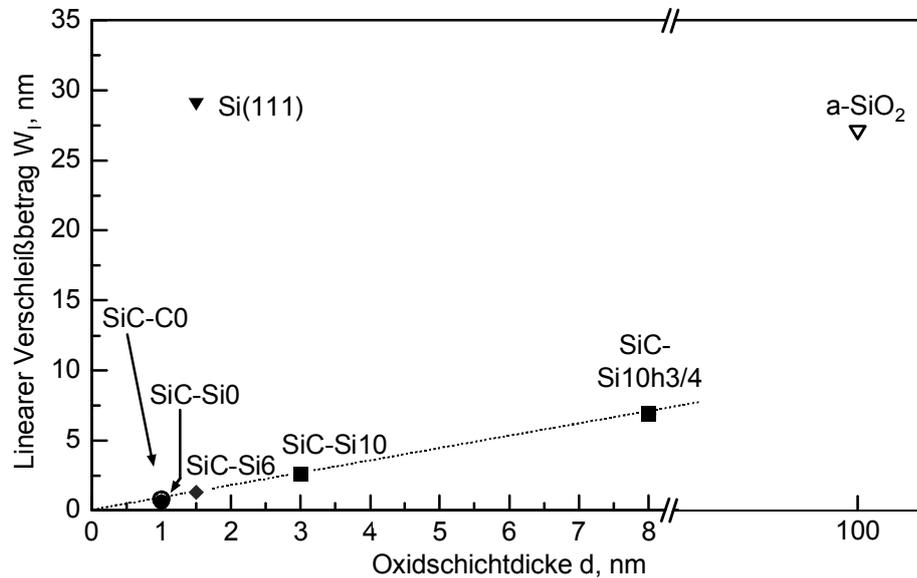


Bild 4.16: Linearer Verschleißbetrag im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze nach einer reversierenden Übergleitung bei der Normalkraft von $60 \mu\text{N}$ in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke der untersuchten Proben.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von SiC-Einkristallen in Abhängigkeit von der thermischen Oxidationsvorbehandlung und die Aufklärung mikrotribologischer und Adhäsionseigenschaften im Kontakt zu Si- und Diamant-Sondenspitzen bei unterschiedlichen Belastungs- und Luftfeuchtebedingungen in einem kommerziellen Rasterkraft-/Reibungskraftmikroskop. Als Referenz wurden hierbei unbehandelte Si-Einkristalle und eine amorphe SiO₂-Schicht mit in die Untersuchungen einbezogen.

Bei den untersuchten Probenmaterialien handelte es sich um kommerzielle **6H-SiC-Einkristallwafer** mit den kristallographischen Oberflächenebenen (0001) und (000 $\bar{1}$) sowie um **Si-Einkristallwafer** mit den Oberflächenorientierungen parallel zur (111)- und (100)-Ebene. Als Vergleichsmaterial wurde ein Si-Einkristallwafer mit einer 100 nm dicken **amorphen SiO₂-Schicht** verwendet. Eine Vorbehandlung der SiC-Proben fand durch eine thermische Oxidation bei Glühtemperaturen von 625 und 1050°C für eine Dauer von 0,25 bis 10 h in synthetischer Luft statt. Als Gegenkörper für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wurden kommerzielle Si-Cantilever ($k_C = 0,1 - 0,3 \text{ N/m}$) mit integrierter **Sondenspitze** aus einkristallinem **Silicium** sowie ein Stahl-Cantilever ($k_C = 2,2 - 1500 \text{ N/m}$) mit einer natürlichen, einkristallinen **Diamant-Spitze** eingesetzt.

Die unbehandelten und unterschiedlich thermisch voroxidierten Probenoberflächen wurden anhand einer AES-Tiefenprofilanalyse auf ihre chemische Zusammensetzung und mit Hilfe des Verfahrens des „ruhenden Tropfens“ auf ihr Benetzungsverhalten mit Wasser untersucht. Die rasterkraftmikroskopischen Oberflächentopographien wurden im Constant-Force-Mode mit Si-Sondenspitzen bestimmt. Die Charakterisierung des Furchungsverhaltens mittels reversierender Einfach- und Mehrfachübergleitungen ($F_N = 60 \mu\text{N}$; $\Delta s = 5 \mu\text{m}$; $v_g = 10 \mu\text{m/s}$; $s = 10 - 50 \mu\text{m}$) sowie der Nanohärte ($F_N = 100 \mu\text{N}$) erfolgte in einem modifizierten Rasterkraft-/Reibungskraftmikroskop mit der Diamant-Spitze und durch die anschließende topographische Oberflächenabbildung der Furchen und der Härteeindrücke mit derselben Spitze. Die Mikrohärtigkeit sowie der Elastizitätsmodul der Probensubstrate wurden hingegen in einem (Ultra-) Mikrohärtprüfgerät nach dem Vickers- bzw. dem Last-Eindringtiefe-Verfahren ermittelt. Die zur Charakterisierung von Oberflächen- und tribologischen Eigenschaften eingesetzten Si-Spitzen wurden ihrerseits transmissionselektronenmikroskopisch sowie die Diamant-Spitze rasterelektronen- bzw. rasterkraftmikroskopisch abgebildet.

Die **mikrotribologischen Untersuchungen** wurden bei konstanter Normalkraft im reversierenden, ungeschmierten Gleitkontakt mit der Diamant- (zweidimensionaler Parallelmodus) bzw. den Si-Spitzen (eindimensionaler Parallelmodus) unter kontrollierter relativer Luftfeuchte bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Anschluss dazu gleichzeitig mit den Oberflächentopographien aufgezeichnete Reibungs- und Kontrastmessungen im Normalmodus dienten der Aufklärung von Oberflächenveränderungen und maßgeblicher Wechselwirkungsmechanismen. Für die Untersuchungen im Gleitkontakt zwischen den unbehandelten bzw. thermisch oxidierten Proben und den Si-Spitzen wurden die folgenden Standardbedingungen ($F_N =$

87,5 nN; $\Delta s = 10 \mu\text{m}$; $v_g = 50 \mu\text{m/s}$; $s = 400 \mu\text{m}$; $T = \text{RT}$; r.F. = 30%) sowie durch den tribologischen Kontakt zu Si(111) eingefahrene Spitzen ($F_N = 100 \text{ nN}$; $s = 15 \text{ mm}$) ausgewählt. Davon ausgehend wurde die Normalkraft (12,5 - 87,5 nN), die relative Luftfeuchte (2 - 70%) und die Endgeometrie durch die unterschiedlich starke Abplattung der Si-Spitzen während der Einfahrprozedur variiert. Ferner wurde eine Variation der Proben topographie mittels der sich topographisch relativ stark unterscheidenden Si(111)- und Si(100)-Proben realisiert. Im Gleitkontakt zu der Diamant-Spitze wurde ausgehend von den Standardbedingungen ($F_N = 60 \mu\text{N}$; $\Delta s = 5 \mu\text{m}$; $v_g = 10 \mu\text{m/s}$; $s = 2 \text{ mm}$; $T = \text{RT}$; r.F. = 30%) zusätzlich auf den Proben Si(111)- und SiC-Si0 eine Variation der Normalkraft (0,1 - 80 μN) sowie der Übergleitungsahl (1 - 4) bei den Werten der Normalkraft von 20 und 60 μN durchgeführt. Die Charakterisierung der mikrotribologischen Eigenschaften erfolgte über die Bestimmung des linearen Verschleißbetrags aus den Oberflächentopographien nach Versuchsende sowie der Reibungszahl aus den während der Versuchsdauer aufgezeichneten Topographiehöhen aus Vor- und Rücklauf. Darüber hinaus wurde das Adhäsionsverhalten insbesondere im Kontakt zu den Si-Spitzen durch die Messung von Kraft-Weg-Kurven bei unterschiedlichen Belastungen ($F_N = 12,5 - 87,5 \text{ nN}$) und Luftfeuchten (r.F. = 2 - 70%) begleitend zu den tribologischen Untersuchungen charakterisiert sowie daraus die Abriss- und Einsprungkraft bestimmt.

