



**İki Boyutlu Sistemler ile Au Arayüzlerinin
Nanotribolojik Özellikleri Üzerine Teorik ve Deneysel
Bir Çalışma**

Program Kodu: 1001

Proje No: 115F493

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Hande Toffoli

Araştırmacılar: Mehmet Zeyyad Baykara
Daniele Toffoli

Danışman(lar): ---

Bursiyerler: Ozan Dernek
Gizem Şentürk
Merve Baksi
Nasima Afsharimani



ÖNSÖZ

Bu projede grafen/Au, altıgensel BN (a-BN)/Au ve MoS₂/Au arayüzlerinin göreceli hareketinden ortaya çıkan sürtünme kuvvetlerinin davranışı incelenmiştir. Hem deneysel hem de teorik olarak gerçekleşen çalışmalarımızda her üç arayüzünde oldukça düşük sürtünme katsayılarına sahip oldukları gözlemlenmiştir. TÜBİTAK 1001 programı dahilinde 115F493 kodu ile desteklenen projemizin sonuçları bu raporda özetlenmiş ve gelecek çalışmalara dair öneriler yapılmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	5
ABSTRACT	6
GİRİŞ	7
LİTERATÜR ÖZETİ	9
GEREÇ/YÖNTEM	14
5. 1. Yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi:	14
5. 2. Klasik Moleküler Dinamik	16
5.2. Van der Waals Etkileşimleri	17
5.4. Tribolojik özelliklerin teorik olarak hesaplanması	18
5.5. Deneysel metodlar	20
BULGULAR	24
6.1. Teorik Çalışmalar	24
6.1.1. h-BN/h-BN arayüzü	24
6.1.2. h-BN/Au(111) arayüzü	27
6.1.3. Grafen/Au arayüzü	33
6.1.4. MoS ₂ /Au(111) arayüzü	37
6.2. Deneysel Çalışmalar	38
TARTIŞMA ve SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45

TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ

- **Şekil 1** : Dikey kuvvete maruz kalarak birbirine göre hareket halinde olan iki malzeme arasındaki arayüzün temsili gösterimi. Burada F_N ve F_L sırasıyla dikey kuvveti ve yanal sürtünme kuvvetlerini temsil etmektedir.
- **Şekil 2** : h-BN/h-BN katmanlarının görelî hareket yönleri (a). Her üç hareket yönü için adhezyon enerjileri ve yanal sürtünme kuvvetleri (b).
- **Şekil 3** : h-BN/h-BN katmanları arasında, dikey yükün bir fonksiyonu olarak ortalama yanal kuvvet (sol grafik) ve aynı sistem için sürtünme katsayısı.
- **Şekil 4** : $50 \mu N$ (sol) ve $90 \mu N$ (sağ) değerindeki yük altındaki h-BN/h-BN arayüzünün yük transferi. Burada, kayma doğrultusundaki iki ayrı nokta arasındaki farklar verilmiştir. Şekiller yük transferini, grafik ise bu yük transferinin z doğrultusundaki ortalamasını göstermektedir. Kırmızı ile işaretli bölgeler elektron fazlalığına, mavi ile işaretli bölgeler ise elektron eksikliğine tekabül etmektedir.
- **Şekil 5** : h-BN/Au arayüzü (üst) ve PEY (alt). Mavi dikdörtgen kullanılan birim hücreyi temsil eder. Arayüzün üstten ve yandan görünüşü (üst paneller) verilmiştir. Ayrıca PEY'deki lokal minimum ve maksimumların hangi konfigürasyonlara denk geldiği harflendirilerek işaretlenmiştir.
- **Şekil 6** : h-BN/Au arayüzünde, Yol 1 doğrultusunda BN çifti başına düşen adhezyon enerjisi.
- **Şekil 7** : h-BN/Au arayüzünde Yol 1 (sol) ve Yol 2 (sağ) boyunca, üç ayrı metotla elde edilen sürtünme kuvvetleri.
- **Şekil 8** : h-BN/Au arayüzünde iki ayrı mesafedeki yük geçişi ve bu yük geçişinin z yönünde ortalaması.
- **Şekil 9** : h-BN üzerinde Au_1 , Au_4 ve Au_{13} kümeleri. Üst panellerde korügasyon değerleri ve yanal toplam kuvvetler, aşağı panellerde ise kayma yolu boyunca seçilen üç nokta gösterilmektedir.
- **Şekil 10** : Grafen/Au(100) arayüzü. Kayma yolu üzerindeki başlangıç ve bitiş noktaları (üst), korügasyon değeri ve sürtünme katsayısı (alt).
- **Şekil 11** : Grafen/Au(111) arayüzü. Kayma yolu üzerindeki başlangıç ve bitiş noktaları (üst), korügasyon değeri ve sürtünme katsayısı (alt).
- **Şekil 12** : Grafen/Au₁₂ arayüzü. Kayma yolu üzerindeki başlangıç ve bitiş noktaları (sol) ve yanal kuvvetler (alt).
- **Şekil 13** : Au AKM ucunun C katmanlarına yaklaşması süreci (üst) ve bu sürece denk gelen ortalama uç uzaklığı (alt sol) ve grafen potansiyel enerji grafikleri (alt sağ).
- **Şekil 14** : MoS₂/Au(111) arayüzü (soldan ilk ve ikinci grafik), yük transferi (3. grafik) ve bu konumdaki dikey mesafeye bağılı bağlanma enerjisi grafiği (en sağdaki grafik).
- **Şekil 15**: 40 nm ve 80 nm uç yarıçapına sahip iki farklı AKM kirişi ile, mekanik olarak soyulmuş 1 (mavi), 2 (kırmızı), 3 (yeşil) ve 4 (mor) katmanlı grafen numuneler üzerinde dikey yükün (F_n) bir fonksiyonu olarak ölçülen ve AKM cihazı tarafından kaydedilen voltaj farkı cinsinden verilen sürtünme değerleri (F_t).
- **Şekil 16** : Taramalı elektron mikroskopisi görüntüleri sağda verilen; 30, 50 ve 70 nm uç yarıçapına sahip üç farklı AKM kirişi ile, mekanik olarak soyulmuş 1 (siyah), 2 (kırmızı) ve 3 (mavi) katmanlı grafen numuneler üzerinde kaydedilen sürtünme değerleri (F_t). 70 nm uç boyutunda, 2 ve 3 katmanlı grafen için kaydedilen sürtünme değerlerinin yakınlığı dikkat çekmektedir.
- **Tablo 1** : h-BN/h-BN katmanları arasında uzaklığa ve yöne göre, BN çifti başına düşen korügasyon ya da başka bir deyişle ΔE değerleri.
- **Tablo 2**: 30 nm ve 80 nm yarı çapa sahip iki farklı AKM ucunun, değişik katman sayısına sahip grafen numuneler üzerinde deneyimledikleri adezyon kuvvetleri

1.ÖZET

2015 yılında yayınlanan bir rapora göre dünya enerji üretiminin yaklaşık beşte biri sürtünme sonucu kaybolmaktadır (Holmberg ve Erdemir, 2015). Özellikle otomotiv sanayisinde bu kaybın 2012 yılı itibarıyla, toplam maliyetin üçte birine kadar çıkabildiği belirtilmiştir. Gerek çevre kirliliğini azaltmak, gerekse sürtünme sonucunda ortaya çıkan aşınmayı yavaşlatmak açısından, malzemeler arasındaki sürtünme kuvvetlerinin davranışının anlaşılması ve azaltılması son derece önemlidir. Leonardo Da Vinci ile başlayıp Amontons ve Coulomb'a kadar uzanan ve *triboloji* olarak adlandırılan sürtünme ve aşınma çalışmalarında gelinen en son nokta, sürtünmenin atomistik özelliklerinin ele alınması olmuştur.

Gittikçe küçülen skalalarda üretim teknolojilerinin ilerlemesiyle beraber nanoboyuttaki sistemler ulaşılabilir hale gelmiştir. Grafit ve diğer katmansal yapılar, katmanlar arasındaki etkileşmenin küçük olmasından dolayı iyi birer kaydırıcı malzeme adaydır. Gerçekten de grafenin katmanları arasındaki sürtünme katsayısının konvansiyonel malzemelere göre çok daha düşük olduğu kanıtlanmıştır (Berman vd. 2014).

Literatürde bu tür iki boyutlu sistemlerin kendi aralarında oluşturduğu arayüzlerin sürtünme davranışı üzerine birçok çalışma olsa da bu malzemelerle metal yüzeyleri arasındaki arayüzler üzerine incelemeler çok daha azdır. Projemizde, literatürdeki bu açığın giderilmesi amacıyla altın (Au) ve iki boyutlu sistemler arasındaki çeşitli arayüzlerin tribolojik özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak ele alınmıştır. Teorik olarak yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (DFT) ve moleküler dinamik (MD); deneysel olarak ise atomik kuvvet mikroskopisi (AKM) ile gerçekleştirilen çalışmalarımızda grafen/Au, h-BN/Au ve MoS₂/Au arayüzlerinin özellikleri incelenmiştir. Ayrıntılı sonuçlarımızdan her üç katmanlı materyalin de Au ile olan arayüzünde son derece düşük bir sürtünme katsayısına sahip olduğu ispatlanmıştır. Hem yığın Au hem de Au kümeleri ile olan arayüz incelenmiş, böylelikle proje önerimizde de bahsettiğimiz büyüklüğün etkisi incelemesi de gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımızdan iki adet tez ve iki bildiri çıkmıştır. Makalelerimiz, yayına hazır duruma getirilmektedir. Bir tanesi yayına gönderilmek üzeredir.

Anahtar kelimeler : Nanotriboloji, AKM, DFT, moleküler dinamik, sürtünme katsayısı, yanıl kuvvet

2.ABSTRACT

According to a report published in 2015, approximately one fifth of Earth's entire energy output is lost to friction (Holmberg and Erdemir, 2015). Especially in the automotive industry, this loss can reach up to one third of the entire cost (Holmberg vd., 2012). It is therefore of utmost importance to understand the mechanisms that go into creating friction, both for the reduction of the carbon footprint of these industries and to reduce material loss through wear. The final point of a long line of research starting with Leonardo da Vinci and extending to Amontons and Coulomb, is the investigation of these mechanisms at the atomistic level.

Thanks to the immense advanced in manufacturing technologies, nanoscale systems have become accessible. Graphite and similar layered materials have been predicted to demonstrate superior lubrication properties due to the weak interactions between their layers. Indeed, the friction coefficient between graphene layers have proven to be significantly lower than conventional materials (Berman et al., 2014).

The friction force between graphene-like two-dimensional materials have been rigorously investigated. However, the interface between these materials and metals remains significantly unexplored. In our project, we investigated in detail the interface between Au and two-dimensional materials both experimentally and numerically in order to bridge this gap in the literature. We have investigated the graphene/Au, h-BN/Au and MoS₂/Au interfaces within the density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) frameworks numerically and using atomic force microscopy (AFM) experimentally. Our detailed results prove that all three interfaces present significantly low friction coefficients. In addition to the bulk interfaces, interfaces between Au clusters and bulk two-dimensional substrates have been studied in order to shed light on the important size effects. We have published two theses and made two presentations. Our papers are being prepared for publication with one ready to be published shortly.

Anahtar kelimeler : Nanotribology, AFM, DFT, molecular dynamics, friction coefficient, lateral forces

3. GİRİŞ

Günümüzün hızla gelişen teknolojisinin erişebildiği ölçek küçüldükçe, fiziksel süreçlerin altında yatan ilkelerin anlaşılması da aynı oranda güçleşmektedir. Makroskopik ölçeklerde yüzyıllardan beri kullanılan teorik ve deneysel yöntemler, nanometre boyutlarına inildiğinde önem kazanan kuantum mekaniksel etkilerden dolayı geçerliliklerini kaybetmektedir. Bunun sonucu olarak, nanoteknolojinin keşif sahasının genişletilmesi ancak yeni metodların geliştirilmesi ve yeni teorilerin ortaya atılması ile mümkün olabilir. Benzer bir süreç, sürtünme kuvvetleri için gözlemlenmiştir. Leonardo da Vinci ile başlayıp Amontons-Coulomb kanunları ile bugünkü halini alan makroskopik ölçekteki sürtünmenin temel prensiplerinin, nanometre boyutlarındaki sistemlerde tamamen yeniden ele alınması gerekmiştir. Nanotriboloji olarak da adlandırılan nanometre mertebesindeki cisimler arasındaki sürtünme kuvvetlerinin tanımlanması, deneysel olarak atomik kuvvet mikroskopunun (AKM), yüzeyler üzerinde hareketi sırasında hissettiği yanal kuvvetlerin ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Amontons-Coulomb kanunlarına göre temas alanı ve hareket hızından bağımsız olması beklenen sürtünme kuvvetlerinin küçük ölçeklerde, aralarında temas alanı, yük, hız, sıcaklık da olmak üzere birçok parametreye bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Sürtünme kuvvetlerinin davranışları, seçilen uç ve üzerinde hareket ettiği yüzeye göre, önceden tahmin edilmesi imkansız biçimde değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla her malzemenin davranışının ayrıca incelenmesi gerekmektedir. Projemizde, Au AKM uçları ile tek ve çok katmanlı iki boyutlu sistemler (grafen, MoS₂ ve altıgensel BN) arasındaki sürtünme kuvvetlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarımızda AKM kullanılarak Au/grafen arayüzlerindeki sürtünme kuvvetleri incelenmiştir. Au/MoS₂ deneyleri ise devam etmektedir. Değişik boyutlardaki Au AKM uçları, soyma yöntemi ile elde edilecek grafen ve MoS₂ filmleri üzerinde hareket ettirilecek ve yanal sürtünme kuvvetleri ölçülmüştür. Projemizin teorik kısmında ise yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (DFT) ve moleküler dinamik (MD) hesapları kullanılarak bu sistemlere ilave olarak Au/altıgensel BN (a-BN) de ele alınmıştır. DFT çalışmalarımızda öncelikle çeşitli yığın Au yüzeyleri ile grafen ve diğer iki boyutlu sistemlerin birbirlerine göre hareketleri arasındaki yanal sürtünme kuvvetleri hesaplanmıştır. Daha sonra bu kuvvetlerin yüke (yüzeye dik yöndeki kuvvet) bağımlılıkları incelenmiştir. Bu bilgi ışığında, sürtünmenin uç büyüklüğünden ve



geometrisinden ne kadar etkilendiğinin anlaşılabilmesi için Au kümelerinin çeşitli iki boyutlu sistemler üzerinde hareketi sırasında meydana gelen sürtünme davranışı incelenmiştir.

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Son çeyrek yüzyılda fabrikasyon ve karakterizasyon teknolojilerin ivmelenmesi sonucunda erişilebilir hale gelen mikrometre ve nanometre mertebesine inildiğinde, da Vinci-Amontons-Coulomb kanunlarının geçerliliğini yitirdiği görülmektedir. Mikro ve nano boyutta, akışkan kayganlaştırıcıların (lubricant) etkisiz kalması sonucunda katı *kayganlaştırıcılara* başvurulması önerilmiştir (Neitola vd.,2005). Son zamanlarda deneysel ve teorik literatürde grafen türevi iki boyutlu malzemelerin kayganlaştırıcı özellikleri birçok çalışmaya konu olmuştur. Grafen (Marchetto vd, 2015), MoS₂ (Domínguez-Meister vd, 2017), CaN₂ (Wang vd, 2018) ve altıgensel boron nitrat (h-BN) (Kimura vd,1999) bunlardan sadece birkaçıdır. İki boyutlu sistemlerin bu önemli potansiyelinin anlaşılması için ayrıntılı bir biçimde incelenmeleri önemlidir.

