

SAMENVATTING

SUPERROOSTERS IN VAN DER WAALS MATERIALEN:

EEN LAGE-ENERGIE-ELEKTRONMICROSCOPIE STUDIE

In dit proefschrift beschrijf ik hoe ik heb bestudeerd hoe roosters met verschillende periodes recombineren in twee-dimensionale materialen. Het combineren van twee signalen met verschillende frequenties geeft een modulatie in het resulterende signaal, met een frequentie die overeenkomt met het verschil van de frequenties van de originele signalen. Hetzelfde effect komt niet alleen in de tijdsdimensie, maar ook in ruimtelijke dimensies voor, bijvoorbeeld bij het combineren van twee verschillende twee-dimensionale roosters: een extra periodiciteit verschijnt, met spatiële frequenties (de inverses van de roosterperiodes) gelijk aan de verschilfrequenties van de originele roosters. Wanneer de verschillen tussen de originele periodes klein zijn, heeft het resulterende patroon juist een zeer grote periode, waardoor je ze zou kunnen aanduiden als 'superroosters'. Deze patronen heten 'moirépatronen', vernoemd naar Franse weefsels die dit effect vertonen omdat ze bestaan uit twee tegen elkaar geplakte lagen stof. Een andere voorbeeld van moirépatronen in het dagelijks leven, is daar waar twee dezelfde hekken overlappen, waarbij één van de twee hekken licht wordt vervormd door het perspectief.

Hetzelfde effect komt ook voor op de atomaire schaal, wanneer twee twee-dimensionale materialen gecombineerd worden. In dit geval blijkt het effect een verbazende invloed uit te oefenen op de elektronische eigenschappen. In deze dissertatie worden moirépatronen in twee verschillende 2D-materialen, ook bekend als Van der Waals materialen, bestudeerd: in grafeen, de 2D-vorm van grafiet, en tantaaldisulfide (TaS_2). TaS_2 is één van de overgangsmetaal-dichalcogenides (TMD), gelaagde materialen die net zoals grafiet kunnen worden teruggebracht tot een 2D-vorm. Deze specifieke TMD is interessant, omdat het afhankelijk van de temperatuur diverse ladingsdichtheidsmodulatie-toestanden (Engels: Charge Density Wave states, CDW) vertoont.

Het meest verbazingwekkende voorbeeld van nieuwe elektronische eigenschappen bij het recombineren van 2D-materialen komt waarschijnlijk op conto van het eerstontdekte 2D-materiaal, grafeen, zelf: als twee laagjes grafeen gestapeld worden met een zogeheten "magische" twisthoek tussen de twee lagen van ongeveer één graad, blijkt het resulterende materiaal (bij lage temperaturen) supergeleidend te zijn. Dit komt door een vlakke elektronenband in het systeem die ontstaat dankzij het moirépatroon.

In dit proefschrift gebruik ik lage-energie-elektronenmicroscopie (LEEM) om zulke moirépatronen te bestuderen in zowel getwist dubbellaags grafeen (TBG) als in een paar andere combinaties van 2D-materialen waarin ze voorkomen. Voor het bestuderen van 2D-materialen heeft LEEM een paar voordelen ten opzichte van andere microscopietechnieken. Zo worden, in tegenstelling tot in een transmissie-elektronenmicroscopie

(TEM), elektronen in een LEEM met een lage energie door het te bestuderen materiaal gereflecteerd. Door de relatief lage elektronenergie wordt het object veel minder snel beschadigd dan bij het gebruik van TEM. Doordat de elektronen reflecteren is de techniek bovendien vooral gevoelig voor de precieze eigenschappen van het oppervlak. Tijdens het reflectieproces gaan de elektronen nog wel een stukje het materiaal in en de precieze interactie met het materiaal (en dus welk deel van de elektronen gereflecteerd wordt) hangt af van de specifieke energie waarmee de elektronen het materiaal bereiken. Omdat elektronen verschillend reageren op verschillende materialen, varieert de hoeveelheid elektronen die verschillende materialen reflecteren. Hierdoor kunnen verschillende gebieden onderscheiden worden aan de hand van het resulterende amplitudecontrast. Aangezien de reflectiviteit afhangt van de landingsenergie van de elektronen, komt het voor dat het contrast omkeert voor verschillende waarden van de landingsenergie, zodat een bij de ene landingsenergie ‘donkerder’ gebied (ten opzichte van een ander gebied) bij een andere landingsenergie juist helderder kan zijn. Dit contrastmechanisme maakt het bijvoorbeeld mogelijk om het aantal laagjes grafeen op een substraat en bovendien de lokale relatieve stapeling van de eerste paar lagen atomen op het oppervlak te bepalen. Dit laatste zorgt er voor dat ook eventuele stapelingsdomeinen tussen de lagen in beeld gebracht kunnen worden.

