

**Nanotribologische Untersuchungen  
an Dünnschicht-Manganaten:  
Phononische Beiträge zur Reibung  
auf der Nanometerskala**

DISSERTATION

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
„Doctor rerum naturalium“  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

im Promotionsprogramm PROPHYS  
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

**Hendrik Schmidt**

aus  
Hildesheim

Göttingen 2018



## **Betreuungsausschuss**

Prof. Cynthia Volkert, PhD,  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Konrad Samwer,  
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Marcus Müller,  
Institut für Theoretische Physik, Georg-August-Universität Göttingen

## **Mitglieder der Prüfungskommission**

### Referentin:

Prof. Cynthia Volkert, PhD,  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

### Ko-Referent:

Prof. Dr. Konrad Samwer,  
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

## **Weitere Mitglieder der Prüfungskommission**

Prof. Dr. Christian Jooß,  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Vasily Moshnyaga,  
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

PD Dr. Martin Wenderoth,  
IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Astrid Pundt,  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 16.01.2018



***„Wo kämen wir hin, wenn alle sagten:  
„wo kämen wir hin“, und niemand ginge einmal  
zu schauen, wohin man käme, wenn man ginge?“***

[Kurt Marti]



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>X</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XV</b>
<b>Kapitel 1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>Kapitel 2 Physikalische Grundlagen von Reibungsprozessen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Der Weg von der Makro- zur Nanotribologie .....	5
2.2 Reibung auf der Nanometerskala .....	9
2.2.1 Phononische Beiträge zur Dissipation durch Reibung.....	12
2.2.2 Elektronische Beiträge zur Reibung.....	22
<b>Kapitel 3 Grundlagen der verwendeten Probensysteme &amp; deren   Charakterisierung</b> .....	<b>25</b>
3.1 Kristallstruktur.....	26
3.2 Elektronische Struktur und magnetische Eigenschaften.....	29
3.2.1 Kristallfeldaufspaltung, Jahn-Teller Effekt und Polaronen.....	29
3.2.2 Transportmechanismen und Magnetismus .....	32
3.3 Elektrisches Widerstandsschalten .....	36
3.4 Phasendiagramme der verwendeten Probensysteme .....	38
3.5 Probenherstellung und -charakterisierung.....	40
<b>Kapitel 4 Rasterkraftmikroskopie</b> .....	<b>41</b>
4.1 Funktionsweise und wirkende Kräfte.....	43
4.2 Lateralkraftmikroskopie .....	47
4.3 Leitfähigkeitsmessungen (C-AFM Methode).....	50
4.4 Spektroskopie mit funktionalisierten Spitzen.....	52
<b>Kapitel 5 Ergebnisse</b> .....	<b>57</b>
5.1 Reibung am thermisch-induzierten Phasenübergang einer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ Heterostruktur-Probe .....	58
5.1.1 Struktur .....	58
5.1.2 Makroskopische elektronische und magnetische Eigenschaften.....	60

5.1.3 Oberflächenmorphologie .....	63
5.1.4 Temperaturabhängiges Reibungsverhalten .....	64
5.1.5 Geschwindigkeitsabhängiges Reibungsverhalten .....	72
5.1.6 Detaillierte Reibungsmessung im Bereich $T < T_{crit}$ .....	73
5.1.7 Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen .....	74
5.2 Reibverhalten einer $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht unter elektrischem Widerstandsschalten .....	77
5.2.1 Struktur, elektrische Eigenschaften und Oberflächenmorphologie.....	78
5.2.2 Reibungsänderung durch elektrisch getriebene Widerstandseffekte .....	81
5.2.3 Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen .....	88
5.3 Zusammenfassung der präsentierten Ergebnisse.....	90
<b>Kapitel 6 Diskussion.....</b>	<b>93</b>
6.1 Experimentspezifische Betrachtungen.....	94
6.1.1 Thermische Beiträge zur Reibung.....	94
6.1.2 Widerstandsbetrachtungen unter elektrischem Widerstandsschalten .....	97
6.2 Betrachtung möglicher Dissipationsmechanismen.....	98
6.2.1 Elektronische Beiträge zur Reibung.....	98
6.2.2 Elektrostatische Beiträge zur Reibung.....	102
6.2.3 Einflüsse morphologischer Eigenschaften und elastischer Deformation.....	107
6.3 Phononische Beiträge zur Reibung .....	110
6.3.1 <i>Slip</i> -Puls Modell.....	111
6.3.2 Impact Modell .....	114
6.3.3 Vergleich der präsentierten Modelle .....	120
6.4 Abschließende Betrachtung und Einordnung in die Fachliteratur .....	121
6.4.1 Einordnung in die Literatur .....	122
6.4.2 Offene Fragen.....	124
<b>Kapitel 7 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>127</b>
7.1 Zusammenfassung.....	127
7.2 Ausblick .....	129
<b>Anhang .....</b>	<b>131</b>
A.1 Einflusses elektrostatischer Wechselwirkungen auf den Reibungskoeffizienten.....	131
A.2 Kalibrierung der Oberflächentemperatur im FFM-Experiment .....	133
A.3 Individuelle Reibschleifen aus Kapitel 5.....	135
A.4 Kontaktgeometrie und Cantilever-Analyse zu Abschnitt 5.1 .....	137
A.5 Temperaturabhängige Reibungsmessungen an der $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht....	138



**Literaturverzeichnis.....140**

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Kontakts zwischen zwei makroskopisch glatten Oberflächen mit der scheinbaren Kontaktfläche  $AS$  (links). Betrachtet man den Kontakt mikroskopisch, besteht er aus einer Vielzahl an Unebenheiten (Mitte). Die wahre Kontaktfläche  $AR$  zwischen diesen Unebenheiten ist typischerweise um viele Größenordnungen kleiner als die scheinbare Kontaktfläche  $As$ . In einem idealisierten Kontakt aus einer einzelnen Unebenheit, dem *Single Asperity* Kontakt, ermöglicht das Studium von Reibung an einem punktförmigen Kontakt. Nach [17]..... 8
- Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zu möglichen Beiträgen der Reibung. Neben phononischen Anregungen (a) können bei leitfähigen Materialien auch elektronische Beiträge, bspw. durch Streuung mitgezogener Elektronen (b) und die Bildung von Elektron-Loch-Paaren (c) entstehen. Auf isolierenden oder halbleitenden Materialien können elektrostatische Kräfte (d) die Reibung stark beeinflussen..... 12
- Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des PT-, FK- und FKT-Modells. Nach [31]... 15
- Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Sprungs zwischen zwei Potentialminima (links) und der Energiebarriere als Funktion der Lateralkraft (rechts). Nach [31] und [19]. ..... 17
- Abbildung 3.1: (a) Ideale Struktur perowskitischer Manganate (schematisch). Die Mn-Ionen auf den B-Plätzen sind von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. (b) Vergleich zwischen unverzerrtem Gitter (oben) und Verkippung der Sauerstoffoktaeder bei einem Toleranzfaktor  $t < 1$  (unten). Nach [84]..... 27
- Abbildung 3.2: Modifikationen der idealen, Perowskitstruktur äußern sich in einer rhomboedrischen Struktur für  $0,96 < t < 1$  (links) und ergeben eine orthorhombische Struktur (rechts). Nach [80]..... 28
- Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der fünf 3d-Orbitale des Mn-Ions im oktaedrischen Kristallfeld der  $O_2^{2-}$ -Ionen. Nach [84]. ..... 30
- Abbildung 3.4: Darstellung der energetischen Aufspaltung der 3d-Orbitale eines  $Mn^{3+}$ -Ions durch das oktaedrische Kristallfeld und den Jahn-Teller Effekt (schematisch)..... 31
- Abbildung 3.5: Skizzierter Mechanismus des Doppelaustauschs. Der Elektronentransfer erfolgt durch gleichzeitiges Springen eines eg-Elektrons von einem  $Mn^{3+}$  in das p-Orbital des  $O_2^{2-}$  und einem dortigen Elektron zum benachbarten  $Mn^{4+}$ . ..... 33
- Abbildung 3.6: Superaustausch (schematisch). Das Hüpfen ist bei paralleler Ausrichtung aufgrund des Pauli-Prinzips verboten (links). Bei antiparalleler Ausrichtung der t<sub>2g</sub>-Spins ist ein kinetischer Energiegewinn über virtuelle Hüpfprozesse möglich (rechts). Nach [84]. ..... 35

Abbildung 3.7: LSMO und LCMO Phasendiagramme. Die für diese Abhandlung relevanten Phasen sind farblich gekennzeichnet. Beide Phasendiagramme zeigen jeweils den magnetischen (paramagnetisch: PM, verkantet antiferromagnetisch: CAF, A-Typ antiferromagnetisch: AF; ferromagnetisch: FM, phasensepariert: PS, ladungsgeordnet: CO) und elektronischen Zustand (isolierend: I; metallisch: M). Nach [122–124].....	39
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops und Darstellung der Funktionsweise des Kontakt-Modus (Einschub-Bild), in dem auf eine Konstante Verbiegung des Cantilevers bzw. Normalkraft geregelt wird, um die Topographie der Probe abzubilden.	44
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung einer Kraft-Abstands-Kurve (blau) – zusammengesetzt aus Annäherungs- und Rückzugskurve – zusammen mit der zwischen Spitze und Probe auftretenden Wechselwirkungskraft (grün) und einer Illustration der Verbiegung des Cantilevers durch die auftretenden, anziehenden bzw. Abstoßenden Kräfte (rechts).....	45
Abbildung 4.3: Der Einfluss der Topographie auf das Reibungssignal lässt sich minimieren, wie hier schematisch anhand des Auslenkungswinkels des Cantilevers gezeigt: (a) Hinweg (b) Rückweg (c) Differenz der Signale von Hin- und Rückweg.....	48
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise der C-AFM-Methode. Zwischen leitfähigem Cantilever und Probe fließt ein Strom, der detektiert wird. Aufgrund der stark asymmetrischen Kontaktierung ist die Leitfähigkeit in erster Linie durch den Widerstand zwischen Spitze und Probe bestimmt, wodurch die aufgezeichneten Stromkarten in guter Näherung auch als qualitative Leitfähigkeits-karten betrachtet werden können. Nach [113].....	51
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Adhäsionskraft in Abhängigkeit der angelegten Spannung (links) und zwei bei verschiedenen Spannungen ausgewählte Kraft-Abstands-Kurven (rechts), jeweils eine für den Fall, dass keine elektrostatischen Kräfte auftreten (orange) und eine im Fall elektrostatischer Beiträge zur Adhäsion (grün).....	54
Abbildung 5.1: (a) Röntgendiffraktogramm der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3/\text{STO}$ Heterostruktur-Probe und des unbehandelten $\text{STO}(001)$ -Substrats.....	59
Abbildung 5.2: (a) Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur, gemessen in der Vier-Punkt-Geometrie, zeigt ein Widerstandsmaximum bei $TP = 381$ K. Anhand der Ableitung $1\rho \cdot dpdT$ lässt sich die Übergangstemperatur zu $TMM = \max(1\rho \cdot dpdT) = 330$ K bestimmen. (b) SQUID Magnetometrie Messungen des Systems und logarithmische Ableitung $1MdMdT$ ; anhand des lokalen Minimums wird die Curie-Temperatur zu $TCurie = 338$ K bestimmt.	61
Abbildung 5.3: Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands (linke Achse) und des inverses Magnetisches Moment pro Mn (rechte Achse) zeigen eine deutliche Übereinstimmung zwischen dem Anstieg im Widerstand und dem Beginn des Phasenübergangs zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Phase. ....	62

- Abbildung 5.4: Exemplarische FM-Modus Topographie der LSMO/LSMO(0.6)-Heterostruktur-Probe, aufgenommen im frequenzmodulierten Nicht-Kontakt-Modus des AFMs bei Raumtemperatur ..... 63
- Abbildung 5.5: (a) Die Adhäsionskraft als Funktion der Proben temperatur zeigt einen leichten Anstieg mit einem Maximum bei 315 K. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über 200 Messungen an jedem Punkt an. (b) Reibung gegen Normalkraft Messungen für verschiedene Temperaturen zeigen eine lineare Abhängigkeit der Reibung von der aufgebrauchten Normalkraft im Rahmen der Genauigkeit des Experiments. Aus Ihnen wurde mittels linearer Regression der Reibungskoeffizient bestimmt. Das gleiche Temperaturverhalten zu Beginn und am Ende des Experiments deutet darauf hin, dass sich die Kontaktgeometrie während des Experiments nicht drastisch geändert hat..... 65
- Abbildung 5.6: Der Reibungskoeffizient zeigt mit steigender Temperatur zunächst einen graduellen Abfall unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  und beginnt abrupt anzusteigen, nachdem  $T_c$  überschritten wurde..... 67
- Abbildung 5.7: RMS-Rauigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, extrahiert aus den während der Reibungsmessung erfassten, topographischen Daten..... 68
- Abbildung 5.8: Exzess-Reibung zwischen den Messreihen vor Beginn des Anstiegs im Reibungskoeffizienten (335 K) und nach seiner Sättigung (370 K). Es werden Exzess-Reibungen zwischen  $F_{exzess2,5nN} = 0,57$  nN und  $F_{exzess25nN} = 12,55$  nN registriert. Aus der Exzess-Reibung lässt sich durch Anpassung einer Ursprungsgeraden (schwarze Linie) auch ein Exzess Reibungskoeffizient aus deren Steigung zu  $\mu_{exzess} = 0,45 \pm 0,02$  bestimmen..... 69
- Abbildung 5.9: Reibungskoeffizienten aus Abbildung 5.6 in einem Arrhenius-Graphen neu aufgetragen. Wie durch die ergänzte lineare Regression veranschaulicht, lässt sich das Temperaturverhalten vor dem Anstieg der Reibung in Abbildung 5.6 durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben und eine Aktivierungsenergie  $E_A = (0,159 \pm 0,013)$  eV für den thermisch aktivierten Prozess extrahieren. .... 70
- Abbildung 5.10: Auftragung des spezifischen Widerstand der LSMO/LSMO(0.6) Heterostruktur-Probe gegen den Reibungskoeffizienten oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{crit}$  zeigt eine lineare Korrelation zwischen den beiden Größen, wie durch die lineare Regression angedeutet. .... 71
- Abbildung 5.11: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibung bei Raumtemperatur zeigt eine logarithmische Abhängigkeit der Reibung von der Scangeschwindigkeit, wie sie von der linearen Regression angedeutet wird..... 72
- Abbildung 5.12: Detaillierte Messung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur für den Bereich  $T < T_{crit}$  (links) und Arrhenius-Graph (rechts). Zum besseren Vergleich wurde die Messreihe über den gesamten Temperaturbereich ebenfalls mit aufgetragen. Aus der linearen Regression beider Datensätze im Arrhenius-Graph lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_A = 0,163 \pm 0,019$  eV extrahieren..... 73
- Abbildung 5.13: Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen (a) bei Raumtemperatur in der ferromagnetisch-metallischen Phase und (b) bei höheren Temperaturen

- $T = 380$  K in der paramagnetisch-metallischen Phase; die Abtrennung bei  $I = \pm 50$  nA ist der Sättigung des Vorverstärkers des verwendeten Instruments geschuldet, die im Messbereich  $U = -4$  V, ... + 4 V in beiden Phasen erreicht wird..... 75
- Abbildung 5.14: Adhäsion in Abhängigkeit der angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe für den ferromagnetischen und paramagnetischen Zustand der LSMO/LSMO(0.6) Heterostruktur, gemessen bei  $T = 300$  K bzw.  $T = 380$  K. Einschubbild: Rückweg einer Kraft-Abstands-Kurve bei einer Spannung  $U = 4$  V für jede Phase. .... 76
- Abbildung 5.15: Röntgendiffraktogramm der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$  Probe mit indizierten Manganat- und Substrat-Reflexen. Bei den grau indizierten Reflexen handelt es sich um Aluminium- und Aluminium-Oxid Reflexe die dem Probenhalter zuzuordnen sind ..... 79
- Abbildung 5.16: Makroskopische Widerstandsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur, bestimmt nach der Vier-Punkt Methode. .... 80
- Abbildung 5.17: Exemplarische Oberflächentopographie der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$ -Probe aufgenommen im frequenzmoduliertem Nicht-Kontakt-Modus..... 80
- Abbildung 5.18 Mess- und Schaltfolge im Reibungsexperiment an  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  mit Zustandskontrolle durch elektrisches Widerstandsschalten..... 82
- Abbildung 5.19: FFM Messungen an  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ . mit einem Pt-beschichteten Si-Cantilever zeigen die simultan aufgenommene (a-c) Topographie (links) und Reibungskarten (rechts) (a) des isolierenden Ausgangszustands (IS), (b) des durch Widerstandsschalten erzeugten, metallischen Zustand (LRS) und (c) des isolierenden Zustands (HRS) nach Zurückschalten der Probenstelle. Durch Drift zwischen Cantilever und Probe während des Schaltvorgangs sind die gerasterten Bereiche leicht zueinander versetzt und wurden anhand der Topographie ausgerichtet. (d) Die simultan aufgezeichneten Stromkarten des IS (oben links), LRS (Mitte), HRS (rechts)..... 83
- Abbildung 5.20: Gemittelte *Friction Loops* für die isolierenden (IS,HRS) und den leitfähigen Zustand (LRS). Die Reibung wird durch die Differenz zwischen Hin- (solide Line) und Rückweg (gestrichelte Line) des Lateralsignals geteilt durch Zwei ermittelt. Die Reibung ist folglich in den isolierenden Zuständen hoch und niedrig im leitfähigen Zustand. Die Verschiebung des LRS von rund 50 nm in x-Richtung relativ zu den Reibschleifen des IS und HRS ist dem Drift während des Schaltprozesses geschuldet. Der kleine Offset (ca. 15 nm) in x-Richtung zwischen Hin- und Rückweg im Lateralsignal ist der Spitzenrotation während der Richtungskehr der Scanrichtung geschuldet..... 85
- Abbildung 5.21: Die Reibung des isolierenden Zustands ist konsistent höher als die des metallischen Zustands in drei verschiedenen Regionen des  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  Films. Die linke Seite der Auftragung zeigt die mittlere Reibung (Datenpunkt) und deren Spannweite (Balken) für drei verschiedene, flächig und stabil geschaltete Bereiche auf der Probe. Der aus der mittleren Reibung resultierende Mittelwert und Standardabweichung für die einzelnen Widerstandszustände ist auf der rechten Seite der Auftragung dargestellt..... 86

Abbildung 5.22 Adhäsion zwischen Spitze und einer $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Probe als Funktion der angelegten Spannung für den isolierenden und leitfähigen Zustand; bestimmt über die <i>pull-off</i> -Kraft aus jeweils fünf individuellen Kraft-Abstands-Kurven pro Spannung mit deren Standardabweichung als Fehler. Beide Zustände zeigen das erwartete parabolische Verhalten und fallen fast aufeinander.....	89
Abbildung 6.1: Geschwindigkeitsabhängige Reibung bei Raumtemperatur und einer Normalkraft $FN = 5 \text{ nN}$ (vgl. Abbildung 5.11) mit linearer Anpassung anhand Gleichung 2.11. ....	95
Abbildung 6.2: Extrapolation der in der ferromagnetischen Phase beobachteten Thermolubrizität – gemäß 2.12 (schwarze Linie). Dafür wurde die Aktivierungsenergie $EA = 0,163 \text{ eV}$ eingesetzt und der Proportionalitätsfaktor so gewählt, dass Funktion und Messdaten im Temperaturbereich $T < T_{crit}$ aufeinander fallen. So ergibt sich ein um die Thermolubrizität korrigierte Reibungsänderung um den Faktor $\mu_{PM}\mu_{FM} \approx 4$ für $T = 370 \text{ K}$ .....	96
Abbildung 6.3: Reibungsänderung induziert durch elektrisches Widerstandsschalten als Auftragung in Abhängigkeit des makroskopisch gemessenen Widerstands. Für den Widerstand des metallischen LRS wurde vereinfacht angenommen, dass er dem spezifischen Widerstand des ferromagnetisch-metallischen Zustands bei niedrigen Temperaturen entspricht.....	98
Abbildung 6.4: Dissipation pro Elektron durch Ohmsche Verluste, berechnet im Rahmen des Drude-Modells.....	100
Abbildung 6.5: Schematische Darstellung einer denkbaren Erklärung der beobachteten Reibungsänderung unter Widerstandsschalten im Rahmen signifikanter Änderungen elektrostatischer Beiträge zwischen dem isolierenden und metallischen Zustand.....	105
Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des nanoskopischen Gleitkontakts im Impact Modells.....	115
Abbildung 6.7: Schematische Skizze zur Erklärung des nicht abrupten Anstiegs in der Reibung beim Durchlaufen des Phasenübergangs an LSMO. Schwingungsmoden nach [193].....	118
Abbildung 6.8: Berichtete Exzess-Dissipation in der Fachliteratur und Einordnung eigener Beobachtungen an gemischtvalenten Manganat-Dünnschichten. Elektronische Anregungen liegen nicht höher als $\Gamma_{el} = Fel/v = 10 - 9 \text{ Ns/m}$ [1,66] (gestrichelte Linie). Bei den Literaturdaten beschriftet mit dem Namen des ersten Autors und der Jahreszahl, handelt es sich um die Daten aus den Referenzen [63,65,66,69,70,72,73,198,199].....	124

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 6.1: Mechanische Kenngrößen des Spitze-Probe Systems. ....	108
Tabelle 6.2: Vergleich zwischen eigenen Studien und den in der Literatur beobachteten Einflüssen von Phasenübergängen oder anderen Kontrollparametern die Reibung am Gleitkontakt.....	123





## Kapitel 1 Einleitung

Bewegen sich zwei Körper im Gleitkontakt oder in unmittelbarer Nähe zueinander, kommt es zur Umwandlung mechanischer und kinetischer Energie in Wärme. Dieses komplexe Phänomen ist allgemein als Reibung bekannt. Ihr technischer Aspekt beschäftigt die Menschheit seit Jahrhunderten, und lässt sich bis in die Vorzeit zurückverfolgen. Bereits Neandertaler entfachten Feuer durch Reibung und die Ägypter verstanden es Schmiermittel einzusetzen, um den Transport riesiger Statuen zu erleichtern und so Reibungseffekte zu verringern. Im 15. Jahrhundert war es schließlich der Universalgelehrte Leonardo da Vinci, der als erster Reibung systematisch untersuchte. Anhand seiner experimentellen Befunde formulierte er die ersten quantitativen Reibungsgesetze, die heute für gewöhnlich dem französischen Physiker Guillaume Amontons zugeschrieben werden. Diese empirischen Erkenntnisse bilden noch heute häufig die Grundlage zur Entwicklung der technologisch anspruchsvollsten Bauteile und Maschinen<sup>1</sup>.

Ungeachtet der Tatsache, dass sich Reibung makroskopisch durch einfache, empirische Gesetze beschreiben lässt, ist ihr fundamentaler Ursprung keineswegs simpel und Reibung bleibt ein rätselhaftes Thema. So ist es bis heute nicht möglich, die Reibung zwischen zwei spezifischen Materialien oder ihre Abhängigkeit von der Umgebung oder Temperatur vorherzusagen. Nähert man sich zudem maßstäblich der Nanometerskala, zeigt sich nur eine bedingte Skalierbarkeit der empirischen Gesetze [1]. Zudem können Effekte wie Adhäsion, Haftreibung und Abrieb den Betrieb der nanoskaligen Baugruppen komplett dominieren [2,3], wodurch der kommerzielle Vertrieb von auf Gleitkontakten basierenden Mikrogetrieben, Stellwerken und -motoren weitgehend ausgeschlossen [4] ist. Jedoch ist es nicht nur für diese Baugruppen unerlässlich, ein besseres Verständnis für die auftretenden Reibungsphänomene zu entwickeln. Ein tiefergehendes, fundamentales Verständnis

---

<sup>1</sup> Obwohl bekannt ist, dass Reibung von mehr Parametern als nur der simplen Proportionalität zur Normalkraft abhängt [203].

kann letztendlich auch zu verbesserten Schmiermitteln oder abriebfesten Maschinenteilen beitragen und die Vorhersage der am Gleitkontakt auftretenden Reibung und deren Kontrolle ermöglichen. Mechanismen zu identifizieren, die in der Lage sind, Reibung fernab von traditionellen Kontrolltechniken wie Schmierung zu beeinflussen, ist folglich von großem physikalischem Interesse und birgt großes Potential für spätere Anwendungen.

Mit der Entwicklung des Rasterkraftmikroskops (engl. *atomic force microscope*, AFM) in den 1980er Jahren wurde die nanoskalige Charakterisierung einer Vielzahl von Materialeigenschaften möglich– darunter auch die Systemeigenschaft Reibung. Mit der Verfügbarkeit des AFM rückte auch die Frage nach dem Verständnis und der Kontrolle von der Reibung auf der Nanometerskala in das Zentrum moderner Tribologie<sup>2</sup>, da so auch erstmals die fundamentalen Prozesse an einem klar definierten Kontakt experimentell zugänglich wurden. Fragestellungen nach den Kopplungsmechanismen am nanoskaligen Gleitkontakt – insbesondere für den Fall schwacher Wechselwirkung an einem trockenen Gleitkontakt – fokussieren sich auf Dissipation von Energie durch phononische und elektronische Anregungen. Fragen, wie die Energie am nanoskaligen Gleitkontakt übertragen wird oder welche Anregung den dominanten Dissipationskanal darstellt, wurden bereits adressiert und in Teilen beantwortet [1,5,6].

In der allgemeinen Vorstellung von Reibung geht man bisher davon aus, dass sämtliche an der Oberfläche zugeführte Energie dort direkt in Wärme umgewandelt wird. Jedoch sollten auch Anregungen im zugrundeliegenden Material stimuliert werden und ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Dissipation spielen. Wie genau beeinflusst ein feldgetriebener Phasenübergang in der oberflächennahen Region die Reibung am Gleitkontakt? Welcher dominante Dämpfungsprozess bestimmt den Beitrag zur Reibung relativ zum Hintergrund am Phasenübergang? Lässt sich die an der Oberfläche gemessene Reibung aktiv durch externe Stimuli kontrollieren?

Getrieben von der wissenschaftlichen Neugier, die Dissipationswege in nanotribologischen Experimenten genauer zu verstehen und zu entwirren, werden

---

<sup>2</sup> Der Begriff Tribologie ist vom griechischen Wort *tribos* (dt. *reiben*) abgeleitet und umfasst die Studien zu Schmierung, Reibung und Abrieb.

---

in dieser Abhandlung Manganate als Modellsystem genutzt. Ihre feldgetriebenen Phasenübergänge sind ideal, um eine drastische Änderung in den Anregungsspektren zu induzieren, während die Reibung des Systems an der chemisch unveränderten Oberfläche des Manganats mittels AFM-Methoden untersucht wird.



## **Kapitel 2 Physikalische Grundlagen von Reibungsprozessen**

Im folgenden Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen zur Behandlung der hier betrachteten tribologischen Phänomene erarbeitet werden. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird zunächst in einem kurzen, historischen Abriss der Schritt von den fundamentalen Reibungsgesetzen der Makrometerskala hin zu Nanometerskala vollzogen. Anschließend werden die relevanten Modelle und Effekte auf der Nanometerskala genauer durchleuchtet und die wichtigsten Erkenntnisse der letzten Jahrzehnte zusammengefasst. Der einleitende, historische Abriss ist dabei keinesfalls als komplett anzusehen. Für eine umfassendere Einführung sei an dieser Stelle exemplarisch auf das Buch von Ernst Meyer [7] und die ausführlichen Rezensionen von Jaqueline Krim [8] und Jeong Young Park [9] verwiesen.

### **2.1 Der Weg von der Makro- zur Nanotribologie**

Bewegen sich zwei Körper in Gleitkontakt, so kommt es zur Umwandlung von mechanischer und kinetischer Energie in Wärme – besser bekannt als Reibung. Aufgrund der Präsenz im Alltag ist Reibung eines der Phänomene, dessen technologischer Nutzen die Menschheit seit Jahrtausenden beschäftigt. Frühe Anwendungen lassen sich bis in die Vorzeit zurückverfolgen, wo bereits vor über 400.000 Jahren unsere homoiden Vorfahren in Algerien, China und Java Reibung ausnutzen um Werkzeuge herzustellen. Um 200.000 v. Chr. entfachten Neandertaler Feuer durch Reibung. Signifikante Entwicklungen folgten vor 5000 Jahren in Ägypten durch die Anforderung große Steinblöcke und Statuen zu den Baustellen der Pyramiden zu bewegen. Die Ägypter meistersten diese Herausforderung indem sie die Kontaktfläche zwischen dem sandigen Untergrund und den verwendeten Transportschlitten schmierten. [10]

Das Verständnis der zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten von Reibungsprozessen selbst und somit die vermutliche Geburtsstunde der modernen Tribologie geht heutzutage bis auf Leonardo da Vinci zurück. In seinem Codex Madrid I aus dem Jahr 1495 [11] formulierte er anhand von systematischen Untersuchungen erste quantitative Reibungsgesetze. Seine Abhandlungen hatten jedoch keinen historischen Einfluss, da seine Notizbücher erst Jahrhunderte später veröffentlicht wurden. So werden seine Entdeckungen heute für gewöhnlich dem französischen Physiker Guillaume Amontons zugeschrieben, der im 17. Jahrhundert die Gesetzmäßigkeiten durch seine Experimente. Seine fundamentalen Beobachtungen sind heute als die Amontons'schen Gesetze bekannt und lauten wie folgt: [8]

1. **Erste Amontons'sches Gesetz:** Die Reibungskraft  $F_F$  ist proportional zur aufgebrauchten Normalkraft  $F_N$ .
2. **Zweites Amontons'sches Gesetz:** Die Reibungskraft ist unabhängig von der Größe der der scheinbaren Kontaktfläche.

Aus diesen beiden Gesetzen folgt direkt die makroskopische Beschreibung von Reibung mittels Reibungskoeffizienten  $\mu$ :

$$\mu = \frac{F_F}{F_N} \quad (2.1)$$

der nicht nur die geforderte Proportionalität des ersten Amontons'schen Gesetzes beschreibt, sondern auch die Unabhängigkeit von der scheinbaren Kontaktfläche impliziert. Im 18. Jahrhundert ergänzte der französische Physiker Charles Augustin de Coulomb, besser bekannt für seine Beiträge in der Elektrostatik, die Beobachtungen Amontons um ein drittes Gesetz: [12]

3. **Coulomb'sches Gesetz:** Die Reibungskraft ist unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit.

Diese drei grundlegenden Beobachtungen sind jedoch keineswegs allgemein gültig [13], dennoch haben sie eine Vielzahl von Bemühungen überlebt, Reibung fundamental zu erklären.

Bereits de Coulomb beschäftigte sich beispielsweise auch mit einem Modell zur fundamentalen Beschreibung und schlug vor, dass die Oberflächenrauigkeit auf der Mikrometerskala verantwortlich für das Auftreten von Reibung sei. Dieser These widersprachen allerdings Experimente an stark polierten Oberflächen, die keine niedrige, sondern eine hohe Reibung aufwiesen. Ein alternativer Erklärungsversuch von John Desaguliers (1734), der Adhäsion als ein Element im Reibungsprozess vorschlug, schien damals dem zweiten Amontons'schen Gesetz zu widersprechen. Adhäsion ist bekanntermaßen abhängig von der Größe der Kontaktfläche, während Reibung als unabhängig von der Kontaktfläche gilt [7].

Der Hauptgrund für die mangelnde Erkenntnis liegt in der inhärenten Problematik, die Wechselwirkungen zwischen den meist verborgenen Kontaktflächen zu studieren. Makroskopisch glatte Kontaktflächen sind mikroskopisch betrachtet nicht mehr glatt und formen keinen glatten Kontakt. Sie bestehen auf dieser Längenskala aus einer Vielzahl von Erhebungen und Senkungen. Das Resultat lässt sich mit dem berühmten Zitat von F. P. Bowden aus einer BBC Radiosendung im Jahr 1950 treffend beschreiben: „*Putting two solids together is rather like turning Switzerland upside down and standing it on Austria – the area of contact will be small.*“<sup>3</sup> [14]. Der Kontakt zwischen den nur scheinbar glatten Kontaktflächen, besteht also aus einer großen Anzahl an Mikrokontakten zwischen den Unebenheiten beider Kontaktflächen [15] – verdeutlicht in Abbildung 2.1. Tatsächlich ist Reibung also von den Wechselwirkungen der einzelnen nanoskaligen Unebenheiten zweier Oberflächen abhängig.

Es war letztendlich auch F.P. Bowden der zusammen mit David Tabor im Rahmen dieser Überlegungen in einer brillanten Abhandlung [16] in den 1950er Jahren das erste mikroskopische Modell postulierte, das sich in Einklang mit dem Amontons-Coulomb'schen Gesetzen bringen ließ. In ihrem einfachen Adhäsions-Modell<sup>4</sup> zeigten sie, dass die Reibungskraft  $F_F$  durch die Kräfte entsteht, die nötig

---

<sup>3</sup> Übers. d. Verf. „Bringt man zwei Festkörper in Kontakt ist das eher als würde man die Schweiz kopfüber auf Österreich setzen – die Kontaktfläche wäre klein.“

<sup>4</sup> Der Name Adhäsions-Modell resultiert aus der Tatsache, dass Reibung wie Adhäsion, proportional zur wahren Kontaktfläche ist. Da das Modell den Energieverlust durch die

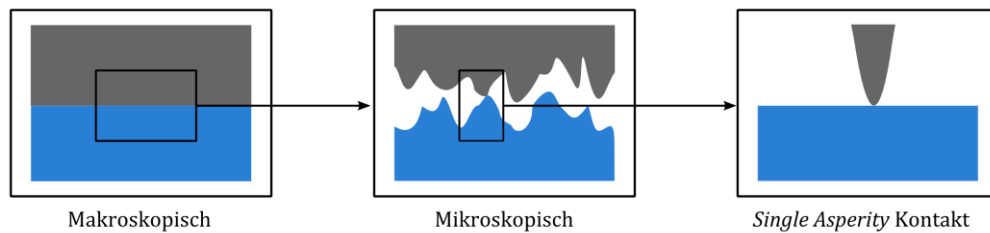


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Kontakts zwischen zwei makroskopisch glatten Oberflächen mit der scheinbaren Kontaktfläche  $A_S$  (links). Betrachtet man den Kontakt mikroskopisch, besteht er aus einer Vielzahl an Unebenheiten (Mitte). Die wahre Kontaktfläche  $A_R$  zwischen diesen Unebenheiten ist typischerweise um viele Größenordnungen kleiner als die scheinbare Kontaktfläche  $A_S$ . In einem idealisierten Kontakt aus einer einzelnen Unebenheit, dem *Single Asperity* Kontakt, ermöglicht das Studium von Reibung an einem punktförmigen Kontakt. Nach [17].

sind, um die adhäsiven Verbindungen zwischen den mikroskopischen Unebenheiten zu scheren:

$$F_F = \tau_0 A_R \quad (2.2)$$

dabei beschreibt  $A_R$  die wahre Kontaktfläche und  $\tau_0$  die Scherspannung. Mit dieser Beschreibung geht die wichtige Erkenntnis einher, dass die Reibung zwar nicht von der scheinbaren makroskopischen Kontaktfläche, jedoch sehr wohl von der wahren Kontaktfläche – der Summe der in Kontakt stehenden Flächen der einzelnen Unebenheiten – abhängig ist [18]. Schert man die Unebenheiten werden sie komprimiert bis der Druck  $p$  einen kritischen Wert  $p^*$  erreicht, ab dem sie plastisch verformen. Die Kontaktfläche lässt sich in diesem Fall als  $A_R = F_N/p^*$  ausdrücken und es folgt direkt das Amontons'sche Gesetz mit dem Reibungskoeffizienten  $\mu = \tau_0/p^*$ . Aus dieser simplen Verbindung resultiert wohl vermutlich auch der Grund, weshalb die meisten Reibungsprozesse lange Zeit mit plastischer Verformung in Verbindung gebracht wurden [19]. Das ursprüngliche Modell von

---

plastische Verformung der mikroskopischen Unebenheiten beschreibt, wird es auch manchmal als „*plastic junction model*“ bezeichnet.



Bowden und Tabor ist letztendlich jedoch nicht in der Lage, die auftretende Reibung in Fällen zu erklären, in denen Abrieb vernachlässigbar ist. Es muss also noch mindestens ein weiterer Dissipationsmechanismus existieren, der die im Kontakt stehenden Oberflächen nicht plastisch verformt und kontinuierlich mechanische Energie in Wärme umwandelt [7].

## 2.2 Reibung auf der Nanometerskala

Wie der vorherige Abschnitt illustriert, lässt sich Reibung häufig mit einfachen empirischen Gesetzen beschreiben, das fundamentale Verständnis hingegen ist keineswegs einfach. So sieht man sich trotz intensiver Forschungsaktivitäten mit der Tatsache konfrontiert, weiterhin nicht in der Lage zu sein, die Reibung zwischen zwei Körpern vorherzusagen, selbst wenn alle anderen Parameter bekannt sind [20]. In den letzten Dekaden haben Wissenschaftler versucht einer Antwort näher zu kommen, indem sie sich der Frage widmeten, welche Dissipationsmechanismen dominieren, wenn sich zwei Körper im Kontakt oder in unmittelbarer Nähe gegeneinander bewegen [1,8,9,21].

Um diese Fragestellung systematisch adressieren zu können, ist es unerlässlich den Kontakt einer einzelnen Unebenheit mit einer Oberfläche zu studieren – auch im Deutschen mit dem englischen Terminus *Single Asperity* Kontakt bezeichnet (vgl. Abbildung 2.1). Der *Single Asperity* Kontakt kann als Basiselement für Reibungsprozesse auf jeder Längenskala angesehen werden und ermöglicht vergleichbare experimentelle und theoretische Studien an definierten Kontakten [22]. Für experimentelle Studien wird er im Rasterkraftmikroskop<sup>5</sup> zwischen einer nanoskaligen Spitze und einer glatten Oberfläche realisiert. Der Energieverlust durch Umwandlung mechanischer Energie in Wärme kann an einem solchen Kontakt durch Vibrationen der Atome an der Oberfläche oder durch elektronische Anregungen ablaufen [8].

---

<sup>5</sup> Die genaue Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops wird ausführlich in Kapitel 3 beschrieben.

Aber wieviel Energie wird am nanoskopischen Kontakt über welchen Mechanismus übertragen und wie lassen sich experimentelle Beobachtungen theoretisch beschreiben? In makroskopischen, gedämpften Systemen wird die Dämpfung normalerweise durch zwei verschiedene Typen von Reibungstermen – statisch oder viskos – unterschieden. Statische Reibungsterme werden in der Regel mit zwei makroskopischen Festkörpern in Verbindung gebracht, die sich im Gleitkontakt relativ zueinander bewegen. Hier muss zunächst eine Kraftschwelle überwunden werden, um eine Bewegung zu initiieren. Viskose Reibung wird hingegen auf der Makroskala häufig mit dem Verhalten von Flüssigkeiten in Verbindung gebracht, bei denen die Reibung  $F_F$  proportional zur relativen Geschwindigkeit  $v$  der gleitenden Materialien ist. Dabei ist, anders als im statischen Fall, keine Initialkraft nötig, um die Bewegung zu initiieren.

Aus diesen makroskopischen Unterscheidungen wäre zunächst zu vermuten, dass auch auf der Nanometerskala das Dämpfungsverhalten ähnlich beschrieben werden kann. Um diese Annahme zu prüfen untersuchten Krim et al. in den Neunzigern durch Quarzkristall-Mikrowaagen (engl. *Quartz Crystal Microbalance*, QCM) Experimente unter anderem das Verhalten von adsorbierten Krypton-Monolagen auf Gold [23]. Adsorbiert man Kr auf einer Goldoberfläche, bilden sich zunächst flüssige Inseln aus, die wachsen, bis sie schließlich eine geschlossene Monolage bilden. Wird noch mehr Kr adsorbiert, so wird die Flüssigkeit dichter, bis die Monolage eine Phasenumwandlung in einen kristallinen, zur Goldoberfläche inkommensurablen Zustand vollzieht. Diese Umwandlung nutzen die Autoren, um das Gleitverhalten auf der Nanometerskala zu untersuchen und fanden, dass die feste Monolage kein statisches Dämpfungsverhalten zeigte. Stattdessen konnte sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase der Adsorbate ein viskoses Dämpfungsverhalten beobachtet werden. In beiden Fällen lässt sich die Kraft  $F$  also als

$$F = \eta v = \frac{mv}{\tau} \quad (2.3)$$

ausdrücken, wobei der Proportionalitätsfaktor die Dämpfungskonstante des Systems  $\eta$  ist und durch  $m$  die Masse des sich bewegenden Objekts und die

Schlupfzeit  $\tau$  (engl. *Sliptime*) – auch häufig im Deutschen als *Slip*-Zeit bezeichnet – beschrieben werden kann. Einfach interpretiert beschreibt Gleichung 2.3 die Bewegung eines Objekts, das sich mit dem Impuls  $mv$  bewegt und nach einer charakteristischen Zeit  $\tau$  gestoppt wird und anschließend wieder beschleunigt. Anders ausgedrückt beschreibt die Schlupfzeit die Tansferrate eines Impulses zwischen zwei Objekten [6]. Nicht nur im obigen Beispiel am System von Kr/Au, sondern auch in vielen anderen Fällen lassen sich dissipative Prozesse an einem nanoskaligen Kontakt mithilfe viskoser Dämpfungsterme beschreiben<sup>6</sup>. Wie in nachfolgenden Abschnitten genauer beschrieben wird, lassen sich so die Einflüsse verschiedener Freiheitsgrade eines Systems beschreiben. Diese einfache und sinnvolle Annahme kann den Einfluss verschiedener Freiheitsgrade erfolgreich beschreiben. Für ein System mit sowohl elektronischen als auch phononischen Beiträgen kann ferner angenommen werden, dass sich die Dämpfung als

$$\eta = \eta_{el} + \eta_{ph} \quad (2.4)$$

schreiben lässt und sich somit auch die Reibungskraft  $F_F$  auf der Nanometerskala aus separaten Komponenten

$$F_F = F_{el} + F_{ph} \quad (2.5)$$

der elektronischen und phononischen Beiträge zusammensetzen lässt [24]. Dabei können sich die dominierenden Mechanismen vom System zu System stark unterscheiden, wodurch die Wichtigkeit der einzelnen Beiträge lange kontrovers diskutiert wurde [5,25–28].

---

<sup>6</sup> Wie die späteren Abschnitte zeigen werden, muss sich die Annahme eines viskosen Dämpfungsterms zur Modellierung der Reibungseffekte nicht immer auch als viskoses Verhalten manifestieren. So resultiert trotz viskosem Dämpfungsterm beispielsweise im Prandtl-Tomlinson Modell, aus der Bewegung das auch experimentell beobachtete *Stick-Slip* Verhalten.

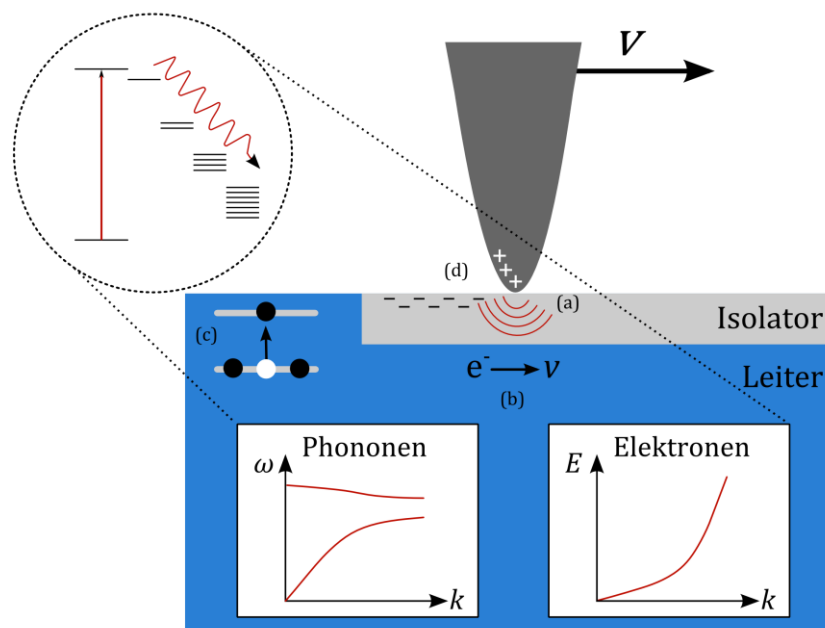


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zu möglichen Beiträgen der Reibung. Neben phononischen Anregungen (a) können bei leitfähigen Materialien auch elektronische Beiträge, bspw. durch Streuung mitgezogener Elektronen (b) und die Bildung von Elektron-Loch-Paaren (c) entstehen. Auf isolierenden oder halbleitenden Materialien können elektrostatische Kräfte (d) die Reibung stark beeinflussen.

Nachfolgend werden die Beiträge und Mechanismen phononischer und elektronischer Freiheitsgrade zur Reibung ausführlich dargestellt. Dabei wird im Rahmen des aktuellen Stands der Forschung diskutiert, welche Mechanismen an einem nanoskopischen Gleitkontakt mechanische Energie in Wärme umwandeln. Eine schematische Darstellung der einzelnen Beiträge ist in Abbildung 2.2 skizziert.

### 2.2.1 Phononische Beiträge zur Dissipation durch Reibung

Die Energiedissipation an einem nanoskaligen Gleitkontakt ist ein Nicht-Gleichgewichtsprozess bei dem sich auf jeder Seite der Grenzfläche Atome umordnen, um ihre Wechselwirkungsenergie mit benachbarten Atomen zu reduzieren. Unter Scherung werden die Grenzflächenatome aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt und vollziehen irreversible Sprünge über Potentialbarrieren, wodurch die Atome

mit ihren Eigenfrequenzen schwingen. Während die Schwingung gedämpft wird, dissipiert die Energie durch propagierende Phononen-Moden. Die Essenz dieses Prozesses lässt sich durch ein minimalistisches mechanisches Modell beschreiben, das als Prandtl-Tomlinson (PT) Modell [29,30] bekannt ist.

### 2.2.1.1 Das Prandtl-Tomlinson Modell

Das PT-Modell vereinfacht die Reibung an einem *Single Asperity* Kontakt – im Allgemeinen zwischen einer AFM-Spitze und einer Oberfläche – indem es von einer Punktmasse  $m$  ausgeht, die von einem starren Träger der mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  über ein Substrat gezogen wird. Der Kontakt wird folglich als punktähnliches Objekt beschrieben, der das Mittel über mehrere Atome des wahren nanoskopischen Kontakts zwischen Spitze und Oberfläche darstellt. Punktmasse und Träger sind dabei durch eine Feder mit effektiver Federkonstante  $K$  verbunden, die sich zwischen der Position  $x$  der Punktmasse und dem starren Träger auslenkt. Die Wechselwirkungen am *Single Asperity* Kontakt werden durch ein periodisches Potential modelliert. Das Potential lässt sich im einfachsten Fall eines perfekt geordneten kristallinen Substrats als

$$U(x, t) = -\frac{U_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \frac{1}{2} K (vt - x)^2 \quad (2.6)$$

ausdrücken. Der erste Term beschreibt dabei die Wechselwirkung zwischen Punktmasse und Substrat, wobei  $U_0$  die Amplitude und  $a$  die räumliche Periodizität des Punktmasse-Substrat Potentials (Gitterkonstante des Substrats) ist. Der zweite Term berücksichtigt die elastische Wechselwirkung zwischen Punktmasse und Träger [31,32]. Im PT-Modell kommt es zu keiner Unterscheidung zwischen verschiedenen Mechanismen, die zur Dissipation beitragen. Beiträge durch elektronische oder phononische Dämpfung werden als proportional zur Gleitgeschwindigkeit angenommen und mit einem einfachen Dämpfungsterm  $-m\gamma\dot{x}$  mit Dämpfungskoeffizient  $\gamma$  zusammengefasst [13].

## Die Lösung der Bewegungsgleichung

$$m \ddot{x} + m \gamma \dot{x} = - \frac{\partial U(x, t)}{\partial x} \quad (2.7)$$

für  $x$  ermöglicht die Berechnung der Reibung  $F = -K(x - vt)$ , die der direkt in AFM Experimenten gemessenen, lateralen Reibungskraft entspricht. Trotz der Simplizität des PT-Modells lässt sich das im Modell präsentierte Konzept als Leitfaden für ein besseres Verständnis von Reibung auf der Nanometerskala nutzen. Sein Erfolg liegt darin begründet, dass bereits das eindimensionale PT-Modell die in AFM Experimenten [33–36] beobachtete *Stick-Slip* Bewegung der Spitze auf der atomaren Skala qualitativ erklärt und seine Gültigkeit meist auch gegenüber komplexeren Modellen und Molekulardynamik (MD) Simulationen behält [32]. Im Rahmen des eindimensionalen PT-Modell und seiner vielen Erweiterungen ist es möglich, Beobachtungen aus Experimenten an glatten Oberflächen [33], atomaren Stufen [37], einzelnen Molekülen [38]<sup>7</sup>, sowie die beobachtete Temperatur- [39–41] und Geschwindigkeitsabhängigkeit [42,43] zu erklären.

Es existiert eine Vielzahl an Modifikationen und Erweiterungen des PT-Modells. Eine wichtige Erweiterung stellt die Einbindung von thermisch aktivierten Effekten<sup>8</sup> dar. Sie ermöglicht es die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibung auf der Nanometerskala [42,44] zu erklären und führt ein neues Regime ein, das als „*Thermolubrizität*“ (engl. "*thermolubricity*") [45] bezeichnet wird. Während im folgenden Abschnitt auf thermisch aktivierte Effekte im PT-Modell eingegangen werden soll, seien andere, mit dem PT-Modell verwandte Methoden wie das Frenkel-Kontorova (FK) [46,47] oder das Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT) Modell [48,49] an dieser Stelle nur vollständigheitshalber erwähnt. Die Evolution der Modelle ist zum Vergleich in Abbildung 2.3 dargestellt. Im Gegensatz zum PT-Modell berücksichtigen das FK- und FKT-Modell die Ausdehnung des Kontakts

---

<sup>7</sup> Pawlak et al. [38] zeigen in ihren Experimenten und Simulationen, dass die Stickstoff-Apex eines Porphyrin Moleküls exakt den im PT Modell vorhergesagtem Fall für ein einzelnes Atom folgt.