- Die Oberflächen der SiC- und der Si-Proben wiesen ebenso wie die der a-SiO₂-Probe eine amorphe, stöchiometrische SiO₂-Schicht auf. Auf den unbehandelten Proben besaß die Si-terminierte SiC-Probe aufgrund der kristallographischen Polarität des 6H-SiC-Einkristalls eine geringfügig niedrigere **Oxidschichtdicke** als die C-terminierte Probe. Die Schichtdicken lagen dabei mit jeweils etwa 1,0 nm unterhalb der der Si(111)- und Si(100)-Proben mit 1,5 nm. Mit zunehmender Glühtemperatur bei der thermischen Oxidationsvorbehandlung wurde eine Zunahme der Schichtdicke bis auf 38 nm festgestellt. Bei der Glühtemperatur von 1050°C erfolgte die Oxidation der Si-terminierten SiC-Probe bis zu einer Dicke von 10 nm gemäß einem linearen Wachstumsgesetz (Si₄C_{4-x}O₂-grenzflächengesteuert) und anschließend mit einer parabolischen Abhängigkeit (O₂-diffusionsgesteuert). Darüber hinaus wurden auf den Oberflächen die für die Oxidation von SiC spezifischen Reaktionsprodukte Si₄C_{4-x}O₂ an der Grenzfläche zwischen SiO₂ und SiC sowie Si₄C₄O₄ innerhalb des regellosen SiO₂-Netzwerkes gefunden. Die unbehandelten SiC-Proben besaßen einen großen **Si₄C₄O₄-Volumenanteil** von 12,5 bzw. 10% in ihren amorphen SiO₂-Oberflächenschichten und eine große Bedeckung mit Silanolgruppen von 4 bis 4,5 OH⁻ nm⁻² (**hydrophiler Charakter**), wohingegen auf den thermisch oxidierten SiC-Proben sowohl der Si₄C₄O₄-Anteil als auch der hydrophile Charakter mit zunehmender Glühtemperatur abnahm. Für die SiC-Si10-Probe wurde lediglich noch ein Si₄C₄O₄-Volumenanteil von 4% und eine Silanolbedeckung von 0,4 OH⁻ nm⁻² festgestellt. Die zusätzlich für 60 h in Wasser bei 90°C ausgelagerte SiC-Si10H-Probe wies durch die Rehydroxilierung der Probenoberfläche im Wasserbad gegenüber der SiC-Si10-Probe einen hydrophileren Oberflächencharakter (1,5 OH⁻ nm⁻²) jedoch weiterhin einen übereinstimmenden Si₄C₄O₄-Anteil auf. Für die Si(111)- und die a-SiO₂-Probe wurde jeweils ein mäßig hydrophiler Charakter gefunden.

Die **Oberflächentopographie** der Si(111)-Probe war nahezu atomar flach ($R_a = 0,1$ nm), wohingegen die Si(100)-Probe von muldenförmigen Vertiefungen und rundlichen Erhöhungen mit dem größten R_a -Wert von 2,0 nm geprägt war. Die Topographien der unbehandelten und thermisch oxidierten SiC-Proben unterschieden sich nicht wesentlich voneinander und wurden von homogen verteilten Rauheitskuppen und Polierriefen dominiert. Der R_a -Wert lag jeweils bei etwa 0,4 - 0,5 nm.

Auf der SiC-Si0-Probe wurde, verglichen mit der SiC-C0-Probe, aufgrund der geringeren Oxidschichtdicke eine größere Nanohärte ($F_N = 100$ μ N) von 29,3 GPa und eine kleinere Furchentiefe ($F_N = 60$ μ N; für eine reversierende Übergleitung) von 0,6 nm gemessen. Die **Nanohärte** nahm darüber hinaus mit zunehmender Glüh­temperatur und -dauer deutlich ab. Gleichzeitig stieg die **Furchentiefe** dementsprechend an. Für die SiC-Si10h10-Probe mit der größten Oxidschichtdicke von 38 nm wurde eine Nanohärte von 11,5 GPa und eine Furchentiefe von 11,3 nm gemessen. Diese Werte der Nanohärte lagen im Vergleich zu der SiC-Si0-Probe folglich um beinahe einen Faktor 3 niedriger bzw. die der Furchentiefe um einen Faktor 10 höher und unterschieden sich damit nicht wesentlich von denen der a-SiO₂- und der Si(111)-Probe. Die mit der Oxidschichtdicke variierenden Werte der Nanohärte konnten qualitativ mit einem **Dünnschichtmodell** für eine weiche Schicht (a-SiO₂) auf einem harten Substrat (SiC) verstanden werden.

- Die Abnahme der Reibungszahl mit zunehmender **Normalkraft** gemäß der Funktion $\propto F_N^{-1/3}$ für die Gleitpaarungen der standardmäßig eingefahrenen Si-Spitzen (besaßen eine kugelförmige Endgeometrie mit einem Radius von etwa 12 nm) mit den Proben Si(111) und SiC-Si0 wurde mit dem DMT-Kontaktmodell beschrieben. Die Normalkraft setzt sich hierbei aus der Summe der Abrisskraft und der externen Federkraft des Cantilevers zusammen. Die mittlere Pressung im Kugel/Ebene-Kontakt betrug für die größte Normalkraft etwa 3,6 GPa. Die bei dieser Pressung aufgetretene **Riefenbildung**, infolge der tribologischen Beanspruchung, korrelierte mit dem Übergang zwischen vollständig elastischem zu elastisch-plastischem Verhalten für den Kugel/Ebene-Kontakt. Die Variation der Normalkraft bei der Messung von Kraft-Weg-Kurven zeigte hingegen keinen Einfluss auf die gemessene Abrisskraft. Dies wurde mit einem (nahezu) vollständig elastischem Kontaktverhalten begründet.

Die Abrisskraft und die Reibungszahl bzw. die daraus berechnete Oberflächenenergie und Scherfestigkeit im Gleitkontakt nahmen bei **geringer relativer Luftfeuchte** (2%) mit zunehmendem **Si₄C₄O₄-Volumenanteil** in den Probenoberflächen stark zu. Demzufolge wurde für die Si(111)- bzw. die a-SiO₂-Probe gleichermaßen die niedrigste Abrisskraft (Oberflächenenergie) sowie die niedrigste Reibungszahl (Scherfestigkeit) gefunden, wohingegen die unbehandelten SiC-Proben die größten Werte der Abrisskraft und der Reibungszahl aufwiesen.

Infolge des mit zunehmender Luftfeuchte abnehmenden Anteils an **Festkörperreibung** bei gleichzeitig zunehmender **Flüssigkeitsreibung** wies die Reibungszahl im Gleitkontakt zu den hydrophilen SiC-Proben in der Summe der Einzelbeträge keine Abhängigkeit von der **relativen Luftfeuchte** auf. In Paarungen mit weniger hydrophilen Probenoberflä-

chen stieg die Reibungszahl hingegen mit der Luftfeuchte an, da die schwächer abnehmende Festkörperreibung nicht die zunehmende Flüssigkeitsreibung kompensieren konnte. Der relativ hydrophobe Charakter von thermisch oxidierten SiC-Probenoberflächen konnte durch einen zusätzlichen Rehydroxilierungsschritt durch Auslagerung in einem Wasserbad wesentlich hydrophiler gestaltet werden, so dass der Anstieg der Reibungszahl mit der relativen Luftfeuchte im tribologischen Kontakt verringert werden konnte. Die Abrisskraft nahm dagegen bei allen untersuchten Probenoberflächen mit zunehmender relativer Luftfeuchte ab, was im Wesentlichen der starken Abnahme der **Festkörperadhäsion** bei gleichzeitiger leichter Zunahme der **Kapillarkraft** zugeschrieben wurde. Die stärkere Abnahme der Abrisskraft auf hydrophileren Probenoberflächen wurde auf die stärkere Abnahme der Festkörperadhäsion infolge einer effizienteren Benetzung mit Wasser zurückgeführt. Übereinstimmend ergab sich hierbei jeweils ein Anstieg der Kapillarkraft bzw. der Flüssigkeitsreibung sowie ein Abfall der Festkörperadhäsion bzw. der Festkörperreibung mit der relativen Luftfeuchte. Die stärkere Abhängigkeit der Abrisskraft von der Festkörperadhäsion (fällt mit zunehmender Luftfeuchte) sowie der Reibungszahl von der Flüssigkeitsreibung (steigt mit zunehmender Luftfeuchte) wurde den unterschiedlichen Kontaktbedingungen durch die zusätzliche Relativbewegung bei den Reibungsuntersuchungen zugeschrieben. Die für hydrophilere Oberflächen mit der relativen Luftfeuchte stärker ansteigende **Einsprungkraft** stellte ein Maß für die auf der Spitzen- und Probenoberfläche adsorbierte Wassermenge dar. Auf den Probenoberflächen beobachtete **Oberflächenveränderungen** im Reibungskontrast infolge der mikrotribologischen Beanspruchung wiesen ebenfalls eine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte auf und wurden auf den Abtrag von Silanolgruppen zurückgeführt. Durch den Abtrag wurden die Reibspuren lokal hydrophober, weshalb sie bei hohen relativen Luftfeuchten einen erhöhten Reibungskontrast zeigten. Bei niedrigen relativen Luftfeuchten besaß die Silanolbedeckung hingegen keinen wesentlichen Einfluss auf die Reibungszahl. Aus diesem Grund war der Reibungskontrast bei niedrigen Luftfeuchten auch deutlich schwächer ausgeprägt bzw. kaum sichtbar.