Net als in elke andere moderne microscopietechniek is het vastleggen van de LEEM-afbeeldingen maar een deel van het werk. In zogenoemde spectroscopie-experimenten wordt een afbeelding gemaakt voor een reeks van verschillende waarden van de landingsenergie, om de energie-afhankelijke electronreflectiviteit van het te bestuderen object volledig te vast te leggen. Om zoveel mogelijk informatie uit zulke data te kunnen halen, is het nodig om de data te kalibreren en bewegingen van het oppervlak ten opzichte van de detector te corrigeren. De technieken die hiervoor in deze dissertatie gebruikt worden, worden beschreven in Hoofdstuk 3. Voor kalibratie passen we aangepaste technieken uit de sterrenkunde toe. Eerst wordt een onbelichte afbeelding van de data afgetrokken, waarna het resultaat gedeeld wordt door een vlak belichte afbeelding om te compenseren voor oneffenheden in de gevoeligheid van de detector. Ook beschrijven we hier een procedure om de gevoeligheid van de detector actief bij te stellen tijdens de meting, om zo een accurate reflectiviteit te kunnen meten over een dynamisch bereik van meer dan vier ordes van grootte.

Vanuit de TEM-wereld passen we een statistisch middelende kruiscorrelatietechniek toe om LEEM-afbeeldingen van eenzelfde gebied netjes over elkaar te leggen. Belangrijke aspecten voor de succesvolle toepassing hiervan zijn om eerst een rand-detectie filter te gebruiken om contrastomkeringen correct te behandelen en daarna alle mogelijke paren van afbeeldingen te vergelijken om sub-pixel precisie te bereiken. Tenslotte laten we zien dat hoofdcomponentenanalyse (Engels: Principal Component Analysis, PCA) toegepast kan worden om het aantal dimensies van de dataset te reduceren en de dataset te visualiseren in slechts een paar afbeeldingen. Ook laten we zien dat zo gecorrigeerde en gereduceerde data zich goed leent om automatische clusteralgoritmes zoals het Lloyd-Forgy algoritme (Engels: *k*-means algorithm) op toe te passen.

Vervolgens gebruiken we in Hoofdstuk 4 een specifieke opnamemodus van LEEM genaamd ‘donkerveldmicroscopie’. Deze modus breekt de rotatiesymmetrie van de beeldvorming, opdat alle verschillende mogelijke stapelingen van dubbellaags en driedubbel-

laags grafeen onderscheiden kunnen worden. We laten zien dat in grafeen, gegroeid op siliciumcarbide, stapelingsdomeinen vormen uit het moirépatroon tussen de grafeenlaag en de onderliggende bufferlaag. We concluderen dat deze domeinen inherent zijn aan deze manier van grafeen groeien, aangezien het moirépatroon wordt veroorzaakt doordat de bufferlaag ietwat opgerekt wordt ten opzichte van de grafeenlaag door het onderliggende siliciumcarbide substraat.

We tonen aan dat deze domeinen invloed uitoefenen op het proces van waterstofintercalatie, wat gebruikt wordt om dit epitaxiale grafeen te converteren naar zogenoemd 'quasi-vrijstaand grafeen'. We concluderen dat het waterstof, ondanks zijn geringe grootte, niet door het pure grafeen heen kan. Het dringt alleen binnen bij reeds bestaande puntdefecten in het grafeen, waarna het onder het grafeen door beweegt, bij voorkeur langs de randen van de domeinen.