<sup>8</sup> Bereits Prandtl beschrieb die grundlegenden Aspekte von thermischen Effekten in seinem Gedankenmodell von 1928.

durch weitere Punktmassen, die zu einer atomaren Kette verbunden sind. Der essentielle Unterschied zwischen ihnen liegt in der Verbindung zum Träger. Während im FK-Modell, die einzelnen Massen untereinander gekoppelt, aber starr mit dem Träger verbunden sind, sind im FKT-Modell alle Atome mit dem Träger über eine Feder verbunden. Durch die zusätzlichen Freiheitsgrade kommen diese eindimensionalen Modelle realen Systemen deutlich näher und lassen sich weiterhin noch leicht implementieren, um den Einfluss einzelner Parameter auf nanoskopische Reibung zu studieren. Jedoch wird aufgrund des bereits angesprochenen Erfolgs in den meisten Fällen auf das PT-Modell zurückgegriffen, um experimentelle Beobachtungen zu modellieren.

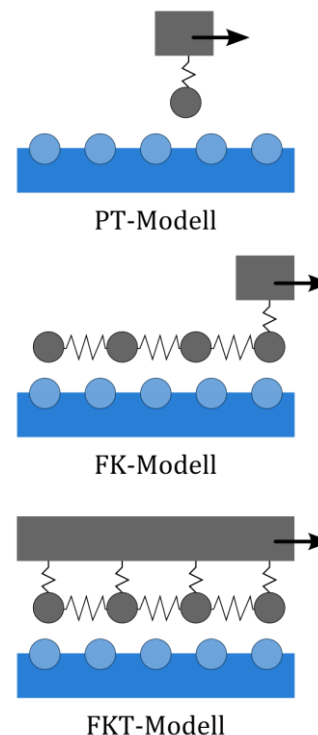


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des PT-, FK- und FKT-Modells. Nach [31].

### 2.2.1.2 Thermisch aktivierte Effekte

In der bisherigen Darstellung des PT-Modells wurde keine thermisch aktivierte Bewegung berücksichtigt, also der Fall  $T = 0$  K betrachtet. Zu jedem Zeitpunkt  $t < t^*$  hindert die Energiebarriere  $\Delta E(t) = U(x_{max}, t) - U(x_{min}, t)$  den Sprung aus dem Potentialminimum  $U(x_{min}, t)$  in dem die Spitze ursprünglich sitzt, in das nächste Potentialminimum  $U(x_i, t)$  (vgl. Abbildung 2.4). Die Energiebarriere nimmt während des Gleitens, also mit zunehmender Zeit  $t$  bzw. steigender Reibungskraft  $F_L$  – ab und verwindet wenn  $F_L \approx F_{max}^*$ . Ein Sprung von einer stabilen Position zur Nächsten kann nur erfolgen, wenn die Energiebarriere  $\Delta E = 0$  ist. Bei endlichen Temperaturen ist es jedoch möglich, durch thermische Anregung die

Potentialbarriere zu überwinden, während  $\Delta E > 0$ . Die thermisch aktivierten Sprünge lassen sich, wie üblich, als statistischen Prozess mit der Sprungrate

$$r(t) = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta E(t)}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

beschreiben [45]. Dabei beschreibt  $f_0$  die charakteristische transversale Frequenz des Systems (engl. *attempt frequency*), die normalerweise in Reibungsexperimenten im AFM in der Größenordnung von einigen hundert Kilohertz liegt [50]. Die Wahrscheinlichkeit  $p(t)$ , dass die Spitze im aktuellen Minimum verbleibt und nicht springt, ist in diesem Fall bestimmt durch

$$\frac{dp(t)}{dt} = -r(t) p(t) = -f_0 \exp\left(-\frac{\Delta E(t)}{k_B T}\right) p(t), \quad (2.9)$$

wobei hier die Wahrscheinlichkeit eines Rückwärtssprungs aufgrund der wesentlich höheren Energiebarriere für den in dieser Arbeit betrachteten Fall niedriger Temperaturen vernachlässigt wird. Gleichung 2.9 kann durch die Einführung der Lateralkraft  $F_L(t)$  und eine damit verbundene Änderung der Variablen zu

$$\frac{dp(F_L)}{dF_L} = -f_0 \exp\left(-\frac{\Delta E(F_L)}{k_B T}\right) \left(\frac{dF_L}{dt}\right)^{-1} p(F_L) \quad (2.10)$$

umgestellt werden [19,42,51]. Unter der Annahme, dass die Energiebarriere in erster Näherung linear in der Nähe des kritischen Region gemäß der Beziehung  $\Delta E(F_L) = \lambda(F_L^* - F_L)$  abnimmt - lineares Kriechen, vgl. Abbildung 2.4 -, die erste Ableitung  $dF_L/dt \approx K \cdot v$  ist und die Wahrscheinlichkeitsvariation ein Maximum aufweist ( $d^2p/dF^2 = 0$ ) erhält man

$$F_L(v) = F_{max}^* - \frac{k_B T}{\lambda} \ln\left(\frac{f_0 k_B T}{K \lambda v}\right) = F_{max}^* - \frac{k_B T}{\lambda} \ln\left(\frac{v_0}{v}\right) \quad (2.11)$$



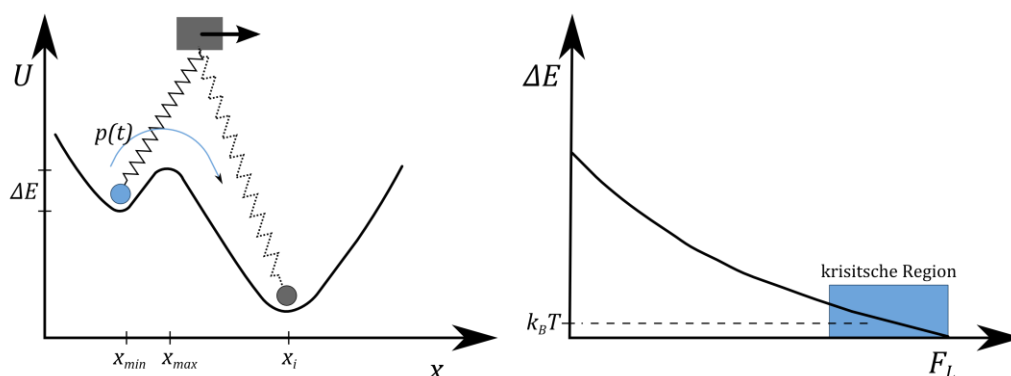


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Sprungs zwischen zwei Potentialminima (links) und der Energiebarriere als Funktion der Lateralkraft (rechts). Nach [31] und [19].

für die mit der maximalen Sprungwahrscheinlichkeit korrespondierende Lateralkraft.<sup>9</sup> Dabei beschreibt der konstante Parameter  $\lambda$  wie schnell die Energiebarriere bis zum nächsten *Slip*-Event mit steigender Lateralkraft verschwindet [19,42,51].

Die Differenz zwischen  $F_L$  und  $F_{max}^*$  hängt als Konsequenz aus Gleichung 2.8 von der Temperatur ab. Mit steigender Temperatur ist es wahrscheinlicher, dass die Energiebarriere bereits vor dem kritischen Punkt durch thermisch aktivierte Sprünge überwunden wird. Aus der Einbindung von thermisch aktivierten Prozessen folgt also direkt die Abnahme der Reibung mit zunehmender Temperatur und der Anstieg der Reibung mit zunehmender Geschwindigkeit [8,52,53]. In einer ausführlicheren Diskussion temperaturabhängiger Effekte zeigten Krylov und Frenken [45], dass im Fall temperaturinduzierter Sprünge der Reibungskoeffizient

$$\mu \propto \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

ist. Die sich aus obiger Darstellung ergebende Geschwindigkeitsabhängigkeit lässt sich intuitiv dadurch erklären, dass bei höherer Scangeschwindigkeit die thermisch aktivierte Sprünge weniger Zeit haben aufzutreten und sich damit die Lateralkraft erhöht.

<sup>9</sup> Im Experiment beschreibt  $x$  nicht die Spitzen- sondern die Trägerposition. Diese Annahme ist durch den linearen Anstieg des *stick*-Bereichs im lateralen Signal bei Auflösung der *Stick-Slip*-Bewegung jedoch gerechtfertigt [42].

Die simple  $T\text{-}\ln(v)$  Abhängigkeit (Gleichung 2.11) stellt eine Näherung dar, die nur in einem beschränkten Geschwindigkeitsbereich gültig ist. Sie steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, solange die Scangeschwindigkeiten niedrig und der Sprung nicht zu nah am kritischen Punkt  $\Delta E = 0$  erfolgt. Eine allgemeinere Beschreibung liefern Sang et al. [44] unter der Annahme eines Potenzgesetzes  $\Delta E \propto (F_L^* - F_L)^{3/2}$ . Diese Art der topologischen Änderung in der Energielandschaft wird als Falt-Katastrophe bezeichnet und findet sich in vielen getriebenen Systemen, einschließlich mechanisch verformten Gläsern [54] oder supraleitenden Quanteninterferenzeinheiten [55,56] (engl. *Superconducting Quantum Interference Devices*, SQUID) [32]. Aus dem Potenzgesetz folgt eine nicht-lineare Abhängigkeit der Reibung der Form  $F \propto [-\ln(v_0/v)]^{2/3}$ , aus Gleichung 2.10. Persson et al. [57] diskutierten die Diskrepanz zwischen Simulationen und der für gewöhnlich experimentell beobachteten linearen Abhängigkeit der Reibung von  $\ln(v/v_0)$  und zeigten, dass die eher großen Kontaktflächen im Experiment akkurater durch die  $T\text{-}\ln(v)$  Abhängigkeit beschrieben werden.

Es ist weithin anerkannt, dass thermisch aktivierte Prozesse zu einer monotonen Abnahme der Reibung mit zunehmender Temperatur führen. Jedoch ist das oben vorgestellte Modell, das nach experimentellen Beobachtungen bei Raumtemperatur aufgestellt wurde, nicht in der Lage den experimentell beobachteten Anstieg der Reibung bei kryogenen Temperaturen zu erklären, der für verschiedene Materialklassen [39,41,58] beobachtet wurde. Eine Interpretation dieses Phänomens liefert das Multikontakt-Modell von Barel et al. [59]. Es beschreibt die Reibung nicht nur durch eine thermisch aktivierte Überwindung der Energiebarriere, sondern durch thermisch aktivierte, dynamische Bildung und Bruch einzelner Grenzflächenkontakte, die durch elastische Federn zwischen Träger und Oberfläche beschrieben werden. Essenziell wird der Prozess weiterhin durch das PT-Modell beschrieben, allerdings die Kontaktbildung berücksichtigt [32]. Die Konkurrenz zwischen thermisch aktivierter Bildung und thermisch aktivierten Bruch der Grenzflächenkontakte macht es möglich, den starken Anstieg der Reibung bei niedrigen Temperaturen zu erklären.

### 2.2.1.3 Mechanistische Abschätzung der Beiträge phononischer Reibung

Potentiell können im Kontext phononischer Beiträge zur Reibung verschiedene Vibrationseigenschaften zur Dissipation durch Reibung beitragen. Das Prandtl-Tomlinson Modell und seine Erweiterungen erklären zwar die beobachtete Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibung auf der Nanometerskala, bieten jedoch keine Möglichkeit die Änderung der Reibung auf einen bestimmten Mechanismus, z. B. auf eine Änderung des Phononspektrums in der Probe, zurückzuführen. Im Folgenden sollen deshalb zwei mechanistische Modelle genauer vorgestellt werden.

Unter Verwendung des am Anfang des Abschnitts 2.2 vorgestellten viskosen Ansatzes für nanoskopische Reibung (Gleichung 2.3), entwickelten Smith et al. [6] ein analytisches Adsorbat-Modell, das die angesprochenen Beobachtungen von Krim et al. an Kr/Au [23] erklärt. Zentrale Aussage dieses Modell ist die Verknüpfung anharmonischer Phononenwechselwirkungen mit der Dissipationsrate. Smith et al. zeigten in ihrem analytischen Ansatz, gestützt von MD-Simulationen, dass sich die Schlupfzeit  $\tau$  proportional zur effektiven Phononlebenszeit  $t_{ph}^*$  gemäß

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3S(G)}{N} \cdot 1/t_{ph}^* \quad (2.13)$$

verhält. Ist dabei die Geschwindigkeit  $v$  des sich bewegenden Objektes um ein Vielfaches kleiner als die Schallgeschwindigkeit, reduziert sich die effektive Phononlebenszeit  $t_{ph}^*$  auf die reguläre Lebenszeit  $t_{ph}$ . Da die inverse Lebenszeit ein Maß für die Übertragungsrate von Verformungsenergie an andere Phononen ist, wird auch  $1/\tau$  und letztendlich über Gleichung 2.13 auch die Reibung

$$F \propto \frac{1}{\tau} \propto \frac{1}{t_{ph}} \quad (2.14)$$

abhängig von der anharmonischen Kopplungsrate mit anderen Phononen.

Eine ähnliche Abschätzung liefert Persson in seinem Buch „*Sliding Friction*“ [1]. Dort modelliert Persson die phononische Reibung für eine adsorbierte Monolage, die mit einem gleitenden Substrat wechselwirkt. Die Reibung pro adsorbiertem Atom wird hier ebenfalls über einen viskosen Reibungsterm

$$F_{vib}^{atom} = -\eta v = -m\gamma v \quad (2.15)$$

beschrieben. Anders als im Modell von Smith et al. betrachtet Persson die Dissipationsrate mechanischer Energie des Adsorbats durch inelastische Kollisionen mit der Oberfläche. Unter klassischer Betrachtungsweise wird bei der inelastischen Kollision nicht der gesamte Impuls übertragen. Nimmt man weiter an, dass das adsorbierte Atom mit Masse  $m$  eine körpereigene Vibrationsfrequenz  $\omega$  durch die Kollision mit der Oberfläche aufweist und geht in einem einfachen Bild von einem völlig inelastischen Stoß aus, so lässt sich die Energie, die an das Substrat übertragen wird als

$$\Delta E = \frac{m}{m + m_s} E \approx \frac{m}{m_s} E \quad (2.16)$$

ausdrücken, wobei  $E$  die Energie ist, mit dem das Adsorbat vibriert und  $m_s$  die effektive Masse des im Stoß involvierten Teils des Substrats ist. Während der Stoßzeit  $t \approx 2\pi/\omega$  bildet sich im Substrat ein lokales Verschiebungsfeld im Abstand  $c_T/\omega$ , das einem Volumen  $V \approx (c_T/\omega)^3$  entspricht ( $c_T$ : transversale Schallgeschwindigkeit). Daraus folgt die Dissipationsrate:

$$\frac{dE}{dt} \approx -\frac{\omega}{2\pi} \frac{m}{m_s} E \approx -\frac{m\omega^4}{2\pi\rho c_T^3} E \quad (2.17)$$

Da die effektive Masse  $m_s$  wiederum lediglich die Masse im Volumenelement  $V$  ist, wurde sie als  $m_s \approx \rho(c_T/\omega)^3$  in obige Gleichung eingesetzt. Für die Dämpfungskonstante folgt aus obiger Gleichung:

$$\gamma \approx \frac{m\omega^4}{\rho c_T^3} \quad (2.18)$$

Hier wurde der konstante Vorfaktor weggelassen, da eine detaillierte Herleitung, wie sie in Referenz [60] zu finden ist, eine leicht andere Konstante liefert. Für den Fall, dass es sich nicht um unabhängige adsorbierte Atome, sondern um eine unendlich ausgedehnte, lateral gekoppelte Adsorbat-Lage handelt, ergibt sich für die Dämpfung [1]:

$$\gamma \approx \frac{m\omega^2}{\rho c_T^3} \quad (2.19)$$

Im Jahr 2006 veröffentlichten Cannara et al. [61] eine Studie, in der sie beobachteten, dass die Reibung zwischen einer nanoskaligen Spitze und einem Substrat von den Vibrationen der adsorbierten Atome an der Oberfläche abhängig ist. Sie beobachteten eine Reduzierung der Reibung für niedrigere Phononmoden durch die Substitution von Wasserstoff mit Deuterium. Die Änderung der Reibung durch den beobachteten Isotopeneffekt erklärten die Autoren durch eine leichte Abwandlung von Perssons Stoß-Modell. Um die Reibung zwischen der Spitze und der H- bzw. D-terminierten Oberfläche zu beschreiben nahmen sie an, dass die Spitze durch das sich bewegende Substrat und die H- bzw. D-Atome – hier chemisorbiert am Substrat – durch die Monolage beschrieben werden und nicht untereinander gekoppelt sind. Der im Experiment beobachtete Unterschied entsprach den Vorhersagen des Modells. Dieser Interpretation widersprachen später Mo et al. [62] auf Basis ihrer MD-Simulationen. Sie untersuchten den Isotopen Effekt und konnten die Änderungen in der Reibung anhand der Simulationen eindeutig auf kleine Unterschiede im Deckungsgrad zurückführen, der unter gleichen Messbedingungen durch leichte Unterschiede in den Desorbtraten der Isotope verursacht wird. Unter gleichem Deckungsgrad konnten Mo et al. hingegen keinen Einfluss der unterschiedlichen Isotope auf die Reibung nachweisen. Zwar lassen sich im Fall des Isotopeneffekts die Änderung nicht im Rahmen der Schwingungsdämpfungsmodelle erklären, die Modelle selbst bleiben davon jedoch unangetastet.

### 2.2.2 Elektronische Beiträge zur Reibung

Beiträge durch Leitungselektronen zur Reibung können für Metalle und Halbleiter durch die Kopplung der atomaren Bewegung und der Bewegung der Leitungselektronen auftreten, deren Beiträge nach Bo Persson in den meisten Systemen proportional zur Geschwindigkeit  $v$  sind und sich durch

$$F_{el} = \Gamma_{el} v \quad (2.20)$$

ausdrücken lassen [1]. Dabei  $\Gamma_{el}$  den für das System charakteristischen Dämpfungsparameter. Reibung an einem metallischen Substrat führt folglich zu elektronischen Anregungen, die wiederum zu einer zusätzlichen Dissipation gegenüber der Dissipation durch Phononen führen (vgl. Gleichung 2.5). Selbst bevor die beiden Körper in direkten Kontakt gebracht werden, wechselwirken elektrische Felder nahe der Oberfläche mit statischen Oberflächenladungen. Stipe et al. [63] bewegten eine Goldspitze parallel zu einer Goldoberfläche ohne diese dabei zu berühren. Bei Raumtemperatur bestimmten sie einen Dämpfungsparameter  $\Gamma_{tip} \approx 10^{-12}$  Ns/m in einem Abstand von 2,5 nm zur Oberfläche. Die auftretende Dissipation erklären die Autoren anhand des Fluktuations-Dissipations-Theorems [63]. Im Rahmen des Theorems lässt sich auch die auftretende Nicht-Kontakt Reibung an einem Polymerfilm auf Gold erklären, die durch dielektrische Feldschwankungen auftreten können [64,65].

Um Studien untereinander besser vergleichen zu können, wird die Größe des Effekts dabei häufig in Form der Dämpfung

$$\Gamma = F/v \quad (2.21)$$

angegeben. Theoretische Abschätzungen dieser Größe für elektronische Anregungen liegen nicht höher als  $\Gamma_{el} = F_{el}/v \approx 10^{-9}$  Ns/m [1,66].

Eine Möglichkeit die Beiträge von Leitungselektronen auf Reibung experimentell zu untersuchen, bieten supraleitende Materialien, die zyklisch vom dem supraleitenden in den normalleitenden Zustand überführt werden. Ist der phononische Hintergrund ausreichend niedrig [67], lässt sich experimentell eine

Reduzierung der Reibung im supraleitenden Zustand für verschiedene adsorbierte Filme auf Blei [68] oder in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche parallel oszillierende Spitze an Niob [69] beobachten. In beiden Fällen wird der Abfall der Reibung mit der Unterdrückung elektronischer Beiträge durch Leitungselektronen im supraleitenden Zustand begründet. Die Größenordnung der Exzess-Reibung ( $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-12}$  Ns/m) zwischen supraleitenden und normalleitenden Zuständen ist in diesen Studien konsistent mit den theoretischen Abschätzungen.

Die bisher beschriebenen Beiträge sind allerdings viel zu niedrig, um in Experimenten an nanoskaligen Gleitkontakten beobachtet zu werden [9]. Experimentelle Studien an Gleitkontakten zeigen Werte für die Exzess-Reibung, die mehrere Größenordnungen ( $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-6} - 10^{-2}$  Ns/m) über den theoretischen Abschätzungen der Beiträge durch Leitungselektronen liegen. Die Gruppe um Jeong Young Park [70,71] fand in ihren Studien, dass die Gleitreibung an einem pn-Übergang von Silizium und zeigten, dass die Reibung signifikant durch das Anlegen einer Bias-Spannung zwischen Spitze und Probe variiert werden kann. Die Variation der Bias-Spannung induziert Ladungsakkumulation oder -verarmung in der p-dotierten bzw. n-dotierten Region. Park et al. beobachteten eine Exzess-Reibung unter positiver Bias-Spannung in den p-dotierten gegenüber den n-dotierten Bereichen in der Größenordnung  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-6}$  Ns/m für Bias-Spannungen  $U_{bias} = +4$  V.

Qi et al. [66] führten ähnliche Experimente an n-dotiertem GaAs durch und beobachteten einen Anstieg in der Reibung unter Akkumulation verglichen zur Verarmung in der in der Größenordnung  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-5}$  Ns/m. Die Ähnlichkeit der Ergebnisse für beide Halbleiter im Bezug auf Abhängigkeit von der Bias-Spannung und der Größenordnung der beobachteten Exzess-Reibung deutet auf einen gemeinsamen Ursprung hin. Qi et al. diskutierten die Ergebnisse im Rahmen elektronischer Beiträge zur Reibung und kamen zu der Schlussfolgerung, dass sich die Größenordnung des Effekts nur durch in der Oxidschicht des Halbleiters gefangene Ladungsträger erklären lassen [66].

Erst kürzlich erklärten Kim et al. [72] die von ihnen am temperaturgetriebenen Metall-Isolator-Übergang einer VO<sub>2</sub>-Dünnschichtprobe zwischen isolierenden und metallischen Domänen beobachtete Exzess-Reibung der gleichen Größenordnung

$\Gamma_{excess} \approx 10^{-5}$  Ns/m. Im speziellen argumentieren die Autoren, dass die beobachtete Exzess-Reibung im metallischen Bereich der Probe auf gefangene Ladungsträger in der dielektrischen  $V_2O_5$  Oberflächenschicht zurückzuführen ist, die zu einer höheren Coulomb-Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe führen. Zuvor hatten bereits Altfeder et al. [73] im Jahr 2012 den enormen Anstieg der Kontaktreibung zwischen der supraleitenden und normalleitenden Phase eines  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO) Supraleiters im Rahmen phononischer und elektronischer Beiträge zur Reibung diskutiert. Die beobachtete Exzess-Reibung der Größenordnung  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-3} - 10^{-2}$  Ns/m konnten sie jedoch nur durch Kontaktelektrifizierung und elektrostatische Effekte im normalleitenden Zustand erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Beiträge der komplexen dissipativen Prozesse am besten untersucht werden können, wenn man zwei verschiedene Zustände der Probe untersucht. Die Größenordnungen der Beiträge sind dabei stark unterschiedlich und die dominanten Einflüsse können sich von System zu System stark unterscheiden. So lassen sich rein elektronische Beiträge, die nach theoretischen Abschätzungen und experimentellen Befunden in der Größenordnung  $\Gamma_{el} \approx 10^{-9}$  Ns/m liegen, nur nachweisen wenn die phononischen Beiträge ausreichend niedrig sind – dies wurde bisher nur in Nicht-Kontakt- oder QCM-Experimenten erreicht. Am Gleitkontakt hingegen, können gerade elektrostatische Beiträge ( $\Gamma_{el.stat} \approx 10^{-5} - 10^{-2}$  Ns/m) das Reibverhalten des Systems komplett dominieren.



## Kapitel 3 Grundlagen der verwendeten Probensysteme & deren Charakterisierung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften und auftretenden Phänomenen der untersuchten komplexen Oxide – den gemischt-valenten Manganoxiden.

Bereits seit Jahrzehnten stehen gemischtvalente Manganoxide – auch gemeinhin als Manganate bezeichnet – aufgrund des breiten Spektrums interessanter physikalischer Phänomene und der sehr komplexen Phasendiagramme im Zentrum zahlreicher Forschungstätigkeiten. Ihren Ursprung finden die Bemühungen in den Studien von Jonker und van Santen, die bereits 1950 neben einer Beschreibung der Kristallstruktur auch erste Erkenntnisse über elektrische [48] und magnetische [49] Eigenschaften der Manganoxide lieferten. Zudem prägten sie in ihrer ersten Veröffentlichung [48] die nicht strenge, bis heute übliche Konvention nach der nicht nur Verbindungen mit trivalenten, sondern auch mit tetravalenten Mangan als Manganate bezeichnet werden.

Das heutige Forschungsinteresse wurde insbesondere durch die Entdeckung des kolossalen Magnetwiderstandes (engl. *Colossal Magnetoresistance*, CMR) durch von Helmut et al. [74] beflügelt. Durch die stark korrelierten Elektronen und die Elektron-Phonon-Kopplung zeigen Manganate häufig unter kleinen Änderungen äußerer Felder Phasenübergänge oder abrupte Änderungen im Widerstand. Davon zeugen unter anderem der temperaturgetriebene Metall-Isolator-Übergang [75], der bereits erwähnte CMR oder das elektrisch-induzierte, bipolare, nanoskalige Widerstandsschalten [76]. In einem Atemzug mit den angeführten Effekten werden häufig die möglichen technologischen Anwendungen von Manganaten in der Sensorik, Spintronik oder der Konstruktion non-volatiler Speicherelemente genannt. Der Großteil der wissenschaftlichen Bemühungen ist jedoch eher durch pure Neugier getrieben [77].

Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über die Kristallstruktur und elektronischen Eigenschaften der hier untersuchten gemischtvalenten Manganoxide gegeben werden. Aufbauend auf dieser Übersicht werden Arbeitshypothesen und Konzepte präsentiert, die den temperaturabhängigen Metall-Isolator-Übergang<sup>10</sup> und das feldgetriebene Widerstandsschalten der gemischtvalenten Manganate qualitativ erklären. Anschließend sollen die Phasendiagramme der verwendeten Systeme kurz dargestellt werden. Die Zusammenfassung basiert auf den unveröffentlichten Überlegungen aus vorherigen Arbeiten des Autors [78] und greift insbesondere auf die Rezensionen von Coey [75] und Salamon [79] zurück. Die fachlichen Abhandlungen von Dagotto [77] und Tokura [80] sind ebenfalls von besonderer Relevanz, auf die für eine tiefergehende, umfassendere Einführung an dieser Stelle exemplarisch verwiesen sei.

### 3.1 Kristallstruktur

Manganate gehören zur Stoffklasse der Übergangsmetalloxide und kristallisieren in einer Modifikation der Perowskit-Struktur  $ABO_3$ , wie in Abbildung 3.1a illustriert [81]. In einem Gedankenexperiment lässt sich die ideale Perowskit-Struktur aus alternierenden  $BO_2$  und  $AO$  Schichten herzuleiten oder aus einem einfachem fcc-Sauerstoffgitter konstruieren, indem ein Viertel der Sauerstoff Gitterplätze mit einem Ion vom Typ  $A$  und ein Viertel der Oktaederlücken mit einem Ion von Typ  $B$  besetzt sind [82].

Betrachtet man diese ideale Gitterstruktur in Abbildung 3.1a als kubische dichteste Kugelpackung lassen sich schnell die idealen Ionenradii ableiten. Der Ionenradius  $r_A$  der  $A^{2+}$  und  $A^{3+}$  Anionen muss dem Radius der  $O^{2-}$ -Kationen,  $r_O = 0,140$  nm, entsprechen und die  $B$ -Kationen müssen einen Radius  $r_B = (21/2 - 1) \cdot r_O = 0,058$  nm aufweisen [75]. Von diesen Idealwerten abweichende Ionenradien führen zu einer Verzerrung des Gitters. Als Kriterium zur

---

<sup>10</sup> Auch Metall-Metall-Übergänge an Manganaten werden häufig in der Literatur häufiger durch den Terminus „Metall-Isolator-Übergang“ beschrieben, da es durch den Übergang vom Ferromagneten zum Paramagneten zu einer Änderung im Widerstand kommt.

Identifikation des Ausmaßes der strukturellen Verzerrung kann der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor  $t$  [75,83]

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{AO}}{d_{BO}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\langle r_B \rangle + r_O} \quad (3.1)$$

herangezogen werden. Die Abstände zwischen den jeweiligen Gitterplätzen und dem Sauerstoff-Ion  $d_{AO}$  bzw.  $d_{BO}$  lassen sich näherungsweise durch die Summe der (gemittelten) Ionenradien  $\langle r_A \rangle$ ,  $\langle r_B \rangle$ ,  $r_O$  beschreiben. Im idealisierten Fall ergibt sich für das Verhältnis der Bindungslängen  $d_{AO}/d_{BO} = \sqrt{2}$  und somit einen Toleranzfaktor  $t = 1$ , was dazu führt, dass die kubische Perowskit-Struktur in diesem Fall stabil ist. Bereits die meisten Manganoxide des Typs  $AMnO_3$ , in denen Mangan-Ionen die  $B$ -Plätze besetzen, weisen jedoch nicht genau die oben beschriebene idealisierte Perowskit-Struktur mit kubischer Einheitszelle auf. In den meisten Fällen ist der Toleranzfaktor  $t \neq 1$ , was eine Verschiebung der Atome im Gitter zur Folge hat. Im Fall  $t < 1$ , stehen die Bindungen im Kristall unter Spannung, die im Gitter durch Drehung oder Verkippung der  $MnO_6$ -Oktaeder reduziert wird [85]. Abbildung 3.1b zeigt die damit einhergehende Änderung des

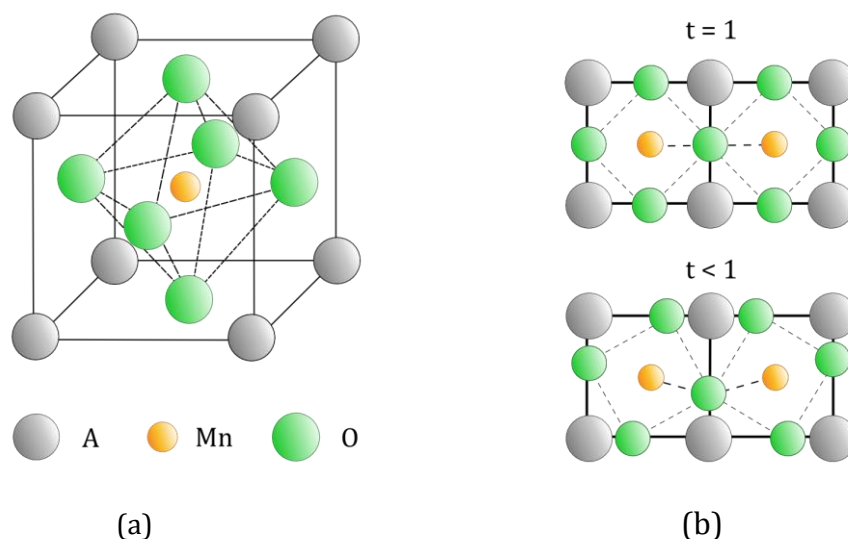


Abbildung 3.1: (a) Ideale Struktur perowskitischer Manganate (schematisch). Die Mn-Ionen auf den B-Plätzen sind von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. (b) Vergleich zwischen unverzerrtem Gitter (oben) und Verkippung der Sauerstoffoktaeder bei einem Toleranzfaktor  $t < 1$  (unten). Nach [84].

Mn-O-Mn Bindungswinkels, der die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Manganats stark beeinflussen kann [86]. Der Toleranzfaktor  $t$  kann also vereinfacht auch als Maß für die Verkippung der Oktaeder betrachtet werden – je weiter er von Eins abweicht, desto größer die Verdrehung bzw. Verkippung der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder und die Verzerrung der Struktur. Wobei die Verspannten Strukturen nur im Bereich  $0,75 < t < 1$  stabil sind [84]. Für einen Toleranzfaktor  $0,96 < t < 1$  findet man anstelle der kubischen Kristallstruktur eine als pseudokubisch bezeichnete, rhomboedrische ( $3\bar{R}c$ ) Struktur vor. Noch größere Abweichungen sind begleitet von einem kristallographischen Phasenübergang in ein orthorhombisch verzerrtes Gitter ( $Pnma$ ) [80]. Abbildung 3.2 illustriert diese Modifikationen des idealen kubischen Gitters.

Im physikalisch besonders interessantem Fall gemischtvalenter Systeme sind die  $B$ -Plätze meist durch kleine Mangan-Ionen und  $A$ -Plätze im Gitter je nach Dotierung  $x$  durch trivalente Selten-Erd-Ionen ( $Re$ ) und divalente Erdalkali-Ionen ( $Ae$ ) besetzt, wodurch sich die komplexere Summenformel  $(Re_{1-x}^{3+}Ae_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$  ergibt. Die di- bzw. trivalenten Ionen ermöglichen eine direkte Valenzkontrolle der im selben Mengenverhältnis vorliegenden, für den

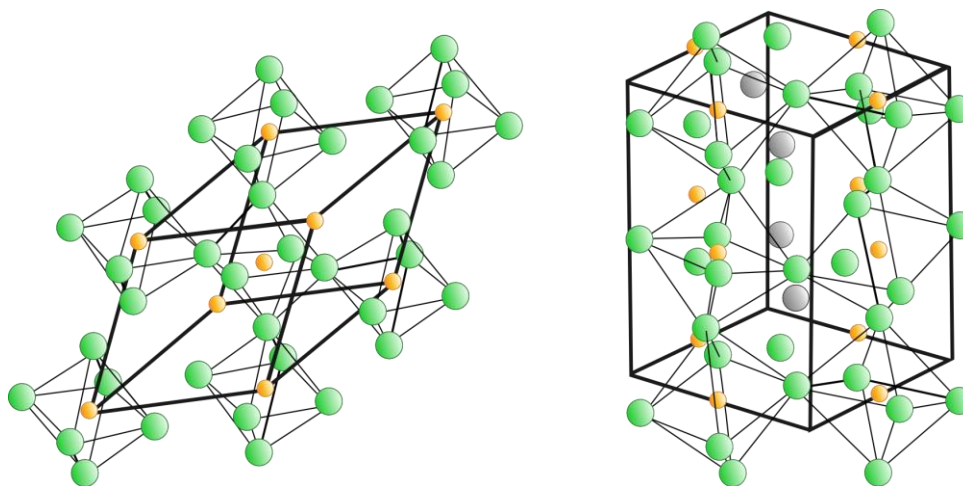


Abbildung 3.2: Modifikationen der idealen, Perowskitstruktur äußern sich in einer rhomboedrischen Struktur für  $0,96 < t < 1$  (links) und ergeben eine orthorhombische Struktur für noch größere Abweichungen von der idealen Struktur  $t < 0,96$ . Nach [80].

elektrischen Transport maßgeblichen Mn-Ionen. Durch die beliebige Wahl der Selten-Erd- und Erdalkali-Ionen ist es zudem möglich die strukturellen und magnetischen Eigenschaften des Systems zu beeinflussen.

## 3.2 Elektronische Struktur und magnetische Eigenschaften

Nachfolgend werden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Manganate besprochen. Da die elektronische Struktur der Manganate im Wesentlichen durch die orbitale Struktur der Mangan-Ionen bestimmt wird, soll zunächst deren Verhalten im Kristallfeld skizziert werden. Darauf aufbauend werden die wichtigsten Transportmechanismen beschrieben, die es ermöglichen machen, die Phasendiagramme in Abschnitt 3.4 und den CMR Effekt qualitativ zu verstehen.

### 3.2.1 Kristallfeldaufspaltung, Jahn-Teller Effekt und Polaronen

Die Physik der Manganate ist in wesentlichen durch die orbitale Struktur der Mn-Ionen und deren Hybridisierung mit den benachbarten Sauerstoff-Ionen bestimmt. Vereinfacht lässt sich annehmen, dass nicht nur der Einfluss der in Neon-Konfiguration vorliegenden  $O^{2-}$ -Ionen, sondern auch der Einfluss der vollständig im Kristall ionisierten di- bzw. trivalenten Ionen nicht von Bedeutung ist. [87]

Im oktaedrischen Kristallfeld der  $O^{2-}$ -Ionen wird die Entartung der  $3d$ -Orbitale des freien Mn-Ions aufgehoben. Im Wesentlichen ist die auftretende energetische Aufspaltung der Orbitale  $\Delta_{CF} \approx 1 - 2$  eV [77] durch das Coulomb-Potential der  $O^{2-}$ -Ionen begründet, weshalb sie sich auch ohne aufwendige gruppentheoretische Behandlung veranschaulichen lässt.

Betrachtet man die fünf  $3d$ -Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld der  $O^{2-}$ -Ionen in Abbildung 3.3, besitzen die drei energetisch entarteten  $d$ -Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raumwinkelbereich zwischen den Liganden des Sauerstoffoktaeders. Bei ihrer Besetzung erfährt ein Elektron nur eine geringe Coulombabstoßung. Aus diesem Grund sind die drei sogenannten  $t_{2g}$ -Orbitale energetisch abgesenkt. Im Gegensatz dazu kostet die Besetzung der

verbleibenden, ebenfalls energetisch entarteten  $d$ -Orbitale  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  Energie, da in dieser mit  $e_g$  bezeichneten Orbitalgruppe die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung der Nachbar-Ionen zeigt.

Durch die starke lokale Coulombabstoßung, beziehungsweise der daraus resultierenden Hund'schen Kopplung  $J_H = 2 - 3 \text{ eV}$  [88], erfolgt die Besetzung der Orbitale durch die  $3d$ -Elektronen gemäß der Hund'schen Regeln, wodurch ein Zustand mit maximal möglichem Spin ausgebildet wird. Die drei Elektronen des  $\text{Mn}^{4+}$ -Ions besetzen die den  $t_{2g}$ -Orbitale mit parallelem Spin und erzeugen dabei ein magnetisches Rumpfmoment von  $3 \mu_B$ . Sie können als lokalisiert betrachtet werden. Auch die ersten drei Elektronen des  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions besetzen die Orbitale analog. Das übrige, vierte  $d$ -Elektron wird in einem der beiden  $e_g$ -Orbitale platziert und kann delokalisiert sein. Die in diesem Fall noch verbleibende orbitale Entartung kann nach dem Jahn-Teller-Theorem [89] durch den eine tetragonale Verzerrung des Gitters weiter reduziert werden. Die Verzerrung des Gitters, die auch als Jahn-Teller-Verzerrung bezeichnet wird, erfolgt durch Streckung des  $\text{MnO}_6$ -Oktaeders

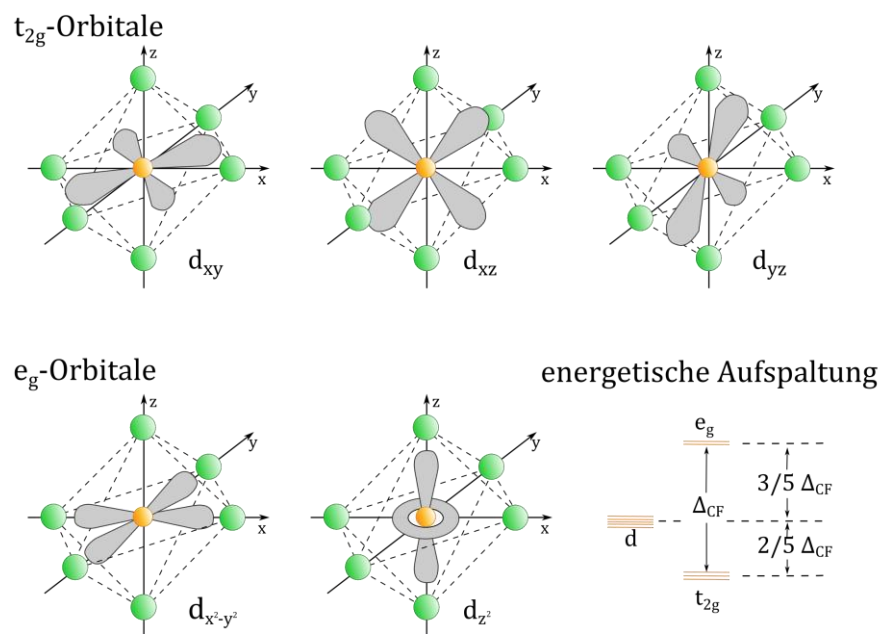


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der fünf  $3d$ -Orbitale des  $\text{Mn}$ -Ions im oktaedrischen Kristallfeld der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Nach [84].

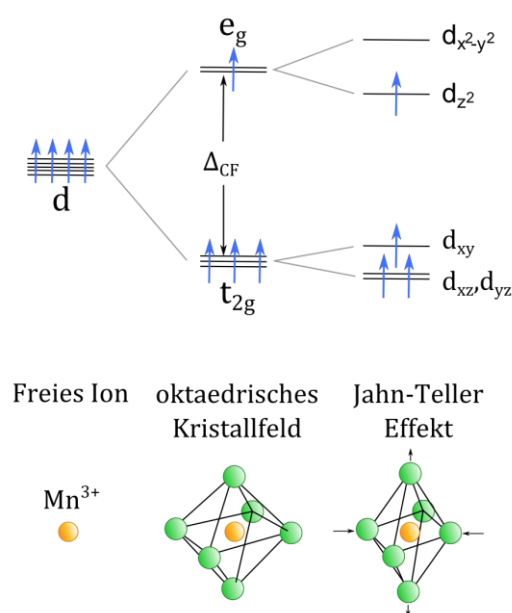


Abbildung 3.4: Darstellung der energetischen Aufspaltung der 3d-Orbitale eines  $Mn^{3+}$ -Ions durch das oktaedrische Kristallfeld und den Jahn-Teller Effekt (schematisch).

entlang einer Achse und gleichzeitiger Stauchung senkrecht dazu. Dabei verringert sich die Symmetrie des kubischen Kristallfelds derart, dass es zu einer zusätzlichen Aufspaltung  $E_{JT} \approx 0,5 - 1,0 \text{ eV}$  [75] der entarteten  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus kommt. Die resultierende Aufspaltung der 3d-Orbitale zeigt Abbildung 3.4 zusammen mit zugehörigen  $Q_3$ -Phononenmode [90] der Jahn-Teller Verzerrung, bei der die apikalen Sauerstoffoktaeder eine Verschiebung erfahren.

In der vorliegenden  $d^4$ -Konfiguration der  $Mn^{3+}$  führt die Aufspaltung zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie proportional zur Verzerrung des Gitters, die solange voranschreitet bis die Erhöhung der elastischen Energie die Energieabsenkung des  $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitals kompensiert. Anders ist es hingegen im Fall des  $Mn^{4+}$ , bei dem nur die  $t_{2g}$ -Orbitale mit jeweils einem Elektron besetzt sind. Dadurch käme es zu keinem energetischen Gewinn aus einer Jahn-Teller-Verzerrung, da der Schwerpunkt der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus unverändert bleibt und eine Verzerrung lediglich zusätzliche Deformationsenergie kosten würde.

### 3.2.2 Transportmechanismen und Magnetismus

Die starke Hund'sche Kopplung und der starke Jahn-Teller-Effekt dominieren im Manganat nicht nur die elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Manganats, sondern beeinflussen auch die Transportmechanismen und magnetischen Eigenschaften der Manganate stark. Die Wechselwirkung zwischen den  $e_g$ -Elektronen des Mangans führt zur Ausbildung einer langreichweitigen, magnetischen Ordnung, die sich aufgrund der starken Hund'schen Wechselwirkung auch auf die lokalisierten  $t_{2g}$ -Elektronen erstreckt. Die Kopplung wird aufgrund des großen räumlichen Abstands durch die Hybridisierung mit den Sauerstoffoktaedern vermittelt – ist also vor allem von indirekter Natur – und begünstigt Ferromagnetismus<sup>11</sup> unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$ , die stark von der Mischvalenz des Mangans abhängig ist. Der ferromagnetische Austausch korreliert dabei stark mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit – man spricht von einem ferromagnetisch-metallischen Grundzustand.

Nachfolgend soll ein qualitatives Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit und der beobachteten magnetischen Eigenschaften gemischtvalenter Manganate aufgezeigt werden. Im Zentrum der Betrachtungen steht der Mechanismus des Doppelaustauschs, der die in einem weiten Dotierungsbereich vorzufindende ferromagnetische Ordnung des metallischen Grundzustands unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  erklärt und eine qualitative Begründung den Metall-Isolator Übergang und den CMR Effekt der Probensysteme.

#### 3.2.2.1 Doppelaustausch

Im auf Clarence Zener [91,92] zurückgehenden und von Anderson & Hasegawa [93] und de Gennes [94] erweiterten Doppelaustausch-Modell erfolgt der Elektronentransfer durch simultanes Springen eines  $e_g$ -Elektrons von einem  $Mn^{3+}$  in das

---

<sup>11</sup> Es kann für einige gemischtvalente Systeme auch zur Ausbildung eines antiferromagnetischen Grundzustands führen. Die maximale Temperatur bis zu der Antiferromagnetismus beobachtet werden kann wird dann als Néel-Temperatur bezeichnet.



$O_{2p}$ -Orbital und eines dortigen Elektrons gleicher Spinorientierung auf ein benachbartes  $Mn^{4+}$ . Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt.

Unter halbklassischer Betrachtung des Elektronentransports im Doppelaustausch (engl. *double exchange*, DE), lässt sich eine starke Abhängigkeit der effektiven Hüpfamplitude  $t_{eff}$  von der relativen Verkipfung  $\Theta$  zwischen den lokalen Rumpfspins der  $t_{2g}$ -Elektronen benachbarter Mn-Ionen feststellen. Die Austauschwahrscheinlichkeit ist dabei proportional zu  $\cos(\Theta/2)$  [93]. Eine ferromagnetische Ordnung, in der die Spins parallel ausgerichtet sind, begünstigt also den Hüpfprozess im Modell des Doppelaustauschs. Auf Basis dieses Zusammenhangs lässt sich nicht nur qualitativ die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Manganate erklären, er bildet auch eine wesentliche Ursache für den CMR-Effekt.

Betrachtet man das Manganat bei niedrigen Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$ , führt die ferromagnetische Kopplung der Elektronenspins in der  $3d$ -Schale des Mn-Ions zu einer Maximierung der kinetischen Energie der Elektronen und stabilisiert den ferromagnetischen Zustand [80]. In diesem Fall ist die effektive Hüpfamplitude groß und ein leitfähiger, ferromagnetischer Zustand bildet sich aus. Kommt es zu einem Temperaturanstieg, nimmt die effektive Hüpfamplitude ab bis schließlich oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  die Ausrichtung der Rumpfspins statistisch verteilt ist. Dies führt zu einer starken magnetischen Lokalisierung der  $e_g$ -Elektronen. Das Manganat vollzieht einen Phasenübergang in einen meist paramagnetisch isolierenden Zustand – man spricht von einem Metall-Isolator-Übergang<sup>12</sup>, der sich im Rahmen des Doppelaustauschs phänomenologisch

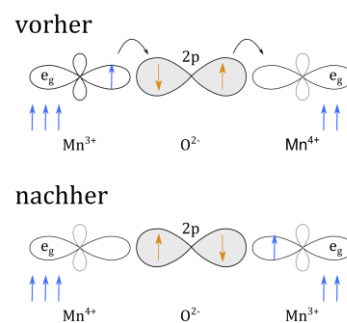


Abbildung 3.5: Skizzierter Mechanismus des Doppelaustauschs. Der Elektronentransfer erfolgt durch gleichzeitiges Springen eines  $e_g$ -Elektrons von einem  $Mn^{3+}$  in das  $p$ -Orbital des  $O^{2-}$  und einem dortigen Elektron zum benachbarten  $Mn^{4+}$ .

<sup>12</sup> Paramagnetische metallische Zustände sind jedoch auch möglich und werden wissenschaftlich ungenau auch häufig als Metall-Isolator Übergang bezeichnet.

beschreiben lässt. In Anwesenheit eines externen Magnetfeldes können in der Nähe der Übergangstemperatur die Rumpfmomente der  $t_{2g}$ -Elektronen erneut ausgerichtet werden. Die dadurch forcierte ferromagnetische Ordnung bedingt einen Abfall im elektrischen Widerstand – der CMR-Effekt tritt demzufolge im Wesentlichen durch den Doppelaustausch verursacht auf.

Das Doppelaustausch-Szenario erfasst zwar die Essenz der guten elektrischen Leitfähigkeit im ferromagnetischen Zustand, es wird jedoch dem Phasenreichtum und der phänomenologischen Vielfalt der im nächsten Abschnitt präsentierten Phasendiagramme nicht gerecht. Millis et al. [95,96] zeigten in detaillierten Untersuchungen des Temperatur- und Magnetfeldabhängigen spezifischen Widerstandes, dass die magnetische Unordnung allein nicht für die Lokalisierung der Ladungsträger ausreicht. Bei Überlegungen zur Ergänzung des klassischen Doppelaustausch-Modells wird die Bedeutung der starken Elektron-Phonon-Kopplung und die polaronische Natur der Ladungsträger durch viele experimentelle [97–99] und theoretische [95,96,100,101] Studien betont.

### 3.2.2.2 Superaustausch

Der im Fall nicht oder gering dotierter Manganate auftretende antiferromagnetische Grundzustand lässt sich durch den Superaustausch Mechanismus beschreiben, dessen Betrachtung das Hubbard-Modell heranzieht [102].

Im undotierten Zustand existiert genau ein  $e_g$ -Elektronen genau Mangan Ion. Da die große Coulomb Abstoßung  $U \gg t$  eine Doppelbesetzung von Orbitalen verhindert, sind die Ladungsträger lokalisiert. Bei antiparalleler Ausrichtung der  $t_{2g}$ -Spins ist ein kinetischer Energiegewinn über virtuelle Hüpfprozesse möglich. Die  $e_g$ -Elektronen können in diesem Fall zwischen benachbarten Gitterplätzen virtuell hin und her hüpfen, wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht. Dadurch kommt es nach störungstheoretischer Behandlung zweiter Ordnung zu einer Verringerung der kinetischen Energie  $\Delta E = -2 t^2/U$  [103]. Da dabei kein Nettotransport von Ladungsträgern stattfindet, bleibt der Zustand isolierend. Man bezeichnet solche Systeme als „Mott-Hubbard-Isolatoren“ [104]. Strenggenommen müssen auch

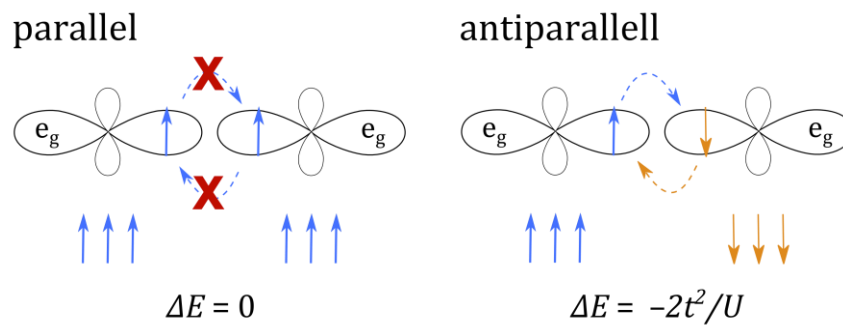


Abbildung 3.6: Superaustausch (schematisch). Das Hüpfen ist bei paralleler Ausrichtung aufgrund des Pauli-Prinzips verboten (links). Bei antiparalleler Ausrichtung der  $t_{2g}$ -Spins ist ein kinetischer Energiegewinn über virtuelle Hüpfprozesse möglich (rechts). Nach [84].

weitere Faktoren wie die Entartung der  $e_g$ -Zustände und die Hybridisierung der Sauerstoffliganden berücksichtigt werden, die wodurch auch sogenannte „Ladungstransfer-Isolatoren“ oder leichte ferromagnetische Wechselwirkung entstehen können. Eine genauere Beschreibung dieser Feinheiten liefern die empirischen Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) –Regeln [84].