Die mit der **Endbreite** der eingesetzten Si-Spitzen variierende Abhängigkeit der Abrisskraft von der relativen Luftfeuchte wurde mit dem unterschiedlich starken Einfluss von Kapillarkraft und Festkörperadhäsion begründet. Bei Spitzen mit kleinen Endbreiten dominierte die Festkörperadhäsion, weshalb die Abrisskraft mit zunehmender Luftfeuchte abnahm. Bei Spitzen mit großen Endbreiten überwog der Einfluss der Kapillarkraft. Aus diesem Grund stieg die Abrisskraft mit zunehmender Luftfeuchte an. Parallel hierzu wurde für Si-Spitzen mit größeren Endbreiten auch ein stärkerer Anstieg der Reibungszahl mit der relativen Luftfeuchte festgestellt. Dies wurde ebenfalls auf den wachsenden Einfluss der Flüssigkeitsreibung gegenüber der Festkörperreibung mit zunehmender Endbreite zurückgeführt. Die Abrisskraft und die Reibungszahl nahmen im untersuchten Luftfeuchteintervall mit der Spitzenendbreite jeweils zu. Dies wurde der gleichermaßen ansteigenden Festkörper- und Kapillarkontaktfläche zugeschrieben.

Für die standardmäßig eingefahrenen, verrundeten Si-Spitzen wurde im Kontakt zu den sich topographisch relativ stark unterscheidenden Si(111)- und Si(100)-Oberflächen kein

wesentlicher Unterschied in den mikrotribologischen oder Adhäsionseigenschaften gefunden. Mit zunehmender Spitzenendbreite zeigte sich im gesamten untersuchten Feuchteintervall hingegen stets eine größere Abrisskraft und Reibungszahl im Kontakt mit der Si(111)- als mit der raueren Si(100)-Oberfläche. Dies wurde durch die Kombination von Rauheiten auf der Probenoberfläche und der Spitzenendfläche begründet, die zu einer niedrigeren Festkörper- und Kapillarkontaktfläche für abgeplattete Spitzen im Kontakt zu der raueren Si(100)-Probe führten. Ein Einfluss der **Probentopographie** auf die lokale Reibungskraft war darüber hinaus ebenfalls festgestellt worden: Mit positiver Topographiesteigung war ein Anstieg der lokalen Reibungskraft sowie mit negativer Steigung ein Abfall der Reibungskraft beobachtet worden.

- Im Gleitkontakt der Diamant-Spitze mit den Si- und SiC-Proben zeigten die mikrotribologischen Eigenschaften eine deutliche Abhängigkeit von der **Normalkraft**. Im Normalkraftbereich kleiner $5 \mu\text{N}$ nahm die Reibungszahl mit zunehmender Normalkraft ab. Die Reibungszahl stimmte hierbei für die Diamant/Si- als auch Diamant/SiC-Gleitpaarungen überein. Verschleiß oder eine Veränderung der Oxidschichtdicke infolge der tribologischen Beanspruchung wurden nicht gefunden. Dies wurde auf einen im Wesentlichen elastischen Spitze/Probe-Kontakt zurückgeführt. Bei höheren Werten der Normalkraft ergab sich im Gleitkontakt zu der Si(111)-Probe, verglichen mit SiC-SiO₂, stets ein größerer Anstieg der Reibungszahl mit der Normalkraft. Parallel hierzu zeigte sich im Kontakt zu der Si(111)-Probe bis zu der Normalkraft von etwa $20 \mu\text{N}$ ein ansteigender negativer Verschleißbetrag, bei $22,5 \mu\text{N}$ kein effektiver Verschleiß sowie bei höheren Werten ein rasch ansteigender positiver linearer Verschleißbetrag. Der negative lineare Verschleißbetrag war durch die in diesem Normalkraftbereich stark zunehmende Oxidschichtdicke aufgrund von Tribooxidation des Si-Substrats bedingt. Der oberhalb von $22,5 \mu\text{N}$ (mittlere Pressung 11 GPa) rasch ansteigende Verschleißbetrag wurde durch den abrasiven Abtrag der Oxidschicht und des Si-Substrats begründet. Dies ist auch der Grund für die in diesem Bereich nochmals deutlich ansteigende Reibungszahl. Im Gleitkontakt zu der SiC-SiO₂-Probe nahm die Reibungszahl bei der Normalkraft von $22,5$ bzw. $70 \mu\text{N}$ ebenfalls deutlich zu. Der lineare Verschleißbetrag stieg von 5 bis $22,5 \mu\text{N}$ auf einen Wert an, der in etwa der Oxidschichtdicke entsprach, und fiel anschließend wieder schwach ab. Dies wurde auf einen zunehmenden abrasiven Abtrag der Oxidschicht bis $22,5 \mu\text{N}$ und auf die einsetzende Tribooxidation des SiC-Substrats ab dieser Normalkraft erklärt. Dies korrelierte ebenfalls mit der in diesem Bereich zunehmenden Oxidschichtdicke infolge der tribologischen Beanspruchung. Ab der Normalkraft von $70 \mu\text{N}$ (mittlere Pressung 29 GPa) nahm der Verschleiß deutlich zu, was auf den abrasiven Abtrag des SiC-Substrats zurückgeführt wurde. Der im Gleitkontakt zu den unbehandelten und thermisch oxidierten SiC-Proben ($F_N = 60 \mu\text{N}$) gemessene lineare Verschleißbetrag stieg ebenso wie die Reibungszahl proportional zu der Oxidschichtdicke der Proben an, d. h. die Reibungszahl wurde maßgeblich von den abrasiven Wechselwirkungen beeinflusst.

6 Literaturverzeichnis

- [1] K.-H. Zum Gahr: Sliding wear of ceramic-ceramic, ceramic-steel and steel-steel pairs in lubricated and unlubricated contact. *Wear*, 133 (1989) 1-22.
- [2] K. Kato: Tribology of ceramics. *Wear*, 136 (1990) 117-133.
- [3] P. Green, C. A. Brookes: Hardness, friction and wear of engineering ceramics in the temperature range 20-1500°C. *J. Hard Materials*, 3 [2] (1992) 169-183.
- [4] H. Tomizawa, T. E. Fischer: Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear. *ASLE Trans.*, 30 [1] (1987) 41-45.
- [5] B. Löffelbein, M. Woydt, K.-H. Habig: Sliding friction and wear of ceramics in neutral, acid and basic aqueous solutions. *Wear*, 162-164 (1993) 220-228.
- [6] N. N.: Gesintertes Siliciumcarbid für Gleitlager und Gleitringdichtungen. Fa. Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Kempten, (1996).
- [7] P. Schmitz: SiC-Werkstoffe für Hausmüllverbrennungsanlagen. *Keramische Zeitschrift*, 49 [9] (1997) 706-715.
- [8] H. Knoch, J. Kracker, A. Schelken: Bauteile aus gesintertem SiC im chemischen Apparatebau. *Chem. Anlagen Verfahren*, 16 [2] (1983) 28-31.
- [9] G. L. Harris (ed.): Properties of silicon carbide. INSPEC, London, (1995).
- [10] M. A. Capano, R. J. Trew: Silicon carbide electronic materials and devices. *MRS Bulletin*, 22 [3] (1997) 19-20.
- [11] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns: Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 1363-1398.
- [12] A. A. Yasseen, C.-H. Wu, C. A. Zorman, M. Mehregany: Fabrication and testing of surface micromachined silicon carbide micromotors. In *Proc. 12th Ann. Intern. Workshop on Microelectromechanical Systems. IEEE Intern. MEMS '99, Orlando, Florida, (1999) pp. 644-649.*
- [13] V. N. Koinkar, B. Bhushan: Microtribological studies of Al₂O₃, Al₂O₃-TiC, polycrystalline and single-crystal Mn-Zn ferrite and SiC head slider materials. *Wear*, 202 (1996) 110-122.
- [14] K. J. Gabriel, F. Behi, R. Mahadevan, M. Mehregany: In situ friction and wear measurements in integrated polysilicon mechanisms. *Sens. Actuators*, A21-23 (1990) 184-188.
- [15] H. Jost: Lubrication (tribology) education and research – a report on the present position and industry's needs. Her Majesty's Stationery Office, London, (1996).
- [16] F. A. Nichols: What is tribology, anyway? *MRS Bulletin*, 16 (1991) 30-32.
- [17] DIN 50323, Teil 1: Tribologie; Begriffe. Beuth Verlag, Berlin, (1988).
- [18] H. Czichos, K. H. Habig: Tribologie-Handbuch, Reibung und Verschleiß; Systemanalyse, Prüftechnik, Werkstoffe und Konstruktionselemente. Vieweg Verlag, Braunschweig, (1992).

