NANOSCALE TRIBOLOGY OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITED TUNGSTEN DISULFIDE (WS_2) MONOLAYERS USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY

HIMANSHU RAI

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

MAY 2024

Nanoscale Tribology of Chemical Vapor Deposited Tungsten Disulfide (WS_2) Monolayers Using Atomic Force Microscopy

by

Himanshu Rai

Department of Materials Science and Engineering

Submitted
in fulfilment of the requirements of the degree of
Doctor of Philosophy
to the

Indian Institute of Technology Delhi
May 2024

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Nanoscale Tribology of Chemical Vapor Deposited Tungsten Disulfide (WS_2) Monolayers Using Atomic Force Microscopy**" is being submitted by **Mr. Himanshu Rai** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**. This is a record of bona fide research work carried out by him under my supervision and guidance. The matter presented in this thesis has not been submitted, in part or in full, to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Prof. Nitya Nand Gosvami

Associate Professor

Department of Materials Science and Engineering
Indian Institute of Technology Delhi

Acknowledgments

First and foremost, I would like to express my profound and sincere gratitude to my supervisor, Prof. Nitya Nand Gosvami, for his encouragement and excellent guidance throughout my tenure as a research scholar. This thesis would not have been possible without his timely and untiring guidance. His vast pool of ideas and tremendous enthusiasm for research and teaching has been a constant source of inspiration for me. The knowledge and experience gained from the research work, teaching assistantship, and various projects assigned to me will go a long way in guiding me through my future endeavors.

I would also like to thank my SRC members Prof. Bhabani K Satapathy, Prof. Sujeet Kumar Sinha, and Prof. Jayant Jain for their constant motivation. Their invaluable suggestions and comments have helped me tackle and overcome several challenges during my research work.

I want to thank the Department of Materials Science and Engineering for allowing me to use various instruments. A big thanks to my friends and seniors Dr. Prashant Mittal and Dr. Deepak Kumar for training me on various experimental techniques and providing me with guidance and support. A special thanks to my beloved colleagues - Dr. Aditya Gokhale, Dr. Himanshu Vashishtha, Dr. Vickey Nandal, Dr. Nooruddin Ansari, Dr. Shrikanth S, Dr. Aravi Muzaffar, Dr. Ranjeet Kumar, Dr. Amit Prasad, Dr. Kasimuthumaniyan S, Dr. Chetan Singh, Dr. Abhishek, Sourav, Junaid, Jitendra, Debottam, Shweta, Ashwani, Indrajeet, Sajid, and all my lab mates for making the workspace a lively place to work and learn.

I would also like to thank my incredible cycling companions - Dr. Vivek Chaudhary, Dr. Anand Jee, Dr. Kamal Agrawal, Kalyan Dash, and Abhishek Shukla. Together, we have shared numerous unforgettable cycling adventures, joyously exploring the beautiful city of Delhi in weekends.

Finally, I would like to express my heartfelt gratitude to my family (my father, Shri Pankaj Kumar Rai; mother, Smt. Manju Rai; brother, Shri Ankit Rai; uncle, Shri Neeraj Kumar Rai) for their unwavering support, love, and encouragement throughout my journey in pursuing this Ph.D. degree. Their constant presence and belief in me have been the pillars that sustained my aspirations. I am deeply indebted to them for their immeasurable contributions to my academic and personal growth. From the beginning, you instilled a passion for learning and nurtured my curiosity. To my extended family (aunt, Smt. Anita Rai; cousin, Mohit Kumar Rai; niece, Anika Rai, and my whole Rai family), your continuous support and pride in my academic endeavors have fueled my determination. I am grateful for the love and care you have given, and I cherish the moments we have shared together.

To my wife (Akanksha Pandey) and my son (Ayushman Rai), your understanding and encouragement have been a source of inspiration. Your belief in my capabilities, even during the most trying times, pushed me to overcome obstacles and excel in my pursuits. The laughter and shared experiences we have had during this journey have kept me grounded and reminded me of the importance of family bonds. Thank you for being my cheerleader and for reminding me to celebrate every milestone, no matter how small.

HIMANSHU RAI

Abstract

Two-dimensional (2D) materials are single or few-layered structures with a thickness of only a few atoms possessing extraordinary electronic and mechanical properties. 2D materials have a crystal lattice structure with weak interlayer interactions, resulting in low frictional forces between the layers. Even a single layer of 2D material can reduce friction efficiently due to the inert and atomically smooth nature of the top layer. There are numerous ways through which 2D materials can be prepared, but the chemical vapor deposition (CVD) method is highly used due to its capability to produce large-size flakes and mass production. 2D materials such as transition metal dichalcogenides (TMDs) have attained specific attention due to their remarkable thermal and mechanical properties and layer-dependent band gap. Molybdenum disulfide (MoS_2) is the representative TMD as it has been used as a solid lubricant for decades due to its extraordinary lubrication properties at high temperatures and in a vacuum; however, there are other TMDs that can provide better tribological properties than MoS_2 such as tungsten disulfide (WS_2). WS_2 provides a better coefficient of friction (COF), high thermal and chemical stability, good load-carrying capacity, and is also naturally abundant similar to MoS_2. In the present study, the tribological behavior of the CVD-grown WS_2 monolayer was investigated at the nanoscale using atomic force microscopy (AFM).