### 3.2.2.3 Polaronen

Als Polaron bezeichnet man im Allgemeinen Quasiteilchen, die ein Elektron in Kombination mit dessen Verzerrungsfeld beschreiben. In Manganaten wird die Kombination aus einem  $e_g$ -Elektron und der aus dem Jahn-Teller Effekt resultierenden, lokalen Verzerrung des  $MnO_6$ -Oktaeders in der es verweilt, als Jahn-Teller Polaron (JT-Polaron) bezeichnet. [84]

Das Konzept der polaronischen Natur der Ladungsträger ermöglicht es, Unzulänglichkeiten der vorgestellten Transportmechanismen in der Erklärung des Phasenreichtums der Manganate auszugleichen. Meistens wird angenommen, dass Polaronen im metallischen Zustand aufgrund der Delokalisierung der  $e_g$ -Elektronen verschwinden<sup>13</sup>, während es oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  in der paramagnetischen Phase zur Lokalisierung der Ladungsträger kommt und somit

<sup>13</sup> Es existieren jedoch auch Studien, die Indizien für das Auftreten von Polaronen im ferromagnetischen Regime unterhalb  $T_C$  zeigen [188].

auch die Jahn-Teller-Verzerrung aufgrund ihrer hohen Wechselwirkungsenergie wieder auftritt. So betonten beispielsweise Millis et al. [95,96] die Bedeutung der Elektron-Phonon-Kopplung und erkannten das Versagen des Doppelaustausch-Modells für  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO). Sie quantisierten die Kopplung in Anlehnung an das Doppelaustausch-Modell mit durch den dimensionslosen Parameter  $\lambda = E_{\text{gitter}}/t$ , der die Energie  $E_{\text{gitter}}$  eines lokalisierten Elektrons in der es umgebenden JT-Verzerrung mit dem Energiegewinn durch ein im Doppelaustausch-Bild delokalisiertes Elektron (proportional zu  $t$ ) vergleicht.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass auch im Fall der Polaronen das vorherrschende Bild nicht eindeutig ist. Ihr genauer Charakter und Kopplung untereinander ist bis heute nicht komplett aufgeschlüsselt und weiterhin Thema aktueller Studien. Eine detaillierte Übersicht über die Physik der Polaronen ist in Referenz [105] zu finden.

### 3.3 Elektrisches Widerstandsschalten

Neben thermisch getriebenen Phasenübergängen, die meistens durch eine Änderung des elektrischen Widerstandes über mehrere Größenordnungen geprägt sind [106] und dem damit einhergehenden CMR-Effekt an Manganaten existieren weitere Widerstandseffekte, die durch verschiedene Stimuli hervorgerufen werden können. Neben Leitfähigkeitsänderungen durch mechanische Verspannungen [107] oder optische Anregungen [108] werden auch elektrisch induzierte Widerstandsänderungen beobachtet.

Asamitsu et al. konnten beispielsweise an  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (PCMO) Volumenproben in starken elektrischen Feldern bzw. für starke Ströme eine Widerstandsänderung von bis zu vier Größenordnungen ohne die Anwesenheit von magnetischen Feldern nachweisen, die auch als kolossaler Elektrowiderstand (engl. *colossal electroresistance*, CER) bezeichnet wird. Dafür ist allerdings das Vorhandensein einer isolierenden ladungsgeordneten Phase erforderlich [76], wodurch dieser Effekt nur unterhalb der Ladungsordnungstemperatur  $T_{CO}$  beobachtet werden. Ungeachtet dessen, war es Liu et al. [109] möglich, auch bei

Raumtemperatur ausgeprägte elektrisch induzierte Widerstandsänderungen zu beobachten, die an dünnen PCMO-Schichten durch Spannungspulse unterschiedlicher Polarität oberhalb einer kritischen Spannung  $U_C$  auftreten und auch ohne permanent anliegende Spannung überdauern. Der Ausgangszustand ließ sich jeweils durch einen Spannungspuls umgekehrter Polarität wiederherstellen. Dieser Effekt, der als EPIR (engl. *electric pulse induced resistance*) bezeichnet wird, ist neben den in dieser Abhandlung untersuchten, bipolar schaltenden Manganaten einer breiten Gruppe von Oxiden zu Eigen. Für den zugrundeliegenden Mechanismus existiert allerdings, trotz intensiver Bemühungen noch kein einheitliches Bild. Die vorgebrachten Erklärungsansätze, darunter die Modifikation des Sauerstoffgehalts [110], eine elektrisch kontrollierbare Schottky-Barriere [111] oder der Einfluss eines strukturellen Übergangs [112], werden oftmals kontrovers diskutiert. Filamentäre Prozesse werden hingegen als Erklärungsansatz für bipolar schaltende Materialsysteme ausgeschlossen [113] und der Einfluss der Kontakt- bzw. Grenzfläche zwischen Manganat und Metallelektrode durch Experimente gestützt [114], ihre genaue Rolle jedoch nicht abschließend geklärt. Nachfolgend soll kurz auf die drei kontrovers diskutierten Erklärungsansätze eingegangen werden.

Das Vorliegen einer elektrisch kontrollierbaren Schottky-Barriere als Ursache für das polaritätsabhängige Widerstandsschalten postulierten Sawa et al. [111] auf Basis ihrer Untersuchungen an Ti/PMCO-Schichten. Unter Änderung des Elektrodenmaterials beobachteten sie eine Änderung des Schaltverhaltens, dass sie durch eine Veränderung der Schottky-Barriere zurückführten. Ein ähnliches Verhalten fanden auch Fujii et al. für Niob dotiertes  $\text{SrTiO}_3$  (Nb:STO).

Einen anderen Erklärungsansatz stellten Baikalov et al. [115] auf Basis ihrer Studien an PCMO vor. Sie postulierten eine durch Elektromigration veränderliche Sauerstoffleerstellendichte als zentrales Element des Schaltvorgangs, um die von ihnen beobachtete, vergleichsweise langsame Dynamik beim Schalten von  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten zu erklären. Dieser Erklärungsansatz ist durchaus naheliegend, da Manganate meistens eine präparationsbedingt sauerstoffdefizitäre Oberfläche aufweisen [116] und eine Abhängigkeit des elektrischen Widerstands

vom Sauerstoffdefizit für Manganate bekannt ist [117]. Theoretische Arbeiten von Rozenberg et. al verweisen zudem auf die Bedeutung räumlicher Inhomogenitäten für das Widerstandsschalten hin [118,119] Quintero et al. [110] verknüpften in ergänzenden Untersuchungen die lokale Leitfähigkeitsvariation schließlich wieder, basierend auf einer Modifikation des Sauerstoffgehalts, mit einer daraus folgenden Änderung der lokalen Dotierung.

Bedenkt man die starke Korrelation und gegenseitige Beeinflussung elektronischer und struktureller Eigenschaften in Manganaten ist es naheliegend, die Frage zu stellen, inwiefern der zugrundeliegende Mechanismus elektrisch getriebener Widerstandseffekte in der strukturellen Veränderung des Materials zu suchen ist. Jooss et al. [120] gelang es durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten die mit dem Widerstandsschalten einhergehende, strukturelle Modifikation in Form einer kollektiven Verdrehung und Verkipfung der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder abzubilden. Krisponeit et al. [112] untersuchten das Schaltverhalten einer  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht mittels C-AFM<sup>14</sup> auf der Nanometerskala und beobachteten eine scharfe Spannungsschwelle für den polaritätsabhängigen Schalteffekt, die sich nicht befriedigend durch die Elektromigration von Sauerstoffleerstellen erklären lässt. Stattdessen erklären Krisponeit et al. ihre Beobachtungen im Rahmen eines phänomenologischen Modells durch einen lokal induzierten, strukturellen Übergang. Die starken elektrischen Felder induzieren lokal einen Übergang einer isolierenden *Pnma* Struktur zu einer metallischen  $R\bar{3}c$  Struktur, wodurch hochsymmetrische metallische Inseln in der sonst Jahn-Teller-verzerrten Matrix entstehen. [112]

### 3.4 Phasendiagramme der verwendeten Probensysteme

In dieser Arbeit wurden Probensysteme zweier der am intensivsten untersuchten Manganate –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) und  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO) – verwendet. Beide Manganate weisen eine große Phasenvielfalt auf, sind sich jedoch auf der lochdotierten Seite  $x < 0,5$  qualitativ sehr ähnlich [121,122].

---

<sup>14</sup> *Conductive Atomic Force Microscopy* – siehe Abschnitt 4.3

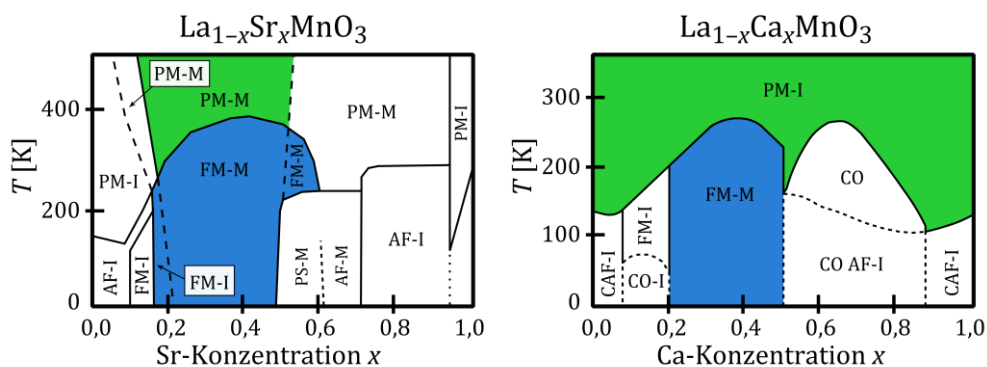


Abbildung 3.7: LSMO und LCMO Phasendiagramme. Die für diese Abhandlung relevanten Phasen sind farblich gekennzeichnet. Beide Phasendiagramme zeigen jeweils den magnetischen (paramagnetisch: PM, verkantet antiferromagnetisch: CAF, A-Typ antiferromagnetisch: AF; ferromagnetisch: FM, phasensepariert: PS, ladungsgeordnet: CO) und elektronischen Zustand (isolierend: I; metallisch: M). Nach [122–124]

Abbildung 3.7 zeigt die Phasendiagramme der beiden Manganate. Im undotierten Lanthanmanganat ( $x = 0$ ), in dem ausschließlich Superaustausch als Austauschwechselwirkung möglich ist, liegt wie im Abschnitt 3.2.2 beschrieben eine antiferromagnetische Ordnung vor und die große Coulomb-Abstoßung führt wie beschrieben zu einer Lokalisierung der  $e_g$ -Elektronen – das Lanthan-Manganat ist ein Mott-Hubbard-Isolator. Auf der gegenüberliegenden Seite der Phasendiagramme im maximal dotierten Fall  $x = 1$  – also für reines  $\text{SrMnO}_3$  bzw.  $\text{CaMnO}_3$  – sind die  $e_g$ -Orbitale gänzlich unbesetzt. Mangels Ladungsträgern auf den  $e_g$ -Orbitale liegt ein Bandisolator vor, der durch die direkte Austauschwechselwirkung der Mangan-Ionen wieder eine antiferromagnetische Ordnung aufweist. Im Bereich von  $x \approx 0,17 - 0,50$  zeigt sowohl LCMO als auch LSMO eine ferromagnetisch-metallische Phase, die durch den ferromagnetischen Doppelaustausch erzwungen wird. Die maximale Curie-Temperatur findet sich im Bereich um und in der Region um  $x \approx 0,3 - 0,4$ , wobei sie im Fall des LSMO mit  $T_C \approx 370$  K wesentlich über den im LCMO erreichten Temperaturen von  $T_C \approx 260$  K liegt.

In den Übergangsregionen zwischen den genannten Phasenbereichen lassen sich keine einfachen Erklärungen für die magnetische Ordnung der Manganate

angeben. In diesen Regionen zeigt sich durch die Konkurrenz zwischen Doppel- und Superaustausch ein kompliziertes Verhalten, das gerade im Fall des LSMO meist durch die Koexistenz ferromagnetischer und antiferromagnetischer Phasen geprägt ist. Detaillierte Beschreibungen dieser Phasen finden sich beispielsweise in der Abhandlung von Dagotto [77] und sollen durch die für diese Arbeit nicht gegebene Relevanz nicht weiter ausgeführt werden.

### 3.5 Probenherstellung und -charakterisierung

Die in dieser Arbeit untersuchten gemischtvalenten Dünnschichtmanganat-Proben wurden mittels MAD-Technik (Metallorganische Aerosol Deposition) [125] in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Vasily Moshnyaga am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen hergestellt und zum Großteil auch vorcharakterisiert.

Zur Charakterisierung der Proben kamen Standardmethoden zum Einsatz<sup>15</sup>, die im Folgenden benannt werden; von einer ausführlichen Darstellung wird an dieser Stelle jedoch abgesehen. Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray Diffraction*, XRD) und -reflektometrie (engl. *X-ray reflectometry*, XRR) an kommerziellen Bruker AXS D8 Advance [126] mit Kupferanode als Röntgenquelle. Die temperaturabhängigen elektronischen Transportmessungen wurden in einem PPMS (*physical property measurement system*) der Firma Quantum Design [127] durchgeführt. Die makroskopische Messung erfolgte in der sogenannten Vier-Punkt-Geometrie, um Leitungs- und Kontaktwiderstände zu minimieren. Die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften, sofern erforderlich, wurde in einem *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID, dt. Supraleitende Quanteninterferenzeinheit) der Firma Quantum-Design [128] vorgenommen.

---

<sup>15</sup> Von einer ausführlichen Darstellung der Standardmethoden wird an dieser Stelle abgesehen. Es sei exemplarisch auf die Dissertation von Markus Jungbauer [152] verwiesen, in deren Rahmen auch die  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$  Heterostrukturprobe hergestellt und magnetisch sowie strukturell charakterisiert wurde (vgl. Abschnitt 5.1 auf Seite 30ff.)



## Kapitel 4 Rasterkraftmikroskopie

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die physikalischen Effekte der verwendeten Probensysteme erarbeitet und deren Herstellung & Charakterisierung kurz erläutert wurde, folgt nun eine ausführliche Darstellung der Grundlagen und Weiterentwicklungen der Rasterkraftmikroskopie, deren Anwendung eine zentrale Rolle im weiteren Verlauf dieser Abhandlung spielen und intensiv genutzt wurden.

Das Feld der Rastersondenmikroskopie, zu dem auch die Rasterkraftmikroskopie zählt, wurde durch die Erfindung des Rastertunnelmikroskops<sup>16</sup> (engl. *Scanning Tunneling Microscope*; STM) durch G. Binnig und H. Rohrer [129] begründet, für dessen Erfindung sie 1986 den Nobelpreis in Physik erhielten. Die erste und wahrscheinlich wichtigste Erweiterung des STMs ist das im Jahr 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber [130] vorgestellte Rasterkraftmikroskop (engl. *Atomic Force Microscope*; AFM). Anders als das STM, dessen Anwendung auf leitende und halbleitende Materialien beschränkt ist, ermöglicht das AFM auch die Analyse isolierender Proben durch mechanische Abtastung der Oberfläche. Als Messsonde dient eine scharfe Spitze am Ende einer als Kraftsensor fungierenden elastischen Blattfeder. Nährt man die Blattfeder, die im Folgenden mit dem auch im Deutschen gebräuchlichen, englischen Terminus *Cantilever* bezeichnet wird, soweit an die Probe an, dass Cantileverspitze und Probenoberfläche miteinander in Wechselwirkung treten, lässt sich selbige aus der statischen Verbiegung oder dem dynamischen Verhalten des Cantilevers ableiten – man unterscheidet deshalb zwischen statischen und dynamischen Betriebsmodi des AFMs.

Um die feinen und schnellen Cantileverauslenkungen zu erfassen, werden heutzutage meist optische Verfahren eingesetzt. Das wohl gebräuchlichste Verfahren ist dabei die Detektion der Ablenkung eines am Cantilever reflektierten

---

<sup>16</sup> Von einer detaillierten Beschreibung des Rastertunnelmikroskops wird an dieser Stelle abgesehen, stattdessen sei der interessierte Leser exemplarisch auf Referenz [204] verwiesen.

Laserstrahls mittels positionsempfindlichen Sensor (engl. *Position Sensitive Detector*, PSD), wie es auch in dieser Arbeit verwendet und im nächsten Abschnitt erläutert wird.

Auf diesen Funktionsprinzip aufbauend entstand in den letzten Dekaden eine ganze Klasse von Kraftmikroskopen mit breit gefächerten analytischen Kapazitäten. Durch die Verwendung entsprechend funktionalisierter Messspitzen und die Ergänzung des bildgebenden Ansatzes um spektroskopische Verfahren macht es diese neue Art von Mikroskopen möglich, eine Vielzahl anderer physikalischer Größen, wie elektrische und magnetische Eigenschaften von Oberflächen, chemischen Potentiale oder Reibungskräfte zwischen Spitze und Probe lateral hochauflösend zu untersuchen [131]. Zudem bietet das AFM die Möglichkeit der gezielten Modifikation der Probenoberfläche auf kleinster Skala und der Manipulation von Nanopartikeln oder Molekülen auf der Probenoberfläche [132,133]. Nicht zuletzt diese Bandbreite an möglichen Anwendungen führte in den letzten zwei Dekaden zu einem enormen Fortschritt in den Nanowissenschaften, einschließlich der Nanotribologie.

Nachfolgend werden zunächst der grundlegende Aufbau eines Rasterkraftmikroskops und die Wechselwirkungen beim Annähern der Messspitze an die Probe detailliert erläutert. Ausgehend davon wird im Anschluss das Funktionsprinzip der Lateralkraftmikroskopie (engl. *lateral force microscopy*, LFM oder auch *friction force microscopy*, FFM) erarbeitet und die aus dem Einsatz leitfähig-beschichteter Cantilever-Spitzen resultierenden Methoden, die in dieser Arbeit angewendet wurden, kurz vorgestellt.

## 4.1 Funktionsweise und wirkende Kräfte

Der Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist bestechend simpel. Die Messspitze am Ende des als Kraftsensor dienenden Cantilevers lässt sich relativ zur Probenoberfläche in alle Raumrichtungen durch den Einsatz von Piezoaktuatoren mit subatomarer Genauigkeit bewegen. Während in frühen Aufbauten noch zwei unabhängige Laserstrahlen zur interferometrischen Messung [134] der schnellen und feinen Auslenkungen, die der Cantilever aufgrund der der Spitze-Probe-Wechselwirkungen vollzieht, zum Einsatz kamen und nicht-optische Aufbauten folgten [135], basiert der heutzutage am weitesten verbreitete Aufbau auf dem Strahlablenkungsverfahren (engl. *Beam Deflection Method*) von Meyer et al. [136] und Marti et al. [137] aus dem Jahr 1990. Dieser in Abbildung 4.1 skizzierte Entwurf misst die Auslenkungen des Biegebalkens durch die Detektion der Ablenkung eines am Cantilever reflektierten Laserstrahls mittels positionsempfindlichen Sensor (engl. *Position Sensitive Dectector*, PSD). Durch die Verwendung eines Detektorsystems mit vier Quadranten lässt sich sowohl die Verbiegung bzw. Verdrehung des Cantilevers simultan als Veränderung der Position des einfallenden, zuvor am Cantilever reflektierten Laserstrahls in den orthogonalen Richtungen registrieren (vgl. Abbildung 4.1). Aus den gemessenen Signalstärken der einzelnen Sektoren Q1-Q4 lassen sich die normale und laterale Auslenkung gemäß

$$V_N = (V_{Q1} + V_{Q2}) - (V_{Q3} + V_{Q4})$$

$$V_L = (V_{Q1} + V_{Q3}) - (V_{Q2} + V_{Q4})$$

bestimmen, die respektive direkt mit der Verbiegung bzw. Verdrillung des Cantilevers zusammenhängen. Die gemessenen Werte gehen als Rückkopplungsgröße in einen elektrischen Regelkreis ein und werden mit einem Sollwert abgeglichen. Das resultierende Fehlersignal wird an einen PID-Regler (engl. *proportional-integral-derivative controller*). übergeben, der den Abstand zwischen Spitze und Probe über den z-Piezo regelt.

Der wohl wichtigste statische Modus des Rasterkraftmikroskops ist der Kontaktmodus. Hier geht die Verbiegung des Cantilevers durch abstoßende Kontaktkräfte

nahe der Probe als Rückkopplungsgröße in den elektrischen Regelkreis ein und wird während des Rasterns der Probe konstant gehalten, woraus eine konstante Wechselwirkungskraft und somit einen konstanter Abstand zwischen Cantileverspitze und Probe resultiert (engl. *constant-force mode*). Wird der dafür nötige Verfahrweg des z-Piezos aufgezeichnet, erhält man eine topographische Abbildung der Probenoberfläche, wie im Einschub-Bild von Abbildung 4.1, schematisch dargestellt.

Anstelle der Auslenkung durch repulsive Kontaktkräfte nahe der Probenoberfläche werden in den dynamischen Modi vorwiegend langreichweitige Wechselwirkungen detektiert, die sich in einer Reduktion der Resonanzfrequenz und Amplitude eines nahe seiner Resonanzfrequenz oszillierenden Cantilevers äußern. Je nachdem, ob auf eine konstante Frequenzverschiebung oder eine konstante Schwingungsamplitude geregelt wird, spricht man von frequenz-

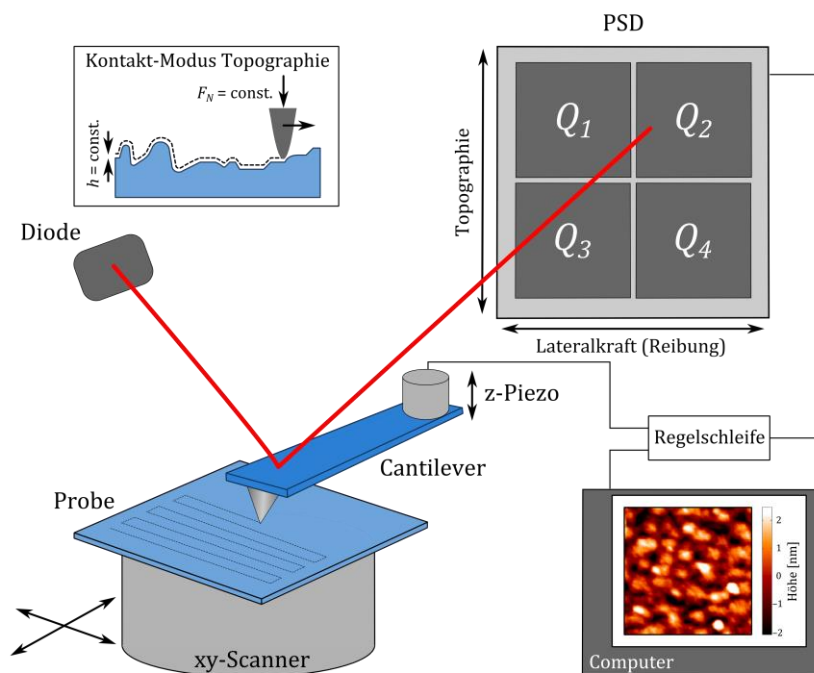


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops und Darstellung der Funktionsweise des Kontakt-Modus (Einschub-Bild), in dem auf eine Konstante Verbiegung des Cantilevers bzw. Normalkraft geregelt wird, um die Topographie der Probe abzubilden.

moduliertem oder amplitudenmodulierten AFM (engl. *frequency-modulated AFM*, FM-AFM bzw. *amplitude-modulated AFM*, AM-AFM).

Um die Funktionsweise der verschiedenen Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops genauer zu verstehen, ist es notwendig, ein qualitatives Verständnis der auftretenden Wechselwirkungen während der Annäherung von Cantileverspitze und Probenoberfläche zu erarbeiten. Sie bilden die Grundlage für die angesprochenen Betriebsmodi und erlauben die Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften der zu untersuchenden Systeme.

Einen geeigneten Zugang, um Informationen über die Art der Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu gewinnen, bietet die Aufzeichnung der Abhängigkeit des gewünschten Signals vom Abstand zwischen Spitze und Probe. Im Fall des Kontaktmodus, für den die normale Ablenkung als abhängige Größe aufgezeichnet wird, spricht man von sogenannten „Kraft-Abstands-Kurven“. Diese gängige Bezeichnung ist dabei insofern missverständlich, als bei Messungen nicht der Abstand zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche, sondern der Verfahrensweg

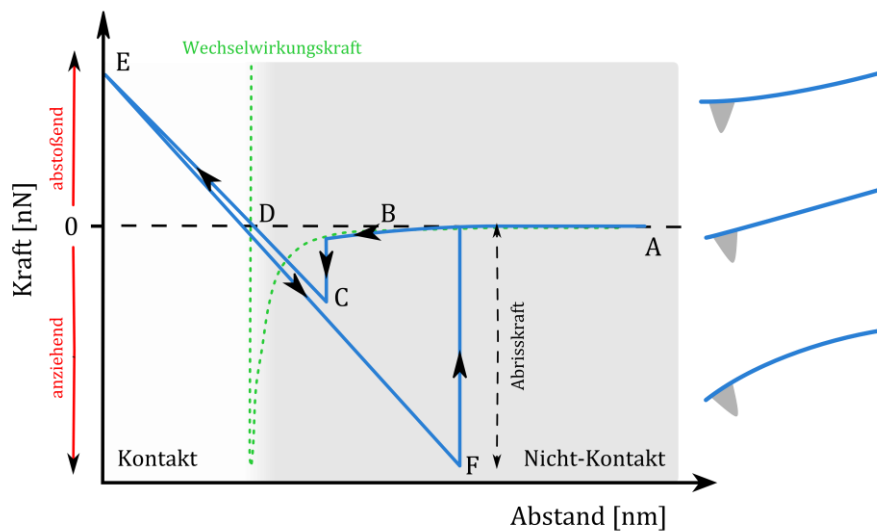


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung einer Kraft-Abstands-Kurve (blau) – zusammengesetzt aus Annäherungs- und Rückzugskurve – zusammen mit der zwischen Spitze und Probe auftretenden Wechselwirkungskraft (grün) und einer Illustration der Verbiegung des Cantilevers durch die auftretenden, anziehenden bzw. Abstoßenden Kräfte (rechts).

des Piezoelements aufgezeichnet wird, das zum Verfahren des Cantilevers benutzt wird – korrekter wäre es bei der Auftragung von einer „Kraft-Verschiebungs-Kurve“ zu sprechen. Dennoch wird auch in dieser Abhandlung der gebräuchliche Terminus verwendet der Kraft-Abstands-Kurve verwendet, deren Verlauf zusammen mit der Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe in Abbildung 4.2 skizziert ist.

Betrachtet man große Abstände (Punkt A), tritt keine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe auf. Folglich wird keine Kraft detektiert und der Cantilever kann als unverbogen betrachtet werden. Nähert man den Cantilever langsam an die Probe an, treten langreichweitige, attraktive Van-der-Waals-Kräfte auf (Punkt B), die den Cantilever dazu bringen sich nach unten zu verbiegen; es wird eine negative Kraft detektiert. Übersteigt der Kraftgradient die Federkonstante des Cantilevers, führt die resultierende Instabilität zu einem abrupten Heranspringen (engl. *snap-in*) der Spitze an die Probe (Punkt C) – man bezeichnet diese Diskontinuität auch mit dem Englischen Terminus *jump into contact*. Die Verbiegung des Cantilevers folgt dabei näherungsweise dem Hook'schen Gesetz, weshalb bei weiterer Annäherung ein linearer Anstieg der Kraft zu beobachten ist. An Punkt D wirkt schließlich keine Nettokraft mehr, da sich hier die repulsiven und attraktiven Oberflächenpotentiale gerade ausgleichen. Der Cantilever ist an diesem Punkt in seiner unverbogenen Ruhelage. Im Bereich zwischen Punkt D und dem Umkehrpunkt E – im Regime abstoßender Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe – kommt es zu einer Verbiegung des Cantilevers<sup>17</sup>, wenn der Abstand zwischen Cantilever und Probe weiter reduziert wird. Die detektierten positiven Kräfte resultieren aus der dabei aufgebrachten Normalkraft. Mit Punkt E ist auch das Ende der Annäherungskurve erreicht. Ausgehend von hier beginnt die Rückzugskurve der Kraft-Abstands-Kurve und die Bewegung wird umgekehrt, der sich durch eine lineare Abnahme der Kraft äußert<sup>18</sup>. Die auftretenden Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Probe führen dazu, dass der Kontakt zwischen Spitze und Probe gehalten wird, obwohl negative Kräfte

---

<sup>17</sup> Genauer gesagt zu einer Kombination aus Verformung des Cantilevers und elastischer Gegenkraft durch die Probenkompression.

<sup>18</sup> Die in Abbildung 4.2 skizzierte und experimentell häufig auftretende Hysterese zwischen Hin- und Rückweg im Kontaktregime ist in den meisten Fällen nicht durch plastische Verformung der Probenoberfläche verursacht, sondern dem Nachkriechen des z-Piezos geschuldet [202].

(Zugkräfte) aufgebracht werden. An Punkt F werden die Adhäsionskräfte schließlich durch das Überschreiten der Abrisskraft (engl. *pull-off force*) überwunden. Durch einen wieder abrupten Sprung wird der mechanische Kontakt zwischen Spitze und Probe getrennt. Das weitere Zurückziehen erfolgt ohne auftretende Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bis Punkt A wieder erreicht wird.

Eine Kraft-Abstands-Kurve ermöglicht es also die Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probe zu messen, indem man die Abrisskraft aus der Rückzugskurve bestimmt. Diese Funktionalität wird in Abschnitt 4.4 erneut aufgegriffen. Dort wird die Abhängigkeit der Adhäsion von der Spannung zwischen Spitze und geerdeter Probe besprochen, um Rückschlüsse auf die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe ziehen zu können.

## 4.2 Lateralkraftmikroskopie

Die Lateralkraftmikroskopie (engl. *Friction Force Microscopy* oder *Lateral Force Microscopy*, FFM bzw. LFM) ist ein Teilbereich der Rasterkraftmikroskopie, in dem die laterale Auslenkung des Cantilevers während des Rasterns aufgezeichnet wird. Bereits ein Jahr nach der Vorstellung des AFM wurde 1987 das erste Lateralkraftmikroskop von Mate et al. [33] entwickelt. Während in diesem Aufbau noch zwei unabhängige Laserstrahlen zur interferometrischen Messung der Auslenkung des als Messsonde verwendeten Wolframdrahts genutzt wurden, basiert der heutzutage am weitesten verbreitete Aufbau auf dem Entwurf von Meyer et al. [136] und Marti et al. [137] aus dem Jahr 1990.

Das Rasterkraftmikroskop wird im Kontaktmodus betrieben. Das Rastern der Probe erfolgt bei kontanter Normalkraft jedoch nicht normal, sondern orthogonal zur Hauptachse des meist rechteckigen Cantilevers. So lassen sich die Topographie der Probenoberfläche und die Kraft in Scanrichtung simultan aufzeichnen. Da die Kraft in Scanrichtung in einer Verdrehung des Cantilevers bewirkt und diese Verdrehung wiederum in direkter Beziehung zum lateralen Signal  $V_L$  steht, ist sie demzufolge für flache Oberflächen auch proportional zum Betrag der Reibung.

Im Normalfall ist es in den meisten Betriebsmodi nicht nötig, das gewünschte Signal, z.B. das Höhsignal, in mehr als einer Scanrichtung aufzuzeichnen, um verwertbare Informationen zu erhalten. Im Fall des lateralen Signal  $V_L$  ist die Situation jedoch anders. Betrachtet man das laterale Signal in Abhängigkeit des Verfahrwegs für Hin- und Rückweg einer Scanlinie, erhält man eine sogenannte Reibschleife (engl. *friction loop*). Die von der Reibschleife eingeschlossene Fläche entspricht der dissipierten Energie, woraus sich durch Division mit der insgesamt zurückgelegten Distanz die mittlere Reibung ergibt. Diese Art der Betrachtung gehört zu einer der Standardmethoden in der Lateralkraftmikroskopie [138].

Jedoch beeinflusst nicht nur der Reibungskoeffizient des Systems die Verdrehung des Cantilevers und somit das laterale Signal, sondern auch die Topographie der Probenoberfläche; wie in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Die Lateralkraft ist an der Vorderkante einer Unebenheit hoch und an der Hinterkante niedrig, wodurch topographische Artefakte im lateralen Signal auftreten. Diese Topographie-induzierten Artefakte unterscheiden sich zwischen

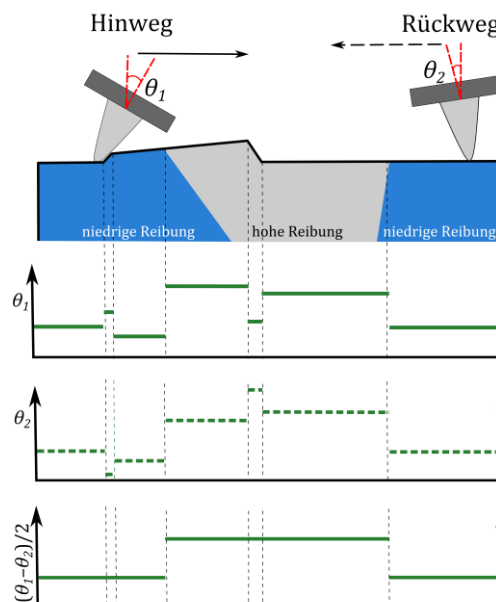


Abbildung 4.3: Der Einfluss der Topographie auf das Reibungssignal lässt sich minimieren, wie hier schematisch anhand des Auslenkungswinkels des Cantilevers gezeigt: (a) Hinweg (b) Rückweg (c) Differenz der Signale von Hin- und Rückweg.



Hin- und Rückweg, während der Beitrag Material-induzierter Effekte unabhängig von der Scanrichtung sein sollte. Da sich das Vorzeichen des lateralen Signal zwischen Hin und Rückweg umkehrt, lassen sich die nicht-dissipativen Beiträge der Oberflächenrauigkeit zum lateralen Signal durch Subtraktion von Hin- und Rückweg derselben Region minimieren, wodurch für hinreichend glatte Proben nur noch Beiträge der Reibung verbleiben. [139]

In der bisherigen Beschreibung wurden nur die lateralen Signale betrachtet. Für quantitative Interpretationen dieser zunächst nur qualitativen Informationen aus den Spannungsdifferenzen am PSD, müssen die normale Verbiegung und Verdrillung des Cantilevers durch geeignete Kalibrierungsmethoden in die entsprechende Wechselwirkungskraft umgerechnet werden. In dieser Arbeit wurde die Kalibrierung der Normal- und Lateralkraft anhand etablierter Standardmethoden [140,141] durchgeführt, auf die im jeweiligen Abschnitt direkt verwiesen wird.

Um das Reibverhalten selbst zu quantifizieren, sollte die Reibung in Abhängigkeit der Normalkraft gemessen werden. Die bisher beobachteten Zusammenhänge zwischen Reibung und Normalkraft sind vielseitig. Nicht immer zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Reibung  $F_F$  und der Normalkraft  $F_N$  gemäß

$$F_F = \mu F_N + F_A, \quad (4.1)$$

der das Amontons'sche Gesetz auf die Nanometerskala überträgt und dabei die auf dieser Längenskala nicht mehr zu vernachlässigende Adhäsion  $F_A$  zwischen Spitze und Probe berücksichtigt, die zu einer Reibung ohne extern aufgebrachte Normalkraft führt [142]. Insbesondere im Bereich kleiner Kräfte können sich nicht-lineare Charakteristika in den Auftragungen der normalkraftabhängigen Reibung zeigen, wie z.B. in Referenz [138] übersichtlich dargestellt. In diesen Fällen wird die Normalkraftabhängigkeit zumeist nicht über einen größeren Probenausschnitt, sondern nur auf einer Scanlinie gemessen. Dabei kann sich allerdings die Spitzen-Position aufgrund der sich ändernden Normalkraft verschieben. Korrigiert man diesen Effekt nicht, kann der Versatz auf heterogenen Proben die Reibungs-

messungen verzerren und ein stark nicht lineares Verhalten in den im gesamten Bereich der normalkraftabhängigen Daten hervorrufen [143].

Untersucht man das Reibverhalten in Abhängigkeit eines experimentellen Parameters, wie beispielsweise der Temperatur oder – wie in dieser Arbeit – dem Zustand der Probe, ist es sinnvoll auch die Adhäsion simultan durch Kraft-Abstands-Kurven zu kontrollieren. Neben Änderungen des Kontaktradius durch Schädigungen der Spitze, können auch Änderungen in der Probe die Adhäsion und somit die gemessene Reibung stark beeinflussen, wie die temperaturabhängigen Untersuchungen von Liang et al. [144] am Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang eines  $C_{60}$ -Kristalls zeigen. Die beobachtete Änderung der Reibung am Phasenübergang lässt sich allein auf die Änderung der Adhäsion zurückführen. Eine Betrachtung der Adhäsion ist also eine wichtige Ergänzung, wenn man die Reibung an einem nanoskaligen Gleitkontakt betrachtet.

### 4.3 Leitfähigkeitsmessungen (C-AFM Methode)

Bereits kurz nach der Einführung des Rasterkraftmikroskops ermöglichten konzeptionelle Weiterentwicklungen durch die Verwendung funktionalisierter Spitzen mit leitfähiger Beschichtung elektrische Oberflächencharakteristika mit hoher örtlicher Auflösung zu studieren. Neben der Verwendung in dynamischen Modi zur Charakterisierung des elektrischen Potentials (SKPM, *scanning kelvin probe microscopy*, dt. Kelvinsondenmikroskopie) [145,146] oder der Kapazität (SCM, *scanning capacitance microscopy*) [147], können die metallischen Cantilever-Spitzen auch im direkten mechanischen Kontakt der statischen Betriebsmodi genutzt werden. Eine Weiterentwicklung dieser Kategorie ist die sogenannte C-AFM Methode (engl. *Conductive Atomic Force Microscopy*). Sie ermöglicht die Durchführung von Transportmessungen über den nanoskopischen Kontakt, indem die Probe im herkömmlichen Kontaktmodus unter permanent anliegender Gleichspannung gerastert und der fließende Strom aufgezeichnet wird. Durch Variation der angelegten Spannung ist es zudem möglich, den Einfluss unterschiedlicher elektrischer Felder zu untersuchen. In der vorliegenden experi-

mentellen Realisierung (Abbildung 4.4) besteht die Gegenelektrode aus großflächigen Kontakten am Probenrand, sodass der dominante Einfluss auf den gemessenen Strom der lokalen Leitfähigkeit an der Spitzenposition entstammt. Man erhält somit neben der Topographie auch eine Stromkarte des untersuchten Probenbereichs, die sich in guter Näherung als qualitative Karten der Oberflächenleitfähigkeit auffassen lassen und im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie unabhängig von der aufgezeichneten Topographie ist. Vereint man die Lateralkraftmikroskopie mit der C-AFM Methodik, wird es möglich, die Reibung in Abhängigkeit von der lokalen Oberflächenleitfähigkeit der untersuchten Probenregion oder in Abhängigkeit der angelegten Spannung zu studieren.

Speziell für Manganate erlaubt die Kombination beider Methoden zudem, den Einfluss elektrisch getriebener Widerstandseffekte auf die Reibung zu studieren. Der einzige Nachteil dieser Methode liegt in dem größeren Spitzenradius der leitfähig beschichteten Cantilever und der damit verbundenen, schlechteren Auflösung im Vergleich zu FFM-Experimenten mit unbeschichteten Cantilevern.

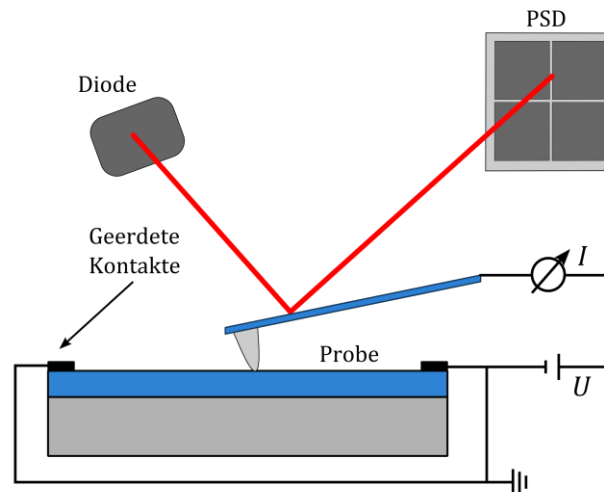


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise der C-AFM-Methode. Zwischen leitfähigem Cantilever und Probe fließt ein Strom, der detektiert wird. Aufgrund der stark asymmetrischen Kontaktierung ist die Leitfähigkeit in erster Linie durch den Widerstand zwischen Spitze und Probe bestimmt, wodurch die aufgezeichneten Stromkarten in guter Näherung auch als qualitative Leitfähigkeitskarten betrachtet werden können. Nach [113].

Aufgrund der leitfähigen Beschichtung erhöht sich der Spitzenradius laut Herstellerangabe auf bis zu 25 nm [148] für platinbeschichtete Silizium-Cantilever.

#### 4.4 Spektroskopie mit funktionalisierten Spitzen

Neben den bereits im vorangegangenen Abschnitt angesprochenen dynamischen Methoden, wie SKPM und SCM oder der vorgestellten C-AFM Methode, lassen auch spektroskopische Verfahren, unter Verwendung entsprechend funktionalisierter Spitzen, Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Probe zu.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Adhäsionskraft von der zwischen Spitze und Probe anliegenden Spannung durch die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven untersucht. Durch diese Art der Spektroskopie lässt Rückschlüsse auf die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe ziehen [149,150]. Da elektrostatische Kräfte zwischen Spitze und Probe die effektive Normalkraft auf die Probe erhöhen und so gemäß Gleichung 4.1 zu einer Erhöhung der gemessenen Reibung führen können, ist diese Analyse ein wichtiger Bestandteil, um eine Reibungsänderung zwischen zwei Zuständen eines Proben-systems genauer zu charakterisieren.

Betrachtet man die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen  $q_1$  und  $q_2$ , lässt sich die wirkende Kraft  $F_{Coulomb}$  durch das Coulomb'sche Gesetz als

$$F_{Coulomb}(z) = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{z^2}$$

ausdrücken, wobei  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $z$  den Abstand zwischen den Ladungen beschreibt. Betrachtet man stattdessen das System aus Spitze und Probe im Limit kleiner Abstände  $z$ , ist die Beschreibung durch das Bild eines Plattenkondensators besser geeignet. Bringt man zwei metallische Oberflächen in einem elektrischen Schaltkreis nah aneinander und legt eine Spannung  $U$  zwischen ihnen an, wirkt eine anziehende Kraft, bedingt durch die Kapazität. Im Fall paralleler Oberflächen hängt die wirkende Kraft  $F$  linear von der eingeschlossen Fläche ab und zeigt eine quadratische Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $U$  über dem Abstand  $z$ :

$$F = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot \frac{A \cdot U^2}{z^2} \quad (4.2)$$

Während der Fall des Plattenkondensators einfach herzuleiten ist, muss zur genauen Beschreibung des Systems aus Spitze und Probe die komplexe Geometrie berücksichtigt werden. Hudlet et al. [151] berücksichtigten leiteten einen analytischen Ausdruck für eine Kugel mit konischen Seitenflächen über einer flachen Oberfläche und berücksichtigten in einer vollen Beschreibung noch weitere geometrische Beiträge, wie beispielsweise der Öffnungswinkel und die Höhe der Spitze berücksichtigt werden. Fasst man die geometrischen Beiträge im Gradienten der Kapazität zusammen, so folgt für die elektrostatische Kraft der Ausdruck [149]:

$$F_{el} = -\pi\epsilon_0 \frac{dC}{dz} \cdot U^2 \quad (4.3)$$

Der komplette Ausdruck und die gesamte Herleitung von Hudlet et al, des hier in Gradienten der Kapazität vereinfachten Ausdrucks, ist in der Referenz [151] zu finden. Bestehen Spitze und Probe aus unterschiedlichen Materialien, kann eine elektrostatische Wechselwirkung aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\Phi_i$  auftreten, ohne dass eine externe Spannung  $U$  zwischen Spitze und Probe anliegt. Berücksichtigt man die Verschiebung des Potentialminimums aufgrund der Kontaktpotentialdifferenz  $U_{cdp} = (\Phi_1 - \Phi_2)/e$  resultiert aus Gleichung 4.3 die wohl gängigste Notation des Einflusses elektrostatischer Kräfte im Rasterkraftmikroskop:

$$F_{el} = -\pi\epsilon_0 \frac{dC}{dz} \cdot (U - U_{cdp})^2$$

Da Adhäsion  $F_A$  nicht nur durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe bestimmt ist, sondern auch einen nicht-spannungsabhängigen Hintergrund-Term  $F_0$  aufweist, der unter anderem durch die langreichweitigen Van-der-Waals-Kräfte entsteht, ergibt sich für die Adhäsion zwischen Spitze und Probe:

$$F_A = F_0 + F_{el} = F_0 - \pi \epsilon_0 \frac{dC}{dz} \cdot (U - U_{cdp})^2 \quad (4.4)$$

Abbildung 4.5 stellt die Abhängigkeit der Adhäsionskraft in Abhängigkeit der angelegten Spannung dar und illustriert, wie sich die Kraft-Abstands-Kurven im Fall einer extern anliegenden Spannung vom Fall ohne extern anliegende Spannung unterscheiden.

Erwägt man eine Änderung der Krümmung der Parabel in Richtung höherer Krümmung, lässt sich diese als Änderung der dielektrischen Konstanten der Kapazität interpretieren. Als Folge würden die Adhäsionskräfte erhöht werden, wenn die dielektrische Konstante einen höheren Wert aufweist und somit als direkte Konsequenz auch die Reibung, da sie proportional zur effektiven Normalkraft ist – die sich wiederum aus Normalkraft und Adhäsion zusammensetzt [72]. Der Einfluss auf den Reibungskoeffizienten durch kapazitive Beiträge ist

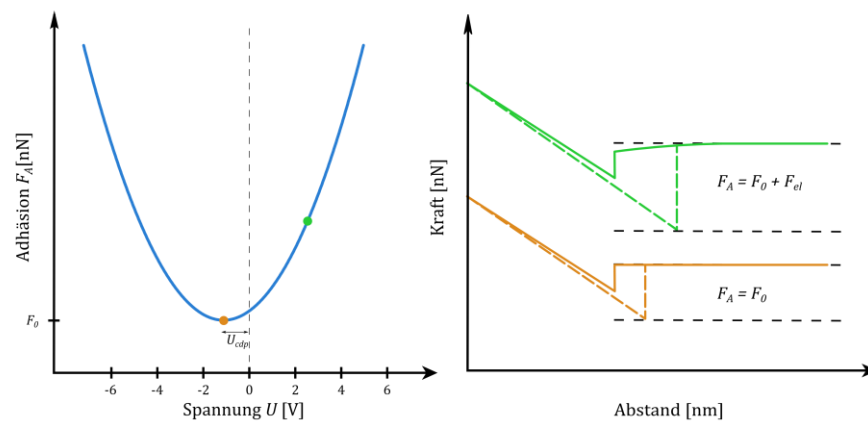


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Adhäsionskraft in Abhängigkeit der angelegten Spannung (links) und zwei bei verschiedenen Spannungen ausgewählte Kraft-Abstands-Kurven (rechts), jeweils eine für den Fall, dass keine elektrostatischen Kräfte auftreten (orange) und eine im Fall elektrostatischer Beiträge zur Adhäsion (grün).

hingegen gering, wie ausführlich in Anhang A.1 gezeigt. Während die kapazitive Änderung unabhängig von Oberflächenladungen und auf mobile Ladungen zurückzuführen ist, beeinflussen statische Ladungen die Kontaktpotentialdifferenz,

die im Fall nicht-metallischer Proben die Oberflächenladungsdichte der Probe widerspiegelt<sup>19</sup>. Die Betrachtung dieser Art von Spektroskopie in Ergänzung zur Untersuchung des Reibverhaltens kann folglich wertvolle Beiträge zur Interpretation der beobachteten Reibung am Gleitkontakt liefern.

---

<sup>19</sup> Gerade für den Fall, dass die Probe ein Isolator ist, oder eine Oxidschicht aufweist, können Kontaktelektrifizierung und *Tribocharging* auftreten und so zu zusätzlichen Coulombschen Beiträgen führen. Die Änderung des Oberflächenpotentials durch *Tribocharging* zeigten beispielsweise Zhou et al. [205] an Silizium.





## Kapitel 5 Ergebnisse

Dieses Kapitel soll die experimentell gewonnenen Ergebnisse zum nanoskopischen Reibverhalten an Dünnschicht-Manganaten unter drastischer Änderung der Anregungsspektren durch feldgetriebene Phasenübergänge beschreiben. Es setzt sich aus zwei zentralen Abschnitten zusammen, die sich mit den Änderungen in gezielt ausgewählten Probensystemen durch Änderung der Proben temperatur bzw. durch bipolares Widerstandsschalten induziert werden. Einleitend widmet sich jeder Abschnitt zunächst der Charakterisierung der Probe. Dabei werden die kristalline Struktur und Qualität, sowie die makroskopischen Eigenschaften der Probe en détail präsentiert bevor die Reibungsexperimente im Detail vorgestellt werden.

Der erste Abschnitt widmet sich temperaturabhängigen Reibungsmessungen an einer Lanthan-Strontium-Manganat Heterostruktur-Probe, die bei Änderung der Temperatur einen Phasenübergang zweiter Ordnung von einem ferromagnetischen Metall zu einem paramagnetischen Metall vollzieht. Dieses System wurde gezielt gewählt, da ihr Phasenübergang oberhalb von Raumtemperatur liegt und so bei tiefen Temperaturen auftretende Kontakteffekte<sup>20</sup> umgangen werden.