- [19] K.-H. Zum Gahr: *Microstructure and wear of materials*. Elsevier, Tribol. Series 10, Amsterdam, (1987).
- [20] DIN 50320: Verschleiß; Begriffe; Systemanalyse von Verschleißvorgängen; Gliederung des Verschleißgebietes. Beuth Verlag, Berlin, (1979).
- [21] K.-H. Zum Gahr: Reibung und Verschleiß: Ursachen – Arten – Mechanismen. In H. Grewe (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1992) 3-14.
- [22] E. Rabinowicz: *Friction and wear of materials*. John Wiley and Sons, New York, (1965).
- [23] DIN 50323, Teil 3: Tribologie; Reibung; Begriffe, Arten, Zustände, Kenngrößen. Beuth Verlag, Berlin, (1983).
- [24] O. Pigors: *Werkstoffe in der Tribotechnik: Reibung, Schmierung und Verschleißbeständigkeit von Werkstoffen und Bauteilen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1993).
- [25] J. F. Archard: Contact and rubbing of flat surfaces. *J. Appl. Phys.*, 24 (1953) 981-988.
- [26] K.-H. Zum Gahr: Modeling of microstructural effects on abrasive wear. In E. Tenkhoff, O. Vöhringer (eds.): *Microstructure and Mechanical Properties of Materials*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1990) pp. 171-186.
- [27] A. Magnee: Modelization of damage by abrasion. *Wear*, 162-164 (1993) 848-855.
- [28] U. Dworak, H. Olapinski, W. Stannek: Verschleißverhalten keramischer Werkstoffe. *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 54 (1977) 416-419.
- [29] D. Klaffke: Fretting wear of ceramics. *Tribo. Intern.*, 22 (1989) 89-101.
- [30] W. Bundschuh, K.-H. Zum Gahr: Reibung und Verschleiß keramischer Gleitpaarungen bei Festkörperreibung. In K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1989) S. 155-162.
- [31] K.-H. Zum Gahr: Metallische und Keramische Werkstoffe. In K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1989) S. 39-63.
- [32] D. Klaffke: Tribologie keramischer Werkstoffe. In H. Grewe (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1992) S. 53-63.
- [33] M. Woydt: Werkstoffkonzept für den Trockenlauf. *Tribologie + Schmierungs-technik*, 44 (1997) 14-19.
- [34] N. P. Suh: An overview of the delamination theory of wear. *Wear*, 44 (1977) 1-16.
- [35] H. Czichos: *Tribology – a system approach to the science and technology of friction, lubrication and wear*. Elsevier, Amsterdam, (1978).
- [36] K.-H. Zum Gahr: Microtribology. *Interdisc. Sci. Rev.*, 18 (1993) 259-266.
- [37] DIN 50321: Verschleiß-Meßgrößen. Beuth Verlag, Berlin, (1979).
- [38] DIN 50324: Tribologie. Prüfung von Reibung und Verschleiß. Modellversuche bei Festkörpergleitreibung (Kugel-Scheibe-Prüfsystem). Beuth Verlag, Berlin, (1992).

-
- [39] U. Beerschwinger, T. Albrecht, D. Mathieson, R. L. Reuben, S. J. Yang: Wear at microscopic scales and light loads for MEMS applications. *Wear*, 181 (1995) 426-435.
- [40] K. H. Kloos: Technische Verschleißvorgänge in tribologischen Systemen und deren Simulation. In K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1990) S. 29-48.
- [41] O. Marti: Nanotribology: friction on a nanometer scale. *Phys. Scr.*, T49 (1993) 599-604.
- [42] W. Menz: Die LIGA-Technik und ihr Potential für industrielle Anwendungen. In: *KfK Bericht 5238, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe*, (1993) S. 21-30.
- [43] K. Deng, W. H. Ko: A study of static friction between silicon and silicon compounds. *J. Micromech. Microeng.*, 1 (1991) 14-20.
- [44] R. Kaneko: Microtribology today and tomorrow. *Wear*, 168 (1993) 1-5.
- [45] M. Belin: Triboscopy: A new quantitative tool for microtribology. *Wear*, 168 (1993) 7-12.
- [46] O. Marti, J. Colchero: Reibungsmikroskopie. *Phys. Bl.*, 48 [12] (1992) 1007-1009.
- [47] J. Krim: Reibung auf atomarer Ebene. *Spektrum der Wissenschaften*, 12 (1996) 80-85.
- [48] R. Overney, E. Meyer: Tribological investigations using friction force microscopy. *MRS Bulletin*, 18 [5] (1993) 26-34.
- [49] J.-A. Ruan, B. Bhushan: Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy: Part I – General principles and new measurement techniques. *ASME J. Tribol.*, 116 [4] (1994) 378-388.
- [50] M. Binggeli, C. M. Mate: Influence of capillary condensation of water on nanotribology studied by force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 65 [4] (1994) 415-417.
- [51] S. Franzka, K.-H. Zum Gahr: Microtribological studies of unlubricated sliding Si/Si contact in air using AFM/FFM. *Tribol. Lett.*, 2 (1996) 207-220.
- [52] S. Miyake: Potential applications of hard, lubricating coatings to modern triboelements. *Synopses Int. Tribol. Conf. Yokohama*, (1995) 86.
- [53] N. V. Gitis: Microtribology of a magnetic head-disk interface. *Synopses Int. Tribol. Conf. Yokohama*, (1995) 464.
- [54] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel: Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 [1] (1982) 57-61.
- [55] H. K. Wickramasinghe: Raster-Sonden-Mikroskopie. *Spektrum der Wissenschaften*, 12 (1989) 62-70.
- [56] D. W. Pohl: SXM-Rastermikroskopie für x-beliebige Oberflächeneigenschaften. *Phys. Bl.*, 47 [6] (1991) 517-520.
- [57] C. Hamann, M. Hietschold: *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. Akademie-Verlag GmbH, Berlin, (1991).

- [58] Y. Kuk, P. J. Silverman: Scanning tunneling microscope instrumentation. *Rev. Sci. Instrum.*, 60 [2] (1989) 165-180.
- [59] K. Dransfeld: Atomare Bewegungen in der Tunnel- und Kraftmikroskopie. *Phys. Bl.*, 46 [8] (1990) 307-312.
- [60] D. R. Louder, B. A. Parkinson: Scanning probe microscopy. *Anal. Chem.*, 66 [12] (1994) 84R-105R.
- [61] R. Coratger, V. Sivel, F. Ajustron, J. Beauvillain: Scanning tunneling microscopy and related techniques for surface analysis. *Micron*, 25 [3] (1994) 267-269.
- [62] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56 [9] (1986) 930-933.
- [63] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, (1992).
- [64] D. A. Bonnell: *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*. VCH Publishers, New York, (1993).
- [65] R. Kaneko: Microtribology. *Jpn. J. Tribol.*, 41 [1] (1996) 79-82.
- [66] J. F. Belak: Nanotribology. *MRS Bulletin*, 18 [5] (1993) 15-17.
- [67] S. Granick: Molecular tribology. *MRS Bulletin*, 16 [10] (1991) 33-35.
- [68] H. Remy: *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band 1*, 13. Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, (1970).
- [69] P. Hermann: *Kompendium der allgemeinen und anorganischen Chemie*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, (1982).
- [70] L. Beyer: *Anorganische Chemie – Grundkurs*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1989).
- [71] W. Menz, P. Bley: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. VCH Verlag, Weinheim, (1993).
- [72] K. E. Petersen: Silicon as a mechanical material. *Proc. IEEE*, 70 [5] (1982) 420-457.
- [73] J. B. Angell, S. C. Terry, P. W. Barth: Silicon micromechanical devices. *Sci. Amer.*, 248 [4] (1983) 36-47.
- [74] M. Mehregany, Y.-C. Tai: Surface micromachined mechanisms and micromotors. *J. Micromech. Microeng.*, 1 (1991) 73-85.
- [75] M. Esashi: Silicon micromachining and micromachines. *Wear*, 168 (1993) 181-187.
- [76] A. Smakula: *Einkristalle – Wachstum, Herstellung und Anwendung*. Springer-Verlag, Berlin, (1962).
- [77] *CD Römpp Chemie Lexikon*. Thieme-Verlag, Stuttgart, (1995).
- [78] W. A. Brantley: Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices. *J. Appl. Phys.*, 44 [1] (1973) 534-535.
- [79] Sirotnin, Shoskolskaya: *Grundlagen der Kristallphysik*. (in russisch), Moskau, (1975).

