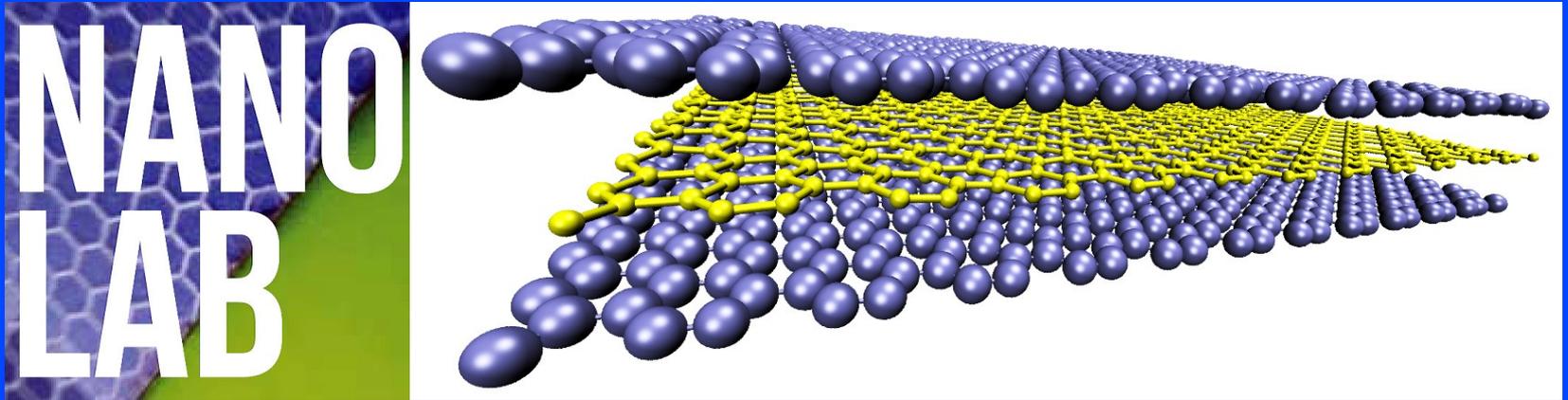


Nanotribologia

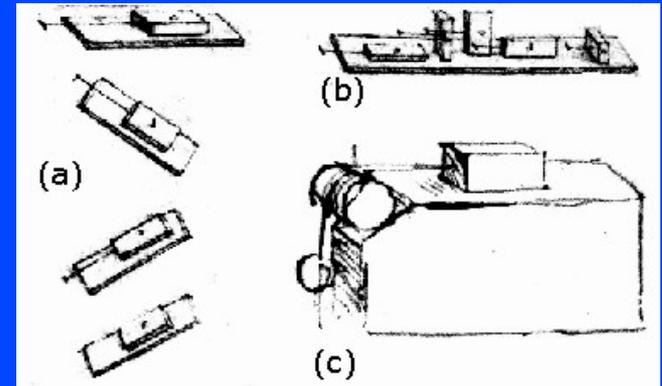


Andrea Vanossi

*International School for Advanced Studies (SISSA)
& CNR-IOM DEMOCRITOS Simulation Center
Trieste - Italy*

Sommario

- ✓ Introduzione
- ✓ Le leggi fenomenologiche
- ✓ Verso la scala microscopica
- ✓ Nuove tecniche sperimentali
- ✓ Un meccanismo atomistico: il modello di Tomlinson
- ✓ Alcuni approcci teorico/computazionali
- ✓ Esempi di modellazione
- ✓ Un'applicazione: i Sistemi MicroElettroMeccanici (MEMS)



Introduzione

Nel 1966 Peter Jost, chairman di un gruppo di ingegneri esperti in problemi di lubrificazione, pubblica il "Department of Education and Science Report", dove viene introdotto e definito il termine "tribologia".

La parola *tribologia* deriva dal greco “Τριβος” (*tribos*) che significa 'strofinare', letteralmente sarebbe dunque la scienza dello ‘strofinamento’.

Tuttavia, essa contempla studi sull’adesione, la formazione dei contatti, l’usura, le fratture, la plasticità, la lubrificazione, l’indentazione meccanica... e, ovviamente, l’attrito

Oggigiorno, la *tribologia* è senza dubbio un vasto campo *interdisciplinare*.

"No screaming guitars, no gym shoes, no car races. Without friction Michael Schumacher would be a lame nobody, Moses Kiptanui a sliding clown and Jimmy Hendrix would not have been a genius musician."

Comprendere i processi dissipativi che avvengono all'interfaccia di due superfici in moto relativo è cruciale:

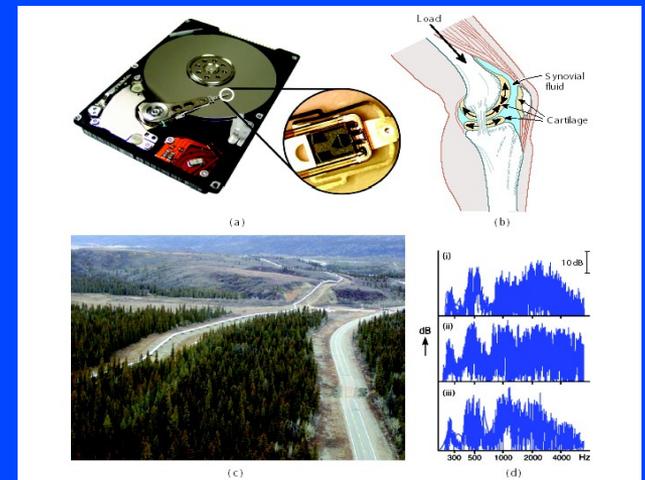
- sia da un punto di vista della ricerca *fondamentale e applicativa*;
- sia da un punto di vista più strettamente *tecnologico*.

Stime recenti mostrano che la perdita economica, nei soli USA, dovuta a problemi di natura tribologica ammonta a diverse *centinaia di miliardi di dollari* l'anno.

I fenomeni tribologici avvengono su un *range di scale spaziali e temporali amplissimo...*

...ma forse è a partire dalle scale microscopiche che va ricercata la comprensione dei meccanismi e processi fondamentali coinvolti.

Fino al 1980 l'attrito era considerato *dirty physics*. Lo studio alla micro/nano scala ha certamente aperto nuove prospettive d'indagine.



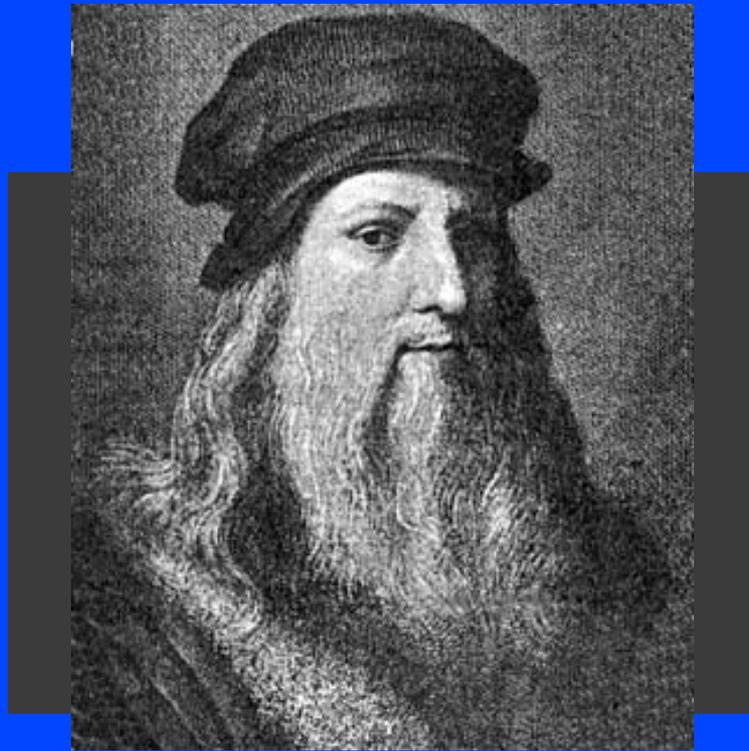
Le leggi macroscopiche dell'attrito

Da un punto di vista classico (*macroscopico*), il fenomeno dell'attrito è riassunto nelle leggi fenomenologiche dovute a da Vinci (1452-1519), Amontons (1663-1705), Eulero (1707-1783) e Coulomb (1736-1806):

L'attrito è:

- *indipendente dall'area di contatto;*
- *proporzionale al carico normale applicato;*
- *indipendente dalla velocità di scorrimento.*

E' fondamentale ricordare che queste sono *leggi puramente empiriche*; situazioni in cui non vengono rispettate non implicano quindi alcuna violazione di principi fisici fondamentali.



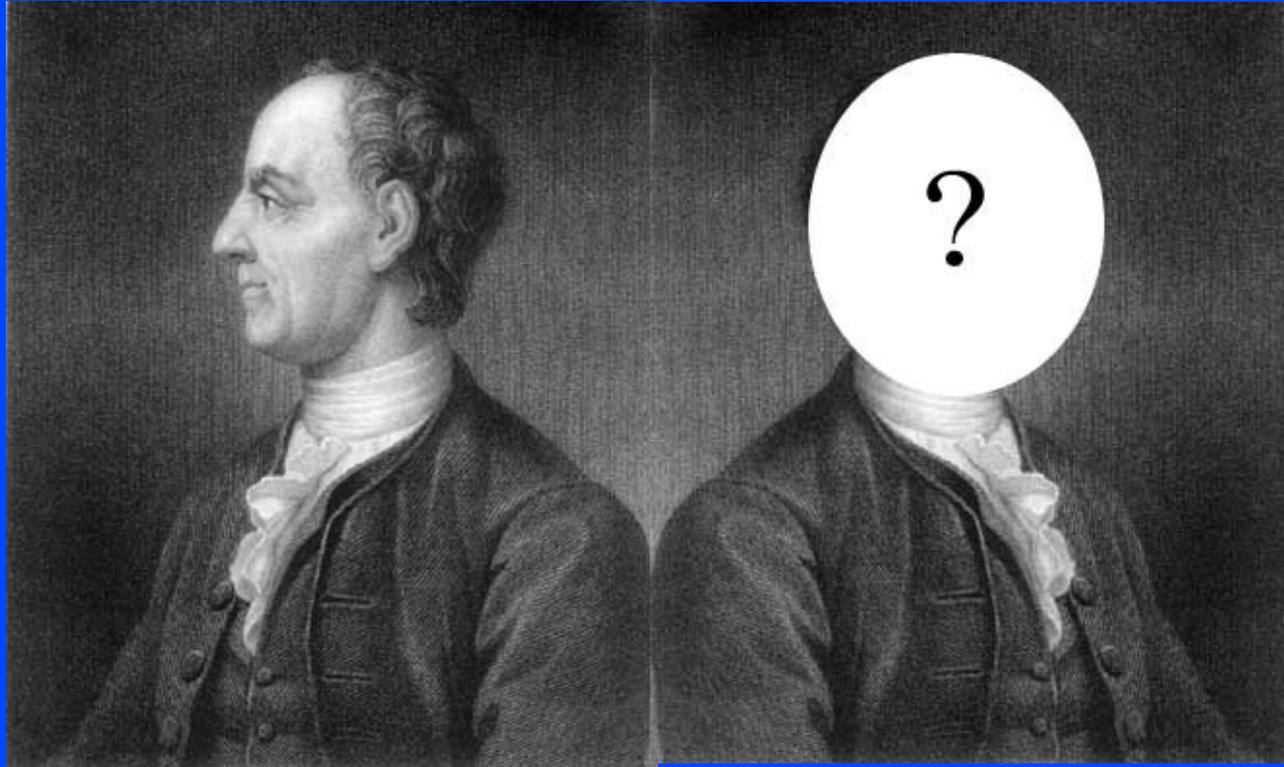
...intuitivamente ci si aspetterebbe una proporzionalità all'area di contatto...