Der zweite Abschnitt dieses Kapitels präsentiert den Einfluss am nanoskopischen Reibkontakt unter bipolarem Widerstandsschalten. Für diese Untersuchungen wurde eine Lanthan-Calcium-Manganat-Dünnschichtprobe gewählt, da die qualitativ besten Resultate zum Widerstandsschalten an ihr gewonnen wurden und die erzielten, flächigen und ausreichend lange stabil geschalteten Widerstandszustände unabdingbar für die FFM-Experimente sind. Im Anhang A.5 dieser Abhandlung werden zusätzliche, temperaturabhängige Messungen an diesem Probensystem bereitgestellt, die vom Einfluss der angesprochenen Kontakteffekte unterhalb von Raumtemperatur zeugen.

---

<sup>20</sup> Vgl. Theorie – Kapitelabschnitt 2.2.1.2 bzw. die Abhandlung von Barel et al. [41,59,206]

Das Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung der präsentierten Ergebnisse.

## 5.1 Reibung am thermisch-induzierten Phasenübergang einer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ Heterostruktur-Probe

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem zentralen, temperaturabhängigen Reibungsverhalten einer  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3:\text{SrTiO}_3$  Heterostruktur-Probe.

Die verwendete Heterostruktur-Probe wurde von Markus Jungbauer in Rahmen seiner Dissertation [152] am I. Physikalischen Institut an der Georg-August-Universität Göttingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Vasily Moshnyaga hergestellt. Zudem wurden von ihm die XRD, XRR und SQUID Messungen am Manganat im Rahmen seiner Promotion durchgeführt. Die Probe stand für diese Arbeit also bereits fast vollständig makroskopisch charakterisiert zur Verfügung.

Zunächst sollen diese Messungen, ergänzt um eine Charakterisierung des temperaturabhängigen, makroskopischen Widerstands und der Oberflächenmorphologie, präsentiert werden. Erst danach folgen die zentralen FFM-Experimente, die zunächst auf Veränderungen des nanoskopischen Reibkontakts analysiert werden, bevor schließlich das Reibverhalten genauer dargestellt wird. In den anschließenden Passagen werden schließlich die lokale Leitfähigkeit und der Einfluss elektrostatischer Kräfte unter- und oberhalb des Phasenübergangs beschrieben.

### 5.1.1 Struktur

Die  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ -Heterostruktur-Probe (LSMO/LSMO(0.6)) wurde auf einem unbehandelten  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat (STO) mit (001)-Orientierung mittels MAD-Technik [125] bei einer Temperatur von  $T_{Dep} = 930$  °C und einer Depositionsrate von  $p_{Dep} = 7$  nm/min deponiert [152]. Die Doppellage wurde so geplant, dass jede Lagen im Idealfall eine Dicke von 5,5 nm aufweisen und das Manganat somit eine Gesamtschichtdicke von 11 nm erreicht.

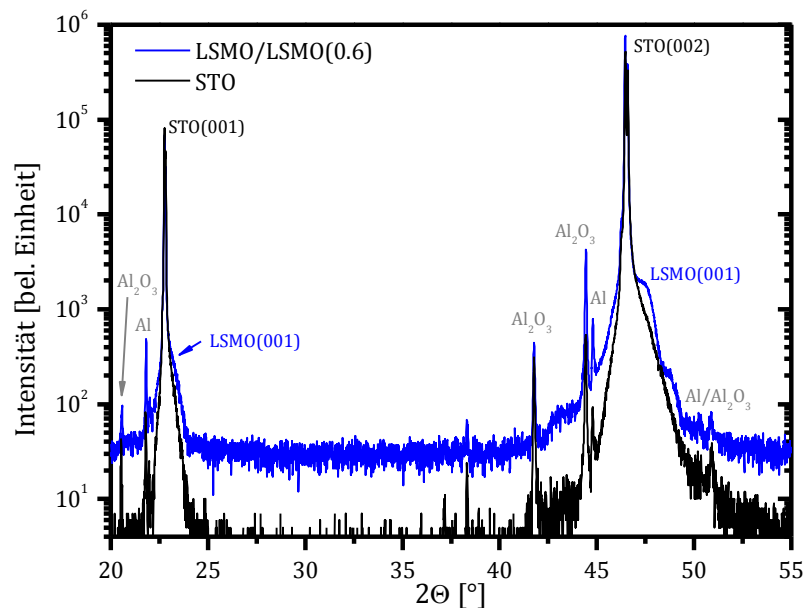


Abbildung 5.1: (a) Röntgendiffraktogramm der  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3:\text{STO}$  Heterostruktur-Probe und des unbehandelten  $\text{STO}(001)$ -Substrats.

Im Rahmen der Strukturanalyse wurde eine Kleinwinkelanalyse an der Probe durchgeführt (nicht gezeigt)<sup>21</sup> und durch eine Anpassung mit dem Programm ReMagX [153] die Schichtdicke der Lagen zu  $d_{\text{LSMO}} = 5,8(2)$  nm und  $d_{\text{LSMO}(0,6)} = 5,4(2)$  nm numerisch bestimmt. In der röntgendiffraktometrischen Weitwinkelaufnahme der Heterostruktur in Abbildung 5.1 lassen sich neben den dominanten Reflexen des STO-Substrats nur LSMO-Reflexe finden, die sich mit  $(00l)$  indizieren lassen. Die ebenfalls zu beobachtenden Aluminiumreflexe stammen vom Probenhalter. Das Ablesen der Gitterkonstanten anhand der Beugungsmaximalepositionen ist, aufgrund des starken Substrat Untergrunds um die Reflexe und die vorhandene Bremsstrahlung stark erschwert. Durch die Subtraktion der XRD-Spektren der Probe und des unbehandelten Substrats (nicht gezeigt), ist es jedoch möglich, die Beugungsstruktur der Probe zu extrahieren und durch eine Simulation des XRD-Spektrums am  $(002)$ -Reflex die Gitterparameter  $c_{\text{LSMO}} = 0,3871(3)$  nm und  $c_{\text{LSMO}(0,6)} = 0,3781(2)$  nm zu bestimmen [152]. Während die  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$

<sup>21</sup> siehe [152], S.149, Abb. 8.9c

Gitterkonstante eher auf einen verspannten Zustand der Lage hindeutet, zeigt die  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Oberflächenlage die pseudokubische Gitterkonstante des *bulk*-Materials [154] und befindet sich folglich in einem entspannten Zustand.

### 5.1.2 Makroskopische elektronische und magnetische Eigenschaften

Laut Phasendiagramm in Abbildung 3.7 vollzieht die  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Oberflächenlage der  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ -Doppelschicht oberhalb von Raumtemperatur einen Phasenübergang zweiter Ordnung [155] von einem ferromagnetischen zu einem paramagnetischen Metall, während die vergrabene  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ -Schicht auch oberhalb von Raumtemperatur ein paramagnetisches Metall bleibt. Um den Phasenübergang genau charakterisieren zu können, werden im Folgenden die makroskopischen elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Probe genauer bestimmt.

Um die Probe auf ihre elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen, wurden globale Widerstandsmessungen<sup>22</sup> mittels Vier-Punkt-Methode im Temperaturbereich  $T = 15, \dots, 400$  K durchgeführt. Die vier Leitsilberkontakte weisen einen Durchmesser von ungefähr  $d_{Ag} \approx 2$  mm auf und haben einen Abstand  $d_{Ag-dist} \approx 2$  mm zueinander. Aus der Kontaktgeometrie und der Dicke der Heterostruktur  $d$  lässt der gemessene Widerstand  $R_{gemessen}$  in den spezifischen Widerstand  $\rho \approx R_{gemessen} \cdot d$  umrechnen.

Abbildung 5.2a zeigt das Verhalten des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit der Temperatur mit dem typischen Anstieg hin zu höheren Temperaturen, der normalerweise für diese Art von Manganaten beobachtet wird [80]. Das Widerstandsmaximum liegt bei  $T_p = 381$  K. Der stärkste Widerstandsanstieg, das Maximum der logarithmischen Ableitung  $1/\rho \, d\rho/dT$  des Widerstands definiert ist und in vielen Veröffentlichungen als Übergangs-

---

<sup>22</sup> Die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen wurden in Zusammenarbeit Victor Pfahl aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Konrad Samwer am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

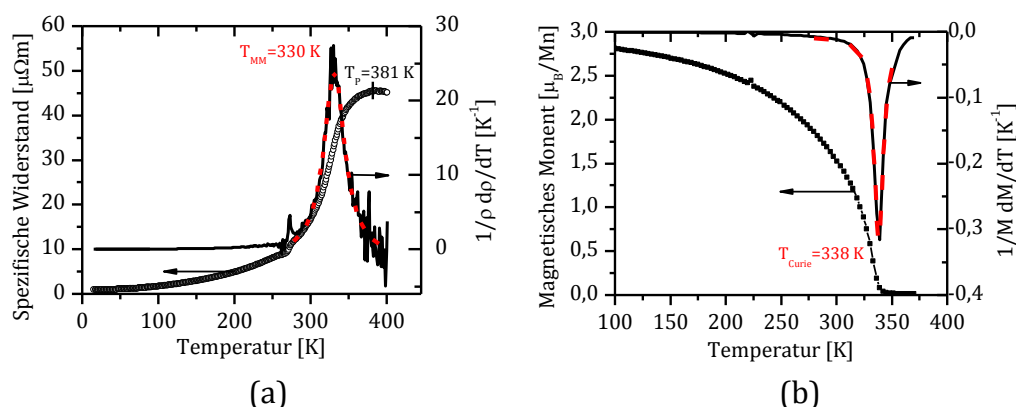


Abbildung 5.2: (a) Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur, gemessen in der Vier-Punkt-Geometrie, zeigt ein Widerstandsmaximum bei  $T_P = 381$  K. Anhand der Ableitung  $1/\rho \cdot d\rho/dT$  lässt sich die Übergangstemperatur zu  $T_{MM} = \max(1/\rho \cdot d\rho/dT) = 330$  K bestimmen. (b) SQUID Magnetometrie Messungen des Systems und logarithmische Ableitung  $1/M \cdot dM/dT$ ; anhand des lokalen Minimums wird die Curie-Temperatur zu  $T_{Curie} = 338$  K bestimmt.

temperatur angegeben wird, liegt bei  $T_{MM} = 330$  K und wurde durch die Anpassung einer Lorentz-Funktion ermittelt.

Die Magnetisierung der Probe in Anhängigkeit der Temperatur<sup>23</sup> wurde im Temperaturbereich  $T = 100, \dots, 375$  K durch SQUID-Magnetometrie bestimmt und ist in Abbildung 5.2b als magnetisches Moment pro Mn aufgetragen. Analog zu obigen Übergangstemperaturen lässt sich die Curie-Temperatur  $T_C$  durch die Betrachtung der logarithmischen Ableitung  $1/M \cdot dM/dT$  bestimmen. Durch Anpassung des Minimums mit einer Lorentz-Funktion ergibt sich die Übergangstemperatur  $T_C = 338$  K. Der Unterschied zwischen  $T_{MM}$  und  $T_C$  ist aus der Literatur bekannt. [156]

Da sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die ferromagnetische Kopplung durch den Doppelaustausch erwachsen, zeigen Manganate eine Korrelation der elektrischen und magnetischen Eigenschaften während des Phasenübergangs und der Beginn des Phasenübergangs sollte zusammenfallen [156]. In Abbildung 5.3 ist

<sup>23</sup> Wie bereits in der Einleitung des Abschnitts erwähnt, wurden die Magnetisierungsmessungen von Markus Jungbauer nach der Probenherstellung im Rahmen seiner Promotion am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Hier erfolgt lediglich deren Auswertung.

sowohl der spezifische Widerstand als auch das inverse Magnetische Moment pro Mn in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Es fällt deutlich auf, dass das Widerstandsmaximum  $T_P = 381$  K im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Maximum des inversen Moments zusammenfällt. Aus dieser Auftragung ist klar zu erkennen, dass an der nach obiger Definition bestimmten Curie-Temperatur  $T_C = 338$  K, der Phasenübergang noch nicht durchlaufen ist. Vielmehr scheint es anhand der Auftragung angemessen davon auszugehen, dass der paramagnetische Anteil bis  $T \approx 325$  K noch in guter Näherung als  $f \approx 0$  beschrieben werden kann und die magnetische Ordnung rein ferromagnetisch ist. Erst für Temperaturen  $T \approx 370$  K stellt sich eine paramagnetische Ordnung ein ( $f \approx 1$ ). Die Curie Temperatur liegt also eher bei  $T \approx 370$  K. Dieser Wert ist nah am Bulk-Wert (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 3.7) und zeugt von der guten Qualität der Schicht.

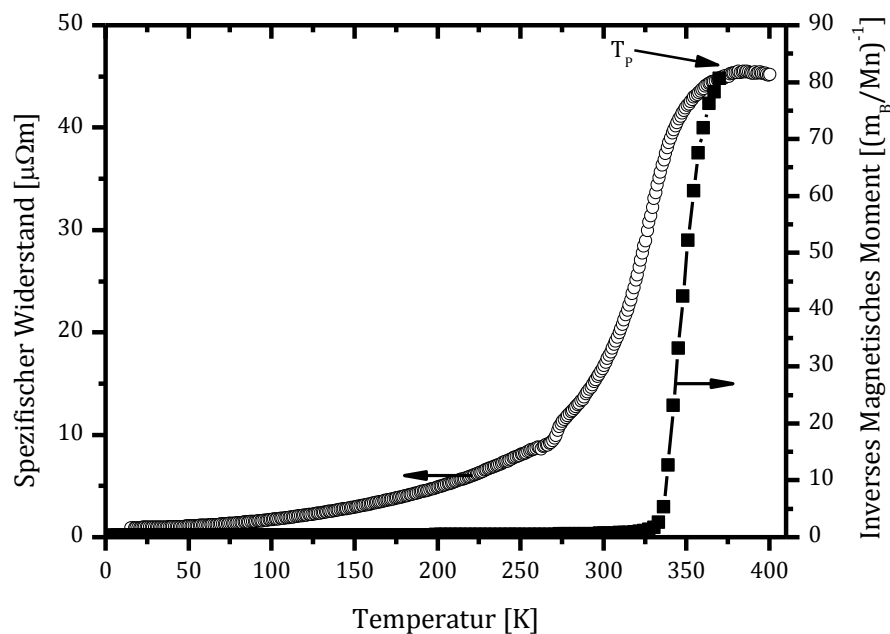


Abbildung 5.3: Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands (linke Achse) und des inverses Magnetisches Moment pro Mn (rechte Achse) zeigen eine deutliche Übereinstimmung zwischen dem Anstieg im Widerstand und dem Beginn des Phasenübergangs zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Phase.

### 5.1.3 Oberflächenmorphologie

Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die Topographie der LSMO/LSMO(0.6)-Doppelschicht anhand einer charakteristischen Nicht-Kontakt Messung; aufgenommen im frequenzmoduliertem Modus des Omicron VT-STMs unter UHV-Bedingungen. Es wurde aufgrund der besseren lateralen Auflösung und der höheren Linienauflösung gegenüber den mittels Lateralkraftmikroskopie erfassten, topographischen Daten ausgewählt.

Auf der gezeigten Längenskala von  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  beträgt die RMS-Rauigkeit nur  $RMS \approx 0,7 \text{ nm}$ , was für die gute kristalline Qualität der Probe spricht. In den folgenden Experimenten wurde stets darauf geachtet, Probenregionen mit deutlich erhöhter lokaler Rauigkeit zu meiden, um den Einfluss lokaler Abweichungen in der Oberflächenrauigkeit auf die gewonnenen Ergebnisse gering zu halten.

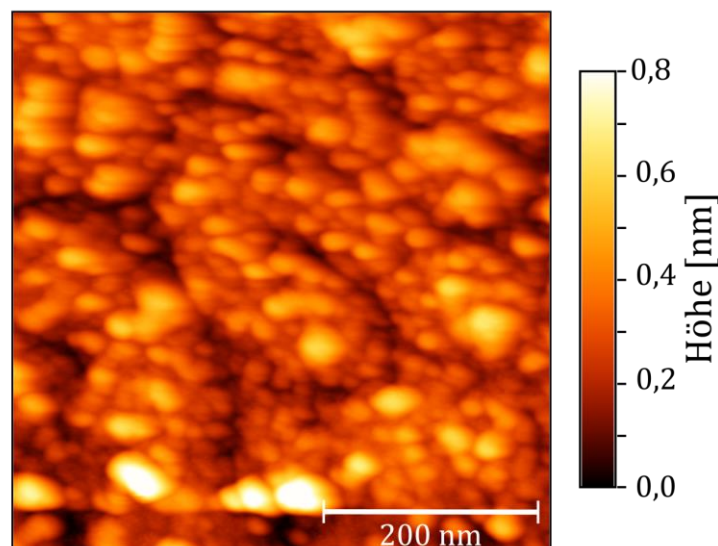


Abbildung 5.4: Exemplarische FM-Modus Topographie der LSMO/LSMO(0.6)-Heterostruktur-Probe, aufgenommen im frequenzmodulierten Nicht-Kontakt-Modus des AFMs bei Raumtemperatur.

### 5.1.4 Temperaturabhängiges Reibungsverhalten

Thermisch induzierte Phasenübergänge bieten eine ideale Plattform, um deren Einfluss auf die am nanoskopischen Kontakt gemessene Reibung zu untersuchen. Im Fall der  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ -Heterostruktur-Probe tritt in der  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Oberflächenlage ein Phasenübergang zweiter Ordnung oberhalb von Raumtemperatur auf, während die eingebettete  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ -Schicht sich oberhalb von Raumtemperatur dauerhaft im paramagnetischen Zustand befindet. Der Phasenübergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Metall in der  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Oberflächenlage lässt durch gezielte Temperaturänderungen eine systematische Untersuchung des Einflusses der oberflächennahen Region auf die gemessene Reibung zu, ohne dabei die chemischen Eigenschaften oder Topographie der Probe zu ändern.

Den nachfolgend präsentierten Ergebnissen liegen ausschließlich Experimente unter UHV-Bedingungen ( $p \approx 10^{-10}$  mbar) zugrunde und wurden im abriebfreien<sup>24</sup> Regime durchgeführt. In anderen Worten, die physikalischen Eigenschaften der nanoskopischen Reibkontakte und nicht die der Abriebpartikel oder Transferfilme wurden untersucht. Um dies sicherzustellen, wurde zum einen die maximale Normalkraft  $F_N$  so gewählt, dass sie ungefähr der doppelten, bei Raumtemperatur gemessenen Adhäsion zwischen Spitze und Probe entspricht und somit auf  $F_N = 25$  nN limitiert. Zudem wurde auch die Adhäsion zwischen Spitze und Probe kontinuierlich durch Kraft-Abstandskurven überwacht. Um verlässliche Aussagen über das temperaturabhängige, nanoskopische Reibungsverhalten treffen zu können, wurde die Reibung als Funktion der Normalkraft für Temperaturen ober- und unterhalb des Phasenübergangs mit einem kommerziell erhältlichen rechteckigen, einkristallinen Silizium-Cantilever<sup>25</sup> untersucht. Die normale Federkonstante und die Torsionsfederkonstante wurden gemäß den Vorgehens-

---

<sup>24</sup> Genauer: Im Limit minimalen Abriebes, wobei angenommen wird, dass die größte Veränderung der Siliziumspitze in nanoskopischen Reibungsmessungen im „abriebfreien“ Bereich beim ersten Kontakt zwischen Spitze und Probe auftritt und sich die Spitze anschließend nicht weiter abnutzt [207].

<sup>25</sup> Nanosensors PPP-CONTSCR



weisen von Sader et al. [140] und O. Marti [141] zu  $c_n = 0,52 \text{ N/m}$  bzw.  $c_t = 42,74 \text{ N/m}$  bestimmt. Die Lateralkräfte wurden anhand der in Abhandlung [157] beschriebenen Verfahren mit den Referenzdaten aus Referenz [158] kalibriert.

Die Reibungseigenschaften und die Adhäsion zwischen Spitze und Probe wurden als Funktion der Proben­temperatur im Bereich zwischen Raumtemperatur  $T_{RT} = 300 \text{ K}$  und  $T = 370 \text{ K}$  gemessen. Ausgangspunkt der Serie bildet eine Messung beider Größen bei Raumtemperatur. Anschließend wurde der Phasenübergang ausgehend von der höchsten Temperatur zurück auf Raumtemperatur durchlaufen. Die Adhäsionskraft, aufgetragen in Abbildung 5.5a, ergibt sich durch die Aufnahme von 100 Kraft-Abstands-Kurven vor und nach der Messung der Reibungseigenschaften zu jeder Temperatur. Sie wurden durch Mittelwertbildung der extrahierten *pull-off*-Werte bestimmt. Die Adhäsionskraft

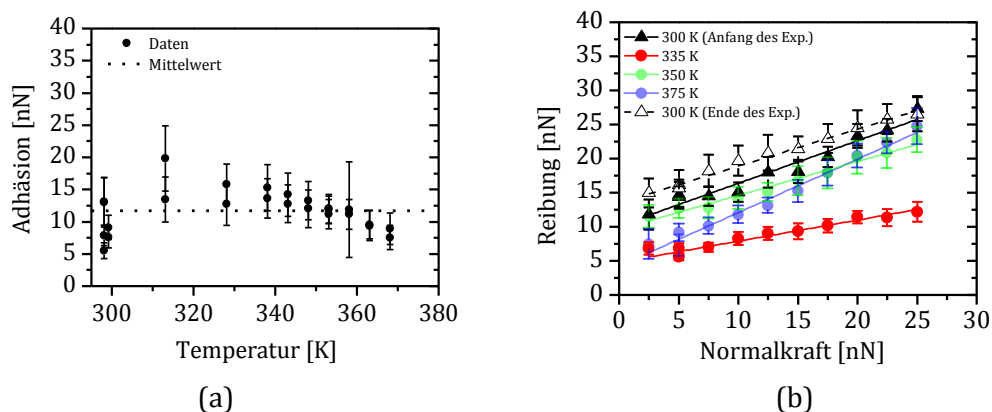


Abbildung 5.5: (a) Die Adhäsionskraft als Funktion der Proben­temperatur zeigt einen leichten Anstieg mit einem Maximum bei 315 K. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über 200 Messungen an jedem Punkt an. (b) Reibung gegen Normalkraft Messungen für verschiedene Temperaturen zeigen eine lineare Abhängigkeit der Reibung von der aufgebrauchten Normalkraft im Rahmen der Genauigkeit des Experiments. Aus Ihnen wurde mittels linearer Regression der Reibungskoeffizient bestimmt. Das gleiche Temperaturverhalten zu Beginn und am Ende des Experiments deutet darauf hin, dass sich die Kontaktgeometrie während des Experiments nicht drastisch geändert hat.

schwankt im gesamten Temperaturbereich zwischen 4,9 nN und 20,1 nN mit einem Gesamt-Mittelwert von  $11,7 \pm 3,1$  nN und zeigt einen leichten Anstieg zwischen Raumtemperatur und 340 K mit einem Maximum bei 310 K, wenngleich die meisten Trends innerhalb der Fehlerbalken liegen. Die Raumtemperaturwerte, die zu Beginn und am Ende der Temperaturserie aufgenommen wurden, zeigen keinen signifikanten Unterschied relativ zu den Fehlerbalken. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass auf Basis eines solchen Verhaltens angenommen kann, dass keine oder nur insignifikante Änderungen in der Spitzengeometrie während der Temperaturserie auftraten [41].

In Abbildung 5.5b ist schließlich die Reibung in Abhängigkeit der Normalkraft für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Bei jeder Temperatur wurde die Normalkraft von 2,5 nN bis 25 nN erhöht, während die Scangeschwindigkeit  $v = 2500$  nm/s konstant gehalten wurde. Die Reibung wurde in einem  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup> großen Bereich der Probe durch 100 individuelle *Friction Loops* gemessen und die mittlere Reibung, aus den Karten des Hin- und Rückweg des Lateralsignals bestimmt. Dazu wurde die Differenz der Reibungskarten gebildet und durch zwei geteilt (vgl. Abschnitt 4.2). Wie Abbildung 5.5b zeigt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Reibung und der Normalkraft im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten Messmethode. Die Daten, die jeweils zu Beginn und am Ende der Temperaturreihe bei Raumtemperatur aufgezeichnet wurden, stimmen ebenfalls im Rahmen der Messunsicherheit überein; eine erneute Verifikation, dass sich die Spitzengeometrie nicht signifikant geändert hat. Aufgrund des linearen Zusammenhangs lässt sich der Reibungskoeffizient für jede Temperatur durch lineare Regression gemäß Gleichung 4.1

$$F_F = \mu F_N + F_A, \quad (5.1)$$

extrahieren, wobei  $\mu$  der Reibungskoeffizient und  $F_A$  die Reibung bei einer externen Normalkraft  $F_N = 0$  nN berücksichtigt und auf die Adhäsion zwischen Spitze und Probe zurückzuführen ist [142].

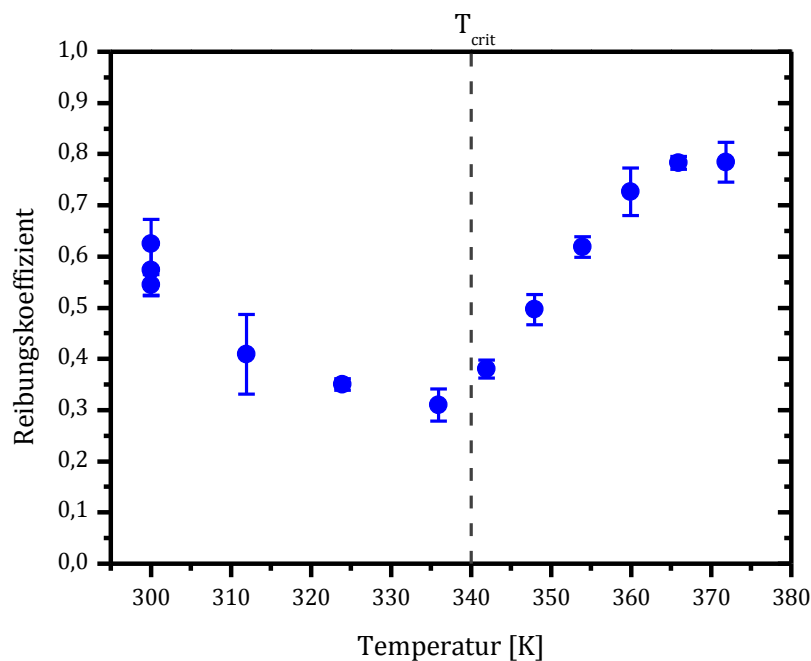


Abbildung 5.6: Der Reibungskoeffizient zeigt mit steigender Temperatur zunächst einen graduellen Abfall unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  und beginnt abrupt anzusteigen, nachdem  $T_c$  überschritten wurde.

Abbildung 5.6 zeigt schließlich durch lineare Regression extrahierten Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Probestemperatur. In der Auftragung lassen sich zwei deutliche Entwicklungen identifizieren. Zunächst nimmt, unterhalb der kritischen Temperatur  $T_{crit} = 340$  K der Reibungskoeffizient mit zunehmender Temperatur sukzessive ab. Nach Überschreiten der kritischen Temperatur  $T_c \approx 340$  K, beginnt der Reibungskoeffizient deutlich anzusteigen. Bei der höchsten, im Experiment angesteuerten Temperatur von  $T = 370$  K hat der Reibungskoeffizient seinen Wert seit Beginn des Anstiegs mehr als verdoppelt und scheint in Sättigung zu gehen.

Da morphologische Eigenschaften der Probe die gemessene Reibung beeinflussen können, wurde zusätzlich die RMS-Rauigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, aus allen Topographiekarten, die parallel in jeder Messung aufgezeichnet wurden, in Abbildung 5.7 aufgetragen. Der Fehler der Einzelwerte ergibt sich aus der Standardabweichung der bestimmten RMS-Rauigkeiten der

jeweiligen normalkraftabhängigen Reibungsmessreihe. Über den gesamten Temperaturbereich zeigt sich kein klar erkennbarer Unterschied. Die RMS-Rauigkeiten der untersuchten Probenregionen liegen stets im Bereich von 0,60 – 0,71 nm.

Der gewichtete Mittelwert über alle Temperaturen liegt bei  $(0,694 \pm 0,005)$  nm. Ein Einfluss der Oberflächenrauigkeit der Probe auf die Reibungsänderung ist folglich, falls überhaupt vorhanden, als sehr gering einzustufen. Betrachtet man die RMS-Rauigkeit ab 345 K, so ist innerhalb der Streuung sogar ein Abfall und kein Anstieg der RMS-Rauigkeit zu erkennen. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass eine niedrigere RMS-Rauigkeit zu einer geringeren Reibung und somit einem Abfall im Reibungskoeffizienten führen sollte. Der Anstieg in der Reibung wird somit nicht durch eine sich ändernde Oberflächenrauigkeit verursacht.

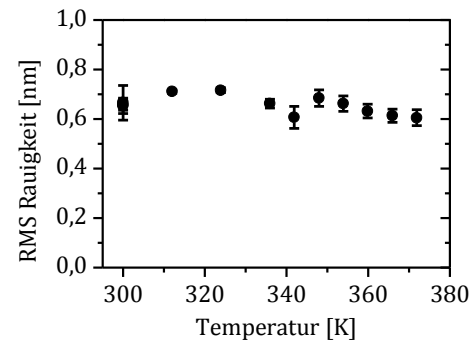


Abbildung 5.7: RMS-Rauigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, extrahiert aus den während der Reibungsmessung erfassten, topographischen Daten.

#### 5.1.4.1 Exzess-Reibung

Vergleicht man die normalkraftabhängige Reibung vor dem Beginn des Anstiegs im Reibungskoeffizienten und nach seiner Sättigung, respektive bei 335 K und 370 K, so lässt sich die beobachtete Exzess-Reibung durch Subtraktion der Reibung für jede Normalkraft bestimmen. Die Exzess-Reibung, aufgetragen in Abbildung 5.8, liegt im Experiment zwischen  $F_{exzess}^{2,5nN} = 0,57$  nN und  $F_{exzess}^{25N} = 12,55$  nN. Bei einer Scangeschwindigkeit von  $v = 2500$  nm/s entspricht dies, gemäß Gleichung 2.21 einer Exzess-Dissipation von

$$\Gamma_{exzess}^{2,5nN} = \frac{F_{exzess}^{2,5nN}}{v} = 2,28 \cdot 10^{-4} \text{ Ns/m}$$

$$\Gamma_{exzess}^{25nN} = \frac{F_{exzess}^{25nN}}{v} = 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m.}$$

Die in Abbildung 5.8 auftragende Exzess-Reibung ließe auch die Bestimmung eines Exzess-Reibungskoeffizienten zu, indem man die Exzess-Reibung mit einer Ursprungsgeraden  $F_{exzess} = \mu_{exzess} \cdot F_N$  anpasst. Aus ihrer Steigung lässt sich der Exzess-Reibungskoeffizient  $\mu_{exzess}$  zu

$$\mu_{exzess} = 0,45 \pm 0,02$$

extrahieren. Ein Vergleich dieses Exzess-Koeffizienten ist mit Daten nur schwer möglich, da er in der Regel nicht definiert wird, selbst wenn so eine noch fundamentalere Beschreibung möglich wäre. Aus diesem Grund wird auch in dieser Abhandlung die Exzess-Dissipation als Vergleichsgröße herangezogen und auf den

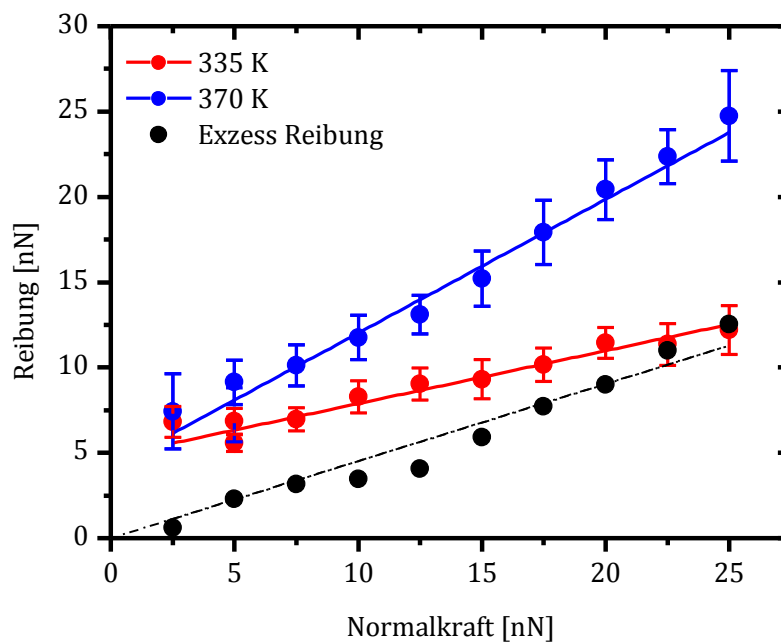


Abbildung 5.8: Exzess-Reibung zwischen den Messreihen vor Beginn des Anstiegs im Reibungskoeffizienten (335 K) und nach seiner Sättigung (370 K). Es werden Exzess-Reibungen zwischen  $F_{exzess}^{2,5nN} = 0,57 \text{ nN}$  und  $F_{exzess}^{25nN} = 12,55 \text{ nN}$  registriert. Aus der Exzess-Reibung lässt sich durch Anpassung einer Ursprungsgeraden (schwarze Linie) auch ein Exzess Reibungskoeffizient aus deren Steigung zu  $\mu_{exzess} = 0,45 \pm 0,02$  bestimmen.

Exzess-Reibungskoeffizienten verzichtet.

#### 5.1.4.2 Thermische Lubrizität unterhalb der kritischen Temperatur

Betrachtet man die in Abbildung 5.6 gezeigte Temperaturserie in der Arrhenius-Darstellung und trägt  $\ln(\mu)$  gegen  $1/T$  auf um die Messreihe auf mögliche thermische Effekte zu prüfen (vgl. Gleichung 2.11), so zeigt sich ein linearer Zusammenhang unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$ , wie in Abbildung 5.9 dargestellt. In diesem Bereich lässt sich mittels linearer Regression gemäß

$$\ln(\mu) = -\frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (5.2)$$

die Aktivierungsenergie des Prozesses zu  $E_A = m \cdot k_B = 0,159 \pm 0,013$  eV

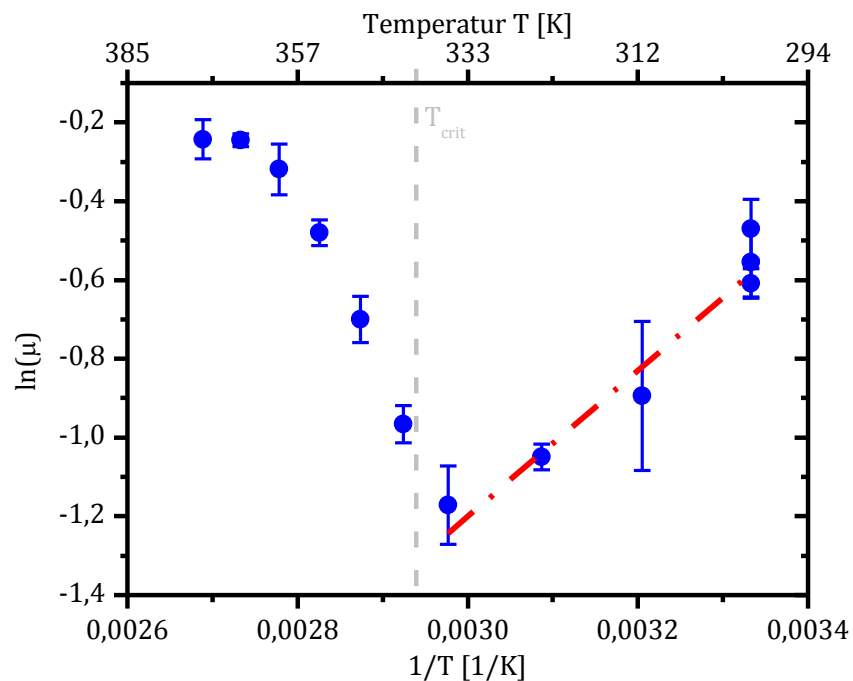


Abbildung 5.9: Reibungskoeffizienten aus Abbildung 5.6 in einem Arrhenius-Graphen neu aufgetragen. Wie durch die ergänzte lineare Regression veranschaulicht, lässt sich das Temperaturverhalten vor dem Anstieg der Reibung in Abbildung 5.6 durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben und eine Aktivierungsenergie  $E_A = (0,159 \pm 0,013)$  eV für den thermisch aktivierten Prozess extrahieren.

extrahieren, wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $m$  die Steigung aus der linearen Regression beschreibt.

#### 5.1.4.3 Korrelation zwischen Reibungskoeffizient und makroskopischen

Filmwiderstand oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{crit}$

Trägt man den Reibungskoeffizienten und den makroskopischen gemessenen, spezifischen Widerstand oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{crit} \approx 340$  K gegeneinander auf, ist eine klare Korrelation der beiden Größen zu erkennen. Die in Abbildung 5.10 deutlich erkennbare und durch eine lineare Regression angezeigte Korrelation deutet darauf hin, dass der Phasenübergang vom ferromagnetischen Metall zum paramagnetischen Metall auch den Anstieg in der Reibung verursacht. Ob es sich hierbei um rein elektronische Beiträge handelt oder nur eine durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung bedingte Korrelation darstellt, wird in der Diskussion genauer durchleuchtet.

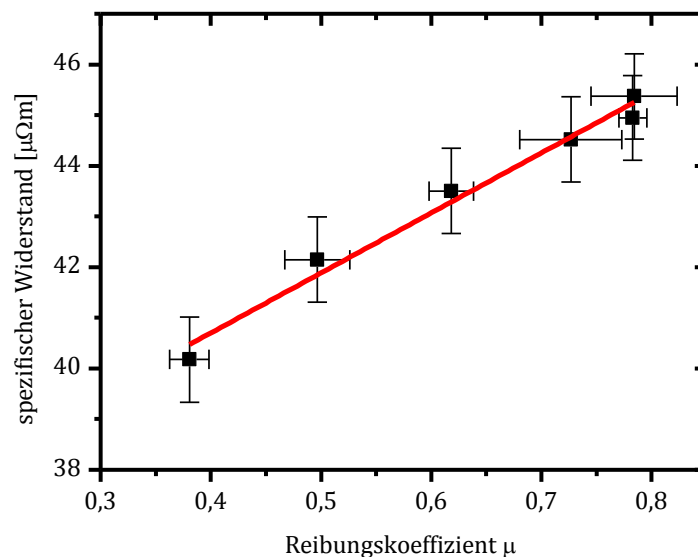


Abbildung 5.10: Auftragung des spezifischen Widerstand der LSMO/LSMO(0.6) Heterostruktur-Probe gegen den Reibungskoeffizienten oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{crit}$  zeigt eine lineare Korrelation zwischen den beiden Größen, wie durch die lineare Regression angedeutet.

### 5.1.5 Geschwindigkeitsabhängiges Reibungsverhalten

Um ein klareres Bild der auftretenden Reibungsprozesse zu erhalten, wurde auch die Abhängigkeit der Reibung von der Geschwindigkeit bei Raumtemperatur im Anschluss an die im vorherigen Abschnitt präsentierte, temperaturabhängige Messreihe untersucht. Dafür wurde bei einer festen Normalkraft  $F_N = 5$  nN, die Scangeschwindigkeit im Bereich zwischen  $v = 500$  nm/s und 16000 nm/s variiert. Auch hier wurde die mittlere Reibung für jede Geschwindigkeit aus 100 individuellen *Friction Loops*, aufgenommen in einen  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup> großen Proben-ausschnitt, berechnet. Wie die halblogarithmische Auftragung der Reibung gegen die Geschwindigkeit in Abbildung 5.11 zeigt, steigt die Reibung mit zunehmender Geschwindigkeit an und ist zunächst gut durch das Kraftgesetz

$$F_F(v) = C_1 + C_2 \cdot \ln(v)$$

approximiert. Die logarithmische Abhängigkeit der Reibung von der Geschwindigkeit wurde bereits in Abschnitt 2.2 genauer behandelt und wird in der Diskussion der Ergebnisse erneut aufgegriffen.

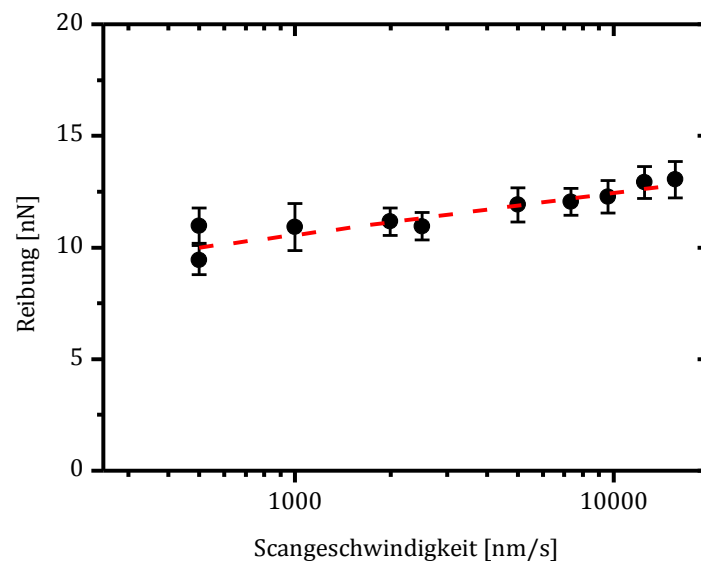


Abbildung 5.11: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibung bei Raumtemperatur zeigt eine logarithmische Abhängigkeit der Reibung von der Scangeschwindigkeit, wie sie von der linearen Regression angedeutet wird.



### 5.1.6 Detaillierte Reibungsmessung im Bereich $T < T_{crit}$

Zum besseren Verständnis des beobachteten Abfalls im Reibungskoeffizienten wurde eine detaillierte Messung im Temperaturbereich  $T = 300 \text{ K}, \dots, 320 \text{ K}$  mit einem Si-Cantilever gleichen Fabrikats durchgeführt. Die Bestimmung der Federkonstanten, Kalibrierung der Lateralkräfte und Messung der Reibung erfolgte analog. Zum besseren Vergleich zeigt Abbildung 5.12 nicht nur die aus dieser Messreihe gemäß Gleichung 5.1 extrahierten Reibungskoeffizienten, sondern auch die Reibungskoeffizienten der zuvor präsentierten Daten. Die beiden Datenreihen fallen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Um nun erneut aus der Arrhenius-Auftragung  $\ln(\mu)$  gegen  $1/T$  die Aktivierungsenergie genauer zu ermitteln, wurde über die Daten beider Datensätze eine lineare Regression im Temperaturbereich  $T < T_{crit}$  vorgenommen und die Aktivierungsenergie  $E_A = (0,163 \pm 0,019) \text{ eV}$  extrahiert.

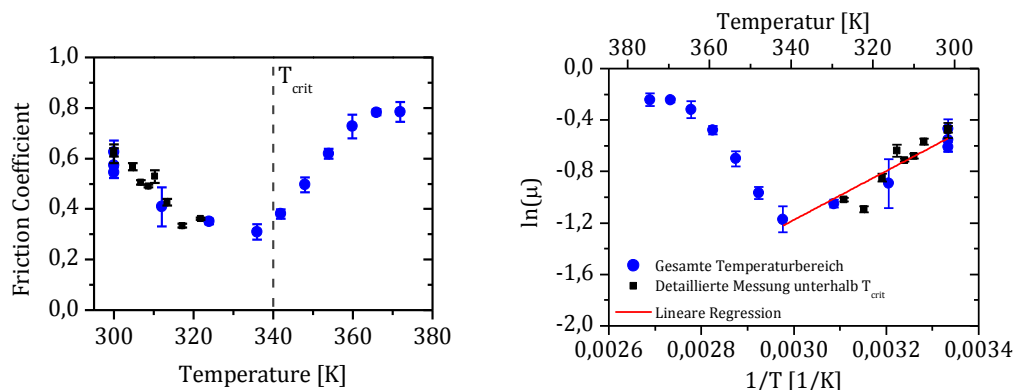


Abbildung 5.12: Detaillierte Messung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur für den Bereich  $T < T_{crit}$  (links) und Arrhenius-Graph (rechts). Zum besseren Vergleich wurde die Messreihe über den gesamten Temperaturbereich ebenfalls mit aufgetragen. Aus der linearen Regression beider Datensätze im Arrhenius-Graph lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_A = 0,163 \pm 0,019 \text{ eV}$  extrahieren.

### 5.1.7 Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen

Um den Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe genauer zu untersuchen, wurden die LSMO/LSMO(0.6) Heterostruktur zusätzlich zum Reibverhalten auch auf ihre nanoskaligen elektrischen Eigenschaften und deren Einfluss auf die Reibung hin untersucht. Da die Si-Cantilever trotz zumeist hoher Dotierung eine eher schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wurden kommerzielle Si-Cantilever<sup>26</sup> mit einer Platin-Beschichtung verwendet. Verglichen mit anderen Beschichtungen weisen sie eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf und sind unter den verwendeten Normalkräften hinreichend resistent gegenüber mechanischem Abrieb. Die normalen Federkonstanten<sup>27</sup> der verwendeten Cantilever sind denen der Si-Cantilever ohne Beschichtung sehr ähnlich.

Abbildung 5.13 zeigt für die ferromagnetische und paramagnetische Phase, respektive bei Raumtemperatur  $T_{RT}$  und  $T = 380$  K, jeweils mehrere Strom-Spannungs-Kennlinien, die an verschiedenen Orten einer jeweils  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  großen Oberflächenregion aufgezeichnet wurden. In beiden Phasen zeigt sich ein nicht lineares Strom-Spannungs-Verhalten und der maximal erfassbare Strom  $I = \pm 50 \text{ nA}$  wird im vorgegeben Messbereich  $U = -4 \text{ V}, \dots + 4 \text{ V}$  überschritten, sodass der Vorverstärker in Sättigung läuft. Es ist zu erkennen, dass die Probe in der paramagnetischen Phase eine geringe Leitfähigkeit aufweist, konsistent mit dem in Abbildung 5.2 gezeigten Anstieg des spezifischen Widerstand hin zu höheren Temperaturen.

Eine wichtige Beobachtung besteht in der Tatsache, dass es möglich ist, überhaupt einen messbaren Strom aufzuzeichnen. In früheren Studien [113] war es nicht möglich, messbare Ströme am nanoskaligen Kontakt zu erzielen, wenn die Oberflächen präparationsbedingte hochisolierende, elektrisch tote Lagen [116] aufwiesen. Die vorliegenden Messungen des Strom-Spannungsverlauf deuten stark darauf hin, dass eine solche Lage auf diesem Manganat nicht vorhanden ist.

---

<sup>26</sup> Nanosensors PPP-CONTSCPT.

<sup>27</sup> Gemäß Ref. [140] wurde die normale Federkonstante  $c_n = 0,52 \text{ N/m}$  bestimmt.

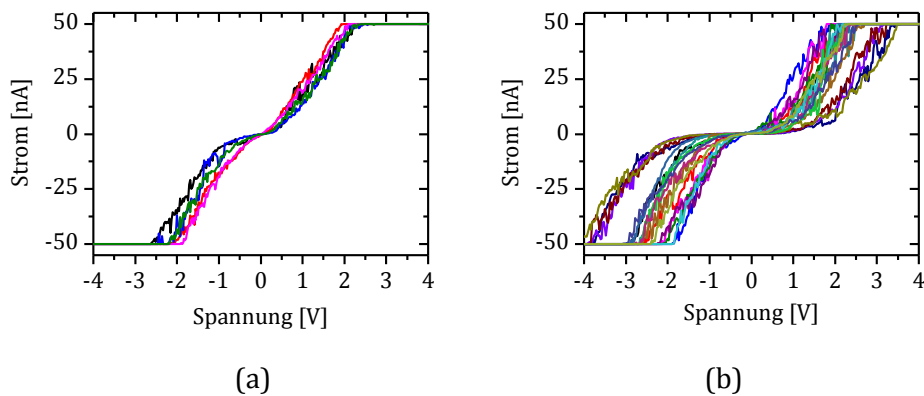


Abbildung 5.13: Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen (a) bei Raumtemperatur in der ferromagnetisch-metallischen Phase und (b) bei höheren Temperaturen  $T = 380 \text{ K}$  in der paramagnetisch-metallischen Phase; die Abtrennung bei  $I = \pm 50 \text{ nA}$  ist der Sättigung des Vorverstärkers des verwendeten Instruments geschuldet, die im Messbereich  $U = -4 \text{ V}, \dots + 4 \text{ V}$  in beiden Phasen erreicht wird.

Neben den Strom-Spannungs-Kennlinien wurden auch die Adhäsion zwischen Spitze und Probe als Funktion der angelegten Spannung im ferromagnetischen und paramagnetischen Zustand durch die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven gemessen (siehe Abbildung 5.13).

Die Adhäsion, die aus Mittelwert der „*pull-off*“-Kraft von jeweils 5 individuellen Kraft-Abstandskurven für jede Spannung ermittelt wurde, zeigt das zu erwartende parabolische Verhalten im allgemeinen  $F_{el} \propto U^2$  [66,72]. Passt man die Messdaten gemäß Gleichung 4.4 an, erhält man als beste Anpassung der Daten:

$$F_A^{FM} = (5,72 \pm 0,14) + (0,07 \pm 0,02) \cdot (U - U_{cdp})^2 \text{ mit } U_{cdp} = (-1,61 \pm 0,44) \text{ V}$$

$$F_A^{PM} = (7,91 \pm 0,01) + (0,36 \pm 0,01) \cdot (U - U_{cdp})^2 \text{ mit } U_{cdp} = (0,37 \pm 0,01) \text{ V}$$

Es fällt auf, dass sich im paramagnetischen Zustand die Krümmung im Vergleich zum ferromagnetischen Zustand ungefähr um den Faktor fünf ändert. Unter anliegender Spannung sollte während Reibungsmessungen im paramagnetischen Zustand also eine zusätzliche Erhöhung der Reibung durch kapazitive Beiträge entstehen. Während der Reibungsmessungen wurde zwar keine externe Spannung angelegt, die Kontaktpotentialdifferenz führt aber dennoch zu kapazitiven

Beiträgen. Zwischen ferromagnetischen und paramagnetischen Zustand zeigt sie eine Änderung um  $\Delta U_{cdp} \approx 2$  V. Es sei an dieser Stelle jedoch, auf Basis der in Kapitel 4 präsentierten Theorie bereits vorweggenommen, dass dieser Beitrag lediglich die gemessene Reibung, aber nicht den Reibungskoeffizienten selbst beeinflussen würde. Für die beobachtete Änderung im Reibungskoeffizienten ist der Einfluss der durch kapazitive Beiträge folglich nicht relevant ist.