Sürtünme kuvvetlerinin mikro ve nano boyutta çalışılmasını mümkün kılabilmek için son derece hassas deneysel yöntemlerin geliştirilmesi gerekmiştir. Bu deneysel yöntemlerin en önemlisi, 1986 yılında G. Binnig ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilen atomik kuvvet mikroskopisi (AKM veya atomic force microscope – AFM) tekniğidir (Binnig vd., 1986). Atomik kuvvet mikroskopunun temel çalışma prensibi, birkaç yüz µm uzunluğunda Si, SiO₂ veya Si₃N₄ bir mikro-kirişin ucunda bulunan, kimyasal dağlama yöntemiyle sivriltilmiş bir ucun, çalışılmak istenen numune yüzeyine piezoelektrik tarayıcılar vasıtasıyla hassas bir şekilde yaklaştırılmasına ve en nihayetinde yüzey ile uç arasında hafif bir temasın oluşturulmasına dayanmaktadır. Temaslı mod (contact mode) olarak adlandırılan bu çalışma şeklinde, AKM ucu ile numune arasında gerçekleşen dikey yükler genellikle birkaç nN seviyesinde tezahür etmektedir. Hafif temasın sağlanmasının ardından, uç, yüzey üzerinde yanal olarak taramakta; mikro-kirişin deneyimlediği bükülme ve burkulmalar, kiriş üzerinden yansıtılan ve dört bölmeli bir foto-detektörde toplanan lazer ışığı ile tespit edilmekte, böylece uç ve yüzey arasında meydana gelen dikey ve yatay kuvvetler nN altı bir hassasiyetle ölçülebilmektedir. Keşfinden kısa bir süre sonra, AKM cihazının nano boyutta sürtünme deneyleri için kullanılabileceği fark edilmiş ve AKM ile nano boyutta ilk sürtünme ölçümleri C.M. Mate tarafından gerçekleştirilmiştir (Mate v.d., 1987). Bahsi geçen öncü çalışmanın ardından, AKM vasıtasıyla nano boyutta sürtünme alanına birçok katkı yapılmış, özellikle AKM ucu ve yüzey arasında meydana gelen nano-boyutlu temas geometrilerinde dikey yük ve uç yapısı gibi parametrelerin sürtünme kuvveti üzerine etkisi incelenmiştir (Szlufarska vd., 2008).

Sürtünmeyi atomistik seviyede anlama çabaları ilk defa 1928 yılında Prandtl (Prandtl,1928) ve 1929 yılında Tomlinson (Tomlinson,1929) tarafından başlatılmıştır. Periodik bir potansiyelle modellenen bir alıtış malzemenin üzerinde, bir yay vasıtasıyla çekilen noktasal bir parçacıktan ibaret olan Prandtl-Tomlinson modeli her ne kadar basit olsa da temel prensiplere açıklık kazandırması açısından önemlidir. Bu model, daha sonra başarılı bir şekilde her iki sistemin de periodik olduğu durumlara genellenmiştir (Frenkel ve Kontorova, 1938). Sonraki yıllarda geliştirilen daha sofistike teorilerde, basit yaylarla tarif edilen sistemlerin ötesine geçilmiş ve giderek karmaşıklığı artan modeller geliştirilmiştir. Örneğin Bowden-Tabor modelinde (Bowden ve Tabor, 1953) sistemin plastik deformasyonu da modele eklenmiş, Derjaguin-Müller-Toporov modelinde (Derjaguin v.d., 1975) ise temas halindeki sistemlerin deformasyonuna da yer verilmiştir. Bahsi geçen bu yaygın modellerin yanısıra, literatürde sürtünme probleminin değişik yönlerini ele alan birçok model bulmak mümkündür (Johnson v.d. 1971; Maugis, 1992).

Yukarıda bahsi geçen basit modellerin yerini, hesaplama gücünün artmasıyla çeşitli atomistik modelleme çalışmaları ve deneysel incelemeler almıştır. Modern literatürde gerek teorik gerekse deneysel sürtünme çalışmaları, genel olarak iki kategoride incelenebilir. Bunlardan ilki, küçük ve sivri bir ucun iki boyutlu izole ya da alıtış malzeme (support) destekli bir katman üzerinde çekilmesiyle gerçekleştirilen deneyleri içerir. İkinci kategori ise iki katmanın birbirine göre hareketini ele alır.

AKM cihazının sürtünme kuvveti çalışmalarına uyarlanmasını takiben birçok iki boyutlu sistem üzerinde çok sayıda deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır. Nanoteknolojinin birçok alt dalında olduğu gibi nanotriboloji de yoğun olarak grafeni ele almıştır (Kim ve Park, 2009; Choi vd., 2011, Cahangirov vd. 2013; Liang ve Koblinski, 2015). Grafen bazlı malzemelerin zaten çok yaygın olan kullanım alanları, tek katmanlı grafenin 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından izole edilmesinden sonra katlanarak artmıştır (Novoselov vd., 2004). Grafen tabakalarının kalite ve özelliklerini belirleyen unsurlardan en önemlileri fabrikasyon metodu ve alıtış malzemedir (*support*). AKM çalışmalarında grafenin sürtünme karakteristikleri farklı uçlar (Mate vd., 1987; Lee vd., 2010), fabrikasyon metodları ve alıtış malzemelere (Paolicelli v.d. 2015) bağlı olarak incelenmiştir. Grafenin yanısıra çok sayıda iki boyutlu sistem de benzer çalışmalara konu olmuştur (Lee vd., 2010; Cahangirov vd., 2012; Kwon vd., 2012) .

Yukarıda da belirtildiği gibi, AKM uçlarının yanısıra çeşitli iki boyutlu materyallerin alttaş malzemeler ve diğer iki boyutlu materyallerin üzerinde kaymasını içeren çalışmalar mevcuttur. Bu şekilde bir harekete imkan verebilecek bir deney düzeneğinin tasarlanması ve gerçekleştirilmesinin zorluğundan ötürü böyle sistemlerin üzerine yapılan çalışmalar büyük ölçüde teorik metodlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda sürtünme mekanizmalarının altında yatan yapısal ve elektronik sebepler hakkında önemli bilgi edinilmiştir. 2012 yılında Cahangirov vd. (2012) bir DFT çalışmasında Prandtl-Tomlinson modelini hidrojenize ve florinlenmiş grafen (CH ve CF), MoS₂ ve WO₂ katmanlarına uyarlanmışlardır. Bu çalışmada sistemin üzerindeki yük sabit tutularak katmanlardan bir tanesi diğerine göre (x,y) düzleminde kaydırılması suretiyle potansiyel enerji yüzeyleri (PEY) ve sürtünme kuvvetleri hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, ele alınan tüm malzemelerin düzgün kayma rejiminde yani yapışma-kayma olmadan hareket ettikleri görülmüştür.

İki boyutlu katmanlar arasındaki sürtünme kuvveti, üst katmanın alt katmana göre yanal hareketi sırasında hissettiği PEY'e bağlıdır. Örneğin, birbirinin üzerine aynı doğrultuda yerleştirilmiş iki grafen tabakasının bireysel PEY'lerindeki ekstremum noktaları tam olarak örtüşeceği için, bir nevi yapıcı girişim meydana gelir. Böylelikle ortak PEY'in çukurları derin ve tepeleri yüksek olacaktır. Ancak bir grafen katmanı ile farklı bir örgü sabitine sahip başka bir yüzey ele alındığında bozucu girişim sonucunda tepelerin yüksekliğiazalacaktır. İki ayrı materyali içeren arayüzlerde, iki maddenin birbiriyle yapısal uygunluğuna *ölçekdeşlik* (commensurability) adı verilir. Ölçekdeş olmayan iki katmanlı yapılarda bazı durumlarda sürtünme kuvvetinin gözlenemeyecek kadar küçüldüğü görülmüştür. Bu olguya *süperkayganlık* (superlubricity) adı verilir. Genelde sürtünme katsayısının 0.01'den düşük olduğu durumlarda sistemlerin süperkaygan olduğu varsayılır. Bu olguya 2014 yılında Wang vd. (2014a), yaptıkları bir DFT çalışmasında, florografen/MoS₂ arayüzünde rastlamışlardır. Aynı olgu, grafen tabakalarının birbirlerine göre döndürülerek ölçekdeşliklerinin bozulması yoluyla da elde edilmiştir (Hod, 2012). Süperkayganlığın ya da genel olarak sürtünme kuvvetlerinin azalmasının tek kaynağı ölçekdeşliğin bozulması değildir. Wang vd. (2014b), yaptıkları DFT çalışmasında, tek tarafı H ile doyurulmuş grafen tabakalarının grafene göre daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu göstermişlerdir. Bunun sebebi olarak da H'e göre daha elektronegatif olan C atomlarının artı yüklenerek karşı tabakanın C atomlarını itmesine dayalı Coulombik bir etkileşme gösterilmiştir. Yine benzer bir yük geçişi mekanizmasının grafen kaplanmış Ni tabakaları arasında süperkayganlık sağladığı görülmüştür (Cahangirov vd. 2013).

Gerek AKM ucu aracılığıyla gerekse iki katman arasında direkt olarak gerçekleşen sürtünme olgusunda, da Vinci-Amontons-Coulomb kanunlarının aksine pek çok etken önem taşır. Bu etkenlerin başlıcaları görelî hareketin hızı (Gnecco vd. 2000), temas alanının büyüklüğü (Bonelli vd., 2009), alttaş malzeme (Paolicelli vd., 2015), deneyin yapıldığı ortamdaki nem oranı (Bhowmick vd., 2009) , uygulanan yük (Kitt vd., 2013) ve sıcaklıktır (Kim ve Park, 2009). Verilebilecek pek çok örnekten öne çıkan bir tanesi AKM deneylerinde uç sürtünmesinin, ucun hızına bağılı olarak logaritmik bir artma göstermesidir. Her ne kadar Prandtl-Tomlinson modelinde hızın bir etkisi olmasa da, bu olgunun sebebinin yapışma-kayma hareketi sırasında PEY minimumunu aşmak için gerekli olan enerjinin termal olarak karşılanması olduğu sanılmaktadır. Bu olguyla ilgili matematiksel model Krylov ve Frenken'in derleme makalesinde ayrıntılı bir biçimde anlatılmıştır (Krylov ve Frenken, 2014). Bir AKM deneyinde, Paolicelli vd. (Paolicelli vd. 2015) grafenin sürtünme özelliklerini, Ni ve SiO₂ gibi birbirinden çok farklı iki alttaş malzeme üzerinde incelemiş ve önemli farklılıklar gözlemlemişlerdir. Kontakt alanı bağıllığı konusunda dikkat çeken bir deneysel çalışma da Brndiar vd. (2011) gerçekleştirilmiştir. Değişik kontakt alanlarına sahip, küçük ölçekli Pb kümelerinin bir AKM ucuyla grafen üzerinde itilmesiyle gerçekleştirilen deneyde (Dietzel vd., 2009) sürtünmeli ve süperkaygan iki davranış biçimi gözlenmiştir. Sürtünmeli durumlarda sürtünme kuvvetinin kontakt alanına bağılı olarak doğrusal bir biçimde arttığı görülmüştür.

Projemizde altın (Au) AKM uçları ile iki boyutlu sistemler arasındaki sürtünme ele alınmıştır. Konu seçimimizdeki motivasyon, son derece nadir olarak çalışılmış olan Au/grafen ara yüzündeki sürtünmenin temellerini, ekibimizin elinde deneysel olarak mevcut olan imkanları kullanarak derinlemesine incelemektir. Bilgimiz dâhilinde, Au ile grafen arayüzünde yapılmış üç çalışma mevcuttur. Ye ve Martini'nin (2014) çalışmasında yarıküre şeklindeki bir AKM ucunun grafen üzerinde hissettiği sürtünme kuvveti MD kullanılarak ele alınmıştır. Çalışmada sadece yük bağımlılığı incelenmiştir. Detaylı bir hız, sıcaklık ve özellikle katman sayısı incelemesi yapılmamıştır. Ayrıca çalışmada herhangi bir kuantum mekaniksel yöntem kullanılmamıştır. Luedtke ve Landman tarafından yapılan ikinci çalışma ise kübik bir Au₁₄₀ kümesinin grafit üzerinde difüzyonu yine MD ile incelenmiştir. Son olarak, Guerra vd.'lerinin 2010 tarihli çalışmasında (Guerra vd., 2010) yine tek bir Au₄₅₉ kümesinin grafit üzerinde difüzyonu MD ile incelenmiştir. Bu çalışmalarda da sistematik bir inceleme mevcut değildir ve DFT benzeri bir kuantum mekaniksel yöntem kullanılmamıştır. Projemiz üç ayrı malzemenin (grafen, h-BN ve



MoS₂) Au ile etkileşmesini ayrıntılı bir biçimde ve pekçok yönden inceleyerek literatürdeki önemli bir boşluğu doldurmuştur.

5. GEREÇ/YÖNTEM

Projemizde hem deneysel hem de teorik yöntemler kullanılmıştır. Bu bölümde, yöntemler ve yöntemlerin elimizdeki problemlere nasıl uygulandığı ana hatlarıyla anlatılacaktır. Yöntemlerin ayrıntıları projemizin başvuru raporunda bulunabilir.

5. 1. Yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi:

Projemizde gerçekleştirilen hesaplarda, kuantum mekaniksel yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (*density functional theory*, DFT) ve türevleri tercih edilmiştir. DFT, Hohenberg ve Kohn tarafından formüle edilmesinden bu yana (Hohenberg ve Kohn, 1964) donanım ve yazılım alanlarında kaydedilen ilerlemeler sayesinde küçük ve orta ölçekli sistemlerin kuantum mekaniksel hesaplarında en çok kullanılan yöntem haline gelmiştir. Özellikle etkileşme enerjileri, bağlanma enerjileri ve örgü sabitlerinin hesaplanmasında %1-2'yi aşmayan hata paylarıyla birçok malzeme için gerçekçi sonuçlar vermektedir.

DFT'nin başlangıç noktası N elektrondan ve M atomik çekirdekten oluşan bir sistemin elektronik Hamilton operatörüdür:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_{\infty} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\infty}} + \frac{1}{2} \sum_{\infty\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\infty\beta}} \quad (1)$$

Denklem 1'de r_{ij} , $r_{i\infty}$ ve $r_{\infty\beta}$ sırasıyla elektron-elektron, çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek uzaklıklarını temsil eder. Atom numaraları Z_{α} gösterilmiş, Hamiltonyen yazılırken atomik birimler tercih edilmiştir. Hohenberg ve Kohn'un DFT'nin temel prensiplerini iki teorem halinde ortaya koyup ispatlamasını takiben, Kohn ve Sham pratikte kullanılabilmesini sağlayan teorik metodu geliştirmişlerdir (Kohn ve Sham, 1965). Kohn-Sham metodunda sistemin temel durumdaki yük yoğunluğu, birbiriyle etkileşmeyen N elektronu temsil eden tek parçacıklı orbitaller cinsinden

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

ifadesiyle yazılır. Yük yoğunluğunun bu tanımı ile sistemin toplam enerjisi $n(\vec{r})$ cinsinden yazılabilir. Artık $n(\vec{r})$ 'ın bir fonksiyoneli olan ve yaygın olarak $E[n(\vec{r})]$ şeklinde temsil edilen sistem enerjisinin taban durumunu bulabilmek için, enerjinin Kohn-Sham orbitallerine göre minimizasyonu sağlanır. Bu işlem sonucunda ortaya çıkan yeni tek-parçacıklı Hamiltonyen şöyledir:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{mic} + V_{XC} \quad (3)$$

Burada ikinci terime Hartree potansiyeli adı verilir ve $n(\vec{r})$ yoğunluğuna sahip klasik bir elektron bulutunun enerjisini temsil eder. Üçüncü terim çekirdeklerin potansiyeli ve dördüncü terim de *değiş tokuş-korelasyon enerjisi*dir (*exchange-correlation, XC*). Dirac etkileşmesi ve diğer tüm kuantum mekaniksel etkileri barındıran bu son terim, bir DFT hesabının doğruluğunu belirleyen en önemli unsurdur. XC teriminin analitik ifadesi bilinmemekle beraber yıllar içerisinde pek çok yaklaşım yapılmıştır (Ceperley ve Alder, 1980; Perdew ve Zunger, 1981; Perdew vd., 1997; Becke, 1993). Nükleer terim, atomların çekirdek ve derin seviyelerindeki (valans elektronları dışında kalanlar) elektronlarını donmuş kabul eden *sözde potansiyeller (pseudopotential)* ile tasvir edilir (Vanderbilt, 1990).

Denklem 6 kullanılarak yazılan Schrödinger denkleminin çözümünde bulunan orbitaller ve Denklem 5'teki ifade kullanılarak yazılan $n(\vec{r})$ sistemin taban durumundaki elektron yük yoğunluğudur. Benzer şekilde hesaplanabilecek $E[n(\vec{r})]$ ise sistemin taban durumu enerjisidir. Denklem 8'deki lineer olmayan denklem sistemini gerçel uzayda çözümlenmenin güçlüğünden dolayı, genellikle probleme uygun bir baz seçilir ve Kohn-Sham orbitalleri baz fonksiyonları cinsinden matris özdeğer metodlarıyla makul zamanlarda çözümlenebilir.

