

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/56260> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Antonov, Pavel

Title: Towards thermo- and superlubricity on the macroscopic scale : from nanostructures to graphene and graphite lubrication

Date: 2017-10-18

Samenvatting

Het verschijnsel wrijving vormt een van de oudste onderwerpen in de geschiedenis van wetenschap en techniek. Toch blijven nog steeds veel intrigerende vragen onbeantwoord over de contactdynamica van vaste stoffen en hun mechanische gedrag op verschillende geometrische lengteschalen en over de invloeden van de atmosferische omstandigheden en van smeringsmiddelen. Nu steeds verdergaande eisen worden gesteld aan de efficiëntie en levensduur van nano- en micro-elektromechanische systemen en andere hightech-apparaten, neemt ook het belang van begrip van en controle over wrijving en slijtage toe. De vraag naar ultra-lage wrijvings- en slijtagecoëfficiënten opent nieuwe horizonten voor onderzoek naar nieuwe, revolutionaire concepten in smering.

In dit proefschrift beschreef ik ons onderzoek aan nieuwe mogelijkheden voor reductie en controle van z.g. ‘droge’ wrijving, d.w.z. wrijving in afwezigheid van vloeibare smeermiddelen zoals olie. Ik heb me daarbij geconcentreerd op drie unieke smeringsverschijnselen, die elk werkzaam zijn op de nanometerschaal, in een poging om deze juist in te zetten op de macroscopische schaal van millimeters en centimeters. In Hoofdstuk 2 introduceerde ik de eerste experimenten om wrijving in macroscopische contacten te verminderen, door gebruik te maken van een effect op de atomaire schaal dat bekend staat onder de naam *thermolubriciteit*. Ik paste hierbij regelmatige structuren toe van silicium nanopilaren (NP's) die zodanig waren gedimensioneerd dat elke pilaar het mechanische gedrag zou nabootsen van het uiterste puntje van de naald in een atomaire-kracht- of wrijvingskrachtmicroscop (FFM). Dit gedrag wordt gekenmerkt door de combinatie van een hoge zijdelingse trillingsfrequentie, in het bereik van 1 GHz of meer, met een relatief grote thermische trillingsamplitude bij kamertemperatuur, minimaal een significante fractie van een interatomaire afstand. In Hoofdstuk 3 heb ik laten zien hoe conventionele cleanroomtechnieken kunnen worden ingezet om grote, zeer reproduceerbare rijen van silicium NP's te produceren. De filosofie van de NP-aanpak was om een macroscopisch contactoppervlak volledig uit te voeren in de vorm van een groot aantal thermisch geactiveerde, mechanische contacten, die alle met lage wrijving kunnen transleren vanwege het thermische vibratie-effect dat eerder is waargenomen voor één individuele FFM-naaldpunt.

Onze experimenten toonden aan dat de NP's mechanisch zeer sterk zijn en verrassend flexibel. Eerste wrijvingsmetingen lieten zien dat het cruciaal is om het contactgebied zo groot mogelijk te maken tussen het veld met de NP's en het object dat daaroverheen moet schuiven. Zo bleek in experimenten met een atoomkrachtmicroscoop (AFM), waarin een balvormig object werd gebruikt als glijlichaam, dat zelfs een bal met een relatief grote diameter voldoende vrijheid had om significant in te zinken tussen de NP's. De NP's bleken hierbij zijwaarts te buigen. Naar onze verwachting leidt het tot een ernstige demping van de beweging van de NP's, waardoor het thermische smeringseffect verloren gaat. Als volgende stap naar de realisatie van thermolubriciteit op macroscopische schaal, stellen we een uitbreiding voor naar nog grotere velden met NP's, bijvoorbeeld van meerdere vierkante centimeters. Hierdoor worden weliswaar grotere schuifoppervlakken mogelijk, maar wordt tegelijkertijd wel een lastig uitlijningsprobleem geïntroduceerd.

Het tweede effect dat ik onderzocht heb om wrijving te verlagen, is smering met grafiet. In tegenstelling tot thermolubriciteit, is grafietsmering goed bekend op de praktische, macroscopische schaal, die we in het dagelijks leven gebruiken. Materialen met een structuur zoals grafiet, d.w.z. met sterke atoomlagen die met elkaar slechts een zwakke interactie hebben, maken een lage wrijving mogelijk dankzij het gemak waarmee deze atoomlagen over elkaar glijden. In Hoofdstuk 4 van dit proefschrift associeer ik dit gedrag van grafiet met de lage wrijving van een ander vast materiaal dat zelf geen intrinsieke grafietachtige eigenschappen heeft, namelijk Diamond-Like Carbon (DLC), een amorfe vorm van koolstof met een diamantachtig karakter. Essentieel in mijn aanpak om het smeringsmechanisme van DLC te ontrafelen was de microstructurering van de bestudeerde contacten. Dit zorgde ervoor dat we het contactoppervlak sterk konden beperken en de oorsprong en de opbouw konden volgen van slijtagedeeltes – de zogenaamde 'third bodies'. Door de contactvlakken te bestuderen na verschillende stappen van het glijproces, vonden we dat het glijden snel leidt tot de vorming van DLC-microdeeltjes die vervolgens in nanodeeltjes kunnen opbreken. Daarnaast vonden we ook subtiele veranderingen in structuur en gedrag van de hoogst uitstekende delen van het DLC-oppervlak, die waarschijnlijk ook in contact waren gekomen met het tegenoppervlak. Beide effecten associëren wij met de hoge, lokale druk, zowel loodrecht op het contactvlak als parallel daaraan. De wrijving bleek op deze