Eine weitere Auffälligkeit stellt der Unterschied in dem nicht spannungsabhängigen Hintergrund-Term  $\Delta F_0 \approx 2$  nN zwischen den beiden Phasen dar. Diese Änderung allein entspricht zwar einer Änderung der Adhäsionskraft um ca. 28 %, allerdings wurde die Messung nicht an der gleichen Probenstelle durchgeführt, da die Temperatur geändert wurde, um den paramagnetischen Zustand zu induzieren. Vergleicht man diese Änderung mit den Beobachtungen aus der während der

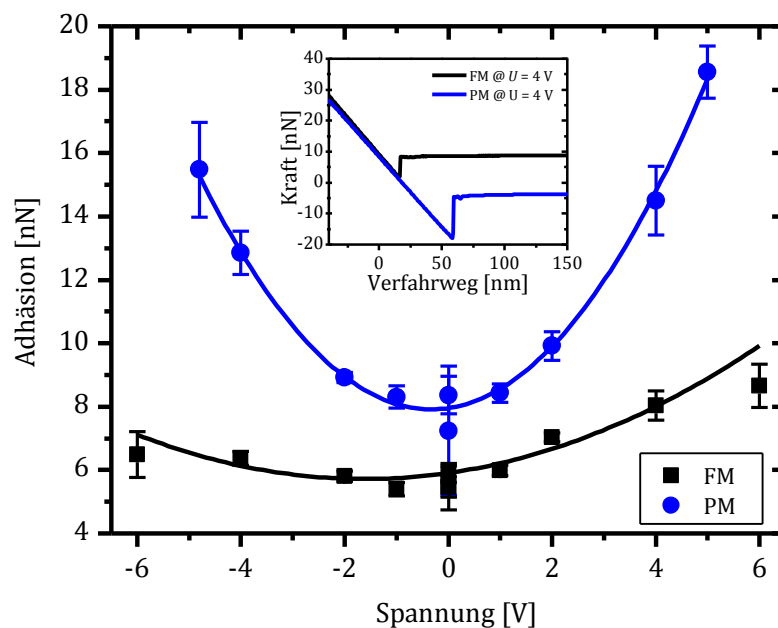


Abbildung 5.14: Adhäsion in Abhängigkeit der angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe für den ferromagnetischen und paramagnetischen Zustand der LSMO/LSMO(0.6) Heterostruktur, gemessen bei  $T = 300$  K bzw.  $T = 380$  K. Einschubbild: Rückweg einer Kraft-Abstands-Kurve bei einer Spannung  $U = 4$  V für jede Phase.

Reibungsmessung aufgezeichneten Adhäsion liegt diese Änderung innerhalb der Schwankungsbreite (vgl. Abbildung 5.5a).

## 5.2 Reibverhalten einer $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht unter elektrischem Widerstandsschalten

Manganate zeigen nicht nur unter Änderung der Temperatur eine drastische Änderung im Anregungsspektrum. Neben dem bekannten temperaturgetriebenen Metall-Isolator Übergang [75] und dem kolossalen Magnetowiderstandseffekt [74] zeigen sie auch elektrisch getriebenes Widerstandsschalten auf der Nanometerskala. Letztgenannter Effekt ist für die Kontrolle von Reibung von besonderem Interesse, da er keine Änderung in den Betriebsparametern wie Temperatur, Kontaktdruck oder permanent am Gleitkontakt angelegter *Bias*-Spannung benötigt und somit die Nachteile dieser Kontrolltechniken umgeht<sup>28</sup>.

Zunächst erfolgt die Charakterisierung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften sowie der Oberflächenmorphologie des untersuchten Lanthan-calciummanganats,  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  (LCMO). Im Anschluss werden die unter reversiblen Widerstandsschalten erzielten Ergebnisse der Reibungsmessungen vorgestellt. Abschließend folgt eine Charakterisierung möglicher elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe im isolierenden und leitfähigen Zustand.

Wie in vorangegangenen Studien [112,159] für gleichwertige Proben gezeigt wurde, lässt sich die oberflächennahe Region solcher Filme reversibel zwischen der im isolierenden Zustand vorliegenden *Pnma* Struktur und der leitfähigen  $R\bar{3}c$  Struktur mittels C-AFM Methode schalten. Nachfolgend wird die von Jon-Olaf Krispeneit [113] verwendete Definition des hochohmigen/isolierenden Ausgangszustands (*intital state*, IS), dem geschalteten, niederohmigen/leitfähigen Zustand (*low resistive state*, LRS) und dem zurückgeschaltetem, hochohmigen

---

<sup>28</sup> Wie der Anhang A.5 zeigt, treten für die untersuchte  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  Dünnschicht bei temperaturabhängigen Messungen dominierende Kontakteffekte auf, die im vermessenen Temperaturbereich bis Stickstofftemperatur die Reibung dominieren.

Widerstandszustand (*high resistive state*, HRS) verwendet, um die einzelnen Schaltzustände des Manganats zu unterscheiden.

### 5.2.1 Struktur, elektrische Eigenschaften und Oberflächenmorphologie

Basis der tribologischen Studien unter elektrischem Widerstandsschalten bildet eine  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Schicht, die als Dünnschicht auf einem MgO-Substrat mit (100)-Orientierung von Dr. Alexander Belenchuk im Rahmen seiner Tätigkeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Vasily Moshnyaga am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen im Jahr 2007 mittels MAD-Technik [125] deponiert wurde.

#### 5.2.1.1 Strukturanalyse

Zur Strukturanalyse wurde die  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Schichtdicke des Manganats wurde anhand einer Kleinwinkelanalyse<sup>29</sup> (nicht gezeigt) zu  $d \approx 43,62(4)$  nm bestimmt. Die Weitwinkelaufnahme<sup>30</sup> in Abbildung 5.15 zeigt neben den dominierenden Reflexen des MgO(100)-Substrats auch Aluminium- und Aluminiumoxid-Reflexe, die auch hier dem Probenhalter zuzuordnen sind. Die übrigen Reflexe lassen sich ausschließlich mit (h00)-Reflexen der LCMO-Schicht zuordnen. Demnach liegt wahrscheinlich epitaktisches Filmwachstum einer chemisch einphasigen Schicht vor. Diese Art des Filmwachstums wurde bereits in früheren Untersuchungen [113] an Manganatschichten ähnlicher stöchiometrischer Zusammensetzung beobachtet.

---

<sup>29</sup> XRR-Messung wurde in Zusammenarbeit mit Christoph Meyer am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

<sup>30</sup> XRD-Messung wurde in Zusammenarbeit mit Christoph Meyer am I. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

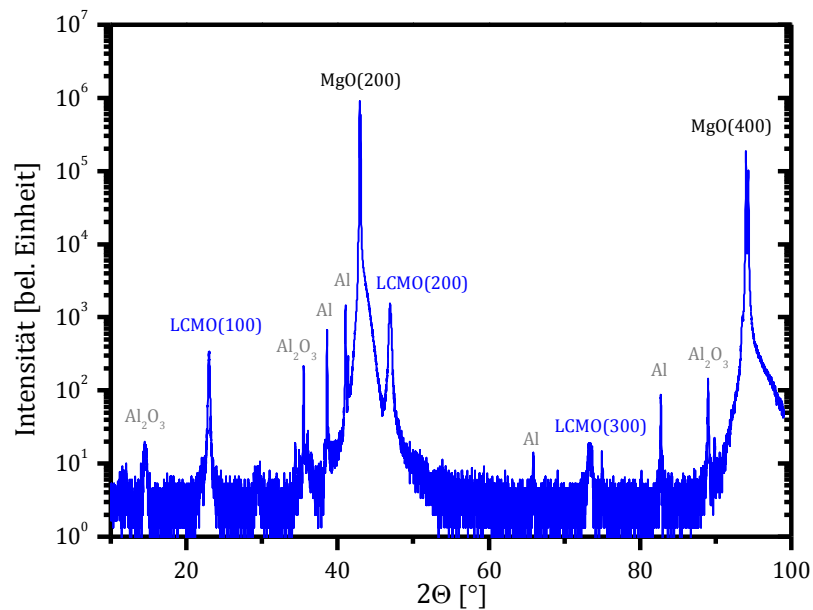


Abbildung 5.15: Röntgendiffraktogramm der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$  Probe mit indizierten Manganat- und Substrat-Reflexen. Bei den grau indizierten Reflexen handelt es sich um Aluminium- und Aluminium-Oxid Reflexe die dem Probenhalter zuzuordnen sind.

Im Fall dieser Manganat-Schicht lässt sich im Gegensatz zur zuvor betrachteten Doppelschicht die Gitterkonstante gemäß der Braggschen Reflexionsbedingung direkt aus dem XRD-Spektrum zu  $c_{\text{LCMO}} = 0,387(3)$  nm bestimmen.

#### 5.2.1.2 Elektronische Eigenschaften

Das makroskopische Widerstandsverhalten des Manganats in Abhängigkeit der Temperatur wurde mittels Vier-Punkt-Methode<sup>31</sup> vermessen. Abbildung 5.15 zeigt den klaren Metall-Isolator-Übergang der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Schicht mit einem Widerstandsmaximum bei  $T_p = 244,88$  K und dem größten Widerstandsanstieg bei  $T_{MI} = 227,50$  K, dass durch die Anpassung einer Lorentz-Funktion an die halblogarithmische Ableitung ermittelt wurde. Die Lage des Maximums und die

<sup>31</sup> Der Widerstandsverlauf wurde bereits 2007 von Dr. Alexander Belenchuk nach der Probenherstellung vermessen.

zuvor bestimmte Gitterkonstante  $c_{LCMO} = 0,387(3)$  nm deuten auf eine optimal dotierte Dünnschicht hin und bestätigen die laut Depositionsbedingungen vorliegende Calciumdotierung  $x = 0,45$ . Daher ist der Film nach LCMO-Phasendiagramm in Abbildung 3.7 bei Raumtemperatur ein paramagnetischer Isolator und unterhalb der Phasenübergangstemperatur  $T_{MI}$  ein ferromagnetisches Metall.

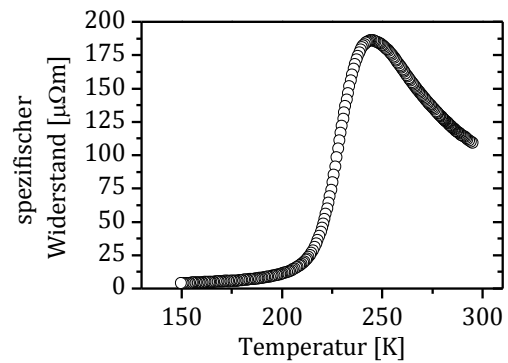


Abbildung 5.16: Makroskopische Widerstandsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur, bestimmt nach der Vier-Punkt Methode.

### 5.2.1.3 Oberflächenmorphologie

Abbildung 5.17 zeigt schließlich eine repräsentative, topographische Aufnahme der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Dünnschichtprobe. Der  $1000 \times 1000$  nm<sup>2</sup> große Ausschnitt wurde ebenfalls mittels frequenzmodulierten Modus im Nichtkontakt aufgezeichnet und spricht mit der ermittelten RMS-Rauigkeit  $RMS = 1,16$  nm für die gute kristalline Qualität der Probe. In Folgenden wurde darauf geachtet, dass Probenregionen mit

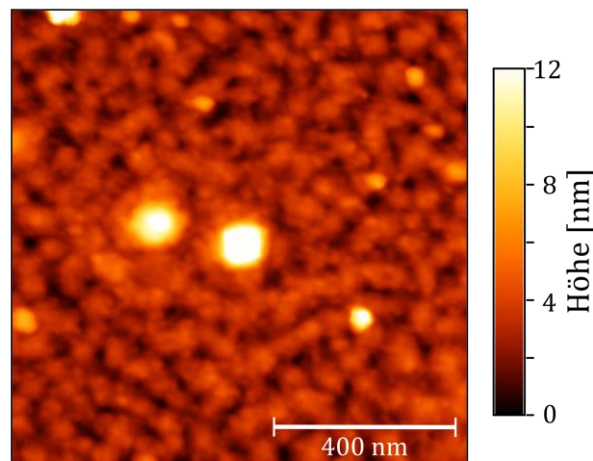


Abbildung 5.17: Exemplarische Oberflächentopographie der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$ -Probe aufgenommen im frequenzmoduliertem Nicht-Kontakt-Modus.



ähnlicher Rauigkeit untersucht wurden, um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Experimente möglichst gering zu halten.

### 5.2.2 Reibungsänderung durch elektrisch getriebene Widerstandseffekte

Die nachstehend präsentierten Ergebnisse basieren auf elektrisch getriebenen Widerstandseffekten. Sie wurden durch die Kombination der FFM und C-AFM Methoden mit einem Omicron VT-AFM/STM im Ultrahochvakuum ( $p \approx 10^{-10}$  mbar) bei Raumtemperatur durch die Verwendung eines kommerziellen, platin-beschichteten Si-Cantilever (MicroMasch DPE17) erzielt. Die normale und laterale Federkonstante betrug  $c_n = 0,2$  N/m bzw.  $c_l = 23,49$  N/m [141,160]; die Lateralkräfte wurden anhand der in Referenz [161] beschriebenen, analytischen Prozedur bestimmt. Durch den leitfähigen Cantilever ist es möglich, nicht nur die Reibung zu messen, sondern auch den Widerstand der lokalen Probenregion durch elektrisches Widerstandsschalten hin und her zu schalten.

Auf Basis der bereits erwähnten Erkenntnisse von Jon-Olaf Krisponeit [113] wurde eine Mess- und Schaltfolge mit festen Parametern definiert, die in Abbildung 5.18 skizziert ist. In jedem Experiment erfolgte die Reibungsmessung in einer  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup> großen Probenregion durch die Aufnahme von 600 individuellen *Friction Loops*. Gleichzeitig wurde neben der Topographie auch die lokale Leitfähigkeit durch Aufnahme von Stromkarten<sup>32</sup> registriert. Dafür wurde während der Reibungsexperimente eine weit unter der Schaltschwelle  $U_C$  liegende Prüfspannung von  $0,1$  V =  $U \ll U_C$  zwischen Spitze und Probe angelegt. So wurden nicht nur Reibung und Topographie gemessen, sondern auch anhand der Stromkarte der Widerstandszustand der Probe überprüft.

Um Modifikationen der Oberfläche durch thermische Schädigung/Joulesche Erwärmung durch zu große Schaltspannungen zu vermeiden [112], wurde die Probenregion während des Schaltvorgangs mit wesentlich höherer

---

<sup>32</sup> Aufgrund der hoch asymmetrischen Kontaktgeometrie, entstammt der dominante Einfluss auf den gemessenen Strom aus der lokalen Leitfähigkeit der Probe und dem Kontaktwiderstand zwischen Spitze und Probe. Deshalb lassen sich in guter Näherung die aufgezeichneten Stromkarten als qualitative Karten der Oberflächenleitfähigkeit ansehen.

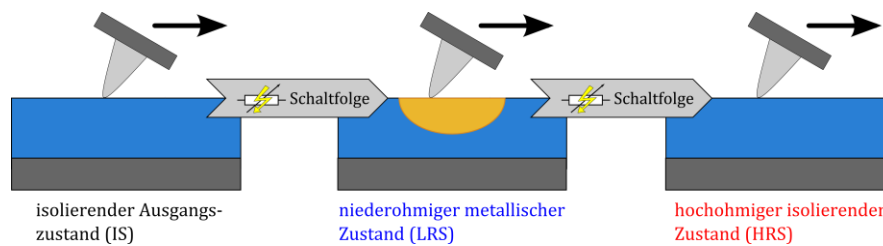


Abbildung 5.18 Mess- und Schaltfolge im Reibungsexperiment an  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  mit Zustandskontrolle durch elektrisches Widerstandsschalten.

Scangeschwindigkeit und reduzierter Auflösung gerastert anstatt langanhaltende Spannungspulse an einer festen Position zur Generierung des LRS zu nutzen. Zusätzlich wurde die Normalkraft während des Schaltvorgangs erhöht, um stets gute Kontaktverhältnisse zwischen Spitze und Probe sicherzustellen. An dieser Stelle sei vorweggegriffen, dass auf Basis dieser Methode in den nachfolgenden Experimenten keine erkennbaren Änderungen in der Oberflächenmorphologie auftraten und keine Korrelation zwischen RMS-Rauigkeit und Reibung beobachtet werden konnte. Ein Schaltprozess definiert sich im Folgenden durch das dreimalige Abrastern der gewählten Probenregion unter permanent anliegender Schaltspannung  $|U| > |U_C|$ . Bei der Wahl des Spannungsbetrag  $|U| = 3,5 \text{ V}$  wurde auf die Erfahrungswerte vorangegangener Arbeiten [113] zurück gegriffen.

Zu Beginn wurde zunächst die Reibung, Topographie und Stromkarten in einem lokalen Bereich der Probe vermessen, der sich im isolierenden Ausgangszustand (IS) befindet. Anschließend wurde die oberflächennahe Region des vermessenen Bereichs durch das Anlegen einer ausreichend hohen Schaltspannung von  $U = +3,5 \text{ V} > U_C$  in den leitfähigen, niederohmigen LRS geschaltet. Nachdem auch hier Reibung, Topographie und Strom des geschalteten Zustands aufgenommen wurde, erfolgte das Zurückschalten in den isolierenden, hochohmigen Zustand HRS durch das Anlegen einer Schaltspannung  $U = -3,5 \text{ V}$  zwischen Spitze und Probe. Abschließend wurden wieder Reibung, Topographie und Stromkarte aufgezeichnet. Während der Reibungsmessungen wurde die Normalkraft  $F_N = 5 \text{ nN}$  und die Scangeschwindigkeit  $v = 2000 \text{ nm/s}$  konstant gehalten.

Abbildung 5.19a-c zeigt die repräsentative Topographie und Reibungskarten für (a) den initial isolierenden/hochohmigen Zustand (IS), (b) nach dem Schaltvorgang

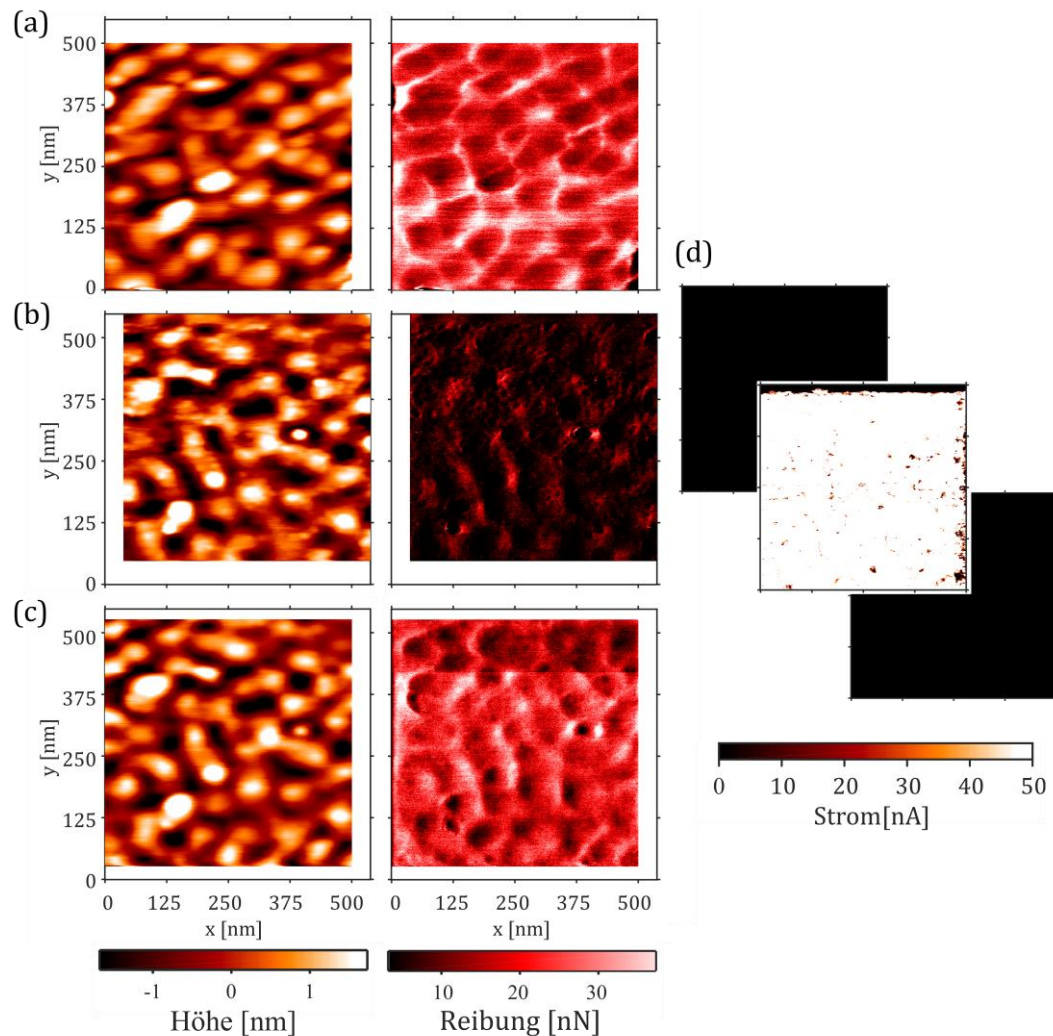


Abbildung 5.19: FFM Messungen an  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  mit einem Pt-beschichteten Si-Cantilever zeigen die simultan aufgenommene (a-c) Topographie (links) und Reibungskarten (rechts) (a) des isolierenden Ausgangszustands (IS), (b) des durch Widerstandsschalten erzeugten, metallischen Zustand (LRS) und (c) des isolierenden Zustands (HRS) nach Zurückschalten der Probenstelle. Durch Drift zwischen Cantilever und Probe während des Schaltvorgangs sind die gerasterten Bereiche leicht zueinander versetzt und wurden anhand der Topographie ausgerichtet. (d) Die simultan aufgezeichneten Stromkarten des IS (oben links), LRS (Mitte), HRS (rechts).

zum metallischen/niederohmigen Zustand (LRS) und (c) nach erfolgreichem Zurückschalten in den isolierenden/hochohmigen Zustand (HRS). Es zeigen sich keine signifikanten Änderungen in der Topographie, die durch das Schalten hätten verursacht werden können. Dafür ist eine klar reduzierte Reibung im LRS aus den Reibungskarten abzulesen. In allen Reibungskarten lassen sich wesentlich kleinere Variationen auf ähnlicher Längenskala beobachten, die den Variationen in der Topographie folgen. Die Stromkarten in Abbildung 5.19d demonstrieren das erfolgreiche Schalten zwischen den verschiedenen Widerstandszuständen in der gesamten Probenregion. Das Limit des STM-Vorverstärkers<sup>33</sup> ermöglicht jedoch lediglich die Erfassung von Schwellwerten. Der gemessene Strom liegt im IS/HRS unterhalb des Detektionslimits von 0,1 nA und oberhalb des Sättigungslimits von 50 nA im LRS.

Die drastische Änderung in der Reibung lässt sich am deutlichsten durch die Auftragung der *Friction Loops* darstellen. Abbildung 5.20 zeigt *Friction Loops* für jeden Widerstandszustand, die jeweils aus dem Mittelwert der Lateralkräfte von 600 Vorwärts- bzw. Rückwärts-Scanlinien in einem  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  großen Scanbereich berechnet wurden. Es lässt sich eine klare Hysterese in den Lateralkräften und somit eine hohe Reibung für die isolierenden Zustände (IS, HRS) beobachten, während der leitfähige Zustand (LRS) fast keine Hysterese und somit relativ niedrige Reibung aufweist. Die lokalen Variationen entlang der Spuren des Hin- und Rückwegs korrelieren mit der Probenposition und scheinen größtenteils unverändert zu bleiben, wenn man zum leitfähigen Zustand und wieder zurück zum isolierenden Zustand schaltet. Es sei vorgegriffen, dass diese lokalen Variationen in der Lateralkraft ihren Ursprung im Gradienten der lokalen Oberfläche  $dh/dx$  finden und zusätzlich zu der Reibung zwischen Spitze und Probe zur gemessenen Lateralkraft beitragen [162].

---

<sup>33</sup> Der STM-Vorverstärker wird auch im AFM Betrieb des Omicron VT-AFM zum Anlegen einer Spannung und Erfassung des Stroms verwendet.

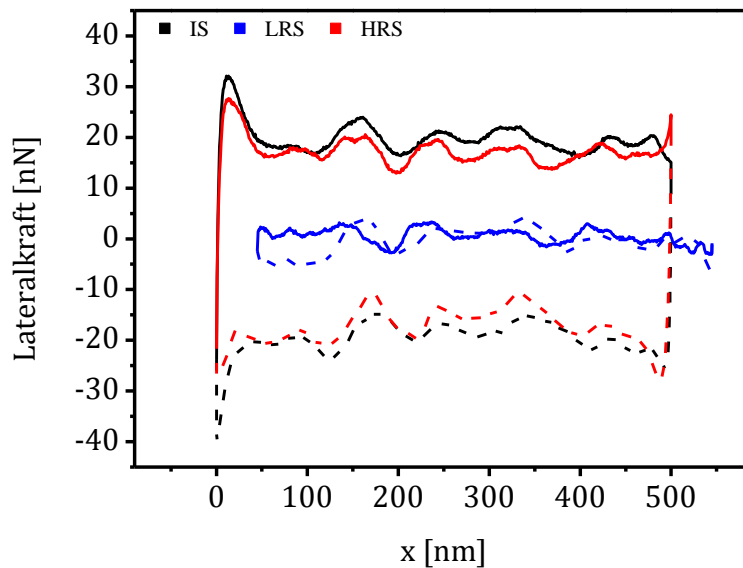


Abbildung 5.20: Gemittelte *Friction Loops* für die isolierenden (IS,HRS) und den leitfähigen Zustand (LRS). Die Reibung wird durch die Differenz zwischen Hin- (solide Line) und Rückweg (gestrichelte Line) des Lateralsignals geteilt durch Zwei ermittelt. Die Reibung ist folglich in den isolierenden Zuständen hoch und niedrig im leitfähigen Zustand. Die Verschiebung des LRS von rund 50 nm in x-Richtung relativ zu den Reibschleifen des IS und HRS ist dem Drift während des Schaltprozesses geschuldet. Der kleine Offset (ca. 15 nm) in x-Richtung zwischen Hin- und Rückweg im Lateralsignal ist der Spitzenrotation während der Richtungsumkehr der Scanrichtung geschuldet.

Um die Stabilität des Einflusses der Widerstandszustände auf die Reibung zu verifizieren, wurde das Experiment mehrfach an verschiedenen, weit voneinander entfernten Regionen der Probe (*regions of interest*, ROI) wiederholt. In Abbildung 5.21 ist die mittlere Reibung und ihre Spannweite für drei verschiedene ROI aufgetragen, für die der metastabile LRS ausreichend lange und über den gesamten Bereich erstreckt induziert werden konnte. Die mittlere Reibung für jede ROI und jeden Widerstandszustand wurde durch die Verschiebung und das subtrahieren des Hin- und Rückwegs der Lateralkräfte geteilt durch Zwei berechnet. Diese Art der Berechnung durch vorherige Verschiebung, ist durch den am Umkehrpunkt einer

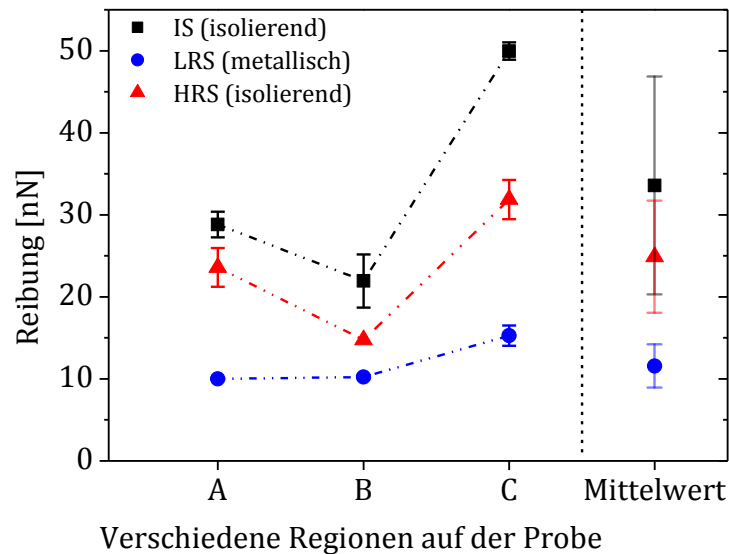


Abbildung 5.21: Die Reibung des isolierenden Zustands ist konsistent höher als die des metallischen Zustands in drei verschiedenen Regionen des  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  Films. Die linke Seite der Auftragung zeigt die mittlere Reibung (Datenpunkt) und deren Spannweite (Balken) für drei verschiedene, flächig und stabil geschaltete Bereiche auf der Probe. Der aus der mittleren Reibung resultierende Mittelwert und Standardabweichung für die einzelnen Widerstandszustände ist auf der rechten Seite der Auftragung dargestellt.

Scanlinie verursachten Versatz (ca. 15 nm –vgl. Abbildung 5.20) zu rechtfertigen und minimiert die Beiträge der Topographie zur Reibung.

Trotz der Streuung, der die Reibung von Probenstelle zu Probenstelle unterliegt, zeigt sich jedoch qualitativ das gleiche Verhalten. Die Reibung wird in allen Regionen der Probe deutlich reduziert, wenn sie vom hochohmigen IS in den niederohmigen LRS versetzt wird und steigt beim Zurückschalten in den HRS wieder an. Dabei fällt auf, dass beim Zurückschalten vom LRS in den HRS der ursprünglich im IS gemessene Wert für die Reibung nicht wieder erreicht wird. Es sei hier bereits vorweggenommen, dass diese Beobachtung konsistent mit früheren Studien [112,113] ist, in denen Ermüdungseffekte im lokalen Widerstand von Manganaten unter elektrischem Widerstandsschalten beobachtet wurden; insbesondere nach dem ersten Schaltzyklus. Zudem kommt es bei

Dünnschichtmanganaten zu lokalen Variationen in der nötigen Schaltspannung und dem erzielbarem Widerstandseffekt [112], sowie Unterschiede in der zeitlichen Stabilität des LRS [159]. Es ist naheliegend, dass die Variationen in der Reibung und deren absolute Änderung zwischen den Probenregionen und den isolierenden IS/HRS vermutlich gleichen Ursprungs sind. Ob diese vermutlich gemeinsame Ursache der Variationen in lokalen Schwankungen der Komposition, lokalen Variationen der Dicke einer sauerstoffdefizitären Oberflächenschicht oder ein anderer Effekt begründet ist, ist noch nicht klar. In jedem Fall gibt es eine deutliche Korrelation zwischen Widerstandszustand und gemessener Reibung, wie obige Ergebnisse demonstrieren.

### 5.2.2.1 Exzess-Reibung

Berechnet man die der Exzess-Reibung zwischen den Zuständen anhand des Mittelwerts aller ROI aus Abbildung 5.21, ergibt sich

$$\begin{aligned} F_{exzess}^{IS-LRS} &= 21,99 \pm 13,54 \text{ nN} \\ F_{exzess}^{LRS-HRS} &= 13,31 \pm 7,33 \text{ nN.} \end{aligned}$$

Das entspricht einer Änderung der Reibung um den Faktor  $F_{iso}/F_{met} \approx 3$  zwischen dem isolierenden und metallischem Zustand und aus der obigen Exzess-Reibung ergibt sich eine Exzess-Dissipation

$$\begin{aligned} \Gamma_{exzess}^{IS-LRS} &= \frac{F_{exzess}^{IS-LRS}}{v} = (10,11 \pm 6,77) \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m} \\ \Gamma_{exzess}^{LRS-HRS} &= \frac{F_{exzess}^{LRS-HRS}}{v} = (6,56 \pm 3,66) \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m} \end{aligned}$$

mit in den Reibungsmessungen gewählten Scangeschwindigkeit  $v = 2000 \text{ nm/s}$ . Im Mittel liegt die Exzess-Dissipation also bei

$$\Gamma_{exzess}^{mean} = (8,83 \pm 5,22) \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m.}$$

### 5.2.3 Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen

Um später die beobachtete Exzess-Dissipation besser einordnen zu können, wurden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe für den hoch- und niederohmigen Widerstandszustand untersucht. Eine höhere elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Probe würde, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, die effektive Normalkraft auf der Probe erhöhen und so zu einer Erhöhung der gemessenen Reibung führen. Deshalb wurde die Adhäsion durch die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven als Funktion der angelegten Spannung in beiden Zuständen bestimmt. Die Messung erfolgte an einem festen Punkt auf einer  $\text{La}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$ -Probe<sup>34</sup> mit Pt-beschichtetem Cantilever<sup>35</sup> und die Spannung  $U$  wurde nur im Bereich unterhalb des kritischen Spannungsbetrags der Schaltschwelle  $U_C$  variiert, um kein elektrisches Widerstandsschalten während der Messung zu induzieren. Um zu verifizieren, dass sich der LRS während dieser zeitintensiven Messung nicht zurückbildet oder durch Drift wieder auf einer Stelle im isolierenden Zustand gemessen wird, wurde der LRS durch Aufzeichnung einer  $I(V)$ -Kennlinie vor und nach der Messreihe verifiziert (nicht gezeigt). Abbildung 5.22 zeigt die aus jeweils fünf Kraft-Abstands-Kurven gemittelte Adhäsion zwischen Spitze und Probe als Funktion der Spannung für den isolierenden Ausgangszustand (IS) und leitfähigen Zustand (LRS).

Beide Zustände zeigen das zu erwartende parabolische Verhalten, deren Anpassung nach Gleichung 4.4 ergibt:

$$F_A^{IS} = (2,22 \pm 0,08) + (0,123 \pm 0,020) \cdot (U - U_{cdp})^2 \text{ mit } U_{cdp} = (-0,23 \pm 0,11) \text{ V}$$

$$F_A^{LRS} = (2,24 \pm 0,08) + (0,174 \pm 0,024) \cdot (U - U_{cdp})^2 \text{ mit } U_{cdp} = (0,48 \pm 0,11) \text{ V}$$

Eine starke Änderung im Vorfaktor des quadratisch von der Spannung abhängigen Terms – eine Änderung der dielektrischen Konstanten der Kapazität – lässt sich

---

<sup>34</sup> Die verwendete Probe ist „baugleich“ zur oben vorgestellten Probe. Sie wurde hergestellt, nachdem die zuvor verwendete Probe durch zu lange Verwendung unter UHV-Bedingungen sich nicht mehr aktiv schalten ließ.

<sup>35</sup> Nanosensors PPP-CONTSCPt,  $c_n = 0,52 \text{ N/m}$  kalibriert nach Ref. [140]



zwischen den beiden Widerstandszuständen nicht beobachten. Die Kontaktpotentialdifferenz zeigt hingegen eine Änderung  $\Delta U_{CDP} \approx 0,6 \text{ V}$ . Bei einer extern angelegte Spannung  $U = 0,1 \text{ V}$ , wie im Reibungsexperiment in Abschnitt 5.2.2 unterscheidet sich die Adhäsion um  $\Delta F_A = F_A^{LRS} - F_A^{IS} \approx 0,04 \text{ nN}$  bzw.  $0,17 \%$ . Diese geringe Änderung würde zu einer leichten Erhöhung der effektiven Normalkraft im LRS bedeuten. Eine Reduzierung der Reibung im niederohmigen Widerstandszustand durch niedrigere kapazitive Beiträge gegenüber dem hochohmigen Zustand ist nicht gegeben und die Anpassung deutet sogar eher eine leichte Erhöhung der elektrostatischen Beiträge, aufgrund des Unterschieds in der Kontaktpotentialdifferenz im LRS, an.

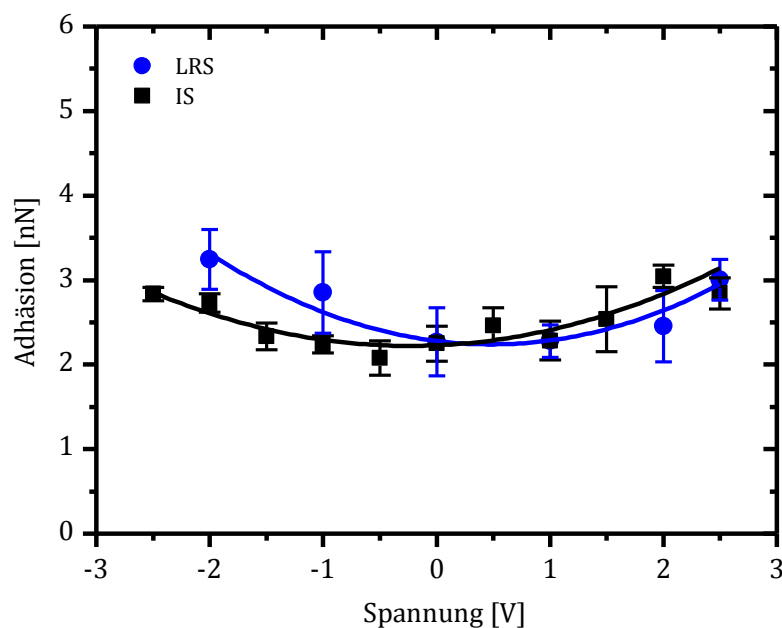


Abbildung 5.22 Adhäsion zwischen Spitze und einer  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Probe als Funktion der angelegten Spannung für den isolierenden und leitfähigen Zustand; bestimmt über die *pull-off*-Kraft aus jeweils fünf individuellen Kraft-Abstands-Kurven pro Spannung mit deren Standardabweichung als Fehler. Beide Zustände zeigen das erwartete parabolische Verhalten und fallen fast aufeinander.

### 5.3 Zusammenfassung der präsentierten Ergebnisse

Es wurde die Reibung an Manganat-Dünnschichtproben im Dotierungsbereich des klassischen Doppelaustauschs, unter drastischer Änderung der Materialeigenschaften durch externen Kontrollparameter, untersucht. Dabei wurden keine sichtbaren Änderungen in der Topographie der Oberfläche beobachtet. Die Ergebnisse der Standardcharakterisierung zeugen von der guten kristallinen Qualität der Schichten und zeigen die für die jeweilige Probe zu erwartenden Charakteristika der thermisch-induzierten Phasenübergänge.

Folgende Erkenntnisse wurden bei den nanoskopischen Reibungsexperimenten gewonnen:

#### LSMO/LSMO(0.6) – temperaturabhängiger FM-PM-Phasenübergang

- Die temperaturabhängigen Reibungsmessungen an LSMO/LSMO(0.6) zeigen einen, vermutlich der Thermolubrizität geschuldeten Abfall in der Reibung unterhalb der kritischen Temperatur  $T < T_{crit}$  im ferromagnetisch metallischen Zustand.
- Oberhalb der kritischen Temperatur  $T > T_{crit}$  ist ein klarer Anstieg der Reibung während des Phasenübergangs zu verzeichnen, bevor die Reibung für Temperaturen im paramagnetischen Zustand der Probe in Sättigung zu gehen scheint. Die Exzess-Dissipation  $\Gamma_{exzess}$  zwischen den beiden Zuständen liegt in der Größenordnung  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-3}$  Ns/m.
- Geschwindigkeitsabhängige Messungen bei Raumtemperatur am LSMO/LSMO(0.6)-Film zeigen eine logarithmische Abhängigkeit der Reibung von der Geschwindigkeit.
- Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Spitze und LSMO/LSMO(0.6) Bilage können unter angelegter Spannung einen zusätzlichen kapazitiven Beitrag zur Reibung bewirken. Der Vorfaktor des  $U^2$ -Terms der erhöht sich um den Faktor fünf zwischen dem ferromagnetischen und paramagnetischen Zustand der Probe und wird von einer Änderung in der Kontaktpotentialdifferenz begleitet. Einen Einfluss der angelegten Spannung auf die

gemessene Reibung könnte für Spannungen  $U > 2 \text{ V}$  deutlich relevant werden und dort mit einer Erhöhung der effektiven Normalkraft durch kapazitive Beiträge einhergehen. Die Änderung des Reibungskoeffizienten kann man im Rahmen dieser Änderung jedoch nicht erklären.

- Die aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien deuten darauf hin, dass die LSMO/LSMO(0.6) keine stark isolierende sauerstoffdefizitäre Oberfläche aufweist und zeigen eine abnehmende Leitfähigkeit im paramagnetischen Zustand, die qualitativ mit den makroskopischen Widerstandsmessungen übereinstimmt.

#### LCMO – Widerstandsschalten

- Unter Widerstandsschalten des LCMO Films ist eine reversible und reproduzierbare Abnahme der Reibung beim Schalten vom isolierenden zum leitfähigen Zustand zu beobachten. Beim Zurückschalten in den isolierenden Zustand wird die Reibung wieder erhöht. Die Exzess-Dissipation  $\Gamma_{exzess}$  zwischen den hoch- und niederohmigen Widerstandszuständen liegt in der Größenordnung  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-3} \text{ Ns/m}$ .
- Es treten Variationen in der beobachteten Reibung zwischen verschiedenen Regionen der LCMO Probe auf, die dennoch qualitativ das gleiche Verhalten unter Widerstandsschalten zeigen. Zudem ist zu beobachten, dass die ursprünglich im IS gemessene Reibung im zurückgeschalteten HRS zumeist nicht mehr vollständig erreicht wird und niedriger ausfällt.
- Für den LCMO Film ist keine Änderung der kapazitiven Beiträge im untersuchten Spannungsbereich zu beobachten. Es zeigt sich lediglich eine kleine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz  $\Delta U_{CDP} \approx 0,6 \text{ V}$ . Die Änderung der Adhäsionskraft bei einer anliegenden Spannung  $U = 0,1 \text{ V}$  liegt bei  $\Delta F_A = F_A^{LRS} - F_A^{IS} \approx 0,04 \text{ nN}$  bzw.  $0,17 \%$  und eine leichte Erhöhung der effektiven Normalkraft im LRS bedeuten, die dem beobachteten Anstieg in der Reibung entgegenwirken und ihn nicht erklären würde.



## Kapitel 6 Diskussion

Reibung am Gleitkontakt zu messen und sie mit der zugrundeliegenden Physik und dem kollektivem Verhalten von Elektronen, Phonon, Spins zu verknüpfen, ist anspruchsvoll. Die Idee, Phasenübergänge für Studien zu nutzen und so Rückschlüsse auf die dominanten Beiträge zu ziehen, ist zwar kein grundlegend neues Konzept, doch die dominanten Mechanismen an den untersuchten Manganaten sind bisher unbekannt. Die durch elektronische Korrelationen induzierten Phasenübergänge ermöglichen es, den Einfluss der Materialeigenschaften der oberflächennahen Region auf die Reibung ohne erkennbare Änderungen des Kontakts oder der Oberfläche zu studieren. Dabei zeichnen sich die Manganate dadurch aus, dass sie im Gegensatz zu anderen untersuchten Materialien [72,73] keine Oxidschicht an der Oberfläche aufweisen, die das Reibverhalten stark beeinflussen kann. So ist es möglich, direkt die dominanten Beiträge der oberflächennahen Region des Materials am Gleitkontakt zu untersuchen. Mögliche kapazitive Beiträge durch elektrostatische Kräfte sollten aber dennoch genau betrachtet werden.

Die im vorherigen Kapitel gezeigten Reibungsexperimente können somit wertvolle Beiträge zum fundamentalen Verständnis und zur Aufschlüsselung der dominanten Beiträge zur Reibung am nanoskopischen Gleitkontakt liefern. Basierend auf der beobachteten Größenordnung der Effekte und der Reibungsänderung in den Phasen/Zuständen der Manganate sollen zunächst verschiedene Dissipationsmechanismen und Beiträge zur Reibung als mögliche Ursache betrachtet und gegebenenfalls ausgeschlossen werden.

Nachdem ein Überblick über die einzelnen Beiträge gewonnen wurde, wird eine phänomenologische Erklärung durch die Erweiterung existierender Modelle skizziert werden, in dem die beobachtete Reibungsänderung auf die Verschiebung dominanter Phononenmoden bzw. die Änderung der Kopplungsrate mit anderen Phonon zurückzuführen ist.

Der darauf folgende Abschnitt ordnet die Ergebnisse im Rahmen bisheriger Studien der Fachliteratur ein. Anschließend werden wichtige offene Fragen aufgegriffen, die auch das vorgestellte qualitative Modell nicht abschließend beantworten kann, angesprochen und mögliche Erweiterungen aufgezeigt.

## 6.1 Experimentspezifische Betrachtungen

### 6.1.1 Thermische Beiträge zur Reibung

In Kapitel 2 wurden bereits die thermisch aktivierten Hüpfprozesse der Spitze vorgestellt, die als Thermolubrizität bezeichnet und auf deren Basis in Abschnitt 5.1 das Reibungsverhalten analysiert. Dabei wurde mittels Arrhenius Auftragungen der Gleichung 2.12 die Aktivierungsenergie  $E_A$  des Spitze-Probe Systems zu

$$E_A = 0,159 \pm 0,013 \text{ eV}$$

bzw.

$$E_A = 0,163 \pm 0,019 \text{ eV}$$

bei Ergänzung der zentralen Messreihe um detaillierte Messungen im Temperaturbereich  $T_{RT} < T < T_{crit}$  ermittelt. Wie von Barel et al. [41] beschrieben, ist diese Abnahme an kinetischer Energie bei höheren Temperaturen vorzugweise durch den Bruch einzelner Grenzflächenkontakte gegenüber ihrer Bildung an der Spitze-Probe Grenzfläche geschuldet, wenn der Kontakt kurz vor einem *Slip-Event* steht. Aus dieser Argumentation heraus ist es sinnvoll, auch das geschwindigkeitsabhängige Verhalten der Reibung in Bezug auf die Aktivierungsenergie zu analysieren.

Betrachtet man die logarithmische Abhängigkeit der Reibung von der Scangeschwindigkeit bei Raumtemperatur (vgl. Abschnitt 5.1.5) genauer, so lässt sich Gleichung 2.11 zufolge auch hier eine Aktivierungsenergie extrahieren. Abbildung 2.1 zeigt die geschwindigkeitsabhängigen Daten zusammen mit einer Anpassung nach Gleichung 2.11, wobei  $v_0 \approx 1 \text{ nm/s}$  als [42] bewährte Annahme

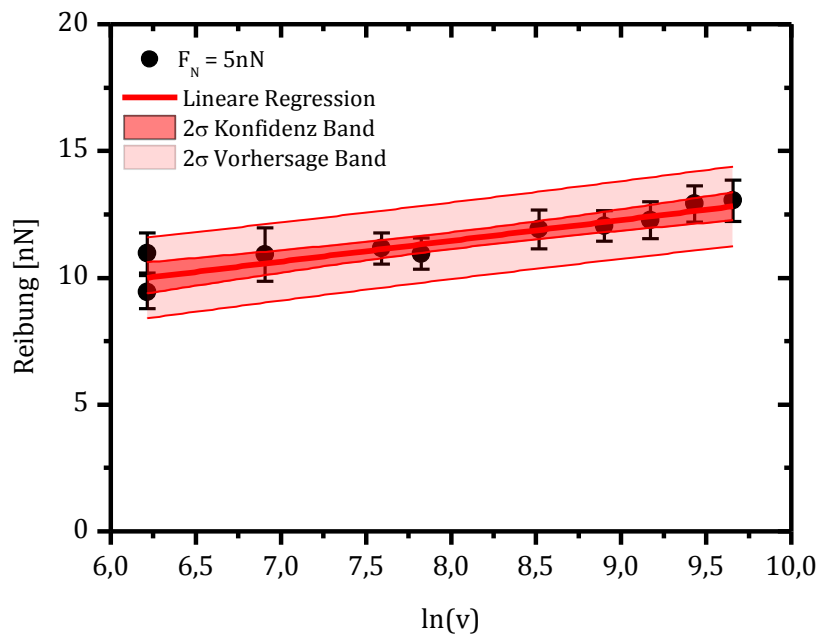


Abbildung 6.1: Geschwindigkeitsabhängige Reibung bei Raumtemperatur und einer Normalkraft  $F_N = 5 \text{ nN}$  (vgl. Abbildung 5.11) mit linearer Anpassung anhand Gleichung 2.11.

eingesetzt wurde. Aus den aus der linearen Anpassung resultierenden Parametern lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_A$  unter den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Annahmen aus

$$\lambda = 0,0316 \pm 0,005 \frac{\text{eV}}{\text{nN}} \approx \frac{E_A}{F_0}$$

mit  $F_0 = 4,91 \pm 0,97 \text{ nN}$  aus der Anpassung zu

$$E_A = 0,155 \pm 0,031 \text{ eV}$$

bestimmen. Die Aktivierungsenergie aus den geschwindigkeitsabhängigen Daten ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor aus den temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten bestimmten Aktivierungsenergien, die in das Fehlerintervall der besten Anpassung fallen. Da die Energiewerte eine gute Übereinstimmung zeigen und ähnliche Werte in der Fachliteratur berichtet wurden [41], kann man die beobachtete Abnahme der Reibung in der ferromagnetisch-metallischen Phase auf den Effekt der Thermolubrizität zurückführen. Der nach Überschreiten der

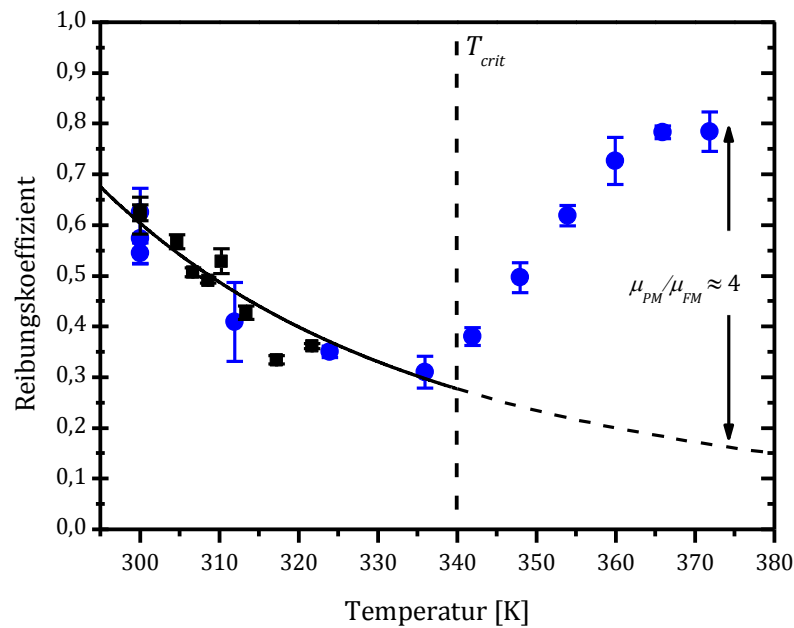


Abbildung 6.2: Extrapolation der in der ferromagnetischen Phase beobachteten Thermolubrizität – gemäß 2.12 (schwarze Linie). Dafür wurde die Aktivierungsenergie  $E_A = 0,163$  eV eingesetzt und der Proportionalitätsfaktor so gewählt, dass Funktion und Messdaten im Temperaturbereich  $T < T_{crit}$  aufeinander fallen. So ergibt sich ein um die Thermolubrizität korrigierte Reibungsänderung um den Faktor  $\mu_{PM}/\mu_{FM} \approx 4$  für  $T = 370$  K.

kritischen Temperatur  $T_{crit} \approx 340$  K folgende Anstieg in der Reibung ist dem erwarteten Verhalten thermisch aktivierter Prozesse gegenläufig und muss eine andere Ursache haben, die in den folgenden Abschnitten genauer analysiert wird.