Verilen bir nükleer konfigürasyon için (atomik çekirdeklerin uzaydaki pozisyonları), elektronik sistemin taban seviyesi bulunduktan sonra Hellman-Feynman teoremi kullanılarak atomların üzerindeki kuvvetler hesaplanır (Feynman, 1939). Bu teoreme göre, α atomunun üzerindeki kuvvet

$$\vec{F}_{\alpha} = -\int n(\vec{r}) \frac{\partial H_{KS}}{\partial R_{\alpha}} - \frac{\partial E_{mic}}{\partial R_{\alpha}} \quad (4)$$

formülüyle bulunur. Burada \vec{R}_α atomun konumunu, son terimdeki enerji ise klasik Coulomb çekirdek etkileşme enerjisini temsil etmektedir. Geometrik optimizasyon, atomlar üzerindeki kuvvetlerin kaybolduğu denge noktası bulunana kadar devam eder. Projemizde elde ettiğimiz bulguların büyük bir kısmı, yanal sürtünme kuvvetlerinin hesabına dayandığı için Hellman-Feynman kuvvetlerinin mümkün olduğu kadar hatasız olmasına özen gösterilmiştir. Dolayısıyla, geometrik optimizasyon sırasında kuvvet eşiklerinin mümkün olduğunca düşürülmesine dikkat edilmiştir.

5. 2. Klasik Moleküler Dinamik

Klasik moleküler dinamik metodları, DFT gibi elektronik metodların kullanılamayacağı kadar büyük sistemlerin modellenmesinde kullanılır. Bizim projemizde ise uzun simülasyonlar gerektiren AFM uçlarının modellenmesi ve sürtünme üzerine hız ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisinin modellenmesi için kullanılmıştır. Klasik ya da kuantum mekaniksel olmalarından bağımsız olarak, moleküler dinamik (MD) metodlarının tamamının temeli Newton denklemlerinin nümerik çözümüne dayanır. Herhangi bir metodla hesaplanan sistem enerjisinin E olduğu varsayılırsa, α atomunun hareketini tasvir eden Newton denklemi

$$M_\alpha \frac{d^2 \vec{R}_\alpha}{dt^2} = - \frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} \quad (5)$$

şeklinindedir. Tüm atomların başlangıç konum ve hızları verildiğinde Denklem 5, Verlet algoritması (Verlet, 1967) ya da benzer başka metodlarla çözülebilir. Bu algoritmalar, Denklem 5'in zaman içerisinde uygun bir Δt adımı seçilerek kesikli olarak yazılması ve nümerik integrasyonunu sağlarlar. Δt 'nin değeri genel olarak optik fononların periodlarının 100'de birine denk gelecek şekilde (yaklaşık 1 fs) seçilir. Prensipde, başlangıç koşulu olarak verilen hızların ortalamasının sistemin sıcaklığını belirlemesi gerekirken, başlangıç potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüşmesi ve nümerik hatalar gibi sebeplerden dolayı zamanla sistem sıcaklığında kaymalar meydana gelir. Bunu önleyebilmek için sistemin ortalama sıcaklığını sabit tutacak bir

termostat eklenir. Proje çalışmalarımızda Langevin (Allen ve Tildesley, 1991) termostatları kullanılmıştır.

Klasik MD simülasyonlarında enerji basitçe sadece atomların pozisyonlarına bağlı olan, çok değişkenli bir fonksiyon olarak yazılır. Böylece elektronik etkiler açıkça değil, empirik olarak enerjiye eklenmiştir. Bu durumda, kuvvetler analitik olarak hesaplanabilir. Dolayısıyla Denklem 5'in çözümü son derece kısa bir sürede gerçekleştirilebilir. Bu da yüksek sayıda atom ile çalışmayı mümkün kılar. Gerçeğe yakın AKM uçlarının modellenmesi için bu metod gereklidir. Projemizde C-C etkileşimleri için AIREBO (Stuart ve Harrison, 2000), Au-Au etkileşimleri için Modifiye Gömülü Atom Metodu (MEAM, Modified Embedded Atom Method) (Daw ve Baskes, 1987) ve Au-C için ise Lennard-Jones etkileşmesi kullanılmıştır.

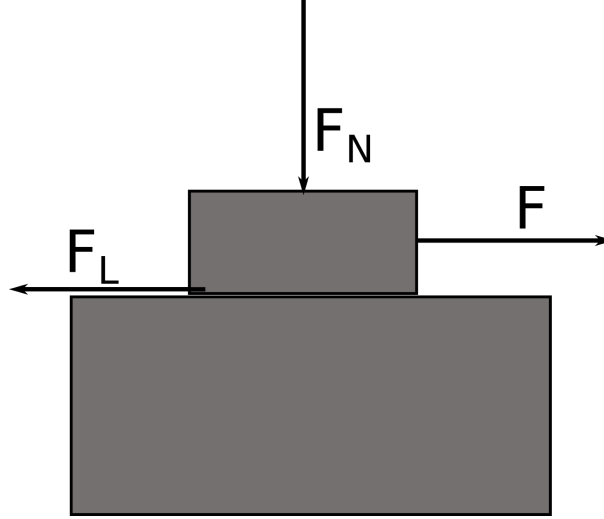
5.2. Van der Waals Etkileşimleri

Nanotriboloji çalışmalarında ele alınan ve projemizde de incelenmesi önerilen sistemlerin hareketli bileşenleri arasında (örn. uç/yüzey ya da yüzey/yüzey) kimyasal bağlardan çok daha zayıf olan van der Waals etkileşimi mevcuttur. Temel DFT, elektron korelasyonun bir sonucu olan van der Waals kuvvetlerini doğru olarak tanımlayamamaktadır. Dolayısıyla, bu etkilerin son derece önemli olduğu çalışmalarımızda birtakım van der Waals düzeltmeleri içeren DFT metodları kullanılmıştır.

Van der Waals enerjisi ile düzeltilmiş ilk DFT uygulamaları Grimme tarafında yapılmıştır (Grimme, 2004). DFT-D olarak adlandırılan bu ilk denemelerde toplam enerjiye empirik ve $\frac{1}{r^6}$ şeklinde azalan bir terim eklenmiştir (r : iki atom çekirdeği arasındaki uzaklık). Bu potansiyel, empirik katsayıların optimize edilmesi ile iyileştirilen DFT-D2 (Grimme vd.,2010) ve yüzeyler için geliştirilen PBE+vdW^{surf} (Ruiz vd.,2012) takip etmiştir. Bir sonraki nesil XC potansiyellerinde, vdW etkileri eştutarlı olarak (self-consistent) potansiyelin içerisine eklenmiştir (Dion vd., 2005). Bu tip XC fonksiyonellerine vdW-DF adı verilmiştir. İlk vdW-DF fonksiyonelinin geliştirilmesinden sonra optPBE-vdW, optB88-vdW ve optB86b-vdW isimlerle yayınlanan optimize edilmiş yeni versiyonları da DFT kodlarında yerlerini almışlardır (Klimeš vd., 2010). Bu kadar zengin bir yelpazede bulunan vdW potansiyellerinin hangisinin hangi sistemler için daha gerçekçi olacağını önceden kestirmek güçtür. Çalışmalarımızda, benzer sistemlerde iyi sonuç vermiş oldukları saptanan vdW-DF2 ve DFT-D3 yaklaşımları kullanılmıştır.

5.4. Tribolojik özelliklerin teorik olarak hesaplanması

Şekil 1'deki basit temsili modelde, iki boyutlu bir sistemin alttaş malzeme üzerinde kayarken maruz kaldığı dikey yük (load, F_N) ve yanal kuvvet (lateral force, F_L) gösterilmiştir.



Şekil 1 : Dikey kuvvete maruz kalarak birbirine göre hareket halinde olan iki malzeme arasındaki arayüzün temsili gösterimi. Burada F_N ve F_L sırasıyla dikey kuvveti ve yanal sürtünme kuvvetlerini temsil etmektedir.

İki boyutlu sistemin yanal sürtünme kuvvetlerinin hesaplanması kavramsal olarak oldukça basittir; tek yapılması gereken toplam bağlanma enerjisinin, kayma yönüne göre nümerik türevinin alınması ya da basitçe tüm atomlar üzerinde kayma yönündeki Hellman-Feynman kuvvetlerinin toplamının alınmasıdır. Ancak, sistemin verilen herhangi gelişigüzel bir dikey yüke maruz bırakılması için belli bir prosedür izlenmesi gerekmektedir :

1. Bunun için öncelikle, kayma yönündeki (x diyelim) her nokta için, yükseklik-bağlanma enerjisi grafiği çizilir. Bunun için her x noktasında, sistemin z yönünde değişik yüksekliklerde z yönündeki Hellman-Feynman kuvvetleri hesaplanır. Böylelikle iki boyutlu

sistem üzerindeki yanal kuvvet hem x hem de z 'ye bağlı bir fonksiyon olarak hesaplanır. Bu durumda yanal kuvvetleri $F_N(x,z)$ olarak gösterebiliriz.

- Elimizde olan $F_N(x,z)$ değerleri arasında tam olarak istediğimiz yük değerinin bulunması oldukça zordur. Bu sebeple spline ara değer kestirimi (interpolation) metodu ile her x noktasında istediğimiz yük değerine denk gelen z bulunur. Bu değere z_0 ve aranan yük değerine F_0 dersek bu işlem matematiksel olarak

$$z_0 \equiv z_0(x, F_0)$$

ifadesini elde ederiz.

- Her x değeri için istenen F_0 yüküne ve z_0 yüksekliğine denk gelen yanal kuvvet hesaplanır. Böyle F_N 'e bağlı olarak değişen F_L değerleri elde edilmiş olur.
- Son olarak tüm x değerleri üzerinden F_L değerlerinin ortalaması alınarak, verilen F_N değeri için ortalama F_L değeri bulunmuş olur. Bu ortalama değer hesaplanırken sadece kayma doğrultusuna ters yönde olan (bizim durumumuzda negatif) kuvvetler dikkate alınır. Kuvvetin kayma doğrultusunda olduğu x değerlerinde kayma kendiliğinden gerçekleşeceği için bu noktalar hesap dışı bırakılır. x değerleri üzerinden F_L değerlerinin ortalaması alınarak, verilen F_N değeri için ortalama F_L değeri bulunmuş olur. Bu ortalama değer hesaplanırken sadece kayma doğrultusuna ters yönde olan (bizim durumumuzda negatif) kuvvetler dikkate alınır. Kuvvetin kayma doğrultusunda olduğu x değerlerinde kayma kendiliğinden gerçekleşeceği için bu noktalar hesap dışı bırakılır.
- Sürtünme kuvvetleri potansiyel enerji yüzeylelerinin (PEY) maksimum ve minimumları arasındaki farka (corrugation) yaklaşık bir oran sergiler. Kuvvetlerin enerjilerin türevleri olduğu göz önüne alınınca bu, şaşırtıcı bir sonuç değildir. Raporumuzda, sıklıkla, değişik sistemler için bu maksimum ve minimum farkı olan ΔE değerleri verilecektir.

Makroskopik Amontons-da Vinci teorisine göre birbiri ile doğru orantılı olması gereken F_N ve F_L değerinin oran sabitine sürtünme katsayısı denir. Her ne kadar atomistik boyutlara bu doğru oran artık geçerli olmasa da



$$\mu(F_L) = F_N/F_L$$

bağıntısı kullanılarak lokal bir sürtünme kuvveti hesaplanır.

5.5. Deneysel metodlar

Proje önerimizin deneysel kısmında izlenecek yöntemler aşağıda özetlenmiştir:

Oldukça basit bir prensibe dayanmasına rağmen, kâşifleri Geim ve Novoselov'a birkaç yıl gibi kısa bir süre içerisinde Nobel Fizik Ödülü'nü getiren çalışmalar (başlıca olarak, Novoselov vd., 2004 ve Novoselov vd., 2005), yığın şeklinde bir grafit numunenin yapışkan bir bant vasıtasıyla bir ve birkaç katmandan oluşan grafen örnekleri ayrıştırılmasına dayanmaktadır. Grafen numuneleri mekanik soyma yöntemi ile üretilmiş ve gözlemlenmiştir:

- 1) Yüksek kalitede (tercihen ZYA veya ZYH seviyesinde) bir yığın grafit numunesinden uzunca bir yapışkan bant vasıtasıyla ince bir grafit katmanı ayrılır. Bu süreç, bandın bir tarafında oldukça ince, soluk gri bir katman kalana kadar tekrarlanır. İhtiyaç duyulduğunda, taze bir yapışkan bant ile ikinci adımda belirtilen sürece devam edilir.
- 2) Yapışkan bandın üzerinde kalan soluk gri katman, üzerinde SiO_2 taşıyan Si bir levhanın üzerine yapıştırılır.
- 3) Yapışkan bant yavaşça SiO_2 yüzey üzerinden kaldırılacaktır. Bu süreç sonunda, SiO_2 yüzey üzerinde bir ve birkaç katmandan oluşan grafen pullar, daha kalın numunelerle beraber bırakılmaktadır.
- 4) Yeterince kalın olan katmanlar malzeme bilimi laboratuvarlarında bulunabilen tipik bir optik mikroskop yardımıyla beyaz ışık altında tespit edilirler (örneğin, Lee vd., 2010).

Mekanik soyma yöntemiyle yukarıda belirtilen şekilde elde edilen grafen numunelerin katman sayısını kesin olarak belirlemede optik mikroskopi yöntemi çoğunlukla yetersiz kalmakta, bu amaçla Raman spektroskopisi ve AKM teknikleri kullanılmaktadır. AKM yönteminde, grafen kaplı alanlar üzerinde taranan mikroskop ucunun, bir katmandan diğerine geçerken kat ettiği dikey mesafe ölçülerek, grafen katman sayısı rahatlıkla tespit edilebilmektedir (Novoselov vd., 2004).

Raman spektroskopisi yöntemiyle grafen katman sayısı belirlenmesi 2006 yılında Ferrari vd. tarafından gerçekleştirilmiştir (Ferrari vd., 2006). Bu teknikte; soyma yöntemiyle elde edilen ve daha önce bahsedilen 300 nm kalınlığında SiO₂ alttaşlar üzerinde bulunan grafen numuneler, tipik olarak 514 nm dalga boyunda bir lazer ile aydınlatılmakta, yansıyan ışık filtrelenerek lazer dalga boyu civarındaki ışığa bir foto-detektör vasıtasıyla toplanmaktadır. Kaydedilen verinin, kullanılan lazerin dalga boyu/frekansı ile karşılaştırılmasıyla ortaya çıkan farklar (Raman sapması – Raman Shift) incelenen malzemenin yapısı hakkında fikir vermektedir. Ferrari vd.’nin çalışmaları sonucunda tek ve birkaç katmandan oluşan grafen numuneler için karakteristik Raman spektrumları kaydedilmiştir. Buna göre katman sayısı azaldıkça, spektrumda görülen karakteristik 2D tepesi (a) sola doğru kaymakta, (b) daralmakta ve (c) simetrikleşmektedir. Bu şekilde, proje boyunca elde edilen grafen numunelerin katman sayısı, Raman spektrumlarının literatürdeki referans verileriyle karşılaştırılmasıyla belirlenebilecektir. Proje sırasında, Bilkent Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü ve Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan optik mikroskoplar, atomik kuvvet mikroskopları ve Raman mikroskobu üretilen grafenin karakterizasyonu için kullanılacaktır.

Mekanik soyma yöntemi ile bir ve birkaç katmandan oluşan grafen numunelerin elde edilmesinin ardından, AKM vasıtasıyla gerçekleştirilecek sürtünme deneylerinde kullanmak amacıyla değişik boyutlara sahip altın kaplı AKM uçları elde edilecektir. Bu amaç doğrultusuna öncelikle, ısı buharlaştırma (*thermal evaporation*) metodu uygulanacaktır. Buna göre, yüksek vakum altında (~10⁻⁶ Torr), wolfram (W) bir bot içerisine yerleştirilen %99.999 saflıkta altın erime sıcaklığının üzerinde ısıtılacak, bu vesileyle yine aynı vakum kazanı içerisinde bulunan ticari AKM mikro-kirişleri üzerine buharlaştırılacaktır. Cihaz içerisinde bulunan bir “kuvars kristal mikro-tartı” (*quartz crystal micro-balance*) cihazı ile kiriş üzerine kaplanan altın miktarı tespit edilecektir. Cihaz tarafından rapor edilen kaplama miktarlarının, elde edilmek istenen uç boyutuna bağlı olarak değişmesi ve 100 nm’nin altında kalması beklenmektedir. Kaplama ardından, AKM kirişleri taramalı elektron mikroskobunda (*scanning electron microscope*, SEM) 5-10 keV aralığında elektron demeti enerjilerinde görüntülenecek, uç boyutları ve pürüzlülükleri ~5 nm hassasiyetle belirlenecektir. Isıl buharlaştırma vasıtasıyla kaplanan AKM uçlarının pürüzlülüklerin tatmin edici olmaması halinde, altın kaplama amacıyla PECS (*precision etching coating system*) sistemi vasıtasıyla püskürtümlü kaplama (*sputter coating*) metodu kullanılacaktır. Bu şekilde kaplanan AKM uçlarının geometri ve morfolojileri de taramalı elektron spektroskopisi ile incelenecektir. Projenin bu adımında kullanılacak olan ısı buharlaştırma, PECS



ve taramalı elektron mikroskopisi cihazları Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde bulunmaktadır.

