



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Formation of graphene and hexagonal boron nitride on Rh(111) studied by in-situ scanning tunneling microscopy

Dong, G.

### Citation

Dong, G. (2012, November 7). *Formation of graphene and hexagonal boron nitride on Rh(111) studied by in-situ scanning tunneling microscopy*. *Casimir PhD Series*. Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden Institute of Physics, Faculty of Science, Leiden University. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/20105>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/20105>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/20105> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Dong, Guocai

**Title:** Formation of graphene and hexagonal boron nitride on Rh(111) studied by in-situ scanning tunneling microscopy

**Date:** 2012-11-07

## Samenvatting

Bij het onderzoek dat in dit proefschrift beschreven staat, zijn twee relatief nieuwe materialen onderzocht: hexagonaal boron nitride (h-BN) en grafeen. Deze materialen hebben dezelfde structuur: zij bestaan uit een laagje van precies één atoom dik waarin de atomen zijn gerangschikt in een honingraatrooster. Beide materialen hebben opvallende fysische eigenschappen die een grote belofte inhouden voor praktische toepassingen, bijvoorbeeld in elektronica, aanraakschermen ('touch screens'), sensoren en als coating (voor een uitgebreide lijst, zie paragraaf 1.3.2). Ondanks het feit dat h-BN en grafeen extreem dun zijn, blijven ze intact bij blootstelling aan de lucht, aan vloeistoffen en aan hoge temperaturen. Deze verbazingwekkende eigenschappen maken grafeen momenteel tot een erg 'hot' materiaal.

De manier waarop deze materialen tijdens het hier gepresenteerde onderzoek zijn gemaakt, wordt in vaktaal 'chemical vapor deposition' (CVD) genoemd. Het basisprincipe is voor beide materialen hetzelfde: een schoon oppervlak van het metaal rodium (Rh) wordt blootgesteld aan een gas; borazine ( $(\text{HBNH})_3$ ) voor h-BN en ethyleen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) voor grafeen. Het rodiumsubstraat functioneert als een katalysator voor de ontleding van de moleculen van het gas. Na deze ontleding desorbeert het waterstof terwijl de B- en N-atomen of de C-atomen achter blijven op het rodiumoppervlak. Deze vormen het enkel laagje h-BN of grafeen. Nadat het rodiumsubstraat bedekt is met h-BN of grafeen, heeft het zijn reactiviteit verloren en nieuwe gasmoleculen die het oppervlak bereiken, worden weerkaatst en blijven zo in de gasfase. Op deze manier stopt de groei van h-BN en grafeen vanzelf als er zich precies één atoomlaag heeft gevormd.

De groei van deze toplagen op Rh(111) wordt gebruikt als een modelsysteem voor de groei van h-BN en grafeen op metaaloppervlakken in het algemeen. Deze groei wordt beschouwd als één van de veelbelovende methoden voor toekomstige massaproductie van deze materialen. Hoewel het maken van laagjes op metaaloppervlakken momenteel al beschouwd wordt als een routinehandeling, zijn de gegroeide lagen lang niet volmaakt. Onvolkomenheden zoals roosterdefecten als gevolg van de beperkte grafeen-domeingrootte, diktevariaties (bijvoorbeeld combinaties van enkel-, en multilaagsstructuren), onvolledige bedekking en onzuiverheden, beïnvloeden allemaal de eigenschappen die een monolaag heeft, waardoor deze minder goed stroom geleidt en ook mechanisch niet zo sterk is als zou kunnen. Deze onvolmaaktheden zijn het

directe gevolg van gebeurtenissen die plaatsvinden op atomaire schaal tijdens de nucleatie en groei van de monolagen. Dit proefschrift richt zich op het direct zichtbaar maken van deze gebeurtenissen in een poging om de fysica erachter te begrijpen en te gebruiken om nieuwe 'recepten' te construeren die de kwaliteit van het CVD-gegroei h-BN en grafeen optimaliseren.