Extrapoliert man den Einfluss der Thermolubrizität im betrachteten Temperaturbereich, indem man die Aktivierungsenergie in Gleichung 2.12 einsetzt, ergibt sich eine um den Beitrag der Thermolubrizität korrigierte Reibungsänderung um den Faktor

$$\frac{\mu_{PM}}{\mu_{FM}} \approx 4$$

zwischen der ferromagnetischen und paramagnetischen Phase, wie sich aus Abbildung 6.2 für  $T = 370$  K ablesen lässt. Die Extrapolation ist in diesem



Temperaturbereich durchaus gerechtfertigt, da das Regime des thermischen Drifts – ab dem sich das Verhalten in  $\mu \propto v/T \exp(1/T)$  [45,163,164] ändern würde – erst ab wesentlich höheren Temperaturen  $T \approx 600$  K zu erwarten ist [31].

### 6.1.2 Widerstandsbetrachtungen unter elektrischem Widerstandsschalten

Die gemessenen Ströme im isolierenden und metallischen Widerstandszustand des LCMO liegen im experimentellem Aufbau entweder unterhalb des Detektionslimits von 0,1 nA oder im Sättigungslimit von 50 nA. Nutzt man diese Änderung um drei Größenordnungen und nimmt vereinfacht ein Ohm'sches Verhalten im Bereich der niedrigen Prüfspannung  $U = 0,1$  V an, ergibt sich eine Widerstandsänderung um mindestens einen Faktor 500. Diese Änderung ist größer als die temperaturinduzierte, makroskopisch gemessene Änderung im Widerstand (vgl. Abbildung 5.16). Ausgehend von der Beobachtung, dass sich diese um weniger als einen Faktor 500 ändert, ist die Abschätzung zu einfach und ignoriert zusätzliche Beiträge, wie eine Änderung des Kontaktwiderstands zwischen Spitze und Film. So wurde in Studien an Bor-dotierten, wasserstoffterminierten Diamant und Silizium ein linear Zusammenhang zwischen Strom und Kontaktfläche beobachtet [165,166].

Um dennoch eine Aussage zum beobachteten Verhalten in Anhängigkeit des Widerstands treffen zu können, lässt sich anhand des Übergangs beim Widerstandsschalten argumentieren. Jon-Olaf Krisponeit [113] erklärte den Effekt des Widerstandsschaltens für Manganate ähnlicher Stöchiometrie wie der des verwendeten LCMO Films in seinem phänomenologischen Modell durch einen lokal induzierten strukturellen Übergang. Die starken elektrischen Felder induzieren lokal einen Übergang einer isolierenden  $Pnma$  Struktur zu einer metallischen  $R\bar{3}c$  Struktur, wodurch hochsymmetrische metallische Inseln in der sonst JT-verzerrten Matrix entstehen [112]. Nimmt man vereinfacht an, dass der spezifische Widerstand dieser metallischen Inseln dem makroskopisch gemessenen spezifischen Widerstand des ferromagnetisch-metallischen Zustands des LCMO bei niedrigen Temperaturen  $\rho_{200K} \approx 1 \cdot 10^{-5} \Omega/m$  entspricht (vgl. Abbildung 5.16), lässt sich die in Abbildung 6.3 gezeigte Auftragung für die gemittelten Reibungswerte über

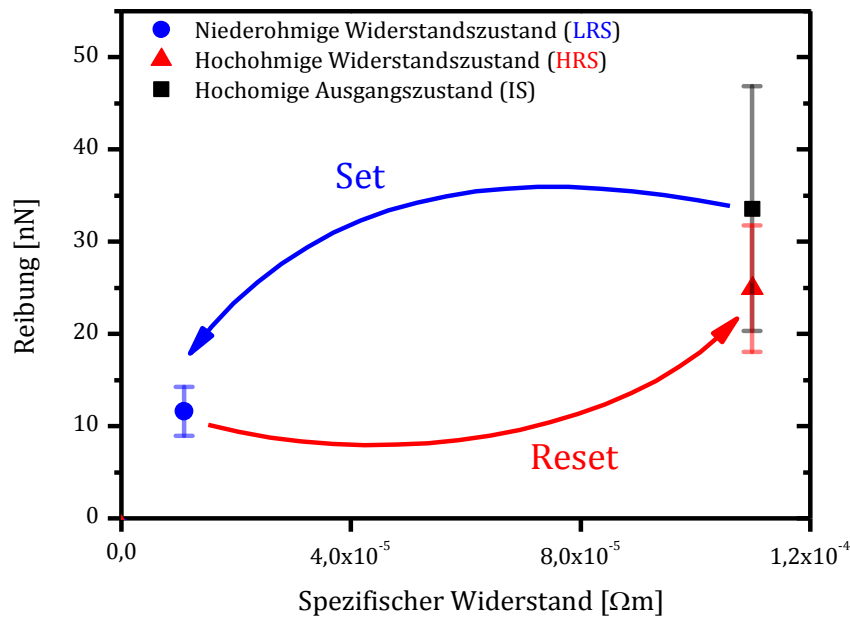


Abbildung 6.3: Reibungsänderung induziert durch elektrisches Widerstandsschalten als Auftragung in Abhängigkeit des makroskopisch gemessenen Widerstands. Für den Widerstand des metallischen LRS wurde vereinfacht angenommen, dass er dem spezifischen Widerstand des ferromagnetisch-metallischen Zustands bei niedrigen Temperaturen entspricht.

verschiedene Probenstellen aus Abbildung 5.21 erstellen, die vielleicht einen zugänglicheren Blick –in Analogie zur Auftragung wie sie z.B. bei Schalteffekten für Speichermedien genutzt wird – auf den beobachteten Effekt zulässt.

## 6.2 Betrachtung möglicher Dissipationsmechanismen

### 6.2.1 Elektronische Beiträge zur Reibung

Einen ersten Hinweis auf den möglichen Ursprung des beobachteten Reibungseffekts liefert die in Abschnitt 5.1.4.3 gezeigte Korrelation zwischen der Änderung im spezifischen Widerstand und der Änderung des Reibungskoeffizienten für Temperaturen  $T > T_{crit}$ . Diese Korrelation legt nahe, den Einfluss von Leitungselektronen zu prüfen.

Dafür lässt sich nach Qi et al. [66] der Einfluss ohmsicher Verluste durch Ladungsträger unter der Spitze anhand des Drude-Modells abschätzen. Unter der Annahme, dass Elektronen im Zeitintervall äquivalent zu ihrer Relaxationszeit  $\tau$  rückgestreut werden, lässt sich die Dissipation pro Elektron  $\Gamma_e$  als

$$\Gamma_e = \frac{F_e}{v} = \frac{2m_e v / \tau}{v} = \frac{2m_e}{\tau}$$

schreiben ( $m_e$ : Elektronenmasse). Die Relaxationszeit  $\tau$  lässt sich im Fall eines Halbleiters oder Metalls im Drude-Modell über den Ausdruck

$$\tau = \frac{m}{ne^2\rho}$$

beschreiben, wobei  $e$  die Elektronenladung und  $n$  die Ladungsträgerdichte beschreibt [167]. Damit folgt direkt für die Dissipation pro Elektron

$$\Gamma_e = 2ne^2\rho.$$

Anhand des spezifischen Widerstands aus Abbildung 5.2a und einer Ladungsträgerdichte von  $n = 1,743 \cdot 10^{22} \text{ 1/cm}^3$  ( $1e^-$  pro pseudokubischen Einheitszellenvolumen  $V = 5,788 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ )<sup>36</sup> ergibt sich

$$\Gamma_e^{FM} = 2ne^2\rho_{300K} = 0,94 \cdot 10^{-07} \text{ Ns/m}$$

$$\Gamma_e^{PM} = 2ne^2\rho_{370K} = 2,55 \cdot 10^{-07} \text{ Ns/m}$$

als Dissipation pro Elektronen für den ferromagnetischen und paramagnetischen Zustand, wobei die spezifischen Widerstände respektive bei  $T_{RT} = 300 \text{ K}$  und  $T = 370 \text{ K}$  abgelesen wurden. Für den gesamten Temperaturbereich ist die Dissipation pro Elektron in Abbildung 6.4 aufgetragen. Berechnet man die Differenz der beiden Zustände

$$\Gamma_e^{\Delta} = 1,61 \cdot 10^{-07} \text{ Ns/m}$$

---

<sup>36</sup> Berechnet aus der in Abschnitt 5.1.1 angegebenen Gitterkonstante  $c_{LSMO}$  des LSMO Films und  $a, b = 0,385 \text{ nm}$  [152] und in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für Ladungsträgerdichten [208]

erhält man die zu erwartende Exzess-Dissipation pro Elektron durch Ohmsche Verluste. Selbst mit der hier großzügig angenommen Änderung im spezifischen Widerstand  $\Delta\rho = 28,88 \mu\Omega\text{m}$  (von  $T_{RT}$  auf  $T = 370 \text{ K}$ ) über den gesamten Temperaturbereich der Reibungsmessungen, ergibt sich eine Exzess-Dissipation pro Elektron, die fünf Größenordnungen unterhalb des im Experiment beobachteten Exzess-Dissipationslevels liegt. Um die Änderung in der Reibung während des FM-PM Phasenübergangs allein durch Beiträge der Leitungselektronen aus Ohm'schen Verlusten erklären zu können, müsste man eine übertrieben hohe Anzahl von 10000 Elektronen pro Einheitszelle unter der Spitze bzw. Ladungsträgerdichten vier Größenordnungen über der von Kupfer annehmen. Selbst wenn man die *Stick-Slip* Bewegung der Spitze in Betracht zieht, die zu wesentlich höheren Gleitgeschwindigkeiten als der gewählten Scangeschwindigkeit führen kann [168], können die theoretischen Vorhersagen rein elektronischer Beiträge durch Ohm'sche Verluste die beobachtete Exzess-Reibung nicht erklären. Selbiges gilt für eine mögliche Änderung der Ladungsträgerdichte am Phasenübergang [169]; auch diese Änderungen würden keine fünf Größen-

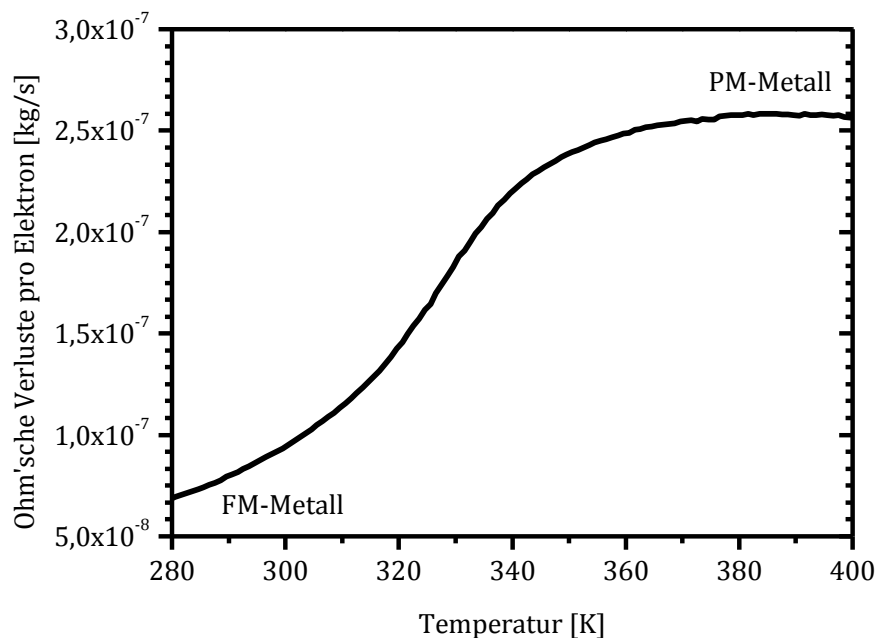


Abbildung 6.4: Dissipation pro Elektron durch Ohm'sche Verluste, berechnet im Rahmen des Drude-Modells.

ordnungen überbrücken. Folglich ist die beobachtete Reibungsänderung durch Leitungselektronen allein nicht zu erklären und die Korrelation zwischen Reibungskoeffizienten und spezifischem Widerstand oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{crit}$  schließt nicht auf die Ursache, sondern ist vermutlich durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung bedingt.

Diese Argumentation lässt sich auch auf den beobachteten Unterschied in der Reibung zwischen isolierenden und metallischen Zustand beim Widerstandschalten übertragen. Zur Berechnung könnte man – wie bereits in Abschnitt 6.1.2 beschrieben – vereinfacht annehmen, dass der spezifische Widerstand des metallischen LRS dem makroskopisch gemessenen, spezifischen Widerstand des ferromagnetisch-metallischen Zustands bei niedrigen Temperaturen entspricht. Allerdings ist die Exzess-Dissipation pro Elektron auch hier viel zu niedrig, um bei einer physikalisch sinnvollen Anzahl von Elektronen pro Einheitszelle die experimentell beobachtete Größenordnung zu erreichen und scheint eine Erklärung, die allein auf Ohm'schen Verlusten von Leitungselektronen basiert, klar auszuschließen.

Diese Schlussfolgerung ist im Einklang mit anderen Studien, in denen eine erhöhte Reibung als Folge der Änderung der Ladungsträgerdichte [71] oder am Phasenübergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand [27,69,73] beobachtet. Die Größenordnung der in Kontaktexperimenten beobachteten Exzess-Dissipation lagen auch hier viele Größenordnungen über den theoretischen Erwartungen. Nur in Fällen, in denen der phononische Hintergrund ausreichend niedrig ist, lässt sich die reduzierte Reibung im supraleitenden Zustand durch den Wegfall der Anregung von Leitungselektronen beobachten [67] und eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment finden. Experimentell wurden diese Situation bisher nur durch eine in unmittelbarer Nähe, parallel zur Oberfläche von Niob schwingende Spitze [69] und adsorbierter Monolagen auf Blei [27,68] realisiert.

In der Studie an Niob ist die Exzess-Dissipation am supraleitenden Übergang dadurch begründet, dass im normalleitenden Zustand die oszillierende Spitze Leitungselektronen anregen kann und so ein Beitrag der Leitungselektronen zur

Reibung in Exzess zu den phononischen Beiträgen hinzukommt. Im supraleitenden Zustand reicht die Anregung nicht aus, um die Cooper-Paare aufzubrechen. Der Dissipationskanal steht durch den Wegfall der Kopplung mit den normalen Elektronen nicht zur Verfügung. Geht man in einem Gedankenexperiment davon aus, dass auch im isolierende Zustand des LCMO keine Leitungselektronen mehr angeregt werden können, der isolierende Zustand also wirklich einem Isolator und nicht einem eher schlechten Leiter gleichkommt, müsste sich die Reibung gegenüber dem metallischen Zustand in Analogie zu obiger Beschreibung reduzieren anstatt erhöhen. Über den Wegfall der Beiträge von Leitungselektronen ist der beobachtete Effekt damit nicht zu erklären.

### 6.2.2 Elektrostatische Beiträge zur Reibung

Während die elektronischen Beiträge zur Reibung viel zu klein sind, um die beobachtete Exzess-Dissipation  $\Gamma \approx 10^{-3}$  Ns/m zu erklären, sind sie vergleichbar mit Werten, die in anderen Studien gewonnen wurden [66,71–73]. Dort wird die Exzess-Reibung auf elektrostatische Beiträge zurückgeführt, die sämtliche andere Beiträge überschatten [66,70,72,73,170].

Zum Beispiel erreichten Qi et al. [66] nur eine qualitative Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Exzess-Dissipation in der Größenordnung  $\Gamma_{\text{exzess}} \approx 10^{-5}$  Ns/m, indem sie die elektrostatischen Kräfte zwischen der Cantilever-Spitze und in der Oberflächenoxidschicht der GaAs-Probe gefangenen Ladungsträgern berücksichtigten. Altfeder et al. [73] fanden noch höhere Exzess-Dissipations-Level im Bereich von  $10^{-3} - 10^{-2}$  Ns/m zwischen der normal- und supraleitenden Phase von YBCO und sprachen letztendlich ihre Beobachtungen Kontaktelektrifizierung und elektrostatischen Effekten in der sauerstoffarmen Oberflächenschicht der normalleitenden Phase zu um ihre Beobachtungen zu erklären. Erst kürzlich verwendeten auch Kim et al. [72] das Argument gefangener Ladungsträger, um die erhöht Reibung an einer Vanadiumdioxid-Dünnschicht zu erklären, die sie bei Phasenumwandlung von der isolierenden zur der metallischen Phase beobachteten. Im Einzelnen betonten sie dabei die Rolle der dielektrischen

$V_2O_5$  Schicht an der Oberfläche auf metallischen  $VO_2$ -Domänen, die sie mittels C-AFM-Methode während der Reibungsmessung identifizieren konnten. Das elektrische Feld fällt in diesem Fall hauptsächlich an der dielektrischen Schicht ab, wodurch der Einfang von Ladungsträgern enorm verstärkt wird. Die Messspitze würde so eine Spur gefangener Ladungsträger in den metallischen Bereichen zurücklassen, welche die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe erhöhen und einen somit einen Anstieg in der Reibung bewirken.

Im Gegensatz zu den in den angeführten Studien untersuchten Materialien formen Manganate keine vergleichbare Oxidschicht an der Oberfläche, in der Ladungsträger eingefangen werden können. Diese Erklärung kann also keine direkte Anwendung in den hier behandelten Systemen finden. Überlegungen zu möglicherweise dominanten elektrostatischen Beiträge ist dennoch möglich.

Betrachtet man zunächst die Änderungen unter elektrischem Widerstandschalten und lässt die temperaturabhängigen Ergebnisse für den Moment beiseite, so lässt sich folgende Parallele zu obigen Studien zeichnen: Ungeachtet der Tatsache, dass der in dieser Arbeit beobachtete Effekt eine Reduzierung der Reibung im metallischen Zustand und somit die umgekehrte Richtung der oben erwähnten Studien zeigt, lässt sich eine ähnliche Argumentation aufbauen. Manganate formen zwar keine Oxidschicht an der Oberfläche, die nach obigen Erklärungen Ladungsträger im LRS einfangen könnte, stattdessen zeigen sie häufig präparationsbedingt sauerstoffdefizitäre Oberflächenregionen. Dies führt zu einem Ladungstransfer vom *Bulk* zur Oberfläche und trägt zur Ausbildung von Oberflächendipolen und der Formation von  $Mn^{3+}$ -Ionen an der Oberfläche der Probe bei [171]. Darüber hinaus wird die Formation von Oberflächendipolen für die meisten Alkylhalogenide in der Literatur beobachtet [172]. Dieser Idee folgend könnte man argumentieren, dass die hohe Reibung im isolierenden Widerstandszustand durch starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Spitze und den  $Mn^{3+}$ -Ionen bedingt ist. Schaltet man die Probe vom isolierenden Ausgangszustand in den metallischen Zustand, führt der bereits im vorherigen Abschnitt beschriebene, strukturelle Übergang zu einer erhöhten Elektron/Loch-Mobilität durch Änderung der Mn-O-Mn Bindungswinkel [112]. Dadurch sollten in

diesem Zustand keine Oberflächendipole mehr vorhanden sein und der elektrostatische Beitrag zur Reibung zwischen Spitze und Probe drastisch reduziert werden. In diesem Bild könnten die beobachteten Variationen in der Reibungsänderung (vgl. Abbildung 5.21) aus lokalen Variationen in der Verteilung und Dichte von Mangan- oder Sauerstoff- Ionen resultieren.

Im Fall einer präparationsbedingt sauerstoffdefizitären Oberfläche wäre das in Abbildung 6.5 skizzierte Szenario elektrostatischer Beiträge im isolierenden Zustand durchaus denkbar und zudem konsistent mit den in früheren Studien gegebenen Erklärungen [66,70,72,73]. Doch erhöhte elektrostatische Beiträge sollten sich nicht nur in erhöhter Reibung niederschlagen. Die höheren elektrostatischen Beiträge sollten sich ebenfalls durch eine erhöhte Adhäsion zwischen Spitze und Probe äußern, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben. Die Adhäsion in Abhängigkeit der zwischen Spitze und Probe angelegten Spannung ermöglicht es folglich, elektrostatische Beiträge zur Reibung zu bestätigen oder auszuschließen.

Die in Abbildung 5.22 aufgetragene Adhäsion in Abhängigkeit von der angelegten Spannung unterhalb der Schaltschwelle zeigt jedoch kaum einen erkennbaren Unterschied zwischen dem isolierenden und leitfähigen Widerstandszustand. Beide Zustände zeigen im betrachteten Spannungsbereich  $U = -2 \text{ V}, \dots, 2 \text{ V}$  das zu erwartende parabolische Verhalten  $F_{el} \propto U^2$  und weisen keine starken Änderungen der kapazitiven Beiträge auf. In obigem Modell wäre aber durchaus anzunehmen, dass die Oberflächendipole die Kapazität im isolierenden Zustand erhöhen. Stattdessen ist eine Änderung in der Kontaktpotentialdifferenz  $\Delta U_{CDP} \approx 0,6 \text{ V}$  zwischen IS und LRS zu beobachten, die auf Änderungen im Manganat zurückzuführen ist, da sich die Austrittsarbeit der Pt-beschichteten Spitze unter Widerstandsschalten nicht ändern sollte. Das Oberflächenpotential der Probe ändert sich also unter Widerstandsschalten. Betrachtet man den Fall einer extern angelegten Spannung  $U = 0,1 \text{ V}$ , wie im Reibungsexperiment in Abschnitt 5.2.2 unterscheidet sich die Adhäsion zwischen den beiden Widerstandszuständen um  $\Delta F_A = F_A^{LRS} - F_A^{IS} \approx 0,04 \text{ nN}$  bzw. 0,17 %. Auf Basis dieser Auswertung würden sich die effektive Normalkraft und somit auch



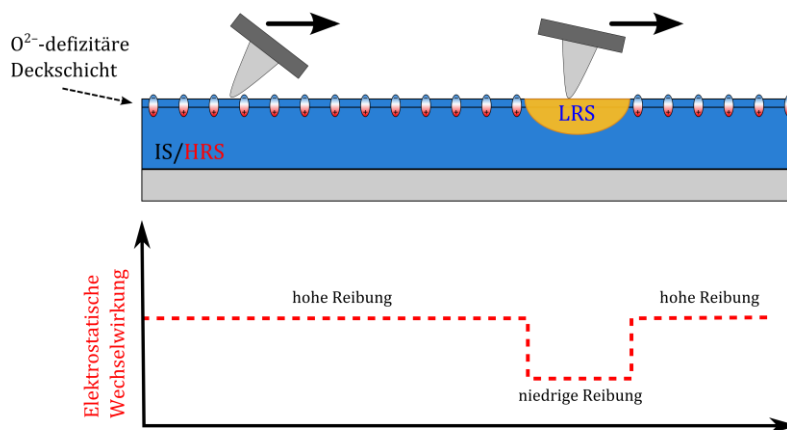


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung einer denkbaren Erklärung der beobachteten Reibungsänderung unter Widerstandsschalten im Rahmen signifikanter Änderungen elektrostatischer Beiträge zwischen dem isolierenden und metallischen Zustand.

die Reibung im LRS erhöhen. Diese Indikation schwächt ganz klar das Argument einer starken Änderung in den elektrostatischen Beiträgen.

Im Fall der temperaturabhängigen Messungen zeigt sich hingegen ein kapazitiver Effekt (vgl. Abbildung 5.14). Die kapazitiven Beiträge ändern sich zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Phase um den Faktor fünf und werden von einer Änderung in der Kontaktpotentialdifferenz  $\Delta U_{cdp} \approx 2 \text{ V}$  begleitet, was zusätzlich auf eine Änderung der Austrittsarbeit des Manganats bzw. einer Änderung des Oberflächenpotentials hindeutet. Der elektrostatische Beitrag sollte insbesondere unter höheren, extern anliegenden Spannungen zu einer erhöhten Reibung im paramagnetischen Zustand während der Reibungsmessungen wurde zwar keine externe Spannung angelegt, die Kontaktpotentialdifferenz führt aber dennoch zu kapazitiven Beiträgen. Um diesen Einfluss abschätzen zu können, wird der Unterschied im nicht spannungsabhängigen Hintergrund-Term, der vermutlich auf die Schwankungen von Probenstelle zu Probenstelle zurückzuführen ist, vernachlässigt und  $F_0 \approx 7 \text{ nN}$  angenommen. Für den Fall, dass keine externe Spannung  $U$  angelegt wird, ergibt sich unter Verwendung der verbleibenden Anpassungsparameter aus Abschnitt 5.2.3 ein Unterschied in der Adhäsion  $\Delta F_A = F_A^{FM} - F_A^{PM} \approx 0,1 \text{ nN}$  bedingt durch die Änderung in der

Kontaktpotentialdifferenz. Diese Änderung allein kann definitiv nicht die beobachtete Exzess-Dissipation zwischen dem ferromagnetisch-metallischen und dem paramagnetisch-metallischen Zustand erklären. Das auch im Fall der temperaturabhängigen Reibungsmessungen an der LSMO/LSMO(0.6) Heterostruktur-Probe die hohe Exzess-Dissipation nicht durch rein elektrostatische Beiträge erklärbar ist, wird zudem durch die im gesamten Temperaturbereich als konstant zu betrachtende Adhäsion zwischen Spitze und Probe (Abbildung 5.5a) stark gestützt. Außerdem würde, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, lediglich die gemessene Reibung, aber nicht den Reibungskoeffizienten selbst beeinflussen werden. Für die beobachtete Änderung des Reibungskoeffizienten sind die kapazitiven Beiträge folglich nicht relevant ist.

Ein weiteres Indiz, dass klar gegen das Szenario dominanter elektrostatischer Beiträge spricht sind die präsentierten Strom-Spannungs-Kennlinien in Abbildung 5.13. Allein die Tatsache, dass es möglich ist, die Kennlinien aufzuzeichnen spricht gegen das Vorhandensein einer isolierenden, sauerstoffdefizitären Deckschicht. Für die oben skizzierte Argumentation ist das Vorhandensein einer solchen Schicht jedoch essentiell. Schließt man sie aus, ist auch die Erklärung des Effekts im Rahmen sich stark ändernder elektrostatischer Beiträge nicht mehr möglich. Selbst wenn entgegen der Indizien eine solche sauerstoffdefizitäre Deckschicht vorhanden sein sollte, würde sie im Gegensatz zum elektrischen Widerstandsschalten nicht durch den temperaturgetriebenen Phasenübergang „durchbrochen“ werden, worauf bereits frühere Studien [113] an ähnlichen Manganatschichten hinweisen.<sup>37</sup>

Vergleicht man das spannungsabhängige Verhalten der Adhäsion zwischen LCMO und LSMO/LSMO(0.6), fällt direkt auf, dass LCMO keine starke Änderung der kapazitiven Beiträge im vermessenen Spannungsbereich aufweist, während LSMO/LSMO(0.6) eine Änderung um den Faktor fünf zwischen der ferromagnetischen und paramagnetischen Phase zeigt. Ob dieser Unterschied durch die unterschiedliche Mikrostruktur bedingt ist oder lediglich so in Erscheinung tritt,

---

<sup>37</sup> In einem solchen Fall wie er in Anhang A.5 vorliegt, legt zudem die Vermutung nahe, dass für das Vorhandensein einer solchen Deckschicht auch mögliche Einflüsse des Phasenübergangs überschattet werden.

weil aufgrund der Schaltschwelle keine höheren Spannungen zwischen Spitze und Probe für LCMO angelegt werden können, ist schwer zu sagen. Nimmt man einmal an, dass der paramagnetisch IS ebenfalls eine um den Faktor fünf höhere kapazitive Beiträge gegenüber dem ferromagnetischen LRS zeigen würde und lediglich der untersuchte Spannungsbereich zu klein ist, um diesen Effekt deutlich zu zeigen, ergäbe sich auf Basis der Anpassungsparameter aus Abschnitt 5.2.3 eine Änderung in der Adhäsion  $\Delta F_A = F_A^{LRS} - F_A^{IS} \approx -0,05 \text{ nN}$  unter anliegender Spannung  $U = 0,1 \text{ V}$ . Diese Änderung, wenn sie in dieses Fall zwar die effektive Normalkraft im IS und damit auch die gemessene Reibung erhöhen würde, ist ebenfalls zu klein, um unter Widerstandsschalten beobachtete Änderung der Reibung um den Faktor drei und die Exzess-Dissipation  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-3} \text{ Ns/m}$  zu erklären. Erst wenn man mit wesentlich höheren Prüfspannungen als  $U = 0,1 \text{ V}$  arbeiten würde, käme es unter obiger Annahme zu größeren Änderungen in der Adhäsion. So würde beispielsweise unter einer Spannung  $U = 2 \text{ V} < U_c$  bereits ein Unterschied in der Adhäsion  $\Delta F_A^{U=2V} = F_A^{LRS} - F_A^{IS} \approx -4 \text{ nN}$  auftreten, der die effektive Normalkraft im paramagnetisch-isolierenden Zustand signifikant erhöhen würde. Das Fazit, dass dieser Effekt insbesondere für hohe Spannungen zwischen Spitze und Probe zum Tragen kommen würde bleibt also bestehen. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist der Einfluss jedoch zu gering, um die beobachteten Änderungen in der Reibung erklären zu können. Anhand der detaillierten Analyse lässt sich ein elektrostatisches Szenario zur Erklärung der beobachteten Exzess-Dissipation ausschließen.

### 6.2.3 Einflüsse morphologischer Eigenschaften und elastischer Deformation

Morphologische Eigenschaften können die gemessene Reibung ebenfalls stark beeinflussen. Da jedoch sowohl in der gesamten temperaturabhängigen Messreihe als auch unter Widerstandsschalten keine signifikanten Änderungen in der RMS-Rauigkeit der Proben beobachtet wurden, ist ein Einfluss durch Änderung der Morphologie an dieser Stelle auszuschließen.

Ein weiterer Punkt, der in der Diskussion möglicher Beiträge in Betracht gezogen werden sollte, ist die elastische Deformation des Substrats. Sie wird durch die gleitende Spitze verursacht und kann einen entscheidenden Einfluss auf die Reibung haben [173]. Änderungen in den elastischen Eigenschaften, die am Phasenübergang auftreten und die damit verbundene Änderungen der Kontaktfläche könnten das Reibverhalten am Manganat beeinflussen. Darling et al. [174] beobachteten mit Ultraschallmessungen an  $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$  einen Anstieg von rund 30 % in den elastischen Konstanten, nachdem das Material den Phasenübergang vom Ferromagneten zum Paramagneten durchlaufen hat. Die Dotierung unterscheidet sich zwar von der hier den Phasenübergang durchlaufenden LSMO Schicht, dies äußert sich jedoch nur in der im Fall des  $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$  niedrigeren Übergangstemperatur (vgl. Abbildung 3.7). Legt man das Hertz'sche Kontakt-Modell [175] zugrunde folgt für die Kontaktfläche

$$A = \pi r^2 = \pi \left( \frac{R}{\kappa} F_N \right)^{2/3},$$

dass sie sich invers zum reduzierten Modul verhält. Das reduzierte elastische Modul  $\kappa$  des aus Spitze mit Radius  $R$  und Probe gebildeten, mechanischen Systems ergibt sich aus deren Elastizitätsmodulen  $E, E'$  und Poissonzahlen  $\nu, \nu'$  über den Zusammenhang

$$\kappa = \frac{4}{3} \left( \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu'^2}{E'} \right)^{-1}.$$

Setzt man die spezifischen Werte für Si-Cantilever und Probensystem aus Tabelle

Tabelle 6.1: Mechanische Kenngrößen des Spitze-Probe Systems.

Kennzahl	E-Modul [GPa]	Poissonzahl
LSMO (FM-Phase)	120 [174]	0,33-0,34 [176]
LSMO (PM-Phase)	155 [174]	
Silizium	169 (Herstellerangabe)	0,27 [177]

6.1 ein und nimmt für den Spitzenradius  $R \approx 20$  nm an (vgl. Anhang A.3), ergibt sich eine Zunahme des reduzierten elastischen Moduls von ca. 14 %, wenn der Phasenübergang von der ferromagnetischen zur paramagnetischen Phase durchlaufen wird. Die Kontaktfläche nimmt dabei um ca. 8 % ab. Nach Bowden und Tabor ist die Reibung proportional zur wahren Kontaktfläche (vgl. Gleichung (2.2) und würde damit um ca. 8 % abnehmen. Eine Änderung der elastischen Konstanten am Phasenübergang bewirkt also eine Reduzierung der Reibung anstatt einen Anstieg und ist zudem viel zu klein. Auch für LCMO ist eine ähnliche Abschätzung, anhand der von So et al. [178] für  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , mittels Ultraschallmessungen am temperaturabhängigen Phasenübergang, bestimmten elastischen Konstanten, möglich. Es ergibt sich analog eine leichte Abnahme des reduzierten elastischen Moduls von ca. 4 % zwischen, und Zunahme der Kontaktfläche von ca. 2 % zwischen leitfähigem und isolierendem Zustand. Dieser Abschätzung liegt die in Abschnitt 6.1.2 angeführte Annahme zugrunde, dass sich die Daten des ferromagnetisch-metallischen Zustand bei Temperaturen unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs – hier  $T = 245 \text{ K} < T_{MI}$  – mit dem LRS und den paramagnetischen-isolierenden Zustand für Temperaturen oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs – hier  $T = 270 \text{ K} > T_{MI}$  – mit dem HRS gleichsetzen lässt. Durch diese Änderungen wäre nach Boden und Tabor nur ein Anstieg in der Reibung um 2% zu erwarten, was deutlich unterhalb der beobachteten Änderung unter Widerstandsschalten liegt. An nanoskaligen Kontakten sind hohe Kontakt- und Scherspannungen in der Größenordnung von mehreren GPa keine Seltenheit [24,66]. Auch in den hier vorliegenden Fällen unter kontinuumsmechanischen Betrachtungen existieren Kontaktspannungen

$$\sigma \approx 2 - 5 \text{ GPa}$$

für Normalkräfte zwischen 5 und 25 nN. Es wäre daher denkbar, dass das lokale Spannungsfeld unter der Spitze ausreicht um Polaronen unter der Spitze zu erzeugen [179]. Aufgrund ihrer geringen Lebensdauer verglichen mit den Zeitskalen der Reibungsexperimente, könnten sie während des Gleitens zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe beitragen und

direkt im Anschluss wieder verschwinden. Anders als triboelektrische Effekte wären sie dadurch nicht durch SKPM nachweisbar. Sollten Polaronen aufgrund der hohen Spannungen unter der Spitze erzeugt werden, würde sich dadurch theoretisch die Reibung im ferromagnetischen Zustand erhöhen oder es zu einem ähnlichen Beitrag in beiden Phasen kommen – sofern in der polaronischen PM-Phase überhaupt relevant. Eine Größenordnung solcher Beiträge kann leider nicht abgeschätzt werden.

### **6.3 Phononische Beiträge zur Reibung**

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Mechanismen können isoliert betrachtet, weder unter dem Gesichtspunkt prozentualer Änderung noch unter Betrachtung der Exzess-Dissipation, die drastische Änderung in der Reibung an Manganaten am temperaturgetriebenen Phasenübergang oder unter elektrischem Widerstandsschalten erklären. Einige Mechanismen zeigen sogar eine der beobachteten Reibungsänderung entgegengesetzte Wirkung und können daher als Ursache ausgeschlossen werden. Das soll jedoch keineswegs als Aussage verstanden werden, dass diese Beiträge nicht vorhanden sind. Sie sind, sofern nicht durch experimentelle Befunde ausgeschlossen, lediglich als zu klein gegenüber der dominanten Änderung anzusehen, um einzeln betrachtet eine sinnvolle Erklärung für die beobachtete Reibungsänderung zu liefern.

Die bisher gezeigten experimentellen Befunde sind allerdings ein klares Indiz dafür, dass sich etwas im Anregungsspektrum der Probe ändert. Da elektronische und elektrostatische Beiträge keine Erklärung liefern, erhärtet sich die Vermutung, dass der dominante Beitrag zur Reibung an Manganaten phononischen Ursprungs ist. Das phononische Anregungsspektrum kann andere Beiträge zur Reibung komplett überschatten [67] und ähnlich wie die elektrostatischen Beiträge in anderen Systemen [66,72,73] einen großen Effekt auf die gemessene Reibung haben.

In diesem Abschnitt sollen nun die phonischen Beiträge zur Reibung diskutiert werden. Die Zielsetzung liegt dabei nicht auf der Entwicklung einer komplett neuen,

mechanistischen Beschreibung – dies wäre auf Basis der gegenwärtigen, experimentellen Befunde ohne Unterstützung ausgiebiger Simulationen nicht möglich, vielmehr sollen die in Kapitel 2 vorgestellten, mechanistischen Modelle auf einen nanoskaligen Gleitkontakt zwischen Spitze und Probe übertragen werden. So lässt sich ein einfaches Szenario entwickeln, das verständlich macht, wie die drastischen Reibungsänderungen entstehen. Der Ansatz, die Adsorbat-Modelle aus den 90er-Jahren [6,60] auf eine AFM-Geometrie zu übertragen, ist zwar nicht komplett neu, wurde aber bisher nur in Fall einer mit Adsorbaten in Wechselwirkung tretenden AFM-Spitze angewendet [61,180]. Dabei wurde in den bisherigen Studien lediglich die AFM-Spitze durch das Substrat in Perssons Adsorbat-Modell [1,60] beschrieben – das Modell also effektiv nicht erweitert, sondern nur angewendet.

### 6.3.1 *Slip-Puls* Modell

Gleiten am Festkörperkontakt erfolgt über viele Größenordnungen hinweg durch die Bildung und Bewegung von sogenannten *Slip-Pulsen* [181–183]. Ein *Slip-Puls* ist eine Front, deren Bewegung sich durch eine Versetzung oder eine Gruppe von Versetzungen beschreiben lässt, die sich entlang der Grenzfläche bewegt [161]. Betrachtet man den nanoskaligen Kontakt realistischer und nicht nur wie im PT-Modell beschrieben durch eine Punktmasse, die sich mittels *Stick-Slip*-Bewegung über ein Substrat bewegt, kann man sich vorstellen, dass das Gleiten durch die Formation und Bewegung von *Slip-Pulsen* abläuft. Bereits im FKT-Modell lassen sich *Slip-Pulse* beschreiben, die sich in einem Modellexperiment zwischen wechselwirkenden Ionen (Spitze) und einem optischen Gitter (Substrat) sogar nachweisen lassen [184].

Es ist gut vorstellbar, dass das Gleiten am *Single Asperity* Kontakt durch die Formation und Bewegung von *Slip-Pulsen* erfolgt. Die Details der Formation und Bewegung sind komplex und hängen von verschiedenen Parametern ab. Letztendlich ist aber davon auszugehen, dass die *Slip-Puls* Energie durch verschiedene viskose Prozesse (vgl. Gleichung 2.3) in Wärme umgewandelt wird.

Dabei können sich der Dämpfungsterm bzw. die *Slip*-/Relaxationszeiten durch Prozesse von Phonon, Elektronen oder durch die direkte Erzeugung von Wärme manifestieren.

Für Erstere ist eine Abschätzung durch die direkte Übertragung des Adsorbat-Modells von Smith et al. [6] auf die vorliegende Situation eines nanoskaligen Gleitkontakts möglich. Durch die Betrachtung des Systems als elastisches Netz, das über ein steifes 2D-Potential gezogen wird, zeigt das System ein korreliertes Verhalten, welches sich in der abrupten Bewegung von Fronten äußert. Die Bewegung wird also von *Slip*-Pulsen dominiert. Es ist davon auszugehen, dass sich der Kontakt zwischen Spitze und Probe analog durch das elastische Netz beschrieben werden kann, das über ein steifes 2D-Potential gezogen wird. Über die von Smith et al. hergeleitete Proportionalität zwischen *Slip*-Zeit  $\tau$  und Lebenszeit der Phononen  $t_{ph}$ , ist die Reibung von der anharmonischen Kopplungsrate mit anderen Phononen abhängig. Es ergibt sich durch Einsetzen der Gleichung 2.13 in Gleichung 2.3:

$$F = \frac{mv}{\tau} = \frac{3S(G)}{N} \cdot \frac{m_{tip}v}{t_{ph}}, \quad (6.1)$$

wobei  $m_{tip}$  die Masse der Spitze beschreibt und direkt die Reduzierung der effektiven Lebenszeit der Phononen auf die reguläre Lebenszeit der Phononen genutzt wurde. Da es sich im Fall der Manganate nicht um ein hexagonales Substrat handelt, ändert sich der Vorfaktor von 3 auf 2 [6]. In der nachfolgenden Diskussionen soll die aus Smith et al.'s Adsorbat-Modell formulierte Beschreibung, aufgrund der zu beobachteten *Slip* Pulse, als *Slip*-Puls Modell bezeichnet werden.

### 6.3.1.1 Phänomenologische Beschreibung im Rahmen des *Slip*-Puls Modells

Sowohl der thermisch induzierte, als auch der elektrisch getriebene Phasenübergang der untersuchten Manganate lässt sich im Rahmen des *Slip*-Puls Modells betrachten. Aufgrund der stark korrelierten Effekte in den Materialien wird auch eine Änderung der Phonon-Streuzeiten  $\tau_{ph} = 1/t_{ph} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$  [185] in Abhängigkeit der Phase beobachtet, die mit der statischen Verzerrung der  $\text{MnO}_6$ -



Oktaeder korreliert und der Änderung des Widerstandes zugrunde liegt [186]. Cohn et al. [186] beobachteten unter anderem am thermisch-induzierten Phasenübergang von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Änderungen in den Streuraten der Phononen von  $\Delta\tau_{ph}/\tau_{ph} \approx 44\%$ . Ähnliche starke Änderungen in den Streuraten, werden auch für LSMO in der Literatur berichtet und auf die Kopplung zwischen der magnetischen Ordnung und dem Gitter zurückgeführt [187]. Aus dem *Slip*-Puls Modell folgt nach Gleichung 6.1 die Dämpfung  $\Gamma_{sp}$ :

$$\Gamma_{sp} = \frac{F}{v} = \frac{2S(G)}{N} \cdot \frac{m_{tip}}{t_{ph}}$$

Da die effektive Masse der Spitze  $m_{tip}$  und der Strukturfaktor  $S(G)/N$  sich nur sehr grob abschätzen lassen, wird nachfolgend nur die Größenordnung des Effekts geschätzt. Für die Spitze soll dabei die traditionell in der Literatur gewählte Masse in der Größenordnung  $m_{tip} \approx 10^{-12}$  kg [31,53] eingesetzt und aufgrund der Unsicherheit um zwei Größenordnungen nach oben und unten variiert werden. Der Struktur-faktor  $S(G)/N$ , der beschreibt, wie sehr sich die Atome im elastischen Netz verformen, um dem periodischen Potential der Probe zu entsprechen, kann anhand der Daten von Smith et al. grob abgeschätzt werden. Ausgehend von der Dichte der Oberflächenatome von Silizium ergäbe sich ein Strukturfaktor  $S(G)/N \approx 0,003$ . Mangels Alternativen wurde er aus den Simulationsergebnissen für Kr auf Au bei  $T = 77$  K bestimmt. In den Simulationen wählten Smith et al. jedoch eine starke Korrugation des Substrats, was dem Verhalten eines Festkörperkontakts nahe kommt. Deshalb soll für den Strukturfaktor die gerade bestimmte Größenordnung eingesetzt werden, um so die Dämpfung zu

$$\Gamma_{sp} \approx 10^{-5} - 10^{-1} \text{ Ns/m.}$$

abschätzen zu können. Zwar handelt es sich um eine grobe Abschätzung der Dämpfung, nichtsdestotrotz ist die gute Übereinstimmung mit den Größenordnungen der experimentellen Resultate an dieser Stelle festzuhalten. Legt man die oben angeführte Änderung der Streuraten der Phononen von rund 44 % zugrunde, läge auch die Exzess-Dissipation  $\Gamma_{sp}^{exzess} \approx 10^{-5} - 10^{-1}$  Ns/m in dieser

Größenordnung und schließt die experimentell beobachtete Exzess-Dissipation  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-3} \text{ Ns/m}$  mit ein.

Daran anknüpfend stellt sich direkt die Frage, ob auch die faktorielle Änderung im Bereich der experimentellen Änderung liegt. Die Änderung der Reibung lässt sich auch anhand der Phononstreuraten zu

$$F_{FM}/F_{PM} \approx 1,4$$

bestimmen. Der Faktor der Reibungsänderung liegt ebenfalls in derselben Größenordnung wie die experimentellen Beobachtungen. Er ist halb so groß wie der für das Widerstandsschalten ermittelte Faktor  $F_{iso}/F_{met} \approx 3$ . und etwa 1/3 so groß wie der unter Extrapolation thermolubrischer Einflüsse bestimmte Faktor  $\mu_{PM}/\mu_{FM} \approx 4$  (vgl. Abbildung 6.2). Es lässt sich die Aussage treffen, dass sowohl das Exzess-Dissipation-Level als auch der Faktor der Reibungsänderung Übereinstimmungen liefern.

### 6.3.2 Impact Modell

Betrachtet man einen nanoskaligen Gleitkontakt stellt sich die Frage, wieso man annehmen sollte, dass sämtliche zur Verfügung stehende Energie am Gleitkontakt auch übertragen wird. Im *Slip*-Puls Modell wurde bisher genau diese Annahme getroffen. Man geht davon aus, dass zum Zeitpunkt  $\tau$  der komplette Impuls übertragen wird. Aus der klassischen Mechanik ist jedoch bekannt, dass bei einem inelastischen Stoß nicht der komplette Impuls übertragen wird, sofern die Massen unterschiedlich sind. Geht man davon aus, dass es sich bei der Kollision zwischen Spitze und Probe um einen inelastischen Stoß handelt und nur ein Bruchteil der zur Verfügung stehenden Energie übertragen wird, schließt sich direkt die Frage an, wieviel Energie überhaupt von der Spitze in die Probe und *vice versa* übertragen werden kann. Ausgehend von Perssons Adsorbat-Modell<sup>38</sup> lässt sich diese Fragestellung adressieren. Betrachtet man analog zu diesem Modell einen nanoskaligen Gleitkontakt wie in Abbildung 6.6 dargestellt, kollidiert ein Teil der

---

<sup>38</sup> Bereits auf Seite 17ff. im Detail vorgestellt

sich bewegenden Spitze mit Masse  $m$  mit der Oberfläche und überträgt dabei Energie  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \frac{m}{m + M} E,$$

wobei  $M$  die Masse der im Stoß involvierten Region der Oberfläche beschreibt und  $E$  die Energie, mit der die Masse der Spitze oszilliert. Diese Gleichung entspricht genau Gleichung 2.16 auf Seite 20. Die Energietransferrate lässt sich als

$$\dot{E} = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \left( \frac{m}{m + M} \right) E$$

schreiben. Geht man ebenfalls davon aus, dass sich in der Kollisionszeit  $t = 2\pi/\omega$  ( $\omega$ : hier Phonon-Frequenz) und sich ein lokales Verschiebungsfeld bildet, erhält man analog die Dämpfungskonstanten. Individuelle Stöße/*Slip*-Events (inkohärente Anregungen) lassen sich dabei durch die von Persson für ungekoppelte Adsorbate hergeleitete Dämpfung

$$\gamma \approx \frac{m\omega^4}{\rho c_T^3} \propto \omega^4$$

und *Slip*-Pulse (kohärente Anregungen) durch die Relation für gekoppelte

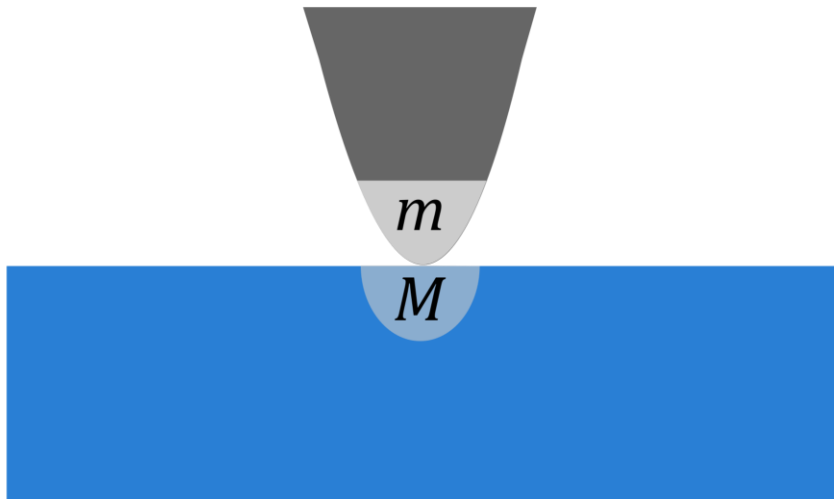


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des nanoskopischen Gleitkontakts im Impact Modells.

Adsorbate gemäß

$$\gamma \approx \frac{m\omega^2}{\rho c_T^3} \propto \omega^2$$

beschreiben (vgl. Gleichungen 2.18 & 2.19). Im hier betrachteten Fall ist aufgrund ähnlicher Steifigkeit der Materialien bzw. Massen der Objekte davon auszugehen, dass der Energietransfer in beide Richtungen möglich ist und somit die Zustandsdichten der Phonon (engl. *phonon density of states*, PDOS) beider Materialien eine wichtige Rolle spielen. Es handelt sich also genau genommen um zwei „Substrate“, die mit der doppelten Kollisionsrate eines Substrats kollidieren.

Die obige Betrachtungsweise lässt sich dennoch auf die Experimente anwenden, da sich am Phasenübergang nur die PDOS eines Materials – nämlich die der Probe – ändern. Nimmt man an, dass die Dissipation proportional zu den dominanten Phonon-Moden ist, lassen sich Änderungen in der Reibung mit Änderungen des Probensystems verknüpfen. So lässt sich prüfen, ob die Änderung dominanter Phonon-Moden die beobachtete Änderung erklären kann. In diesem Modell ist also nicht die viskose Dämpfung entscheidend, sondern wieviel Energie durch den Stoß übertragen werden kann. Dabei kann die Übertragung inkohärent durch individuelle Stöße bzw. eine Vielzahl individueller Stöße (*Slip-Events*,  $\propto \omega^4$ ) oder durch eine kohärente Anregungen/Stöße (*Slip-Pulse*,  $\propto \omega^2$ ) erfolgen. Aufgrund der zentralen Rolle, inelastischer Stöße wird das Modell nachfolgend mit dem englischen Terminus *Impact* (dt. Stoß) als *Impact* Modell bezeichnet. Nachfolgend soll es zur der Reibungsänderungen der Manganate eingesetzt werden.

