



Universiteit
Leiden
The Netherlands

The origins of friction and the growth of graphene, investigated at the atomic scale

Baarle, D.W. van

Citation

Baarle, D. W. van. (2016, November 29). *The origins of friction and the growth of graphene, investigated at the atomic scale. Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/44539>

Version: Not Applicable (or Unknown)

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/44539>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/44539> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Baarle, D.W. van

Title: The origins of friction and the growth of graphene, investigated at the atomic scale

Issue Date: 2016-11-29

Samenvatting

Achtergrond

Het werk dat in dit proefschrift staat beschreven, is uitgevoerd in de onderzoeksgroep ‘Grensvlakfysica’ van de Universiteit Leiden. De naam van deze onderzoeksgroep duidt op het studieonderwerp van de grenzen tussen twee media, een vaste stof en vacuüm of een vaste stof en een gas of zelfs een vaste stof en een andere vaste stof. In dit proefschrift is aan deze naam nog een extra dimensie toegevoegd. Schijnbaar staan er twee afzonderlijke onderzoeken beschreven in dit proefschrift: een theoretisch onderzoek naar de oorsprong van wrijving en een experimenteel onderzoek naar de groei van het materiaal grafeen. Echter, het hogere doel van deze onderzoeken is het mogelijk maken van een ontwikkeling op het grensvlak tussen deze twee gebieden: het controleren van wrijving tussen oppervlakken door middel van de toepassing van het materiaal grafeen. Op kleine, haast atomaire schaal is dit experiment al enige jaren geleden succesvol uitgevoerd binnen dezelfde onderzoeksgroep. De uitdaging is om dit experiment te herhalen op de veel grotere schaal van wrijving in de alledaagse praktijk. Hiervoor is het nodig om te onderzoeken hoe wrijving ontstaat en of de wrijvingswetten schaalbaar zijn. Daarnaast is het nodig dat we op grote schaal kwalitatief hoogstaand grafeen kunnen produceren. Kwalitatief hoogwaardig grafeen is daarnaast ook interessant voor een keur aan andere potentiële toepassingen, bijvoorbeeld als materiaal voor elektronische toepassingen, in mikro-elektromechanische systemen (MEMS) of als coating. In het verdere van deze samenvatting worden de twee onderzoeken die in dit proefschrift staan kort verwoord.

Over de oorsprong van wrijving

Als twee objecten over elkaar heen schuiven, vindt de wrijving hiertussen niet plaats over het gehele oppervlak. Het werkelijke contact tussen

deze oppervlakken wordt gevormd door lokale uitsteeksels die het tegenoverliggende object raken, zie Figuur 1.1. Onze onderzoeksstrategie is nu om het gedrag van één zo'n uitsteeksel te onderzoeken. Als we dit gedrag eenmaal kennen, kan in een volgend stadium geprobeerd worden om het gezamenlijke gedrag van een groot aantal uitsteeksels te beschrijven, en langs die weg wrijving zo goed te begrijpen dat we het verschijnsel in de toekomst zelfs kwantitatief kunnen voorspellen. Het gedrag van een individueel uitsteeksel wordt in onze experimenten tot op zekere hoogte nagebootst door middel van een FFM: een wrijvingskrachtmicroscoop. In dit apparaat wordt wrijving onderzocht door een uiterst scherpe naald met een wel gedefinieerde aandrukkracht over een oppervlak te trekken. Als dit wordt gedaan op een schoon kristaloppervlak, blijft het naaldje telkens even steken in de 'kuiltjes' tussen atomen, totdat de trekkracht te groot wordt. Daarna schiet het naaldje, over een atoom heen, naar het volgende dalletje tussen twee atomen. Dit is te zien in Figuur 1.2c, waar het blauwe naaldje over de rode atomen wordt getrokken. Het 'stick-slip' gedrag dat dan ontstaat kan gevolgd worden door de zijdelingse beweging van het licht flexibele naaldje te meten door middel van de reflectie van laserstralen. Zo kan de vervorming en de wrijvingskracht van het naaldje ten opzichte van het kristal gemeten worden. Resultaten van deze experimenten zijn bekend en de interpretatie ervan wordt vaak gedaan in termen van een massa-veersysteem, een standaardsysteem in de natuurkunde. Een dergelijk systeem kan theoretisch beschreven worden door gekoppelde krachtsvergelijkingen, zogenaamde Langevin-vergelijkingen. De afgelopen decennia heeft men hiermee veel experimentele waarnemingen kunnen verklaren, maar zeker niet alle.