Zoals de meeste chemische reacties die in de praktijk worden toegepast, wordt ook de CVD-groei van h-BN en grafeen uitgevoerd bij hoge temperatuur. De meest directe methode om deze reacties te bestuderen zou natuurlijk zijn om ter plekke, met voldoende tijdsresolutie (ps) en ruimtelijk oplossend vermogen (pm), te zien hoe moleculen zich ontleden en hoe atomen zich herschikken in de nieuwe structuren. Op deze manier zouden dan alle relevante stappen in uliem detail op atomaire schaal gevolgd kunnen worden. Die droom is deels gerealiseerd door middel van de zogenaamde rastertunnelmicroscop (STM): een krachtig instrument waarmee atomen en moleculen, aanwezig aan het oppervlak van materialen, in beeld gebracht kunnen worden. Gerd Binnig en Heinrich Rohrer (werkzaam bij IBM Zürich) ontvingen in 1986 de Nobelprijs voor Natuurkunde, slechts enkele jaren nadat ze dit bijzondere instrument hadden uitgevonden.

Een STM tast een oppervlak lijn voor lijn af met het uiteinde van een metalen draad. Deze draad heeft een typische lengte van enkele millimeters en eindigt in een scherpe punt met een kromtestraal van enkele tientallen nanometers. Deze punt wordt op zeer kleine afstand van het oppervlak gehouden (ongeveer een halve nanometer) door de elektrische stroom constant te houden die gaat lopen als er een bescheiden voltage aangelegd wordt tussen de punt en het in kaart te brengen substraatoppervlak. Deze stroom is een gevolg van het quantum-mechanische tunneleffect waarbij elektronen overspringen tussen de punt van de draad en het substraat. De tunnelstroom is sterk afhankelijk van de precieze afstand tussen het preparaat en de draad, en kan daarom gebruikt worden om individuele moleculen en atomen af te beelden. Dat dit aftasten van het oppervlak een hoge precisie vereist, wordt geïllustreerd door de verhouding in afmeting tussen de millimetergrote metalen draad en de sub-nanometer afstand waarop de afgebeelde atomen van elkaar zitten. Deze verhouding is net zo extreem is als die tussen de hoogte van de Eiffeltoren en de dikte van een mensenhaar. Bij hoge temperaturen zijn atomen erg beweeglijk. Dit maakt STM-waarnemingen onder de omstandigheden van de groei van grafeen en h-BN extra lastig. We kunnen de zojuist

gebruikte analogie doortrekken door ons onderzoek bij hoge temperatuur te vergelijken met het aftasten van diezelfde mensenhaar met de punt van de Eiffeltoren, terwijl het stormt! Deze hoge moeilijkheidsgraad verklaart dan ook waarom de STM-metingen in het algemeen uitgevoerd worden bij kamertemperatuur. In het geval van chemische reacties en andere hoge-temperatuur processen voert men typisch eerst het proces bij hoge temperatuur uit, waarna het preparaat wordt afgekoeld voordat er met de STM in detail naar gekeken wordt. Hoewel deze 'post mortem'-metingen zeer relevante informatie kunnen opleveren over de reacties die zich hebben voorgedaan, is die informatie vaak indirect. Dat maakt het erg lastig om de gedetailleerde, atomaire processen te herleiden die bij de hoge temperatuur plaats hebben gevonden. Nu is het juist dit soort inzicht dat cruciaal is om de reacties volledig te begrijpen en uiteindelijk volledig onder controle te krijgen. Na jaren van optimalisatie en tests is onze STM-apparatuur nu geschikt om waarnemingen te doen gedurende de groei van bovengenoemde atoomlagen bij temperaturen tot wel 1300 K. Dit grote temperatuurbereik omvat dat van vele bestaande, industriële processen maar ook dat van nieuwe CVD-processen zoals de groei van h-BN en grafeen. Dit zijn de processen die onderzocht zijn binnen het in dit proefschrift beschreven onderzoek.