-
- [80] B. Bhushan, V. N. Koinkar: Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 64 [13] (1994) 1653-1655.
- [81] B. Bhushan: *Handbook of micro/nanotribology*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, (1999).
- [82] B. Bhushan, A. V. Kulkarni, W. Born, J. T. Wyrobek: Nano/picoindentation measurement using a capacitive transducer system in atomic force microscopy. *Philos. Mag.*, 74 (1996) 1117-1128.
- [83] B. Bhushan, V. N. Koinkar: Tribological studies of silicon for magnetic recording applications. *J. Appl. Phys.*, 75 [10] (1994) 5741-5746.
- [84] A. Suzuki, H. Ashida, N. Furui, K. Mameno, H. Matsunami: Thermal oxidation of SiC and electrical properties of Al-SiO₂-SiC MOS structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 (1982) 579-585.
- [85] D. S. Harding, W. C. Oliver, G. M. Pharr: Cracking during nanoindentation and its use in the measurement of fracture toughness. *MRS Symp. Proc.*, 356 (1995) 663-668.
- [86] G. M. Pharr, D. S. Harding, W. C. Oliver: Measurement of fracture toughness in thin films and small volumes using nanoindentation methods. In M. Nastasi, D. M. Parkin, H. Gleiter (eds.): *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1993) 449-461.
- [87] I. J. McCollm: *Ceramic Hardness*. Plenum Press, New York, (1990).
- [88] E. R. Weppelmann, J. S. Field, M. V. Swain: Observation, analysis, and simulation of the hysteresis of silicon using ultra-micro-indentation with spherical indentors. *J. Mat. Res.*, 8 [4] (1993) 830-840.
- [89] A. Lösche (Hrsg.): *Grimsehl – Lehrbuch der Physik Band 4: Struktur der Materie*. BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, (1988).
- [90] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner: Chemical and electronic structure of the SiO₂/Si interface. *Mat. Sci. Rep.*, 1 (1986) 65-160.
- [91] M. Grundner, H. Jacob: Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by x-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss-spectroscopy. *Appl. Phys.*, A 39 (1986) 73-82.
- [92] R. H. Doremus: Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica. *J. Phys. Chem.*, 80 [16] (1976) 1773-1775.
- [93] K. Schade: *Halbleitertechnologie. Band 1: Mechanische und chemische Kristallbearbeitung, Schichtherstellung*. VEB Verlag Technik, Berlin, (1981).
- [94] C. Wagner: Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperatures. *J. Appl. Phys.*, 29 [9] (1958) 1295-1297.
- [95] B. E. Deal, A. S. Grove: General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J. Appl. Phys.*, 36 [12] (1965) 3770-3778.

- [96] F. J. Grunthaler, P. J. Grunthaler, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjian, A. Madhukar: High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy as a probe of local atomic structure: Application to amorphous SiO₂ and the Si-SiO₂ interface. *Phys. Rev. Lett.*, 43 [22] (1979) 1683-1686.
- [97] J. Halbritter: ARXPS analysis of Si-SiO₂ interfaces. In C. R. Helms, B. E. Deal (eds.): *The Physics and Chemistry of SiO₂ and Si-SiO₂-interface*. Plenum Press, New York, (1988) pp. 227-233.
- [98] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, J. Bevk: Si→SiO₂ transformation: Interfacial structure and mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 59 [2] (1987) 213-216.
- [99] G. Hollinger, F. J. Himpsel: Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission. *Appl. Phys. Lett.*, 44 [1] (1984) 93-95.
- [100] P. A. Thiel, T. Madey: The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. *Surf. Sci. Rep.*, 7 (1987) 211-385.
- [101] N. Yabumoto: Analysis of moisture adsorbed on surface. *Jpn. J. Tribol.*, 40 [6] (1995) 529-537.
- [102] H.-P. Boehm: Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen. *Angew. Chem.*, 78 [12] (1966) 617-628.
- [103] M. L. Hair: Hydroxyl groups on silica surface. *J. Non-Crystalline Solids*, 19 (1975) 299-309.
- [104] N. N.: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. 8. Auflage: System-Nr. 15 Silicium; Teil B. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, (1959).
- [105] Y. J. Stockmann, S. Ullmann-Pabst, G. Kleist, R. W. Steinbach, H. Nickel: Mechanische Eigenschaften von SiO₂-Schichten auf SiSiC. In R. Telle, P. Quirnbach (Hrsg.): *Korrosion und Verschleiß von keramischen Werkstoffen*. Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG), Aachen, (1994) S. 77-90.
- [106] W. C. Oliver, G. M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mat. Res.*, 7 (1992) 1564-1583.
- [107] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I. Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9] (1981) 533-538.
- [108] N. N.: *Kundeninformation*. Fa. SICO- Jena GmbH Quarzschmelze, Jena, (1994).
- [109] T. Kato, K. Fukuda: Microhardness testing using AFM and SEM. *Jpn. J. Tribol.*, 40 [3] (1995) 161-169.
- [110] N. Ohmae, M. Tagawa: *Microtribology*. *Jpn. J. Tribol.*, 37 [3] (1992) 245-254.
- [111] R. K. Iler: *The chemistry of silica*. John Wiley and Sons, New York, (1979).
- [112] H. Scholze: *Glas*. Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [113] J. Rayss, A. Gorgol, W. Podkościelny, J. Widomski, M. Chołyk: Influence of the fused silica surface dehydroxylation on the adhesion of epoxyacrylate protective coatings used for optical fibres. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 12 [3] (1998) 293-303.

- [114] L. T. Zhuravlev: Surface characterisation of amorphous silica – a review of work from the former USSR. *Colloids and Surfaces, A* 74 (1993) 71-90.
- [115] G. Curthoys, V. Y. Davydov, A. V. Kieselev, S. A. Kieselev, B. V. Kuznetsov: Hydrogen bonding in adsorption on silica. *J. Colloid Interface Sci.*, 48 [1] (1974) 58-72.
- [116] J. A. G. Taylor, J. A. Hockey, B. A. Pethica: The silica-water interface. *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 5 (1965) 133-140.
- [117] A. Petzold (Hrsg.): *Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1991).
- [118] T. Kosugi, H. Ishii, Y. Arita: Effects of hydrogenation of hydrogen termination of p⁺-silicon (100) surfaces by hydrofluoric acid. *J. Vac. Sci. Technol.*, A 15 [1] (1997) 127-131.
- [119] J. Bauer, G. Drescher, M. Illig: Surface tension, adhesion and wetting of materials for photolithographic process. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 14 [4] (1996) 2485-2492.
- [120] L. Li, H. Bender, G. Zou, P. W. Mertens, M. A. Meuris, M. M. Heyns: Improvement of high-temperature water rinsing and drying for HF-last wafer cleaning. *J. Electrochem. Soc.*, 143 [1] (1996) 233-237.
- [121] P. Wecht: *Feuerfest-Siliciumcarbid*. Springer-Verlag, Berlin, (1977).
- [122] E. G. Acheson: Carbon Silicide. *Brit. Pat.* 17911, (1892).
- [123] A. R. Verma, P. Krishna: *Polymorphism and polytypism in crystals*. John Wiley and Sons, New York, (1966).
- [124] H. N. Baumann: Relationship of alpha and beta silicon carbide. *J. Electrochem. Soc.*, 99 (1952) 109-114.
- [125] E. D. Whitney: Polymorphism in silicon carbide. *Nature*, 199 (1963) 278-280.
- [126] W. F. Knippenberg: Growth phenomena in silicon carbide. *Philips Res. Repts.*, 18 (1963) 161-274.
- [127] A. H. Gomes de Mesquita: Polytypism in silicon carbide. *J. Cryst. Growth*, 3/4 (1968) 747-750.
- [128] P. A. Kistler-DeCoppi, W. Richarz: Phase transformation and grain growth in silicon carbide powders. *Int. J. High Technology Ceramics*, 2 (1986) 99-113.
- [129] L. S. Ramsdell: Studies on silicon carbide. *Amer. Min.*, 32 (1947) 64-82.
- [130] L. Muehlhoff, W. J. Choyke, M. J. Bozack, J. T. Yates, Jr.: Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$). *J. Appl. Phys.*, 60 [8] (1986) 2842-2853.
- [131] J. M. Powers, G. A. Somorjai: The surface oxidation of alpha-silicon carbide by O₂ from 300 to 1373K. *Surf. Sci.*, 244 (1991) 39-50.
- [132] W. S. Coblenz: Elastic moduli of boron-doped silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1975) 530-531.
- [133] J. S. Goela, M. A. Pickering, R. L. Taylor, B. W. Murray, A. Lompadó: Properties of chemical vapor deposited silicon carbide for optics applications in severe environments. *Appl. Opt.* 30 (1991) 3166-3175.