Questo paradosso è stato risolto da Bowden e Tabor (~1950), distinguendo tra *area reale di contatto* e *area geometrica (visibile) di contatto*.

La prima è soltanto una piccola frazione della seconda.

Gli esperimenti conducono infatti alla conclusione che *l'attrito è proporzionale all'area reale di contatto*.

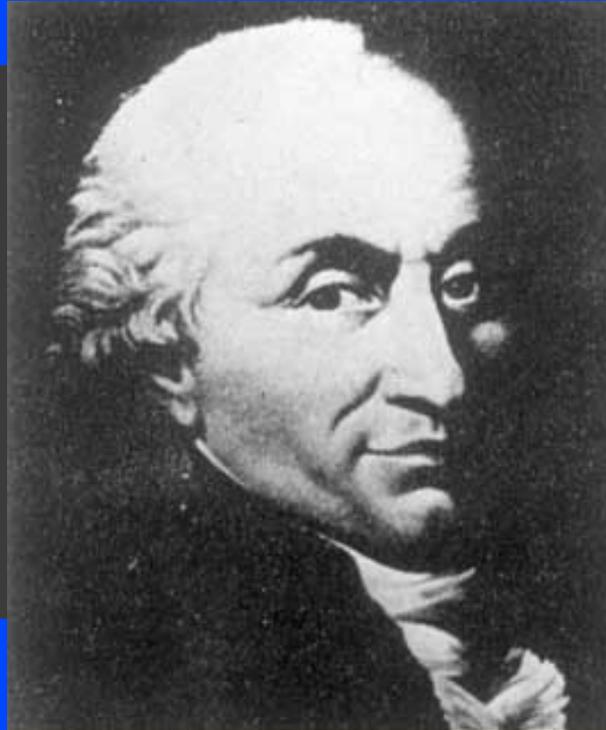
La legge di Eulero e Amontons



L'attrito e' proporzionale al carico applicato.



La legge di Coulomb



L'attrito è indipendente dalla velocità.



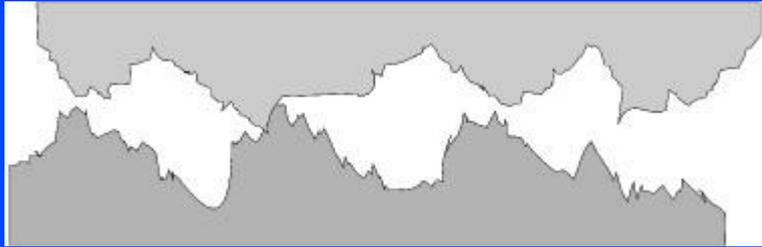
...ma alle scale molecolari...

...si osservano spesso *comportamenti profondamente diversi da quelli propri dei sistemi macroscopici* (e.g., solidi possono scorrere l'uno sull'altro con meno attrito dei fluidi, fluidi sottili possono comportarsi come solidi, ecc.). Inoltre, se, macroscopicamente, l'attrito sembra essere inevitabile, ciò potrebbe non essere più vero nel nanomondo.

Una delle *sfide aperte della nanotribologia* è quella di correlare le differenti scale di lunghezza per arrivare a spiegare le proprietà macroscopicamente osservate in termini dei meccanismi atomistici in gioco.

Verso la scala microscopica

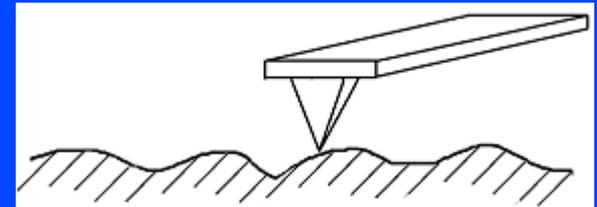
Per comprendere la natura dei processi tribologici, è necessario studiare i meccanismi e le dinamiche a livello atomistico.



Persino superfici piatte su scala millimetrica presentano asperità microscopiche:
i.e., la superficie è *rugosa (rough)*.

In generale, dunque, il contatto avviene attraverso *molteplici asperità* microscopiche

Così, da lungo tempo si è riconosciuta l'importanza di studiare i contatti di *singola asperità* al fine di caratterizzare le proprietà nanomeccaniche e nanotribologiche di superfici e interfacce.



...uno sguardo microscopico...





Gerd Binnig



Heinrich Rohrer

Stockholm 1986, Nobel Prize in Physics for the development of the scanning tunneling microscopy (STM).

L'affermazione in particolare delle microscopie a scansione (STM, AFM/FFM, etc.) e la proliferazione di avanzate tecniche computazionali, hanno portato a studi sistematici e ad alta risoluzione delle proprietà d'interfaccia.

L'insieme di queste innovazioni sperimentali, tecnologiche e metodologiche ha portato alla definizione del nuovo campo della

micro/nanotribologia

che si occupa dello studio sperimentale e teorico dei fenomeni di interfaccia, dalla scala atomica/molecolare a quella microscopica, quali adesione, attrito, scratching, usura, boundary lubrication , ecc..

Differenze tra macrotribologia convenzionale e micro/nanotribologia:

Macrotribology

Large Mass
Heavy Load



Wear
(*inevitable*)

Bulk material

Micro/nanotribology

Small Mass
Light Load

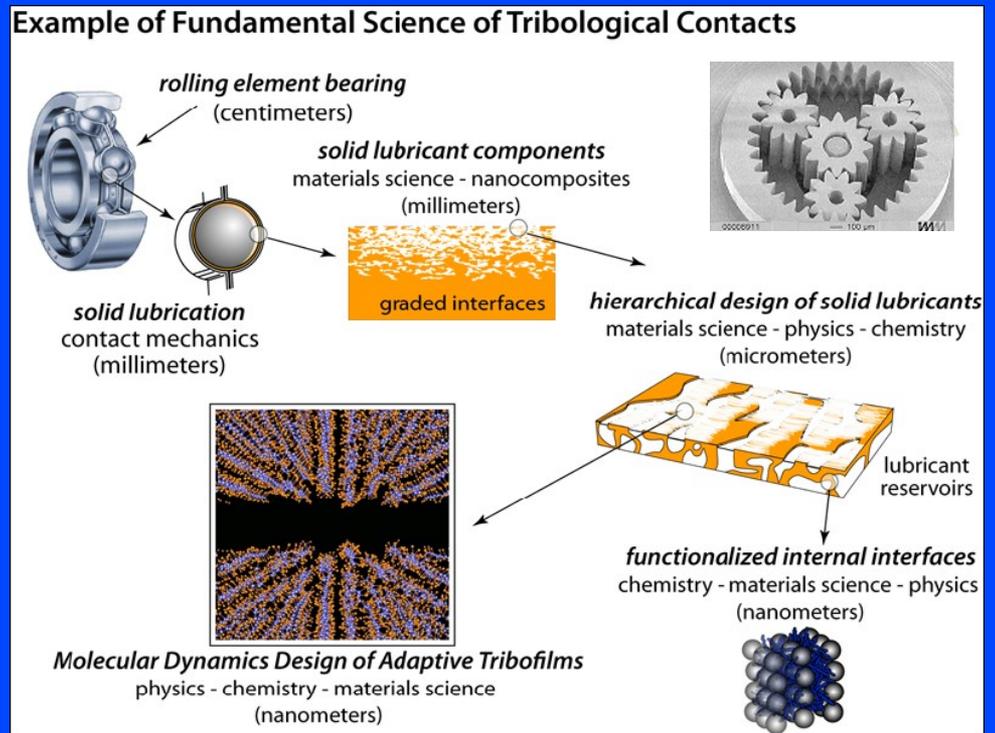


Wear
(*few atomic layers*)

Surface

Perché è importante?

- ◆ per approfondire la conoscenza di base dei meccanismi superficiali e di interfaccia alle scale microscopiche;

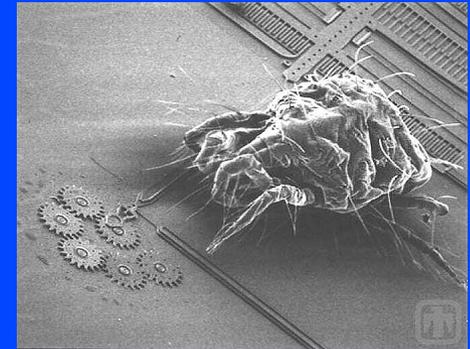


- ◆ per analizzare fenomeni di interfaccia in micro/nano sistemi, e.g., magnetic storage system, micro-electromechanical systems, altre applicazioni nanotecnologiche e industriali;

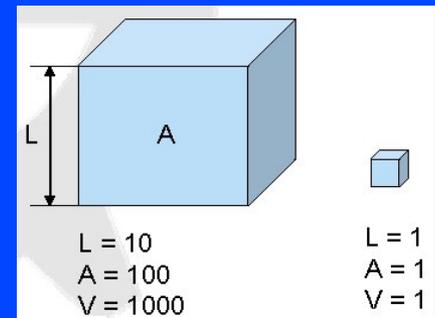
- ◆ per colmare il gap di conoscenze tra macro- e micro/nano-mondo, legando più strettamente la basic science e l'advanced engineering.

...inoltre esiste un effetto di scala...

Nei dispositivi tecnologici (e.g., MEMS), varie forze responsabili del loro funzionamento scalano con le dimensioni del device.



Quando la lunghezza lineare di un device decresce da 1mm a 1 μm , l'area decresce di un fattore pari a un milione e il volume di un fattore pari a un miliardo.



Quindi le forze 'resistive' come l'attrito, l'adesione, la tensione superficiale, ecc., che sono proporzionali all'area, decrescono mille volte di meno di quelle proporzionali al volume (e.g., gravitazione).

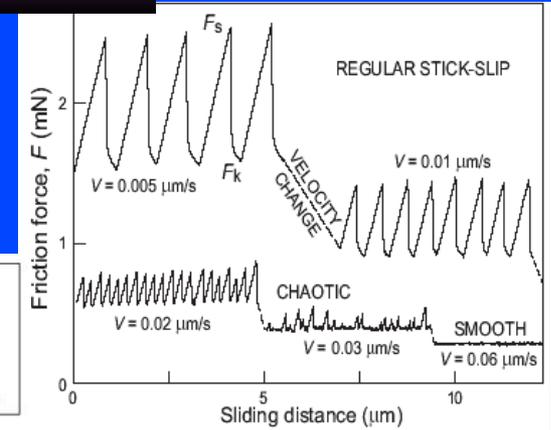
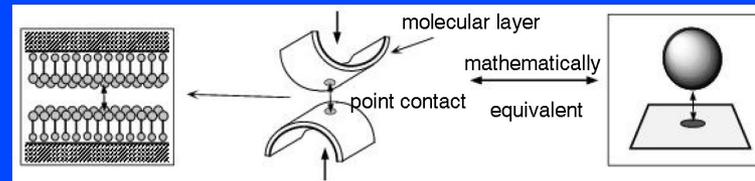


A causa di questo scaling, differenti fenomeni dominano nel micro/nanomondo.

