

University of Groningen

Graphene and doped graphene from adsorbed molecules

Zehra, Tashfeen

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2018

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Zehra, T. (2018). *Graphene and doped graphene from adsorbed molecules*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Grafeen, het eerste tweedimensionale materiaal dat als bekendstaat, heeft zeer speciale mechanische, elektronische en thermische eigenschappen, die de eigenschappen van driedimensionale vaste stoffen overtreffen, in het bijzonder wanneer meerdere functies benodigd zijn. Grafeen kan de wereld van de toekomst vormgeven als het volledig begrepen kan worden en zorgvuldig kan worden toegepast in relevante werkvelden. Omdat verschillende toepassingen verschillende vereisten met betrekking tot de kwaliteit van het kristal hebben, zijn er veel pogingen gedaan in het laatste decennium om grafeen te maken: via chemische afschilfering van grafiet of door de reductie van grafietoxide, of door thermisch grafitiseren van siliciumcarbide of door CVD op een metalen oppervlak. De productie van grafeen met weinig defecten voor elektronische toepassingen is tot de dag vandaag een grote uitdaging. Er is dus nog ruimte om te zoeken naar nieuwe methodes om grafeen te produceren. Het gebruik van zelf-assemblerende monolagen is een manier die nog niet volledige aandacht heeft mogen ontvangen. Deze aanpak is eenvoudig, makkelijk op te schalen en kan ook gebruikt worden om gedoteerd grafeen te maken. Het belangrijkste doel van dit onderzoek was om grote oppervlakken grafeen/gedoteerd grafeen te synthetiseren uit geadsorbeerde moleculen. Één doel was te onderzoeken of met deze methode grafeen geproduceerd kan worden van dezelfde of zelfs betere kwaliteit dan grafeen afkomstig van

CVD, op lagere temperaturen dan de temperaturen die nodig zijn voor CVD. Een tweede doel was te onderzoeken of met diezelfde methode grafeen gemaakt kon worden op isolerende oppervlakken. Het derde doel was om te ontdekken of deze moleculaire route gedoteerd grafeen kan opleveren.

In het derde hoofdstuk hebben we deze moleculaire route aangetoond voor de synthese van grafeen uit zelf-geassembleerde monolagen (self-assembled monolayers, SAMs) van 1,1'-bifenyl-4-thiol op elektrolytisch gepolijste en geoxideerde kopersubstraten. De SAMs werden eerst gepolymeriseerd met licht en vervolgens getemperd in een vacuümoven om grafeen te vormen. De kwaliteit van het gegroeide materiaal werd geverifieerd met verscheidene technieken waaronder contacthoekbepaling, röntgen foto-elektronenspectroscopie, ramanspectroscopie, rasterelektronenmicroscopie en transmissie-elektronenmicroscopie. Het grafeen dat gemaakt werd op geoxideerde koperfolies was van betere kwaliteit dan het grafeen dat gemaakt werd op elektrolytisch gepolijste kopersubstraten. Bovendien ontdekten we dat op elektrolytisch gepolijste koperfolies de kwaliteit van het grafeen sterk afhankelijk is van de kristallografische oriëntatie van de korrels. Aangaande onze doelen: we hebben een eenvoudige methode gevonden om grafeen te maken op een isolerend oppervlak, maar om een product te verkrijgen dat in kwaliteit vergelijkbaar is met CVD grafeen was een temperatuur nodig die niet lager was dan de benodigde temperatuur voor CVD.

In hoofdstuk 4 presenteerden we de synthese en karakterisatie van B- en N-gedoteerd grafeen dat gemaakt is door zelf-geassembleerde monolayers (SAMs) van thiolborazine ($C_{78}H_{69}B_3N_{12}S_3$) op elektrolytisch gepolijste

polykristallijne koperfolies te laten polymeriseren met UV-licht en vervolgens te temperen in een vacuümoven, hetgeen de SAM in gedoteerd grafeen omzet. In het bijzonder hebben we de verhouding tussen hetero- en koolstof atomen bepaald die op deze manier behaald kan worden in gedoteerd grafeen. Verscheidene technieken zijn toegepast om de kwaliteit van het gedoteerd grafeen te bepalen. Het resulterende grafeen bestond uit meerdere lagen, maar de aanwezigheid van B- en N- atomen was een bemoedigend resultaat dat bijna aan ons derde doel voldoet. Toekomstige onderzoeken moeten een manier opleveren om de hoeveelheid koolstof in de eerste laag geadsorbeerde moleculen te verminderen, door te starten met gemengde SAMs waar thiol borazine assembleert samen met kleine moleculen of door het kiezen van een kleiner molecuul met heteroatomen als bouwsteen voor de SAM.

In hoofdstuk 5 is de groei van grafeen aangetoond op Cu(111) startend met de thermische decompositie van gechemisorbeerde C₆₀-moleculen. Laagenergetische elektronendiffractie, ramanspectroscopie en röntgen foto-elektronenspectroscopie zijn gebruikt om de verscheidene tussenproducten en het uiteindelijk verkregen grafeen te karakteriseren. Omdat de benodigde temperatuur om grafeen te maken door middel van de decompositie van C₆₀ nog hoog was, verdient het doel om grafeen te maken op lagere temperaturen (minder energiegebruik) dan die die nodig zijn voor CVD nog aandacht. Het gegroeide grafeen had meerdere domeinen met een voorkeur om zich langs de oriëntatie van het substraat te richten en ramanspectra toonden aan dat het enkellaags grafeen was met een hoge defectdichtheid. Het is wellicht de moeite waard om te controleren of een dekkingsgraad van

minder dan een monolayer een beter resultaat kan opleveren en om te proberen grafeen in situ te maken met hoge tempersnelheden.

Als laatste hebben we in hoofdstuk 6 een alternatieve route voor de synthese van gedoteerd grafeen verkend, namelijk via de thermische decompositie van $C_{59}N$ azafullereen moleculen op Cu(111). Met laagenergetische elektronendiffractie hebben we aangetoond dat grafeen dat op deze wijze gemaakt is meerdere domeinen heeft, maar dat groei langs de oriëntatie van het substraat de voorkeur heeft. Echter viel in onze experimenten de concentratie van stikstofatomen in het product onder de detectielimiet van röntgen foto-elektronenspectroscopie. Nader onderzoek is gepland om te verifiëren of gedoteerd grafeen op deze manier verkregen kan worden en om de concentratie N te achterhalen.

Op basis van onze resultaten uit hoofdstuk 3 en 4, kunnen we voorzichtig concluderen dat de synthese met behulp van geadsorbeerde moleculen ook gebruikt kan worden voor het groeien van grafeen op isolerende substraten. Sterker nog, een precursor die zowel koolstof als stikstof en/of boor bevat kan het aantal benodigde stappen en de vereiste tijd voor het maken van gedoteerd grafeen verminderen ten opzichte van de huidige methoden.