In beide groeisystemen is het effect van de temperatuur in de eerste plaats onderzocht door middel van experimenten waarbij een atomaire schoon Rh(111) kristaloppervlak bij kamertemperatuur werd blootgesteld aan een dosis gasmoleculen die voldoende was om een verzadigde laag van geadsorbeerde moleculen te vormen. Vervolgens is het rodiumsubstraat verhit. Gedurende dit gehele proces is het oppervlak in beeld gebracht met de STM. Op deze manier hebben we ontdekt dat zowel borazine als ethyleen eerst moleculaire clusters vormen op het metaaloppervlak, die via een rijpingsproces uitgroeien tot grotere afmetingen als de temperatuur wordt verhoogd. Bij voldoende hoge temperaturen (tussen 762 en 806 K voor borazine) laten de beelden zien dat de moleculen uiteenvallen en uiteindelijk resulteert dit in de groei van h-BN eilanden. De eerste fase van het uiteenvallen van ethyleen, namelijk in  $\text{CH}_x$ -clusters, vindt plaats bij kamertemperatuur, terwijl de transformatie naar grafeen rond 808 K begint. Zodra de temperatuur 1000 K bereikt, nemen alle grafeen eilanden dezelfde oriëntatie aan (binnen  $5^\circ$ ), terwijl de h-BN eilanden twee oriëntaties laten zien die  $180^\circ$  ten opzichte van elkaar verschillen. In beide gevallen dicteert het onderliggende Rh(111)-rooster de oriëntatie die de toplaag bij voorkeur aanneemt. Voor beide bovenlagen resulteert het kleine verschil in de roosterconstante tussen de bovenlaag en het substraat in een zogenoemd

moirépatroon: een hoogtemodulatie van de bovenlaag met een lange periode. Voor h-BN op Rh(111) is deze corrugatie beter bekend als de 'nanomesh'-structuur.

In de experimenten waarbij het schone rodium direct bij hoge temperatuur (tussen 750 en 980 K) wordt blootgesteld aan ethyleen, nemen we waar dat er zich rhodiumcarbide vormt in plaats van grafeen. Gelukkig is er een klein temperatuurgebied gevonden waarin uitsluitend grafeen stabiel is. Depositie van ethyleen binnen dit temperatuurvenster resulteert inderdaad in goedgeordend grafeen. Helaas verslechtert de kwaliteit van de in dit temperatuurinterval gevormde toplaag dramatisch wanneer het preparaat afgekoeld wordt naar kamertemperatuur. Dit wordt veroorzaakt door segregatie van koolstof dat bij de hogere temperatuur opgelost is in het rodium. De strategie die gevolgd wordt om zowel de vorming van carbide als het oplossen van grote hoeveelheden koolstof te voorkomen is als volgt. Allereerst wordt, bij lage temperatuur, het rodiumoppervlak 'bezaaid' met kleine grafeen eilanden. Vervolgens wordt het oppervlak bij de gebruikelijke groeitemperatuur blootgesteld aan meer ethyleen gas. Op deze manier wordt er grafeen verkregen met een relatieve hoge kwaliteit. Men zou onze aanpak van 'inzaaien' kunnen beschouwen als het introduceren van een extra combinatie van parameters, namelijk de nucleatiedichtheid aan het begin, en de structuur van deze nucleï (grafeen), die we hebben toegevoegd aan de traditionele groeiparameters, namelijk depositietemperatuur en gasdruk.

Ook hebben we kunnen aantonen dat het segregeren ('uitzwenen') van het opgeloste koolstof kan worden gebruikt om grafeen eilanden te laten groeien. Dit wordt gedaan door, na het stopzetten van de ethyleendepositie, het preparaat langzaam af te koelen. Bij lagere temperaturen worden we geconfronteerd met het probleem dat dit type groei leidt tot spontane vorming van dubbellaagse rodium eilanden. De rodiumatomen die in de gegroeide structuren aanwezig zijn, blijken afkomstig van het terugtrekken van rodium stapranden, een effect dat we de bijnaam 'anti-step flow' hebben gegeven. Het mechanisme hierachter is dat het groeiende grafeen telkens terrein in beslag neemt dat tijdelijk vrijkomt door spontane fluctuaties in de vorm en positie van een rodium stap. Daardoor kan het rodium niet meer terug en legt de grafeen groei een gemiddelde richting op aan deze fluctuaties die overeenkomt met een effectieve terugtrekking van de rodium stap. Voor rodium eilanden leidt dit proces tot een inkrimping van hun oppervlak. De rodiumatomen die bij de randfluctuaties de rand tijdelijk verlaten, bevinden zich boven op dat eiland. Daar vormen ze uiteindelijk gezamenlijk een nieuwe rodium laag.