Nuove tecniche sperimentali

➤ Surface Force Apparatus (SFA)

(*rca*: 10-40 μm , *nl*: 10-100 mN, *sv*: 0.001-100 $\mu\text{m/s}$)



➤ Scanning Tunneling Microscope (STM)

(used for atomic-scale imaging)

➤ Atomic and Friction Force Microscope (AFM/FFM/LFM)

(*rca*: 0.05-0.5 nm, *nl*: 0.1-500 nN, *sv*: 0.02-2 $\mu\text{m/s}$)

...

* *rca*: radius of contact area

nl: normal load

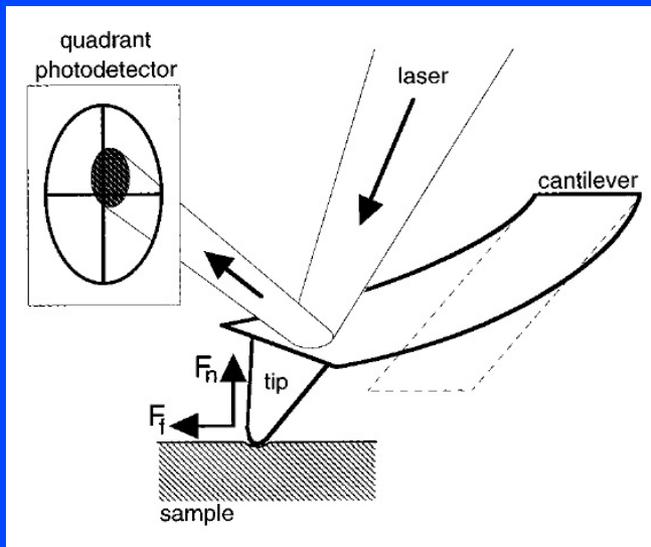
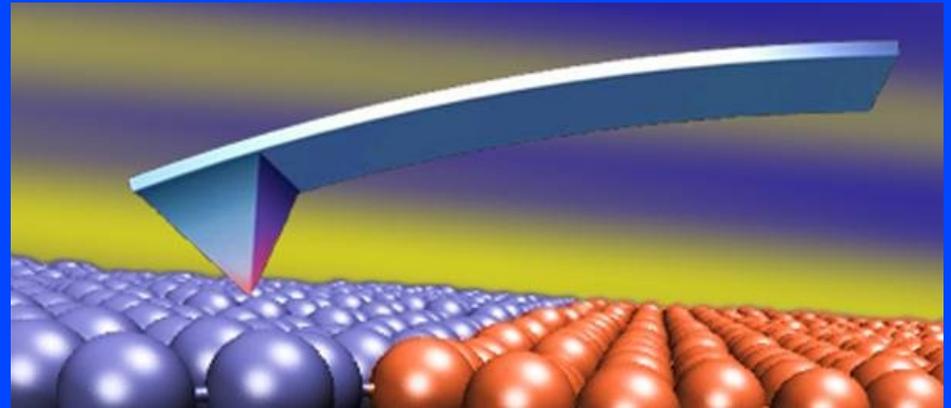
sv: sliding velocity

Altre tecniche:

◆ Quartz Crystal Microbalance

AFM/FFM

Invece di misurare la corrente di tunneling (STM), il microscopio a forza atomica AFM (sviluppato da Binnig e collaboratori) rileva, con risoluzione atomica, la forza tra una tip nanometrica e una superficie.

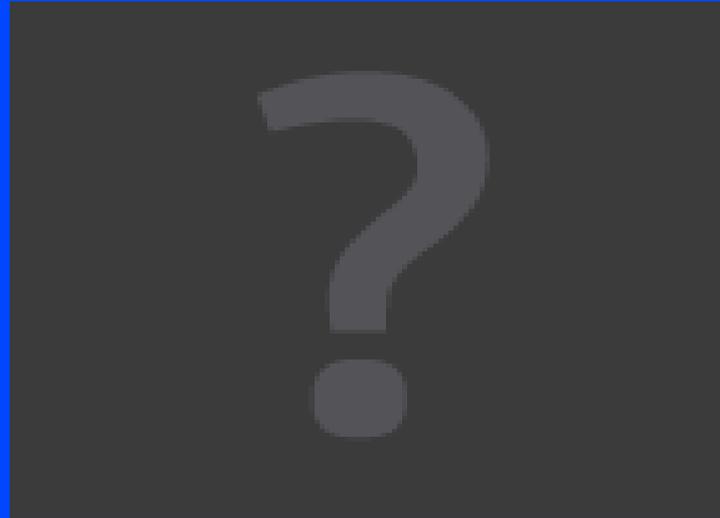


La tip attaccata ad un cantilever (microleva) scansiona sistematicamente linea per linea la superficie.

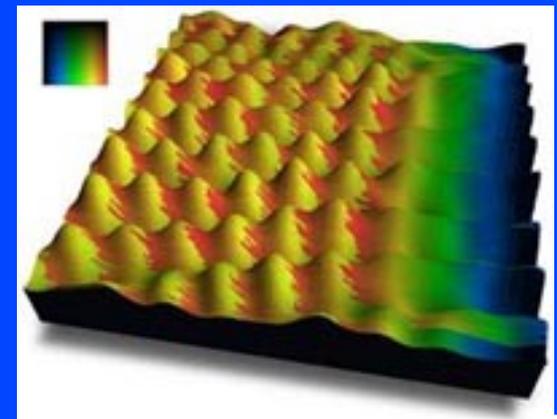
Il cantilever si flette per l'interazione tip-superficie.

Il moto della tip è rilevato attraverso un metodo di deflessione laser mediante un photodetector

In una tipica situazione sperimentale, sia la forza normale (topografia) sia quella laterale (attrito) tra tip e superficie vengono simultaneamente misurate.



2.5 x 2.5 nm immagine simultanea di topografia e attrito di grafite pirolitica (HOPG). I bumps rappresentano la corrugazione topografica atomica, mentre la scala di colori riflette la forza laterale (attrito) percepita dalla tip. La direzione di scansione è da destra a sinistra.

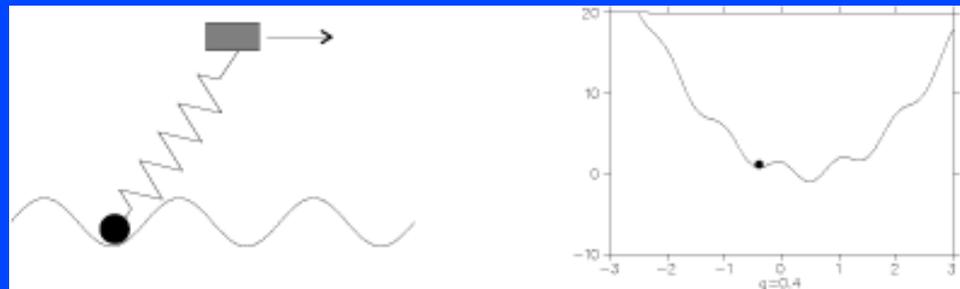
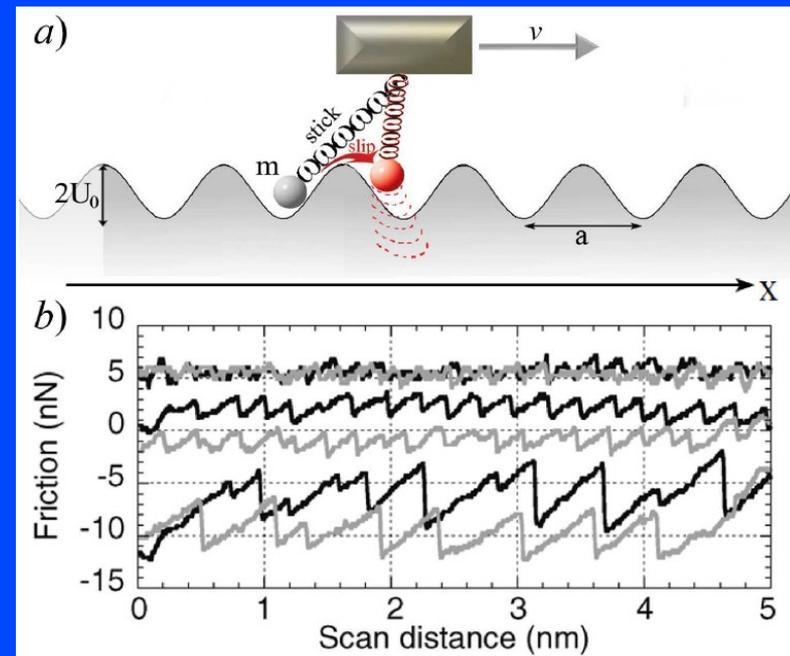


Un meccanismo atomistico: il modello di Tomlinson

✓ Qualitativamente, alcuni meccanismi in gioco nell'attrito atomistico trovano interpretazione nell'ambito di un semplice modello 'meccanico' proposto dal fisico britannico *G. A. Tomlinson* nel 1929.

La *non adiabaticità meccanica* è il concetto fisico alla base del meccanismo dissipativo proposto da Tomlinson.

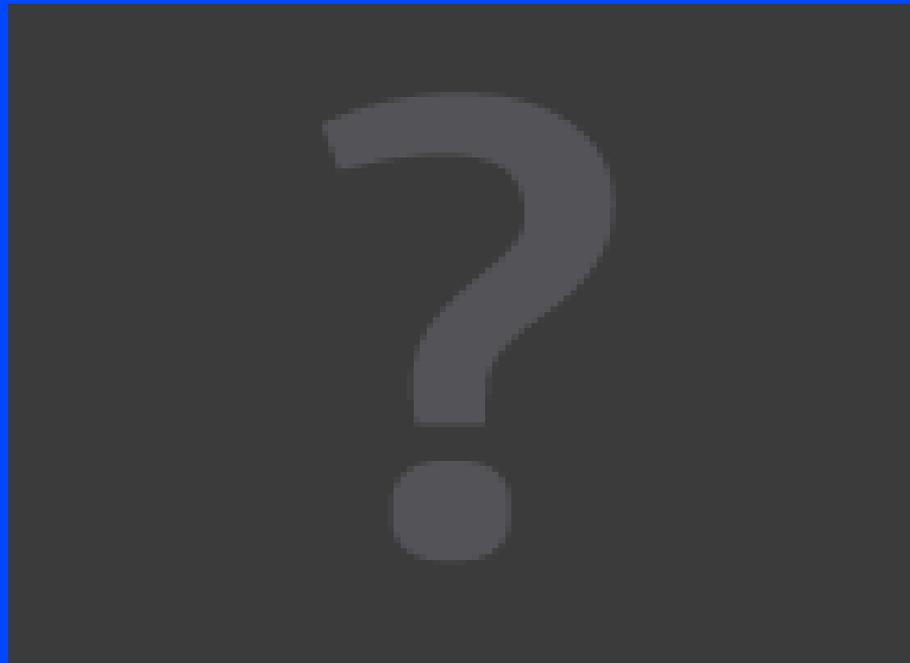
Quando la tip (l'atomo) è trascinata sulla superficie (il potenziale periodico) attraverso il cantilever (la molla), per alcune posizioni del supporto la coordinata della tip può diventare instabile e si verifica uno slip improvviso accompagnato da dissipazione energetica. Generalmente è impossibile trascinare la tip in modo totalmente controllato, o in altre parole, la tip non riesce a seguire il supporto adiabaticamente.