Proje dahilinde; çeşitli boyutlarda, altın kaplı uçlar ile bir ve birkaç katmandan oluşan grafen numuneler arasında meydana gelen sürtünme kuvvetlerinin hassas ölçümü amacıyla atomik kuvvet mikroskopisi (AKM) tekniği kullanılacaktır. Ölçümler, temaslı modda (*contact mode*) gerçekleştirilecek, mikro-kirişin deneyimlediği bükülme ve burkulmalar, kiriş üzerinden yansıtılan ve dört bölmeli bir foto-detektörde toplanan lazer ışığı ile tespit edilecektir. Böylece uç ve yüzey arasında meydana gelen dikey ve yatay kuvvetler nN altı bir hassasiyetle ölçülebilecektir. Ölçümler sırasında kaydedilen ve uçun dikey konumuna tekabül eden topografi haritaları ile grafen katman sayıları onaylanacak, yanal kuvvet haritaları ise sürtünme kuvvetlerinin tespit edilmesi amacıyla kullanılacaktır. Bu doğrultuda, ucun soldan sağa ve sağdan sola ilerlerken deneyimlediği yanal kuvvetler, literatürde belirlenen yöntemler uyarınca birbirlerinden çıkarılacak, ortaya çıkan fark ikiye bölünerek ucun deneyimlediği mutlak sürtünme kuvvetleri, tutarlı olarak belirlenebilecektir (Schwarz vd., 1996). Dikey ve yatay kuvvetlerin hassas olarak tespiti amacıyla, her bir AKM kirişi Sader *et al.* ve Varenberg *et al.* yöntemleri ile ölçümlendirilecek (kalibre edilecek) ve bu şekilde, AKM cihazının voltaj cinsinden belirlediği değerler, nN birimiyle ifade edilebilecektir (Sader vd., 1999; Varenberg vd., 2003). Altın kaplama sonucunda kirişin dikey ve yanal yay sabitlerinde gerçekleşebilecek değişimler, altın kaplama kalınlığı parametresi vasıtasıyla ölçümlendirme hesaplarına dahil edilecektir (Sader vd., 1999). Bahsi geçen ölçümler için kullanılacak olan AKM cihazı, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde bulunmaktadır.

Projenin son deneysel adımında, bir ve birkaç katmandan oluşan MoS₂ numuneler elde edilecek ve grafen üzerinde gerçekleştirilen sürtünme deneyleri, MoS₂ üzerinde tekrar edilecektir. MoS₂ numunelerin, grafene benzer şekilde, mekanik soyma yöntemiyle yığın bir MoS₂ kristalinden elde edilmesi planlanmıştır. MoS₂ numunelerin katman sayılarının belirlenmesinde AKM tekniği uygulanacaktır (Lee vd., 2010). MoS₂ numuneler üzerinde gerçekleştirilecek sürtünme ölçümlerinde izlenecek yöntemler, grafen üzerindeki birebir takip edecektir.

Proje önerisinde öngörülen deneylerin yapılabilirliğinin test edilmesi amacıyla, öneri hazırlanmadan önce bir takım ön çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu ön çalışmalar sırasında:



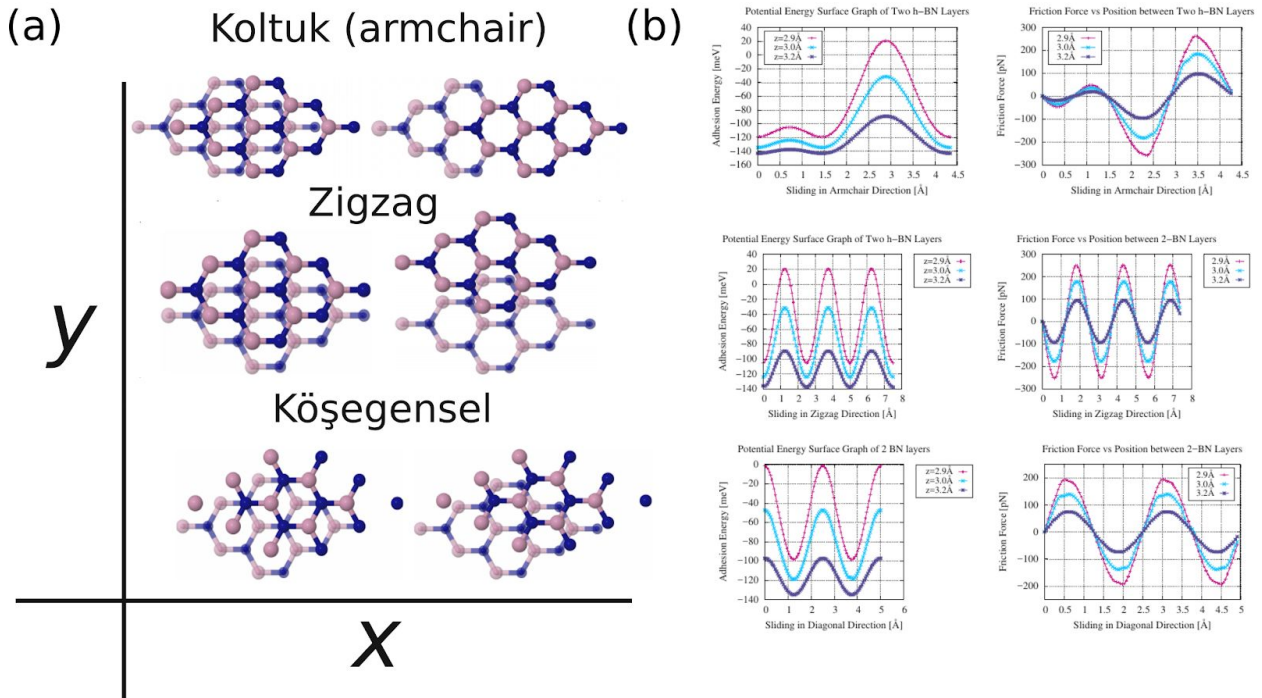
- 1) Mekanik soyma ile Si/SiO₂ alttaşlara grafen aktarılabildiği onaylanmış,
- 2) AKM ile tek ve çift katmanlı bir grafen numune üzerinde temsili bir sürtünme ölçümü alınmış,
- 3) Isıl buharlaştırma ile mevcut bir AKM ucu üzerinde temsili bir kaplama gerçekleştirilmiştir.

6. BULGULAR

Projemizde elde ettiğimiz bulgular teorik ve deneysel olarak ikiye ayrılacaktır. Ayrıca her alt başlık altında incelenen üç arayüz (grafen/Au, h-BN/Au ve MoS2/Au) ayrı ayrı ele alınacaktır.

6.1. Teorik Çalışmalar

6.1.1. h-BN/h-BN arayüzü



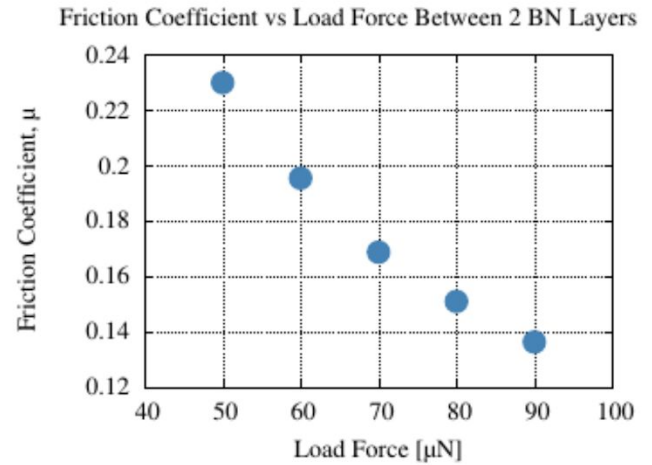
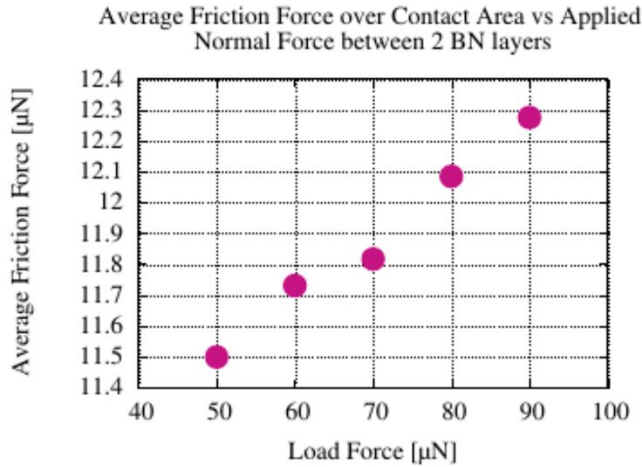
Şekil 2 : h-BN/h-BN katmanlarının görel hareket yönleri (a). Her üç hareket yönü için adhezyon enerjileri ve yanal sürtünme kuvvetleri (b).

Proje konumuzun iki boyutlu sistemlerin Au yüzeyleri ile etkileşimi olmasına rağmen, bir ön çalışma olarak, mekanizmaların daha iyi anlaşılabilmesi için h-BN/h-BN arayüzü de incelenmiştir. İki h-BN levhası üstüste yerleştirilerek Şekil 2 (a)'da görüldüğü gibi koltuk (armchair ya da şekildeki gösterimle x yönünde), zigzag (şekildeki gösterimle y yönünde) ve

köşegen yönünde değişik yüksekliklerde kaydırılmıştır. Her üç yönde de, Yöntem bölümünde anlatılan şekilde sürtünme kuvvetleri ve sürtünme katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 2(b)'de bu üç yönde BN çifti başına düşen bağlanma enerjisi yanında yanal sürtünme kuvvetleri verilmiştir. Bu şekilde iki katman arasında 2.9 Å, 3.0 Å ve 3.2 Å olduğu durumlar incelenmiştir. Bu üç uzaklıkta hesaplanan ΔE değerleri üç ayrı kayma yönü için Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 : h-BN/h-BN katmanları arasında uzaklığa ve yöne göre, BN çifti başına düşen korügasyon ya da başka bir deyişle ΔE değerleri.

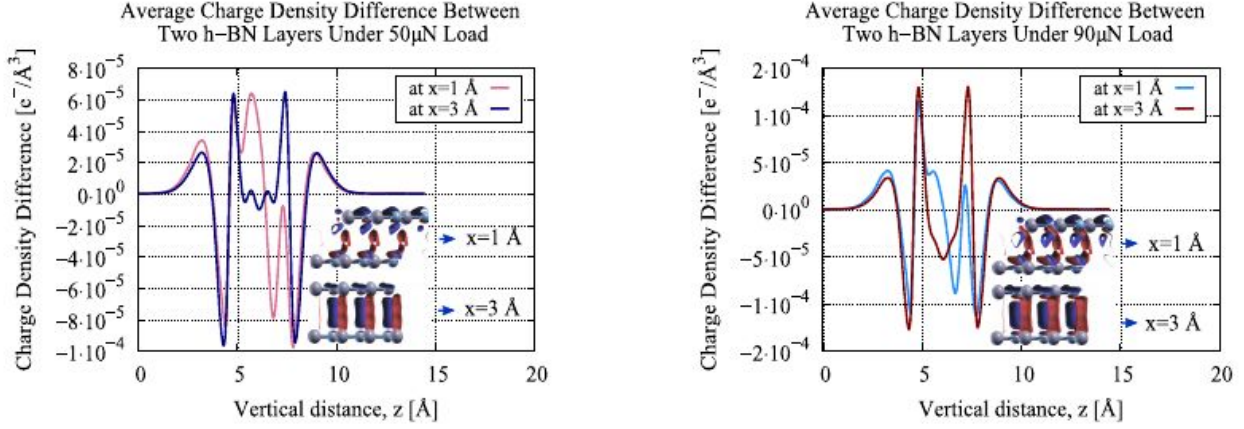
	Koltuk	Zigzag	Köşegen
d=2.9 Å	140 meV	120 meV	100 meV
d=3.0 Å	100 meV	90 meV	70 meV
d=3.2 Å	50 meV	45 meV	40 meV



Şekil 3 : h-BN/h-BN katmanları arasında, dikey yükün bir fonksiyonu olarak ortalama yanal kuvvet (sol grafik) ve aynı sistem için sürtünme katsayısı.

Buradaki sonuçlarda katmanların birbirleriyle mükemmel uyumlarından dolayı ΔE değerlerinin nispeten yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca katmanlararası mesafe büyüdükçe artan bağlanma enerjilerinin aksine ΔE değerlerinin azaldığı görülmüştür. Yanal sürtünme

kuvvetlerinin, enerjinin türevinden elde edildiği düşünülürse, mesafe arttıkça sürtünme kuvvetinin azalması beklenmektedir. Gerçekten de Şekil 3'te verilen grafikte de sürtünme



Şekil 4 : $50 \mu N$ (sol) ve $90 \mu N$ (sağ) değerindeki yük altındaki h-BN/h-BN arayüzünün yük transferi. Burada, kayma doğrultusundaki iki ayrı nokta arasındaki farklar verilmiştir. Şekiller yük transferini, grafik ise bu yük transferinin z doğrultusundaki ortalamasını göstermektedir. Kırmızı ile işaretli bölgeler elektron fazlalığına, mavi ile işaretli bölgeler ise elektron eksikliğine tekabül etmektedir.

kuvvetlerinin mesafe ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Sürtünme kuvvetlerinin ortalaması ve bu ortalamadan bulunan sürtünme katsayısı Şekil 3'te görülmektedir. Bu grafikler oluşturulurken tipik bir temas yüzeyi olarak $20000 \mu^2$ alınmıştır. Buradaki sonuçlardan sürtünme kuvvetinin dikey yük arttıkça arttığı, ancak sürtünme katsayısının dikey yük arttıkça azaldığı görülmektedir. Sürtünme katsayısı düşük olmakla beraber süperkaygan diye adlandırılabilir noktada değildir. Şekil 4'te iki değişik x değeri ve yük için katmanlar arasındaki yük yoğunluğu verilmiştir. x değeri ve yük için katmanlar arasındaki yük yoğunluğu verilmiştir.

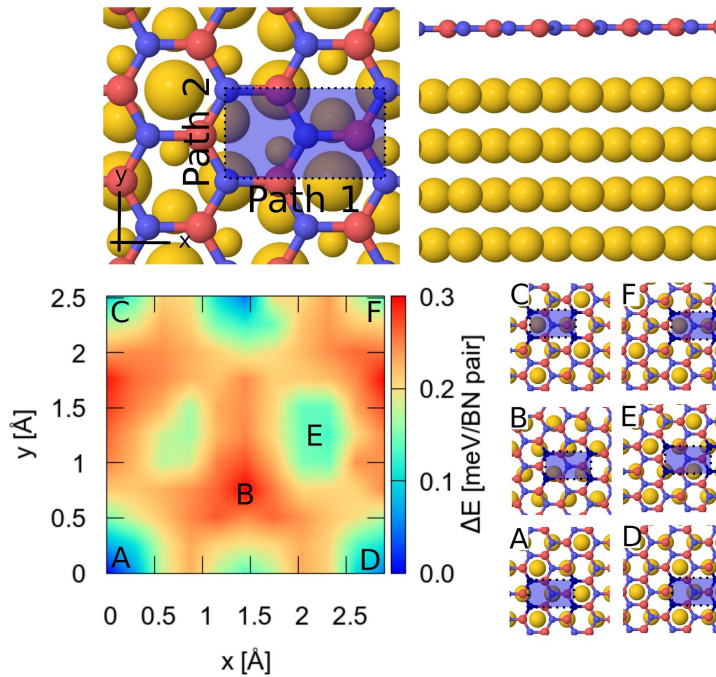
Dikey yük arttıkça arayüzde biriken yük yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Ayrıca koltuk yönünde $x = 1 \text{ Å}$ ve $x = 3 \text{ Å}$ değerleri için yük yoğunluğu dağılımının son derece farklı olduğu gözlenmiştir. İlkinde arayüzün polarize olduğu gözlemlenirken ikincisinde, ilginç bir şekilde, negatif (kırmızı) ve pozitif (mavi) bölgelerin arayüz boyunca ayrı ayrı uzandığı görülmektedir. Bu farklar, değişik yük ve konumlardaki etkileşme enerjisi ve sürtünme kuvveti farklarını kısmen açıklamaktadır.

Bu bölümde edindiğimiz bilgiler, projemizin esas konusu olan Au yüzeylerinde elde edeceğimiz sonuçları karşılaştırabilmek için iyi bir temel oluşturacaktır.