Structural defects in CVD-grown WS_2 monolayers are ubiquitous and cannot be avoided. Defects can be classified as point defects (zero-dimensional), line defects (one-dimensional), and surface defects (two-dimensional). Point defects such as sulfur (S) vacancies are common in CVD-grown WS_2 monolayers, as the S vacancy has the lowest formation energy. The tribological behavior of the CVD-grown WS_2 monolayers in the presence of point defects was investigated using AFM under ambient conditions. AFM experiments were performed within the interior and near the edge of the WS_2 monolayers.

Higher load-carrying capacity was observed within the interior as compared to near the edge of the WS_2 monolayer. The variation in the concentration of S vacancies in the WS_2 monolayer was found to be the main reason for the varying wear behavior within the interior and near the edge. The non-uniform distribution of S vacancies was estimated using Raman and photoluminescence (PL) spectroscopy.

WS_2 monolayers can be used as a solid lubricant in tribological applications for the long run; however, the possibility of the formation of wrinkles over time cannot be neglected. Wrinkles are generally formed due to the strain relaxation, which is accumulated during CVD growth due to the difference in the thermal expansion coefficient between the WS_2 monolayer and the SiO_2 substrate. The nanoscale tribological behavior of the aged WS_2 monolayer in the presence of wrinkles and the effect of change in surface chemistry was investigated using AFM. Lower load-carrying capacity (~ ten-fold reduction) was observed in the presence of wrinkles than the freshly grown WS_2 monolayers due to the stress concentration near the wrinkles. Interestingly, higher COF was also observed in the aged sample in a wrinkle-free area. XPS of the aged sample shows the formation of tungsten oxides over the surface with time, which is known to increase friction.

Based on the atomic arrangement, the WS_2 monolayer can exist in phases such as 1H, 1T, and 1T′ phases. These phases have distinct mechanical and optoelectronic properties. The frictional behavior of 1H and 1T′ phases was investigated using AFM in ambient conditions. AFM measurements reveal a significant friction contrast between the two phases, with the 1H phase displaying higher friction (~ 52%) than the 1T′ phase due to the distinct lattice structures and higher binding and interlayer surface energy barrier of the 1H phase. Surprisingly, under repeated scanning at constant stress, the friction of the 1H phase gradually decreases, eventually matching the lower friction values of the 1T′ phase. It was observed that the phase transformation is irreversible and is strongly dependent on contact stresses and is accelerated as the contact stress is increased by increasing the applied normal load.

In summary, the present study investigates the nanoscale tribological behavior of CVD-grown WS_2 monolayers using AFM under ambient conditions for tribological applications.

सार

द्वि-आयामी (२डी) पदार्थ असाधारण इलेक्ट्रॉनिक और यांत्रिक गुणों वाली केवल कुछ परमाणुओं की मोटाई वाली एकल या कुछ-परत संरचनाएं होती हैं। २डी पदार्थों में कमजोर अंतःपरत अन्योन्यक्रिया के साथ एक क्रिस्टल जाली संरचना होती है, जिसके परिणामस्वरूप परतों के बीच कम घर्षण बल होता है। यहां तक कि २डी पदार्थ की एक परत भी शीर्ष परत की निष्क्रिय और परमाणु रूप से चिकनी प्रकृति के कारण घर्षण को कुशलता से कम कर सकती है। ऐसे कई तरीके हैं जिनके माध्यम से २डी पदार्थ तैयार की जा सकती है, लेकिन बड़े आकार के गुच्छे और बड़े पैमाने पर उत्पादन करने की क्षमता के कारण रासायनिक वाष्प जमाव (सी.वी.डी.) विधि का अत्यधिक उपयोग किया जाता है। ट्रांज़िशन धातु डाइक्लोजेनाइड्स (टी.एम.डी.) जैसी २डी पदार्थों ने अपने उल्लेखनीय तापीय और यांत्रिक गुणों और परत-निर्भर बैंड गैप के कारण विशेष ध्यान आकर्षित किया है। मोलिब्डेनम डाइसल्फ़ाइड (MoS_2) प्रतिनिधि टी.एम.डी. है क्योंकि उच्च तापमान और निर्वात में इसके असाधारण स्नेहन गुणों के कारण इसका उपयोग दशकों से एक ठोस स्नेहक के रूप में किया जाता रहा है; हालाँकि, ऐसे अन्य टी.एम.डी. भी हैं जो MoS_2 से बेहतर जनजातीय गुण प्रदान कर सकते हैं जैसे टंगस्टन डाइसल्फ़ाइड (WS_2)। WS_2 घर्षण का बेहतर गुणांक (COF), उच्च तापीय और रासायनिक स्थिरता, अच्छी भार वहन क्षमता प्रदान करता है, और MoS_2 के समान स्वाभाविक रूप से प्रचुर मात्रा में भी है। वर्तमान अध्ययन में, परमाणु