Nel nanoattrito la dimensionalità del sistema gioca un ruolo cruciale.

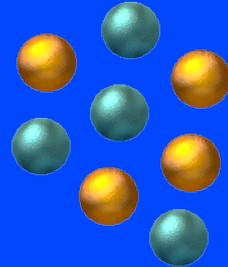
In 2D, per esempio, il meccanismo di Tomlinson diviene molto più complesso. La tip può ora seguire traiettorie differenti rispetto al supporto.

The Tomlinson movie



Alcuni approcci teorico/computazionali

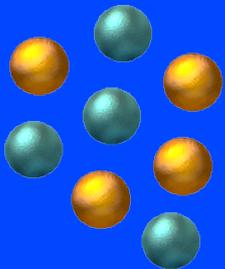
✓ Molti approcci teorici ai problemi del contatto su scala macroscopica sono basati sulle *teorie del continuo* (Hertz, Johnson-Kendall-Roberts, Derjaguin-Muller-Toporov, Maugis-Dugdale, etc.).

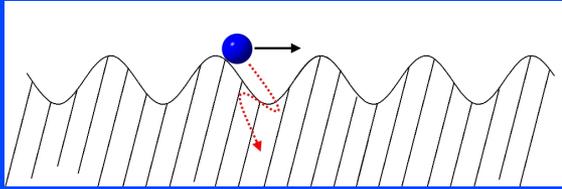


✓ Tuttavia, la meccanica del continuo non è spesso uno strumento d'indagine adeguato al ridursi delle dimensioni del contatto. Gli effetti della natura discreta (molecolare e atomistica) della materia emergono inevitabilmente alla nanoscala.

✓ Simultaneamente allo svilupparsi di tecniche sperimentali innovative (AFM/FFM, SFA, QCM, etc.), metodi teorici avanzati si sono andati raffinando per affrontare gli studi atomistici .

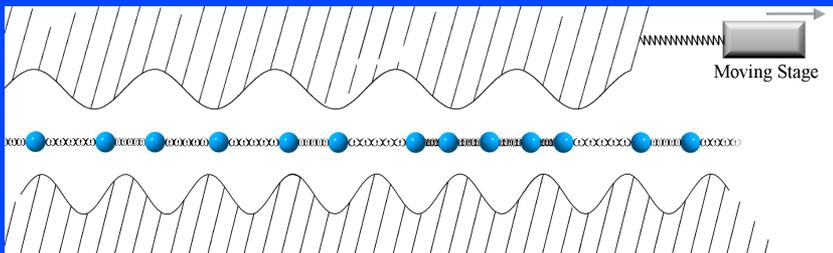
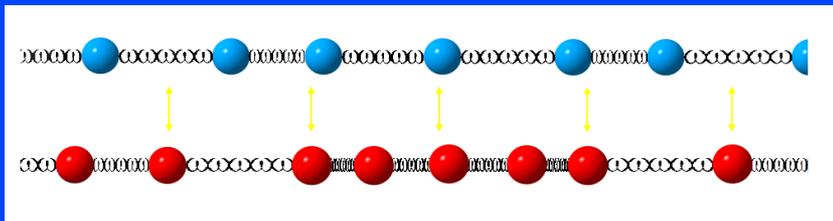
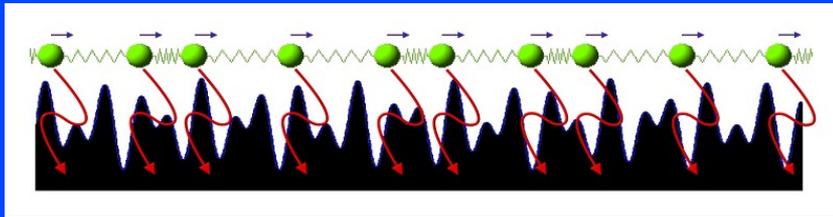
✓ Questi approcci includono l'implementazione di modelli (semi)analitici, di simulazioni di dinamica molecolare estesa, e di tecniche ibride multiscala.





Modelli discreti a bassa dimensionalità (1D & 2D)

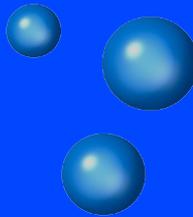
(e.g., Risken, Frenkel-Kontorova,
Tomlinson, Burridge-Knopoff, etc.)



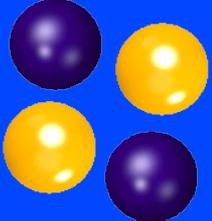
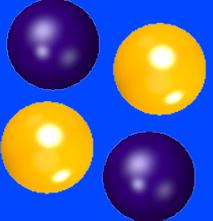
Esempio di equazione:

$$m\ddot{x}_i + \eta\dot{x}_i + \sum_{j \neq i} \frac{\partial V(x_i - x_j)}{\partial x_j} + \frac{\partial U(x_i)}{\partial x_i} = F,$$

Approccio analitico
+
Simulazione Numerica



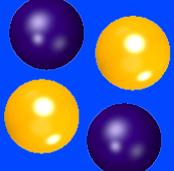
Sorprendentemente efficienti:
incommensurabilità,
dimensionalità e geometria,
superlubricità,
transizioni dinamiche, ecc.



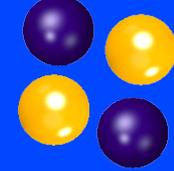
Simulazioni 3D di Dinamica Molecolare (MD)

- ✓ Le simulazioni al computer giocano un ruolo fondamentale in nanotribologia: consentono di realizzare ‘esperimenti’ numerici controllati, dove la geometria, le condizioni di driving, le interazioni del sistema possono essere variate a ‘piacere’ per esplorare il loro effetto su attrito, adesione, lubrificazione e usura.

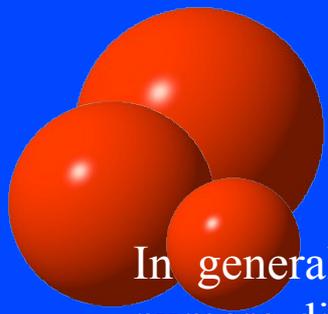
- ✓ Sebbene non sia ancora possibile trattare interamente il range di scale spaziali e temporali che concorrono a determinare il coefficiente di attrito dei materiali, le simulazioni numeriche hanno permesso di comprendere molti aspetti di questo campo di ricerca (l’origine microscopica dell’attrito statico e dinamico, il comportamento dei regimi di boundary lubrication, la correlazione tra geometria molecolare del contatto e risposta tribologica, ecc..)



La sostanza del metodo è immediata



- ✦ definizione dei *potenziali di interazione* [as simple as ideal spring constants, or inter-atomic Morse and Lennard-Jones types, or embedded-atom method, reactive Brenner potentials, or even DFT-derived interactions];
- ✦ valutazione delle corrispondenti *forze*;
- ✦ definizione della *geometria del sistema* e delle *condizioni al contorno*;
- ✦ assegnazione delle *condizioni iniziali* (coordinate e velocità delle particelle);
- ✦ *integrazione delle equazioni differenziali del moto* [la dinamica (time-evolution) di N (~ migliaia o più) atoms nello spazio delle fasi è simulata con elevata risoluzione spaziale e temporale];
- ✦ *calcolo delle grandezze fisiche di interesse* (e.g., attraverso opportune medie statistiche): attrito statico e dinamico, velocità medie, lavoro, flusso di calore, funzioni di correlazione, ecc..
- ✦ *determinazione dei regimi dinamici, delle transizioni tra essi e della loro relazione con il dettaglio della dinamica atomistica delle particelle*



...just a matter of time: un problema pratico!

In generale, il peso computazionale di una simulazione aumenta linearmente con il numero di particelle N e il numero di time-steps d'integrazione M .

I prefattori crescono inoltre rapidamente con la complessità delle interazioni.

Il time-step scelto deve essere piccolo ($\sim 2\%$) paragonato al periodo dei moti più rapidi del sistema, e dunque la simulazione deve essere sufficientemente lunga (M grande) per ottenere una buona statistica dei modi lenti del sistema (che sono spesso quelli sperimentalmente osservabili e fisicamente più significativi).

Grazie allo sviluppo hardware/software, il size delle simulazioni si è continuamente esteso, rimanendo tuttavia relativamente limitato (in largest simulations $N \times M \sim 10^{12}$).

Esempio:

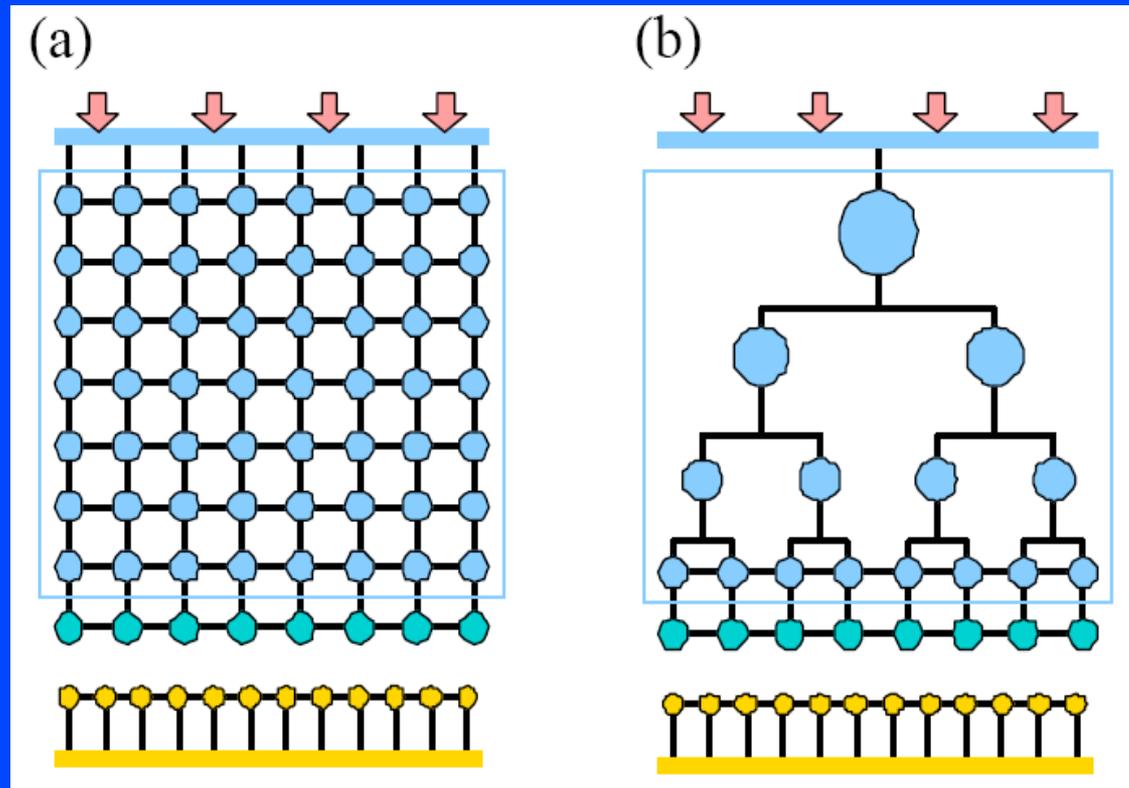
Una regione cubica di 10^6 atomi ($l \sim 50\text{nm}$) \rightarrow ragionevole per simulare una tip AFM, un apparato SFA in boundary lubrication, o un contatto nanometrico di singola asperità,

tuttavia

10^6 time steps sono ~ 10 ns \rightarrow i.e., molto meno dei tipici tempi sperimentali.