Op deze manier ontstaan de waargenomen dubbellaags rodium structuren. In vergelijking met de 'gebruikelijke' groei, namelijk aan een vrije rand van een grafeeneiland, wordt het 'anti-step flow'-mechanisme belangrijk als de temperatuur wordt verlaagd. Helaas heeft dit gedrag een ongunstig effect op de kwaliteit van het grafeen, en diskwalificeert het daarmee recepten voor grafeengroei waarbij depositie bij lage temperatuur wordt gebruikt.

Aan het einde van dit proefschrift heb ik de inzichten gecombineerd die we verkregen hebben in dit onderzoek naar grafeen groei op Rh(111) om één volledig, kwalitatief beeld te creëren waarin de competitie tussen vorming en groei van grafeen en carbide is omschreven in termen van de evenwichten tussen opgelost koolstof, losse koolstofatomen op het oppervlak (zgn. adiatomen) en eilanden van grafeen of van carbide, dit alles gebaseerd op de vormingsenergieën van deze toplagen en de activeringsenergieën voor hun nucleatie. Dit kwalitatieve beeld is ook van toepassing op grafeen groei op andere overgangsmetalen dan rodium.

De STM video's van de groei van de grafeen en nanomesh structuren maken het ons ook mogelijk om de kinetiek van het groeiproces in detail te bestuderen. Voor beide structuren zien wij dat de groei-eenheid overeenkomt met één volledige eenheidscel van het moirépatroon tussen de toplaag en het rodium substraat. Vanuit de metingen van de groeisnelheden op verschillende plekken kunnen we concluderen dat de groei plaats vindt in twee stappen. Allereerst een wat moeilijke stap: het maken van een zogenaamde 'kink' (knik-structuur) aan de rand van de groeiende toplaag met de afmeting van een volledige eenheidscel van het moirépatroon. Daarna beweegt deze nieuwe kink zich snel voorwaarts langs de rand, opnieuw in stappen ter grootte van een dergelijke eenheidscel. In het groeiproces van grafeen is het gemakkelijker om zo'n kink te maken op een plek waar al een inwendige (concave) hoek aanwezig is, dan op plekken waar de rand van het grafeen recht loopt. Daarbij zien we een duidelijke voorkeur voor  $60^\circ$  hoeken. In het geval van h-BN treden er twee verschillende soorten randen op: randen waarbij de buitenste atomen B-atomen zijn en randen waarbij juist de N-atomen aan de buitenkant zitten. Dit resulteert in verschillende randenergieën. Het tempo waarin nieuwe kinken worden gevormd is hoger bij randen met een hogere energie terwijl de kinken zich langs beide soorten randen zich even snel verplaatsen. Deze waarnemingen zijn gebruikt om gedetailleerde informatie te verkrijgen zowel over de vormingsenergieën van nieuwe groei-eenheden als over de vormingsenergieën van

randen die eindigen met boor- of stikstofatomen, en over de hoekenergieën van de h-BN laag.