nanodeeltjes en gewijzigde contactgebieden veel lager te zijn dan op de rest van het DLC oppervlak. Lokale raman-spectroscopie bracht een verhoogd aandeel aan het daglicht van sp^2 -bindingen tussen de koolstofatomen op deze plekken. Dat type bindingen vormt een sterke aanwijzing voor de vorming van grafiet. We concluderen dat de eerste glijbewegingen over een DLC-oppervlak leiden tot mechanische en chemische veranderingen van de DLC-coating van een diamantachtig karakter naar een meer grafietachtige vorm. Het is deze grafietvorm die de wrijving verlaagt, zoals we dat van grafiet gewend zijn (zie hierboven), precies op die plaatsen waar de DLC-coating in contact komt met het tegenoppervlak.

In Hoofdstuk 5 heb ik laten zien dat de wrijvingseigenschappen van een gehydrogeneerde DLC-coating in droge en vochtige omgevingen verrassend sterk kunnen afwijken van het typische, tribologische gedrag van dit soort coatings. We hebben dit verschil toegeschreven aan de unieke geometrie van ons experiment: in onze metingen blijven de meeste microcontacten voortdurend bestaan, als gevolg van de combinatie van het microgestructureerde DLC-substraat en het ultravlakke, daar overheen glijdende silicium-oppervlak. Deze geometrie versnelde de vorming van de 'third-body' elementen en van grafiet. Verder bleek vanuit de vochtige omgeving gecondenseerd water bij lage glijsnelheden een smerende rol te kunnen spelen voor de gefrafitiseerde DLC clusters. Wij associëren dit effect met capillaire condensatie van water tussen deze clusters en het DLC-substraat; de clusters plakten er daardoor extra goed aan vast. Bij hoge vochtigheid werd de wrijving nog verder verlaagd. Wij schrijven dat toe aan het hydrodynamische gedrag van water dat direct als een smeermiddel optreedt als zich capillaire bruggen vormen tussen de gefrafitiseerde DLC-deeltjes en de hoogste DLC-contactgebieden aan de ene kant en het siliciumoppervlak aan de andere.

Dat de wrijving van grafiet zo laag is, is waarschijnlijk voor een belangrijk deel toe te schrijven aan een structureel effect op de atomaire schaal, dat bekend staat onder de namen *superlubriciteit* en *structurele lubriciteit*. Het is het verschijnsel dat twee perfecte roostervlakken, die niet op elkaar passen, vrijwel zonder wrijving over elkaar kunnen glijden. Hoewel dit effect op experimentele wijze alleen op de nanometerschaal is aangetoond, vertonen grafeen, grafiet en structureel vergelijkbare materialen dit smeringsmechanisme mogelijk ook op grotere lengteschalen. In Hoofdstuk 6 rapporteerde ik de resultaten van een

experiment om structurele lubriciteit op de macroscopische schaal aan te tonen. Wij hebben als optimale ‘kandidaat’ voor deze studie gekozen voor grote koperoppervlakken, die volledig bedekt waren met een hoogwaardige monolaag van grafeen. We hebben laten zien dat de aanwezigheid van het grafeen de wrijvingskracht tussen de koperoppervlakken vermindert met ongeveer een factor 3. Niet alleen de dynamische wrijvingskracht was sterk verlaagd, maar ook het statische wrijvingsgedrag werd door het grafeen veranderd. Deze waarnemingen kloppen met de verwachting dat het grafeen lage oppervlakte-vrije-energieën introduceert, de wisselwerking tussen de contacten minimaliseert, de laadcapaciteit verbetert en superlubriciteit veroorzaakt. Helaas is het ons, ondanks de goede kwaliteit van het gebruikte grafeen, niet gelukt om direct bewijs te verkrijgen voor het rooster-gerelateerde smeringsmechanisme. Met name was er geen teken van 60° rotatiesymmetrie in de hoekafhankelijke wrijvingsmetingen. De scherpe maxima in de wrijvingskracht, die elke 60° zouden moeten optreden, werden uitgesmeerd door de breedte van de verdeling van domeinoriëntaties in de grafeenlagen.

Tenslotte, maten wij een significante, extra verlaging van de wrijvingscoëfficiënt met FFM op grafeen op een plaatselijk geoxideerd kopersubstraat. We schrijven deze extra verlaging toe aan een vermindering van het zogenaamde *rimpeleffect*, waardoor het grafeen zich voor de FFM-naald omhoog kan plooiën. Het verhoogde volume van het koperoxide resulteerde waarschijnlijk in extra trekspanning in het grafeen. We denken dat er naast deze trekspanning ook andere effecten een rol spelen die de wrijving op het grafeen verlagen op de geoxideerde plekken. Met name zijn het de sterkere adhesie tussen het grafeen en het geoxideerde substraat en de verminderde wisselwerking van de FFM-naald met het ruwere landschap van het grafeenbedekte oxide, die het rimpeleffect kleiner maken.

De in dit proefschrift beschreven experimenten leveren nieuwe fundamentele inzichten op, die van mogelijk belang zijn voor verschillende technologische processen. Ze leveren een bijdrage aan toekomstige ontwikkelingen op het terrein van instelbare interactie, wrijving en slijtage tussen oppervlakken op verschillende lengteschalen, van atomair tot macroscopisch.