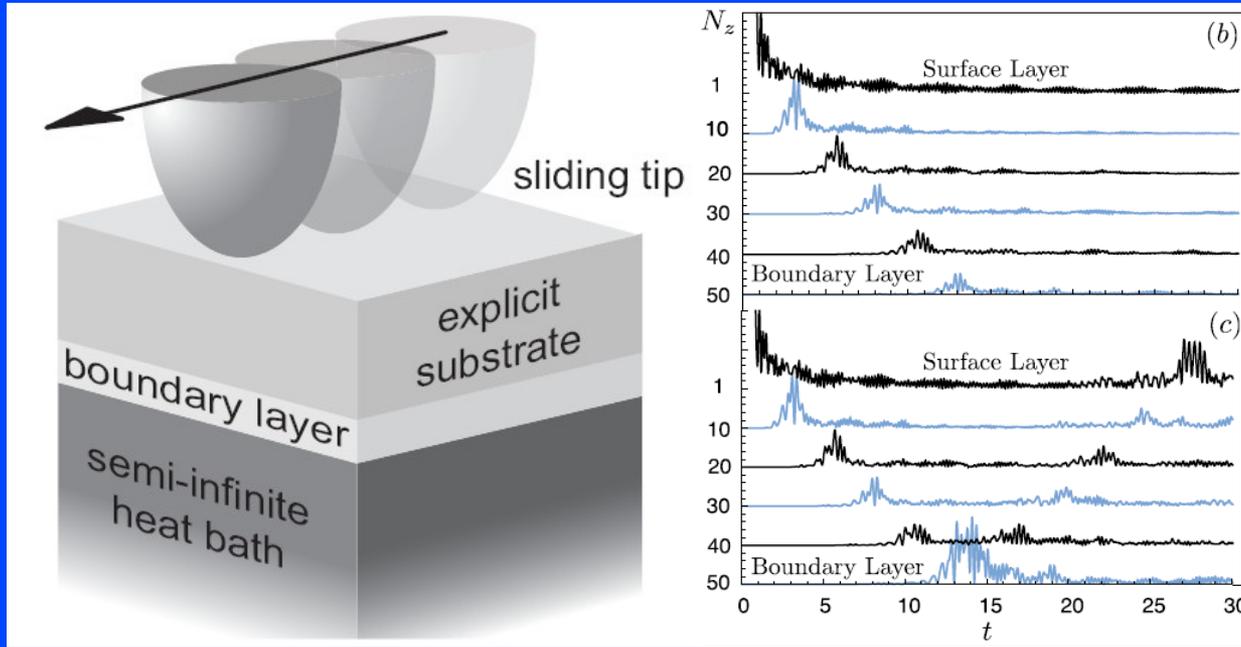


Multiscale molecular dynamics



Struttura schematica di un modello multiscala del contatto. (a) Rappresentazione interamente atomistica. (b) Rappresentazione ‘coarse-grained’ multiscala dove nel solido in (a) vengono rimpiazzati gruppi di atomi con ‘atomi’ più grandi man mano ci si allontana dall’interfaccia in studio.

...l'aumento di temperatura: i termostati!



Il lavoro compiuto nella dinamica è da ultimo trasformato in calore; la temperatura del sistema (finito) crescerebbe dunque indefinitamente senza un meccanismo predisposto a rimuovere il calore generato.



Nessun
Termostato



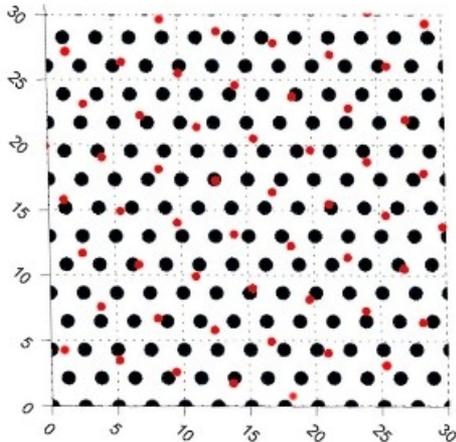
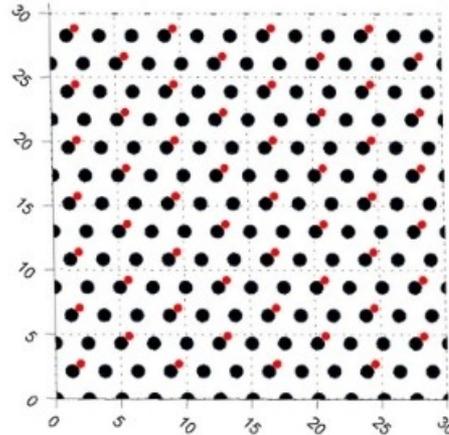
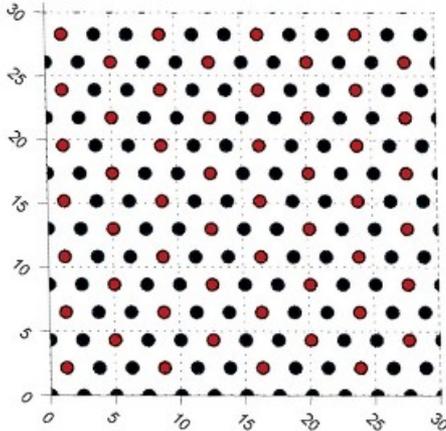
Termostato applicato



Stick-Slip atomico

...alcuni esempi di modellazione...

Ruolo della geometria d'interfaccia: dallo *Stick-Slip* alla *Superlubricità*

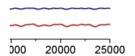


Fase Commensurata

Fase Incommensurata

- Reticolo superiore
- Reticolo inferiore

Superlubricity
measured



000 20000 25000

interfaccia,
ne per
altamente
probabilità
asi nullo

(*superlubricità*).

Evidenza sperimentale

Gruppo di J.W.M. Frenken
(The Netherlands)

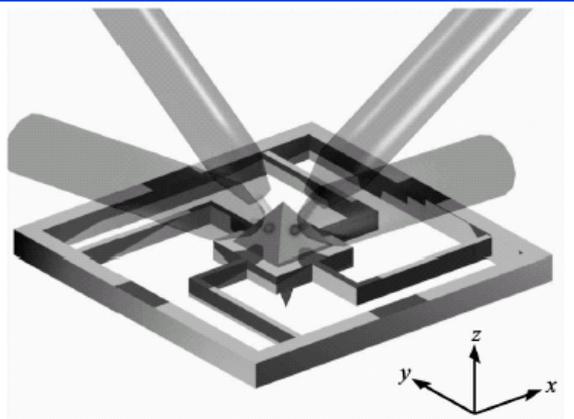
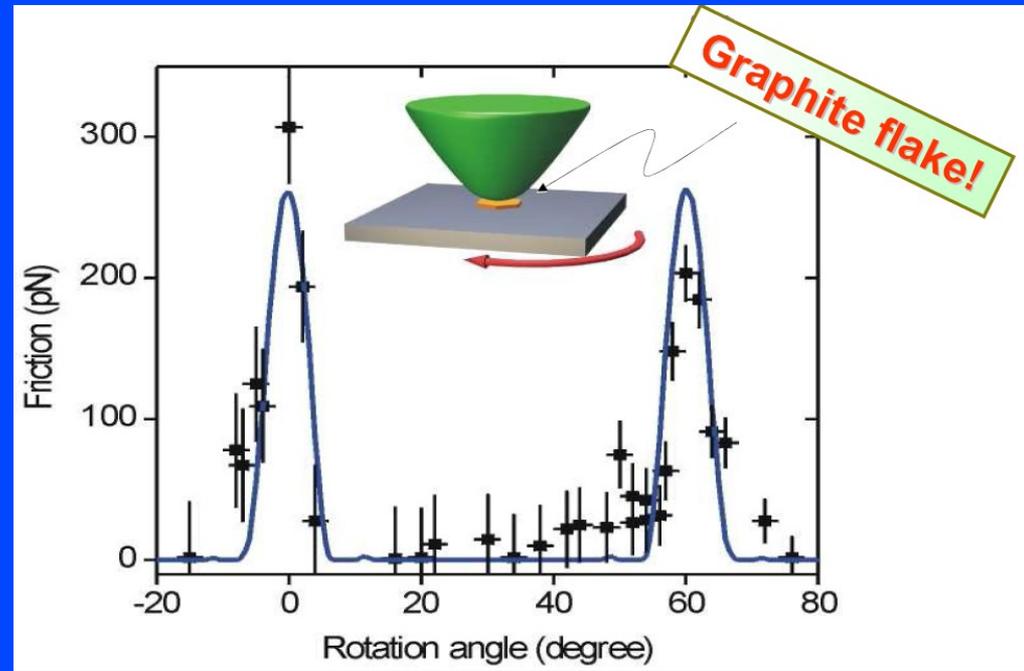


FIG. 1. Model of the microfabricated silicon Tribolver together with the four glass fibers that are used to detect the three-dimensional motion of the scanning tip. Four legs, placed symmetrically around a central pyramid (which acts as the mirrors for the interferometers), form a set of equally sensitive springs in the X and Y directions. The tungsten tip, which is pointing down, is mounted in a hole in the pyramid.



Solo gli angoli vicino a 0 e 60 gradi evidenziano un attrito elevato a causa della commensurabilità dei 2 reticoli.