### 6.3.2.1 Phänomenologische Beschreibung im Rahmen des *Impact* Modells

Durchläuft die LSMO-Deckschicht den thermisch-induzierten Phasenübergang vom ferromagnetischen-metallischen zum paramagnetisch-metallischen Zustand ändert sich nicht nur der Widerstand, sondern auch der Austauschmechanismus.  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ist unterhalb der Curie-Temperatur ein ferromagnetisches Metall. In dieser Phase lässt sich der grundlegende Zusammenhang zwischen Widerstand und Ferromagnetismus durch den Doppelaustausch erklären, der gleichzeitig ein

unverzerrtes Gitter begünstigt. Steigt die Temperatur, folgt ein Anstieg im Widerstand, da die Ladungsträgerdynamik bedingt durch den weniger effektiven Doppelaustausch abnimmt. Zudem beginnt der Doppelaustausch mit den Jahn-Teller-Wechselwirkungen zu konkurrieren, die polaronische Gitterverzerrungen und Paramagnetismus begünstigen [95,96]. Beim Erreichen der Curie-Temperatur überwiegen schließlich die JT-Wechselwirkungen und es bilden sich Polaronen dynamischer Natur [188,189]. Das Manganat hat den Phasenübergang vom DE-getriebenen FM-Metall zum polaronischen PM-Metall [95,96,190,191] durchlaufen, was mit einer starken Änderung der dominanten Phonon-Moden einhergeht. [192,193] Diese Änderung in den PDOS am Phasenübergang ist für  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  durch das Verschwinden von Anregungen der Mn-O-Bindung bei  $\hbar\omega \approx 47$  meV [192,194] und Auftreten von Peaks bei hohen Wellenzahlen, die in Assoziation mit JT-Bindungs-Streckungen stehen, bei  $\hbar\omega \approx 62$  meV und  $\hbar\omega \approx 78$  meV [193,194] dokumentiert.

Nimmt man eine komplette Verschiebung der bevölkerten Zustände von den Mn-O Bindungsanregungen unterhalb zu den JT-Peaks oberhalb der Curie-Temperatur an, ergibt sich eine Änderung der Reibung um den Faktor

$$\left(\frac{62}{47}\right)^4 = 3,03 \text{ bzw. } \left(\frac{78}{47}\right)^4 = 7,59$$

im Fall inkohärenter *Slip*-Events und eine Änderung um den Faktor

$$\left(\frac{62}{47}\right)^2 = 1,74 \text{ bzw. } \left(\frac{78}{47}\right)^2 = 2,75$$

für kohärente *Slip*-Pulse. Der beobachtete, graduelle Anstieg in der Reibung um  $\mu_{PM}/\mu_{FM} \approx 2,5$  bzw.  $\mu_{PM}/\mu_{FM} \approx 4$  unter Extrapolation thermolubrischer Einflüsse (vgl. Abbildung 6.2) liegt innerhalb dieser Abschätzungen.

Dass es sich bei der Änderung der Reibung im Experiment nicht um eine abrupte Änderung handelt, sondern ein gradueller Anstieg in der Reibung zu beobachten ist, ist in der Natur des Übergangs begründet, siehe Abbildung 6.7. Zu Beginn des Übergangs ist der Anteil  $f$  der paramagnetischen Phase noch sehr gering und

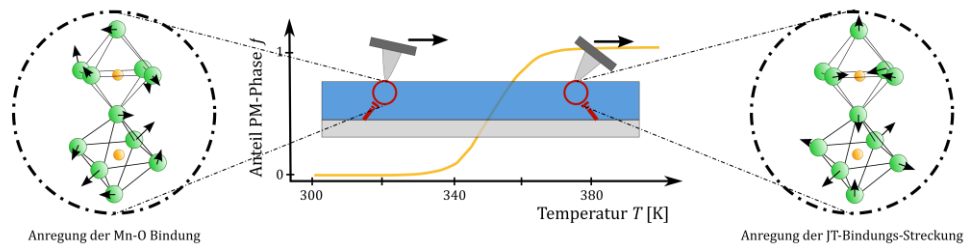


Abbildung 6.7: Schematische Skizze zur Erklärung des nicht abrupten Anstiegs in der Reibung beim Durchlaufen des Phasenübergangs an LSMO. Schwingungsmoden nach [193].

beginnt graduell zu steigen, bis der Anteil sich schließlich für Temperaturen  $T \approx 370 \text{ K}$   $f \approx 1$  annähert (vgl. Abschnitt 5.1.2).

Diese Auffälligkeiten wurden auch in den Raman-Spektren anderer Manganate mit ähnlicher Stöchiometrie und ähnlichen Phasenübergängen beobachtet [193]. Sie manifestieren sich durch das Verschwinden von Intensitäten bei hohen Wellenzahlen um  $600 \text{ cm}^{-1}$ , die wie oben mit JT-Verzerrungen, beim Übergang von der ferromagnetischen in die paramagnetische Phase in Verbindung gebracht werden und zeigen stattdessen eine scharfe Struktur um  $430 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Verhalten reflektiert den Übergang in eine weniger verzerrte Struktur. Nimmt man an, das durch das elektrische Widerstandsschalten der LCMO-Film lokal hochsymmetrische ferromagnetisch-metallische Inseln in der sonst JT-verzerrten paramagnetisch-isolierenden Matrix bildet (vgl. Abschnitt 6.1.2), lässt sich die Reduzierung in der Reibung analog als  $(430/600)^2 = 0,51$  und  $(430/600)^4 = 0,26$  für den Fall kohärenter bzw. inkohärenter Anregungen abschätzen. Diese Reduzierungen sind gleichbedeutend mit einem Anstieg in der Reibung zwischen metallischem und isolierendem Zustand um den Faktor 1,95 bzw. 3,79. Auch unter Widerstandsschalten liegt die experimentell beobachtete Änderung um den Faktor  $F_{iso}/F_{met} \approx 3$  nah an den abgeschätzten Faktoren.

Änderungen im Anregungsspektrum der Phononen können also durchaus ursächlich für die Änderung der Reibung sein, wie die Betrachtung dominanter Moden im Rahmen des *Impact* Modells zeigt.

### 6.3.2.2 Abschätzung des Volumens der im Stoß involvierten Region der Oberfläche

Um sicherzustellen, dass die Abschätzungen im *Impact* Modell auch physikalisch sinnvoll sind, sollte das Volumen der im Stoß involvierten Region der Oberfläche abgeschätzt werden. Da die Änderung der dominanten Phonon-Moden in beiden Materialien ähnlich ausfallen, wird hier nur exemplarisch das Volumen an den Moden der LSMO-Deckschicht der LSMO/LSMO(0.6) Heterostruktur betrachtet.

Das lokal deformierte Volumen in der Probe  $V = (c_T/\omega)^3$  ergibt sich mit der Schallgeschwindigkeit  $c_T = 6453 \text{ m/s}$  [195] für die dominanten Moden zu

$$\begin{aligned} V_{FM} &= 181,7 \text{ \AA}^3 \\ V_{PM1} &= 79,8 \text{ \AA}^3 \\ V_{PM2} &= 39,9 \text{ \AA}^3, \end{aligned}$$

respektive  $E_{FM} = 47 \text{ meV}$ ,  $E_{PM1} = 62 \text{ meV}$  und  $E_{PM2} = 72 \text{ meV}$ . Das lokal deformierte Volumen scheint realistisch und liegt im Bereich weniger pseudokubischer Einheitszellen.

### 6.3.2.3 Abschätzung der Lagentiefe unter Widerstandsschalten

Im Rahmen obiger Abschätzung sollte auch die Tiefe der metallischen Inseln in der isolierenden Matrix überprüft werden um sicherzustellen, dass das Volumen der im Stoß involvierten Region der Oberfläche bzw. das Verschiebungsfeld unter der Spitze das Volumen bzw. die Tiefe der metallischen Inseln nicht überschreitet. In der Literatur existieren keine konkreten Zahlen für die Tiefe der geschalteten metallischen Inseln. Ausgehend von Jon-Olaf Krisponeits Beobachtungen zum Domänenwachstum und -abklingverhalten im Pulsexperiment, lässt sich die tiefe der induzierten metallischen Insel abschätzen.

Nach Jon-Olaf Krisponeit [113] lässt das Domänenwachstum in Pulsexperimenten gemäß einer Kriechformel beschreiben. Der Radius  $r$  der Domänen nach einer Pulsdauer  $t$  bei einer Pulsspannung  $U$  lässt sich als

$$r = U \cdot \left( \alpha \cdot \log \left( \frac{\beta t}{U} + 1 \right) \right)$$

ausdrücken.  $\alpha = (0,39 \pm 0,05) \text{ nm/V}$ ,  $\beta = (24 \pm 18) \text{ V/ms}$  sind Fitparameter, die aufgrund der Ähnlichkeit der hier untersuchten Manganate direkt aus Jon-Olaf Krisponeits Dissertation übernommen wurden. In der hier verwendeten Schaltfolge (vgl. Abschnitt 5.2.2) wird eine  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  große Probenregion mit einer Scangeschwindigkeit von  $6000 \text{ nm/s}$  unter einer Auflösung von  $200 \times 200 \text{ pxl}$  drei Mal abgerastert. Vereinfacht lässt sich annehmen, dass die Pulsdauer der Rasterzeit von

$$\frac{500 \text{ nm}}{6000 \text{ nm/s}} \cdot \frac{1}{200} = 416,67 \text{ } \mu\text{s}$$

entspricht. Eingesetzt in obige Formel folgt für den Domänenradius pro Pixel

$$r = (1,84 \pm 0,77) \text{ nm.}$$

Betrachtet man das dreimalige Rastern der Probenregion als Pulsfolge, lässt sich unter Vernachlässigung der Domänenrückbildung<sup>39</sup>

$$r_{gesamt} \approx 3 \cdot r \approx (5,53 \pm 2,31) \text{ nm}$$

annehmen. Betrachtet man die metallische Domäne als halbkugelförmiges Volumen, beschreibt der Radius zugleich die Eindringtiefe der metallischen Insel. Das Verschiebungsfeld in der im Stoß involvierten Region der Oberfläche entsteht im LRS also auch ausschließlich in der metallischen Insel und erstreckt sich nicht die umgebende isolierende Matrix.

### 6.3.3 Vergleich der präsentierten Modelle

Das *Slip*-Puls Modell und das *Impact* Modell, beschreiben beide die Dissipation von Energie über Phononen, verfolgen dabei aber sehr unterschiedliche Ansätze. Das *Slip*-Puls Modell adressiert durch die Kopplung der Phonon-Lebensdauer und der Schlupfzeit die Frage, wie schnell Energie dissipiert wird. Es betrachtet also effektiv die Änderung in der Dämpfung, während das *Impact* Modell einen anderen Blick auf

---

<sup>39</sup>Es handelt sich zwar beim LRS um einen metastabilen Zustand, das Rastern während der Schaltfolge erfolgt aber aufgrund der hohen Scangeschwindigkeit und verringerten Auflösung sehr schnell. Die Rückbildung des LRS kann hingegen über Stunden erfolgen.



den Dissipationsmechanismus wirft. Das *Impact* Modell geht davon aus, dass nicht die Dämpfung selbst, sondern die Energietransferrate entscheidend ist. Solange der Dissipationsweg/-kanal besteht, sollte es weniger entscheidend sein, wie die Energie übertragen wird, als vielmehr wieviel Energie am Kontakt übertragen werden kann.

Welche Betrachtungsweise im vorliegenden Fall eher realistisch ist, lässt sich ohne Simulationen nicht genau aufschlüsseln. Es sei aber darauf hingewiesen, dass je nachdem, welches der Modelle dem Effekt zugrunde liegt, unterschiedliche Kontrolltechniken zu nutzen wären.

#### **6.4 Abschließende Betrachtung und Einordnung in die Fachliteratur**

Abschließend sollen die experimentellen Befunde und deren Diskussion im Rahmen der Fachliteratur eingeordnet werden. Betrachtet man die Resultate und das Verhalten der Manganate, fällt auf, dass nicht nur die experimentell beobachteten Änderungen der Reibung unter Widerstandsschalten oder temperaturinduziertem Phasenübergang einander ähnlich sind. Wie in den vorangegangenen Abschnitten angeführt, sind auch die Zustandsänderungen ähnlicher Natur. Beide Phasenübergänge beschreiben den Übergang zwischen einem ferromagnetisch metallischen Zustand, der ein unverzerrtes Gitter favorisiert, und einem paramagnetischen Zustand polaronischer Natur, der bedingt durch die auftretenden JT-Verzerrungen ein verzerrtes Gitter aufweist. Dabei zeigt sich jeweils eine stärkere Reibung im paramagnetischen Zustand, die um den Faktor 3-4 größer ist als im ferromagnetischen Zustand. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente deuten darauf hin, dass die Anregungen in einem Doppelaustausch-dominierten ferromagnetischen Zustand keinen starken Dissipationskanal darstellen, wohingegen Polaronen im paramagnetischen Zustand eine hohe Dissipation am Gleitkontakt ermöglichen.

Eine genaue Betrachtung möglicher Beiträge zeigt, dass elektronische Beiträge aus Ohm'schen Verlust zu klein sind und Drag-Effekte sogar zusätzlich das falsche

Vorzeichen in der Reibungsänderung aufweisen. Änderungen in den elektrostatischen Beiträgen, weisen in anderen Studien zwar ähnlich hohe Exzess-Dissipationen auf, können aber aufgrund der sich nicht ändernden Adhäsion ausgeschlossen werden. Es sind also nur phononische Beiträge in der Lage, die Änderung in der Reibung und die hohe Exzess Dissipation  $\Gamma \approx 10^{-3}$  Ns/m zu erklären. Aufgrund der beobachteten Korrelation zwischen Reibungskoeffizienten und spezifischen Widerstand, werden nachfolgend auch mögliche, gekoppelte Effekte angesprochen.

Betrachtet man die präsentierten Modelle, lässt sich obige Aussage durchaus auf andere Systeme extrapolieren. Die im Rahmen des *Impact*-Modells diskutierte Verschiebung dominanter Moden wurden auch in den Raman-Spektren anderer Manganate mit ähnlicher Stöchiometrie und ähnlichen Phasenübergängen beobachtet [193], insbesondere wenn in einer Phase die JT-Wechselwirkungen dominieren und sich Polaronen ausbilden. Da auch die Phonon-Streuzeiten in diesen Systemen stark mit der der Verzerrung der lokalen  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder korrelieren [186] wäre auch im Rahmen des *Slip*-Puls Modells ein ähnliches Verhalten für andere Systeme durchaus zu anzunehmen. So beobachteten Ramirez et al. [196] beispielsweise auch eine Änderung in der Phonon-Streuzeit von  $-30\%$  am ladungsgeordneten Übergang von  $\text{La}_{0.27}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ .

#### 6.4.1 Einordnung in die Literatur

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Studien, die sich mit den verschiedenen Beiträgen zur Reibung beschäftigen. Betrachtet man die faktorielle Änderung der Reibung im Vergleich (Tabelle 6.2) zeigt sich, dass die an Manganaten resultierenden Änderungen eher im Mittelfeld liegen. Beispielsweise wurden wesentlich höhere Änderungen um bis zu Faktor 20 an  $\text{VO}_2$  beobachtet [72].

Dieses Bild ändert sich, wenn man statt der faktoriellen Änderung die eigenen Resultate in einer Übersicht beobachteter Exzess-Dissipations-Level einordnet. Abbildung 6.8 verdeutlicht, dass sie unter diesem Gesichtspunkt zusammen mit den Einflüssen elektrostatischer Beiträge große Änderung in der Dämpfung des Systems zeigen und beispielsweise die theoretisch vorhergesagten und experimentell beobachteten durch Elektronen (maximal  $\Gamma \approx 10^{-9}$  Ns/m) weit überschreiten.

Tabelle 6.2: Vergleich zwischen eigenen Studien und den in der Literatur beobachteten Einflüssen von Phasenübergängen oder anderen Kontrollparametern die Reibung am Gleitkontakt.

Probensystem	Kontrollparameter	Beobachtung: Reibung ...	Änderung um Faktor
LSMO/LSMO(0.6)	T	... steigt mit Widerstand am FM-PM Phasenübergang, keine strukturelle Änderung	4
LCMO	$V_{NRS}$	... steigt mit Widerstand am FM-PM Phasenübergang, strukturelle Änderung	3
VO <sub>2</sub>	T, P	... nimmt mit Widerstand am MIT ab, strukturelle Änderung	1,5 [197]
VO <sub>2</sub>	T, P	... nimmt mit Widerstand am MIT ab, strukturelle Änderung	20 [72]
YBCO	T	... steigt am supraleitenden Übergang an	1,7 [73]
Silizium	V	... erhöht durch Ladungsträgerdichte	1,2 [71]
GaAs	V	... erhöht durch Ladungsträgerdichte	1,2 [66]

T: temperaturgetriebener Phasenübergang, P: induziert durch Kontaktspannungen,  $V_{NRS}$ : induziert durch Elektrisches Widerstandsschalten, V: induziert durch permanent anliegende Bias-Spannung

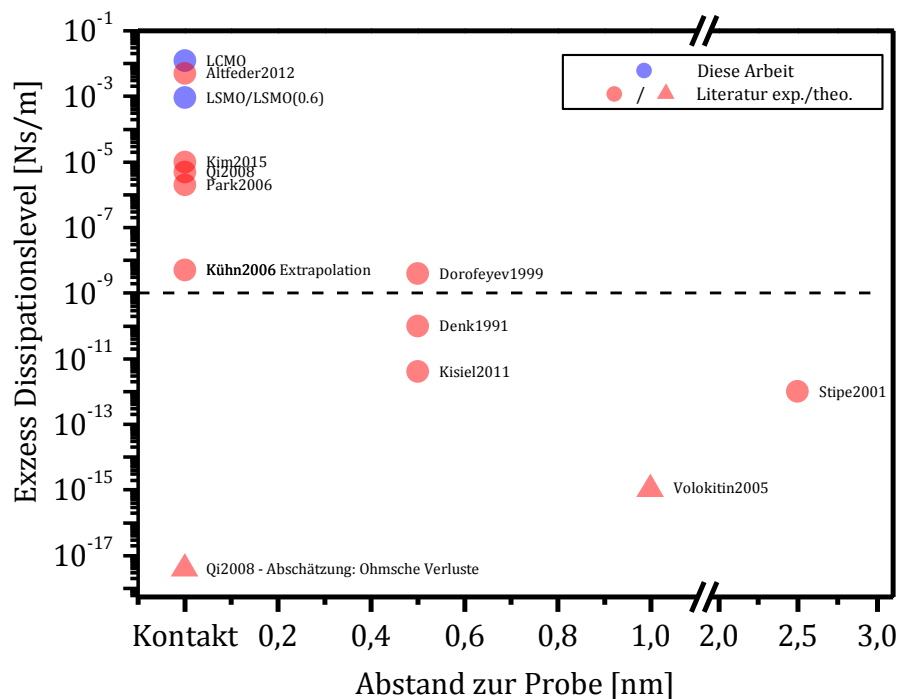


Abbildung 6.8: Berichtete Exzess-Dissipation in der Fachliteratur und Einordnung eigener Beobachtungen an gemischtvalenten Manganat-Dünnschichten. Elektronische Anregungen liegen nicht höher als  $\Gamma_{el} = F_{el}/v = 10^{-9}$  Ns/m [1,66] (gestrichelte Linie). Bei den Literaturdaten beschriftet mit dem Namen des ersten Autors und der Jahreszahl, handelt es sich um die Daten aus den Referenzen [63,65,66,69,70,72,73,198,199].

### 6.4.2 Offene Fragen

Die betrachteten mechanistischen Modelle werden den experimentell beobachteten Reibungsmechanismen bereits gerecht. Beide Modelle basieren auf einem viskosen Ansatz und lassen sich mit der Vorstellung von *Slip*-Pulsen am Festkörperkontakt verknüpfen. Jedoch verfolgen sie in grundlegend unterschiedliche Erklärungsansätze. Dies ist wohl der Tatsache geschuldet, dass schon auf grundlegende Fragen – Wie werden Phononen im Kontakt angeregt? Wieviel Energie kann übertragen werden? – noch keine konkrete Antwort gefunden wurde. Es sind zwar Modelle vorhanden, die sich mit diesen Fragen auseinandersetzen, doch sie beantworten sie

nicht abschließend. Allein das zeigt einmal mehr, wie wenig das fundamentale Verständnis von Reibung gefestigt ist. Der viskose Ansatz  $mv/\tau$  wird in vielen Fällen als Dämpfungsfaktor verwendet. So wurde er beispielsweise auch in Abschnitt 6.2.1 für Elektronen im Rahmen des Drude Modells genutzt. Aber auch auf Elektron-Elektron oder Elektron-Phonon Wechselwirkungen wird dieser Ansatz angewendet. Berücksichtigt man die Verknüpfung der *Slip*-Zeit  $\tau$  mit der Relaxationszeit  $t$ , wie sie im *Slip*-Puls Modell vorliegt, muss diese Betrachtung nicht zwangsweise auf Phononen beschränkt sein. Zwar gehen Smith et al. [6] ausschließlich von der Kopplungsrate mit anderen Phononen aus, das Konzept muss aber nicht exklusiv auf diese Art der Kopplung beschränkt sein. Grundlegend ließe sich die Idee auf jede beliebige Relaxationszeit in einem der Materialien am Gleitkontakt übertragen, sofern die Interaktionen stark genug sind. So wäre beispielsweise auch eine Interpretation im Rahmen der Elektron-Spin oder Elektron-Phonon Relaxationszeiten oder der Lebensdauer von Magnonen denkbar. Beispielsweise führen Pfahl et al. [200] die in einem AFAM (engl. *atomic force acoustic microscope*) Experiment an  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  beobachtete Änderungen in der Dämpfung auf die Änderung der Elektron-Spin Wechselwirkung und somit auf den Wegfall eines Dissipationskanals am Phasenübergang zurück<sup>40</sup>.

Es lässt sich daraus schließen, dass die genaue Verbindung zwischen Reibung und dem viskosen Kräften variieren kann und die Dissipation *Slip*-Puls Energie im abriebfreien Regime über verschiedene Dissipationskanäle – Elektronen, Phononen, Unordnung – möglich ist. Mit diesen Überlegungen folgt, insbesondere in so stark korrelierten Systemen wie den untersuchten Manganaten, die Frage nach dem Einfluss gekoppelter Effekte. Allein durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung ist es durchaus denkbar, dass gekoppelte Effekte auftreten. Allerdings fällt auch in diesem Bereich das aktuelle Verständnis eher dünn aus. Außer der theoretischen Addition der Beiträge von Elektronen und Phononen zu  $F_F = F_{el} + F_{ph}$  (vgl. Persson „Sliding Friction“ [1] und Abschnitt 2.2) wird die Frage

---

<sup>40</sup> In diesem Experiment handelt es sich um eine völlig andere Geometrie als an einem Gleitkontakt im AFM vorzufinden. Die Spitze wird mit wesentlich höheren Kontaktkräften auf die Oberfläche gesetzt und dabei auch sichtbar geschädigt.

in der Fachliteratur nicht genauer adressiert. Ein denkbare Szenario im *Slip*-Puls Modell wäre die Addition gemäß

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{1}{t} = \frac{1}{t_{ph}} + \frac{1}{t_{ph-e^-}} + \frac{1}{t_{e^-}} + \frac{1}{t_{e^-spin}} + \dots$$

also einer Art Matthiessenschen Regel folgend. So ließe sich auch wieder der Wegfall bestimmter Dissipationskanäle berücksichtigen.

## Kapitel 7 Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend folgt eine zusammenfassende Darstellung der wesentlichen Inhalte und dieser Abhandlung. Anschließend wird auf die weiteren Implikationen eingegangen und ein Ausblick auf Ansatzpunkte zukünftiger Untersuchungen angeboten.

### 7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Reibungsverhalten unter drastischen Änderungen der Anregungsspektren am nanoskaligen Gleitkontakt untersucht. Dabei konzentrierten sich die Untersuchungen auf den Einsatz des Rasterkraftmikroskops unter UHV-Bedingungen und die Verwendung von gemischtvalenten Manganat-Dünnschichten als Probensystem. Zur Änderung des Anregungsspektrums in der oberflächennahen Region der Manganate wurden Phasenübergänge feldgetrieben induziert.

Die Untersuchungen an den verwendeten Manganaten zeigen eine klare und reversible Änderung der Reibung an den induzierten FM-PM Phasenübergängen. In den temperaturabhängigen Experimenten an der  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ -Heterostruktur-Probe lässt sich zunächst eine graduelle Abnahme des Reibungskoeffizienten in der ferromagnetisch-metallischen Phase beobachten, die in quantitativer Übereinstimmung mit dem bekannten thermischen Hüpfen der Spitze – Thermolubrizität – verknüpft ist. Ab einer kritischen Temperatur  $T_{crit} \approx 340$  K beginnt die LSMO-Deckschicht einen Phasenübergang zweiter Ordnung von einem Doppelaustausch-getriebenen ferromagnetischen Metall zu einem polaronischen paramagnetischen Metall zu vollziehen und beschreibt währenddessen einen nicht abrupten Anstieg in der Reibung um letztendlich einen Faktor vier. Die Exzess-Dissipation zwischen den beiden Zuständen ist mit  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-3} - 10^{-2}$  Ns/m vergleichsweise hoch.

Unter elektrischem Widerstandsschalten einer  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  zeigt sich eine reversible und reproduzierbare Abnahme der Reibung, wenn eine lokale Region der

Probe vom isolierenden in den metallischen Zustand geschaltet wird. Zwar unterliegt die Änderung in der Reibung Variationen von Region zu Region, das qualitative Verhalten bleibt jedoch gleich und im Mittel wird eine Reibungsänderung um den Faktor drei und eine hohe Exzess-Dissipation  $\Gamma_{exzess} \approx 10^{-3}$  Ns/m zwischen den beiden Zuständen.

Im Rahmen einer ausführlichen Betrachtung möglicher Ursachen zeigt sich, dass die beobachteten Reibungsänderungen und die hohe Exzess-Dissipation nur schwer mit elektronischen oder elektrostatischen Effekten vereinbar sind. Die beobachtete Exzess-Dissipation kann schließlich durch die Erweiterung bestehender, mechanistischer Modelle im Rahmen phononischer Beiträge der Reibung erklärt werden. Beide basieren auf einem viskosen Ansatz, um die Dissipation von *Slip*-Puls Energie am Gleitkontakt durch Phononen zu beschreiben unterscheiden sich dabei in der zugrundeliegenden Idee. Während das *Slip*-Puls Modell eine Änderung in der Dämpfung durch die Kopplung der *Slip*-Zeiten mit der Lebensdauer der Phononen beschreibt – also essentiell nach einer Änderung in der Dämpfung fragt – betrachtet das Impact Modell die Frage, wieviel der zur Verfügung stehenden Energie überhaupt übertragen wird. Es geht also davon aus, dass die Lebensdauer weniger signifikant als die Energietransferrate ist und verknüpft diese mit den dominanten Phononenmoden des Probenmaterials.

Ein neues praktisches Konzept zur Kontrolle von Reibung auf der Nanometerskala präsentiert sich durch die Änderung der Reibung an LCMO mittels elektrischen Widerstandsschalten. Die Reibung lässt sich aktiv und reversibel durch das Widerstandsschalten zwischen einem isolierenden und metallischen Zustand kontrollieren, ohne dafür die Temperatur zu verändern oder eine permanente Spannung am Spitze-Probe Kontakt anlegen zu müssen.

Es zeigt sich in dieser Arbeit, dass die Reibung durch eine Änderung des phononischen Anregungsspektrums der oberflächennahen Probenregion beeinflusst werden kann. Der fundamentale Mechanismus und die eventuelle Kopplung von Effekten konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.



## 7.2 Ausblick

In der vorliegenden Abhandlung konnten sowohl starke Argumente für die Dominanz der phononischen Beiträge zur Reibung am nanoskaligen Gleitkontakt vorgebracht, als auch eine auf ihnen basierende, aktive Kontrolltechnik präsentiert werden. Die breite Implikation dieser Manganat-spezifischen Studien liegt vor allem in den vielfältigen technischen Möglichkeiten, die sich unter der aktiven Kontrolle dominanter Dissipationskanäle ergeben könnten. Dieses mikroskopische Verständnis könnte schließlich dabei helfen, Reibung nicht nur durch die bisherigen empirischen Ansätze zu kontrollieren, sondern durch einen *Bottom-Up* Ansatz Reibung an einem Gleitkontakt hervorsagen und kontrollieren zu können.

Zukünftige Studien an Manganaten könnten in Kombination mit magnetischer Kraftmikroskopie (engl. *magnetic force microscopy*, MFM) weitere Einblicke in den temperaturgetriebenen Phasenübergang in der oberflächennahen Region liefern und die Reibungskarten direkt mit der jeweiligen Phase des Manganats verknüpfen. Ähnlich aufschlussreich wäre eine Untersuchung des Widerstandsschalteffekts durch spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (engl. *tip-enhanced raman spectroscopy*, TERS). So könnte der niederohmige metallische Zustand genauer charakterisiert werden und ggf. die im Laufe der Diskussion und vorherigen Arbeiten vorgebrachten Annahmen stützen. Darüber hinaus würde die Untersuchung des Reibungskoeffizienten unter nanoskaligen Widerstandsschalten an ausreichend stabil und flächig geschalteten Manganaten die präsentierten Daten komplettieren.

Unter dem Gesichtspunkt der breiteren Implikationen der präsentierten Ergebnisse scheint es vor allem sinnvoll, zukünftige Arbeiten durch Simulationen zu ergänzen und Modellsysteme – z.B. Multilagen-Systeme – zu entwerfen, in denen gezielt das phononische Anregungsspektrum kontrolliert werden kann.



## Anhang

### A.1 Einflusses elektrostatischer Wechselwirkungen auf den Reibungskoeffizienten

Während die elektrostatischen Beiträge Adhäsion zwischen Spitze und Probe erhöhen und somit auch die gemessene Reibung durch Erhöhung der effektiven Normalkraft ändern, soll kurz ihr Einfluss auf den Reibungskoeffizienten grob abgeschätzt werden. Ausgehend von der Betrachtung des Spitze-Probe Systems als Plattenkondensator im Limit geringer Separation, lässt sich die elektrostatische Wechselwirkung gemäß Gleichung 4.3 ausdrücken als

$$F_{cap} = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot \frac{A \cdot U^2}{z^2}$$

In Abbildung A1a ist der Einfluss elektrostatischer Kräfte auf die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe in Abhängigkeit des Abstands schematisch dargestellt. Betrachtet man den Einfluss auf den Reibungskoeffizienten  $\mu$ , lässt sich dieser als

$$\mu = \frac{dF_F}{dF} \approx \tau_0 \frac{dA}{dF},$$

wobei für die Reibung  $F_F = \tau_0 A$  [21] eingesetzt wurde (vgl. auch Gleichung 2.2). Die Scherspannung  $\tau_0$  – die Reibung pro Flächeneinheit – und wird als konstant angenommen<sup>41</sup>. Die Ableitung der Kontaktfläche  $A$  nach der Kraft  $F$  lässt sich zu

$$\frac{dA}{dF} = \frac{dA}{dz} / \frac{dF}{dz}$$

erweitern. Während für einen sphärischen Kontakt  $dA/dz = \pi R = const$  gilt [201] ( $R$ : Kontaktradius), ergibt sich für die Ableitung der Kraft  $F = F_0 \pm F_{cap}$  in Abhängigkeit des Abstands  $z$ :

---

<sup>41</sup> Neben der Annahme als Konstante, wird auch manchmal eine Abhängigkeit der Scherspannung vom Kontaktdruck angenommen. [209]

$$\frac{dF}{dz} = \frac{dF_0}{dz} \pm 2B \frac{1}{z^3}$$

mit  $B = \epsilon_0 AU^2/2$ . Für den Reibungskoeffizienten folgt somit

$$\mu \approx \frac{1}{\frac{1}{\mu_0} \pm \frac{2B}{\pi R \tau z^3}}$$

Setzt man in diese Abschätzung sinnvolle Annahmen ( $\tau_0 = 500$  MPa [21],  $z = 0,5$  nm,  $\mu_0 = 0,5$ ,  $U = 0,1$  V und  $R = 20$  nm aus Anhang A.3) ein, ergibt sich eine Änderung des Reibungskoeffizienten  $\mu$  von gerade mal  $\pm 0,04$  %. Der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen ist in Abbildung A1b noch einmal skizziert. Kapazitive Beiträge erhöhen zwar die gemessene Reibung, haben aber einen sehr geringen Einfluss auf den Reibungskoeffizienten.

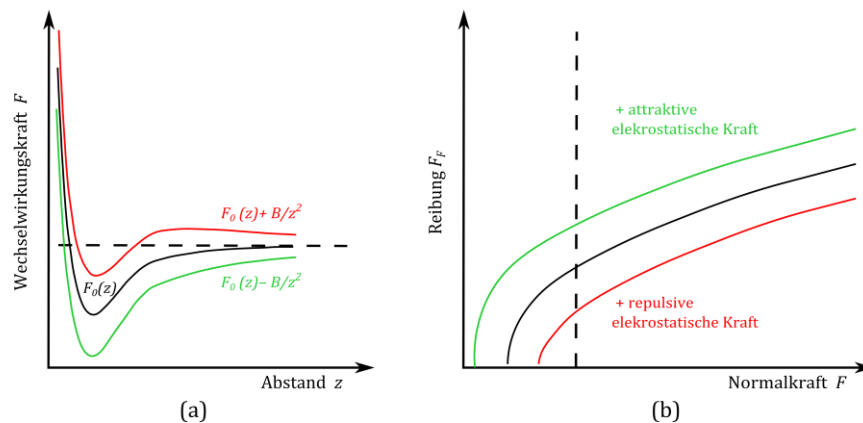


Abbildung A1: (a) Wechselwirkungskraft in Abhängigkeit des Abstands für attraktive und repulsive elektrostatische Kräfte und (b) deren Einfluss auf die Reibung in Abhängigkeit der Normalkraft. In guter Näherung wird nur die Reibung, aber nicht der Reibungskoeffizient von den elektrostatischen Kräften beeinflusst.

## A.2 Kalibrierung der Oberflächentemperatur im FFM-Experiment

Die Temperatur wurde vor den FFM-Experimenten an der  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3:\text{SrTiO}_3$  Heterostruktur-Probe mittels Thermoelement kalibriert, da während des Experiments lediglich die Leistung der Spannungsquelle registriert werden konnte. Die Temperatur wurde direkt an der Probenoberfläche des Manganats gemessen, während die Probe im kommerziellen „Radiative Heating Holder“ der Firma Omicron vor einem integrierten Heizelement aus pyrolytischen Bornitrid (PBN) montiert war. Nach dieser Kalibrierung wurde die Probe nicht erneut aus dem Halter ausgebaut, um zu verhindern, dass die Kalibrierung durch eine Änderung des Abstands zwischen Probe und PBN Heizelement verfälscht wird.

Die aufgenommenen Daten sind in Abbildung A2 aufgetragen. Der Trend ist im untersuchten Temperaturbereich eindeutig linear und die lineare Regression liefert das beste Ergebnis, wenn der y-Achsen Abschnitt an der mittleren Raumtemperatur

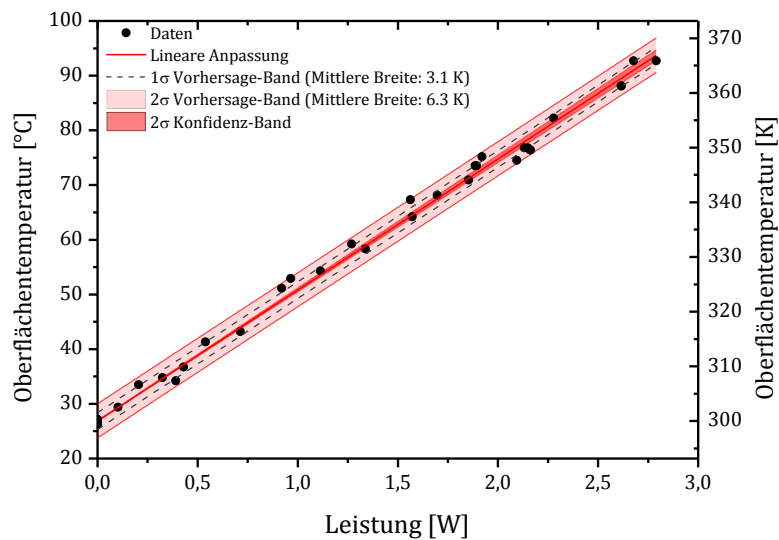


Abbildung A2: Kalibrierung der Temperatur in der UHV-Anlage mittels Thermoelement zur Berechnung der Oberflächentemperatur während der Reibungsexperimente. Die Daten wurden direkt für die im Heizhalter eingebaute  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3:\text{SrTiO}_3$  Probe aufgenommen.

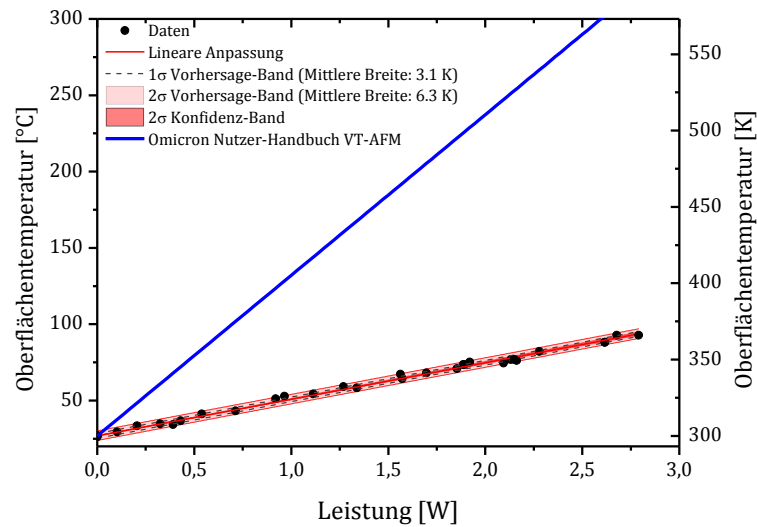


Abbildung A3: Vergleich der eigenen Oberflächentemperatur-Kalibrierung aus Abbildung A2 und den vom Hersteller bereitgestellten Daten, repräsentiert durch die beste lineare Anpassung der bereitgestellten Daten. Es zeigt sich eine drastische Abweichung zwischen den beiden Datensätzen, der die Wichtigkeit der eigenen Kalibrierung vor dem Reibungsexperiment betont.

von  $T_{RT} = 26,85 \text{ °C}$  festgehalten wird. Die lineare Regression mit festem y-Achsenabschnitt wurde im Experiment genutzt um die Temperatur zu berechnen und die Ergebnisse in Abschnitt 5.1 aufzutragen.

Die Wichtigkeit der vorgenommenen Kalibrierung erkennt man, wenn man die aufgenommenen Daten mit der von Omicron bereitgestellten Kalibrierung im Nutzerhandbuch [202] vergleicht, wie in Abbildung A3 aufgetragen. Da die Daten von Omicron direkt am integrierten PBN-Heizelement aufgenommen wurden, unterschieden sich die Temperaturen drastisch  $\Delta T > 100 \text{ °C}$  @ 1,5 W, dass durch die Verwendung der durch bereitgestellten Daten nicht einmal der Phasenübergang der Manganat-Probe im Experiment erreicht werden würde. Eigene Kalibrierungen direkt an der Oberfläche des verwendeten Probensystems sind also essentiell.

### A.3 Individuelle Reibschleifen aus Kapitel 5

Dieser Anhang soll dem Leser Einblick in die nicht gemittelten Reibschleifen aus Kapitel 5 ermöglichen. Dafür werden repräsentative Reibschleifen für die Messungen an der LSMO/LSMO(0.6) Dünnschicht exemplarisch gezeigt und die Berechnung der Reibung in den normalkraftabhängigen Reibungsmessungen anhand dieser Daten noch einmal genauer erläutert.

#### A.3.1 Repräsentative Reibschleifen aus Abschnitt 5.1.4

Die im Folgenden präsentierten Reibschleifen wurden bei an der LSMO/LSMO(0.6) Heterostrukturprobe bei Raumtemperatur und einer Normalkraft  $F_N = 7,5 \text{ nN}$  aufgezeichnet. Sie entstammen direkt der Messung am Ende des Experiments aus Abschnitt 5.1.4, Abbildung 5.5b. Die zufällig ausgewählten, repräsentativen Reibschleifen sind in Abbildung A4, zusammen mit der Topographie und Reibungskarte, aufgetragen. Jeder in Abbildung 5.5b gezeigte Messpunkt einer normalkraftabhängigen Messreihe setzt sich dem Mittelwert der Reibungswerte

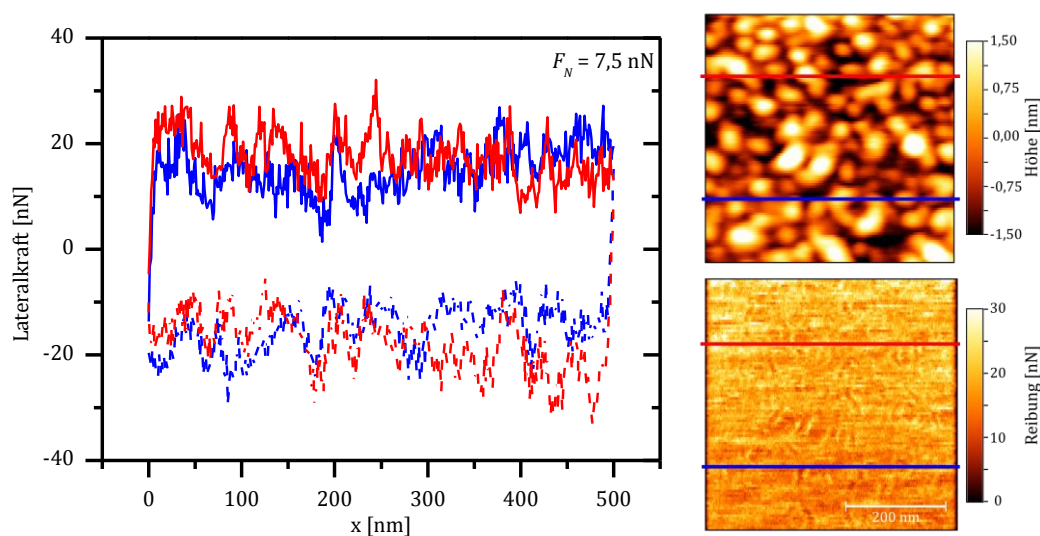


Abbildung A4: Reibschleife – zusammengesetzt aus Hin – (durchgezogen) und Rückweg (gestrichelt)–für zwei zufällig ausgewählte Scanlinien (oben) aus einer Raumtemperaturmessung aus Abbildung 5.5b. Die gewählten Scanlinien sind in für in der Topographie (links oben) und Reibungskarte (links unten) des Messung eingezeichnet.

von 100 dieser individuellen Reibschleifen im gerasterten Probenbereich zusammen. Dafür wird die Reibung pro Scanlinie durch Subtraktion des lateralen Signals von Hin- und Rückwegs (durchgezogene & gestichelte Line in Abbildung A4) und die Division durch zwei bestimmt (vgl. Abschnitt 4.2), wie in Abbildung A5a anhand der exemplarisch gezeigten Scanlinien durchgeführt. Verfährt man so für alle Reibschleifen im gerasterten Probenbereich von  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  erhält man nicht nur die in Abbildung A4 gezeigte Reibungskarte, sondern auch durch Mittelwertbildung einen Datenpunkt, wie er für die normalkraftabhängigen Reibungsmessungen in Abschnitt 5.1.4 berechnet wurde und in Abbildung A5b für den hier exemplarisch gewählten Datensatz rot markiert ist.

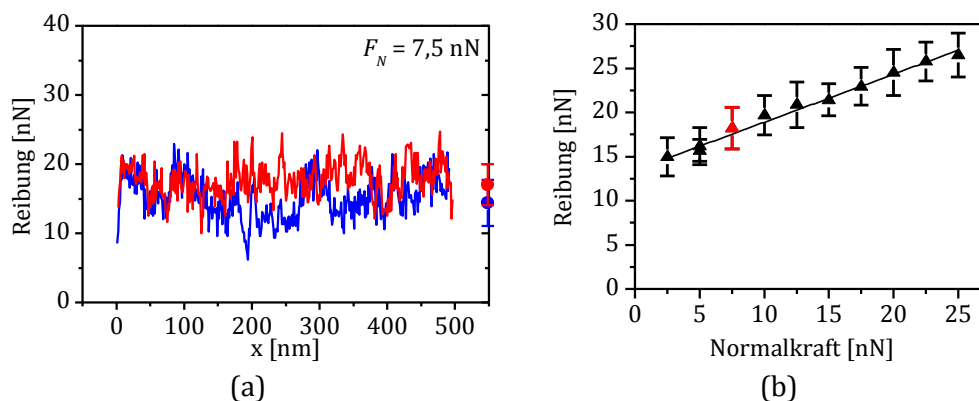


Abbildung A5: (a) Reibung entlang der Scanlinien, berechnet durch Subtraktion und Division durch zwei aus den Reibschleifen in Abbildung A4. An der rechten Achse des Graphen ist die jeweilige mittlere Reibung entlang der Scanlinie und deren Standardabweichung gezeigt. Führt man die Berechnung für alle Scanlinien in der Probenregion durch, erhält man einen Datenpunkt einer normalkraftabhängigen Messreihe, wie sie in Abbildung 5.5b aufgetragen sind. Der hier exemplarisch ausgewählte, repräsentative Datensatz entstammt einer solchen Messreihe, wie hier in (b) rot markiert.



#### A.4 Kontaktgeometrie und Cantilever-Analyse zu Abschnitt 5.1

Der Cantilever der temperaturabhängigen Messreihe aus Abschnitt 5.1.4 wurde in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) im Anschluss an die Reibungsmessungen betrachtet<sup>42</sup>. Wie Abbildung A6 zu erkennen ist, sind keine sichtbaren Schäden durch Abrieb am Cantilever aufgetreten. Der Spitzenradius wurde aus dem Nebenbild durch fünfmaliges Ablesen zu  $R = (21,1 \pm 2,1)$  nm bestimmt.

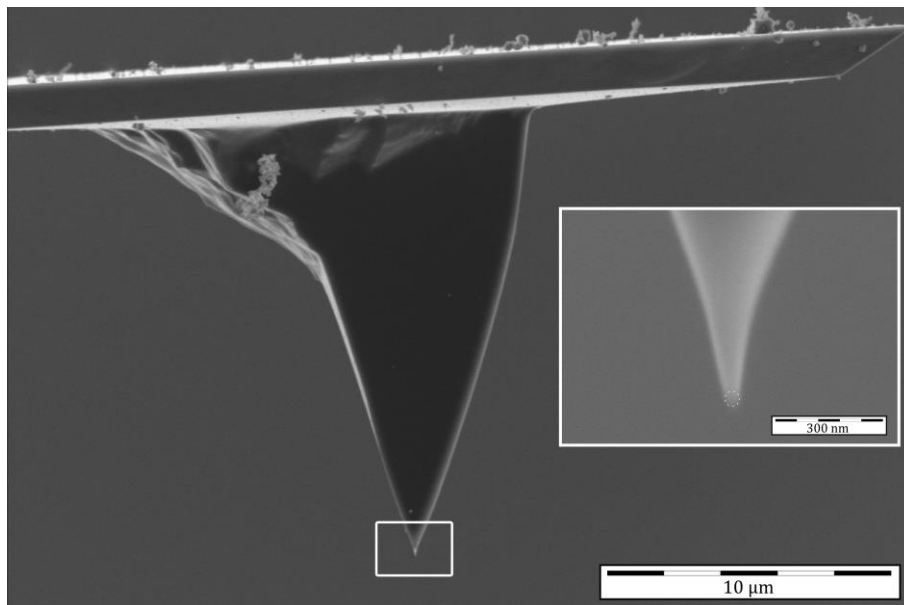


Abbildung A6: REM Aufnahme der Cantileverspitze im Anschluss an die Reibungsmessungen aus Abschnitt 5.1.4. Es sind keine Veränderungen der Cantileverspitze erkennbar. Der Spitzenradius (Inset) lässt sich aufgrund der schwierigen Abbildungsbedingungen als obere Abschätzung zu  $R = (21,1 \pm 2,1)$  nm bestimmen.

---

<sup>42</sup> Die REM-Aufnahmen wurden in Zusammenarbeit mit Torben Erichsen aus der Arbeitsgruppe von Cynthia A. Volkert am FEI Nano SEM des Instituts für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen aufgenommen.

## A.5 Temperaturabhängige Reibungsmessungen an der $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht

Im Rahmen der Masterarbeit des Autors [78] wurden unter anderem auch temperaturabhängige Reibungsmessungen im Temperaturbereich  $T = 110 \text{ K}, \dots, 300 \text{ K}$  an der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$  Probe aus Abschnitt 5.2 durchgeführt. Abbildung A7 zeigt die experimentellen Resultate der Arbeit, die mit einer Siliziumspitze bei einer Normalkraft  $F_N = 5 \text{ nN}$  aufgezeichnet wurden. Auch hier ist eine starke Änderung der Reibung für die Messreihe zu erkennen. Während die Interpretation in der damaligen Arbeit noch auf den Metall-Isolator Übergang der Probe zurückgeführt wurde, ist klar zu erkennen, dass der Anstieg in der Reibung dem von Schirmeisen et al. gemessenen Anstieg der Reibung zwischen einer Si-Spitze und Silizium stark ähnelt. Barel et al. [59] erklärten den Anstieg im Rahmen ihres Multikontakt-Modells durch die Bildung und das Reißen eines Ensembles von

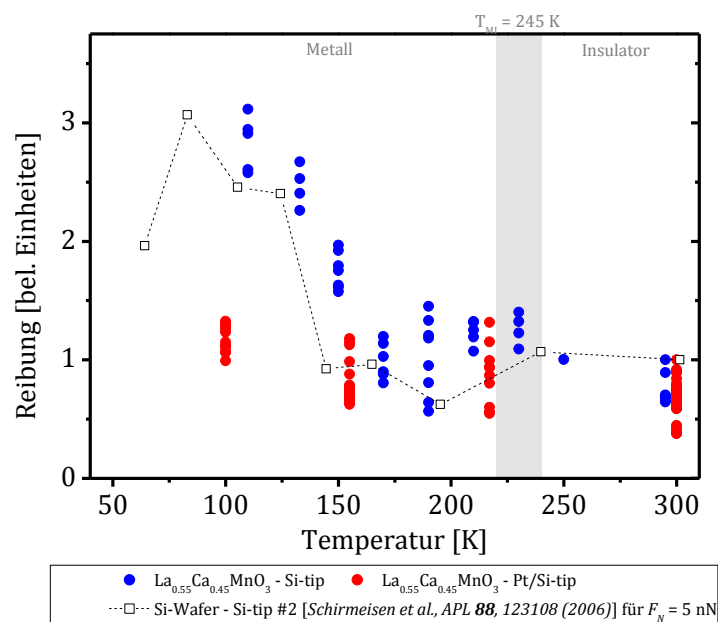


Abbildung A7: Reibung in Abhängigkeit der Temperatur für  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$  gemessen mit einer Si-Cantileverspitze, einer Pt-beschichteten Si-Cantileverspitze und experimentelle Daten für Silizium gemessen mit einer Si-Cantileverspitze von Schirmeisen et al. [39] umgerechnet auf die konstante Normalkraft  $F_N = 5 \text{ nN}$ . Die Reibungsdaten wurden auf die Raumtemperaturwerte normiert.