- [134] M. Yarhamadi: Gefüge und mechanische Eigenschaften von SiC-Werkstoffen. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, (1985).
- [135] S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama, F. Wakai: The Poisson's ratio of engineering ceramics at elevated temperatures. *J. Mat. Sci. Lett.*, 10 (1991) 282-284.
- [136] E. Schreiber, N. Soga: Elastic constants of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 342.
- [137] H. E. Rosinger, I. G. Richie, A. J. Shillinglaw: Systematic study of the room temperature elastic moduli of silicon carbide. *Mat. Sci. Eng.*, 16 (1974) 143-154.
- [138] T. W. Scharf, J. A. Barnard: Nanotribology of ultrathin a:SiC/SiC-N overcoats using a depth sensing nanoindentation multiple sliding technique. *Thin Solid Films*, 308-309 (1997) 340-344.
- [139] S. Sundararajan, B. Bhushan: Micro/nanotribological studies of polysilicon and SiC films for MEMS applications. *Wear*, 217 (1998) 251-261.
- [140] B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz (eds.): Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry: 5th Edition Vol. A 23 Refractory ceramics to silicon carbide. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1993).
- [141] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger: Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften. *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.*, 28 (1997) 59-76.
- [142] B. Bhushan, B. K. Gupta, M. H. Azarian: Nanoindentation, microscratch, friction and wear studies of coatings for contact recording applications. *Wear*, 181-183 (1995) 743-758.
- [143] I. Lauer mann, R. Memming, D. Meissner: Electrochemical properties of silicon carbide. *J. Electrochem. Soc.*, 144 [1] (1997) 73-80.
- [144] U. Eberl: Siliziumkarbid und Diamant-Elektronik bei 600 Grad Celsius. *Phys. Bl.*, 49 [10] (1993) 868.
- [145] H. Knoch, J. Kracker: Gesintertes Siliciumcarbid. *Ber. DKG*, 5 (1987) 159-163.
- [146] K. G. Nickel: Corrosion of non-oxide ceramics. *Ceram. Int.*, 23 (1997) 127-133.
- [147] M. N. Rahaman, L. C. de Jonghe: Angle-resolved XPS analysis of oxidized polycrystalline SiC surfaces. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [5] (1987) 782-785.
- [148] E. Gugel, H. W. Hennieke, P. Schuster: Zur Bildung der SiO₂-Schicht auf SiC. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 46 (1969) 481-485.
- [149] C. E. Ramberg, G. Cruciani, K. E. Spear, R. E. Tressler: Passive oxidation of high-purity silicon carbide from 800° to 1100°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 2897-2911.
- [150] J. Schlichting: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff; Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten. Teil I: *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 56 [8] (1979) 196-200; Teil II: *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 56 [9] (1979) 256-261.
- [151] N. S. Jacobson: Corrosion of silicon based ceramics in combustion environments. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [1] (1993) 3-28.
- [152] J. A. Costello, R. E. Tressler: Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I. In dry oxygen. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 674-681.

- [153] Z. Zheng, K. E. Spear, R. E. Tressler: Oxidation of single-crystal silicon carbide. Part I: Experimental studies. *J. Electrochem. Soc.*, 137 [3] (1990) 854-858.
- [154] Z. Zheng, R. E. Tressler, K. E. Spear: Oxidation of single-crystal silicon carbide. Part II: Kinetic model. *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2812-2816.
- [155] R. G. Munro, S. J. Dapkunas: Corrosion characterization of silicon carbide and silicon nitride. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 98 (1993) 607-631.
- [156] B. Hornetz, H. J. Michel, J. Halbritter: ARXPS studies of SiO₂-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single-crystal Si-(001) and C-(00 $\bar{1}$) interfaces. *J. Mat. Res.*, 9 [12] (1994) 3088-3094.
- [157] P. S. Wang, S. M. Hsu, T. N. Wittberg: Oxidation kinetics of silicon carbide whiskers studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mat. Sci.*, 26 (1991) 1655-1658.
- [158] V. A. Lavrenko, S. Jonas, R. Pampuch: Petrographic and x-ray identification of phases formed by oxidation of silicon carbide. *Ceram. Int.*, 7 [2] (1981) 75-76.
- [159] R. Pampuch, W. Ptak, S. Jonas, J. Stoch: Formation of ternary SiOC-phase(s) during oxidation of SiC. In P. Vincenzini (ed.): *Energy and Ceramics. Mat. Sci. Monogr. 6*, Elsevier, Amsterdam, (1980) 435-448.
- [160] J. Schlichting: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten. Teil I. *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 56 [8] (1979) 196-200.
- [161] L. U. Ogbuji: Effect of Oxide Devitrification on Oxidation Kinetics of SiC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [6] (1997) 1544-1550.
- [162] J. Li, P. Eveno, A. M. Huntz: Oxidation of SiC. *Werkstoffe und Korrosion*, 41 (1990) 716-725.
- [163] P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, I. B. Cutler: Oxidation of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [12] (1959) 613-616.
- [164] R. E. Tressler: High-temperature stability of non-oxide structural ceramics. *MRS Bulletin*, 18 [9] (1993) 58-63.
- [165] R. R. Sickafoose Jr.: Active gaseous corrosion of porous Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [2] (1993) 316-324.
- [166] J. Mlynek, J. Colchero, O. Marti: Combined scanning force and friction microscopy. *Nanotechnology*, 1 (1990) 141-144.
- [167] A. J. den Boef: The influence of lateral forces in scanning force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 62 [1] (1991) 88-92.
- [168] S. Grafström, J. Ackermann, T. Hagen, R. Neumann, O. Probst: Analysis of lateral force effects on the topography in scanning force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 12 [3] (1994) 1558-1564.
- [169] S. Grafström, M. Neitzert, T. Hagen, J. Ackermann, R. Neumann, O. Probst, M. Wörtge: The role of topography and friction for the image contrast in lateral force microscopy. *Nanotechnology*, 4 (1993) 143-151.

- [170] B. K. Annis, D. F. Pedraza: Effect of friction on atomic force microscopy of ion implanted highly oriented pyrolytic graphite. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 11 [5] (1993) 1759-1765.
- [171] H. Ishigaki, R. Nagata, M. Iwasa: Effect of adsorbed water on friction of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide at slow speed sliding. *Wear*, 121 (1988) 107-116.
- [172] K. Mizuhara, S. M. Hsu: Tribochemical reaction of oxygen and water on silicon surfaces. In D. Dowson, C. M. Taylor, T. H. C. Childs, M. Godet, G. Dalmaz (eds.): *Wear Particles*. Elsevier, New York, (1992) 323-328.
- [173] B. Zimmerlin, K.-H. Zum Gahr: Sliding wear of SiC-C-composite materials. In M. Kozma (ed.): *Proc. 6th Intern. Congress on Tribology, Eurotrib '93, Budapest, Hungary, Intern. Tribology Council Hungarian Scientific Society of Mechanical Engineers, Vol. 3* (1993) pp. 46-51.
- [174] R. Blattner, K.-H. Zum Gahr: Analyse von Schädigungsmechanismen an tribologisch beanspruchter SiC-Keramik. *DVM-Bericht 518 Bauteilversagen durch Mikrodefekte*, (1998) 185-189.
- [175] T. E. Fischer, H. Tomizawa: Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride. *Wear*, 105 (1985) 29-45.
- [176] T. E. Fischer, H. Liang, W. M. Mullins: Tribochemical lubricious oxides on silicon nitride. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 140 (1989) 339-344.
- [177] R. Blattner, K.-H. Zum Gahr: Einfluß von Luftfeuchte und Werkstoffgefüge auf das tribologische Verhalten von Siliciumcarbid-Keramik unter einsinniger Gleitbeanspruchung. *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.*, 31 (2000) 142-151.
- [178] J. Takadoum, Z. Zsiga, C. Roques-Carmes: Wear mechanism of silicon carbide: new observations. *Wear*, 174 (1994) 239-242.
- [179] S. Sasaki: The effects of surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride. *Wear*, 134 (1989) 185-200.
- [180] M. Zimmermann, M. Rombach, R. Blattner, K.-H. Zum Gahr, R. Schicktanz, J. Greim, A. Kühl: Schädigungsmechanismen beim Gleitverschleiß von SiC. In F. Aldinger, D. Munz (Hrsg.): *Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Werkstoffe – Verfahren – Anwendung*, 15 [1] (2000) 183-195.
- [181] E. Zanoria, S. Danyluk, M. McNallan: Effect of length, diameter and population density of tribological rolls on friction between self-mated silicon. *Wear*, 181-183 (1995) 784-789.
- [182] B. Bhushan: Nanoscale tribophysics and tribomechanics. *Wear*, 225-229 (1999) 465-492.
- [183] E. Meyer, R. Lüthi, L. Howald, M. Bammerlin, M. Guggisberg, H.-J. Güntherodt, L. Scandella, J. Gobrecht, A. Schumacher, R. Prins: Friction force spectroscopy. In B. N. J. Persson, E. Tosatti (eds.): *Physics of Sliding Friction*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1996) pp. 349-367.