Metingen van de snelheid waarmee gaten (zgn. vacancy islands) in de toplaag dichtgroeien, hebben de basis gevormd van een nauwkeurige beschrijving van de bijdrage van de moleculen van het gas (borazine of ethyleen) aan de groei van deze laag. Omdat deze moleculen niet uiteenvallen op gebieden die al bedekt zijn met grafeen/h-BN, wordt het tempo waarin moleculen in zo'n gat terechtkomen volledig bepaald door het oppervlak van dat gat en de gasdruk. Onze metingen laten zien dat borazine dicht bij een h-BN rand op het rodium moet invallen om opgenomen te kunnen worden in de h-BN laag. Gedurende de blootstelling aan ethyleen zien we dat koolstofatomen oplossen in het rodium substraat gedurende de beginstadia, als de grafeen bedekking nog laag is en het oppervlak alleen bedekt wordt met afzonderlijke eilanden. Onder dezelfde omstandigheden segregereert het koolstof terug naar het oppervlak in de latere stadia, wanneer het grafeen een groter deel van het rodium bedekt en het nog onbedekte rodium bestaat uit gebiedjes die van elkaar gescheiden worden door de grafeen laag. Deze interessante conclusie kan verklaard worden met onze eerdere waarneming dat het gemakkelijker is om een kink te maken in een concave hoek dan aan een rechte rand. Omdat de kinkvorming de beperkende factor is voor grafeen groei, is de gemiddelde groeisnelheid aan de binnenranden van gaten in het grafeen veel hoger dan aan de buitenranden van losse grafeen eilanden. Dit verschil resulteert in markante veranderingen in de hoeveelheden losse koolstofatomen die tijdens de groei op het rodiumoppervlak voorhanden zijn, zelfs als de temperatuur en de gasdruk onveranderd blijven

We hebben ook onderzocht of het mogelijk is om de kwaliteit van een laag (in het bijzonder h-BN), nadat deze volgroeid is, achteraf nog te verbeteren. Als het mogelijk zou zijn om de domeinen uit te laten groeien via beweging en annihilatie van domeingrenzen, zouden het groeiproces en het kwaliteitsbepalende proces van elkaar gescheiden kunnen worden. Onze waarnemingen laten zien dat uitsluitend de domeingrenzen met grote hoeken verdwijnen als de temperatuur voldoende wordt verhoogd. Daarentegen blijven de andere domeingrenzen stabiel: de grenzen tussen domeinen die bijna gelijke oriëntaties hebben en grenzen tussen domeinen die iets verschoven zijn ten opzichte van elkaar. Deze grenzen blijven stabiel tot aan de temperaturen waarbij de h-BN laag zelf verdampt en het grafeen uit elkaar valt en oplost



in het substraat. Dit betekent dat een groot deel van de defecten in de structuur van de toplaag die ontstaan zijn tijdens de groei niet verwijderd kunnen worden via een eenvoudige hoge-temperatuur behandeling.

Alle bovengenoemde inzichten bij elkaar nemend, is het gelukt om tot een optimaal recept te komen voor het groeien van lagen van h-BN en grafeen op Rh(111) met een relatief hoge kwaliteit. In het geval van h-BN is de boodschap erg eenvoudig: de kwaliteit van de film wordt volledig bepaald door de dichtheid van de defecten in het rooster als gevolg van domeinranden. De dichtheid van deze defecten is direct gerelateerd aan de nucleatiedichtheid tijdens de eerste fase van de groei. Door deze dichtheid laag te houden (door middel van een combinatie van hoge temperatuur en lage borazine gasdruk), kan een h-BN film van excellente kwaliteit gegroeid worden. In het geval van grafeen treden er tegenstrijdige eisen op, namelijk (i) de eis dat de nucleatiedichtheid minimaal blijft, (ii) de eis dat er zich uitsluitend grafeen vormt en geen carbide en (iii) de eis dat de dichtheid van in het rodium opgelost koolstof minimaal blijft, zodat de groei van multilagen kan worden vermeden. Deze eisen kunnen op een redelijke manier gecombineerd worden met behulp van een 'recept' waarin de nucleatiefase en de verdere groeifase bij verschillende procescondities worden doorlopen.

Dit proefschrift heeft twee voorbeelden laten zien van atomaire microscopie bij hoge temperatuur. De waarnemingen die gedaan zijn onder proces-omstandigheden hebben het ons mogelijk gemaakt om gedetailleerde conclusies te trekken, die duidelijk verder gaan dan wat mogelijk geweest zou zijn op basis van traditioneel onderzoek bij kamertemperatuur, na voltooiing van het groeiproces. Bij deze benadering heb ik geprobeerd het grote voorbeeld van Heike Kamerlingh Onnes te volgen, de grondlegger van de lage-temperatuur fysica, naar wie ons laboratorium is vernoemd. Hij was het die het beroemde motto smeedde: "Van meten tot weten."