Nanokontakten. Diese konkurrierenden, thermisch aktivierten Prozesse weisen unterschiedliche Aktivierungsenergien auf, wodurch es bei tiefen Temperaturen zu einem Peak in der Reibung kommt. Dieses Verhalten wurde für eine breite Klasse an Materialien beobachtet [39,41,58]. Eine Ausnahme bildet dabei die Reibung zwischen einer Si-Spitze und Au(111) [41], da hier die Kontaktbildung von obigem Kontakt zwischen einer amorphen Spitze und einer harten Oberfläche abweicht. Aufgrund der hohen Mobilität der Oberflächenatome ist eher mit der Ausbildung eines metallischen Hals zwischen Spitze und Probe zu rechnen [41].

Kehrt man diesen Kontakt um, indem man die temperaturabhängige Reibungsmessung an der  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3:\text{MgO}$  Probe mit einer Pt-beschichteten Spitze wiederholt, ist keine Änderung der Reibung mehr zu beobachten. Unterstützt durch die Beobachtungen von Jon-Olaf Krisponeit [113] ist es wohl der sauerstoffdefizitären Oberflächendeckschicht geschuldet, die selbst bei niedrigen Temperaturen vorhanden und stark isolierend ist. Der Phasenübergang der Probe zeigt vermutlich auch durch die kleinen Verschiebungsfelder unter der Spitze (vgl. Abschnitt 6.3.2.2) keinen Einfluss, da die Spitze nur mit der sauerstoffdefizitären Schicht in Wechselwirkung tritt. Erst unter nanoskaligen Widerstandsschalten (vgl. Abschnitt 5.2) kann diese „durchbrochen“ und Änderungen in der Reibung beobachtet werden. Der Anstieg in der Reibung bei niedrigen Temperaturen in Abbildung A7 ist lediglich durch den Kontakteffekt bedingt

## Literaturverzeichnis

- [1] B. N. J. PERSSON: *Sliding Friction* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2000).
- [2] R. MABOUDIAN: *Surface Processes in MEMS Technology*, Surface Science Reports **30**, 207 (1998).
- [3] R. MABOUDIAN, W. R. ASHURST and C. CARRARO: *Self-Assembled Monolayers as Anti-Stiction Coating for MEMS: Characteristics and Recent Developments*, Sensors and Actuators A: Physical **82**, 219 (2000).
- [4] R. W. CARPICK: *Controlling Friction*, Science **313**, 184 (2006).
- [5] A. LIEBSCH, S. GONCALVES and M. KIWI: *Electronic versus Phononic Friction of Xenon on Silver*, Physical Review B **60**, 5034 (1999).
- [6] E. D. SMITH, M. O. ROBBINS and M. CIEPLAK: *Friction on Adsorbed Monolayers*, Physical Review B **54**, 8252 (1996).
- [7] E. MEYER, T. GYALOG, R. M. OVERNEY and K. DRANSFELD: *Nanoscience: Friction and Theology on the Nanometer Scale* (World Scientific Publishing, Singapore, 1998).
- [8] J. KRIM: *Friction and Energy Dissipation Mechanisms in Adsorbed Molecules and Molecularly Thin Films*, Advances in Physics **61**, 155 (2012).
- [9] J. Y. PARK and M. SALMERON: *Fundamental Aspects of Energy Dissipation in Friction*, Chemical Reviews **114**, 677 (2014).
- [10] J. KRIM: *Friction at the Atomic Scale*, Scientific American **275**, 74 (1996).
- [11] L. DA VINCI: *Codex Madrid I* (1495).
- [12] J. HEYMAN: *Coulomb's Memoir on Statics* (Imperial College Press & distributed by World Scientific Publishing, Singapore, 1997).
- [13] M. H. MÜSER, M. URBAKH and M. O. ROBBINS: "Statistical Mechanics of Static and Low-Velocity Kinetic Friction" in *Advances in Chemical Physics* (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2003), pp. 187–272.
- [14] BBC RADIO: *BBC SCIENCE SURVEY: Friction and How We Overcome It*, 26 (1950).
- [15] J. A. GREENWOOD: *Constriction Resistance and the Real Area of Contact*, British Journal of Applied Physics **17**, 1621 (1966).
- [16] F. P. BOWDEN, D. TABOR and E. H. FREITAG: *Reibung Und Schmierung Fester Körper* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1959).
- [17] H. HOLSCHER, A. SCHIRMEISEN and U. D. SCHWARZ: *Principles of Atomic Friction:*

- From Sticking Atoms to Superlubric Sliding*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **366**, 1383 (2008).
- [18] F. P. BOWDEN and D. TABOR: *The Friction and Lubrication of Solids*, Rev. ed. E (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, 2001).
- [19] E. GNECCO, R. PAWLAK, M. KISIEL, T. GLATZEL and E. MEYER: "Atomic Scale Friction Phenomena" in *Nanotribology and Nanomechanics*, edited by B. Bhushan, Part III (Springer International Publishing, Cham, 2017), pp. 519–548.
- [20] J. KRIM: "The Atomic-Scale Origins of Friction" in *Tribology Workshops, Maine August '95* (Maine, 1995).
- [21] R. W. CARPICK and M. SALMERON: *Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy*, Chemical Reviews **97**, 1163 (1997).
- [22] I. SZLUFARSKA, M. CHANDROSS and R. W. CARPICK: *Recent Advances in Single-Asperity Nanotribology*, Journal of Physics D: Applied Physics **41**, 123001 (2008).
- [23] J. KRIM and R. CHIARELLO: *Sliding Friction Measurements of Molecularly Thin Films*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **9**, 2566 (1991).
- [24] J. KRIM: *Atomic-Scale Origins of Friction*, Langmuir **12**, 4564 (1996).
- [25] B. N. J. PERSSON and A. NITZAN: *Linear Sliding Friction: On the Origin of the Microscopic Friction for Xe on Silver*, Surface Science **367**, 261 (1996).
- [26] M. S. TOMASSONE, J. B. SOKOLOFF, A. WIDOM and J. KRIM: *Dominance of Phonon Friction for a Xenon Film on a Silver (111) Surface*, Physical Review Letters **79**, 4798 (1997).
- [27] A. DAYO, W. ALNASRALLAH and J. KRIM: *Superconductivity-Dependent Sliding Friction*, Physical Review Letters **80**, 1690 (1998).
- [28] E. S. TORRES, S. GONCALVES, C. SCHERER and M. KIWI: *Nanoscale Sliding Friction versus Commensuration Ratio: Molecular Dynamics Simulations*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **73**, 1 (2006).
- [29] L. PRANDTL: *Ein Gedankenmodell Zur Kinetischen Theorie Der Festen Körper*, ZAMM Zeitschrift Fur Angewandte Mathematik Und Mechanik **8**, (1928).
- [30] A. TOMLINSON: *A Molecular Theory of Friction*, Philosophical Magazine (1929).
- [31] Y. DONG, A. VADAKKEPATT and A. MARTINI: *Analytical Models for Atomic Friction*, Tribology Letters **44**, 367 (2011).
- [32] A. VANOSSI, N. MANINI, M. URBAKH, S. ZAPPERI and E. TOSATTI: *Colloquium: Modeling Friction: From Nanoscale to Mesoscale*, Reviews of Modern Physics

- 85**, 529 (2013).
- [33] C. M. MATE, G. M. MCCLELLAND, R. ERLANDSSON and S. CHIANG: *Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface*, Physical Review Letters **59**, 1942 (1987).
- [34] S. FUJISAWA, Y. SUGAWARA, S. ITO, S. MISHIMA, T. OKADA and S. MORITA: *The Two-Dimensional Stick-Slip Phenomenon with Atomic Resolution*, Nanotechnology **4**, 138 (1993).
- [35] L. HOWALD, E. MEYER, R. LÜTHI, H. HAEFKE, R. OVERNEY, H. RUDIN and H. J. GÜNTHERODT: *Multifunctional Probe Microscope for Facile Operation in Ultrahigh Vacuum*, Applied Physics Letters **63**, 117 (1993).
- [36] M. ENACHESCU, D. SCHLEEF, D. F. OGLETREE and M. SALMERON: *Integration of Point-Contact Microscopy and Atomic-Force Microscopy: Application to Characterization of graphite/Pt(111)*, Physical Review B **60**, 16913 (1999).
- [37] H. HÖLSCHER, D. EBELING and U. D. SCHWARZ: *Friction at Atomic-Scale Surface Steps: Experiment and Theory*, Physical Review Letters **101**, 246105 (2008).
- [38] R. PAWLAK, W. OUYANG, A. E. FILIPPOV, L. KALIKHMAN-RAZVOZOV, S. KAWAI, T. GLATZEL, E. GNECCO, A. BARATOFF, Q. ZHENG, O. HOD, M. URBAKH and E. MEYER: *Single-Molecule Tribology: Force Microscopy Manipulation of a Porphyrin Derivative on a Copper Surface*, ACS Nano **10**, 713 (2016).
- [39] A. SCHIRMEISEN, L. JANSEN, H. HÖLSCHER and H. FUCHS: *Temperature Dependence of Point Contact Friction on Silicon*, Applied Physics Letters **88**, (2006).
- [40] L. JANSEN, H. HÖLSCHER, H. FUCHS and A. SCHIRMEISEN: *Temperature Dependence of Atomic-Scale Stick-Slip Friction*, Physical Review Letters **104**, 1 (2010).
- [41] I. BAREL, M. URBAKH, L. JANSEN and A. SCHIRMEISEN: *Temperature Dependence of Friction at the Nanoscale: When the Unexpected Turns Normal*, Tribology Letters **39**, 311 (2010).
- [42] E. GNECCO, R. BENNEWITZ, T. GYALOG, C. LOPPACHER, M. BAMMERLIN, E. MEYER, H. GUNTHERODT and H. GÜNTHERODT: *Velocity Dependence of Atomic Friction*, Physical Review Letters **84**, 1172 (2000).
- [43] E. RIEDO, E. GNECCO, R. BENNEWITZ, E. MEYER and H. BRUNE: *Interaction Potential and Hopping Dynamics Governing Sliding Friction.*, Physical Review Letters **91**, 84502 (2003).
- [44] Y. SANG, M. DUBE and M. GRANT: *Thermal Effects on Atomic Friction.*, Physical Review Letters **87**, 174301 (2001).
- [45] S. Y. KRYLOV, K. B. JINESH, H. VALK, M. DIENWIEBEL and J. W. M. FRENKEN: *Thermally Induced Suppression of Friction at the Atomic Scale*, Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics **71**, 1 (2005).
- [46] T. KONTOROVA and J. FRENKEL: *On the Theory of Plastic Deformation and*

- Twining. II*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **8**, 1340 (1938).
- [47] O. M. BRAUN and Y. S. KIVSHAR: *The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications* (2004).
- [48] M. WEISS and F.-J. ELMER: *Dry Friction in the Frenkel-Kontorova-Tomlinson Model: Static Properties*, Physical Review B **53**, 7539 (1996).
- [49] M. WEISS and F.-J. ELMER: *Dry Friction in the Frenkel-Kontorova-Tomlinson Model: Dynamical Properties*, Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter **104**, 55 (1997).
- [50] O. PFEIFFER, C. LOPPACHER, C. WATTINGER, M. BAMMERLIN, U. GYSIN, M. GUGGISBERG, S. RAST, R. BENNEWITZ, E. MEYER and H. J. GÜNTHERODT: *Using Higher Flexural Modes in Non-Contact Force Microscopy*, Applied Surface Science **157**, 337 (2000).
- [51] E. GNECCO and E. MEYER: *Elements of Friction Theory and Nanotribology* (Cambridge University Press, Cambridge, 2015).
- [52] A. SOCOLIUC, R. BENNEWITZ, E. GNECCO and E. MEYER: *Transition from Stick-Slip to Continuous Sliding in Atomic Friction: Entering a New Regime of Ultralow Friction*, Physical Review Letters **92**, 134301 (2004).
- [53] M. H. MÜSER: *Velocity Dependence of Kinetic Friction in the Prandtl-Tomlinson Model*, Physical Review B **84**, 125419 (2011).
- [54] W. L. JOHNSON and K. SAMWER: *A Universal Criterion for Plastic Yielding of Metallic Glasses with a  $(T/T_g)^{2/3}$  Temperature Dependence*, Physical Review Letters **95**, 195501 (2005).
- [55] J. KURKIJÄRVI: *Intrinsic Fluctuations in a Superconducting Ring Closed with a Josephson Junction*, Physical Review B **6**, 832 (1972).
- [56] A. GARG: *Escape-Field Distribution for Escape from a Metastable Potential Well Subject to a Steadily Increasing Bias Field*, Physical Review B **51**, 15592 (1995).
- [57] B. N. J. PERSSON, O. ALBOHR, F. MANCOSU, V. PEVERI, V. N. SAMOILOV and I. M. SIVEBAEK: *On the Nature of the Static Friction, Kinetic Friction and Creep*, Wear **254**, 835 (2003).
- [58] X. ZHAO, S. R. PHILLPOT, W. G. SAWYER, S. B. SINNOTT and S. S. PERRY: *Transition from Thermal to Athermal Friction under Cryogenic Conditions*, Physical Review Letters **102**, 186102 (2009).
- [59] I. BAREL, M. URBAKH, L. JANSEN and A. SCHIRMEISEN: *Multibond Dynamics of Nanoscale Friction: The Role of Temperature*, Physical Review Letters **104**, 1 (2010).
- [60] B. PERSSON, E. TOSATTI, D. FUHRMANN, G. WITTE and C. WÖLL: *Low-Frequency Adsorbate Vibrational Relaxation and Sliding Friction*, Physical Review B **59**,

- 11777 (1999).
- [61] R. J. CANNARA, M. J. BRUKMAN, K. CIMATU, A. V. SUMANT, S. BALDELLI and R. W. CARPICK: *Nanoscale Friction Varied by Isotopic Shifting of Surface Vibrational Frequencies*, *Science* **318**, 780 (2007).
- [62] Y. MO, M. H. MÜSER and I. SZLUFARSKA: *Origin of the Isotope Effect on Solid Friction*, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **80**, 1 (2009).
- [63] B. C. STIPE, H. J. MAMIN, T. D. STOWE, T. W. KENNY and D. RUGAR: *Noncontact Friction and Force Fluctuations between Closely Spaced Bodies*, *Physical Review Letters* **87**, 96801 (2001).
- [64] S. KUEHN, R. F. LORING and J. A. MAROHN: *Dielectric Fluctuations and the Origins of Noncontact Friction*, *Physical Review Letters* **96**, 156103 (2006).
- [65] S. KUEHN, J. A. MAROHN and R. F. LORING: *Noncontact Dielectric Friction*, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 14525 (2006).
- [66] Y. QI, J. Y. PARK, B. L. M. HENDRIKSEN, D. F. OGLETREE and M. SALMERON: *Electronic Contribution to Friction on GaAs: An Atomic Force Microscope Study*, *Physical Review B* **77**, 184105 (2008).
- [67] M. PIERNO, L. BRUSCHI, G. FOIS, G. MISTURA, C. BORAGNO, F. B. DE MONGEOT and U. VALBUSA: *Nanofriction of Neon Films on Superconducting Lead*, *Physical Review Letters* **105**, 16102 (2010).
- [68] M. HIGHLAND and J. KRIM: *Superconductivity Dependent Friction of Water, Nitrogen, and Superheated He Films Adsorbed on Pb(111)*, *Physical Review Letters* **96**, 1 (2006).
- [69] M. KISIEL, E. GNECCO, U. GYSIN, L. MAROT, S. RAST and E. MEYER: *Suppression of Electronic Friction on Nb Films in the Superconducting State*, *Nature Materials* **10**, 119 (2011).
- [70] J. Y. PARK, D. F. OGLETREE, P. A. THIEL and M. SALMERON: *Electronic Control of Friction in Silicon Pn Junctions*, *Science* **313**, 186 (2006).
- [71] J. Y. PARK, Y. QI, D. F. OGLETREE, P. A. THIEL and M. SALMERON: *Influence of Carrier Density on the Friction Properties of Silicon Pn Junctions*, *Physical Review B* **76**, 64108 (2007).
- [72] J. H. KIM, D. FU, S. KWON, K. LIU, J. WU and J. Y. PARK: *Crossing Thermal Lubricity and Electronic Effects in Friction: Vanadium Dioxide under the Metal-Insulator Transition*, *Advanced Materials Interfaces* **3**, (2016).
- [73] I. ALTFEDER and J. KRIM: *Temperature Dependence of Nanoscale Friction for Fe on YBCO*, *Journal of Applied Physics* **111**, (2012).
- [74] R. VON HELMOLT, J. WECKER, B. HOLZAPFEL, L. SCHULTZ and K. SAMWER: *Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>x</sub> Ferromagnetic*



- Films*, Physical Review Letters **71**, 2331 (1993).
- [75] J. COEY, M. VIRET and S. VON MOLNAR: *Mixed-Valence Manganites*, Physics **48**, 167 (1999).
- [76] A. ASAMITSU, Y. TOMIOKA, H. KUWAHARA and Y. TOKURA: *Current Switching of Resistive States in Magnetoresistive Manganites*, Nature **388**, 1995 (1997).
- [77] E. DAGOTTO: *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer Series in Solid State Sciences **136**, 459 (2003).
- [78] H. SCHMIDT: Reibungsmessungen Mittels Lateralkraftmikroskopie Am AFM, Master Thesis, Georg-August-Universität Göttingen, 2013 - unveröffentlicht.
- [79] M. B. SALAMON and M. JAIME: *The Physics of Manganites: Structure and Transport*, Review of Modern Physics **73**, 583 (2001).
- [80] Y. TOKURA and Y. TOMIOKA: *Colossal Magnetoresistive Manganites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 1 (1999).
- [81] G. H. JONKER and J. H. VAN SANTEN: *Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Physica **16**, 337 (1950).
- [82] P. E. BLÖCHL: *Electronic Structure of Oxides (CRC 1073 Talk)* (Clausthal, 2014).
- [83] V. M. GOLDSCHMIDT: *Geochemische Verteilungsgesetze Der Elemente / Untersuchungen Über Bau Und Eigenschaften von Krystallen*, Skrifter Norske Videnskaps-Akademie Oslo, I. Mat. Nat. Kl. **8**, 156 (1926).
- [84] R. GROSS: "Der Kolossale Magnetowiderstandseffekt" in *Vorlesungsskript Spintronics* (2005), pp. 95–136.
- [85] J. B. GOODENOUGH: *Electronic Structure of CMR Manganites (Invited)*, Journal of Applied Physics **81**, 5330 (1997).
- [86] H. Y. HWANG, S.-W. CHEONG, P. G. RADAELLI, M. MAREZIO and B. BATLOGG: *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO<sub>3</sub>*, Physical Review Letters **75**, 914 (1995).
- [87] M. ESSELING: Grenzflächeneffekte in Manganatschichten, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2007.
- [88] Y. TOKURA: *Critical Features of Colossal Magnetoresistive Manganites*, Reports on Progress in Physics **69**, 797 (2006).
- [89] H. A. JAHN and E. TELLER: *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **161**, 220 (1937).
- [90] H. SAWADA, Y. MORIKAWA, K. TERAOKA and N. HAMADA: *Jahn-Teller Distortion and Magnetic Structures in LaMnO<sub>3</sub>*, Physical Review B **56**, 12154 (1997).
- [91] C. ZENER: *Interaction between the D Shells in the Transition Metals*, Physical Review **81**, 440 (1951).

- [92] C. ZENER: *Interaction between the D-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Physical Review **82**, 403 (1951).
- [93] H. ANDERSON, P.W.; HASEGAWA: *Considerations on Double Exchange*, Physical Review **100**, 675 (1955).
- [94] P.-G. DE GENNES: *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*, Physical Review **118**, 141 (1960).
- [95] A. J. MILLIS, P. B. LITTLEWOOD and B. I. SHRAIMAN: *Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review Letters **74**, 5144 (1995).
- [96] A. J. MILLIS, B. I. SHRAIMAN and R. MUELLER: *Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review Letters **77**, 175 (1996).
- [97] M. QUIJADA, J. CERNE, J. R. SIMPSON, H. D. DREW, K. H. AHN, A. J. MILLIS, R. SHREEKALA, R. RAMESH, M. RAJESWARI and T. VENKATESAN: *Optical Conductivity of Manganites: Crossover from Jahn-Teller Small Polaron to Coherent Transport in the Ferromagnetic State*, Physical Review B **58**, 16093 (1998).
- [98] S. G. KAPLAN, M. QUIJADA, H. D. DREW, D. B. TANNER, G. C. XIONG, R. RAMESH, C. KWON and T. VENKATESAN: *Optical Evidence for the Dynamic Jahn-Teller Effect in  $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* , Physical Review Letters **77**, 2081 (1996).
- [99] S. J. L. BILLINGE, R. G. DI FRANCESCO, G. H. KWEI, J. J. NEUMEIER and J. D. THOMPSON: *Direct Observation of Lattice Polaron Formation in the Local Structure of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Physical Review Letters **77**, 715 (1996).
- [100] A. J. MILLIS, R. MUELLER and B. I. SHRAIMAN: *Fermi-Liquid-to-Polaron Crossover. I. General Results*, Physical Review B **54**, 5389 (1996).
- [101] A. J. MILLIS, R. MUELLER and B. I. SHRAIMAN: *Fermi-Liquid-to-Polaron Crossover. II. Double Exchange and the Physics of Colossal Magnetoresistance*, Physical Review B **54**, 5405 (1996).
- [102] R. GROSS and A. MARX: *Festkörperphysik*, 1st ed. (München, 2012).
- [103] A. BHATTACHARYA and S. J. MAY: *Magnetic Oxide Heterostructures*, Annual Review of Materials Research **44**, 65 (2014).
- [104] M. IMADA, A. FUJIMORI and Y. TOKURA: *Metal-Insulator Transitions*, Reviews of Modern Physics **70**, 1039 (1998).
- [105] L. SUDHEENDRA, V. MOSHNYAGA and K. SAMWER: *Metal-insulator Transition and Colossal Magnetoresistance: Relevance of Electron-lattice Coupling and Electronic Phase Separation*, Contemporary Physics **48**, 349 (2007).
- [106] M. IMADA, A. FUJIMORI and Y. TOKURA: *Metal-Insulator Transitions*, Reviews of Modern Physics **70**, 1039 (1998).

- [107] C. KWON, M. C. ROBSON, K.-C. KIM, J. Y. GU, S. E. LOFLAND, S. M. BHAGAT, Z. TRAJANOVIC, M. RAJESWARI, T. VENKATESAN, A. R. KRATZ, R. D. GOMEZ and R. RAMESH: *Stress-Induced Effects in Epitaxial (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)MnO<sub>3</sub> Films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **172**, 229 (1997).
- [108] M. RINI, R. TOBEY, N. DEAN, J. ITATANI, Y. TOMIOKA, Y. TOKURA, R. W. SCHOENLEIN and A. CAVALLERI: *Control of the Electronic Phase of a Manganite by Mode-Selective Vibrational Excitation*, Nature **449**, 72 (2007).
- [109] S. Q. LIU, N. J. WU and A. IGNATIEV: *Electric-Pulse-Induced Reversible Resistance Change Effect in Magnetoresistive Films*, Applied Physics Letters **76**, 2749 (2000).
- [110] M. QUINTERO, P. LEVY, A. G. LEYVA and M. J. ROZENBERG: *Mechanism of Electric-Pulse-Induced Resistance Switching in Manganites*, Physical Review Letters **98**, 2 (2007).
- [111] A. SAWA, T. FUJII, M. KAWASAKI and Y. TOKURA: *Hysteretic Current-voltage Characteristics and Resistance Switching at a Rectifying Ti/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Interface*, Applied Physics Letters **85**, 4073 (2004).
- [112] J. O. KRISPONEIT, C. KALKERT, B. DAMASCHKE, V. MOSHNYAGA and K. SAMWER: *Nanoscale Resistance Switching in Manganite Thin Films: Sharp Voltage Threshold and Pulse-Width Dependence*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **82**, 1 (2010).
- [113] J.-O. KRISPONEIT: *Untersuchung Des Elektrischen Widerstandsschaltens Perowskitischer Manganatsysteme Auf Der Nanometerskala*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2011.
- [114] S. TSUI, A. BAIKALOV, J. CMAIDALKA, Y. Y. SUN, Y. Q. WANG, Y. Y. XUE, C. W. CHU, L. CHEN and A. J. JACOBSON: *Field-Induced Resistive Switching in Metal-Oxide Interfaces*, Applied Physics Letters **85**, 317 (2004).
- [115] A. BAIKALOV, Y. Q. WANG, B. SHEN, B. LORENZ, S. TSUI, Y. Y. SUN, Y. Y. XUE and C. W. CHU: *Field-Driven Hysteretic and Reversible Resistive Switch at the Ag-Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Interface*, Applied Physics Letters **83**, 957 (2003).
- [116] R. P. BORGES, W. GUICHARD, J. G. LUNNEY, J. M. D. COEY and F. OTT: *Magnetic and Electric "dead" layers in (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)MnO<sub>3</sub> Thin Films*, Journal of Applied Physics **89**, 3868 (2001).
- [117] H. L. JU, J. GOPALAKRISHNAN, J. L. PENG, Q. LI, G. C. XIONG, T. VENKATESAN and R. L. GREENE: *Dependence of Giant Magnetoresistance on Oxygen Stoichiometry and Magnetization in Polycrystalline La<sub>0.677</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>*, Physical Review B **51**, 6143 (1995).
- [118] M. J. ROZENBERG, I. H. INOUE and M. J. SÁNCHEZ: *Nonvolatile Memory with Multilevel Switching: A Basic Model*, Physical Review Letters **92**, 178302 (2004).

- [119] M. J. ROZENBERG, I. H. INOUE and M. J. SÁNCHEZ: *Strong Electron Correlation Effects in Nonvolatile Electronic Memory Devices*, Applied Physics Letters **88**, 33510 (2006).
- [120] C. JOOSS, J. HOFFMANN, J. FLADERER, M. EHRHARDT, T. BEETZ, L. WU and Y. ZHU: *Electric Pulse Induced Resistance Change Effect in Manganites due to Polaron Localization at the Metal-Oxide Interfacial Region*, Physical Review B **77**, 132409 (2008).
- [121] A. URUSHIBARA, Y. MORITOMO, T. ARIMA, A. ASAMITSU, G. KIDO and Y. TOKURA: *Insulator-Metal Transition and Giant Magnetoresistance in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>*, Physical Review B **51**, 14103 (1995).
- [122] J. HEMBERGER, A. KRIMMEL, T. KURZ, H.-A. KRUG VON NIDDA, V. Y. IVANOV, A. A. MUKHIN, A. M. BALBASHOV and A. LOIDL: *Structural, Magnetic, and Electrical Properties of Single-Crystalline La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.4 < x < 0.85)*, Physical Review B **66**, 94410 (2002).
- [123] S. W. CHEONG and H. Y. HWANG: "Ferromagnetism versus Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganites" in *Colossal Magneto-Resistive Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon und Breach Science Publishers, 2000), pp. 237–280.
- [124] P. SCHIFFER, A. P. RAMIREZ, W. BAO and S.-W. CHEONG: *Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>*, Physical Review Letters **75**, 3336 (1995).
- [125] V. MOSHNYAGA, I. KHOROSHUN, A. SIDORENKO, P. PETRENKO, A. WEIDINGER, M. ZEITLER, B. RAUSCHENBACH, R. TIDECKS and K. SAMWER: *Preparation of Rare-Earth Manganite-Oxide Thin Films by Metalorganic Aerosol Deposition Technique*, Applied Physics Letters **74**, 2842 (1999).
- [126] BRUKER: *Bruker AXS GmbH: D8 Advance Röntgen Diffraktometer Handbuch* (2001).
- [127] QUANTUM DESIGN: *Quantum Design: Physical Property Measurement System: Hardware Manual* (2004).
- [128] QUANTUM DESIGN: *Quantum Design: Magnetic Property Measurement System MPMS XL: Hardware Manual* (1996).
- [129] G. BINNIG and H. ROHRER: *Scanning Tunneling Microscopy*, Surface Science **126**, 236 (1982).
- [130] G. BINNIG, C. F. QUATE and C. GERBER: *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters **56**, 930 (1986).
- [131] E. MEYER, H. J. HUG and R. BENNEWITZ: *Scanning Probe Microscopy* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004).
- [132] G. BINNIG and H. ROHRER: *In Touch with Atoms*, Reviews of Modern Physics **71**,

- S324 (1999).
- [133] R. GARCÍA: *Dynamic Atomic Force Microscopy Methods* (2002).
- [134] D. RUGAR, H. J. MAMIN and P. GUETHNER: *Improved Fibre-Optic Interferometer for Atomic Force Microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2588 (1989).
- [135] R. KANEKO, S. OGUCHI, S. HARA, R. MATSUDA, T. OKADA, H. OGAWA and Y. NAKAMURA: *Atomic Force Microscope Coupled with an Optical Microscope*, *Ultramicroscopy* **42–44**, 1542 (1992).
- [136] G. MEYER and N. M. AMER: *Simultaneous Measurement of Lateral and Normal Forces with an Optical-Beam-Deflection Atomic Force Microscope*, *Applied Physics Letters* **57**, 2089 (1990).
- [137] O. MARTI, J. COLCHERO and J. MLYNEK: *Combined Scanning Force and Friction Microscopy of Mica*, *Nanotechnology* **1**, 141 (1990).
- [138] R. BENNEWITZ: “Friction Force Microscopy” in *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*, edited by E. Gnecco and E. Meyer (Springer International Publishing, Cham, 2015).
- [139] E. GNECCO, R. BENNEWITZ, T. GYALOG and E. MEYER: *Friction Experiments on the Nanometre Scale*, *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**, R619 (2001).
- [140] J. E. SADER, J. W. M. CHON and P. MULVANEY: *Calibration of Rectangular Atomic Force Microscope Cantilevers*, *Review of Scientific Instruments* **70**, 3967 (1999).
- [141] O. MARTI: “AFM Instrumentation and Tips” in *Handbook of Micro/Nano Tribology*, edited by B. Bhushan (CRC, Boca Raton, 1990), p. 291.
- [142] E. RIEDO, H. BRUNE, E. RIEDO and H. BRUNE: *Young Modulus Dependence of Nanoscopic Friction Coefficient in Hard Coatings*, *Young Modulus Dependence of Nanoscopic Friction Coefficient in Hard Coatings*, **1986**, 1 (2003).
- [143] R. J. CANNARA, M. J. BRUKMAN and R. W. CARPICK: *Cantilever Tilt Compensation for Variable-Load Atomic Force Microscopy*, *Review of Scientific Instruments* **76**, (2005).
- [144] Q. LIANG, O. K. C. TSUI, Y. XU, H. LI and X. XIAO: *Effect of C60 Molecular Rotation on Nanotribology*, *Physical Review Letters* **90**, 146102 (2003).
- [145] M. NONNENMACHER, M. P. O’BOYLE and H. K. WICKRAMASINGHE: *Kelvin Probe Force Microscopy*, *Applied Physics Letters* **58**, 2921 (1991).
- [146] J. M. R. WEAVER: *High Resolution Atomic Force Microscopy Potentiometry*, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **9**, 1559 (1991).
- [147] C. C. WILLIAMS: *Two-Dimensional Dopant Profiling by Scanning Capacitance Microscopy*, *Annual Review of Materials Science* **29**, 471 (1999).

- [148] NANOSENSORS: *Nanosensors PPP-CONTSCPt Data Sheet*, (2017).
- [149] B. M. LAW and F. RIEUTORD: *Electrostatic Forces in Atomic Force Microscopy*, Physical Review B **66**, 35402 (2002).
- [150] N. A. BURNHAM, R. J. COLTON and H. M. POLLOCK: *Interpretation of Force Curves in Force Microscopy*, Nanotechnology **4**, 64 (1993).
- [151] S. HUDLET, M. SAINT JEAN, C. GUTHMANN and J. BERGER: *Evaluation of the Capacitive Force between an Atomic Force Microscopy Tip and a Metallic Surface*, The European Physical Journal B **2**, 5 (1998).
- [152] M. JUNGBAUER: *Gestaltung Der Elektronischen Korrelationen in Auf Atomarer Skala*, Dissertation, Georg-August Universität Göttingen, 2016.
- [153] S. MACKE, S. BRUCK and E. GOERING: *ReMagX - X-Ray Magnetic Reflectivity Tool* (Stuttgart, 2010).
- [154] P. G. RADAELLI, G. IANNONE, M. MAREZIO, H. Y. HWANG, S. W. CHEONG, J. D. JORGENSEN and D. N. ARGYRIOU: *Structural Effects on the Magnetic and Transport Properties of Perovskite  $A_{1-x}A'_xMnO_3$* , Physical Review B **56**, 8265 (1997).
- [155] A. PALANISAMI, R. D. MERITHEW, M. B. WEISSMAN, M. P. WARUSAWITHANA, F. M. HESS and J. N. ECKSTEIN: *Small Conductance Fluctuations in a Second-Order Colossal Magnetoresistive Transition*, Physical Review B **66**, 1 (2002).
- [156] V. ŠTRBÍK, M. REIFFERS, E. DOBROČKA, J. ŠOLTÝS, M. ŠPANKOVÁ and Š. CHROMIK: *Epitaxial LSMO Thin Films with Correlation of Electrical and Magnetic Properties above 400 K*, Applied Surface Science **312**, 212 (2014).
- [157] C. K. BUENVIAJE, S.-R. GE, M. H. RAFAILOVICH and R. M. OVERNEY: *Atomic Force Microscopy Calibration Methods for Lateral Force, Elasticity, and Viscosity*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **522**, 187 (1996).
- [158] K. DENG and W. H. KO: *A Study of Static Friction between Silicon and Silicon Compounds*, Journal of Micromechanics and Microengineering **2**, 14 (1992).
- [159] J.-O. KRISPONEIT, C. KALKERT, B. DAMASCHKE, V. MOSHNYAGA and K. SAMWER: *Time-Resolved Resistive Switching on Manganite Surfaces: Creep and  $1/f\alpha$  Noise Signatures Indicate Pinning of Nanoscale Domains*, Physical Review B **87**, 121103 (2013).
- [160] *MicroMasch DPE17/AIBS DataSheet* (2014).
- [161] B. BHUSHAN: *Nanotribology and Nanomechanics*, Second Edi (Springer, Berlin, Heidelberg, 2011).
- [162] S. GRAFSTROM, M. NEITZERT, T. HAGEN, J. ACKERMANN, R. NEUMANN, O. PROBST and M. WORTGE: *The Role of Topography and Friction for the Image Contrast in Lateral Force Microscopy*, Nanotechnology **4**, 143 (1993).
- [163] S. Y. KRYLOV and J. W. M. FRENKEN: *Thermal Contact Delocalization in Atomic*

- Scale Friction: A Multitude of Friction Regimes*, New Journal of Physics **9**, (2007).
- [164] K. B. JINESH, S. Y. KRYLOV, H. VALK, M. DIENWIEBEL and J. W. M. FRENKEN: *Thermolubricity in Atomic-Scale Friction*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **78**, 1 (2008).
- [165] M. ENACHESCU, R. J. A VAN DEN OETELAAR, R. W. CARPICK, D. F. OGLETREE, C. F. J. FLIPSE and M. SALMERON: *Atomic Force Microscopy Study of an Ideally Hard Contact: The diamond(111) Tungsten Carbide Interface*, Physical Review Letters **81**, 1877 (1998).
- [166] J. Y. PARK, R. J. PHANEUF, D. F. OGLETREE and M. SALMERON: *Direct Measurement of Forces during Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Silicon Pn Junctions*, Applied Physics Letters **86**, 1 (2005).
- [167] N. W. ASHCROFT, N. MERMIN and D. WEI: *Festkörperphysik*, 2nd ed. (Cengage Learning, Inc, Ashcroft2001, 2001).
- [168] J. KRIM, P. YU and R. P. BEHRINGER: *Stick-Slip and the Transition to Steady Sliding in a 2D Granular Medium and a Fixed Particle Lattice*, Pure and Applied Geophysics **168**, 2259 (2011).
- [169] W. WESTERBURG, F. MARTIN, P. J. M. VAN BENTUM, J. A. A. J. PERENBOOM and G. JAKOB: *Charge-Carrier Density Collapse in La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films*, The European Physical Journal B **14**, 509 (2000).
- [170] B. N. . PERSSON and E. TOSATTI: *The Puzzling Collapse of Electronic Sliding Friction on a Superconductor Surface*, Surface Science **411**, L855 (1998).
- [171] M. J. CALDERON, L. BREY and F. GUINEA: *Surface Electronic Structure and Magnetic Properties of Doped Manganites*, Physical Review B **60**, 4 (1998).
- [172] C. BARTH and C. R. HENRY: *Surface Double Layer on (001) Surfaces of Alkali Halide Crystals: A Scanning Force Microscopy Study*, Physical Review Letters **98**, 136804 (2007).
- [173] A. BULDUM and S. CIRACI: *Atomic-Scale Study of Dry Sliding Friction*, Physical Review B **55**, 2606 (1997).
- [174] T. W. DARLING, A. MIGLIORI, E. G. MOSHOPOULOU, S. A TRUGMAN, J. J. NEUMEIER, J. L. SARRAO, A R. BISHOP and J. D. THOMPSON: *Measurement of the Elastic Tensor of a Single Crystal of La<sub>0.83</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> and Its Response to Magnetic Fields*, Physical Review B **57**, 5093 (1998).
- [175] HENRICH HERTZ: *Ueber Die Berührung Fester Elastischer Körper*, Journal Für Die Reine Und Angewandte Mathematik **92**, 156 (1882).
- [176] J.-L. MAURICE, F. PAILLOUX, A. BARTHÉLÉMY, O. DURAND, D. IMHOFF, R. LYONNET, A. ROCHER and J.-P. CONTOUR: *Strain Relaxation in the Epitaxy of La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> Grown by Pulsed-Laser Deposition on SrTiO<sub>3</sub> (001)*, Philosophical

- Magazine **83**, 3201 (2003).
- [177] J. J. WORTMAN and R. A. EVANS: *Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium*, **153**, (2009).
- [178] J. H. SO, J. R. GLADDEN, Y. F. HU, J. D. MAYNARD and Q. LI: *Measurements of Elastic Constants in Thin Films of Colossal Magnetoresistance Material*, Physical Review Letters **90**, 36103 (2003).
- [179] M. TALATI and P. K. JHA: *Pressure-Dependent Phonon Properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>*, Physical Review B **74**, 134406 (2006).
- [180] S. R. S. DE MELLO, M. E. H. M. DA COSTA, C. M. MENEZES, C. D. BOEIRA, F. L. FREIRE JR, F. ALVAREZ and C. A. FIGUEROA: *On the Phonon Dissipation Contribution to Nanoscale Friction by Direct Contact*, Scientific Reports **7**, 3242 (2017).
- [181] F. BRAUN, J. VON DELFT, D. C. RALPH and M. TINKHAM: *Paramagnetic Breakdown of Superconductivity in Ultrasmall Metallic Grains*, Phys. Rev. Lett. **79**, 921 (1997).
- [182] W. A. GRIFFITH and V. PRAKASH: *Integrating Field Observations and Fracture Mechanics Models to Constrain Seismic Source Parameters for Ancient Earthquakes*, Geology **43**, 763 (2015).
- [183] E. BAYART, I. SVETLIZKY and J. FINEBERG: *Fracture Mechanics Determine the Lengths of Interface Ruptures That Mediate Frictional Motion*, Nature Physics **12**, 166 (2016).
- [184] A. BYLINSKII, D. GANGLOFF, I. COUNTS and V. VULETIĆ: *Observation of Aubry-Type Transition in Finite Atom Chains via Friction*, Nature Materials **15**, 717 (2016).
- [185] A. RAY and T. K. DEY: *Thermal Conductivity of La<sub>0.67</sub>(Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0, 0.5, 1) and La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.07</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Pellets between 10 and 300 K*, Solid State Communications **126**, 147 (2003).
- [186] J. COHN, J. NEUMEIER, C. POPOVICIU, K. MCCLELLAN and T. LEVENTOURI: *Local Lattice Distortions and Thermal Transport in Perovskite Manganites*, Physical Review B **56**, R8495 (1997).
- [187] M. IKEBE, H. FUJISHIRO and Y. KONNO: *Anomalous Phonon-Spin Scattering in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>*, Journal of the Physical Society of Japan **67**, 1083 (1998).
- [188] M. MASCHEK, D. LAMAGO, J. P. CASTELLAN, A. BOSAK, D. REZNIK and F. WEBER: *Polaronic Metal Phases in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Uncovered by Inelastic Neutron and X-Ray Scattering*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **93**, 1 (2016).
- [189] Y. CHEN, B. G. UELAND, J. W. LYNN, G. L. BYCHKOV, S. N. BARILO and Y. M. MUKOVSKII: *Polaron Formation in the Optimally Doped Ferromagnetic Manganites La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **78**, 1 (2008).



- [190] N. MANNELLA, A. ROSENHAHN, C. H. BOOTH, S. MARCHESINI, B. S. MUN, S. H. YANG, K. IBRAHIM, Y. TOMIOKA and C. S. FADLEY: *Direct Observation of High-Temperature Polaronic Behavior in Colossal Magnetoresistive Manganites*, Physical Review Letters **92**, 166401 (2004).
- [191] N. MANNELLA, A. ROSENHAHN, M. WATANABE, B. SELL, A. NAMBU, S. RITCHEY, E. ARENHOLZ, A. YOUNG, Y. TOMIOKA and C. S. FADLEY: *Temperature-Dependent X-Ray Absorption Spectroscopy of Colossal Magnetoresistive Perovskites*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **71**, 1 (2005).
- [192] D. REZNIK and W. REICHARDT: *Phonon Mechanism of the Ferromagnetic Transition in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , arXiv **0312368v1**, 3 (2003).
- [193] M. N. ILIEV and M. V. ABRASHEV: *Raman Phonons and Raman Jahn Teller Bands in Perovskite like Manganites*, Journal of Raman Spectroscopy **32**, 805 (2001).
- [194] P. BJÖRNSSON, M. RÜBHAUSEN, J. BÄCKSTRÖM, M. KÄLL, S. ERIKSSON, J. ERIKSEN and L. BÖRJESSON: *Lattice and Charge Excitations in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review B **61**, 1193 (2000).
- [195] Y. H. REN, M. TRIGO, R. MERLIN, V. ADYAM and Q. LI: *Generation and Detection of Coherent Longitudinal Acoustic Phonons in the  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  Thin Films by Femtosecond Light Pulses*, Applied Physics Letters **90**, 1 (2007).
- [196] A. P. RAMIREZ, P. SCHIFFER, S.-W. CHEONG, C. H. CHEN, W. BAO, T. T. M. PALSTRA, P. L. GAMMEL, D. J. BISHOP and B. ZEGARSKI: *Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Physical Review Letters **76**, 3188 (1996).
- [197] J. SAWATZKY: *Reibung Am Phasenübergang Einer VO<sub>2</sub> Dünnschicht-Probe*, Master Thesis, Georg-August-Universität Göttingen, 2017 - unveröffentlicht.
- [198] W. DENK and D. W. POHL: *Local Electrical Dissipation Imaged by Scanning Force Microscopy*, Applied Physics Letters **59**, 2171 (1991).
- [199] I. DOROFEYEV, H. FUCHS, G. WENNING and B. GOTSMANN: *Brownian Motion of Microscopic Solids under the Action of Fluctuating Electromagnetic Fields*, Phys. Rev. Lett. **83**, 2402 (1999).
- [200] V. PFAHL, M. K. PHANI, M. BÜCHSENSCHÜTZ-GÖBELER, A. KUMAR, V. MOSHNYAGA, W. ARNOLD and K. SAMWER: *Conduction Electrons as Dissipation Channel in Friction Experiments at the Metal-Metal Transition of LSMO Measured by Contact-Resonance Atomic Force Microscopy*, Applied Physics Letters **110**, 1 (2017).
- [201] K. L. JOHNSON: *Contact Mechanics*, Journal of the American Chemical Society **37**, 1 (1985).
- [202] OMICRON NANOTECHNOLOGY: *VT Beam Deflection AFM User's Guide* (2000).
- [203] P. EGBERTS and R. CARPICK: *Friction at the Atomic Scale*, Physics **6**, 102 (2013).
- [204] R. WIESENDANGER: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge

- University Press, Cambridge, 1994).
- [205] Y. S. ZHOU, Y. LIU, G. ZHU, Z. LIN, C. PAN and Q. JING: *In Situ Quantitative Study of Nanoscale Triboelectrification and Patterning*, Nano Letters **13**, 2771 (2013).
- [206] I. BAREL, M. URBAKH, L. JANSEN and A. SCHIRMEISEN: *Unexpected Temperature and Velocity Dependencies of Atomic-Scale Stick-Slip Friction*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **84**, 1 (2011).
- [207] C. PETZOLD, A. CARON and R. BENNEWITZ: "Vortrag: Tip Damage Increases Adhesive Forces and Pull-Off Distances in Force Spectroscopy" in *The International Conference on Understanding and Controlling Nano and Mesoscale Friction: June 22-26 2015, Istanbul, Turkey* (2015).
- [208] C. HARTINGER, F. MAYR, A. LOIDL and T. KOPP: *Polaronic Excitations in Colossal Magnetoresistance Manganite Films*, Physical Review B **73**, 1 (2006).
- [209] B. J. BRISCOE and A. C. SMITH: *The Interfacial Shear Strength of Molybdenum Disulfide and Graphite Films*, ASLE Transactions **25**, 349 (1982).

## Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich all denjenigen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung die erfolgreiche Entwicklung dieser Arbeit gefördert haben.

Allen voran möchte ich Prof. Dr. Cynthia Volkert meinen ganz besonderen Dank für das intensive Betreuungsverhältnis und die Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit aussprechen. Sie hatte trotz ihres vollen Terminkalenders immer ein offenes Ohr für mich und die zahlreichen Diskussionen mit ihr haben mich an den entscheidenden Stellen immer wieder voran gebracht.

Mein herzlicher Dank richtet sich auch an Prof. Dr. Konrad Samwer, der nicht nur das Koreferat dieser Arbeit übernommen hat, sondern auch während der gesamten Zeit in vielen Diskussionen zu ihrer Entwicklung beigetragen hat.

Prof. Dr. Vasily Moshnyaga und seiner Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die Herstellung und Charakterisierung der hervorragenden Dünnschicht-Manganat Proben, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Auch er war stets bereit neue Ergebnisse zu diskutieren. Dafür möchte ich ihm herzlich danken.

Dr. Friedrich Güthoff gilt mein Dank für die viele Fachsimpelei über Vakuumanlagen und die Rasterkraftmikroskopie und dafür, dass er mir den Zugang zu Prof. Dr. Götz Eckolds VT-AFM ermöglicht hat. Prof. Dr. Götz Eckold danke ich an dieser Stelle für die Möglichkeit es zu nutzen.

Ohne Uta Filippich und ihre herzliche Art, wäre diese Arbeit sicher nicht so gelungen. Ihr danke ich für ihre hervorragende Unterstützung in allen technischen Belangen rund um die Caesar-Anlage von ganzem Herzen. Mein Dank gilt außerdem den Technikern des Instituts für Materialphysik, insbesondere Tobias Schulz, der stets spontan und tatkräftig zur Seite stand, wenn ich kurzfristig Bauteile anpassen musste.

Weiterhin gilt mein Dank Torben Erichsen, der während der gesamten Zeit nicht nur ein guter Bürokollege und treuer Kaffeetrinker-Komplize war, sondern auch ein sehr guter und geschätzter Freund ist. Ich danke ihm für sein offenes Ohr für alle kleinen und großen Sorgen, die vielen Ratschläge und unzähligen Unternehmungen abseits der Universität.

Natürlich danke ich auch meinem zweiten Bürokollegen Björn Pfeiffer, der es stets zu einem Vergnügen machte mit ihm das Büro zu teilen. Allen anderen, nicht namentlich aufgeführten Mitglieder der Nano-Gruppe und dem Institut für Materialphysik bin ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre dankbar.

Christine Borchers schulde ich meinen Dank für das kurzfristige Korrekturlesen dieser Arbeit. Ihre Anmerkungen haben zur Verbesserung dieser Arbeit beigetragen. Zudem möchte ich mich bei Dr. Richard Vink, Dr. Jon-Olaf Krisponeit, Prof. Dr. Christian Jooss, Prof. Dr. Walter Arnold und Dr. Bernd Damaschke für ihren Beitrag in Form von ergiebigen Diskussionen bedanken.

Zahlreiche, anregende Diskussionen konnte ich auch während der jährlichen Konferenzen mit der Nanotribologie-Community führen, die im Rahmen der MP1303 COST Action organisiert wurden. Mein Dank gilt euch allen, insbesondere Andras Vernes, Astrid de Wijn und Jacqueline Krim für die fachlichen Diskussionen in familiärer Atmosphäre, die diese Arbeit mit vorantrieben.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte mir nicht nur die Teilnahme an den Konferenzen, sondern hat auch diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 1073 Projekt A01 finanziert, wofür ich mich an dieser Stelle auch bedanken möchte.

Meiner Mutter, Helga Schmidt, danke ich von ganzem Herzen. Ihre liebevolle Unterstützung in allen Lebenslagen, gab mir stets Rückhalt und hat mir das schreiben dieser Arbeit erst ermöglicht.

Der wohl größte Dank geht an meine Freundin Stella Wanzel. Ihre warmherzige, *gluglelige* Art und ihre Liebe gaben mir täglich Kraft.

Göttingen, im Dezember 2017

## **Lebenslauf**

In der elektronischen Ausführung der Dissertation ist der Lebenslauf des Autors nicht verfügbar.