-
- [184] V. N. Koinkar, B. Bhushan: Effect of scan size and surface roughness on microscale friction measurements. *J. Appl. Phys.*, 81 [6] (1997) 2472-2479.
- [185] V. N. Koinkar, B. Bhushan: Scanning and transmission electron microscopies of single-crystal silicon microworn / machined using atomic force microscopy. *J. Mat. Res.*, 12 (1997) 3219-3224.
- [186] X. Zhao, B. Bhushan: Material removal mechanisms of single-crystal silicon on nanoscale and at ultralow loads. *Wear*, 223 (1998) 66-78.
- [187] T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, L. Ley: Nanometerscale modification of the tribological properties of Si(100) by scanning force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 66 [19] (1995) 2499-2501.
- [188] M. Binggeli, C. M. Mate: Influence of water vapor on nanotribology studied by friction force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 13 [3] (1995) 1312-1315.
- [189] S. Venkatesan, B. Bhushan: The sliding friction and wear behavior of single-crystal, polycrystalline and oxidized silicon. *Wear*, 171 (1994) 25-32.
- [190] J.-A. Ruan, B. Bhushan: Atomic-scale and microscale friction studies of graphite and diamond using friction force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 76 [9] (1994) 5022-5035.
- [191] D. E. Kim, N. P. Suh: Frictional behaviour of extremely smooth and hard solids. *Wear*, 162-164 (1993) 873-879.
- [192] H.-C. Wong, N. Umehara, K. Kato: The effect of surface roughness on friction of ceramics sliding in water. *Proc. Int. Tribol. Conf.*, Yokohama, (1995) 457-462.
- [193] H.-C. Wong, N. Umehara, K. Kato: The effect of surface roughness on friction of ceramics sliding in water. *Wear*, 218 (1998) 237-243.
- [194] M. Scherge, X. Li, J. A. Schaefer: The effect of water on friction of MEMS. *Tribol. Lett.*, 6 (1999) 215-220.
- [195] J. Freund, J. Halbritter, J. K. H. Hörber: How dry are dried samples? Water adsorption measured by STM. *Microsc. Res. Tech.*, 44 (1999) 327-338.
- [196] M. Heim: Elektrische Leitfähigkeit oberflächenadsorbierter Wasserschichten und deren Anwendung zur Rastertunnelmikroskopie von Isolatoren und biologischen Molekülen. Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität, München, (1998).
- [197] F. M. Fowkes: Ideal two-dimensional solutions. III. Penetration of hydrocarbons in monolayers. *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1863-1866.
- [198] R. Kaneko, S. Umemura, M. Hirano, Y. Andoh, T. Miyamoto, S. Fukui: Recent progress in microtribology. *Wear*, 200 (1996) 296-304.
- [199] D. R. Lide (ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, (1996).
- [200] G. M. Renlund, S. Prochazka, R. H. Doremus: Silicon oxycarbide glasses: Part II Structure and properties. *J. Mat. Res.*, 6 [12] (1991) 2716-2734.
- [201] H.-H. Behncke: Kraft-Eindringtiefe-Verfahren. Wie vergleichbar sind Härtewerte? *VDI-Berichte*, 1194 (1995) 33-46.

- [202] D. Dietrich, B. Rother: Last-Eindringtiefe-Messung. *Materialprüfung*, 37 (1995) 416-420.
- [203] M. Doerner, W. Nix: A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mat. Res.*, 1 (1986) 601-609.
- [204] C. Scheer, J. Olaf: Experimentelle Mikroindruckuntersuchungen zur Analyse der mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen. IWM-Bericht, Freiburg, (1993).
- [205] DIN 50133: Härteprüfung nach Vickers. Prüfkraftbereich: 1,96 bis 49 N (Kleinlastbereich). Beuth Verlag, Berlin, (1972).
- [206] VDI/VDE 2616: Härteprüfung an metallischen Werkstoffen. Beuth Verlag, Berlin, (1991).
- [207] A. W. Adamson, A. P. Gast: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. John Wiley and Sons, New York, (1997).
- [208] F. A. L. Dullien: *Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, New York, (1979).
- [209] D. H. Kaelble: *Physical Chemistry of Adhesion*. John Wiley and Sons, New York, (1971).
- [210] D. Li, F. Y. H. Lin, A. W. Neumann: Effect of corrugations of the three-phase line on the drop size. *J. Colloid Interface Sci.*, 142 [1] (1991) 224-235.
- [211] F. Y. H. Lin, D. Li, A. W. Neumann: Effect of surface roughness on the dependence of contact angles on drop size. *J. Colloid Interface Sci.*, 159 [1] (1993) 86-95.
- [212] R. J. Good, M. N. Koo: The effect of drop size on contact angle. *J. Colloid Interface Sci.*, 71 [2] (1979) 283-292.
- [213] T. Young. In G. Peacock (ed.): *Miscellaneous Works*, 1, Murray, London, (1855).
- [214] M. Henzler, W. Göpel, C. Ziegler: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, Stuttgart, (1991).
- [215] G. Meyer, N. M. Amer: Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 57 [20] (1990) 2089-2091.
- [216] W. Beitz, K.-H. Küttner (Hrsg.): *Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [217] T. J. Senden, W. A. Ducker: Experimental determination of spring constants in atomic force microscopy. *Langmuir*, 10 [4] (1994) 1003-1004.
- [218] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, P. K. Hansma: A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 64 [2] (1993) 403-405.
- [219] L. Reimer, G. Pfefferkorn: *Raster-Elektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, Berlin, (1973).
- [220] W. Schäfer, G. Terlecki: *Halbleiterprüfung – Licht- und Rasterelektronenmikroskopie*. Hüting-Verlag, Heidelberg, (1986).

-
- [221] DIN 4762: Oberflächenrauheit; Begriffe, Oberfläche und ihre Kenngrößen. Beuth Verlag, Berlin, (1989).
- [222] DIN 4768: Ermittlung der Rauheitskenngrößen R_a , R_z , R_{max} mit elektrischen Tastschnittgeräten, Begriffe, Meßbedingungen. Beuth Verlag, Berlin, (1990).
- [223] N. A. Burnham, R. J. Colton, H. M. Pollock: Interpretation of force curves in force microscopy. *Nanotechnology*, 4 (1993) 64-80.
- [224] U. Hartmann: Theory of non-contact force microscopy. In R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (eds.): *Scanning Tunneling Microscopy III*. Springer Series in Surface Science, Bd. 29 (1994) 293-360.
- [225] L. Olsson, P. Tengvall, R. Wigren, R. Erlandsson: Interaction forces between a tungsten tip and methylated SiO_2 surfaces studied with scanning force microscopy. *Ultramicroscopy*, 42-44 (1992) 73-79.
- [226] G. S. Blackman, C. M. Mate, M. R. Philpott: Interaction forces of a sharp tungsten tip with molecular film on silicon surface. *Phys. Rev. Lett.*, 65 [18] (1990) 2270-2273.
- [227] T. Thundat, X.-Y. Zheng, G. Y. Chen, S. L. Sharp, R. J. Warmack, L. J. Schowalter: Characterization of atomic force microscope tips by adhesion force measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 63 [15] (1993) 2150-2152.
- [228] T. Thundat, X.-Y. Zheng, G. Y. Chen, R. J. Warmack: Role of relative humidity in atomic force microscopy imaging. *Surf. Sci. Lett.*, 294 (1993) L939-L943.
- [229] J. Hu, X.-D. Xiao, D. F. Ogletree, M. Salmeron: Atomic scale friction and wear of mica. *Surf. Sci.*, 337 (1995) 358-370.
- [230] Y. Sugawara, M. Ohta, T. Konishi, S. Morita, M. Suzuki, Y. Enomoto: Effects of humidity and tip radius on the adhesive force measured with atomic force microscopy. *Wear*, 168 (1993) 13-16.
- [231] R. J. Warmack, X.-Y. Zheng, T. Thundat, D. P. Allison: Friction effects in the deflection of atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.*, 65 [2] (1994) 394-399.
- [232] B. Bhushan, V. N. Koinkar, J. Ruan: Microtribology of magnetic media. *Proc. Inst. Mech. Engrs., Part J: J. Eng. Tribol.*, 208 [J1] (1994) 17-29.
- [233] M. Binggeli, R. Christoph, H.-E. Hintermann, C. M. Mate: Nanotribology at the solid-liquid interface under controlled conditions. In B. N. J. Persson, E. Tosatti (eds.): *Physics of Sliding Friction*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1996) pp. 415-431.
- [234] S. Grafström, J. Ackermann, T. Hagen, R. Neumann, O. Probst: Analysis of lateral force effects on the topography in scanning force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 12 [3] (1994) 1559-1564.
- [235] A. G. Khurshudov, K. Kato, H. Koide: Wear of the AFM diamond tip sliding against silicon. *Wear*, 203-204 (1997) 22-27.