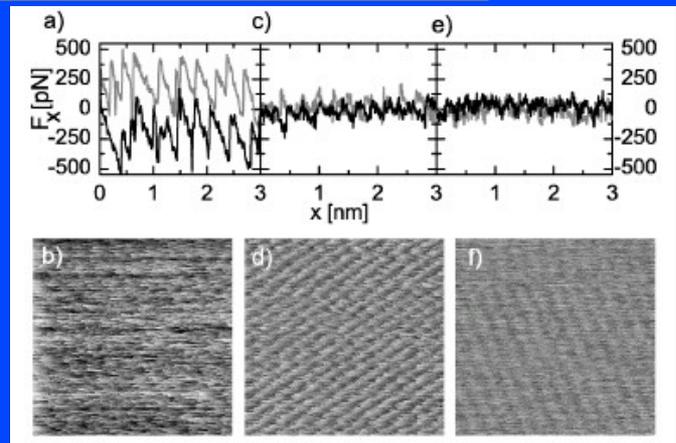
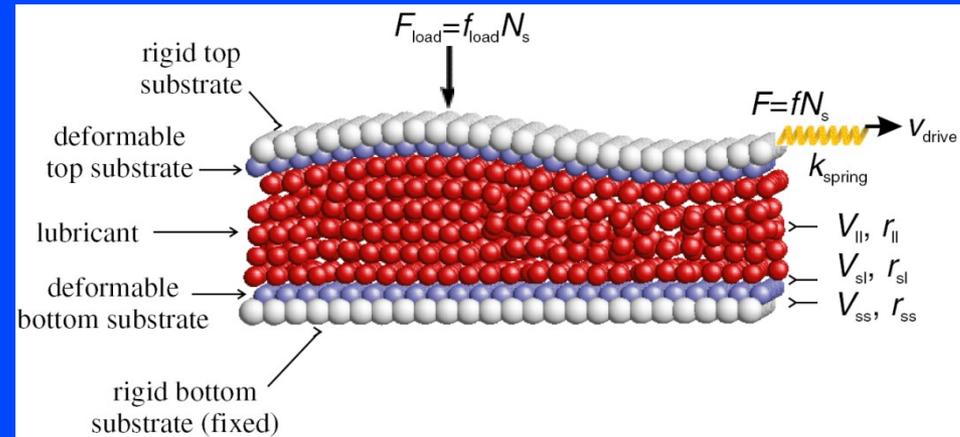


FIG. 2. Friction loops (black, forward; grey, reverse) and lateral force images (forward), measured along the scanning direction at tip-surface orientation angles Φ of 60° (a),(b); 72° (c),(d); 38° (e),(f). Normal force $F_N = 18$ nN (a)-(d) and 30.1 nN (e),(f). Grey scale 590 pN (b), 270 pN (d), 265 pN (f). Image size 3 nm \times 3 nm.

Boundary Lubrication: Lubrificanti Soffici

by *O.M. Braun*



Risultati delle simulazioni per $V_{ss}=3$, $V_{sl}=1/3$, lattice=12x11

"soft" lubricant: $V_{II} \ll V_{sl}$ ($V_{II} = 1/9$)

- ❖ un layer di lubrificante risulta 'incollato' a ciascuno dei 2 substrati.
- ❖ lo sliding avviene nella parte centrale del lubrificante con la creazione di una shear band.
- ❖ il lubrificante fonde durante la fase di moto.
- ❖ la dinamica di stick-slip è determinata da un meccanismo di **melting/freezing**.



Stick-slip of Soft Lubricant
(*melting/freezing mechanism*)

Nanoattrito di Cluster Metallici: Simulazioni diffusive e calciate di cluster di oro su grafite

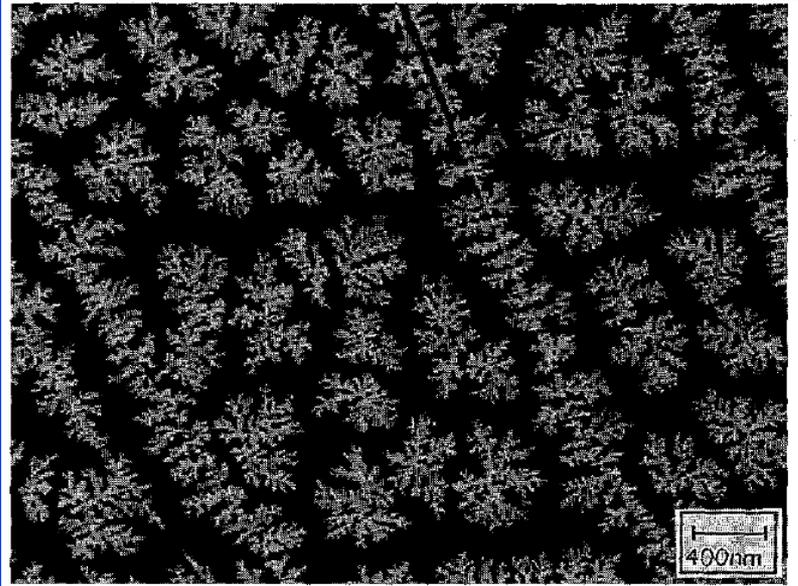
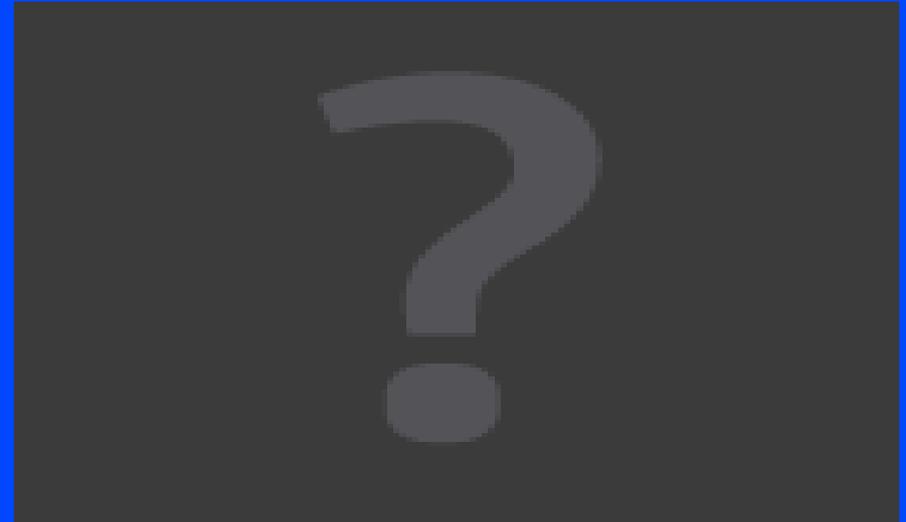


Fig. 15. Typical Au island morphologies obtained experimentally by scanning electron microscopy (SEM) for 0.5 nm thick films produced by deposition of Au_{250} clusters on a substrate



Da un punto di vista delle simulazioni, il diffusion-limited aggregation (DLA) model è in grado di riprodurre il fenomeno di aggregazione osservato sperimentalmente.

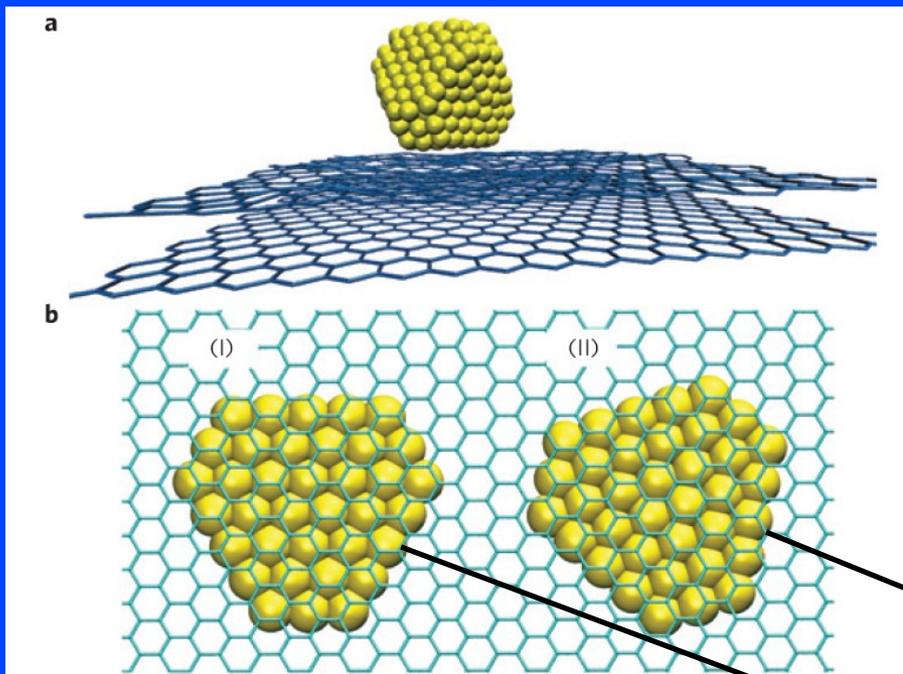
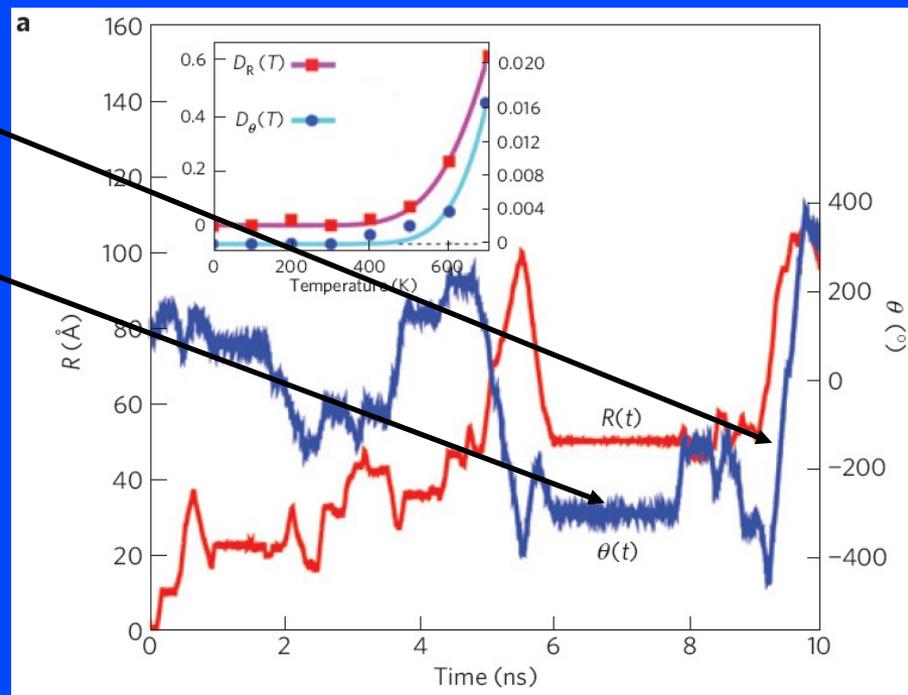


Figure 1 | Simulated gold cluster on graphite substrate. **a**, A truncated octahedron Au_{459} cluster sliding with its 36-atom (111) facet (area 177 \AA^2) over a mobile graphite substrate. **b**, In-registry (I) and out-of-registry (II) geometries for the cluster's (111) contact facet and the graphite substrate.