बल सूक्ष्मदर्शी (ए.एफ.एम.) का उपयोग करके नैनोस्केल पर सी.वी.डी.-विकसित WS_2 एकल परत के जनजातीय व्यवहार की जांच की गई थी।

सी.वी.डी.-विकसित WS_2 एकल परत में संरचनात्मक दोष सर्वव्यापी हैं और इन्हें टाला नहीं जा सकता है। दोषों को बिंदु दोष (शून्य-आयामी), रेखा दोष (एक-आयामी), और सतह दोष (द्वि-आयामी) के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है। सी.वी.डी.-विकसित WS_2 एकल परत में सल्फर (S) रिक्तियों जैसे बिंदु दोष आम हैं, क्योंकि S रिक्ति में सबसे कम गठन ऊर्जा होती है। परिवेशी परिस्थितियों में ए.एफ.एम. का उपयोग करके बिंदु दोषों की उपस्थिति में सी.वी.डी.-विकसित WS_2 एकल परत के जनजातीय व्यवहार की जांच की गई। ए.एफ.एम. प्रयोग WS_2 एकल परत के आंतरिक और किनारे के पास किए गए। WS_2 एकल परत के किनारे की तुलना में आंतरिक भाग में अधिक भार वहन करने की क्षमता देखी गई। WS_2 एकल परत में S रिक्तियों की सांद्रता में भिन्नता को आंतरिक और किनारे के पास अलग-अलग रगड़ के व्यवहार का मुख्य कारण पाया गया। S रिक्तियों के गैर-समान वितरण का अनुमान रमन और फोटोल्यूमिनसेंस (पी.एल.) स्पेक्ट्रोस्कोपी का उपयोग करके लगाया गया था।

WS_2 एकल परत का उपयोग लंबे समय तक जनजातीय अनुप्रयोगों में एक ठोस स्नेहक के रूप में किया जा सकता है; हालाँकि, समय के साथ झुर्रियाँ बनने की संभावना को नज़रअंदाज नहीं किया जा सकता है। झुर्रियाँ आम तौर पर तनाव छूट के कारण बनती हैं,

जो WS_2 एकल परत और SiO_2 सब्सट्रेट के बीच तापीय विस्तार गुणांक में अंतर के कारण सी.वी.डी. विकास के दौरान जमा होती है। झुर्रियों की उपस्थिति में वृद्ध WS_2 एकल परत के नैनोस्केल जनजातीय व्यवहार और सतह रसायन विज्ञान में परिवर्तन के प्रभाव की जांच ए.एफ.एम. का उपयोग करके की गई थी। झुर्रियों के पास तनाव की सघनता के कारण ताजा विकसित WS_2 एकल परत की तुलना में झुर्रियों की उपस्थिति में कम भार वहन करने की क्षमता (~ दस गुना कमी) देखी गई। दिलचस्प बात यह है कि पुराने नमूने में झुर्रियों से मुक्त क्षेत्र में भी उच्च COF देखा गया। पुराने नमूने का एक्स.पी.एस. समय के साथ सतह पर टंगस्टन ऑक्साइड के गठन को दर्शाता है, जो घर्षण को बढ़ाने के लिए जाना जाता है।

परमाणु व्यवस्था के आधार पर, WS_2 एकल परत 1H, 1T, और 1T′ अवस्थाओं में मौजूद हो सकता है। इन अवस्थाओं में विशिष्ट यांत्रिक और ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक गुण होते हैं। परिवेशी परिस्थितियों में ए.एफ.एम. का उपयोग करके 1H और 1T′ अवस्थाओं के घर्षण व्यवहार की जांच की गई। ए.एफ.एम. माप दो अव्यथाओं के बीच एक महत्वपूर्ण घर्षण विरोधाभास को प्रकट करता है, जिसमें 1H अवस्था विशिष्ट जाली संरचनाओं और उच्च बंधन और अंतःपरत सतह ऊर्जा अवरोध के कारण 1T' अवस्था की तुलना में उच्च घर्षण (~ 52%) प्रदर्शित करता है। आश्चर्यजनक रूप से, निरंतर तनाव पर बार-बार स्कैन करने पर, 1H अवस्था का घर्षण धीरे-धीरे कम हो जाता है, अंततः 1T' अवस्था के निचले घर्षण

मूल्यों से मेल खाता है। यह देखा गया कि अवस्था परिवर्तन अपरिवर्तनीय है और संपर्क तनावों पर दृढ़ता से निर्भर है और लागू सामान्य भार में वृद्धि के कारण संपर्क तनाव बढ़ने पर यह तेज हो जाता है।

संक्षेप में, वर्तमान अध्ययन जनजातीय अनुप्रयोगों के लिए परिवेशी परिस्थितियों में ए.एफ.एम. का उपयोग करके सी.वी.डी.-विकसित WS_2 एकल परत के नैनोस्केल जनजातीय व्यवहार की जांच करता है।

Table of Contents

List of Figures