In dit onderzoek wordt de huidige interpretatie van het massa-veersysteem op de schop genomen. Door middel van een atomistische aanpak (de afremming die een afzonderlijk atoom ervaart als dat over een oppervlak hobbelt) en enkele eenvoudige aannames over schaling, wordt aangetoond dat de huidige interpretatie van wrijving op atomaire schaal een intrinsieke tegenstelling bevat, waardoor je eigenlijk een wrijvingskracht zou moeten verwachten die wel een miljoen keer zo laag is als de wrijving die we voelen. Dit extreme verschil kan niet weggepoetst worden door aannames aan te passen of 'op te rekken'. Als uitweg uit dit probleem hebben we een nieuw type massa-veersysteem bedacht. Consequent doorredeneren laat zien dat het uiteinde van het naaldje zeer klein is en extreem kleine, snelle bewegingen maakt over de ondergrond. Door zijn superhoge snelheid, kan het wrijvingscontact tussen het puntje van de naald en de ondergrond relatief veel energie (beter gezegd: impuls) dissiperen, hetgeen de wrijvings-

kracht sterk kan verhogen.

Dit model wordt vervolgens uitgebreid gesimuleerd door middel van numerieke berekeningen. Experimentele resultaten kunnen met grote nauwkeurigheid worden gereproduceerd en experimentele waarnemingen die eerst nog moeilijk te verklaren waren, zoals de lengte en duur van slipbewegingen, zijn nu eenvoudig te duiden.

De wrijvingsinterpretatie en het theoretisch model dat uit dit onderzoek is voortgekomen, maakt het mogelijk om aan de hand van de vorm van het puntje van de naald te voorspellen wat het wrijvingsgedrag van de hele naald is. Hiermee lijkt het nu in principe mogelijk om een oppervlak van tevoren zodanig te ontwerpen, dat het specifiek macroscopisch wrijvingsgedrag vertoont: wrijving of glibberigheid op maat. Ons model geeft ook mogelijke richtingen aan van combinaties van oppervlakken waarbij de onderlinge wrijving volledig zou moeten verdwijnen: wrijvingsloosheid tussen oppervlakken op grote schaal. Het wachten is nu op experimenten die dit kunnen aantonen.

Groei van grafeen op Ir(111)

Grafeen bestaat uit louter koolstofatomen, die in een kippengaasstructuur geordend zijn. De structuur kan ook worden beschouwd als een oneindig netwerk van aan elkaar geschakelde benzeenringen. Dit maakt het materiaal tot een bijzonder systeem: het is een tweedimensionaal kristal.

Na de eerste succesvolle isolatie van dit materiaal en de demonstratie van zijn bijzondere eigenschappen in 2004 door de latere Nobelprijswinnaar Andre Geim, heeft dit materiaal een ware hype veroorzaakt. Grafeen lijkt een waar wondermateriaal te zijn met een groot aantal bijzondere eigenschappen in uiteenlopende richtingen, bijvoorbeeld op elektronisch, mechanisch en chemisch vlak. Toepassingen lijken daarom niet uit te kunnen blijven. De beschikbaarheid van dit materiaal is echter een groot probleem: grafiet kan dienen als bron van grafeen, maar levert uitsluitend kleine stukjes van het materiaal op. Synthetisch geproduceerd grafeen is momenteel nog niet van voldoende kwaliteit om betrouwbaar toegepast te worden. De synthese van grafeen kan alleen ingrijpend worden verbeterd als er veel meer kennis is van de atomaire processen die bij de vorming van grafeen betrokken zijn.

Een populaire manier om grafeen te produceren is de zogenaamde CVD-methode (Chemical Vapor Deposition): een substraat wordt blootgesteld aan een koolstofhoudend gas. Onder de juiste condities (gasdruk, temperatuur) ontleedt het gas op het oppervlak en wordt er grafeen gevormd.

In mijn onderzoek is de groei van grafeen onderzocht op een iridium oppervlak. Om de groei te onderzoeken op atomaire schaal, is er gebruik gemaakt van een STM. Een STM, of rastertunnelmicroscop, tast een oppervlak op atomaire schaal af met een scherp naaldje en maakt zo een uiterst nauwkeurige, driedimensionale afbeelding van het oppervlak. Omdat het CVD-proces bij grafeen een hoge temperatuur vereist, moet de STM in staat zijn om afbeeldingen te maken op hete oppervlakken. Dit vereist een extreme stabiliteit van de STM met betrekking tot temperatuurveranderingen van het preparaat dat wordt afgebeeld. Het is enkele jaren geleden in Leiden gelukt om zo'n variabele-temperatuur STM (VT-STM) te ontwikkelen. Dit unieke apparaat is in mijn onderzoek gebruikt om de groei van grafeen op iridium 'live' op atomaire schaal te bestuderen.