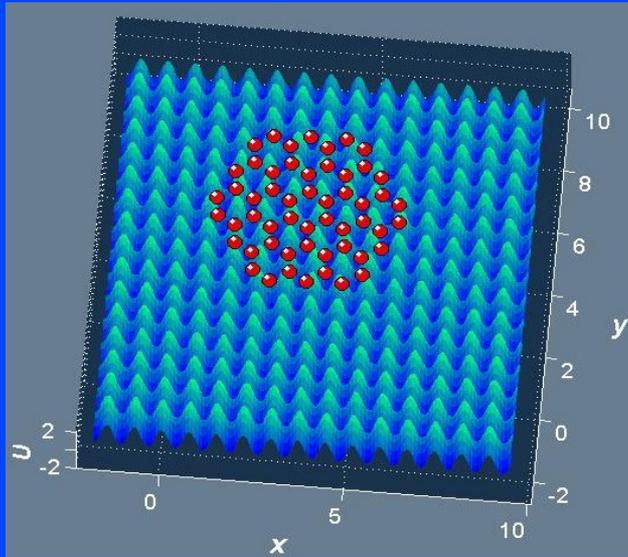


Notare la stretta correlazione tra stops e jumps posizionali e rotazionali.

Diffusione termica di Au_{459} a $T = 500$ K. Notare I veloci salti intervallati da lunghi periodi di pinning, in cui il cluster esegue rapide oscillazioni attorno ad una configurazione di buon matching geometrico con il substrato.

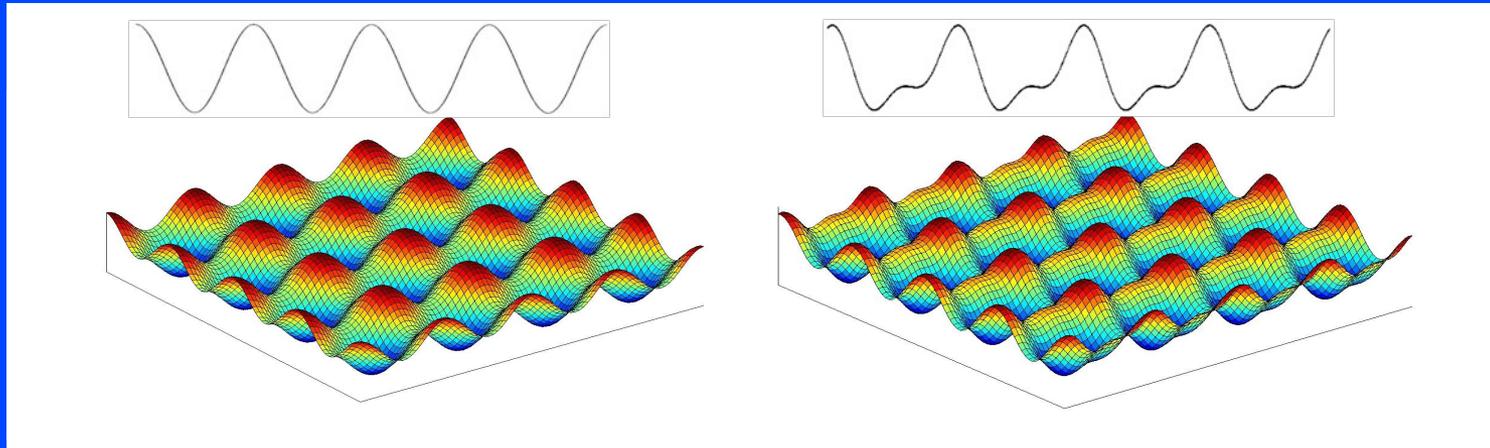


Rotary Motors Sliding along Surfaces



L'interazione molecola-substrato può produrre un forte accoppiamento tra dinamica rotazionale e traslazionale di macromolecole depositate su superficie; grazie alla rotazione della molecola è possibile osservare un considerevole aumento delle sue proprietà diffusive e traslazionali.

Queste ultime richiedono la presenza di un potenziale di substrato asimmetrico (ratchet).

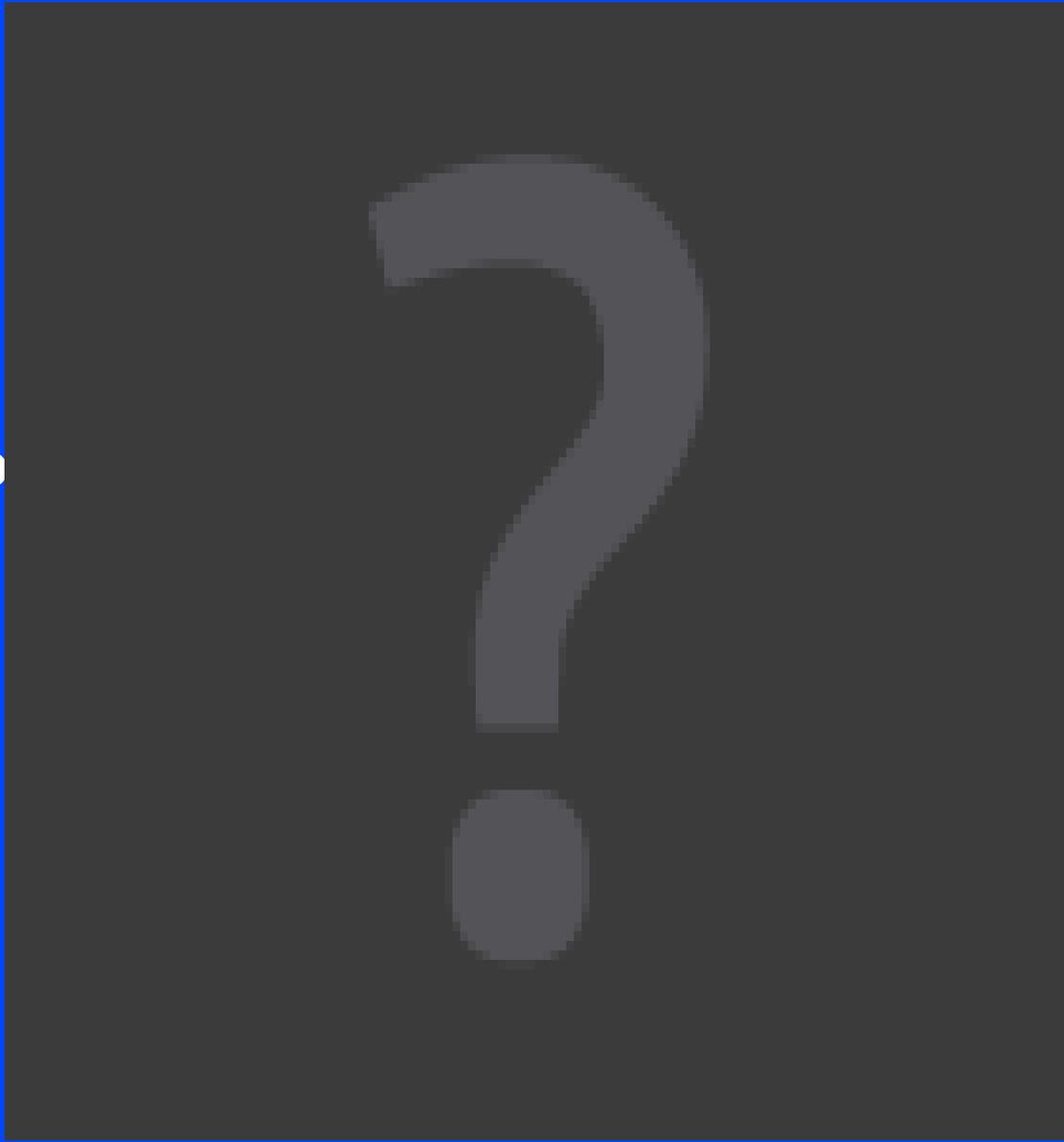


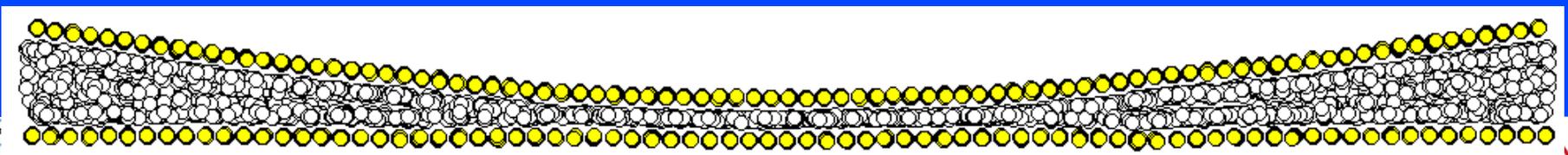
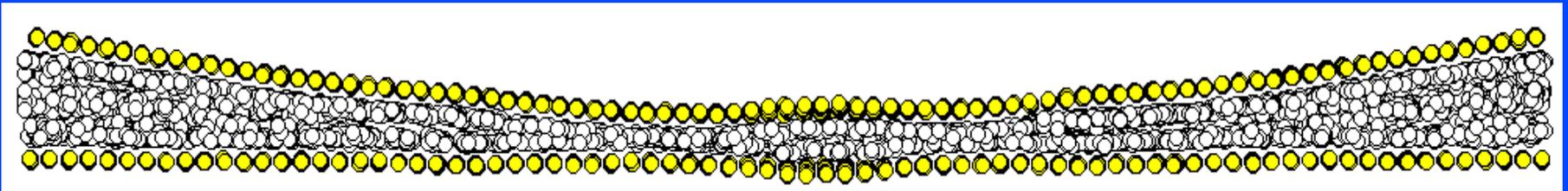
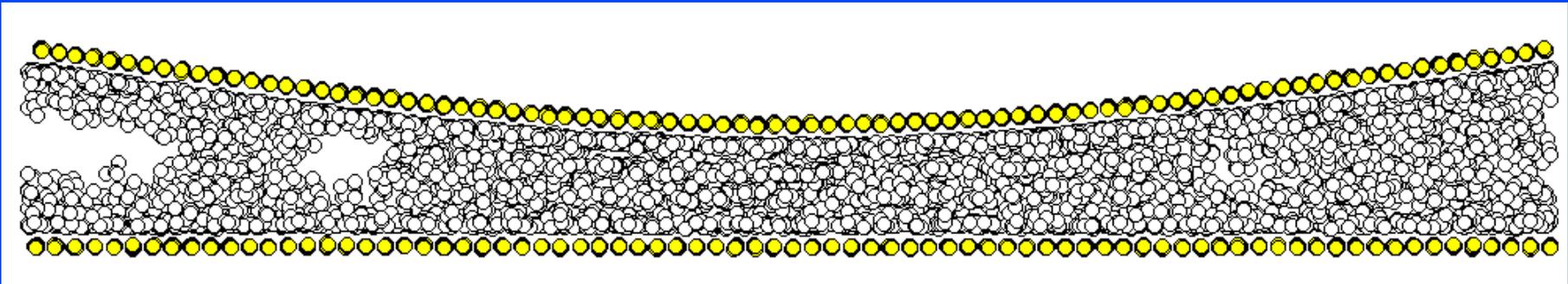
Rotation-induced enhancement of surface diffusion on symmetric surface potential



Rotation-induced enhancement of directed translational motion on asymmetric surface potential