Bu kısma katkıda bulunanlar : Hande Toffoli, Daniele Toffoli, Merve Baksi

6.1.2. h-BN/Au(111) arayüzü

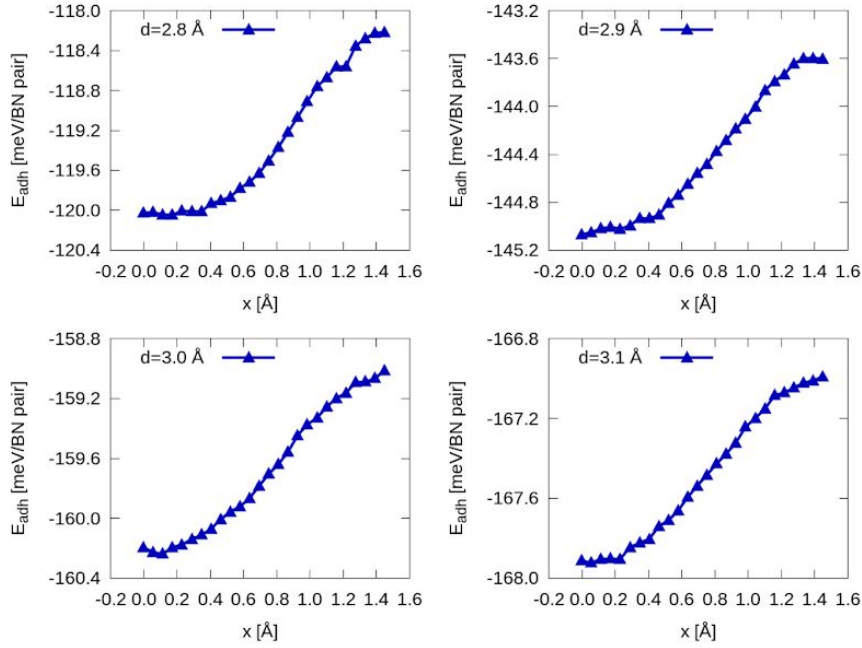
Projemizde teorik olarak incelenen üç arayüzden ilki h-BN/Au(111) arayüzü olmuştur. DFT hesaplarımız için Şekil 5'te mavi dikdörtgenle işaretlenmiş görülen birim hücre kullanılmıştır. Bu birim hücrenin oluşumu için 4 adet h-BN ve 3 adet Au(111) birim hücresi kullanılmıştır. B-N bağlarının 1.45 Å ve Au-Au bağlarının da 2.09 Å olarak hesaplandığı çalışmamızda, birim hücrede BN ya da Au'ya herhangi bir pozitif ya da negatif gerilim uygulanması gerekmemiştir. Bu, oldukça elverişli bir durum olarak değerlendirilmiştir çünkü literatürdeki benzer çalışmalarda genelde ortaya çıkan örgü sabiti uyumsuzluklarından ötürü ya kayan malzemeye ya da alttaş yüzeye belli bir gerilim uygulanması gerekir. Bizim sistemimizde ise hem küçük bir birim hücreye sahip olması hem de gerilimin olmaması bakımından h-BN/Au(111) arayüzünde rastlanabilecek sürtünme kuvvetlerinin üst limitini temsil etmesi açısından önemlidir.



Şekil 5 : h-BN/Au arayüzü (üst) ve PEY (alt). Mavi dikdörtgen kullanılan birim hücreyi temsil eder. Arayüzün üstten ve yandan görünüşü (üst paneller) verilmiştir. Ayrıca PEY'deki lokal minimum ve maksimumların hangi konfigürasyonlara denk geldiği harflendirilerek işaretlenmiştir.

Şekil 5'te ayrıca Yol 1 ve Yol 2 (yani x ve yönünde) çekilen h-BN katmanının Au(111) yüzeyinde oluşturduğu PEY de görülmektedir. PEY oluşturulurken birim hücrenin x ve y kenarları boyunca 11x11'lik bir örgü alınmış ve örgünün her nodunda bir geometrik optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Geometrik optimizasyon sırasında Au'nun 4 katmanından en alttaki iki tanesi, ayrıca h-BN atomlarının tümünün x ve y koordinatları sabit tutulmuştur. Her (x, y) noktası için z'de optimize edilen sistem böylelikle sıfır yük altında kaydırılmıştır. PEY'de görülen yerel ve global ekstremum noktaları A'dan F'ye kadar harflerle işaretlenmiştir. Bu sonuçlarda ilk dikkati çeken nokta ΔE değerinin ne kadar küçük olduğudur. PEY'in BN çifti başına düşen dalgalanma miktarı 0.3 meV'u geçmemektedir. Önceki bölümde sunulan h-BN/h-BN yüzeyinden yüzlerce kat düşük olan bu değer, şimdiden bu arayüzün oldukça kaygan olduğunu göstermektedir.

Birim hücrenin tamamının PEY'inin çıkartılmasını takiben sadece Şekil 5'te belirtilen Yol 1 ve Yol 2 yönünde dikey yüke bağlı sürtünme kuvvetlerinin çıkarılması çalışmalarına geçilmiştir. Önceki bölümde olduğu gibi öncelikle 2.9-3.6 Å arasında 0.1 Å aralarla kayma gerçekleştirilerek Yol 1 doğrultusunda elde ettiğimiz BN çifti başına düşen bağlanma enerjisi bulgularına birkaç örnek Şekil 6'da verilmiştir. Yol 2 yönünde de benzer veriler mevcut olduğundan burada sadece Yol 1 gösterilmektedir.



Şekil 6 : h-BN/Au arayüzünde, Yol 1 doğrultusunda BN çifti başına düşen adhezyon enerjisi.

h-BN/Au(111) arayüzündeki sürtünme kuvvetlerinin son derece küçük olmasından dolayı kuvvet hesaplarının son derece dikkatle yapılması gereklidir. Çalışmamızın bu bölümünde kuvvet hesapları üç şekilde yapılmıştır :

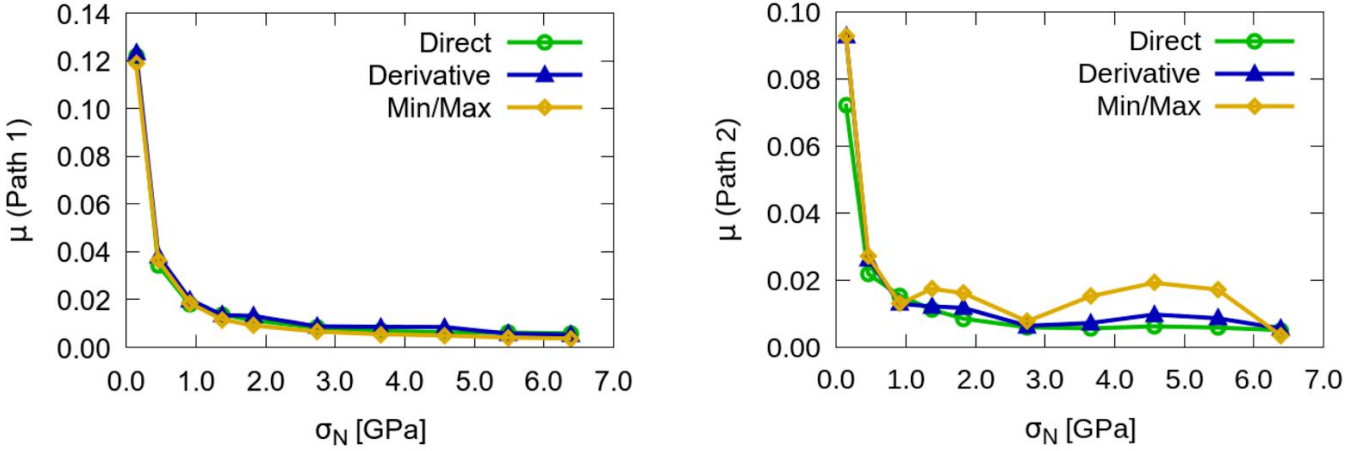
1. Yukarıda belirtilen doğrudan Hellman-Feynman kuvvetlerinin ortalaması alınarak (Direct method).
2. Bağlanma enerjisi eğrilerinin türevi alınarak (Derivative) :

$$F_f = -\frac{\partial E_a}{\partial x}$$

3. Basit bir şekilde Yol 1 ve Yol 2 boyunca bulunan ΔE değeri kullanılarak (Min/Max) :

$$F_f \approx -\frac{\Delta E}{\Delta x}$$

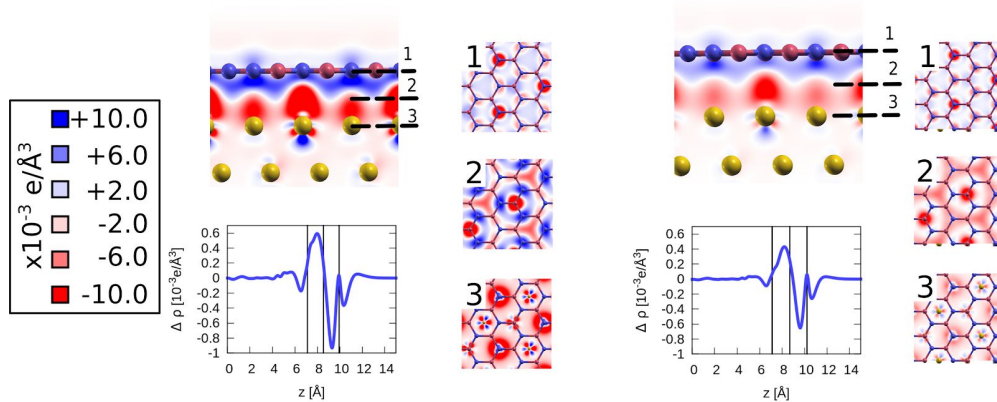
Burada Δx , minimum ve maksimum bağlanma enerjisi değerleri arasındaki yatay uzaklığı temsil etmektedir. Her üç şekilde de hesaplanan sürtünme katsayılarının karşılaştırıldığı grafik Şekil 7'de görülebilir. Bu grafikte hem Yol 1 hem de Yol 2 için olan sonuçlar görülmektedir.



Şekil 7 : h-BN/Au arayüzünde Yol 1 (sol) ve Yol 2 (sağ) boyunca, üç ayrı metodu elde edilen sürtünme kuvvetleri.

Önceden de tahmin edildiği gibi, bu arayüzün sürtünme katsayıları, özellikle artan yükler için, son derece küçüktür ve kesinlikle süperkayganlık eşiğine yaklaşmaktadır. Ancak, yüzeylerin yine de tam olarak yapısal uyuşma (commensurability) göstermemelerinden dolayı süperkaygan bir sistem elde edip etmediğimiz açık değildir.

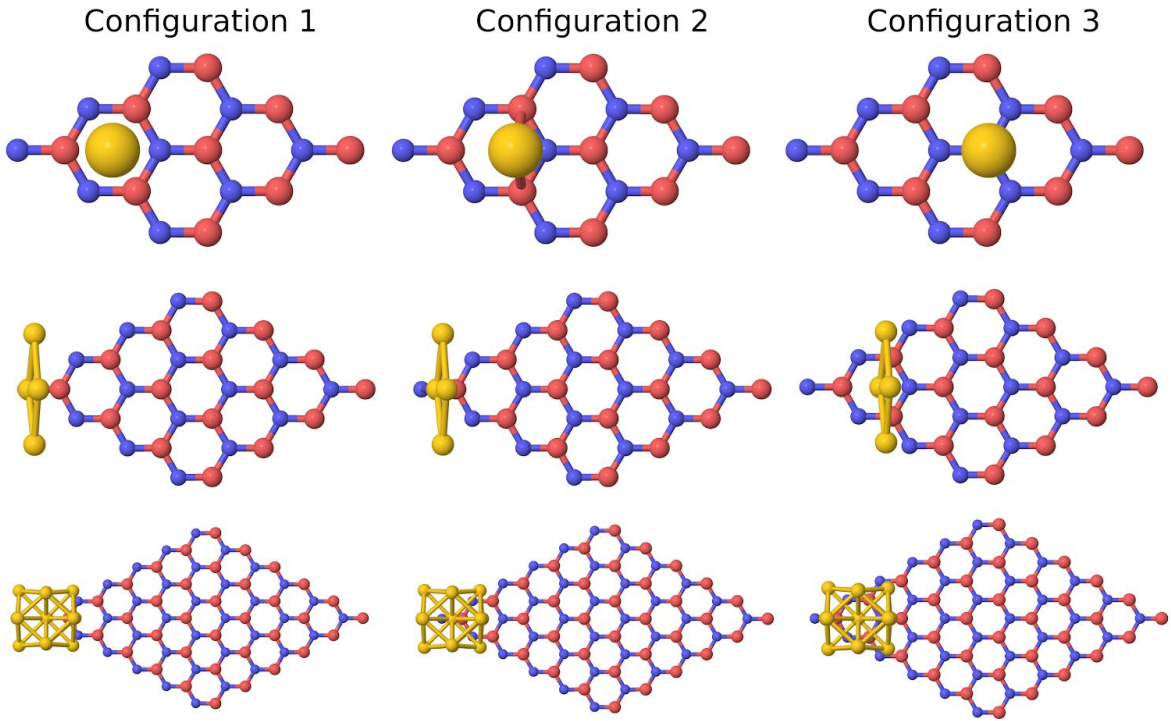
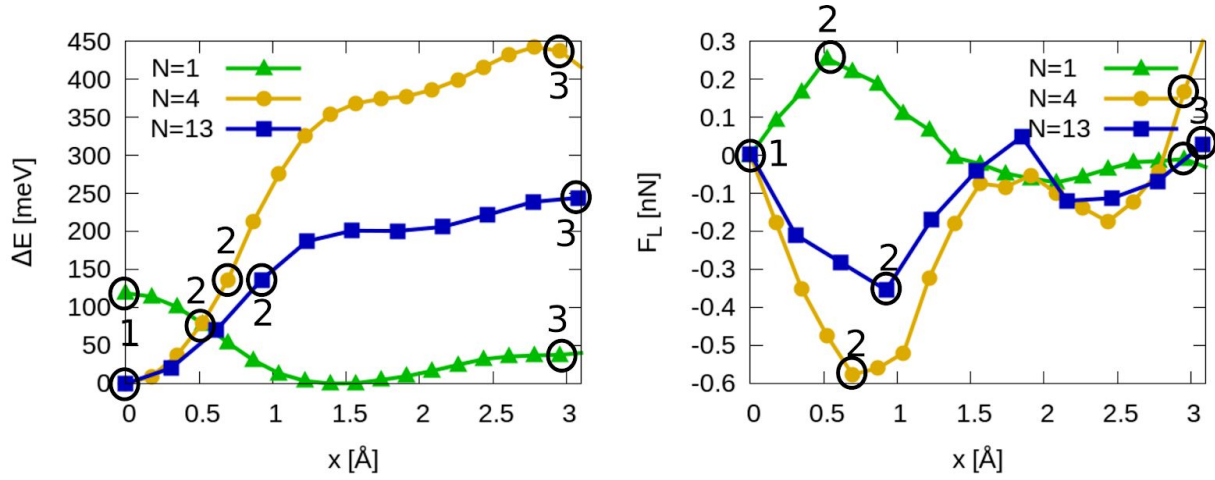
BN-BN arayüzünde olduğu gibi burada da arayüzdeki yük birikmesi incelenmiştir. Şekil 8’de iki ayrı Au-BN mesafesi için Yol 1’in başlangıç noktasında yük geçişi profili verilmektedir.



Şekil 8 : h-BN/Au arayüzünde iki ayrı mesafedeki yük geçişi ve bu yük geçişinin z yönünde ortalaması.

Yük geçişi profilleri ilginç bir tablo sergilemektedir. Arayüzde ciddi bir polarizasyon söz konusudur. Hem BN katmanından hem de Au yüzeyinden arayüze yük geçişi mevcuttur. Bunun sonucu olarak arayüzün alt yarısı (Au yüzeyine yakın olan kısmı) negatif, üst kısmı (BN katmanına yakın olan kısmı) ise pozitif yüklenmiştir. Ayrıca arayüzde biriken yük BN-BN arayüzüne göre daha fazladır. Z yönündeki dağılımın yanısıra xy düzleminde de homojen bir dağılım söz konusu değildir. Arayüzün üç ayrı kesit alanından alınan ve Şekil 8'de gösterilen kontur çizimleri, negatif ve pozitif yüklü bölgelerin iç içe geçmiş bir vaziyette bulunduğunu göstermektedir. Son bir gözlem olarak ise 2.8 Å ve 3.1 Å arasında yük geçişi açısından ciddi farkların görülmemesi dikkat çekmektedir.