Als eerste is onderzocht wat de laagste temperatuur is waarop grafeen zich vormt. Dit is gedaan door op kamertemperatuur ethyleenmoleculen te deponeren op het iridium. Tijdens de verhitting van het iridiumsubstraat is het oppervlak gevolgd met de STM tot grafeen zich vormde bij een temperatuur van 967 K. Hierna is de groei van het grafeen op hoge temperatuur (1180 K) bestudeerd. Hierbij is met name gelet op de evolutie van de omtrek van een grafeeneiland en op de superstructuur die in het grafeen zichtbaar is, het zogenaamde moirépatroon. Met de analyse van deze twee eigenschappen zijn de verschillen in de lokale interactie tussen het iridiumsubstraat en de koolstofatomen in het grafeen zichtbaar gemaakt.

Als derde is de rijping van grafeen onderzocht. Wanneer de temperatuur verhoogd wordt van het iridiumoppervlak, terwijl dit oppervlak bedekt is met een groot aantal kleine grafeeneilanden, worden de kleinste eilanden instabiel en verwijnen ze van het oppervlak. Gemiddeld neemt de grootte van de overgebleven grafeeneilanden dan toe, zodat de totale bedekking van het grafeen constant blijft. Dit opgaan van de kleinste eilanden in grote, stabiele eilanden, kan grofweg op twee manieren: óf via samensmelting, óf via het uiteenvallen van de kleinste eilanden in heel kleine eenheden en het aangroeien van deze kleine eenheden aan de grote eilanden. Het eerste fenomeen wordt ook wel Smoluchowski-rijping genoemd en is te herkennen aan mobiliteit van de kleinste eilanden als geheel. Het tweede fenomeen wordt Ostwald-rijping genoemd. In tegenstelling tot conclusies in de literatuur die gebaseerd waren op indirecte bewijzen, is er in ons onderzoek direct bewijs verkregen dat de rijping niet plaats vindt via samensmelting, maar via (zogenaamde aanhechtings-gelimiteerde) Ostwald-rijping.

Wanneer de groei van de grafeenlaag bijna voltooid is, beginnen afzonderlijke grafeeneilanden elkaar te raken. In het geval dat de eilanden niet goed uitglijnd zijn ten opzichte van elkaar, ontstaan er korrelgrenzen.

Onze STM-waarnemingen laten zien dat grafeeneilanden die eigenlijk niet goed met elkaar zijn uitgelijnd, in het proces van samengroeien spontaan vervormen, waardoor het ontstaan van dergelijke korrelgrenzen grotendeels voorkomen wordt. Deze vervorming introduceert uiteraard spanning in de afzonderlijke eilanden. Blijkbaar is het introduceren van deze spanning energetisch voordeliger dan het creëren van korrelgrenzen met roosterdefecten daarin. Alleen bij grotere uitlijnproblemen ontstaan er defecten in de korrelgrenzen.

Als laatste is onderzocht hoe, bij de groeitemperatuur van grafeen, het iridium zich onder het grafeen gedraagt, met name op plekken waar er iridiumstappen aanwezig zijn. Aan de ene kant is waargenomen dat tijdens grafeengroei, het grafeen over stappen heen kan groeien. Voor het eerst laten we op de schaal van de moiré-eenheden zien hoe grafeen een iridiumstap ‘opklimt’. Dit proces veroorzaakt geen defecten in de grafeenlaag, hetgeen gunstig is voor de kwaliteit van het grafeen. Aan de andere kant is waargenomen dat het iridium onder het grafeen mobiel is. Met name op de plek van iridiumstappen onder het grafeen, is te zien dat er transport plaatsvindt van honderden iridiumatomen over afstanden van verscheidene nanometers in enkele milliseconden. Het moirépatroon dat zichtbaar is in het grafeen, heeft een belangrijke invloed op de mobiliteit van het iridium onder het grafeen. Dit geeft opnieuw aan dat de interactie tussen het grafeen en het iridium significant is waardoor de activeringsenergie voor de diffusie van iridiumatomen tussen het iridiumoppervlak en de grafeenlaag duidelijk verhoogd wordt ten opzicht van die voor iridiumatomen over een grafeenvrij iridiumoppervlak.

Al deze waarnemingen geven inzicht in de dynamiek en de relevante energieën die van belang zijn bij de groei van grafeen op iridium. Het hier gepubliceerde onderzoek geeft richtingen aan voor de ontwikkeling van een groeiproces dat zal resulteren in grafeenlagen van superieure kwaliteit.