Hierop voortbordurend beschouwt Hoofdstuk 5 hoe de grenzen tussen stapelingsdomeinen in paarlaags grafeen direct afgebeeld kunnen worden met LEEM. We vergelijken het contrastmechanisme van getwist dubbellaags grafeen met dat van het opgerekte grafeen op siliciumcarbide. Voor grote domeinen wordt het contrast puur veroorzaakt door amplitudecontrast vanwege de lokale relatieve stapeling van de lagen in de domeingrens. Zodoende komt de gemeten reflectiviteit dan ook goed overeen met berekeningen van de reflectiviteit voor verschillende stapelingen. Voor kleinere domeinen daarentegen krijgt een ander contrastmechanisme de overhand, namelijk fasecontrast, waarbij een contrast veroorzaakt wordt door de interferentie van de fases van de elektrongolven die reflecteren van aangrenzende gebieden. De bijdrage van dit fasecontrast zorgt ervoor dat het moirépatroon beter zichtbaar is, in het bijzonder als het patroon zich in diepere lagen bevindt, zoals in dubbellaags-op-dubbellaags grafeen.

Het afbeelden van domeingrenzen op deze manier wordt in Hoofdstuk 6 toegepast op getwist dubbellaags grafeen om de spatiele vervormingen van het moirépatroon in praktische realisaties van dit materiaal te karakteriseren, aangezien deze de elektronische eigenschappen ervan bepalen. Bovendien laten we zien dat LEEM gebruikt kan worden om thermische fluctuaties van het moirépatroon te meten. Hoewel deze fluctuaties overeenkomen met collectieve atomaire bewegingen van minder dan 70 picometer, dat wil zeggen minder dan één atoomaafstand en veel kleiner dan de resolutie van LEEM, is het mogelijk ze af te beelden door een extra vergrotingsfactor van het moirépatroon zelf. Deze vergrotingsfactor maakt het ook mogelijk om atomaire randdislocaties te detecteren.

Hetzelfde afbeeldingsmechanisme wordt in Hoofdstuk 7 toegepast om de vormen van de stapelingsdomeinen in diverse monsters van hoge kwaliteit grafeen op siliciumcarbide te bestuderen. De diverse morfologie van de stapelingsdomeinen in deze monsters verraadt de aanwezigheid van een intrinsieke oprekkingswanorde die zelfs in de meest homogene realisaties van dit materiaal tot nu toe bestaat. Deze wanorde wordt veroorzaakt door een spontane symmetriebreking die verband houdt met de simultane aanwezigheid van atomaire randdislocaties, driehoekige and langwerpige domeinen. Begrip over het bestaan van deze domeinen helpt de observatie van variërende elektronische eigenschappen van het grafeen in dit materiaal te verklaren en kan helpen om de groeiprocessen verder te optimaliseren.

In Hoofdstuk 8 wordt een heel ander soort combinatie van verschillende roosters

bestudeerd, die voorkomt in TaS₂. In dit materiaal komen superroosters voor door twee verschillende aspecten. Enerzijds vormen de ladingsdichtheidsmodulaties (Engels: CDW) voor een periodiciteit die groter is dan die van het atomaire rooster, waar bovendien het precieze CDW-rooster afhangt van de temperatuur. Anderzijds komt dit materiaal voor in verschillende polytypes, dat wil zeggen verschillende interne ordeningen van de atomen binnen de laagjes, met licht afwijkende roosterconstanten. We tonen aan dat LEEM-spectroscopie gebruikt kan worden om verschillende stapelingen van polytypes te onderscheiden. Vervolgens bestuderen we de CDW-toestand die voorkomt in het '1T'-polytype van TaS₂ in stapelingen met meerdere polytypes. In dat geval observeren we bij kamertemperatuur laterale domeinen van linksdraaiende en rechtsdraaiende CDWs, waar de hoek tussen de CDW en het atomaire rooster niet overeenkomt met die in bulk 1T-TaS₂. Bovendien meten we dat de transitietemperaturen tussen de verschillende CDW toestanden afhangen van de lokale stapeling van polytypes en dat de precieze hoek tussen de CDW en het atomaire rooster af lijkt te hangen van de grootte van de orientatiedomeinen. Aangezien de verschillende CDW-toestanden een sterke invloed hebben op de elektrische geleiding, suggereert dit dat TaS₂ met gemixte polytypes interessant kan zijn voor sensortoepassingen, mits er een gecontroleerde manier gevonden kan worden om verschillende polytype stapelingen te maken.