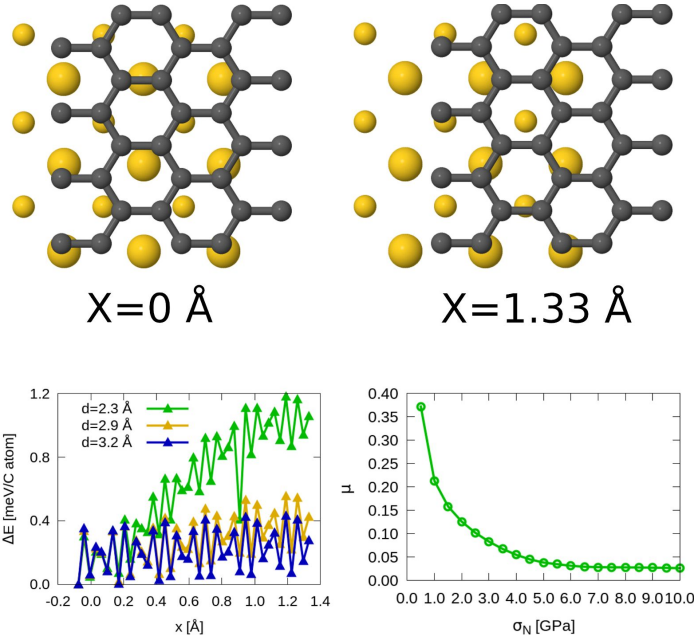
Projemizde h-BN/Au yığın arayüzü incelendikten sonra, büyüklük etkilerini ve bir AKM ucunun da gösterebileceği pürüzlerin de modellenbilmesi için 1, 4 ve 13 atomlu Au kümeleriyle h-BN yüzeylerinin arayüzündeki sürtünme kuvvetleri de incelenmiştir. Şekil 9'da bu kümeler için hesaplanmış olan bağlanma enerjisi ve yanal kuvvetler gösterilmiştir. Çalışılan aralıkta ΔE değerlerinin yığın değerlere göre çok daha fazla olduğu ve bunun da yanal sürtünme kuvvetlerine yansıdığı görülmektedir. Au₄ kümesinin diğer iki kümeye göre daha yüksek bir ΔE değeri sergilemesi şaşırtıcıdır. Özellikle Au₄ kümesi ile temasının tek bir atomdan ibaret olduğu düşünüldüğünde bu sonucun daha dikkatli bir biçimde analiz edilmesi gereksinimi doğmaktadır. Bu inceleme halihazırda devam etmektedir.



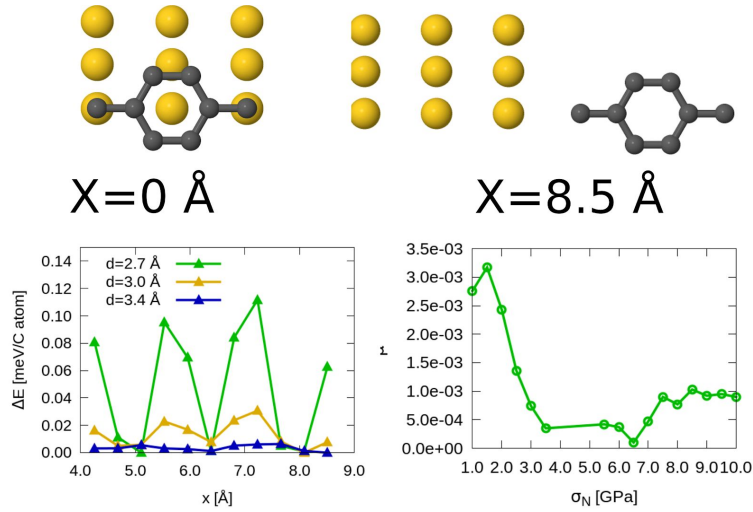
Şekil 9 : h-BN üzerinde Au_1 , Au_4 ve Au_{13} kümeleri. Üst panellerde korüstasyon değerleri ve yanal toplam kuvvetler, aşağı panellerde ise kayma yolu boyunca seçilen üç nokta gösterilmektedir.

6.1.3. Grafen/Au arayüzü

Grafen ve yığın Au arayüzü DFT ve MD kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Her ne kadar (111) yüzeyi en kolay üretilen yüzey olsa da genel olarak yığın Au örneklerinin yüzeyleri değişik Miller indislerine sahip olabilirler. Bu sebeple çalışmalarımızın bu bölümünde Au(100) ve Au(111) yüzeylerinin grafen ile olan arayüzü incelenmiştir. Önce DFT sonrasında da MD sonuçlarımız sunulacaktır. DFT kısmında kullanılan hesaplama yöntemleri daha önceki bölümlerde kullanılanlarla aynıdır. Şekil 10 ve Şekil 11'de sırasıyla Grafen/Au(100) ve Grafen/(111) yüzeyleri arasındaki sürtünme davranışı verilmektedir. Her iki şekilde de üstteki grafen tabakasının başlangıç ve son noktaları, ΔE değerleri ve yanal sürtünme kuvvetleri bulunmaktadır. Bu arayüzlerde Au(111)/h-BN arayüzündeki mükemmel örgü sabiti uyumu görülmemiştir. Grafen/Au(111) arayüzü için Au tabakasında yaklaşık %1.9'luk bir sıkışma ve Grafen/Au(100) yüzeyinde ise yaklaşık %4.6'lık bir gerilim uygulanması gerekmiştir. Bu gerilim değerleri genel olarak literatürde görülen kabul edilebilen değerlere yakındır. Au(100) yüzeyini modellemek için 3 katmanlı, Au(111) yüzeyini modellemek için ise beş katmanlı bir levha geometrisi kullanılmıştır. Taranan toplam mesafe her iki şekilde de belirtilmiştir.



Şekil 10 : Grafen/Au(100) arayüzü. Kayma yolu üzerindeki başlangıç ve bitiş noktaları (üst), korügasyon değeri ve sürtünme katsayısı (alt).

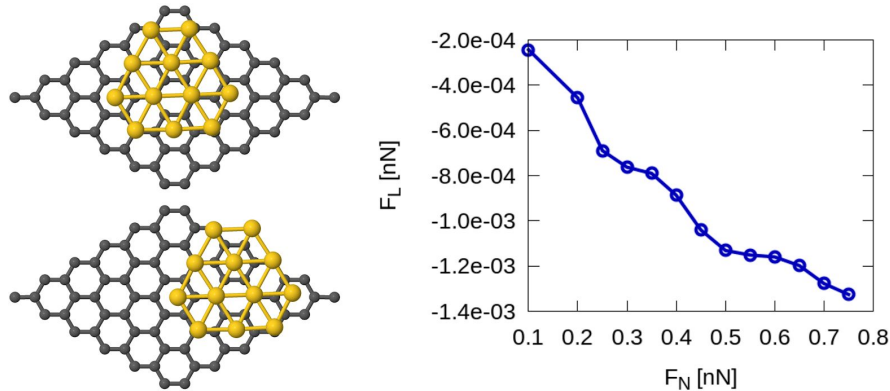


Şekil 11 : Grafen/Au(111) arayüzü. Kayma yolu üzerindeki başlangıç ve bitiş noktaları (üst), korügasyon değeri ve sürtünme katsayısı (alt).

Grafen/Au(111) yüzeyinde bursiyerimiz, yanlışlıkla gereğinden fazla bir mesafe taramıştır. Dolayısıyla bu arayüzün sonuçları diğerleri kadar hassas değildir. Ancak yine de genel bir fikir vermesi için rapora dahil edilmiştir. Şu anda yayına hazırlanan bu sonuçların nihai hallerinde daha dar bir ara ve daha sıklıkla konuşlanmış noktalar üzerinden hesap yapılacaktır.

Grafen/Au(111) arayüzündeki yanıl kuvvetler ve ΔE hem Grafen/Au(100) yüzeyine göre hem de h-BN/Au(111) yüzeyine göre çok daha düşüktür. Sonuçların bir kez daha tekrarlanmasından sonra bu bulgu daha ayrıntılı olarak irdelenecektir. Grafen/Au(100) arayüzü ise, şaşırtıcı bir şekilde, uyuşmazlık (incommensurability) derecesini h-BN/Au(111) sistemine göre çok daha fazla olmasına rağmen oldukça yüksek sürtünme kuvvetleri göstermektedir. Her iki grafen arayüzünde de h-BN durumunda olduğu gibi sürtünme kuvveti dikey yüke göre azalan bir davranış göstermektedir.

h-BN arayüzünde olduğu gibi burada da küçük ölçekli Au kümelerinin davranışının anlaşılabilmesi için 12 atomlu bir Au kümesi incelenmiştir. Şekil 12'de bu incelemenin sonuçları görülmektedir.

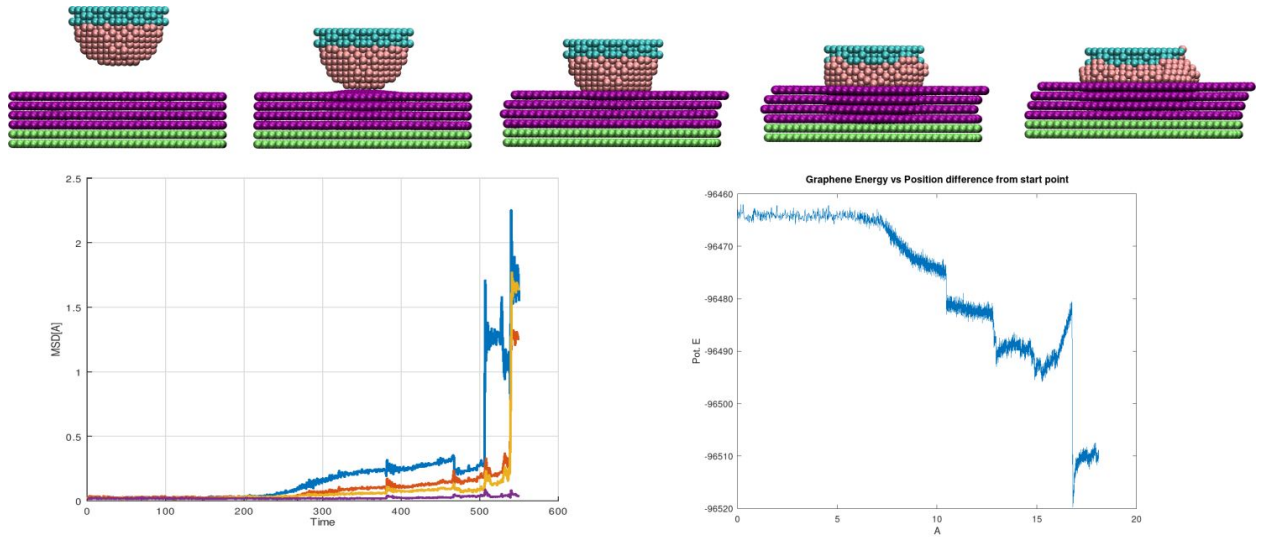


Şekil 12 : Grafen/Au₁₂ arayüzü. Kayma yolu üzerindeki başlangıç ve bitiş noktaları (sol) ve yanıl kuvvetler (alt).

Burada yanıl kuvvetlerin dikey yüke göre değişimleri görülmektedir. Bu kuvvetlerin h-BN/Au arayüzünde incelenen kuvvetlere göre çok daha küçük olduğu görülmektedir. Bu çalışmada tek

Au atomu ve Au₆ atomları da incelenmiştir. Ancak sonuçlar tekrardan kaçınmak için burada verilmemektedir.

Grafen yüzeylerin DFT ile incelenmesini takiben MD ile Au AFM uç ve grafen alttaş malzeme simülasyonlarına başlanmıştır. Şimdiye kadar AFM ucun oluşturulması, 6 katmanlı grafen üzerinde termalize edilmesi ve AFM ucun yüzeye yaklaştırılması aşamaları bitmiştir. Başarıyla tamamlanan bu aşamaların sonunda yana doğru çekme işlemleri başlatılmıştır ve henüz sonuçlanmamıştır. MD çalışmalarımızın ilk aşamasında Lennard-Jones potansiyeli ile ilgili yaşadığımız güçlükler sonucunda hesaplarımız biraz yavaşlamıştır. Şekil 13'te yapılan ilk yaklaştırma çalışmalarının sonuçları görülmektedir.



Şekil 13 : Au AFM ucunun C katmanlarına yaklaşması süreci (üst) ve bu sürece denk gelen ortalama uç uzaklığı (alt sol) ve grafen potansiyel enerji grafikleri (alt sağ).

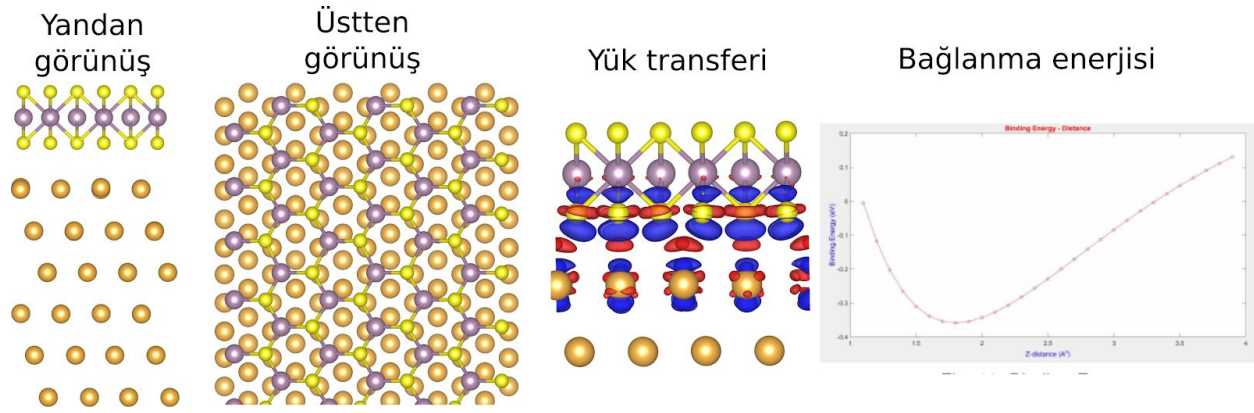
Şekil 13'te yeşil ile gösterilen C atomları ile mavi ile gösterilen Au atomları sabitlenmiştir. Diğer atomların serbestçe hareketine izin verilmiştir. Şekilde görülen simülasyon 100 K'de gerçekleştirilmiştir. Simülasyonun başında gerçekleştirilen kısa NVT termalizasyon safhasını takiben, AFM ucun 1 ns içerisinde simülasyon tamamlanacak şekilde grafen yüzeyine yaklaştırılmıştır. Au AFM ucu alttaş malzeme olan grafene yaklaştıkça en dışarıdaki Au atomlarından başlayarak katman katman yukarıya kayma görülmektedir. Bu şekilde bozulan Au ucunun ortalama yüksekliği Şekil 13'teki sol alt grafikte görünmektedir. Her katman çöküşünde bu değerde ani sıçramalar görülmektedir. Aynı şekilde grafenin potansiyel enerji profilinde de

benzer ani atlayışlar görülmektedir. Bu bulgular önemlidir, çünkü raporun ilerleyen bölümlerindeki deneysel çalışmamızdan da görülebileceği gibi

Bu kısma katkıda bulunanlar : Hande Toffoli, Daniele Toffoli, Gizem Şentürk, Ozan Dernek

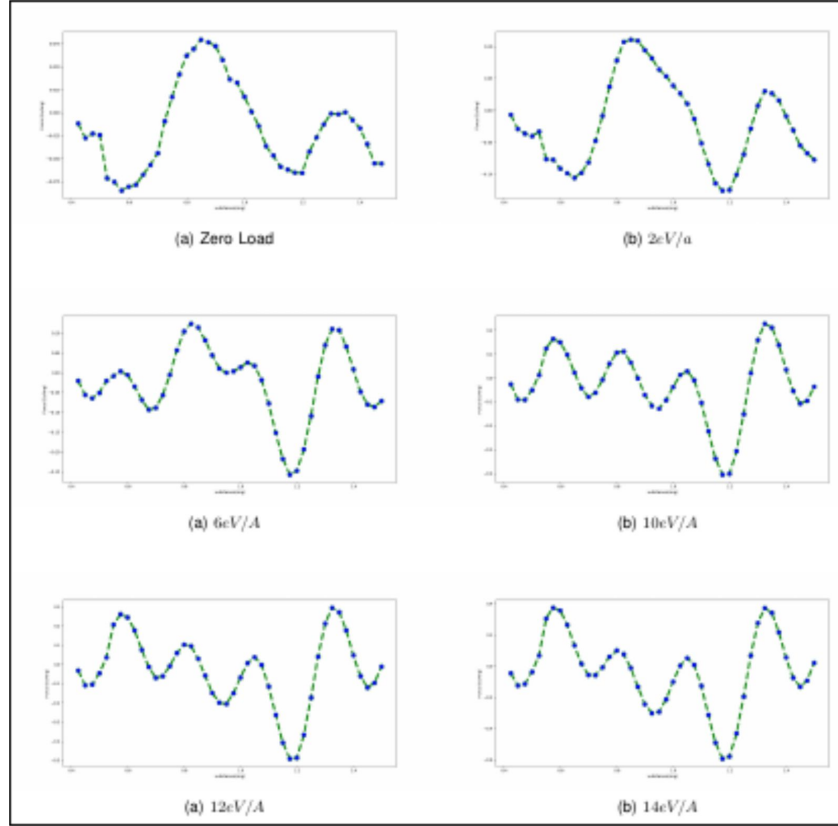
6.1.4. MoS₂/Au(111) arayüzü

Son olarak kayganlaştırıcı olarak kullanılan malzemeler arasında önemli bir yeri olan MoS₂/Au(111) arayüzü incelenmiştir. Şekil 14'te de görülen arayüzde 6 katmanlı bir Au levhasının üzerine tek bir MoS₂ katmanı yerleştirilmiştir.