- [236] S. Sundararajan, B. Bhushan: Micro/nanotribology of ultra-thin hard amorphous carbon coatings using atomic force/friction force microscopy. *Wear*, 225-229 (1999) 678-689.
- [237] J. Greim: Gesintertes Siliciumcarbid für hochbeanspruchte Komponenten in der Lager- und Dichtungstechnik. VDI-Bericht Nr. 1331, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1997) S. 153-159.
- [238] H. Knoch, M. Fundus: Sintered silicon carbide with defined porosity for sliding wear applications. In I. Birkby (ed.): *Ceramic Technology International*. Stirling Publications Ltd., London, (1994) pp. 59-63.
- [239] J. Greim, M. Fundus: Tribologisch optimiertes SSiC. *Δp Das moderne Pumpenmagazin*, 2 [1] (1995) 54-57.
- [240] S. T. Pantelides: *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces*. Pergamon, New York, (1978).
- [241] J. Halbritter: Model of Si-SiO₂ interfaces based on ARXPS measurements. *J. Mat. Res.*, 3 [3] (1988) 506-513.
- [242] K. Christensen, R. Helbig: Anisotropic oxidation of 6H-SiC. *J. Appl. Phys.*, 79 [6] (1996) 3276-3281.
- [243] M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe: Angle-resolved XPS analysis of oxidized polycrystalline SiC surfaces. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [5] (1987) 782-785.
- [244] A. K. Bhattacharaya, W. E. Nix: Finite element simulation of indentation experiments. *Int. J. Solids Struct.*, 24 (1988) 881-891.
- [245] R. D. Carnahan: Elastic properties of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 223-224.
- [246] D. Tabor: *The Hardness of Metals*. Clarendon Press, Oxford, (1951).
- [247] K. L. Johnson: *Contact mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [248] H. Gao, C.-H. Chiu, J. Lee: Elastic contact versus indentation modeling of multilayered materials. *Int. J. Solids Struct.*, 29 (1992) 2471-2492.
- [249] N. N.: Fused quartz products technical data. General catalog, [4] (1985) 7705-7725.
- [250] *Metals Handbook: 9th Edition, Vol. 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*. Am. Soc. Metals, Metals Park OH, (1979) 796-797.
- [251] Hütte: Die Grundlage der Ingenieurwissenschaften, 29. Auflage. In H. Czichos (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [252] U. D. Schwarz, H. Bluhm, H. Hölscher, W. Allers, R. Wiesendanger: Friction in the low load regime: Studies on the pressure and direction dependence of frictional forces by means of friction force microscopy. In B. N. J. Persson, E. Tosatti (eds.): *Physics of Sliding Friction*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1996) pp. 369-402.

- [253] N. A. Burnham, A. J. Kulik, F. Oulevey, C. Mayencourt, D. Gourdon, E. Dupas, G. Gremaud: A Beginner's guide to LPM materials properties measurements, Part I: Conceptual aspects. In B. Bhushan (ed.): *Micro/Nanotribology and its Applications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1997) pp. 421-438.
- [254] D. Maugis: Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model. *J. Colloid Interface Sci.*, 150 [1] (1992) 243-269.
- [255] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov: Effect of contact deformation on the adhesion of particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 53 [2] (1975) 314-326.
- [256] K. Pöhlmann, K.-H. Zum Gahr: AFM-Untersuchungen zu adhäsiven Wechselwirkungen an einkristallinem Si und voroxidiertem SiC in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.*, 31 (2000) 280-289.
- [257] A. Fogden, L. R. White: Contact elasticity in the presence of capillary condensation. I. The nonadhesive Hertz problem. *J. Colloid Interface Sci.*, 138 (1990) 414-430.
- [258] A. Dupré: *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Paris, (1869).
- [259] S. R. Cohen: An evaluation of the use of the atomic force microscope for studies in nanomechanics. *Ultramicroscopy*, 42-44 (1992) 66-72.
- [260] S. Brunauer, D. L. Kantro, C. H. Weise: The surface energy of amorphous silica and hydrous amorphous silica. *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 1483-1496.
- [261] B. Janczuk, A. Zdziennicka: A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements. *J. Mat. Sci.*, 29 (1994) 3559-3564.
- [262] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik – Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- [263] E. Hornbogen: Trockene Reibung. In K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1989), S. 49-64.
- [264] R. J. Good: Intermolecular and Interatomic Forces. In R. L. Patrick (ed.): *Treatise on Adhesion and Cohesion*. Vol. 1. Marcel Dekker, New York, (1967) pp. 9-68.
- [265] K. Pöhlmann, K.-H. Zum Gahr: Mikrotribologische Untersuchungen an einkristallinem SiC nach thermischer Oxidationsbehandlung. *Z. Metallkd.*, 91 [7] (2000) 544-551.
- [266] Q. Dai, J. Hu, M. Salmeron: Adsorption of water on NaCl (100) surfaces: Role of atomic steps. *J. Phys. Chem., B* 101 (1997) 1994-1998.
- [267] D. Beaglehole, H. K. Christenson: Vapor adsorption on mica and silicon: Entropy effects, layering, and surface forces. *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3395-3403.
- [268] D. A. Grigg, P. E. Russel: Tip-sample forces in scanning probe microscopy in air and vacuum. *J. Vac. Sci. Technol., A* 10 (1992) 680-683.
- [269] J. Hu, X.-D. Xiao, D. F. Ogletree, M. Salmeron: Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution. *Science*, 268 (1995) 267-269.

- [270] N. Patel, M. C. Davis, M. Lomas, C. J. Roberts, C. J. B. Tendler, M. W. Williams: STM of insulators with the probe in contact with an aqueous layer. *J. Phys. Chem., B* 101 (1997) 5138-5142.
- [271] L. Xu, A. Lio, J. Hu, D. F. Ogletree, M. Salmeron: Wetting and capillary phenomena of water on mica. *J. Phys. Chem., B* 102 [3] (1998) 540-548.
- [272] J. L. Hutter, J. Bechhoefer: Calibration of atomic-force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.*, 64 [7] (1993) 1868-1873.
- [273] J. L. Hutter, J. Bechhoefer: Manipulation of van der Waals forces to improve image resolution in atomic-force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 73 [9] (1993) 4123-4129.
- [274] C. Girard, D. van Labeke, J. M. Vigoureux: Van der Waals force between a spherical tip and a solid surface. *Phys. Rev.*, B 40 [18] (1989) 12133-12139.
- [275] F. O. Goodman, N. Garcia: Roles of the attractive and repulsive forces in atomic-force microscopy. *Phys. Rev.*, B 43 [6] (1991) 4728-4731.
- [276] F. M. Orr, L. E. Scriven, A. P. Rivas: Pendular rings between solids: meniscus properties and capillary force. *J. Fluid. Mech.*, 67 [4] (1975) 723-742.
- [277] D. M. Liu, Y. F. Lu, Y. Yuan, W. J. Wang, T. S. Low, T. S. Wee, K. T. Chang, J. K. Goh: Laser-induced deformation on hard disk surface. *Appl. Surf. Sci.*, 138-139 (1999) 482-488.
- [278] A. C. Tam, J. Brannon, P. Baumgart, I. K. Pour: Laser texturing of glass disk substrates. *IEEE Trans. Magnetics*, 33 [5] (1997) 3181-3183.
- [279] S. Franzka: Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Reibung von Silicium- und Al_2O_3 -Einkristalloberflächen im Kontakt mit Silicium. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) und Schriftenreihe des Instituts für Keramik im Maschinenbau, IKM 027, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, (1999).
- [280] I. P. Hayward, I. L. Singer, L. E. Seitzman: Effect of roughness on the friction of diamond on CVD diamond coatings. *Wear*, 157 (1992) 215-227.
- [281] B. Bhushan, A. V. Kulkarni: Effect of load on microscale friction measurements. *Thin Solid Films*, 278 (1996) 49-56.
- [282] E. Weppelmann: Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Randschichten keramischer Werkstoffe und Schichtsystemen unter mechanischer Beanspruchung durch Eindruckversuche. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, (1996).
- [283] B. Bhushan, S. Sundararajan: Micro/nanoscale friction and wear mechanisms of thin films using atomic force and friction force microscopy. *Acta mater.*, 46 (1998) 3793-3804.
- [284] K. Pöhlmann, B. Bhushan, K.-H. Zum Gahr: Effect of thermal oxidation on indentation and scratching of single-crystal silicon carbide on microscale. *Wear*, 237 (2000) 116-128.