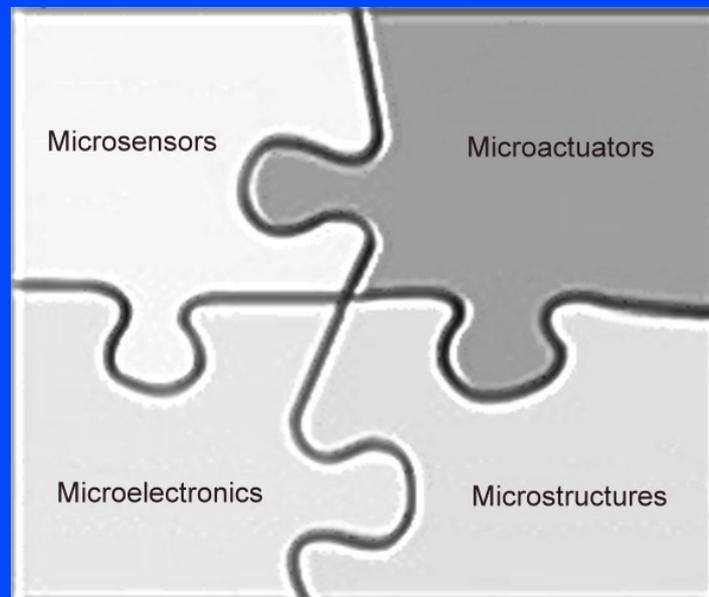






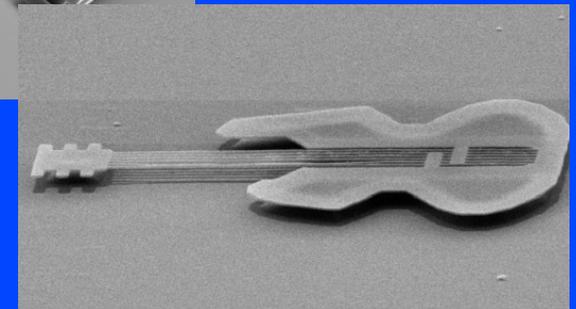
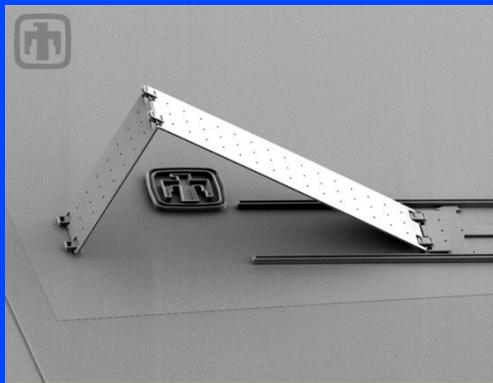
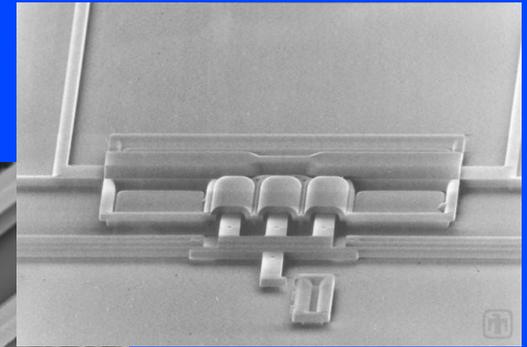
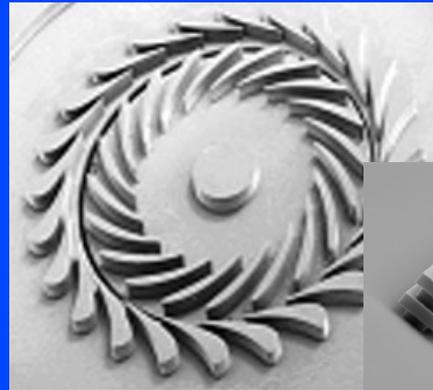
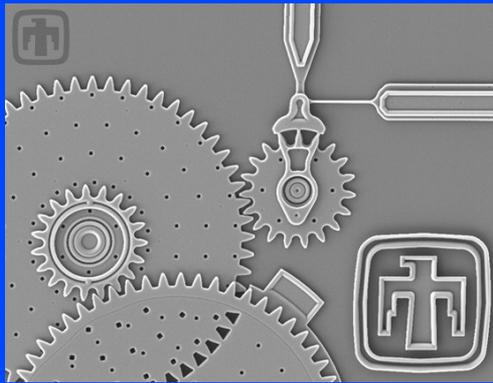
Some applications: MicroElectroMechanical Systems (MEMS)

- ❑ The emerging field of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) is dedicated to the integration of mechanical components and electronics on a common substrate through the utilization of microfabrication technology.
- ❑ It combines the ‘brains’ of traditional ICs (sensors) with the ability to mechanically ‘act’, either by moving, pumping, filtering, etc. (actuators)



Some Commercial Applications:

accelerometers (used extensively in airbags), pressure microsensors, micromotors, microgears, flow and gas sensors, microengines, micropump, microgenerator, microfilters, etc...

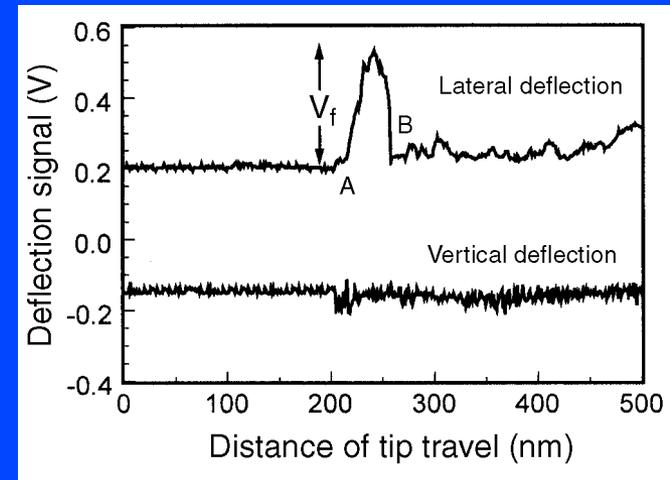
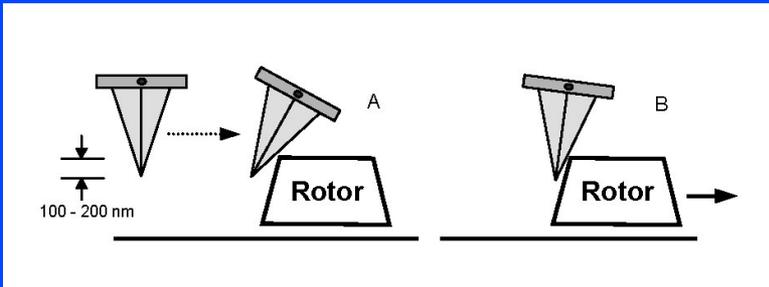
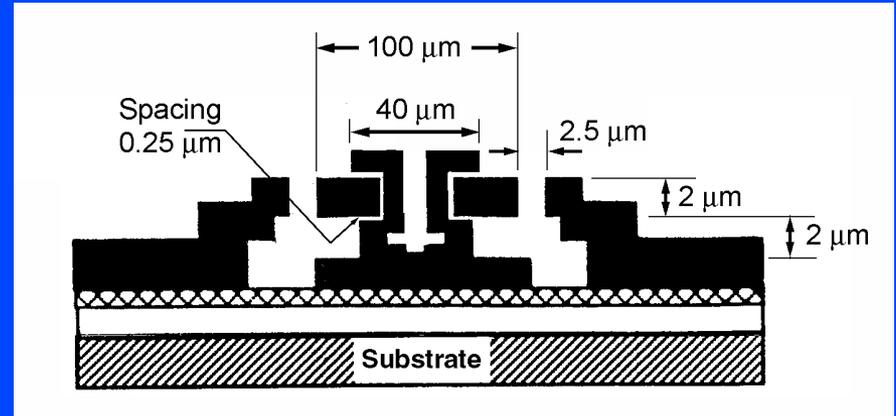
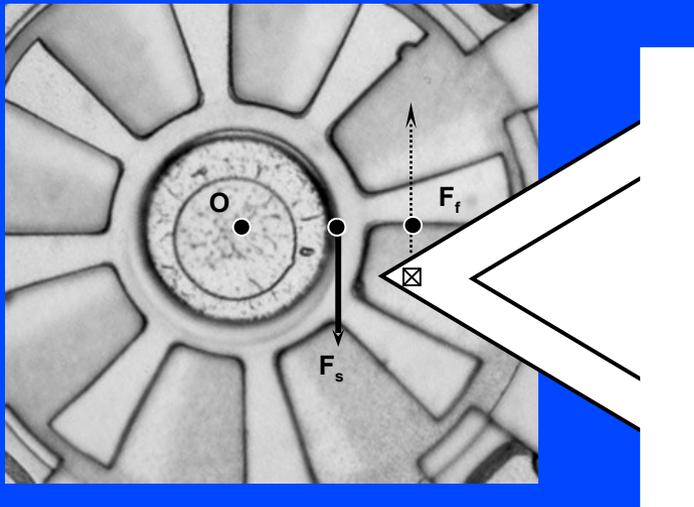


<http://mems.sandia.gov/scripts/images.asp>

...also micromusic?

- ❑ Because of the increase in resistive forces and the fact that these micro devices produce relatively low power, tribological concerns become important
- ❑ The tribological issues become critical because friction (both static and dynamic), surface contamination, etc., affect component performance and, in some cases, can even prevent devices from working.
- ❑ The above mentioned (experimental and theoretical) techniques of investigation find a really fertile ground of applications in the microworld of MEMS devices.

Technique to measure static friction force of micromotors using an AFM/FFM



The AFM tip is pushed against the rotor. The lateral deflection (V_f) of the tip that occurs prior to movement of the rotor is a measure of the force F_f required to overcome the static friction torque generated by the friction force F_s about the center

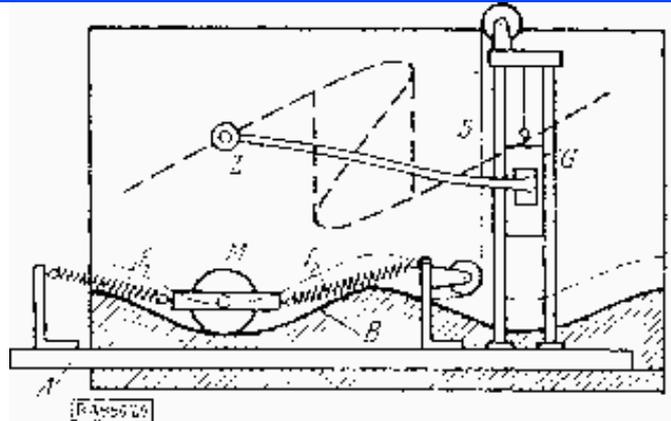
of the motor at O.

Qualche riferimento...

Welcome to the

Nano-World *Friction Module*

This module shows you recent results on friction on the atomic scale. Friction is a very old phenomenon and plays an important role in global economics. However, until 1980 friction was considered as dirty physics. The friction phenomena on the nano scale opened a new insight into this complex phenomenon.



<http://www.nano-world.org/frictionmodule/content/>

- The nonlinear nature of friction, *Nature* 430, 525 (2004).
- Nanotribology friction wear and lubrication at the atomic scale, *Nature* 374, 607 (1995).
- Friction laws at the nanoscale, *Nature* 457, 1116 (2009).
- Nanotribology: the renaissance of friction, *Nature Materials* 9, 8 (2010).

Libri

- Introduction to Tribology, Bharat Bhushan
- Sliding friction: physical principles and applications, Bo. Persson