Şekil 14 : MoS₂/Au(111) arayüzü (soldan ilk ve ikinci grafik), yük transferi (3. grafik) ve bu konumdaki dikey mesafeye bağlı bağlanma enerjisi grafiği (en sağdaki grafik).

Bu arayüz, diğerlerinden farklı olarak, literatürde çok az incelenmiştir. Bu yüzden arayüzün öncelikle band yapısı, bağlanma enerjisi ve yük transferi incelenmiştir. Şekil 14'te de görüldüğü gibi yapıda arayüze bir miktar yük transferi mevcuttur. Bağlanma enerjisi de yaklaşık 0.3 J/m² kadardır. Daha sonra MoS₂ katmanı x yönünde çekilerek yük altında yanal kuvvetler hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Şekil 15'te görülebilir. MoS₂/Au(111) arayüzünün özellikleri incelenmeye devam edilmektedir.



Şekil 14 : MoS₂/Au(111) yüzeyinde, çeşitli dikey yükler altındaki sürtünme kuvvetleri.

Bu kısma katkıda bulunanlar : Hande Toffoli, Gizem Şentürk

6.2. Deneysel Çalışmalar

Projemizin deneysel kısmında öncelikle hızlıca mekanik soyma ile bir ve birkaç katmanlı grafen filmleri üretilmiş, AKM uçlar oluşturulmuş, kalibrasyonları yapılmış ve çeşitli parametrelere göre sürtünme kuvvetlerinin incelenmesine geçilmiştir. Projenin deneysel kısmının temel amacı, yanal sürtünme kuvvetlerinin, dikey yük, katman sayısı ve AKM uç boyutuna göre incelenmesidir. Bu incelemeler sonucunda elde edilen sonuçlar şöyledir :

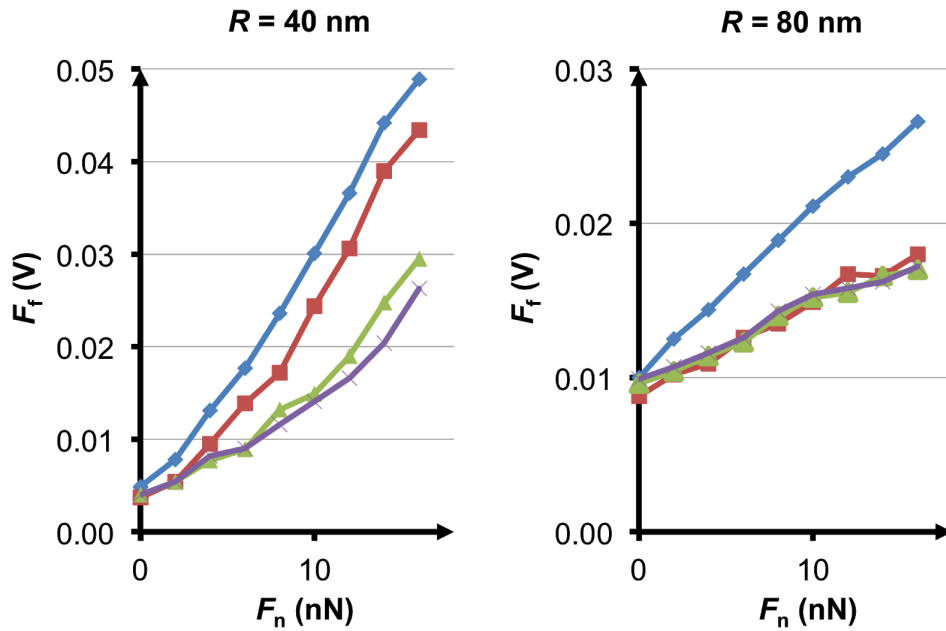
Püskürtümlü kaplama (*sputter coating*) tekniği kullanılarak altın kaplanan ve 30 nm'den 80 nm'ye kadar değişen uç yarı çaplarına sahip AKM kırımları oluşturulmuştur. Değişik boyutlara sahip ve altın kaplı AKM kırımları vasıtasıyla, bir ve birkaç katmandan oluşan grafen numuneler

üzerinde sürtünme deneyleri gerçekleştirilmiş; bu esnada, AKM uçlarının numune yüzeyine uyguladığı kuvvetler (maksimum 22 nN olacak şekilde) kontrollü bir şekilde artırılarak, grafen üzerinde ölçülen sürtünme değerlerinin, katman sayısı, dikey yük ve AKM uç boyutundan oluşan bir parametre uzayında hassas olarak incelenmesine olanak sağlanmıştır.

Örnek olarak, 40 nm ve 80 nm uç yarıçapına (R) sahip AKM kırımları vasıtasıyla, bir önceki paragrafta detaylandırıldığı şekilde elde edilen sürtünme verileri Şekil 15'te verilmiştir. İki farklı boyuta sahip AKM ucu ile kaydedilen veri vasıtasıyla, uç boyutu ve dolayısıyla temas alanının, grafenin nanotribolojik özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu tespit edilmiştir. Buna göre:

1) Her iki uç boyutu için de 3 ve 4 katmanlı grafen numuneler üzerinde ölçülen sürtünme değerleri birbirlerine oldukça yakın düzeyde seyretmektedir. Bu gözlem, literatürle tam bir uyum içerisindedir.

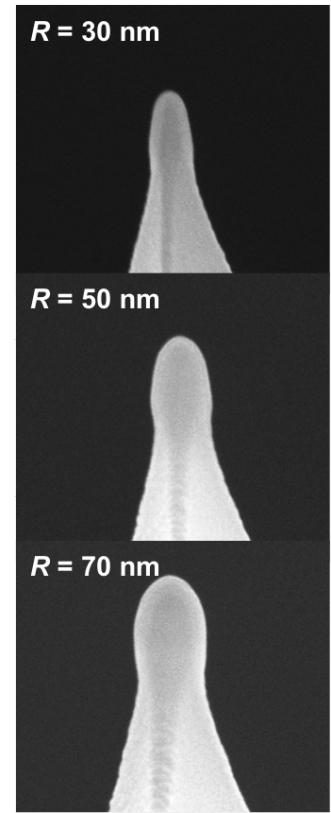
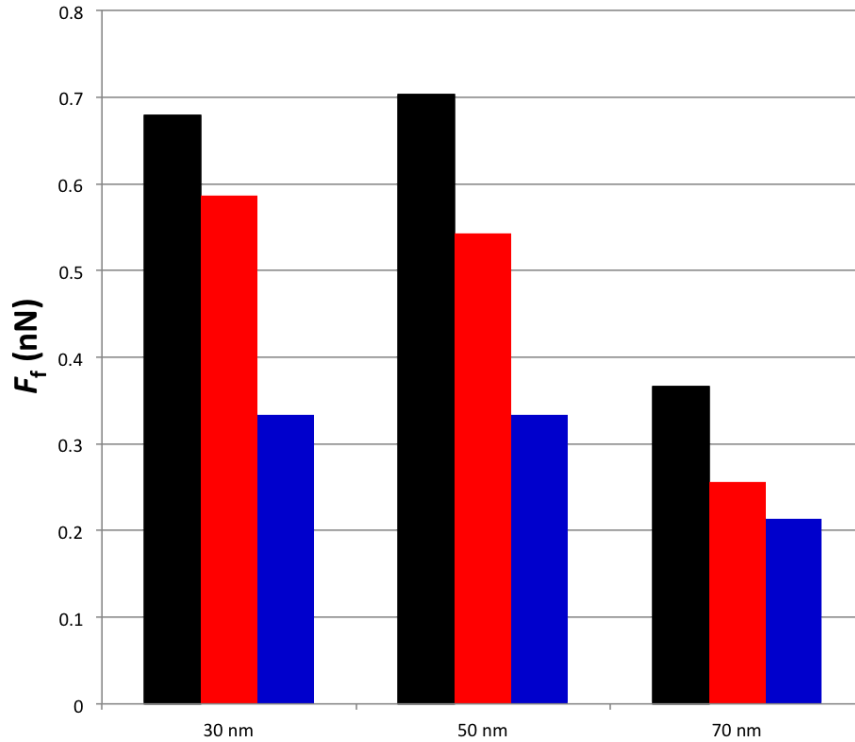
2) Öte yandan, uç boyutu ve dolayısıyla temas alanı arttıkça, 2 katmanlı grafenin sergilediği sürtünme değerlerinin, 3 ve 4 katmanlı grafenin sergilediği sürtünme değerlerine yaklaştığı ve neredeyse aynı düzeyde seyrettiği görülmektedir. Bu, literatürde daha önce irdelenmemiş bir



gözlem teşkil etmektedir.

Şekil 15: 40 nm ve 80 nm uç yarıçapına sahip iki farklı AKM kirişi ile, mekanik olarak soyulmuş 1 (mavi), 2 (kırmızı), 3 (yeşil) ve 4 (mor) katmanlı grafen numuneler üzerinde dikey yükün (F_n) bir fonksiyonu olarak ölçülen ve AKM cihazı tarafından kaydedilen voltaj farkı cinsinden verilen sürtünme değerleri (F_f).

Uç yarıçapı arttıkça, 2 katmanlı grafen tarafından sergilenen sürtünme değerlerinin 3 ve 4 katmanlı grafen tarafından sergilenen sürtünme değerlerine yaklaştığı fikrini onaylamak adına, deneyler farklı bir AKM kirişi ve üç farklı uç boyutu ile (30 nm, 50 nm, 70 nm) tekrar edilmiştir. Katmanlar arasında gözlemlenen sürtünme farkının yüksek dikey yük değerlerinde en belirgin hale geldiği göz önüne alınarak, 22 nN'lık bir dikey yük değerinde elde edilen ilgili sonuçlar Şekil 16'da verilmektedir.



Şekil 16 : Taramalı elektron mikroskopisi görüntüleri sağda verilen; 30, 50 ve 70 nm uç yarıçapına sahip üç farklı AKM kirişi ile, mekanik olarak soyulmuş 1 (siyah), 2 (kırmızı) ve 3 (mavi) katmanlı grafen numuneler üzerinde kaydedilen sürtünme değerleri (F_f). 70 nm uç boyutunda, 2 ve 3 katmanlı grafen için kaydedilen sürtünme değerlerinin yakınlığı dikkat çekmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda uç boyutu ve temas alanı arttıkça, 2 katmanlı grafen davranışının 3 ve 4 katmanlı grafen davranışına yaklaştığı kesin olarak ortaya konulmuştur. Bu gözlemin ardındaki sebepleri irdelemek adına yeni deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden

en önemlisi, değişik uç boyutuna sahip AKM kırışları vasıtasıyla, değişik katman sayısına sahip grafen numuneler üzerinde meydana gelen adezyon (*adhesion*) kuvvetlerinin ölçülmesidir. AKM ucu ve grafen numuneler arasında ölçülen adezyon kuvvetlerinin temas alanıyla doğru orantılı olduğu göz önüne alındığında, bahsi geçen deneyler vasıtasıyla farklı üç boyutlarının farklı temas alanlarına yol açıp açmadıkları deneysel olarak onaylanabilmiş olacaktır. Deneyler sırasında AKM ucu, grafen yüzeyinde seçilen temiz bir noktaya kontrollü bir şekilde yaklaştırılmakta ve bu sırada uç ile grafen arasında gerçekleşen kuvvetler takip edilmektedir. Uç yüzeye temas ettikten sonra, AKM girişi geri çekilip, ucun yüzeyden ayrılması için gerekli kuvvet (bir diğer deyişle, adezyon kuvveti) hassas bir biçimde ölçülmekte ve kaydedilmektedir. 30 nm ve 80 nm uç yarı çapına (R) sahip iki farklı altın kaplı AKM kırışı vasıtasıyla; 1, 2 ve 3 katmanlı grafen numuneler üzerinde gerçekleştirilen adezyon deneyi sonuçları Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 2: 30 nm ve 80 nm yarı çapa sahip iki farklı AKM ucunun, değişik katman sayısına sahip grafen numuneler üzerinde deneyimledikleri adezyon kuvvetleri

Grafen Katman Sayısı	Adezyon Kuvveti (nN)	
	$R = 30$ nm	$R = 80$ nm
1	5.3	11.3
2	7.2	11.2
3	6.5	12.1

Tablo 2’de özetlenen bulgular ışığında, iki önemli sonuca varılabilir:

1. Katman sayısının, ölçülen adezyon kuvvetleri üzerinde dikkate değer bir etkisi yoktur. Adezyonun yüzeyler arası etkileşime dayanan bir fenomen olduğu göz önüne alındığında, bu gözlem şaşırtıcı değildir.
2. Öte yandan, uç boyutu arttıkça adezyon kuvvetleri de dikkate değer bir şekilde artmaktadır. Böylece, daha büyük uç boyutlarının daha büyük temas alanlarına tekabül ettiği deneysel olarak da onaylanmaktadır.

Yukarıdaki (2) numaralı gözlem ışığında; uç boyutu arttıkça, 2 katmanlı grafenin sergilediği sürtünme kuvveti değerlerinin, 3 ve 4 katmanlı grafenin sergilediği sürtünme kuvveti değerlerine yaklaşmasını açıklamak mümkün olmaktadır. Bu bağlamda hatırlanması gereken, grafen üzerinde ölçülen sürtünme kuvvetlerinin katman sayısına bağımlılığını belirleyen ana etkinin buruşma (*puckering*) davranışı olduğudur. Buna göre, ucun grafen üzerinde hareketi sırasında grafen tıpkı bir çarşaf gibi dikey yönde deforme olarak (bir diğer deyişle, buruşarak) ucun etrafına sarılmakta ve bu şekilde sürtünme kuvvetini artırmaktadır. Ancak katman sayısı arttıkça grafenin dikey yöndeki rijiditesi artmakta ve bahsi geçen buruşma etkisi gittikçe daha az gözlemlenmekte, böylece sürtünme kuvvetleri azalmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, buruşmaya yol açan ana fiziksel parametrenin grafen içerisinde meydana gelen gerilim (*stress*) olduğudur. Gerilim, AKM ucu ve grafen arasında meydana gelen net etkileşim kuvvetinin temas alanı üzerinde dağılması sonucunda ortaya çıktığından; daha büyük AKM uçları, grafende (aynı etkileşim kuvvetleri altında) daha düşük bir gerilime yol açacaklar, böylece buruşma (*puckering*) etkisi de azalacak ve artık en düşük sürtünme kuvvetleri 3. katmandan itibaren değil de 2. katmandan itibaren görülmeye başlanabilecektir. Uç boyutu arttıkça, 2 katmanlı grafenin sergilediği sürtünme değerlerinin, 3 ve 4 katmanlı grafenin sergilediği sürtünme değerlerine yaklaşması da bu şekilde açıklanabilmektedir.

Deneysel çalışmalarımızda MoS₂ katmanları ile AKM uçları arasındaki sürtünme kuvvetleri de ölçülmüştür. Ancak sonuçların doğruluğundan emin olunabilmesi için birtakım yeni çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Bu kısma katkıda bulunanlar : Mehmet Zeyyad Baykara, Nasima Afsharimani

7. TARTIŞMA ve SONUÇ

Projemizde elde edilen bulguların işaret ettiği sonuçlar bir önceki bölümde tartışılmıştır. Burada kısa bir özet verilecek, bundan sonra yapılması planlanan çalışmalar tartışılacaktır.

1. h-BN/h-BN yığın arayüzü, birbiriyle birebir eşleşebilen ve simetrik iki katmandan oluştuğu için sürtünme katsayıları nispeten yüksektir. Katsayılar, dikey yüke göre azalan bir davranış göstermektedir. Arayüzdeki yük transferine bakıldığında bir miktar yükün arayüzde biriktiği görülmektedir. Kayma doğrultusu boyunca değişik noktalarda ve değişik yükler için yük transferinin çok farklı olduğu görülmüştür.
2. h-BN/Au(111) yüzeyinde ise sürtünme katsayıları h-BN/h-BN arayüzüne göre yüzlerce kat daha düşüktür. Bunun tek sebebinin uyumsuzluk olmadığı düşünülmektedir. Sürtünme katsayısı yüke göre yine azalan bir karakter göstermektedir. Bu arayüze direkt olarak süperkaygan yüzey demek tam olarak mümkün olmasa da kayganlığının yüksek olduğuna şüphe yoktur.
3. Büyüklük etkisinin anlaşılabilmesi için h-BN üzerinde Au₁, Au₄ ve Au₁₃ kümeleri de incelenmiştir. Bu durumda ise ΔE değerinin ve buna bağlı olarak da yanal kuvvetlerin çok daha büyük olduğu görülmüştür. Au₄ kümesinin Au₁₃ kümesine göre daha yüksek yanal sürtünme kuvvetlerine maruz kalması küme boyutu büyüdükçe sürtünmenin azalabileceğini düşündürmektedir.
4. Grafen/Au(111) ve grafen/Au(100) arayüzlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda h-BN/Au(111) arayüzü için yapılan hesaplar tekrarlanmıştır. Au(100) yüzeyindeki sonuçlar şaşırtıcıdır. h-BN/Au(111) yüzeyine göre yapısal uyumsuzluğun çok daha fazla olmasına rağmen sürtünme katsayıları daha yüksek çıkmıştır. Au(111)'de ise katsayılar çok daha küçüktür. Ancak bu sonucun, sürtünme yolunun uzun tutulması sonucunda yeteri kadar veri alınamamış olmasına dayandığı düşünülmektedir. Hesaplar daha kısa bir yol için tekrarlanacaktır.

5. Grafen/Au₁₂ sistemindeki yanal kuvvetlerin ise h-BN yüzeyindeki kümelere göre daha düşük çıktığı görülmektedir. Bu kümenin diğerlerine göre daha düzlemsel olmasının bu sonucun arkasındaki sebep olduğu düşünülmektedir.
6. DFT sonuçlarını takiben grafen/Au arayüzü tamamen farklı bir geometride incelenmiştir. Yarım küresel bir Au kristali ile modellenen AFM ucu 6 katmanlık bir grafen yüzeyine 100 K'de yaklaştırılmıştır. Hesaplar MD metodu ile yapılmıştır. AFM ucunun grafene yaklaştıkça katmanlar şeklinde yukarıya doğru kayarak bozulma gösterdiği görülmüştür. Bu sonuç yük altında kayma sırasında AFM ucunun da bozulabileceğine ve sonuçları etkileyebileceğine işaret etmektedir.
7. Son olarak MoS₂/Au(111) yüzeyi hesaplarına da başlanmış, yük sonuçları alınmıştır ve analizler devam etmektedir.
8. Deneysel çalışmalarımızda katman sayısı, uç büyüklüğü ve dikey yüke göre yanal kuvvetlerin büyüklük değişimleri irdelenmiştir. Katman sayısının, ölçülen adezyon kuvvetleri üzerinde dikkate değer bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Adezyonun yüzeyler arası etkileşime dayanan bir fenomen olduğu göz önüne alındığında, bu gözlem şaşırtıcı değildir.
9. Öte yandan, uç boyutu arttıkça adezyon kuvvetleri de dikkate değer bir şekilde artmaktadır. Böylece, daha büyük uç boyutlarının daha büyük temas alanlarına tekabül ettiği deneysel olarak da onaylanmaktadır.
10. Deneysel çalışmalarımızda MoS₂ katmanları ile AKM uçları arasındaki sürtünme kuvvetleri de ölçülmüştür. Ancak sonuçların doğruluğundan emin olunabilmesi için birtakım yeni çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Bu projeyi takiben bir sonraki dönemde bir 1001 ya da 1002 projesi daha yazılması planlanmaktadır. Yine aynı ekip hazırlayacağı proje önerisinin kapsamının yaklaşık olarak şöyle olması beklenmektedir :

1. MoS₂/Au sistemlerinin incelenmeye devam edilmesi.
2. Henüz çalışılmamış ara yüzlerin incelenmesi.
3. Ara yüzlerde oluşan kuvvetlerin mekanizmalarının (fonon-fonon ve fonon-elektron) anlaşılması.

KAYNAKLAR

- Allen, M. P., Tildesley, D. J. 1991. “*Computer simulation of liquids*”, Oxford university press: New York.
- Becke, A. D. 1993., “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.* 98 1372–1377.
- Berman, D., Erdemir A. ve Sumant, A. V. 2014. “Graphene: a new emerging lubricant”, *Materials Today*, 17, 31-42.
- Binnig, G., Quate, C. F. ve Gerber, Ch. 1986. “Atomic Force Microscope”, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930
- Bonelli, F., Manini, N., Cadelano, E., Colombo, L. 2009. “Atomistic simulations of the sliding friction of graphene flakes”, *European Journal of Physics B*, 70, 449-459.
- Bowden, F.P. and Tabor, D. 1953. "The adhesion of solids", in "Structure and Properties of Solid Surfaces", ed. R. Gomer and C.S. Smith, pp. 203-239, publ. Chicago, IL, University of Chicago Press.
- Brndiar, J., Turanský, R., Dietzel, D., Schirmeisen, A., Stich, I. 2011.” Understanding frictional duality and bi-duality: Sb-nanoparticles on HOPG.”, *Nanotechnology*, 22, 085704.
- Cahangirov, S., Ataca, C., Topsakal, M., Sahin, H., Ciraci, S. 2012. “Frictional figures of merit for single layered nanostructures”, *Physical Review Letters*, 108, 1-5.
- Cahangirov, S., Ciraci, S., Özçelik V. O. 2013. “Superlubricity through graphene multilayers between Ni(111) surfaces”, *Physical Review B* 87, 205428.
- Ceperley, D. M., and Alder, B. J. 1980. ” Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Physical Review Letters*. 45 566–569.
- Choi, J. S., Kim, J.-S., Byun, I.-S. Lee, D. H., Lee, M. J., Park, B. H., Lee, C., Yoon, D., Cheong, H., Lee, K. H., Y.-W. Son, Park, J. Y., Salmeron, M. 2011. “Friction Anisotropy–Driven Domain Imaging on Exfoliated Monolayer Graphene” *Science*, 333, 607-610.
- Daw, M. S., Baskes, M. 1984. "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals". *Physical Review B*, 29, 6443–6453
- Derjaguin, B. V., Muller, V. M., Toporov, Y. P., 1975. “Effect of contact deformations on the adhesion of particles”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 53(2), 314-326.
- Dietzel, D., Mönninghoff, T., Herding, C., Feldmann, M., Fuchs, H., Stegemann, B., Ritter, C., Schwarz, U. D., Schirmeisen, A. 2010. “Frictional duality of metallic nanoparticles: Influence of particle morphology, orientation, and air exposure”, *Physical Review B*, 82, 035401.



Dion, M. , Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. and Lundqvist, B. I. 2005. "Van der Waals Density Functional for General Geometries" *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401.

Domínguez-Meister, S., Rojas, T. C., Brizuela, M., Sánchez-López, J. C. 2017. "Solid lubricant behavior of MoS₂ and WSe₂-based nanocomposite coatings", *Science and Technology of Advanced Materials*, 18, 122–133.

Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K. 2006. "Raman spectrum of graphene and graphene layers", *Physical Review Letters*, 97, 187401.

Feynman, R. P. 1939. "Forces in Molecules". *Phys. Rev.* 56, 340.

Frenkel Y., Kontorova, T. 1938. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 8, 89.

Gnecco, E., Bennewitz, R., Gyalog, T., Loppacher, Ch., Bammerlin, M., Meyer, E., Güntherodt, H.-J. 2000. "Velocity Dependence of Atomic Friction", *Physical Review Letters*, 84, 1172.

Grimme, S. 2004. "Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction" *Journal of Computational Chemistry*, 25, 1463.

Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. 2010. "A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", *Journal of Chemical Physics* 132, 154104.

Guerra, R., Tartaglino, U., Vanossi, A., Tosatti, E. 2010. "Ballistic nanofriction", *Nature Materials*, 9, 634-637..

Hod, O. 2012. "Interlayer commensurability and superlubricity in rigid layered materials", 86, 1-7.

Hohenberg, P. ve Kohn, W. 1964. "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, 136, B864-B871.

Holmberg K. ve Erdemir A. 2015. "Global Impact of Friction on Energy Consumption, Economy and Environment", *FME Transactions*, 43, 181-185.

Johnson, K. L., Kendall, K., Roberts A. D. 1971. "Surface Energy and the Contact of Elastic Solids", *Proceedings of the Royal Society of London A*, 324, 301-313.

Kim S. Y., Park H. S. 2009." Multilayer friction and attachment effects on energy dissipation in graphene nanoresonators" *Applied Physics Letters* 94, 101918.

Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T., Nishikawa, H. 1999. "Boron nitride as a lubricant additive", *Wear*, 232, 199–206.

Kitt, A. L., Qi, Z., Rémi, S., Park, H. S., Swan, A. K., Goldberg, B. B. 2013. "How graphene slides: Measurement and theory of strain-dependent frictional forces between graphene and SiO₂", *Nano Letters*, 13, 2605-2610.

Klimeš, J., Bowler, D. R., Michaelides, A. 2010. "Chemical accuracy for the van der Waals density functional", *Journal of Physics: Condensed Matter* 22, 022201.



Kohn, W., Sham, L. J. 1965. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Physical Review*, 140, A1133–A1138.

Kwon, S., Ko, J.-H., Jeon, K.-J., Kim, Y.-H., Park, J. Y. 2012. "Enhanced Nanoscale Friction on Fluorinated Graphene", *Nano Letters*, 12, 6043–6048.

Lee, C., Li, Q., Kalb, W., Liu, X. Z., Berger, H., Carpick, R. W., Hone, J. 2010. "Frictional characteristics of atomically thin sheets", *Science*, 328, 76-80.

Liang, Z., Koblinski P. 2015. "Slip length crossover on a graphene surface", 142, 134701.

Marchetto, D., Feser, T., Dienwiebel, M. 2015. "Microscale study of frictional properties of graphene in ultrahigh vacuum", *Friction*, 3, 161–169.

Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R., Chiang, S. 1987. "Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface", *Physical Review Letters*, 59, 1942-1945.

Maugis, D. 1992. *Journal of Colloid and Interface Science* 150, 243-269.

Neitola R., Ruuska, H., Pakkanen T. A. 2005. "Ab Initio Studies on Nanoscale Friction between Graphite Layers: Effect of Model Size and Level of Theory", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 10348-10354

Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K. 2005. "Two-dimensional atomic crystals", *Proceedings of the National Academy of Science USA*, 102, 10451-10453.

Paolicelli, G., Tripathi, M., Corradini, V., Candini, A., Valeri, S. 2015. "Nanoscale frictional behavior of graphene on SiO₂ and Ni(111) substrates", *Nanotechnology*, 26, 055703.

Perdew J. P., Zunger, A. 1981. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Physical Review B*, 23, 5048.

Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof, M. 1997. *Physical Review Letters*, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", 78, 1396.

Prandtl, L. 1928. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 8, 85.

Sader, J. E., Chon, J. W. M., Mulvaney, P. 1999. "Calibration of rectangular atomic force microscopy cantilevers", *Review of Scientific Instruments*, 70, 3967-3969.

Schwarz, U. D., Köster, P., Wiesendanger, R. 1996. "Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments". *Review of Scientific Instruments*, 67, 2560-2567.

Smolyanitsky, A., Killgore, J. P., Tewary, V. K. 2012. "Effect of elastic deformation on frictional properties of few-layer graphene", *Physical Review B*, 85, 035412.

Stuart, T., Harrison, J., "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions" *Chem Phys*, 112, 6472-6486 (2000).

Szulfarska, I., Chandross, M., Carpick, R. W. 2008. "Recent advances in single-asperity nanotribology", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 123001.



Tomlinson, G. A. 1929. *Philosophical Magazine* 7, 905.

Vanderbilt, D. 1990. "Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism.", *Phys. Rev. B* **41** R7892.

Varenberg, M., Etsion, I., Halperin, G. 2003. "An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy", *Review of Scientific Instruments*, 74, 3362-3367.

Verlet, L. 1967. "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules". *Physical Review*, 159, 98-103.

Wang, L.-F., Ma, T.-B., Hu, Y.-Z., Zheng, Q., Wang, H., Luo, J. 2014a. "Superlubricity of two-dimensional fluorographene/MoS₂ heterostructure: a first-principles study", *Nanotechnology*, 25, 385701.

Wang, J., Li, J., Fang, L., Sun, Q., Jia, Y. 2014. "Charge Distribution View: Large Difference in Friction Performance Between Graphene and Hydrogenated Graphene Systems", *Tribology Letters*, 55, 405-412.

Wang, J., Li, L., Ziting, S., Guo, P., Li, M., Zhao, B., Fang, L., Yang, L. 2018. "Ultralow Interlayer Friction of Layered Electride Ca₂N: A Potential Two-Dimensional Solid Lubricant Material", *Materials*, 11, 2462/1-10

Ye, Z., Martini, A. 2014. "Atomistic Simulation of the Load Dependence of Nanoscale Friction on Suspended and Supported Graphene", *Langmuir*, 30, 14707-14711.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. HANDE TOFFOLİ
Proje No:	115F493
Proje Başlığı:	İki Boyutlu Sistemler ile Au Arayüzlerinin Nanotribolojik Özellikleri Üzerine Teorik ve Deneysel Bir Çalışma
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	DANIELE TOFFOLİ (Yurt Dışı)
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2016 - 01/04/2019
Onaylanan Bütçe:	579662.0
Harcanan Bütçe:	394242.36
Öz:	<p>2015 yılında yayınlanan bir rapora göre dünya enerji üretiminin yaklaşık beşte biri sürtünme sonucu kaybolmaktadır. Özellikle otomotiv sanayisinde bu kaybın 2012 yılı itibarıyla, toplam maliyetin üçte birine kadar çıkabildiği belirtilmiştir. Gerek çevre kirliliğini azaltmak, gerekse sürtünme sonucunda ortaya çıkan aşınmayı yavaşlatmak açısından, malzemeler arasındaki sürtünme kuvvetlerinin davranışının anlaşılması ve azaltılması son derece önemlidir. Leonardo Da Vinci ile başlayıp Amontons ve Coulomb'a kadar uzanan ve triboloji olarak adlandırılan sürtünme ve aşınma çalışmalarında geline en son nokta, sürtünmenin atomistik özelliklerinin ele alınması olmuştur.</p> <p>Gittikçe küçülen skalalarda üretim teknolojilerinin ilerlemesiyle beraber nanoboyuttaki sistemler ulaşılabilir hale gelmiştir. Grafit ve diğer katmansal yapılar, katmanlar arasındaki etkileşimin küçük olmasından dolayı iyi birer kaydırıcı malzeme adaydır. Gerçekten de grafen katmanları arasındaki sürtünme katsayısının konvansiyonel malzemelere göre çok daha düşük olduğu kanıtlanmıştır.</p> <p>Literatürde bu tür iki boyutlu sistemlerin kendi aralarında oluşturduğu arayüzlerin sürtünme davranışı üzerine birçok çalışma olsa da bu malzemelerle metal yüzeyleri arasındaki arayüzler üzerine incelemeler çok daha azdır. Projemizde, literatürdeki bu açığın giderilmesi amacıyla altın (Au) ve iki boyutlu sistemler arasındaki çeşitli arayüzlerin tribolojik özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak ele alınmıştır. Teorik olarak yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (DFT) ve moleküler dinamik (MD); deneysel olarak ise atomik kuvvet mikroskopisi (AKM) ile gerçekleştirilen çalışmalarımızda grafen/Au, h-BN/Au ve MoS₂/Au arayüzlerinin özellikleri incelenmiştir. Ayrıntılı sonuçlarımızdan her üç katmanlı materyalin de Au ile olan arayüzünde son derece düşük bir sürtünme katsayısına sahip olduğu ispatlanmıştır. Hem yığın Au hem de Au kümeleri ile olan arayüz incelenmiş, böylelikle proje önerimizde de bahsettiğimiz büyüklüğün etkisi incelenmesi de gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımızdan üç adet tez ve çok sayıda bildiri çıkmıştır. Makalelerimiz yayına hazır duruma getirilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Nanotriboloji, AKM, DFT, moleküler dinamik, sürtünme katsayısı, yanal kuvvet
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Friction at the Au/Graphene Interface: A Density Functional Theory Investigation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 2- DENSITY FUNCTIONAL THEORY INVESTIGATION ON THICKNESS AND LOAD DEPENDENCY OF FRICTION FORCE BETWEEN GRAPHENE AND AU INTERFACES (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),